

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6661

**Thermodynamik und Kinetik der
Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$**

Peter Nagel

Institut für Festkörperphysik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2001

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

Thermodynamik und Kinetik der Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die lineare thermische Ausdehnung von entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen mit $x = 6,3 - 7$ in dem Temperaturbereich 150 - 500 K gemessen und, da die Sauerstoffordnung (O-Ordnung) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (aufgrund großer Grüneisen-Parameter) oberhalb Raumtemperatur große Beiträge zu den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ liefert, erstmals die Thermodynamik dieser O-Ordnung studiert. Unterhalb Raumtemperatur verschwinden diese Beiträge (in Form eines Glasübergangs), da die O-Ordnung aufgrund kinetischer Effekte nahe Raumtemperatur 'einfriert'. Anhand dieser Messdaten wurde die Kinetik der O-Ordnung untersucht und das strukturellen Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bestimmt, welches einen kritischen Punkt bei $x \sim 6,56$ aufweist, der auf den Ortho-I \leftrightarrow Ortho-II (OI \leftrightarrow OII) Phasenübergang zurückzuführen ist. Hinweise auf die Existenz der OIII, OV oder OVIII Phasen wurden nicht gefunden. Ausgehend von $x \sim 6,56$ nimmt der zweidimensionale (2D) Ordnungscharakter der O-Ordnung mit zunehmendem O-Gehalt x immer mehr ab. Für $6,8 \lesssim x \leq 7$ kann die O-Ordnung im Rahmen eines 1D Modells mit einer stark dehnungsabhängigen Nächsten-Nachbar-Wechselwirkung innerhalb der CuO-Ketten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beschrieben werden. Die große Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung ist sowohl für die ungewöhnliche Dotierungsabhängigkeit der Gitterkonstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als auch für den unterschiedlichen Grad der O-Ordnung in verschiedenen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Systemen (RE = Y, Nd, Yb, ...) verantwortlich. Die mittels der Thermodynamik der O-Ordnung abgeschätzte Ladungsträgerkonzentration von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ändert sich nahezu linear mit dem O-Gehalt x und wird von dem OI \leftrightarrow OII Phasenübergang fast nicht beeinflusst, was die Vermutung nahe legt, dass die O-Ordnung nicht für die Ursache des '60 K-Plateaus' verantwortlich ist.

Thermodynamics and kinetics of oxygen ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Abstract

This work presents linear thermal expansion data of detwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x = 6.3 - 7$) single-crystals in the temperature range 150 - 500 K. Large contributions to the expansivity due to oxygen ordering (as a result of large Grüneisen parameters) are observed above room-temperature, which, for the first time, allows a thermodynamic study of oxygen ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Below room-temperature, these contributions vanish at a glass-like transition because the kinetics of oxygen ordering becomes exceedingly slow. The structural phase-diagram of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ determined from these measurements is very simple, showing only a critical point at $x \sim 6,56$, which is attributed to the 2D-Ising-like Ortho-I \leftrightarrow Ortho-II (OI \leftrightarrow OII) phase transition. No evidence for the existence of the OIII, OV or OVIII phases is seen. Starting from $x \sim 6,56$, the 2D ordering character decreases with increasing x , and, for $6,8 \leq x \leq 7$, the expansivity can be described with a 1D ordering model with a strongly strain depended next-nearest-neighbor interaction along the CuO chains. This large strain dependence of the ordering is shown to be responsible for the different degree of oxygen order in different $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ systems ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Yb}, \dots$), as well as for the unusual doping-dependence of the lattice-constants of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. The, from the thermodynamics of O-ordering estimated, hole density depends nearly linearly on x , i.e. it is hardly influenced by the OI \leftrightarrow OII phase-transition, which suggests that oxygen ordering is not responsible for the '60 K plateau' seen in T_c versus x .

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
A. Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	3
I. Kristallstruktur	3
II. Phasendiagramm	4
III. Einfluss auf T_c und Kinetik der O-Ordnung	6
IV. Dotierungsmodell	7
V. Ursache des 60 K - Plateaus	9
VI. ASYNNNI-Modell	10
VII. Gitterkonstanten	11
VIII. Fazit	13
B. Thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	14
I. Grundlagen zur thermischen Ausdehnung	14
II. Kapazitive Dilatometrie	22
III. $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalle	24
IV. Übersicht der Messergebnisse	30
C. Thermodynamik der O-Ordnung	37
I. Phononen-Untergrund	45
II. Uniaxiale Dehnungsabhängigkeit von V_2	55
III. Einfluss auf die Gitterkonstanten	68
IV. Konsequenzen für andere 123-Verbindungen	69
V. Vorhersagen für C_{ij} und C_p	73
VI. 2D O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	79
VII. Einfluss auf die Zahl der Ladungsträger	92
Zusammenfassung	99
Anhang	101
A1. Berechnung der thermischen Ausdehnung	101
A2. Modell für die CuO-Ketten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	107
A3. Relaxationsverhalten für einfache Glasübergänge	114
A4. Kinetik der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	123
Literaturverzeichnis	131

Einleitung

Mit der Entdeckung der Supraleitung an $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ durch Bednorz und Müller [Bed86], wurde im Jahre 1986 das Zeitalter der Kuprate eingeläutet, die hohe kritische Übergangstemperaturen¹ T_c besitzen und sich durch eine ganze Reihe charakteristischer Merkmale von den sogenannten 'klassischen' Supraleitern unterscheiden. Die Kuprat-Supraleiter besitzen eine ausgeprägte Schichtstruktur, in der sich CuO_2 -Ebenen befinden, von denen man annimmt, dass sie im wesentlichen für das Auftreten der Supraleitung verantwortlich sind; aufgrund der ausgeprägten Schichtstruktur weisen die Kuprat-Supraleiter stark anisotrope physikalische Eigenschaften auf. Von besonderem Interesse für das Verständnis der Kuprat-Supraleiter ist, dass jeder Kuprat-Supraleiter eine antiferromagnetische, ionische Referenzstruktur besitzt, aus der er durch Dotieren mit Ladungsträgern (meist Löchern) hervorgeht, weshalb sich für alle Kuprat-Supraleiter ein mehr oder weniger universelles Phasendiagramm ergibt. Weitere typische Eigenschaften der Kuprat-Supraleiter sind ihre (im Vergleich zu klassischen Supraleitern) kleinen Kohärenzlängen (1-10 Å) und ihre geringe Ladungsträgerkonzentration, weshalb die Kuprat-Supraleiter extreme Typ II - Supraleiter sind. Außerdem konnte für den Ordnungsparameter einiger Kuprat-Supraleiter eine d-Wellen-Symmetrie nachgewiesen werden [Kam98][Tsu94], welche sich von der isotropen s-Wellen-Symmetrie der klassischen Supraleiter deutlich unterscheidet. Ein weiteres interessantes Merkmal der Kuprat-Supraleiter ist, dass diese oberhalb von T_c eine Anregungslücke ('Pseudolücke') besitzen [Tim99], deren Ursprung immer noch stark umstritten ist. Außerdem konnte bisher die für die klassische Supraleitung so wichtige Elektron-Phonon-Kopplung bei den Kuprat-Supraleitern aufgrund des meist fehlenden Isotopeneffekts [Tsu90] nicht als verantwortliche Wechselwirkung nachgewiesen werden; statt dessen werden in der Literatur andere Paarbindungsmechanismen, wie z.B. eine antiferromagnetische Kopplung, diskutiert. Bis jetzt allerdings ist die Supraleitung der Kuprate noch unverstanden.

Seit der Entdeckung der Kuprat-Supraleiter zählt vor allem der Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [Wu87] zu den meist untersuchten Vertretern der Kuprat-Supraleiter. Der große Vorteil des Supraleiters $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist, dass mit *einer* Probe durch Ändern des Sauerstoffgehalts x ein großer Teil des interessanten Phasendiagramms (von der AF Phase bis zum leicht überdotierten Bereich der SL Phase) abgetastet werden kann. Ein Nachteil jedoch ist, obwohl der Sauerstoffgehalt x in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit großer Genauigkeit bestimmt werden kann, dass die Lochkonzentration der CuO_2 -Ebenen in komplizierter Weise von der Anordnung der O-Ionen in den CuO-Ketten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ abhängt. Dies konnte eindrucksvoll durch Abschreck- und Temperexperimente belegt werden, bei denen T_c stark von der Temperatur bei Raumtemperatur abhängt [Vea90][Cla90]. Darüber hinaus hat die O-Ordnung auch einen großen Einfluss auf die Verankerung von magnetischen Flussschläuchen, weshalb die genaue Kenntnis der O-Ordnung als Funktion des O-Gehalts x und der Temperatur T für das Verständnis der supraleitenden Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sehr wichtig ist.

Viele experimentelle und theoretische Arbeiten haben sich auf Überstrukturen *senkrecht* zu den CuO-Ketten konzentriert [Schl95^a][And99][Lev92] - die Ordnung in dieser Richtung spielt aber in erster Näherung keine Rolle für die Lochkonzentration in den CuO_2 -Ebenen. Vielmehr ist die Anordnung *entlang* der CuO-Ketten wichtig, die jedoch nur in wenigen

¹ Der derzeitige Rekordhalter ist $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$ mit einer kritischen Temperatur $T_c = 133$ K, die unter Druck auf ca. 160 K ansteigt.

Arbeiten untersucht wurde [Lüt96][Wid98] und durch Diffraktionsexperimente nicht zugänglich ist. Prinzipiell sind, um Informationen über die Ordnung der O-Ionen in den CuO-Ketten zu bekommen, thermodynamische Messungen besonders geeignet, doch leider ist der zu erwartende Beitrag der O-Ordnung zur Wärmekapazität C_p sehr klein und bisher liegen noch keine C_p -Messungen zur O-Ordnung vor. Es hat sich jedoch gezeigt, dass Messungen der thermischen Ausdehnung (im Gegensatz zu Messungen der Wärmekapazität C_p) sehr gut geeignet sind, um die Thermodynamik der O-Ordnung bzw. die Kinetik der O-Ordnungsprozesse zu untersuchen, da die Beiträge der O-Ordnung zur thermischen Ausdehnung (im Vergleich zu anderen z.B. phononischen Beiträgen) sehr groß sind [Nag00] - dies liegt daran, dass die Grüneisen-Parameter der O-Ordnung (im Vergleich zu den Grüneisen-Parametern der Phononen) sehr groß sind. Das Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist, mittels thermischer Ausdehnungsmessungen die Thermodynamik und Kinetik der O-Ordnung in $YBa_2Cu_3O_x$ -Einkristallen für O-Konzentrationen im Bereich $6,32 \leq x \leq 6,95$ zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teile. Der erste Teil fasst die wesentliche Literatur bezüglich der O-Ordnung in $YBa_2Cu_3O_x$ zusammen. Im zweiten Teil der Arbeit werden einige Grundlagen zur thermischen Ausdehnung und der Messmethode beschrieben, die Charakterisierung und Beladung der Proben behandelt und eine Übersicht über die thermischen Ausdehnungsdaten gegeben. Im dritten Teil der Arbeit werden die Ausdehnungsdaten ausführlich diskutiert und die Thermodynamik der O-Ordnung mit Hilfe eines einfachen Modells (für die CuO-Ketten) bestimmt. Es wird sich zeigen, dass das strukturelle Phasendiagramm von $YBa_2Cu_3O_x$ einen kritischen Punkt aufweist (Ortho-I \leftrightarrow Ortho-II Phasenübergang) und dass die O-Ordnung als Funktion des O-Gehaltes einen 1D \leftrightarrow 2D Übergang durchläuft. Am Ende der Arbeit werden der Einfluss der O-Ordnung auf die Ladungsträger und die Supraleitung diskutiert. Die Kinetik der O-Ordnung wird aus Platz- und Zeitgründen im Anhang behandelt, wobei sich unter anderem zeigen wird, dass der Glasübergang in den thermischen Ausdehnungsdaten von $YBa_2Cu_3O_x$ eine ausgeprägte Substruktur aufweist, die vermutlich auf verschiedene O-Ordnungskanäle zurückzuführen ist.

A. Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

In diesem Teil der Arbeit werden einige wichtige (für das Verständnis dieser Arbeit wesentliche) Grundlagen der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ dargelegt und der Einfluss der O-Ordnung auf die supraleitenden Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ diskutiert. In diesem Zusammenhang werden auch die, mit der O-Ordnung bzw. Supraleitung verknüpften, zentralen offenen Fragen und Probleme diskutiert, um die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Thermodynamik und Kinetik der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu motivieren.

I. Kristallstruktur

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ besitzt eine orthorhombische Kristallstruktur (Pmmm) mit einer Einheitszelle, die in Abbildung 1.1 dargestellt ist. Besonders auffällig sind in dieser Struktur zum einen die beiden **CuO_2 -Ebenen** ober- und unterhalb des Y-Atoms in der Mitte der Einheitszelle und zum anderen die in der oberen bzw. unteren Deckfläche (Basal-Ebene) der Einheitszelle liegenden **CuO -Ketten**, die entlang der kristallographischen $[010]$ -Richtung (b-Achse) ausgerichtet sind. Die beiden CuO_2 -Ebenen sind von den CuO -Ketten jeweils durch eine BaO -Schicht abgetrennt. Da das Y-Atom in dieser Struktur durch seltene Erdatome RE ('Rare earth', z.B.: Nd, Yb, Er, Tm, Ho) ersetzt werden kann [Gui93], gehört $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu einer ganzen Klasse von sogenannten 123-Verbindungen ($\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$). Wie sich später noch zeigen wird, kann die Anzahl der O-Atome in den CuO -Ketten von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ genau eingestellt werden (siehe Kapitel B.III.2), wobei der sogenannte O(1)-Platz¹ in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (siehe Abbildung 1.1) für $x < 7$ zum Teil unbesetzt (Fehlstelle) und für $x = 6$ völlig leer ist. Je nach O-Gehalt x können die CuO -Ketten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ eine zueinander regelmäßige **Überstruktur** ausbilden, so dass man zwischen verschiedenen orthorhombischen Phasen (OI, OII, OIII - siehe Abbildung 1.2) unterscheiden muss. Zusätzlich, da sich die a- bzw. b-Achse für $x = 6$ nicht mehr voneinander unterscheiden, wechselt $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (je nach Temperatur - siehe Abbildung 1.3) mit abnehmender Dotierung x von der orthorhombischen in eine tetragonale Kristallstruktur (P4/mmm), welche sich durch eine statistische Anordnung der O-Atome in der Basal-Ebene auszeichnet, bei der auch die O(5)-Plätze besetzt sind (siehe Abb. 1.2). Die umgekehrte Richtung, nämlich ausgehend von der tetragonalen Struktur durch Erhöhen der O-Konzentration x wieder in eine orthorhombische Phase zu wechseln, ist mit dem Problem verknüpft, dass die $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalle sehr leicht verzwilligen - dies kann jedoch durch Anlegen von uniaxialen Druck vermieden werden [Vor93][Ryk96].

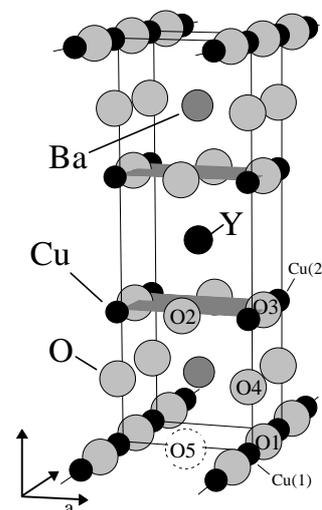


Abb. 1.1 Einheitszelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (O = hellgrau, Ba = dunkelgrau, Y (groß) bzw. Cu (klein) = schwarz). Die verschiedenen O-Plätze sind von O1 bis O5 durchnummeriert.

¹ Je nachdem auf welchem Platz die Cu- bzw. O-Atome sitzen, spricht man von einem Cu(1) oder Cu(2)-Platz bzw. von ein O(1) bis O(5)-Platz (siehe Abbildung 1.1).

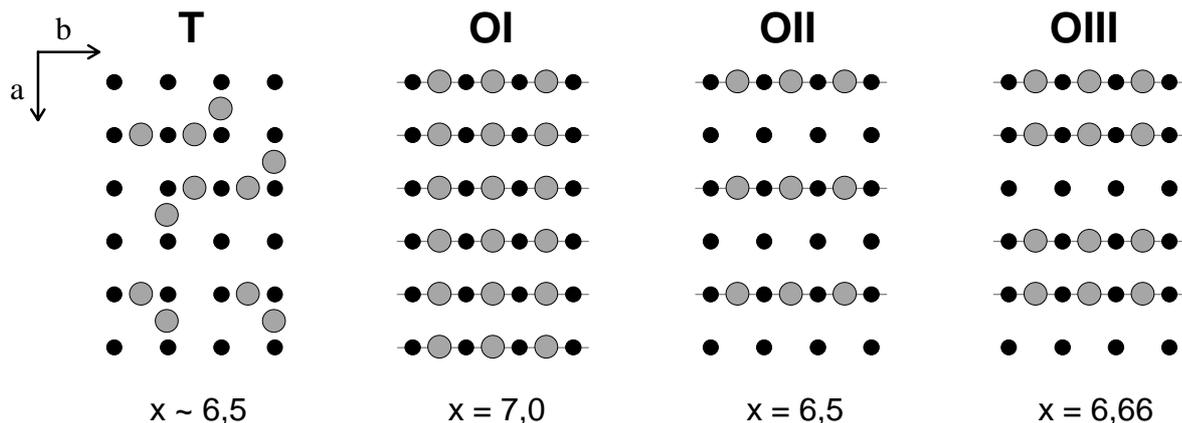


Abb. 1.2 Dargestellt ist die typische bzw. ideale Anordnung der O-Atome in der Basal-Ebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (O = grau, Cu = schwarz) für die tetragonale Phase (T) bzw. die drei verschiedenen orthorhombischen Phasen OI, OII und OIII, wobei den dargestellten Phasen unterschiedliche O-Konzentrationen x entsprechen. Die orthorhombischen Phasen OII bzw. OIII unterscheiden sich von der OI-Phase durch eine Überstruktur entlang der a-Achse mit unterschiedlicher Periodizität. Die hellgrauen Linien sollen die CuO-Ketten der orthorhombischen Phasen verdeutlichen.

II. Phasendiagramm

In Abbildung 1.3 ist das strukturelle Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ dargestellt. Der Bereich unterhalb Raumtemperatur wurde schraffiert dargestellt, da die Bewegung der O-Atome unterhalb Raumtemperatur 'einfriert' (siehe Kapitel A.III) und deshalb die O-Ordnung unterhalb Raumtemperatur ihr thermodynamisches Gleichgewicht praktisch nicht mehr erreicht. Während der Tetragonal \leftrightarrow Orthorhombische Phasenübergang durch zahlreiche Messungen sehr gut belegt ist [Ger93][Spe88][Sha93][Pou96],¹ wird die Phasengrenzlinie (dünn gestrichelte Linie) der Ortho-II Phase (OII) nur durch wenige Messungen gestützt [And99][Pou96][Schl95^a].² Die mit Röntgenbeugung untersuchten Ortho-II Phasen haben dabei typische Kohärenzlängen von nur 40-50 Å (ca. 10-13 Einheitszellen) entlang der a-Achse [Schl95^a][And99], was vor allem darauf zurückzuführen ist, dass nur knapp unterhalb der OII-Phasengrenzlinie der thermodynamische Nichtgleichgewichtsbereich (schraffierte Fläche) liegt. Entsprechende Untersuchungen im Bereich $6,7 < x < 6,85$ haben gezeigt (\bullet = Andersen *et al.* [And99], \ast = Schleger *et al.* [Schl95^b]), dass die Kohärenzlänge für eine OIII-Überstruktur entlang der a-Achse nur ca. 20 Å (ca. 5 Einheitszellen) beträgt [Schl95^b]. Da jedoch eine Kohärenzlänge von nur fünf Einheitszellen entlang der a-Achse in der Nähe der statistischen Wahrscheinlichkeit liegt [Lev92], ist die Existenz der Ortho-III Phase (bzw. Ortho-V und Ortho-VIII Phase - siehe [And99]) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ noch nicht ausreichend gesichert.

¹ Um für die Messdaten von Shaked *et al.* (\diamond) und Specht *et al.* (\circ) eine O-Konzentration x zu ermitteln, wurden Daten von Lindemer *et al.* [Lin89] Zuhilfe genommen.

² Siehe auch Yang *et al.* [Yan92].

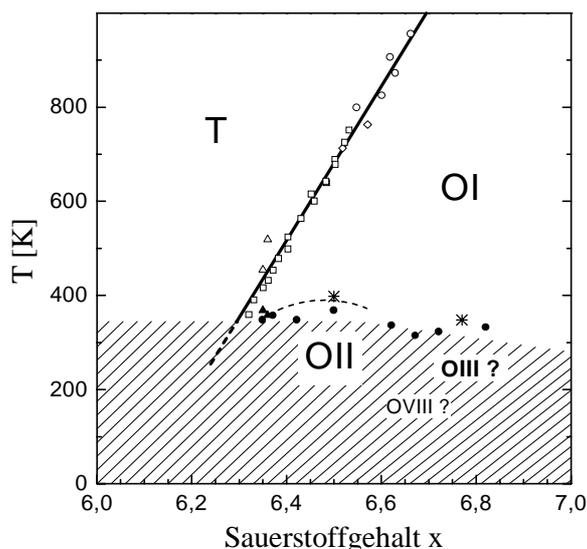


Abb. 1.3 Das strukturelle Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ enthält sowohl eine tetragonale Phase (T) als auch mehrere orthorhombische Phasen (OI, OII und OIII - siehe Text). Den verschiedenen Symbolen entsprechen Messungen der Leitfähigkeit (\square = Gerdanian *et al.* [Ger93]) sowie Neutronenbeugungs- (\diamond = Shaked *et al.* [Sha93]) und Röntgenstreuexperimente (\circ = Specht *et al.* [Spe88], \bullet = Andersen *et al.* [And99], Δ & \blacktriangle = Poulsen *et al.* [Pou96], $*$ = Schleger *et al.* [Sch95^{a,b}]). Die schraffierte Fläche unterhalb Raumtemperatur stellt den thermodynamischen Nichtgleichgewichtsbereich der O-Ordnung dar (siehe Text). Die Linien dienen der Augenführung.

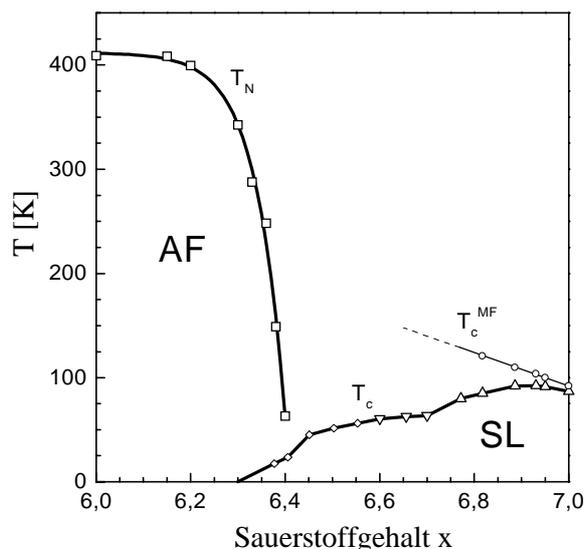


Abb. 1.4 Elektronisches Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit antiferromagnetischer (AF) und supraleitender (SL) Phase (\square = Jurgens *et al.* [Jur89], \diamond = Veal *et al.* [Vea90], Δ & ∇ = Pasler *et al.* [Pas00^{a,b}]). Zusätzlich zur kritischen Temperatur T_c ist für $x > 6,8$ auch die Phasengrenzlinie T_c^{MF} (\circ = Meingast *et al.* [Mei01]) eingetragen, welche man für den supraleitenden Phasenübergang erwarten würde, wenn die Supraleitung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ keine Phasenfluktuationen aufweisen würde. Die Linien dienen der Augenführung.

Zusätzlich zum strukturellen Phasendiagramm (Abb. 1.3) ist in Abbildung 1.4 das elektronische Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ dargestellt, in dem der antiferromagnetische (AF) und der supraleitende (SL) Phasenbereich zu sehen sind [Jur89][Vea90][Pas00^{a,b}]. Aufgrund starker Korrelationseffekte der Elektronen, die z.B. im Rahmen des sogenannten Hubbard-Modells berücksichtigt werden können, ist $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ entgegen den Vorhersagen 'einfacher' Bandstrukturechnungen (z.B. mittels LDA¹) für $x = 6$ ein antiferromagnetischer Isolator². Mit zunehmender O-Konzentration x werden jedoch immer mehr Ladungsträger (Löcher) erzeugt (siehe Kapitel A.IV) und in die CuO_2 -Ebenen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ transferiert, wobei die CuO_2 -Ebenen einen immer stärkeren metallischen Charakter annehmen (Metall-Isolator-Übergang). Gleichzeitig bewirkt die zunehmende Anzahl der Löcher in den CuO_2 -Ebenen, dass zum einen die antiferromagnetische Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in der Nähe von $x = 6,3$ verschwindet und sich zum anderen für $x > 6,3$ supraleitendes Verhalten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ausbilden kann. Bei genauerem Betrachten der supraleitenden Phasengrenzlinie (T_c) fällt auf, dass diese für $x \sim 6,7$ einen Knick aufweist (sogenanntes '60 K - Plateau' im

¹ LDA = Lokale Dichte Näherung

² Eine Übersicht zu diesem Thema findet sich in [Mer97].

Bereich $6,45 < x < 6,7$) und für $x \sim 6,9$ ein Maximum besitzt. Sowohl die Ursache für das sogenannten 60 K - Plateau (siehe Kapitel A.V) als auch die Ursache für das maximale T_c werden nach wie vor kontrovers diskutiert. Neueste Untersuchungen von Meingast *et al.* haben gezeigt, dass das Maximum der supraleitenden Phasengrenzlinie durch kritische Fluktuationen hervorgerufen wird, die ausgehend von $x = 7$ mit abnehmender O-Konzentration stark zunehmen. Dies wird in Abbildung 1.4 dadurch anschaulich, dass zusätzlich zur kritischen Temperatur T_c für $x > 6,8$ auch die Phasengrenzlinie T_c^{MF} (○) nach Meingast *et al.* [Mei01] eingetragen ist (MF = ‘mean field’), welche man für den supraleitenden Phasenübergang erwarten würde, wenn die Supraleitung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ keine Phasenfluktuationen aufweisen würde.

III. Einfluss auf T_c und Kinetik der O-Ordnung

Eine Vielzahl von Abschreck- und Temperexperimenten hat gezeigt, dass die kritische Temperatur T_c von abgeschreckten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben davon abhängt, wie lange diese Proben z.B. bei Raumtemperatur gelagert wurden [Vea90][Cla90]. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 1.5 die kritische Temperatur T_c von abgeschrecktem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,45}$ als Funktion der Lagerungszeit Δt bei Raumtemperatur aufgetragen [Vea90]. Wie man sieht, beträgt die kritische Temperatur T_c der abgeschreckten Probe zunächst nur ca. 35 K, - als Funktion der Lagerungszeit jedoch nimmt T_c zu und erreicht (relaxierend) nach ca. 340 h einen Wert von ca. 44 K. Dieses Relaxationsverhalten und der damit verknüpfte Zuwachs ΔT_c der kritischen Temperatur ist, wie in Abbildung 1.6 zu sehen ist, für verschiedene O-Konzentrationen x unterschiedlich groß. Zahlreiche Untersuchungen haben ergeben, dass außer der kritische Temperatur auch noch andere physikalische Messgrößen, wie z.B. die Gitterparameter [Jor90^b] oder die elektrische Leitfähigkeit [Lav91] ein ganz ähnliches Relaxationsverhalten zeigen.

Von besonderer Bedeutung für das Verständnis der Supraleitung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ war die Erkenntnis, dass diese Relaxationsphänomene und insbesondere das Relaxationsverhalten von T_c auf Umordnungsprozesse der O-Ionen in der Basal-Ebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zurückgeführt werden können [Kur92], was dazu führte, dass die O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ausführlich untersucht wurde. Eingehende Untersuchungen der Kinetik der O-Ordnung ergaben für die Relaxationszeit τ der O-Umordnungsprozesse ein thermisch aktiviertes Verhalten

$$\tau(T) = \nu_0^{-1} \cdot \exp^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (1.1)$$

mit einer Aktivierungsenergie $E_a \sim 1,0 \text{ eV}$ [Vea90][Lav91][Klä98], das für das Einfrieren der O-Umordnungsprozesse nahe Raumtemperatur verantwortlich ist. Außerdem hängt die Relaxationszeit τ sehr stark von der O-Konzentration x in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ab und ist z.B. für $6,4 < x < 6,6$ um einen Faktor 100 - 1000 größer als für $6,8 < x < 6,95$ [Lav92]¹ - die Ursache für dieses Verhalten ist allerdings bis jetzt noch unverstanden.

¹ Bei Raumtemperatur z.B. beträgt die Relaxationszeit $\tau(293 \text{ K})$ für $x = 6,4$ ungefähr 12 Stunden [Lav91].

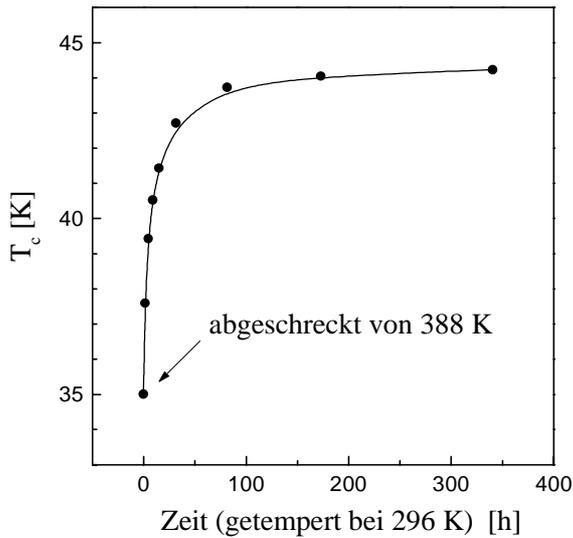


Abb. 1.5 Das Relaxieren der kritischen Temperatur T_c von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,45}$ [Vea90], kann auf Umordnungsprozesse der O-Ionen in der Basal-Ebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zurückgeführt werden - siehe Text.

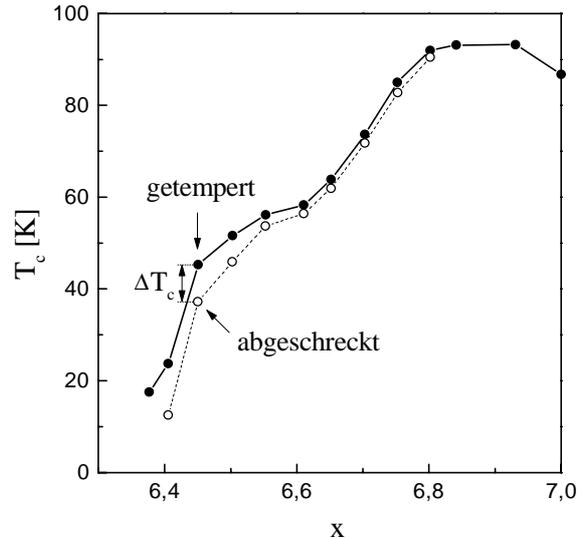


Abb. 1.6 Kritische Temperatur T_c als Funktion der O-Konzentration x für abgeschrecktes (\circ) und getempertes (\bullet) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [Vea90].

IV. Dotierungsmodell

Wie bereits erwähnt, hat die Anordnung der O-Ionen in der Basal-Ebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ einen großen Einfluss auf die kritische Temperatur T_c . Um diesen Einfluss auf T_c besser zu verstehen, wurde von Veal *et al.* ein einfaches Modell entwickelt, das den Einfluss der O-Ordnung auf die Ladungsträgerkonzentration n_h in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ erklärt. Dieses Modell ist leicht zu verstehen, wenn man zunächst den ionischen Isolator $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ betrachtet und annimmt, dass die Ionen in dieser Struktur den Valenzzustand Y^{3+} , Ba^{2+} , O^{2-} und Cu^{2+} (in CuO_2 -Ebene) bzw. Cu^{1+} (in Basal-Ebene) haben. Wird nun in diese Struktur, in der noch keine O-Ionen in der Basal-Ebene vorhanden sind, ein zusätzliches O-Atom eingebracht (was Position 1 in Abb. 1.7 entspricht), dann geben die benachbarten Cu-Ionen jeweils ein Elektron an dieses O-Atom ab, wobei dieses den 'normalen' Valenzzustand O^{2-} annimmt, während die beiden benachbarten Cu-Ionen ihren Valenzzustand von Cu^{1+} nach Cu^{2+} ändern (lokaler Ladungsausgleich). Wie jedoch in Abbildung 1.7 zu sehen ist, müssen für eine beliebige O-Konzentration x drei verschiedenen Positionen 1, 2 und 3 unterschieden werden.

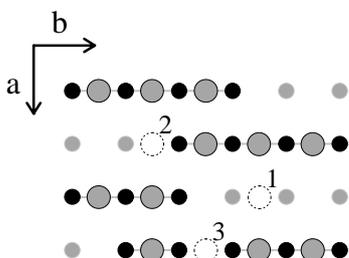


Abb. 1.7 Dotierungsmodell nach Veal *et al.* [Vea91]. Je nachdem an welcher Position (1,2 oder 3) ein zusätzliches O-Atom (gestrichelter Kreis) in der Basal-Ebene hinzugefügt wird, entstehen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zusätzlich 0, 1 oder 2 Löcher ($\text{O}^{2-} = \bullet$, $\text{Cu}^{1+} = \circ$, $\text{Cu}^{2+} = \bullet$).

Wird ein O-Atom auf die Position 2 gesetzt (wobei eine bereits bestehende CuO-Kette verlängert wird), dann kann nur eines der beiden benachbarten Cu-Ionen (nämlich das

Cu^{1+} -Ion) ein Elektron an das hinzugefügte O-Atom abgeben¹; das zweite Elektron, das benötigt wird um den Valenzzustand O^{2-} zu schaffen, muss daher einem anderen Teil der Struktur entnommen werden. Demnach erzeugt jedes auf der Position 2 neu hinzugefügte O-Atom ein Loch (Ladungsträger) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Wird ein neu hinzugefügtes O-Atom auf die Position 3 gesetzt (wobei zwei bereits bestehende CuO-Ketten verbunden werden), dann kann keines der beiden benachbarten Cu-Ionen ein Elektron an das dazwischen sitzende O-Atom abgeben. In diesem Fall erzeugt jedes neu hinzugefügte O-Atom zwei Löcher in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Man kann sich leicht klar machen, dass im Rahmen dieses Modells im Grenzfall für $x = 7$ genau ein Loch pro Einheitszelle (Lochkonzentration $n_h = 1$) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ erzeugt wird. Welche Lochkonzentration n_h sich jedoch für eine beliebige O-Konzentrationen x einstellt, hängt im einzelnen von der Anordnung der O-Ionen (bzw. der mittleren Kettenlänge $\langle L \rangle$ der CuO-Ketten) in der Basal-Ebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ab.

Geht man davon aus, dass sich die Löcher unabhängig von der Anordnung der O-Ionen in einem festen Verhältnis auf die CuO-Ketten und CuO_2 -Ebenen verteilen (darauf weisen z.B. optische Untersuchungen von Widder *et al.* hin [Wid94]), dann kann man im Rahmen des Dotierungsmodells von Veal *et al.* verstehen, dass die Lochkonzentration n_h^{Ebene} in den CuO_2 -Ebenen und damit auch die kritische Temperatur T_c in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ von O-Umordnungsprozessen beeinflusst wird.

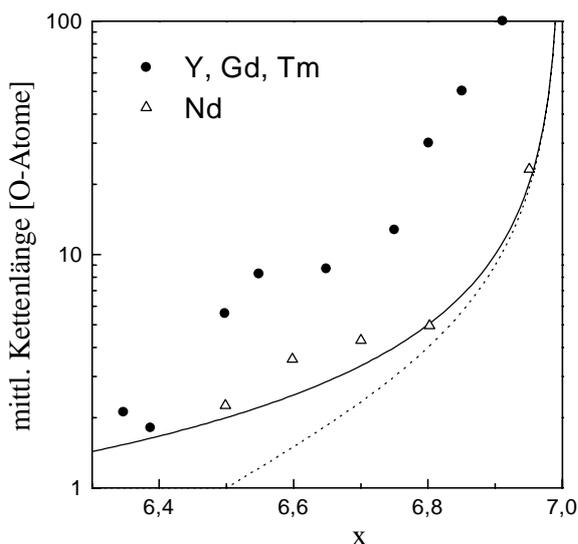


Abb. 1.8 Mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ der CuO-Ketten in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion der O-Konzentration x für $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$ oder Tm (●) und $\text{RE} = \text{Nd}$ (Δ) nach Lütgemeier *et al.* [Lüt96^{a,b}] für Temperaturen in der Nähe von Raumtemperatur (siehe Text). Zum Vergleich sind auch die minimale mittlere Kettenlänge (gepunktete Linie) und die mittlere Kettenlänge für statistisch verteilte O-Ionen (Linie) dargestellt.

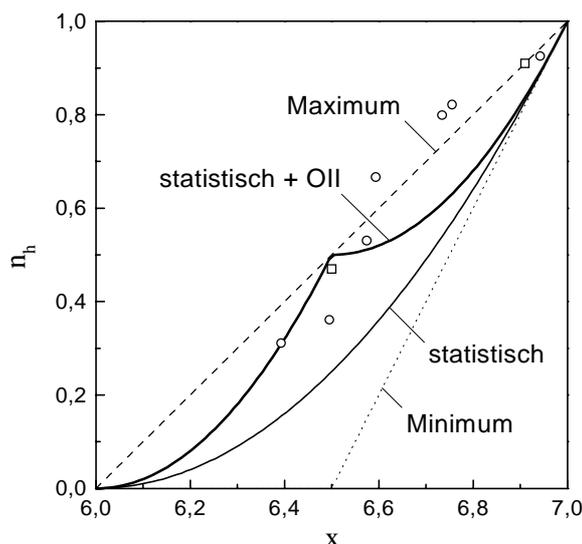


Abb. 1.9 Lochkonzentration n_h von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Linien) als Funktion der O-Konzentration x für unterschiedliche Anordnungen (siehe Text) der O-Ionen in der Basal-Ebene von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nach dem Dotierungsmodell von Veal *et al.* [Vea91]. Den offenen Symbolen entsprechen experimentelle Daten (XAS) von Nücker *et al.* (○) [Nüc95] bzw. Merz (□) [Mer97] für Raumtemperatur.

¹ Das Cu-Ion mit dem Valenzzustand Cu^{2+} kann seinen Valenzzustand nicht mehr ändern.

Die genaue Anordnung der O-Ionen in der Basal-Ebene von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ wurde z.B. von Lütgemeier *et al.* mit Hilfe von Nuklear-Quadrupol-Resonanzmessungen (NQR) für verschiedene seltene Erdatome RE untersucht [Lüt96^{a,b}]. Als Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abbildung 1.8 die mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ der CuO-Ketten in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion der O-Konzentration x für RE = Y, Gd oder Tm (●) und RE = Nd (Δ) aufgetragen, wobei zum Vergleich auch die minimale mittlere Kettenlänge (gepunktete Linie) und die mittlere Kettenlänge für statistisch verteilte O-Ionen (Linie) dargestellt sind¹. Von Veal *et al.* wurde für einige charakteristische mittlere Kettenlängen bzw. Anordnungen der O-Ionen in der Basal-Ebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ die Lochkonzentration n_h berechnet [Vea91]. Für eine statistische Anordnung der O-Ionen ergibt sich für die Lochkonzentration $n_h(x)$ ein parabelförmiger Verlauf, wie er in Abbildung 1.9 dargestellt ist (dünne Linie). Die beiden Extremfälle einer maximalen (gestrichelte Linie) bzw. minimalen (gepunktete Linie) Lochkonzentration n_h erhält man dagegen unter der Annahme, dass die Anordnung der O-Ionen in der Basal-Ebene einer maximal bzw. minimal möglichen, mittleren Kettenlänge $\langle L \rangle$ entspricht, was z.B. durch eine sehr stark anziehende bzw. abstoßende Wechselwirkung zwischen den O-Ionen entlang der CuO-Ketten hervorgerufen werden würde.

V. Ursache des 60 K - Plateaus ?

Wie bereits erwähnt, weist die Phasengrenzlinie T_c von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ein sogenanntes 60 K-Plateau auf (siehe Abb. 1.4), dessen Ursache von Veal *et al.* (im Rahmen des Dotierungsmodells) auf die Ausbildung einer Ortho-II Phase zurückgeführt wird [Vea91]. Um dies zu verdeutlichen, wurde von Veal *et al.* der Einfluss der Ortho-II Phase dadurch berücksichtigt, dass (ausgehend von $x = 6$) zunächst nur die Gitterplätze des Ortho-II Untergitters statistisch besetzt werden und danach ($x > 6,5$) die restlichen Gitterplätze statistisch aufgefüllt werden. Errechnet man für eine solche Anordnung der O-Ionen die Lochkonzentration n_h (dicke Linie in Abb. 1.9) als Funktion der Dotierung x , dann erhält man tatsächlich ein plateau-ähnliches Verhalten (für die Lochkonzentration n_h) für $6,5 < x \lesssim 6,6$, das als mögliche Ursache für das 60 K-Plateau in Frage kommt. Betrachtet man jedoch in Abb. 1.9 die mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS-Bereich²) ermittelten Lochkonzentrationen n_h von Merz (□) [Mer97] bzw. Nücker *et al.* (○) [Nüc95], dann fällt auf, dass diese Daten im Rahmen der Messgenauigkeit kein Plateau zeigen. Streng genommen müsste man hier eigentlich die Lochkonzentration n_h^{Ebene} der CuO_2 -Ebenen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ betrachten; tatsächlich weist aber auch die Lochkonzentration n_h^{Ebene} (siehe [Nüc95] und [Mer97]) im Rahmen der Messgenauigkeit kein Plateau auf, weshalb der Erklärungsversuch von Veal *et al.*, die Ursache des 60 K-Plateaus auf die von der Ortho-II Phase erzeugten zusätzlichen Ladungsträger zurückzuführen, nicht unumstritten ist.

Häufig wird das Auftreten des 60 K-Plateaus als eine Konsequenz einer Ortho-I ↔ Ortho-II Phasenseparation diskutiert, wobei die Ortho-I bzw. Ortho-II Phase als eine 90 K bzw. 60 K - Phase interpretiert werden [Cav90][Kre92][Mes98]. Im Gegensatz dazu kommen Tallon *et al.* zu dem Schluss, dass die Ursache des 60 K-Plateaus eher mit elektronischer Phasenseparation ('stripes') als mit O-Ordnungsphänomenen (wie z.B. die Ausbildung einer

¹ Leider geht aus den Arbeiten von Lütgemeier *et al.* [Lüt96^{a,b}] nicht hervor, wie die Proben abgekühlt wurden, so dass unklar ist, in welchem Zustand die O-Ordnung 'eingefroren' wurde.

² NEXAFS = 'Near Edge X-ray Absorption Fine Struktur'

Ortho-II Phase) verträglich ist [Tal97]. Von besonderem Interesse für das Verständnis des 60 K-Plateaus ist möglicherweise auch die Tatsache, dass die Druckabhängigkeiten von T_c für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei $x \sim 6,73$ (= Ende des Plateaus) ein Maximum aufweisen [Kra93][Fie96], dessen Ursache noch nicht geklärt ist.

VI. ASYNNNI-Modell

Um das strukturelle Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit seinen verschiedenen O-geordneten Phasen (T, OI, OII, OIII) besser zu verstehen, wurde von de Fontaine *et al.* [Fon87] ein phänomenologisches, sogenanntes ASYNNNI-Modell¹ mit einer asymmetrischen nächsten Nachbar Wechselwirkung zwischen den O-Ionen innerhalb der Basal-Ebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ eingeführt, das später unter anderem von Ceder *et al.* weiterentwickelt wurde [Ced91]. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 1.10 das ASYNNNI-Modell nach Ceder *et al.* dargestellt [Ced91], das rein formal mit der Gleichung

$$E = V_1 \sum_{k,l}^N \pi_k \pi_l + V_2 \sum_{k,l}^{NNb} \pi_k \pi_l + V_3 \sum_{k,l}^{NNa} \pi_k \pi_l + V_4 \sum_{k,l}^{NNNa} \pi_k \pi_l + \mu \sum_k \pi_k \quad (1.2)$$

beschrieben werden kann, wobei die darin berücksichtigten vier Wechselwirkungsenergien V_1, V_2, V_3 und V_4 zwischen den nächsten (N), übernächsten (NN) und ‘über-übernächsten’

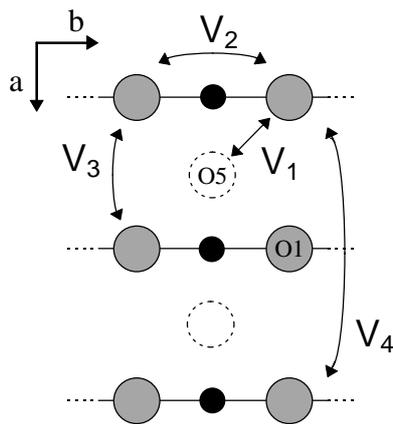


Abb. 1.10 ASYNNNI-Modell zur Beschreibung der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (mit $|V_1| > |V_2| > |V_3| > |V_4|$) nach Ceder *et al.* [Ced91] (O = grau, Cu = schwarz).

(NNN) Nachbarplätzen π_k wirken (μ ist das chemische Potential; $\pi_k = 1$ oder 0, je nachdem ob der k -te Gitterplatz π_k besetzt ist oder nicht). Für die Größenverhältnisse der Wechselwirkungsenergien gilt dabei $|V_1| > |V_2| > |V_3| > |V_4|$, wobei V_1, V_3 und V_4 abstoßend wirken (positiv sind) und V_2 anziehend wirkt (negativ ist). Lösungen des ASYNNNI-Modells können z.B. mit Hilfe der Cluster Variations Methode (CVM) oder mit Monte Carlo Simulationen (MC) ermittelt werden, wobei sich je nach O-Konzentration x und Temperatur T unterschiedliche O-geordnete Phasen (T, OI, OII, OIII) ausbilden. In Abbildung 1.11 ist das Phasendiagramm des ASYNNNI-Modells nach Ceder *et al.* (Linien) dargestellt [Ced90], das mit Hilfe der Cluster Variations Methode unter Vernachlässigung der Wechselwirkungsenergie V_4 berechnet wurde, wobei für V_1, V_2 und V_3 Werte aus ‘first principle’ Rechnungen von Sterne *et al.* [Ste98] benutzt wurden ($V_1/k_B = 4356 \text{ K}$, $V_2/k_B = -1515 \text{ K}$ und $V_3/k_B = 694 \text{ K}$)². Zu den CVM Rechnungen von Ceder *et al.*

passen auch sehr gut 3D MC Simulationen von Fiig *et al.* (•) [Fii96], welche eine zusätzliche Wechselwirkung V_p (entlang der c -Achse)³ zwischen O-Ionen benachbarter Basal-Ebenen

¹ ASYNNNI = ‘Asymmetric next nearest neighbour interaction’

² Die Wechselwirkungsenergien V_i ($i = 1,2,3,4,p$) von Ceder *et al.* bzw. Sterne *et al.* wurden hier jeweils mit einem Faktor 4 multipliziert, damit diese mit Gleichung (1.2) verträglich sind; Gleichung (1.2) unterscheidet sich von der ursprünglichen Darstellung nach de Fontaine *et al.* [Fon87].

³ In der Arbeit von Fiig *et al.* wird die Wechselwirkung V_p als V_4 bezeichnet.

berücksichtigen und V_1 als Fit-Parameter benutzen ($V_1/k_B = 4000$ K, $V_2/V_1 = -0,36$, $V_3/V_1 = 0,12$, $V_p/V_1 = -0,02$, $V_4 = 0$). Das theoretische Phasendiagramm nach Ceder *et al.* (ohne Fit-Parameter) passt sehr gut zu experimentellen Daten der Tetragonal \leftrightarrow Orthorhombischen Phasengrenzlinie (offene Symbole, vgl. Abb. 1.3) - die gerechnete Ortho-I \leftrightarrow Ortho-II Phasengrenzlinie ($^{\text{OI} \leftrightarrow \text{OII}}T_c$) liegt dagegen ca. um einen Faktor 1,5 über den experimentellen Daten ($^{\text{OI} \leftrightarrow \text{OII}}T_c \sim 400$ K, siehe Abb. 1.3). Von Ceder *et al.* wurden auch Phasendiagramme mit einer Ortho-III Phase erstellt, indem für V_4 eine abstoßende Wechselwirkung angenommen wurde - dabei wurde eine Besetzung des O5-Platzes verboten [Ced91]. In Abbildung 1.12 ist ein solches Phasendiagramm (mit Ortho-III Phase) dargestellt, wobei eine zusätzliche Wechselwirkung V_p (entlang der c-Achse) zwischen O-Ionen benachbarter Basal-Ebenen berücksichtigt wurde ($V_2/k_B = -1515$ K, $V_3/k_B = 694$ K, $V_4/k_B = 120$ K und $V_p/k_B = -8$ K). Zusätzlich zu den 'reinen' Phasen OI, OII und OIII werden in diesem Phasendiagramm auch zwei Bereiche mit Phasenseparation (OII+OIII und OIII+OI) vorausgesagt.

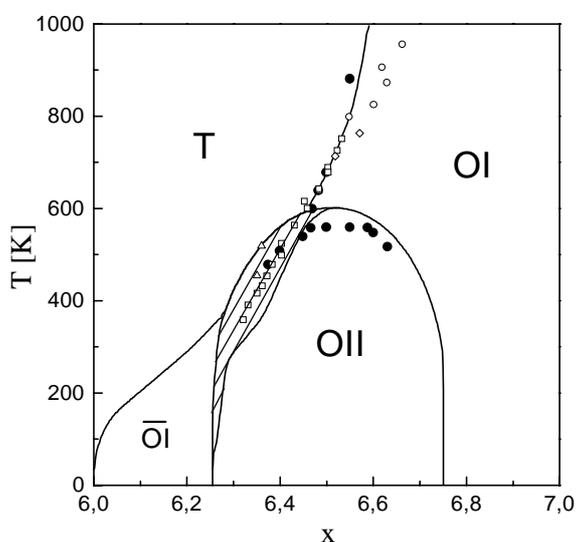


Abb. 1.11 Phasendiagramm des ASYNNNI-Modells nach Ceder *et al.* (Linien) [Ced90] ($V_1/k_B = 4356$ K, $V_2/k_B = -1515$ K, $V_3/k_B = 694$ K, $V_4 = 0$) im Vergleich zu einem 3D Ansatz (MC) von Fiig *et al.* (•) [Fii96] mit einer zusätzlichen Wechselwirkung V_p (siehe Text) entlang der c-Achse ($V_1/k_B = 4000$ K, $V_2/V_1 = -0,36$, $V_3/V_1 = 0,12$, $V_p/V_1 = -0,02$, $V_4 = 0$). Die offenen Symbole repräsentieren experimentelle Daten des $T \leftrightarrow O$ Phasenübergangs (siehe Abb. 1.3).

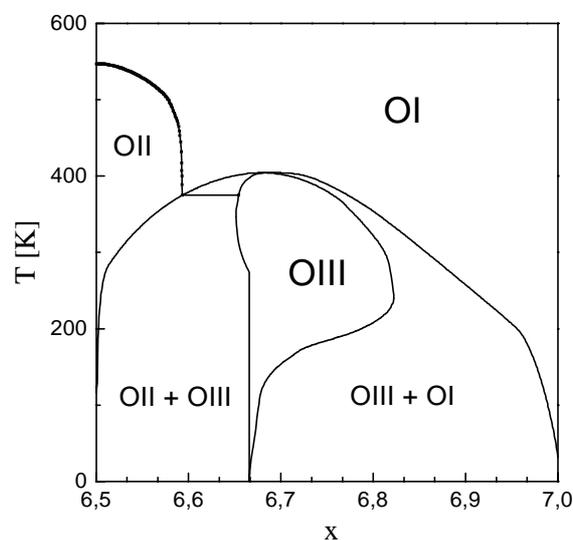


Abb. 1.12 Phasendiagramm des ASYNNNI-Modells nach Ceder *et al.* mit $V_4/k_B = 120$ K und unter Berücksichtigung einer zusätzlichen Wechselwirkung V_p entlang der c-Achse ($V_p/k_B = -8$ K), wobei jedoch eine O5-Platzbesetzung verboten wurden ($V_2/k_B = -1515$ K und $V_3/k_B = 694$ K) [Ced91].

In Kapitel C.VI werden anhand der in dieser Arbeit bestimmten thermischen Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und anhand von Monte-Carlo-Simulationen des ASYNNNI-Modells der OI \leftrightarrow OII Phasenübergang und das strukturelle Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ detailliert diskutiert.

VII. Gitterkonstanten

Der Einfluss des Tetragonal \leftrightarrow Orthorhombischen Phasenübergangs lässt sich sehr schön anhand der Gitterkonstanten (a , b und $c/3$) von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beobachten, die für Raumtemperatur als Funktion der Dotierung x in Abbildung 1.13 aufgetragen sind (Δ = Jorgensen *et al.* [Jor90^a], \circ = Casalta *et al.* [Cas96], \bullet = Krüger *et al.* [Krü97]). Zusätzlich zu dem T \leftrightarrow O Phasenübergang bei der O-Konzentration $x \sim 6,35$ weisen die a - und b -Achse für $x \gtrsim 6,6$ ein nichtlineares Verhalten auf, das besonders in der b -Achse (anhand des Maximums bei $x \sim 6,87$) zu erkennen ist. Diese Nichtlinearität wird von Krüger *et al.* sowohl im Zusammenhang mit einer zunehmenden O(5)-Platz Besetzung in der Nähe von $x = 7$ als auch im Zusammenhang mit Verunreinigungen des Cu(1) Platzes (Ketten Kupfer) diskutiert, wobei auch auf die große Ähnlichkeit der Dotierungsabhängigkeit der Orthorhombizität $(b-a)/(b+a)$ (Maximum bei $x \sim 6,92$) mit der Dotierungsabhängigkeit der kritischen Temperatur T_c hingewiesen wird [Krü97].

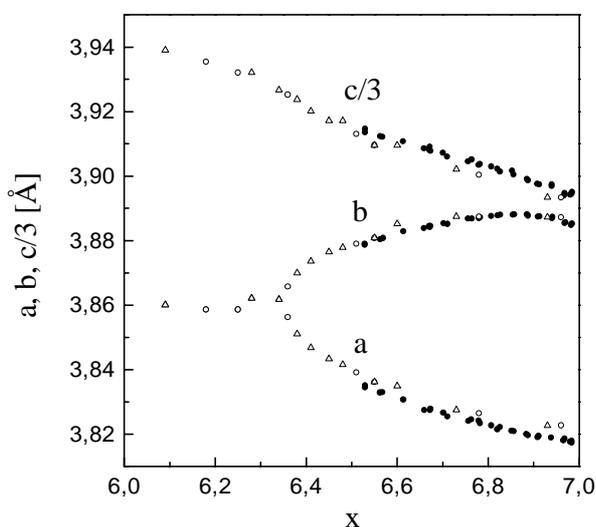


Abb. 1.13 Gitterkonstanten a , b und $c/3$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei Raumtemperatur als Funktion der Dotierung x (Δ = Jorgensen *et al.* [Jor90^a], \circ = Casalta *et al.* [Cas96], \bullet = Krüger *et al.* [Krü97]).

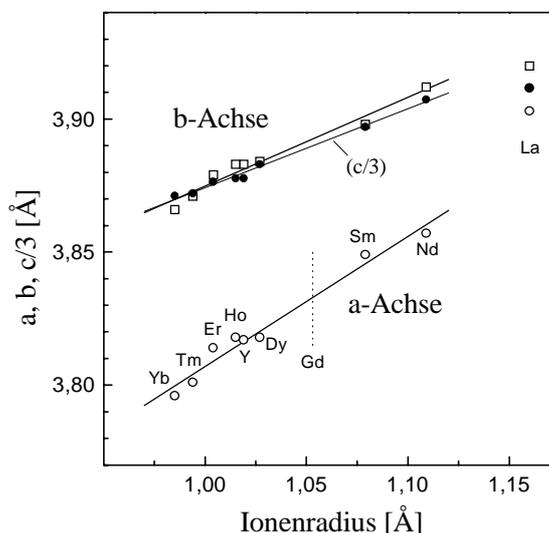


Abb. 1.14 Gitterkonstanten a , b und $c/3$ (\circ , \square und \bullet) von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bei 10 K für verschiedene seltene Erdatome RE als Funktion des Ionenradius für RE^{3+} [Gui93]. Die Linien dienen der Augenführung. Die gepunktete Linie markiert den Ionenradius für $\text{Gd}^{3+} = 1,053 \text{ \AA}$ [Sha76].

Neben der Dotierungsabhängigkeit von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ wurde auch der Einfluss verschiedener seltener Erdatome RE auf die Gitterkonstanten von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ untersucht. In Abbildung 1.14 sind die Gitterkonstanten a , b und $c/3$ (\circ , \square und \bullet) von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei 10 K mit $x \sim 7$ für verschiedene seltene Erdatome (Yb, Tm, Er, Ho, Y, Dy, Sm, Nd und La) als Funktion des Ionenradius für RE^{3+} dargestellt [Gui93] (die Linien dienen der Augenführung). Dabei ist besonders auffällig, dass sich die Gitterkonstanten für alle drei Achsen nahezu linear mit dem Ionenradius des seltenen Erdatoms für RE^{3+} ändern - Ausnahmen bilden La und Pr (nicht dargestellt).

VIII. Fazit

Wie in diesem ersten Teil der Arbeit gezeigt wurde, hat die O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ einen großen Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften und insbesondere auf die kritische Temperatur T_c von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, weshalb die O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in zahlreichen Experimenten untersucht und in viele theoretischen Arbeiten behandelt wurde. Trotz dieser zahlreichen experimentellen und theoretischen Arbeiten ist der Einfluss der O-Ordnung auf die kritische Temperatur T_c noch nicht verstanden, was zum einen daran liegt, dass eine genaue Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration n_h^{Kette} bzw. n_h^{Ebene} der CuO-Ketten bzw. CuO_2 -Ebenen sehr schwierig ist und zum anderen voraussetzt, dass die Anordnung der O-Ionen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ genau bekannt ist. Bis jetzt gibt es jedoch nur sehr indirekte oder ungenaue Messungen [Lüt96][Wid98], die über die Anordnung der O-Ionen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Auskunft geben und thermodynamische Messungen zur O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ liegen nicht vor.

Diese fehlenden thermodynamischen Informationen zur O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und vor allem der bisher noch nicht verstandene Zusammenhang zwischen der O-Ordnung und der kritischen Temperatur T_c haben wesentlich zur Motivation dieser Arbeit beigetragen, die Thermodynamik der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit Hilfe thermischer Ausdehnungsmessungen zu untersuchen.

Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten thermischen Ausdehnungsmessungen und die Messergebnisse vorgestellt und ausführlich diskutiert, um einige mit der O-Ordnung in Zusammenhang stehenden offenen Fragen zu beantworten:

- Wie sieht die Thermodynamik der O-Ordnung aus ?
- Wie genau verläuft die OI-OII Phasengrenzlinie ?
- Gibt es in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ eine OIII, OV, OVIII, Phase ?
- Warum unterscheiden sich die mittleren Kettenlängen der CuO-Ketten in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für unterschiedliche seltene Erdatome RE ?
- Was ist die Ursache für das 60 K - Plateau ?
- Warum ist die Kinetik der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $6,4 < x < 6,6$ um einen Faktor 100 - 1000 langsamer als für $6,8 < x < 6,95$?

B. Thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

In diesem Teil der Arbeit wird zunächst eine Übersicht über die Grundlagen der Thermodynamik von Festkörpern gegeben, wobei für den weiteren Verlauf der Arbeit vor allem die Thermodynamik von Teilsystemen im Festkörper von Bedeutung ist. Im Folgenden werden dann die Messmethode (kapazitive Dilatometrie), sowie die Charakterisierung und ‘Beladung’ der Proben beschrieben. Daran anschließend folgt ein Überblick über die Messergebnisse (die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α) für ver- und entzwilligte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalle sowie für verzwilligte $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ - und $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalle. Wie sich noch zeigen wird, kann in fast allen thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $6 < x < 7$ ein zusätzlicher Beitrag $\Delta\alpha$ zu den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beobachtet werden, der auf die Thermodynamik der O-Ordnung zurückzuführen ist und der aufgrund kinetischer Effekte nahe Raumtemperatur verschwindet (Glasübergang). Eine detaillierte Analyse der thermischen Ausdehnungsdaten erfolgt dann im dritten Teil (bzw. Anhang) dieser Arbeit, wobei neue, grundlegende Einsichten über die Thermodynamik bzw. Kinetik der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ gewonnen werden.

I. Grundlagen zur thermischen Ausdehnung

In diesem Kapitel werden zunächst einige Grundlagen zur Thermodynamik von Festkörpern wiederholt, um zum einen die für diese Arbeit relevanten thermodynamischen Größen und Beziehungen zu definieren und um zum anderen in die dabei verwendete Notation einzuführen. Im weiteren Verlauf der Arbeit spielt dann vor allem die Thermodynamik von Teilsystemen in einem Festkörper eine wichtige Rolle, wobei insbesondere das Problem, wie man Grüneisen-Parameter für ein Teilsystem in einem Festkörper bestimmt, eine zentrale Rolle einnimmt.

1. Thermodynamik isotroper Festkörper

a) Kompressibilität und thermische Ausdehnung

Auf eine Temperaturänderung ΔT (bei konstantem Druck p) oder eine Druckänderung Δp (bei konstanter Temperatur T) reagieren die meisten Festkörper mit einer Änderung ΔV des Volumens, wobei diese Volumenänderung üblicherweise durch die dimensionslose Größe η (Dehnung) beschrieben wird

$$\eta(T, p) := \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \underset{\text{für } V \approx V_0}{\approx} \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{\Delta V}{V_0}, \quad (2.1)$$

(V_0 ist das Volumen vor der Druck- bzw. Temperaturänderung). Da jedoch die Temperatur- bzw. Druckabhängigkeit des Volumens in der Größe η nicht so deutlich zu erkennen ist, betrachtet man häufig die Ableitungen von η , den Volumenausdehnungskoeffizienten β und die Kompressibilität κ :

$$\beta := \left. \frac{\partial \eta}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{V} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad (2.2)$$

$$\kappa := - \left. \frac{\partial \eta}{\partial p} \right|_T = - \frac{1}{V} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T . \quad (2.3)$$

Für kleine Druckänderungen Δp kann die Kompressibilität als konstant angenommen werden, so dass sich Gleichung (2.3) einfach integrieren lässt

$$\eta = \kappa \cdot \underbrace{(p_0 - p)}_{=: \sigma} , \quad (2.4)$$

wobei die Größe σ üblicherweise als Spannung bezeichnet wird.

b) Druckabhängigkeit der Entropie

Eine besondere Bedeutung des Volumenausdehnungskoeffizienten β besteht darin, dass β aufgrund der thermodynamischen Identität

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \equiv - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T , \quad (2.5)$$

ein Maß für die Druckabhängigkeit der Entropie S ist

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = -V \cdot \beta . \quad (2.6)$$

2. Thermodynamik anisotroper Festkörper

a) Lineare Kompressibilität und linearer Ausdehnungskoeffizient

In anisotropen Festkörpern ist die Kompressibilität bzw. Ausdehnung für die verschiedenen Achsenrichtungen im allgemeinen unterschiedlich und es ist sinnvoll, die Dehnung η in Beiträge der einzelnen Achsen zu zerlegen

$$\eta = \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) = \ln \left(\frac{L_x}{L_{x_0}} \right) + \ln \left(\frac{L_y}{L_{y_0}} \right) + \ln \left(\frac{L_z}{L_{z_0}} \right) \quad (2.7)$$

(L_x , L_y und L_z sind dabei die Längen der einzelnen Kristallachsen mit $V = L_x \cdot L_y \cdot L_z$) - die Dehnung η_v entlang der einzelnen Achsenrichtungen ($v = x, y, z$) definiert man als

$$\eta_v := \ln \left(\frac{L_v}{L_{v_0}} \right) . \quad (2.8)$$

Damit erhält man analog zu Gleichung (2.2) und (2.3) für den linearen Ausdehnungskoeffizienten α_v und die lineare Kompressibilität κ_v

$$\boxed{\alpha_v := \left. \frac{\partial \eta_v}{\partial T} \right|_p = \frac{1}{L_v} \cdot \left. \frac{\partial L_v}{\partial T} \right|_p} \quad \text{und} \quad (2.9)$$

$$\boxed{\kappa_v := - \left. \frac{\partial \eta_v}{\partial p} \right|_T = - \frac{1}{L_v} \cdot \left. \frac{\partial L_v}{\partial p} \right|_T} \quad \text{mit} \quad v = x, y, z. \quad (2.10)$$

Gleichung (2.10) kann nun dahingehend verallgemeinert werden, dass auch der Druck bzw. die Spannung σ entlang der verschiedenen Achsenrichtungen unterschiedlich sein kann

$$s_{\epsilon v} := \left. \frac{\partial \eta_v}{\partial \sigma_\epsilon} \right|_{T, \sigma'} \quad (2.11)$$

(σ_ϵ ist die Spannung entlang der einzelnen Achsenrichtungen, σ' steht für die Menge aller σ_v mit $v = x, y, z$ und $v \neq \epsilon$). Da für kleine Druck- bzw. Spannungsänderungen die einzelnen Größen $s_{v\epsilon}$ als konstant angenommen werden können, erhält man in Analogie zu Gleichung (2.4)

$$\boxed{\vec{\eta} = \hat{s} \cdot \vec{\sigma}} \quad \text{mit} \quad \vec{\eta} = \begin{pmatrix} \eta_x \\ \eta_y \\ \eta_z \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix}, \quad (2.12)$$

$$\text{wobei} \quad \hat{s} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{pmatrix} \text{ ein Tensor 2.Stufe mit } s_{kl} = s_{lk} \text{ ist.}$$

Gleichung (2.12) lässt sich auch umkehren:

$$\vec{\sigma} = \hat{s}^{-1} \cdot \vec{\eta}. \quad (2.13)$$

In diesem Fall ist $\hat{c} := \hat{s}^{-1}$ der Elastizitätstensor

$$\hat{c} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix}, \quad (2.14)$$

der die elastischen Konstanten für Normalspannung und Dehnung enthält¹ (Schubspannungen und Rotationen wurden hier nicht betrachtet) - die Grundlagen der Elastizitätstheorie werden z.B. in [Hah85] oder [Dor98] behandelt.

¹ Für eine beliebige Funktion gilt z.B. die Beziehung: $\frac{\partial f}{\partial \eta_i} = \sum_j c_{ij} \frac{\partial f}{\partial \sigma_j}$

b) Uniaxiale Druckabhängigkeit der Entropie

Es lässt sich zeigen, dass unter hydrostatischen Bedingungen die Gleichung

$$V \cdot \left. \frac{\partial \eta_v}{\partial T} \right|_{\sigma} = \left. \frac{\partial S}{\partial \sigma_v} \right|_{T, \sigma'} \quad (2.15)$$

gilt [Bar98], welche sich mit Hilfe der Nabla-Schreibweise in der kompakten Form

$$V \cdot \left. \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial T} \right|_{\eta} = [\bar{\nabla}_{\sigma} S]_T \quad \text{mit} \quad \bar{\nabla}_{\sigma} = \begin{pmatrix} \partial/\partial \sigma_x \\ \partial/\partial \sigma_y \\ \partial/\partial \sigma_z \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

schreiben lässt. Daraus lassen sich in Analogie zu Gleichung (2.6) die uniaxialen Druckabhängigkeiten der Entropie berechnen

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p_v} \right|_{T, p'} = - \left. \frac{\partial S}{\partial \sigma_v} \right|_{T, \sigma'} = -V \cdot \alpha_v \quad \text{mit} \quad v = x, y, z \quad (2.17)$$

3. Thermodynamik von Teilsystemen im Festkörper

Manche thermodynamische Größen, wie z.B. die Wärmekapazität C_V bei konstantem Volumen, können unter bestimmten Umständen (adiabatische Näherung) in einzelne, voneinander unabhängige Beiträge $(C_V)_i$ zerlegt werden, die jeweils nur von einem der verschiedenen Teilsysteme (z.B. Phononen, Elektronen, usw.) in einem Festkörper herrühren. Im Gegensatz dazu ist für den Ausdehnungskoeffizienten β (eines Festkörpers) eine Zerlegung in solche, voneinander unabhängige Beiträge β_i nicht möglich. Da es in der Literatur an einfachen übersichtlichen Darstellung zu dieser Problematik mangelt, sollen diese Zusammenhänge im Folgenden näher betrachtet werden, um eine Grundlage dafür zu schaffen, wie der Einfluss der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ auf den Volumenausdehnungskoeffizienten β quantitativ beschrieben werden kann.

a) Adiabatische Näherung

Für ein besseres Verständnis der Festkörperphysik ist es oft sinnvoll, die verschiedenen Komponenten bzw. Teilsysteme eines Festkörper (wie z.B. die Phononen, Elektronen, Spins usw.) einzeln zu betrachten. Eine solche Trennung in Teilsysteme kann vor allem dann als eine gute Näherung betrachtet werden, wenn sich die Relaxationszeiten τ_i der verschiedenen Teilsysteme deutlich (mindestens eine Größenordnung) voneinander unterscheiden, weil dann nämlich eine möglicherweise bestehende Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilsystemen vernachlässigt werden kann. In diesem Fall können dann einzelne Teilsysteme des Festkörpers (energetisch) angeregt werden, ohne dass sich der 'eingefrorene' bzw. Gleichgewichts- Zustand der jeweils anderen Teilsysteme ändert. Unter Anwendung dieser sogenannten 'adiabatischen' Näherung (siehe z.B. [Bar80] oder [Wal72]) ist es möglich, die freie Energie F eines Festkörpers als eine Summe der freien Energien F_i der einzelnen Teilsysteme zu schreiben

$$F_{\text{Festkörper}} = \sum_i F_i = F_{\text{Phononen}} + F_{\text{Elektronen}} + \dots \quad (2.18)$$

Man kann sich leicht klar machen, dass all den verschiedenen Teilsystemen des Festkörpers das gleiche Volumen (nämlich das des Festkörpers) zur Verfügung steht, was zur Folge hat, dass nur die freie Energie $F(T, V)$ als Funktion von Temperatur und Volumen (und nicht etwa des Druckes) in ihre Teilsysteme aufgetrennt werden kann

$$F(T, V) = \tilde{U}(V) + \sum_i F_i(T, V). \quad (2.19)$$

Der zusätzliche Ausdruck \tilde{U} in Gleichung (2.19) repräsentiert die statische Gitterenergie eines Festkörpers, welche ein rein volumenabhängiges Teilsystem ist (siehe z.B. Gleichung (A1.12)) und daher von den anderen Teilsystemen in Gleichung (2.19) separiert wurde. Ausgehend von Gleichung (2.19) sind natürlich auch alle Ableitungen der freien Energie additiv, was bedeutet, dass auch die Entropie S , die innere Energie U und der Druck p in Komponenten der verschiedenen Teilsysteme aufgetrennt werden können:

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = \sum_i S_i \quad \rightarrow \quad U_i = F_i + T \cdot S_i \quad (2.20)$$

$$p = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \tilde{p} + \sum_i p_i \quad \text{mit} \quad \tilde{p} = -\frac{d\tilde{U}}{dV}. \quad (2.21)$$

Betrachtet man die zweiten Ableitungen der freien Energie

$$C_V = -T \cdot \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V = \sum_i (C_V)_i, \quad (2.22)$$

$$B_T = V \cdot \left. \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right|_T = \tilde{B} + \sum_i (B_T)_i \quad \text{mit} \quad \tilde{B} = V \cdot \frac{d^2 \tilde{U}}{dV^2} \quad \text{und} \quad (2.23)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial}{\partial V} \right|_T \left(\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \right) = \sum_i \left. \frac{\partial S_i}{\partial V} \right|_T, \quad (2.24)$$

so stellt man fest, dass auch die Wärmekapazität C_V , der Kompressions-Modul B_T (im Folgenden Bulk-Modul genannt) und die Größe $\partial S / \partial V|_T$ additive Größen sind. Ein für diese Arbeit wesentlicher Punkt ist nun der, dass sich die Wärmekapazität C_p (im Gegensatz zu C_V) und der thermische Ausdehnungskoeffizient β nicht als eine Summe von Beiträgen der einzelnen Teilsysteme schreiben lassen. Diese zunächst recht unbefriedigende Tatsache liegt darin begründet, dass β und C_p Ableitungen der freien Energie bei konstantem Druck p darstellen. In diesem Fall aber ändert sich das Volumen V mit der Temperatur, wobei die verschiedenen Teilsysteme meist unterschiedlich stark zur thermischen Ausdehnung beitragen¹. Damit sind jedoch die verschiedenen Teilsysteme bei konstantem Gesamtdruck p im allgemeinen nicht voneinander unabhängig, sondern jedes Teilsystem $F_i(T, V)$ wird von der thermischen Ausdehnung (Volumenänderung ΔV) aller Teilsysteme beeinflusst.

¹ Bei Raumtemperatur z.B. liefern meistens die Phononen den Hauptbeitrag zur thermischen Ausdehnung.

b) Wann darf man β und C_p trennen ?

Obwohl die Wärmekapazität C_p und der thermische Ausdehnungskoeffizient β im allgemeinen nicht als eine Summe von Beiträgen einzelner Teilsysteme geschrieben werden dürfen, können C_p und β im Grenzfall ‘tiefer’ Temperaturen durchaus in Beiträge einzelner Teilsysteme zerlegt werden - dies liegt daran, dass für ‘genügend’ tiefe Temperaturen die thermische Ausdehnung und damit die Wechselwirkung (über das Volumen V) zwischen den Teilsystemen klein ist. Außerdem wird der Bulk-Modul für ‘genügend’ tiefe Temperaturen im wesentlichen durch die statische Gitterenergie $\tilde{U}(V)$ bestimmt und alle zusätzlichen Beiträge $(B_T)_i$ zum Bulk-Modul können vernachlässigt werden - d.h. B_T ist im wesentlichen konstant: $B_T \approx \tilde{B}$. Im Rahmen dieser Näherung kann der Volumenausdehnungskoeffizient β mit Hilfe der Identität

$$B_T \cdot \beta \equiv \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \quad (2.25)$$

und mit Hilfe von Gleichung (2.23) und (2.24) in Beiträge β_i der einzelnen Teilsysteme zerlegt werden

$$\beta = \frac{\sum_i \left. \frac{\partial S_i}{\partial V} \right|_T}{\underbrace{\tilde{B} + \sum_i (B_T)_i}_{= B_T \approx \tilde{B}}} \cong \frac{\sum_i \left. \frac{\partial S_i}{\partial V} \right|_T}{-V \cdot \left. \frac{\partial \tilde{p}}{\partial V} \right|_T} = -\frac{1}{V} \cdot \sum_i \frac{\left. \frac{\partial S_i}{\partial V} \right|_T}{\left. \frac{\partial \tilde{p}}{\partial V} \right|_T} = \sum_i \underbrace{-\frac{1}{V} \cdot \left. \frac{\partial S_i}{\partial \tilde{p}} \right|_T}_{=: \beta_i} \quad (2.26)$$

Da außerdem im Grenzfall tiefer Temperatur der Unterschied zwischen C_V und C_p verschwindet

$$C_p - C_V \equiv T \cdot V \cdot B_T \cdot \beta^2 \approx 0 \quad (\text{für } T \rightarrow 0), \quad (2.27)$$

darf auch die Wärmekapazität C_p (im Grenzfall tiefer Temperatur) in Beiträge einzelner Teilsysteme zerlegt werden

$$(C_p)_i \cong (C_V)_i \quad (2.28)$$

Obwohl die hier beschriebene (für den Grenzfall tiefer Temperaturen gültige) Näherung in vielen Fällen mit großem Erfolg angewandt wird [Bar80], ist diese Näherung, wie sich im Folgenden zeigen wird, für eine Auswertung der thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nicht geeignet, da die O-Ordnung (in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) vor allem bei hohen Temperaturen (300 K - 500 K) einen Beitrag zur thermischen Ausdehnung liefert.

c) Grüneisen-Parameter

Die grundlegende physikalische Größe für das Verständnis der thermischen Ausdehnung ist der Grüneisen-Parameter γ_i , der die Volumenabhängigkeit der einzelnen Teilsysteme unabhängig voneinander über eine charakteristische Energie E_i des jeweiligen Teilsystems definiert

$$\gamma_i := -\frac{V}{E_i} \cdot \frac{dE_i}{dV}, \quad (2.29)$$

(im Falle der Phononen z.B., ist E_i durch die Phononenenergie $\hbar \cdot \omega_i$ gegeben), wobei E_i in meist guter Näherung als temperaturunabhängig angenommen werden kann. Lassen sich nun die freien Energien F_i der Teilsysteme in Gleichung (2.19) durch eine Gleichung der Form

$$F_i(T, V) = T \cdot f_i\left(\frac{E_i(V)}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.30)$$

beschreiben (wobei sich die Funktionen f_i der verschiedenen Teilsysteme im allgemeinen voneinander unterscheiden), dann kann die Beziehung

$$V \cdot \sum_i \left. \frac{\partial S_i}{\partial V} \right|_T = \sum_i \gamma_i \cdot (C_V)_i \quad (2.31)$$

abgeleitet werden, wobei Gleichung (2.31) auch komponentenweise gültig ist

$$V \cdot \left. \frac{\partial S_i}{\partial V} \right|_T = \gamma_i \cdot (C_V)_i \quad (2.32)$$

(siehe [Bar98]). Gleichung (2.31) zeigt, dass nicht γ_i , sondern das Produkt aus γ_i und $(C_V)_i$ eine additive Größe ist. Man kann sich leicht klar machen, dass die Bedingung (2.30) für die meisten physikalischen Systeme keine große Einschränkung darstellt - so sind z.B. das Einstein-Modell, das Debye-Modell, das Fermi-Flüssigkeits-Modell und auch das O-Modell (siehe Anhang A2) mit Gleichung (2.30) verträglich.

Üblicherweise definiert man sich auch einen Grüneisen-Parameter γ , der als eine gewichtete Mittelung über alle γ_i

$$\gamma := \frac{\sum_i \gamma_i \cdot (C_V)_i}{\sum_i (C_V)_i} \quad (2.33)$$

die mittlere Volumenabhängigkeit eines Festkörpers beschreibt und mit Hilfe von Gleichung (2.22), (2.24), (2.25) und (2.31) leicht berechnet werden kann

$$\boxed{\gamma = \frac{V \cdot B_T \cdot \beta}{C_V}}. \quad (2.34)$$

Um auch die Grüneisen-Parameter γ_i der einzelnen Teilsysteme berechnen zu können, muss der Term $\partial S_i / \partial V|_T$ in Gleichung (2.32) bekannt sein. Ein einfacher Ausdruck für diesen Term lässt sich jedoch nur im Grenzfall tiefer Temperaturen (siehe Gleichung (2.26)) angeben

$$\left. \frac{\partial S_i}{\partial V} \right|_T \cong B_T \cdot \beta_i, \quad (2.35)$$

weshalb auch die Grüneisen-Parameter γ_i der einzelnen Teilsysteme nur im Grenzfall tiefer Temperaturen über die einfache Beziehung

$$\boxed{\gamma_i \cong \frac{V \cdot B_T \cdot \beta_i}{(C_V)_i}} \quad (2.36)$$

berechnet werden können. Für hohe Temperaturen dagegen spielt die Wechselwirkung zwischen den Teilsystemen (über das Volumen V) eine nicht zu vernachlässigende Rolle, weshalb die Bestimmung von Grüneisen-Parametern γ_i einzelner Teilsysteme mit Hilfe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten für hohe Temperaturen nicht trivial ist.

d) Uniaxiale Grüneisen-Parameter

Mit Hilfe der elastischen Konstanten c_{jk} können für orthorhombische Systeme auch uniaxiale Grüneisen-Parameter γ_x , γ_y und γ_z berechnet werden [Bar98]

$$\begin{pmatrix} \gamma_x \\ \gamma_y \\ \gamma_z \end{pmatrix} = \frac{V}{C_V} \cdot \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \alpha_x \\ \alpha_y \\ \alpha_z \end{pmatrix}, \quad (2.37)$$

wobei die linearen Ausdehnungskoeffizienten α_x , α_y und α_z durch Gleichung (2.9) gegeben sind.

Wie in diesem Kapitel gezeigt wurde, können in der sogenannten adiabatischen Näherung die Größen S , U , p , C_V , B_T und $\partial S/\partial V|_T$ jeweils als eine Summe von Beiträgen der einzelnen Teilsysteme in einem Festkörper geschrieben werden. Dagegen lässt sich der thermische Volumenausdehnungskoeffizient β nur dann in einzelne Beiträge auftrennen, wenn die Wechselwirkung (mittels Volumenausdehnung bei konstantem Druck) zwischen den Teilsystemen vernachlässigt werden kann. Für genügend 'tiefe' Temperaturen ist diese Forderung weitgehend erfüllt und man kann sich für eine quantitative Bestimmung der Größen β_i und γ_i auf jeweils ein Teilsystem im Festkörper beschränken. Wie sich im Folgenden noch zeigen wird, ist die O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sehr stark dehnungsabhängig. Diese starke Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist der Grund dafür, dass die (im wesentlichen von den Phononen verursachte) große thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ einen großen Einfluss auf die O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ hat. Aus diesem Grund kann die Thermodynamik der O-Ordnung nur dann quantitativ ermittelt werden, wenn der Einfluss der Phononen entsprechend berücksichtigt wird. Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit setzt sich mit dem Problem auseinander, die Wechselwirkung zwischen der O-Ordnung, den Phononen und den Gitterkonstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ quantitativ zu beschreiben.

II. Kapazitive Dilatometrie

Die kapazitive Dilatometrie ist eine hochempfindliche Messmethode zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung von Festkörpern. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten thermischen Ausdehnungsmessungen wurden alle an einem ‘Hochtemperatur’-Dilatometer im Temperaturbereich von **150 - 500 Kelvin** durchgeführt. Der Messaufbau und die Messmethode dieser Apparatur, die schon in einer früheren Arbeit detailliert beschrieben wurden [Nag96], werden im Folgenden kurz erklärt.

1. Messprinzip und Aufbau der Messzelle

Das wesentliche Prinzip der kapazitiven Dilatometrie besteht darin, dass die zu messende Längenänderung einer Probe mechanisch an einen Plattenkondensator angekoppelt wird, dessen Plattenabstand kapazitiv bestimmt werden kann. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 2.1 der Aufbau der Messzelle schematisch wiedergegeben.

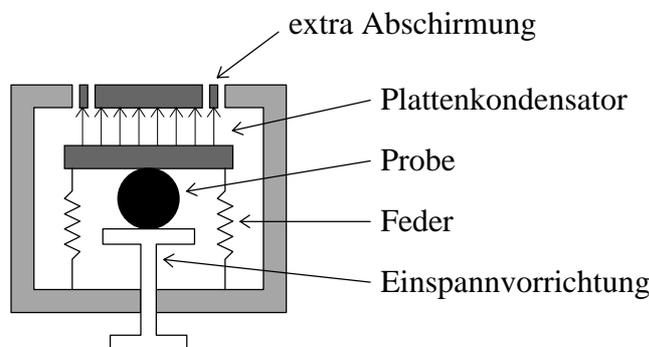


Abb. 2.1 Schematischer Aufbau der Messzelle

Im Gegensatz zur oberen Platte des Plattenkondensators, die fest in die Messzelle integriert ist, kann die untere Platte des Kondensators, welche von zwei Federn gehalten wird, relativ zur oberen Platte vertikal verschoben werden. Wird nun mit Hilfe einer Einspannvorrichtung die zu messende Probe mit der beweglichen Platte des Plattenkondensators in Kontakt gebracht, bewirkt jede Längenausdehnung der Probe eine entsprechende Reduzierung des Plattenabstandes im Plattenkondensator, wobei der Plattenabstand d wiederum sehr leicht mit Hilfe der Kapazität C des Plattenkondensators berechnet werden kann

$$d = \epsilon_0 \cdot \frac{A}{C} \quad (A = \text{Plattenfläche}). \quad (2.38)$$

Da die Kapazität des Kondensators z.B. mit Hilfe eines Wechselstroms hochauflösend gemessen werden kann, ist es möglich, Längenänderungen der Probe auf **0,1 - 0,01 Ångström** genau zu bestimmen [Nag96][Mei90].

2. Dynamische Messmethode

Eine besonders zu erwähnende Eigenschaft des hier verwendeten Dilatometers ist, dass die Längenänderung der Probe (als Funktion der Temperatur) nicht statisch sondern dynamisch gemessen wird [Mei90]. Bei der sogenannten statischen Messmethode wird jeweils eine gewünschte Temperatur eingestellt und solange gewartet, bis Apparatur und Probe im thermischen Gleichgewicht sind. Erst dann wird die Länge bzw. die Längenänderung der Probe gemessen. Im Anschluss daran wird eine neue Temperatur vorgegeben, usw. . Bei der

hier verwendeten dynamischen Messmethode wird die Temperatur kontinuierlich (mit einer konstanten Rate $r = 20 \text{ mK/s}$)¹ geändert, wodurch sich in der Messzelle ein Quasi-Gleichgewichtszustand einstellt [Nag96]. Der große Vorteil dieser Messmethode ist, dass auch zeitabhängige Phänomene bzw. kinetische Effekte studiert [Mei96][Nag99][Nag00] und in kürzester Zeit sehr viele Messpunkte (10 pro Kelvin) aufgenommen werden können.

3. Eichung des Dilatometers

Um die thermische Ausdehnung (Längenänderung) einer Probe aus der Änderung des Plattenabstandes des Kondensators zu ermitteln, muss berücksichtigt werden, dass sich auch die (aus Kupfer gefertigte) Messzelle des Dilatometers thermisch ausdehnt. Dies hat zur Folge, dass Längenänderungen der Probe nicht *absolut*, sondern nur *relativ* zur thermischen Ausdehnung der Messzelle gemessen werden können. Um jedoch auch die *absolute* Längenänderung der Probe ermitteln zu können, muss zunächst die thermische Ausdehnung der Messzelle exakt bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde die Apparatur mit Hilfe einer Kupfer-Messung und einer Silizium-Einkristall-Messung geeicht - die dafür notwendigen Literaturdaten (thermischer Ausdehnungskoeffizient von Silizium bzw. Kupfer) stammen von Lyon *et al.* [Lyo77] (6-340 Kelvin) und von Roberts [Rob81] (300-850 Kelvin) bzw. von Kroeger *et al.* [Kro77] (5-320 Kelvin). Da mit Hilfe der geeichten Apparatur die absolute Längenänderung ΔL der Probe als Funktion der Temperatur T gemessen werden kann, ergibt sich für die Probenlänge L und den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α der Probe

$$L(T) = L_0 + \Delta L(T) \quad (L_0 = \text{Probenlänge bei Raumtemperatur}) \quad (2.39)$$

bzw.

$$\alpha(T) = \frac{1}{L} \cdot \frac{dL}{dT} \quad (2.40)$$

Mit Hilfe der geeichten Apparatur wurde die thermische Ausdehnung von Kupfer oberhalb 320 Kelvin bestimmt, welche die Literaturdaten von Kroeger *et al.* [Kro77] (siehe Abbildung 2.2) bis 500 Kelvin fortsetzt.

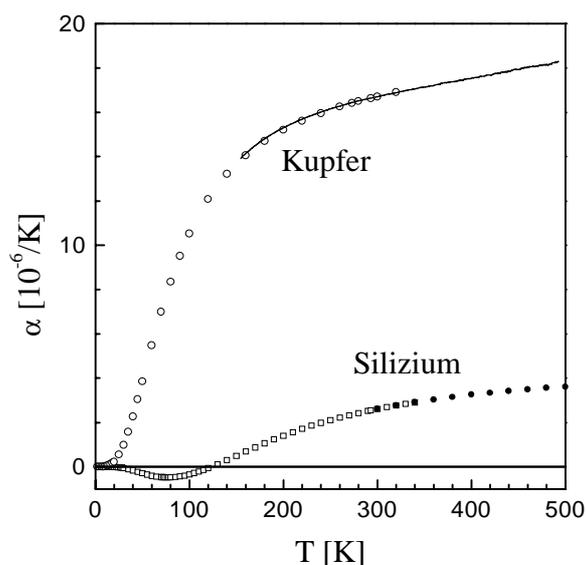


Abb. 2.2 Gemessener linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von Kupfer (Linie) im Vergleich zu Literaturdaten von Kroeger *et al.* [Kro77] (○). Zusätzlich sind die Literaturdaten für Silizium dargestellt, um zu zeigen, dass die Daten von Lyon *et al.* [Lyo77] (□) und Roberts [Rob81] (●) sehr gut zusammenpassen.

¹ Um die Kinetik der O-Ordnung zu untersuchen, wurden mehrere Messungen mit verschiedenen Raten ($r = 1 - 20 \text{ mK/s}$) durchgeführt.

III. $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalle

Um die Thermodynamik und Kinetik der Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit $\alpha(T)$ von sowohl entzwilligten und verzwillingten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristallen als auch verzwillingten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristallen gemessen. Da der Sauerstoffgehalt x in den Einkristallen in einem Bereich von $6.0 < x < 7.0$ geändert werden kann (siehe nächster Abschnitt), ergibt sich die Möglichkeit, die Dotierungsabhängigkeit der Sauerstoffordnung von z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ an *ein und demselben* Einkristall zu untersuchen. In dem folgenden Abschnitt wird zunächst die Herstellung und Qualität der Proben beschrieben und im Anschluss daran das Verfahren, mit dem der Sauerstoffgehalt x der Einkristalle verändert wurde, erklärt.

1. Herstellung und Charakterisierung der Proben

Drei der vier zur Verfügung stehenden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalle wurden aus der Schmelze gezogen und stammen von A.I. Rykov (aus der Arbeitsgruppe von S. Tajima *Superconductivity Research Laboratory* - ISTEC, 10-13 Shinonome 1-Chome, Koto-ku, Tokyo 135, Japan), wobei einer der drei verzwillingten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalle nach einer Methode von Rykov *et al.* entzwilligt wurde [Ryk96]. Diese entzwilligte Probe hat die besondere Eigenschaft, dass der Sauerstoffgehalt x der Probe innerhalb gewisser Grenzen geändert werden kann (siehe nächsten Abschnitt), ohne dass die Probe dabei wieder verzwillingt. Der entzwilligte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall ist sehr rein (Verunreinigungen $< 0,1$ Gewichtsprozent) und die Obergrenze für den Grad der Verzwillingung beträgt weniger als 1 % [Pas98]. Zusätzlich wurde ein $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall von M. Kläser (Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Festkörperphysik) mit einem Sauerstoffgehalt von $x = 6,0$ untersucht. Um diesen Sauerstoffgehalt einzustellen, wurde der Einkristall ca. 50 Stunden bei 650°C und 10^{-9} mbar gelagert. Die Abmessungen der in dieser Arbeit verwendeten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalle können der folgenden Tabelle 2.1 entnommen werden.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ - Einkristalle :

Name	Größe in mm	Typ	Hersteller	interne Bezeichnung
Y1	$4,1 \times 2,4 \times 1,15$	verzwillingt	A. Rykov	SRL 016
Y2	$5,77 \times 2,97 \times 1,89$	entzwilligt	A. Rykov	SRL 86
Y3	$1,5 \times 1,3 \times 0,7$	verzwillingt	A. Rykov	SRL 88
Y4	$1,95 \times 1 \times 0,25$	-	M. Kläser	MK 268

Tabelle 2.1

Die für diese Arbeit zur Verfügung stehenden $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalle stammen zum einen von T. Wolf (Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Festkörperphysik) und zum anderen von A. Erb (Walther-Meisner-Institut, Garching) - siehe Tabelle 2.2. Der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall von T. Wolf ist in einem Y-stabilisierten ZrO_2 -Tiegel gewachsen und weist ca. 10 % Y auf dem Nd-Platz auf. Messungen von P. Schweiss ergaben jedoch, dass das ideale Verhältnis 1:2:3 vorliegt [Schw^a]. Der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall von A. Erb wurde in einem BaZrO_3 -Tiegel gezogen und weist einen Nd-Überschuss auf dem Ba-Platz auf [Erb]. Vergleichende Untersuchungen von B. Obst ergaben jedoch hinsichtlich der Ba-Fehlbesetzung keinen Unterschied zwischen den beiden $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Proben [Obs].

$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ - Einkristalle :

Name	Größe in mm	Type	Hersteller	interne Bezeichnung
Nd1	$3,05 \times 1,8 \times 0,94$	verzwillingt	T. Wolf	WAX 133
Nd2	$1,81 \times 1,6 \times 1,11$	verzwillingt	A. Erb	AE 502 G

Tabbelle 2.2

Zusätzlich stand noch ein $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall von T. Wolf zur Verfügung, der in einem Ca-stabilisierten ZrO_2 -Tiegel gewachsen ist.

$\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ - Einkristall :

Name	Größe in mm	Type	Hersteller	interne Bezeichnung
Yb1	$1,7 \times 1,7 \times 0,1$	verzwillingt	T. Wolf	TWOX 302

Tabbelle 2.3

2. Ändern des Sauerstoffgehaltes

Es ist bekannt, dass der Sauerstoffgehalt x eines $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Yb}, \dots$) in einem Bereich von $6.0 < x < 7.0$ beliebig geändert werden kann, wenn man den Einkristall in einer definierten Sauerstoffatmosphäre (mit fest vorgegebenem Druck und Temperatur) ausheizt (siehe z.B. [Lin89][Tet92]). Um von dieser Möglichkeit Gebrauch zu machen, ohne die Qualität (Reinheit) der Proben zu beeinträchtigen, wurde speziell für die hier verwendeten Einkristalle (siehe oben) ein öl- bzw. fettfreier 'Beladungs-ofen' (Temperaturen bis maximal $1000\text{ }^\circ\text{C}$) aufgebaut, der von reinem Sauerstoffgas ($99,9999\%$ O_2) durchströmt wird (siehe Abbildung 2.3).

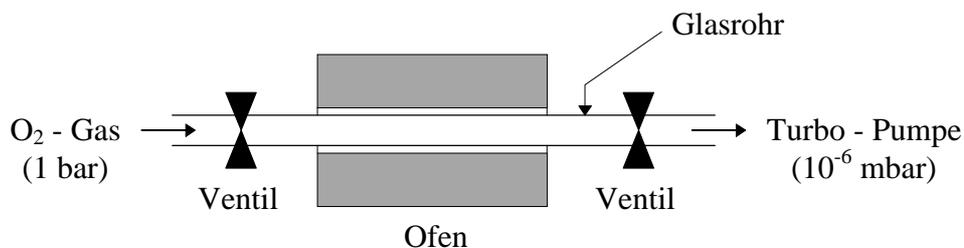


Abb. 2.3 Schematischer Aufbau des Beladungs-ofens

Mit Hilfe von zwei Ventilen kann sowohl der Durchfluss durch den Ofen (typisch 10^{-2} mol/h) als auch der Druck der Sauerstoffatmosphäre im Ofen konstant gehalten werden (Druckbereich: **0,01 - 1000 mbar**). Da ein sich im Beladungs-ofen befindlicher $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall und die ihn umgebende O_2 -Atmosphäre ständig O-Atome austauschen, stellt sich (in Abhängigkeit von O_2 -Druck und Ofentemperatur) in dem $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall nach einer gewissen Zeit eine neue homogene Sauerstoffkonzentration x ein. Prinzipiell können $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalle aufgrund thermodynamischer Überlegungen bei jeder beliebigen Temperatur 'beladen' werden - allerdings wird das Beladen mit abnehmender Temperatur immer zeitaufwendiger, weil die O-Diffusion im Einkristall thermisch aktiviert ist [Klä98]. Bei Raumtemperatur sind die Relaxationszeiten τ für das Umbeladen der $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalle so groß ($\tau =$ einige Jahre), dass sich der Sauerstoffgehalt x bei Raumtemperatur praktisch nicht mehr ändert.

Für das Umbeladen der hier zur Verfügung stehenden $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalle wurde eine konstante Beladungstemperatur von 450°C gewählt. Die daraus resultierende Relaxationszeit für das Umbeladen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristallen mit einer Größe von ca. 1 mm^3 beträgt daher typischerweise ca. 15 Stunden¹ [Klä98]. Welcher Sauerstoffgehalt x sich bei einer konstanten Temperatur von 450°C in einem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall einstellt, hängt nach Lindemer *et al.* [Lin89] und Tetenbaum *et al.* [Tet92] nur noch davon ab, welchen Druck die O_2 -Atmosphäre im Ofen hat (siehe Abbildung 2.4).

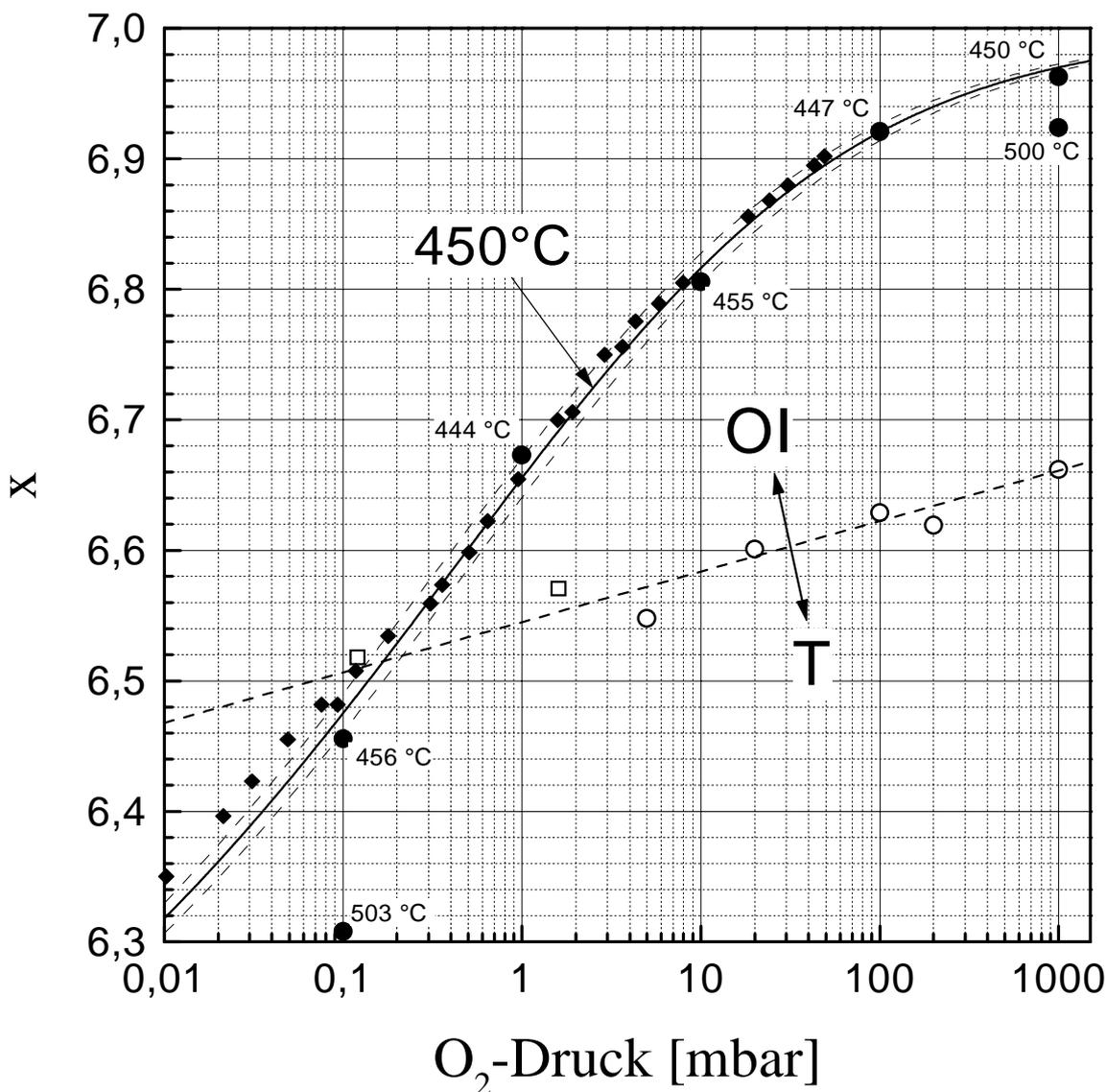


Abb. 2.4 Sauerstoffgehalt x als Funktion des O_2 -Druckes bei 450°C für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nach Lindemer *et al.* [Lin89] (\bullet), Tetenbaum *et al.* [Tet92] (\blacklozenge) und Hong *et al.* [Hon91] (Linie) - die beiden dünn gestrichelten Linien entsprechen 445°C und 455°C (siehe Text). Zusätzlich ist der Tetragonal \leftrightarrow Orthorhombische Phasenübergang nach Specht *et al.* [Spe88] (\circ) und Shaked *et al.* [Sha93] (\square) eingetragen, wobei der O-Gehalt x mit Hilfe der Lindemer-Daten [Lin89] ermittelt wurde. Die dicke gestrichelte Linie dient als Augenführung.

¹ Im Vergleich dazu sind die Relaxationszeiten für polykristallines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei 450°C wesentlich kürzer.

Die durchgezogene Linie in Abbildung 2.4 entspricht der thermodynamischen Gleichung von Hong *et al.* [Hon91]

$$\frac{x \cdot (x - 6)^2}{7 - x} = a \cdot e^{\frac{E_a}{k_B \cdot T}} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}} \quad (2.41)$$

mit $E_a = 0,83 \text{ eV}$ und $a = 3,594 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-0,5}$,

für $T = 450^\circ\text{C}$, wobei jedoch in Abbildung 2.4 anstelle der reinen Wurzelfunktion der Ausdruck ${}^{2,11}\sqrt{p_{\text{O}_2}}$ benutzt wird, um eine bessere Übereinstimmung mit den Messdaten zu bekommen - die beiden dünn gestrichelten Linien entsprechen einer Temperatur von 445°C (oben) bzw. 455°C (unten). Wie man Abbildung 2.4 entnehmen kann, lassen sich mit dem oben beschriebenen Beladungssofen (Druckbereich: 0,01 - 1000 mbar) und einer Beladungstemperatur von 450°C Sauerstoffkonzentrationen in einem Bereich von $6,32 < x < 6,97$ einstellen. Folgende Beladungen wurden bei 450°C an dem verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall 'Y1' durchgeführt¹:

Y1-Beladungen:

Druck	Temperatur	Beladungsdauer in h	Sauerstoffgehalt x	T _c	
~ 1000 mbar	490°C	?	~ 6,92	92,7 K	(A. Rykov)
10 mbar	450°C	306 + 96	6,82	85 K	
1000 mbar	495°C	> 120	~ 6,93	92,4 K	
0,5 mbar	450°C	284	6,601	60,5 K	
1,8 mbar	450°C	345	6,700	63,5 K	
1,0 mbar	450°C	216	6,656	62,5 K	
0,7 mbar	450°C	168	6,628	n.g.	= T _c nicht gemessen
0,5 mbar	450°C	152	6,601	n.g.	
0,5 mbar	450°C	371	6,601	n.g.	
0,4 mbar	450°C	336	6,583	n.g.	
0,3 mbar	450°C	432	6,561	n.g.	
0,2 mbar	450°C	316	6,53	n.g.	
0,14 mbar	450°C	310	6,50	n.g.	
1,8 mbar	450°C	557	6,700	n.g.	

Tabelle 2.4 Beladungen des verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls Y1.

Beim Umbeladen der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalle muss beachtet werden, dass die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalle bei einem O_2 -Druck von weniger als 0,2 mbar ($x < 6,53$) kurzfristig (nämlich für die Zeit des Beladens) von der Orthorhombischen in die Tetragonale Struktur wechseln. Um dies zu verdeutlichen, wurde in Abbildung 2.4 auch der Tetragonal \leftrightarrow Orthorhombische

¹ Die erste Beladung (ersten Zeile) wurde von A.I. Rykov durchgeführt; die T_c-Werte wurden von V. Pasler und R. Lortz gemessen [Pas00^{a,b}].

Phasenübergang (für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) mit Hilfe der Messdaten von Specht *et al.* [Spe88] (○) und Shaked *et al.* [Sha93] (□) eingetragen (der dafür benötigte Sauerstoffgehalt x wurde mit Hilfe der Lindemer-Daten [Lin89] ermittelt) - die dicke gestrichelte Linie dient als Augenführung. Um zu verhindern, dass der entzwillingte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall 'Y2' beim Umbeladen verzwillingt, wurde dieser Einkristall (ausgehend von nahezu optimaler Dotierung) nur bis zu einem Sauerstoffgehalt von $x = 6,77$ entladen (siehe Tabelle 2.5)¹.

Y2-Beladungen:

	Druck	Temperatur	Beladungsdauer in h	Sauerstoffgehalt x	T_c	
*	~ 1000 mbar	~ 490°C	?	~ 6,95	91,4 K	(A. Rykov)
	40 mbar	450°C	312	6,886	92,2 K	
	10 mbar	450°C	306 + 96	6,817	85,0 K	
	5 mbar	450°C	196	6,772	80 K	
*	1000 mbar	495°C	> 120	~ 6,93	92,3 K	
	376 bar	400°C	140	7,0	86,7 K	(T. Wolf)

Tabelle 2.5 Beladungen des entzwillingten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls Y2.

Danach wurde wieder der ursprüngliche Sauerstoffgehalt des entzwillingten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls 'Y2' versucht herzustellen. Ein Vergleich der orthorhombischen Aufspaltung (= Anisotropie der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in a- bzw. b-Richtung) dieser beiden Dotierungen (in Tabelle 2.5 mit Stern (*) gekennzeichnet) zeigt, dass der entzwillingte $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall (im Rahmen der Messgenauigkeit) beim Umbeladen nicht verzwillingt ist (siehe [Pas00^a]). Die abschließende Hochdruckbeladung der 'Y2' Probe wurde von T. Wolf an einem Hochdruckofen durchgeführt. Der Sauerstoffgehalt der ersten Beladung (von A.I. Rykov) wurde von P. Schweiss mit Hilfe von Neutronenstreuung an einem vergleichbaren $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall [Pas98] zu $x = 6,943$ bestimmt [Schw^a].

Alle weiteren Beladungen an den Proben Y3, Y4, Nd1, Nd2 und Yb1 wurden in Tabelle 2.6 zusammengefasst, wobei die meisten dieser Proben jedoch nicht in dem oben beschriebenen Ofen (Abbildung 2.3) umbeladen wurden - in diesem Fall wurde der Name desjenigen, der die Beladung durchgeführt hat, in Klammern angegeben. Die O-Konzentrationen x für den $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall Nd1 wurden mit Hilfe der Messdaten von Lindemer *et al.* ermittelt [Lin95]. Für $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ wurde der Zusammenhang zwischen der Beladungstemperatur, dem Beladungsdruck und der O-Konzentration x leider noch nicht sehr genau bestimmt. Aus diesem Grund wurde hier zunächst angenommen, dass die O-Konzentrationen x für den $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall Yb1 (bei gleichen Beladungsbedingungen) in etwa der O-Konzentration von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (siehe Abb. 2.4) entspricht. Aufgrund der thermischen Ausdehnungsdaten (siehe Kapitel C.IV.2) ist jedoch zu vermuten, dass die O-Konzentration x (bei gleichen Beladungsbedingungen) für $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ größer ist als für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, was in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten von Hasegawa *et al.* ist, die belegen, dass die O-Konzentration x von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ unter gleichen Beladungsbedingungen für verschiedene seltene Erdatome RE mit abnehmendem Ionenradius RE^{3+} zunimmt [Has88].

¹ Die T_c-Werte wurden von V. Pasler gemessen [Pas00^a].

Weitere Beladungen:

Probe	Druck	Temperatur	Beladungsdauer in h	Sauerstoffgehalt x	
Y3	0,1 mbar	490°C	196	6,35	
Y3	0,1 mbar	500°C	359	6,32	
Y4	10^{-9} mbar	650°C	50	6,0	(N. Nücker)
Nd1	130 bar	385°C	20	~ 6,99	(T. Wolf)
Nd1	1000 mbar	372°C	112	6,97	(T. Wolf)
Nd1	0,5 mbar	450°C	510	6,71	
Nd2	?	?	?	7,0	(A. Erb)
Yb1	1000 mbar	379°C	130	(6,994)	(T. Wolf)
Yb1	1000 mbar	561°C	158	(6,862)	(T. Wolf)

 Tabelle 2.6 Beladungen verzwillingter $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalle: Y3, Y4, Nd1, Nd2, Yb1.

IV. Übersicht der Messergebnisse

Im Folgenden werden zunächst die thermischen Ausdehnungsdaten des entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls vorgestellt. Daran anschließend folgt eine Übersicht über die Messergebnisse der verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalle.

1. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

In Abbildung 2.5 sind die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α eines entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls (Probe Y2) entlang der a-, b- und c-Achse für $x = 7,0$ (gestrichelt) und $x = 6,95$ (durchgezogene Linien) im Temperaturbereich von 5 - 500 Kelvin aufgetragen¹, wobei die Messdaten für Temperaturen $T < 200$ K von V. Pasler an einem Tieftemperaturdilatometer [Mei90] gemessen wurden [Pas00^a]. Betrachtet man zunächst den

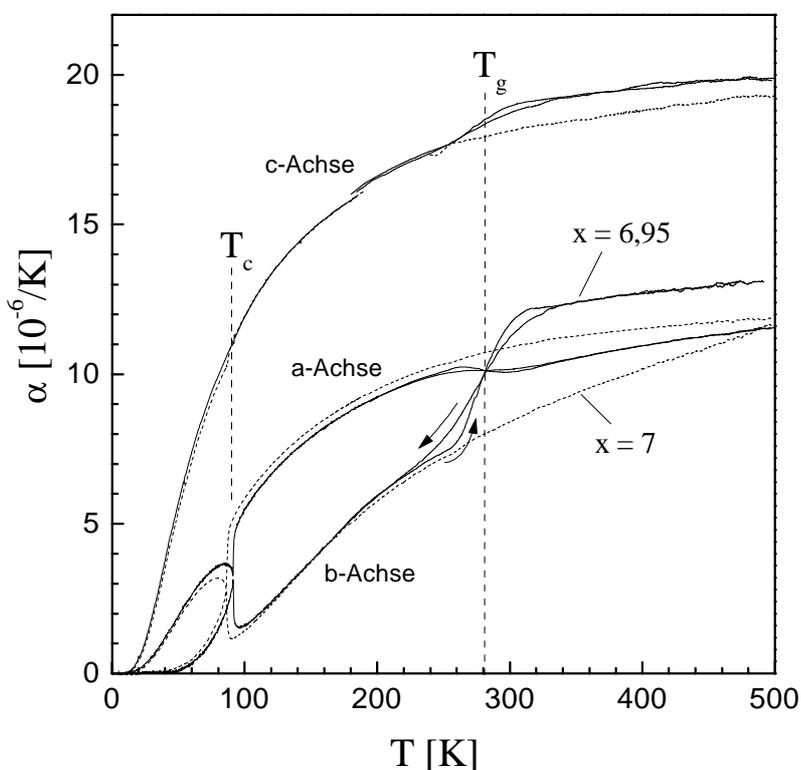


Abb. 2.5 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für die a-, b- und c-Achse für $x=6,95$ (Linie) und $x=7,0$ (gestrichelt). Zusätzlich zum supraleitenden Phasenübergang bei T_c , kann man bei T_g in den Messdaten für $x=6,95$ einen Glasübergang beobachten. Die Pfeile kennzeichnen die Aufheiz- und Abkühlkurven (± 20 mK/s). Die thermischen Ausdehnungsdaten für $T < 160$ K stammen von V. Pasler [Pas00^a].

Bereich tiefer Temperaturen, dann fallen zum einen die anisotrope thermische Ausdehnung und zum anderen der supraleitende Phasenübergang (bei $T_c \sim 90$ K) auf, welcher in der Doktorarbeit von V. Pasler eingehend studiert wurde [Pas00^a]. Zusätzlich zum supraleitenden Phasenübergang (bei T_c) kann man bei T_g (≈ 280 K) in den Messdaten für $x = 6,95$ in allen drei Achsen einen *kinetischen Übergang*² (im Folgenden **Glasübergang** genannt) erkennen [Nag00], der vor allem wegen seiner charakteristischen S-Form und Hysterese³ auffällt. In den Messdaten für $x = 7,0$ kann man einen solchen Glasübergang nicht erkennen. Ein Vergleich zwischen $x = 6,95$ und $x = 7$ zeigt, dass es (wie man es für einen Glasübergang erwartet) für

¹ Die Daten wurden im Bereich hoher (bzw. tiefer) Temperaturen über 5 K (bzw. 0,9 K) gemittelt.

² Für eine einfache Beschreibung von kinetischen Übergängen siehe Anhang A3.

³ Die in Abbildung 2.5 mit Pfeil gekennzeichneten Aufheiz- bzw. Abkühlkurven (jeweils 20 mK/s) liegen im Bereich des Glasübergangs nicht aufeinander.

Temperaturen $T > T_g$ einen **zusätzlichen Beitrag** zu den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α gibt, der negativ für die a-Achse und positiv für die b- und c-Achse ist. Wie sich dieser zusätzliche Beitrag in der a-, b- und c-Achse als Funktion der Dotierung verhält, zeigt die Abbildung 2.6 a), b) und c) für $x = 6,77$, $x = 6,82$, $x = 6,89$, $x = 6,93$, $x = 6,95$ und $x = 7,0$.

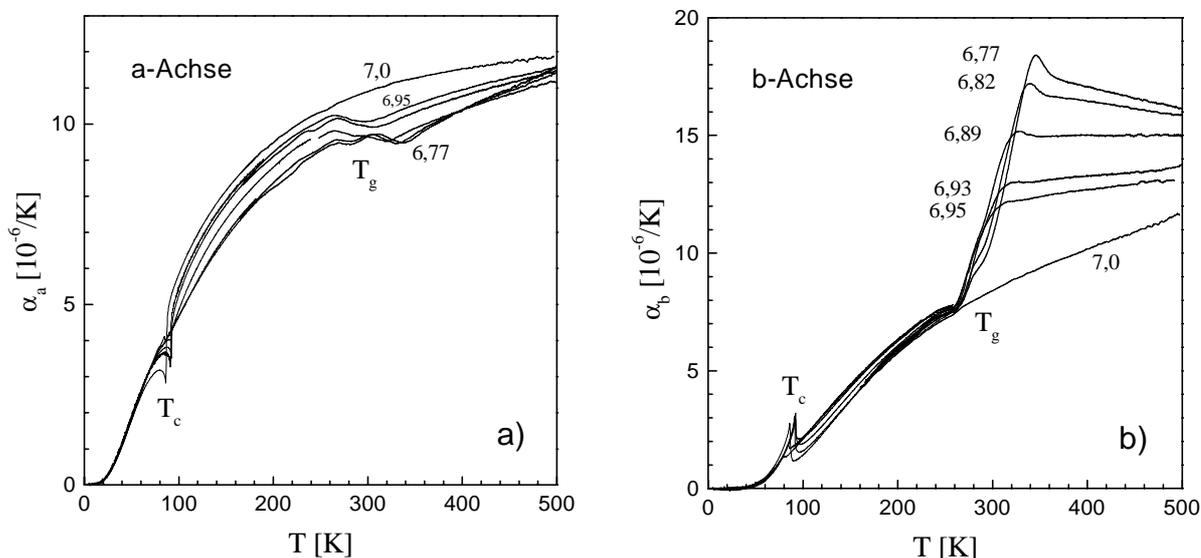


Abb. 2.6 a), b) und c) zeigt den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der a-Achse, b-Achse und c-Achse von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion der Dotierung x - abgebildet sind Aufheizkurven mit einer Rate von 20 mK/s nach Abkühlen mit gleicher Rate. Die thermischen Ausdehnungsdaten für $T < 160$ K stammen von V. Pasler [Pas00^a]

In allen drei Achsen nimmt der zusätzliche Beitrag $\Delta\alpha$ zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten α (oberhalb von T_g) betragsmäßig mit abnehmender Dotierung (kleiner werdendem x) monoton zu. Diese Entwicklung kann besonders gut in den Messdaten für die b-Achse beobachtet werden - siehe Abb. 2.6 b), weil in der b-Achse der zusätzliche Beitrag $\Delta\alpha$ am größten und von der selben Größenordnung wie der Untergrund ($x = 7$) ist. Die Dotierungsabhängigkeit von $\Delta\alpha$ und die Tatsache, dass $\Delta\alpha$ (und damit auch der Glasübergang) bei $x = 7$ verschwindet, legen nahe, dass der zusätzliche Beitrag $\Delta\alpha$ durch **Umordnungsprozesse der O-Ionen** bzw. der O-Fehlstellen in den CuO-Ketten (der Basal-Ebene) von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ hervorgerufen wird. Wie sich später noch erweisen wird (siehe Anhang A4), zeigt der Glasübergang in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ein thermisch aktiviertes Verhalten mit einer **Aktivierungsenergie $E_a = 0,97$ eV** (für $x = 6,95$), was sehr gut mit Ergebnissen früherer Untersuchungen zur O-Kinetik [Vea90][Lav91][Klä98] übereinstimmt und daher belegt, dass der in den thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beobachtbare Glasübergang durch 'einfrierende' Umordnungsprozesse der O-Ionen in den CuO-Ketten hervorgerufen wird.

Wie vor allem in Abbildung 2.6 a) gut zu erkennen ist, beginnt der zunächst S-förmige Glasübergang (bei $x = 6,95$) sich mit abnehmendem O-Gehalt x allmählich zu verformen und nimmt für $x = 6,77$ eine **doppel-S**-förmige Gestalt an (siehe Anhang A4). Außerdem bildet sich, wie in Abbildung 2.6 b) gut zu erkennen ist, mit abnehmendem O-Gehalt x an dem Glasübergang ein ‘Peak’ (Überschwinger) aus, der in den Messdaten für $x = 6,95$ nicht beobachtet werden kann. Da alle Messungen mit der gleichen Aufheiz- und Abkühlrate durchgeführt wurden ($\pm 20 \text{ mK/s}$), ist die Zunahme des Überschwingers mit abnehmender O-Konzentration x ein Hinweis darauf, dass der Glasübergang mit abnehmender O-Konzentration (im Bereich $6,7 < x < 7,0$) ein zunehmend ‘komplexes’ Verhalten¹ zeigt (siehe Anhang A4).

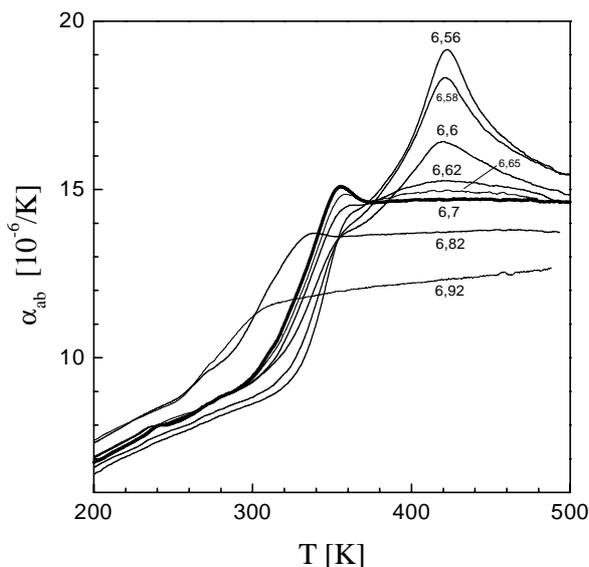


Abb. 2.7 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient entlang der ab-Ebene eines verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls (Y1) als Funktion der Dotierung ($6,56 \leq x \leq 6,92$) - abgebildet sind Aufheizkurven mit einer Rate von 20 mK/s nach Abkühlen mit gleicher Rate. In den Daten für $x = 6,7$ (dicke Linie) ist der Überschwinger (siehe Text) des Glasübergangs am größten. Für $x < 6,7$ kann bei ca. 420 K der $\text{OI} \leftrightarrow \text{OII}$ Phasenübergang beobachtet werden.

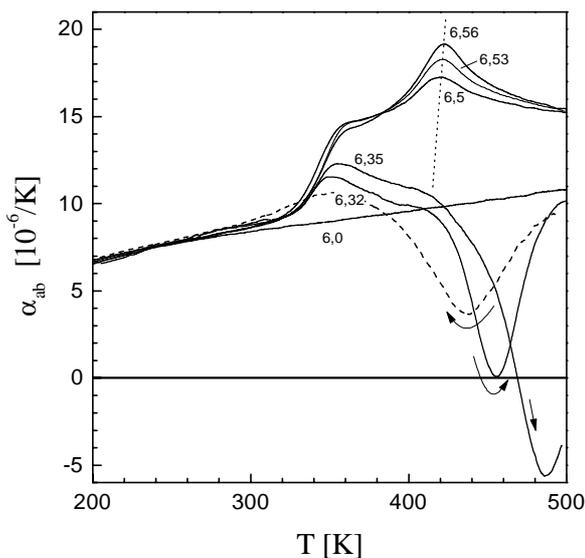


Abb. 2.8 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient entlang der ab-Ebene von verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristallen (Y1, Y3, Y4) mit unterschiedlichem O-Gehalt ($6,0 \leq x \leq 6,56$) - abgebildet sind Aufheizkurven mit einer Rate von 20 mK/s nach Abkühlen mit gleicher Rate. Zusätzlich zu dem Glasübergang (zwischen $320 - 340 \text{ K}$) und dem $\text{OI} \leftrightarrow \text{OII}$ Phasenübergang bei ca. 420 K (gepunktete Linie) kann in den Messdaten für $x = 6,32$ und $x = 6,35$ (beide Probe Y3) der $\text{T} \leftrightarrow \text{O}$ Phasenübergang beobachtet werden, wobei für $x = 6,32$ auch die Abkühlkurve (gestrichelt) dargestellt ist. Die Messdaten für $x = 6,0$ (Probe Y4) zeigen keinen antiferromagnetischen Phasenübergang.

Wie schon erwähnt, wurde der O-Gehalt des entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls ‘Y2’ nur in dem Bereich $6,77 \leq x \leq 7,0$ variiert, um zu verhindern, dass dieser beim Umbeladen verzwilligt. Um jedoch auch O-Konzentrationen $x < 6,77$ studieren zu können, wurde dieser Dotierungsbereich mit Hilfe von *verzwilligten* $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristallen untersucht. Abbildung 2.7 zeigt die Dortierungsabhängigkeit des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α eines verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls (Proben Y1) in der ab-Ebene für

¹ Mit ‘komplexem’ Verhalten ist hier ein ausgeprägtes nicht-lineares und nicht-exponentielles Relaxationsverhalten (siehe z.B. [Moy91]) gemeint.

$6,56 \leq x \leq 6,92$. Wie schon bei dem entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall (siehe Abb. 2.6) kann in den Messdaten des verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls für $x = 6,82$ ein Glasübergang beobachtet werden, der eine leichte Doppel-S-Form und einen kleinen Überschwinger besitzt. Mit abnehmendem O-Gehalt verschiebt sich dieser Glasübergang zu höheren Temperaturen, wobei sich die Größe des Überschingers verändert (bei $x = 6,7$ erreicht der Überschwinger sein Maximum) und die Doppel-S-Form verschwindet. Außerdem wächst mit abnehmender Dotierung (für $x < 6,7$) bei einer Temperatur von ca. 420 K ein 'Peak' heraus, der für $x = 6,56$ am größten ist und der als der **Ortho-I \leftrightarrow Ortho-II** Phasenübergang (OI \leftrightarrow OII) identifiziert werden kann (siehe Kapitel C.VI.1). In Fortsetzung der Dotierungsreihe aus Abbildung 2.7 ist in Abbildung 2.8 der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α von verschiedenen verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristallen (Proben Y1, Y3 und Y4) entlang der ab-Ebene mit unterschiedlichen O-Konzentrationen im Bereich $6,0 \leq x \leq 6,56$ dargestellt. Im Temperaturbereich oberhalb des Glasübergangs ist für $x = 6,56$ (bei ca. 420 K) wieder der OI \leftrightarrow OII Phasenübergang zu sehen, der mit abnehmendem O-Gehalt kleiner wird und ein wenig zu tieferen Temperaturen verschiebt (siehe gepunktete Linie). Zusätzlich zu dem OI \leftrightarrow OII Phasenübergang, der für $x = 6,35$ nur noch schwach ausgeprägt ist, kann in den Messdaten (Aufheizkurven) für $x = 6,32$ bzw. $x = 6,35$ ein großer negativer 'Peak' bei 455 K bzw. 487 K beobachtet werden, der in der Abkühlkurve für $x = 6,32$ (gestrichelte Linie) deutlich breiter und um 18 K zu tieferen Temperaturen verschoben ist. Aufgrund der guten Übereinstimmung dieser Werte mit Röntgenbeugungsdaten von Poulsen *et al.* [Pou96] (Übergangstemperatur $T_c = 454$ K für $x = 6,35$) und Widerstandsmessungen von Gerdanian *et al.* [Ger91] kann der oben genannte negative 'Peak' als der **Tetragonal \leftrightarrow Orthorhombische** Phasenübergang identifiziert werden. Um das hystereseartige Verhalten (die Aufheiz- und Abkühlkurven in Abb. 2.8 liegen für $x = 6,32$ nicht aufeinander) des Tetragonal \leftrightarrow Orthorhombischen (T \leftrightarrow O) Phasenübergangs zu verdeutlichen, ist in

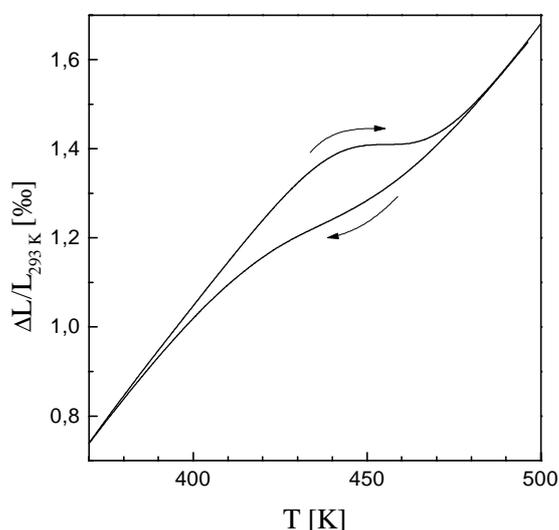


Abbildung 2.9 die relative Längenänderung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,32}$ als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Abb. 2.9 Die relative Längenausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,32}$ entlang der ab-Ebene zeigt bei ca. 450 K die Hysterese des T \leftrightarrow O Phasenübergangs. Die Aufheiz- und Abkühlraten betragen jeweils 20 mK/s.

Die Hysterese in Abbildung 2.9 ist ein Hinweis darauf, dass der T \leftrightarrow O Phasenübergang für $x = 6,32$ ein **Phasenübergang 1. Ordnung** ist. Dies ist jedoch im Widerspruch zu früheren Untersuchungen, die den T \leftrightarrow O Phasenübergang als einen Phasenübergang 2. Ordnung klassifizieren [Jor87][Jor90^a][Sha93]. Neuere Untersuchungen deuten allerdings darauf hin, dass der T \leftrightarrow O Phasenübergang im Bereich kleiner O-Konzentrationen schwach 1. Ordnung ist [Pou96][Rad92]. Es fällt auf, dass die Hysterese in Abbildung 2.9 nicht symmetrisch ist, wobei das Auftreten dieser Asymmetrie sowohl mit kinetischen Effekten (*critical slowing down*) [Kaw76][Geb80] als auch mit Stress [Bru81] (induziert durch die Verzwilligung)

erklärt werden kann. Da jedoch die Kinetik des $T \leftrightarrow O$ Phasenübergangs in dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurde, können hier keine weiteren Aussagen über die Ordnung des Phasenübergangs oder die Ursache der Asymmetrie der Hysterese gemacht werden. Um die Dotierungsabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu vervollständigen, sind in Abbildung 2.8 auch die thermischen Ausdehnungsdaten für $x = 6,0$ aufgetragen. Obwohl man in diesen Daten bei der Néel-Temperatur $T_N \sim 400$ K einen antiferromagnetischen Phasenübergang (Kapitel A.II) erwartet, können im Rahmen der Messgenauigkeit keinerlei Anzeichen dieses Phasenübergangs beobachtet werden, was darauf hinweist, dass dieser Phasenübergang nur äußerst schwach an das Gitter ankoppelt. Aus diesem Grund stellen die Daten für $x = 6,0$ (wie auch schon die Messdaten für $x = 7,0$) einen sehr guten Untergrund für eine Analyse der O-Ordnungsphänomene in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ dar.

Wie sich in Kapitel C.IV noch zeigen wird, sollte der Grad der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ unter Druck größer werden. Ganz analog ist zu erwarten, dass auch der chemische Druck in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, der für die verschiedenen $\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Yb}, \dots$ unterschiedlich ist [Gui93], einen Einfluss auf die O-Ordnung in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ hat. Um dies zu überprüfen, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch thermische Ausdehnungsmessungen an verzwilligten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristallen durchgeführt, die im Folgenden vorgestellt werden.

2. $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Abbildung 2.10 zeigt den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten entlang der ab-Ebene von einem verzwilligten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall (Nd1) mit $x = 6,71$, $x = 6,97$ und $x \sim 6,99$ (durchgezogene Linien) für den Temperaturbereich 180 - 500 K im Vergleich zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten eines verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls (Y1) mit $x = 6,70$ (gestrichelte Linie). Zusätzlich ist noch der thermische Ausdehnungskoeffizient eines zweiten (verzwilligten) $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls (Nd2) mit $x = 7,0$ (gepunktet) dargestellt, der im Rahmen der Auflösung im Temperaturbereich 180 - 500 K keine Anomalie (bzw. Glasübergang) aufweist - im Gegensatz dazu kann in den Daten für $x \sim 6,99$ bei ca. 385 K eine schwach ausgeprägte Knickstelle beobachtet werden, deren Reproduzierbarkeit und Ursache erst noch durch weitere Experimente geklärt werden müssen (für eine übersichtlichere Darstellung wurden in Abb. 2.10 die Daten für $x = 7,0$ bzw. $x \sim 6,99$ um $5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ nach unten verschoben). Die thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $x = 6,97$ zeigen im Bereich oberhalb 440 K eine **Aufspaltung** zwischen der Aufheiz- und Abkühlkurve, wobei diese Aufspaltung für Aufheiz- und Abkühlraten von ± 2 mK/s deutlich größer ist als für ± 20 mK/s, was darauf hindeutet, dass die Ursache für diese Aufspaltung auf einen kinetischen Effekt zurückzuführen ist (die Daten für $x = 6,97$ wurden um $1,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ nach unten verschoben). Eine mögliche Erklärung für das Auftreten dieser Aufspaltung ist, dass die Relaxationszeiten für das Umbeladen des $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls oberhalb 440 K ($\sim 170^\circ\text{C}$) so klein werden, dass der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall genügend viele O-Atome (an die ihn umgebende He-Atmosphäre) abgeben kann, um seine Gitterkonstanten signifikant zu ändern¹. Mit dieser rein zeitlichen Änderung der Gitterkonstanten lässt sich dann die Aufspaltung im thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$ leicht erklären [Nag99]². Je langsamer die Messung (Rate) ist, um so größer sollte die Änderung der

¹ Dabei wurde vorausgesetzt, dass sich die Gitterkonstanten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (in Analogie zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) mit der Dotierung x ändern.

² Dass in den thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ keine Anzeichen einer Aufspaltung festgestellt werden können, liegt daran, dass die Relaxationszeiten für das Umbeladen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristallen bei 500 K ($\sim 230^\circ\text{C}$) noch viel zu groß sind, um sie im Rahmen der Messzeit zu detektieren.

Gitterkonstanten bzw. die Aufspaltung im thermischen Ausdehnungskoeffizienten sein, was durch die experimentellen Daten bestätigt wird. Allerdings sollte bei dieser Interpretation der Messdaten auch eine Aufspaltung im thermischen Ausdehnungskoeffizienten für $x = 6,99$ bzw. $x = 7,0$ auftreten, was hier jedoch nicht beobachtet werden kann.

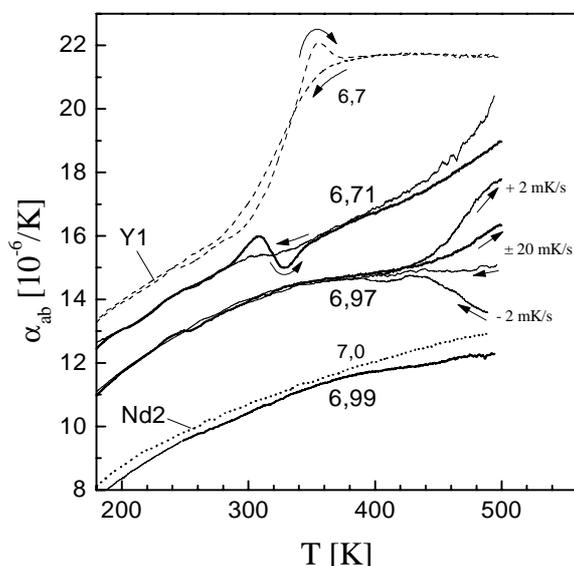


Abb. 2.10 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient entlang der ab-Ebene eines verzwilligten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls (Nd1) mit $x = 6,71$, $x = 6,97$ und $x \sim 6,99$ im Vergleich zu einem verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall (Y1) mit $x = 6,70$ (gestrichelte Linie) und einem verzwilligten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall (Nd2) mit $x = 7,0$ (gepunktet). Abgebildet sind Aufheizkurven mit einer Rate von 20 mK/s nach Abkühlen mit gleicher Rate. Für $x = 6,97$ und $x = 6,71$ sind zusätzlich die Abkühlkurven (dünne Linien) aufgetragen. Für eine übersichtlichere Darstellung wurden die Daten für $x = 6,97$ ($x = 6,71$ und $x = 6,7$) um $3,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ($5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ und $7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$) nach oben verschoben.

In den thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $x = 6,71$ kann neben der oben erwähnten Aufspaltung¹ zusätzlich noch ein Glasübergang bei ca. 320 K beobachtet werden, der im Vergleich zu dem Glasübergang in den thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $x = 6,70$ (gestrichelte Linie) deutlich kleiner und schmaler ist (die Daten für $x = 6,70$ wurden um $2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ nach oben verschoben). Außerdem hat der zusätzliche Beitrag $\Delta\alpha$ oberhalb dieses Glasübergangs (im Gegensatz zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,7}$) ein **negatives Vorzeichen**. Da sich diese gravierenden Unterschiede zwischen dem Glasübergang in den thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,71}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,7}$ nicht allein auf den geringen Unterschied in der Dotierung zurückführen lassen, kommt hier klar zum Ausdruck, dass die O-Ordnung in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,71}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,7}$ unterschiedlich sein muss. Diese Annahme wird dadurch noch bestärkt, dass im Gegensatz zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ in den thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $x = 6,97$ kein Glasübergang beobachtet werden kann.² Beide Beobachtungen zusammen lassen (im Vergleich zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) sowohl auf eine andersartige Druck- als auch Temperaturabhängigkeit der O-Ordnung in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ schließen (siehe Kapitel C.IV).

3. $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Abbildung 2.11 zeigt den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten entlang der ab-Ebene eines verzwilligten $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls (Yb1) für $x = 6,99$ (gepunktet) und $x \sim 6,86$ (Linie)³ im Vergleich zu thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Y1) für

¹ Im Gegensatz zu $x = 6,97$ liegt die Aufheizkurve für $x = 6,71$ (für $T > 400$ K) unterhalb der Abkühlkurve.

² Neueste thermische Ausdehnungsmessungen von H. Leibrock und R. Lortz haben gezeigt, dass die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der a- und b-Achse eines entzwilligten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalls mit $x \sim 6,93$ bei ca. 250 K einen Glasübergang aufweisen [Lei^a].

³ Die O-Konzentration x des $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalls ist vermutlich etwas größer als hier angegeben (siehe Kapitel B.III.2)

$x \sim 6,92$ (gestrichelte Linie; für eine übersichtlichere Darstellung wurden die Daten für $x \sim 6,92$ um $1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ nach oben verschoben).

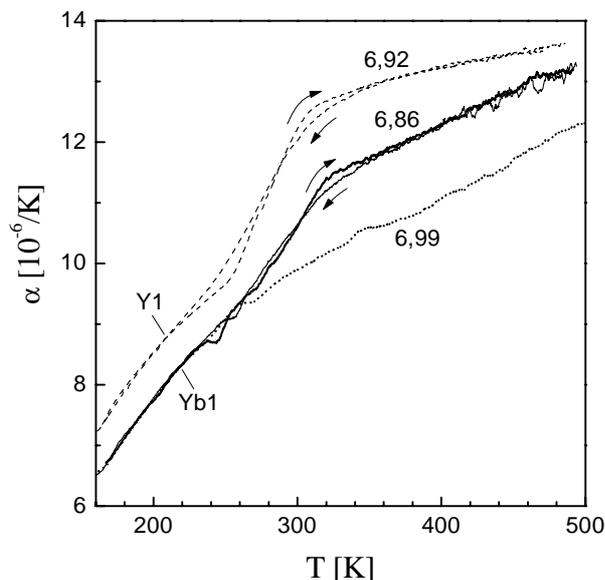


Abb. 2.11 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient entlang der ab-Ebene eines verzwilligten $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls (Yb1) mit $x = 6,99$ (gepunktet) und $x \sim 6,86$ (Linie)¹ im Vergleich zu einem verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall (Y1) mit $x \sim 6,92$ (gestrichelte Linie). Abgebildet sind Aufheiz- und Abkühlkurven (siehe Pfeile) mit einer Rate von $\pm 20 \text{ mK/s}$ - für $x = 6,99$ ist nur die Abkühlkurve aufgetragen. Für eine übersichtlichere Darstellung wurden die Daten für $x \sim 6,92$ um $1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ nach oben verschoben.

Während der thermische Ausdehnungskoeffizient des fast vollbeladenen $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls mit $x = 6,99$ keine Anomalie zeigt, kann in den thermischen Ausdehnungsdaten für $x \sim 6,86$ bei ca. 280 K ein Glasübergang beobachtet werden, der ungefähr die gleiche Breite und Höhe wie der Glasübergang in den thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ hat. Es fällt jedoch auf, dass der zusätzliche Beitrag $\Delta\alpha$ zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ oberhalb des Glasübergangs ($T > 340 \text{ K}$) nahezu temperaturunabhängig ist, während der gleiche Beitrag in den Daten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ mit zunehmender Temperatur kleiner wird. Diese unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten von $\Delta\alpha$ deuten darauf hin, dass der Grad der O-Ordnung in $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ unterschiedlich ist (siehe Kapitel C.IV).

In diesem Kapitel wurden thermische Ausdehnungsmessungen an einem entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristall sowie an verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristallen mit unterschiedlichen O-Konzentrationen x vorgestellt. Dabei hat sich gezeigt, dass in den thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $6,0 < x < 7,0$ oberhalb Raumtemperatur ein zusätzlicher Beitrag zu den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beobachtet werden kann, der sich auf die O-Ordnung in der Basal-Ebene von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zurückführen lässt. Unterhalb Raumtemperatur ist dieser Beitrag verschwunden, da die O-Umordnungsprozesse (bzw. die O-Ordnung) aufgrund kinetischer Effekte in der Nähe von Raumtemperatur einfrieren (Glasübergang - siehe Anhang). In Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (siehe Abb. 1.3) können in den thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $6,35 < x < 6,7$ bzw. $6,3 < x \leq 6,35$ der OI \leftrightarrow OII Phasenübergang bzw. der T \leftrightarrow O Phasenübergang der O-Ordnung beobachtet werden.

C. Thermodynamik der O-Ordnung

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, hat die O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ einen großen Einfluss auf die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. In diesem Kapitel wird die Thermodynamik der O-Ordnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ unter Zuhilfenahme der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten thermischen Ausdehnungsdaten detailliert untersucht. Dazu wird zu Beginn dieses Kapitels zunächst ein eindimensionales (1D) Modell vorgestellt, um die Temperatur- und Dotierungsabhängigkeit der O-Ordnung in den CuO-Ketten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für O-Konzentrationen $6,77 \leq x \leq 7,0$ zu beschreiben. Dieses 1D Modell der O-Ordnung berücksichtigt (im Gegensatz zum ASYNNNI-Modell - siehe Kapitel A.VI) nur die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung zwischen O-Ionen innerhalb der CuO-Ketten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, wobei jedoch diese Wechselwirkung als uniaxial dehnungsabhängig angenommen wird. Um mit Hilfe dieses Modells die thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und insbesondere den Beitrag der O-Ordnung zur thermischen Ausdehnung quantitativ beschreiben zu können, wird zusätzlich der Einfluss der Phononen auf die thermische Ausdehnung und damit auch auf die O-Ordnung quantitativ berücksichtigt. Ein entsprechender Einfluss der Elektronen bzw. der Einfluss des Ladungstransfers (CuO₂-Ebenen \leftrightarrow CuO-Ketten) auf die O-Ordnung wird dagegen nicht berücksichtigt. Trotz dieser relativ einfachen Annahmen können im Rahmen dieses Modells die thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und insbesondere der Beitrag der O-Ordnung zu den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten für O-Konzentrationen $6,77 \leq x \leq 7,0$ sehr gut beschrieben werden, was darauf hindeutet, dass dieses Modell die wesentliche Physik der O-Ordnung enthält.

Im Rahmen dieses Modells werden sowohl die Wechselwirkungsenergie V_2 zwischen den O-Ionen als auch die ungewöhnlich große Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung quantitativ bestimmt. Außerdem können unter Berücksichtigung der großen Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung sowohl die ungewöhnliche Dotierungsabhängigkeit der Gitterkonstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als auch der unterschiedliche Grad der O-Ordnung in den verschiedenen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Verbindungen erklärt werden. Darüber hinaus kann im Rahmen des Modells der Beitrag der O-Ordnung zur Wärmekapazität C_p und zu den elastischen Konstanten C_{ij} vorhergesagt werden.

Wie oben schon erwähnt wurde, können mit dem 1D O-Modell nur die thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $6,77 \leq x \leq 7,0$ beschrieben werden. Für O-Konzentrationen $6,5 \leq x < 6,7$ dagegen bekommt die O-Ordnung mit abnehmender Dotierung einen immer stärkeren 2D Charakter (1D \leftrightarrow 2D 'crossover'), was anhand des Ortho-I \leftrightarrow Ortho-II Phasenübergangs diskutiert und durch Monte Carlo (MC) Simulationen eines 2D O-Modells bestätigt wird. Am Ende dieses Kapitels wird der Einfluss der O-Ordnung auf die Zahl der Ladungsträger und auf die kritische Temperatur T_c der Supraleitung diskutiert.

1. Ein 1D Modell für die CuO-Ketten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Um aus den thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ die Thermodynamik der O-Ordnung ermitteln zu können, wird hier ein eindimensionales, temperatur- und dotierungsabhängiges Modell für die CuO-Ketten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ vorgestellt, mit dem sich die

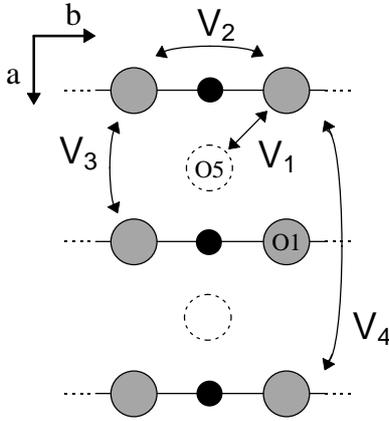


Abb. 3.1 ASYNNNI-Modell für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (mit $|V_1| > |V_2| > |V_3| > |V_4|$) nach Ceder *et al.* (O = grau, Cu = schwarz), siehe Kapitel A.VI.

thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ im Dotierungsbereich $6,77 \leq x \leq 7,0$ beschreiben lassen und mit dem die Thermodynamik der O-Ordnung in der sogenannten Ortho-I Phase von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ erklärt und verstanden werden kann. Dieses 1D Modell der CuO-Ketten kann dabei als eine Vereinfachung des sogenannten ASYNNNI-Modells (siehe Kapitel A.VI) verstanden werden, weil lediglich die Wechselwirkungsenergie V_2 des ASYNNNI-Modells (siehe Abbildung 3.1) in dem 1D Modell berücksichtigt wird. Das Wechselwirkungspotential V_1 , das im wesentlichen für den $T \leftrightarrow O$ Phasenübergang verantwortlich gemacht wird, wird in dem hier betrachteten 1D Modell vernachlässigt - dies stellt jedoch kein Problem dar, solange man sich im Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ auf das orthorhombische Phasengebiet beschränkt, in dem die O5-Platz Besetzung vernachlässigt werden kann. Auch der Einfluss

der Wechselwirkungspotentiale V_3 bzw. V_4 , die im wesentlichen für die Ausbildung der Ortho-II bzw. Ortho-III Phase verantwortlich sind, kann, wie sich später noch zeigen wird, vernachlässigt werden, solange man sich auf O-Konzentrationen $x > 6,7$ beschränkt. Zur Verdeutlichung des 1D O-Modells ist in Abbildung 3.2 eine CuO-Kette von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für eine O-Konzentration von $x \sim 6,75$ abgebildet, wobei die O-Ionen grau und die Cu-Ionen schwarz dargestellt sind - entsprechend der O-Konzentration $x \sim 6,75$ sind jedoch in Abbildung 3.2 nicht alle O1-Plätze innerhalb der CuO-Kette von O-Ionen besetzt (die nicht besetzten O1-Plätze sind gestrichelt dargestellt).

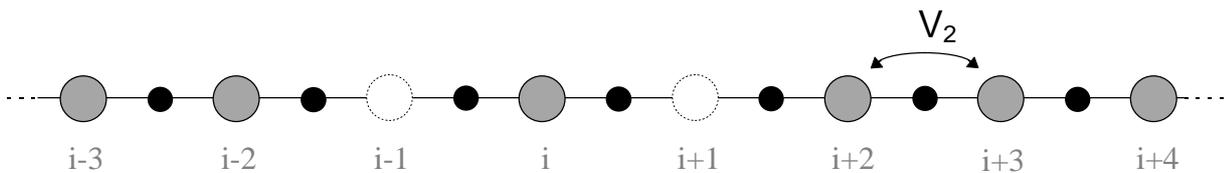


Abb. 3.2 Modell für eine CuO-Kette in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (O = grau, Cu = schwarz, O-Fehlstellen = gestrichelt). Die verschiedenen Gitterplätze (O1-Plätze) der CuO-Kette sind mit einem Index i durchnummeriert.

Die Gesamtenergie E dieses 1D Modells ist durch die Summe über die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung V_2 (für anziehende WW ist V_2 negativ) und durch die Anzahl der O-Ionen multipliziert mit dem chemischen Potential μ gegeben (μ ändert sich mit der Dotierung)

$$E = V_2 \cdot \sum_i \pi_i \cdot \pi_{i+1} + \mu \cdot \sum_i \pi_i \quad (3.1)$$

$$\text{mit } \pi_i = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases} \text{ wenn } i\text{-ter Gitterplatz } \begin{cases} \text{besetzt} \\ \text{nicht besetzt} \end{cases} .$$

Der große Vorteil dieses 1D O-Modells besteht darin, dass es im Gegensatz zum ASYNNNI-Modell für periodische Randbedingungen analytisch exakt gelöst werden kann, wobei man die freie Energie $\Phi_N(T, \mu)$ des 1D O-Modells als Funktion der Temperatur T , des chemischen Potentials μ und der Zahl der Gitterplätze N erhält (siehe Anhang A2). Um nun zu berücksichtigen, dass für die CuO-Ketten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nicht das chemische Potential μ sondern die O-Konzentration $c = x - 6$ gegeben ist, muss die freie Energie $\Phi(T, \mu)$ mit Hilfe einer Legendre-Transformation in das Helmholtz-Potential $F(T, c)$ transformiert werden. Eine solche Legendre-Transformation kann z.B. im Grenzfall für eine unendlich ausgedehnte CuO-Kette ($N \rightarrow \infty$) analytisch exakt durchgeführt werden (für eine ausführliche Beschreibung siehe Anhang A2), wobei man mit Hilfe der abkürzenden Schreibweise

$$\theta(T, c) := \sqrt{e^y \cdot (1 - \varepsilon^2) + \varepsilon^2} \quad \text{mit} \quad \varepsilon := 2 \cdot c - 1 \quad \text{und} \quad y := \frac{-V_2}{k_B \cdot T} \quad (3.2)$$

für das Helmholtz-Potential $F(T, c)$ des 1D O-Modells den analytischen Ausdruck

$$F(T, c) = -N_A \cdot k_B \cdot T \cdot \ln \left[\frac{(\theta + 1) \cdot (\theta - \varepsilon)^\varepsilon}{(1 - \varepsilon^2)^c} \right], \quad (3.3)$$

erhält (N_A = Avogadro Zahl und k_B = Boltzmann-Konstante). Obwohl der Energieansatz (3.1) für das 1D O-Modell rein Formal eine große Ähnlichkeit mit dem ‘klassischen’ 1D Ising-Modell für Spins hat (siehe z.B. [Gre93]), gibt es einen subtilen Unterschied zwischen den beiden 1D Modellen. Im Gegensatz zum 1D Ising-Modell nimmt die Größe π_i beim 1D O-Modell nicht die Werte -1 und $+1$ sondern die Werte 0 und $+1$ an, weshalb sich die Lösungen für diese beiden Modell von einander unterscheiden.

Mit Hilfe des Helmholtz-Potentials $F(T, c)$ lassen sich die Entropie S ,¹ die innere Energie U und die Wärmekapazität C_V für das 1D O-Modell berechnen, wobei hier angenommen wurde, dass die Wechselwirkung V_2 zwischen den O-Ionen nicht von der Temperatur T abhängt:

$$\text{Entropie:} \quad S(T, c) = N_A \cdot k_B \cdot \left\{ \ln \left[\frac{(\theta + 1) \cdot (\theta - \varepsilon)^\varepsilon}{(1 - \varepsilon^2)^c} \right] - y \cdot c \cdot \frac{\theta + \varepsilon}{\theta + 1} \right\}, \quad (3.4)$$

$$\text{innere Energie:} \quad U(T, c) = N_A \cdot V_2 \cdot c \cdot \frac{\theta + \varepsilon}{\theta + 1}, \quad (3.5)$$

$$\text{Wärmekapazität:} \quad C_V(T, c) = N_A \cdot k_B \cdot y^2 \cdot c \cdot (1 - c) \cdot \frac{(\theta + \varepsilon)}{(\theta + 1)} \cdot \frac{(\theta - \varepsilon)}{(\theta + 1)} \cdot \frac{1}{\theta}. \quad (3.6)$$

In den Gleichungen (3.4) - (3.6) wurde wieder die abkürzende Schreibweise (3.2) verwendet. Außerdem muss man beachten, dass die Größe y für eine anziehende Wechselwirkung $V_2 < 0$ positiv ist.

¹ Konfigurationsentropie der O-Ionen

Von besonderem Interesse für die Auswertung der thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist die (im Rahmen des 1D O-Modells gerechnete) molare Wärmekapazität $^{\text{Oxy}}C_V$, die in Abbildung 3.3 für verschiedene O-Konzentrationen $x = 6 + c$ als Funktion der Temperatur T in Einheiten von V_2/k_B aufgetragen ist. Alle Kurven zeigen ein Schottky-ähnliches Verhalten mit einem 'Peak' bei $k_B \cdot T / |V_2| \sim 0,2$,¹ der für $x = 6,5$ am größten ist und der mit sowohl zu- als auch abnehmender Dotierung kleiner wird. Für $x = 6$ und $x = 7$ verschwindet $^{\text{Oxy}}C_V$, weil auch die Konfigurationentropie des 1D O-Modells für ganz 'volle' ($x = 7$) und ganz 'leere' Ketten ($x = 6$) verschwindet. Außerdem kann man beobachten, dass sich sowohl die Form der Kurven und als auch die Lage des Peaks als Funktion der Dotierung ändern. Im Folgenden soll nun überprüft werden, in wie weit sich die gemessenen thermischen Ausdehnungsdaten (siehe Kapitel B.IV) durch das hier beschriebenen 1D O-Modells beschreiben lassen.

Da die Wärmekapazität C_V und der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α thermodynamisch verwandte Größen sind (Grüneisen-Beziehung), kann der Beitrag des 1D O-Modells zur Wärmekapazität mit dem Beitrag $\Delta\alpha$ der O-Ordnung zum linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verglichen werden². Zu diesem Zweck wurde in Abbildung 3.4 die Wärmekapazität $^{\text{Oxy}}C_V$ (gestrichelte Linien) auf den Beitrag $\Delta\alpha_b$ der O-Ordnung zum linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für

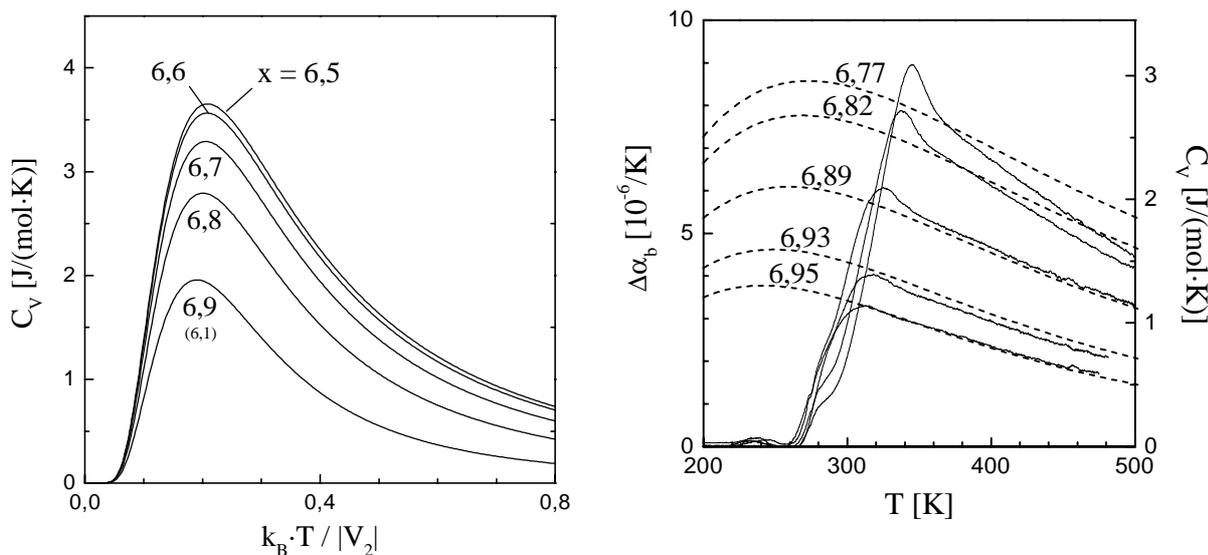


Abb. 3.3 Wärmekapazität $^{\text{Oxy}}C_V$ für das 1D O-Modells als Funktion der Temperatur T in Einheiten von V_2/k_B für verschiedenen O-Konzentrationen x . Kurven für $x = 6 + c$ (z.B. $x = 6,1$) sind mit Kurven für $x = 7 - c$ identisch.

Abb. 3.4 Beitrag $\Delta\alpha_b$ der O-Ordnung zum linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten eines entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalls (Y2) entlang der b-Achse (linke Skala) im Vergleich zur Wärmekapazität $^{\text{Oxy}}C_V$ (gestrichelte Linien) des 1D O-Modells - die Wärmekapazität $^{\text{Oxy}}C_V$ wurde in x -Richtung mit $V_2 = 1350$ K skaliert (siehe Text).

¹ Der Schottky-Peak für ein 'einfaches' Zwei-Niveau System mit einer Anregungslücke V_2 würde bei einer um einem Faktor 2 höheren Temperatur liegen als der Peak des O-Modells für $x = 6,5$.

² Der Beitrag $\Delta\alpha$ ist ein Maß für die Druckabhängigkeit der Konfigurations-Entropie (Anordnung) der O-Ionen (bzw. O-Fehlstellen) in den CuO-Ketten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

$x = 6,95$ entlang der b-Achse¹ skaliert, wobei für die Berechnung der Wärmekapazität $^{Oxy}C_V$ jeweils eine zu den Messungen passende O-Konzentration gewählt wurde - der Beitrag $\Delta\alpha_b$ wurde aus den Messdaten α_b (siehe Abb. 2.6) durch Subtraktion eines geeigneten Untergrunds konstruiert, den man erhält, wenn man die Messdaten für $x = 7,0$ um ca. $2 \cdot 10^{-7}/K$ nach oben verschiebt.

Wie in Abb. 3.4 zu sehen ist, spiegelt die Wärmekapazität $^{Oxy}C_V$ des 1D O-Modells für $x \geq 6,89$ sehr schön sowohl die Temperatur- als auch die Dotierungsabhängigkeit von $\Delta\alpha_b$ oberhalb des Glasübergangs wider und auch für $x = 6,82$ und $x = 6,77$ stimmen $^{Oxy}C_V$ und $\Delta\alpha_b$ zumindest knapp oberhalb des Glasübergangs sehr gut überein. Aus der in Abbildung 3.4 erfolgten Skalierung der Wärmekapazität $^{Oxy}C_V$ in x-Richtung erhält man für die Wechselwirkungsenergie zwischen den O-Ionen innerhalb einer CuO-Kette von $YBa_2Cu_3O_x$ den Wert $V_2/k_B = -1350 \text{ K}$, was sehr gut mit theoretischen Arbeiten von Korzhavii *et al.* [Kor99] ($V_2/k_B = -1381 \text{ K}$, für $x = 6,5$), Sterne *et al.* [Ste89] ($V_2/k_B = -1515 \text{ K}$)² und Fiig *et al.* [Fii96] ($V_2/k_B = -1616 \text{ K}$) übereinstimmt. Diese gute Übereinstimmung der hier ermittelten Wechselwirkungsenergie V_2 mit den Literaturdaten als auch die gute Übereinstimmung der Temperatur- und der Dotierungsabhängigkeit von $^{Oxy}C_V$ und $\Delta\alpha_b$ in Abb. 3.4 belegen, dass das 1D O-Modell trotz seiner Einfachheit für $6,77 \leq x \leq 7,0$ die wesentliche Physik der O-Ordnung in den CuO-Ketten von $YBa_2Cu_3O_x$ beschreibt.

a) Abschätzung der Grüneisen-Parameter und Einfluss der Phononen

Wie in Kapitel B.I.3 bereits diskutiert wurde, ist eine quantitative Bestimmung von Grüneisen-Parametern einzelner Teilsysteme eines Festkörpers³ für hohe Temperaturen nicht trivial. Um dennoch ein Gefühl für die Größenordnung der Druck- bzw. Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung in $YBa_2Cu_3O_x$ zu bekommen, kann die uniaxiale b-Achsen Druckabhängigkeit der O-Ordnung (bzw. der Wechselwirkungsenergie V_2) über das Verhältnis von $^{Oxy}C_V$ zu $\Delta\alpha_b$ (siehe Abb. 3.4, Skalierung in y-Richtung) grob abgeschätzt werden

$$\frac{1}{V_2} \cdot \frac{dV_2}{dp_v} \cong \frac{V}{^{Oxy}C_V} \cdot \Delta\alpha_v \quad v = x, y, z \quad (3.7)$$

(folgt aus Gleichung (2.37)). Dabei ergibt sich für die Druckabhängigkeit von V_2 in b-Richtung ein Wert von $30 \cdot 10^{-2}/GPa$, der verglichen mit der Kompressibilität $\kappa = 1 \cdot 10^{-2}/GPa$ [Gru99] von $YBa_2Cu_3O_x$ ungewöhnlich groß ist. Die Ursache für diese große Druckabhängigkeit von V_2 kann letztlich auf eine ungewöhnlich große Dehnungsabhängigkeit von V_2 zurückgeführt werden, wobei die Dehnungsabhängigkeit üblicherweise mit einem Grüneisen-Parameter γ beschrieben wird (siehe Kapitel B.I.3). Zum Beispiel kann aus der hydrostatischen Druckabhängigkeit von V_2

¹ Die b-Achse wurde hier deshalb ausgewählt, weil der Beitrag $\Delta\alpha_b$ der O-Ordnung zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $YBa_2Cu_3O_x$ entlang der b-Achse am größten ist.

² Um die Wechselwirkungsenergien V_i ($i = 1,2,3$) von Sterne *et al.* und Ceder *et al.* mit der in dieser Arbeit ermittelte Wechselwirkungsenergie V_2 vergleichen zu können, müssen die V_i von Sterne *et al.* jeweils mit einem Faktor 4 multipliziert werden (siehe auch Kapitel A.VI)

³ Mit Teilsystemen eines Festkörpers sind z.B. Phononen, Elektronen, Spins usw. gemeint.

$$\gamma \cdot \kappa = \frac{1}{V_2} \cdot \frac{dV_2}{dp} \cong \frac{V}{\alpha_{xy} C_V} \cdot \Delta\beta \quad \text{mit} \quad \Delta\beta = \sum_i \Delta\alpha_i \quad (3.8)$$

(siehe Gleichung (2.36)) der Grüneisen-Parameter γ der Wechselwirkungsenergie V_2 zu $\gamma \approx 34$ abgeschätzt werden (im Vergleich dazu liegen γ -Werte für Phononen üblicherweise im Bereich 1-3). Diese große Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung und der Umstand, dass die O-Ordnung überwiegend in einem relativ hohen Temperaturbereich (300-500 K) ein Beitrag zur thermischen Ausdehnung liefert (siehe Abbildung 3.4), hat zur Folge, dass die Phononen, die in diesem Temperaturbereich einen großen Beitrag zur thermischen Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ liefern, die O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ stark beeinflussen. Aus diesem Grund kann die Thermodynamik und insbesondere die Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nicht unabhängig von der Thermodynamik der Phononen beschrieben werden.

Um ganz allgemein die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Teilsystemen eines Festkörpers (über das gemeinsame Volumen V) berücksichtigen zu können, muss der Gesamtdruck p des Festkörpers in Beiträge der verschiedenen Teilsysteme zerlegt werden

$$p(T, V) = \underbrace{\tilde{p}(V)}_{\text{stat. Gitter}} + \underbrace{\sum_i p_i(T, V)}_{\text{Teilsysteme}} = p_{\text{ext}} \quad (3.9)$$

(siehe Gleichung (2.21)), wobei p_{ext} der von außen an den Festkörper angelegte Druck ist. Für den Fall, dass die Thermodynamik der verschiedenen Teilsysteme inkl. des statischen Gitterbeitrages in Gleichung (3.9) bekannt ist, muss Gleichung (3.9) nur noch nach dem Volumen $V(T, p_{\text{ext}})$ aufgelöst werden, um damit den Volumenausdehnungskoeffizienten β des Gesamtsystems berechnen zu können

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p_{\text{ext}}} \quad (3.10)$$

Durch Anpassen des Volumenausdehnungskoeffizienten β an die Messdaten kann dann die Thermodynamik und insbesondere die Dehnungsabhängigkeit der einzelnen Teilsysteme quantitativ bestimmt werden.

Im Folgenden sollen diese Überlegungen auf den Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ angewendet werden, um ein konsistentes thermodynamisches Modell von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu erhalten, mit dem die ungewöhnlich große Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nicht nur *qualitativ* sondern auch *quantitativ* bestimmen werden kann. Dabei wird sich zeigen, dass im Rahmen dieses Modells und aufgrund der starken Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung das ungewöhnliche Verhalten der b-Achsen Gitterkonstante von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und darüber hinaus auch der unterschiedlichen Grad der O-Ordnung in den verschiedenen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Verbindungen ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Yb} \dots$) erklärt werden kann.

2. Konsistentes thermodynamisches Modell von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Um die obigen Überlegungen auf den Supraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ anwenden zu können, muss zunächst geklärt werden, welche Teilsysteme (Phononen, Elektronen, usw.) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zusätzlich zu dem Teilsystem ‘O-Ordnung’ in Gleichung (3.9) berücksichtigt werden sollen bzw. berücksichtigt werden müssen. Dabei ist zu bedenken, dass mit jedem zusätzlichen Teilsystem die Berechnung der thermischen Ausdehnung komplizierter und unübersichtlicher wird, weshalb eine Analyse mit möglichst wenig zusätzlichen Teilsystemen zu bevorzugen ist.

In der vorliegende Arbeit wird vor allem dieser zweite Aspekt vorrangig behandelt (auch um die Anzahl der Fit-Parameter klein zu halten), weshalb für die Beschreibung der

Thermodynamik von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (zusätzlich zur O-Ordnung) ‘nur’ die Phononen und der Beitrag des statischen Gitters berücksichtigt werden - ein möglicherweise vorhandener elektronischer Beitrag zur thermischen Ausdehnung (der vermutlich nicht sehr groß ist) wurde hier vernachlässigt. Dabei wird allerdings berücksichtigt, dass die drei Teilsysteme (O-Ordnung, Phononen und statischer Gitterbeitrag), entsprechend der orthorhombischen Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, **anisotrop** behandelt werden müssen, weshalb die freie Energie (der einzelnen Teilsysteme) nicht als Funktion des Volumens V (siehe Gleichung (2.19)), sondern als Funktion der uniaxialen Dehnungen η_x , η_y und η_z geschrieben wird (siehe Anhang A1.b). Aufgrund dieser anisotropen Schreibweise wird dann aus dem *hydrostatischen* Druck (der Teilsysteme) in Gleichung (3.9) ein *uniaxialer* Druck (siehe Anhang A1.b), der von der Temperatur T und den uniaxialen Dehnungen η_x , η_y und η_z abhängt

$$\bar{p}(T, \bar{\eta}) = \underbrace{\begin{pmatrix} \tilde{p}_x \\ \tilde{p}_y \\ \tilde{p}_z \end{pmatrix}}_{\text{stat. Gitter}} + \underbrace{\sum_m \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix}_m}_{\text{Phononen}} + \underbrace{\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix}}_{\text{O-Ordnung}} = \bar{p}_{ext} \quad (3.11)$$

(die Summe Σ erstreckt sich über alle Phononen-Moden). Ist die (anisotrope) Thermodynamik der verschiedenen Teilsysteme (O-Ordnung, Phononen und statischer Gitterbeitrag) in Gleichung (3.11) bekannt, braucht Gleichung (3.11) nur noch nach der uniaxialen Dehnung $\bar{\eta}(T, \bar{p}_{ext})$ aufgelöst werden (siehe Anhang A1), um die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_x , α_y und α_z des Gesamtsystems berechnen zu können

$$\alpha_v = \left. \frac{\partial \eta_v}{\partial T} \right|_{p_{ext}} \quad (\text{für } v = x, y, z). \quad (3.12)$$

Bevor jedoch diese Berechnungen durchgeführt werden können, müssen zunächst für die uniaxialen Druckvektoren der verschiedenen Teilsysteme in Gleichung (3.11) analytische Ausdrücke gefunden werden. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit benutzten Formeln für die Phononen, die O-Ordnung und den statischen Gitterbeitrag angegeben:

Phononen

Die freie Energie der einzelnen Phononen-Moden lässt sich in der Form

$$F_m(T, \eta_x, \eta_y, \eta_z) = \hbar \cdot \omega_m \cdot \left[\frac{1}{2} - \frac{\ln(\langle n \rangle_m + 1)}{z_m} \right] \quad (3.13)$$

$$\text{mit } \langle n \rangle_m = \frac{1}{e^{z_m} - 1}, \quad z_m = \frac{\hbar \cdot \omega_m}{k_B \cdot T} \quad \text{und} \quad \omega_m = \omega_m(\eta_x, \eta_y, \eta_z)$$

schreiben, wobei $\langle n \rangle_m$ die Besetzungswahrscheinlichkeit der Mode ist und die Phononenfrequenz ω_m von den uniaxialen Dehnungen η_x , η_y und η_z abhängt. Aus der freien Energie $F(T, \eta_x, \eta_y, \eta_z)$ kann dann mit Hilfe der Beziehung

$$p_v = -\frac{1}{V} \cdot \left. \frac{\partial F}{\partial \eta_v} \right|_{T, \eta'} \quad \text{mit } v = x, y, z \quad (3.14)$$

(η' bedeutet, dass alle anderen Dehnungen konstant gehalten werden) der uniaxiale Druck für die verschiedenen Achsen abgeleitet werden [Bar98] und man erhält für den uniaxialen Druck der einzelnen Moden den Ausdruck

$$(p_v)_m = -\frac{1}{V} \cdot \frac{U_m}{\omega_m} \cdot \frac{\partial \omega_m}{\partial \eta_v} \Big|_{\eta'} \quad (3.15)$$

$$\text{mit } U_m(T, \eta_x, \eta_y, \eta_z) = \hbar \cdot \omega_m \cdot \left[\frac{1}{2} + \langle n \rangle_m \right],$$

wobei U_m die innere Energie der jeweiligen Mode bezeichnet.

O-Ordnung

Die starke Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung kann sehr leicht in dem 1D O-Modell (siehe Gleichung (3.1)) berücksichtigt werden, indem die Wechselwirkungsenergie V_2 des 1D O-Modells dehnungsabhängig gemacht wird:

$$V_2 = V_2(\eta_x, \eta_y, \eta_z). \quad (3.16)$$

Damit ist dann auch die freie Energie des 1D O-Modells (siehe Gleichung (3.3)) dehnungsabhängig und man erhält mit Hilfe von Gleichung (3.14) für den uniaxialen Druck des 1D O-Modells den Ausdruck

$$p_v = -\frac{1}{V} \cdot \frac{U}{V_2} \cdot \frac{\partial V_2}{\partial \eta_v} \Big|_{\eta'} \quad (\text{mit } v = x, y, z) \quad (3.17)$$

$$\text{mit } U(T, c, \eta_x, \eta_y, \eta_z) = N_A \cdot V_2 \cdot c \cdot \frac{\theta + \varepsilon}{\theta + 1} \quad (\text{siehe Gleichung (3.5)});$$

für V ist hier das *molare* Volumen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ einzusetzen.

In Gleichung (3.17) fällt auf, dass der Ausdruck $-1/V_2 \cdot \partial V_2 / \partial \eta_v$ nicht durch die uniaxialen Grüneisen-Parameter der O-Ordnung ersetzt wurde (vgl. Gleichung (2.29)). Dies liegt daran, dass die Grüneisen-Parameter der O-Ordnung sehr groß sind und sich daher (wie sich im Folgenden noch zeigen wird) die Wechselwirkungsenergie V_2 aufgrund der großen thermischen Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in dem experimentell zugänglichen Bereich (von 0 - 500 K) je nach O-Konzentration x um bis zu einem Faktor zwei ändert. Aus diesem Grund macht es in Gleichung (3.17) einen großen Unterschied, ob die Dehnungsabhängigkeit $\partial V_2 / \partial \eta$ oder der Grüneisen-Parameter $-1/V_2 \cdot \partial V_2 / \partial \eta$ als konstant angenommen wird. Im Folgenden werden immer die Dehnungsabhängigkeiten und nicht die Grüneisen-Parameter als konstant angenommen.

Statischer Gitterbeitrag

Die uniaxialen Drücke des statischen Gitters erhält man durch Integration der elastischen Konstanten

$$\begin{aligned} \tilde{p}_x &= -\tilde{C}_{11} \cdot \eta_x - \tilde{C}_{12} \cdot \eta_y - \tilde{C}_{13} \cdot \eta_z + \tilde{p}_x^{(0)} \\ \tilde{p}_y &= -\tilde{C}_{21} \cdot \eta_x - \tilde{C}_{22} \cdot \eta_y - \tilde{C}_{23} \cdot \eta_z + \tilde{p}_y^{(0)} \\ \tilde{p}_z &= -\tilde{C}_{31} \cdot \eta_x - \tilde{C}_{32} \cdot \eta_y - \tilde{C}_{33} \cdot \eta_z + \tilde{p}_z^{(0)} \end{aligned}, \quad (3.18)$$

wobei hier der Einfachheit halber eine eventuell vorhandene Dehnungsabhängigkeit der elastischen Konstanten vernachlässigt wird. Die Integrationskonstanten $\tilde{p}_x^{(0)}$, $\tilde{p}_y^{(0)}$ und $\tilde{p}_z^{(0)}$ können dazu benutzt werden, um Gleichung (3.11) an die jeweiligen Anfangsbedingungen (z.B. $T = 0$ und $\eta_x = \eta_y = \eta_z = 0$) anzupassen.

Das oben beschriebene thermodynamische Modell von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ wird im Folgenden dazu benutzt, die Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ zu bestimmen, wobei diese quantitative Bestimmung im Rahmen des hier vorgestellten Modells nur deshalb möglich wird, weil der Einfluss der gesamten thermischen Ausdehnung, die im wesentlichen von den Phononen verursacht wird, berücksichtigt wird. Selbstverständlich lässt sich das hier vorgestellte Modell zur Berechnung der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auch auf andere Festkörper mit einer orthorhombischer Kristallstruktur übertragen, wenn man den (speziell für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ entwickelten) Beitrag der O-Ordnung streicht und falls nötig durch einen anderen (z.B. elektronischen) Beitrag oder auch mehrere andere Beiträge ersetzt.

I. Phononen-Untergrund

Um die Anzahl der Fit-Parameter, mit denen das oben beschriebene thermodynamische Modell von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ an die Messdaten angepasst werden soll, einzuschränken, ist es von Vorteil zunächst die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $x = 7$ zu berechnen, da für $x = 7$ der uniaxiale Druck der ‘O-Ordnung’ temperaturunabhängig (siehe Gleichung (3.17)) und daher nahezu konstant¹ ist. Außerdem stehen für $x = 7$ Daten für die Phononenzustandsdichte, die elastischen Konstanten und die uniaxialen Grüneisen-Parameter (der Phononen) von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zur Verfügung, die aus einem Gittermodell von Reichardt *et al.* stammen [Rei], das an die Messdaten inelastischer Neutronenstreuung [Rei] angepasst wurde. Bevor diese Daten nun dazu benutzt werden, die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zu berechnen, soll, um die Gültigkeit der Phononenzustandsdichte von Reichardt *et al.* (siehe Abbildung 3.5) zu überprüfen, hier zunächst die Wärmekapazität C_V von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ berechnet und mit experimentellen C_p -Daten verglichen werden.

a) Phononenzustandsdichte

Um die Berechnung von C_V (und später auch von α) zu vereinfachen, wurden (um nicht alle Phononenfrequenzen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ berücksichtigen zu müssen) 40 äquidistante Phononenfrequenzen (Stützstellen) ausgewählt (siehe senkrechte Linien in Abb. 3.5) und entsprechend der Phononenzustandsdichte von Reichardt *et al.* gewichtet. Aus der inneren Energie $U = \sum U_m$ der Phononen (siehe Gleichung (3.15)), erhält man dann für die Wärmekapazität

$$C_V = \left. \frac{dU}{dT} \right|_V \quad (3.19)$$

¹ Aufgrund der Tatsache, daß der uniaxiale Druck der ‘O-Ordnung’ für $x = 7$ nur *nahezu* konstant ist (sowohl das Volumen als auch V_2 ändern sich), kompensiert sich dieser Druck nicht vollständig mit den Integrationskonstanten in Gleichung (3.18). Da an dieser Stelle jedoch noch nicht bekannt ist, welche Werte man für den uniaxialen Druck der ‘O-Ordnung’ einzusetzen hat (diese Werte werden erst im nächsten Kapitel ermittelt), müßten diese Werte an dieser Stelle eigentlich geraten und später durch bessere Werte ersetzt werden (rekursives Verfahren). Für eine in sich konsistente Darstellung wurde hier jedoch schon der ‘richtige’ Druck eingesetzt.

den in Abbildung 3.6 dargestellten Verlauf (dünn gepunktete Linie). Da die gerechneten Daten der Wärmekapazität C_V nur geringfügig von gemessenen Daten der Wärmekapazität C_p von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ abweichen (dicke schwarze Linie = Junod *et al.* [Jun], dicke graue Linie = $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit 7 % Zn nach Loram *et al.* [Lor94]), kann man schließen, dass der Beitrag der Phononen zur Wärmekapazität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ durch die in Abbildung 3.5 angegebene Phononenzustandsdichte von Reichardt *et al.* richtig wiedergegeben wird¹.

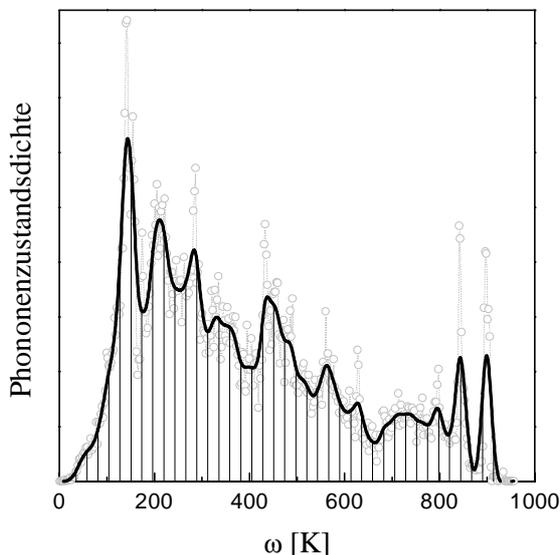


Abb. 3.5 Phononenzustandsdichte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ nach Reichardt *et al.* (○) [Rei], die mit Hilfe eines approximierenden Splines [Spä90] (Linie) geglättet wurde. Für die Berechnung der Wärmekapazität bzw. thermischen Ausdehnung wurden 40 äquidistante Stützstellen (senkrechte Linien) benutzt (siehe Text).

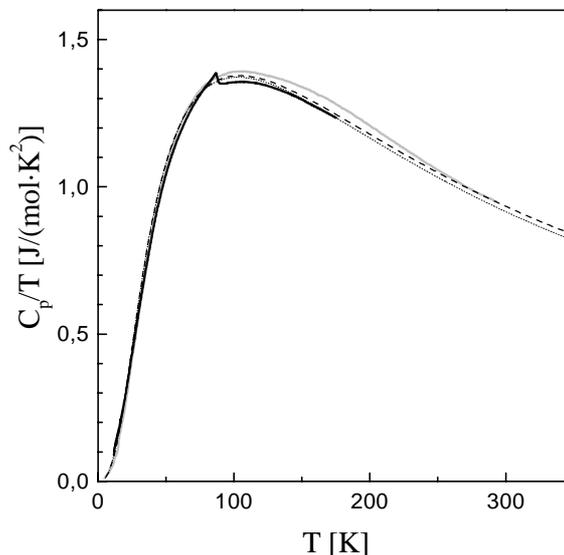


Abb. 3.6 Gemessene Wärmekapazität C_p/T von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ nach Junod *et al.* (dicke schwarze Linie) [Jun] und von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit 7 % Zn nach Loram *et al.* (dicke graue Linie) [Lor94] im Vergleich zu Rechnungen (gepunktete Linie = C_V , gestrichelte Linie = C_p), die sich auf eine (geglättete) Phononenzustandsdichte von Reichardt *et al.* [Rei] stützen (siehe Text).

b) Elastische Konstanten

Um den Beitrag der Phononen zur thermischen Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zu berechnen, werden zusätzlich zur Phononenzustandsdichte sowohl die elastischen Konstanten als auch die uniaxialen Grüneisen-Parametern (der Phononen) von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ benötigt. Im Folgenden werden für die elastischen Konstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bei $T = 0$ die Werte

$$\begin{aligned}
 C_{11} &= 201,1 \text{ GPa} & C_{12} &= 114,6 \text{ GPa} & (3.20) \\
 C_{22} &= 239,1 \text{ GPa} & C_{13} &= 75,9 \text{ GPa} \\
 C_{33} &= 186,0 \text{ GPa} & C_{23} &= 80,4 \text{ GPa},
 \end{aligned}$$

benutzt, welche aus dem Gittermodell von Reichardt *et al.* stammen [Rei]. Diese Werte sind tendenziell etwas kleiner (durchschnittlich 11 %) als entsprechende Messdaten, die mittels resonanter Ultraschallspektroskopie von Lei *et al.* für einen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,85}$ -Einkristall bei Raumtemperatur ermittelt wurden [Lei93]. Andererseits stimmt der Bulk-Modul B (= 126 GPa), der sich aus den elastischen Konstanten von Reichardt *et al.* ergibt (siehe Kapitel C.V.1), sehr gut mit Druckexperimenten von Jorgensen *et al.* überein, die für den Bulk-Modul

¹ Der gestrichelten Linie in Abb. 3.6 entsprechen gerechnete Daten für C_p (siehe Kapitel C.V.2).

von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,93}$ bei Raumtemperatur einen Wert von $B = 123$ GPa ermitteln [Jor90^c]. Neuere Messungen der Kompressibilität von Grube *et al.* an einem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,94}$ -Einkristall deuten jedoch darauf hin, dass der Bulk-Modul bei Raumtemperatur einen Wert von $B = 99,7$ GPa hat (für $T = 200$ K ist $B = 111,2$ GPa) [Gru99]. Im Vergleich zu diesen doch recht unterschiedlichen experimentellen Ergebnisse, geben die elastischen Konstanten von Reichardt *et al.* den allgemeinen Trend der Messungen ganz gut wieder.

c) Uniaxiale Grüneisen-Parameter der Phononen

Würde man zusätzlich zu den elastischen Konstanten auch noch die uniaxialen Grüneisen-Parameter der Phononen aus dem Gittermodell von Reichardt *et al.* vorgeben (siehe Abb. 3.7), dann könnte der Beitrag der Phononen zu den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit dem oben beschriebenen Modell ohne Fit-Parameter berechnet werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass eine solche Vorgehensweise die experimentell bestimmten thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ nicht richtig beschreibt, was vermutlich daran liegt, dass im Rahmen des Gittermodells von Reichardt *et al.* der Ladungstransfer entlang der *c*-Achse [Cha95] nicht ausreichend berücksichtigt wurde - aus diesem Grund sind vermutlich die elastische Konstante C_{33} bzw. der Grüneisen-Parameter γ_c nicht sehr genau.

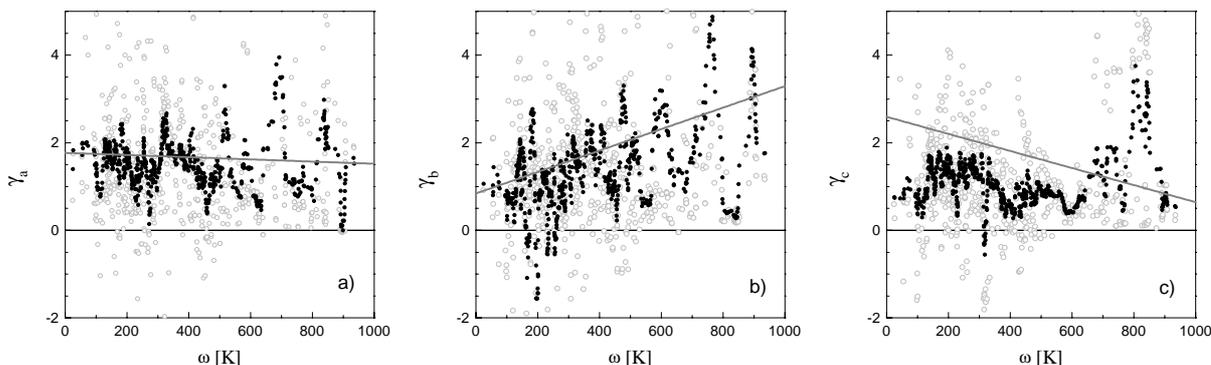


Abb. 3.7 a), b) und c) Uniaxiale Grüneisen-Parameter γ_a , γ_b und γ_c der Phononen für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ nach einem Modell von Reichardt *et al.* (○) [Rei] im Vergleich zu Grüneisen-Parametern (graue Linie), die an die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ angepasst wurden (siehe Text). Um diese 'angepassten' Grüneisen-Parameter besser mit den Grüneisen-Parametern von Reichardt *et al.* vergleichen zu können, wurden die Daten von Reichardt *et al.* über 10 Punkte gemittelt (●).

Da nun das wesentliche Ziel dieser Arbeit nicht darin besteht, die thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ohne Fit-Parameter zu berechnen, sondern vielmehr die uniaxiale Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung (unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung der Phononen) quantitativ bestimmt werden soll, werden im Folgenden die uniaxialen Grüneisen-Parameter γ_a , γ_b und γ_c der Phononen an die gemessenen thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ angepasst. Um diese Anpassung möglichst einfach zu gestalten, wird hier angenommen, dass die uniaxialen Dehnungsabhängigkeiten der Phononen mit dem linearen Ansatz

$$\gamma_i = -\frac{1}{\omega} \cdot \left. \frac{\partial \omega}{\partial \eta_i} \right|_{\eta'} = A_i + B_i \cdot \left(\frac{\hbar}{k_B} \omega - 345 \text{ K} \right) \quad (\text{mit } i = a, b, c) \quad (3.21)$$

genähert werden können.

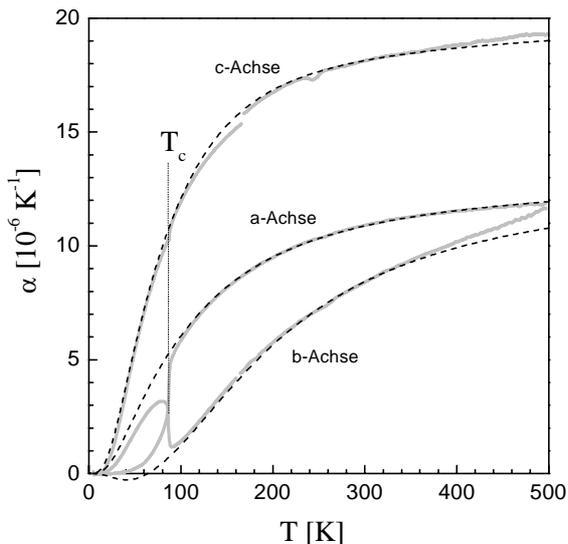


Abb. 3.8 Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten eines entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Einkristalls (Y2) (graue Linien; die Daten unterhalb 150 K stammen von V. Pasler [Pas00^a]) im Vergleich zu einem gerechneten Phononenuntergrund (gestrichelte Linien) mit entsprechend angepassten Grüneisen-Parametern (siehe Text).

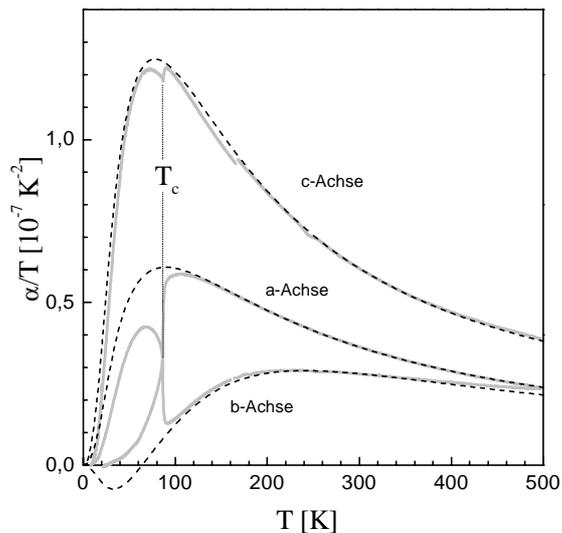


Abb. 3.9 Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten α dividiert durch die Temperatur T eines entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Einkristalls (Y2) (graue Linien; die Daten unterhalb 150 K stammen von V. Pasler [Pas00^a]) im Vergleich zu einem gerechneten Phononenuntergrund (gestrichelte Linien) mit entsprechend angepassten Grüneisen-Parametern (siehe Text).

Wie in Abbildung 3.8 und 3.9 zu sehen ist, können die gemessenen thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (graue Linien) oberhalb der kritischen Temperatur T_c mit geeignet gewählten Grüneisen-Parametern (= Fit-Parameter) der Phononen

$$\begin{aligned}
 A_a &= 1,684 & B_a &= -2,5 \cdot 10^{-04}/\text{K} \\
 A_b &= 1,687 & B_b &= 24,5 \cdot 10^{-04}/\text{K} \\
 A_c &= 1,920 & B_c &= -19,5 \cdot 10^{-04}/\text{K}
 \end{aligned}
 \tag{3.22}$$

sehr gut durch den gerechneten Phononenuntergrund (gestrichelte Linien) beschrieben werden. Vergleicht man die hierbei verwendeten Grüneisen-Parameter γ_a , γ_b und γ_c (siehe Linien in Abb. 3.7) mit den (über 10 Punkte) gemittelten Grüneisen-Parametern von Reichardt *et al.* (•), dann fällt auf, dass sowohl der absolute Wert der Grüneisen-Parameter als auch der Trend, wie sich die Grüneisen-Parameter mit der Phononenfrequenz ändern, sehr gut zusammen passen. Lediglich die hier gefitteten Grüneisen-Parameter γ_c sind tendenziell etwas größer als die Grüneisen-Parameter γ_c von Reichardt *et al.* .

Wie in Abb. 3.8 zu sehen ist, weichen die gerechneten thermischen Ausdehnungsdaten der b-Achse oberhalb 400 K von den experimentell bestimmten Daten ab. Diese Abweichung kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen ist nicht auszuschließen, dass der lineare Ansatz (3.21) für die Grüneisen-Parameter der Phononen zu einfach ist, um die experimentellen Daten zu beschreiben. Zum anderen ist denkbar, dass die im Rahmen des Modells nicht berücksichtigten Dehnungsabhängigkeiten der elastischen Konstanten die thermische Ausdehnung beeinflussen und so die oben genannte Abweichung herbeiführen. Die oben genannte Abweichung könnte aber auch von einem (linearen) elektronischen Beitrag zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ verursacht worden sein, welcher sich im Rahmen eines rein phononischen Ansatzes (der bei hohen Temperaturen ‘sättigt’)

nicht beschreiben lässt. Unterhalb der kritischen Temperatur T_c können, wie zu erwarten war, die experimentellen thermischen Ausdehnungsdaten mit einem reinen Phononenuntergrund nicht beschrieben werden. Dennoch ist die Kenntnis des Phononenuntergrundes z.B. für die Analyse der supraleitenden kritischen Fluktuationen [Mei01] sehr interessant und ein besonders hervorzuhebendes Merkmal des Phononenuntergrundes ist, dass die Phononen im Bereich tiefer Temperaturen ($T < 60$ K) einen negativen Beitrag zur thermischen Ausdehnung der b-Achse liefern, obwohl die hier verwendeten Grüneisen-Parameter (siehe graue Linien in Abbildung 3.7) durchweg positiv sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit Hilfe des im vorangegangenen Kapitel C.2 vorgestellten, thermodynamischen Modells sehr gut beschrieben werden können, wobei die dabei verwendeten elastischen Konstanten und die Phononenzustandsdichte einem Gittermodell von Reichardt *et al.* entnommen wurden. Lediglich die uniaxialen Grüneisen-Parameter der Phononen wurden im Rahmen eines einfachen linearen Ansatzes variiert, um die thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ oberhalb der kritischen Temperatur T_c möglichst gut wiederzugeben. Eine kleine Differenz zwischen der gerechneten und der gemessenen thermischen Ausdehnung entlang der b-Achse oberhalb 400 K deutet darauf hin, dass außer den Phononen möglicherweise noch andere Teilsysteme (z.B. Elektronen) zur thermischen Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ oberhalb T_c beitragen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ quantitativ bestimmt. Bevor jedoch im Folgenden die uniaxiale Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung für verschiedene O-Konzentrationen x bestimmt werden kann, muss zuerst der Einfluss der Dotierung auf die elastischen Konstanten und die Phononen betrachtet und berücksichtigt werden.

1. Dotierungsabhängigkeit des Phononenuntergrundes

Um die Dotierungsabhängigkeit des Phononenuntergrundes in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu berücksichtigen, muss man beachten, dass sich die Zahl der Basisatome als Funktion der Dotierung ändert und dass die Orthorhombizität¹ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit abnehmender O-Konzentration x immer kleiner wird, weshalb sich auch die uniaxialen Grüneisen-Parameter γ_a und γ_b der Phononen bzw. die elastischen Konstanten C_{11} und C_{22} bzw. C_{13} und C_{23} von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ immer mehr annähern müssen (in der tetragonalen Phase sind diese Parameter bzw. Konstanten gleich groß). Da es jedoch zur Dotierungsabhängigkeit der Grüneisen-Parameter bzw. elastischen Konstanten keine brauchbaren Messdaten gibt, wird im Folgenden die Dotierungsabhängigkeit der Grüneisen-Parameter bzw. elastischen Konstanten phänomenologisch mit Hilfe einer einfachen Abhängigkeit bzgl. der Orthorhombizität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beschrieben.

¹ Die Orthorhombizität ist ein Maß dafür, wie sehr sich die a- bzw. b-Richtung (von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) im Hinblick auf verschiedenste physikalische Eigenschaften voneinander unterscheiden.

a) Orthorhombizität

Im Folgenden wird die Orthorhombizität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (für Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur T_c und unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g) mit Hilfe der Differenz der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_a und α_b definiert¹. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 3.10 die Differenz $\Delta\alpha = \alpha_b - \alpha_a$ als Funktion der Temperatur für verschiedenen O-Konzentrationen x dargestellt. Wie man sieht, ist die Differenz $|\Delta\alpha|$ und damit der Unterschied zwischen (den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten) der a- und b-Achse für $x = 7$ am größten - mit abnehmender O-Konzentration x wird die Differenz $|\Delta\alpha|$ und damit auch der Unterschied zwischen der a- und b-Achse immer kleiner, was konsistent damit ist, dass sich $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit abnehmender O-Konzentration immer mehr seiner tetragonalen Kristallstruktur nähert. Die Temperaturabhängigkeit der Differenz $\Delta\alpha$ (zwischen T_c und T_g) in Abb. 3.10 kann nun sehr leicht dadurch eliminiert werden, dass man die Differenz $\Delta\alpha$ für die jeweilige O-Konzentration x mit der Differenz $\Delta\alpha$ für $x = 7$ normiert, wobei diese normierte Differenz $\Delta\alpha_{\text{Norm}}$ der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_a und α_b

$$\Delta\alpha_{\text{Norm}} = \frac{(\alpha_b - \alpha_a)}{(\alpha_b - \alpha_a)_{x=7}} \quad (3.23)$$

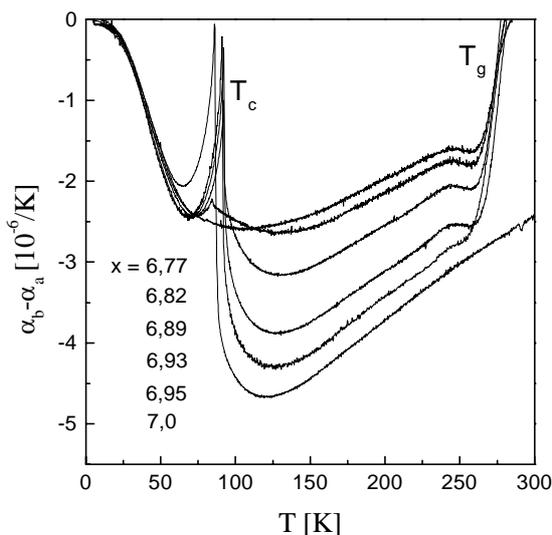


Abb. 3.10 Differenz $\Delta\alpha = \alpha_b - \alpha_a$ der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_a und α_b eines $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalls (Y2) als Funktion der Temperatur für verschiedenen O-Konzentrationen x [Mei01] (die Messdaten stammen von V. Pasler [Pas00^a]).

in Abbildung 3.11 für unterschiedliche O-Konzentrationen x dargestellt ist. Wie man sieht, ist die Größe $\Delta\alpha_{\text{Norm}}$ in einem großen Bereich oberhalb von T_c (~ 90 K) und unterhalb von T_g (~ 280 K), wo der Einfluss der Supraleitung bzw. der O-Ordnung auf die thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ vernachlässigt werden, für alle dargestellten O-Konzentrationen x nahezu konstant, was darauf hindeutet, dass die Größe $\Delta\alpha_{\text{Norm}}$ (zwischen T_c und T_g) ein gutes Maß für die Orthorhombizität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist. Aufgrund dieser Überlegungen ergibt sich für die Dotierungsabhängigkeit der Orthorhombizität (repräsentiert durch die Größe $\Delta\alpha_{\text{Norm}}$) der in Abbildung 3.12 dargestellte Zusammenhang, wobei die, für die Berechnung von $\Delta\alpha_{\text{Norm}}$ benutzten, thermischen Ausdehnungsdaten von V. Pasler (\circ) [Pas00^a] und Kraut *et al.* (\square) [Kra93] stammen.

Im Folgenden wird angenommen, dass sich die Dotierungsabhängigkeit der uniaxialen Phononen Grüneisen-Parameter bzw. elastischen Konstanten proportional zur Dotierungsabhängigkeit der Orthorhombizität verhält, wobei jedoch die Orthorhombizität von

¹ Daß die Orthorhombizität nicht einfach aus den Gitterkonstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mittels $(b-a)/(a+b)$ bestimmt wird, liegt daran, daß die Dotierungsabhängigkeit dieser Gitterkonstanten eine ungewöhnliche Krümmung aufweist (siehe Abb. 1.13), welche im weiteren Verlauf der Arbeit auf die große Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung zurückgeführt werden kann.

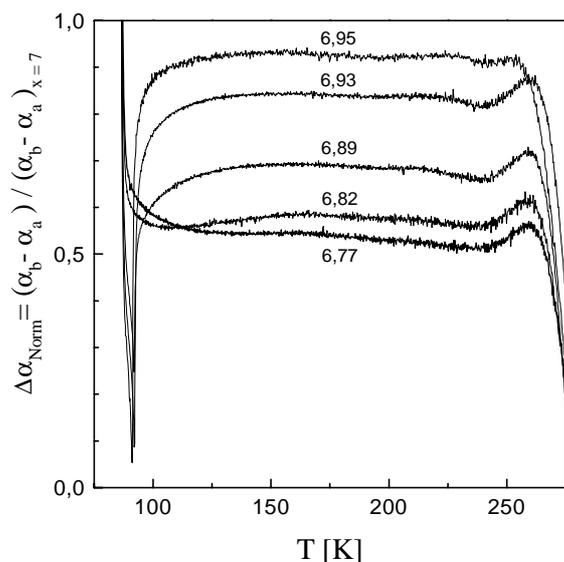


Abb. 3.11 Die (normierte) Differenz $\Delta\alpha_{\text{Norm}}$ zwischen den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_a und α_b von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist oberhalb von T_c (~ 90 K) und unterhalb von T_g (~ 280 K) ein gutes Maß für die Orthorhombizität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. (Die Messdaten stammen von V. Pasler [Pas00^a])

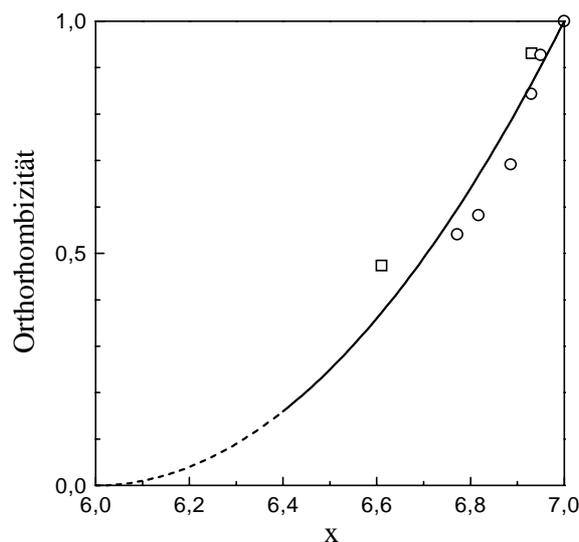


Abb. 3.12 Orthorhombizität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ repräsentiert durch die Größe $\Delta\alpha_{\text{Norm}}$ (offene Symbole) als Funktion der O-Konzentration x (siehe Text); die für die Berechnung von $\Delta\alpha_{\text{Norm}}$ verwendeten Messdaten stammen von V. Pasler (\circ) [Pas00^a] und Kraut *et al.* (\square) [Kra93]. Die durchgezogene Linie repräsentiert die hier benutzte Näherung für die Orthorhombizität (parabelförmiger Verlauf).

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ durch eine einfache quadratische Funktion (siehe Linie in Abb. 3.12) genähert wird¹. Unter der Annahme, dass sich die Größen γ_a und γ_b bzw. C_{11} und C_{22} bzw. C_{13} und C_{23} für $x \rightarrow 6$ jeweils so annähern, dass sie sich jeweils bei ihrem arithmetischen Mittel treffen, kann die Dotierungsabhängigkeit der elastischen Konstanten bzw. uniaxialen Grüneisen-Parameter folgendermaßen berücksichtigt werden.

$$C_{11}(x) = \bar{C} + (x - 6)^2 \cdot [(C_{11})_{x=7} - \bar{C}] \quad \text{und} \quad (3.24)$$

$$C_{22}(x) = \bar{C} + (x - 6)^2 \cdot [(C_{22})_{x=7} - \bar{C}] \quad \text{mit} \quad \bar{C} = \frac{(C_{11})_{x=7} + (C_{22})_{x=7}}{2}$$

und

$$C_{13}(x) = \bar{C} + (x - 6)^2 \cdot [(C_{13})_{x=7} - \bar{C}] \quad \text{und} \quad (3.25)$$

$$C_{23}(x) = \bar{C} + (x - 6)^2 \cdot [(C_{23})_{x=7} - \bar{C}] \quad \text{mit} \quad \bar{C} = \frac{(C_{13})_{x=7} + (C_{23})_{x=7}}{2}$$

bzw.

$$A_a(x) = \bar{A} + (x - 6)^2 \cdot [(A_a)_{x=7} - \bar{A}] \quad \text{und} \quad (3.26)$$

$$A_b(x) = \bar{A} + (x - 6)^2 \cdot [(A_b)_{x=7} - \bar{A}] \quad \text{mit} \quad \bar{A} = \frac{(A_a)_{x=7} + (A_b)_{x=7}}{2}$$

¹ Ebenso wäre hier ein linearer Fit möglich gewesen. Zur Vereinfachung der Gleichungen wurde hier jedoch eine quadratische Funktion gewählt.

und

$$B_a(x) = \bar{B} + (x - 6)^2 \cdot \left[(B_a)_{x=7} - \bar{B} \right] \quad \text{und} \quad (3.27)$$

$$B_b(x) = \bar{B} + (x - 6)^2 \cdot \left[(B_b)_{x=7} - \bar{B} \right] \quad \text{mit} \quad \bar{B} = \frac{(B_a)_{x=7} + (B_b)_{x=7}}{2}.$$

Da über die Dotierungsabhängigkeit der Größen C_{33} , C_{12} , A_c und B_c nichts bekannt ist, wird hier der Einfachheit halber angenommen, dass diese Größen konstant sind.

b) Phononenzustandsdichte

Um die Dotierungsabhängigkeit der Phononenzustandsdichte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu berücksichtigen, muss die Phononenzustandsdichte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $x = 7$ (siehe Abb. 3.5) entsprechend der Anzahl der Basisatome von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit dem Faktor $(6+x)/13$ multipliziert werden, damit die Wärmekapazität C_V für hohe Temperaturen den richtigen Grenzwert (Dulong-Petit-Regel) annimmt. Darüber hinaus wird im Folgenden beachtet, dass sich die hier benutzten Phononenfrequenzen (40 Stützstellen - siehe Abb. 3.5) entsprechend den uniaxialen Grüneisen-Parametern (siehe oben) mit den Gitterkonstanten als Funktion der Dotierung [Krü97] verschieben. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 3.13 die (gerechnete) Größe C_p/T von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $x = 7$ (dicke Linie) zusammen mit entsprechenden Daten für $x = 6,5$ (dünne Linie) und $x = 6$ (gestrichelte Linie) dargestellt. Die Einheit gat (gramm-atom)¹ sorgt dafür, dass die Daten für die unterschiedlichen O-Konzentrationen x vor allem oberhalb 200 K praktisch aufeinander liegen. Unterhalb 200 K dagegen können deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Kurven beobachtet werden, was darauf zurückzuführen ist, dass sich die Phononenfrequenzen (entsprechend der oben gemachten Annahme) als Funktion der Dotierung ändern.

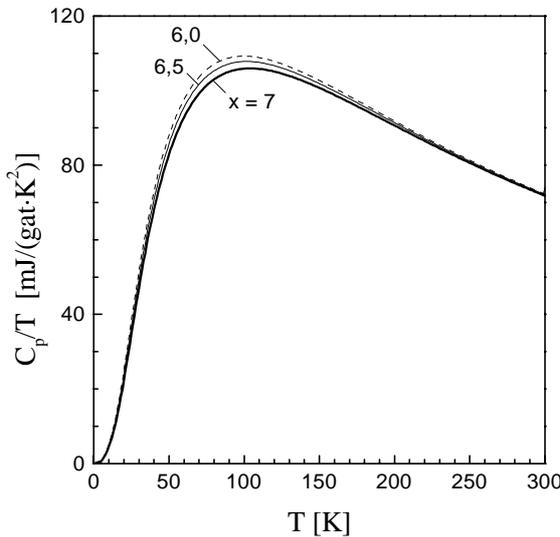


Abb. 3.13 Gerechnete Wärmekapazität C_p/T von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für verschiedene O-Konzentrationen x (siehe Text).

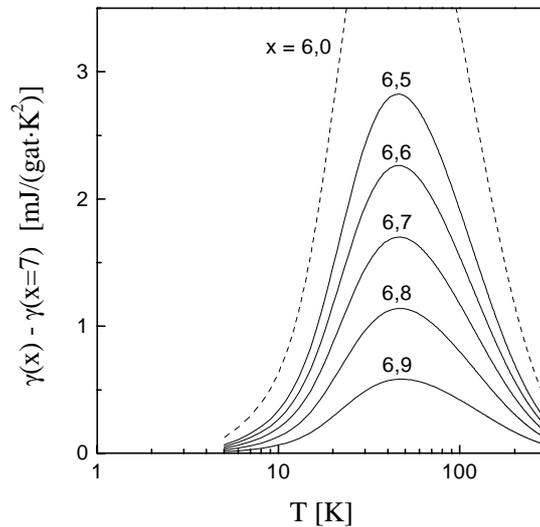


Abb. 3.14 Differenz $\Delta\gamma := \gamma(x) - \gamma(x=7)$ mit $\gamma(x) := C_p/T$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für verschiedene O-Konzentrationen x (siehe Text).

¹ Siehe [Lor94]: gat = mol/(7+x)

Um diesen Effekt noch deutlicher zu machen, wurde in Abbildung 3.14 die Differenz $\Delta\gamma := \gamma(x) - \gamma(x=7)$ mit $\gamma(x) := C_p/T$ als Funktion der Temperatur für verschiedene O-Konzentrationen x dargestellt. In dieser Darstellung der Daten kann man gut erkennen, dass die Differenz $\Delta\gamma$ mit abnehmender O-Konzentration x kontinuierlich zunimmt, wobei diese Zunahme sehr gut mit dem O-Defizit $\delta = 7 - x$ skaliert. Im Folgenden wird die Differenz $\Delta\gamma := \gamma(x) - \gamma(x=6)$ gebildet und mit $(x-6)$ normiert (siehe Abbildung 3.15), um das Ergebnis dieser Skalierung mit Messdaten von Loram *et al.* vergleichen zu können [Lor94]. Wie man in Abb. 3.15 gut erkennen kann, skaliert die Größe $\Delta\gamma$ für die verschiedenen O-Konzentrationen x sehr gut mit $(x-6)$, was in sehr guter Übereinstimmung mit Messdaten von Loram *et al.* ist [Lor94]. Allerdings ist das Maximum der Größe $|\Delta\gamma/(x-6)|$ im Vergleich zu den Daten von Loram *et al.* um ca. einen Faktor drei zu klein, was darauf hindeutet, dass die Veränderungen der Phononenzustandsdichte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion der Dotierung nicht nur von strukturellen Veränderungen herrühren. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit Resultaten von Renker *et al.* [Ren88], welche sich auf inelastische Neutronenstreuexperimente an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ stützen.

Obwohl in diesem Abschnitt deutlich wurde, dass die Dotierungsabhängigkeit der Phononenzustandsdichte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ im Rahmen des (oben beschriebenen) Modells nicht vollständig berücksichtigt wird, sind die Abweichungen zwischen der gerechneten und experimentell bestimmten Wärmekapazität C_p von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ so klein ($\leq 1\%$ für $x = 6,9$ und $T > 100\text{ K}$), dass diese Ungenauigkeit des Modells vernachlässigt werden kann.

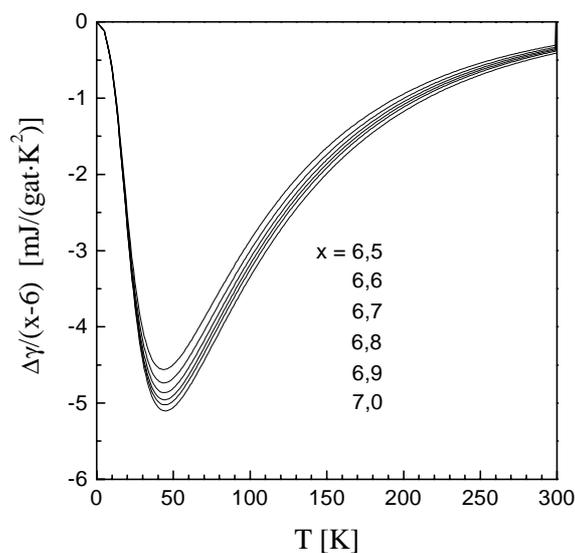


Abb. 3.15 Die Größe $\Delta\gamma/(x-6)$ veranschaulicht die Unterschiede in der Phononenzustandsdichte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für verschiedene O-Konzentrationen x (siehe Text).

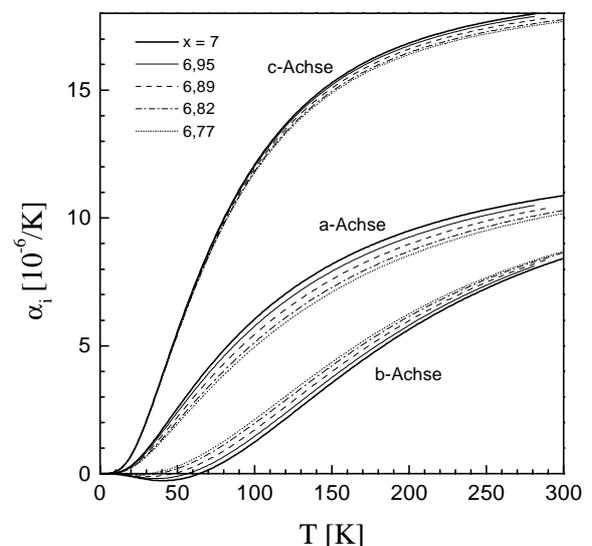


Abb. 3.16 Gerechneter linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α der a-, b- und c-Achse von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für O-Konzentrationen im Bereich $6,77 \leq x \leq 7$.

c) Thermische Ausdehnung

Abschließend soll gezeigt werden, wie sich die Dotierungsabhängigkeit der Phononen Grüneisen-Parameter bzw. der elastischen Konstanten auf die thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ auswirkt. Dazu ist in Abb. 3.16 die gerechnete lineare thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für O-Konzentrationen im Bereich $6,77 \leq x \leq 7$ für die a-, b- und c-Achse dargestellt. Vergleicht man diese gerechneten thermischen Ausdehnungsdaten mit den

experimentell bestimmten thermischen Ausdehnungsdaten in Abb. 2.6, dann kann man feststellen, dass die Rechnungen die Dotierungsabhängigkeit des Phononenuntergrundes für $T > T_c$ sehr gut beschreiben (für $x = 7$ wurde bereits gezeigt, dass die gerechneten und experimentell bestimmten thermischen Ausdehnungsdaten sehr gut übereinstimmen - siehe Abb. 3.8). So nimmt z.B. die thermische Ausdehnung entlang der b-Achse mit abnehmender O-Konzentration x zu, während die thermische Ausdehnung entlang der a-Achse mit abnehmender O-Konzentration x kleiner wird. Außerdem zeigen die thermischen Ausdehnungsdaten der a-Achse in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (oberhalb 100 K) eine größere Dotierungsabhängigkeit als die thermischen Ausdehnungsdaten der b-Achse. Für die c-Achse sagen die Rechnungen voraus, dass der Phononenuntergrund mit abnehmender O-Konzentration x geringfügig kleiner wird. Diese Vorhersage kann jedoch, da die experimentellen Daten für die c-Achse stark streuen, von experimenteller Seite nicht bestätigt werden.

Da die Kenntnis des Phononenuntergrundes für die Auswertung des 'elektronischen' Beitrages zur thermischen Ausdehnung und insbesondere für die Auswertung der kritischen Fluktuationen des supraleitenden Phasenüberganges bei T_c von großer Bedeutung ist, sind in Abbildung 3.17 a) und b) die gerechnete und die von Meingast *et al.* experimentell bestimmte [Mei01] Differenz $\alpha_{b-a}^{\text{Phon.}} := \alpha_b^{\text{Phon.}} - \alpha_a^{\text{Phon.}}$ der Beiträge $\alpha_a^{\text{Phon.}}$ und $\alpha_b^{\text{Phon.}}$ der Phononen zu den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten dargestellt. Wie man sieht, ist die qualitative Übereinstimmung der gerechneten und experimentell bestimmten Differenzen $\alpha_{b-a}^{\text{Phon.}}$ sehr gut; z.B. lassen sich in beiden Fällen die Kurven durch Skalierung in y-Richtung jeweils ineinander überführen. Dies bestätigt sowohl den von Meingast *et al.* konstruierten Phononenuntergrund [Mei01] als auch die im Rahmen des Modells angenommene Dotierungsabhängigkeit der Phononen Grüneisen-Parameter und der elastischen Konstanten.

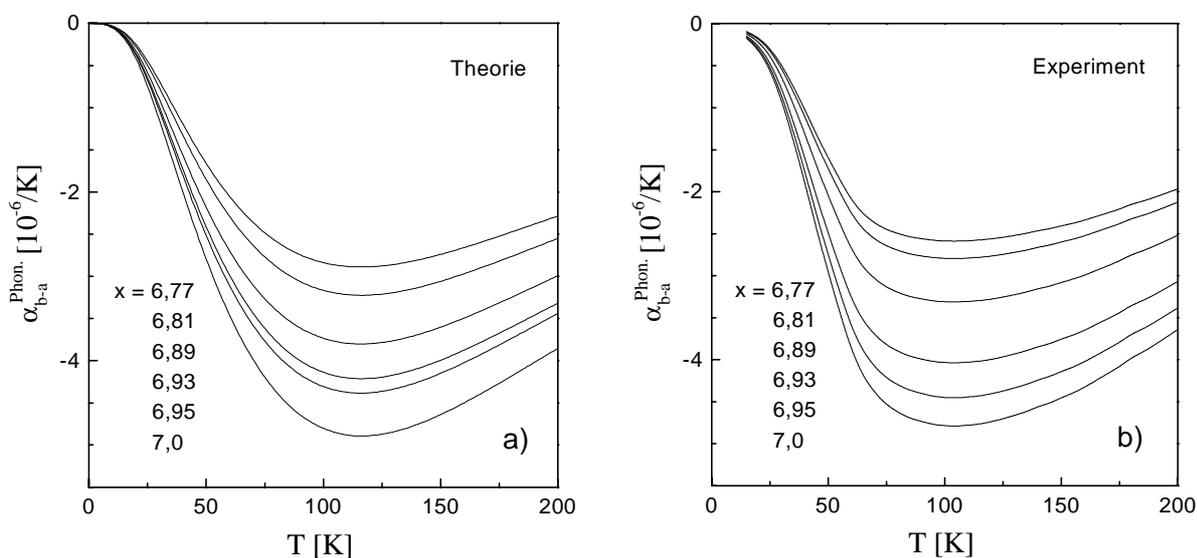


Abb. 3.17 a) und b) Gerechnete und von Meingast *et al.* experimentell bestimmte [Mei01] Differenz $\alpha_{b-a}^{\text{Phon.}} := \alpha_b^{\text{Phon.}} - \alpha_a^{\text{Phon.}}$ der Beiträge $\alpha_a^{\text{Phon.}}$ und $\alpha_b^{\text{Phon.}}$ der Phononen zu den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Der jeweils unterschiedliche relative Abstand zwischen den Kurven ist auf die Näherung der Orthorhombizität (siehe Linie in Abb. 3.12) zurückzuführen.

Obwohl in diesem Kapitel eine ganze Reihe von Annahmen gemacht wurden, um die Dotierungsabhängigkeit des Phononenuntergrundes zu berücksichtigen, bestätigt die gute Übereinstimmung zwischen den gerechneten und gemessenen thermischen Ausdehnungsdaten

von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (im Temperaturbereich $T_c < T < T_g$), dass die Dotierungsabhängigkeit des Phononenuntergrundes richtig berücksichtigt wurde.

II. Uniaxiale Dehnungsabhängigkeit von V_2

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, lässt sich die thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit Hilfe des in Kapitel C.2 beschriebenen thermodynamischen Modells oberhalb der kritischen Temperatur T_c sehr gut beschreiben. Das Ziel dieses Kapitels besteht nun darin, die uniaxialen Dehnungsabhängigkeiten der O-Ordnung in (oder genauer gesagt die uniaxiale Dehnungsabhängigkeiten der Wechselwirkungsenergie V_2 der O-Ionen in den CuO-Ketten von) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ quantitativ zu bestimmen und zu überprüfen, wie gut das 1D O-Modell den Beitrag der O-Ordnung zur thermischen Ausdehnung beschreibt. Zu diesem Zweck werden die vier (Fit-) Parameter des O-Modells, nämlich die Wechselwirkungsenergie V_2 und die uniaxialen Dehnungsabhängigkeiten dieser Wechselwirkungsenergie $dV_2/d\eta_a$, $dV_2/d\eta_b$ und $dV_2/d\eta_c$, zunächst an die thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $x = 6,95$ angepasst - alle anderen Parameter des Modells sind durch die Beschreibung des Phononenuntergrundes (siehe vorangegangenes Kapitel) bereits festgelegt. Im Anschluss daran wird das Modell an die thermischen Ausdehnungsdaten für O-Konzentrationen $x < 6,95$ angepasst, wobei jedoch zur Vereinfachung der Fit-Prozedur angenommen wird, dass ausgehend von der Wechselwirkungsenergie V_2 für $x = 6,95$ und unter Berücksichtigung der Dehnungsabhängigkeiten $dV_2/d\eta_i$ für $x = 6,95$ auch die V_2 -Werte für die andere Dotierungen ($x < 6,95$) festgelegt sind, wenn die Änderungen der Gitterkonstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion der Dotierung [Krü97] entsprechend berücksichtigt werden. Dies hat zur Folge, dass für O-Konzentrationen $x < 6,95$ nur noch ein Fit-Parameter ($= dV_2/d\eta_i$) pro linearem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_i ($i = a, b, c$) benötigt wird, um das Modell an die thermischen Ausdehnungsdaten anzupassen.

1. Anpassung des O-Modells

Um die Wechselwirkungsenergie V_2 und ihre Dehnungsabhängigkeiten ($dV_2/d\eta_a$, $dV_2/d\eta_b$ und $dV_2/d\eta_c$) zu ermitteln, werden die gerechnete thermischen Ausdehnungskoeffizienten zunächst an die Messdaten für $x = 6,95$ angepasst - das Ergebnis dieser Anpassung

$$V_2/k_B = -1500 \text{ K},^1 \quad \text{und}$$

$$d(V_2/k_B)/d\eta_a = 26900 \text{ K}, \quad d(V_2/k_B)/d\eta_b = 65800 \text{ K}, \quad d(V_2/k_B)/d\eta_c = 43500 \text{ K}$$

ist in Abbildung 3.18 dargestellt. Wie man in Abb. 3.18 sieht, können die thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ (graue Linien) oberhalb von T_c mit Hilfe des Modells ganz gut beschrieben werden². Vor allem oberhalb der kritischen Temperatur T_c und unterhalb des Glasübergangs (bei T_g) stimmen die gerechneten Daten (gestrichelte Linien) sehr gut mit den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ überein, was hier noch einmal bestätigt, dass die Dotierungsabhängigkeit des Phononenuntergrundes im vorangegangenen Kapitel richtig berücksichtigt wurde. Oberhalb von T_g stimmen die

¹ Da die Gitterkonstanten a , b und c von der Temperatur abhängen, ändert sich auch $V_2(a,b,c)$ mit der Temperatur - der angegebene Wert bezieht sich auf 300 K.

² Die Fit-Parameter wurden 'per Hand gefittet' und können als eine obere Abschätzung für $|V_2|$ und eine untere Abschätzung für $d(V_2)/d\eta_i$ verstanden werden.

Rechnungen zumindest für die a-Achse sehr gut mit den experimentellen Daten überein - für die b- und c-Achse können oberhalb von 400 K dagegen deutliche Abweichungen zwischen den theoretischen und experimentellen Daten beobachtet werden. Da jedoch ganz ähnliche Abweichungen auch schon für $x=7$ zu beobachten waren (siehe Abb. 3.8), sind diese Abweichungen hier nicht auf eine Schwäche des 1D Modells der O-Ordnung zurückzuführen. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 3.19 die Differenz $\Delta\alpha_i = (\alpha_i)_{x=6,95} - (\alpha_i)_{x=7}$ zwischen den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (mit $i = a, b, c$) sowohl für die experimentellen (graue Linien) als auch gerechneten Daten (gestrichelte Linien) dargestellt. Wie man gut erkennen kann, passen in dieser Darstellung die experimentellen und gerechneten Daten sehr gut zusammen. Im Bereich des Glasübergangs gibt es Abweichung, die jedoch darauf zurückzuführen sind, dass das allmähliche ‘einfrieren’ der O-Umordnungsprozesse im Rahmen des thermodynamischen Modells nicht berücksichtigt wird. Es ist jedoch kein Problem, die O-Ordnung ‘schlagartig’ bei T_g einzufrieren, indem dafür gesorgt wird, dass sich der Wert der Größe U/V_2 in Gleichung (3.17) unterhalb von T_g nicht mehr ändert. Eben genau dieses Verfahren wurde bei der Berechnung der thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ angewandt, weshalb die gerechneten thermischen Ausdehnungsdaten in Abb. 3.18 und 3.19 beim Glasübergang (bei T_g) einen Sprung aufweisen.

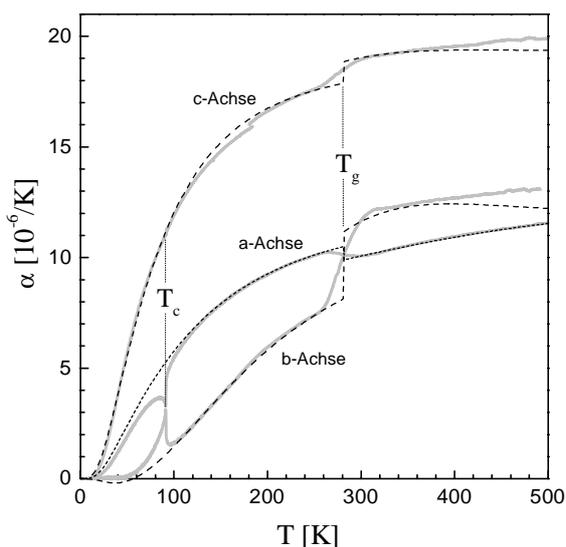


Abb. 3.18 Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten (graue Linien) eines entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ -Einkristalls (Y2) (die Daten unterhalb 150 K stammen von V. Pasler [Pas00^a]) im Vergleich zu Rechnungen (gestrichelte Linien), die sowohl den Phononenuntergrund als auch die O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ berücksichtigen (siehe Text).

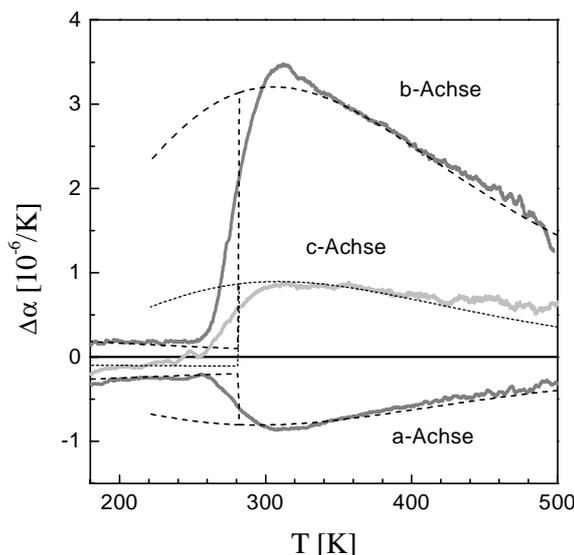


Abb. 3.19 Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten eines entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ -Einkristalls (Y2) nach Abzug der jeweils entsprechenden Daten für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (graue Linien) im Vergleich zu Rechnung (gestrichelte Linien), die sowohl den Phononenuntergrund als auch die O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ berücksichtigen (siehe Text).

In Analogie zu oben wurde das 1D O-Modell auch an die thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für O-Konzentrationen im Bereich $6,77 \leq x < 6,95$ angepasst, wobei jedoch im Gegensatz zu oben die Wechselwirkungsenergie $V_2(x)$ nicht ‘gefittet’ wurde, sondern

(Fortsetzung auf Seite 60)

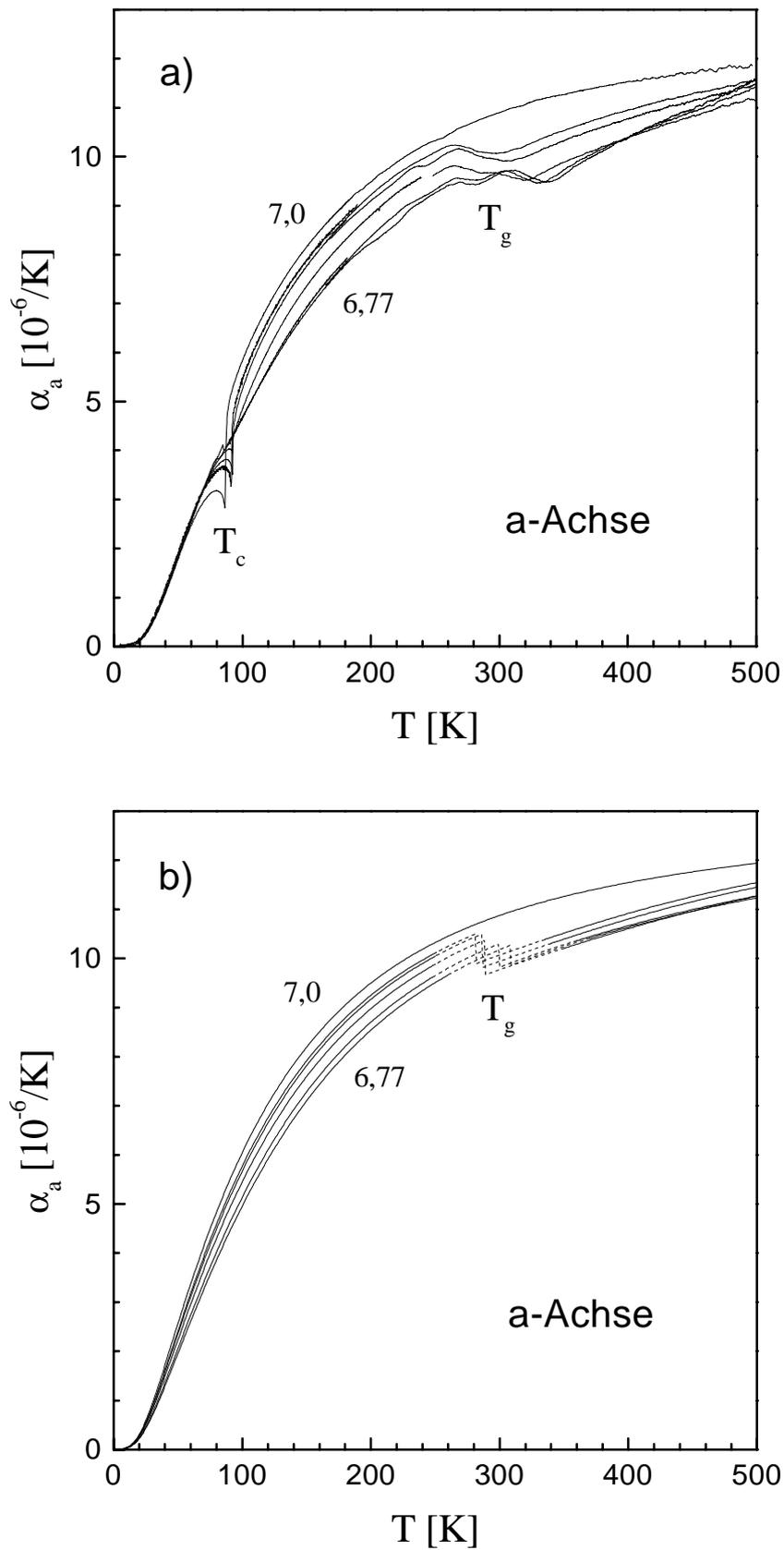


Abb. 3.20 a) und b) Gemessener und gerechneter linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient der a-Achse von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für verschiedene O-Konzentrationen x ($= 7,0 / 6,95 / 6,93 / 6,89 / 6,82 / 6,77$). Die Messdaten in Abb. 3.20 a) unterhalb 150 K stammen von V. Pasler [Pas00^a].

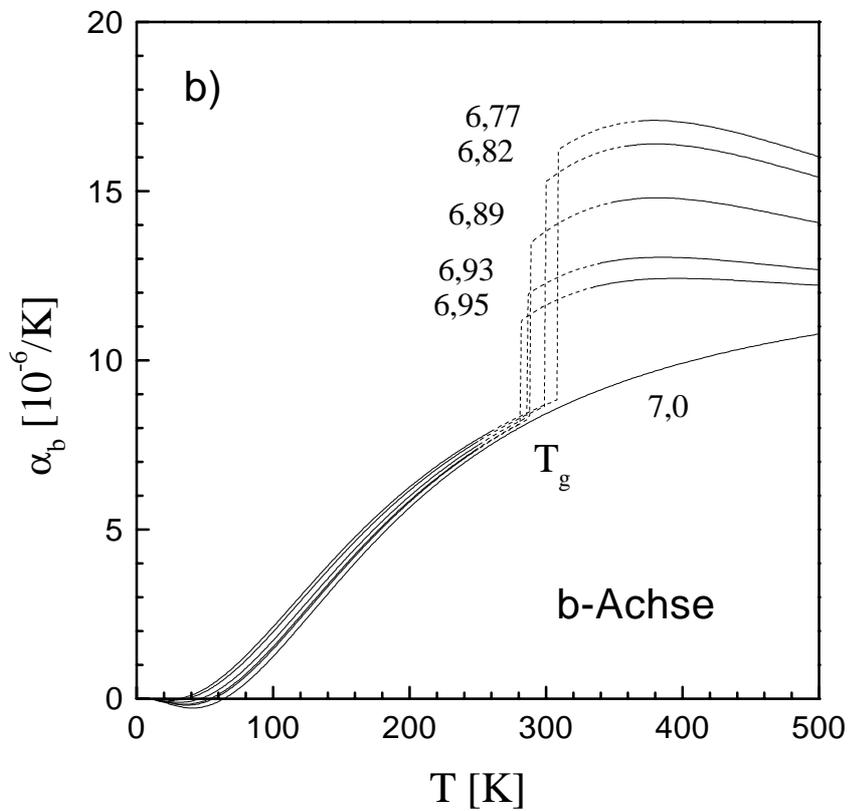
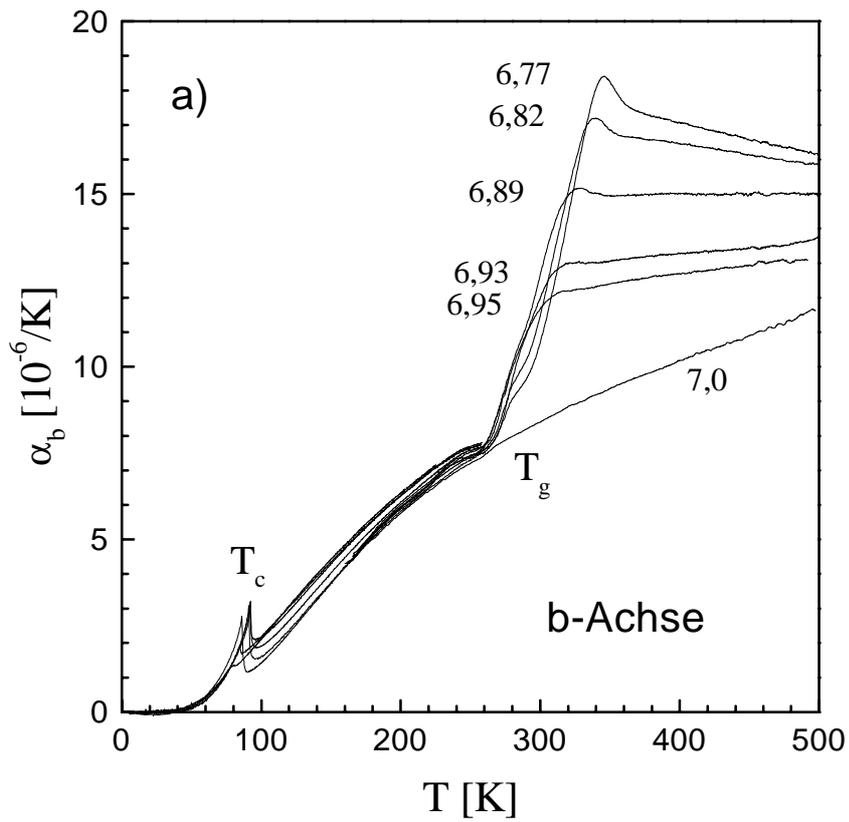


Abb. 3.21 a) und b) Gemessener und gerechneter linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient der b-Achse von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für verschiedene O-Konzentrationen x . Die Messdaten in Abb. 3.21 a) unterhalb 150 K stammen von V. Pasler [Pas00^a].

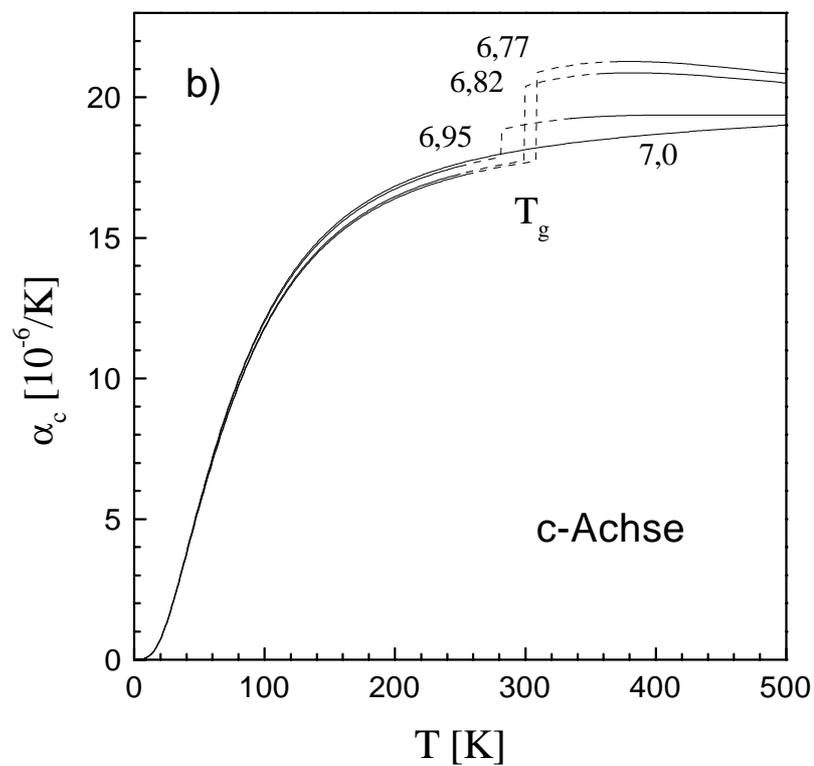
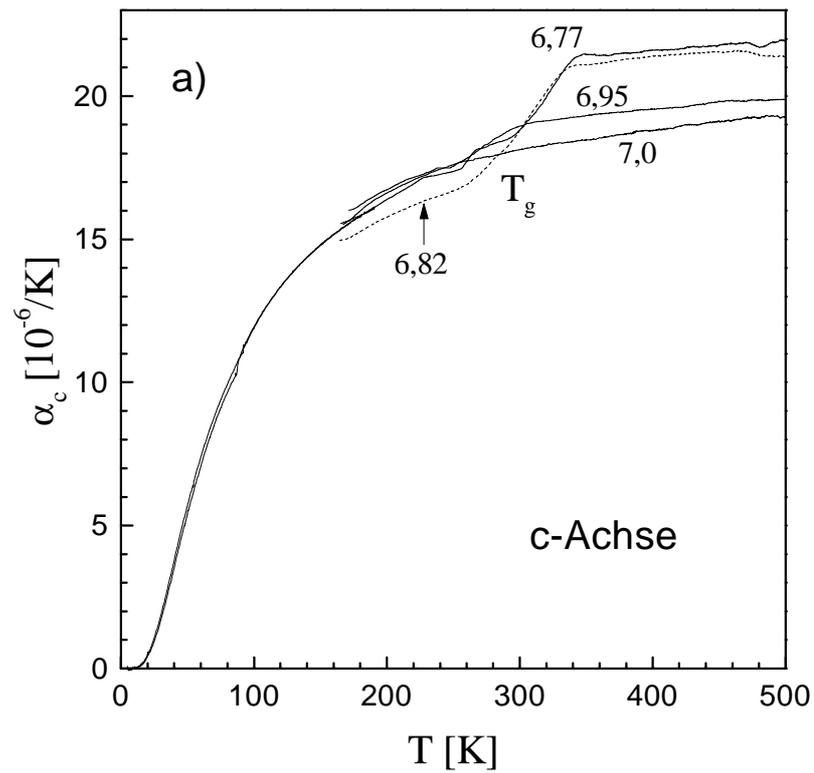


Abb. 3.22 a) und b) Gemessener und gerechneter linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient der c-Achse von YBa₂Cu₃O_x für verschiedene O-Konzentrationen x. Die Messdaten für x=6,82 (gepunktete Linie in Abb. 3.22 a) liegen unterhalb 280 K deutlich tiefer als die anderen Messdaten, was vermutlich auf ein messtechnisches Problem beim Einbau der Probe zurückzuführen ist. Die Messdaten unterhalb 150 K stammen von V. Pasler [Pas00^a].

unter Zuhilfenahme der Fit-Parameter (V_2 , $dV_2/d\eta_a$, $dV_2/d\eta_b$, $dV_2/d\eta_c$) für $x = 6,95$ und unter Berücksichtigung der Dotierungsabhängigkeit der Gitterkonstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [Krü97] berechnet wurde. Um ein eindeutiges Kriterium für die Anpassung der Fit-Parameter $dV_2/d\eta_i$ zu haben, wurden die Dehnungsabhängigkeiten $dV_2/d\eta_i$ immer bei 380 K an die Messdaten angepasst. Um zu sehen, wie gut das Modell die thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beschreibt, sind in Abbildung 3.20 - 3.22 die gerechneten und gemessenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten als Funktion der Dotierung x dargestellt. In diesen Abbildungen wird deutlich, dass die Dotierungsabhängigkeit des Phononenuntergrundes richtig beschrieben wurde (siehe vorangegangenes Kapitel). Darüber hinaus kann man sehen, dass im Rahmen des Modells der temperaturabhängige Beiträge der O-Ordnung zur thermischen Ausdehnung als Funktion der Dotierung generell sehr gut beschrieben werden kann. Lediglich im Bereich des Glasübergangs und unterhalb von T_c weichen die gerechneten Daten (wie erwartet) von den Messdaten ab.

2. Dotierungsabhängigkeit von $dV_2/d\eta_i$

Die mit Hilfe des Modells durch Anpassung an die Messdaten ermittelten Dehnungsabhängigkeiten $dV_2/d\eta_a$, $dV_2/d\eta_b$ und $dV_2/d\eta_c$ sind in Tabelle 3.1 aufgelistet und in Abbildung 3.23 als Funktion der Dotierung x aufgetragen.

x	$\frac{1}{k_B} \cdot \frac{dV_2}{d\eta_a}$ in K	$\frac{1}{k_B} \cdot \frac{dV_2}{d\eta_b}$ in K	$\frac{1}{k_B} \cdot \frac{dV_2}{d\eta_c}$ in K
7,0	(26400)	(65800)	(43500)
6,95	26900	65800	43500
6,93	26897	62605	43500
6,89	28952	63480	43500
6,82	30888	60938	43500
6,77	31115	59475	43500

Tabelle 3.1 Dehnungsabhängigkeiten von V_2 (ermittelt bei 380 K). Die Dehnungsabhängigkeiten für $x = 7$ wurden extrapoliert - siehe Text.

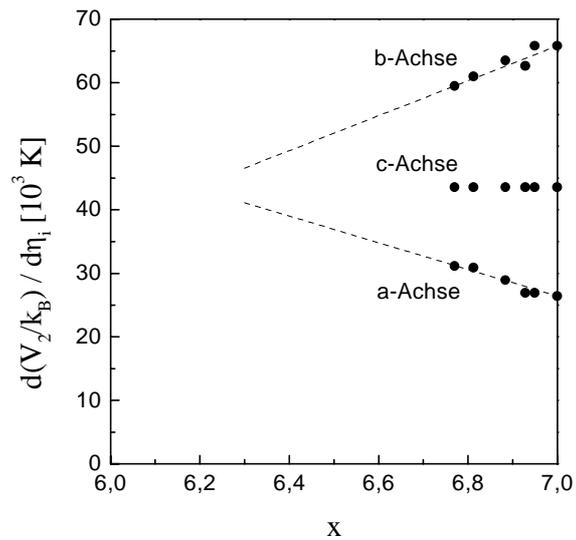


Abb. 3.23 Dehnungsabhängigkeiten $dV_2/d\eta_i$ (mit $i = a, b, c$) als Funktion der Dotierung x (siehe Text). Die gestrichelten Linien dienen der Augenführung. Die Dehnungsabhängigkeiten für $x = 7$ wurden aus den Daten für $x \leq 6,95$ extrapoliert.

Wie man in Abb. 3.23 sieht, ändern sich die uniaxialen Dehnungsabhängigkeiten von V_2 in guter Näherung linear mit der Dotierung x (gestrichelte Linie)

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{k_B} \cdot \frac{dV_2}{d\eta_a} \right) = -21000 \text{ K}, \quad \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{k_B} \cdot \frac{dV_2}{d\eta_b} \right) = 27500 \text{ K}, \quad (3.28)$$

was nicht zwangsläufig zu erwarten war, da die Anpassung der Dehnungsabhängigkeiten von V_2 an die Messdaten für jede Dotierung x unabhängig von den jeweils anderen Dotierungen

erfolgte¹. Außerdem fällt auf, dass sich die Dehnungsabhängigkeiten $dV_2/d\eta_a$ und $dV_2/d\eta_b$ mit abnehmender O-Konzentration x immer mehr annähern, was mit dem Verhalten, dass sich die orthorhombische Struktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $x = 7$ mit abnehmender O-Konzentration x einer tetragonalen Struktur annähert, völlig konsistent ist. Besonders interessant ist jedoch die Tatsache, dass die Dehnungsabhängigkeiten von V_2 allesamt positiv und von der selben Größenordnung sind, obwohl die Beiträge $\Delta\alpha_i$ der O-Ordnung zum linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (und damit auch die uniaxialen Druckabhängigkeiten von V_2) für die verschiedenen Achsen ein unterschiedliches Vorzeichen haben und sich in ihrer Größe deutlich voneinander unterscheiden. Diese Unterschiede zwischen den Druck- und Dehnungsabhängigkeiten von V_2 lassen sich letztlich auf die stark anisotropen elastischen Konstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zurückzuführen. Die Tatsache, dass die Wechselwirkungsenergie V_2 von allen drei Gitterkonstanten a , b und c mehr oder weniger gleich stark beeinflusst wird, macht deutlich, dass die Wechselwirkungsenergie V_2 von der elektronischen Struktur der ganzen Einheitszelle und nicht (wie man vielleicht im Rahmen des 1D O-Modells erwartet hätte) nur von dem Abstand der O-Ionen innerhalb der CuO-Ketten (b -Achse) von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ abhängt.

3. Uniaxiale Grüneisen-Parameter

Obwohl die Dehnungsabhängigkeiten der Wechselwirkungsenergie V_2 für eine beliebige aber feste O-Konzentration x im Rahmen des thermodynamischen Modells konstant sind (siehe Tab. 3.1), variieren die daraus resultierenden uniaxialen Grüneisen-Parameter der O-Ordnung sehr stark mit der Temperatur T . Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass sich die

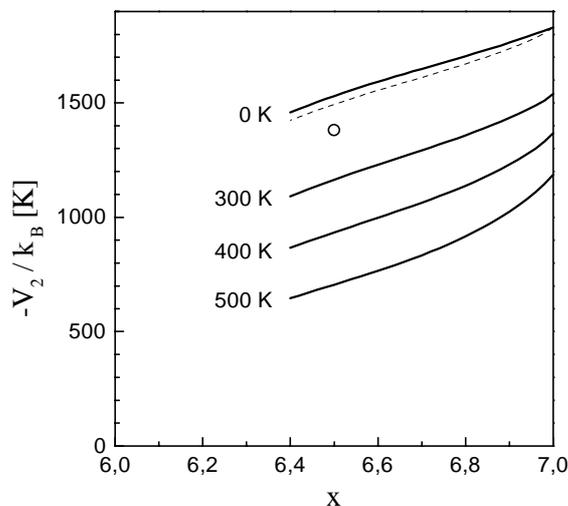


Abb. 3.24 Variation der Wechselwirkungsenergie V_2 als Funktion der O-Konzentration x für verschiedenen Temperaturen und unter der Annahme, dass die O-Ordnung im thermodynamischen Gleichgewicht ist (Linien). Die gestrichelte Linie berücksichtigt (für $T = 0$ K) den Fall, dass die O-Ordnung bei 300 K 'eingefroren' wurde. Der Kreis (o) repräsentiert *ab initio* Rechnungen von Korzhavii *et al.* [Kor99].

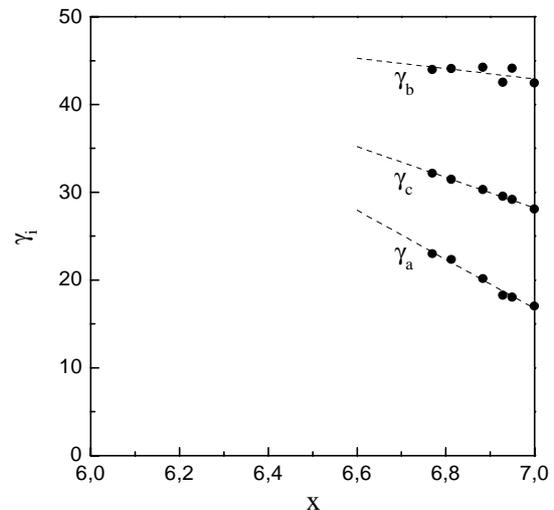


Abb. 3.25 Uniaxiale Grüneisen-Parameter der O-Ordnung für Raumtemperatur (siehe Text) als Funktion der O-Konzentration x . Die gestrichelten Linien dienen der Augenführung.

¹ Wie sich beim Anpassen der Dehnungsabhängigkeiten zeigte, lagen die c -Achsen Dehnungsabhängigkeit $dV_2/d\eta_c$ immer ungefähr bei dem selben Wert, weshalb die Größe $dV_2/d\eta_c$ als konstant angenommen wurde - hier wurde einfach der Wert für $x = 6,95$ übernommen.

Wechselwirkungsenergie V_2 aufgrund der großen Dehnungsabhängigkeiten der O-Ordnung und der großen thermischen Ausdehnung sehr stark mit der Temperatur T ändert. Um dies zu verdeutlichen wurde im Rahmen des thermodynamischen Modells die Wechselwirkungsenergie V_2 für verschiedene Temperaturen T berechnet und in Abbildung 3.24 als Funktion der O-Konzentration x aufgetragen. Wie man in Abb. 3.24 gut erkennen kann, nimmt mit zunehmender O-Konzentrationen x auch die Wechselwirkungsenergie V_2 zu, was im wesentlichen darauf zurückgeführt werden kann, dass die Gitterkonstanten der a- bzw. c-Achse mit zunehmender O-Konzentration x kleiner werden (die b-Achse bleibt im wesentlichen konstant) [Kri97]. Noch größer jedoch sind im Vergleich zur Dotierungsabhängigkeit von V_2 die Veränderungen von V_2 als Funktion der Temperatur T (im Bereich von 0-500 K ändert sich V_2 je nach Dotierung um bis zu einem Faktor zwei), wobei hier beachtet werden muss, dass V_2 nur indirekt über die uniaxialen Dehnungen η_i von x und T abhängt (siehe Gleichung (3.16)).

Die Tatsache, dass sich die Wechselwirkungsenergie V_2 als Funktion der Temperatur so stark ändert, hat nun zur Folge, dass sich auch die uniaxialen Grüneisen-Parameter der O-Ordnung sehr stark mit der Temperatur ändern, obwohl die uniaxialen Dehnungsabhängigkeiten von V_2 bei konstantem x konstant sind; aus diesem Grund sind Angaben zu den Grüneisen-Parametern der O-Ordnung wenig sinnvoll. Um dennoch ein Gefühl für die Größenordnung der uniaxialen Grüneisen-Parameter der O-Ordnung zu bekommen, sind in Abbildung 3.25 die uniaxialen Grüneisen-Parameter γ_a , γ_b und γ_c der O-Ordnung als Funktion der O-Konzentration x für Raumtemperatur aufgetragen. Wie man sieht, nehmen die uniaxialen Grüneisen-Parameter der O-Ordnung bei Raumtemperatur Werte zwischen 18 und 45 an, was hier noch einmal die große Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ belegt.

4. Beitrag der O-Ordnung

Um für die verschiedenen O-Konzentrationen x überprüfen zu können, wie gut der *Beitrag der O-Ordnung* zur thermischen Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit dem hier benutzten 1D O-Modell (siehe Kapitel C.1) beschrieben werden kann, wird im Folgenden die Differenz $\Delta\alpha_i = (\alpha_i)_x - (\alpha_i)_{x=7}$ zwischen den experimentell bestimmten thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mit jeweils entsprechend gerechneten Daten verglichen.

In Abb. 3.26 a), b) und c) ist die Differenz $\Delta\alpha_i = (\alpha_i)_x - (\alpha_i)_{x=7}$ zwischen den experimentell bestimmten thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ für die a-, b- und c-Achse (dicke hell- und dunkelgraue Linien) und für verschiedene O-Konzentrationen ($x = 6,77, 6,82, 6,89, 6,93$ und $6,95$) dargestellt¹ - zusätzlich sind in Abb. 3.26 a) und b) entsprechende $\Delta\alpha_i$ Messdaten von V. Pasler aufgetragen (dünne schwarze Linien) [Pas00^a]. Um die *experimentell bestimmte* Differenz $\Delta\alpha_i$ für die verschiedenen Achse mit jeweils entsprechend *gerechneten* Daten vergleichen zu können, ist in Abb. 3.26 b) und c) die gerechnete Differenz $\Delta\alpha_i$ für die b- und c-Achse (dicke gestrichelte Linien) dargestellt. In Abb. 3.26 a) dagegen sind keine gerechneten Werte für $\Delta\alpha_a$ dargestellt, weil die Unterschiede zwischen der gerechneten und experimentell bestimmten Differenz $\Delta\alpha_a$ des Phononenuntergrundes ($T < 260$ K) der a-Achse von der selben Größenordnung sind wie der Beitrag der O-Ordnung oberhalb des Glasübergangs.

¹ Für die c-Achse ist die Differenz $\Delta\alpha_c$ nur für O-Konzentrationen $x = 6,95, x = 6,82$ und $x = 6,77$ dargestellt.

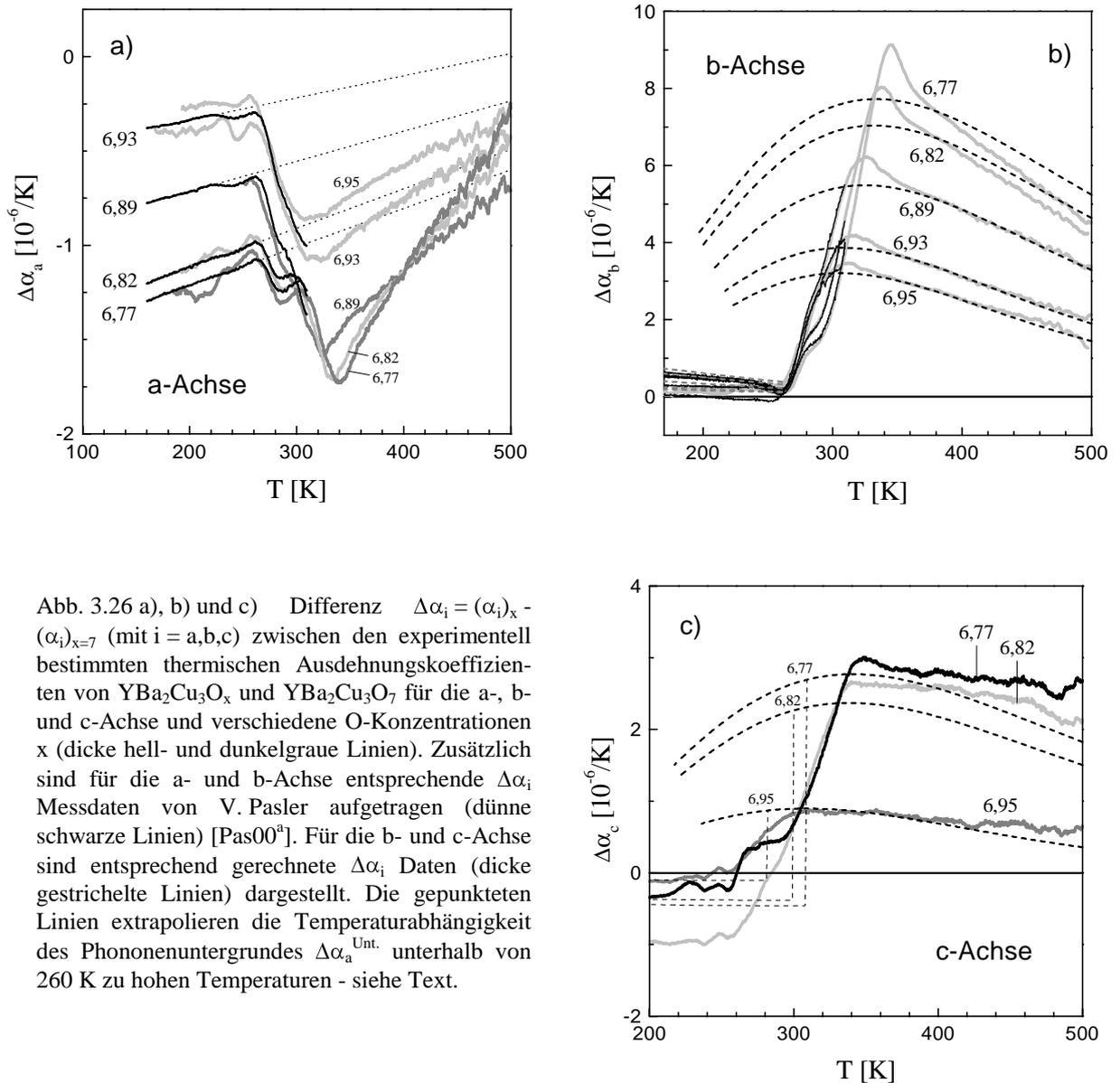


Abb. 3.26 a), b) und c) Differenz $\Delta\alpha_i = (\alpha_i)_x - (\alpha_i)_{x=7}$ (mit $i = a, b, c$) zwischen den experimentell bestimmten thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ für die a-, b- und c-Achse und verschiedene O-Konzentrationen x (dicke hell- und dunkelgraue Linien). Zusätzlich sind für die a- und b-Achse entsprechende $\Delta\alpha_i$ Messdaten von V. Pasler aufgetragen (dünne schwarze Linien) [Pas00^a]. Für die b- und c-Achse sind entsprechend gerechnete $\Delta\alpha_i$ Daten (dicke gestrichelte Linien) dargestellt. Die gepunkteten Linien extrapolieren die Temperaturabhängigkeit des Phononenuntergrundes $\Delta\alpha_a^{\text{Unt.}}$ unterhalb von 260 K zu hohen Temperaturen - siehe Text.

Um dennoch den gerechneten Beitrag der O-Ordnung zur thermischen Ausdehnung der a-Achse mit den experimentellen Daten vergleichen zu können, wurde der temperaturabhängige Beitrag $\Delta\alpha_a^{\text{Unt.}}$ des Phononenuntergrundes (gepunktete Linien in Abb. 3.26 a), welcher mit Hilfe einer Extrapolation der Daten unterhalb von 260 K zu hohen Temperaturen abgeschätzt werden kann, von $\Delta\alpha_a$ abgezogen. Das Ergebnis dieser Vorgehensweise ist in Abb. 3.27 dargestellt (experimentelle Daten = dicke hell- und dunkelgraue Linien / gerechnete Daten = dicke gestrichelte Linien). In Abb. 3.26 b) und c) und in Abb. 3.27 können nun der gerechnete (dicke gestrichelte Linien) und experimentell bestimmte (dicke hell- und dunkelgraue Linien) Beitrag der O-Ordnung zur thermischen Ausdehnung der a-, b- und c-Achse von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für verschiedene O-Konzentrationen x miteinander verglichen werden. Wie man sieht, geben die gerechneten Daten die experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit (des Beitrags) der O-Ordnung (zur thermischen Ausdehnung) für $x = 6,95$ bzw. $x = 6,93$ für alle drei Achsen sehr gut wieder (vgl. auch Abb. 3.19). Für O-Konzentrationen $x \leq 6,89$ und oberhalb von 400 K dagegen

passen der gerechnete und experimentell bestimmte Beitrag der O-Ordnung nicht mehr so gut zusammen, was im Folgenden diskutiert wird.

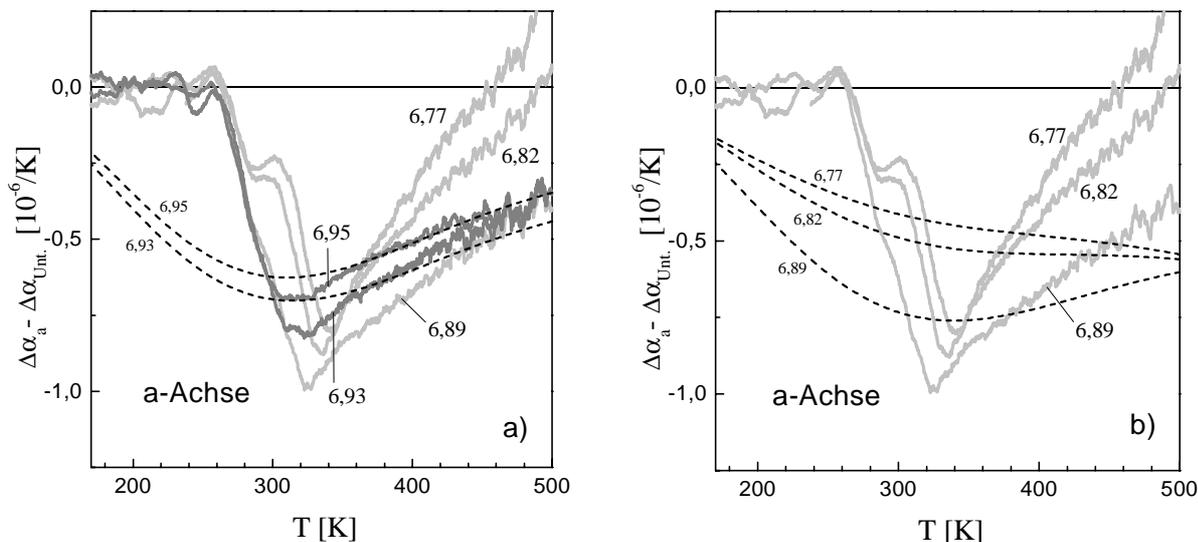


Abb. 3.27 a) und b) Die Differenz $\Delta\alpha_a - \Delta\alpha_a^{\text{Unt.}}$ (siehe Text) beschreibt den Beitrag der O-Ordnung zum linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der a-Achse von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für verschiedene O-Konzentrationen x . Dargestellt sind Messdaten (hell- und dunkelgraue Linien) im Vergleich zu Rechnung (gestrichelte Linien) für $x = 6,95$ und $x = 6,93$ (Abb. 3.27 a) und für $x = 6,89$, $x = 6,82$ und $x = 6,77$ (Abb. 3.27 b).

Eine Ursache für die oben genannten Abweichungen oberhalb 400 K ist möglicherweise darin zu suchen, dass das eindimensionale O-Modell (siehe Kapitel C.1) zu einfach ist, um die Thermodynamik der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu beschreiben¹ - außerdem wurde bei der Berechnung der thermischen Ausdehnung die Dehnungsabhängigkeit der elastischen Konstanten vernachlässigt. Andererseits ist es aber auch denkbar, dass die Abweichungen zwischen dem gerechneten und gemessenem Beitrag $\Delta\alpha_i$ von einem elektronischen Beitrag $\Delta\alpha_{\text{elektr.}}$ herrühren². Um dies zu verstehen, muss man sich klar machen, dass ein eventuell vorhandener elektronischer Beitrag $\Delta\alpha_{\text{elektr.}}$ oberhalb des Glasübergangs (bei T_g) keineswegs proportional zur Temperatur sein muss. Vielmehr ist im Rahmen des Dotierungsmodells von Veal *et al.* (siehe Kapitel A.IV) zu erwarten, dass die Zahl der Ladungsträger oberhalb von T_g mit zunehmender Temperatur aufgrund von O-Umordnungsprozessen abnimmt, was die Temperaturabhängigkeit von $\Delta\alpha_{\text{elektr.}}$ modifizieren sollte und deshalb die oben genannten Abweichungen im Bereich hoher Temperaturen erklären könnte (das Vorzeichen der Abweichungen legt dabei das Vorzeichen des elektronischen Beitrags fest: positiver elektr. Beitrag für b-Achse und negativer elektr. Beitrag für a-Achse). Zu dieser Erklärung würde passen, dass für O-Konzentrationen in der Nähe von $x = 7$ keine signifikanten Abweichungen zwischen Theorie und Experiment auftreten, was darauf zurückgeführt werden kann, dass die Zahl der Ladungsträger für O-Konzentrationen in der Nähe von $x = 7$ nahezu temperaturunabhängig ist. Andererseits würde man (im Rahmen des Dotierungsmodells von Veal *et al.*) selbst für $x = 6,77$ nur eine geringe Abnahme der Ladungsträgerkonzentration von ca. 10 % für einen Temperaturschritt von 300 K auf 500 K erwarten (siehe Kapitel C.VII),

¹ Z.B. kann der $T \leftrightarrow O$ Phasenübergang oder der $O_I \leftrightarrow O_{II}$ Phasenübergang nur mit einer 2D O-Ordnung erklärt werden.

² In dem hier benutzten thermodynamischen Modell wurden elektronische Beiträge vernachlässigt.

welche die Abweichungen zwischen den gerechneten und experimentell bestimmten Daten nur dann erklären könnte, wenn der elektronische Beitrag $\Delta\alpha_{\text{elektr.}}$ von der selben Größenordnung wäre wie der phononische Beitrag, was eher unwahrscheinlich ist. Ungeachtet dieser quantitativen Probleme ist es jedoch bemerkenswert, dass die Abweichungen in der a- und b-Achse dem Betrage nach ungefähr gleich groß aber von umgekehrten Vorzeichen sind, was völlig analog zur Druckabhängigkeit von T_c ist und was deshalb den Verdacht, dass die oben beschriebenen Abweichungen auf einen elektronischen Beitrag zurückgeführt werden können, unterstützt.

Um zu verdeutlichen, dass sich die oben genannten Abweichungen der a- und b-Achse gerade aufheben und um zu zeigen, dass das 1D O-Modell die Temperaturabhängigkeit (des Beitrages) der O-Ordnung (zur thermischen Ausdehnung) sehr gut beschreibt, ist in Abbildung 3.28 die Differenz $\Delta\alpha_{ab} - \Delta\alpha_{ab}^{\text{Unt.}}$ der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der ab-Ebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (die Daten stammen von dem entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristall Y2 und stellen das arithmetische Mittel der a- und b-Achse dar) für verschiedene O-Konzentrationen x (dicke graue Linien) zusammen mit gerechneten Daten (gestrichelte Linien) dargestellt.

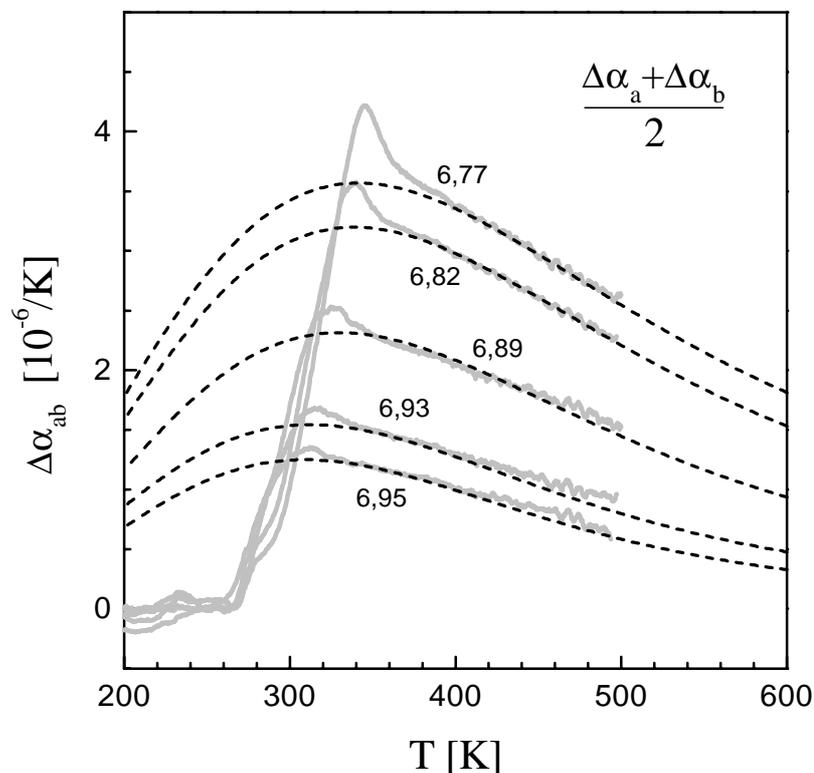


Abb. 3.28 Beitrag der O-Ordnung ($\Delta\alpha_{ab} - \Delta\alpha_{ab}^{\text{Unt.}}$) zu dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in der ab-Ebene eines verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalls (Y1) für verschiedene O-Konzentrationen x (dicke graue Linien) zusammen mit Daten die im Rahmen des Modells berechnet wurde (gestrichelte Linien).

5. Einfluss der O-Ordnung auf den Phononenuntergrund

Obwohl für $x = 7$ kein Beitrag der O-Ordnung zur thermischen Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ auftritt, bedeutet dies nicht, dass die Wechselwirkungsenergie V_2 und die uniaxialen Dehnungsabhängigkeiten von V_2 für $x = 7$ verschwinden. Vielmehr ist zu erwarten, dass sich die uniaxialen Dehnungsabhängigkeiten von V_2 für $x = 7$ aus der nahezu linearen Dotierungsabhängigkeit der Dehnungsabhängigkeiten (siehe Abb. 3.23) extrapolieren lassen (das Ergebnis dieser Vorgehensweise kann der Tabelle 3.1 entnommen werden). Da jedoch die Dehnungsabhängigkeiten von V_2 auch für $x = 7$ einen (wenn auch nur geringen) Einfluss auf den Phononenuntergrund haben (siehe Fußnote zu Beginn von Kapitel C.I), müsste der Phononenuntergrund (in Kenntnis der Dehnungsabhängigkeiten von V_2) jetzt noch einmal neu angepasst werden, um ein in sich konsistentes Modell für die Beschreibung der thermischen Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu bekommen. Tatsächlich wurde das hier benutzte Modell (und alle bisher angegebenen Werte) mit Hilfe dieser rekursiven Methode in sich konsistent behandelt bzw. gerechnet.

6. Vergleich mit konventionellen Rechnungen

Wie in Kapitel C.1.a) diskutiert wurde, sollten sich die im vorherigen Abschnitt ermittelten Druck- bzw. Dehnungsabhängigkeiten der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ von *konventionell* berechneten Druckabhängigkeiten

$$\frac{1}{V_2} \cdot \frac{dV_2}{dp_i} \cong \frac{V}{\alpha_{xy} C_V} \cdot \Delta\alpha_i \quad (3.29)$$

deutlich unterscheiden. Dies liegt vor allem daran, dass die konventionellen Rechnungen die thermische Ausdehnung des Gesamtsystems vernachlässigen, was zu fehlerhaften Werten im Bereich großer thermischer Ausdehnungskoeffizienten führt. Um zu überprüfen, wie groß diese Fehler sein können, werden im Folgenden die mit Hilfe des thermodynamischen Modells ermittelten uniaxialen Druckabhängigkeiten der O-Ordnung für $x = 6,95$ mit konventionell berechneten Druckabhängigkeiten der O-Ordnung für $x = 6,95$ verglichen. Bevor jedoch die mittels thermodynamischem Modell ermittelten uniaxialen Druckabhängigkeiten der O-Ordnung mit den konventionell berechneten Druckabhängigkeiten verglichen werden können, müssen die im vorangegangenen Abschnitt ermittelten uniaxialen Dehnungsabhängigkeiten der O-Ordnung mit Hilfe des Kompressibilitätstensors

$$\hat{S} = \hat{C}^{-1} = \begin{pmatrix} 7,28 & -2,91 & -1,71 \\ -2,91 & 6,06 & -1,43 \\ -1,71 & -1,43 & 6,69 \end{pmatrix} \quad \text{in } 10^{-3}/\text{GPa} \quad (3.30)$$

in uniaxiale Druckabhängigkeiten umgerechnet werden

$$\frac{1}{V_2} \cdot \frac{dV_2}{dp_i} = -\frac{1}{V_2} \cdot \sum_j S_{ij} \cdot \frac{dV_2}{d\eta_j}, \quad (3.31)$$

wobei die dafür benötigten S_{ij} (siehe Gleichung (3.30)) aus den elastischen Konstanten (3.20) berechnet werden können¹. Das Ergebnis dieser Umrechnung ist in Tabelle 3.2 zu sehen, in der sowohl die konventionell berechneten uniaxialen Druckabhängigkeiten der O-Ordnung als auch die mittels thermodynamischem Modell ermittelten uniaxialen Druckabhängigkeiten der O-Ordnung aufgelistet sind - die ebenfalls aufgelistete hydrostatische Druckabhängigkeit (ganz rechts), ist durch die Summe der uniaxialen Druckabhängigkeiten gegeben.

	Uniaxial			hydrostatisch
	$\frac{1}{V_2} \cdot \frac{dV_2}{dp_a}$ in $10^{-3}/\text{GPa}$	$\frac{1}{V_2} \cdot \frac{dV_2}{dp_b}$ in $10^{-3}/\text{GPa}$	$\frac{1}{V_2} \cdot \frac{dV_2}{dp_c}$ in $10^{-3}/\text{GPa}$	$\frac{1}{V_2} \cdot \frac{dV_2}{dp}$ in $10^{-3}/\text{GPa}$
konventionell	-56	+300	+95	+339
mit Modell	-47	+172	+101	+226

Tabelle 3.2 Druckabhängigkeiten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ (siehe Text).

Wie man in Tabelle 3.2 erkennen kann, sind vor allem die konventionell gerechnete b-Achsen Druckabhängigkeit und die konventionell gerechnete hydrostatische Druckabhängigkeit von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $x = 6,95$ deutlich größer (Faktor 1,74 bzw. 1,5) als die entsprechenden Druckabhängigkeiten, welche sich aus dem thermodynamischen Modell ergeben - für O-Konzentrationen in der Nähe von $x = 6,77$ unterscheiden sich die jeweiligen Druckabhängigkeiten sogar um bis zu einem Faktor zwei. Diese Unterschiede machen deutlich, dass die konventionelle Methode zur Berechnung von Druckabhängigkeiten eines Teilsystems im Festkörper im Bereich großer thermischer Ausdehnungskoeffizienten zu beachtlichen Fehlern führen kann, welche im Hinblick auf eine quantitative Bestimmung der Druck- bzw. Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nicht unbeachtet bleiben dürfen. Dennoch - die im Rahmen des hier verwendeten thermodynamischen Modells durchgeführten Rechnungen werden durch die orthorhombische Kristallstruktur von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ erheblich erschwert und es stellt sich hier die Frage, ob das im Gegensatz zu konventionellen Rechnungen (um einen Faktor zwei) genauere Ergebnis den oben betriebenen Aufwand rechtfertigt.

Wie sich im Folgenden zeigen wird, lautet die Antwort ja, weil im Rahmen des thermodynamischen Modells z.B. verstanden werden kann, warum die O-Ordnung einen großen Einfluss auf die Gitterkonstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ hat und warum der Grad der O-Ordnung in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für verschiedene seltene Erdatome RE unterschiedlich ist.

¹ Das negative Vorzeichen in Gleichung (3.31) kommt daher, dass der uniaxiale Druck (bzw. Streß) p_i als der von außen an die Probe angelegte Druck verstanden wird, d.h. mit zunehmendem Druck p_i wird die Probe und damit auch η_i kleiner.

III. Einfluss auf die Gitterkonstanten

Da die Wechselwirkungsenergie V_2 sehr stark dehnungsabhängig ist, haben die Gitterparameter a , b und c von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ einen großen Einfluss auf die Wechselwirkungsenergie V_2 . Umgekehrt sind die großen Dehnungsabhängigkeiten von V_2 dafür verantwortlich, dass die O-Ordnung einen nicht zu vernachlässigenden Druck in der Größenordnung von ca. 3 GPa auf das Gesamtsystem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ausübt, der sich proportional zur O-Konzentration in den CuO-Ketten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ändert - siehe Gleichung (3.17). Da dieser Druck (der O-Ordnung) mit abnehmender O-Konzentration x kleiner wird und für $x = 6$ sogar verschwindet, während z.B. der Druck der Phononen bzw. der Druck des statischen Gitters (bei konstanter Temperatur als Funktion des Dotierung) weitgehend konstant bleiben, ist zu erwarten, dass sich auch die Gitterkonstanten als Funktion der Dotierung stark verändern.

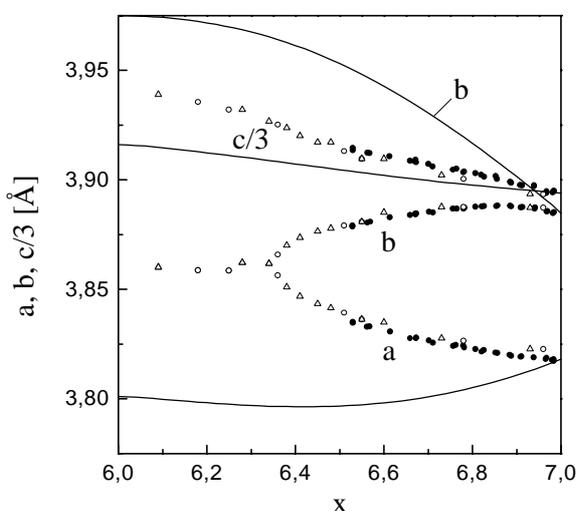


Abb. 3.29 Gitterkonstanten a , b und $c/3$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für Raumtemperatur (Δ = Jorgensen *et al.* [Jor90^a], \circ = Casalta *et al.* [Cas96], \bullet = Krüger *et al.* [Krü97]) als Funktion der O-Konzentration x im Vergleich zu Vorhersagen des O-Modells (Linien), das an die Gitterkonstanten für $x = 7$ angepasst wurde.

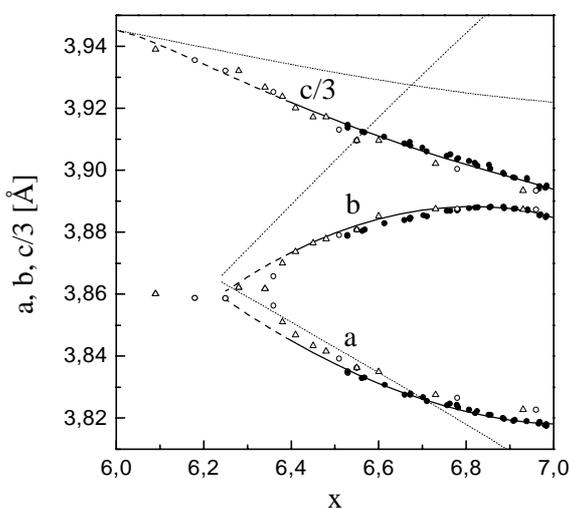


Abb. 3.30 Gitterkonstanten a , b und $c/3$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für Raumtemperatur (Δ = Jorgensen *et al.* [Jor90^a], \circ = Casalta *et al.* [Cas96], \bullet = Krüger *et al.* [Krü97]) als Funktion der O-Konzentration x im Vergleich zu Rechnungen (Linien), die einen zusätzlichen 'orthorhombischen Druck' berücksichtigen (siehe Text). Die gepunkteten Linien simulieren die Gitterkonstanten, welche sich ergeben würden, wenn die O-Ordnung keinen Einfluss auf die Gitterkonstanten hätte (siehe Text).

Im Rahmen des hier verwendeten Modells kann dieser Einfluss der O-Ordnung auf die Gitterkonstanten sehr leicht nachvollzogen werden. Dazu werden die Gitterkonstanten und damit auch das Volumen V des thermodynamischen Modells (siehe Gleichung (3.17)) an entsprechende Messdaten für $x = 7$ und $T = 300$ K angepasst (siehe z.B. Krüger *et al.* [Krü93]), um im Anschluss daran zu untersuchen, wie sich die uniaxiale Dehnung (und mit ihr die Gitterkonstanten) als Funktion der Dotierung bei konstanter Temperatur ändert. Das Ergebnis einer solchen Rechnung ist in Abbildung 3.29 (in Form von Linien) dargestellt, wobei auffällt, dass die Rechnungen deutlich von den experimentellen Daten (Symbole) abweichen. Dies ist jedoch nicht weiter verwunderlich, da bisher im wesentlichen nur der

Einfluss der O-Ordnung auf die Gitterkonstanten berücksichtigt wurde¹. Ein wesentlicher Beitrag jedoch der im Modell noch fehlt um die Gitterkonstanten richtig zu beschreiben, ist ein Beitrag, der dafür sorgt, dass jedes O-Atom, das den CuO-Ketten hinzugefügt wird, die b-Achse ein bisschen auseinander drückt und gleichzeitig die a-Achse schrumpfen lässt. Nimmt man an, dass sich ein solcher Beitrag in Form eines zusätzlichen uniaxialen Druckes p_i^{Ortho} (=: *Orthorhombischer Druck*) realisieren lässt, der linear von der O-Konzentration in den CuO-Ketten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ abhängt, dann hat man drei zusätzliche Fit-Parameter um das hier benutzte Modell an die Gitterkonstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ anzupassen. Das Ergebnis dieser Anpassung ist in Abbildung 3.30 (in Form von durchgezogenen Linien) dargestellt, wobei diesmal die experimentellen Daten (Symbole) sehr gut beschrieben werden können - für die Dotierungsabhängigkeit des orthorhombischen Druckes wurden dabei die folgenden Werte angenommen:

$$\frac{d^{Ortho}p_a}{dx} = -1,1 \text{ GPa}, \quad \frac{d^{Ortho}p_b}{dx} = 5,05 \text{ GPa} \quad \text{und} \quad \frac{d^{Ortho}p_c}{dx} = 1,15 \text{ GPa}. \quad (3.32)$$

Die Tatsache, dass die Dotierungsabhängigkeit des orthorhombischen Druckes entlang der b-Achse 5-mal größer ist als die entsprechenden dotierungsabhängigen Druckänderungen entlang der a- bzw. c-Achse, deutet darauf hin, dass der hier neu eingeführte orthorhombische Druck den oben beschriebenen Einfluss der Dotierung auf die Gitterkonstanten richtig berücksichtigt. Um zu verdeutlichen wie groß der Einfluss ist, den die O-Ordnung auf die Gitterkonstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ hat, kann man im Rahmen des Modells simulieren, welche Gitterkonstanten sich einstellen würden, wenn die O-Ordnung nicht dehnungsabhängig wäre und damit auch keinen Einfluss auf die Gitterkonstanten hätte. Das Ergebnis einer solchen Simulation ist in Abb. 3.30 in Form von gepunktete Linien dargestellt, wobei der Abstand zwischen der gepunkteten und durchgezogenen Linie jeder einzelnen Achse als der unmittelbare Einfluss der O-Ordnung auf die Gitterkonstanten verstanden werden kann. Die Krümmung (bzw. Nichtlinearität) der Gitterkonstanten der a- und b-Achse als Funktion der Dotierung wird demnach von der starken Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung verursacht.

Der oben eingeführte orthorhombische Druck hat keinen Einfluss auf die Bestimmung der Dehnungsabhängigkeit von V_2 (siehe vorangegangenes Kapitel), da der orthorhombische Druck weder temperatur- noch dehnungsabhängig ist, und er stellt eine sinnvolle Erweiterung des hier benutzten thermodynamischen Modells dar.

IV. Konsequenzen für andere 123-Verbindungen

Im Folgenden wird gezeigt, dass der unterschiedliche Grad der O-Ordnung in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für verschiedene seltene Erdatome RE auf die große Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung zurückgeführt werden kann.

1. Konfigurationsentropie der O-Ionen in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Ersetzt man in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ das Y-Atom durch ein seltenes Erdatom RE, dann ändern sich aufgrund des veränderten chemischen Druckes die Gitterkonstanten um bis zu einem Prozent [Gui93]. Dementsprechend ist zu erwarten, dass aufgrund der großen Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung die Konfigurationsentropie S_{Oxy} für verschiedene $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Systeme unterschiedlich ist. Um die Konfigurationsentropie S_{Oxy} der verschiedenen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu

¹ Der Einfluß der Phononen und des statischen Gitterbeitrags kann vernachlässigt werden.

bestimmen, wird im Folgenden ausgenutzt, dass sich die Gitterkonstanten von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in guter Näherung linear mit dem Ionenradius von RE^{3+} ändern (siehe Abb. 1.14). In dieser Näherung nämlich lassen sich die Wechselwirkungsenergie V_2 und damit auch die Konfigurationsentropie S_{Oxy} sehr leicht als Funktion des Ionenradius von RE^{3+} angeben. Da sich (im Rahmen der obigen Näherung) aber auch das molare Volumen von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ linear mit dem Ionenradius von RE^{3+} ändert, kann die Konfigurationsentropie S_{Oxy} der verschiedenen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Systeme einfach als Funktion des molaren Volumens V_{mol} veranschaulicht werden.

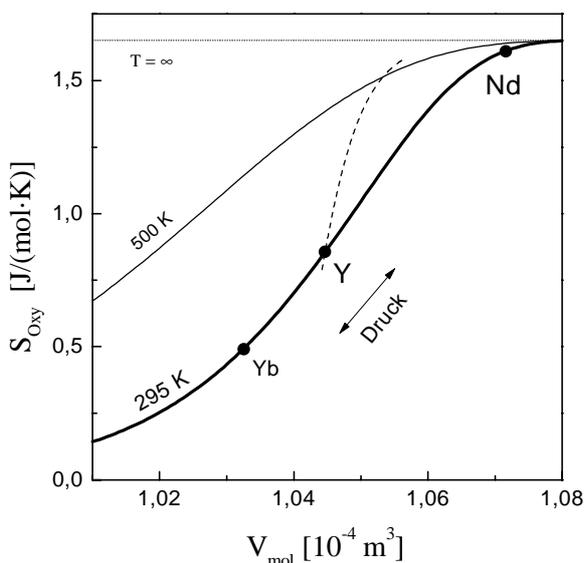


Abb. 3.31 Konfigurationsentropie S_{Oxy} der O-Ionen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ als Funktion des molaren Volumens (siehe Text) für 295 K (dicke Linie), 500 K (dünne Linie) und $T = \infty$ (gepunktete Linie). Zum Vergleich ist aufgetragen, wie sich die Entropie als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck (0 GPa) ändert (gestrichelte Linie). Zum Vergleich sind die Volumina verschiedener $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ -Systeme markiert (siehe Text).

Dazu ist in Abbildung 3.31 die Konfigurationsentropie S_{Oxy} von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ als Funktion des molaren Volumens V_{mol} sowohl für 295 K (dicke Linie) als auch für 500 K (dünne Linie) und $T = \infty$ (gepunktete Linie) dargestellt, wobei allerdings darauf geachtet wurde, dass sich die Gitterkonstanten, welche dem molaren Volumen V_{mol} zugrunde liegen, entsprechend dem linearen Ansatz (siehe oben) ändern. Um zu veranschaulichen, welche Konfigurationsentropie S_{Oxy} sich z.B. bei Raumtemperatur für verschiedene $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ einstellt, wurden für $\text{RE} = \text{Yb}, \text{Y}$ und Nd die molaren Volumina (für Raumtemperatur) besonders markiert (●) und entsprechend gekennzeichnet. Wie man in Abb. 3.31 sehen kann, ergeben sich im Rahmen des thermodynamischen Modells sehr unterschiedliche Konfigurationsentropien für die verschiedenen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Systeme - z.B. ist im Rahmen des Modells die Konfigurationsentropie der O-Ionen in $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ bei Raumtemperatur nur ungefähr halb so groß (58 %) wie in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$, weshalb die O-Ionen in den CuO-Ketten von $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ besser geordnet sein sollten als in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$. Dagegen liegt die Konfigurationsentropie der O-Ionen in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ fast bei dem maximal möglichen Wert $S_{\text{Oxy}}^{\text{max}}$, was bedeutet, dass die O-Ionen in den CuO-Ketten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ nahezu statistisch verteilt sein sollten. Diese Vorhersagen sind in sehr guter Übereinstimmung mit Nuklear Quadrupol Resonanzmessungen (NQR) von Lütgemeier *et al.*, deren NQR-Spektren zeigen, dass (im Gegensatz zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$, wo die O-Ionen in der Basal-Ebene bevorzugt lange Ketten bilden) die O-Ordnung in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ mit einem Modell beschrieben werden kann, das für die O-Ionen in den CuO-Ketten eine statistische Verteilung annimmt [Lüt96] - siehe Abb. 1.8.

Wie hier gezeigt wurde, ist die große Dehnungsabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie V_2 dafür verantwortlich, dass die Konfigurationsentropie der O-Ionen in den CuO-Ketten von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit $\text{RE} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Nd}, \dots$ sehr unterschiedlich sein kann. Im Folgenden wird sich

zeigen, dass die große Dehnungsabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie V_2 auch eine Erklärung dafür liefert, warum die Temperaturabhängigkeit des Beitrages $\Delta\alpha$ der O-Ordnung zu den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für verschiedene seltene Erdatome RE unterschiedlich sein sollte.

2. Temperaturabhängigkeit des Beitrages $\Delta\alpha$ der O-Ordnung für verschiedene $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Systeme

Außer dass der Grad der O-Ordnung für verschiedene $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Systeme unterschiedlich ist, kann man in Abb. 3.31 gut erkennen, dass auch die Volumenabhängigkeit der Konfigurationsentropie dS_{Oxy}/dV (die Steigung der Linien) für die verschiedenen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Systeme unterschiedlich ist. Insbesondere die Konfigurationsentropie von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ besitzt bei Raumtemperatur eine viermal kleinere (28 %) Volumenabhängigkeit als $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$. Daraus und unter der Annahme, dass die elastischen Konstanten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ ungefähr gleich sind, kann man schließen, dass auch die Druckabhängigkeit der Konfigurationsentropie dS_{Oxy}/dp in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ ungefähr viermal kleiner ist als in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$. Damit müsste dann aber auch der Beitrag der O-Ordnung zum Volumenausdehnungskoeffizienten

$$\Delta\beta_{\text{Oxy}} \cong -\frac{1}{V} \cdot \left. \frac{\partial S_{\text{Oxy}}}{\partial p} \right|_T \quad (3.33)$$

für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ viermal kleiner sein als für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ - d.h. die Volumenabhängigkeiten der Konfigurationsentropie dS_{Oxy}/dV bestimmt im wesentlichen die Größe des Beitrages $\Delta\alpha$ der O-Ordnung zur thermischen Ausdehnung. In guter Übereinstimmung mit der oben gemachten Vorhersage konnte für einen verzwilligten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristall mit einer O-Konzentration von $x = 6,97$ (im Rahmen der Messgenauigkeit) kein Beitrag $\Delta\alpha_{\text{ab}}$ der O-Ordnung zur thermischen Ausdehnung entlang der ab-Ebene festgestellt werden (siehe Abb. 2.10), was ein Hinweis darauf ist, dass die Konfigurationsentropie in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,97}$ (als Funktion der Dehnung) ein lokales Maximum oder den maximal möglichen Wert $^{\text{max}}S_{\text{Oxy}}$ angenommen hat.¹

Wie gerade deutlich wurde, bestimmt die Volumenabhängigkeiten der Konfigurationsentropie dS_{Oxy}/dV im wesentlichen die Größe des Beitrages $\Delta\alpha$ der O-Ordnung zur thermischen Ausdehnung. Darüber hinaus beeinflusst der Wert der Wechselwirkungsenergie V_2 auch die Temperaturabhängigkeit des Beitrages $\Delta\alpha$, weil sich mit dem Betrag von V_2 auch das Maximum des Schottky-ähnlichen Beitrages $\Delta\alpha$ (siehe Abb. 3.3) verschiebt. Im Rahmen des 1D Modells sollte z.B. $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ bei Raumtemperatur eine um den Faktor 1,33 größere Wechselwirkungsenergie V_2 besitzen als $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$, was bedeutet, dass auch das Maximum von $\Delta\alpha$ bei einer um den Faktor 1,33 höheren Temperatur liegen sollte. Damit müsste jedoch das Maximum von $\Delta\alpha$ deutlich oberhalb des Glasübergangs liegen, weshalb sich die Temperaturabhängigkeit der Beiträge $\Delta\alpha$ der O-Ordnung zur thermischen Ausdehnung von $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ (oberhalb des Glasüberganges) deutlich von einander unterscheiden sollten. Dass die Temperaturabhängigkeit des Beitrages $\Delta\alpha$ für

¹ Neuste thermische Ausdehnungsmessungen von H. Leibrock und R. Lortz haben gezeigt, daß die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der a- und b-Achse eines entzwilligten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalls mit $x \sim 6,93$ bei ca. 250 K einen Glasübergang aufweisen [Lei^a].

$\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ tatsächlich verschieden ist, sieht man anhand der thermischen Ausdehnungsdaten in Abbildung 3.32 - dort ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α_{ab} der ab-Ebene von $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit $x = 6,99$ und $x = 6,86$ (Linien) im Vergleich zu entsprechenden Daten für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit $x = 6,92$ und $x = 7$ (gestrichelte Linien) dargestellt (für eine übersichtlichere Darstellung wurden die Daten für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ jeweils um $2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ nach oben verschoben). Wie man sieht, unterscheiden sich die Beiträge $\Delta\alpha_{ab} = \alpha_{ab} - (\alpha_{ab})_{x=7}$ der O-Ordnung zum linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,86}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ in ihrer Temperaturabhängigkeit; während der Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ mit zunehmender Temperatur abnimmt, bleibt der Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ für $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,86}$ in etwa konstant.

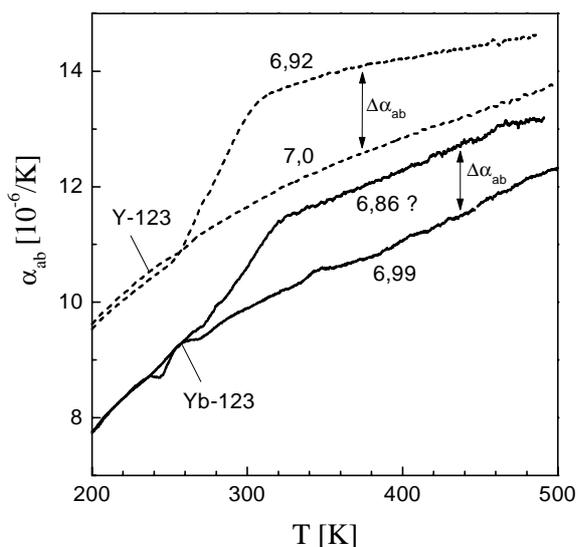


Abb. 3.32 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient entlang der ab-Ebene eines verzwilligten $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls (Yb1) für $x = 6,99$ und $x = 6,86$ (Linien) im Vergleich zu entsprechenden Daten eines verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls für $x = 6,92$ und $x = 7$ (gestrichelte Linien) - abgebildet sind jedesmal nur die Aufheizkurven. Die Daten des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalls wurden jeweils um $2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ nach oben verschoben.

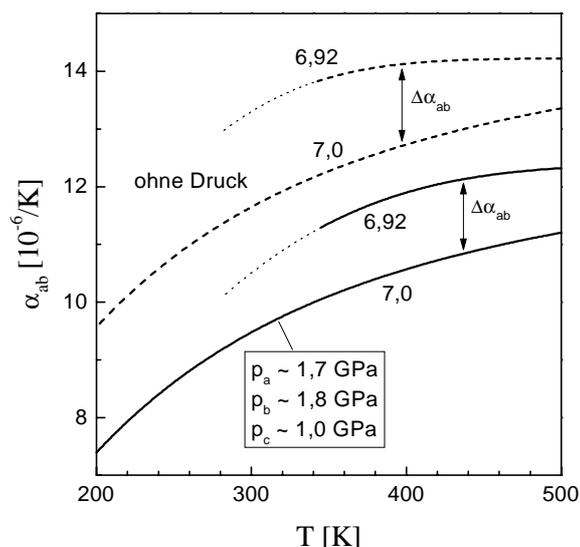


Abb. 3.33 Gerechneter linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ entlang der ab-Ebene für $x = 7$ und $x = 6,92$ unter Berücksichtigung eines von außen angelegten uniaxialen Druckes (Linien), der die Gitterkonstanten so verändert, dass sie den Gitterkonstanten von $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ entsprechen. Im Vergleich dazu sind entsprechenden Daten ohne Druck aufgetragen (gestrichelte Linien). Die Daten 'ohne Druck' wurden jeweils um $2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ nach oben verschoben.

Um zu verdeutlichen, dass diese unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von $\Delta\alpha$ darauf zurück geführt werden kann, dass die Wechselwirkungsenergie V_2 in $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ einen deutlich größeren Wert hat als in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, wurde hier (zusätzlich zu den thermischen Ausdehnungsrechnungen für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) versucht, die thermische Ausdehnung von $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ zu simulieren, indem im Rahmen des Modells die Gitterkonstanten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ durch einen von außen angelegten uniaxialen Druck¹

¹ Welcher uniaxiale Druck benötigt wird, um die thermische Ausdehnung von $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ zu simulieren, kann mit Hilfe der elastischen Konstanten (3.20) berechnet werden, wenn bekannt ist, um wieviel sich die Gitterkonstanten von $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ voneinander unterscheiden. Da für $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit $x = 6,92$ keine Gitterkonstanten zur Verfügung standen, wurde hier angenommen, daß das Verhältnis der einzelnen Gitterkonstanten von $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $x = 6,92$ und $x = 7$ gleich ist - die Gitterkonstanten für $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ wurden der Referenz [Gui93] entnommen.

$$p_a = 1,73 \text{ GPa}, \quad p_b = 1,81 \text{ GPa} \quad \text{und} \quad p_c = 1,06 \text{ GPa} \quad (3.34)$$

so verändert wurden, dass diese den Gitterkonstanten von $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ entsprechen - das Ergebnis dieser Simulation ist in Abbildung 3.33 dargestellt. Wie man sieht, unterscheiden sich die gerechneten Beiträge $\Delta\alpha_{ab}$ für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ *unter uniaxialem Druck* (Linien) und für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ *ohne äußeren Druck* in ihrer Temperaturabhängigkeit dadurch, dass der Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ (ohne Druck) mit zunehmender Temperatur abnimmt, während der Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ unter Druck in etwa konstant bleibt, was völlig analog zu den Messdaten in Abb. 3.32 ist¹. Da in den Rechnungen deutlich wird, dass die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von $\Delta\alpha_{ab}$ dadurch verursacht wird, dass das Maximum des Beitrages $\Delta\alpha_{ab}$ für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ unter Druck ($T_{\max} = 397 \text{ K}$) deutlich höher liegt als für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ ohne Druck ($T_{\max} = 317 \text{ K}$), kann man vermuten, dass auch die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit des Beitrages $\Delta\alpha_{ab}$ in den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ und $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,86}$ im wesentlichen auf eine unterschiedlich große Wechselwirkungsenergie V_2 zurückgeführt werden kann.

In Kapitel B.III.2 wurde angenommen, dass die O-Konzentration von $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei gleichen Beladungsbedingungen in etwa der O-Konzentration von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ entspricht. In Abb. 3.32 und 3.33 fällt nun auf, dass der Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ für $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,86}$ ungefähr genauso groß ist wie für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$, obwohl sich die Zahl der O-Fehlstellen um ca. einen Faktor zwei unterscheiden - die Volumenabhängigkeiten der Konfigurationsentropie dS_{Oxy}/dV von $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sind dagegen ungefähr gleich groß - siehe Abb. 3.31. Dies deutet darauf hin, dass die oben beschriebene Annahme bezüglich des O-Gehalts von $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nicht ganz richtig ist. Vielmehr ist zu vermuten, dass die O-Konzentration von $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei gleichen Beladungsbedingungen größer ist als die O-Konzentration von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen von Hasegawa *et al.* [Has88].

V. Vorhersagen für C_{ij} und C_p

Aus thermodynamischen Gründen ist zu erwarten, dass die O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ auch einen Beitrag ΔC_{ij} zu den elastischen Konstanten C_{ij} und einen Beitrag ΔC_p zu der Wärmekapazität C_p liefert. Mit dem in dieser Arbeit entwickelten thermodynamischen Modell von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist es möglich, diese Beiträge ΔC_{ij} und ΔC_p der O-Ordnung vorherzusagen. Für das Verständnis der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ wird von Bedeutung sein, ob und inwieweit zukünftige Messungen diese Vorhersagen bestätigen oder widerlegen. Bisher liegen nur einige wenige (ungenauere) Ergebnisse vor, die über den Beitrag der O-Ordnung zu den elastischen Konstanten C_{ij} bzw. zu der Wärmekapazität C_p Auskunft geben [Gru99][Lei^b][Tut] - im Rahmen der Messgenauigkeit aber stimmen diese Messungen mit den Vorhersagen des Modells überein.

1. Elastischen Konstanten C_{ij}

Mit Hilfe des thermodynamischen Modells von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist es möglich, den temperaturabhängigen Beitrag ΔC_{ij} sowohl der O-Ordnung als auch der Phononen zu den

¹ Die Abweichungen zwischen den gerechneten und gemessenen thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ oberhalb 400 K wurden bereits in Kapitel C.II.1 diskutiert.

elastischen Konstanten C_{ij} zu berechnen (siehe Gleichung (A1.27)).¹ Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in Abbildung 3.34 für verschiedenen O-Konzentrationen x dargestellt, wobei in diesen Rechnungen eine Dehnungsabhängigkeit der elastischen Konstanten (bzw. des statischen Gitters; siehe Gleichung (3.18)) nicht berücksichtigt wurde - dies stellt hier jedoch kein Problem dar, da die Beiträge ΔC_{ij} der einzelnen Teilsysteme (statisches Gitter, Phononen und O-Ordnung) additiv sind.

In Abb. 3.34 können für $T = 0$ und $x = 7$ die elastischen Konstanten C_{ij} (3.20) von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ abgelesen werden, welche dem Gittermodell von Reichardt *et al.* entnommen wurden - siehe Kapitel C.I. Außerdem kann man erkennen, wie sich die elastischen Konstanten C_{11} und C_{22} bzw. C_{13} und C_{23} mit abnehmender O-Konzentration x einander annähern, während C_{33} und C_{12} unterhalb Raumtemperatur nicht dotierungsabhängig sind. Zusätzlich kann für alle elastischen Konstanten beobachtet werden, dass diese mit zunehmender Temperatur kleiner werden, was unterhalb von Raumtemperatur allein auf den Beitrag der Phononen zurückzuführen ist. Oberhalb Raumtemperatur gibt es einen zusätzlichen Beitrag von der O-Ordnung, der unterhalb Raumtemperatur aufgrund kinetischer Effekte ('einfrieren' der O-Umordnungsprozesse) verschwindet (um zu verdeutlichen, welchen Beitrag die O-Ordnung unterhalb Raumtemperatur liefern würde, wenn die O-Umordnungsprozesse nicht einfrieren würden, sind in Abb. 3.34 zusätzlich noch gepunktete Linien eingezeichnet). Der Beitrag der O-Ordnung ist wie man in Abb. 3.34 gut erkennen kann für C_{22} am größten, was nicht anders zu erwarten war, da die Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung für die b-Achse am größten ist (siehe Abb. 3.23). Der Beitrag der O-Ordnung zu den anderen C_{ij} ist entsprechend kleiner und (bei konstanter Temperatur) im wesentlichen proportional zu dem Produkt $\gamma_i \cdot \gamma_j$ der Grüneisen-Parameter der O-Ordnung

$$\Delta C_{ij} \propto -\gamma_i \cdot \gamma_j \quad (3.35)$$

- siehe Gleichung (A1.27). Außerdem kann man in Abb. 3.34 erkennen, dass der Beitrag $|\Delta C_{ij}|$ der O-Ordnung für alle elastische Konstanten mit abnehmender O-Konzentration x zunimmt, was darauf zurückgeführt werden kann (siehe Gleichung (A1.27)), dass auch der Beitrag ΔC_V der O-Ordnung zur Wärmekapazität mit abnehmender O-Konzentration x (für $x > 6,5$) zunimmt. Aus den elastischen Konstanten C_{ij} können auch die linearen Kompressibilitäten κ_a , κ_b und κ_c berechnet werden, indem man den Tensor \hat{C} der elastischen Konstanten invertiert und die einzelnen Elemente S_{ij} zeilenweise addiert:

$$\begin{aligned} \kappa_a &= S_{11} + S_{12} + S_{13} \\ \kappa_b &= S_{21} + S_{22} + S_{23} \\ \kappa_c &= S_{31} + S_{32} + S_{33} \end{aligned} \quad \text{mit} \quad \hat{S} = \hat{C}^{-1}. \quad (3.36)$$

Das Ergebnis dieser Vorgehensweise ist in Abbildung 3.35 für die verschiedenen O-Konzentrationen x dargestellt. Wie man erkennen kann, nähern sich die Kompressibilitäten κ_a und κ_b mit abnehmender O-Konzentration x einander an, während κ_c unterhalb Raumtemperatur nahezu dotierungsunabhängig ist. Zusätzlich kann für alle linearen Kompressibilitäten beobachtet werden, dass diese mit zunehmender Temperatur größer

¹ Die Temperaturabhängigkeit des Beitrages ΔC_{ij} eines beliebigen Teilsystems im Festkörper ist im wesentlichen proportional zu dem Produkt aus Temperatur T und dem entsprechenden Beitrag ΔC_V zur Wärmekapazität: $\Delta C_{ij}(T) \propto -T \cdot \Delta C_V(T)$.

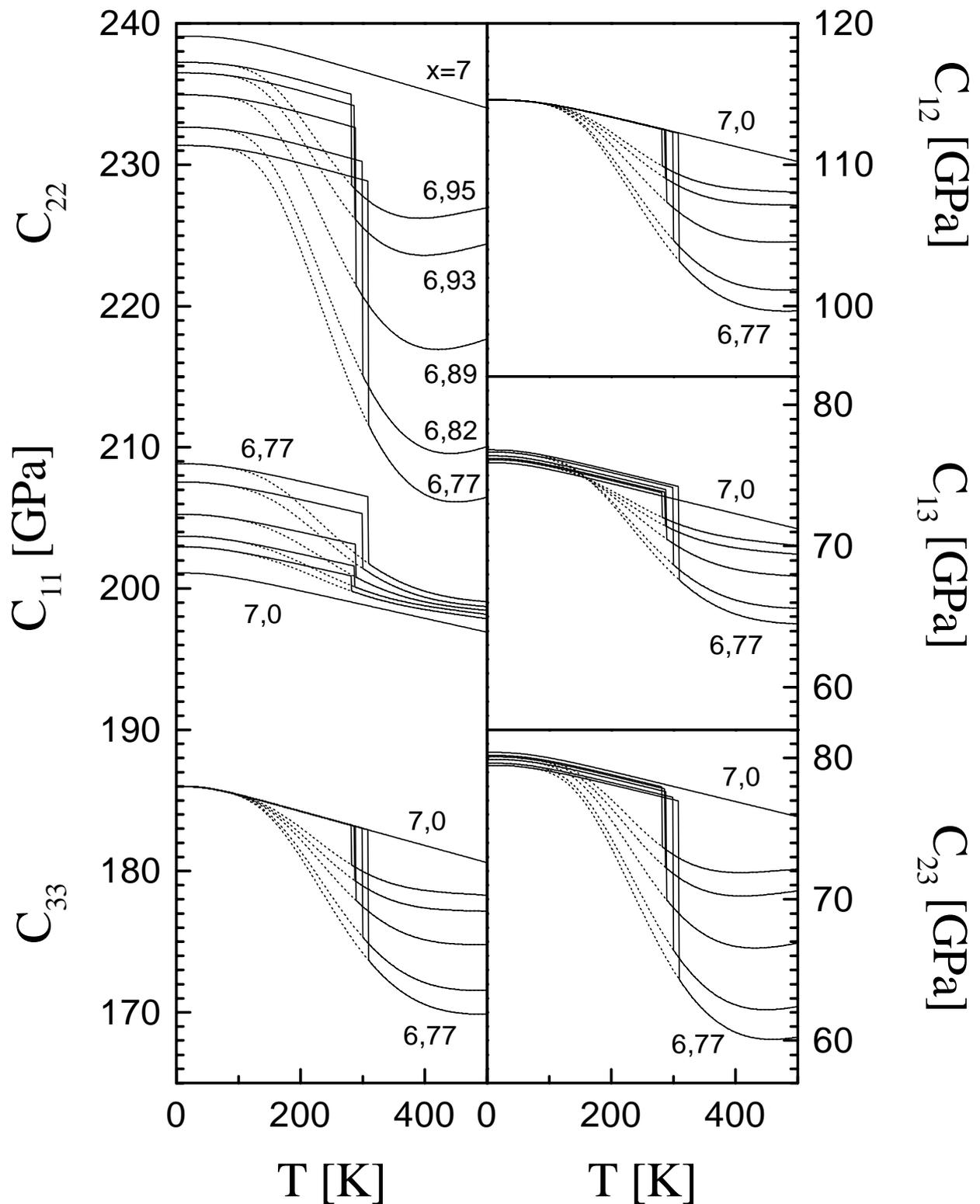


Abb. 3.34 Gerechnete elastische Konstanten C_{ij} von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion der Temperatur für verschiedenen O-Konzentrationen x . Für alle elastische Konstanten kann oberhalb Raumtemperatur ein zusätzlicher negativer Beitrag beobachtet werden, der von der O-Ordnung herrührt. Unterhalb Raumtemperatur (gepunktete Linien) verschwindet dieser Beitrag, da die O-Umordnungsprozesse 'einfrieren'.

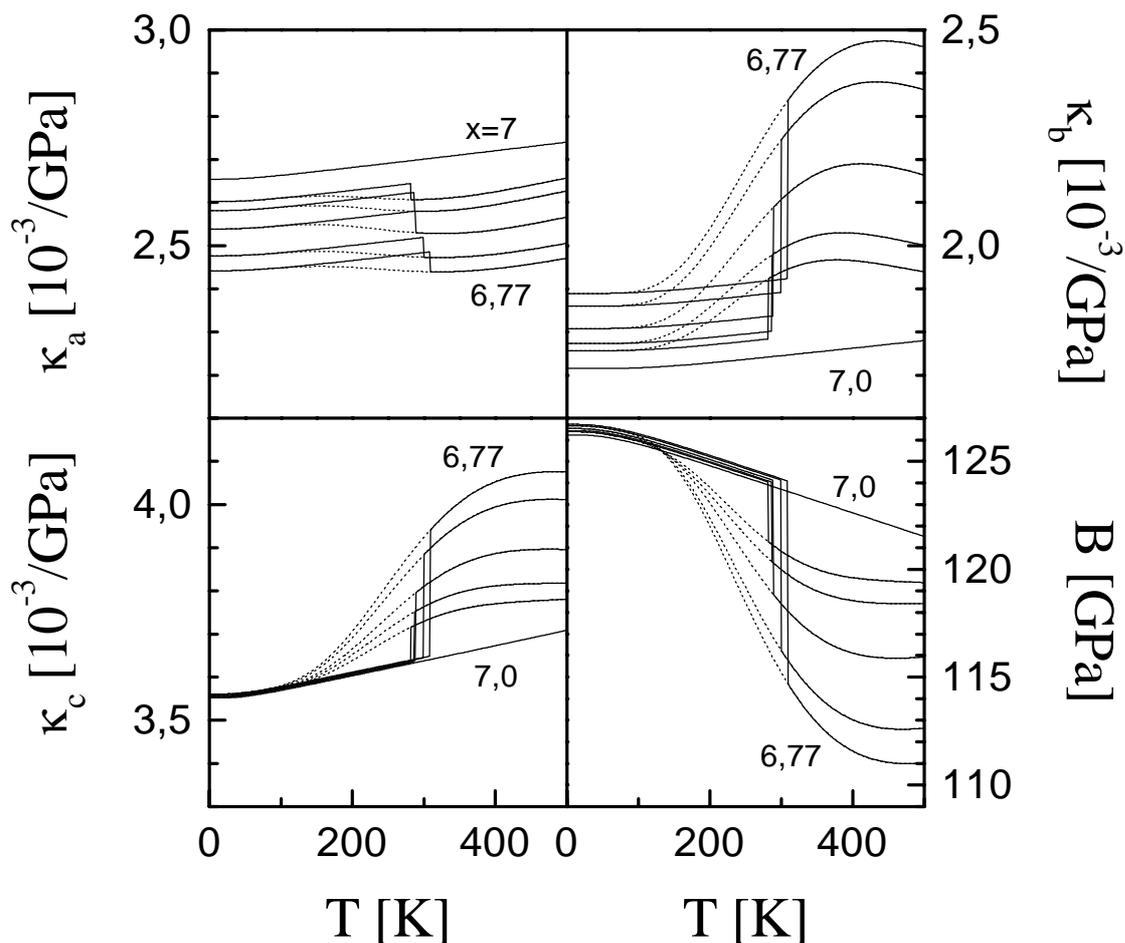


Abb. 3.35 Gerechnete lineare Kompressibilitäten κ_a , κ_b und κ_c und gerechneter Bulk-Modul B von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion der Temperatur für verschiedene O-Konzentrationen x . Die gepunkteten Linien sollen verdeutlichen, welchen Beitrag die O-Ordnung unterhalb Raumtemperatur liefern würde, wenn die O-Umordnungsprozesse nicht einfrieren würden.

werden, was unterhalb von Raumtemperatur wieder auf den Beitrag der Phononen zurückzuführen ist. Der zusätzliche Beitrag $\Delta\kappa_i$ oberhalb Raumtemperatur stammt von der O-Ordnung und ist für die b-Achse am größten, während der Beitrag $\Delta\kappa_a$ der O-Ordnung für die a-Achse am kleinsten ist. Außerdem fällt auf, dass der Beitrag $\Delta\kappa_i$ der O-Ordnung für die b-Achse und c-Achse positiv ist, während der entsprechende Beitrag der O-Ordnung zu κ_a negativ ist. Wie auch schon bei den elastischen Konstanten nimmt der Beitrag $|\Delta\kappa_i|$ der O-Ordnung zu den linearen Kompressibilitäten κ_b und κ_c mit abnehmender O-Konzentration x zu - dagegen bleibt der entsprechende Beitrag der O-Ordnung für κ_a nahezu konstant. Dieses Verhalten der Beiträge $\Delta\kappa_i$ der O-Ordnung ist völlig analog zu dem Verhalten der Beiträge $\Delta\alpha_i$ der O-Ordnung zu den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Zusätzlich zu den linearen Kompressibilitäten ist in Abb. 3.35 der Bulk-Modul B von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für verschiedene O-Konzentrationen x aufgetragen, der mit Hilfe der Gleichung

$$B = (\kappa_a + \kappa_b + \kappa_c)^{-1} \quad (3.37)$$

berechnet wurde. Wie man erkennen kann, ist der Bulk-Modul unterhalb Raumtemperatur nahezu dotierungsunabhängig, was in guter Übereinstimmung mit Ultraschallmessungen von Lin *et al.* ist [Lin93], wenngleich der Bulk-Modul in diesen Messungen (aufgrund messtechnischer Probleme) insgesamt zu klein heraus kommt. Außerdem kann man in Abb. 3.35 beobachten, dass der Bulk-Modul mit zunehmender Temperatur kleiner wird, was unterhalb von Raumtemperatur wieder auf den Beitrag der Phononen zurückzuführen ist. Der zusätzliche negative Beitrag ΔB oberhalb Raumtemperatur stammt von der O-Ordnung und nimmt mit abnehmender O-Konzentration x zu.

Von besonderem Interesse für eine genau Bestimmung der Wechselwirkungsenergie V_2 ist der Umstand, dass der temperaturabhängige Beitrag ΔC_{ij} der O-Ordnung zu den elastischen Konstanten ein Maximum hat, das sich (im Gegensatz zum Beitrag ΔC_V der Wärmekapazität bzw. zum Beitrag $\Delta \alpha_i$ der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten) deutlich oberhalb von Raumtemperatur befinden sollte¹. Könnte man die Lage des Maximums in einer der Größen ΔC_{ij} , $\Delta \kappa_i$ oder ΔB genau bestimmen, dann wäre im Rahmen des 1D O-Modells die Wechselwirkungsenergie V_2 sehr gut definiert - in den thermischen Ausdehnungsdaten dagegen ist das Maximum nicht zu sehen (siehe Abb. 3.28), weshalb die Wechselwirkungsenergie V_2 nur in Verbindung mit einer der uniaxialen Dehnungsabhängigkeiten $dV_2/d\eta_i$ bestimmt werden konnte.

Erste Hinweise darauf, dass die O-Ordnung in $YBa_2Cu_3O_{6,95}$ einen zusätzlichen Beitrag zu den linearen Kompressibilitäten bzw. zum Bulk-Modul liefert, können den Messdaten von Leibrock und Grube *et al.* entnommen werden [Lei^b][Gru99]. Eine Abschätzung der Beiträge $\Delta \kappa_i$ bzw. ΔB der O-Ordnung zu den linearen Kompressibilitäten bzw. zum Bulk-Modul für $x = 6,94$ ergibt dabei für $\Delta \kappa_a = -0,26 \cdot 10^{-3}/\text{GPa}$, $\Delta \kappa_b = 0,94 \cdot 10^{-3}/\text{GPa}$ und $\Delta \kappa_c = 0,17 \cdot 10^{-3}/\text{GPa}$ bzw. $\Delta B = 9,2 \text{ GPa}$ [Lei^b] - diese Werte sind 2-3 mal größer als die in Abb. 3.34 und 3.35 dargestellten gerechneten Werte.

2. Wärmekapazität C_p

Im Folgenden wird die Wärmekapazität C_p von $YBa_2Cu_3O_x$ mit Hilfe der thermodynamischen Beziehung

$$C_p = C_v + T \cdot V \cdot B \cdot \beta^2 \quad (3.38)$$

berechnet, wobei für den Bulk-Modul B die Werte aus Abb. 3.35 benutzt werden.

In Abbildung 3.36 ist die gerechnete Wärmekapazität C_V (dünne Linie) bzw. C_p (dicke Linie) von $YBa_2Cu_3O_x$ als Funktion der Temperatur für $x = 6,95$ und $x = 7$ dargestellt. Um den Beitrag ΔC_p bzw. ΔC_V der O-Ordnung zur Wärmekapazität C_p bzw. C_V zu verdeutlichen, wurden jeweils die Wärmekapazitäten für $x = 7$ von der entsprechenden Wärmekapazität für $x = 6,95$ abgezogen und in Abbildung 3.37 als Funktion der Temperatur aufgetragen (die gestrichelten Linien deuten an, dass der Beitrag der O-Ordnung zur Wärmekapazität in der Nähe von Raumtemperatur verschwindet). Während unterhalb Raumtemperatur sowohl die Differenz ΔC_V als auch die Differenz ΔC_p (vergleiche Abb. 3.14) sehr klein sind, tritt oberhalb Raumtemperatur der zusätzliche Beitrag der O-Ordnung auf, wobei jedoch der Beitrag ΔC_p

¹ Das gleiche gilt auch für den Beitrag $\Delta \kappa_i$ bzw. ΔB der O-Ordnung zu den linearen Kompressibilitäten bzw. zum Bulk-Modul.

der O-Ordnung ca. doppelt so groß ist wie der Beitrag ΔC_V - dieses doch sehr ungewöhnliche Verhalten ist im wesentlichen eine Konsequenz der großen Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

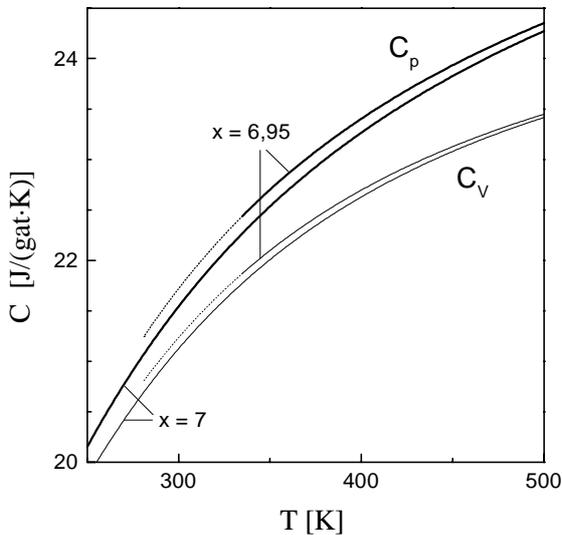


Abb. 3.36 Gerechnete Wärmekapazität C_V (dünne Linie) und C_p (dicke Linie) von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion der Temperatur für $x = 6,95$ und $x = 7$.

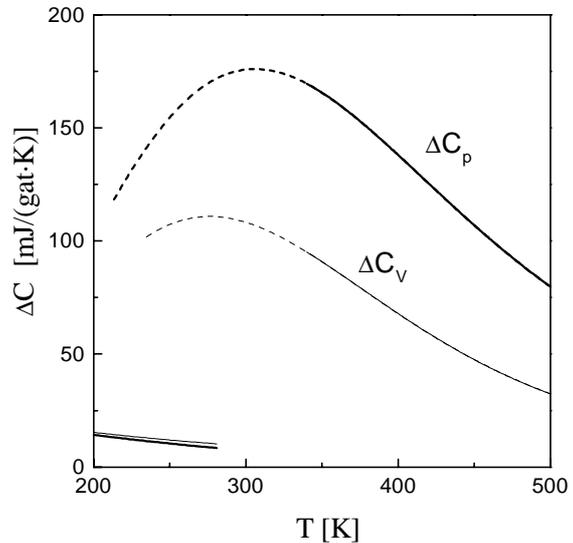


Abb. 3.37 Differenz $\Delta C = C(x=6,95) - C(x=7)$ der (gerechneten) Wärmekapazität C von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei konstantem Druck (dicke Linie) und konstantem Volumen (dünne Linie) als Funktion der Temperatur.

Da die Differenz ΔC_V bzw. ΔC_p in Abb. 3.37 unterhalb Raumtemperatur, nicht ganz verschwindet (Phononenuntergrund), wird dieser Beitrag $\Delta C_p^{\text{Unt.}}$ im Folgenden (linear) zu

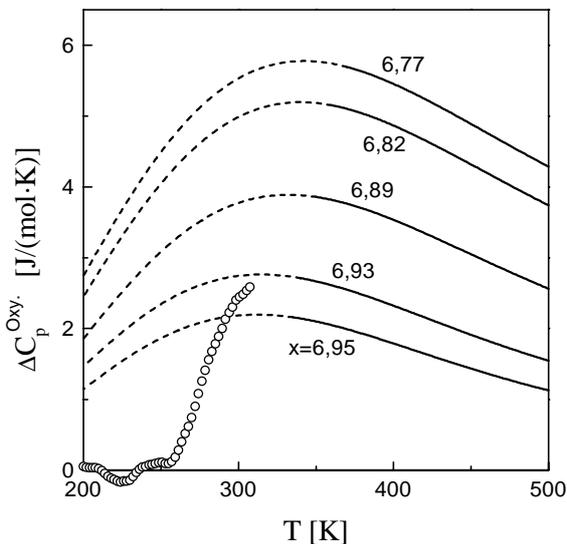


Abb. 3.38 Beitrag ΔC_p^{Oxy} der O-Ordnung zur molaren Wärmekapazität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion der Temperatur für verschiedenen O-Konzentrationen x (siehe Text). Zusätzlich sind Messdaten von U. Tutsch für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ aufgetragen (○) [Tut].

hohen Temperaturen extrapoliert und von der Größe ΔC_p abgezogen. Das Ergebnis dieser Vorgehensweise ist in Abbildung 3.38 für verschiedene O-Konzentration x dargestellt und veranschaulicht den zu erwartenden Beitrag ΔC_p^{Oxy} der O-Ordnung zur Wärmekapazität bei konstantem Druck (Linien) - unterhalb Raumtemperatur sind die Linien gestrichelt gezeichnet, um zu verdeutlichen, dass die O-Umordnungsprozesse in diesem Bereich 'einfrieren'. Wie man sieht macht der Beitrag der O-Ordnung für optimal dotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x \sim 6,92$) nur ungefähr 1 % der gesamten Wärmekapazität C_p aus und ist daher schwer nachzuweisen. Messungen von U. Tutsch an einem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ -Einkristall haben jedoch gezeigt, dass oberhalb 250 K ein Beitrag zur Wärmekapazität C_p auftritt (○) [Tut], der in etwa die Größe des erwarteten Beitrages ΔC_p^{Oxy} der O-Ordnung hat.

VI. 2D O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, kann die O-Ordnung in den CuO-Ketten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für O-Konzentrationen $6,77 \leq x \leq 7$ und im Temperaturbereich $T_g \leq T \leq 500$ K sehr gut durch das in dieser Arbeit entwickelte dehnungsabhängige 1D O-Modell beschrieben werden. Für O-Konzentrationen $x < 6,7$ dagegen tritt in den thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ein zusätzlicher Beitrag (Peak) bei ~ 420 K auf (siehe Abb. 2.7 und 2.8), der auf den Ortho-I \leftrightarrow Ortho-II Phasenübergang (OI \leftrightarrow OII) zurückgeführt werden kann. Dieser Phasenübergang ist ein eindeutiger Beleg dafür, dass in dem Dotierungsbereich $x < 6,7$ die O-Ionen in der Basal-Ebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zweidimensional (2D) ordnen, was darauf hindeutet, dass es in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ einen 1D \leftrightarrow 2D Übergang der O-Ordnung als Funktion der Dotierung gibt. Im Folgenden wird der OI \leftrightarrow OII Phasenübergang, der Einfluss der O-Kinetik auf den OI \leftrightarrow OII Phasenübergang und das Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ diskutiert, wobei sich zeigen wird, dass sich der OI \leftrightarrow OII Phasenübergang auf einen kritischen Punkt bei $x \sim 6,56$ und $T_c \sim 412$ K beschränkt und dass die Existenz einer OIII Phase oberhalb Raumtemperatur eher unwahrscheinlich ist.

1. Ortho-I \leftrightarrow Ortho-II Phasenübergang

In Abbildung 3.39 ist der Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ der O-Ordnung zur linearen thermischen Ausdehnung eines verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalls (Y1) entlang der ab-Ebene für unterschiedliche O-Konzentrationen im Bereich $6,56 \leq x \leq 6,7$ und für $x = 6,82$ aufgetragen (dünne schwarze Linien). Zusätzlich sind, um die Dotierungsabhängigkeit des Beitrags $\Delta\alpha_{ab}$ zu hohen O-Konzentrationen hin zu vervollständigen, auch entsprechende Daten des entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalls Y2 (dicke graue Linien, vgl. Abb. 3.28) dargestellt, wobei die Tatsache, dass die Daten des verzwilligten und entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalls für $x = 6,82$ aufeinander liegen¹, sehr schön belegt, dass sich die thermischen Ausdehnungsdaten des verzwilligten und entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalls gegenseitig ergänzen. Zusätzlich ist in Abb. 3.39 noch der im Rahmen des 1D O-Modells gerechnete Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ der O-Ordnung für O-Konzentrationen im Bereich $6,5 \leq x < 7$ dargestellt (gestrichelte Linien)². Wie in Abb. 3.39 zu sehen ist, passen der gerechnete und gemessene Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ der O-Ordnung für O-Konzentrationen im Bereich $6,77 \leq x \leq 6,95$ sehr gut zusammen, während sich die Messungen und Rechnungen für $x \leq 6,7$ mit kleiner werdendem x immer mehr voneinander unterscheiden. Dieser Unterschied wird durch einen zusätzlichen Beitrag (Peak bei $T_{\text{Peak}} \sim 420$ K) hervorgerufen, der für $x = 6,56$ am größten ist und der (in etwa) dieselbe Form hat wie der Phasenübergang des 2D-Ising Modells (siehe Abb. 3.43 und 3.44). Aufgrund dieser Analogie und aufgrund der guten Übereinstimmung von T_{Peak} mit der von Schleger *et al.* [Schl95^a] ermittelten Übergangstemperatur $T_c \sim 400$ K, kann der Peak bei 420 K als der OI \leftrightarrow OII Phasenübergang identifiziert werden.

¹ Um den O-Gehalt $x = 6,82$ einzustellen, wurden die beiden Einkristalle Y1 und Y2 gleichzeitig im selben Ofen umbeladen.

² Um die Rechnungen für $x = 6,5$ und $x = 6,7$ durchführen zu können, wurde angenommen, dass sich die Dehnungsabhängigkeiten $dV_2/d\eta_i$ aus den bereits bekannten Daten (siehe Abb. 3.23) extrapolieren lassen.

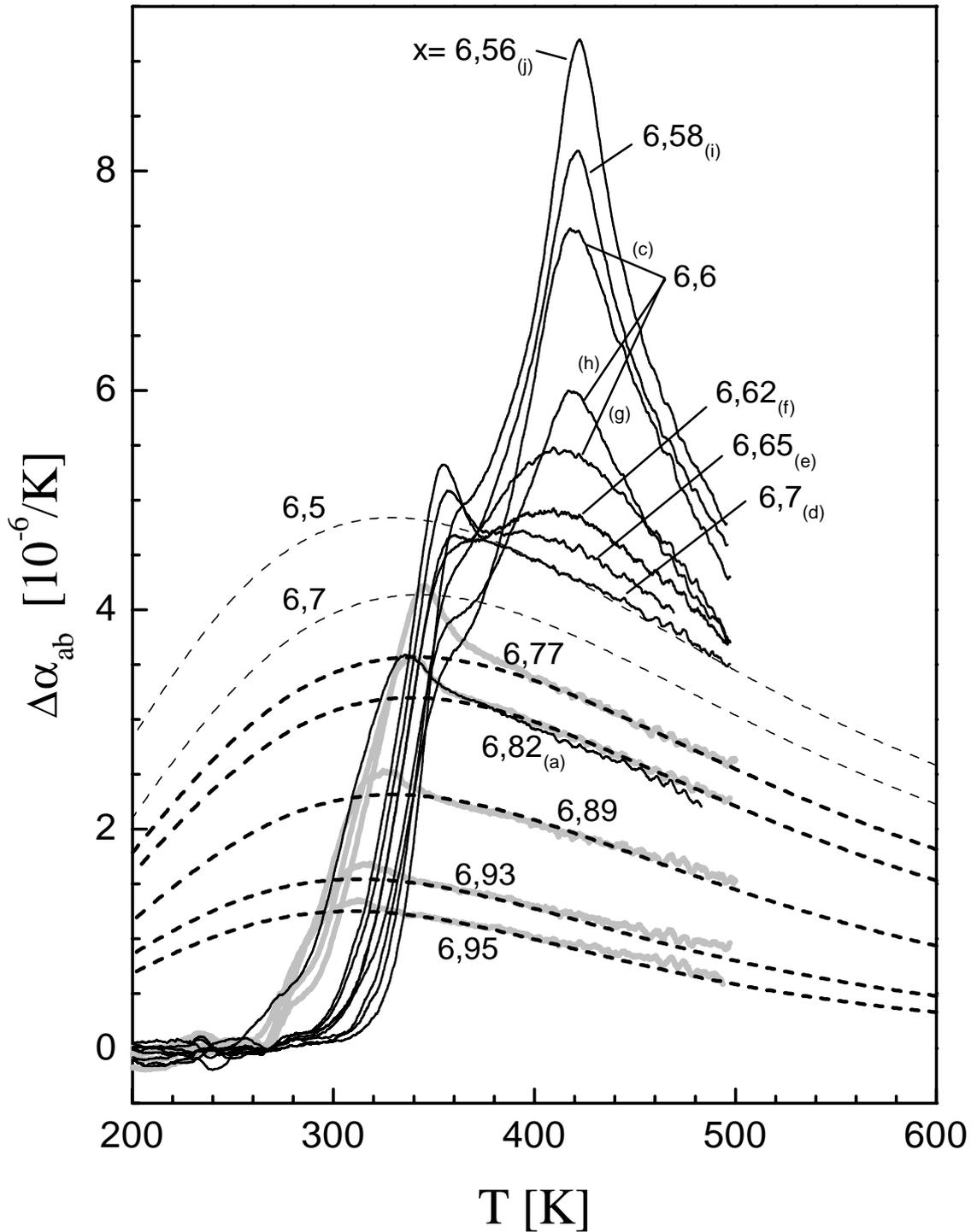


Abb. 3.39 Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ der O-Ordnung zum linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der ab-Ebene (alle Kurven sind Aufheizkurven mit 20 mK/s) für einen entzwilligten (dicke graue Linien) und einen verzwilligten (dünne schwarze Linien) $YBa_2Cu_3O_x$ Einkristalle im Vergleich zu Rechnungen (gestrichelte Linien) für verschiedene O-Konzentrationen x (als Untergrund wurden die thermischen Ausdehnungsdaten für $x=7$ und eine dotierungsabhängige Konstante in der Größenordnung $5 \cdot 10^{-7}/K$ abgezogen). Für die O-Konzentration $x=6,6$ sind drei verschiedene Messungen dargestellt (siehe Text). Die Reihenfolge für die O-Beladung des verzwilligten $YBa_2Cu_3O_x$ Einkristalls (dünne Linien) ist mit Buchstaben gekennzeichnet, wobei die Beladung (b) nicht dargestellt ist. Der 'Peak' bei 420 K in den Messdaten für O-Konzentrationen $x \leq 6,6$ repräsentiert den $O_I \leftrightarrow O_{II}$ Phasenübergang.

In Abb. 3.39 fällt auf, dass für die O-Konzentration $x = 6,6$ drei unterschiedliche Kurven dargestellt sind. Dieser Unterschied zwischen den Kurven kommt jedoch nicht davon, dass die Messungen nicht reproduzierbar sind - vielmehr wurde der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristall (Y1) mehrmals auf die O-Konzentration $x = 6,6$ 'umbeladen' (siehe Tabelle 2.4), so dass den drei Kurven für $x = 6,6$ unterschiedliche (aber unter gleichen Bedingungen durchgeführte) Beladungen entsprechen. Der Unterschied zwischen den drei Kurven für $x = 6,6$ ist daher vermutlich auf eine Ungenauigkeit des O-Gehalts zurückzuführen. Die O-Beladungszeit für die O-Konzentrationen $x = 6,62$ und $x = 6,65$ war nur etwa halb so groß (ca. 8 Tage bei 450°C), wie die Beladungszeit für die O-Konzentrationen $x < 6,6$ (ca. 15 Tage) bzw. $x = 6,7$ (siehe Tabelle 2.4), was möglicherweise dazu geführt hat, dass der verwendete $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristall beim Umbeladen nicht genug Zeit hatte, um ins thermodynamische Gleichgewicht zu kommen¹. Aus diesem Grund müssen die beiden O-Konzentrationen $x = 6,62$ und $x = 6,65$ möglicherweise in Richtung $x = 6,7$ korrigiert werden.

a) Einfluss der Kinetik

Obwohl man in Abb. 3.39 die Dotierungsabhängigkeit des Beitrages $\Delta\alpha_{\text{ab}}$ der O-Ordnung zur thermischen Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sehr gut erkennen kann, wird in Abb. 3.39 nicht deutlich, dass der $\text{OI} \leftrightarrow \text{OII}$ Phasenübergang von der Kinetik der O-Ordnung beeinflusst wird. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abb. 3.40 der Beitrag $\Delta\alpha_{\text{ab}}$ für O-Konzentrationen im Bereich $6,5 < x < 6,7$ dargestellt, wobei jedoch diesmal zusätzlich zu den Aufheizkurven (20 mK/s, dicke Linien) auch die jeweils vorangegangene Abkühlkurve (-20 mK/s, dünne Linien) dargestellt ist. Außerdem sind für $x = 6,5$ bzw. $x = 6,6$ noch Abkühl- und Aufheizkurven (dünne und dicke gestrichelte Linien) für Raten von ± 2 mK/s bzw. ± 3 mK/s dargestellt. Betrachtet man in Abb. 3.40 zunächst die Kurven für $x = 6,6$, dann kann man oberhalb der Glasübergangstemperatur $T_g \sim 340$ K den $\text{OI} \leftrightarrow \text{OII}$ Phasenübergang (Peak bei $T \sim 420$ K) erkennen, der in den Daten für $x = 6,7$ nicht beobachtet werden kann. Aufgrund der Tatsache, dass die Abkühl- und Aufheizkurven der langsamen (3 mK/s) und schnellen (20 mK/s) Messung für $x = 6,6$ oberhalb des Glasübergangs ($T > 370$ K) alle aufeinander liegen, deutet darauf hin, dass die O-Ordnung für $x = 6,6$ im Bereich des $\text{OI} \leftrightarrow \text{OII}$ Phasenübergangs im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Betrachtet man dagegen die Messdaten für die O-Konzentration $x = 6,5$ bzw. $x = 6,56$, so kann man feststellen, dass die Abkühl- und Aufheizkurven im Bereich des $\text{OI} \leftrightarrow \text{OII}$ Phasenübergangs (380 K $< T < 435$ K bzw. 380 K $< T < 440$ K) nicht aufeinander liegen, was darauf hindeutet, dass die O-Ordnung für $x = 6,5$ und $x = 6,56$ beim Phasenübergang nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Dass die Kinetik (der O-Ordnung) den $\text{OI} \leftrightarrow \text{OII}$ Phasenübergang beeinflusst, kann man für $x = 6,5$ auch daran erkennen, dass die Abkühl- und Aufheizkurve der langsamen Messung (± 2 mK/s) im Vergleich zur schnellen Messung (± 20 mK/s) im Bereich des $\text{OI} \leftrightarrow \text{OII}$ Phasenübergangs um 10 - 15 K zu tieferen Temperaturen verschoben ist - erst oberhalb von 435 K liegen alle Kurven aufeinander (thermodynamisches Gleichgewicht). Der Umstand, dass die Kinetik (der O-Ordnung) den $\text{OI} \leftrightarrow \text{OII}$ Phasenübergang für O-Konzentrationen $x < 6,6$ beeinflusst, obwohl die Glasübergangstemperatur $T_g \sim 345$ K deutlich kleiner ist als die Übergangstemperatur T^* , deutet darauf hin, dass für $x < 6,6$ ein 'critical slowing down'

¹ Obwohl die typische Relaxationszeit τ für das Umbeladen von ca. 1 mm^3 großen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen bei 450°C an Luft ($\Rightarrow x \sim 6,93$) nur ca. 15 Stunden beträgt [Kläs98], ist es aufgrund der Tatsache, dass sich der Glasübergang mit abnehmender O-Konzentration zu höheren Temperaturen verschiebt (siehe Abb. 3.39 und Anhang A4), wahrscheinlich, dass auch die Relaxationszeit τ für das Umbeladen der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalle mit abnehmender O-Konzentration zunimmt (Anhang A4).

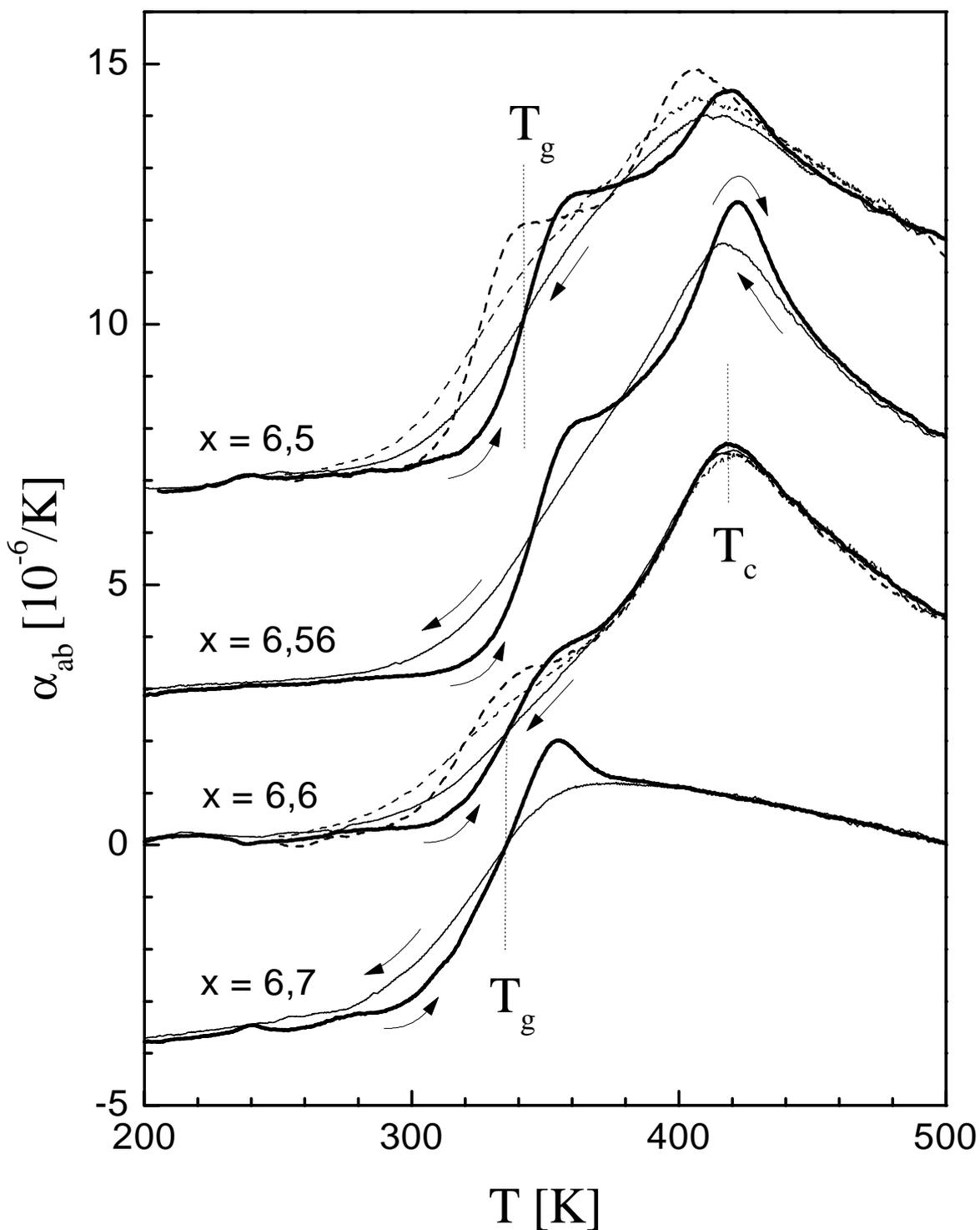


Abb. 3.40 Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ der O-Ordnung zum linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten eines verzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalls (Y1) entlang der ab-Ebene für O-Konzentrationen im Bereich $6,5 < x < 6,7$ (als Untergrund wurden die thermischen Ausdehnungsdaten für $x = 6$ und eine dotierungsabhängige Konstante in der Größenordnung $5 \cdot 10^{-7}/\text{K}$ abgezogen). Dargestellt sind jeweils die Aufheiz- und Abkühlkurve für eine Rate von 20 mK/s (dicke bzw. dünne Linien). Zusätzlich sind für $x = 6,5$ bzw. $x = 6,6$ noch Aufheiz- und Abkühlkurven (dicke und dünne gestrichelte Linien) für eine Rate von 2 mK/s bzw. 3 mK/s dargestellt. Der 'Peak' bei ~ 420 K in den Messdaten für O-Konzentrationen $x \leq 6,6$ repräsentiert den $\text{OI} \leftrightarrow \text{OII}$ Phasenübergang.

[Kaw76] der O-Umordnungsprozesse im Bereich des Phasenübergangs beobachtet werden kann - um den Phasenübergang beim kritischen Punkt $x \sim 6,56$ und $T_c \sim 412$ K (siehe übernächster Abschnitt) von dem $O_I \leftrightarrow O_{II}$ 'cross-over' für $x \neq 6,56$ zu unterscheiden, wird hier die Übergangstemperatur des $O_I \leftrightarrow O_{II}$ cross-over für $x \neq 6,56$ mit T^* bezeichnet.

Da die thermischen Ausdehnungsmessungen für $YBa_2Cu_3O_x$ mit $x < 6,6$ im Bereich des $O_I \leftrightarrow O_{II}$ Phasenübergangs nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sind, ist die Übergangstemperatur T^* dieses Phasenübergangs durch den in Abb. 3.39 beobachtbaren Peak bei $T_{Peak} \sim 420$ K nur für O-Konzentrationen $x \geq 6,6$ eindeutig definiert. Für $x < 6,6$ liefert der $O_I \leftrightarrow O_{II}$ Peak (in den Aufheizkurven für 20 mK/s) nur eine Obergrenze für die Übergangstemperatur T^* und es stellt sich hier die Frage, wie sehr sich T_{Peak} und T^* voneinander unterscheiden. Eine Möglichkeit die Übergangstemperatur T^* für die O-Konzentrationen $x < 6,6$ abzuschätzen, besteht darin, den $O_I \leftrightarrow O_{II}$ Peak bzw. die Peak-Temperatur T_{Peak} als Funktion der Rate zu betrachten. Zu diesem Zweck ist in Abbildung 3.41 der Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ der O-Ordnung zur thermischen Ausdehnung von $YBa_2Cu_3O_x$ für verschiedenen Aufheizraten r aufgetragen, wobei jeder Aufheizkurve eine Abkühlkurve mit jeweils gleicher Abkühlrate vorausgeht.

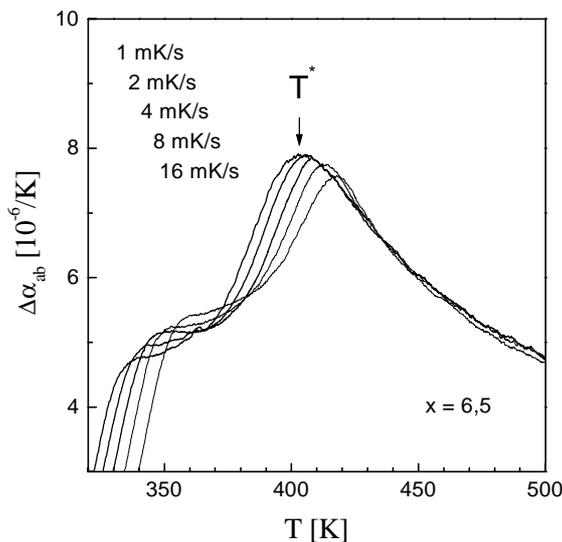


Abb. 3.41 Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ der O-Ordnung zur thermischen Ausdehnung von $YBa_2Cu_3O_x$ entlang der ab-Ebene für verschiedenen Aufheizraten - jeder Aufheizkurve geht eine Abkühlkurve mit jeweils gleicher Abkühlrate voraus. Die geschätzte Übergangstemperatur T^* für das thermodynamische Gleichgewicht ist mit einem Pfeil markiert (siehe Text).

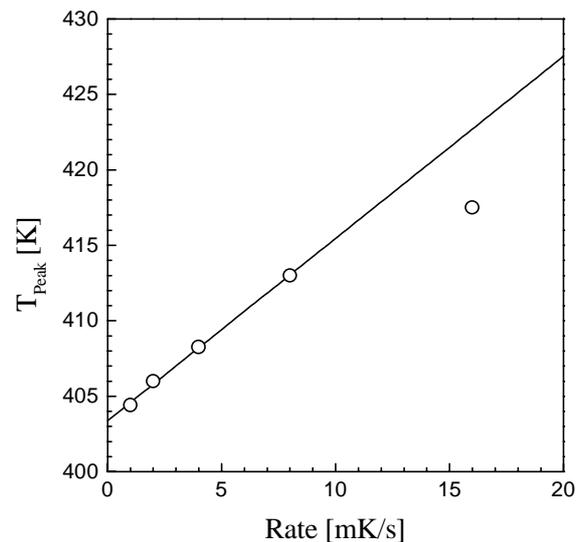


Abb. 3.42 Peak-Maximum T_{Peak} für $x = 6,5$ aufgetragen als Funktion der Rate (\circ). Die Linie extrapoliert die Daten zu $r = 0$, um die Übergangstemperatur T^* des $O_I \leftrightarrow O_{II}$ Phasenübergangs abzuschätzen.

Wie man in Abb. 3.41 sehen kann, verschiebt die linke Flanke des $O_I \leftrightarrow O_{II}$ Peaks mit abnehmender Aufheizrate kontinuierlich zu tieferen Temperaturen, was zunächst vermuten lässt, dass sich dieser Trend auch für noch langsamere Aufheizraten fortsetzt. Die Tatsache jedoch, dass die Peak-Höhe mit abnehmender Aufheizrate nicht kontinuierlich zunimmt, sondern bei ca. $7,9 \cdot 10^{-6}/K$ sättigt, und der Umstand, dass die langsamen Aufheizkurven für $T > T_{Peak}$ aufeinander liegen, deuten darauf hin, dass die O-Ordnung in $YBa_2Cu_3O_x$ für $x = 6,5$ bei T_{Peak} für Aufheizraten von 1 mK/s von ihrem thermodynamischen Gleichgewicht nicht mehr weit entfernt ist. Um die Übergangstemperatur T^* des $O_I \leftrightarrow O_{II}$ Phasenübergangs für die O-Konzentration $x = 6,5$ aus den Messdaten in Abb. 3.41 abzuschätzen, ist in

Abbildung 3.42 die Temperatur des Peak-Maximums T_{Peak} als Funktion der Rate r aufgetragen (\circ). Wenn man in dieser Darstellung die Daten zu $r = 0$ hin extrapoliert (Linie), dann erhält man für die Übergangstemperatur T^* einen Wert von ca. 403 K, was in sehr guter Übereinstimmung mit Röntgenbeugungsdaten von Schleger *et al.* ist ($T_c = 398$ K) [Schl95^a].

2. 1D \leftrightarrow 2D ‘Cross-over’ der O-Ordnung

Die Tatsache, dass der $\text{O}1 \leftrightarrow \text{O}11$ -Peak ausgehend von $x = 6,56$ mit zunehmender (und abnehmender) O-Konzentration (vgl. Abb. 2.8) immer kleiner und breiter wird und schließlich in der Nähe von $x = 6,7$ verschwindet, und der Umstand, dass die O-Ordnung für $x \geq 6,77$ sehr gut mit einer eindimensionalen Theorie beschreiben werden kann, macht deutlich, dass es in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ einen 1D \leftrightarrow 2D Übergang der O-Ordnung als Funktion der Dotierung gibt. Ein solches Verhalten ließe sich z.B. damit erklären, dass die 2D O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ausgehend von $x = 6,56$ mit zunehmender O-Konzentration x zunehmend anisotroper wird. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 3.43 die Wärmekapazität C_V des (mit dem ASYNNNI Modell verwandten) 2D Ising Modells sowohl für den isotropen ($J' = J$) Fall (dicke Linie) als auch für den anisotropen Fall $J' = J/100$ (gestrichelte Linie) und den 1D Grenzfall $J' = 0$ (dünne Linie) dargestellt [Ons44]. Wie man in Abb. 3.43 sehen kann, zeigt die Wärmekapazität C_V des Ising Modells für den isotropen 2D Fall bzw. den 1D Grenzfall eine ganz ähnliche Temperaturabhängigkeit wie der jeweilige Beitrag $\Delta\alpha_{\text{ab}}$ der O-Ordnung für z.B. $x = 6,56$ bzw. $x = 6,7$ in Abb. 3.39. Trotz dieser Ähnlichkeiten besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen Abb. 3.43 und Abb. 3.39 darin, dass sich bei dem 2D Ising Modell der Phasenübergang mit zunehmender Anisotropie zu tieferen Temperaturen verschiebt, während sich im Gegensatz dazu die Lage (Peak-Temperatur T_{Peak}) des $\text{O}1 \leftrightarrow \text{O}11$ Phasenübergangs nicht mit der Dotierung ändert - der $\text{O}1 \leftrightarrow \text{O}11$ Peak wird bei nahezu konstantem T_{Peak} als Funktion der Dotierung kleiner und breiter und verwindet bei $x = 6,7$ schließlich ganz. Dies deutet darauf hin, dass allein eine dotierungsabhängige Anisotropie (der Wechselwirkungsenergien der O-Ordnung) die experimentellen Daten nicht erklärt.

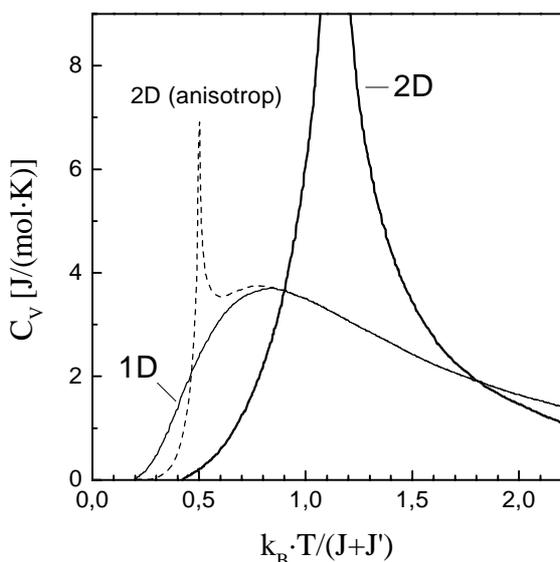


Abb. 3.43 Wärmekapazität C_V des 2D Ising Modells mit unterschiedlicher Anisotropie. Dargestellt sind der isotrope Fall $J' = J$ (dicke Linie), der anisotrope Fall $J' = J/100$ (gestrichelte Linie) und der 1D Grenzfall $J' = 0$ (dünne Linie) [Ons44].

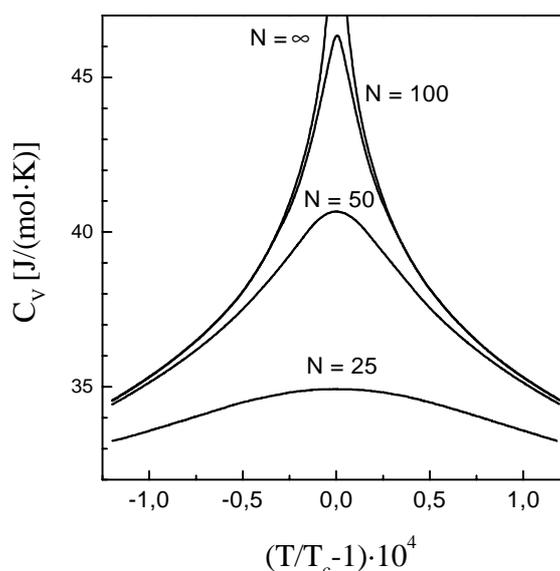


Abb. 3.44 Einfluss von statistisch verteilten Verunreinigungen auf den Phasenübergang des 2D Ising Modells [McC68]; die Größe N^{-1} ist ein Maß für die Verunreinigung.

Die Tatsache, dass der $OI \leftrightarrow OII$ - Peak als Funktion der Dotierung bei konstantem T_{Peak} kleiner und breiter wird, deutet darauf hin, dass der $OI \leftrightarrow OII$ - Peak durch dotierungsbedingte ‘Verunreinigungen’ der reinen OII Phase unterdrückt wird (je nachdem ob man O-Konzentrationen x größer oder kleiner als $x = 6,5$ betrachtet, ist die ‘reine’ OII Phase durch überschüssige O-Ionen oder O-Fehlstellen verunreinigt.). Um dies zu verdeutlichen ist in Abbildung 3.44 wieder die Wärmekapazität C_V des 2D Ising Modells dargestellt, wobei jedoch diesmal die verschiedenen Kurven jeweils unterschiedlich stark verunreinigte 2D Ising Modelle repräsentieren [McC73] (die Größe N^{-1} ist ein Maß für die Verunreinigung). Wie man sieht, nimmt die Peak-Höhe in Abb. 3.44 (bei konstanter Peak-Temperatur) mit zunehmender Verunreinigung ab, was in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten in Abb. 3.39 ist.

a) Kritische Punkt der O-Ordnung

Von besonderem Interesse für das Verständnis des Phasendiagramms von $YBa_2Cu_3O_x$, ist die Tatsache, dass der $OI \leftrightarrow OII$ Phasenübergang in den thermischen Ausdehnungsdaten von $YBa_2Cu_3O_x$ ausgehend von $x = 6,56$ nicht nur mit zu- sondern auch mit abnehmender O-Konzentration kleiner und breiter wird (siehe Abb. 3.39 und Abb. 2.8). Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 3.45 der experimentell bestimmte Beitrag $\Delta\alpha_{\text{ab}}$ der O-Ordnung (vgl. Abb. 3.39) als Funktion der O-Konzentration x und als Funktion der Temperatur aufgetragen. Wie man sieht ‘divergiert’ der Beitrag $\Delta\alpha_{\text{ab}}$ in der Nähe von $x = 6,56$ und $T = 420$ K sowohl als Funktion der Temperatur T als auch als Funktion der O-Konzentration x , was ein deutlicher Hinweis auf einen **kritischen Punkt** im strukturellen Phasendiagramm von $YBa_2Cu_3O_x$ ist.

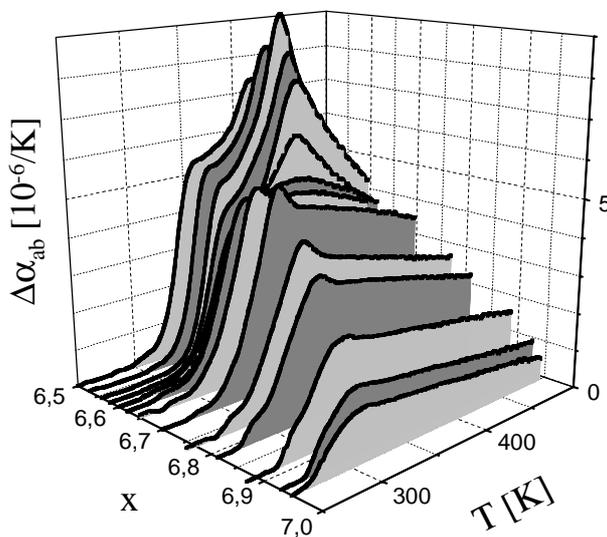


Abb. 3.45 Beitrag $\Delta\alpha_{\text{ab}}$ der O-Ordnung als Funktion der O-Konzentrationen x und als Funktion der Temperatur T . Der ‘Peak’ bei $x = 6,56$ und $T \sim 420$ K deutet auf einen kritischen Punkt im Phasendiagramm von $YBa_2Cu_3O_x$ hin.

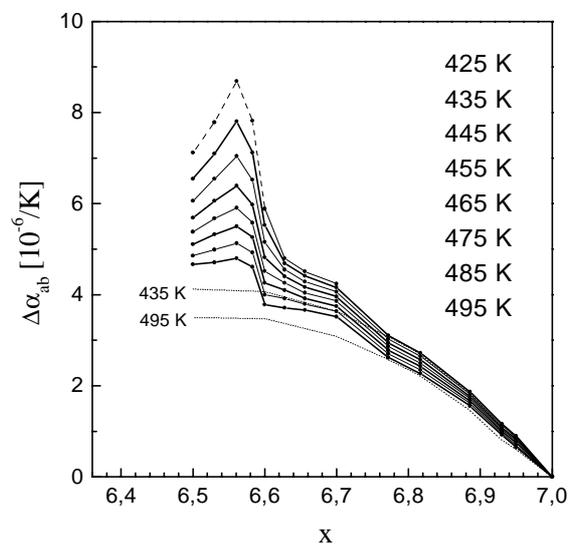


Abb. 3.46 Beitrag $\Delta\alpha_{\text{ab}}$ der O-Ordnung für verschiedene Temperaturen im Bereich des thermodynamischen Gleichgewichts $435 < T < 495$ (Linien) als Funktion der O-Konzentrationen x im Vergleich zu Rechnungen im Rahmen des 1D O-Modells (gepunktete Linien) - die Messdaten für 425 K (gestrichelte Linie) liegen bereits im Einflussbereich der O-Kinetik. Für $x = 6,6$ ist die Beladung (h) abgebildet (siehe Abb. 3.39). Der ‘Peak’ bei $x = 6,56$ deutet auf einen kritischen Punkt im Phasendiagramm von $YBa_2Cu_3O_x$ hin.

Wie bereits gezeigt wurde, hat die Kinetik der O-Ordnung für $x < 6,6$ einen wenn auch nur geringen Einfluss auf den $O_I \leftrightarrow O_{II}$ Phasenübergang. Um auszuschließen, dass das divergierende Verhalten des Beitrags $\Delta\alpha_{ab}$ in der Nähe von $x = 6,56$ und $T = 420$ K von der Kinetik der O-Ordnung herrührt, ist es notwendig, die thermischen Ausdehnungsdaten aus Abb. 3.45 noch einmal in *dem* Temperaturbereich zu betrachten, in dem die O-Ordnung im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Zu diesem Zweck ist in Abbildung 3.46 der Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ der O-Ordnung (Linien) für verschiedene Temperaturen $T \geq 435$ K als Funktion der O-Konzentration x aufgetragen. Für 425 K sind die Messungen nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht - für diese Temperatur wurden die Aufheiz- und Abkühlkurven gemittelt (gestrichelte Linie). Den gepunkteten Linien entsprechen Rechnungen im Rahmen des 1D O-Modells (vgl. Abb. 3.39).

Wie man in Abb. 3.46 sieht, stimmt der experimentell ermittelte Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ für O-Konzentrationen $x \geq 6,77$ sehr gut mit den gerechneten Daten des 1D O-Modells überein. Ausgehend von $x = 6,77$ dagegen weichen die experimentellen Daten mit abnehmender O-Konzentration x zunehmend von den theoretischen Daten ab und liegen für $x < 6,6$ deutlich über den gerechneten Daten des 1D O-Modells. Wie auch schon in Abb. 3.45 zeigen die Kurven in Abb. 3.46 bei der O-Konzentration $x = 6,56$ einen Peak, der umso deutlicher ausgeprägt ist, je mehr man sich der kritischen Temperatur $T_c \sim 420$ K annähert. Dieses Resultat deutet darauf hin, dass sich der $O_I \leftrightarrow O_{II}$ Phasenübergang auf einen kritischen Punkt bei $x = 6,56$ beschränkt.

Da diese Interpretation der Messdaten im großen Widerspruch zu einer Vielzahl von theoretischen (sich auf das ASYNNNI-Modell stützende) Arbeiten ist, die für den $O_I \leftrightarrow O_{II}$ Phasenübergang eine ausgedehnte Phasengrenzlinie angeben [Ced91][Gri95][Fii96], werden im Folgenden Monte-Carlo (MC) Simulationen für ein anisotropes 2D O-Modell vorgestellt, welche die Existenz eines kritischen Punktes im strukturellen Phasendiagramm von $YBa_2Cu_3O_x$ untermauern.

b) Monte-Carlo-Simulationen eines 2D O-Modells

Das hier betrachtete 2D O-Modell berücksichtigt zusätzlich zur Wechselwirkungsenergie V_2 (siehe 1D O-Modell) auch eine Wechselwirkung (V_3) zwischen den O-Ionen (vgl. ASYNNNI-Modell, Abb. 3.1) - im Gegensatz zum ASYNNNI-Modell wird jedoch hier die Besetzung der unmittelbar benachbarten O5-Plätze (mittels $V_1 = \infty$) verboten. Die (im Rahmen dieses 2D O-Modells zur Berechnung der inneren Energie durchgeführten) MC-Simulationen wurden auf einem quadratischen Gitter (siehe Abb. 3.47) mit $N = 252 \times 252$ Gitterplätzen (dem entsprechen 31752 Einheitszellen von $YBa_2Cu_3O_x$) und periodischen Randbedingungen durchgeführt. Die MC-Simulationen wurden nicht (wie sonst üblich) bei konstanter Temperatur durchgeführt [Lan00] - vielmehr wurde, die Temperatur bei 'laufender Simulation' in ein-Kelvin schritten (mit einer Rate r_{MC}) verändert, wobei r_{MC} so gewählt wurde, dass jedes O-Ion (durchschnittlich) 20000 mal pro Kelvin 'gewürfelt' wird (= 5000 MCS_s/K bei $x = 6,5$)¹; für die MC-Simulationen wurde nur ein Hüpfen der O-Ionen zu nächsten Nachbarplätzen (siehe Abb. 3.47) erlaubt. Um zu veranschaulichen, ob bzw. in welchem Bereich die MC-Simulation im thermodynamischen Gleichgewicht ist, wurde die Temperatur T für jede Simulation ausgehend vom Grundzustand bei $T_0 = 0$ mit der Rate r_{MC} bis zu einer Temperatur $T_1 = 2000$ K erhöht und anschließend wieder mit der gleichen Rate r_{MC} bis T_0 abgekühlt.

¹ MCS_s = Monte Carlo steps per site

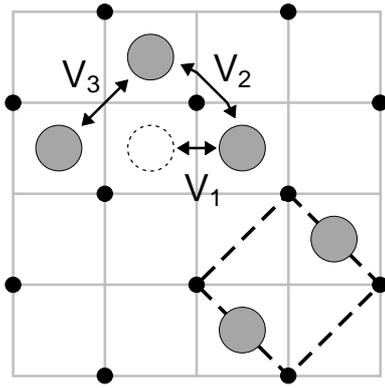


Abb. 3.47 MC-Gitter für das 2D O-Modell. Jedes Kästchen kann ein O-Ion (●) aufnehmen. Die Wechselwirkungen zwischen den O-Ionen entsprechen dem ASYNNNI-Modell in Abb. 3.1. Dem gestrichelten Quadrat entspricht eine Einheitszelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (● = Cu).

Als Ergebnis dieser MC-Simulationen ist in Abbildung 3.48 die innere Energie U/N_{Oxy} pro O-Ion normiert mit $|V_2|$ für $x = 6,5$ ($N_{\text{Oxy}} = N/4$), $V_2/k_B = -930$ K und $V_3/k_B = 800$ K dargestellt (dicke Linien) - die Wechselwirkungsenergie V_2 wurde mit Hilfe des 1D O-Modells abgeschätzt (siehe Abb. 3.24), wobei V_2 entsprechend der Übergangstemperatur $T^* \sim 400$ K und $x = 6,5$ gewählt wurde. Wie man sieht, liegen die Aufheiz- und Abkühlkurve im Bereich des Phasenübergangs (bei T_c) nicht aufeinander, was auf ein *critical slowing down* im Bereich des Phasenübergangs hindeutet [Kaw76]. Da jedoch der Unterschied zwischen den beiden Kurven, die jeweils den oberen bzw. unteren Grenzwert für U darstellen, nicht sehr groß ist, kann sowohl die Temperaturabhängigkeit als auch die kritische Temperatur T_c des 2D O-Modells sehr gut (Fehler: $< 1\%$) abgeschätzt werden. Die Wechselwirkungsenergie V_3 wurde hier gerade so gewählt, dass das 2D O-Modell die experimentell ermittelte Übergangstemperatur $T^* \sim 400$ K (für $V_2(T^*)/k_B = -930$ K und $x = 6,5$) richtig wiedergibt. Die daraus resultierende Wechselwirkungsenergie $V_3/k_B \sim 800$ K ist zum

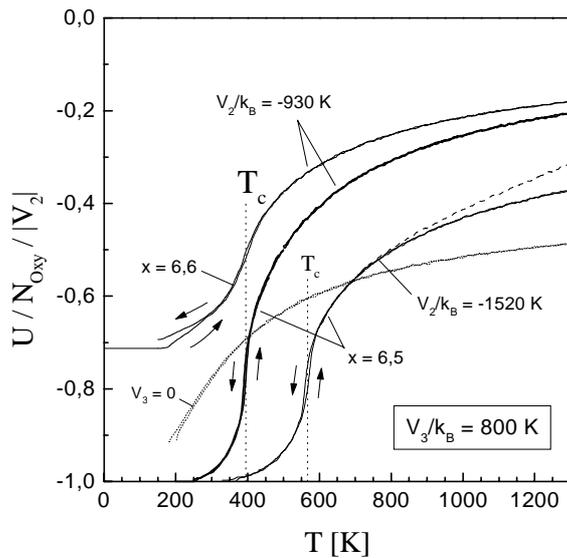


Abb. 3.48 Innere Energie U/N_{Oxy} (pro O-Ion) des 2D O-Modells normiert mit $|V_2|$ für verschiedene O-Konzentrationen x und verschiedene Wechselwirkungsenergien V_2 bei konstantem $V_3/k_B = 800$ K und $V_1 = \infty$ (Linien). Dargestellt sind sowohl Aufheiz- als auch Abkühlkurven entsprechender MC-Simulationen mit $400 \text{ MCS}_5/\text{K}$ (siehe Text). Die gestrichelte Linie ($V_1/k_B = 4300$ K, $V_2/k_B = -1520$ K und $V_3/k_B = 800$ K mit $x = 6,5$) veranschaulicht, dass eine endliche Wechselwirkungsenergie V_1/k_B in der Größenordnung von ~ 4000 K den $\text{O}_I \leftrightarrow \text{O}_{II}$ Phasenübergang nicht beeinflusst. Die gepunktete Linie stellt den anisotropen Grenfall für $V_2/k_B = -930$ K, $V_3 = 0$ und $x = 6,5$ dar.

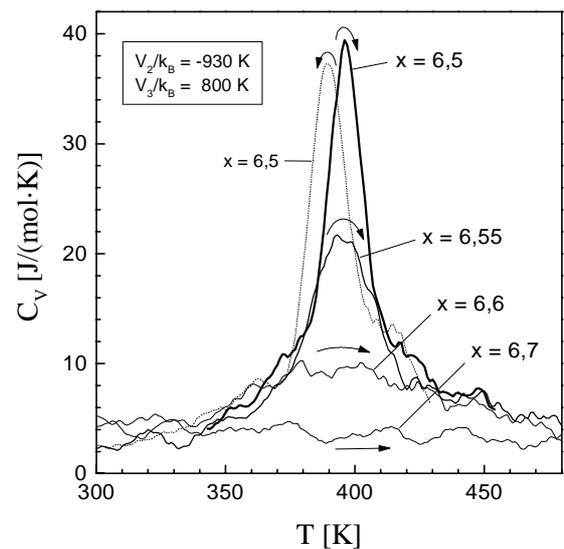


Abb. 3.49 Wärmekapazität des 2D O-Modells mit $V_2/k_B = -930$ K und $V_3/k_B = 800$ K für verschiedene O-Konzentrationen x . Den durchgezogenen Linien entsprechen Aufheizkurven entsprechender MC-Simulationen (siehe Text). Für $x = 6,5$ ist auch eine Abkühlkurve dargestellt (vgl. Abb. 3.48) - die für $x = 6,5$ beobachtbare Hysterese hat eine Ähnlichkeit mit den experimentellen Daten für $x = 6,56$ in Abb. 3.40.

einen in guter Übereinstimmung mit *ab initio* Rechnungen von Sterne *et al.* ($V_3/k_B = 696$ K) [Ste89], zum anderen jedoch liegt V_3 deutlich über dem von Korzhavyi *et al.* errechneten Wert $V_3/k_B = 162$ K [Kor99]. Der anisotrope Grenzfall des 2D O-Modells für $x = 6,5$ ist in Abb. 3.48 für $V_2/k_B = -930$ K und $V_3 = 0$ als gepunktete Linie dargestellt. Ersetzt man in dem 2D O-Modell die Wechselwirkungsenergie V_2 durch den Wert $V_2/k_B = -1520$ K, welcher sich aus dem 1D O-Modell für $T = 0$ und $x = 6,5$ ergibt (siehe Abb. 3.24) und der sehr gut zu *ab initio* Rechnungen von Sterne *et al.* ($V_2/k_B = -1515$ K) [Ste89] passt, dann erhält man aus den MC-Simulationen eine kritische Temperatur $T_c \sim 567$ K (siehe Abb. 3.48), was in guter Übereinstimmung mit Rechnungen von Ceder *et al.* ist (siehe Abb. 1.11). Um zu überprüfen, welchen Einfluss die im Rahmen des ASYNNNI-Modells benutzte Wechselwirkungsenergie V_1 auf den $Ol \leftrightarrow Oll$ Phasenübergang hat ($V_1/k_B \sim 4300$ K [Ced91][Fii96]), wurde auch eine MC-Simulation mit $V_1/k_B = 4300$ K ($V_2/k_B = -1520$ K und $V_3/k_B = 800$ K) für $x = 6,5$ durchgeführt (siehe gestrichelte Linie in Abb. 3.48). Wie man in Abb. 3.48 sieht, hat die Wechselwirkungsenergie $V_1/k_B = 4300$ K nur für Temperaturen $T \gtrsim 750$ K einen Einfluss auf die 2D O-Ordnung - der $Ol \leftrightarrow Oll$ Phasenübergang wird nicht beeinflusst. Außerdem fällt auf, dass die MC-Simulation mit $V_1/k_B = 4300$ K für Temperaturen $T < 1300$ K keinen $T \leftrightarrow O$ Phasenübergang aufweist, was im Widerspruch zu einer Vielzahl von Veröffentlichungen ist, die mit Hilfe des ASYNNNI-Modells (zusätzlich zum $Ol \leftrightarrow Oll$ Phasenübergang) bei ca. 700 K einen $T \leftrightarrow O$ Phasenübergang finden [Ced90][Fii96][Møn99].

Im Folgenden wird im Rahmen des 2D O-Modells gezeigt, dass der $Ol \leftrightarrow Oll$ Phasenübergang mit sowohl zu- als auch abnehmender O-Konzentration allmählich verschwindet, ohne dass sich dabei die Übergangstemperatur ändert. Um dies zu verdeutlichen ist in Abb. 3.48 eine MC-Simulation für $x = 6,6$ dargestellt. Wie man sieht, ist die Steigung der Kurve für $x = 6,6$ beim Phasenübergang deutlich kleiner als für $x = 6,5$, während die Übergangstemperatur unverändert bei ~ 400 K liegt¹. Noch deutlicher wird das Verschwinden des $Ol \leftrightarrow Oll$ Phasenübergangs, wenn man die Wärmekapazität C_V betrachtet. In Abbildung 3.49 ist die Wärmekapazität des 2D O-Modells (mit $V_2/k_B = -930$ K und $V_3/k_B = 800$ K) für $x = 6,5$, $x = 6,55$, $x = 6,6$ und $x = 6,7$ dargestellt. Während der $Ol \leftrightarrow Oll$ Phasenübergang (= Peak bei ca. 400 K) in den Kurven für $x = 6,5$ deutlich sichtbar ist, wird dieser Peak mit zunehmender O-Konzentration immer kleiner und ist für $x = 6,6$ nahezu verschwunden. Dieses Ergebnis ist in sehr guter Übereinstimmung mit den in Abb. 3.39 dargestellten experimentellen Daten, was die Existenz eines kritischen Punktes im strukturellen Phasendiagramm von $YBa_2Cu_3O_x$ untermauert.

3. Existenz der Ortho-III Phase ?

Wie Andersen *et al.*, von Zimmermann *et al.* und Schleger *et al.* gezeigt haben, gibt es in Röntgenbeugungsdaten für $YBa_2Cu_3O_x$ mit O-Konzentrationen in der Nähe von $x \sim 6,77$ einige Hinweise auf einen $Ol \leftrightarrow Olll$ Phasenübergang [Schl95^b][vZi99][And99] mit einer Übergangstemperatur T_c von ca. 340 K. Wie jedoch in Abb. 3.39 zu sehen ist, kann in den thermischen Ausdehnungsdaten der vorliegenden Arbeit für O-Konzentrationen $x \geq 6,7$ nur der Glasübergang beobachtet werden, welcher das Einfrieren der O-Umordnungsprozesse in $YBa_2Cu_3O_x$ veranschaulicht. Der Überschwinger (Peak in den Aufheizkurven) des

¹ Die normierte innere Energie $U/N_{Oxy}/|V_2|$ für $x = 6,6$ ist aufgrund der zusätzlichen O-Ionen (und der positiven Wechselwirkungsenergie V_3) größer als die der Simulationsdaten für $x = 6,5$: $\frac{U(T=0)}{N_{Oxy}} = 2 \cdot V_3 \cdot \frac{x-6,5}{x-6} + V_2$

Glasübergangs, der in den thermischen Ausdehnungsdaten für z.B. $x = 6,7$ bei 355 K liegt (siehe Abb. 3.40), ist ein rein kinetischer Effekt und daher kein Hinweis auf einen $O_I \leftrightarrow O_{III}$ Phasenübergang. Die Tatsache, dass im Gegensatz zu den Ergebnissen von Andersen *et al.* in den hier gezeigten thermischen Ausdehnungsdaten kein $O_I \leftrightarrow O_{III}$ Phasenübergang beobachtet werden kann, könnte z.B. damit erklärt werden, dass der $O_I \leftrightarrow O_{III}$ Phasenübergang nicht druckabhängig ist. Vergleicht man jedoch die Messdaten von Andersen *et al.* mit den thermischen Ausdehnungsdaten dieser Arbeit, dann stellt man fest, dass die Intensität des O_{III} -Überstrukturreflexes (O_{III} -Peak) mit zunehmender Temperatur genau in dem selben Temperaturbereich verschwindet, in dem auch die O-Umordnungsprozesse einfrieren bzw. auftauen. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 3.50 die Intensität des von Schleger *et al.* bzw. von Zimmermann *et al.* betrachteten O_{III} -Peaks für $x = 6,77$ (○) bzw. $x = 6,72$ (●) zusammen mit dem Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ der O-Ordnung zur linearen thermischen Ausdehnung von $YBa_2Cu_3O_x$ für $x = 6,7$ (Linie) als Funktion der Temperatur dargestellt - die von Schleger *et al.* (~ 40 mK/s) und von Zimmermann *et al.* benutzten Heizraten sind von derselben Größenordnung wie die Abkühl- und Aufheizraten dieser Arbeit (± 20 mK/s). Die Tatsache, dass die Intensität des O_{III} -Peaks im selben Temperaturbereich verschwindet in dem der Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ erscheint, deutet darauf hin, dass das Verschwinden des O_{III} -Peaks nicht als $O_I \leftrightarrow O_{III}$ Phasenübergang interpretiert werden darf, sondern auf das 'Auftauen' der O-Umordnungsprozesse (Glasübergang) zurückgeführt werden muss.

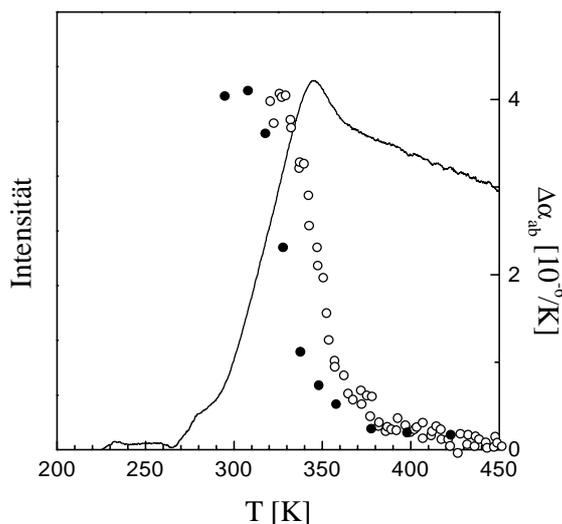


Abb. 3.50 Intensität des von Schleger *et al.* bzw. von Zimmermann *et al.* betrachteten O_{III} -Peaks für $x = 6,77$ (○) bzw. $x = 6,72$ (●) [Schl95^b][vZi99] im Vergleich zum Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ der O-Ordnung zur linearen thermischen Ausdehnung von $YBa_2Cu_3O_x$ für $x = 6,77$ (Linie) als Funktion der Temperatur. Die von Schleger *et al.* (~ 40 mK/s) und von Zimmermann *et al.* benutzten Heizraten sind von derselben Größenordnung wie die Abkühl- und Aufheizraten dieser Arbeit (± 20 mK/s).

Wie Levin *et al.* mit Hilfe eines einfachen Modells zeigen konnten, weist eine nicht-stöchiometrische Ortho-II Struktur mit Antiphasen-Grenzen (APB = 'antiphase boundaries') nicht nur Überstrukturreflexe bei $\frac{1}{2}$ auf, sondern bewirkt je nach O-Konzentration x eine Peakaufspaltung, mit der sich Überstrukturreflexe auch bei $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{2}{3}$ erklären lassen [Lev92]. Im Rahmen dieses Modells wäre dann der von Schleger *et al.* bzw. von Zimmermann *et al.* betrachtete Überstrukturreflex bei $(\frac{7}{3}, 0, 0)$ bzw. $(\frac{8}{3}, 0, 5)$ lediglich die Signatur einer nichtstöchiometrischen Ortho-II Struktur. Wie aus Transmissions Elektronen-Mikroskopischen (TEM) Untersuchungen, sowohl an abgeschrecktem als auch an getempertem $YBa_2Cu_3O_x$, hervorgeht [Lev92][Bey89], zeigen die Diffraktionsdaten für getemperte Proben mit $x \sim 6,71$ einen Überstrukturreflex in der Nähe von $\frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}$, während die Diffraktionsdaten für abgeschreckte Proben mit $x = 6,73$ manchmal eine Peakaufspaltung und manchmal einen einzelnen Peak bei $\frac{1}{2}$ zeigen. Dies deutet darauf hin, dass die Peakaufspaltung in den Diffraktionsdaten vom Grad der O-Ordnung abhängt, was zur Folge hat, dass die Intensitätsabnahme bzw. das Verschwinden des Überstruktur-Peaks in den

Röntgenbeugungsdaten von Schleger *et al.* und von Zimmermann *et al.* (siehe Abb. 3.50) auf eine Verschiebung des Peaks zurückgeführt werden kann, was z.B. von Andersen *et al.* für Proben mit einer O-Konzentration $x = 6,67$ nachgewiesen wurde [And99]. Aufgrund dieser Überlegungen und aufgrund der Tatsache, dass die Kohärenzlänge für die gefundenen OIII-Überstrukturen entlang der a-Achse nur ca. 20 Å (ca. 5 Einheitszellen) betragen (was in der Nähe der statistischen Wahrscheinlichkeit liegt - siehe APB-Modell), liegt hier der Schluss nahe, dass das Verschwinden der Intensität in den Röntgenbeugungsdaten von Schleger *et al.* und von Zimmermann *et al.* nicht als ein Hinweis auf einen OI \leftrightarrow OIII Phasenübergang interpretiert werden darf, sondern das Auftauen von O-Umordnungsprozessen widerspiegelt. Damit ist nicht ausgeschlossen, dass sich eine OIII-Phase (zumindest theoretisch) bei tiefen Temperaturen (unterhalb des Glasübergangs) ausbilden könnte - der Nachweis einer solchen Phase ist jedoch schier unmöglich, da die Relaxationszeiten für ein lokales Hüpfen der O-Ionen (zu nächsten Nachbarplätzen) im Bereich des Glasübergangs schon einige Minuten betragen (siehe Anhang A4) und mit abnehmender Temperatur exponentiell anwachsen.

4. Das strukturelle Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Fasst man die in diesem Kapitel gewonnenen Ergebnisse in Form eines strukturellen Phasendiagramms für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zusammen, dann erhält man das in Abbildung 3.51 dargestellte Phasendiagramm, das zusätzlich zu der bekannten T \leftrightarrow O Phasengrenze (Linie, vgl. Abb. 1.3) einen kritischen Punkt bei $x \sim 6,56$ und $T_c \sim 412$ K aufweist (OI \leftrightarrow OII Phasenübergang)¹. Die Graustufen links und rechts des kritischen Punktes deutet an, dass der OI \leftrightarrow OII Peak ausgehend von $x = 6,56$ mit zu- bzw. abnehmender O-Konzentration x kleiner und breiter wird (1D \leftrightarrow 2D Übergang) und schließlich ganz verschwindet - die Dotierungsabhängigkeit der Übergangstemperatur T^* ist dadurch berücksichtigt, dass der 1D \leftrightarrow 2D Übergangsbereich (in Abb. 3.51) von links unten nach rechts oben verläuft. Die unterhalb des kritischen Punktes gelegene schraffierte Fläche repräsentiert den Glasübergang für Abkühl- und Aufheizraten von ± 20 mK/s.

Das in Abb. 3.51 dargestellte strukturelle Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist im deutlichen Widerspruch zu bisher publizierten Phasendiagrammen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, in denen der OI \leftrightarrow OII Phasenübergang eine ausgedehnte Phasengrenzlinie besitzt und in denen außer der OI und OII Phase auch noch andere orthorhombische Phasen, wie z.B. eine OIII Phase [Ced91] oder eine OV bzw. OVIII Phase [And99] dargestellt sind oder die Phasenseparation wie z.B. OI+OII [Gri95], OI+OIII bzw. OII+OIII [Ced91] oder OII+OV [And99] beinhalten. Die Tatsache, dass der OI \leftrightarrow OII Phasenübergang in älteren Phasendiagrammen eine ausgedehnte Phasengrenzlinie besitzt, liegt vermutlich darin begründet, dass die Ausläufer des kritischen Punktes für O-Konzentrationen $x \neq 6,56$ eine zum Teil noch sehr ausgeprägte OI \leftrightarrow OII Anomalie (Peak) bei der Übergangstemperatur T^* verursachen.

¹ Üblicherweise ist ein kritischer Punkt als Endpunkt einer Phasengrenzlinie definiert [Sta71] - an dieser Phasengrenzlinie springt z.B. beim 2D Ising-Modell die Magnetisierung (Vorzeichenwechsel). In Analogie dazu (siehe Fußnote auf Seite 107) ist zu erwarten, dass auch das chemische Potential $\mu(x,T)$ des 2D O-Modells als Funktion des O-Gehalts bei $x_c \sim 6,56$ für $T < T_c$ einen Sprung aufweist, was neuste hier nicht gezeigte MC-Simulationen bestätigen - strukturell jedoch sind die Phasen für $x < x_c$ bzw. $x > x_c$ nicht zu unterscheiden.

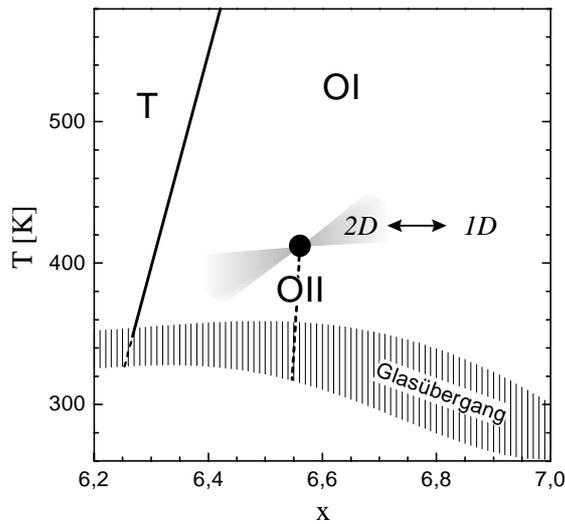


Abb. 3.51 Strukturelles Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Zusätzlich zu der bekannten $T \leftrightarrow O$ Phasengrenze (Linie) weist das Phasendiagramm einen kritischen Punkt bei $x \sim 6,56$ und $T \sim 412$ K auf. Die Graustufen links und rechts des kritischen Punktes deuten an, dass der $OI \leftrightarrow OII$ Peak ausgehend von $x = 6,56$ mit zu- bzw. abnehmender O-Konzentration x kleiner und breiter wird ($1D \leftrightarrow 2D$ Übergang). Die gestrichelte Linie unterhalb des kritischen Punktes deutet an, dass sich das chemische Potential an dieser Linie unstetig ändert (siehe Fußnote auf Seite 90). Die schraffierte Fläche repräsentiert den Bereich des Glasübergangs für Abkühl- und Aufheizraten von ± 20 mK/s.

Das hier vorgestellte Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beschreibt nicht nur den $OI \leftrightarrow OII$ Phasenübergang, sondern ist auch mit dem Verschwinden des $OI \leftrightarrow OII$ Peaks als Funktion der Dotierung und dem 1D O-Model verträglich, das die O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $x \geq 6,77$ sehr gut beschreibt.

VII. Einfluss auf die Zahl der Ladungsträger

Im Folgenden werden die in den vorangegangenen Kapiteln gewonnenen Ergebnisse genutzt, um den Einfluss der O-Ordnung auf die Zahl der Ladungsträger und die Supraleitung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu untersuchen.

Um den Einfluss der O-Ordnung auf die Zahl der Ladungsträger in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ abzuschätzen, ist es zweckmäßig anzunehmen, dass zwei benachbarte O-Ionen genau einen Ladungsträger (Loch) erzeugen [Vea91] (siehe Kapitel A.IV), weil in diesem Fall die Zahl der Ladungsträger proportional zur inneren Energie U des 1D O-Modells ist - die Ladungsträgerkonzentration n_h pro Einheitszelle ist dann durch die Gleichung

$$n_h = \frac{U}{N_A \cdot V_2} = (x - 6) \cdot \frac{\theta + \varepsilon}{\theta + 1} \quad (3.39)$$

gegeben (siehe Gleichung (3.5)). Mit Hilfe dieser Gleichung können zusätzlich zu den beiden Grenzfällen für $T = 0$ und $T = \infty$ [Vea91] Ladungsträgerkonzentration n_h für beliebige Temperaturen abgeschätzt werden, was sehr nützlich ist, wenn man z.B. die kritische Temperatur T_c (der Supraleitung) einer abgeschreckten bzw. einer getemperten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Probe [Vea90][Cla90] mit der jeweils zugehörigen Ladungsträgerkonzentration n_h^{Ebene} in den CuO_2 -Ebenen vergleichen will (für $x \geq 6,6$ ist $n_h^{\text{Ebene}} \approx 0,44 \cdot n_h$ - siehe Nücker *et al.*

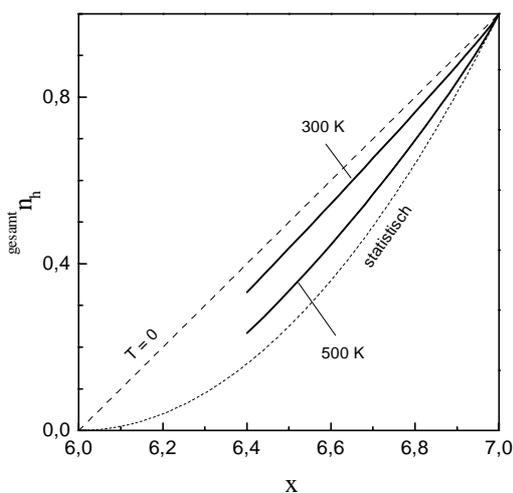


Abb. 3.52 Ladungsträgerkonzentration n_h (pro Einheitszelle $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) als Funktion der O-Konzentration x für $T = 300\text{ K}$ und $T = 500\text{ K}$ (Linien) - siehe Text. Zusätzlich sind die beiden Grenzfälle $T = 0$ (gestrichelt) und $T = \infty$ (gepunktet) dargestellt.

[Nüc95]).¹ Um zu verdeutlichen, wie sich die Temperatur (im Rahmen des 1D O-Modells) auf die Zahl der Ladungsträger auswirkt, ist in Abbildung 3.52 die Ladungsträgerkonzentration n_h als Funktion der O-Konzentration x für $T = 300\text{ K}$ und $T = 500\text{ K}$ aufgetragen (Linien) - zusätzlich sind die beiden Grenzfälle $T = 0$ (gestrichelt) und $T = \infty$ (gepunktet) dargestellt.

Obwohl Gleichung (3.39) für qualitative Abschätzungen der Ladungsträgerkonzentration n_h sehr hilfreich ist, sind quantitative Aussagen zur Ladungsträgerkonzentration n_h nur eingeschränkt möglich. Dies liegt vor allem daran, dass die Zahl der Ladungsträger (im Gegensatz zu dem Dotierungsmodell von Veal *et al.*) vermutlich nicht nur von der lokalen nächsten Nachbarumgebung des Cu(1)-Platzes abhängt, sondern auch von übernächsten Nachbarn beeinflusst wird und deshalb die Zahl der Ladungsträger vermutlich auch von der Länge der CuO-Ketten abhängt [Gaw96]. Da

jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine Aussage über den Einfluss der Kettenlänge auf die Zahl der Ladungsträger gemacht werden kann, wird im Folgenden der Einfluss der O-Ordnung auf die mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ der CuO-Ketten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ diskutiert, um für zukünftige Arbeiten eine gute Ausgangsbasis für die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration n_h unter Berücksichtigung des Einflusses der Kettenlänge zu liefern.

¹ Da das 1D O-Modell nur für O-Konzentrationen $x \geq 6,77$ in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist, liefert Gleichung (3.39) vermutlich nur für $x \geq 6,77$ eine gute Abschätzung für n_h .

1. Mittlere Kettenlänge

Die mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ der CuO-Ketten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ kann im Rahmen des 1D O-Modells explizit berechnet werden

$$\langle L \rangle = \frac{1 + \theta}{1 - \varepsilon} \quad (3.40)$$

(Herleitung siehe Anhang A2). Um zu veranschaulichen, welchen Einfluss die Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung auf die mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ hat, ist in Abbildung 3.53 die mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ als Funktion der O-Konzentration x für verschiedene Temperaturen dargestellt (durchgezogene Linien), wobei berücksichtigt wurde, dass sich die Wechselwirkungsenergie V_2 mit der Temperatur T und der O-Konzentration x ändert (siehe Abb. 3.24). Zum Vergleich ist die mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ für eine konstante Wechselwirkungsenergie $V_2/k_B = -1500 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ (gepunktete Linie) und der Grenzfall statistisch verteilter O-Ionen ($T = \infty$, gestrichelte Linie) abgebildet. Der Unterschied zwischen der dicken Linie für 300 K und der gepunkteten Linie macht deutlich, dass für eine quantitative Berechnung der mittleren Kettenlänge $\langle L \rangle$ der Einfluss der Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung nicht vernachlässigt werden darf.

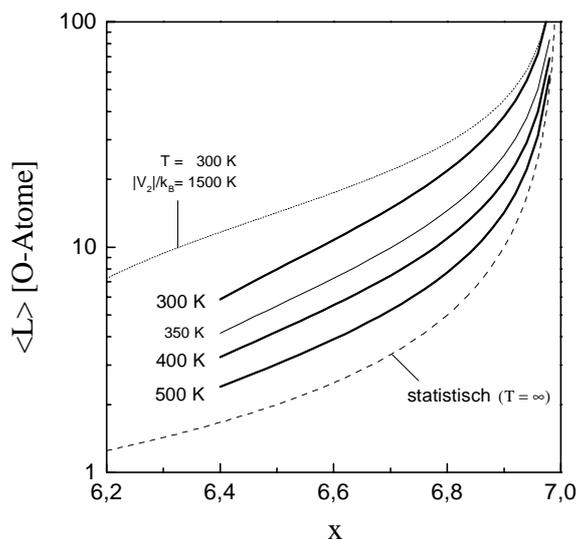


Abb. 3.53 Mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ der CuO-Ketten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion der O-Konzentration x für verschiedene Temperaturen (Linien), wobei berücksichtigt wurde, dass sich die Wechselwirkungsenergie V_2 mit der Temperatur T und der O-Konzentration x ändert (siehe Abb. 3.24). Zum Vergleich ist auch die mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ für eine konstante Wechselwirkungsenergie $V_2/k_B = -1500 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ (gepunktete Linie) und der Grenzfall statistisch verteilter O-Ionen für $T = \infty$ (gestrichelte Linie) dargestellt.

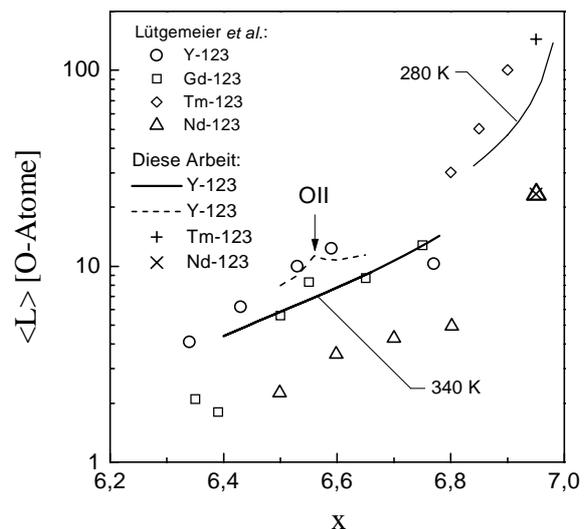


Abb. 3.54 Gerechnete mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ der CuO-Ketten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als Funktion der O-Konzentration x für $T = 340 \text{ K}$ (dicke Linie) und $T = 280 \text{ K}$ (dünne Linie) und von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (x) bzw. $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (+) für $x = 6,95$ bei $T = 280 \text{ K}$ im Vergleich zu Messergebnissen von Lütgemeier *et al.*: $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (□) abgekühlt mit 10 mK/s bzw. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (○) abgekühlt mit $\sim 1,5 \text{ mK/s}$ (0,1 % Gd) [Hei92], $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (◇) und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Δ) [Lüt94]. Die gestrichelte Linie veranschaulicht den Einfluss der OII Phase - siehe Text. Außerdem wurde bei den Berechnungen berücksichtigt, dass sich die Wechselwirkungsenergie V_2 mit der Temperatur T und der O-Konzentration x ändert (siehe Abb. 3.24).

Um zu verdeutlichen, dass die in Abb. 3.53 dargestellten Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit NQR-Messungen von Lütgemeier *et al.* sind, ist in Abbildung 3.54 die (von Lütgemeier *et al.* bestimmte) mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (\circ), $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (\square), $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (\diamond) und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Δ) dargestellt [Hei92][Lüt94][Lüt96]. Da die Proben von Lütgemeier *et al.* mit ungefähr der gleichen Rate abgekühlt wurden ($\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit 10,3 mK/s, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit ca. 1,5 mK/s [Hei94]) wie die Proben dieser Arbeit (20 mK/s), kann davon ausgegangen werden, dass auch die O-Ordnung in den verschiedenen Proben bei ungefähr der gleichen Temperatur T_g eingefroren wurde. Unter dieser Voraussetzung können die von Lütgemeier *et al.* bestimmten mittleren Kettenlängen $\langle L \rangle$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit den Daten des 1D O-Modells für $T = 340$ K (dicke Linie) verglichen werden - die Glasübergangstemperatur liegt für $6,4 < x < 6,7$ bei $T_g \sim 340$ K (siehe Abb. 3.39). Weil sich jedoch der Glasübergang in den Messdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit zunehmender O-Konzentration x zu tieferen Temperaturen verschiebt ($T_g \sim 280$ K für $x = 6,95$), ist in Abb. 3.54 zusätzlich noch die für 280 K gerechnete mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (dünne Linie) dargestellt.¹ Außerdem ist die für $T = 280$ K gerechnete mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ (x) und $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ (+) dargestellt, wobei die dafür benötigten Wechselwirkungsenergien V_2 mit Hilfe der Dehnungsabhängigkeiten ($dV_2/d\eta_i$) von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ (siehe Abb. 3.23) und den Gitterkonstanten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,98}$ bzw. $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ zu $V_2/k_B \sim 460$ K bzw. $V_2/k_B \sim 1920$ K abgeschätzt wurden.

Wie man in Abb. 3.54 sieht, passen die im Rahmen des 1D O-Modells gerechneten mittleren Kettenlängen $\langle L \rangle$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ und $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ sehr gut zu den Messergebnissen von Lütgemeier *et al.*, was hier nochmals belegt, dass das in dieser Arbeit entwickelte 1D O-Modell die wesentliche Physik der O-Ordnung in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sehr gut beschreibt. Bei genauerem Betrachten fällt jedoch auf, dass die von Lütgemeier *et al.* ermittelte Kettenlänge $\langle L \rangle$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für O-Konzentrationen in der Nähe von $x = 6,55$ tendenziell über den Daten des 1D O-Modells (Linie) liegen, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass der Einfluss der OII Phase im Rahmen des 1D O-Modells nicht berücksichtigt wird - für O-Konzentrationen $x \leq 6,65$ sollte die mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ größer sein als der vom 1D O-Modell vorhergesagte Wert. Eine Möglichkeit, die mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ für O-Konzentrationen $x \leq 6,65$ abzuschätzen, besteht nun darin, die thermischen Ausdehnungsdaten in Abb. 3.39 mit den gerechneten Werten des 1D O-Modells zu vergleichen. Da die Fläche unter den thermischen Ausdehnungsdaten ein Maß für die Konfigurationsentropie der O-Ionen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist ($\int dT (\Delta\alpha/T) \propto S_{\text{Oxy}}(T)$), kann durch Vergleich der Flächen die Entropiedifferenz ΔS zwischen der 1D Theorie und der 2D O-Ordnung abgeschätzt und damit die Entropie der O-Ionen $S = S_{1D} - |\Delta S|$ auch für $x \leq 6,65$ berechnet werden. Rechnet man diese Entropie S im Rahmen des 1D O-Modells in eine mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ um (siehe gestrichelte Linie in Abb. 3.54), erhält man z.B. für $x = 6,56$ den Wert $\langle L \rangle \sim 11$ O-Atome, was sehr gut zu den Daten von Lütgemeier *et al.* passt.

Obwohl im vorangegangenen Abschnitt deutlich wurde, dass der OI \leftrightarrow OII Phasenübergang in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (im Vergleich zu der 1D Theorie) zu einer Zunahme der mittleren Kettenlänge $\langle L \rangle$ führt, ist der Einfluss des OI \leftrightarrow OII Phasenübergangs auf die mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$

¹ Bei der Berechnung der mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ wurde wieder berücksichtigt, dass sich die Wechselwirkungsenergie V_2 mit der Temperatur T und mit der O-Konzentration x ändert (siehe Abb. 3.21).

nicht sehr groß (für eine perfekte OII Phase wäre $\langle L \rangle = \infty$), was darauf zurückzuführen ist, dass die O-Ordnung knapp unterhalb des OI \leftrightarrow OII Phasenübergangs bei ca. 340 K einfriert. Wenn jedoch der OI \leftrightarrow OII Phasenübergang nur einen geringen Einfluss auf die mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ hat, dann ist vermutlich auch der Einfluss des OI \leftrightarrow OII Phasenübergangs auf die Zahl der Ladungsträger und die kritische Temperatur T_c nicht sehr groß. Im Gegensatz dazu wird die Ursache für das 60 K - Plateau (der kritischen Temperatur T_c der Supraleitung) von Veal *et al.* auf die von der OII Phase erzeugten zusätzlichen Ladungsträger zurückgeführt [Vea91], was im Folgenden diskutiert wird.

2. Das 60 K - Plateau

In diesem Abschnitt werden verschiedene Möglichkeiten für die Ursache des 60 K - Plateaus diskutiert, wobei sich unter anderem zeigen wird, dass es sehr unwahrscheinlich ist, dass die von der OII Phase erzeugten zusätzlichen Ladungsträger für die Existenz des 60 K - Plateaus verantwortlich sind.

a) OI \leftrightarrow OII Phasenübergang

Schätzt man (im Rahmen des Dotierungsmodells von Veal *et al.*) mit Hilfe von Gleichung (3.39) und (3.40) den Einfluss der OII Phase auf die Zahl der Ladungsträger ab

$$n_h = (x - 6) \cdot \left(1 - \frac{1}{\langle L \rangle} \right), \quad (3.41)$$

dann kommt man zu dem Schluss, dass die von der OII Phase erzeugten zusätzlichen Ladungsträger Δn_h nur maximal 7 % der gesamten Ladungsträgerkonzentration n_h ausmachen - siehe Tabelle 3.3.

x	6,5	6,53	6,56	6,58	6,6	6,65
$\Delta n_h/n_h$	5,6 %	5,8 %	6,9 %	5,1 %	4,1 %	2,6 %

Tab. 3.3 Einfluss der OII Phase auf die Ladungsträgerkonzentration n_h - siehe Text.

Geht man außerdem (in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten von Widder *et al.* [Wid94]) davon aus, dass der Ladungstransfer von den CuO-Ketten in die CuO₂-Ebenen bei konstanter O-Konzentration x vom Grad der O-Ordnung unabhängig ist

$$\frac{n_h^{Ebene}(T)}{n_h^{Kette}(T)} \approx \text{konstant}, \quad (3.42)$$

und berücksichtigt man die Tatsache, dass sich der Einfluss des OI \leftrightarrow OII Phasenübergangs im wesentlichen auf den Dotierungsbereich $6,5 < x < 6,6$ beschränkt (siehe Abb. 3.46 und Tab. 3.3), während sich das 60 K - Plateau über einen größeren Dotierungsbereich $6,45 < x < 6,7$ erstreckt (siehe Abb. 1.4), dann ist es naheliegend zu vermuten, dass die von der OII Phase erzeugten zusätzlichen Ladungsträger nur in geringem Umfang für die Ursache des 60 K - Plateaus verantwortlich gemacht werden können. Für diese Vermutung spricht auch die Tatsache, dass selbst YBa₂Cu₃O_x Proben, die von ca. 500 K abgeschreckt wurden [Cla90] (der Einfluss der OII Phase ist bei 500 K verschwindend klein - siehe Abb. 3.39), noch Anzeichen für ein 60 K - Plateau zeigen.

Im Folgenden werden daher andere Mechanismen, die für die Ursache des 60 K - Plateaus verantwortlich sein könnten, diskutiert.

b) Dotierungsmechanismus

Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits diskutiert wurde, ist durchaus zu erwarten, dass die Ladungsträgerkonzentration n_h nicht nur von der lokalen nächsten Nachbarumgebung des Cu(1)-Platzes abhängt sondern auch von über-nächsten Nachbarn beeinflusst wird. Um abzuschätzen, wie groß dieser Einfluss sein könnte, ist es sinnvoll die experimentell bestimmte Ladungsträgerkonzentration n_h mit Rechnungen im Rahmen des 1D O-Modells (siehe Gleichung (3.39)) zu vergleichen - dazu ist in Abbildung 3.55 die experimentell bestimmte Ladungsträgerkonzentration n_h von Nücker *et al.* (○) [Nüc95], Merz (□) [Mer97], Schweiss *et al.* (Δ) [Schw^b] und Widder *et al.* (●) [Wid95^a] zusammen mit gerechneten Daten für 280 K, 310 K und 340 K (dicke Linien) und dem Grenzfall für $T = 0$ (gestrichelte Linie) dargestellt. Wie man sieht, passen die gerechneten Daten (dicke Linien) sehr gut zu den experimentellen Daten von Merz, Schweiss *et al.* und Widder *et al.*, was darauf hindeutet, dass bei der Berechnung der Ladungsträgerkonzentration n_h der Einfluss der über-nächsten Nachbarn des Cu(1)-Platzes weitgehend vernachlässigt werden kann und dass das Modell von Veal *et al.* den Dotierungsmechanismus in $YBa_2Cu_3O_x$ sehr gut beschreibt (die Daten von Nücker *et al.* liegen für $6,59 \leq x \leq 6,75$ deutlich über den gerechneten Werten, was hier jedoch aufgrund der Fehlerbalken und aufgrund der Tatsache, dass die anderen Messdaten deutlich tiefer liegen, als nicht signifikant gewertet wird).

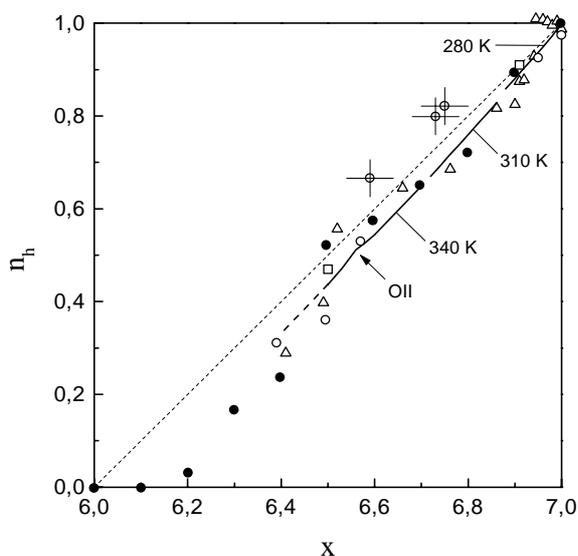


Abb 3.55 Experimentell bestimmte Ladungsträgerkonzentration n_h von Nücker *et al.* (○) [Nüc95], Merz (□) [Mer97], Schweiss *et al.* (Δ) [Schw^b] und Widder *et al.* (●) [Wid95^a] zusammen mit gerechneten Daten für 280 K, 310 K und 340 K (dicke Linien) und dem Grenzfall für $T = 0$ (gestrichelte Linie) - siehe Text.

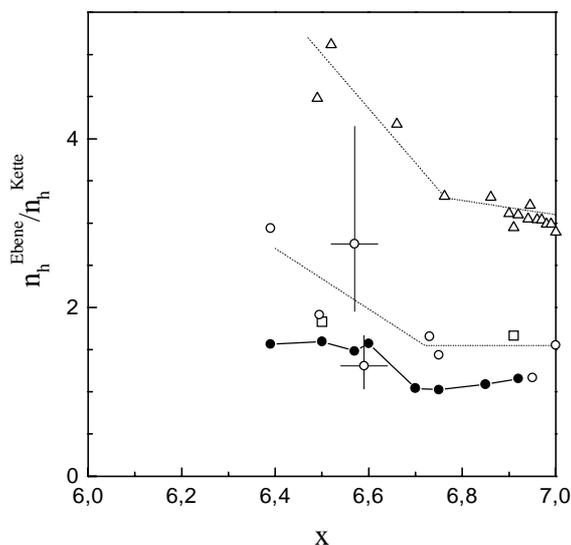


Abb. 3.56 Verhältnis $n_h^{Ebene} / n_h^{Kette}$ der Ladungsträgerkonzentration in den CuO_2 -Ebenen und CuO-Ketten als Funktion der O-Konzentration x (● = Widder *et al.* [Wid96], ○ = Nücker *et al.* [Nüc95], □ = Merz [Mer97], Δ = Schweiss *et al.* [Schw^b] [Tut99]). Die wagrechten und senkrechten Linien sind (typische) Fehlerbalken für die Daten von Nücker *et al.* für $x \geq 6,59$ bzw. $x \leq 6,57$. Die gepunkteten Linien dienen der Augenführung.

Da das Modell von Veal *et al.* den Dotierungsmechanismus in $YBa_2Cu_3O_x$ sehr gut beschreibt, ist es durchaus plausibel anzunehmen, dass dieses Modell auch eine gute

Beschreibung für die verwandten Supraleiter $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (mit $\text{Re} = \text{Yb}, \text{Nd}, \text{usw.}$) liefert. Die unterschiedliche Dotierungsabhängigkeit der kritischen Temperatur T_c (der Supraleitung) der verschiedenen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Systeme lässt sich dann zumindest qualitativ auf die unterschiedlichen mittleren Kettenlängen $\langle L \rangle$ und die daraus resultierenden unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen n_h (siehe Gleichung (3.41)) der verschiedenen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Systeme zurückführen.

c) Ladungstransfer

Da für die Supraleitung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nicht die gesamte Ladungsträgerkonzentration n_h , sondern vor allem die Ladungsträgerkonzentration n_h^{Ebene} in den CuO_2 -Ebenen verantwortlich gemacht wird, wäre eine mögliche Erklärung für die Existenz des 60 K - Plateaus z.B. die, dass sich der Ladungstransfer bzw. das Verhältnis zwischen der Zahl der Ladungsträger in den CuO -Ketten und den CuO_2 -Ebenen mit der O-Konzentration x ändert

$$\frac{n_h^{\text{Ebene}}(x)}{n_h^{\text{Kette}}(x)} \neq \text{konstant}, \quad (3.43)$$

wobei Anzeichen *dafür* z.B. optische Untersuchungen [Wid96], Röntgenabsorptionsspektroskopie [Nüc95] und eine Analyse der Bindungswalenzsumme [Schw^b] liefern. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 3.56 das Verhältnis $n_h^{\text{Ebene}}/n_h^{\text{Kette}}$ als Funktion der O-Konzentration x aufgetragen, wobei die Daten für n_h^{Ebene} bzw. n_h^{Kette} von Widder *et al.* (•) [Wid96], Nücker *et al.* (○) [Nüc95], Merz (□) [Mer97] und Schweiss *et al.* (Δ) [Schw^b] stammen (die Linien dienen der Augenführung). Wie man sieht, ist für $x \gtrsim 6,7$ das Verhältnis $n_h^{\text{Ebene}}/n_h^{\text{Kette}}$ für alle experimentell ermittelten Daten jeweils ungefähr konstant¹, während für $x \lesssim 6,7$ das Verhältnis $n_h^{\text{Ebene}}/n_h^{\text{Kette}}$ mit abnehmender O-Konzentration x jeweils zunimmt und für $x \lesssim 6,6$ jeweils um ca. 50 % größer ist als für $x \gtrsim 6,7$. Dass sich das Verhalten der Größe $n_h^{\text{Ebene}}/n_h^{\text{Kette}}$ bei $x \sim 6,7$ ändert, korreliert damit, dass die Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur der Supraleitung (dT_c/dp) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei $x \sim 6,7$ eine Anomalie aufweist [Kra93][Fie96]. Möglicherweise weist auch der Beitrag der O-Ordnung zu den thermischen Ausdehnungsdaten der ab-Ebene bei $x \sim 6,7$ einen Sprung auf (siehe Abb. 3.46), was eventuell auf eine Änderung der Dehnungsabhängigkeiten der O-Ordnung zurückzuführen ist.² Da sowohl der Knick bei $x \sim 6,7$ als auch der prozentuale Zuwachs an Ladungsträgern n_h^{Ebene} für $x < 6,7$ sehr gut zu der Dotierungsabhängigkeit von T_c passen (siehe Abb. 1.4), ist es durchaus plausibel, die Existenz des 60 K - Plateaus auf einen nicht konstanten Ladungstransfer zurückzuführen.

¹ Dass die von Schweiss *et al.* ermittelte Ladungsträgerkonzentration n_h (Δ) deutlich (ca. Faktor zwei) über den beiden anderen Datensätzen liegt, ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass die von Schweiss *et al.* ermittelte Ladungsträgerkonzentration n_h^{Kette} um ca. einen Faktor zwei kleiner ist als die von Nücker *et al.* ermittelten Werte (vgl. [Tut99] und [Nüc95]) - dies liegt vermutlich daran, dass die Bindung der CuO -Ketten keine 'reine' Ionenbindung ist, sondern einen kovalenten Bindungsanteil besitzt [Schw90], der bei der Berechnung von n_h^{Kette} mittels Bindungswalenzsumme nicht berücksichtigt wird.

² Die sprunghafte Änderung der Dehnungsabhängigkeit der O-Ordnung bei $x \sim 6,7$ sollte auch einen entsprechenden Sprung in den Gitterkonstanten bei $x \sim 6,7$ nach sich ziehen, was z.B. von Graf *et al.* beobachtet wurde [Gra90] - in den Daten von Krüger *et al.* [Krü97] ist dagegen kein Sprung zu sehen.

Trotz dieses einfachen Erklärungsansatzes für das 60 K - Plateau ist unklar, was die mikroskopische Ursache für den Zuwachs der Größe $n_h^{Ebene} / n_h^{Kette}$ für $x < 6,7$ sein könnte. Häufig wird das Auftreten des 60 K - Plateaus als eine Konsequenz einer OI \leftrightarrow OII Phasenseparation diskutiert, wobei die OI bzw. OII Phase als eine 90 K bzw. 60 K - Phase interpretiert werden [Cav90][Kre92]. Da jedoch eine OI \leftrightarrow OII Phasenseparation (die mit abnehmender Temperatur immer größere OI bzw. OII Domänen hervorbringt) mit dem in Kapitel C.VI.4 ermittelten strukturellen Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nicht kompatibel ist, erscheint dieser Erklärungsansatz für das 60 K - Plateau eher unwahrscheinlich. Damit ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass lokale OI bzw. OII Strukturen (sehr kleine OI bzw. OII Domänen), die in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $6,5 < x < 7$ immer vorhanden sind, dazu führen, dass es in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zwei unterschiedliche Arten von ‘metallischen’ Clustern gibt, was z.B. von Mesot *et al.* diskutiert wird [Mes98].

Hinweise auf die Existenz von Ladungsstreifen für $n_h \sim 1/8$, die ebenfalls als Ursache für das 60 K - Plateau in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ diskutiert werden [Tal97], wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden - dieser Erklärungsansatz kann weder widerlegt noch bestätigt werden.

Zusammenfassung

Mittels kapazitiver Dilatometrie wurde die Thermodynamik und Kinetik der Sauerstoff-Ordnung in ver- und entzwilligten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen sowie in verzwillingten $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ - und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen als Funktion der O-Konzentration x untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass die O-Ordnung für $6 < x < 7$ oberhalb Raumtemperatur einen großen zusätzlichen Beitrag $\Delta\alpha$ zu den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ liefert, der aufgrund kinetischer Effekte nahe Raumtemperatur in Form eines Glasübergangs verschwindet.

Für die Auswertung der thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, wurde ein uniaxial dehnungsabhängiges Modell entwickelt, das die O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mittels einer Nächsten-Nachbar-Wechselwirkungsenergie V_2 zwischen den O-Ionen innerhalb der CuO-Ketten beschreibt. Zusätzlich wurde im Rahmen des Modells auch die Thermodynamik der Phononen beschrieben, um zu berücksichtigen, dass die Phononen (bzw. ihr Beitrag zu den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten) einen großen Einfluss auf den Grad der O-Ordnung haben. Für O-Konzentrationen $6,9 < x \leq 7$ lassen sich mit Hilfe dieses Modells die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und insbesondere der Beitrag der O-Ordnung zur thermischen Ausdehnung sehr gut beschreiben, was darauf hindeutet, dass dieses Modell (für $6,9 < x \leq 7$) die wesentliche Physik der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beschreibt. Für $6,77 \leq x \leq 6,89$ dagegen können kleine Abweichungen zwischen dem Modell und den thermischen Ausdehnungsdaten beobachtet werden, was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, dass im Rahmen des Modells andere (z.B. elektronische) Beiträge zur thermischen Ausdehnung und die Dehnungsabhängigkeit der elastischen Konstanten vernachlässigt wurden. Durch die Anpassung des Modells an die thermischen Ausdehnungsdaten konnten die Wechselwirkungsenergie V_2 und die uniaxialen Grüneisen-Parameter der O-Ordnung bestimmt werden. Dabei hat sich gezeigt, dass die uniaxialen Grüneisen-Parameter der O-Ordnung ungewöhnlich groß sind ($\gamma_a \sim 18$, $\gamma_b \sim 44$, $\gamma_c \sim 29$ für $x = 6,95$) und sich mit der Dotierung ändern. Außerdem reagiert die Wechselwirkungsenergie V_2 aufgrund der großen Grüneisen-Parameter γ_i der O-Ordnung sehr empfindlich auch auf kleinste Änderungen der Gitterkonstanten, weshalb sich infolge der thermischen Ausdehnung die Wechselwirkungsenergie V_2 und damit auch die Grüneisen-Parameter selbst sehr stark mit der Temperatur ändern. Wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wurde, sind die großen Grüneisen-Parameter der O-Ordnung sowohl für die ungewöhnliche Dotierungsabhängigkeit der Gitterkonstante von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ als auch für den unterschiedlichen Grad der O-Ordnung in den verschiedenen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Verbindungen verantwortlich. Um die mit Hilfe des Modells ermittelte Thermodynamik der O-Ordnung mit zukünftigen thermodynamischen Messungen vergleichen zu können, wurde im Rahmen des Modells der Beitrag der O-Ordnung zur Wärmekapazität C_p und zu den elastischen Konstanten C_{ij} für verschiedene O-Konzentrationen x vorhergesagt.

Im Gegensatz zum eindimensionalen (1D) O-Ordnungs-Charakter in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $6,77 < x < 7$, ordnen die O-Ionen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit O-Konzentrationen $6,5 \leq x \leq 6,65$ zweidimensional (2D), was dadurch deutlich wird, dass in den thermischen Ausdehnungsdaten für $6,5 \leq x \leq 6,65$ der Ortho-I \leftrightarrow Ortho-II Phasenübergang (OI \leftrightarrow OII) beobachtet werden kann. Dieser Phasenübergang weist allerdings entgegen der Aussage vieler früherer Veröffentlichungen keine ausgedehnte Phasengrenzlinie auf. Die hier vorliegenden Messergebnisse deuten vielmehr darauf hin, dass sich der OI \leftrightarrow OII Phasenübergang auf einen kritischen Punkt im strukturellen Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beschränkt.

Ausgehend vom diesem kritischen Punkt verschwindet der $O_I \leftrightarrow O_{II}$ Phasenübergang mit sowohl zu- als auch abnehmender Dotierung, was mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen im Rahmen des ASYNNNI-Modells bestätigt werden konnte. Das Verschwinden des $O_I \leftrightarrow O_{II}$ Phasenübergangs ist dabei mit einem $1D \leftrightarrow 2D$ Übergang des O-Ordnungs-Charakters verknüpft. Zusätzlich konnte mit Hilfe des 2D O-Modells und den Ergebnissen der 1D O-Ordnung auch die Wechselwirkungsenergie V_3 zwischen den O-Ionen benachbarter CuO-Kette abgeschätzt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten thermischen Ausdehnungsmessungen haben gezeigt, dass es oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g keinen $O_I \leftrightarrow O_{III}$, $O_I \leftrightarrow O_V$ oder $O_I \leftrightarrow O_{VIII}$ Phasenübergang gibt.

In Kenntnis der Thermodynamik der O-Ordnung wurde der Einfluss der O-Ordnung auf die Zahl der Ladungsträger in $YBa_2Cu_3O_x$ als Funktion der Dotierung und der Temperatur abgeschätzt. Dabei hat sich gezeigt, dass die im Rahmen des Dotierungsmodells von Veal *et al.* [Vea91] mit Hilfe der Thermodynamik der O-Ordnung bestimmte Ladungsträgerkonzentration n_h die experimentellen Daten sehr gut beschreibt. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass die vom $O_I \leftrightarrow O_{II}$ Phasenübergang erzeugten zusätzlichen Ladungsträger die Existenz des sogenannten 60 K - Plateaus nicht erklären können. Damit bleibt weiterhin offen, was die Ursache für das 60 K - Plateau sein könnte.

Für die Zukunft wäre es schön, eine mikroskopische Erklärung für die große Dehnungsabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie V_2 innerhalb der CuO-Ketten von $YBa_2Cu_3O_x$ zu haben.

Anhang

A1. Berechnung der Thermischen Ausdehnung

Üblicherweise wird die thermische Ausdehnung von Festkörpern berechnet, indem angenommen wird, dass sich der Volumenausdehnungskoeffizient β als eine Summe einzelner Beiträge β_i schreiben lässt (siehe Gleichung (2.26)) und dass diese Beiträge β_i mit Hilfe der entsprechenden Grüneisen-Parameter γ_i (siehe Gleichung (2.36)) berechnet werden können [Gri99][Ash01][Bar80]. Da diese Vorgehensweise jedoch nur näherungsweise richtig ist und im Bereich großer thermischer Ausdehnungskoeffizienten fehlerhafte Ergebnisse liefern kann, wurde in dieser Arbeit ein anderes Verfahren zur Berechnung der thermischen Ausdehnung angewandt. Die hier verwendete Methode geht davon aus, dass der Druck $p(T,V)$ des Festkörpers, der sich als eine Summe von Drücken p_i der einzelnen Teilsysteme schreiben lässt (siehe Gleichung (3.9)), bekannt ist. In diesem Fall muss dann $p(T,V)$ nur noch nach $V(T,p)$ aufgelöst werden, um den Volumenausdehnungskoeffizienten β zu berechnen.

Dieser Formalismus kann, um z.B. die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_v eines anisotropen Festkörpers mit orthorhombischer Kristallstruktur zu berechnen, entsprechend erweitert werden, was im Folgenden ausführlich beschrieben wird. Zunächst jedoch wird zur Verdeutlichung der Vorgehensweise das volumenabhängige Einstein-Modell betrachtet.

a) Volumenabhängiges Einstein-Modell

Das (temperaturabhängige) Helmholtz-Potential des Einstein-Modells ist durch den Ausdruck

$$F(T) = 3 \cdot N \cdot \hbar \cdot \omega_E \cdot \left[\frac{1}{2} - \frac{\ln(\langle n \rangle + 1)}{z} \right] \quad (\text{A1.1})$$

gegeben (siehe z.B. [Gre93]), wobei die Anzahl der Phononen durch

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^z - 1} \quad \text{mit} \quad z = \frac{\hbar \cdot \omega_E}{k_B \cdot T} \quad (\text{A1.2})$$

gegeben ist (N = Anzahl der Atome, ω_E = Einstein-Frequenz, \hbar = Plancksches Wirkungsquantum, k_B = Boltzmann-Konstante).

Mit Hilfe des Helmholtz-Potentials erhält man für die Entropie

$$-\frac{\partial F}{\partial T} = S(T) = \frac{3 \cdot N \cdot \hbar \cdot \omega_E}{T} \cdot \left[\frac{\ln(\langle n \rangle + 1)}{z} + \langle n \rangle \right], \quad (\text{A1.3})$$

bzw. für die innere Energie den Ausdruck

$$F + T \cdot S = U(T) = 3 \cdot N \cdot \hbar \cdot \omega_E \cdot \left[\frac{1}{2} + \langle n \rangle \right]. \quad (\text{A1.4})$$

Die Wärmekapazität (bei konstanter Einstein-Frequenz ω_E) ist gegeben durch den Ausdruck

$$C(T) = 3 \cdot N \cdot k_B \cdot z^2 \cdot \langle n \rangle \cdot (\langle n \rangle + 1). \quad (\text{A1.5})$$

Im Folgenden wird angenommen, dass die Einstein-Frequenz ω_E volumenabhängig ist. Bei gegebener Volumenabhängigkeit $\omega_E(V)$ ist dann auch das Potential $F = F(T, V)$ bekannt und man erhält z.B. für den Druck p des Einstein-Modells

$$-\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, \Gamma} = p(T, V) = -U(T, V) \cdot \frac{1}{\omega_E} \cdot \left. \frac{\partial \omega_E}{\partial V} \right|_T \quad (\text{A1.6})$$

bzw. für die partielle Ableitung des Druckes nach der Temperatur den Ausdruck

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = -C_V \cdot \frac{1}{\omega_E} \cdot \left. \frac{\partial \omega_E}{\partial V} \right|_T. \quad (\text{A1.7})$$

Die partielle Ableitung des Druckes nach dem Volumen ist durch

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = \frac{C_V \cdot T}{\omega_E^2} \cdot \left(\left. \frac{\partial \omega_E}{\partial V} \right|_T \right)^2 - \frac{U}{\omega_E} \cdot \left. \frac{\partial^2 \omega_E}{\partial V^2} \right|_T \quad (\text{A1.8})$$

gegeben und man erhält für den isothermen Bulk-Modul B_T

$$-V \cdot \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = B_T = -V \cdot \frac{C_V \cdot T}{\omega_E^2} \cdot \left(\left. \frac{\partial \omega_E}{\partial V} \right|_T \right)^2 + V \cdot \frac{U}{\omega_E} \cdot \left. \frac{\partial^2 \omega_E}{\partial V^2} \right|_T, \quad (\text{A1.9})$$

wobei sich B_T als eine Summe zweier Beiträge darstellt (der erste Summand hängt von der ersten Ableitung der Einstein-Frequenz ω_E nach dem Volumen ab, der zweite Summand dagegen hängt von der zweiten Ableitung der Einstein-Frequenz ab).

Für den Fall, dass für die Einstein-Frequenz ω_E eine einfache lineare Abhängigkeit bezüglich des Volumens V angenommen werden kann

$$\omega_E(V) = \omega_E(V_0) + \underbrace{\left. \frac{\partial \omega_E}{\partial V} \right|_{V=V_0}}_{= \text{konstant}} \cdot (V - V_0) + \dots, \quad (\text{A1.10})$$

verschwindet die zweite Ableitung von ω_E und damit auch der zweite Summand in Gleichung (A1.9), so dass sich für den Bulk-Modul die Gleichung

$$B_T \cong -V \cdot \frac{C_V \cdot T}{\omega_E^2} \cdot \left(\left. \frac{\partial \omega_E}{\partial V} \right|_T \right)^2 \quad (\text{A1.11})$$

ergibt. Wie man sieht ist dieser Bulk-Modul für beliebige Temperaturen kleiner oder gleich Null (instabiles System), weshalb das Helmholtz-Potential (Gleichung (A1.1)) durch einen rein volumenabhängigen Term

$$\tilde{U}(V) = B_0 \cdot V \cdot \left[\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) - 1 \right] - p_0 \cdot V \quad (\text{A1.12})$$

erweitert werden muss (der Parameter p_0 ist eine Integrationskonstante und kann später an die Randbedingungen z.B. $V_0 = V(T_0, p)$ angepasst werden).

Mit Gleichung (A1.12) erhält man jetzt für die freie Energie $F(T, V)$ des Einstein-Modells die Gleichung

$$F(T, V) = 3 \cdot N \cdot \hbar \cdot \omega_E \cdot \left[\frac{1}{2} - \frac{\ln(\langle n \rangle + 1)}{z} \right] + \tilde{U}(V), \quad (\text{A1.13})$$

wobei ω_E , y und $\langle n \rangle$ jeweils vom Volumen abhängen.

Für den Gesamtdruck p des Einstein-Modells ergibt sich damit die Gleichung

$$p(T, V) = -U(T, V) \cdot \frac{1}{\omega_E} \cdot \left. \frac{\partial \omega_E}{\partial V} \right|_T - B_0 \cdot \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + p_0 \quad (\text{A1.14})$$

und der Bulk-Modul ist jetzt durch den Ausdruck

$$B_T = B_0 - V \cdot \frac{C_V \cdot T}{\omega_E^2} \cdot \left(\left. \frac{\partial \omega_E}{\partial V} \right|_T \right)^2 \quad (\text{A1.15})$$

gegeben.

Um für das Einstein-Modell den Volumenausdehnungskoeffizienten β bestimmen zu können, benötigt man das Volumen $V(T, p)$ als Funktion von Temperatur und Druck, das man erhält, wenn man Gleichung (A1.14) nach $V(T, p)$ auflöst.¹ Mit Hilfe dieser Funktion lässt sich dann der Volumenausdehnungskoeffizient

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad (\text{A1.16})$$

des Einstein-Modells leicht bestimmen.

¹ Ausgehend von Gleichung (A1.14) kann kein analytischer Ausdruck für $V(T, p)$ angegeben werden - es ist jedoch möglich, einen geschlossenen Ausdruck für die Umkehrfunktion $T(V, p)$ anzugeben, was hier genauso hilfreich ist.

b) Thermische Ausdehnung orthorhombischer Systeme

Im Folgenden wird gezeigt, wie man für anisotrope Festkörper mit einer orthorhombischen Kristallstruktur die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_v (mit $v = x, y, z$) berechnen kann. Um diese Berechnungen möglichst einfach und anschaulich zu gestalten, wird im Folgenden angenommen, dass nur die Phononen des Festkörpers einen Beitrag zur freien Energie liefern und dass die elastischen Konstanten nicht dehnungsabhängig sind. Außerdem ist es zweckmäßig, die freie Energie als Funktion der uniaxialen Dehnungen η_x , η_y und η_z (siehe Gleichung (2.8)) zu schreiben,

$$F(T, \eta_x, \eta_y, \eta_z) = \tilde{U}(\eta_x, \eta_y, \eta_z) + \sum_m F_m(T, \eta_x, \eta_y, \eta_z) \quad (\text{A1.17})$$

wobei \tilde{U} die statische Gitterenergie ist (siehe Gleichung (2.19)) und sich die Summe in (A1.17) über alle Phononenmoden erstreckt,

$$F_m(T, \eta_x, \eta_y, \eta_z) = \hbar \cdot \omega_m \cdot \left[\frac{1}{2} - \frac{\ln(\langle n \rangle_m + 1)}{z_m} \right] \quad (\text{A1.18})$$

$$\text{mit} \quad \langle n \rangle_m = \frac{1}{e^{z_m} - 1}, \quad z_m = \frac{\hbar \cdot \omega_m}{k_B \cdot T} \quad \text{und} \quad \omega_m = \omega_m(\eta_x, \eta_y, \eta_z)$$

(vergleiche (A1.1)). Mit Hilfe der freien Energie (A1.17) kann nun in Analogie zu Gleichung (2.21) der uniaxiale Druck p_v berechnet werden (siehe z.B. [Bar98] Seite 22)

$$p_v = -\frac{1}{V} \cdot \left. \frac{\partial F}{\partial \eta_v} \right|_{T, \eta'} \quad \text{mit} \quad v = x, y, z \quad (\text{A1.19})$$

(η' bedeutet, dass alle anderen Dehnungen konstant gehalten werden). Für den uniaxialen Druck der einzelnen Moden erhält man somit

$$(p_v)_m = -\frac{1}{V} \cdot \left. \frac{\partial F_m}{\partial \eta_v} \right|_{T, \eta'} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{U_m}{\omega_m} \cdot \left. \frac{\partial \omega_m}{\partial \eta_v} \right|_{\eta'}, \quad (\text{A1.20})$$

wobei die innere Energie U_m jeder einzelnen Mode durch

$$U_m(T, \eta_x, \eta_y, \eta_z) = \hbar \cdot \omega_m \cdot \left[\frac{1}{2} + \langle n \rangle_m \right] \quad (\text{A1.21})$$

gegeben ist (vergleiche (A1.4)). Die uniaxialen Drücke \tilde{p}_v (mit $v = x, y, z$) des ‘statischen’ Gitters (bzw. der uniaxiale Streß $\tilde{\sigma}_v = -\tilde{p}_v$) sind durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} \tilde{p}_x &= -\tilde{C}_{11} \cdot \eta_x - \tilde{C}_{12} \cdot \eta_y - \tilde{C}_{13} \cdot \eta_z + \tilde{p}_x^{(0)} \\ \tilde{p}_y &= -\tilde{C}_{21} \cdot \eta_x - \tilde{C}_{22} \cdot \eta_y - \tilde{C}_{23} \cdot \eta_z + \tilde{p}_y^{(0)} \\ \tilde{p}_z &= -\tilde{C}_{31} \cdot \eta_x - \tilde{C}_{32} \cdot \eta_y - \tilde{C}_{33} \cdot \eta_z + \tilde{p}_z^{(0)} \end{aligned} \quad (\text{A1.22})$$

gegeben, die man durch Integration der elastischen Konstanten (2.14) erhält - eine eventuell vorhandene Dehnungsabhängigkeit der elastischen Konstanten ($C_{ij} = C_{ij}(\eta_x, \eta_y, \eta_z)$) wurde hier vernachlässigt. Die Integrationskonstanten $\tilde{p}_x^{(0)}$, $\tilde{p}_y^{(0)}$ und $\tilde{p}_z^{(0)}$ können später dazu benutzt werden, um die freie Energie an die jeweiligen Anfangsbedingungen (z.B. $T = 0$, $\bar{p}_{ext} = 0$ und

$\eta_x = \eta_y = \eta_z = 0$) anzupassen. Unter Verwendung von Gleichung (A1.20) und (A1.22) ist der uniaxiale Druck des Festkörpers durch die Gleichung

$$\bar{p}(T, \bar{\eta}) = \underbrace{\begin{pmatrix} \tilde{p}_x \\ \tilde{p}_y \\ \tilde{p}_z \end{pmatrix}}_{\text{Gitter}} + \sum_m \underbrace{\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix}_m}_{\text{Phononen}} = \bar{p}_{ext} \quad (\text{A1.23})$$

gegeben. Diese Gleichung muss jetzt nur noch nach $\bar{\eta}(T, \bar{p})$ aufgelöst werden, um die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit Hilfe von Gleichung (2.9) berechnen zu können. Generell ist das Auflösen nach den einzelnen Dehnungen $\eta_v(T, p)$ mit $v = x, y, z$ nur numerisch möglich - im konkreten Fall jedoch lässt sich die Funktion $\bar{\eta}(T, \bar{p})$ mit Hilfe einer einfachen Nullstellensuche berechnen. Zuvor jedoch ist es hilfreich, den isothermen Beitrag $(C_{v\mu})_m$ der einzelnen Moden zu den elastischen Konstanten zu berechnen.

c) Elastische Konstanten

Der Beitrag der einzelnen Moden zur Wärmekapazität ist durch

$$(C_V)_m = \left. \frac{\partial U_m}{\partial T} \right|_v = k_B \cdot z_m^2 \cdot \langle n \rangle_m \cdot (\langle n \rangle_m + 1) \quad (\text{A1.24})$$

gegeben (vgl. (A1.5)). Der Beitrag der einzelnen Moden zu den elastischen Konstanten kann mit Hilfe der Gleichung

$$C_{v\mu} = \left. \frac{\partial \sigma_v}{\partial \eta_\mu} \right|_{T, \eta'} = - \left. \frac{\partial p_v}{\partial \eta_\mu} \right|_{T, \eta'} \quad \text{mit } v \text{ und } \mu = x, y, z \quad (\text{A1.25})$$

berechnet werden. Nimmt man an, dass die Dehnungsabhängigkeit der Phononenfrequenzen durch die Gleichung

$$\omega_m(\bar{\eta}) = \omega_m(0) + \left. \frac{\partial \omega_m}{\partial \eta_x} \right|_{\bar{\eta}=0} \cdot \eta_x + \left. \frac{\partial \omega_m}{\partial \eta_y} \right|_{\bar{\eta}=0} \cdot \eta_y + \left. \frac{\partial \omega_m}{\partial \eta_z} \right|_{\bar{\eta}=0} \cdot \eta_z + \dots \quad (\text{A1.26})$$

genähert werden kann, erhält man für den Beitrag der einzelnen Moden zu den elastischen Konstanten in Analogie zu Gleichung (A1.11) den Ausdruck

$$(C_{v\mu})_m = - \left. \frac{\partial (p_v)_m}{\partial \eta_\mu} \right|_{T, \eta'} = - \frac{T}{V} \cdot \frac{(C_V)_m}{\omega_m^2} \cdot \left. \frac{\partial \omega_m}{\partial \eta_v} \right|_{\eta'} \cdot \left. \frac{\partial \omega_m}{\partial \eta_\mu} \right|_{\eta'}. \quad (\text{A1.27})$$

Die isothermen elastischen Konstanten \hat{C} als Funktion der Temperatur sind dann einfach durch die Summe des Gitterbeitrages und der Phononenbeiträge gegeben.

$$\hat{C}(T, \bar{\eta}) = \underbrace{\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{11} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{pmatrix}}_{\text{'statisches' Gitter}} + \sum_m \underbrace{\begin{pmatrix} C_{xx} & C_{xy} & C_{xz} \\ C_{yx} & C_{yy} & C_{yz} \\ C_{zx} & C_{zy} & C_{zz} \end{pmatrix}_m}_{\text{Phononen}} \quad (\text{A1.28})$$

d) Nullstellensuche

Wie schon erwähnt, sind die Integrationskonstanten $\tilde{p}_x^{(0)}$, $\tilde{p}_y^{(0)}$ und $\tilde{p}_z^{(0)}$ in Gleichung (A1.22) durch die Anfangsbedingungen

$$\eta_x(T_0, \bar{p}_{ext}) = \eta_y(T_0, \bar{p}_{ext}) = \eta_z(T_0, \bar{p}_{ext}) = 0 \quad (\text{A1.29})$$

(für z.B. $T_0 = 0$ und $\bar{p}_{ext} = 0$) festgelegt. Um die Dehnung $\bar{\eta}$ für beliebige (aber feste) Temperaturen T und Drücke \bar{p}_{ext} zu berechnen, definiert man sich die Funktion

$$\bar{f}(\bar{\eta}) := \bar{p}(T, \bar{\eta}) - \bar{p}_{ext} \quad (\text{A1.30})$$

und fordert, dass $\bar{f}(\bar{\eta}) = 0$ ist (vergleiche (A1.23)). Damit ist das Problem, die Dehnung $\bar{\eta}$ als Funktion der Temperatur T und des (von außen angelegten) Druckes \bar{p}_{ext} zu bestimmen, auf eine einfache Nullstellensuche zurückgeführt: Die Dehnung $\bar{\eta}(T, \bar{p}_{ext})$ kann mit Hilfe des rekursiven Verfahrens

$$\bar{\eta} = \bar{\eta} + \underbrace{\xi}_{\approx 0,1} \cdot \hat{C}^{-1} \cdot \bar{f}(\bar{\eta}) \quad \text{mit} \quad 0 < \xi < 1 \quad (\text{A1.31})$$

beliebig genau bestimmt werden. Ist die Dehnung $\bar{\eta}(T, \bar{p}_{ext})$ bekannt, können auch die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit Hilfe der Gleichung (1.9)

$$\alpha_v = \left. \frac{\partial \eta_v}{\partial T} \right|_p \quad \text{mit} \quad v = x, y, z \quad (\text{A1.32})$$

leicht berechnet werden.

Das hier beschriebene Verfahren zur Berechnung der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten für orthorhombische Kristallsysteme setzt die Kenntnis der Phononenfrequenzen, der elastischen Konstanten und der Gitterkonstanten (z.B. bei $T = 0$ und $\bar{p}_{ext} = 0$) voraus. Außerdem müssen die Dehnungsabhängigkeiten der Phononenfrequenzen (uniaxiale Grüneisen-Parameter) bekannt sein. Zur Vereinfachung wurde hier angenommen, dass die elastischen Konstanten nicht dehnungsabhängig sind und dass nur die Phononen einen Beitrag zur freien Energie bzw. zur thermischen Ausdehnung liefern. Bei Bedarf können diese Annahmen aber leicht aufgehoben werden.

A2. Modell für die CuO-Ketten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

In diesem Abschnitt wird ein einfaches eindimensionales (1D) Modell vorgestellt, mit dem sich die Thermodynamik der O-Atome in den CuO-Ketten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (für $x > 6,77$) beschreiben lässt und das eine wesentliche Grundlage für die Analyse der in dieser Arbeit gemessenen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ darstellt.

a) Beschreibung des Modells

Im folgenden werden nur die O-Atome *einer* CuO-Kette von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ betrachtet. Dabei wird angenommen, dass eine CuO-Kette N Gitterplätze zur Verfügung stellt, auf die sich die O-Atome verteilen (Anzahl der O-Atome = $\Gamma \leq N$).

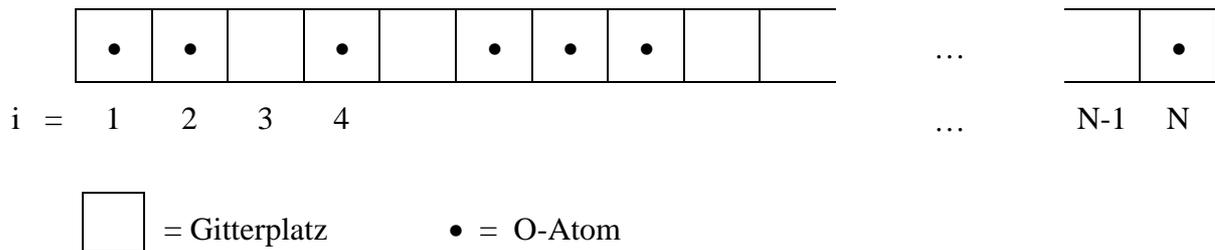


Abb. A2.1 Einfaches 1D Modell für die CuO-Ketten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Dargestellt sind N Gitterplätze (O1-Plätze) auf die sich die O-Atome (\bullet) verteilen.

Die Gitterplätze sind mit einem Index i durchnummeriert und es gilt die

Definition: $\pi_i = 0$, wenn i -ter Gitterplatz leer und $\pi_i = 1$, wenn i -ter Gitterplatz besetzt.

In dem Modell (im folgenden O-Modell genannt) wird berücksichtigt, dass zwischen den O-Atomen (in den CuO-Ketten) eine ‘anziehende’ nächste Nachbar Wechselwirkung V_2 besteht und dass die Anzahl der O-Atome in der CuO-Kette über ein chemisches Potential μ gesteuert werden kann. Damit ist die Gesamtenergie E des O-Modells durch die Gleichung

$$E = V_2 \sum_{n.n.} \pi_i \cdot \pi_k - \mu \sum_{i=1}^N \pi_i \quad (V_2 < 0 \text{ für anziehende Wechselwirkung}) \quad (\text{A2.1})$$

mit μ = chemisches Potential und V_2 = Wechselwirkungsenergie

gegeben. Das O-Modell kann als 1D Version des sogenannten ASYNNNI-Modells (siehe Kapitel A.VI) verstanden werden. Außerdem hat das O-Modell Formal große Ähnlichkeit mit dem 1D Ising Modell für Spins¹. Die Größe π_i nimmt jedoch beim O-Modell die Werte 0 und +1 an; beim Ising Modell für Spins dagegen nimmt σ_i die Werte +1 und -1 an (für das O-Modell würde das bedeuten, dass nicht nur die O-Atome, sondern auch die Leerstellen miteinander wechselwirken).

¹ Beim 1D Ising-Modell ist die Gesamtenergie durch $E = J \sum \sigma_i \cdot \sigma_k + \mu_B \cdot B \cdot \sum \sigma_i$ gegeben (siehe z.B. [Gre93], mit J = Spinwechselwirkung, μ_B = Bohrsches Magneton und B = magn. Flussdichte). Wie man sieht, kann das O-Modell in das Ising-Modell überführt werden (*Mapping*): $V_2 \leftrightarrow J$ und $-\mu \leftrightarrow \mu_B \cdot B$.

Führt man eine Legendre-Transformation durch, um das Helmholtz-Potential $F(T, \Gamma)$ zu erhalten (siehe Seite 110), dann entsprechen sich die Größen $V_2 \leftrightarrow J$, $x \leftrightarrow B$ und $\mu \leftrightarrow M$ (M = Magnetisierung und x = O-Gehalt).

b) Lösungsansatz und exakte Lösung des O-Modells

Das oben beschriebene O-Modell lässt sich mit den Methoden der ‘Statistischen Mechanik’ für periodische Randbedingungen exakt lösen.

$$E = V_2 \sum_{n.n.} \pi_i \cdot \pi_k - \mu \sum_{i=1}^N \pi_i \stackrel{\text{periodische Randbedingungen}}{=} \sum_{\pi_{N+1} = \pi_1} V_2 \sum_{i=1}^N \pi_i \cdot \pi_{i+1} - \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^N (\pi_i + \pi_{i+1}) \quad (\text{A2.2})$$

Die Wahl periodischer Randbedingungen ist hier kein Problem, weil im Grenzfall für $N \rightarrow \infty$ die Randbedingungen keine Rolle spielen.

Die kanonische Zustandssumme Z_N ist für das O-Modell gegeben durch:

$$Z_N(T, \mu) = \sum_{\pi_1=0}^1 \cdots \sum_{\pi_N=0}^1 \exp \left\{ \frac{1}{k_B \cdot T} \cdot \sum_{i=1}^N \left[-V_2 \cdot \pi_i \cdot \pi_{i+1} + \frac{\mu}{2} \cdot (\pi_i + \pi_{i+1}) \right] \right\}. \quad (\text{A2.3})$$

Diese Zustandssumme lässt sich am einfachsten mit Hilfe der von Kramers und Wannier stammenden Matrixmethode (siehe z.B. [Gre93], Seite 531 ff) lösen. Dazu definiert man einen Operator \hat{P} im ‘Spinraum’ (2x2 Matrix)

$$\textbf{Definition:} \quad \langle \pi_i | \hat{P} | \pi_{i+1} \rangle = \exp \left\{ \frac{1}{k_B \cdot T} \cdot \left[-V_2 \cdot \pi_i \cdot \pi_{i+1} + \frac{\mu}{2} \cdot (\pi_i + \pi_{i+1}) \right] \right\}, \quad (\text{A2.4})$$

wobei man der Größe π_i den Einheitsvektor $|\pi_i\rangle$ zuordnet, so dass gilt:

$$|\pi_i\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ für } \pi_i = 1 \quad \text{und} \quad |\pi_i\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \text{ für } \pi_i = 0. \quad (\text{A2.5})$$

Daraus folgt, dass der Operator \hat{P} die Form

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} e^{\frac{-V_2 + \mu}{k_B \cdot T}} & e^{\frac{\mu}{2 \cdot k_B \cdot T}} \\ e^{\frac{\mu}{2 \cdot k_B \cdot T}} & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A2.6})$$

haben muss, um Gleichung (A2.4) zu erfüllen.

Mit Hilfe der Definition (A2.4) erhält man jetzt für die Zustandssumme

$$Z_N(T, \mu) = \sum_{\pi_1=0}^1 \cdots \sum_{\pi_N=0}^1 \langle \pi_1 | \hat{P} | \pi_2 \rangle \langle \pi_2 | \hat{P} | \pi_3 \rangle \cdots \langle \pi_N | \hat{P} | \pi_1 \rangle. \quad (\text{A2.7})$$

Da die Zustände $|\pi_i\rangle$ ein vollständiges System bilden, gilt die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_{\pi_i=0}^1 |\pi_i\rangle \langle \pi_i| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hat{1} \quad (\text{A2.8})$$

und damit folgt für die Zustandssumme

$$Z_N(T, \mu) = \sum_{\pi_1=0}^1 \langle \pi_1 | \hat{P}^N | \pi_1 \rangle = Sp \hat{P}^N. \quad (\text{A2.9})$$

Die Spur lässt sich leicht berechnen, wenn \hat{P} auf Diagonalform gebracht wird (was immer dann möglich ist, wenn \hat{P} symmetrisch ist) - in der Diagonalen stehen dann die Eigenwerte von \hat{P} . Diese ergeben sich aus der Eigenwertgleichung

$$\begin{vmatrix} e^{\frac{-V_2 + \mu}{k_B \cdot T}} - \lambda & e^{\frac{\mu}{2 \cdot k_B \cdot T}} \\ e^{\frac{\mu}{2 \cdot k_B \cdot T}} & 1 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A2.10})$$

und man erhält für die Eigenwerte

$$\lambda_{1,2} = \frac{1 + e^{y+2z}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{1 + e^{y+2z}}{2}\right)^2 - e^{y+2z}(1 - e^{-y})} \quad (\text{A2.11})$$

$$\text{mit } y := \frac{-V_2}{k_B \cdot T} \quad \text{und} \quad z := \frac{\mu}{2 \cdot k_B \cdot T}.$$

Für die Spur in Gleichung (A2.9) ergibt sich damit aufgrund der Invarianz von Spuren gegen orthogonale Transformationen

$$Z_N(T, \mu) = Sp \hat{P}^N = Sp \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N \quad (\text{A2.12})$$

und man erhält damit die freie Energie

$$\Phi_N(T, \mu) = -k_B \cdot T \cdot \ln[Z_N] = -k_B \cdot T \cdot \ln[\lambda_1^N + \lambda_2^N], \quad (\text{A2.13})$$

die das O-Modell vollständig beschreibt.

c) Grenzfall für viele Gitterplätze ($N \rightarrow \infty$)

Wie im Folgenden gezeigt wird, kann für den Grenzfall $N \rightarrow \infty$ der Eigenwert λ_2 im Vergleich zu λ_1 vernachlässigt werden. Um dies zu zeigen wird Gleichung (A2.11) folgendermaßen umgeformt

$$\lambda_{1,2} = e^\delta \cdot \left[\cosh(\delta) \pm \sqrt{\sinh^2(\delta) + e^{-y}} \right] \quad \text{mit} \quad \delta := z + \frac{y}{2}. \quad (\text{A2.14})$$

Aufgrund der Gleichung

$$\lambda_1 = a \cdot [1 + \sqrt{1-b}] \geq 0 \quad \text{und} \quad \lambda_2 = a \cdot [1 - \sqrt{1-b}] \quad (\text{A2.15})$$

mit $a := e^\delta \cdot \cosh(\delta) > 0$ und $b := \frac{1 - e^{-y}}{\cosh^2(\delta)}$ (wobei $0 \leq b < 1$ für $0 \leq y < \infty$), gilt für den Quotienten

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{1 - \sqrt{1-b}}{1 + \sqrt{1-b}} = \frac{1-d}{1+d} = \frac{f}{2-f} \quad \text{mit } 0 \leq f < 1, \quad (\text{A2.16})$$

wobei $d := \sqrt{1-b}$ ($0 < d \leq 1$) und $f := 1-d$ ist.

Ganz analog erhält man für den Fall $-\infty < y \leq 0$, dass $-\infty < b \leq 0$ und $1 \leq d < \infty$ ist und erhält damit $-\infty < f \leq 0$. Somit ist für alle y mit $|y| < \infty$ die Ungleichung $-\infty < f < 1$ erfüllt, und es gilt:

$$\left| \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right| < 1 \quad \rightarrow \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N = 0 \quad \text{für alle } |y| < \infty \quad (\text{A2.17})$$

Für das weitere Vorgehen ist es zweckmäßig, die dimensionslose freie Energie $\tilde{\Phi}_N$ zu definieren

$$\tilde{\Phi}_N := -\frac{\Phi_N}{N \cdot V_2}, \quad (\text{A2.18})$$

die ein Maß für die freie Energie pro Gitterplatz ist. Mit Gleichung (A2.13) erhält man

$$\tilde{\Phi}_N = -\frac{1}{y \cdot N} \ln[\lambda_1^N + \lambda_2^N] = -\frac{1}{y} \ln \left[\lambda_1 \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N} \right] \quad (\text{A2.19})$$

und wegen (A2.17) im Grenzfall für $N \rightarrow \infty$:

$$\tilde{\Phi} := \lim_{N \rightarrow \infty} \tilde{\Phi}_N = -\frac{1}{y} \ln[\lambda_1] \quad \text{bzw.} \quad \Phi := -\tilde{\Phi} \cdot N \cdot V_2. \quad (\text{A2.20})$$

Damit ist gezeigt, dass für den Grenzfall $N \rightarrow \infty$ der Eigenwert λ_2 im Vergleich zu λ_1 vernachlässigt werden kann.

d) Helmholtz-Potential $F(T, \Gamma)$

Da für die CuO-Ketten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nicht das chemische Potential μ , sondern die Zahl der O-Atome Γ (in den CuO-Ketten) bekannt ist, wird hier die freie Energie $\Phi = \Phi(T, \mu)$ in das Helmholtz-Potential $F = F(T, \Gamma)$ transformiert (Legendre-Transformation). Dazu wird mit Hilfe der freien Energie $\Phi(T, \mu)$ die Anzahl der O-Atome

$$\Gamma(T, \mu) = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = \frac{N}{2} \cdot \left(1 + \frac{\sinh(\delta)}{\sqrt{\sinh^2(\delta) + e^{-y}}} \right) \quad (\text{A2.21})$$

berechnet und die Umkehrfunktion (nicht trivial !)

$$\mu(T, \Gamma) = -2 \cdot k_B \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\theta - \varepsilon}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} \right) \quad (\text{A2.22})$$

gebildet², wobei hier die abkürzende Schreibweise

$$\theta(T, \Gamma) := \sqrt{e^y \cdot (1 - \varepsilon^2) + \varepsilon^2} \quad \text{mit} \quad \varepsilon := 2 \cdot \underbrace{\frac{\Gamma}{N}}_{=c} - 1 \quad \text{und} \quad y = -\frac{V_2}{k_B \cdot T} \quad (\text{A2.23})$$

verwendet wurde (die Größe $c = \Gamma/N$ entspricht dabei gerade der O-Konzentration $\mathbf{c} = \mathbf{x-6}$ der CuO-Ketten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$). Mit Hilfe von Gleichung (A2.22) erhält man für das Helmholtz-Potential $F = F(T, \Gamma)$ die Gleichung

$$F(T, \Gamma) = \Phi + \Gamma \cdot \mu = -N \cdot k_B \cdot T \cdot \ln(f) \quad (\text{A2.24})$$

mit $f := \frac{(\theta + 1) \cdot (\theta - \varepsilon)^\varepsilon}{(1 - \varepsilon^2)^c}$.

Da im Folgenden die Anzahl Γ der O-Atome (und die Anzahl N der Gitterplätze) immer als konstant vorausgesetzt wird, wird die Größe Γ nicht mehr explizit als unabhängige Variable aufgeführt - das Potential F wird jetzt nur noch als Funktion der Temperatur betrachtet.

e) Entropie, innere Energie und Wärmekapazität

Mit Hilfe des Potentials $F(T)$ ist es möglich, die Entropie $S(T)$, die innere Energie $U(T)$ und die Wärmekapazität $C(T)$ für das O-Modell zu berechnen.

Mit der abkürzende Schreibweise (A2.23) ist die Entropie $S(T)$ gegeben durch

$$-\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{\Gamma, N} = \boxed{S(T) = k_B \cdot N \cdot \left(\ln(f) - y \cdot c \cdot \frac{\theta + \varepsilon}{\theta + 1} \right)}, \quad (\text{A2.25})$$

wobei man für den Grenzfall unendlich hoher Temperaturen den Ausdruck

$$\lim_{T \rightarrow \infty} S(T) = -k_B \cdot N \cdot [(1 - c) \cdot \ln(1 - c) - c \cdot \ln(c)] \quad \text{mit} \quad c = \frac{\Gamma}{N} \quad (\text{A2.26})$$

erhält. Mit Hilfe der Entropie $S(T)$ erhält man für die innere Energie $U(T)$

$$F(T) + T \cdot S(T) = \boxed{U(T) = N \cdot V_2 \cdot c \cdot \frac{\theta + \varepsilon}{\theta + 1}} \quad (\text{A2.27})$$

² Dabei wurde benutzt: $\sinh(\delta) = \frac{\varepsilon \cdot e^{-\frac{y}{2}}}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}$, $\cosh(\delta) = \frac{\theta \cdot e^{-\frac{y}{2}}}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}$ und $\cosh(\delta) - \sinh(\delta) = e^{-\delta}$.

und im Grenzfall für $T \rightarrow \infty$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} U(T) = N \cdot V_2 \cdot c^2. \quad (\text{A2.28})$$

Für $T = 0$ ist $U(T = 0) = N \cdot V_2 \cdot c.$ (A2.29)

Mit Hilfe der inneren Energie $U(T)$ erhält man für die Wärmekapazität $C(T)$ den Ausdruck

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{\Gamma, N} = \boxed{C(T) = k_B \cdot N \cdot y^2 \cdot c \cdot (1-c) \cdot \frac{(\theta + \varepsilon)}{(\theta + 1)} \cdot \frac{(\theta - \varepsilon)}{(\theta + 1)} \cdot \frac{1}{\theta}}. \quad (\text{A2.30})$$

Von besonderem Interesse ist hier der Fall, bei dem die Anzahl Γ der O-Atome gerade halb so groß ist wie die Anzahl N der Gitterplätze ($c = 1/2$). In diesem Fall ist $\varepsilon = 0$ und mit $\theta(\varepsilon = 0) = e^{\frac{y}{2}}$ nimmt die Wärmekapazität eine besonders einfache Form an:

$$C(T) = k_B \cdot N \cdot \left(\frac{y}{2}\right)^2 \cdot e^{\frac{y}{2}} \cdot \left(e^{\frac{y}{2}} + 1\right)^{-2} \quad \text{mit} \quad y = -\frac{V_2}{k_B \cdot T}. \quad (\text{A2.31})$$

Gleichung (A2.31) entspricht einer Schottky-Anomalie mit einer Energielücke von $\Delta E = V_2/2$.

f) Mittlere Kettenlänge

Betrachtet man N Gitterplätze mit Γ O-Atomen (siehe Abb. A1.1), wobei $\Gamma < N$ sein soll, dann ordnen sich die O-Atome für $T = 0$ zu einem Cluster der Länge $L = \Gamma$ (O-Atome) und man erhält für die innere Energie U den Wert $U = V_2 \cdot (\Gamma - 1)$. Teilt man den Cluster an einer beliebigen Stelle in zwei Teile (die Zahl der O-Atome bleibt dabei unverändert), dann erhält man zwei Cluster und erhält für die innere Energie U den Wert $U = V_2 \cdot (\Gamma - 2)$ - die mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ der beiden Cluster ist $\langle L \rangle = \Gamma/2$. Teilt man ganz allgemein den ursprünglichen Cluster in N_C einzelne Cluster, dann ist die mittlere Kettenlänge der Cluster durch $\langle L \rangle = \Gamma/N_C$ gegeben und man erhält für die innere Energie den Wert $U = V_2 \cdot (\Gamma - N_C)$. Wie hier deutlich wird, hängt die innere Energie U über die Anzahl N_C der Cluster von der mittleren Kettenlänge $\langle L \rangle$ ab und umgekehrt. Somit erhält man für die mittlere Kettenlänge $\langle L \rangle$ den Ausdruck

$$\langle L \rangle = \frac{1}{1 - \frac{U}{V_2 \cdot \Gamma}} = \frac{1}{1 - \frac{\theta + \varepsilon}{\theta + 1}}$$

bzw.

$$\boxed{\langle L \rangle = \frac{1 + \theta}{1 - \varepsilon}}. \quad (\text{A2.32})$$

g) Monte-Carlo Simulationen

Um die komplizierte analytische Herleitung des O-Modells zu überprüfen, wurden zusätzlich auch Monte-Carlo (MC) Simulationen für das O-Modell mit 30000 Gitterplätzen und periodischen Randbedingungen durchgeführt. Diese MC Simulationen wurden allerdings nicht bei konstanter Temperatur durchgeführt - vielmehr wurde die Temperatur bei 'laufender Simulation' mit einer konstanten Rate geändert. Die Rate r_{MC} wurde dabei so gewählt, dass pro Temperaturänderung (in Einheiten von $|V_2|/k_B$) jedes O-Atom (durchschnittlich) 5000 mal 'gewürfelt' wurde. Um zu verdeutlichen, in welchem Temperaturbereich die MC Simulation

im Gleichgewicht ist, wurde die Temperatur (ausgehend von einer ‘hohen’ Anfangstemperatur) zunächst erniedrigt (Kühlkurve) und im Anschluss daran wieder bis auf die Anfangstemperatur erhöht (Heizkurve). In dem Temperaturbereich, in dem die Aufheiz- und Abkühlkurve aufeinander liegen, ist die MC Simulation im Gleichgewicht (= Minimum der freien Energie).

Abbildung A2.2 zeigt die innere Energie U des O-Modells für $V_2 < 0$ als Funktion der Temperatur (in Einheiten von $|V_2|/k_B$) für zwei unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen $x = 6,5$ und $x = 6,95$. Die MC Simulationen sind gepunktet dargestellt und stimmen in dem Bereich, in dem die Simulation im thermodynamischen Gleichgewicht ist, jeweils genau mit der gerechneten inneren Energie (gestrichelte Linie) überein. Diese gute Übereinstimmung belegt, dass die analytische Herleitung des O-Modells richtig ist.

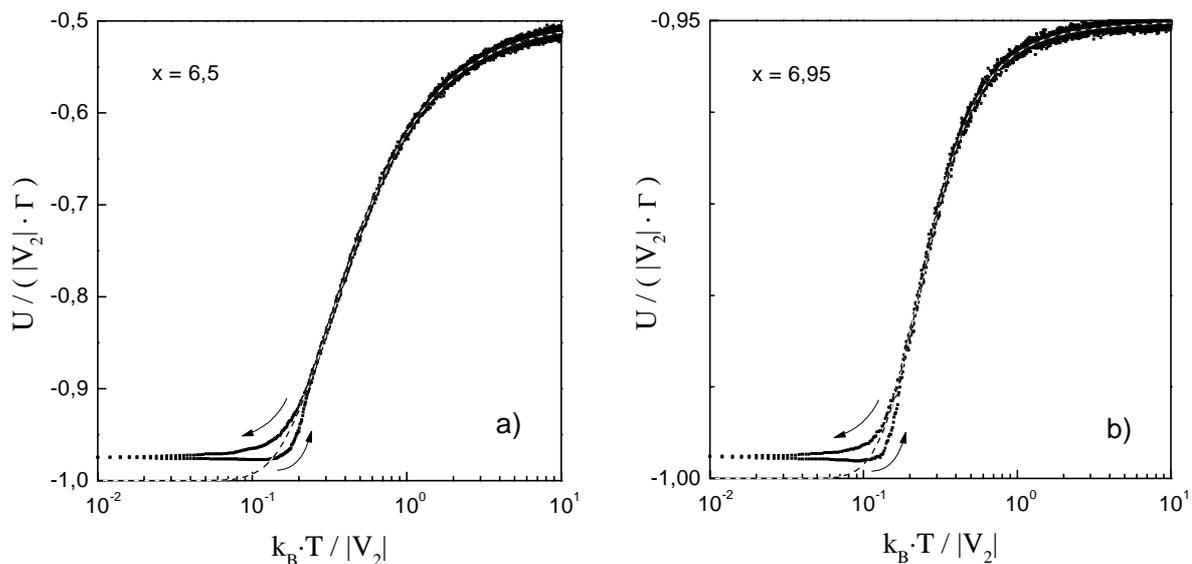


Abb. A2.2 a) und b) Innere Energie U des O-Modells für $V_2 < 0$ als Funktion der Temperatur (in Einheiten von $|V_2|/k_B$) für $x = 6,5$ und $x = 6,95$. Dargestellt sind MC Simulationen (gepunktet) im Vergleich zu analytischen Rechnungen (gestrichelte Linien). Die Aufheiz- und Abkühlkurven sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

h) Volumenabhängiges O-Modell

Bisher wurde das O-Modell nur als Funktion der Temperatur T betrachtet (c konstant). Um das O-Modell auch dehnungsabhängig zu machen, kann man hier die Wechselwirkungsenergie V_2 dehnungsabhängig machen: $V_2 = V_2(\eta_x, \eta_y, \eta_z)$. Bei gegebener Dehnungsabhängigkeit $V_2(\eta_x, \eta_y, \eta_z)$ ist dann auch das dehnungsabhängige Potential $F = F(T, \eta_x, \eta_y, \eta_z)$ der O-Ordnung bekannt und man erhält für den uniaxialen Druck p_v der O-Ordnung die Gleichung

$$p_v = - \frac{1}{V} \cdot \frac{U}{V_2} \cdot \left. \frac{\partial V_2}{\partial \eta_v} \right|_{\eta'} \quad (\text{A2.33})$$

(siehe Gleichung (A1.19)), wobei U durch Gleichung (A2.27) gegeben ist. In dieser Arbeit wird diese Gleichung (zusammen mit Gleichung (A1.23)) dazu benutzt, den Beitrag der O-Ordnung zu den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu berechnen (siehe Gleichung (3.11)).

A3. Relaxationsverhalten für ‘einfache’ Glasübergänge

In diesem Abschnitt wird eine Methode vorgestellt, mit der die Relaxationszeit τ bei der Übergangstemperatur T_g eines kinetischen Überganges (im Folgenden Glasübergang genannt) auf eine einfache Art ermittelt werden kann, ohne den Glasübergang zu ‘simulieren’ - in diesem Zusammenhang wird zwischen zwei verschiedenen Definitionen für die Übergangstemperatur T_g unterschieden. Außerdem wird eine Beziehung zwischen der Breite ΔT eines Glasübergangs, der Energie-Barriere E_a und der Übergangstemperatur T_g hergeleitet. Zunächst werden jedoch zwei einfache Modelle beschrieben, mit denen ein Glasübergang (zumindest qualitativ) verstanden werden kann.

a) Zweizustandsmodell

Das Zweizustandsmodell ist ein besonders anschauliches Modell, mit dem kinetische Übergänge (Glasübergänge) beschrieben werden können. Obwohl dieses Modell in den allermeisten Fällen nicht in der Lage ist, die komplizierte Natur von Glasübergängen quantitativ richtig zu beschreiben, ist das Zweizustands-Modell für das Verständnis von Glasübergängen sehr nützlich. In einigen Fällen wie z.B. bei C_{60} [Gug92] liefert das Zweizustandsmodell sogar eine sehr gut Beschreibung des Glasübergangs.

Das Zweizustandsmodell (ZZ-Modell) beschreibt ein idealisiertes System, bestehend aus einem Grundzustand und einem angeregten Zustand (der Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen sei ΔE). Die Besetzungswahrscheinlichkeiten für den Grundzustand bzw. den angeregten Zustand hängen von der Temperatur ab und seien durch P_g bzw. P_a gegeben

$$\frac{P_a}{P_g} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad \text{mit} \quad P_g + P_a = 1. \quad (\text{A3.1})$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit für den Grundzustand ist damit durch die Gleichung

$$P_g = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}} \quad (\text{A3.2})$$

gegeben. Trennt man den angeregten Zustand vom Grundzustand durch eine Energie-Barriere E_a (siehe Abb. A3.1), so laufen die Prozesse, die einen Übergang von dem einen in den anderen Zustand ermöglichen, nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit w ab

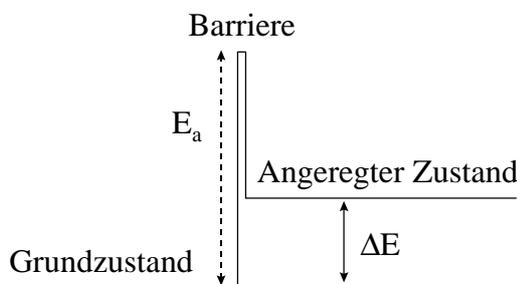


Abb. A3.1 Zweizustands-Modell mit Energie-Barriere E_a .

$$w = e^{-\frac{E_a}{k_B T}}. \quad (\text{A3.3})$$

Angenommen das System (ZZ-Modell) unternimmt N_0 Versuche pro Zeiteinheit, um von dem einen in den anderen Zustand zu kommen (Versuchsfrequenz $\nu_0 = dN_0/dt$), dann sind davon $N = N_0 \cdot w$ Versuche pro Zeiteinheit erfolgreich ($\nu = dN/dt$). Damit ist die sogenannte **Relaxationszeit** $\tau = \nu^{-1}$ für die Umverteilung der Zustände (des ZZ-Modells) durch die Gleichung

$$\tau = \frac{1}{\nu_0} \cdot e^{\frac{E_a}{k_B T}}, \quad (\text{A3.4})$$

gegeben, welche für das Verständnis von Glasübergängen eine wichtige Rolle spielt.

Befindet sich z.B. das System bei einer Temperatur T_1 im thermodynamischen Gleichgewicht (siehe Abb. A3.2), dann ist der Grundzustand des Systems entsprechend der Besetzungswahrscheinlichkeit $P(T_1)$ besetzt (siehe Gleichung (A3.2)) - im Folgenden wird, da nur noch die Besetzungswahrscheinlichkeit des Grundzustands betrachtet wird, der Index g weggelassen. Ändert man jetzt die Temperatur sprunghaft auf einen neuen Wert T_2 , dann stellt sich im Laufe der Zeit ein neues Gleichgewicht (nämlich das der Besetzungswahrscheinlichkeit $P(T_2)$) ein. Das zeitliche Relaxieren der Grundzustandsbesetzung B kann mit Hilfe der Relaxationszeit τ durch die Gleichung

$$B(t) = P(T_2) - [P(T_2) - P(T_1)] \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{A3.5})$$

oder mit Hilfe der Differentialgleichung

$$\frac{\partial B(t)}{\partial t} = \frac{P(T) - B(t)}{\tau} \quad (\text{A3.6})$$

beschrieben werden, wobei $B(t)$ die aktuelle Besetzung des Grundzustandes angibt (für $t \rightarrow \infty$ nimmt B gerade den Wert der Besetzungswahrscheinlichkeit $P(T_2)$ an).

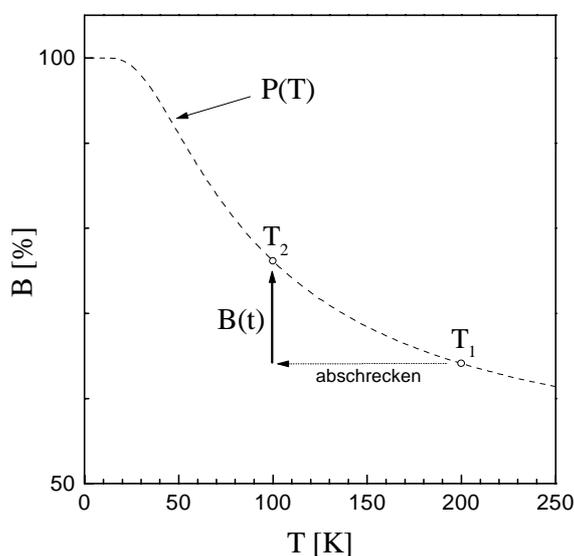


Abb. A3.2 Grundzustandsbesetzung des ZZ-Modells. Dargestellt sind die Besetzungswahrscheinlichkeit P (gestrichelte Linie) als Funktion der Temperatur für $\Delta E = 10$ meV (siehe Gleichung (A3.2)) und das Relaxieren der Grundzustandsbesetzung B (als Funktion der Zeit) bei der Temperatur T_2 (Pfeil).

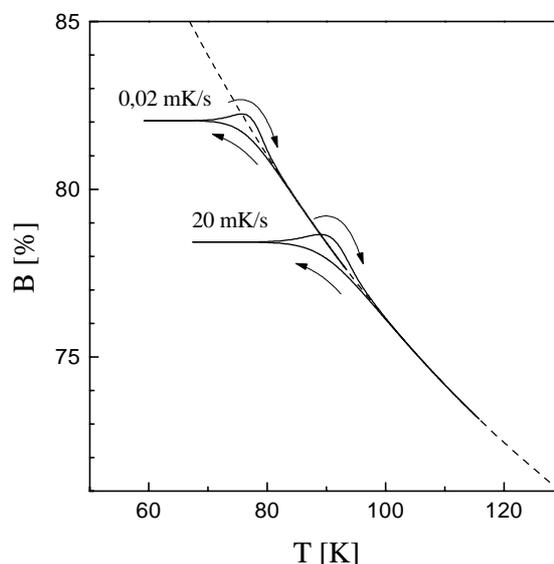


Abb. A3.3 Grundzustandsbesetzung des ZZ-Modells ($\Delta E = 10$ meV) für zwei unterschiedliche Abkühl- und Aufheizraten (Linien, $r = \pm 0,02$ mK/s und $r = \pm 20$ mK/s) im Vergleich zur Besetzungswahrscheinlichkeit P (gestrichelte Linie). Die Relaxationszeiten sind hier durch Gleichung (A3.4) gegeben, wobei die Werte $\nu_0 = 6,9 \cdot 10^{13}$ Hz, $E_a = 288$ meV in Analogie zum Glasübergang von C_{60} [Gug92] gewählt wurden.

Ändert man die Temperatur nicht sprunghaft (von T_1 nach T_2) sondern kontinuierlich mit einer Rate $r = dT/dt$, so lässt sich dieser Prozess mit der Differentialgleichung

$$\frac{\partial B(T)}{\partial T} = \frac{P(T) - B(T)}{r \cdot \tau} \quad (\text{A3.7})$$

beschreiben [Gug92], welche man aus Gleichung (A3.6) mit Hilfe einer einfachen Variablentransformation $T = r \cdot t$ erhält. Da jedoch die Relaxationszeit τ selbst eine Funktion der Temperatur ist (siehe Gleichung (A3.4)), kann die Differentialgleichung (A3.7) nur numerisch gelöst werden.

Abbildung A3.3 zeigt die Grundzustandsbesetzung B als Funktion der Temperatur für Abkühl- und Aufheizkurven für zwei unterschiedliche Aufheiz- bzw. Abkühlraten (die gestrichelte Linie entspricht der Besetzungswahrscheinlichkeit P). Bei 'hohen' Temperaturen sind die Relaxationszeiten extrem kurz, so dass die Besetzung B mit der Besetzungswahrscheinlichkeit P zusammenfällt (thermodynamisches Gleichgewicht). Mit abnehmender Temperatur jedoch gerät das System aufgrund der größer werdenden Relaxationszeit $\tau(T)$ in einen Nicht-Gleichgewichtszustand (die Grundzustandsbesetzung B weicht immer mehr von der Besetzungswahrscheinlichkeit P ab), bis die Grundzustandsbesetzung im Bereich tiefer Temperaturen 'eingefroren' ist ($B = \text{konstant}$). Beim Aufwärmen des Systems wird die Relaxationszeit τ wieder kleiner und das System findet bei hohen Temperaturen wieder in den Gleichgewichtszustand zurück. Es fällt auf, dass sich die Abkühl- und Aufheizkurven deutlich voneinander unterscheiden. Der Temperaturbereich, in dem diese Unterschiede beobachtet werden können, wird als kinetischer Übergang oder 'Glasübergang' bezeichnet. Wie man in Abb. A3.3 sieht, hängt der Temperaturbereich, in dem der Glasübergang auftritt, bzw. der Besetzungszustand, in dem das System eingefroren wird, von der Kühlrate ab.

Der Unterschied zwischen der Abkühl- und Aufheizkurve in Abb. A3.3 wird besonders deutlich, wenn man den Besetzungszustand B nach der Temperatur ableitet - siehe Abb. A3.4. In dieser Auftragung stellt sich der Glasübergang als eine S-förmige Anomalie dar.

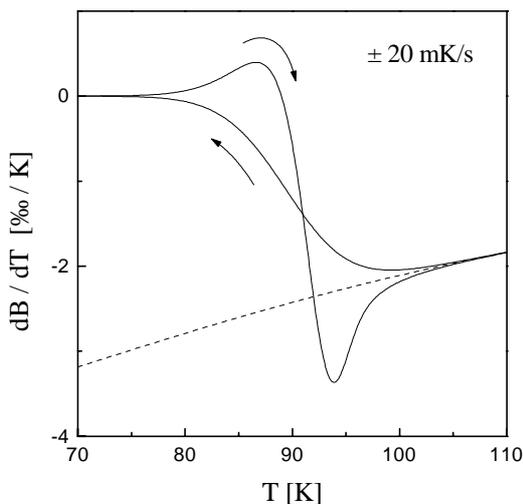


Abb. A3.4 Ableitung der Grundzustandsbesetzung des ZZ-Modells (vgl. Abb. A3.3) einer Abkühl- und Aufheizkurve (Linien) mit gleicher Rate (± 20 mK/s) im Vergleich zu dP/dT (gestrichelte Linie).

b) Phänomenologisches Modell

Für das Verständnis des phänomenologischen Modells (P-Modell) ist das Verständnis der ‘fiktiven’ Temperatur T_f wichtig. Im Folgenden wird die fiktive Temperatur T_f zunächst anschaulich eingeführt und danach im Rahmen des P-Modell definiert.

Wie sich im vorangegangenen Abschnitt gezeigt hat, ist die Besetzung B des Grundzustandes bei tiefen Temperaturen eingefroren und weicht von der zu erwartenden Besetzungswahrscheinlichkeit P ab. Man kann nun leicht ausrechnen, bei welcher (fiktiven) Temperatur die Besetzungswahrscheinlichkeit P gerade *den* Wert annimmt, welcher der ‘eingefrorenen’ Besetzung des Grundzustandes (z.B. bei $T = 0$) entspricht, wobei die Gleichungen

$$P(T_f) = B(T) \quad \text{bzw.} \quad T_f = P^{-1}[B(T)] \quad (\text{A3.8})$$

als Definition für T_f betrachtet werden können. Im Rahmen des phänomenologischen Modells (P-Modell) wird jedoch die fiktive Temperatur T_f nicht über Gleichung (A3.8), sondern in Anlehnung an Gleichung (A3.7) über die Differentialgleichung

$$\frac{\partial T_f(T)}{\partial T} = \frac{T - T_f}{r \cdot \tau} \quad (\text{A3.9})$$

(siehe z.B. [Coo82]) definiert, wobei Gleichung (A3.9) genau wie Gleichung (A3.7) nur numerisch lösbar ist. Abb. A3.5 a) zeigt eine Abkühl- und eine Aufheizkurve der fiktiven Temperatur T_f als Funktion der Temperatur für eine konstante Abkühl- bzw. Aufheizrate (Linien). Bei hohen Temperaturen T stimmt die fiktive Temperatur T_f mit T überein (thermodynamisches Gleichgewicht = gestrichelte Linie). Mit abnehmender Temperatur jedoch gerät das System in einen Nicht-Gleichgewichtszustand (T_f weicht von T ab) und ist bei tiefen Temperaturen eingefroren (T_f konstant). Beim Aufwärmen wird dann die Relaxationszeit τ wieder kleiner und das System findet in den Gleichgewichtszustand zurück.

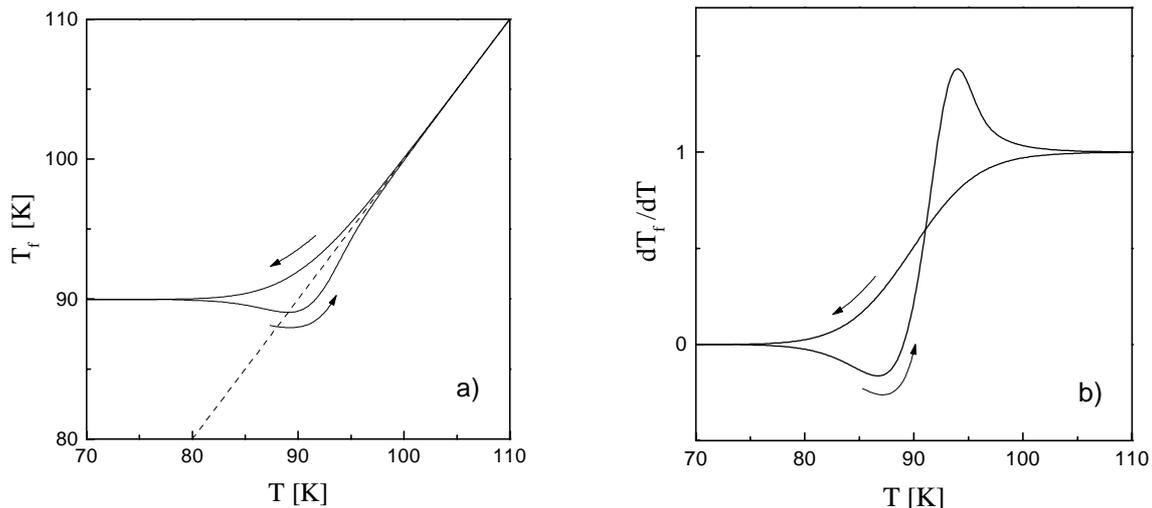


Abb. A3.5 Fiktive Temperatur T_f (a) und Ableitung dT_f/dT (b) einer Abkühl- und Aufheizkurve (Linien) mit gleicher Rate (± 20 mK/s). Die Relaxationszeiten sind hier durch Gleichung (A3.4) gegeben ($\nu_0 = 6,9 \cdot 10^{13}$ Hz, $E_a = 288$ meV). Die gestrichelte Linie in Abb. A3.5 a) repräsentiert den Gleichgewichtszustand ($T_f = T$).

In Abb. A3.5 b) ist die Ableitung von T_f nach der Temperatur T dargestellt - vgl. Abb. A3.4. Sowohl in Abb. 3.5 a) als auch in Abb. 3.5 b) unterscheiden sich die Abkühl- und Aufheizkurven im Bereich des Glasübergangs deutlich voneinander und ihr jeweiliger Verlauf hängt von der Abkühl- bzw. Aufheizrate ab.

Die Ableitung der fiktiven Temperatur kann nun dazu benutzt werden, das P-Modell an eine Messgröße (wie z.B. den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten) $\alpha(T)$ anzupassen

$$\alpha(T) = \alpha_{\text{glass}}(T) + \left. \frac{\partial T_f}{\partial T} \right|_T \cdot [\alpha_{\text{equil.}}(T_f) - \alpha_{\text{glass}}(T_f)], \quad (\text{A3.10})$$

wobei beachtet werden muss, dass $\alpha_{\text{equil.}}$ und α_{glass} (in der eckigen Klammer von Gleichung (A3.10)) **nicht von T sondern von der fiktiven Temperatur T_f abhängen !** - In Gleichung (A3.10) ist mit $\alpha_{\text{equil.}}$ bzw. α_{glass} jeweils die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtszustandes bzw. des eingefrorenen (Glas-) Zustandes gemeint, die jeweils durch Extrapolation aus der Messgröße $\alpha(T)$ zu bestimmen ist (siehe z.B. [Mei96]).

Das P-Modell und das ZZ-Modell sind, hinsichtlich der Beschreibung von Glasübergängen, nicht identisch; der Unterschied (zwischen den beiden Modellen) ist jedoch nicht sehr groß. Das P-Modell liefert (wie auch schon das ZZ-Modell) meist nur eine qualitative Beschreibung 'realer' Glasübergänge, die ein überaus kompliziertes (komplexes) Verhalten zeigen. Im Rahmen des Tool-Narayanaswamy Modells [Moy92] kann dieses komplizierte Verhalten nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ beschrieben werden (siehe z.B. [DEB76]).

c) Übergangstemperatur T_g

Im Folgenden wird die für einen Glasübergang charakteristische Übergangstemperatur T_g definiert, die den Bereich des thermodynamischen Gleichgewichts (bei hohen Temperaturen) vom 'eingefrorenen' glasartigen Zustand bei tiefen Temperaturen trennt. Da der Übergang vom Gleichgewichtszustand zum Glaszustand kein wirklich scharfer Übergang ist (siehe Abbildung A3.5), gibt es mehrere sinnvolle Definitionen für T_g .

Definition 1: Trägt man die Ableitung der fiktiven Temperatur T_f (Aufheiz- und Abkühlkurve mit gleicher Aufheiz- bzw. Abkühlrate r) über der Temperatur T auf, so ist T_g gerade *die* Temperatur, bei der sich die Aufheizkurve und Abkühlkurve schneiden (siehe Abb. A3.6).

Man kann zeigen, dass bei einer solchen Definition von T_g die Ableitung der Relaxationszeit τ an der Stelle T_g durch die Gleichung

$$-\left. \frac{\partial \tau}{\partial T} \right|_{T_g} \cdot |r| \cong 1 \quad (\text{A3.11})$$

gegeben ist [Coo82]. Um dies zu veranschaulichen sind in Abbildung A3.6 die Funktion

$$f(T) = -\frac{\partial \tau}{\partial T} \cdot |r| \quad (\text{A3.12})$$

und die Ableitung der fiktiven Temperatur T_f für gleich große Abkühl- und Aufheizraten aufgetragen.

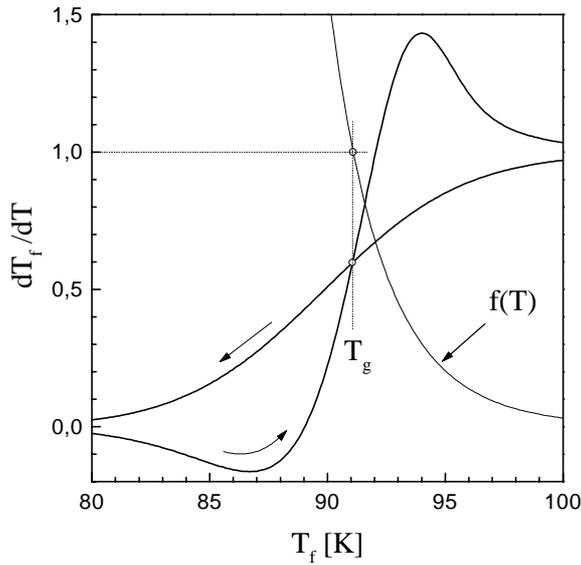


Abb. A3.6 Dargestellt sind die Ableitung dT_f/dT einer Abkühl- und Aufheizkurve (dicke Linien, $r = \pm 20$ mK/s) des P-Modells (vgl. Abb. A3.5 b) und die Funktion $f(T)$ (dünne Linie, siehe Gleichung (A3.12)). Die Relaxationszeiten sind hier durch Gleichung (A3.4) gegeben ($\nu_0 = 6,9 \cdot 10^{13}$ Hz, $E_a = 288$ meV).

Die Aufheizkurve schneidet die Abkühlkurve gerade bei *der* Temperatur, bei der die Funktion $f(T)$ ungefähr den Wert eins annimmt. Da die Ableitung der Relaxationszeit τ durch

$$\frac{\partial \tau}{\partial T} = -\tau \cdot \frac{E_a}{k_B \cdot T^2} \quad (\text{A3.13})$$

gegeben ist, kann man mit Hilfe von Gleichung (A3.11) und (A3.13) die Relaxationszeit τ für die Übergangstemperatur T_g ausrechnen:

$$\tau(T_g) \cong \frac{k_B \cdot T_g \cdot T_g}{E_a \cdot |r|} \quad (\text{A3.14})$$

In Gleichung (A3.14) ist die Energie-Barriere E_a zunächst noch unbekannt. E_a kann jedoch leicht ermittelt werden, indem man die Rate $|r|$, die nach Gleichung (A3.14) umgekehrt proportional zu $\tau(T_g)$ ist, logarithmisch über T_g^{-1} aufträgt. Aus der Steigung in dieser Arrhenius-Darstellung

$$\log(|r|) \stackrel{(\text{A4.22})}{=} \log\left(\frac{k_B T_g^2}{E_a} \cdot \frac{1}{\tau(T_g)}\right) \stackrel{(\text{A4.4})}{=} \underbrace{\log\left(\frac{k_B T_g^2}{E_a} \cdot \nu_0\right)}_{\approx \text{konstant}} - \underbrace{\frac{E_a}{k_B}}_{\text{Steigung}} \cdot T_g^{-1} \quad (\text{A3.15})$$

erhält man in guter Näherung die Energie E_a . Setzt man diesen Wert E_a in Gleichung (A3.14) ein und trägt $\tau(T_g)$ logarithmisch über T_g^{-1} auf

$$\log(\tau(T_g)) \stackrel{(4)}{=} \frac{E_a}{k_B} \cdot T_g^{-1} - \log(\nu_0), \quad (\text{A3.16})$$

so erhält man sowohl einen verbesserten Wert für die Energie E_a (Steigung) als auch für die Frequenz ν_0 (Achsenabschnitt). Rekursiv können ν_0 und E_a immer genauer ermittelt werden, in dem man den letzten Wert von E_a wieder neu in Gleichung (A3.16) einsetzt usw.

Definition 2: Trägt man die Ableitung der fiktiven Temperatur T_f (Abkühlkurve mit konstanter Kühlrate r) über der Temperatur T auf, so ist T_g gerade die Temperatur, bei der $dT_f/dT = 1/2$ ist.

Wie man in Abbildung A3.7 erkennen kann, nimmt bei dieser Definition von T_g die Funktion $f(T_g)$ einen etwas größeren Wert an

$$f(T_g) = - \left. \frac{\partial \tau}{\partial T} \right|_{T_g} \cdot |r| \cong 1,7 \quad (\text{A3.17})$$

als bei der ersten Definition von T_g (vgl. Abb. A3.6)

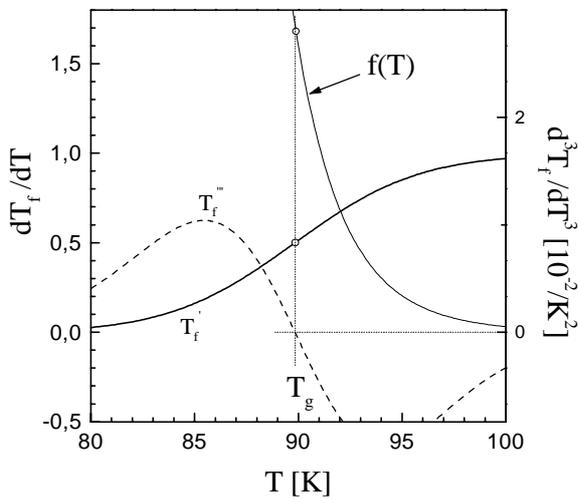


Abb. A3.7 Dargestellt sind die Ableitungen (einer Abkühlkurve) der fiktiven Temperatur dT_f/dT (dicke Linie) d^3T_f/dT^3 (gestrichelte Linie) des P-Models (vgl. Abb. A3.5 b) und die Funktion $f(T)$ (dünne Linie, siehe Gleichung (A3.12)). Die Relaxationszeiten sind hier durch Gleichung (A3.4) gegeben ($\nu_0 = 6,9 \cdot 10^{13}$ Hz, $E_a = 288$ meV).

Dieses Ergebnis kann man herleiten, wenn man annimmt, dass zusätzlich zu der Definition der Übergangstemperatur T_g

$$\left. \frac{\partial T_f}{\partial T} \right|_{T_g} = \frac{1}{2} \quad (\text{für Abkühlkurve}) \quad (\text{A3.18})$$

die Steigung der Abkühlkurve in Abbildung A3.7 bei T_g maximal ist - d.h. die dritte Ableitung von T_f verschwindet bei T_g (um dies zu verdeutlichen ist in Abbildung A3.7 die dritte Ableitung von T_f gestrichelt eingezeichnet). Mit Hilfe dieser Annahme erhält man dann (ausgehend von Definition 2) die Gleichung

$$y^2 \cdot (1 - 2z) - y = 1 \quad \text{mit} \quad y = - \left. \frac{\partial \tau}{\partial T} \right|_{T_g} \cdot |r| \quad \text{und} \quad z = \frac{k_B \cdot T_g}{E_a} \quad (\text{A3.19})$$

und für $z \ll 1$ die folgende Näherung

$$y = -\frac{\partial \tau}{\partial T} \Big|_{T_g} \cdot |r| = \underbrace{\frac{1+\sqrt{5}}{2}}_{\approx 1,618} \cdot \left[1 + \underbrace{\left(1 + \frac{1}{\sqrt{5}}\right)}_{\text{1. Korrektur}} \cdot z + O(z^2) + \dots \right]. \quad (\text{A3.20})$$

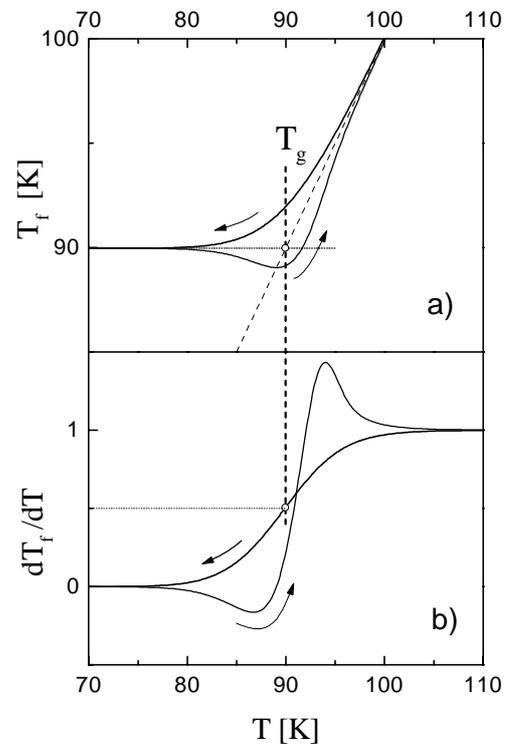
Für viele praktische Fälle stellt der erste Korrekturterm in Gleichung (A3.20) oft nur eine kleine ($\sim 3\%$) Korrektur dar, die meist vernachlässigt werden kann. In diesem Fall ergibt sich für die Relaxationszeit τ bei der Übergangstemperatur T_g (gemäß Definition 2) die Gleichung

$$\tau(T_g) = \frac{z \cdot T_g}{|r|} \cdot y. \quad (\text{A3.21})$$

Analog zur ersten Definition von T_g können auch mit der Definition 2 die Frequenz ν_0 und die Energie E_a rekursiv immer genauer bestimmt werden.

Die Übergangstemperatur T_g (gemäß Definition 2) hat die Eigenschaft, dass T_g mit der fiktiven Temperatur T_f bei $T=0$ übereinstimmt (siehe Abbildung A3.8).

Abb. A3.8 Fiktive Temperatur T_f (a) und Ableitung dT_f/dT (b) einer Abkühl- und Aufheizkurve mit gleicher Rate (± 20 mK/s) - vgl. Abb. A3.5. Die dicke gestrichelte Linie markiert die Übergangstemperatur T_g (gemäß Definition 2), die mit der fiktiven Temperatur T_f bei $T=0$ zusammenfällt.



d) Breite ΔT des Glasüberganges

Neben der Übergangstemperatur T_g ist auch die Breite ΔT eines Glasübergangs eine wichtige Größe [Ito99], die im Folgenden gemäß Abbildung A3.9 konstruiert wird.

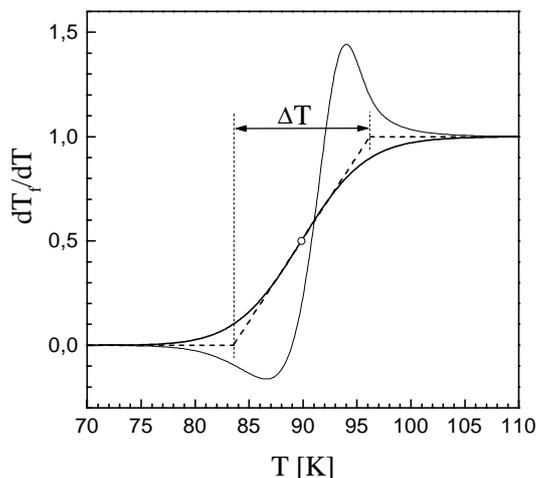


Abb. A3.9 Ableitung der fiktiven Temperatur (Linien, vgl. Abb. A3.5). Die gestrichelte Linie veranschaulicht, wie die Breite ΔT des Glasübergangs (für Abkühlkurven) über die Größe $d^2T_f/dT^2|_{T_g}$ definiert werden kann.

Um ΔT auszurechnen, benötigt man die zweite Ableitung der fiktiven Temperatur T_f (der Abkühlkurve) bei der Übergangstemperatur T_g (gemäß Definition 2)

$$T_f''(T_g) = \left. \frac{\partial^2 T_f}{\partial T^2} \right|_{T_g} = \frac{1}{2 \cdot z \cdot T_g} \cdot \frac{y-1}{y}. \quad (\text{A3.22})$$

Ausgehend von dieser Gleichung erhält man dann für die in Abb. A3.9 dargestellte Breite ΔT des Glasübergangs den Ausdruck

$$\Delta T = \frac{1}{T_f''(T_g)} = \frac{(1+\sqrt{5})^2}{2} \cdot z \cdot T_g \cdot \left[1 + \frac{(1+\sqrt{5})^2}{2\sqrt{5}} z + \dots \right]. \quad (\text{A3.23})$$

Die Breite ΔT hängt nicht nur von der Energie-Barriere E_a , sondern auch von der Übergangstemperatur T_g bzw. Rate r ab. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abbildung A3.10 a) vier Abkühlkurven mit unterschiedlichen Abkühlraten über der Temperatur T aufgetragen und wie man sieht, nimmt die Breite ΔT des Glasübergangs mit abnehmender Übergangstemperatur T_g bzw. Rate ab. Darüber hinaus fällt auf, dass die Änderung (Verschiebung) von T_g als Funktion der Rate (das Verhältnis zwischen den einzelnen Raten ist von Kurve zu Kurve gleich groß) bei großen Übergangstemperaturen T_g größer ist als bei kleinen T_g . Trägt man nun die gleichen Kurven nicht über der Temperatur T , sondern über T^{-1} auf (siehe Abbildung A3.10 b), dann bleibt (im Gegensatz zu Abbildung A3.10 a)) sowohl der Abstand als auch die Form des Glasübergangs erhalten.

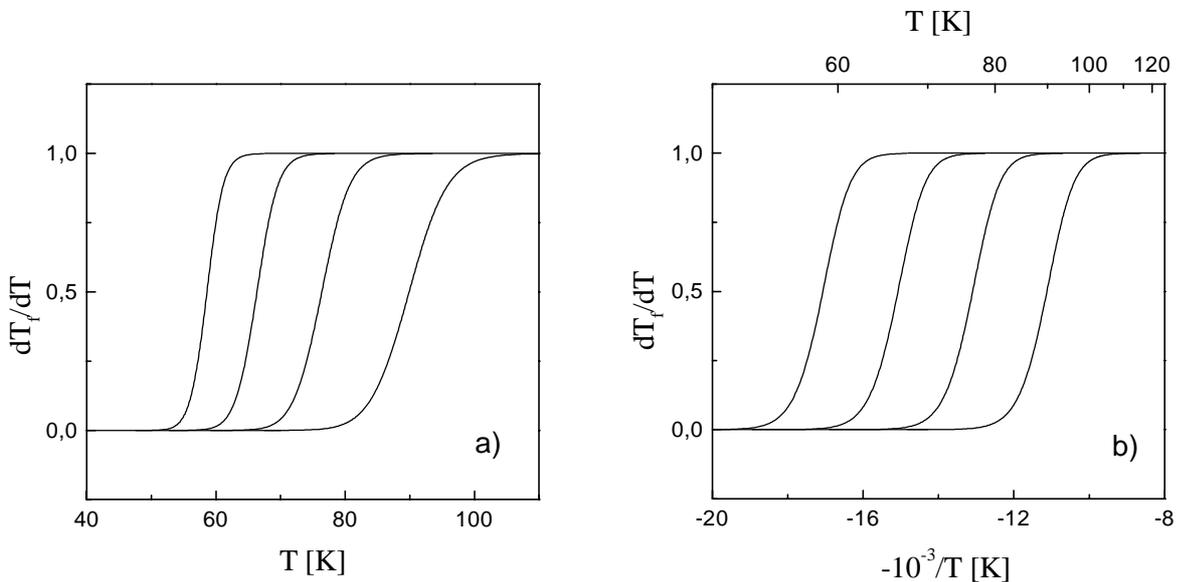


Abb. A3.10 Ableitung der fiktiven Temperatur dT_f/dT für Abkühlkurven mit vier unterschiedlichen Abkühlraten (20 mK/s, 20 μ K/s, 20 nK/s, 20 pK/s) dargestellt als Funktion der Temperatur T (a) und dargestellt als Funktion von $1/T$ (b). Die Relaxationszeiten sind durch Gleichung (A3.4) gegeben ($\nu_0 = 6,9 \cdot 10^{13}$ Hz, $E_a = 288$ meV).

A4. Kinetik der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Wie in Kapitel B.IV gezeigt wurde, kann in fast allen thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für $6 < x < 7$ ein zusätzlicher Beitrag $\Delta\alpha$ der O-Ordnung zu den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beobachtet werden, der auf Umordnungsprozesse der O-Ionen in den CuO-Ketten von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zurückgeführt werden kann (siehe Teil C). Diese O-Umordnungsprozesse frieren aufgrund kinetischer Effekte nahe Raumtemperatur ein, weshalb auch der (oberhalb Raumtemperatur vorhandene) zusätzliche Beitrag $\Delta\alpha$ bei Raumtemperatur verschwindet. Das Verschwinden des Beitrages $\Delta\alpha$ hat dabei das charakteristische Aussehen eines kinetischen Übergangs (vgl. Anhang A3). Dieser kinetische Übergang wird in dieser Arbeit als Glasübergang bezeichnet, wobei es sich jedoch bei der O-Ordnung in YBCO (im Gegensatz zu sogenannten 'Gläsern') nicht um eine unterkühlte Flüssigkeit handelt. Um die Kinetik der O-Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu untersuchen, wurden für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit $x = 6,95$ und $x = 6,5$ Messungen mit unterschiedlichen Abkühl- bzw. Aufheizraten r durchgeführt, die im Folgenden gezeigt und diskutiert werden.

a) $x = 6,95$

In Abbildung A4.1 a) ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $\Delta\alpha_b = \alpha_b - \alpha_b^{\text{Unt.}}$ der b-Achse von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit $x = 6,95$ für vier verschiedene Kühlraten ($|r| = 20 \text{ mK/s}$, 10 mK/s , 5 mK/s und $2,5 \text{ mK/s}$) als Funktion der Temperatur T dargestellt (dicke Linien) - zusätzlich zu den Abkühlkurven ist auch eine Aufheizkurve für $r = 20 \text{ mK/s}$ dargestellt (dünne Linie). Wie man sieht, verschiebt der Glasübergang (wie zu erwarten war - siehe Abb. A3.10) mit abnehmender Kühlrate zu tieferen Temperaturen. Um für die einzelnen Messkurven eine Übergangstemperatur T_g zu bestimmen, wurden die Messdaten mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\Delta\alpha_b^{\text{equil.}}$ normiert, den man erhält, wenn man die Daten oberhalb

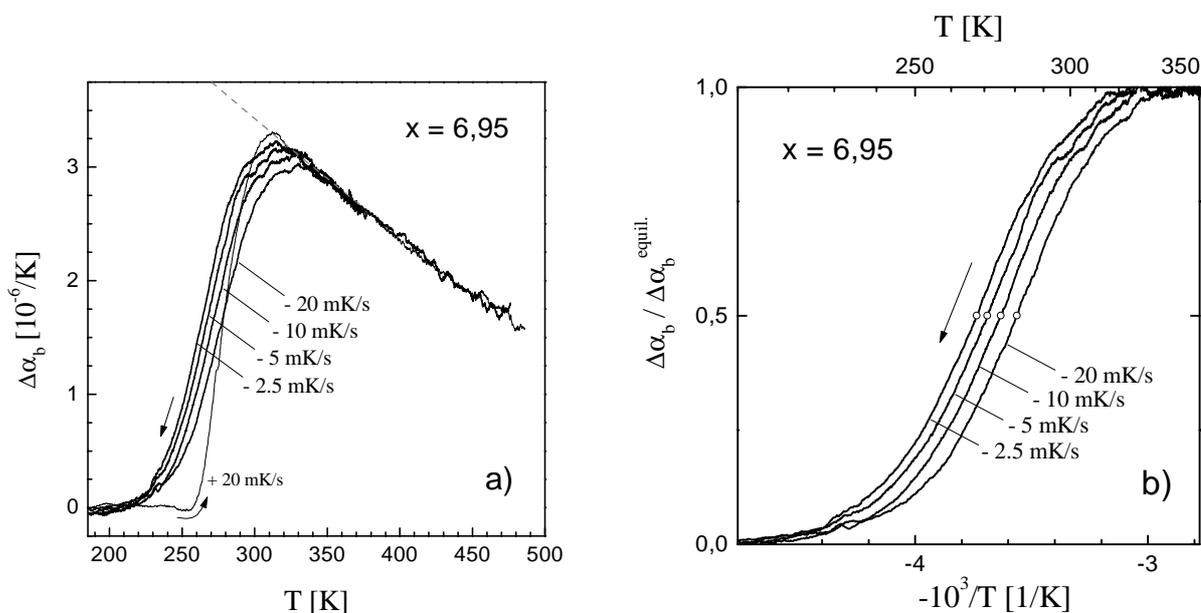


Abb. A4.1 a) Beitrag der O-Ordnung $\Delta\alpha_b = \alpha_b - \alpha_b^{\text{Unt.}}$ zum linearen thermischen Ausdehnungskoeffizient der b-Achse von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ (Y2) für verschiedene Kühlraten ($|r| = 20 \text{ mK/s}$, 10 mK/s , 5 mK/s und $2,5 \text{ mK/s}$) als Funktion der Temperatur T (dicke Linien) - zusätzlich ist eine Aufheizkurve für $r = 20 \text{ mK/s}$ dargestellt (dünne Linie). b) Normierter Beitrag $\Delta\alpha_b / \Delta\alpha_b^{\text{equil.}}$ (siehe Text) aufgetragen über $1/T$. Die Mitte des Glasübergangs ($\Delta\alpha_b / \Delta\alpha_b^{\text{equil.}} = 0,5$) definiert die Übergangstemperatur T_g - siehe Text.

des Glasübergangs zu tiefen Temperaturen hin extrapoliert (gestrichelte Linie). Das Ergebnis dieser Normierung ist in Abbildung A4.1 b) über dem Kehrwert der Temperatur aufgetragen, um zu verdeutlichen, dass sich der Glasübergang verschiebt, ohne dabei seine Form zu ändern (vgl. A3.10). In Abb. A4.1 b) wurde die Übergangstemperatur T_g als die Mitte des Glasübergangs (siehe Kreise bei $\Delta\alpha_b/\Delta\alpha_b^{\text{equil.}} = 0,5$) definiert (vgl. Anhang A3, Definition 2), wobei sich die in Tabelle A4.1 aufgelisteten Werte ergeben.

Kühlrate in mK/s	T_g in K	$\tau(T_g)$ in s
20	280,8	348
10	275,4	670
5	271,1	1298
2,5	267,74	2533

Tabelle A4.1 Übergangstemperatur T_g und Relaxationszeit $\tau(T_g)$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ für verschiedene Kühlraten r .

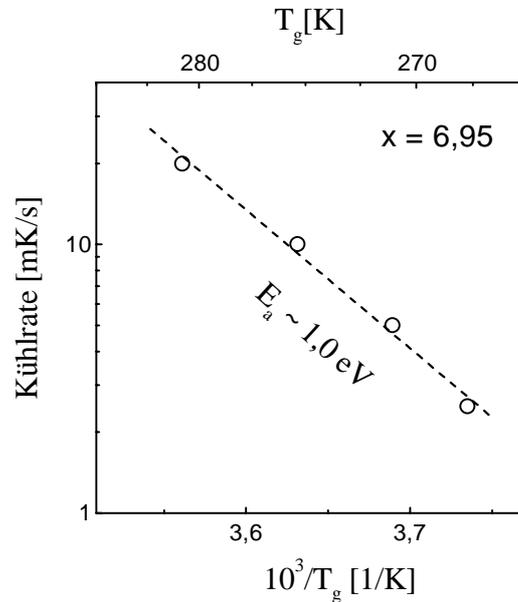


Abb. A4.2 Kühlrate r aufgetragen über $1/T_g$. Der lineare Verlauf der Messdaten deutet auf ein thermisch aktiviertes Verhalten hin.

Trägt man die Kühlrate $|r|$ logarithmisch über $1/T_g$ auf (siehe Abb. A4.2), dann zeigen die Daten eine lineare Abhängigkeit, was auf ein thermisch aktiviertes Verhalten hindeutet - die Steigung in dieser Auftragung ergibt dabei eine erste Abschätzung für die Energie-Barriere $E_a \sim 1,02$ eV (E_a ist physikalisch mit einer Energiebarriere bezüglich der Umordnungsprozesse der O-Ionen in den CuO-Ketten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ verknüpft). Um einen genaueren Wert für E_a zu ermitteln, wurde das in Anhang A4 d) beschriebene rekursive Verfahren benutzt, wobei sich für die Energie-Barriere E_a bzw. für die ‘Versuchsfrequenz’ ν_0 (siehe Gleichung A3.4) die Werte $E_a = 0,98 \pm 0,07$ eV bzw. $\nu_0 = 1 \cdot 10^{15 \pm 1,3}$ Hz ergeben - außerdem wurde mit Gleichung (A3.14) die Relaxationszeit $\tau(T_g)$ bestimmt (siehe Tab. A4.1). Die sehr gute Übereinstimmung der hier für $x = 6,95$ ermittelten Aktivierungsenergie E_a im Vergleich zu früheren Untersuchungen der O-Kinetik [Vea90][Lav91][Klä98] belegt, dass der in den thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beobachtbare Glasübergang durch ‘einfrierende’ Umordnungsprozesse der O-Ionen in den Cu-O-Ketten hervorgerufen wird.

b) $x = 6,5$

In Abbildung A4.3 ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient α_b der b-Achse von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit $x = 6,5$ für fünf verschiedene Abkühlkurven (dünne Linien) und Aufheizkurven (dicke Linien) als Funktion der Temperatur T dargestellt (Rate $r = 16$ mK/s, 8 mK/s, 4 mK/s, 2 mK/s und 1 mK/s). Die Übergangstemperatur T_g wurde für die einzelnen Kurven jeweils über den Schnittpunkt zwischen den Abkühl- und Aufheizkurven gleicher Rate $|r|$ bestimmt (siehe Kreise) und in Tabelle A4.2 aufgelistet.

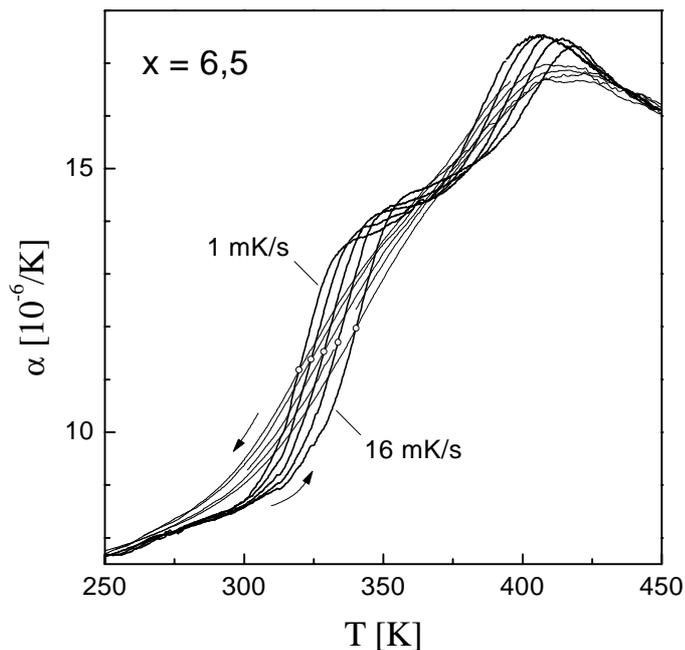


Abb. A4.3 Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α_b der b-Achse von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ (Y1) für verschiedene Abkühlkurven (dünne Linien) und Aufheizkurven (dicke Linien) als Funktion der Temperatur T (Rate $r = 16$ mK/s, 8 mK/s, 4 mK/s, 2 mK/s und 1 mK/s). Der Schnittpunkt zwischen den Abkühl- und Aufheizkurven gleicher Rate r (siehe Kreise) definiert die Übergangstemperatur T_g - siehe Text.

Die Daten für $x = 6,5$ zeigen (wie auch schon die Daten für $x = 6,95$) ein thermisch aktiviertes Verhalten (siehe A4.4), wobei jedoch deutlich wird, dass die Energie-Barriere E_a für $x = 6,5$ etwas größer ist als für $x = 6,95$. Um einen genauen Wert für E_a zu ermitteln, wurde wieder das oben genannte rekursive Verfahren benutzt, wobei sich für die Energie-Barriere E_a bzw. für die 'Versuchsfrequenz' ν_0 die Werte $E_a = 1,20 \pm 0,04$ eV bzw. $\nu_0 = 1 \cdot 10^{15 \pm 0,6}$ Hz ergeben.

Rate in mK/s	T_g in K	$\tau(T_g)$ in s
20	342	419
16	340,2	518
8	333,7	997
4	328,7	1935
2	324,1	3763
1	319,8	7328

Tabelle A4.2 Übergangstemperatur T_g und Relaxationszeit $\tau(T_g)$ von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ für verschiedene Abkühl- bzw. Aufheizraten.

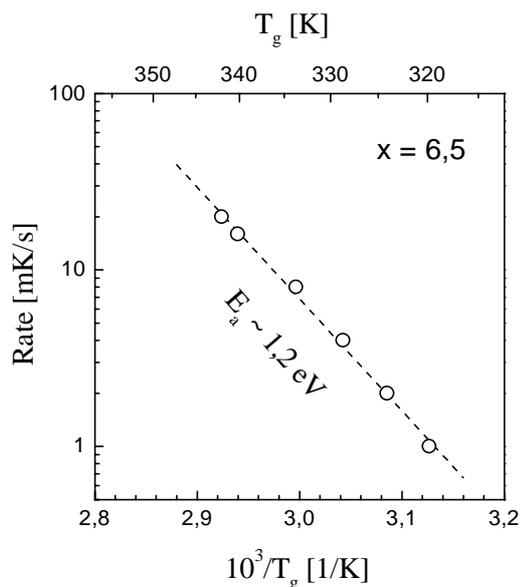


Abb. A4.4 Rate r aufgetragen über $1/T_g$. Der lineare Verlauf der Messdaten deutet auf ein thermisch aktiviertes Verhalten hin.

Um die Kinetik der O-Ordnung für $x = 6,5$ und $x = 6,95$ miteinander vergleichen zu können, wurden in Abbildung A4.5 die in dieser Arbeit ermittelten Relaxationszeiten τ für die O-Konzentration $x = 6,5$ und $x = 6,95$ (siehe Tab. A4.1 bzw. A4.2) über dem Kehrwert der Temperatur aufgetragen (\circ), wobei diese Daten (gemäß dem oben gefundenen thermisch aktivierten Verhalten) zu hohen Temperaturen hin extrapoliert wurden (Linien). Wie man sieht, passt die Extrapolation der Daten für $x = 6,95$ sehr gut zu den Messdaten von Kläser *et al.* für $x \sim 6,94$ (Δ) [Klä98], wobei die von Kläser *et al.* (mittels O-Diffusionsexperimenten) bestimmten Relaxationszeiten mit Hilfe der Gleichung $\tau = \frac{b^2}{\pi^2 \cdot D}$ in Relaxationszeiten für lokales (Nächstes-Nachbar-) Hüpfen der O-Ionen umgerechnet wurden ($D =$ Diffusionskonstante) - dabei wurde angenommen, dass die von Kläser *et al.* verwendeten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Einkristalle in b-Richtung eine Länge von $b = 1$ mm haben. Die Relaxationszeit τ bei Raumtemperatur ist für $x = 6,5$ in guter Übereinstimmung mit Lavrov *et al.* [Lav92] um ca. einen Faktor 5000 größer als für $x = 6,95$, was, wie in Abb. A4.5 deutlich wird, auf die unterschiedlich großen Energie-Barrieren E_a für $x = 6,5$ bzw. $x = 6,95$ zurückgeführt werden kann - bei 450°C (723 K) nimmt das Verhältnis zwischen den Relaxationszeiten τ (für $x = 6,5$ bzw. $x = 6,95$) den Wert $\tau_{x=6,5}/\tau_{x=6,95} \sim 27$ an, was beim Beladen der Kristalle (siehe Kapitel B.III.2) beachtet werden muss.

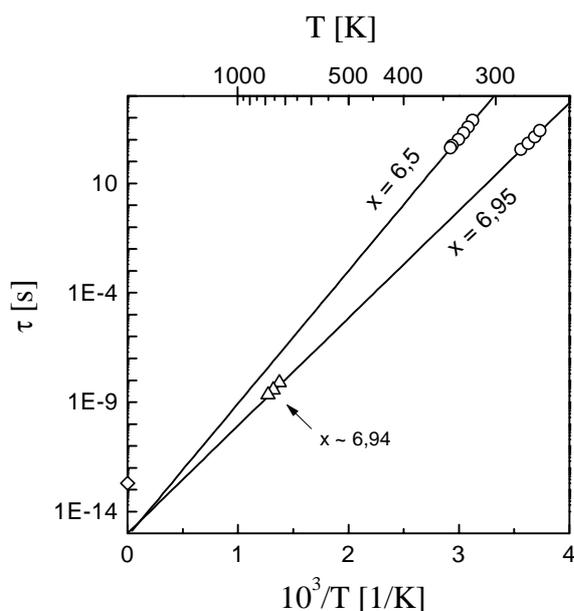


Abb. A4.5 Relaxationszeit τ aufgetragen über $1/T$. Dargestellt sind eigene Messdaten für $x = 6,5$ und $x = 6,95$ (\circ), sowie eine Extrapolation dieser Daten zu hohen Temperaturen (Linien). Zusätzlich sind Messdaten von Kläser *et al.* (Δ) für $x \sim 6,94$ [Klä98] (siehe Text) und von Pyka *et al.* (\diamond) für $x = 7$ [Pyk93] dargestellt.

Die Daten in Abb. A4.5 und die Tatsache, dass sich der Glasübergang mit zunehmendem O-Gehalt x zu höheren Temperaturen verschiebt (siehe Abb. A4.6), legen die Vermutung nahe, dass sich die Energie-Barriere E_a kontinuierlich mit zunehmendem O-Gehalt x erhöht, während ν_0 im wesentlichen konstant bleibt.

c) Substruktur des Glasübergangs

Wie man in Abb. A4.1 sehen kann, ist die Breite des Glasüberganges in den thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ fast doppelt so groß wie *die* Breite ΔT , die man im Rahmen eines einfachen Zweizustands-Modells erwarten würde (siehe Gleichung A3.23).

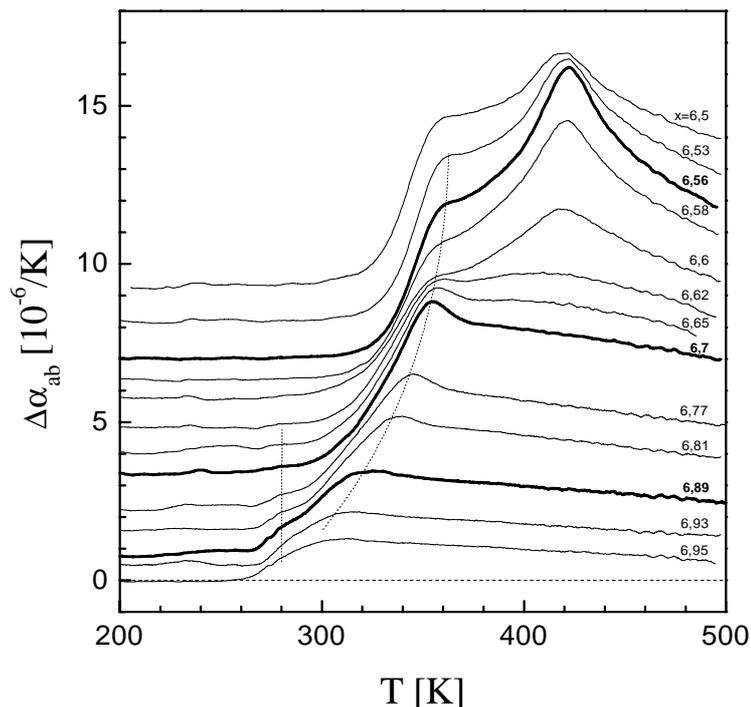


Abb. A4.6 Beitrag $\Delta\alpha_{ab}$ der O-Ordnung zum linearen thermischen Ausdehnungskoeffizient der ab-Ebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (vgl. Abb. 3.39) - dargestellt sind nur Aufheizkurven mit 20 mK/s. Zur Verdeutlichung wurden die Daten in vertikaler Richtung verschoben.

Darüber hinaus fällt in Abb. A4.6 auf, dass der Glasübergang in den Daten für z.B. $x = 6,89$ eine doppelte S-Form hat (die Doppel-S-Form ist auch in Abb. 3.26 a),b)) sehr gut zu sehen).

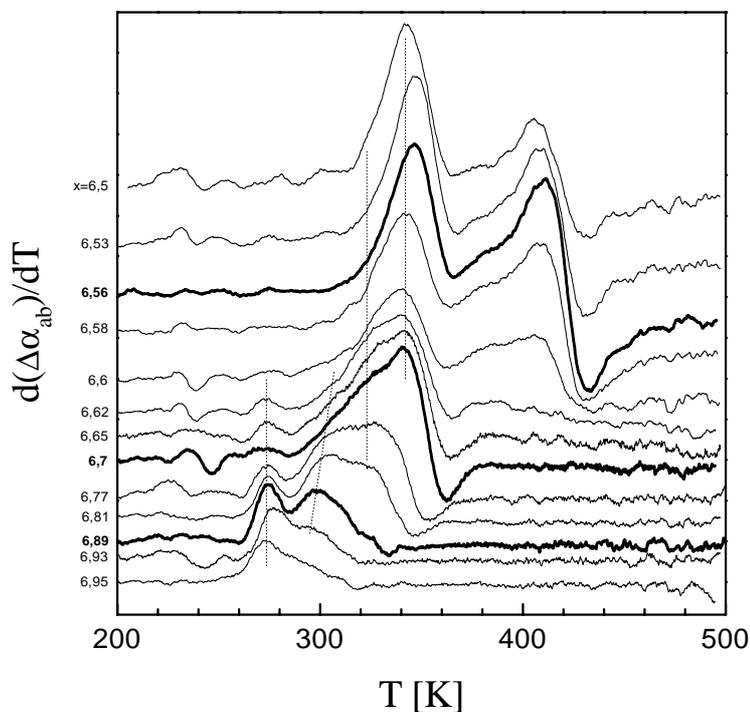


Abb. A4.7 Ableitung der Daten aus Abbildung A4.6 nach der Temperatur. Zur Verdeutlichung wurden die Daten in vertikaler Richtung verschoben. Die gepunkteten Linien veranschaulichen die Lage der Peaks.

Um die ungewöhnliche Breite und die Doppel-S-Form des Glasübergangs zu untersuchen, wurden die Daten in Abb. A4.6 nach der Temperatur abgeleitet und in Abbildung A4.7 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Wie man in Abb. A4.7 sieht, zeigen die Daten für z.B. $x = 6,89$ in Analogie zur Doppel-S-Form in Abb. A4.6 zwei 'Peaks', die darauf hindeuten, dass sich der (breite) Glasübergang in den thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,89}$ aus zwei einzelnen Glasübergängen zusammensetzt (Substruktur) - diese Vermutung wird dadurch unterstützt, dass die Peak-Breite der einzelnen Peaks in etwa mit der Breite ΔT übereinstimmt, die sich im Rahmen eines einfachen Zweizustands-Modells für Aufheizkurven ergibt. Betrachtet man in Abb. A4.6 und A4.7 die Daten für $x = 6,77$, dann fällt auf, dass der Glasübergang noch breiter ist als in den Daten für $x = 6,89$, was darauf schließen lässt, dass sich der Glasübergang für $x = 6,77$ aus (mindestens) drei einzelnen Glasübergängen zusammensetzt - die gepunkteten Linien sollen die Peaks in Abb. A4.7 verdeutlichen. Der Peak in den Daten für $x = 6,56$ ist nur geringfügig breiter als man im Rahmen eines Zweizustands-Modells erwarten würde.

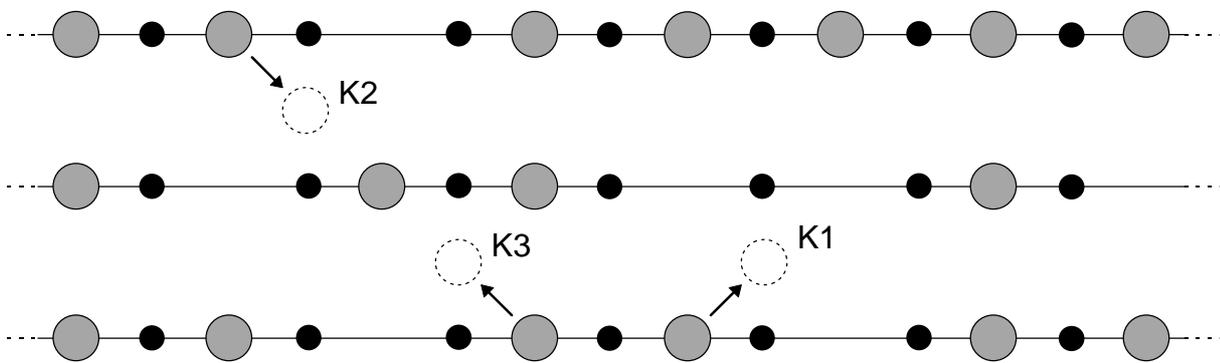


Abb. A4.8 Zwischen den CuO-Ketten ($\bullet = \text{Cu}$, $\bullet = \text{O}$) von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sind drei verschieden koordinierte O5-Plätze (gestrichelt) dargestellt (K1, K2, K3). Diesen drei O5-Plätzen können O-Umordnungskanäle zugeordnet werden, deren Energie-Barriere E_a möglicherweise verschieden sind - siehe Text.

Es ist anschaulich klar, dass die O-Ionen, wenn sie sich innerhalb der CuO-Ketten fortbewegen wollen, über den O5-Platz hüpfen müssen, um an dem Cu-Ion vorbeizukommen. Vergleicht man nun das Hüpfen über den O5-Platz mit dem Hüpfen über die Energie-Barriere E_a ,¹ dann ist zu vermuten, dass die Größe der Energie-Barriere E_a davon abhängt, von wie vielen O-Ionen der O5-Platz umgeben ist. Betrachtet man nur die Nächste-Nachbar-Umgebung des O5-Platzes, dann müssen mindestens drei verschiedene Konfigurationen unterschieden werden. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abb. A4.8 drei CuO-Ketten ($\bullet = \text{Cu}$, $\bullet = \text{O}$) von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zusammen mit drei O5-Plätzen (gestrichelt) dargestellt, wobei die O5-Plätze, je nachdem, ob sie von *einem* O-Ion oder von *zwei* bzw. *drei* O-Ionen umgeben sind, mit K1, K2 bzw. K3 gekennzeichnet wurden - den verschiedenen O5-Plätzen entsprechen dabei unterschiedliche 'Kanäle' über die die O-Ionen hüpfen können.² Geht man davon aus, dass die Energie-Barriere E_a für die unterschiedlichen Kanäle verschieden ist, dann lässt sich damit die Substruktur des Glasübergangs in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (siehe Peaks in Abb. A4.7) zumindest

¹ Tatsächlich entspricht der Energie-Barriere E_a nicht der O5-Platz, sondern (in etwa) die Position zwischen dem O1-Platz und dem O5-Platz (siehe [Jan91]).

² O5-Plätze, die von *keinem* O-Ion (K0) oder von *vier* O-Ionen (K4) umgeben sind, brauchen hier nicht betrachtet zu werden, da diese Konfigurationen keinen Beitrag zu O-Umordnungsprozessen liefern.

qualitativ erklären - für eine quantitative Beschreibung der Substruktur ist das hier vorgestellte Modell jedoch zu einfach.

Um das oben vorgestellte Modell weiterentwickeln zu können, ist es interessant zu wissen, mit welcher Häufigkeit ein einfach, zweifach oder dreifach koordinierter O5-Platz vorkommt. Um dies zu verdeutlichen ist in Abbildung A4.9 die Häufigkeit (in %) für die drei verschiedenen O5-Plätze K1, K2 bzw. K3 als Funktion der O-Konzentration x für $T = 270$ K (Linien) und $T = \infty$ (gestrichelte Linien)³ aufgetragen, welche mit Hilfe des 1D O-Modells (siehe Kapitel C.1) berechnet wurde (dabei wurde berücksichtigt, dass sich die Wechselwirkungsenergie V_2 mit der Temperatur und der O-Konzentration x ändert - siehe Abb. 3.24).

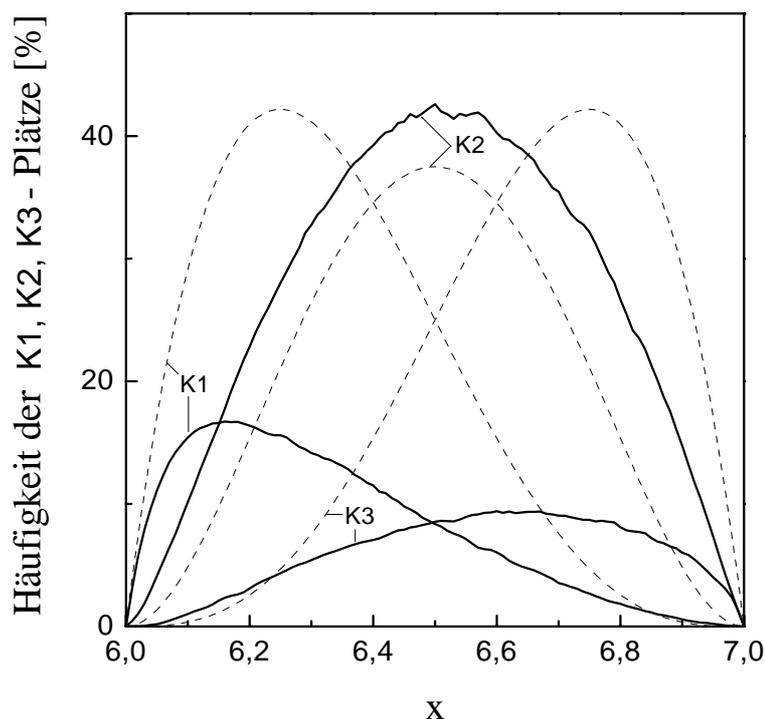


Abb. A4.9 Häufigkeit (in %) für die drei verschiedenen O5-Plätze K1, K2 bzw. K3 als Funktion der O-Konzentration x für $T = 270$ K (Linien) und $T = \infty$ (gestrichelte Linien) - siehe Text.

d) Überschwinger

Wie in Abb. A4.6 zu sehen ist, zeigt der Glasübergang in den thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ für z.B. $x = 6,95$ und $x = 6,5$ in den Aufheizkurven weder einen Überschwinger noch einen Unterschwinger, wie man es z.B. im Rahmen eines einfachen Zweizustands-Modells erwarten würde (vgl. Anhang A3) - diese Fehlen des Über- bzw. Unterschwingers ist vermutlich auf eine Verbreiterung des Glasübergangs zurückzuführen. Ausgehend von $x = 6,95$ jedoch bildet der Glasübergang mit abnehmender der

³ Für $T = \infty$ sind K1, K2 bzw. K3, durch die Gleichung $K_i = \binom{4}{i} \cdot (x-6)^i \cdot (7-x)^{4-i}$ gegeben.

O-Konzentration x (in den Aufheizkurven) einen Überschwinger aus, der bei $x = 6,7$ am Größten ist und der für O-Konzentration $x < 6,7$ wieder verschwindet. Die Tatsache, dass der Glasübergang in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit $x = 6,7$ große Ähnlichkeit mit Glasübergängen 'komplexer' Gläser wie z.B. B_2O_3 hat [DEB76], die zwar einen Überschwinger aber keinen Unterschwinger aufweisen, ist ein Hinweis darauf, dass auch der Glasübergang in den thermischen Ausdehnungsdaten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in der Nähe von $x = 6,7$ ein 'komplexes' Verhalten zeigt.

Literaturverzeichnis

- [And99] N.H. Andersen *et al.*, *Physica C* **317-318** (1999) 259
- [Ash01] N.W. Ashcroft und N.D. Mermin, *Festkörperphysik* (Oldenbourg, München 2001)
- [Bar80] T.H.K. Barron *et al.*, *Advances in Physics* **29** (1980) 609 - 730
- [Bar98] T.H.K. Barron, *Generalized theory of thermal expansion of solids* in *CINDAS Data Series on Material Properties Volume I-4*, herausgegeben von C.Y. Ho (ASM, 1998) 1 - 108
- [Bed86] J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Zeitschrift für Physik* **B 64** (1986) 189
- [Bey89] R. Beyers *et al.*, *Nature* **340** (1989) 619
- [Bru81] A.D. Bruce *et al.*, *Structural Phase Transitions* (Taylor & Francis, London 1981)
- [Cas96] H. Casalta *et al.*, *Physica C* **258** (1996) 321
- [Cav90] R.J. Cava *et al.*, *Physica C* **165** (1990) 419
- [Ced90] G. Ceder *et al.*, *Physical Review* **B 41** (1990) 8698
- [Ced91] G. Ceder *et al.*, *Physica C* **177** (1991) 106
- [Cha95] S.L. Chaplot *et al.*, *Physical Review* **B 52** (1995) 7230
- [Cla90] H. Claus *et al.*, *Physica C* **171** (1990) 205
- [Coo82] A.R. Cooper *et al.*, *Physics and Chemistry of Glasses* **23** (1982) 44
- [DEB76] M. DEBolt *et al.*, *Journal of The American Ceramic Society* **59** (1976) 16
- [Dor98] T. Dorfmueller *et al.*, *Mechanik, Relativität, Wärme in Lehrbuch der Experimentalphysik 1* herausgegeben von Bergmann & Schäfer (de Gryter, Berlin 1998)
- [Erb] A. Erb (Walther-Meisner-Institut, Garching), persönliche Mitteilung
- [Fie96] W.H. Fietz *et al.*, *Physica C* **270** (1996) 258
- [Fie00] W.H. Fietz *et al.*, *Physica C* **341-348** (2000) 347
- [Fii93] T. Fiig *et al.*, *Physica C* **217** (1993) 34
- [Fii96] T. Fiig *et al.*, *Physical Review* **B 54** (1996) 556
- [Fon87] D. de Fontaine *et al.*, *Physical Review* **B 36** (1987) 5709
- [Gaw96] P. Gawiec *et al.*, *Physical Review* **B 53** (1996) 5880

- [Geb80] W. Gebhardt *et al.*, *Phasenübergänge und kritische Phänomene* (Vieweg, Braunschweig 1980)
- [Ger91] P. Gerdanian *et al.*, *Physica C* **182** (1991) 11
- [Ger93] P. Gerdanian *et al.*, *Physica C* **204** (1993) 419
- [Gra90] T. Graf *et al.*, *Journal of the Less-Common Metals* **159** (1990) 349
- [Gre93] W. Greiner *et al.*, *Thermodynamik und Statistische Mechanik* (Deutsch, Frankfurt 1993)
- [Gri95] G. Grigelionis *et al.*, *Physica C* **242** (1995) 183
- [Gri99] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials* (Elsevier, Amsterdam 1999) S. 219 ff
- [Gru99] K. Grube *et al.*, *Journal of Low Temperature Physics* **177** (1999) 945
- [Gug92] F. Gugenberger *et al.*, *Physical Review Letters* **69** (1992) 3774
- [Gui93] M. Guillaume *et al.*, *Zeitschrift für Physik B* **90** (1993) 13
- [Hah85] H.G. Hahn, *Elastizitätstheorie in Leitfäden der angewandten Mathematik und Mechanik* **62**, herausgegeben von H. Görtler (Teubner, Stuttgart 1985)
- [Has88] T. Hasegawa *et al.*, in *High temperature superconductivity*, herausgegeben von R.M. Metzger (Gordon and Breach Science Publishers, New York 1988)
- [Hau97] H. Haugerud *et al.*, *Physica C* **275** (1997) 93
- [Hei92] I. Heinmaa *et al.*, *Applied Magnetic Resonance* **3** (1992) 689
- [Hon91] D.J.L. Hong *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society* **74** (1991) 1751
- [Ito99] K. Ito *et al.*, *Nature* **398** (1999) 492
- [Jan91] S. Jantsch *et al.*, in *High Temperature Superconductors*, herausgegeben von P. Vincenzini (Elsevier Science Publishers B.V., 1991) S. 283-289
- [Jor87] J.D. Jorgensen *et al.*, *Physical Review B* **36** (1987) 3608
- [Jor90^a] J.D. Jorgensen *et al.*, *Physical Review B* **41** (1990) 1863
- [Jor90^b] J.D. Jorgensen *et al.*, *Physica C* **167** (1990) 571
- [Jor90^c] J.D. Jorgensen *et al.*, *Physica C* **171** (1990) 93
- [Jun] A. Junod (Universität Genf), persönliche Mitteilung
- [Jur89] M.J. Jurgens *et al.*, *Physica B* **156 & 157** (1989) 846

- [Kam98] S. Kamel *et al.*, *Physical Review* **B 58** (1998) R8933
- [Kaw76] K. Kawasaki, *Mode Coupling and Critical Dynamics in Phase Transitions and Critical Phenomena 5a*, herausgegeben von C. Domb *et al.* (Academic Press, London 1976) 165
- [Kha90] A.W. Khachatryan *et al.*, *Physical Review Letters* **64** (1990) 76
- [Klä98] M. Kläser *et al.*, *Physica C* **306** (1998) 188
- [Kor99] P. Korzhavyi *et al.*, *Journal of Low Temperature Physics* **117** (1999) 395
- [Kra93] O. Kraut *et al.*, *Physica C* **205** (1993) 139
- [Kre92] T. Krekels *et al.*, *Physica C* **196** (1992) 363
- [Krü97] C. Krüger *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* **134** (1997) 356
- [Kur92] I.N. Kuropyatnik *et al.*, *Physica C* **197** (1992) 47
- [Lan00] D.P. Landau und K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* (Cambridge University Press 2000)
- [Lav91] A.N. Lavrov, in *Progress in High Temperature Superconductivity 32*, herausgegeben von A.A. Aronov *et al.* (World Scientific, London 1992) 764 - 769
- [Lav92] A.N. Lavrov, *Physics Letters A* **168** (1992) 71
- [Lav93] A.N. Lavrov, *Physica C* **216** (1993) 36
- [Lei^a] H. Leibrock und R. Lortz (Forschungszentrum Karlsruhe, ITP & IFP), persönliche Mitteilung
- [Lei^b] H. Leibrock (Forschungszentrum Karlsruhe, ITP), persönliche Mitteilung
- [Lei93] M. Lei *et al.*, *Physical Review* **B 47** (1993) 6154
- [Lev92] L.E. Levine *et al.*, *Physical Review* **B 45** (1992) 8146
- [Lin89] T.B. Lindemer *et al.*, *Journal of the American Ceramic Society* **72** (1989) 1775
- [Lin93] S. Lin *et al.*, *Materials Letters* **16** (1993) 165
- [Lin95] T.B. Lindemer *et al.*, *Physica C* **255** (1995) 65
- [Lor94] J.W. Loram *et al.*, *Journal of Superconductivity* **7** (1994) 243
- [Lüt94] H. Lütgemeier *et al.*, in *Phase Separation in Cuprate Superconductors*, herausgegeben von E. Sigmund *et al.* (Springer, Berlin 1994) 225
- [Lüt96^a] H. Lütgemeier *et al.*, *Journal of Low Temperature Physics* **105** (1996) 693

- [Lüt96^b] H. Lütgemeier *et al.*, *Physica C* **267** (1996) 191
- [Lyo77] K.G. Lyon *et al.*, *Journal of Applied Physics* **48** (1977) 865
- [McC68] B.M. McCoy *et al.*, *Physical Review* **176** (1968) 631
- [McC73] B.M. McCoy and T.T. Wu, *The two-dimensional Ising Model* (Harvard University Press, Cambridge 1973)
- [Mer97] M. Merz, *Röntgenabsorptionsspektroskopie an entzwilligten Einkristallen des Hochtemperatursupraleitersystems $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_{3-z}M_zO_{7-y}$ ($Re = Y, Ca, La, Pr, Nd, Er$ und $M = Zn$)*, (Doktorarbeit an der Universität Karlsruhe, 1997)
- [Mei90] C. Meingast *et al.*, *Physical Review B* **41** (1990) 11299
- [Mei96] C. Meingast *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **201** (1996) 167
- [Mei01] C. Meingast *et al.*, *Physical Review Letters* **86** (2001) 1606
- [Mes98] J. Mesot *et al.*, in *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures 20*, herausgegeben von A. Furrer (Kluwer, Dordrecht 1998) 335 - 374
- [Møn99] D. Mønster *et al.*, *Physical Review B* **60** (1999) 110
- [Moy91] C.T. Moynihan *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **131-133** (1991) 420
- [Nag96] P. Nagel, *Planung und Aufbau eines Hochtemperatur-Dilatometers sowie Messungen an 'normalem' und 'polymerem' C_{60}* (Diplomarbeit an der Universität Karlsruhe, 1996)
- [Nag99] P. Nagel *et al.*, *Physical Review B* **60** (1999) 16920
- [Nag00] P. Nagel *et al.*, *Physical Review Letters* **85** (2000) 2376
- [Nüc95] N. Nücker *et al.*, *Physical Review B* **51** (1995) 8529
- [Obs] B. Obst (Forschungszentrum Karlsruhe, ITP), persönliche Mitteilung
- [Ons44] L. Onsager *et al.*, *Physical Review* **65** (1944) 117
- [Pas98] V. Pasler *et al.*, *Physical Review Letters* **81** (1998) 1094
- [Pas00^a] V. Pasler, *Thermische Ausdehnung von entzwilligten $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ -Einkristallen und $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ -Einkristallen: Kritische Fluktuationen und uniaxiale Druckabhängigkeiten* (Doktorarbeit an der Universität Karlsruhe, 2000)
- [Pas00^b] Unveröffentlichte Messungen von V. Pasler und R. Lortz an einem verzwilligten $YBa_2Cu_3O_x$ Einkristall (Y1); siehe Tabelle 2.4, Kapitel B.III.2
- [Pou96] H.F. Poulsen *et al.*, *Physical Review B* **53** (1996) 15335
- [Pyk93] N. Pyka *et al.*, *Physical Review B* **48** (1993) 7746

- [Rad92] P.G. Radaelli *et al.*, *Physical Review* **B 45** (1992) 4923
- [Rei] W. Reichardt (Forschungszentrum Karlsruhe IFP), persönliche Mitteilung; noch zu veröffentlichen
- [Ren88] B. Renker *et al.*, *Zeitschrift für Physik* **B 73** (1988) 309
- [Rob81] R.B. Roberts, *Journal of Physics* **D 14** (1981) L163
- [Ryk96] A.I. Rykov *et al.*, in *Advances in Superconductivity VIII*, herausgegeben von H. Hayakawa und Y. Enomoto (Springer, Tokyo 1996) 341
- [Sche86] G.W. Scherer, *Relaxation in glass and composites* (John Wiley, New York 1986) S. 113
- [Schw90] K. Schwarz *et al.*, *Physical Review* **B 42** (1990) 2051
- [Schw^a] P. Schweiss (Forschungszentrum Karlsruhe, IFP), persönliche Mitteilung
- [Schw^b] P. Schweiss (Forschungszentrum Karlsruhe, IFP), noch zu veröffentlichen (teilweise veröffentlicht in [Tut99])
- [Schl95^a] P. Schleger *et al.*, *Physical Review Letters* **74** (1995) 1446
- [Schl95^b] P. Schleger *et al.*, *Physica* **C 241** (1995) 103
- [Sha76] R.D. Shannon *et al.*, *Acta Crystallographica* **A 32** (1976) 751
- [Sha93] H. Shaked *et al.*, *Physica* **C 205** (1993) 225
- [Spä90] H. Späth, *Eindimensionale Spline-Interpolations-Algorithmen* (Oldenbourg, München 1990) S. 126
- [Spe88] E.D. Specht *et al.*, *Physical Review* **B 37** (1988) 7426
- [Sta71] H.E. Stanley, *Phase transitions and critical phenomena* (Clarendon Press, Oxford 1971)
- [Ste89] P.A. Sterne *et al.*, *Physica* **C 162** (1989) 223
- [Tal97] J.L. Tallon *et al.*, *Physica* **C 282-287** (1997) 236
- [Tet92] M. Tetenbaum *et al.*, *Physica* **C 198** (1992) 109
- [Tim99] T. Timusk *et al.*, *Reports on Progress in Physics* **62** (1999) 61
- [Tsu90] C.C. Tsuei *et al.*, *Physical Review Letters* **65** (1990) 2724
- [Tsu94] C.C. Tsuei *et al.*, *Physical Review Letters* **73** (1994) 593
- [Tut99] U. Tutsch *et al.*, *Journal of Low Temperature Physics* **117** (1999) 951

- [Tut] U. Tutsch (Forschungszentrum Karlsruhe, ITP), persönliche Mitteilung
- [Vea90] B.W. Veal *et al.*, *Physical Review* **B 42** (1990) 6305
- [Vea91] B.W. Veal *et al.*, *Physica C* **184** (1991) 321
- [Vor93] V.I. Voronkova *et al.*, *Physica C* **218** (1993) 175
- [vZi99] M. v. Zimmermann *et al.*, <cond-mat/9906251> (1999)
- [Wal72] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals* (John Wiley, London 1972)
- [Wei94] S. Wei *et al.*, *Physical Review* **B 50** (1994) 14587
- [Wid94] K. Widder *et al.*, *Physica C* **232** (1994) 82
- [Wid95^a] K. Widder *et al.*, *Physica C* **251** (1995) 274
- [Wid95^b] K. Widder, *Optische Untersuchungen von Kuprat- und Karbid-Supraleitern* (Doktorarbeit an der Universität Karlsruhe, 1995)
- [Wid96] K. Widder *et al.*, *Physica C* **267** (1996) 254
- [Wid98] K. Widder *et al.*, *Physica C* **300** (1998) 115
- [Wu87] M.K. Wu *et al.*, *Physical Review Letters* **58** (1987) 908
- [Xu91] C.H. Xu *et al.*, *Physical Review* **B 43** (1991) 5024
- [Yan92] S. Yang *et al.*, *Physica C* **193** (1992) 243
- [Zib93] A. Zibold *et al.*, *Physica C* **212** (1993) 365

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. H. Rietschel bedanken, der durch seinen persönlichen Einsatz diese Arbeit möglich gemacht hat. Nach dem frühen Tod von Herrn Rietschel hat Herr Prof. Dr. H. Wühl spontan das Hauptreferat für meine Arbeit übernommen, wofür ich mich besonders herzlich bedanken möchte. Danken möchte ich Herrn Wühl auch für die Vermittlung des Stipendiums für die letzten Monate meiner Arbeit und für die hilfreichen Diskussionen und Anregungen.

Herrn Prof. Dr. H. v. Löhneysen danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. C. Meingast, der den Anstoß zu dieser Arbeit gab, danke ich für die hervorragende fachliche und freundschaftliche Betreuung und für die vielen konstruktiven Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. A.I. Rykov und Frau Dr. S. Tajima, sowie Herrn Dr. T. Wolf, Frau Dr. M. Kläser und Herrn Dr. A. Erb danke ich für die Proben.

Herrn Dr. T. Wolf danke ich für viele hilfreiche Gespräche und dafür, dass er unserer Gruppe beim Aufbau des Beladungssofens mit seiner Erfahrungen hilfreich zur Seite stand.

Herrn Dr. W. Reichardt danke ich für die Bereitstellung seiner teilweise noch unveröffentlichten Ergebnisse, welche für die Auswertung der thermischen Ausdehnungsdaten sehr hilfreich waren und eine konsistente thermodynamische Beschreibung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ermöglicht haben.

Herrn Dr. V. Pasler, Herrn R. Lortz, Herrn Prof. Dr. M. Reeves und Herrn Dr. K. Grube danke ich für viele hilfreiche und konstruktive Diskussionen.

Den Mitarbeitern der Werkstätten danke ich für die sorgfältige Ausführung der Aufträge und die Erledigung meiner manchmal recht kurzfristigen Anliegen.

Den Doktoranden, Diplomanden und Mitarbeitern vom Institut für Festkörperphysik und vom Institut für Technische Physik danke ich für die angenehme Zusammenarbeit und die freundliche Unterstützung meiner Arbeit.

Meinen Eltern danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Meiner Freundin Martina danke ich für das Korrekturlesen und die endlose Geduld, die sie für mich und meine Arbeit aufgebracht hat.

Für Martina

Peter Nagel