

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6819

Einfluss der Sauerstoffordnung auf
die thermische Ausdehnung, die Kompressibilität
und die Übergangstemperatur von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Hanno Leibrock

Institut für Technische Physik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2003

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

**Einfluss der Sauerstoffordnung auf
die thermische Ausdehnung, die
Kompressibilität und die
Übergangstemperatur von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$**

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Hanno Leibrock
aus Pforzheim

Tag der mündlichen Prüfung: 08.11.2002
Referent: Prof. Dr. H. Wühl
Korreferent: Prof. Dr. A. Schilling

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden die Wechselbeziehungen zwischen Sauerstoffordnung und Gitterparametern sowie deren Auswirkungen auf die Übergangstemperatur T_c des Kuprat-Supraleiters $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ untersucht. An entzwilligten, sauerstoffdefizitären $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen wird ein durch thermisch aktivierte Sauerstoffumordnung hervorgerufener glasartigen Übergang anhand der linearen thermischen Ausdehnung zwischen 230 K und 300 K beobachtet. Oberhalb von 300 K hat der thermische Ausdehnungskoeffizient durch die Sauerstoffumordnung einen zusätzlichen Beitrag. Dementsprechend ist die Kompressibilität bei Zimmertemperatur infolge druckinduzierter Sauerstoffordnung deutlich verändert im Vergleich zur Kompressibilität bei 200 K, bei der die Sauerstoffordnungsprozesse eingefroren sind. Die durch die druckinduzierte Sauerstoffordnung erhöhte Ladungsträgerkonzentration führt zu Druckeffekten dT_c/dp von teilweise über 30 K/GPa.

Mit Hilfe eines eindimensionalen Sauerstoffordnungsmodells (1D O-Modell), das schon bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ erfolgreich eingesetzt worden war, konnte der Einfluss der Sauerstoffordnung auf die thermische Ausdehnung, die Kompressibilität und die Übergangstemperatur quantitativ beschrieben werden.

Mit dem 1D O-Modell ist es möglich, die Übergangstemperatur T_c in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration n_h anzugeben. Es wird eine Abweichung von dem allgemein parabelförmig angenommenen $T_c(n_h)$ -Verlauf festgestellt.

Effect of oxygen ordering on the thermal expansion, the compressibility, and the critical temperature of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Abstract

In this work the interrelations between oxygen ordering and lattice parameters as well as their effect on the critical temperature, T_c , of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ have been investigated. In detwinned oxygen-deficient single crystals a glass-like transition between 230 K and 300 K is observed. Above room-temperature large contributions to the thermal expansivity emerge due to oxygen ordering. As one consequence, at room-temperature a different compressibility is observed compared to the compressibility at 200 K, where the oxygen ordering is frozen. Furthermore, pressure induced oxygen ordering increases the hole density leading to a maximum pressure effect, dT_c/dp , over 30 K/GPa.

The effect of the oxygen ordering on the thermal expansion, the compressibility, and the critical temperature of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ can be well described by an one-dimensional oxygen ordering model (1D O-model) that was already successfully used for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Applying the 1D O-model the critical temperatures can be expressed as a function of the hole density, n_h . A deviation from the common parabolic $T_c(n_h)$ function is obvious.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	8
2.1	Spannungstensor	8
2.2	Dehnungstensor	8
2.3	Elastizitätstensor	8
2.4	Lineare Kompressibilität und Bulkmodul	10
2.5	Thermische Ausdehnung	10
3	Messapparaturen	12
3.1	Kapazitive Dilatometrie	12
3.2	T_c -Bestimmung mit AC-Suszeptibilität	14
3.3	Das Gasdrucksystem	15
4	Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	17
4.1	Einfluss der Sauerstoffordnung auf T_c von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	20
4.2	Kompressibilität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	23
4.3	Thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	27
5	Präparation von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$-Einkristallen	30
5.1	Sauerstoffdotierung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristallen	30
5.2	Entzwilligung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen	32
6	Messergebnisse	39
6.1	Thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ unter Druck	39
6.2	Veröffentlichungen zur Sauerstoffordnung in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	40
6.3	Kompressibilität von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$	42
6.4	Thermische Ausdehnung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	44
6.5	Übergangstemperatur T_c und Druckeffekt dT_c/dp von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit druckinduzierter Sauerstoffordnung	52
7	Diskussion der Ergebnisse	57
7.1	Das 1D O-Modell	57
7.2	Berechnung des Einflusses der Sauerstoffordnung auf die Kompressi- bilität	60

7.3	Berechnung des Einflusses der Sauerstoffordnung auf die thermische Ausdehnung	62
7.4	Ermittlung des Phasendiagramms $T_c(n)$ von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	64
8	Zusammenfassung	69
A	Übersicht der Probenbeladungen	71
B	Intrinsischer Druckeffekt vor und nach Sauerstoffordnung	72
	Literatur	75

1 Einleitung

Bis 1986 war die Übergangstemperatur $T_c = 23.2\text{K}$ von Nb_3Ge die höchste aller bekannten Supraleiter und man rechnete nicht damit, einen Supraleiter zu finden, dessen T_c über 30 K lag. Umso überraschender war die Entdeckung einer neuen Klasse von oxidischen supraleitenden Keramiken durch J.G. Bednorz und K.A. Müller [Bed86]. Schon der erste Typ der neuen Klasse, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, hatte mit 35 K ein höheres T_c als alle vorher bekannten Supraleiter. Bereits wenige Monate später fanden Wu et al. [Wu87] mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ein weiteres Mischoxid, bei dem die Übergangstemperatur $T_c = 92\text{K}$ über der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff liegt. Einfachere und vor allem billigere Kühlmethoden waren nun möglich. Die Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung stieß somit eine Tür zu weitgehenden Anwendungen der Supraleitung auf. Große Forschungsanstrengungen werden unternommen, um weitere Materialien mit noch höheren Übergangstemperaturen zu finden. Die Verbindung mit der höchsten zur Zeit bekannten Übergangstemperatur ist $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit $T_c = 133\text{K}$ [Sch93] (Abbildung 1.1). Unter Druck kann T_c noch auf 164 K gesteigert werden [Gao94]. Alle oxidischen Supraleiter besitzen pro Einheitszelle eine oder mehrere CuO_2 -Ebenen, die Träger der Supraleitung sind. Man nennt diese Klasse von supraleitenden Materialien deswegen auch Kupratsupraleiter. Zusätzlich verfügen die Kupratsupraleiter eine oder mehrere Zwischenschichten, die

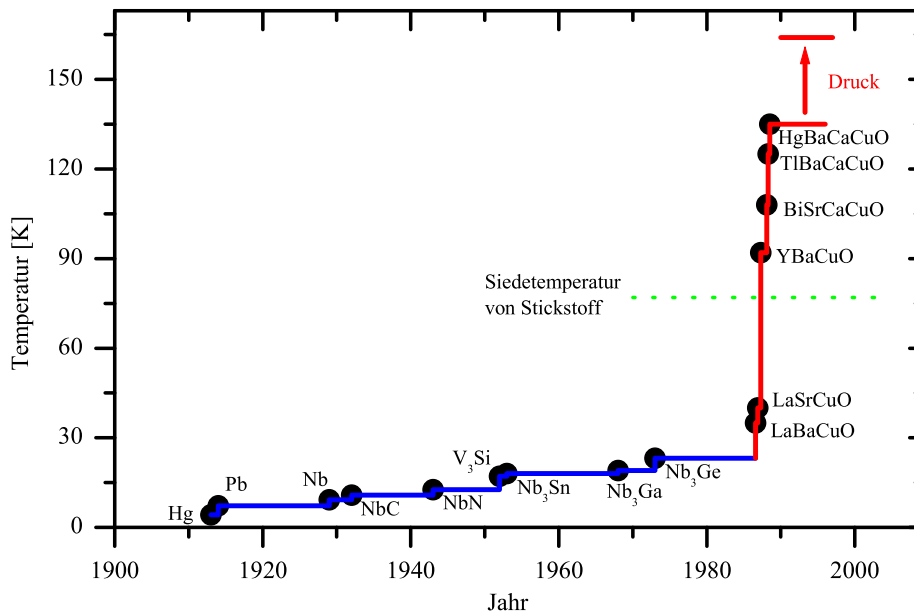


Abbildung 1.1: Zeitliche Entwicklung der jeweils höchsten Übergangstemperatur

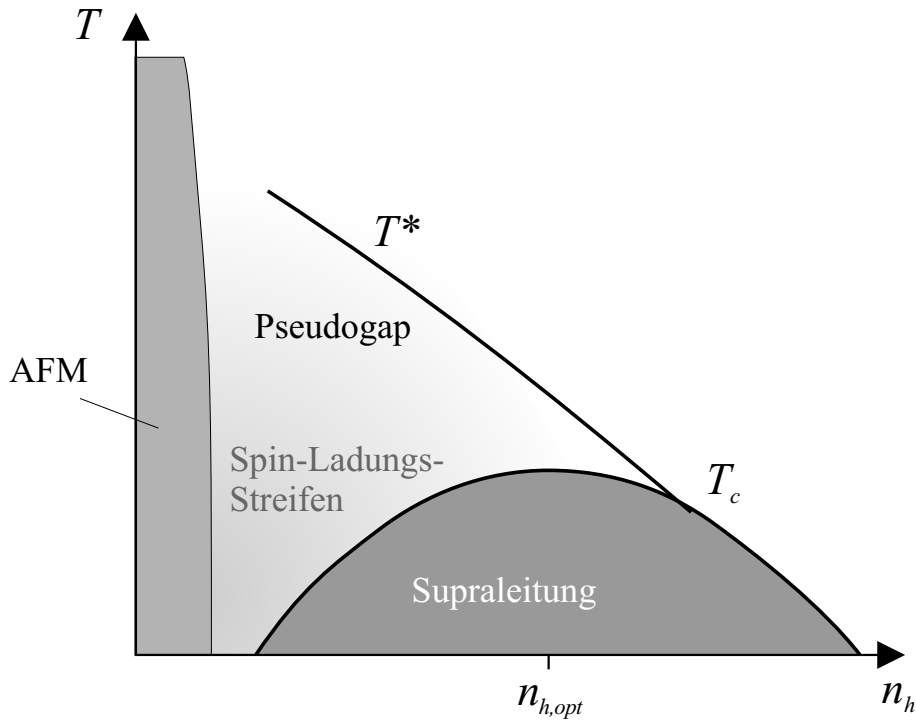


Abbildung 1.2: Allgemeines Phasendiagramm der lochdotierten Kupratsupraleiter.

eine Dotierung der CuO_2 -Ebenen mit Ladungsträgern ermöglichen. Es wird allgemein angenommen, dass die supraleitenden Eigenschaften hauptsächlich von der Ladungsträgerkonzentration in den Kupfer-Sauerstoff-Ebenen bestimmt werden. Besonders hohe T_c -Werte wurden bisher nur erzielt, wenn die CuO_2 -Ebenen mit positiven Ladungsträgern, Löchern, dotiert wurden. Das Bild 1.2 zeigt das allgemeine Phasendiagramm von lochdotierten Kupratsupraleitern. Bei geringer Ladungsträgerkonzentration pro CuO_2 -Ebene n_h sind die Kuprate antiferromagnetische Mott-Hubbard Isolatoren. Wird die Konzentration erhöht, zeigen sich metallische Eigenschaften. Ab einer bestimmten Ladungsträgerkonzentration setzt der supraleitende Bereich ein. Die Übergangstemperatur ist maximal bei optimaler Dotierung $n_{h,opt}$ und fällt zu höheren Ladungsträgerkonzentrationen hin wieder bis auf 0 Kelvin herab.

Der erste Supraleiter, dessen T_c über 77 Kelvin lag, ist der inzwischen am besten untersuchte Kupratsupraleiter $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Das Yttrium kann durch ein anderes Seltenes Erdmetall¹ ersetzt werden. Man erhält eine meist supraleitende Keramik $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit ähnlichen Eigenschaften wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. In Abbildung 1.3 ist eine

¹Es gibt in der Literatur unterschiedliche Angaben über die Zugehörigkeit von Yttrium und Lanthan zu den Seltenen Erdmetallen. In dieser Arbeit wird Yttrium und Lanthan den Seltenen Erdmetallen zugeordnet.

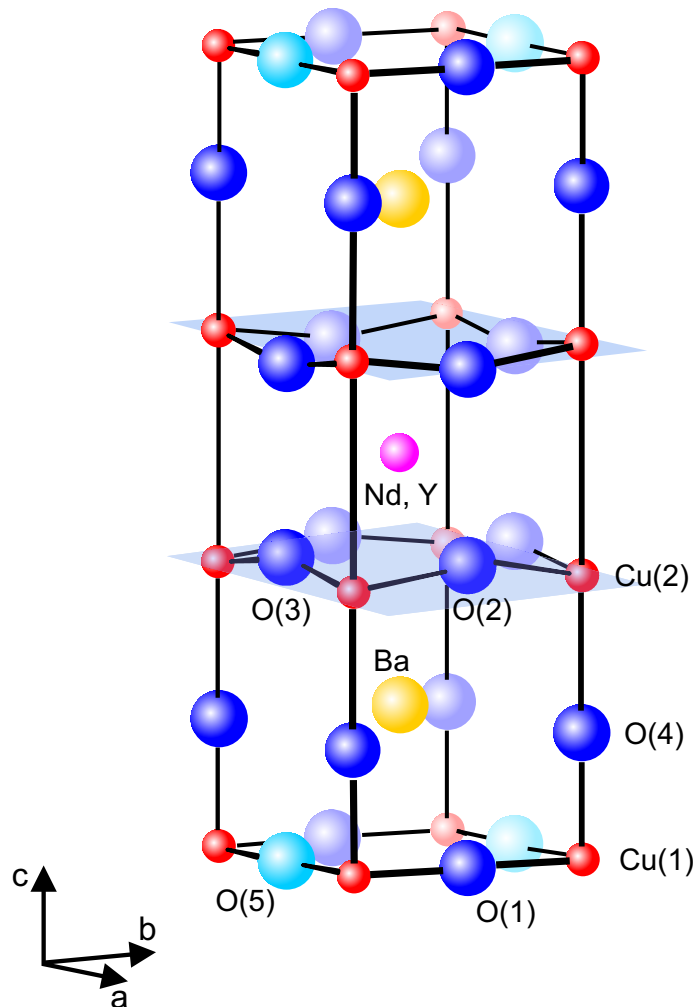


Abbildung 1.3: Struktureller Aufbau von $RBa_2Cu_3O_x$

Einheitszelle des $RBa_2Cu_3O_x$ -Typs dargestellt. Zwischen den beiden CuO_2 -Ebenen befindet sich das Seltene Erdmetall, oberhalb bzw. unterhalb der supraleitenden Ebenen der Apex-Sauerstoff ($O(4)$) und das Bariumatom. Die Ebene mit den $Cu(1)$, $O(1)$ und $O(5)$ -Plätzen wird Basalebene genannt. Der Sauerstoffgehalt der Basalebene kann durch eine Wärmebehandlung unter variablem Sauerstoffpartialdruck eingestellt werden. Bei $x = 6$ ist $RBa_2Cu_3O_x$ tetragonal (Abbildung 1.4). Ab einem bestimmten, vom Seltene Erdmetall abhängigen Sauerstoffgehalt bilden die Sauerstoffionen auf den $O(1)$ -Plätzen zusammen mit den $Cu(1)$ -Ionen Kupfer-Sauerstoff-Ketten entlang der b -Achsenrichtung. Der Kristall wechselt von der tetragonalen in die orthorhombische Phase (siehe auch Abbildungen 4.1 und 5.2). In der orthorhombischen Phase sind die $O(5)$ -Plätze nicht besetzt. Der Sauerstoffgehalt x einer

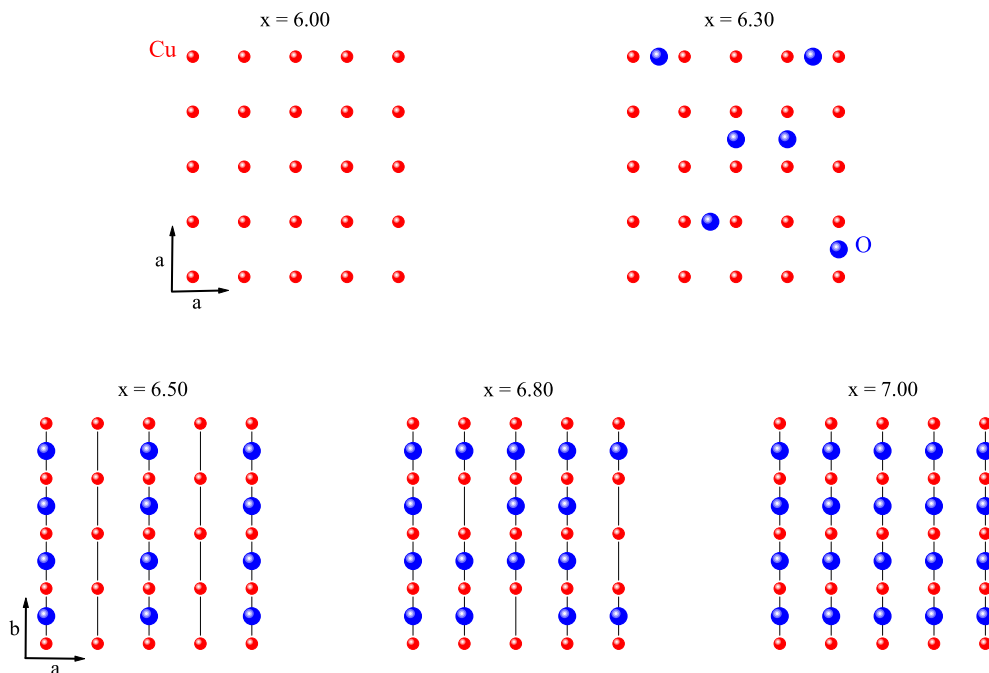


Abbildung 1.4: Beispiele von Sauerstoffanordnungen in der Basalebene. Bei $x = 6.00$ befinden sich keine Sauerstoffionen in der Basalebene. Der Kristall ist tetragonal. Bei geringen Sauerstoffgehalten (z.B. $x = 6.30$) sind die Sauerstoffionen statistisch in der Basalebene verteilt, der Kristall ist weiterhin tetragonal. Ab einer bestimmten Sauerstoffdotierung bilden sich Kupfer-Sauerstoff-Ketten. Der Kristall wechselt in die orthorhombische Phase. Für $x = 6.50$ ist als Spezialfall die in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ auftretende Ortho II-Phase abgebildet, in der sich volle mit leeren Ketten abwechseln. Bei hohen Sauerstoffdotierungen (hier $x = 6.80$) sind nur noch wenige O(1)-Plätze unbesetzt. Bei $x = 7.00$ sind alle Kupfer-Sauerstoff-Ketten vollständig ausgebildet.

$\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Verbindung liegt somit zwischen 6 und 7. Der Sauerstoffgehalt und die Anordnung der Sauerstoffionen auf den O(1)-Plätzen der Basalebene bestimmen die Dotierung der CuO_2 -Ebenen mit Ladungsträgern und damit auch die supraleitenden Eigenschaften.

In der Verbindung $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sind die Sauerstoffordnungseffekte von zahlreichen Forschergruppen untersucht worden. Die wichtigsten Ergebnisse werden im vierten Kapitel dieser Arbeit zusammengefasst und durch eigene Messungen der linearen Kompressibilitäten ergänzt. In einer vor kurzem fertig gestellten Doktorarbeit von P. Nagel [Nag01] wird mit einem einfachen eindimensionalen Modell quantitativ die Sauerstoffanordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beschrieben. Dieses „1D O-Modell“ zieht nur eine Wechselwirkung in Richtung der Kupfer-Sauerstoff-Ketten in Betracht. Das Modell lässt sich auch auf andere $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Verbindungen übertragen, so dass auch hier Voraussagen über das Ordnungsverhalten der Sauerstoffionen gemacht werden kön-

nen.

Eine andere, viel versprechende $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Verbindung ist $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Das supraleitende $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ hat eine Übergangstemperatur von über 96 K, etwa 4 K höher als optimal dotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Es ist somit für Anwendungen sehr interessant. Da die Züchtung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristallen schwieriger zu handhaben ist [Wol98], ist an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bisher weit weniger geforscht worden. Es sind daher noch viele Fragen offen. In dieser Arbeit soll der Einfluss der Sauerstoffordnung auf die Eigenschaften von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ geklärt werden. Dyakonov et al. haben von Sauerstoffordnungseffekten nahe des tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs berichtet [Dya97], doch systematische Untersuchungen bei hoch dotiertem $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ fehlen bisher.

P. Nagel hat vorausgesagt, dass in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei hohen Sauerstoffgehalten nur eine geringe Sauerstoffordnung stattfindet [Nag01]. In der Tat konnte er mit Untersuchungen der thermischen Ausdehnung an einem allerdings verzwilligten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ -Kristall keine Sauerstoffordnung nachweisen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nach Sauerstoffumordnungsprozessen in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei Sauerstoffdotierungen von $x = 6.60$ bis $x = 7.00$ gesucht. Dazu notwendige uniaxiale Messungen verlangen entzwilligte $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristalle. Zwei unterschiedliche Entzwilligungsapparaturen, die im fünften Kapitel vorgestellt werden, wurden zusammen mit K.P. Weiss² konstruiert und aufgebaut. Prozeduren wurden entwickelt, mit denen erfolgreich mehrere $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalle entzwilligt wurden. Mit Hilfe der entzwilligten Einkristalle konnte nachgewiesen werden, dass wie in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ auch in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei hohen Sauerstoffgehalten noch Sauerstoffumordnungsprozesse stattfinden. Der Einfluss der Sauerstoffordnung auf n_h , T_c , den Bulkmodul und die thermische Ausdehnung werden im sechsten Kapitel beschrieben. Im siebten Kapitel wird das 1D O-Modell auf $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ angewandt. Die Modellrechnungen konnten sehr gut mit den Messergebnissen in Einklang gebracht werden. Zusätzlich wurde das Wissen über die Sauerstoffordnung genutzt, um Teile des Phasendiagramms $T_c(n_h)$ von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ genauer zu untersuchen. Es zeigt sich, dass die $T_c(n_h)$ -Kurve klar von der ursprünglich als allgemeingültig angesehenen Parabelform abweicht.

²Klaus-Peter Weiss, Institut für Technische Physik, Forschungszentrum Karlsruhe

2 Grundlagen

2.1 Spannungstensor

Der Spannungstensor ist ein Tensor zweiter Stufe und verbindet den Normalenvektor einer Fläche mit der Kraft, die auf diese Fläche wirkt. Es sei ${}^2\vec{\sigma}$ der Spannungstensor mit den Komponenten $\sigma_{i,j}$ ($i, j \in \{1, 2, 3\}$), \vec{N} der Normalenvektor einer Fläche, dessen Betrag dem Flächeninhalt entspricht und \vec{F} die Kraft, die auf diese Fläche wirkt. Es gilt nun:

$$\begin{aligned}\sigma_{11}N_1 + \sigma_{12}N_2 + \sigma_{13}N_3 &= F_1 \\ \sigma_{21}N_1 + \sigma_{22}N_2 + \sigma_{23}N_3 &= F_2 \\ \sigma_{31}N_1 + \sigma_{32}N_2 + \sigma_{33}N_3 &= F_3\end{aligned}$$

Der Körper, auf den die Spannung wirkt, sei im mechanischen Gleichgewicht. Aus der Bedingung für das Gleichgewicht der Drehmomente folgt die Symmetrie ${}^2\vec{\sigma} = {}^2\vec{\sigma}^T$ oder anders ausgedrückt $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$.

2.2 Dehnungstensor

Unter Dehnung versteht man die relative Längenänderung eines Körpers. Es sei \vec{u} eine Verschiebung eines Volumenelementes innerhalb eines Körpers von der Stelle \vec{r} nach $\vec{r} + \vec{u}(\vec{r})$. Der Deformationstensor (2.Stufe) ist dann definiert

$${}^2\vec{e} \equiv \frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}}$$

Der Tensor lässt sich in einen antisymmetrischen und symmetrischen Teil aufspalten. Der symmetrische Anteil beschreibt eine echte Deformation, der antisymmetrische Anteil eine starre Rotation. Den symmetrischen Tensor nennen wir Dehnungstensor ${}^2\vec{e}$.

Zur Vereinfachung der Schreibweise, werden symmetrische Tensoren zweiter Stufe als Vektoren der Dimension 6 beschrieben. Die Indizes werden wie folgt zugeordnet:

$$\begin{array}{l} \text{Tensor :} \quad 11 \quad 22 \quad 33 \quad 23 \quad 13 \quad 12 \\ \text{Vektor :} \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \end{array}$$

Diese Schreibweise nennen Kristallographen „Voigt-Notation“ oder auch „Matrixschreibweise“.

2.3 Elastizitätstensor

Wird ein Einkristall durch eine mechanische Einwirkung, die mit dem Spannungstensor beschrieben wird, beansprucht, so erleidet er Formänderungen. Sind diese

Verformungen reversibel, d.h. verschwinden sie wieder, wenn die angewandte Beanspruchung aufhört, so sprechen wir von elastischer Deformation, die mit dem Dehnungstensor beschrieben werden kann. Der Dehnungstensor ist über den Elastizitätstensor dem Spannungstensor zugeordnet. Der Elastizitätstensor ist somit ein Eigenschaftstensor 4. Stufe. Beide Arten der Zuordnung sind üblich:

$$\varepsilon_{mn} = \sum_p^3 \sum_q^3 S_{mnpq} \sigma_{pq}$$

$$\sigma_{mn} = \sum_p^3 \sum_q^3 C_{mnpq} \varepsilon_{pq}$$

${}^4\vec{\mathbf{S}}$ ist der Tensor der elastischen Konstanten („Nachgiebigkeit“). ${}^4\vec{\mathbf{C}}$ ist der Tensor der elastischen Moduln („Steifheit“).

Die Tensoren ${}^2\vec{\sigma}$ und ${}^2\vec{\varepsilon}$ sind symmetrisch, daher gilt:

$$S_{mnpq} = S_{nmpq} = S_{mnpq} = S_{nmqp}$$

und man kann wieder die Voigt-Notation verwenden:

$$\varepsilon_i = \sum_j^6 S_{ij} \sigma_j \quad ; \quad \sigma_i = \sum_j^6 C_{ij} \varepsilon_j$$

S_{ij} und C_{ij} bilden 6×6 Matrizen (mit $\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1}$), die analog zu Tensoren zweiter Stufe als Summe einer symmetrischen und antisymmetrischen Matrix aufgefasst werden können. Der antisymmetrische Teil der Matrix \mathbf{S} trägt nicht zur Deformationsenergie bei und wird daher auf Null gesetzt [Sch01, Lan70]. Die 6×6 Matrizen \mathbf{S} und \mathbf{C} beinhalten höchstens 21 (trikliner Kristall) unabhängige Elastizitätskonstanten. Bei den zu untersuchenden orthorhombischen Kristallen sind es neun unabhängige Konstanten. Die Elastizitätsmatrix hat dann die Form:

$$\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & & & \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & & & 0 \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & & & \\ & & & S_{44} & & \\ & 0 & & & S_{55} & \\ & & & & & S_{66} \end{pmatrix}$$

2.4 Lineare Kompressibilität und Bulkmodul

Mit dem im dritten Kapitel vorgestellten kapazitiven Dilatometer können Längenänderungen entsprechend präparierter Proben unter hydrostatischem Druck bis zu $p = 1$ GPa gemessen werden¹. Die Komponenten des Spannungstensors für hydrostatischen Druck sind $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -p$, $\sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$. Gemessen wird jeweils nur eine der ersten drei Komponenten des Dehnungstensors ε :

$$\frac{\Delta l_i}{l_i} = \varepsilon_i = S_{i1}\sigma_1 + S_{i2}\sigma_2 + S_{i3}\sigma_3$$

Die Summe $S_{i1} + S_{i2} + S_{i3} = \kappa_i$ ist ein Maß für die Nachgiebigkeit der i -ten Achse unter hydrostatischem Druck und ist bekannt unter dem Namen „lineare Kompressibilität“. Die Summe über alle drei linearen Kompressibilitäten ist die Kompressibilität $\kappa = \sum_{i=1}^3 \kappa_i$. Den Kehrwert der Kompressibilität nennt man „Bulkmodul“

$$B = \kappa^{-1} = -V \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T$$

Schon bei relativ kleinen Drücken von 1 GPa kann der Bulkmodul innerhalb dieses Druckbereichs nicht als konstant angenommen werden. Die Druckabhängigkeit von B wird durch einen zusätzlichen linearen Term erfasst: $B(p) = B_0 + B' \cdot p$.

2.5 Thermische Ausdehnung

Wird eine Probe von der Temperatur T_0 auf die Temperatur T gebracht, so ändert sich deren Länge von L_0 auf L

$$\frac{L - L_0}{L_0} \equiv \frac{\Delta L}{L_0} = \alpha(T - T_0) \equiv \alpha \Delta T$$

Man nennt α den „linearen Ausdehnungskoeffizienten“. Der Dehnungstensor ist ein Tensor zweiter Stufe, der über α mit der Temperaturdifferenz (Skalar und damit Tensor nullter Stufe) verknüpft ist. Daraus folgt, dass ${}^2\vec{\alpha}$ ein Eigenschaftstensor zweiter Stufe ist. Nach dem Neumannschen Prinzip ist die Symmetrie einer Eigenschaft gleich oder höher als die Symmetrie des Kristalls. Für eine orthorhombische Kristallstruktur hat ${}^2\vec{\alpha}$ daher die Form

$${}^2\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix}$$

¹1 GPa = 10 kbar

Das entspricht in der Voigt-Notation: $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, 0, 0, 0)$. Somit können mit der kapazitiven Dilatometrie bei einer orthorhombischen Kristallstruktur alle von Null verschiedenen Komponenten der thermischen Ausdehnung bestimmt werden. Entsprechend dem Bild 1.3 im einleitenden Kapitel werden im Folgenden die linearen Ausdehnungskoeffizienten den Achsen entsprechend α_a, α_b und α_c betitelt. Der Volumenausdehnungskoeffizient β ist definiert durch:

$$\beta = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial \ln(V)}{\partial T} \right|_p = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c$$

Aufgrund der thermodynamischen Identität

$$\left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = - \left. \frac{1}{V} \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T$$

ist der thermische Volumenausdehnungskoeffizient β auch ein Maß für die Druckabhängigkeit der Entropie. Für die linearen Ausdehnungskoeffizienten gilt entsprechend [Bar98]

$$\alpha_i = \frac{1}{L_i} \left. \frac{\partial L_i}{\partial T} \right|_p = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial S}{\partial p_i} \right|_T$$

wobei der uniaxiale Druck p_i dem $-\sigma_i$ des Dehnungstensors in der Voigt-Notation entspricht. Mit den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten lassen sich somit auch Aussagen über die uniaxialen Druckabhängigkeiten der Entropie machen.

3 Messapparaturen

3.1 Kapazitive Dilatometrie

Es gibt prinzipiell mehrere Methoden, die Abhängigkeit des Dehnungstensors von Druck und Temperatur zu messen. Eine Möglichkeit ist die Strukturanalyse in Beugungsexperimenten. Hierzu gehören die elastische Streuung mit Röntgenstrahlen oder thermischen Neutronen. Mit diesen Methoden lassen sich die Achsenparameter absolut bestimmen. Der Nachteil dieser Methoden ist jedoch, dass die Auflösung zu gering ist, um eventuelle Sprünge in der Ableitung nach der Temperatur (thermische Ausdehnung) bzw. nach dem Druck (Kompressibilität) sicher nachweisen zu können. Auch müssen komplizierte Apparaturen aufgebaut werden, die es ermöglichen, Druck auf das Probenmaterial auszuüben, und trotzdem für die Analysestrahlung durchlässig sind.

Für die Messung der Kompressibilität eignen sich auch Ultraschallmessungen. Mit Ultraschall können fast alle elastischen Konstanten bestimmt werden. Der große Nachteil dieser Methode ist die große Abhängigkeit von der Kristallgüte. Fehler in der Kristallstruktur führen zu Reflexionen des Ultraschalls und damit zu verfälschten Ergebnissen. Für die in der Herstellung doch recht schwierigen Hochtemperatur Supraleiter, die zum Teil auch noch Zwillingsstrukturen aufweisen, ist diese Methode ungeeignet.

Interessiert man sich nur für die relative Längenänderung der Achsenparameter, ist die kapazitive Dilatometrie nach einem Konzept von C. Meingast eine gute, höchst auflösende Messmethode. Eine Probe wird hierzu zwischen einem verstellbaren Stempel und einem Kolben, der mit Federn aufgehängt ist, eingeklemmt (Abbildung 3.1). Der gegenüberliegende Teil des Kolbens bildet eine Seite eines Plattenkondensators. Ändert sich nun aufgrund einer Änderung der Temperatur oder des Druckes die Länge der Probe, verändert sich auch über den Kolben der Abstand zwischen den Platten des Kondensators und damit auch dessen Kapazität. Für die genaue Bestimmung der Längenänderung der Probe muss noch die temperatur- und druckabhängige Dielektrizitätskonstante des Gases zwischen den Kondensatorplatten und die Materialkonstanten des Dilatometers berücksichtigt werden. Feldinhomogenitäten werden durch einen Schutzring-Kondensator vermieden (im Bild 3.1 angedeutet).

Gemessen wurde mit einem von K. Grube konstruierten Dilatometer [Gru95], das in seiner Bauweise einem miniaturisierten Dilatometer nach dem Meingastkonzept entspricht. Durch die Miniaturisierung kann das Dilatometer in eine Druckzelle aus Kupfer-Beryllium eingebaut werden. In der Druckzelle sind hydrostatische Drücke bis zu 1 GPa möglich. Als Druckmedium kann sowohl Helium als auch Argon benutzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit diente nur Helium als Druckmedium. Die Druckzelle wurde in einem Durchflusskryostaten installiert. Die Temperatur konnte

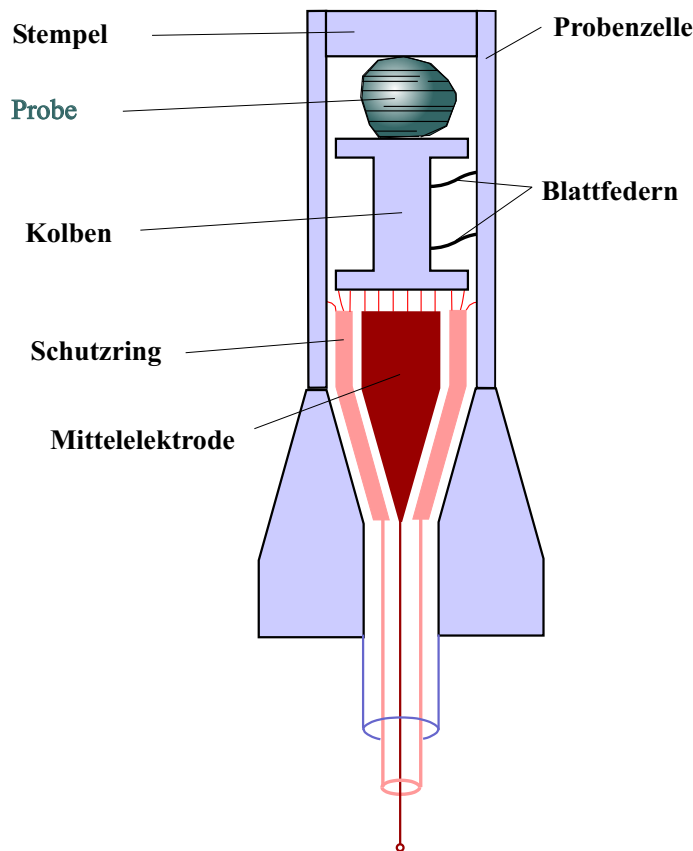


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines kapazitiven Dilatometers.

von 10 K bis 330 K variiert werden. Mit einem Platinwiderstand und einer Siliziumdiode, die in unmittelbarer Nähe des Dilatometers sitzen, wird die Temperatur mit einer systematischen Genauigkeit von etwa 0.3 K bestimmt. Die selben Temperatursensoren werden auch zur Temperaturregelung verwendet. Ein um die Druckzelle gewickelter Manganindraht dient als Heizung. Durch die Nähe der Heizung zu dem Dilatometer ist die Temperaturkontrolle besser als 1 mK. Die Eichung des Dilatometers erfolgte durch Vergleich von Leermessungen mit Messungen von Proben mit bekannten Materialeigenschaften. Die Auflösung dieser Apparatur ist, bedingt durch die miniaturisierte Bauweise, begrenzt auf 0.1 \AA [Fie00a]. Im weiteren wird dieses Dilatometer *HP-Dilatometer*¹ bezeichnet.

Ergänzende Messungen der thermischen Ausdehnung unter Normaldruck wurden dankenswerterweise von R. Lortz² mit einem höchstauflösenden Dilatometer aus der Gruppe von C. Meingast beigesteuert (Auflösung: $1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$).

¹HP steht für *High Pressure*

²Rolf Lortz, Institut für Festkörperphysik, Forschungszentrum Karlsruhe

3.2 T_c -Bestimmung mit AC-Suszeptibilität

Die Übergangstemperatur zur Supraleitung T_c wurde mit Hilfe der AC-Suszeptibilität gemessen. Mit einer Feld-Spule (28 mm Länge, 7 mm Breite mit 1200 Windungen in 4 Lagen) wird ein magnetisches Wechselfeld erzeugt. Innerhalb dieser Spule befindet sich eine Pickup-Spule, welche aus zwei gegensinnig gewickelten Spulenhälften mit exakt gleicher Windungszahl (2000) besteht (Bild 3.2). Ohne Probe in einer der Pickup-Spulen, sollten sich die induzierten Spannungen beider Spulenhälften in der Addition aufheben. Die Lage des Pickup-Spulensystems innerhalb der Feldspule

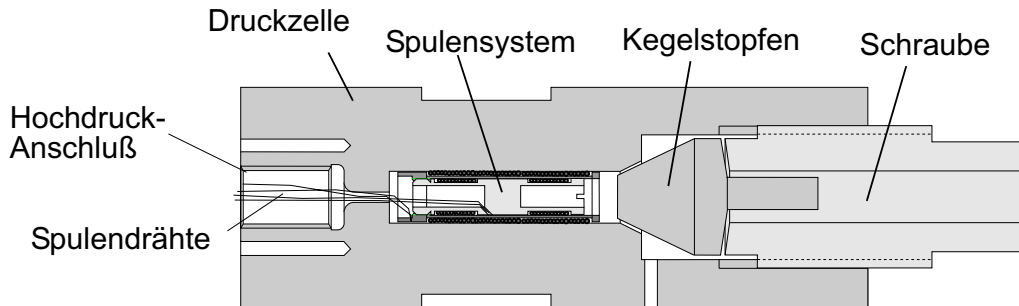


Abbildung 3.2: Die Kupfer-Beryllium Druckzelle mit Spulensystem.

lässt sich mit einer kleinen Schraube leicht verändern. Dadurch ist es möglich, ein noch existierendes Restsignal nahezu auf Null abzugleichen, indem man kleine Feldinhomogenitäten am Spulenende ausnutzt. Wird nun eine Kristallprobe in eine Hälfte der Pickup-Spule eingesetzt, misst man ein zur AC-Suszeptibilität der Probe proportionales Signal [Web94].

Die Spulenanordnung ist in eine Druckzelle aus Kupfer-Beryllium installiert, die wiederum in einen Durchflusskryostaten eingebaut wird. Als Druckmedium dient Helium(4). Für die elektrische Zuleitung zu den Spulen werden zwei Twisted-Pair-Kabel verwendet, die in der Druckzuleitung aus dem Kryostaten geführt werden. Außerhalb des Kryostaten trennt in einem T-Stück eine Klebedichtung (Bild 3.3) den Hochdruckbereich von der Umgebung. Der maximale Druck in dieser Apparatur ist durch die verwendeten Ventile auf 1 GPa begrenzt. Zur Schonung der Klebedichtung wurden nur Drücke bis 600 MPa angelegt.

3.3 Das Gasdrucksystem

Der Aufbau der verwendeten Hochdruckanlage wurde in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben [Met94, Gru95], daher soll hier nur kurz die Funktionsweise der Anlage dargestellt werden. Im Bild 3.4 ist das System zur Druckerzeugung dargestellt. Das System wird sowohl für die druckabhängige Dilatometrie als auch für die T_c -Bestimmung unter Druck benutzt. Ausgegangen wird von 200 bar Heliumdruck mit dem Reinheitsgrad 10^{-5} aus einer Druckflasche. Für besondere Fälle, bei denen Heliumatome auf Zwischengitterplätze eines Kristalls diffundieren können und Messungen damit ungewollt beeinflussen, kann auch alternativ Argon als Druckmedium verwendet werden. Mittels Membrankompressor wird vor jeder Messung der Druck drei mal auf 100 MPa erhöht und wieder abgelassen, um Apparatur und Druckleitungen zu spülen. Falls eine Messung unter Hochdruck erwünscht ist, wird ein viertes mal der Druck auf 100 MPa erhöht. Durch Ventil (2) wird der Niederdruckbereich mit dem Membrankompressor von dem Hochdruckbereich getrennt. Ein mit Öl betriebener Druckverstärker kann nun den Druck bis zu 1000 MPa verdichten. Dazu wird durch eine Ölpumpe ein hoher Öldruck erzeugt. Das Öl drückt auf einen Kolben, dessen dem Öl zugewandte Fläche um das sechzehnfache größer ist als die dem Helium zugewandte Fläche. Wie schon erwähnt, wurde für die Messungen zu dieser Arbeit maximal nur ein Druck von 600 MPa angelegt, um die Lebensdauer der Dichtungen nicht drastisch zu verringern. Der Druck in den Anlagen wird mit kalibrierten Manganindraht-Manometern der Firma Harwood gemessen.

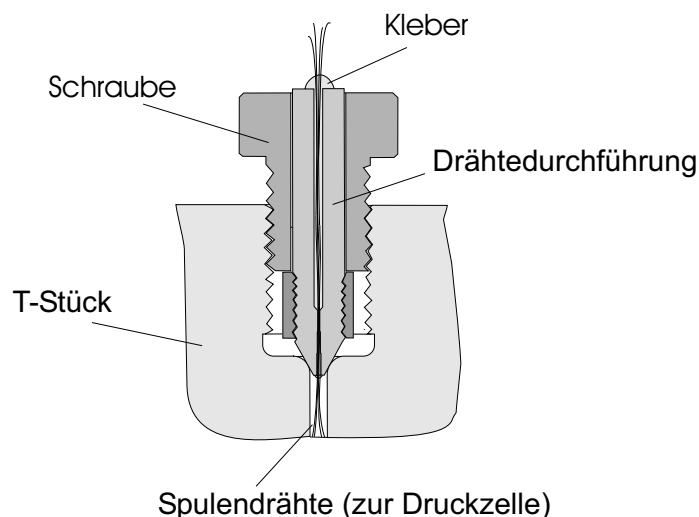


Abbildung 3.3: Die geklebte Kabeldurchführung, mit deren Hilfe die Spulendrähte aus dem Hochdruckbereich herausgeführt werden.

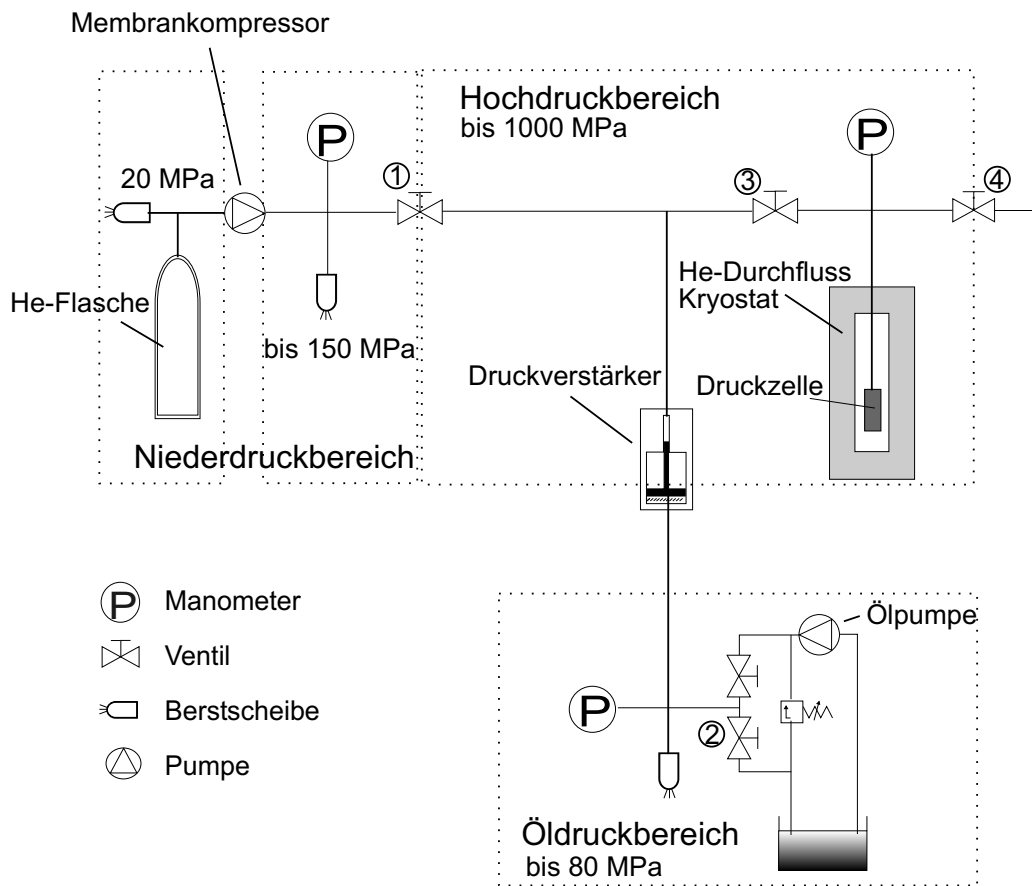


Abbildung 3.4: Druckerzeugung bis 1 GPa.

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

In der Basalebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ stehen O(1)- und O(5)-Plätze für Sauerstoffionen zur Verfügung. Der Sauerstoffgehalt in der Basalebene wird durch die Sauerstoffbeladung festgelegt. Die Beladungsprozedur, die im Prinzip bei allen $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Systemen gleich ist, wird im fünften Kapitel näher erörtert. Die Gitterparameter und die Übergangstemperatur T_c von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ variieren stark mit der Sauerstoffdotierung [Cas96, Jor90a, Kru97]. Bei einer Sauerstoffdotierung von $x \approx 6.35$ erfolgt der tetragonal-orthorhombische Übergang. Oberhalb dieser Dotierung sind die Gitterparameter der a- und b-Achse verschieden. Etwa bei der gleichen Dotierung wird

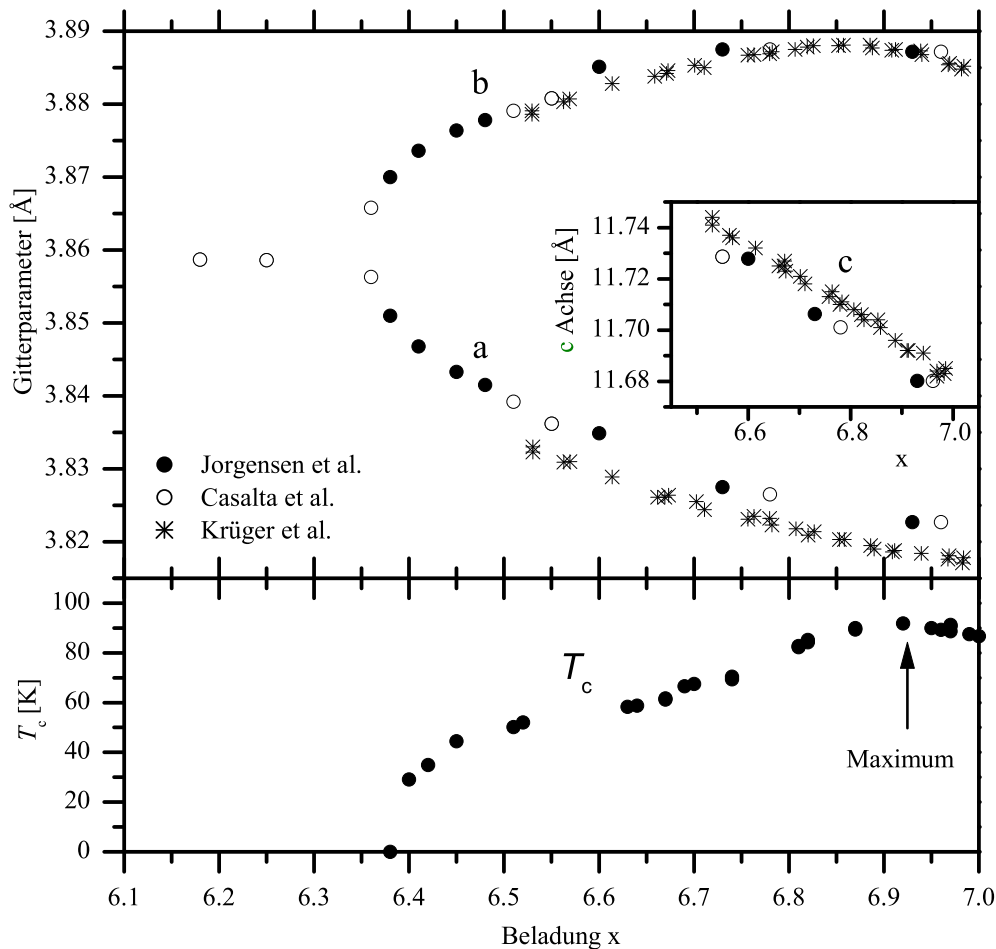


Abbildung 4.1: Gitterparameter und Übergangstemperatur T_c von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

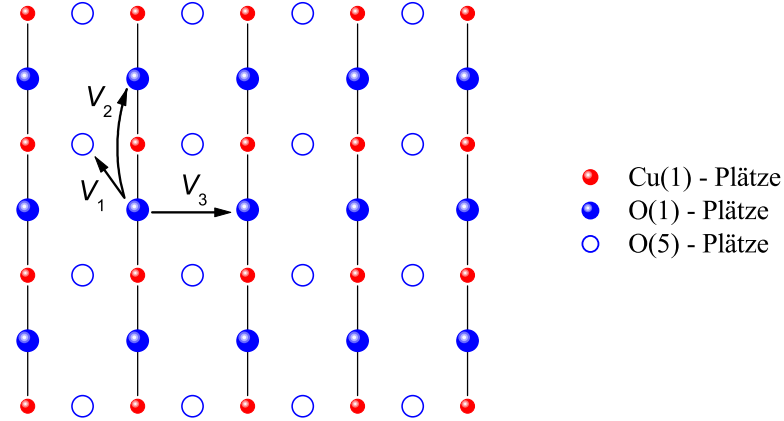


Abbildung 4.2: Die drei für die Sauerstoffordnung in der Basalebene verantwortlichen Wechselwirkungen V_1, V_2 und V_3 .

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ auch zu einem Supraleiter. Die Übergangstemperatur steigt mit höherem Sauerstoffgehalt und erreicht ihr Maximum bei einer Sauerstoffdotierung von $x \approx 6.93$. Mit noch höheren x sinkt T_c wieder. Der Kristall ist dann überdotiert.

Zur theoretischen Beschreibung der Sauerstoffordnung in der Basalebene kann das Modell von de Fontaine et al. [Fon87] herangezogen werden. In dem ASYNNNI-Modell¹ wird die Anordnung der Sauerstoffionen auf den O(1)- und O(5)-Plätzen von den drei Wechselwirkungen V_1, V_2 und V_3 bestimmt (Abbildung 4.2). V_1 ist eine abstoßende Wechselwirkung zwischen Sauerstoffionen auf den O(1)- und O(5)-Plätzen in der Basalebene. Die Wechselwirkung ist so stark, dass in der orthorhombischen Phase O(5)-Plätze nicht belegt werden. Aus diesem Grund kann man die Anordnung der Sauerstoffionen in der Basalebene als mehr oder weniger zerstückelte Sauerstoffketten ansehen. Wie sehr die Ketten gestückelt sind, wird durch die V_2 -Wechselwirkung bestimmt. V_2 ist in den in dieser Arbeit diskutierten Systemen eine anziehende Wechselwirkung zwischen zwei Sauerstoffionen auf benachbarten O(1)-Plätzen. Ist V_2 im Verhältnis zur Temperatur groß², werden lange Ketten gebildet und der Phasenübergang von der tetragonalen Phase in die orthorhombische Phase findet schon bei geringer Sauerstoffdotierung statt. Ist die Wechselwirkung klein, so sind die Ketten stark gestückelt. Der tetragonal-orthorhombische Phasenübergang findet hier erst bei

¹ASYNNNI = Asymmetric next-neares-neighbour Ising

² V_2 ist anziehend. Das Vorzeichen der Wechselwirkung ist daher negativ. Mit groß ist hier natürlich die betragsmäßige Größe gemeint. In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist $|V_2|/k_B$ in der Größenordnung von 1500 K.

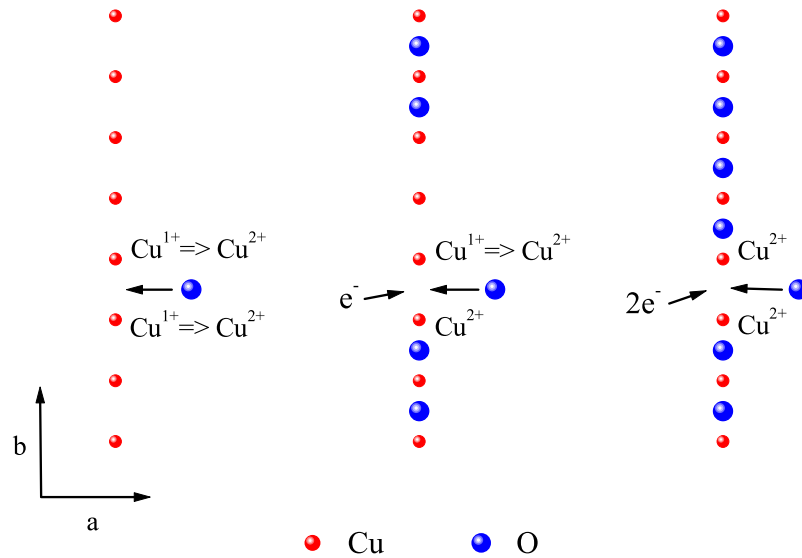


Abbildung 4.3: Modell der Ladungsträgererzeugung in $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nach Veal et al. [Vea91].

hoher Sauerstoffdotierung statt. Eine abstoßende Wechselwirkung V_3 sorgt für eine Ortho II-Phase (Bild 1.4), die in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ um $x = 6.50$ gefunden wurde.

Ein einfaches Modell von Veal et al. [Vea91] beschreibt, auf welche Weise Ladungsträger in den $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Supraleitern erzeugt werden. Machen wir ein Gedankenexperiment: Die O(5)-Plätze sind in der relevanten, orthorhombischen Phase nicht besetzt. Betrachtet man nun nur die O(1)-Plätze, reicht es für weitere Überlegungen aus, unser System auf eine Dimension in b-Achsenrichtung zu reduzieren. Starten wir mit einer Sauerstoffdotierung von $x = 6.00$. Alle O(1)-Plätze sind unbesetzt und die Kupferionen in der Basalebene haben die Oxidationsstufe eins. Setzen wir jetzt ein Sauerstoffatom auf einen O(1)-Platz, nimmt dieses aus seiner Umgebung zwei Elektronen auf. Die benachbarten Kupferionen in der Basalebene bekommen die Oxidationsstufe zwei. Setzt man nun ein weiteres Sauerstoffatom auf einen der zwei unmittelbar daneben liegenden O(1)-Plätze, wird auch dieses Atom auf O^{2-} reduziert. Es kann aber nur noch ein benachbartes Kupferion von der Oxidationsstufe eins auf die Oxidationsstufe zwei wechseln. Das Kupferion zwischen den beiden Sauerstoffionen hat schon die Oxidationsstufe zwei und kann nicht weiter oxidieren. Das benötigte Elektron wird aus dem gesamten Gitter entnommen, so dass nun ein freier Ladungsträger, ein Loch entsteht. Diese Überlegung verdeutlicht, dass jedes Mal, wenn zwei Sauerstoffionen unmittelbar benachbart sind, der Supraleiter mit einem Loch dotiert wird. In einer Kette von 4 Sauerstoffionen auf den O(1)-

Plätzen werden 3 Löcher dotiert. In einer Kette mit der Länge L werden $L - 1$ Löcher erzeugt. Stehen in einem Kristall Z $\text{O}(1)$ -Plätze in b-Achsenrichtung zur Verfügung und $\langle L \rangle$ sei die mittlere Kettenlänge der Sauerstoffketten, so werden $Z \cdot (x - 6) / \langle L \rangle$ -Sauerstoffketten in b-Achsenrichtung verteilt. Es entstehen dabei $\langle L - 1 \rangle \cdot Z \cdot (x - 6) / \langle L \rangle$ -Ladungsträger im Kristall. Die Ladungsträgerkonzentration pro Einheitszelle ist somit $(x - 6) \cdot \langle L - 1 \rangle / \langle L \rangle$. Das Gedankenexperiment veranschaulicht, dass sowohl die Sauerstoffdotierung x als auch die mittlere Kettenlänge, und damit auch die Sauerstoffordnung, die Ladungsträgerkonzentration beeinflussen. Etwa ein Drittel der so entstandenen freien Ladungsträger werden auf die beiden Kupferoxidebenen verteilt. Allgemeingültige Phasendiagramme von Hochtemperatursupraleitern werden in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration in den Kupferoxidebenen angegeben (siehe Bild 1.2 der Einleitung).

4.1 Einfluss der Sauerstoffordnung auf T_c von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Durch Temperaturänderung kann die Sauerstoffordnung beeinflusst werden. Bei höheren Temperaturen (größere Entropie) sind die Sauerstoffketten stärker zerstückelt als bei tieferen Temperaturen. Schreckt man einen Kristall von hohen Temperaturen

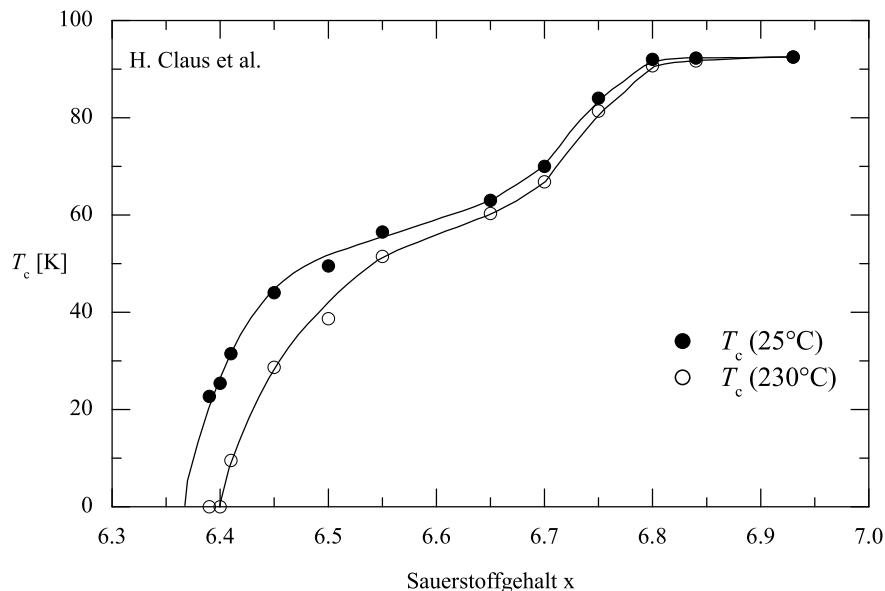


Abbildung 4.4: Supraleitende Übergangstemperatur T_c von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ aufgetragen über der Sauerstoffdotierung [Cla90]. Die obere Kurve zeigt den Verlauf von T_c für Kristalle, die bei Raumtemperatur gelagert wurden. Werden unterdotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben auf 230°C erwärmt und schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, so ist die kritische Temperatur abgesenkt (untere Kurve).

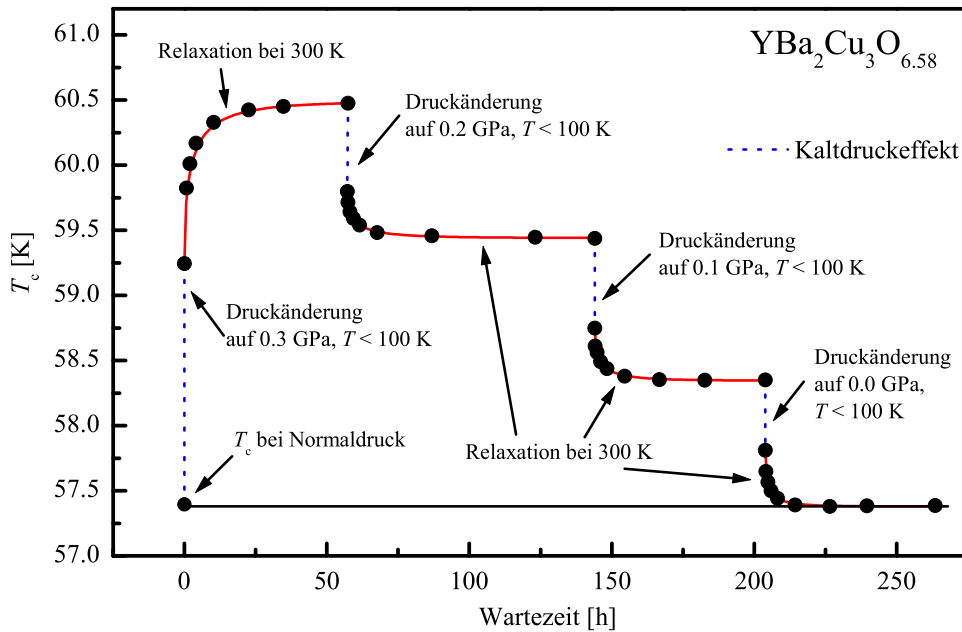


Abbildung 4.5: T_c -Änderung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.58}$ unter Druck. Wird unter 100 K Druck angelegt oder abgelassen so ändert sich spontan durch den intrinsischen Druckeffekt dT_c/dp_{kalt} die Übergangstemperatur. Wird nach der Druckänderung auf 300 K aufgeheizt, so führen die aufgetauten Sauerstoffumordnungsprozesse zu einer zusätzlichen T_c -Änderung [Que95].

ab, so kann der Zustand zerstückelter Ketten eingefroren werden. Obwohl der Sauerstoffgehalt x dabei konstant bleibt, ist die Ladungsträgerkonzentration abgesenkt und der supraleitende Übergang findet im unterdotierten Bereich daher bei tieferer Temperatur statt [Cla90] (Abbildung 4.4).

Auch Druck kann Sauerstoffumordnung induzieren. Lange Zeit wurde in der Literatur von unterschiedlichen Druckabhängigkeiten dT_c/dp berichtet, die mit Messfehlern allein nicht erklärt werden konnten. Es stellte sich heraus, dass die Messungen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt wurden. Teilweise wurde bei Raumtemperatur Druck geändert und daraufhin der supraleitende Übergang gemessen. In anderen Fällen blieb man mit der Temperatur in der Nähe von T_c . Die Differenzen kann man mit Sauerstoffumordnung erklären. Unter Druck wollen die Sauerstoffionen der Basalebene einen höheren Ordnungsgrad einnehmen. Um sich umordnen zu können, müssen die Sauerstoffionen eine energetische Hürde, die „Aktivierungsenergie“ E_A , überspringen. Eine von Null verschiedene Aktivierungsenergie sorgt dafür, dass, nachdem die Wechselwirkungen geändert wurden, der neue Gleichgewichtszustand erst nach einer endlichen Zeit eingenommen wird. Das System relaxiert. Wird bei Temperaturen unterhalb von 200 Kelvin der Druck geändert, so sind die

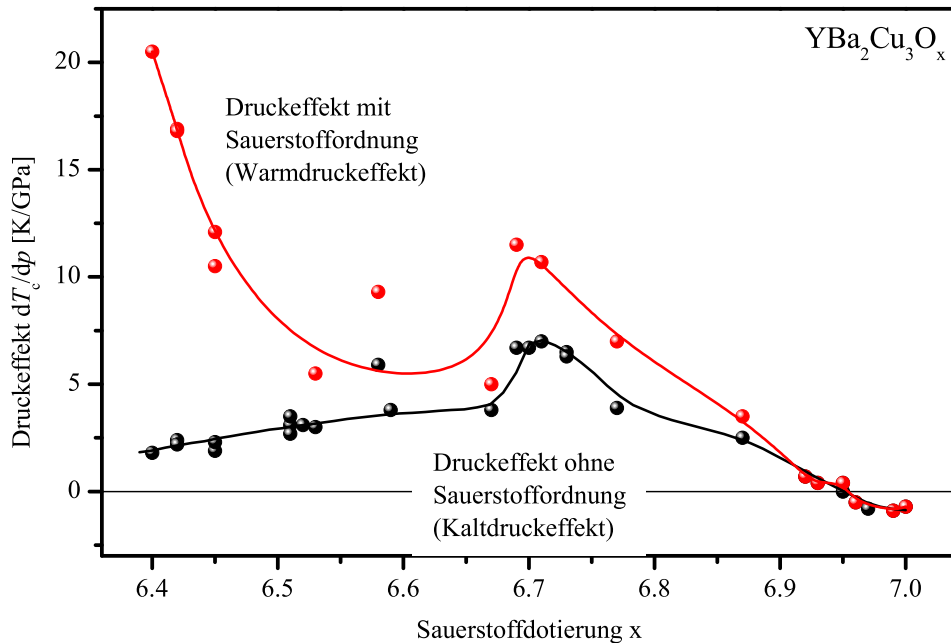


Abbildung 4.6: Kalt- und Warmdruckeffekt von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [Fie96]. Zur Bestimmung des Warmdruckeffektes wurde der höhere Druck bei Zimmertemperatur berücksichtigt.

Umordnungsprozesse so langsam, dass sie faktisch nicht mehr stattfinden. Es wird nur ein intrinsischer Druckeffekt gemessen. Da in einem solchen Experiment keine Temperatur oberhalb von 200 K angefahren wird, wird der intrinsische Effekt auch Kaltdruckeffekt (dT_c/dp_{kalt}) genannt.

Bei genügend hohen Temperaturen (z.B. Zimmertemperatur) können die Sauerstoffionen den höheren Ordnungsgrad einnehmen, was wie schon oben erwähnt, zu einer Zunahme der Ladungsträgerkonzentration führt. In Bild 4.5 ist der Umordnungsprozess anhand des langsamen Relaxierens von T_c gut zu erkennen. Aufgrund der für den Relaxationsprozess benötigten hohen Temperatur (≈ 300 K) wird der nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes resultierende, meist höhere Druckeffekt im Folgenden Warmdruckeffekt genannt (dT_c/dp_{warm}). In einer Veröffentlichung von Fietz et al. [Fie96] wurden die Kalt- und Warmdruckeffekte systematisch über einen großen Dotierungsbereich untersucht (Bild 4.6). Die zuvor beschriebenen Differenzen in den Angaben zum Druckeffekt dT_c/dp konnten auf unterschiedliche Messabläufe zurückgeführt werden.

Doch nicht nur die Ladungsträgerkonzentration und die davon abhängenden normal und supraleitenden Eigenschaften sind stark von der Sauerstoffordnung beeinflusst, sondern auch die Gitterparameter. Dies wird im Folgenden diskutiert.

4.2 Kompressibilität von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Druck verändert die Gitterparameter. Die Wechselwirkungen V_1 , V_2 und V_3 sind von den Gitterparametern abhängig, der Gleichgewichtszustand der Sauerstoffordnung ist daher verschoben. Dies führt bei genügend hoher Temperatur zur Sauerstoffumordnung, die wiederum die Gitterparameter ändert, bis in diesem Wechselspiel ein neuer Gleichgewichtszustand erreicht ist. In Abbildung 4.7 ist die Relaxation der Gitterparameter von optimal beladenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ gut zu erkennen. Der Kristall wurde von A.I. Rykov und S. Tajima vom International Superconductivity Technology Center (ISTEC), Japan, zur Verfügung gestellt. Die Abmessungen betragen

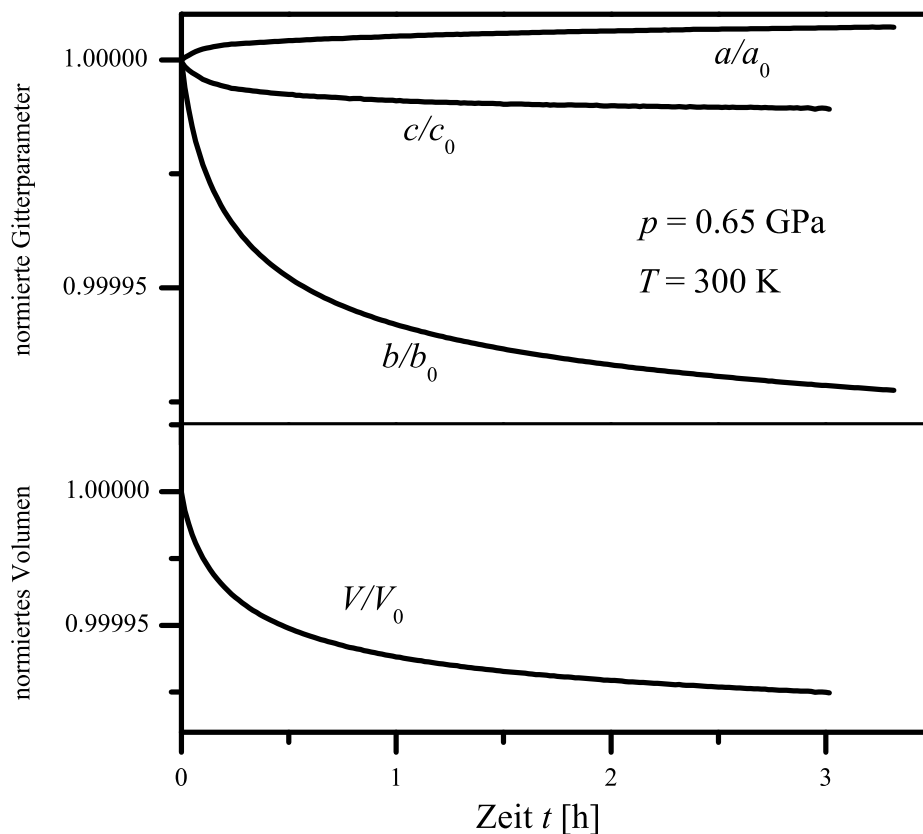


Abbildung 4.7: Relaxation der Gitterparameter von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ in den drei Achsenrichtungen bzw. des Volumens, gemessen mit dem Hochdruck-Dilatometer. Der angelegte Druck betrug jeweils 650 MPa. Die Relaxationen fanden bei Zimmertemperatur statt.

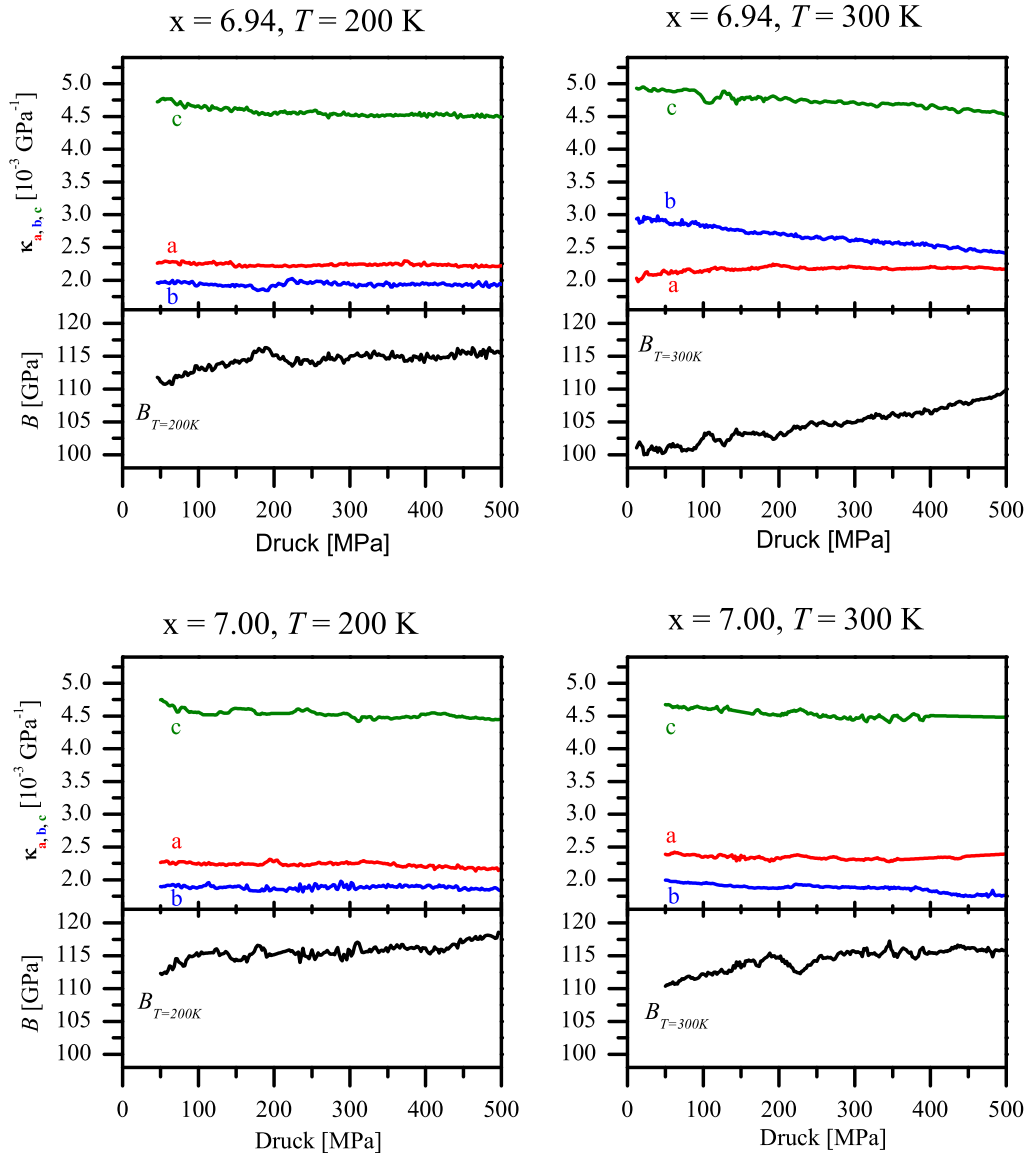


Abbildung 4.9: Lineare Kompressibilitäten und Bulkmodul bei optimal beladenen $YBa_2Cu_3O_{6.94}$ und voll beladenen $YBa_2Cu_3O_{7.00}$. Bei Zimmertemperatur ist die lineare Kompressibilität in b-Achsenrichtung, κ_b , des optimal beladenen Kristalls deutlich größer als in den anderen drei gezeigten Fällen. Der Bulkmodul ist dadurch stark abgesenkt und hat eine ungewöhnlich große Steigung von 20. Das ungewöhnliche Verhalten wird durch Sauerstoffumordnungsprozesse herbeigeführt.

Vordruckes wurde die gewünschte Temperatur angefahren. Dann wurde mit Helium ein hydrostatischer Druck von $\approx 500 \text{ MPa}$ angelegt. Nach einer Wartezeit von 10^4 Sekunden wurde der Druck mit einer Rate von 0.2 MPa/s abgelassen. Im Bild 4.9

Tabelle 4.1: Lineare Kompressibilitäten und Bulkmodul von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.00}$.

	$x = 6.94$ $T = 200$	$x = 6.94$ $T = 300$	$x = 7.00$ $T = 200$	$x = 7.00$ $T = 300$
κ_a [10^{-3} GPa $^{-1}$]	2.258	2.147	2.284	2.376
$d\kappa_a/dp$ [10^{-4} GPa $^{-2}$]	-0.820	0.695	-1.924	-1.946
κ_b [10^{-3} GPa $^{-1}$]	1.939	2.928	1.891	1.930
$d\kappa_b/dp$ [10^{-4} GPa $^{-2}$]	0.057	-10.311	0.214	-1.559
κ_c [10^{-3} GPa $^{-1}$]	4.676	4.925	4.614	4.660
$d\kappa_c/dp$ [10^{-4} GPa $^{-2}$]	-3.996	-7.760	-3.081	-6.470
B [GPa]	112.6	99.7	114.2	111.7
dB/dp	6.3	19.8	4.4	9.8

sind die linearen Kompressibilitäten und Bulkmodulwerte für optimal und voll dotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei 200 K und 300 K dargestellt. Für die geringe Kompressibilität in a- und b-Achsenrichtung sind die stabilen CuO_2 -Ebenen verantwortlich. Der Kristall ist in a-Achsenrichtung wegen der unbesetzten O(5)-Plätze etwas weicher, in b-Achsenrichtung wegen der hohen O(1)-Platzbelegung normalerweise am steifsten. In c-Achsenrichtung ist der Kristall aufgrund der weichen Bindung zwischen dem Apex-Sauerstoff (O(4)) und dem Kupfer in der CuO_2 -Ebene (Cu(2)) wesentlich kompressibler als in den beiden anderen Achsenrichtungen. Auffallend ist, dass der sauerstoffdefizitäre Kristall ($x = 6.94$) bei 300 K längs der b-Achse kompressibler ist als längs der a-Achse und dass die Druckabhängigkeit von κ_b ungewöhnlich groß ist. Der Bulkmodul ist im Vergleich mit Ergebnissen für $x = 7.00$ bzw. $T < 200$ K um $\approx 10\%$ niedriger (Tabelle 4.1). Die Druckabhängigkeit des Bulkmoduls dB/dp ist mit 20 enorm groß und kann nicht von der Kristallstruktur herrühren. Die Erklärung dieses ungewöhnlichen Verhaltens wurde schon am Anfang dieses Kapitels angedeutet. Der Druck verändert die Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffionen in der Basalebene und induziert dadurch Sauerstoffumordnungsprozesse, die hauptsächlich

Tabelle 4.2: Beispiele einiger Bulkmoduli verschiedener Substanzen.

Substanz	Bindungsart	Bulkmodul	Steigung
Kochsalz	ionisch	23.5 GPa	5.3
Kupfer	metallisch	133.3 GPa	5.3
Diamant	kovalent	442 GPa	4

in b-Achsenrichtung (Kettenrichtung) ablaufen. Durch die höhere Sauerstoffordnung verringert sich das Kristallvolumen. Der Kristall wird kompressibler, der Bulkmodul kleiner. Je mehr Ordnungsprozesse abgelaufen sind, desto weniger Möglichkeiten gibt es für eine weitere Umordnung. Der Bulkmodul bei 300 K und optimaler Beladung sollte sich bei hohen Drücken den Bulkmoduli aus den Messungen annähern, bei denen keine Sauerstoffordnung stattfindet. Somit ist auch die hohe Druckabhängigkeit $dB/dp = 20$ des Bulkmoduls zu erklären. In den meisten Substanzen liegt dB/dp auch für unterschiedlichen Arten von Bindungen zwischen 4 und 6 (siehe Tabelle 4.2). Die Druckabhängigkeit des Bulkmoduls von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ liegt bei 200 K, wo Umordnungsprozesse eingefroren sind, ebenfalls in diesem Bereich. Die großen Unterschiede in der Literatur können zum Teil durch Sauerstoffumordnungsprozesse erklärt werden.

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

Schon an der Änderung der Übergangstemperatur zur Supraleitung nach thermischer Behandlung kann man Sauerstoffordnungsprozesse erkennen (Bild 4.4). Diese Sauer-

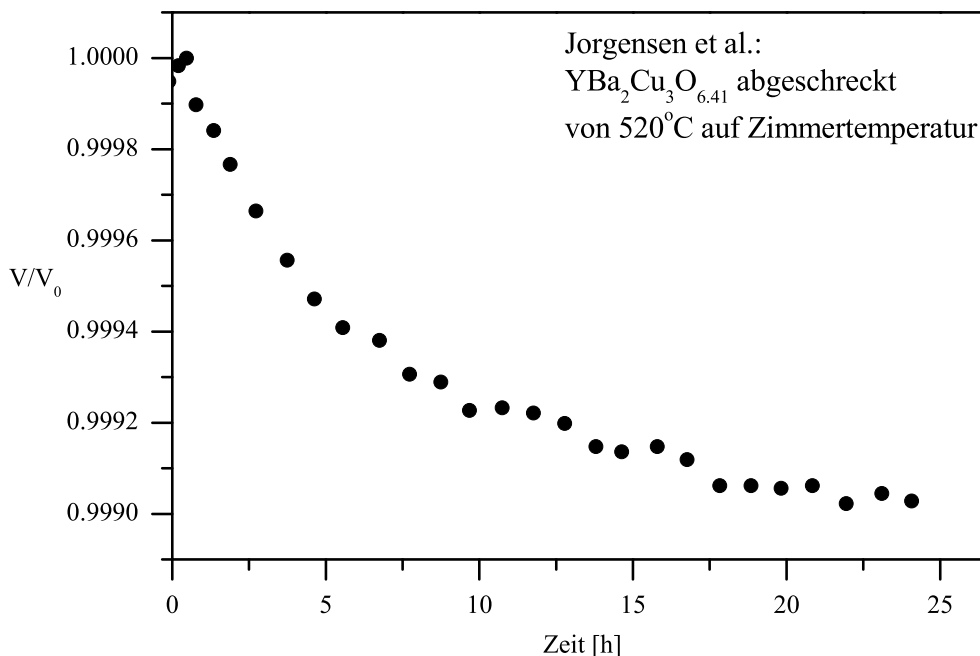


Abbildung 4.10: Relaxation des Volumens von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.41}$. Der Kristall ist nahe des tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs dotiert. Die Sauerstoffordnung wird bei dieser Beladung durch alle drei Wechselwirkungen V_1 , V_2 und V_3 beeinflusst.

stoffordnungsprozesse sollten, genauso wie die durch Druck induzierten Sauerstoffordnungsprozesse, durch Relaxationen der Gitterparameter zum Ausdruck kommen. Jorgensen et al. [Jor90b] hatten genau dieses Verhalten beschrieben. Zwangsläufig müssen Umordnungsprozesse, die thermisch induziert werden und die Gitterparameter verändern, auch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten beeinflussen. Dabei werden die Umordnungsprozesse auf zwei Arten induziert. Wird die Temperatur erhöht, so werden die Sauerstoffketten stärker gestückelt. Des Weiteren vergrößern sich durch die Temperaturerhöhung auch die Gitterparameter und damit auch die für die Sauerstoffordnung wichtigen Wechselwirkungen V_1 , V_2 und V_3 . Auch aus diesem Grund streben die Sauerstoffionen auf den O(1)-Plätzen einen neuen Gleichgewichtszustand an. Der Einfluss von Sauerstoffordnung auf die linearen thermischen Ausdeh-

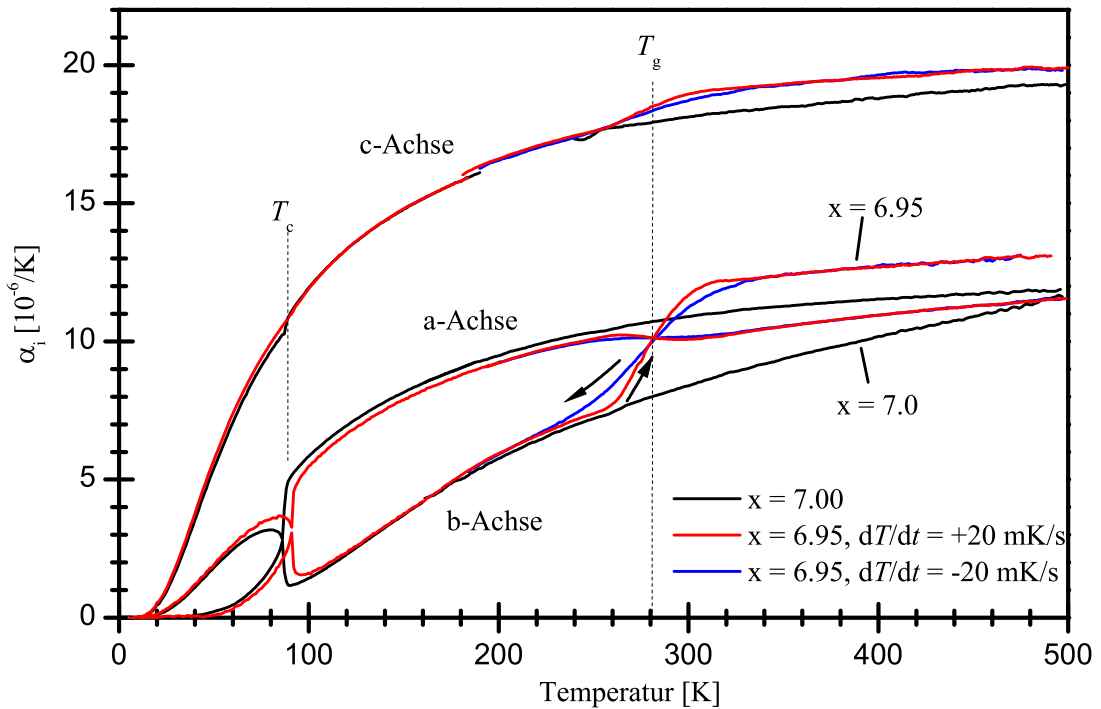


Abbildung 4.11: Dilatometrisch gemessene thermische Ausdehnung von optimal beladenem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ und voll beladenem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.00}$ aus der Doktorarbeit von P. Nagel [Nag01]. Zwischen 240 K und 330 K tauen Sauerstoffumordnungsprozesse auf. In der thermischen Ausdehnung der sauerstoffdefizitären Probe erscheint daher eine Anomalie mit den typischen Merkmalen eines Glasübergangs. Oberhalb von 330 K sind durch die Sauerstoffumordnung die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der b- und c-Achse stark erhöht und die der a-Achse verringert.

nungskoeffizienten wurde erstmals von P. Nagel bei der DPG-Tagung 1999 in Münster für nahezu optimal beladenes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ und voll beladenes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.00}$

vorgestellt (Bild 4.11). Unterhalb von 100 K ist in allen Kurven sehr deutlich der Übergang in den supraleitenden Zustand zu erkennen. Oberhalb von 100 K zeigen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von voll beladenem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.00}$ keine weiteren Anomalien. Gänzlich anders sieht es bei der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ -Probe aus. Zwischen 260 K und 330 K ist deutlich ein thermisch aktivierter, glasartiger Übergang zu sehen. Aus dem Sachverhalt, dass ein solcher Übergang bei vollen Sauerstoffketten nicht beobachtet wird, lässt sich schließen, dass der glasartige Übergang von auftauenden bzw. einfrierenden Sauerstoffumordnungsprozessen innerhalb der Ketten hervorgerufen wird. Bei vollen Sauerstoffketten ist Sauerstoffumordnung aufgrund fehlender freier O(1)-Plätze nicht möglich.

Für die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten gilt (siehe Kapitel 2.5):

$$\alpha_i = \frac{1}{L_i(T)} \left. \frac{\partial L_i}{\partial T} \right|_p = - \frac{1}{V_{mol}} \left. \frac{\partial S_{mol}}{\partial p_i} \right|_T$$

Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beschreiben demnach die Änderung der Entropie S unter uniaxialem Druck. Die Sauerstoffumordnungsprozesse führen bei der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ -Probe zu positiven zusätzlichen Anteilen der thermischen Ausdehnung in b- und c-Achsenrichtung und zu einem negativen Anteil in a-Achsenrichtung. Uniaxialer Druck in b- und c-Achsenrichtung verringert demnach die Entropie des Sauerstoffuntersystems. Uniaxialer Druck in a-Achsenrichtung vergrößert die Entropie des Sauerstoffuntersystems. Der thermische Ausdehnungskoeffizient des Volumens β ist oberhalb des glasartigen Übergangs durch Sauerstoffumordnungsprozesse vergrößert. Daraus folgt, dass hydrostatischer Druck die Entropie des Sauerstoffsystems verringert. Am Anfang des Kapitels wurde gezeigt, dass druckinduzierte Sauerstoffordnung zu höheren Ladungsträgerdichten und somit im unterdotierten Bereich zu einem zusätzlichen, positiven Druckeffekt $dT_c/dp_{ord} = dT_c/dp_{warm} - dT_c/dp_{kalt}$ führt. Zusätzliche Ladungsträger werden durch größere mittlere Sauerstoffketten erzeugt [Vea91]. Eine Verringerung der Entropie ist somit gleichbedeutend mit einer Verlängerung der mittleren Kettenlänge der Sauerstoffketten.

In diesem Kapitel wurden für das $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System die Auswirkungen von Sauerstoffumordnungsprozessen auf die thermische Ausdehnung, die Kompressibilitäten und den Übergang zur Supraleitung beschrieben. Teilweise sind die hervorgerufenen Effekte sehr groß und können keineswegs bei physikalischen Untersuchungen und auch nicht in der kommerziellen Nutzung vernachlässigt werden.

Im Vergleich zu dem gut untersuchten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist das $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System vor allem wegen seiner höheren maximalen Übergangstemperatur eine interessante Alternative und ist markttechnisch gesehen auch nicht durch ein Patent vorbelastet [SCW99]. Daher ist es überaus wichtig, dieses System näher kennen zu lernen und zu überprüfen, ob auch hier Sauerstoffordnungseffekte ähnliche große Auswirkungen auf die Eigenschaften von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ haben.

5 Präparation von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen

5.1 Sauerstoffdotierung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristallen

Wie in allen $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Verbindungen kann auch in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ der Sauerstoffgehalt mit geeigneten Temperbedingungen eingestellt werden. Dazu werden die Kristalle in einem Schiffchen, das zur Vermeidung einer Kontamination aus Gold besteht, in einen Beladungssofen geschoben. Während der Beladung werden die Kristalle mit dem gewünschten Beladungsgas umspült. Die Beladungstemperaturen erstrecken sich von 350°C bis 600°C . Die Beladungsöfen können mit vier verschiedenen Gassorten betrieben werden: reinem Argon, Helium mit 0.1% bzw. 3 % Sauerstoffpartialdruck und reinem Sauerstoff. Druckreduzierer werden jeweils so eingestellt, dass in den Öfen nur ein kleiner Überdruck gegenüber der Umgebung herrscht. Der Gasfluss durch die Öfen wird zusätzlich mit kleinen Handventilen so geregelt, dass durch Gaswaschflaschen, die sich im Gasfluss hinter den Öfen befinden, pro Sekunde etwa ein Gasbläschen steigt. Die Gaswaschflaschen verhindern auch einen Austausch des Beladungsgases mit der Atmosphäre. Mit den verschiedenen Gassorten und dem großen Temperaturbereich der Beladungsöfen kann anhand der Isobaren von Lindemer et al. [Lin95]

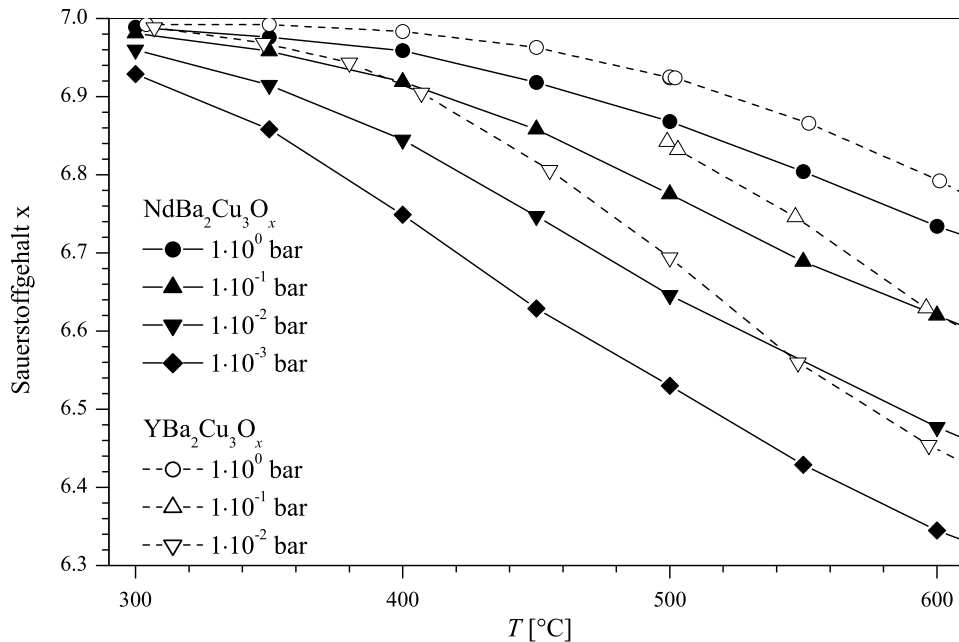


Abbildung 5.1: Beladungskurven von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nach Lindemer et al. [Lin95]. Zum Vergleich sind im Bild auch die Beladungskurven von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ eingetragen [Lin89]. Unter gleichen Bedingungen wird von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ meist weniger Sauerstoff aufgenommen als von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

jede gewünschte Sauerstoffdotierung eingestellt werden (Abbildung 5.1). Um Fehler in der Dotierung möglichst klein zu halten, werden vor jeder Beladung die Öfen mit dem Beladungsgas dreimal gespült. Nach zwei Wochen Beladungszeit werden die Kristalle aus den Öfen genommen und in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Mit Neutronenstreuung wurde von P. Schweiss in einigen $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristallen die Sauerstoffdotierung bestimmt. Es gab lineare Abweichungen von den nach Lindemer eingestellten Sauerstoffkonzentrationen [Sch02]. Die Sauerstoffdotierungen wurden anhand der Messwerte von P. Schweiss korrigiert.

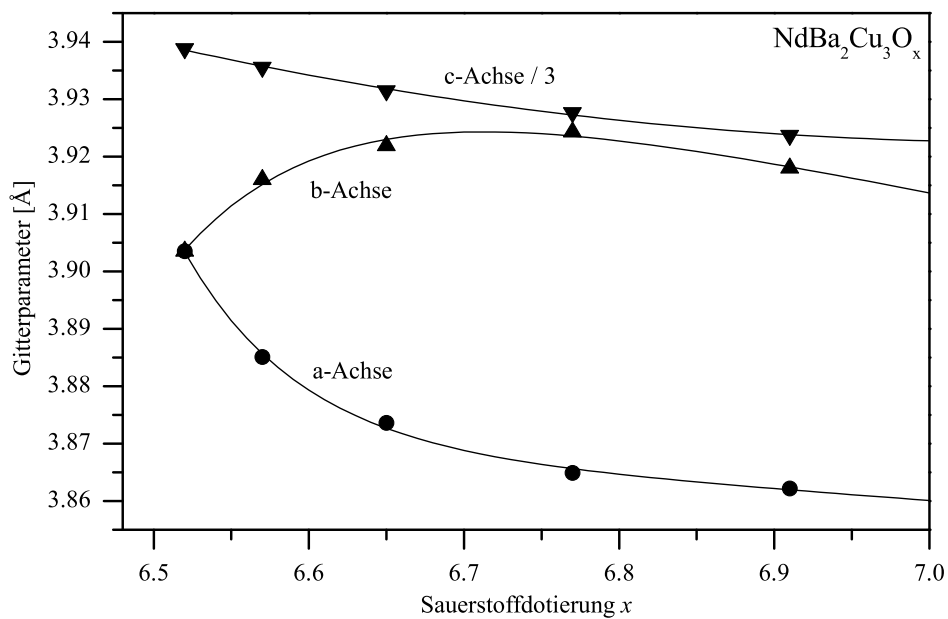


Abbildung 5.2: Gitterparameter von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [Sha90].

Wie in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ so sind auch in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ die Gitterparameter stark von der Sauerstoffdotierung abhängig (Bild 5.2)¹. Im Vergleich zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist der Phasenübergang von der tetragonalen Phase in die orthorhombische Phase zu höheren Sauerstoffdotierungen hin verschoben. Daraus kann man schließen, dass die Wechselwirkungen V_1 bis V_3 zwischen den Sauerstoffionen in der Basalebene in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ anders sein müssen als in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

¹Die eingezeichneten Kurven entsprechen:

$$\text{a-Achse: } 3.87929 - 0.01924 \cdot (x - 6) + 37.71732 \cdot \exp(-13.48043 \cdot (x - 6))$$

$$\text{b-Achse: } 3.97003 - 0.05598 \cdot (x - 6) - 5.51055 \cdot \exp(-9.61477 \cdot (x - 6))$$

$$\text{c-Achse: } 11.95054 - 0.34286 \cdot (x - 6) + 0.16056 \cdot (x - 6)^2$$

5.2 Entzwilligung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen

Viele der im vorherigen Kapitel vorgestellten Messungen, wie die der thermischen Ausdehnung oder der linearen Kompressibilitäten, sind nur mit entzwilligten Einkristallen möglich. Für vergleichende Messungen an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen mussten diese, entsprechend den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen, ebenfalls entzwilligt werden. Über die Entzwilligung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristallen gib es viele Veröffentlichungen. Nach meiner Kenntnis wird aber nur in einem Artikel von Pradhan et al. über eine Entzwilligung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ berichtet (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Artikel über die Entzwilligung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ - und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristallen

Erstautor	Quelle	Uniaxialer Druck	Temperatur	R
J. Giapintzakis	[Gia89]	25 MPa	450°C	Y
D.L. Kaiser	[Kai89]	90 MPa	600°C	
H. Schmid	[Sch89]	50 MPa	325°C	
U. Welp	[Wel89]	10 MPa bis 100 MPa	450°C	
J.Z. Liu	[Liu90]	78 MPa	250°C	
A. Zibold	[Zib90]	50 MPa bis 100 MPa	450°C	
R.P. Brodeur	[Bro91]	50 MPa bis 100 MPa	350°C bis 400°C	
C. Meingast	[Mei91]	100 MPa	400°C	
N. Pyka	[Pyk93]	100 MPa	450°C	
V. Voronkova	[Vor93]	20 MPa bis 63 MPa	300°C bis 580°C	
A.I. Rykov	[Ryk96]	2 MPa bis 10 MPa	600°C	
A.K. Pradhan	[Pra98]	10 MPa	400°C bis 600°C	Nd

Vor dem Entwurf einer eigenen Entzwilligungsanlage wurde eine vorhandene Anlage, die in der Universität Karlsruhe von M. Kläser betrieben wurde, mit $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben, die wegen Verunreinigungen für spätere Analysen nicht in Frage kamen, getestet. Um zu gewährleisten, dass bei der Entzwilligung der Spannungstensor in den Kristallen homogen ist, mussten diese zuvor exakt quaderförmig zugeschliffen werden. Zum Schleifen wurden sie in thermoplastischem Wachs² auf der Oberfläche eines zylinderförmigen Probenhalters eingebettet, der Teil eines sogenannter Accustop's der Firma Struers war (Abbildung 5.3). War keine der sich gegenüberliegenden Kristallflächen parallel zu einer der Kristallachsen (Beispiel im Bild 5.4) so musste der Kristall zunächst auf einen kleinen Probenhalter geklebt werden, der wiederum auf den Probenhalter des Accustop mit dem Wachs geklebt wurde, so dass der Keramikanschlagring des Accustop parallel zu einer

²Fa. Plano, G3880

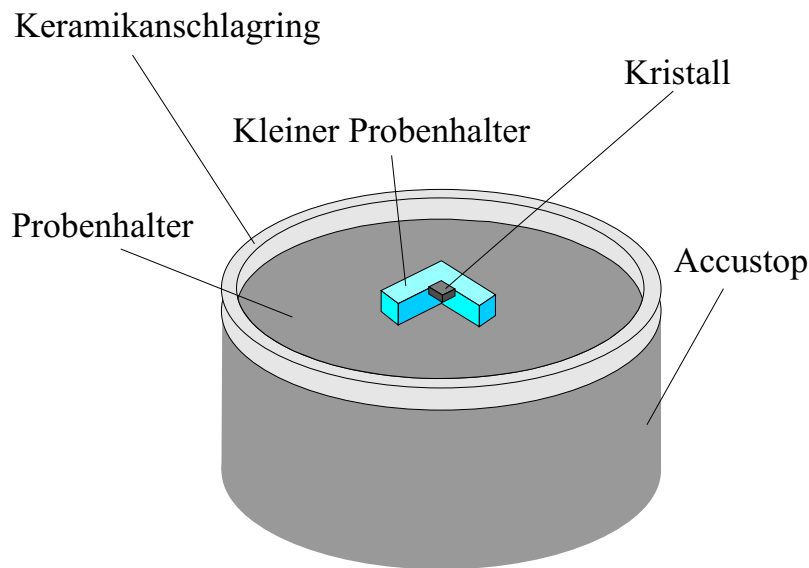


Abbildung 5.3: Schematischer Aufbau des Accustops der Firma Struers mit aufgeklebten Kristall.

Achsenrichtung war. Es zeigte sich, dass $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristalle sehr empfindlich waren und während des Schleifprozesses leicht zerstört werden konnten. Um die Kristalle möglichst wenig zu belasten, wurde bei jeder Schleifstufe immer nur eine möglichst kleine abzutragende Tiefe eingestellt. Die Kristalle wurden in drei Schritten mit SiC-Schleifscheiben der Firma Struers zugeschleift. Im ersten Schritt wurde die zu schleifende Oberfläche parallel zu der aufgeklebten Kristalloberfläche geschleift. Für diesen Schritt wurde SiC-Schleifpapier mit P 1200 Körnung verwendet. Dieses Papier trägt innerhalb kurzer Zeit viel Material ab, belastet aber sehr die Kristalloberfläche, so dass das P 1200-Papier nur bei äußerst unebenen Oberflächen oder großen Fehlwinkeln verwendet wurde. Im zweiten Schritt wurde mit P 2400-Papier die Oberfläche der Kristalle fein geschleift und gegebenenfalls die Spuren des groben Schleifens korrigiert. Dieser Schleifschritt dauerte in der Praxis am längsten, da schon bei diesem Schritt eine möglichst glatte Oberfläche mit möglichst wenig Oberflächenfehlern angestrebt wurde und dennoch meist viel abgetragen werden musste. Im letzten Schritt wurde die Kristalloberfläche mit P 4000 SiC-Papier geschleift. In diesem Schritt, der nur wenige Sekunden Zeit beansprucht, werden Schleifspuren vom vorhergehenden Schritt entfernt. Nach dem Schleifen mit dem P 4000-Papier können auf der Oberfläche auch schon einfache optische Untersuchungen gemacht werden. In seltenen Fällen wurde noch zusätzlich mit Diamantpulver poliert. Insgesamt musste für jeden zu schleifenden Kristall etwa eine Woche Arbeitszeit investiert werden.

Von drei Versuchskristallen überstand nur einer die Schleifprozedur. Die rest-

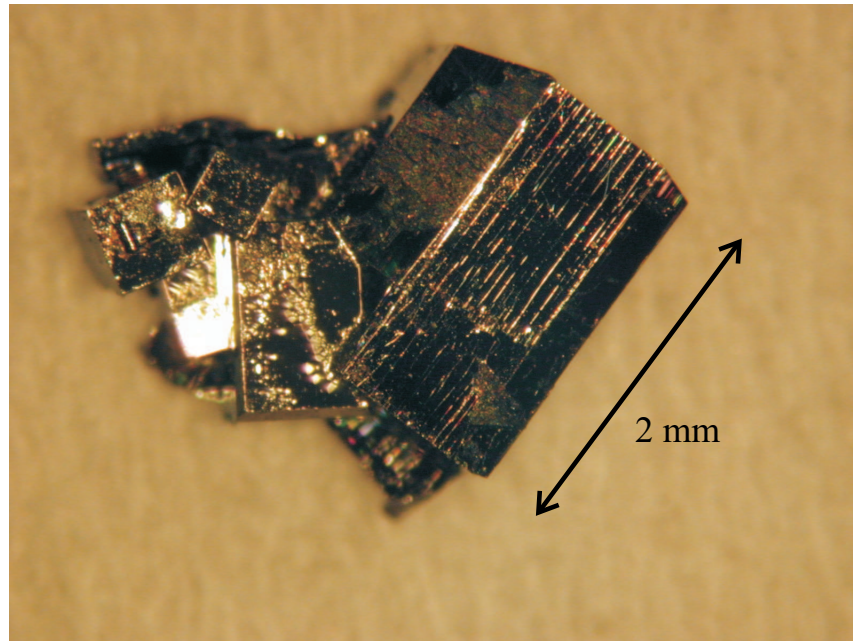


Abbildung 5.4: Unbehandelter $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristall im Rohzustand. Es handelt sich um einen Polykristall der Charge W191, aus dem die größte einkristalline Domäne erst herausgeschnitten werden musste. Vor der Entzwillungung musste zudem der Kristall noch exakt quaderförmig zugeschliffen werden.

lichen zerbrachen während des Schleifens. Der Test mit der Entzwillungsanlage der Universität Karlsruhe lief erfolgreich. Nach dem Entzwillung wurde optisch in einem Mikroskop mit eingebauten Polarisationsfilter keine Verzwillingungsstruktur mehr beobachtet.

Nach dem erfolgreichen Test wurde zusammen mit K.-P. Weiss³ zwei unterschiedliche Entzwillungsanlagen aufgebaut. Die erste Anlage dient der schnellen Entzwillung von kleinen Einkristallen bei Temperaturen bis zu 400°C und ist im Aufbau der Entzwillungsanlage der Universität Karlsruhe sehr ähnlich (Abbildung 5.5). Die Entzwillung verläuft folgendermaßen: eine quaderförmig zugeschliffene $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Probe wird zwischen zwei planparallel geschliffene Quarzplatten gelegt. Eine Druckfeder drückt über eine Druckstange und eine Quarzglasstange auf eine der Quarzplatten. Mit den zur Verfügung stehenden Federn konnte mit einer Anziehschraube die Federkraft von 0 bis 117 Newton variiert werden. Zum Entzwillen wird ein uniaxialer Druck von etwa 20 MPa eingestellt und der Kristall auf etwa 400°C erwärmt. Bei dieser Temperatur sind die Sauerstoffionen so beweglich, dass sich innerhalb von Sekunden große Bereiche entzwillen. Durch die abdeckende Quarzglasplatte kann mit einem Mikroskop der Entzwillungsvorgang beobachtet

³IITP, Forschungszentrum Karlsruhe

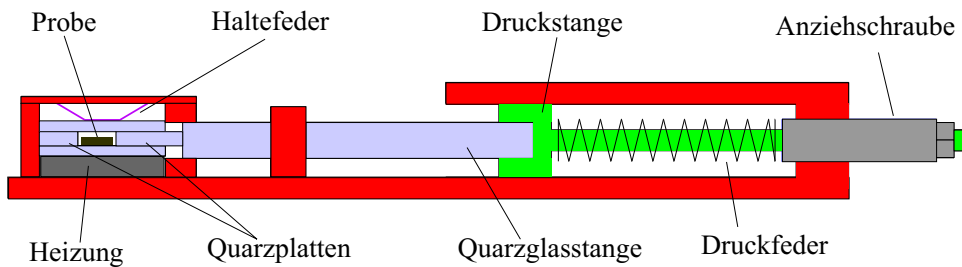


Abbildung 5.5: Entzwilligungsanlage zur Entzwilligung von Einkristallen bei Temperaturen bis zu 400°C .

tet werden. Die Orientierung der Sauerstoffketten wird dabei durch den uniaxialen Druck vorgegeben. In der orthorhombischen Phase ist der b-Achsenparameter⁴ etwas größer als der a-Achsenparameter. Es ist daher für den Kristall energetisch günstig, die Sauerstoffketten senkrecht zum angelegten Druck auszurichten (Abbildung 5.6). Am Ende einer erfolgreichen Entzwilligung entspricht die Druckrichtung der a-Achsenrichtung.

Für die Entzwilligung kamen aufgrund ihrer Größe und ihres Reinheitsgrades Kristalle aus zwei von Th. Wolf⁵ gezüchteten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristallchargen in Frage:

Die W133-Charge stammt aus einem Yttrium-stabilisierten ZrO_2 -Tiegel. EDX-Messungen von B. Obst [Obs99] ergaben eine Y/Nd Fehlbesetzung von 7% aber ansonsten eine stöchiometrische Zusammensetzung von $\text{Nd}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Die Verunreinigung mit Yttrium stammt aus dem Tiegel. Eine Strukturanalyse von P. Schweiss mit Einkristall-Neutronendiffraktion am Vierkreisdiffraktometer 5C_2 am Reaktor Orpheé, CEA-Saclay, ergab bei einer Sauerstoffbeladung von $x = 6.99$ ein Neodym/Yttrium zu Barium Verhältnis von 1:2 und, wie erwartet, keine Sauerstoffionen auf den O(5)-Plätzen. Es wurde keine Verzwilligung der c-Achse mit der a- bzw b-Achse festgestellt und auch keine Fehlplatzbelegung von Neodymatomen auf Bariumplätzen oder umgekehrt [Sch99]. Eine solche Fehlplatzbelegung wird in der Literatur als spinodale Entmischung beschrieben. Die zweite Charge, W191, entstammt aus einem SnO_2 -Tiegel. Nach EDX-Messungen [Obs99] ist die Charge perfekt stöchiometrisch (Nd:Ba:Cu im Verhältnis 1:2:3). Zur Unterscheidung sind die einzelnen Kristalle durch einen zusätzlich an den Chargennamen angehängten Buchstaben gekennzeichnet.

Mit der oben beschriebenen Entzwilligungsanlage wurden jeweils mit einem Kristall aus der W133- und der W191-Charge Entzwilligungsversuche gemacht und der Entzwilligungsgrad unter einem Mikroskop mit Polarisationsfilter untersucht. Der W191-Kristall zeigte einen großen Bereich mit einer Vorzugsrichtung der Sauerstoff-

⁴zur Erinnerung: die Sauerstoffkettenorientierung ist nach Definition in b-Achsenrichtung

⁵IFP, Forschungszentrum Karlsruhe

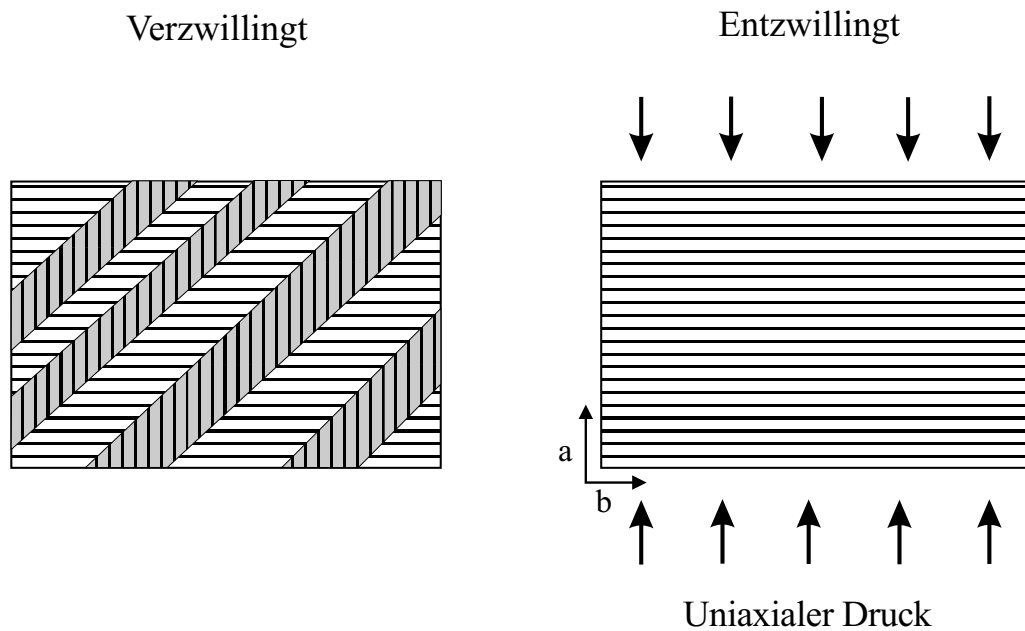


Abbildung 5.6: Prinzip der Entzwilligung von $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen. Links sind im Kristall viele Domänen mit den zwei möglichen Ausrichtungen der Sauerstoffketten. Wird bei genügend großer Temperatur uniaxialer Druck angelegt, legen sich alle Sauerstoffketten senkrecht zur Druckrichtung (rechts). Der Kristall ist entzwilligt.

ketten, hatte aber immer noch viele Bereiche, in denen die Sauerstoffkettenrichtung nicht der der großen Domäne entsprach. Auf der Oberfläche des W133-Kristalls war nach dem Entzwilligungsversuch ein ähnlich fein strukturiertes Verzwilligungsmuster zu erkennen wie vor dem Entzwilligungsversuch. Nach den eher unbefriedigenden Resultaten mit der einfachen Entzwilligungsanlage wurde eine zweite Entzwilligungsanlage aufgebaut.

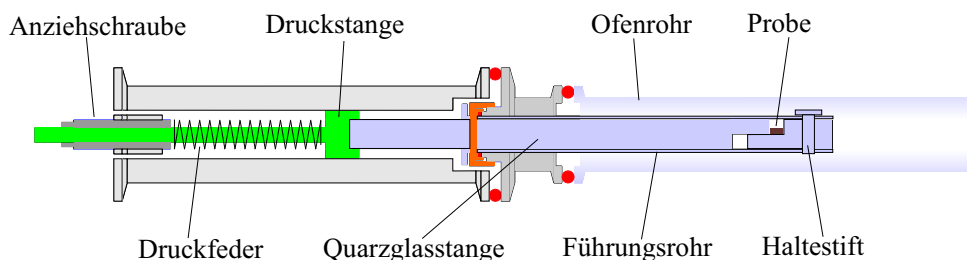


Abbildung 5.7: Anlage zur Entzwilligung und gleichzeitigen Sauerstoffbeladung von Einkristallen bei Temperaturen bis zu 600°C .

Um bei noch höheren Temperaturen entzwilligen zu können wurde bei der zwei-

ten Anlage ein anderes Konzept gewählt (Abbildung 5.7). Im Gegensatz zur ersten Entzwilligungsanlage besitzt die zweite Anlage keine eigene Heizung. In der Umgebung des zu entzwilligenden Kristalls bestehen alle Teile aus Quarzglas. Dieser Teil der Anlage wird beim Entzwilligen in einen Ofen geschoben, in dem auch die Sauerstoffdotierung der Kristalle stattfindet. Das Prinzip der uniaxialen Druckerzeugung hat sich gegenüber der einfachen Entzwilligungsanlage nicht verändert. Auch hier wird mit einer Schraube ein Feder gespannt. Die mechanische Spannung wird über eine Druckstange und eine Quarzglasstange auf den Kristall übertragen. Die Quarzglasstange und das dazugehörige Führungsrohr sind so lang, dass die Druckerzeugung ca. 50 cm außerhalb des Ofens bei Zimmertemperatur liegt. Das Beladungsgas fließt zwischen Quarzglasstange und Führungsrohr, dann seitlich neben der Druckstange durch zwei kleine neben der Schraube gebohrte Löcher in Richtung der Gaswaschflaschen. Der uniaxiale Druck auf den Kristall wurde auf 20 MPa eingestellt. Nach mehreren Versuchen stellte sich folgende Prozedur als erfolgreich heraus: Zunächst wurde der Beladungssofen auf 600°C eingestellt und mit reinem Argon betrieben. Der Sauerstoffgehalt wird auf etwa $x \approx 6.0$ eingestellt. Die $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristalle sind unter solchen Bedingungen in der tetragonalen Phase. Nach einem Tag wurde von Argon auf das Beladungsgas gewechselt, die Temperatur aber weiterhin auf 600°C gehalten. Erst nach einem weiteren Tag wurde der Ofen auf eine kleinere Temperatur

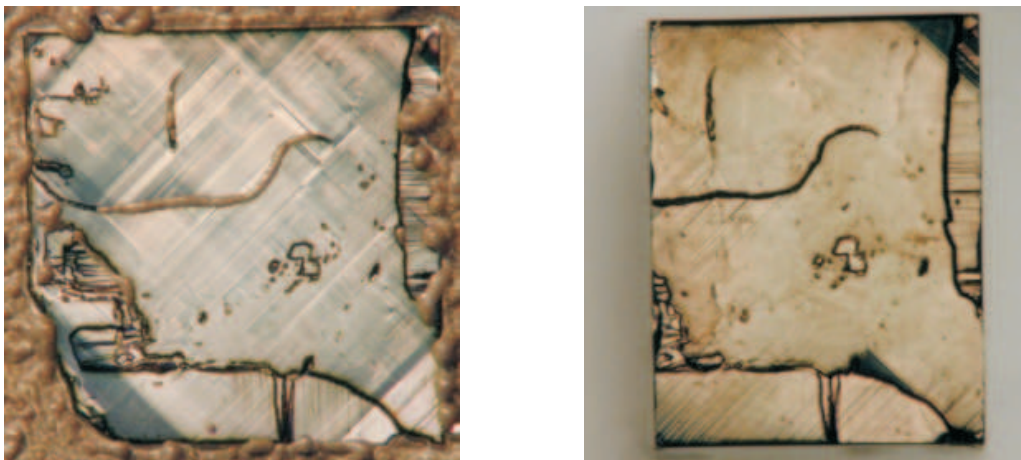


Abbildung 5.8: $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristall vor und nach der Entzwilligung. Links ist der Kristall vor der Entzwilligung abgebildet. Die hellen und dunklen Bereiche sind Domänen verschiedener Sauerstoffkettenorientierungen. Rechts ist derselbe Kristall nach der Entzwilligung zu sehen.

geregelt. Mit dem Beladungsgas konnte der Kristall nun wie bei einer gewöhnlichen Sauerstoffbeladung auf eine beliebige Sauerstoffdotierung x eingestellt werden. Offensichtlich ordnen sich hierbei die aufgenommenen Sauerstoffatome aufgrund des uniaxialen Druckes nahezu komplett in der gewünschten Richtung an. In Abbildung 5.8 ist ein $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristall vor und nach der Entzwilligung zu sehen. In der

linken Bildhälfte sieht man deutlich die vielen kleinen Domänen verschiedener Sauerstoffkettenorientierungen, die während des Kristallwachstums entstehen. Am Rand des Kristalls ist noch Wachs, mit dem der Kristall auf den Accustop geklebt wurde, zu erkennen. Der letzte Poliergang mit Diamantspray ließ das Wachs aufgrund des darin enthaltenen Alkohols etwas aufquellen. Rechts ist der Kristall nach der Entzwilligung abgebildet. Eine große Domäne einer Sauerstoffkettenrichtung ist als heller Bereich fast über die ganze Kristalloberfläche zu erkennen. Innerhalb der großen Domäne sind noch einige sehr schmale dunkle Streifen, die auf eine nicht vollständige Entzwilligung hindeuten. Nur oben rechts und im geringen Maß auch unten rechts befinden sich größere Bereiche mit falsch orientierten Domänen. Insgesamt wurden zwei W191- und ein W133-Kristall entzwilligt. Der Entzwilligungsgrad wurde von P. Schweiss durch Strukturuntersuchungen mit thermischen Neutronen festgestellt [Sch00]. Der Grad der Entzwilligung EZG ist definiert als:

$$EZG = \frac{|(\text{Volumen}_A) - (\text{Volumen}_B)|}{\text{Gesamtvolumen}}$$

Volumen_A und Volumen_B entsprechen jeweils der Summe aller Bereiche der zwei möglichen Sauerstoffkettenrichtungen. Die einzelnen Kristalle mit der Sauerstoffdotierung und dem Grad der Entzwilligung werden in der kleinen Tabelle 5.2 aufgelistet. Der W191j-Kristall schien optisch sehr gut entzwilligt, war aber mit hoher

Tabelle 5.2: Entzwilligte $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristalle

Bezeichnung	Dotierung x	Entzwilligungsgrad
W133a	6.85	50 %
W191a	6.94	90 %
W191j	6.75	nicht feststellbar

Wahrscheinlichkeit kein reiner Einkristall. Mit Neutronenbeugung konnte bei diesem Kristall kein seriöser Entzwilligungsgrad angegeben werden. Der W191a-Kristall wurde später auf eine Sauerstoffdotierung von $x = 7.00$ umbeladen und behielt dabei seinen guten Entzwilligungsgrad.

Durch die Entzwilligung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen war es nun möglich, systematisch und mit hoher Auflösung den Einfluss der Sauerstoffordnung auf die linearen Kompressibilitäten und die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu untersuchen.

6 Messergebnisse

6.1 Thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ unter Druck

Unterschiede in der Sauerstoffordnung zwischen den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ - und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Systemen werden vor allem aufgrund der verschiedenen Gitterparameter erwartet. Die Substitution eines Y-Ions mit einem größeren Nd-Ion vergrößert die Einheitszelle. Druck verkleinert hingegen das Zellvolumen. Ändern sich die Eigenschaften des Sauerstoffuntersystems in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ unter Druck, so müssten sich die Eigenschaften auch beim Wechsel vom $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ - zum $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System ändern, allerdings mit entgegengesetztem Vorzeichen.

Um diese Überlegung zu bestätigen, wurde die thermische Ausdehnung von optimal dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,94}$ unter hydrostatischem Druck untersucht. Verwendet

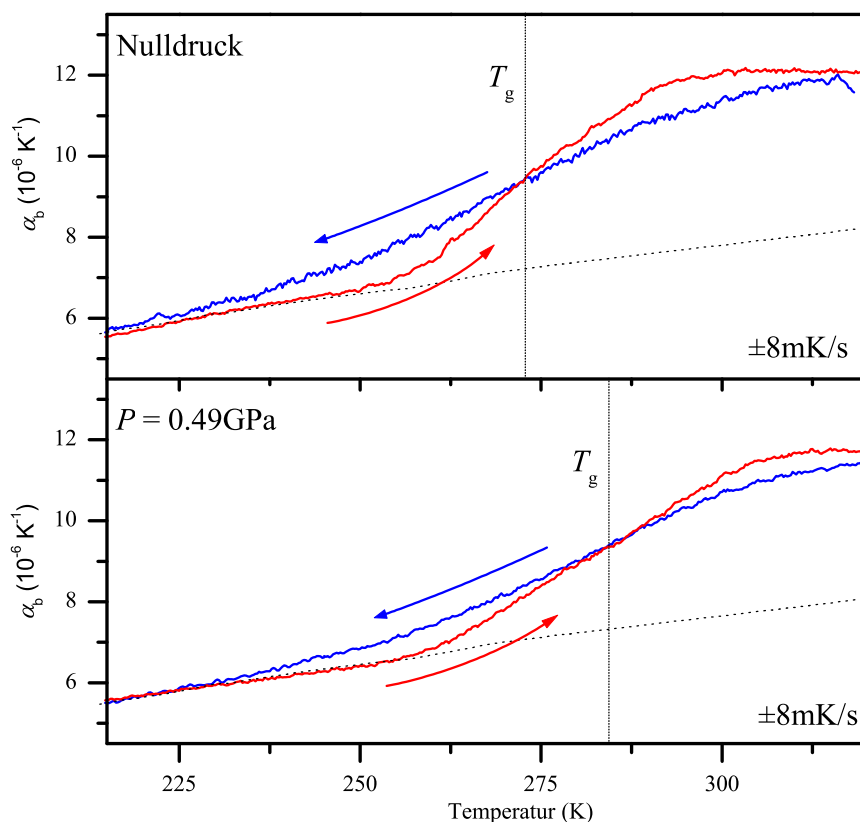


Abbildung 6.1: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α_b von optimal beladenen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,94}$ unter 500 MPa und Nulldruck. Unter Druck verschiebt sich der glasartige Übergang zu höheren Temperaturen. Die Messungen fanden im *HP*-Dilatometer statt.

wurde dabei wieder der ISTEK-Kristall, bei welchem schon die linearen Kompressibilitäten gemessen wurden. Leider ist das *HP*-Dilatometer störanfälliger und schlechter auflösend als das Dilatometer der Meingast-Gruppe. Da in b-Achsenrichtung der größte zusätzliche Effekt in der thermischen Ausdehnung auftritt, ist eine aussagekräftige Untersuchung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in b-Achsenrichtung auch mit dem *HP*-Dilatometer möglich.

In Bild 6.1 ist der thermische Ausdehnungskoeffizient α_b für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ aufgetragen. Unter Druck bleibt die Größe des zusätzlichen Effektes gleich, der glasartige Übergang verschiebt sich jedoch zu höheren Temperaturen. Wenn der Übergang aufgrund der unter Druck kleineren Gitterparameter verschoben wäre, würde man erwarten, dass im $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System der glasartige Übergang, falls er vorhanden ist, bei niedrigeren Temperaturen stattfindet.

6.2 Veröffentlichungen zur Sauerstoffordnung in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Bisher gibt es nur wenige Veröffentlichungen über die Sauerstoffordnung in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und ihren Einfluss auf physikalische Eigenschaften. Die meisten davon stammen von der Gruppe von I.M. Fita [Dya96, Dya97, Fit99, Fit00, Puz00]. Die Sauerstoffdotierung der untersuchten Kristalle lag meist bei $x = 6.67^1$. Die Autoren erhofften sich bei dieser Dotierung, die sehr nah am tetragonal-orthorhombischen Übergang liegt, die größten durch Sauerstoffordnung hervorgerufenen Effekte. Der Kristall ist bei dieser Beladung unter Normaldruck nicht supraleitend, was im Widerspruch zu anderen Veröffentlichungen steht. Gründe hierfür könnten Verunreinigungen im Kristall sein oder in der Bestimmung der Sauerstoffkonzentration liegen. Im Bild 6.2 ist die zeitliche Entwicklung von T_c dargestellt. Nach etwa 4 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur nach Anlegen von 1 GPa hydrostatischen Druck wird die Probe unter 10 Kelvin supraleitend. Mit längerer Lagerung bei 300 K steigt die Übergangstemperatur bis auf etwa 30 K. Nach Ablassen des Druckes und Relaxation bei Raumtemperatur sinkt T_c schnell wieder und die Probe ist nach 1.3 Stunden nicht mehr supraleitend. Den Verlauf von T_c unter Druck wurde mit einer gestreckten Exponentialfunktion²

$$T_c(t) = T_c(t = \infty) \cdot (1 - \exp(-(\frac{t - t_0}{\tau})^\alpha))$$

¹In [Fit00] wird auch die Relaxation der Gitterparameter bei einem weit unterdotierten und tetragonalen Kristall diskutiert ($x = 6.64$). Es ergaben sich dabei keine signifikanten neuen Aspekte.

²Eine gestreckte Exponentialfunktion ($\alpha < 1$) wird auch Kohlrausch-Williams-Watts-Funktion (KWW-Funktion) genannt, die bei Relaxationen in Glasübergängen sehr oft beobachtet wird. Das KWW-Verhalten ($\alpha < 1$) spricht dafür, dass das Sauerstoffuntersystem keineswegs als einfaches Zweizustands-System betrachten darf. In einem Zweizustands-System könnte die Umverteilung der Zustände mit einer einfachen Exponentialfunktion ($\alpha = 1$) beschrieben werden.

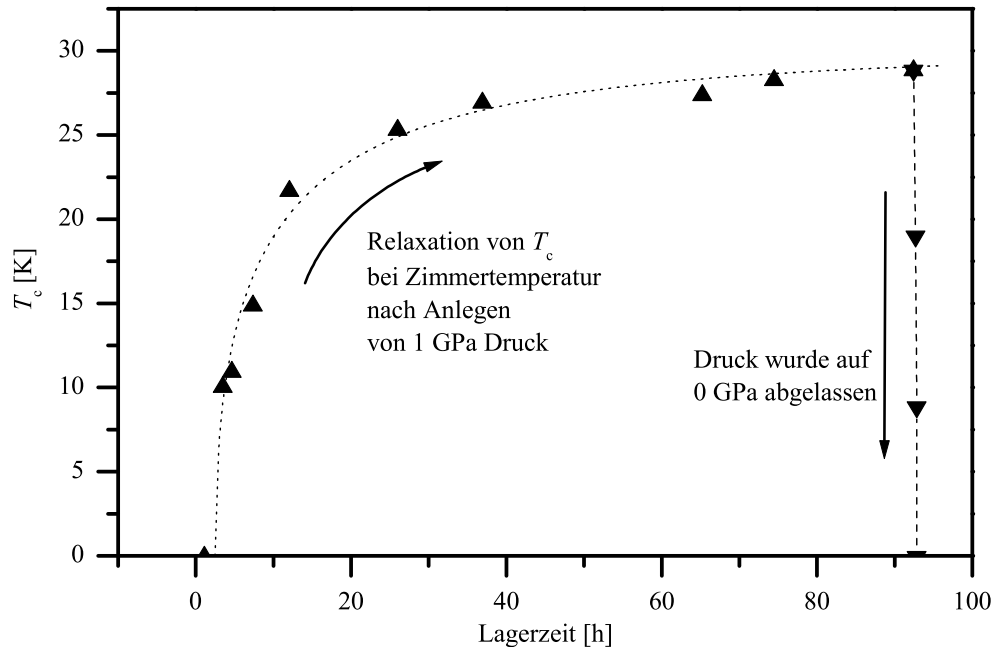


Abbildung 6.2: Eine ursprünglich nicht supraleitende $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ -Probe wird bedingt durch Sauerstoffordnungsprozesse bei 1 GPa supraleitend. T_c relaxiert auf fast 30 K (Daten aus [Dya96]).

mit den Parametern $t_0 = 2.5$ Stunden, $\tau = 7.5$ Stunden, $T_c(t = \infty) = 30$ K und $\alpha = 0.5$ angepasst. In späteren Arbeiten [Puz00, Fit00] wird die zeitliche Entwicklung der Gitterparameter von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ nach Ablassen von 1.3 GPa hydrostatischem Druck beschrieben. Die Gitterparameter wurden röntgenographisch untersucht, nachdem die Probe bei Raumtemperatur sechs Tage 1.3 GPa hydrostatischem Druck ausgesetzt war. Auch hier fand die anschließende Relaxation bei Raumtemperatur statt. Im Gegensatz zu der Entwicklung der Gitterparameter von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ (Bild 4.7) scheint sich in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ der b-Achsenparameter weniger als der a-Achsenparameter zu ändern (Bild 6.3). Die Ursache für das unerwartete Verhalten ist unklar. Möglicherweise beeinflusst der in unmittelbarer Nähe liegende tetragonal-orthorhombische Phasenübergang die Relaxation der Gitterparameter. Es könnte sich aber auch um ein universelles Verhalten des $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Systems handeln.

Nicht unerwähnt bleiben sollte auch eine Veröffentlichung von S. Bahrs et al. über photoinduzierte Sauerstoffordnung in $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Systemen, einschließlich $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [Bah02]. Die Sauerstoffdotierung betrug in allen Fällen ca. $x = 6.7$ und ist damit vergleichbar mit der Dotierung, die in der Fita-Gruppe verwendet wurde. Untersucht wurden dabei die zu den Kettenenden gehörenden Moden des Raman-Spektrums. In allen Systemen wurden bleichende Moden während der

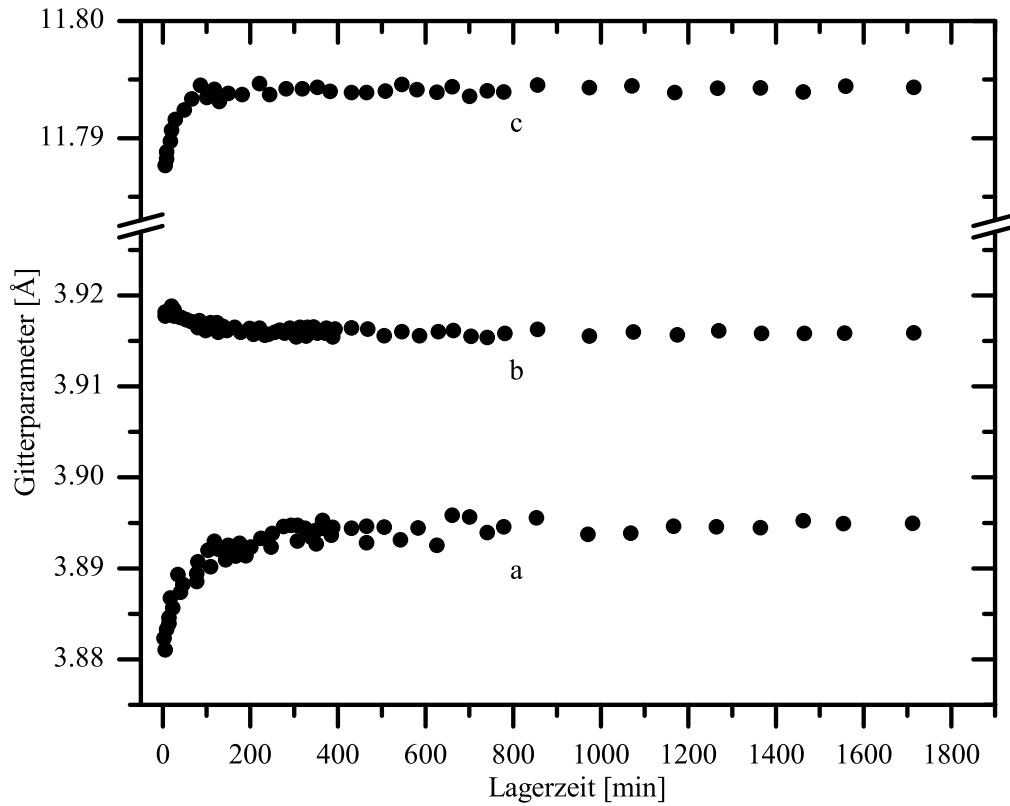


Abbildung 6.3: Entwicklung der Gitterparameter von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ nachdem 1.3 GPa hydrostatischer Druck abgelassen wurde [Fit00].

Raman-Spektroskopie gesehen, was auf eine Reduzierung der Kettenenden durch photoinduzierte Sauerstoffordnung schließen lässt.

6.3 Kompressibilität von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$

Für die Messung der Kompressibilität eines $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristalls verwendete ich das *HP*-Dilatometer. Wegen der vergleichsweise geringen Auflösung dieser Apparatur musste der zu untersuchende Kristall möglichst groß sein. Der einzige von den entzwilligten Kristallen auf den diese Voraussetzung zutrifft, ist der W133a-Kristall mit den Abmessungen $1.8 \times 1.8 \times 0.7 \text{ mm}^3$. Die geringe Abmessung von 0.7 mm in c-Achsenrichtung macht Deutungen der Ergebnisse bezüglich dieser Achse schwierig. Ein weiteres Problem ist die unvollständige Entzwilligung der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristalle. Um dennoch Aussagen über die linearen Eigenschaften der einzelnen Kristallachsen treffen zu können, machen wir folgende Annahme:

Es seien a_{mess} und b_{mess} die gemittelten Gitterparameter des leicht verzwilligten

Kristalls in a-Achsenrichtung respektive b-Achsenrichtung, a und b die Gitterparameter eines zwillingsfreien Kristalls und EZG der Grad der Entzwilligung. Es gilt:

$$a_{mess} = \frac{1 + EZG}{2} \cdot a + \frac{1 - EZG}{2} \cdot b, \quad b_{mess} = \frac{1 - EZG}{2} \cdot a + \frac{1 + EZG}{2} \cdot b$$

eine kleine Umrechnung ergibt:

$$a = \frac{a_{mess} + b_{mess}}{2} + \frac{a_{mess} - b_{mess}}{2 \cdot EZG}, \quad b = \frac{a_{mess} + b_{mess}}{2} - \frac{a_{mess} - b_{mess}}{2 \cdot EZG}$$

Ableitungen sind lineare Operatoren. Dem entsprechend gilt für die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten:

$$\alpha_a = \frac{\alpha_{a,mess} + \alpha_{b,mess}}{2} + \frac{\alpha_{a,mess} - \alpha_{b,mess}}{2 \cdot EZG}, \quad \alpha_b = \frac{\alpha_{a,mess} + \alpha_{b,mess}}{2} - \frac{\alpha_{a,mess} - \alpha_{b,mess}}{2 \cdot EZG}$$

und für die linearen Kompressibilitäten:

$$\kappa_a = \frac{\kappa_{a,mess} + \kappa_{b,mess}}{2} + \frac{\kappa_{a,mess} - \kappa_{b,mess}}{2 \cdot EZG}, \quad \kappa_b = \frac{\kappa_{a,mess} + \kappa_{b,mess}}{2} - \frac{\kappa_{a,mess} - \kappa_{b,mess}}{2 \cdot EZG}$$

wobei innere Verspannungen nicht berücksichtigt werden. Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und linearen Kompressibilitäten werden mit den obigen Formeln aus den Messergebnissen berechnet.

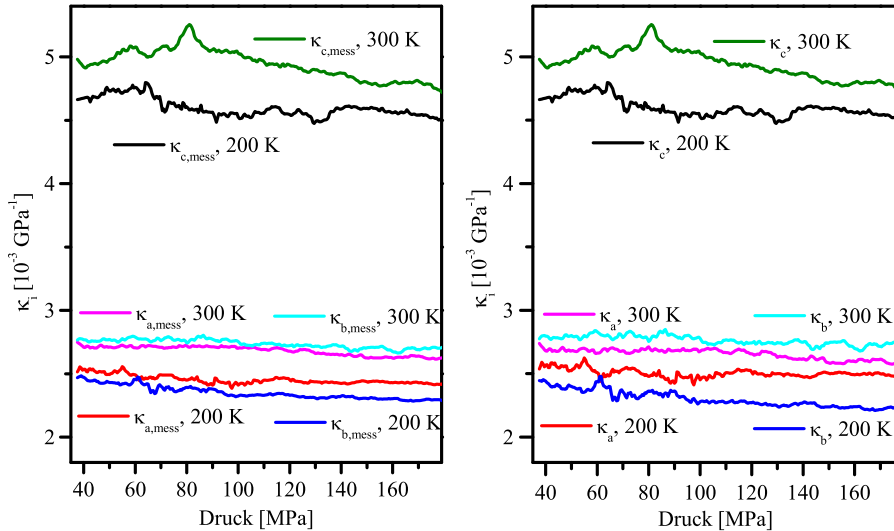


Abbildung 6.4: Im linken Diagramm sind die mit dem *HP*-Dilatometer gemessenen lineare Kompressibilitäten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ bei 200 K und 300 K dargestellt. Rechts sind die korrigierten Kompressibilitäten eingezeichnet.

In Bild 6.4 sind die linearen Kompressibilitäten des $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ -Kristalls dargestellt. Der Entzwillungsgrad $EZG = 50\%$ ist bei den Kompressibilitäten längs der a- und b-Achse, (κ_a, κ_b) herausgerechnet. Die großen Schwankungen der c-Achsenkompressibilität beruhen auf der kleinen Abmessung in c-Richtung. Die Kompressibilitäten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ bei 200 K unterscheiden sich stark von den Kompressibilitäten bei Zimmertemperatur. Wie schon bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$, ist der Kristall bei 200 K in a-Achsenrichtung kompressibler als in b-Achsenrichtung (die gefitteten Werte stehen in der Tabelle 6.1). Bei 300 K tauschen die beiden Linearen Kompress-

Tabelle 6.1: Lineare Kompressibilitäten und Bulkmodul von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$

	$T = 200^\circ\text{C}$	$T = 300^\circ\text{C}$
κ_a [10^{-3} GPa $^{-1}$]	2.55	2.75
κ_b [10^{-3} GPa $^{-1}$]	2.45	2.83
κ_c [10^{-3} GPa $^{-1}$]	4.72	5.17
κ_V [10^{-3} GPa $^{-1}$]	9.72	10.75
B [GPa]	102.8	92.5

sibilitäten ihre Reihenfolge. Jetzt ist der Kristall in a-Achsenrichtung am steifsten und in b-Achsenrichtung nachgiebiger. Die große Differenz zwischen den Kompressibilitäten bei 200 K und 300 K kann in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ebenfalls auf Sauerstoffumordnungsprozesse zurückgeführt werden, die bei 200 K eingefroren sind, aber bei Zimmertemperatur die Gitterparameter stark beeinflussen. Bei welcher Temperatur die Sauerstoffumordnungsprozesse tatsächlich auftauen, zeigen im Folgenden Messungen der thermischen Ausdehnung.

6.4 Thermische Ausdehnung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Die hier vorgestellten thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurden (falls nicht anders angegeben) von R. Lortz³ mit dem hochauflösenden Dilatometer der Gruppe von C. Meingast gemessen. Mit diesem Dilatometer können auch noch bei kleinen Kristallen Aussagen über die thermische Ausdehnung getroffen werden. Konstruktionsbedingt kann mit dem Dilatometer oberhalb von 270 K nur kontrolliert aufgewärmt, aber nicht abgekühlt werden. Dementsprechend fehlen in diesem Fall leider die für glasartige Übergänge interessanten Abkühlkurven. Ebenso bedauerlich ist, dass die Abmessung in c-Achsenrichtung bei allen entzwilligten Kristallen zu klein war, um die thermische Ausdehnung daran vernünftig messen zu können. In Bild 6.5 sind die

³Rolf Lortz, Institut für Festkörperphysik, Forschungszentrum Karlsruhe

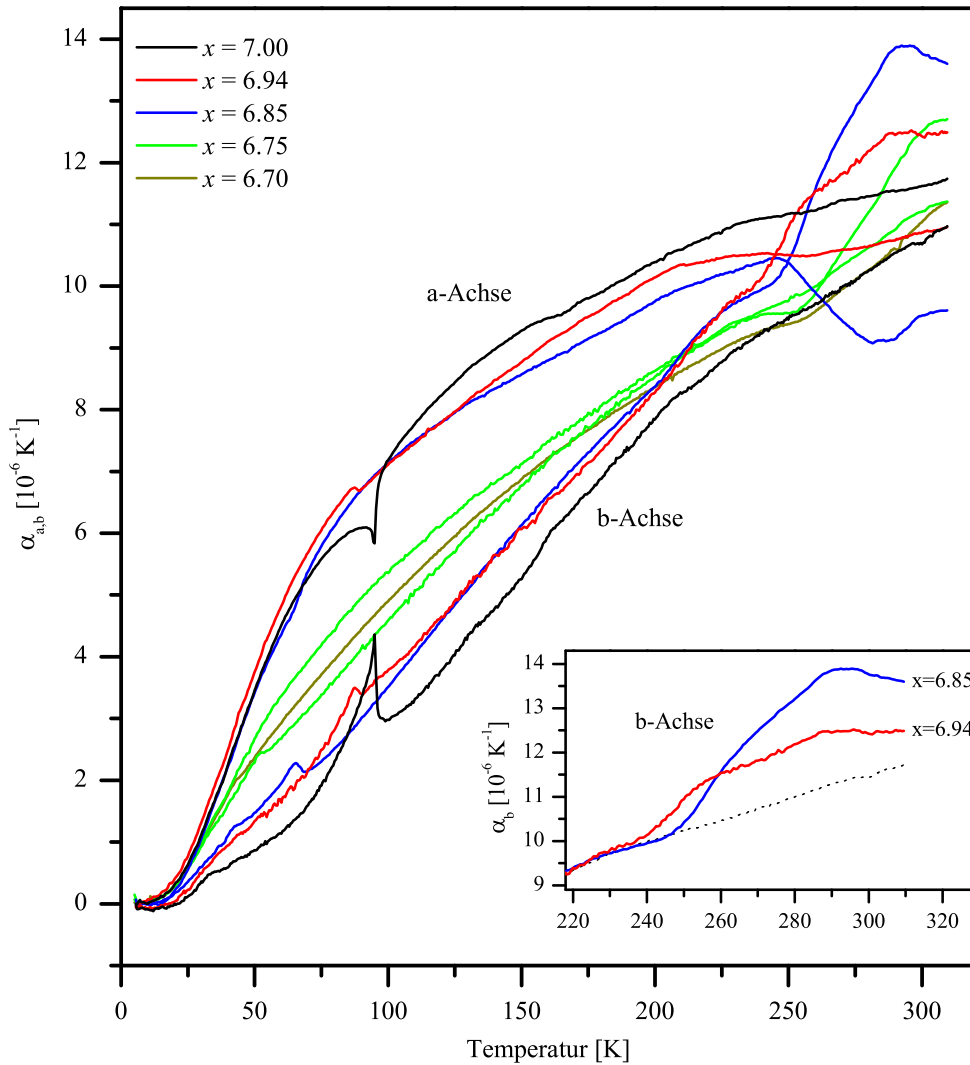


Abbildung 6.5: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten in a- und b-Achsenrichtung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Im eingefügten Bild sind nochmals die glasartigen Übergänge für $x = 6.85$ und $x = 6.94$ anhand des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in b-Achsenrichtung dargestellt. Als Untergrund ist die auf das Niveau der anderen Ausdehnungskoeffizienten angehobene Kurve mit $x = 7.0$ eingezeichnet.

thermischen Ausdehnungskoeffizienten in a- bzw. b-Achsenrichtung, α_a und α_b , einiger $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristalle über die Temperatur dargestellt. Die Ausdehnungskoeffizienten der Kristalle mit den Sauerstoffdotierungen $x = 6.85$, $x = 6.94$ und $x = 7.00$ wurden mit dem Entzwillungsgrad korrigiert. Die Werte des $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.75}$ -Kristalls weisen auf eine teilweise Entzwillung hin. Der Grad der Entzwillung konnte leider, wie schon erwähnt, von P. Schweiss durch Neutronenstreuung nicht be-

stimmt werden. Der thermischen Ausdehnungskoeffizient α_{ab} eines nicht entzwilligten Kristalls mit der Sauerstoffdotierung $x = 6.70$ ist ergänzend eingezeichnet. Bei dem entzwilligten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.00}$ -Kristall ist sehr deutlich der Übergang zur Supraleitung zu erkennen. Der große Sprung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in a-Achsenrichtung, $\Delta\alpha_a$, ist negativ und in b-Achsenrichtung, $\Delta\alpha_b$, positiv, was nach der Ehrenfest-Relation [Ehr33] einem negativen uniaxialem Druckeffekt $dT_c/dp_a < 0$ in a-Achsenrichtung und einem positiven Druckeffekt dT_c/dp_b in b-Achsenrichtung entspricht. Oberhalb von 200 K wird in den Kurven kein ungewöhnliches Verhalten beobachtet. Anders verhält es sich bei sauerstoffdefizitären Proben. Bei der Probe mit der Beladung $x = 6.94$ ist schon eine leichte Anomalie ab 240 K zu erkennen. Sind mehr Sauerstoffeinstellen in den Ketten vorhanden ($x = 6.85$), wird auch die Anomalie, welche die Merkmale eines Glasübergangs besitzt, größer. Offenbar steht der glasartige Übergang mit auftauenden Sauerstoffumordnungsprozessen in Relation. Damit konnten zum ersten Mal am $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System auch bei hohen Sauerstoffkonzentrationen, weit entfernt vom tetragonal-orthorhombischen Phasenübergang, glasartige Übergänge festgestellt werden.

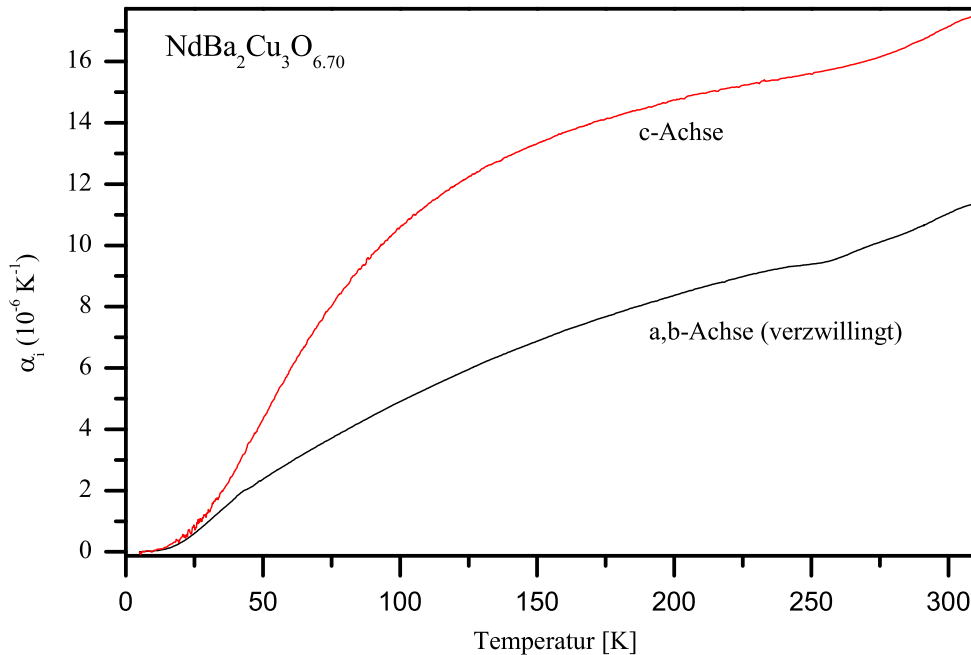


Abbildung 6.6: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.70}$.

Da die meisten Proben in c-Achsenrichtung klein waren, konnte nur beim verzwillingten W133I-Kristalls ($x = 6.70$) der lineare Ausdehnungskoeffizient α_c erfolgreich gemessen werden. Der Kristall hat in c-Achsenrichtung eine Länge von 2.8 mm. Zum

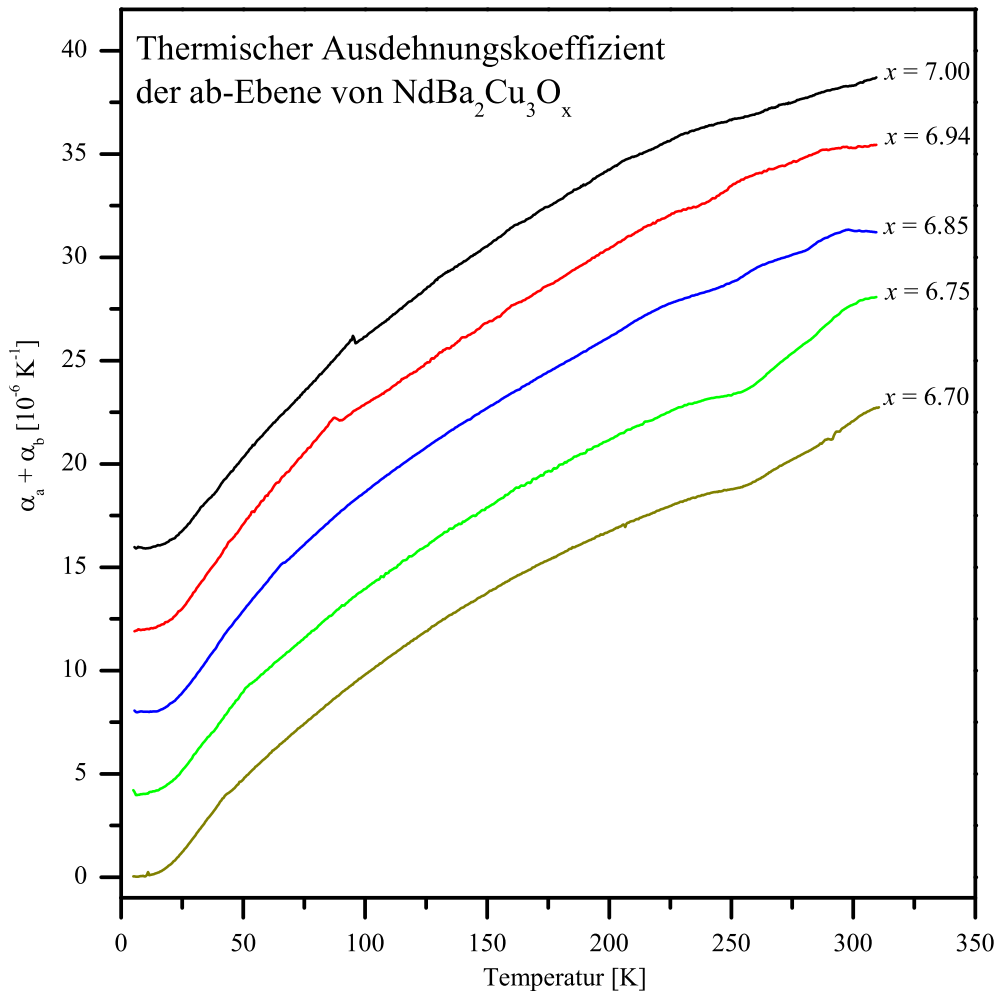


Abbildung 6.7: Thermische Ausdehnungskoeffizienten in der ab-Ebene von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Um die Übersicht zu verbessern, ist zwischen den einzelnen Kurven der Wert $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ hinzuaddiert.

Vergleich ist nochmals der Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{a,b}$ des selben Kristalls eingezeichnet. An beiden Kurven sind anhand des glasartigen Übergangs die auftauender Sauerstoffordnungsprozesse zu erkennen.

Wie lässt sich nun erklären, dass in den Arbeiten von P. Nagel [Nag01] und V. Pasler [Pas00] keine glasartigen Übergänge in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bei hohen Dotierungen gesehen wurden? Pasler und Nagel standen nur verzwillingte $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristalle zur Verfügung. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die sie in ab-Richtung erhielten, entsprechen in etwa dem Durchschnitt von α_a und α_b ($\alpha_a + \alpha_b/2$). In Abbildung 6.7 sind die für diese Arbeit gemessenen Ausdehnungskoeffizienten der ab-Ebene $\alpha_{ab} = \alpha_a + \alpha_b$ aufgezeichnet. Bei den beiden kleinsten Sauerstoffdotierungen ist noch

deutlich der glasartige Übergang zu erkennen. Bei $x = 6.85$ ist der Übergang in der Größenordnung apparativer Schwankungen und fast nicht mehr zu sehen. Bei $x = 6.94$ scheint der Übergang gänzlich verschwunden zu sein. Um auch bei hohen Sauerstoffdotierungen glasartige Übergänge untersuchen zu können, sind selbst für hochauflösende Dilatometer gut entzwilligte Kristalle nötig.

Es bleiben noch die Ergebnisse der Fita-Gruppe aus Kapitel 6.2 zu erklären. Wie bereits erwähnt, fanden die Messungen der Fita-Gruppe am tetragonal-orthorhombischen Phasenübergang statt. Wechselt der Kristall von der tetragonalen in die orthorhombische Phase, so werden der a- und c-Achsenparameter kleiner und der b-Achsenparameter größer. In der orthorhombischen Phase führt druckinduzierte Sauerstoffumordnung zu kleineren b- und c-Achsenparameter, was aus den Messungen der linearen Kompressibilitäten an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ ersichtlich ist. Der a-Achsenparameter bleibt hier nahezu gleich. Bei den Relaxationsversuchen der Fita-Gruppe werden vergleichsweise große Drücke von 1.3 GPa angelegt, so dass sowohl die Umordnungsprozesse des tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs als auch die Sauerstoffumordnung in der orthorhombischen Phase eine Rolle spielen und sich ihre Effekte addieren. In der Summe könnte der b-Achsenparameter fast unverändert bleiben, während sich der a-Achsenparameter stark verändert.

Eingangs haben wir vermutet, dass die Sauerstoffumordnung hauptsächlich von den Gitterparametern abhängt. Am einfachsten lässt sich das nachprüfen, indem während der Messung der thermischen Ausdehnung zusätzlich Druck auf den Kristall ausgeübt wird. Für die Messung der thermischen Ausdehnung unter hydrostatischen Druck konnte nur das *HP*-Dilatometer verwendet werden. In der Abbildung 6.5 ist zu sehen, dass, wie in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ der durch Sauerstoffumordnung herbeigeführte, zusätzliche Anteil in der thermischen Ausdehnung in b-Achsenrichtung größer ist als in a-Achsenrichtung. Wegen der hohen Störanfälligkeit und der schlechten Auflösung des *HP*-Dilatometers wurden die Messungen auf die b-Achse beschränkt. Der hydrostatische Druck des Heliumgases variiert mit der Temperatur in der Druckzelle. Um einen systematischen Fehler zu vermeiden, wurde mit Hilfe der gemessenen linearen Kompressibilität in b-Achsenrichtung der thermische Ausdehnungskoeffizient korrigiert und im Bild 6.8 dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient unter Druck kleiner ist als bei Nulldruck. Oberhalb des glasartigen Überganges ist α_b in beiden Fällen innerhalb des Fehlers gleich groß. Der durch Sauerstoffumordnung erzeugte, zusätzliche Anteil zur thermischen Ausdehnung ist unter Druck damit sehr viel größer als bei Nulldruck. Wie auch im $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System verschiebt hydrostatischer Druck den glasartigen Übergang in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu höheren Temperaturen. Eine einfache lineare Anpassung durch die T_g -Werte aus der Tabelle 6.2 ergibt eine Druckabhängigkeit von $dT_g/dp = 15.8 \text{ K/GPa}$, was auf eine Vergrößerung der Aktivierungsenergie des Sauerstoffumordnungsprozesses unter Druck hindeutet. Die Vergrößerung der Aktivierungsenergie unter Druck lässt

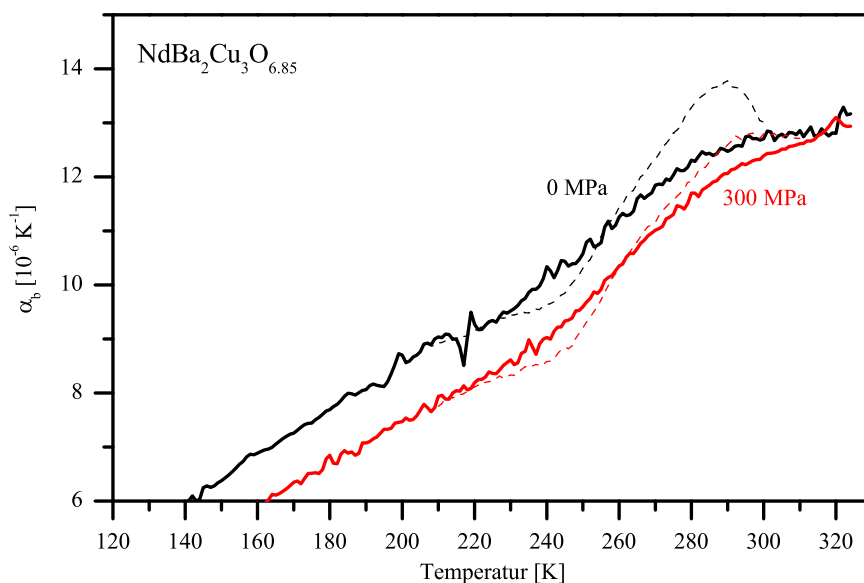


Abbildung 6.8: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten in b-Achsenrichtung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ bei Nulldruck und 300 MPa. Die beim Herunterkühlen gemessenen Koeffizienten sind dick, die beim Heizen gemessenen dünn gestrichelt eingezeichnet.

Tabelle 6.2: Charakteristische Übergangstemperatur T_g des glasartigen Übergangs bei verschiedenen hydrostatischen Drücken. T_g ist hier über den Schnittpunkt der Aufwärm- und Kühlkurve definiert.

Druck bei T_g	0 MPa	94 MPa	287 MPa
T_g	256.6 K	259.2 K	261.3 K

sich mit einem 'hard-sphere' Modell erklären [Sad00]. In dem Modell werden die Sauerstoffionen als harte Kugeln angesehen, die während der Relaxation von einem O(1)-Platz auf einen freien benachbarten O(1)-Platz wandern und auf ihrem Pfad andere Atomrümpfe, die ebenfalls als harte Kugeln angesehen werden, zur Seite schieben müssen. Das Volumen, welches auf der Wanderung eines Sauerstoffions bei Seite geschoben wird, sei das Aktivierungsvolumen ΔV . Ausgehend von dem einfachen Modell muss unter Druck für die Wanderung die zusätzliche Energie $\Delta E_A = \Delta V \cdot p$ aufgewendet werden. Der Aktivierungsenergie entspräche dann: $E_A(p) = E_A(0) + \Delta E_A$. Dadurch kann der glasartige Übergang erst bei höheren Temperaturen erfolgen.

Vergleicht man die thermischen Ausdehnungskoeffizienten in b-Achsenrichtung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ (Bild 6.9), wird erkennbar, dass der durch Sauerstoffordnung erzeugte, zusätzliche Anteil zur thermischen Ausdehnung bei

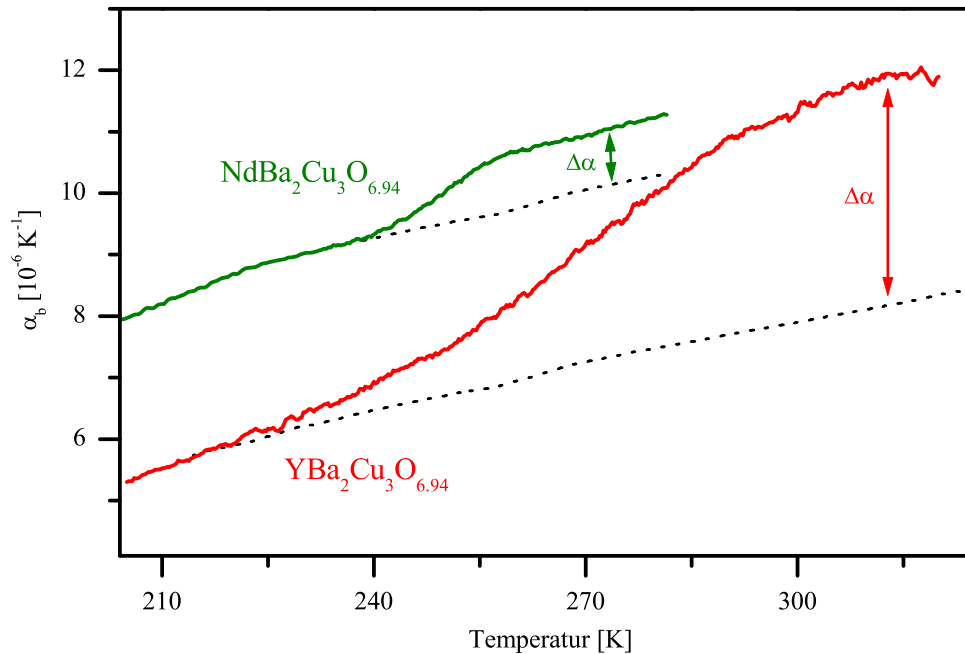


Abbildung 6.9: Thermische Ausdehnungskoeffizienten in b-Achsenrichtung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$.

$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ kleiner ist als bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ und der glasartige Übergang in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ schon bei tieferen Temperaturen vollzogen ist (Bild 6.9). Bei 270 K ist das Sauerstoffuntersystem in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ im Gleichgewicht. Werden bei Zimmertemperatur Relaxationen gemessen, so ist zu erwarten, dass die Relaxationszeiten in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ sehr viel geringer sind als in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$, unter Umständen zu klein, um sie erfassen zu können. Dass der glasartige Übergang von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ bei höheren Temperaturen liegt, kann auch hier am einfachsten mit einer im Vergleich zu $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ größeren Aktivierungsenergie erklärt werden. Die Einheitszelle von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ ist wegen des großen Neodym-Ions größer als die Einheitszelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$. Legt man wieder das 'hard-sphere' Modell zugrunde, so muss im kleineren $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ für eine O(1)-Platz zu O(1)-Platz Wanderung ein größeres Volumen bei Seite geschoben werden. Dies führt zu einer größeren Aktivierungsenergie. Auch sollte die Steigerung der Aktivierungsenergie $\Delta E_A = \Delta V \cdot p$ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ bei gleichem angelegtem Druck größer sein als in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Sauerstoffion die Energiebarriere überwindet ist $\exp(-E_A/(k_B \cdot T))$. Versucht ein Sauerstoffion mit der Frequenz ν_0 die Barriere zu

überwinden so gelingt es ihm mit der Frequenz:

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{k_B \cdot T}}$$

Die Übergangstemperatur des glasartigen Überganges, T_g , ist über den Schnittpunkt der Aufwärm- und Kühlkurve definiert⁴. Die Frequenz ν_0 sei von der Temperatur vernachlässigbar abhängig, dann gilt:

$$\Delta E_A = \frac{E_A}{T_g} \cdot \Delta T_g$$

und daraus folgt sofort:

$$\Delta V = \frac{E_A}{T_g} \cdot \frac{dT_g}{dp}$$

In vielen Quellen (z.B. [Lei00, Nag00, Vea90]) wird die Aktivierungsenergie in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit etwa $E_A \approx 1$ eV angegeben. Aus den Daten von Bild 6.1 ($dT_g/dp = 25$ K/GPa) bekommt man damit für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ eine Zunahme der Aktivierungsenergie unter Druck von $dE_A/dp = 90$ meV/GPa. Umgerechnet ist das Aktivierungsvolumen $\Delta V = 14.4$ Å³. Mit der Annahme, dass ν_0 von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in der gleichen Größenordnung sind⁵ erhält man aus der Verschiebung des Glasüberganges in Bild 6.9 für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ eine Aktivierungsenergie von $E_A = 1$ eV $\cdot 250/273 \approx 0.91$ eV. Aus der Tabelle 6.2 ergibt sich somit für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: $dE_A/dp = 57$ meV/GPa und $\Delta V = 9.1$ Å³. Wie vermutet ist in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ das Aktivierungsvolumen kleiner als in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

⁴Für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ konnte leider keine Kühlkurve gemessen werden. T_g ist in diesem Fall über das Maximum von $d\alpha_b/dT$ definiert

⁵Da Untersuchungen zur Aktivierungsenergie hier stets nahe bei 300 K stattfanden, macht eine Abweichung um den Faktor zwei in der Frequenz ν_0 nur ≈ 0.02 eV bei der Berechnung von E_A aus.

6.5 Übergangstemperatur T_c und Druckeffekt dT_c/dp von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ mit druckinduzierter Sauerstoffordnung

Die Übergangstemperatur zur Supraleitung wurde mit Hilfe der AC-Suszeptibilität detektiert (siehe drittes Kapitel). Das zur Suszeptibilität proportionale Antwortsignal kann, wie jedes periodische Signal, in eine Fouriersumme zerlegt werden:

$$M(t) = \chi_0 H_{DC} + H_{AC} \sum_{n=1}^{\infty} [\chi_n \sin(n\omega t) - \chi_n \cos(n\omega t)]$$

mit

$$\chi'_n = \frac{1}{2\pi H_{AC}} \int_0^{2\pi} M(t) \sin(n\omega t) d(\omega t)$$

$$\chi''_n = \frac{1}{2\pi H_{AC}} \int_0^{2\pi} M(t) \cos(n\omega t) d(\omega t)$$

Dabei ist χ'_n der Real- und χ''_n der Imaginärteil der komplexen AC-Suszeptibilität $\chi_n = \chi'_n - i\chi''_n$. Beim Übergang zur Supraleitung hat der Realteil der ersten Harmonischen (χ'_1) einen je nach Kristallgüte mehr oder weniger scharfen Übergang von 0 nach -1 . Der Imaginärteil der ersten Harmonischen χ''_1 hat hier einen Peak, dessen Höhe ein Maß für die dissipierte Leistung ist. Sofern der Übergang im Realteil scharf war, wurde zur Bestimmung von T_c das 50% Kriterium verwendet. Mit diesem Kriterium entspricht T_c der Temperatur, an welcher der Realteil gerade die Hälfte der Sprunghöhe beträgt. Als Beispiel ist in Bild 6.10 links der supraleitende Übergang des W191a02-Kristalls dargestellt. Obwohl der Kristall einer Entzwilligung unterzogen wurde, ist der Übergang zur Supraleitung sehr scharf. Die Breite des Peaks im Imaginärteil liegt unter 2 K. Weniger homogene Kristalle haben einen wesentlich unschärferen Übergang. Ein extremes Beispiel ist im rechten Teil des Bildes 6.10 dargestellt. Der supraleitende Übergang ist fast 10 K breit. Im Imaginärteil sind zwei große Peaks zu sehen, die darauf hindeuten, dass es im Kristall zwei große Bereiche mit unterschiedlicher Sauerstoffdotierung gibt. Der Bereich mit der größeren Sauerstoffkonzentration wurde wahrscheinlich durch ein verzögertes Abschrecken nach der Beladungsprozedur hervorgerufen. In diesem Fall (der einzige Fall in der gesamten folgenden Analyse) werden zur Auswertung den beiden Maxima der Peaks jeweils ein T_c zugeordnet. Die Bestimmung des zu dem höheren T_c passende Sauerstoffgehalts erfolgte durch die Übergangstemperatur und den Kaltdruckeffekt.

Für Messungen der AC-Suszeptibilität mit verwertbarer Auflösung reichen wesentlich kleinere Kristalle als für die Dilatometrie. Daher konnten auch die kleinen Kristalle aus der W155-Charge verwendet werden, die in ihrem Reinheitsgrad den

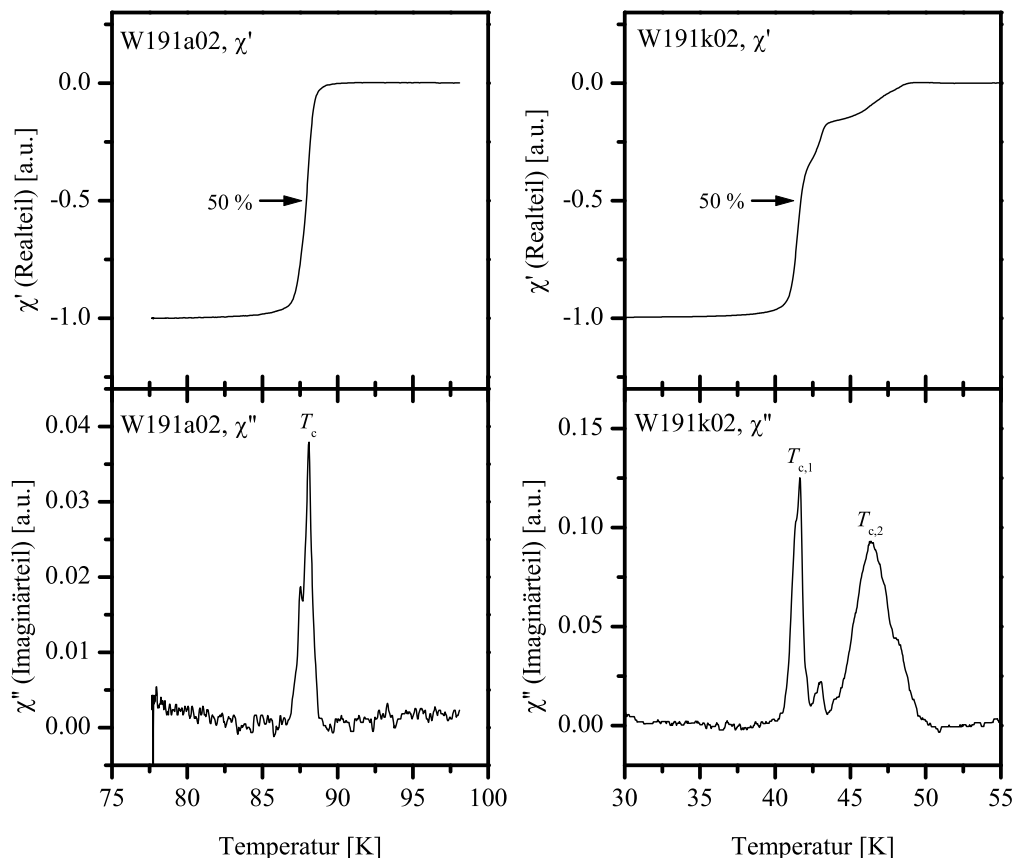


Abbildung 6.10: Real und Imaginärteil ausgesuchter $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben. Die Amplitude des magnetischen AC-Feldes betrug ca. 10^{-4} Tesla (1 Gauss).

Kristallen aus der W191-Carge in nichts nachstehen [Obs99]. In Bild 6.11 sind die Übergangstemperaturen aller gemessenen Kristalle mit den zugehörigen Kristallnamen abgebildet. Ergänzend sind noch vier $T_c(x)$ Wertepaare aus der Arbeit von S.I. Schlachter [Sch02] eingetragen. Der $T_c(x)$ -Verlauf scheint relativ glatt zu sein. Wie erwartet, ist kein 60 K-Plateau zu sehen. Manche T_c -Werte scheinen allerdings etwas zu tief zu liegen. Der $T_c(x)$ -Verlauf hat eine „Einbuchtung“. Zur Überprüfung, ob apparative Fehler zu solchen Abweichungen führen können, wurden einige Kristalle Monate nach der ersten Messung ein zweites mal auf ihr T_c untersucht. Es zeigte sich, dass der Unterschied zwischen der ersten und der zweiten Messung maximal 0.7 K betrug. Apparative systematische Fehler über 1 K sind somit auszuschließen. Zur Prüfung der Sauerstoffdotierung wurden die T_c -Werte und die Kaltdruckeffekte mit Messungen von Kristallen mit bekannten Sauerstoffdotierungen verglichen. Der daraus abgeschätzte Fehler für die Sauerstoffdotierung liegt unter 0.01 Die Einbuchtung

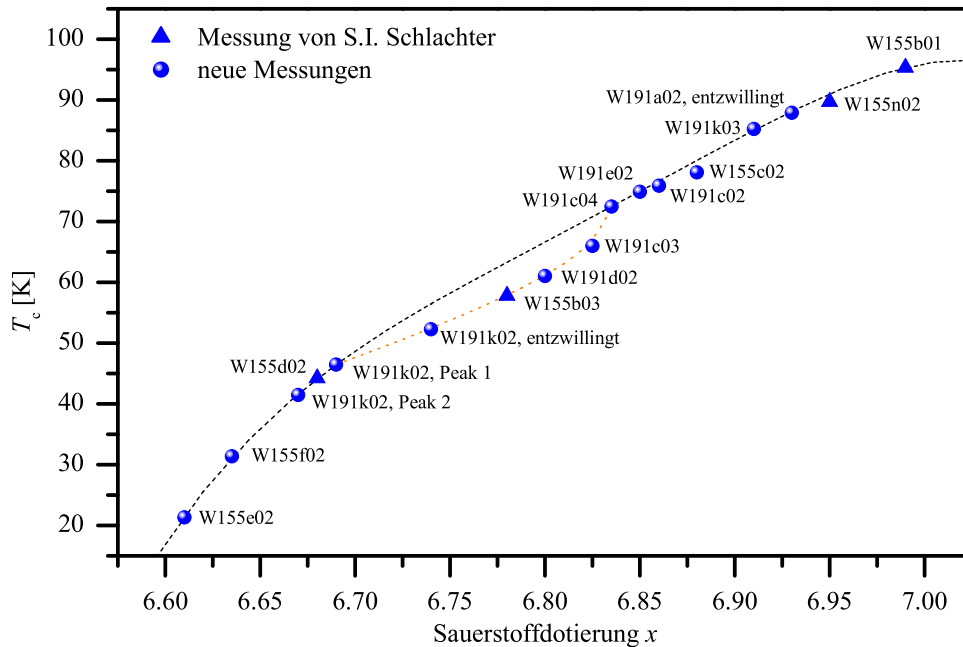


Abbildung 6.11: Supraleitende Übergangstemperatur T_c von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in Abhängigkeit der Sauerstoffdotierung. Die frei eingezeichneten schwarze und rote Kurven sollen den $T_c(x)$ -Verlauf mit bzw. ohne Einbuchtung verdeutlichen. Die Kristallbezeichnungen sind im Anhang A näher beschrieben.

im $T_c(x)$ -Verlauf kann daher nicht auf Mess- oder Beladungsfehler zurückgeführt werden.

Sauerstoffumordnungsprozesse beeinflussen die linearen Kompressibilitäten und die thermische Ausdehnung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Das selbe ist auch von der supraleitenden Übergangstemperatur zu erwarten. Prinzipiell wäre es möglich, Sauerstoffordnungseffekte durch Abschrecken der Proben von unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen zu messen, wie es beispielsweise am $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System von Claus et al. [Cla90] (Bild 4.4) durchgeführt wurde. Mit der zur Verfügung stehenden Apparatur war es aber wesentlich einfacher, den Einfluss druckinduzierter Sauerstoffordnungseffekte zu messen. Deshalb wird hier nur der Einfluss von druckinduzierter Sauerstoffordnung auf T_c untersucht. Dazu wird zunächst bei ca. 100 K etwa 300 MPa hydrostatischer Druck auf einen Kristall ausgeübt und danach T_c gemessen. Die Übergangstemperatur steigt. Die T_c -Erhöhung beruht auf strukturellen Veränderungen im Kristallgitter und wird in der Arbeit von S.I. Schlachter [Sch02] genauer untersucht. Nachdem auf Zimmertemperatur aufgeheizt, zwei Stunden gewartet und wieder auf unter T_c abgekühlt wurde, ohne den Druck zu verändern, ist die Übergangstemperatur weiter gestiegen. Nach einer weiteren Stunde Wartezeit bei Zimmertemperatur

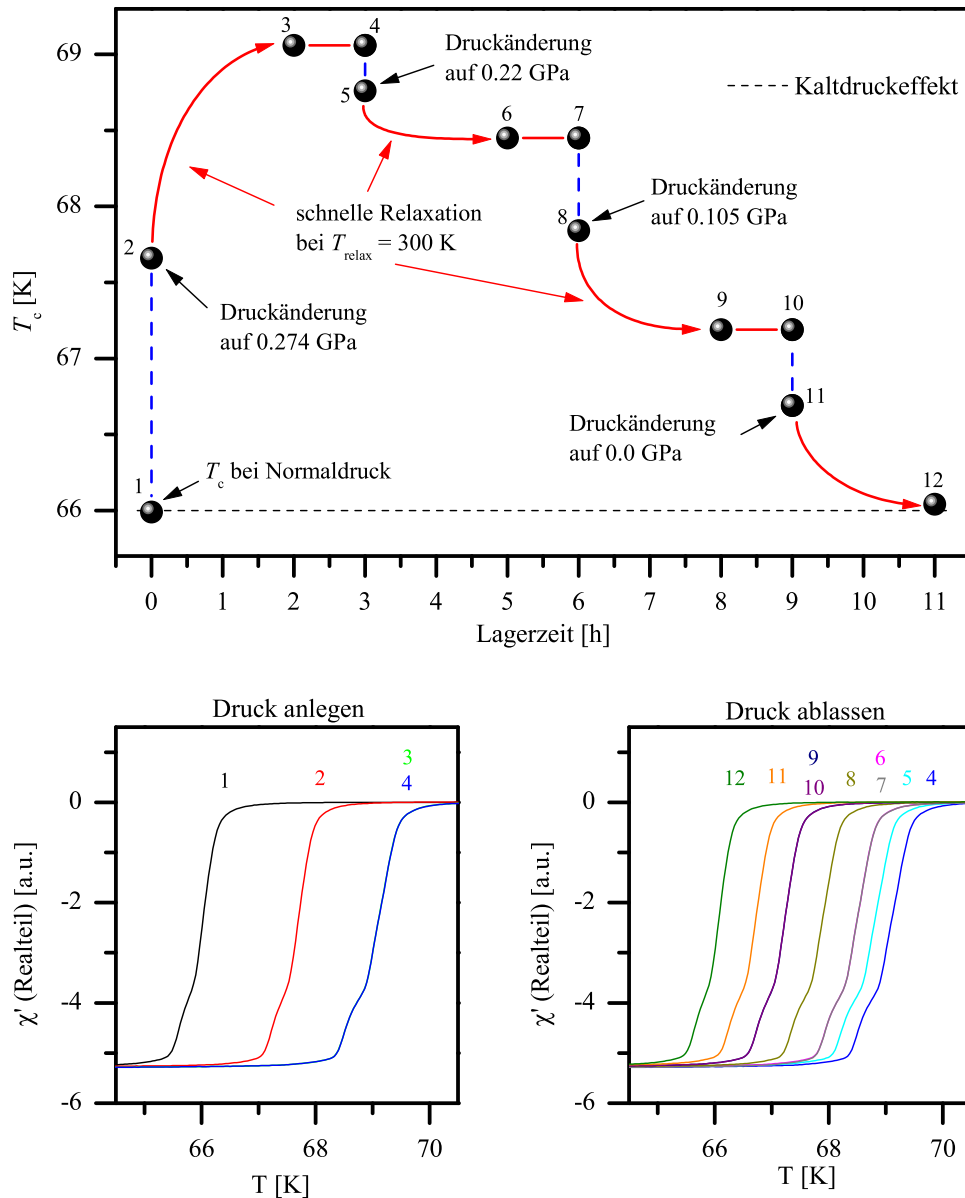


Abbildung 6.12: Oben: Relaxation von T_c nach Druckänderungen bei einer Sauerstoffdotierung von $x = 6.82$. Unten: jeweils zugehörige Messung des Realteils der AC-Suszeptibilität. Für die T_c -Bestimmung wurde das 50%-Kriterium verwendet.

blieb T_c jedoch unverändert. Offenbar laufen, wie vermutet, bei Zimmertemperatur die Sauerstoffumordnungsprozesse in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sehr viel schneller ab als in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Nach Ablassen des Druckes, sinkt T_c wieder und hat nach zwei Stunden Lagerung des Kristalls bei Zimmertemperatur wieder den ursprünglichen Wert

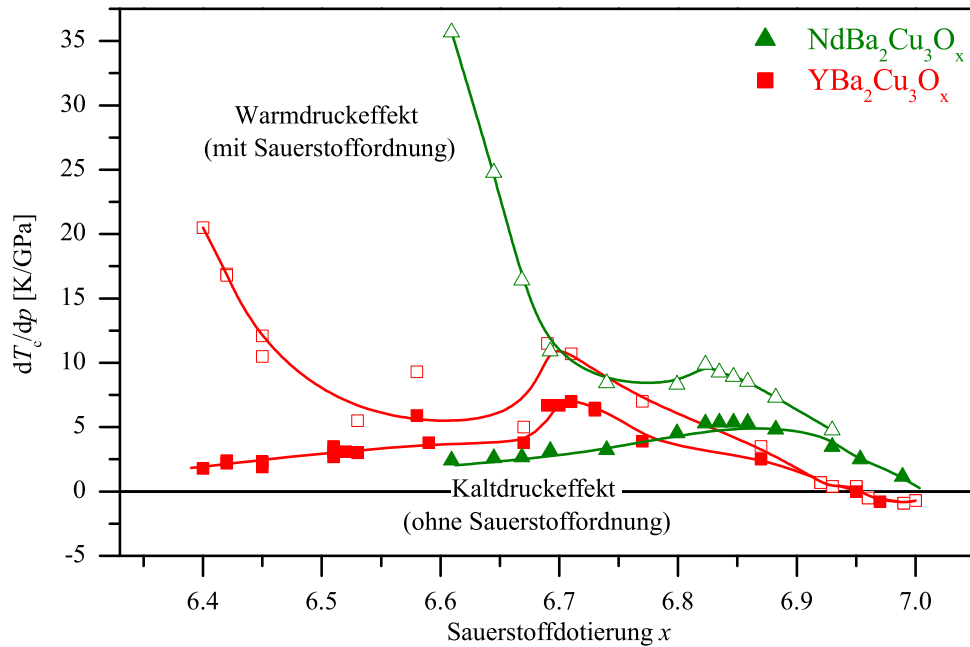


Abbildung 6.13: Kalt- und Warmdruckeffekt dT_c/dp von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

erreicht (Im Bild 6.12 wurde der Druck ausnahmsweise in drei Schritten abgelassen). Wie auch in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sind die Sauerstoffumordnungsprozesse in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ reversibel. Der Kalt- und Warmdruckeffekt wurde an fast allen Kristallen gemessen, deren T_c -Werte in Bild 6.11 aufgezeigt sind. Es stellte sich heraus, dass auch in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ der Warmdruckeffekt um ein vielfaches den Kaltdruckeffekt übersteigen kann (Bild 6.13). Im Durchschnitt übertrifft der Warmdruckeffekt von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sogar noch den großen Warmdruckeffekt von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

7 Diskussion der Ergebnisse

Im vorherigen Kapitel wurde deutlich, dass die Sauerstoffordnung sehr großen Einfluss auf die thermische Ausdehnung, die Kompressibilität und den supraleitenden Übergang hat. Für die Beschreibung der Sauerstoffordnung in der Basalebene der $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Systeme verwendete P. Nagel erfolgreich ein eindimensionales Sauerstoffordnungsmodell (1D O-Modell). Er konnte damit quantitativ den Beitrag der Sauerstoffordnung auf die thermische Ausdehnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ beschreiben. Im Folgenden wird das 1D O-Modell auf das $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System angewendet. Wir werden sehen, dass die im vorherigen Kapitel gezeigten Messergebnisse damit sehr gut gedeutet werden können.

7.1 Das 1D O-Modell

Das 1D O-Modell ist eine vereinfachte Fassung des in Kapitel 4 vorgestellten ASYNNNI-Modells. Es wird davon ausgegangen, dass von den drei Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffionen in der Basalebene nur die Wechselwirkung in Kettenrichtung V_2 relevant ist. V_1 ist so groß, dass bei Raumtemperatur die O(5)-Plätze nicht besetzt sind. Die Auswirkungen von V_3 können in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ allerdings nicht vernachlässigt werden, da eine abstoßende V_3 -Wechselwirkung ($V_3 > 0$) für eine Ortho II-Phase sorgt, die bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in der Nähe von $x = 6.5$ auftritt [Rey89]. In diesem Bereich ist das Sauerstoffuntersystem zweidimensional. Tatsächlich wendete P. Nagel das Modell nur außerhalb der Ortho II-Phase in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ an.

Frello et al. suchten gezielt nach Sauerstoffüberstrukturen in $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ - jeweils bei den Sauerstoffdotierungen $x = 6.40$, $x = 6.50$ und $x = 6.76$. Sie verwendeten für die Strukturuntersuchung hochenergetische Synchrotronstrahlen [Fre00]. Nur bei nicht supraleitenden $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ wurden Überstruktureflexe entdeckt, die aber nicht mit einer Ortho II-Phase in Einklang gebracht werden können. In den anderen beiden Sauerstoffdotierungen, wie auch in sämtlichen $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Proben, wurde keine Sauerstoffüberstruktur entdeckt. Das 1D O-Modell kann daher im Gegensatz zum $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System im gesamten supraleitenden Bereich von $x = 6.60$ bis 7.00 auf $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ angewendet werden.

Die Gesamtenergie des Sauerstoffuntersystems in der Basalebene kann somit als Summe über die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung V_2 plus der Summe der chemischen Potentiale μ der Sauerstoffionen auf den O(1)-Plätzen dargestellt werden

$$E = V_2 \cdot \sum \pi_i \cdot \pi_{i+1} - \mu \cdot \sum \pi_i$$

mit $\pi_i = 1$ bei besetzten und $\pi_i = 0$ bei nicht besetzten Gitterplätzen. Für periodische Randbedingungen kann die kanonische Zustandssumme aufgestellt und das

1D O-Modell analytisch gelöst werden [Nag01]. Mit $c = x - 6$ und der abkürzenden Schreibweise

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

bekommt man als Lösung das Helmholtz-Potential $F(T, c, V_2)$ (freie Energie) pro Einheitszelle

$$F(T, c, V_2) = -k_B \cdot T \cdot \ln \frac{(\theta + 1) \cdot (\theta - \phi)^\phi}{(1 - \phi^2)^c}$$

Mit Hilfe der freien Energie lassen sich die Entropie S und die innere Energie U pro Einheitszelle berechnen.

$$S(T, c, V_2) = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_p = k_B \cdot \left(\ln \frac{(\theta + 1) \cdot (\theta - \phi)^\phi}{(1 - \phi^2)^c} - y \cdot c \cdot \frac{\theta + \phi}{\theta + 1} \right)$$

$$U(T, c, V_2) = F(T, c, V_2) + T \cdot S(T, c, V_2) = -V_2 \cdot c \cdot \frac{\theta + \phi}{\theta + 1}$$

Die innere Energie setzt sich aus der Summe aller Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen V_2 in den Sauerstoffketten zusammen. Nach dem Dotierungsmodell von Veal et al. ist demnach U proportional zur Ladungsträgerkonzentration pro Einheitszelle: $n_{EZ} = U(T, c, V_2)/V_2$. Da $n_{EZ} = c \cdot \langle L - 1 \rangle / \langle L \rangle$ ¹ ergibt sich für die mittlere Kettenlänge:

$$\langle L \rangle = \frac{1 + \theta}{1 - \phi}$$

Durch eine Anpassung des 1D O-Modell an die linearen thermische Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ konnte P. Nagel die Wechselwirkungsenergie V_2 und deren Dehnungsabhängigkeiten $dV_2/d\varepsilon_a$, $dV_2/d\varepsilon_b$ und $dV_2/d\varepsilon_c$ bestimmen. Als Ergebnis dieser Anpassung erhielt er $V_2/k_B = -1500\text{K}$ bei Zimmertemperatur und die linearen Dehnungsabhängigkeiten:

$$\frac{1}{k_B} \cdot \frac{dV_2}{d\varepsilon_a} = 26900\text{K}, \quad \frac{1}{k_B} \cdot \frac{dV_2}{d\varepsilon_b} = 65800\text{K}, \quad \frac{1}{k_B} \cdot \frac{dV_2}{d\varepsilon_c} = 43500\text{K},$$

Anpassungen bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristallen mit anderen Sauerstoffdotierungen ergaben vergleichbare Dehnungsabhängigkeiten von V_2 . Vor allem die Dehnungsabhängigkeit in c-Achsenrichtung, in der die lineare Kompressibilität und der thermische Ausdehnungskoeffizient am größten ist, blieb über alle Sauerstoffdotierungen konstant. Wegen der geringen Auflösung bei Messungen der thermischen Ausdehnung an den

¹Herleitung in Kapitel 4

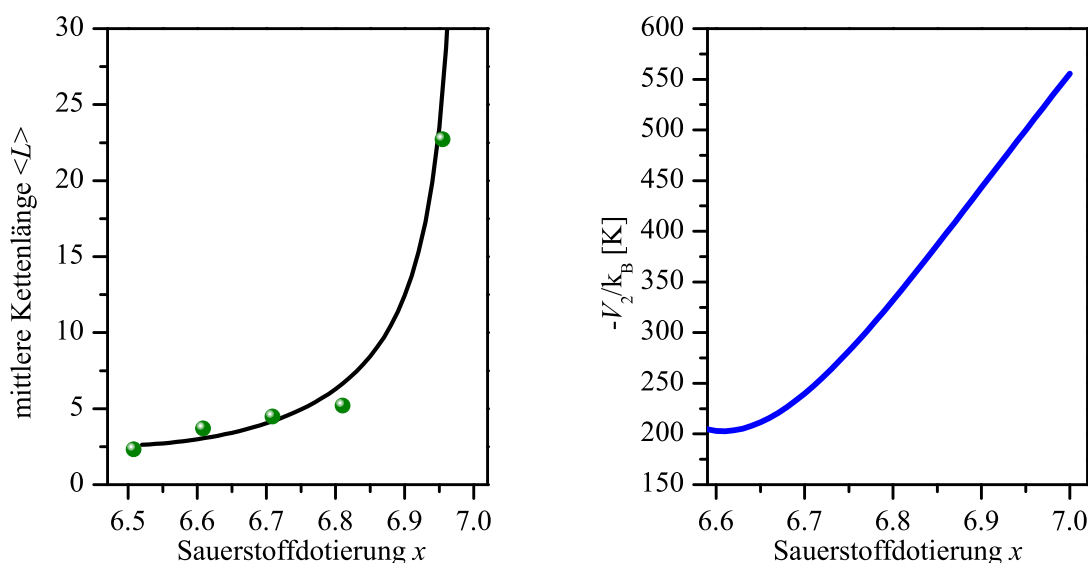


Abbildung 7.1: Das linke Bild zeigt die mit NQR gemessene mittlere Kettenlänge von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [Lüt96]. Die eingezeichnete Kurve entspricht den mittleren Kettenlängen aus dem 1D O-Modell, die mit den im rechtem Bild aufgetragene Wechselwirkungsenergien in Abhängigkeit der Sauerstoffbeladung, $V_2(x)$, berechnet wurden.

kleinen $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristallen und fehlenden Werten zur Bestimmung des phononischen Untergrundes bei $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist eine quantitative Bestimmung, wie sie von P. Nagel für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ gemacht wurde, hier nicht möglich. Es spricht allerdings nichts dagegen anzunehmen, dass die Dehnungsabhängigkeiten von V_2 im $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System in etwa gleich groß ist wie im $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System. Lütgemeier et al. bestimmten mit NQR-Messungen² die mittleren Kettenlängen in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [Lüt96]. Obwohl die Messungen bei 4.2 K bzw. 1.2 K durchgeführt wurden, spiegeln sie bedingt durch das Einfrieren der Sauerstoffumordnungsprozesse den Zustand bei Zimmertemperatur wider. Mit den in Abbildung 7.1 dargestellten mittleren Kettenlängen und den von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ übernommenen Dehnungsabhängigkeiten wurde das 1D-Modell an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ angepasst, wobei im Modell die Temperatur auf 300 K festgelegt wurde. Als Ergebnis der Anpassung erhält man die anziehende Wechselwirkung V_2 in Abhängigkeit der Sauerstoffdotierung. Vergleichbare Werte lassen sich ebenfalls erzielen, wenn über die Gitterparameter und die Dehnungsabhängigkeit von V_2 von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ auf $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ extrapoliert wird. Allerdings ist die Extrapolation über einen so großen Bereich sehr gewagt, so dass die mittleren Kettenlängen von H. Lütgemeier eher als Stützstelle einer Anpassung des 1D O-Modells geeignet

²Nuclear Quadrupole Resonance

sind. Mit Hilfe des 1D O-Modells ist es nun möglich, den Einfluss der Sauerstoffordnung auf die Kompressibilität, die thermische Ausdehnung und die Ladungsträgerkonzentration für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ zu berechnen und mit den gemessenen Werten zu vergleichen.

7.2 Berechnung des Einflusses der Sauerstoffordnung auf die Kompressibilität

Der Wert $(dV_2/d\varepsilon_a + dV_2/d\varepsilon_b)/2$ entspricht ungefähr der Dehnungsabhängigkeit in c-Achsenrichtung. Daher und weil die $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristalle in c-Achsenrichtung am kompressibelsten sind, wird für die Volumenabhängigkeit der Wechselwirkung V_2 die Näherung $V \cdot dV_2/dV = dV_2/d\varepsilon_c$ angewandt. Mit dieser Näherung lässt sich der Partialdruck des Sauerstoffuntersystems p_O berechnen:

$$p_O = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -43500 \text{ K} \cdot \frac{k_B}{V_{EZ}} \cdot (x - 6) \cdot \frac{\Theta + \phi}{\Theta + 1}$$

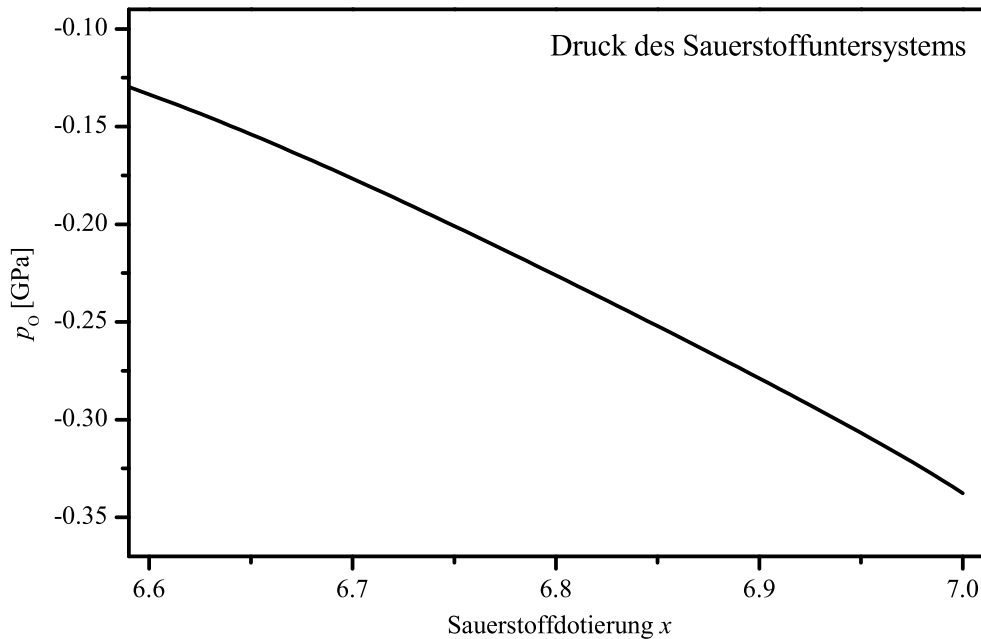


Abbildung 7.2: Mit dem 1D O-Modell berechneter innerer Druck des Sauerstoffuntersystems.

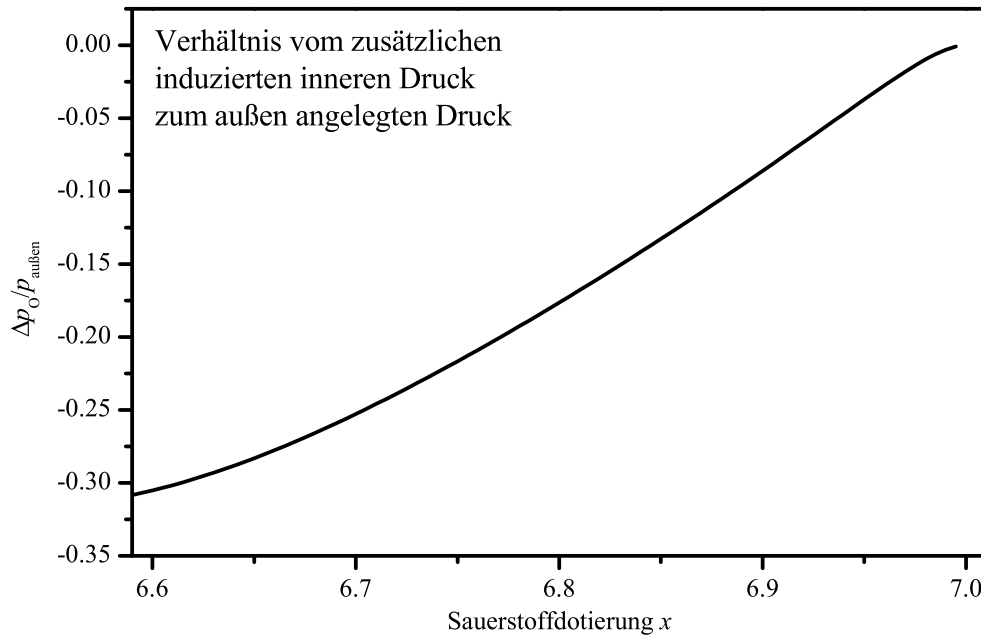


Abbildung 7.3: Durch Kompression zusätzlich erzeugter Druck des Sauerstoffuntersystems im Verhältnis zum Kompression verursachenden äußeren Druck in Abhängigkeit der Sauerstoffdotierung.

Der Druck des Sauerstoffuntersystems ist negativ (Abbildung 7.2), der Kristall wird dadurch komprimiert³. Wird durch äußeren Druck der Kristall zusätzlich komprimiert, führt dies wiederum zu einer Vergrößerung des inneren Druckes des Sauerstoffuntersystems. Dies resultiert zum einen aus der positiven Dehnungsabhängigkeit der V_2 -Wechselwirkung und die dadurch bedingte erhöhte Anziehungskraft zwischen benachbarten Sauerstoffionen in den Kupfer-Sauerstoff-Ketten. Zum anderen werden durch die stärkere Anziehungskraft auch die Kettenlängen im Mittel größer, was wiederum zu einer höheren Zahl anziehender Nachbarschaften führt. Um den Einfluss der Sauerstoffordnung auf die Kompressibilität zu bestimmen, wird die Druckänderung im Sauerstoffuntersystem Δp_O mit dem außen angelegten Druck verglichen (Bild 7.3), wobei zur nötigen Umrechnung von äußeren Druck auf Dehnung die gemessene Kompressibilität von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ verwendet wurde. Bei einem Sauerstoffgehalt von $x = 6.85$ ist Δp_O etwa 13% des von außen angelegten Druckes. Dementsprechend sollte die Kompressibilität mit Sauerstoffordnung um ca. 13% größer sein als ohne. Innerhalb des Fehlers stimmen die Werte aus der Tabelle 6.1 gut mit den Rechnungen überein.

³Zur Erinnerung: je größer die Sauerstoffkonzentration in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ oder $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist, desto kleiner ist das Volumen, V_{EZ} , der Einheitszelle

7.3 Berechnung des Einflusses der Sauerstoffordnung auf die thermische Ausdehnung

Mit Kenntnis der Entropie S in Abhängigkeit des Volumens und der Kompressibilität κ kann der thermische Ausdehnungskoeffizient eines Systems berechnet werden.

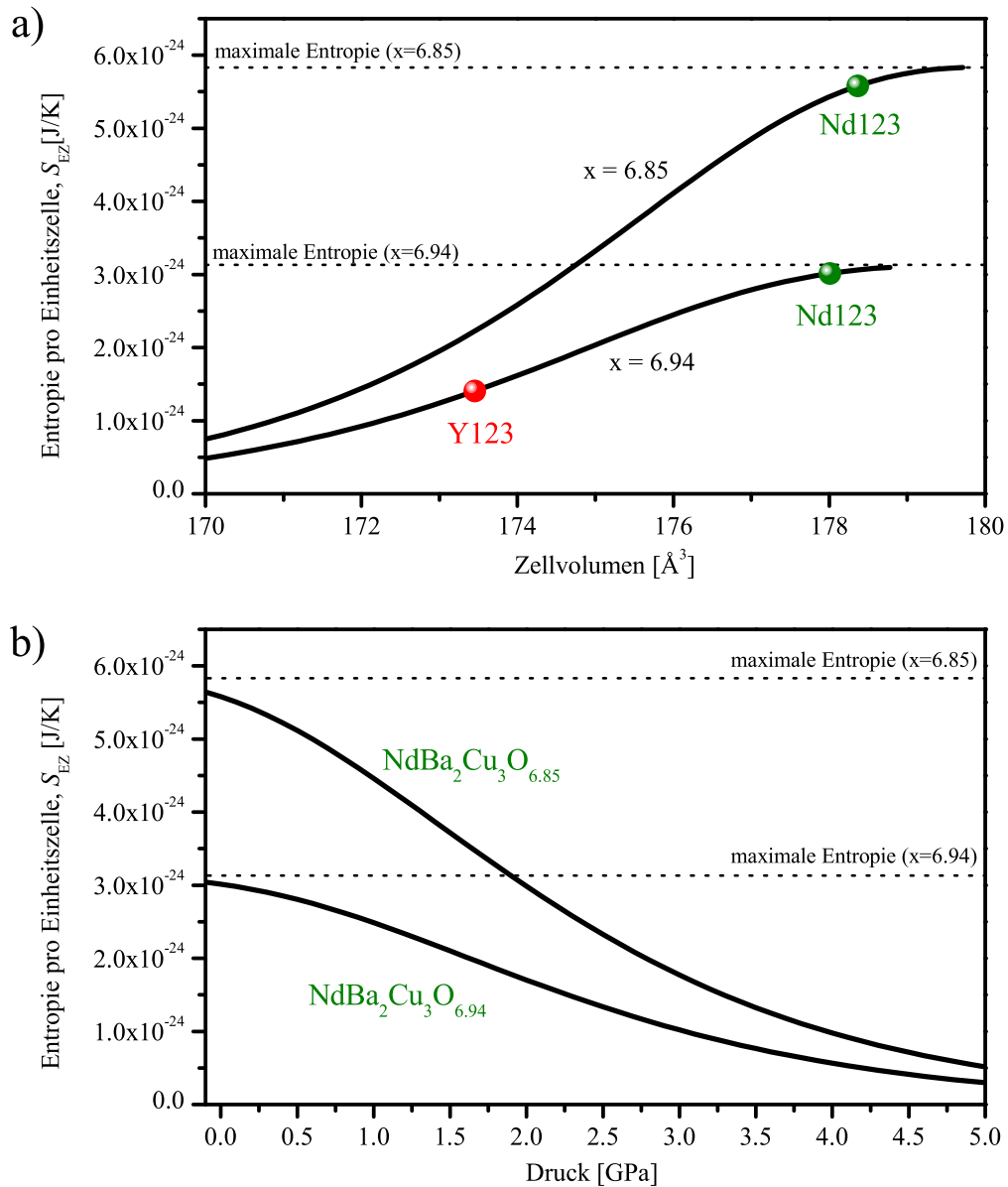


Abbildung 7.4: Entropie des 1D O-Modells bei 300 K und gegebener Sauerstoffdotierung ($x = 6.85$ und 6.94) in Abhängigkeit von dem Zellvolumen und dem hydrostatischen Druck.

Die thermische Ausdehnung darf allerdings nur im Falle geringer Wechselwirkungen zwischen den Teilsystemen als Summe von Beiträgen einzelner Teilsysteme gesehen werden. Die Wechselwirkung zwischen den Phononen (Gitter) und der Sauerstoffordnung ist nicht vernachlässigbar. Für eine quantitative Betrachtung des Anteils der Sauerstoffordnung zur thermischen Ausdehnung müssten der phononische Untergrund und die einzelnen Komponenten des Elastizitätstensors von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ bekannt sein [Nag01]. Da jedoch die nötigen Informationen zur Zeit fehlen, sind nur qualitative Aussagen zum Anteil der Sauerstoffordnung auf die thermische Ausdehnung möglich. Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, sind der thermische Ausdehnungskoeffizient und die Entropie verknüpft durch:

$$\alpha = \frac{1}{V_{EZ}} \cdot \left. \frac{\partial V_{EZ}}{\partial T} \right|_p = - \frac{1}{V_{EZ}} \cdot \left. \frac{\partial S_{EZ}}{\partial p} \right|_T$$

Bei maximaler Entropie sind die Sauerstoffionen auf den O(1)-Plätzen statistisch verteilt. Das trifft zu, wenn die Wechselwirkungsenergie V_2 null oder die Temperatur unendlich groß ist. In $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist bei Zimmertemperatur $k_B T$ in der gleichen Größenordnung wie V_2 . Die Entropie ist nahe am Maximum. Durch Druck oder durch Substitution von Neodym durch Yttrium kann das Volumen der Einheitszelle reduziert werden. Die Wechselwirkungsenergie V_2 wird größer und wegen des vergrößerten V_2/T -Verhältnisses wird die Entropie kleiner. In der Abbildung 7.4 ist die Entropie des 1D O-Modells in Abhängigkeit des Zellvolumens (a) und des Druckes (b) bei Zimmertemperatur mit den Sauerstoffdotierungen $x = 6.85$ und $x = 6.94$ aufgetragen, wobei das Verhältnis vom Volumen zum Druck mit den linearen Kompressibilitäten aus der Tabelle 6.1 berechnet wurde. Der systematische Fehler bei Verwendung der linearen Kompressibilitäten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ auf Kristalle anderer Sauerstoffdotierungen liegt bei Zimmertemperatur in der Größenordnung von 10%. Mit der partiellen Ableitung der Entropie nach dem Druck (Steigung der Kurven in Abbildung 7.4b) kann nun direkt der thermische Ausdehnungskoeffizient α_{ord} des Sauerstoffuntersystems berechnet werden (Abbildung 7.5). Die gezeigten Werte gelten für $T = 300$ K. Nach den Rechnungen ist der thermische Ausdehnungskoeffizient α_{ord} von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ größer als von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$. Dies passt gut zu den Messkurven in den Abbildungen 6.5 und 6.7. Ebenso wird der größere Anteil der Sauerstoffordnung am thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ im Vergleich zu $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.94}$ (Bild 6.9) erklärt. Unter Druck wird die Einheitszelle kleiner. Nach Bild 7.5 führt das in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ zu größeren α_{ord} . Auch diese qualitative Aussage wird durch die Messung bestätigt (Abbildung 6.8). Geht man in allen drei Fällen davon aus, dass das Verhalten des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in b-Achsenrichtung mit den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Volumens skaliert, stimmen die Aussagen des 1D O-Modells betreffend des Verhaltens des thermischen Ausdehnungskoeffizienten gut mit den Messdaten überein.

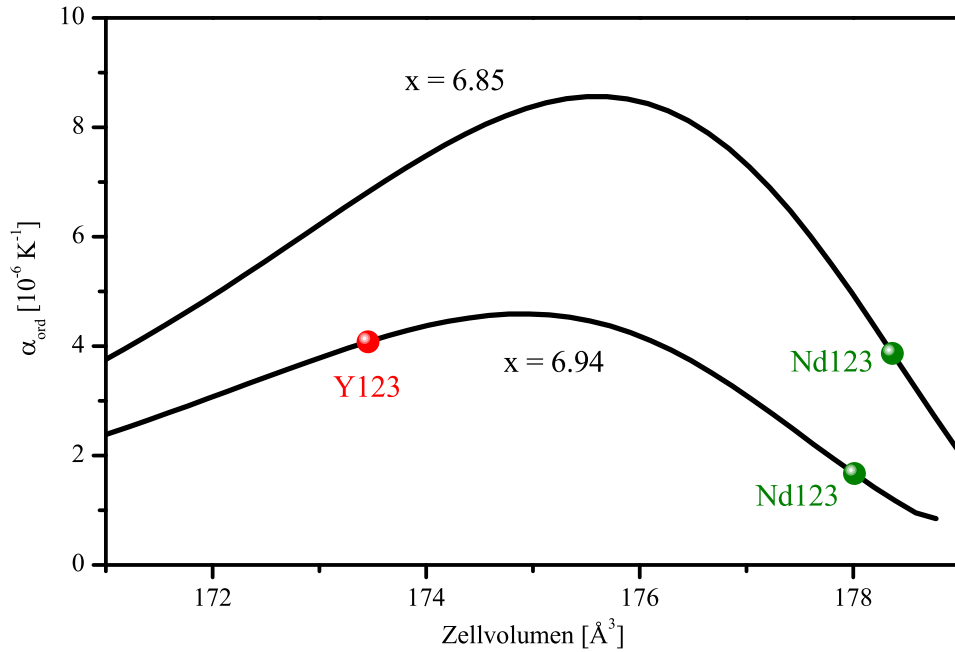


Abbildung 7.5: Thermischer Ausdehnungskoeffizient des Sauerstoffuntersystems in der Basalebene.

7.4 Ermittlung des Phasendiagramms $T_c(n)$ von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Wie am Anfang des Kapitels beschrieben, lässt sich mit dem 1D O-Modell und dem Dotierungsmodell von Veal et al. die Ladungsträgerkonzentration pro Einheitszelle, n_{EZ} , in Abhängigkeit der Gitterparameter, der Sauerstoffdotierung und der Temperatur berechnen. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass beim Abkühlen für T_c -Messungen in etwa die Sauerstoffordnung der Zimmertemperatur eingefroren wird. In Rechnungen mit dem 1D O-Modell ist daher immer $T = 300$ K anzusetzen.

Unter der genannten Voraussetzung können nun die gemessenen Übergangstemperaturen von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in Abhängig von n_{EZ} aufgezeichnet werden (Abbildung 7.6). Für die Gitterparameter wurden dazu die angepassten Kurven aus Abbildung 5.2 verwendet.

Mit Kenntnis der Kompressibilität lässt sich auch die Zunahme der Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit des Druckes, $\Delta n_{EZ}(p)$, berechnen. Für alle Sauerstoffdotierungen wurden dazu die gemessenen linearen Kompressibilitäten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$ verwendet. In Kapitel 6.5 wurde gezeigt, dass druckinduzierte Sauerstoffordnung die Übergangstemperatur T_c um $\Delta T_c(p)$ erhöht. Der angelegte Druck, p , betrug in allen Fällen ca. 300 MPa. Die gemessenen $\Delta T_c(p)$ - und errechneten $\Delta n_{EZ}(p)$ -Werte (Abbildung 7.7) sind als Steigungen in das Bild 7.6 eingezeichnet.

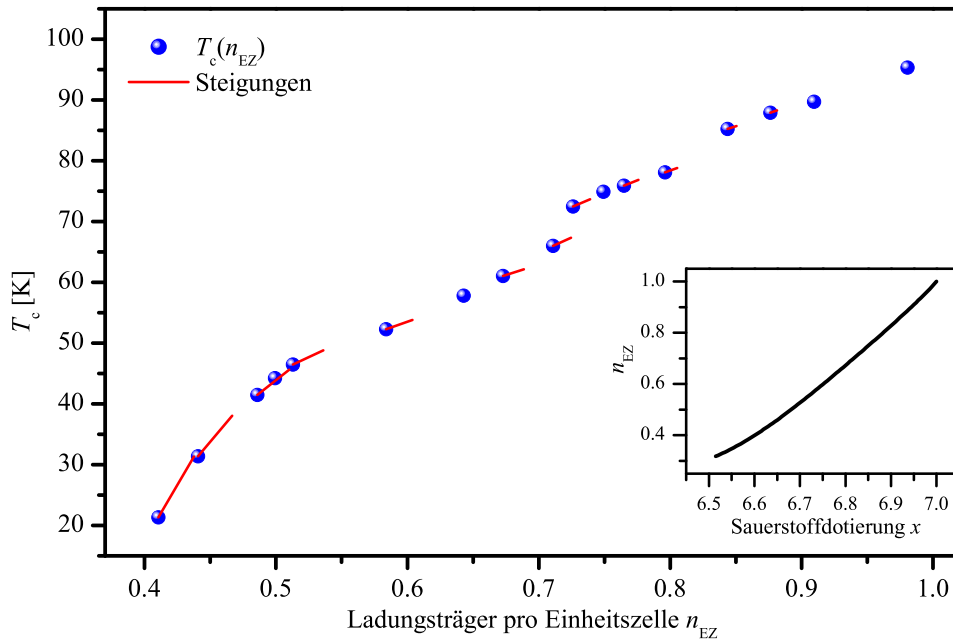


Abbildung 7.6: Übergangstemperatur T_c von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration pro Einheitszelle n_{EZ} . Das eingefügte Bild zeigt die mit dem 1D O-Modell berechnete Ladungsträgerkonzentration, n_{EZ} , in Abhängigkeit der Sauerstoffdotierung, x . Die rot eingezeichneten Steigungen entsprechen in Richtung und Betrag den gemessenen bzw. berechneten ΔT_c - und Δn_{EZ} -Werten .

Bis auf den Punkt bei $n_{EZ} = 0.71$, bei dem die Sauerstoffdotierung des Kristalls möglicherweise etwas zu groß angenommen wurde, geben die Steigungen sehr gut den $T_c(n_{EZ})$ -Verlauf wieder. Ein $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Kristall mit einem T_c von 69 Kelvin sollte durch Sauerstoffordnung einen bemerkenswert großen Druckeffekt, dT_c/dp_{ord} , haben, was aber im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht mehr überprüft werden konnte. Insgesamt lässt sich mit den Daten aus Bild 7.6 folgendes schließen:

- die großen Druckeffekte dT_c/dp_{ord} mit teilweise über 30 K/GPa können allein mit der Zunahme von Ladungsträgern durch druckinduzierte Sauerstoffordnung erklärt werden. (In Abbildung 7.6 deutlich zu sehen.)
- zwischen $n_{EZ} = 0.55$ und $n_{EZ} = 0.72$ tritt eine Einbuchtung im $T_c(n_{EZ})$ -Verlauf auf, die nicht auf Mess- oder Beladungsfehler zurückgeführt werden kann.

Im allgemeinen wird bei Kupratsupraleitern die $T_c(n_h)$ -Kurve im Phasendiagramm als Parabel ohne Einbuchtung dargestellt (z.B. Abbildung 1.2 in der Einleitung).

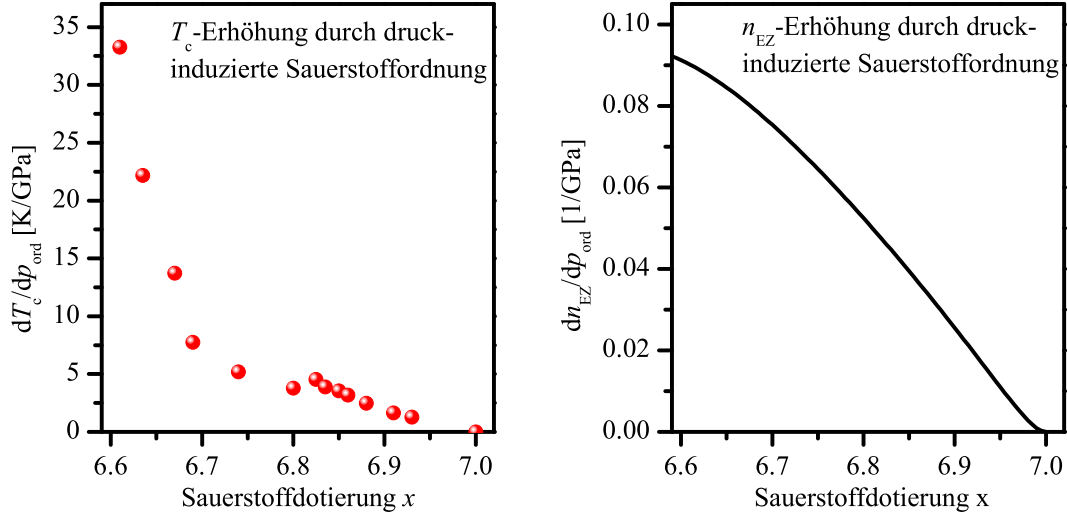


Abbildung 7.7: Links: durch Sauerstoffordnung hervorgerufener zusätzlicher Druckeffekt dT_c/dp_{ord} . Rechts: mit dem 1D O-Modell errechnete Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration dn_{EZ}/dp .

Allerdings wird hierbei das Phasendiagramm in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration, n_h , in den CuO_2 -Ebenen aufgezeichnet. Nach dem Modell von Veal et al. ist aber nur die Ladungsträgerkonzentration pro Einheitszelle, n_{EZ} , bekannt. Falls das Verhältnis der Ladungsträgerkonzentration pro Einheitszelle zu Ladungsträgerkonzentration pro CuO_2 -Ebene nicht konstant ist ($n_h/n_{EZ} \neq \text{const.}$), können systematische Abweichungen zwischen der $T_c(n_{EZ})$ - und der $T_c(n_h)$ -Kurvenform auftreten. Daher lässt sich allein aus den bisher gezeigten Daten nicht ausschließen, dass der $T_c(n_h)$ -Verlauf von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ dennoch parabelförmig ist.

U. Tutsch hat für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ die Ladungsträgerkonzentration in den CuO_2 -Ebenen mit Bindungswertsummen (BVS) berechnet [Tut02]. Die Bindungswert V_i für ein Atom i beträgt dabei

$$V_i = \sum_j e^{\frac{r_0 - r_{ij}}{B}}$$

wobei r_{ij} die atomaren Abstände des Atoms i zu den Nachbarn j sind. Die Werte für B sind für alle Substanzen nahezu identisch ($B = 0.37 \text{ \AA}$), r_0 variiert mit der Atomsorte und der Valenz des Atoms. Die Lochkonzentration in einer CuO_2 -Ebene erhält man aus den Bindungswerten der Atome dieser Ebene $\text{Cu}(2)$, $\text{O}(2)$ und $\text{O}(3)$ [Tal97, Tut02]:

$$n_h = 2 + V_{\text{Cu}(2)} - V_{\text{O}(2)} - V_{\text{O}(3)}$$

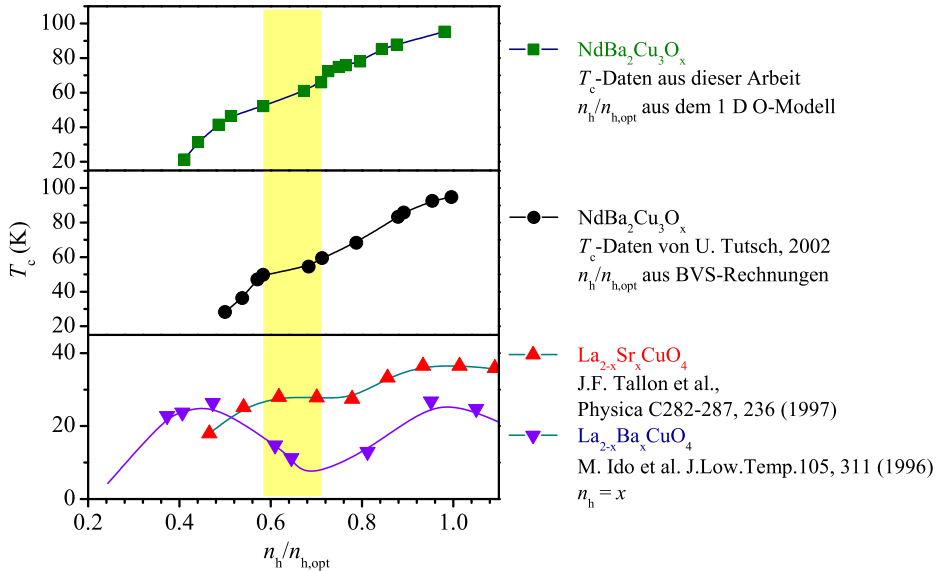


Abbildung 7.8: $T_c(n_h/n_{h,opt})$ -Kurven aus voneinander unabhängigen Arbeiten. Für die oberste Kurve wurde ein konstantes n_h/n_{EZ} -Verhältnis vorausgesetzt.

T_c wurde über den Sprung in der spezifischen Wärme beim supraleitenden Übergang erhalten. Obwohl sich die Methoden zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und der Übergangstemperatur völlig von denen dieser Arbeit unterscheiden, ist auch in der $T_c(n_h)$ -Kurve von U. Tutsch deutlich eine Abweichung von der Parabelform zu erkennen (Bild 7.8, die dargestellten Werte stammen von Proben aus der W133-Charge).

Große Unterschiede zwischen der $T_c(n_h)$ -Kurve und einer Parabel wurde auch bei $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (z.B. [Ido96, Tal97]) beobachtet (Abbildung 7.8). Im Gegensatz zu $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ erfolgt die Dotierung mit Ladungsträger in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ nicht durch eine Sauerstoffbeladung, sondern durch Austausch des dreiwertigen Lanthans mit zweiwertigem Barium bzw. Strontium. Dabei gehen alle erzeugten Ladungsträger (Löcher) in die CuO_2 -Ebene ($n_h = x$). Da alle Sauerstoffplätze belegt sind, können in beiden Fällen Sauerstoffordnungseffekte ausgeschlossen werden. Die T_c -Absenkung in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ und $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ wird mit dem Auftreten von statischen Spin-Ladungstreifen in Zusammenhang gebracht [Eme90, Tra95, Ido96], wobei die Spin-Ladungstreifen in $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}/\text{Sr})_x\text{CuO}_4$ durch gitterverzerrende Verkippungen der CuO_6 -Oktaeder [Axe89] verankert werden und dadurch freie Ladungsträger lokalisieren, was zu einem deutlichen Einbruch von T_c führt. In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ könnte die Ortho II-Phase zur Verankerung der Spin-Ladungstreifen beitragen, was das ausgeprägte 60 K

Plateau erklären würde. Im $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -System fehlt die Ortho II-Phase, so dass als Verankerung nur Gitterfehler in Frage kommen. Diese Verankerung und damit auch die Lokalisierung der Ladungsträger ist gegenüber den anderen genannten Systemen schwach, wodurch die T_c -Absenkung bei $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ weniger stark ausgeprägt ist.

8 Zusammenfassung

Im Vergleich zu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ist $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ vor allem wegen seiner höheren maximalen Übergangstemperatur eine interessante Alternative. Systematische Untersuchungen der Sauerstoffordnung in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ fehlten allerdings bisher. In dieser Arbeit wurde die Sauerstoffordnung in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ und ihr Einfluss auf die Kompressibilität, die thermische Ausdehnung und auf die Übergangstemperatur untersucht.

Für die Messung der linearen Kompressibilitäten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen mussten diese entzwillingt werden. Zu diesem Zweck wurden zwei unterschiedliche Entzwilligungsanlagen aufgebaut. Die Entzwilligungsversuche mit einer Anlage, die für Temperaturen bis 400°C ausgelegt ist und erlaubt, den Prozess der Entzwilligung direkt zu beobachten, erbrachten leider nicht den gewünschten Entzwilligungsgrad. In der zweiten, hauptsächlich aus Quarzglas bestehenden Anlage wurde bei Temperaturen von 600°C der orthorhombisch-tetragonale Phasenübergang überschritten und eine während des Abkühlens auftretende Verzwilligung beim Übergang in die orthorhombische Phase durch einen angelegten uniaxialen Druck erfolgreich verhindert. Durch die Entzwilligung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Einkristallen war es zum ersten Mal möglich, sowohl die Kompressibilität als auch die thermische Ausdehnung in allen Achsenrichtungen mittels hochauflösender kapazitiver Dilatometrie zu bestimmen. Anhand der thermischen Ausdehnung dieser entzwilligten Kristalle konnte zum ersten Mal auch bei hohen Sauerstoffbeladungen ein glasartiger Übergang beobachtet werden, der durch einfrierende bzw. auftauende Sauerstoffumordnungsprozesse herbeigeführt wird. Es wurde des Weiteren festgestellt, dass der Bulkmodul, ein Maß für die Steifigkeit einer Substanz, durch Sauerstoffordnung verringert wird.

Parallel zu den dilatometrischen Messungen wurden an unterdotierten Proben durch hydrostatischen Druck induzierte Relaxationseffekte in der Sprungtemperatur T_c mit untersucht. Die gemessene Erhöhung der Sprungtemperatur während der Relaxation deutet auf eine Zunahme der Ladungsträgerkonzentration hin, was durch eine veränderte Ordnung der Sauerstoffionen in der Basalebene zu längeren Sauerstoffketten hin erreicht wird. Die Sauerstoffordnung kann zu einer extremen Druckabhängigkeit dT_c/dp führen, die Werte von über 30 K/GPa erreicht.

Es zeigte sich, dass der Einfluss der Sauerstoffordnung auf die thermische Ausdehnung, die Kompressibilitäten und den Übergang zur Supraleitung so groß ist, dass er, wie auch bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, keineswegs bei physikalischen Untersuchungen oder kommerzieller Nutzung vernachlässigt werden darf.

Die durch die Sauerstoffordnung hervorgerufenen Effekte im Bulkmodul, in der thermischen Ausdehnung und der Sprungtemperatur konnten mit einem eindimensionalen Sauerstoffordnungsmodell (1D O-Modell) und dem Dotierungsmodell von Veal

et al. [Vea91] erklärt werden. Mit den gemessenen $T_c(x)$ -Werten, dem zusätzlichen durch Sauerstoffordnung herbeigeführten Druckeffekt und den linearen Kompressibilitäten wurde der $T_c(n_{EZ})$ -Verlauf ermittelt. Es wurde eine deutliche Abweichung in Form einer Einbuchtung von dem als allgemeingültig angenommenen, parabelförmigen Verlauf der T_c -Kurve festgestellt.

Eine der Ortho II-Phase bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ähnliche Sauerstoffordnung gibt es bei $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ nicht und ist daher als Ursache für die Einbuchtung auszuschließen. Daraus folgt, dass die Abweichung der T_c -Kurve von einer Parabel ein intrinsischer Effekt der Supraleitung in den CuO_2 -Ebenen ist. Nach einer gängigen Theorie führt der Ausschluss von Ladung aus Bereichen wohlgeordneter magnetischer Momente im unterdotierten Bereich zu dynamischen Spin-Ladungstreifen [Eme90], die bei einer bestimmten Ladungsträgerkonzentration statisch werden und dabei die Supraleitung unterdrücken. Dies könnte zu dem gemessenen Einbruch in der T_c -Kurve führen.

A Anhang: Übersicht der Probenbeladungen

Die Sauerstoffbeladung fand in zwei Beladungsöfen bei Temperaturen zwischen 350°C und 600°C statt. Beim Beladungsgas konnte zwischen den Sauerstoffpartialdrücken (p_{O_2}) 1 mbar, 30 mbar und 1 bar gewählt werden. Zur nahezu vollständigen Entladung stand auch reines Argon zur Verfügung. Die Beladungsprozedur wird im Kapitel 5 beschrieben.

Tabelle A.1: Name und Beladungsbedingungen der einzelnen $NdBa_2Cu_3O_x$ -Kristalle

Probenname	Temperatur	p_{O_2}	Bemerkung
W133a02	438°C	30 mbar	mit Entzwilligung
W133l03	423°C	1 mbar	
W155b01	350°C	158 bar	Hochdruckbeladung
W155b03	445°C	30 mbar	
W155c02	380°C	30 mbar	
W155d02	412°C	1 mbar	
W155d03	410°C	30 mbar	
W155e02	433°C	1 mbar	
W155f02	420°C	1 mbar	
W155n02	396°C	1 bar	
W191a03	458°C	1 bar	mit Entzwilligung
W191a04	350°C	992 bar	Hochdruckbeladung
W191c02	420°C	30 mbar	
W191c03	432°C	30 mbar	
W191c04	427°C	30 mbar	
W191d02	440°C	30 mbar	
W191d03	427°C	30 mbar	
W191e02	500°C	1 bar	
W191j02	400°C	1 mbar	mit Entzwilligung
W191k02	410°C	1 mbar	
W191k03	450°C	1 bar	

Die Suffixe der Probenamen entsprechen dem Beladungszustand. Das Suffix 01 bedeutet, dass der Kristall nach Herausgabe von Th. Wolf nicht weiter behandelt wurde. Nach der ersten eigenen Sauerstoffbeladung hat der Probenname das Suffix 02. Jede weitere Umbeladung der Probe erhöht das Suffix um eins.

B Anhang: Intrinsischer Druckeffekt vor und nach Sauerstoffordnung

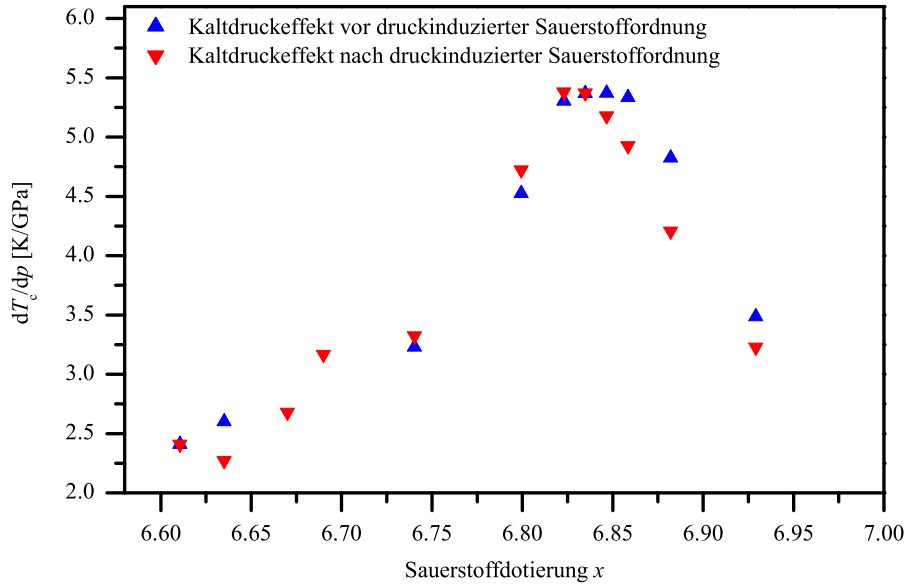


Abbildung B.1: Kaltdruckeffekt von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ vor und nach druckinduzierter Sauerstoffordnung in Abhängigkeit von x .

In der Doktorarbeit von S.I. Schlachter wird an verschiedenen Kuprat-Supraleitern gezeigt, dass der intrinsische Druckeffekt (dT_c/dp_{kalt} , der Druckeffekt ohne Sauerstoffordnung) nicht nur auf Ladungsträgerumverteilung zurückgeführt werden kann. Es stellte sich heraus, dass, aufgetragen über die Ladungsträgerkonzentration in den CuO_2 -Ebenen, n_h die Kaltdruckeffekte an nahezu den selben Stellen jeweils ihren Nulldurchgang und ihr Maximum haben [Sch02, Fie00b]. Die Variation der Ladungsträgerkonzentration der verwendeten Kupratsupraleiter erfolgte hierbei chemisch über die Sauerstoffdotierung oder durch Substitution des seltenen Erdmetalls mit Kalzium. Es ist zu erwarten, dass das Maximum im Kaltdruckeffekt auch bei Änderungen der Ladungsträgerkonzentration durch Sauerstoffordnung beim selben n_h liegt.

Die Berechnung der Ladungsträgerkonzentration in den CuO_2 -Ebenen erfolgte in der Arbeit von S.I. Schlachter anhand der Übergangstemperatur über eine in der Literatur häufig verwendete Formel [Pre91]

$$n_h = n_{h,opt} \pm \frac{1}{c} \cdot \sqrt{1 - \frac{T_c}{T_{c,max}}}$$

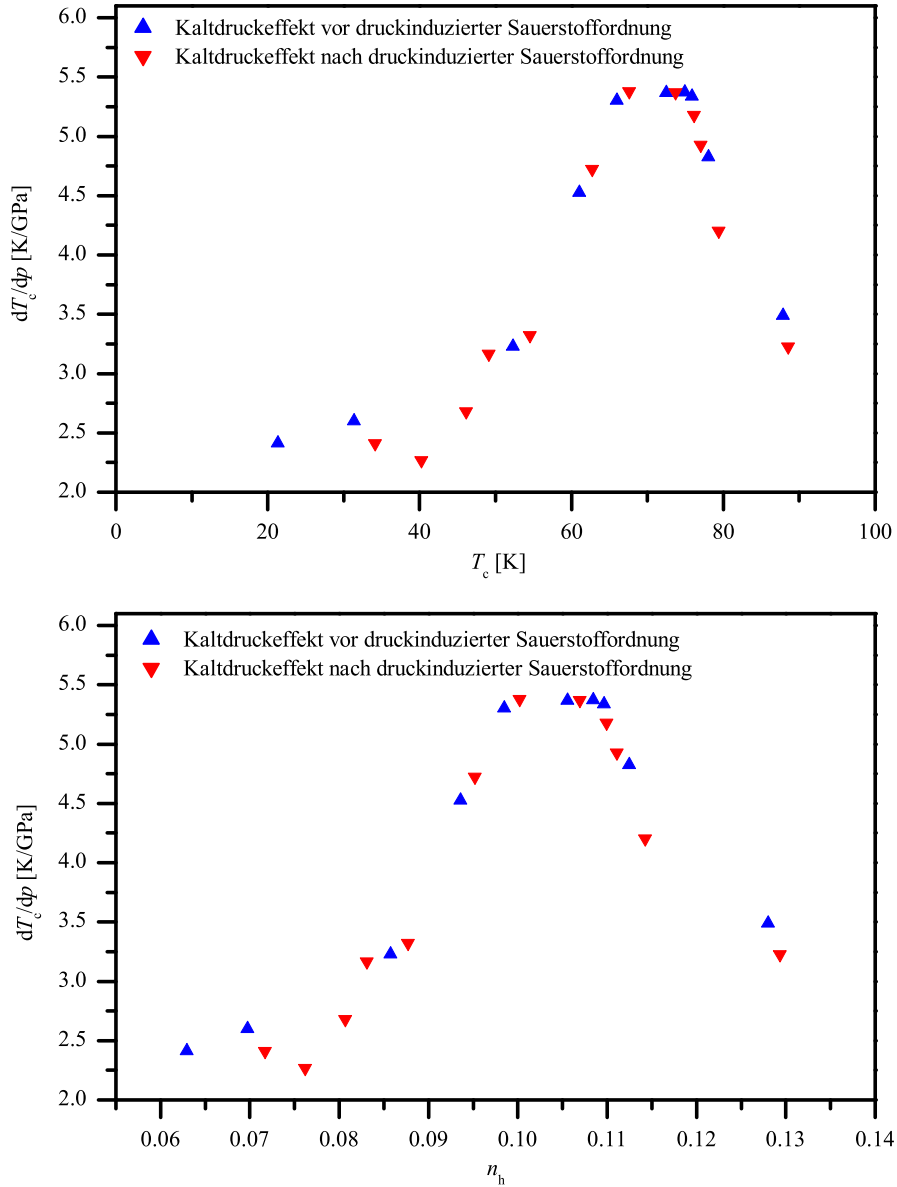


Abbildung B.2: Kaltdruckeffekt von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ vor und nach druckinduzierter Sauerstoffordnung in Abhängigkeit von T_c (oberes Bild) und n_h (unteres Bild).

mit $c = 82.6$ und einer optimalen Lochkonzentration von $n_{h,opt} = 0.16$ ¹. $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ hat die höchste Übergangstemperatur, $T_{c,max} = 96$ K, bei $x \approx 7.00$. In Abbildung B.2 ist der Kaltdruckeffekt vor und nach druckinduzierter Sauerstoffordnung

¹S.I. Schlachter verwendete letztendlich eine erweiterte Formel, die die Einbuchtung im $T_c(n_h)$ -Verlauf berücksichtigt.

in Abhängigkeit der Übergangstemperatur T_c (oben) und der daraus berechneten Ladungsträgerkonzentration n_h (unten) aufgetragen. Im Gegensatz zu den Kurven in Abbildung B.1, in der der Kaltdruckeffekt über die Sauerstoffdotierung aufgetragen wurde, liegen die Kaltdruckeffekte fast deckungsgleich übereinander. Das steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von S.I. Schlachter.

Literatur

- [Axe89] J.D. Axe, A.H. Moudden, D. Hohlwein, D.E. Cox, K.M. Mohanty, A.R. Moodenbaugh, Y. Xu; *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2751 (1989).
- [Bah02] S. Bahrs, A.R. Goñi, C. Thomsen, B. Maiorov, G. Nieva, A. Fainstein; *Phys. Rev. B* **65**, 024522 (2002).
- [Bar98] T.H.K. Barron, Generalized theory of thermal expansion of solids in CINDAS Data Series on Material Properties Volume 1-4, herausgegeben von C.Y. Ho (ASM,1998) 1-108.
- [Bed86] J.G. Bednorz, K.A. Müller; *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [Bro91] R.P. Brodeur, A.S. Bhalla, R.E. Newnham; *Phase Transitions* **B34**, 215 (1991).
- [Cas96] H. Casalta, P. Schleger, P. Harris, B. Lebech, N.H. Andersen, R. Liang, P. Dosanjh, W.N. Hardy; *Physica C* **258**, 321 (1996).
- [Cla90] H. Claus, S. Yang, A.P. Paulikas, J.W. Downey, B.W. Veal; *Physica C* **171**, 205 (1990).
- [Dom93] J. Dominec; *Supercond. Sci. Technol.* **6**, 152 (1993)
- [Dya96] V.P. Dyakonov, I.M. Fita, N.A. Doroshenko, M. Baran, H. Szymczak; *JETP Lett.* **63**, 825 (1996).
- [Dya97] V.P. Dyakonov, I.M. Fita, N.A. Doroshenko, M. Baran, S. Piechota, H. Szymczak; *Physica C* **276**, 245 (1997).
- [Eme90] V.J. Emery, S.A. Kivelson, H.Q. Lin; *Phys. Rev. Lett.* **64**, 475 (1990).
- [Ehr33] P. Ehrenfest; *Proc. Kon. Akad. Amsterdam* **36**, 153 (1933).
- [Fie91] W.H. Fietz, H.A. Ludwig, B.P. Wagner, K. Grube, R. Benischke, H. Wühl; *NATO ARW Proceedings*, Colorado State University, ed H.D. Hochheimer, 1991
- [Fie96] W.H. Fietz, R. Quenzel, H.A. Ludwig, K. Grube, S.I. Schlachter, F.W. Hornung, Th. Wolf, A. Erb, M. Kläser, G. Müller-Vogt; *Physica C* **270**, 258 (1996).
- [Fie00a] W.H. Fietz, K. Grube, H. Leibrock; *High Pressure Research* **19**, 373 (2000).

- [Fie00b] W.H. Fietz, K. Grube, S.I. Schlachter, H.A. Ludwig, U. Tutsch, H. Wühl, K.P. Weiss, H. Leibrock, R. Hauff, Th. Wolf, B. Obst, P. Schweiss, M. Kläser; *Physica C* **341-348**, 347 (2000).
- [Fit99] I.M. Fita, V.P. Dyakonov, V. I. Kamenev, R. Puzniak, G. Szymczak; *Physica C* **317-318**, 532 (1999).
- [Fit00] I.M. Fita, W. Paszkowicz, R. Puzniak, A. Wisniewski, V.N. Varyukhin; *Phys. Rev. B* **62**, 9791 (2000).
- [Fon87] D. de Fontaine, L.T. Wille, S.C. Moss; *Phys. Rev. B* **36**, 5709 (1987)
- [Fre00] T. Frello, N.H. Andersen, J. Madsen, A.B. Abrahamsen M.v. Zimmermann, T. Niemöller, J.R. Schneider, Th. Wolf; *Phys. Rev. B* **61**, 9253 (2000).
- [Gao94] L. Gao; *Phys. Rev. B* **50**, 4260 (1994).
- [Gia89] J. Giapintzakis, D.M. Ginsberg, P.D. Han; *J. Low Temp. Phys.* **77**, 155 (1989).
- [Gru95] K.D. Grube; Dissertation, Universität Karlsruhe; *Wissenschaftliche Berichte FZKA 5611*, Forschungszentrum Karlsruhe (1995).
- [Ido96] M. Ido, T. Kudo, N. Yamada, N. Momono, N. Abe, T. Nakano, C. Manabe, M. Oda; *J. of Low Temp. Phys.* **105**, 311 (1996).
- [Jor90a] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki G.W. Crabtree, H. Claus, W.K. Kwok; *Phys. Rev. B* **41**, 1863 (1990).
- [Jor90b] J.D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, H. Shi, A.P. Paulikas, B.W. Veal; *Physica C* **167**, 571 (1990).
- [Kai89] D.L. Kaiser, F.W. Gayle, R.S. Roth, L.J. Swartzendruber; *J. Mater. Res.* **4**, 745 (1989).
- [Kru97] Ch. Krüger, K. Conder, H. Schwer, E. Kaldis; *J. Sol. State Chem.* **134**, 356 (1997).
- [Lan70] L.D. Landau, E.M. Lifschitz; *Lehrbuch der theoretischen Physik Band VII*, Akademie-Verlag Berlin, 1970
- [Lei00] H. Leibrock, K. Grube, W.H. Fietz, S.I. Schlachter, K.P. Weiss, A.I. Rykov, S. Tajima, B. Obst, P. Schweiss, H. Wühl; *Physica C* **341-348**, 439 (2000)
- [Lin89] T.B. Lindemer, J.F. Hunley, J.E. Gates, A.L. Sutton Jr., J. Brynestad, C.R. Hubbard; *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1775 (1989).

-
- [Lin95] T.B. Lindemer, E.D. Specht, P.M. Martin, M.L. Flitcroft; *Physica C* **255**, 65 (1995).
- [Liu90] J.Z. Liu, M.D. Lan, P. Klavinns, R.N. Shelton; *Phys. Lett. A* **144**, 265 (1990).
- [Lud98] H. Ludwig; Dissertation, Universität Karlsruhe; *Wissenschaftliche Berichte FZKA 6117*, Forschungszentrum Karlsruhe (1998).
- [Lüt96] H. Lütgemeier, S. Schmenn, P. Meuffels, O. Storz, R. Schöllhorn, Ch. Niedermeier, I. Heinmaa, Yu. Baikov; *Physica C* **267**, 191 (1996).
- [Mei91] C. Meingast, O. Kraut, Th. Wolf, H. Wühl, A. Erb, G. Müller-Vogt; *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1634 (1991).
- [Met94] J. Metzger; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994).
- [Nag00] P. Nagel, V. Pasler, C. Meingast, A.I. Rykov, S. Tajima; *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2376 (2000).
- [Nag01] P. Nagel; Dissertation, Universität Karlsruhe; *Wissenschaftliche Berichte FZKA 6661*, Forschungszentrum Karlsruhe (2001).
- [Obs99] B. Obst; persönliche Mitteilung (1999).
- [Pas00] V. Pasler, Dissertation, Universität Karlsruhe; *Wissenschaftliche Berichte FZKA 6415*, Forschungszentrum Karlsruhe (1999).
- [Pra98] A.K. Pradhan, B. Chen, W. Ting, K. Kuroda, K. Nakao, N. Koshizuka; *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 408 (1998).
- [Pre91] M.R. Presland, J.L. Tallon, R.G. Buckley, R.S. Liu, N.E. Flowers; *Physica C* **176**, 95 (1991).
- [Puz00] R. Puzniak, I.M. Fita, W. Paszkowitz, J. Strzeszewski, A. Wisniewski; *Physica C* **341-348**, 441 (2000).
- [Pyk93] N. Pyka, W. Reichardt, L. Pintschovius, S.L. Chaplot, P. Schweiss, A. Erb, G. Müller-Vogt; *Phys. Rev. B* **48**, 7746 (1993).
- [Que95] R. Quenzel, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1995)
- [Rey89] J. Reyes-Gasga, T. Krekels, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelinckx, W.H.M. Bruggink, H. Verweij; *Physic C* **159**, 831, (1989)
- [Ryk96] A.I. Rykov, W.J. Jang, H. Unoki, S. Tajima; *Advances in Superconductivity VIII*, 341 (1996).

- [Sad00] S. Sadewasser, J.S. Schilling, A.M. Hermann; *Phys. Rev. B* **62**, 9155 (2000).
- [SCW99] *Superconductor Week* **12/13/1999**, (1999).
- [Sch89] H. Schmid, E. Burkhardt, B.N. Sun, J.P. Rivera; *Physica C* **157**, 555 (1989).
- [Sch93] A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo, H.R. Ott; *Nature* **363**, 56 (1993).
- [Sch99] P. Schweiss et al.; Laboratoire commun., CEA-CNRS (1999).
- [Sch00] P. Schweiss et al.; Laboratoire commun., CEA-CNRS (2000).
- [Sch01] D. Schwarzenbach; „Kristallographie“; Springer (2001); ISBN 3-540-67114-5.
- [Sch02] S.I. Schlachter; Dissertation, Universität Karlsruhe; *Wissenschaftliche Berichte FZKA* **6821**, Forschungszentrum Karlsruhe (2003).
- [Sha90] H. Shaked, B.W. Veal, J. Faber Jr., R.L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss, A.P. Paulikas; *Phys. Rev. B* **41**, 4173 (1990).
- [Ste89] P.E. Sterne und L.T. Wille; *Physica C* **162-164**, 223 (1989)
- [Tal97] J.L. Tallon, G.V. M. Williams, N.E. Flower, C. Bernhard; *Physica C* **282-287**, 236 (1997).
- [Tra95] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, S. Uchida; *Nature* **375**, 561 (1995).
- [Tut02] U. Tutsch; Dissertation in Vorbereitung, Universität Karlsruhe.
- [Vea90] B.W. Veal, A.P. Paulikas, H. You, H. Shi, Y. Fang, J.W. Downey; *Phys. Rev. B* **42**, 6305 (1990)
- [Vea91] B.W. Veal, A.P. Paulikas; *Physica C* **184**, 321 (1991).
- [Vor93] V. Voronkova, Th. Wolf; *Physica C* **218**, 175 (1993).
- [Web94] T. Weber; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994)
- [Wel89] U. Welp, M. Grimsditch, H. You, W.K. Kwok, M.M. Fang, G.W. Crabtree, J.Z. Liu; *Physica C* **161**, 1 (1989).
- [Wol98] Th. Wolf; persönliche Mitteilung (1998).
- [Wu87] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu; *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [Zib90] A. Zibold, M. Dürzler, H.P. Gesserich, A. Erb, G. Müller-Vogt; *Physica C* **171**, 151 (1990)