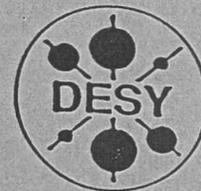


A
Liegens
DEUTSCHES ELEKTRONEN-SYNCHROTRON



~~DESY-THESIS-1998-013~~

Juni 1998



X1998-00953

Untersuchung struktureller Ordnungseigenschaften
in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mit hochenergetischen Photonen

von

M. v. Zimmermann



ISSN 1435-8085

NOTKESTRASSE 85 - 22603 HAMBURG

DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of filing application for or grant of patents.

To be sure that your reports and preprints are promptly included in the
HEP literature database
send them to (if possible by air mail):

DESY
Zentralbibliothek
Notkestraße 85
22603 Hamburg
Germany

DESY
Bibliothek
Platanenallee 6
15738 Zeuthen
Germany

Untersuchung struktureller Ordnungseigenschaften
in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mit hochenergetischen Photonen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Martin v. Zimmermann ✓
aus Langenhagen

Hamburg

1998

Untersuchung struktureller Ordnungseigenschaften
in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mit hochenergetischen Photonen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Martin v. Zimmermann
aus Langenhagen

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. J.R. Schneider Prof. Dr. R.L. Johnson
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. J.R. Schneider Prof. Dr. G. Huber
Datum der Disputation:	29.5.1998
Sprecher des Fachbereiches Physik und Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. B. Kramer

Untersuchung struktureller Ordnungseigenschaften in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mit hochenergetischen Photonen

Zusammenfassung

Das Phasendiagramm der Sauerstoffüberstrukturen in der orthorhombischen Phase von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ wurde mit der Methode der Beugung hochenergetischer Synchrotronstrahlung bestimmt. Bei Sauerstoffkonzentrationen $x \leq 0.6$ ist allein die ortho-II Phase stabil, bei höheren Sauerstoffkonzentrationen werden die ortho-III Phase, die ortho-V und die ortho-VIII Phase gefunden. Mit abnehmender Temperatur verzweigen sich die geordneten Phasen zu immer niedrigerer Symmetrie. Die Ordnungskinetik der ortho-II Phase wurde mit Hilfe von Abschreckversuchen studiert, und es wird gezeigt, daß die Skalierungshypothese, also die Annahme einer konstanten integralen Intensität nach einem Abschreckversuch, erfüllt ist und daß das Wachstum der geordneten Phase bei Überschreiten einer bestimmten Korrelationslänge mit einer logarithmischen Zeitabhängigkeit erfolgt. Die Signifikanz der Sauerstoffordnung für die Dotierung und damit für die Supraleitung wird durch die Beobachtung einer anderen Art von Sauerstoffordnung im System $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, welches nicht supraleitend ist, demonstriert. In diesem Material ordnet sich Sauerstoff nicht in Ketten entlang der b -Achse, sondern in der Fischgrätenstruktur, welche bei ausschließlich abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffatomen gebildet wird. Die hohe Auflösung hochenergetischer Synchrotronstrahlung erlaubt auch die Untersuchung der Grenzflächen von Zwillingsdomänen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bei verschiedenen Sauerstoffstöchiometrien. Dabei konnte die diffuse Streuung von Zwillingsdomänenwänden direkt beobachtet werden und die Streuverteilung wird mit einer theoretischen Streuverteilung verglichen, welche durch die Betrachtung elastischer Deformationen aus einer Landau-Ginzburg-Gleichung erhalten wird. Die gute Übereinstimmung zwischen beiden Verteilungen erlaubt die Bestimmung der mittleren Größe der Zwillingsdomänen und der Breite der Domänenwände.

Investigation of Structural Ordering Properties in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ with High Energy Photons

Abstract

The phasediagram of oxygen superstructure ordering is determined in the orthorhombic phase of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ by high energy synchrotron radiation. At oxygen concentrations $x \leq 0.6$ only the ortho-II phase is stable, at higher oxygen stoichiometries the ortho-III phase, the ortho-V phase and the ortho-VIII phase are found. Decreasing temperature leads to branching of the ordered phases to phases with lower symmetry. Quench studies were performed to investigate the ordering kinetics of the ortho-II phase and it is shown that the integrated intensity is constant during the ordering process indicating that the scaling hypothesis is fulfilled. The time dependence of the correlation length is logarithmic at late times. The significance of oxygen ordering for superconductivity is demonstrated by the observation of a different type of oxygen ordering in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, which is not superconducting. Here a herringbone structure is found consistent with repulsive interactions between oxygen atoms. The high resolution of high energy synchrotron radiation and the high penetration depth allow also the investigation of twin domain boundaries of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ at different stoichiometries. Diffuse scattering from twin domain walls is directly observed and the experimentally determined scattering function is compared to results from Landau-Ginzburg theory and a very good agreement is found. This allows the determination of the domain size and width of the domain wall.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	3
2.1	Hoch- T_c Supraleitung	3
2.2	Phänomenologische Diskussion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	4
2.2.1	Abhängigkeit der Struktur von der Sauerstoffstöchiometrie	5
2.2.2	Elektronische Struktur	8
2.2.3	Magnetische Struktur	8
2.2.4	Verwandte Systeme: SE $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	10
2.2.5	Innere Grenzflächen	11
3	Theorie	13
3.1	Streutheorie	13
3.2	Phasenübergänge	17
3.2.1	Universalität und Skalierung	17
3.2.2	Ordnungskinetik	20
3.2.3	Das random field Ising Modell	24
3.3	Zwillingsdomänenwände	26
3.4	Gittergasmodelle	30
4	Experimenteller Aufbau	35
4.1	Die Strahlungsquellen	35
4.2	Die Drei-Kristall-Diffraktometer	35
5	Das Phasendiagramm der Sauerstoffordnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	39
5.1	Die ortho-II Struktur bei $x=0.5$	41
5.1.1	Raumtemperatureigenschaften	43
5.1.2	Der ortho-I/ortho-II Phasenübergang	47
5.1.3	Abschreckversuche	49
5.1.4	Die ortho-II Phase bei anderen Sauerstoffstöchiometrien	56
5.2	Die ortho-III Phase	58
5.3	Die ortho-VIII Phase	60
5.4	Die ortho-V Phase	63
5.5	Das Phasendiagramm	65
5.6	Sauerstoffordnung in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$	70

5.7 Der Zusammenhang zwischen Sauerstoffordnung und T_c 76

6 Die Struktur von Zwillingdomänen **79**

7 Zusammenfassung und Ausblick **85**

Literaturverzeichnis 87

1 Einleitung 1

2 Eigenschaften von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 2

2.1 Hoch- T_c Supraleitung 2

2.2 Phänomenologische Diskussion von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 4

2.2.1 Abhängigkeit der Struktur von der Sauerstoffkonzentration 5

2.2.2 Elektronische Struktur 8

2.2.3 Magnetische Struktur 8

2.2.4 Verwandte Systeme: SE $Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 10

2.2.5 Innere Grenzflächen 11

3 Theorie 13

3.1 Strukturtheorie 13

3.2 Phasenübergänge 17

3.2.1 Universalität und Skalierung 17

3.2.2 Ordnungskinetik 20

3.2.3 Das random field Ising Modell 24

3.3 Zwillingdomänenwände 26

3.4 Gittergasmodelle 30

4 Experimenteller Aufbau 35

4.1 Die Strahlungsofen 35

4.2 Die Drei-Kristall-Diffraktometer 35

5 Das Phasendiagramm der Sauerstoffordnung von $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 39

5.1 Die ortho-II Struktur bei $x=0.5$ 41

5.1.1 Raumtemperatureigenschaften 43

5.1.2 Der ortho-I/ortho-II Phasenübergang 47

5.1.3 Abschreibversuche 49

5.1.4 Die ortho-II Phase bei anderen Sauerstoffkonzentrationen 50

5.2 Die ortho-III Phase 58

5.3 Die ortho-VIII Phase 60

5.4 Die ortho-V Phase 63

5.5 Das Phasendiagramm 65

5.6 Sauerstoffordnung in $NdBa_2Cu_3O_{7-x}$ 70

Einleitung 1

In hoch- T_c Supraleitern hängt die kritische Temperatur der supraleitenden Phase von der Dotierung mit Löchern ab. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ wird einerseits über die Sauerstoffstöchiometrie $0 \leq x \leq 1$, andererseits über die Ordnung von Sauerstoff in der CuO_x -Ebene dotiert. Während die Sauerstoffkonzentration mit thermodynamischen Methoden über den Sauerstoffpartialdruck bei hohen Temperaturen sehr genau eingestellt werden kann [And90, Sch91], ist die Untersuchung der Sauerstoffordnung in reduziertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ unvollständig. Mit verschiedenen Methoden ist die ortho-II Phase bei Sauerstoffstöchiometrien im Bereich von $x \simeq 0.5$ beobachtet worden. Das ist eine Phase, bei der Sauerstoff in der Grundebene der Einheitszelle abwechselnd besetzte und unbesetzte Ketten entlang der b -Achse bildet. Diese Anordnung von Sauerstoff wird mit dem 60 K-Plateau im T_c vs. x Diagramm in Verbindung gebracht. Weitere Überstrukturen wurden bei anderen Sauerstoffstöchiometrien bei Experimenten mit Elektronenbeugung beobachtet. Dazu gehören die ortho-III und die ortho-V Phase [Wer88, Bey89], sowie eine inkommensurable Phase mit Überstruktureflexen an den Positionen $(0.37 \ 0 \ 0)$ [Bey89]. Mit Elektronenmikroskopie wurde darüber hinaus eine Vervierfachung der Einheitszelle beobachtet [Rey89]. Untersuchungen mit Röntgen- und Neutronenbeugung konnten jedoch nur die Existenz der ortho-II und der ortho-III Phase bestätigen und die Struktur dieser Phasen, einschließlich der durch Coulombwechselwirkung verursachten Verschiebung der Ionen, sowohl für die ortho-II Phase [Bur92, Zei92a, Gry94, Pla94] als auch für die ortho-III Phase [Str93, Pla94] bestimmen. Alle diese Überstrukturen werden durch Sauerstoffordnung hervorgerufen und sind nicht langreichweitig geordnet. Der naheliegenden Frage, warum keine langreichweitige Ordnung gebildet wird, ist bisher nicht nachgegangen worden, die Phasengrenzen und die genaue Temperaturabhängigkeit dieser Überstrukturen sind nicht bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Phasendiagramm der Sauerstoffüberstrukturen untersucht. Die Untersuchungsmethode der Beugung hochenergetischer Synchrotronstrahlung verbindet die hohen Eindringtiefen von Neutronen in Materie bei der Neutronenbeugung mit der hohen Auflösung und dem hohen Primärphotonenfluß der Röntgenbeugung mit Hilfe von Synchrotronstrahlung. Die Ordnungskinetik wird durch die Untersuchung der Zeitabhängigkeit des Wachstums der geordneten Phasen studiert.

Wird Y in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ durch Seltene Erden ersetzt, so nimmt der Bereich des 60 K-Plateaus mit zunehmendem Ionenradius immer weiter ab, bis schließlich für La und Nd gar kein Plateau mehr gefunden wird, sondern ein kontinuierlicher Anstieg von T_c für $x > 0.6$ zu beobachten ist [Vea89, Kre92, Lüt96]. Kern-Quadrupole-Resonanz-

Spektroskopie Untersuchungen an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ und $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ ergeben im Gegensatz zum Y-System einen erheblichen Anteil an 3-facher Koordination von Kupfer in der CuO_x -Ebene und für das La-System mit $x = 0.5$ wird eine Ordnung von Sauerstoff in der $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a$ -Phase vorgeschlagen [Lüt96]. Diese Art der Sauerstoffordnung führt bei $x = 0.5$ im Gegensatz zur Kettenordnung nicht zum Ladungstransfer in die CuO_2 -Ebene. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Struktur dieser anderen Art der Sauerstoffordnung in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, welche nicht zur Supraleitung führt, bestimmt.

Der strukturelle Phasenübergang von der tetragonalen in die orthorhombische Phase, der in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ bei etwa 700 K stattfindet, führt in der orthorhombischen Phase zur Verzwilligung des Materials. Die Verspannungen durch den Unterschied der Gitterkonstanten von a und b werden an $\{1\ 1\ 0\}$ -Spiegelebenen abgebaut und es bilden sich vier unterschiedlich orientierte Zwillingsdomänen aus. Mit Hilfe einer Landau-Ginzburg-Gleichung, welche die elastischen Eigenschaften des Materials berücksichtigt, konnte das Verzerrungsfeld an einer solchen Grenzfläche erstmals ohne Versetzungen beschrieben werden [Bar84, Jac85]. Durch eine Analyse der Daten aus Röntgenstreuexperimenten wurde die zusätzliche Streuung von Zwillingsdomänenwänden an mehreren Braggreflexen bestimmt und damit die Größe von Zwillingsdomänen und die Breite der Wände erhalten [Chr94]. Die hohe Auflösung der Methode der hochenergetischen Synchrotronstrahlung erlaubt den direkten Vergleich von theoretischen und experimentellen Streuprofilen von Zwillingsdomänen und damit die Überprüfung des Modells für die Beschreibung des Verzerrungsfeldes.

Die Gliederung der Arbeit ist wie folgt: Zunächst wird ein Überblick über die strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ gegeben. In Kapitel 3 wird der Zusammenhang zwischen der Verteilung diffuser Streuung und der Korrelationsfunktion dargestellt. Das Verhalten von Systemen bei Phasenübergängen und die Wachstumskinetik bei Abschreckversuchen aus einer ungeordneten Phase in eine geordnete Phase werden vorgestellt. Es wird gezeigt, wie die Bestimmung der Ausläufer eines Reflexes Informationen über die Größenverteilung der geordneten Domänen liefert. Die Betrachtung der elastischen Eigenschaften auf der Grundlage der Landau-Ginzburg-Theorie führt zur Beschreibung der diffusen Streuung von Zwillingsdomänen, welche mit den experimentellen Daten, die in Kapitel 6 vorgestellt werden, verglichen wird. Der letzte Teil von Kapitel 3 widmet sich den Gittergasmodellen, mit deren Hilfe die Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ beschrieben wird. Bestehende Modellansätze müssen erweitert werden, um mit den im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen in Einklang gebracht zu werden. Der experimentelle Aufbau wird in Kapitel 4 beschrieben. Das Phasendiagramm der Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ wird in Kapitel 5 vorgestellt. Hier findet der Leser auch die Ergebnisse des Studiums der Sauerstoffordnung in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und eine Diskussion des Zusammenhangs zwischen Sauerstoffordnung und kritischer Temperatur der Supraleitung. Die Arbeit wird mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse und einem Ausblick in Kapitel 7 abgeschlossen.

Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 2

Dieses Kapitel gibt eine kurze Einführung in die Phänomene der Supraleitung. Die Einführung geschieht zunächst in historischer Reihenfolge. Anschließend wird das System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ vorgestellt, das im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde.

2.1 Hoch- T_c Supraleitung

Das Phänomen der Supraleitung wurde 1911 von H.K. Onnes in Hg entdeckt [Onn11], nur kurze Zeit nachdem er die Technik entwickelt hatte Helium zu verflüssigen und so Temperaturen in der Größenordnung von 1 K erreichen konnte. Der nächste Meilenstein in der Geschichte der Supraleitung war die Entdeckung des Meissner-Ochsenfeld-Effekts 1933 [Mei33]. Meissner beobachtete, daß der magnetische Fluß aus dem Inneren eines Supraleiters verdrängt wird, unabhängig davon, ob das Material im magnetischen Feld oder ohne Feld in den supraleitenden Zustand gekühlt wird. Diese Eigenschaft geht über die Beobachtung perfekter Leitfähigkeit hinaus, wonach nur ein zeitunabhängiges Magnetfeld in diesem Material zu erwarten wäre. Die Entdeckung, daß die kritische Temperatur der supraleitenden Phase von der Atommasse abhängt, der sogenannte Isotopen-Effekt [Max50], gab 1950 den ersten Hinweis, daß in dem supraleitenden Mechanismus eine Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter erfolgt. Diese Entdeckung ging wiederum einher mit der technischen Möglichkeit, Isotope in großen Mengen in Kernreaktoren herzustellen. 1956 konnte L.N. Cooper zeigen, daß Elektronen im Gitter korreliert in Paaren mit entgegengesetztem Impuls und Spin, sogenannte "Cooper-Paare", eine kleinere Gesamtenergie haben als zwei unkorrelierte Elektronen [Coo56]. 1957 wurde mit Infrarotabsorption eine Energielücke in der elektronischen Zustandsdichte in der Umgebung des Ferminiveaus gefunden [Glo57]. Diese Energielücke stellt die Bindungsenergie der Elektronenpaare, die die Ladungsträger für den Suprastrom sind, dar. Schließlich, 46 Jahre nach H.K. Onnes großer Entdeckung, gelang Bardeen, Cooper und Schrieffer die zufriedenstellende Beschreibung aller Phänomene der Supraleitung mit Hilfe einer mikroskopischen Theorie (BCS-Theorie) [BCS57, BCS57a]. Die BCS-Theorie löste die phänomenologischen Beschreibungen der Supraleitung von London und Landau-Ginzburg ab. Sie erklärt das Phänomen der Supraleitung durch eine Elektron-Phonon Wechselwirkung, d.h. Cooper-Paare wechselwirken durch den Austausch eines Phonons miteinander. Weitere interessante Effekte, die mit Supraleitung zu

tun haben, sind die Fluß-Quantisierung [Fai61], wobei Quantenphänomene auf makroskopischer Skala studiert werden können, und der Josephson Effekt [Jos62], der heute zur genauen Magnetfeldmessung kommerziell angewendet wird. Mit der Entdeckung von Supraleitung in einem System aus La-Ba-Cu-O bei 35 K gaben Bednorz und Müller [Bed86] der wissenschaftlichen Gemeinde neue Rätsel auf, da sich eine solch hohe kritische Temperatur nicht mit der BCS-Theorie vereinbaren läßt. Nur wenige Monate später wurde von Wu *et al.* [Wu87] Supraleitung in der Zusammensetzung Y-Ba-Cu-O gefunden, mit $T_c = 92$ K lag die kritische Temperatur zum ersten Mal über dem Siedepunkt flüssigen Stickstoffs, was die Möglichkeit eröffnete, Supraleiter kostengünstig für elektronische Anwendungen einzusetzen, und damit ein ungeheures wirtschaftliches Potential in sich birgt. Gemeinsames Merkmal aller dieser hoch- T_c Supraleiter ist die Ausbildung von CuO_2 -Ebenen in der Kristallstruktur und damit verbunden eine Anisotropie in den Materialeigenschaften parallel und senkrecht zu diesen Ebenen. Ferner zeigen alle Materialien mit zunehmender Dotierung von Ladungsträgern einen Übergang von einer isolierenden antiferromagnetischen Phase in eine metallische bzw. supraleitende Phase. Bei ausreichender Dotierung und tiefen Temperaturen existiert dann die supraleitende Phase. Die höchste bis heute gefundene kritische Temperatur liegt bei 164 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ [Chu93, Sch93a]. Gegenwärtig wird diskutiert, ob in diesem neuen Typ von Supraleitern die Kopplung der Cooper-Paare über einen Austausch von Phononen geschieht oder ob es alternative Kopplungsmechanismen gibt, wie z.B. über Polaronen [Guo97] oder über Spin-Wechselwirkung [And87]. Neben den supraleitenden Eigenschaften dieser neuen Materialien sind aber auch viele normalleitende Eigenschaften bisher ungeklärt, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird.

2.2 Phänomenologische Diskussion von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ist einer der am häufigsten studierten hoch- T_c Supraleiter, u.a. weil dieses System lange Zeit die höchste kritische Temperatur besaß und seit einiger Zeit Einkristalle hoher Qualität erhältlich sind. In diesem System läßt sich die Sauerstoffstöchiometrie x im Bereich zwischen 0 und 1 durch die Wahl des Sauerstoffpartialdrucks bei hohen Temperaturen einstellen [And90, Sch91]. Verschiedene Sauerstoffkonzentrationen führen zu einer Fülle unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften. Bei einem Sauerstoffgehalt von $x \leq 0.35$ ist das System ein Isolator. In der supraleitenden Phase, die zwischen $0.35 \leq x \leq 1$ gefunden wird, variiert die kritische Temperatur zwischen 0 K und 90 K. Es bilden sich in T_c zwei Plateaus aus, das eine bei 60 K im Bereich von $x \sim 0.5$ und das andere Plateau bei 90 K mit $0.8 \leq x \leq 1$. Mit steigender Sauerstoffkonzentration wechselt die Struktur bei $x = 0.35$ von einer tetragonalen zu einer orthorhombischen Symmetrie. Im Bereich von $x = 0.5$ findet man die sogenannte ortho-II Phase, in der sich die Einheitszelle entlang der a -Richtung verdoppelt. Bei kleinen Sauerstoffdotierungen $x \leq 0.35$ gibt es ein antiferromagnetisches Verhalten, oberhalb der Dotierung von $x = 0.35$ verschwindet die statische magnetische Ordnung, und es bleiben nur dynamische antiferromagnetische Fluktuationen erhalten. Im folgenden werden die struktu-

rellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften diskutiert, um ein tiefergehendes Verständnis des Systems $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ zu erhalten. Dabei kann im Rahmen dieser Arbeit nur ein grober Überblick über die Fülle der Eigenschaften gegeben werden.

2.2.1 Abhängigkeit der Struktur von der Sauerstoffstöchiometrie

Die Einheitszelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Das System besteht aus Kupferoxydschichten, getrennt von Schichten aus BaO und Y. Es gibt zwei unterschiedliche Arten von Kupferoxydschichten: zum einen enthält jede Einheitszelle eine Doppellage CuO_2 , von der inzwischen allgemein angenommen wird, daß dort die Supraleitung stattfindet. Zum anderen befinden sich in der basalen Ebene der Einheitszelle die CuO_x -Ebenen, in denen sich der Sauerstoffgehalt variieren läßt. Bei $x = 0$ befindet sich das System bei allen Temperaturen in der tetragonalen Phase. Hier hat Kupfer in der CuO_x -Ebene eine 2-fache Sauerstoffkoordination. Mit zunehmender Sauerstoffkonzentration bleiben die Sauerstoffatome in der basalen Ebene zunächst zufällig auf O(1) und O(5) Plätze verteilt. Erst beim tetragonal-orthorhombischen Phasenübergang,

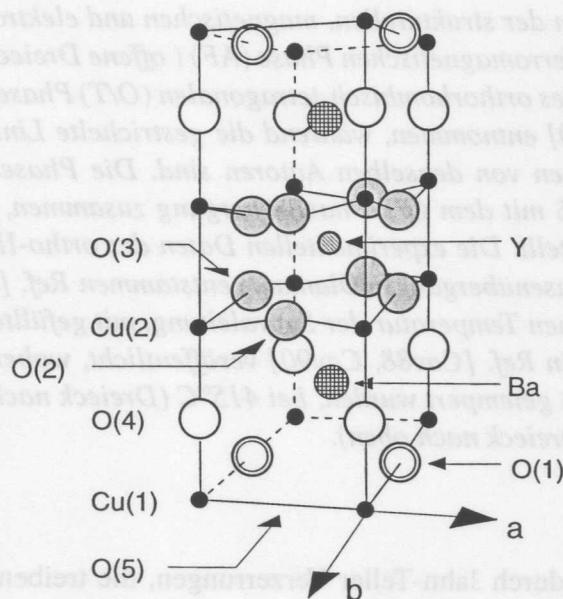


Abbildung 2.1: *Qualitative Darstellung der Einheitszelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bei der Sauerstoffkonzentration $x = 1$. Sauerstoff in der basalen Ebene ist mit doppelten Kreisen dargestellt. Die Sauerstoffatome in der supraleitenden CuO_2 -Ebene sind in grau gehalten und der Apexsauerstoff O(4) ganz in weiß. Die Sauerstoffplätze O(5) sind in der hier dargestellten orthorhombischen Phase unbesetzt.*

bei $x \sim 0.35$, ordnet Sauerstoff in der orthorhombischen Phase auf O(1) Plätze und bildet Ketten variabler Länge entlang der b -Achse, während die O(5)-Plätze unbesetzt bleiben. Mit der Sauerstoffordnung geht eine Verzerrung des Gitters einher. Allerdings ist nicht

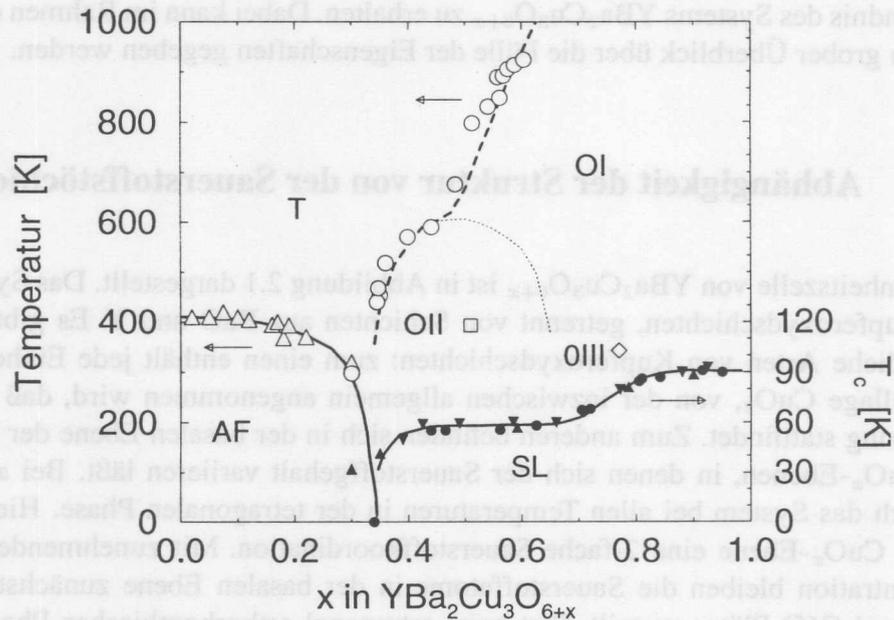


Abbildung 2.2: Phasendiagramm der strukturellen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften. Die Daten der antiferromagnetischen Phase (AF) (offene Dreiecke) sind aus Ref. [All90, Cas94]. Die Daten des orthorhombisch-tetragonalen (O/T) Phasenübergangs (offene Kreise) sind Ref. [And90] entnommen, während die gestrichelte Linie Ergebnisse von Monte-Carlo Simulationen von denselben Autoren sind. Die Phasengrenze der ortho-II Phase fällt bei $x \leq 0.5$ mit dem O/T Phasenübergang zusammen, für größere x -Werte ist sie gepunktet dargestellt. Die experimentellen Daten des ortho-II (OII) (offenes Rechteck) bzw. ortho-III Phasenübergangs (Diamant) entstammen Ref. [Sch95] bzw. [Sch95a]. Die Daten der kritischen Temperatur der Supraleitung, mit gefüllten Symbolen dargestellt (rechte Skala), sind in Ref. [Cav88, Cav90] veröffentlicht, wobei die Proben bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden, bei 415°C (Dreieck nach unten), bei 440°C (Kreis) und bei 472°C (Dreieck nach oben).

klar, ob elastische Kräfte, z.B. durch Jahn-Teller Verzerrungen, die treibende Kraft für die Verzerrung sind oder die Ordnung der Sauerstoffatome selbst [Pou96]. Bei maximalem Sauerstoffgehalt von $x = 1$, in der sogenannten ortho-I Phase, ist die gesamte basale Ebene mit Ketten aus Sauerstoffatomen gefüllt. Die Cu-Atome dieser Ebene liegen nun in 4-facher Koordination von Sauerstoff vor. Die neuesten Daten von Strukturbestimmungen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mit Neutronenbeugung [Cas96, Sch94] und Röntgenbeugung [Sul93] bei verschiedenen Sauerstoffstöchiometrien an Kristallen höchster Reinheit zeigen eine kontinuierliche Variation der Bindungslängen mit der Sauerstoffkonzentration. In früheren Untersuchungen wurde eine Anomalie in der Länge der c -Achse gemessen, bzw. eine Aufspaltung der O(4)-Position von Sauerstoff beobachtet [Cav88, Cav90]. Diese Effekte sind vermutlich auf Defekte in den untersuchten Proben zurückzuführen [Bor93].

Verschiedene Überstrukturen wurden in der orthorhombischen Phase mit Hilfe von Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung beobachtet [Bey87, Zan87, Wer88, Ala88, Bey89, Rey89, Zhu90]. Diese Messungen werden in der Regel an dünnen Folien durchgeführt, die spezielle Relaxationseigenschaften haben können. Mit volumensensitiven Methoden, wie Neutronen- und Röntgenbeugung sind nur die ortho-II Struktur [Fle88, Bur92, Zei92a, Gry94, Had94, Pla94, Sch94] und die ortho-III Phase [Str93, Pla94, Sch95a] nachgewiesen worden. Bei der ortho-II bzw. ortho-III Phase handelt es sich um Strukturen, die durch Ordnung von Sauerstoff in Ketten (...O(1)-Cu(1)-O(1)-Cu(1)-...) entlang der b-Achse entstehen. So ist z.B. bei der ortho-II Struktur jede zweite Kette besetzt. Bei der ortho-III Phase ist die Einheitszelle verdreifacht und es wechseln sich in Richtung von a zwei besetzte Ketten mit einer unbesetzten Kette ab. Mit der Sauerstoffordnung gehen Verschiebungen der positiv geladenen Ionen einher, deren Größen in verschiedenen Arbeiten für die ortho-II Phase [Bur92, Zei92a, Gry94, Had94, Sch93, Sch94, Had95] und die ortho-III Phase [Str93, Pla94] bestimmt wurden. Die genauen Phasengrenzen blieben dagegen unbestimmt. So ist nur bekannt, daß die ortho-II Phase etwa im Bereich $0.4 \leq x \leq 0.6$ und die ortho-III Phase in etwa zwischen $x = 0.7$ und $x = 0.8$ existieren. Die Temperaturabhängigkeit der ortho-II Phase wurde bisher nur von Schleger *et al.* [Sch95, Had95] bei $x = 0.5$ untersucht. In dieser Untersuchung wird auch die Frage aufgeworfen, warum die ortho-II Phase nicht als langreichweitig geordnete Phase beobachtet wird, wie es von Simulationsstudien vorhergesagt wird [deF90]. (Ein detaillierter Überblick über Modellrechnungen zur Sauerstoffordnung wird in Abschnitt 3.4 gegeben.) Dieser Frage kann durch die Postulierung der Existenz eines "random field" begegnet werden, wonach Defekte in der Probe das Wachstum in eine langreichweitig geordnete Phase verhindern. Der Phasenübergang findet bei 120°C in die ortho-I Phase statt, während Modellrechnungen einen Übergang in die tetragonale Phase bei viel höheren Temperaturen ergeben (siehe auch Abbildung 2.2). Von denselben Autoren wird auch über die Temperaturabhängigkeit der ortho-III Phase berichtet [Sch95a]. Dort findet der Phasenübergang bei etwa 75°C statt.

Neben der ortho-II und ortho-III Phase wurde auch über die Beobachtung von Sauerstoffordnung in reduzierten Kristallen in eine $2\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a$ Phase berichtet [Ala88, Rey89, Son91], während Krekels *et al.* diese Struktur bei reduzierten Kristallen auf eine Verzerrung der CuO_5 -Pyramiden zurückführt und Sauerstoffordnung als Ursache für diese Struktur ausschließt [Kre90, Kre95]. Darüber hinaus deuten Zeiske *et al.* [Zei92] bei $x = 0.35$ erhaltene Daten eines Röntgenbeugungsexperiments mit einer $2\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a$ Phase, der sogenannten Fischgrätenstruktur (herringbone structure). Neuere Messungen jedoch ergeben, daß es sich bei der Fischgrätenstruktur nicht um eine Überstruktur, verursacht durch Ordnung von Sauerstoffatomen handelt, sondern um BaCu_3O_4 -Körnchen in der Probe [Yak96]. Diese können auch die Ursache für die $2\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a$ Phase sein. Eine qualitative Darstellung des Phasendiagramms ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Phasendiagramm der Sauerstoffordnung im orthorhombischen Bereich systematisch studiert, insbesondere wird auch die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Phasen verfolgt.

2.2.2 Elektronische Struktur

Elektronische Struktur und Sauerstoffordnung stehen in enger Beziehung zueinander. Der Zusammenhang zwischen Sauerstoffordnung und kritischer Temperatur T_c der Supraleitung, die wiederum mit der elektronischen Struktur des Systems zusammenhängt, wird z.B. deutlich bei der Beobachtung, daß der Dotierungsbereich, in dem sich das 60 K Plateau befindet, der gleiche ist in dem auch die ortho-II Struktur existieren soll (siehe Abb. 2.2). Darüber hinaus wird beobachtet, daß bei Kristallen mit Sauerstoffstöchiometrien im Bereich von $x \sim 0.5$, d.h. im Bereich der ortho-II Phase, nach dem Abschrecken von hohen Temperaturen auf Raumtemperatur T_c zunächst erniedrigt ist, sich aber während des Temperns bei Raumtemperatur wieder auf den ursprünglichen Wert erholt [Cla90, Vea90, Lib93]. Dieser Effekt wird durch unterschiedliche Ordnung der Sauerstoffatome erklärt. Während des Ordnungsprozesses wechselt die Konfiguration von ursprünglich zwei 3-fach koordinierten Cu-Atomen in eine Konfiguration mit einer 4-fachen und einer 2-fachen Koordination. Diese Ordnung wurde mit optischer Spektroskopie bestätigt [Kir93]. Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS) Studien ergeben, daß $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ sowohl einwertiges als auch zweiwertiges Cu enthält [To192], wobei das monovalente Cu^{1+} der linearen Koordination von Cu zugeordnet wird und das divalente Cu^{2+} der planaren vierfachen Koordination. An Cu(2)-Plätzen findet man daher Cu^{2+} vor, während an Cu(1)-Plätzen Kupfer sowohl im Zustand 1+ als auch im Zustand 2+, je nach Sauerstoffkonfiguration, vorkommen kann. Die Anzahl der Löcher hängt nun von der Sauerstoffkonfiguration von Kupfer in der CuO_x -Ebene ab. Ist Kupfer in linearer Koordination mit Sauerstoff ($\text{Cu}(1)+2 \times \text{O}(4)$) (Kettenlänge=0), so ist es formal monovalent. Ein isoliertes Sauerstoffatom O(1) in der CuO_x -Ebene (Kettenlänge=1) oxidiert beide benachbarten Kupferatome in den Zustand Cu^{2+} . Diese Cu $3d^9$ -Löcher sind lokalisiert. Bildet Sauerstoff eine Kette der Länge 2 werden drei Kupferatome in den Zustand Cu^{2+} oxidiert. Für zwei Sauerstoffatome werden jedoch vier Löcher benötigt, so daß ein O 2p-Loch erzeugt wird [Nüc89]. Cu $3d^8$ -Zustände werden nicht erzeugt, denn die resultierenden Cu^{+3} Zustände werden experimentell nicht beobachtet [Bia87]. Ein O 2p-Loch ist delokalisiert. Bei ausreichender Konzentration von Löchern in der CuO_x -Ebene werden sie auch in die CuO_2 -Ebene transferiert. Verschiedene theoretische Ansätze werden benutzt um die Dotierung der CuO_2 -Ebenen mit Löchern zu erklären. Alle Modelle führen diesen Dotierungsmechanismus auf die Ordnung von Sauerstoff in Ketten in der CuO_x -Ebene zurück und die Übergangstemperatur in die supraleitende Phase wird durch die Anzahl der Löcher in der CuO_2 -Ebene kontrolliert [Zaa88, Pou91, Uim92, Ali94]. Es wird angenommen, daß Ketten aus Sauerstoffatomen erst ab einer Länge von etwa 3-4 Gitterkonstanten zum Ladungstransfer beitragen.

2.2.3 Magnetische Struktur

Hoch- T_c Supraleitung und Antiferromagnetismus treten in den meisten Fällen gemeinsam auf, aber bisher ist unklar, ob magnetische Fluktuationen zur Ausbildung der Supralei-

tung beitragen oder ob sie die Supraleitung unterdrücken. Deshalb sollen als nächstes die magnetischen Eigenschaften des Systems $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ kurz dargestellt werden. Im reduzierten System $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ haben die Cu(2)-Atome die Valenz 2+ und besitzen damit ein magnetisches Moment, während die Kupfer-Atome auf den Cu(1)-Plätzen in 2-facher Koordination nicht magnetisch sind. Die Cu-Spins in der CuO_2 -Doppelebene ordnen unterhalb der Néel Temperatur von $T_N=410$ K für $x = 0$ in einer 2-dimensionalen antiferromagnetischen Struktur, der AF-I Phase [Bur88, Tra88]. Benachbarte Doppelebenen sind antiferromagnetisch gekoppelt. Die magnetische Einheitszelle ist damit in a - und b -Richtung, verglichen mit der chemischen Einheitszelle, verdoppelt. In c -Richtung sind beide Einheitszellen gleich groß. Bei höheren Dotierungen und tieferen Temperaturen wurde eine AF-II Phase gefunden [Kad88, Sha93]. Dabei koppeln benachbarte Doppelebenen über eine ferromagnetische Wechselwirkung an die CuO_x -Ebene. Die magnetische Einheitszelle in dieser Phase verdoppelt sich dadurch auch in c -Richtung. Neuere Messungen an hochreinen Kristallen deuten jedoch darauf hin, daß die AF-II-Phase auf Verunreinigungen der Proben zurückzuführen ist [Cas94, Bre95]. Neben der langreichweitigen magnetischen Ordnung gibt es in der antiferromagnetischen Phase Spin-Fluktuationen mit verschiedenen akustischen und optischen Moden, die hier nicht diskutiert werden sollen.

In der orthorhombischen Phase verschwindet die statische magnetische Ordnung, da die Löcher, die in dieser Phase in die CuO_2 -Ebene dotiert werden, die langreichweitige Ordnung der Spins in dieser Schicht zerstören. Dagegen zeigen XAS Messungen, daß Cu(2) über den gesamten Bereich von x im Zustand Cu^{2+} und damit magnetisch bleibt. Experimente mit inelastischer Neutronstreuung am vollständig dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ergeben in der supraleitenden Phase sowohl im Energie- als auch im Impulsraum eine scharfe kollektive magnetische Mode, die mit Zusammenbruch der Supraleitung verschwindet [Moo93]. Ähnliche Effekte wurden auch im unterdotierten System mit $x = 0.5$ und $x = 0.7$ beobachtet, wobei hier die Resonanz zu kleineren Energien verschoben ist [Fon97]. Darüber hinaus beobachten Dai *et al.* [Dai97] ebenfalls mit inelastischer Neutronenstreuung an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ oberhalb von T_c magnetische Fluktuationen an Positionen kommensurabel mit dem Gitter. Beim Abkühlen in die supraleitende Phase werden diese Fluktuationen unterdrückt, während nun das Signal an inkommensurablen Positionen anwächst. Die Aufspaltung soll hier entlang der $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Richtung sein. Tranquada [Tra97] interpretiert dagegen die Daten im $x = 0.6$ System mit einer Aufspaltung entlang der Hauptachsen a und b . Der Zusammenhang dieser Effekte mit dem Paarungsmechanismus der Elektronen in der supraleitenden Phase wird gegenwärtig diskutiert.

Ein einheitlicheres Bild zeichnet sich im System $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ab. Auch hier entwickelt sich die antiferromagnetische Ordnung in dem $x = 0$ System mit zunehmender Dotierung in 2-dimensionale, rein dynamische, magnetische Korrelationen, die inkommensurabel mit dem Gitter sind [Che91, Mas92, Thu92]. Durch teilweisen Ersatz von La durch Nd oder auch Cu durch Ni, wird das System von der gewöhnlichen Tieftemperatur-orthorhombischen (LTO) Phase in die sogenannte Tieftemperatur-tetragonale (LTT) Phase verzerrt, die nicht supraleitend ist [Büc93]. Untersuchungen mit Neutronenbeugung zeigen, daß an den gleichen Positionen im reziproken Raum, an denen die inelastischen magnetischen Korrelationen beobachtet wurden, nun elastische magnetische

Streuung auftritt [Tra95, Tra96]. Darüber hinaus werden Reflexe zweiter Ordnung beobachtet, die durch Ladungsordnung hervorgerufen werden. Diese Phänomene lassen sich im Rahmen des Streifenmodells von Tranquada *et al.* [Tra95, Tra96] verstehen. Danach trennen periodisch geordnete Ladungstreifen, antiferromagnetische anti-Phasen-Domänen. Die Ladungstreifen sind auch mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung in $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ beobachtet worden [vZi98]. Dabei konnten die Streifen nicht nur mit besserer Zählstatistik beobachtet werden, sondern auch eine Ordnung der Streifen entlang der c -Achse beobachtet werden. Aufgrund von Coulombwechselwirkung sind die Ladungstreifen in der Grundebene und in der obersten Schicht der Einheitszelle um eine halbe Periode versetzt, während die Orientierung der Streifen in der mittleren Ebene um 90° verdreht ist. Mit dem Streifenmodell lassen sich auch anomale Phänomene der Wärmeleitfähigkeit in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ erfolgreich erklären [Büc97]. Die Möglichkeit, die dynamischen magnetischen Korrelationen festzuhalten, besteht für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bisher nicht.

2.2.4 Verwandte Systeme: SE $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Betrachtet man die ganze Familie von Barium Kupraten SE BaCuO_{6+x} , wobei SE irgendein Selten-Erd Atom ist, wie z.B. La, Nd, Er, Pr, Sm, u.s.w., sind alle diese Systeme bei kleinen Dotierungen (Sauerstoffkonzentrationen) antiferromagnetische Isolatoren und mit zunehmender Dotierung findet ein Übergang zur Supraleitung statt. Eine Ausnahme ist $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, das für alle möglichen Dotierungen normalleitend bleibt [Sod87]. Folgende Trends lassen sich feststellen:

- das maximale T_c der Supraleitung ist bis auf einige Kelvin unabhängig von der Art des SE-Ions [Büc90, Gui94].
- die minimale Sauerstoffkonzentration notwendig für Supraleitung steigt mit zunehmendem Ionenradius des SE-Ions [Vea89, Kre92].
- Die Ausdehnung des 60 K Plateaus von T_c nimmt mit größeren Ionen immer mehr ab und geht schließlich in einen kontinuierlichen Anstieg von T_c über, wie z.B. bei Nd [Kre92].

Darüber hinaus haben Lütgemeier *et al.* [Lüt96] mittels Kern-Magnetischer-Resonanz (NMR) festgestellt, daß der Bereich der antiferromagnetischen Ordnung in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ zu deutlich größeren Werten von x verschoben ist. Der Übergang vom Isolator zu metallischem Verhalten findet hier bei $x = 0.6$ statt, gegenüber $x = 0.35$ bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Für andere Selten-Erd Systeme liegen keine detaillierten Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften vor. Die Sauerstoffordnung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ wurde mittels Kern-Quadrupole-Resonanz-Spektroskopie (NQR) untersucht [Lüt96]. In reduzierten Systemen wird eine Zunahme des Anteils von 3-fach koordinierten Cu(1)-Atomen mit zunehmendem Ionenradius gefunden. Für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

schließen die Autoren aus den beobachteten NQR-Spektren auf die Fischgräten-Struktur (herringbone structure), während sich die Spektren von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ besser mit einer vollkommen zufälligen Verteilung von Sauerstoff auf O(1)- und O(5)-Plätze erklären lassen. Eine Studie mit harter Röntgenbeugung an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ Einkristallen wird in Abschnitt 5.6 vorgestellt. Hier wird, im Gegensatz zu den obigen Ergebnissen, aber ähnlich wie bei $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, eine Fischgräten-Struktur beobachtet.

Ein Modell, mit dem die Unterdrückung der Supraleitung in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ erklärt wird, wurde von Fehrenbacher und Rice vorgeschlagen [Feh93]. Dabei wird angenommen, daß die Löcher in der CuO_2 -Ebene an Praseodymium im Zustand Pr^{4+} gebunden sind. XAS an unverzwillingten $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ Einkristallen mit $x = 0.0, 0.4$ und 0.8 haben gezeigt, daß es sich in der Tat um eine $\text{Pr } 4f\text{-O } 2p_\pi$ -Hybridisierung handelt [Mer97]. Das bedeutet, die Unterdrückung von T_c in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ist auf die Bindung von Sauerstoff an Pr zurückzuführen und hat nichts mit dem Dotierungsmechanismus über die Sauerstoffordnung in der CuO_x -Ebene der anderen SE $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ Systeme zu tun.

2.2.5 Innere Grenzflächen

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und viele andere hoch- T_c Supraleiter sind bei Raumtemperatur orthorhombisch und dadurch verzwilligt. Die Zwillingsstruktur entsteht beim orthorhombisch/tetragonalen Phasenübergang durch den Unterschied in den Gitterkonstanten a und b . Die daraus resultierenden Verspannungen zwischen unterschiedlich orientierten Domänen werden an diagonalen $\{1\ 1\ 0\}$ -Spiegelebenen abgebaut, so daß Zwillingswände mit $(1\ 1\ 0)$ - und $(1\ \bar{1}\ 0)$ -Orientierung beobachtet werden. Benachbarte Domänen sind um den Zwillingswinkel $\zeta = \pi/2 - 2 \tan^{-1}(a/b)$ gegeneinander verkippt und insgesamt werden 4 unabhängige Zwillingsdomänen beobachtet (siehe Abbildung 6.1). Da bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ die c -Achse der Einheitszelle viel länger ist als die a - und b -Achse tritt Verzwilligung nur in der ab -Ebene auf. In hoch- T_c Materialien können Zwillingsgrenzen als pinning Zentren für magnetische Flußlinien wirken, sofern das Feld parallel zu den Grenzflächen angelegt wird [Gyo90, Kwo90]. Bei Kristallen mit Verunreinigungen wirken i.a. die Defekte als pinning Zentren und die Domänengrenzen leisten nur einen sehr kleinen zusätzlichen Beitrag beim pinnen der Flußlinien [Lai90]. Der Einfluß von Zwillingsdomänen-Grenzflächen auf die supraleitenden Eigenschaften von hoch- T_c Supraleitern ist also nur von untergeordneter Bedeutung. Da die Verzwilligung nur in der ab -Ebene stattfindet kann jedoch an diesen Materialien das Verzerrungsfeld an inneren Grenzflächen studiert werden.

Mit abbildenden Methoden wie der linearen Doppelbrechung oder der Elektronenmikroskopie lassen sich Zwillingsdomänen direkt beobachten. Mit Elektronenmikroskopie wurde der verzerrte Bereich an Zwillingsgrenzen auf 10 bis 30 Å bestimmt [Zhu94]. Mit derselben Methode wurden auch Zwillingsdomänenwände in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bei verschiedenen Sauerstoffstöchiometrien untersucht. Bei $x = 0.6$ wird eine Verzwilligung um die Kationen beobachtet, während bei $x = 1$ die Zwillingsgrenze auf der Position der

Sauerstoffatome zentriert war.

Ebenso geeignet zur Untersuchung der Zwillingsstruktur sind Beugungsmethoden. Mit Röntgenbeugung wurde die Zwillingsstruktur von Chrosch *et al.* [Chr94] mit $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mit $x \sim 1$ untersucht. Im Gegensatz zur Untersuchung mit Hilfe von Elektronenmikroskopie erhalten sie aus der Analyse der Streuprofile mehrerer Braggreflexe für die Breite einer Zwillingsdomänenwand etwa 7 \AA , was einem Übergang von einer Domäne in die andere Domäne innerhalb einer einzigen atomaren Schicht entspräche. Für die Ausdehnung einer Domäne wird hier ein Wert von 230 \AA erhalten. Bei Betrachtung der an einer Röntgenröhre erreichbaren Auflösung erscheint die Signifikanz der erhaltenen Werte, die von den Autoren nicht diskutiert wird, fraglich. Die hohen Photonenströme an einer Synchrotronstrahlungsquelle erlaubten es dagegen im Rahmen der vorliegenden Arbeit, die von Zwillingsdomänengrenzflächen stammende diffuse Streuung mit hoher Auflösung direkt zu beobachten. Die Daten können mit einem Streuprofil beschrieben werden, das mit elastischer Theorie höherer Ordnung erhalten wird. Bei Sauerstoffkonzentrationen von $x = 0.95, 0.5$ und 0.67 ergeben sich Werte für die mittlere Domänengröße im Bereich von 1500 \AA und die Wandstärken liegen zwischen 12 \AA und 30 \AA .

Die spontane Verzerrung beim orthorhombisch/tetragonalen Phasenübergang wurde mit Beugung hochenergetischer Photonen von Poulsen *et al.* [Pou96] untersucht. Die Braggreflexe zeigen in der Nähe des Phasenübergangs eine beträchtliche Verbreiterung, was auf eine Abnahme der Größe der Zwillingsdomänen mit Annäherung an den Phasenübergang hindeutet. Auch der teilweise Austausch von Cu durch Co führt bei Raumtemperatur zum Phasenübergang von der orthorhombischen in die tetragonale Phase und ist mit Elektronenmikroskopie studiert worden [Sch89]. Mit Annäherung an den Phasenübergang nimmt die Größe der Zwillingsdomänen ab und oberhalb des Übergangs liegen orthorhombische Domänen als Mikrostruktur vor, der sogenannten tweed Struktur. Diese tweed Struktur wurde mit Röntgenbeugung an dem mit Al versetzten tetragonalen System $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.955}\text{Al}_{0.045})_3\text{O}_7$ untersucht [Jia91]. Hier werden diffuse Streaks in $[1\ 1\ 0]$ -Richtung um die Braggreflexe gefunden. Diese Streaks werden lokalen orthorhombischen Fluktuationen zugeordnet, deren Ausdehnung größer als die supraleitende Kohärenzlänge ist. Aufgrund dieser orthorhombischen Fluktuationen kann ein makroskopisch tetragonaler Kristall supraleitend sein.

Theorie 3

“Diffuse Streuung von Photonen und thermischen Neutronen sind die effektivsten Methoden um Informationen über imperfekte Kristalle zu erhalten” [Kri96]. Dieses Kapitel gibt eine Einführung in die oben genannten Methoden. Im Anschluß wird die Theorie der Phasenübergänge und des dynamischen Skalierens kurz umrissen, um die Ergebnisse der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Experimente zu verstehen. Dazu gehört die Beschreibung von Phasenübergängen mit Hilfe kritischer Exponenten, sowie ein neuerer Ansatz zur Beschreibung von Phasentransformationen in Systemen mit zufällig verteilten Defekten, des “random field Ising Modells”. Es werden die strukturellen Verzerrungen an Zwillingsdomänengrenzflächen betrachtet und die Streuverteilung von Zwillingsdomänen mit Hilfe eines Modells berechnet. Schließlich werden verschiedene Ansätze zur Erweiterung bestehender Gittergasmodelle vorgestellt, mit denen sich die Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ modellieren läßt.

3.1 Streutheorie

Die Theorie der Röntgen- und Neutronenstreuung wird von Warren [War90] und Zachariasen [Zac45], sowie Lovesy [Lov87] umfassend dargestellt. Die bei einem Streuexperiment im Raumwinkelement $\Delta\Omega$ gemessene Intensität I wird über den differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ ausgedrückt gemäß $I = N\mathcal{I}_0(d\sigma/d\Omega)\Delta\Omega$, wobei N die Anzahl von Streuzentren ist und \mathcal{I}_0 der einfallende Teilchenfluß. Bei einem Röntgenexperiment an einer einatomigen Substanz, bei dem die Energie des gestreuten Teilchens nicht analysiert wird ist der differentielle Wirkungsquerschnitt in kinematischer Näherung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} P |f(\mathbf{Q})|^2 S_1(\mathbf{Q}) \quad (3.1)$$

$\frac{r_0^2}{2} P$ beschreibt die Streuung am freien Elektron, die sogenannte Thomsonstreuung. r_0 ist der klassische Elektronenradius und P ist der Polarisationsfaktor, der vom Beugungswinkel und der Polarisation der einfallenden Strahlung abhängt. Der Atomformfaktor $f(\mathbf{Q})$ beschreibt die Streuung an der delokalisierten Elektronenhülle eines Atoms und ist die

Fouriertransformierte der Streudichtefunktion eines Atoms

$$f(\mathbf{Q}) = \int_{Atom} \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.2)$$

\mathbf{Q} ist der Impulsübertrag und gemäß $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ definiert, wobei \mathbf{k}_i und \mathbf{k}_f die Wellenvektoren der einfallenden bzw. gestreuten Welle sind. Die Streufunktion $S(\mathbf{Q})$ ist von der Lage \mathbf{R}_l der Atome abhängig und ist gegeben durch

$$S_1(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{l,l'} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_l} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{l'}} \rangle \quad (3.3)$$

Die Klammern $\langle \dots \rangle$ bedeuten ein thermisches Mittel. Die Indizes l und l' laufen über alle N Atome des Systems. Bei einem Neutronenexperiment gilt ein ähnlicher Ausdruck für den differentiellen Wirkungsquerschnitt, jedoch beruht die Wechselwirkung zwischen Neutronen und Materie auf starker Wechselwirkung mit den Kernen und der Ausdruck für die Thomsonstreuung wird durch die Streulänge des betreffenden Elements ersetzt. Der Atomformfaktor ist bei Neutronenbeugung durch den lokalisierten Kern konstant. Im allgemeinen besitzt die untersuchte Probe mehr als eine Atomsorte und der Atomformfaktor läßt sich nicht mehr von der Streufunktion trennen. In diesem Fall stellt sich das Produkt aus Atomformfaktor und Streufunktion in Gleichung 3.1 dar als

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{l,l'} f_l(\mathbf{Q}) f_{l'}^*(\mathbf{Q}) \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_l} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{l'}} \rangle \quad (3.4)$$

Die Fouriertransformierte der Streufunktion ist die Paarkorrelationsfunktion $P(\mathbf{r})$, die auch Pattersonfunktion genannt wird und es gilt die Beziehung

$$S(\mathbf{Q}) = \int_{\mathbf{r}} P(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \text{mit} \quad (3.5)$$

$$P(\mathbf{r}) = \int_{System} \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) d\mathbf{r}' \quad , \quad (3.6)$$

wobei $\rho(\mathbf{r})$ die Streudichtefunktion des gesamten Systems ist. Da Neutronenenergien typischerweise in der gleichen Größenordnung liegen wie die Energien von Gitterschwingungen, kann durch die Energieanalyse des gesteuerten Neutrons auch Information über zeitliche Korrelationen gewonnen werden, welche an dieser Stelle jedoch nicht betrachtet werden.

Streuung am Kristall

Bei einer regelmäßigen Anordnung von Atomen in einem Gitter stellen sich die Positionen eines jeden Atoms der Sorte s in Abhängigkeit der Lage der Einheitszelle \mathbf{r}_k und der Position \mathbf{r}_j des Atoms innerhalb der Einheitszelle sowie einer Auslenkung $\mathbf{u}_{jk}^s(t)$ von der idealen Position dar als

$$\mathbf{R}_l = \mathbf{r}_k + \mathbf{r}_j + \mathbf{u}_{jk}^s(t) \quad (3.7)$$

Die Streufunktion wird nun dargestellt als

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N_j N_k} \sum_{jks} \sum_{j'k's'} f_{jks}(\mathbf{Q}) f_{j'k's'}^*(\mathbf{Q}) e^{-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_k)} e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_{j'} + \mathbf{r}_{k'})} \times \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_{jk}^s(t)} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_{j'k'}^{s'}(t)} \rangle \quad (3.8)$$

N_j bezeichnet die Anzahl der Atome in einer Einheitszelle und N_k die Anzahl der Einheitszellen. Kann die thermische Bewegung der Atome durch eine harmonische Schwingung beschrieben werden, ist der letzte Term der Debye-Waller Faktor $e^{-\frac{1}{2}(\mathbf{Q} \cdot \overline{\mathbf{u}_{js}})}$, wobei $\overline{\mathbf{u}_{js}}$ die mittlere Abweichung von der Gleichgewichtslage ist. Die Zerlegung der effektiven Streulängen $f_{jks} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_{jk}^s(t)}$ in deren Mittelwerte über alle Einheitszellen, $\overline{f_{js}}$, und die Fluktuationen Δ_{js} um die Mittelwerte führen zur Separation der Streufunktion in Braggstreuung, die durch die mittlere Struktur verursacht wird, und diffuse Streuung, welche aus den Abweichungen von der mittleren Struktur resultiert. Es gilt dann die Beziehung

$$S(\mathbf{Q}) = S_{Bragg}(\mathbf{Q}) + S_{diff}(\mathbf{Q}) \quad (3.9)$$

Für den Fall $\mathbf{Q}=\mathbf{G}$, mit dem reziproken Gittervektor \mathbf{G} , ist die Braggstreuung gegeben durch

$$S_{Bragg}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N_j} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G}) |F(\mathbf{G})|^2 \quad (3.10)$$

wobei die Summation über alle reziproken Gittervektoren ausgeführt wird. Der geometrische Strukturfaktor stellt sich dar als

$$F(\mathbf{G}) = \sum_{js} \overline{f_{js}}(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (3.11)$$

Das Betragsquadrat des geometrischen Strukturfaktors ist über die Messung der integralen Intensität zugänglich, mit $I_{int} \propto |F|^2$. Diffuse Streuung entsteht bei einem Streuexperiment immer dann, wenn irgend eine Art von Unordnung in der kristallinen Struktur

herrscht. Die Unordnung kann entweder durch Auslenkung der Atome aus den idealen Position hervorgerufen werden, wie z.B. die thermischen Oszillationen der Atome zur thermisch diffusen Streuung führen, oder die Unordnung entsteht durch die Besetzung von Gitterplätzen mit Atomen, die verschiedene Atomformfaktoren besitzen. Hat man es, wie im Fall der Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, mit unterschiedlicher Besetzung eines Gitterplatzes mit einer Atomsorte zu tun, so gilt $f_{jks}(\mathbf{Q}) = f(\mathbf{Q})\sigma_j$, wobei $\sigma_j = 1$ bei einem besetzten Platz und im anderen Fall $\sigma_j = 0$ gilt. Für die diffuse Streuung erhält man

$$S_{diff}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \int_{\mathbf{r}} \left[\sum_{j,j'} |f(\mathbf{Q})|^2 \langle (\sigma_j - \bar{\sigma}_j)(\sigma_{j'} - \bar{\sigma}_{j'}) \rangle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \right] d\mathbf{r} \quad (3.12)$$

Die Summation wird hier über alle N Plätze ausgeführt. Die diffuse Streuung ist die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$ und es gilt

$$S_{diff}(\mathbf{Q}) = \int g(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \text{mit} \quad (3.13)$$

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{j,j'} |f(\mathbf{Q})|^2 \langle (\sigma_j - \bar{\sigma}_j)(\sigma_{j'} - \bar{\sigma}_{j'}) \rangle \quad (3.14)$$

Das bedeutet, die Bestimmung der diffusen Streuung ergibt die Paarkorrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$, die von der mittleren Struktur abweichende Korrelationen beschreibt.

Beispiel für eine Korrelationsfunktion

Ein wichtiges Beispiel für eine Paarkorrelationsfunktion ist die Exponentialfunktion, die zur Lorentzverteilung der Streufunktion führt, wie sie z.B. bei kritischen Fluktuationen oberhalb der Temperatur eines Phasenübergangs beobachtet wird. Im Bereich der kritischen Fluktuationen gilt

$$g(\mathbf{r}) \propto \frac{e^{-r/\xi}}{|\mathbf{r}|} \quad (3.15)$$

Die Fouriertransformation ergibt

$$S_{diff}(\mathbf{q}) \propto \frac{1}{(1 + \sum_{i=h,k,l} \frac{q_i^2}{\Gamma^2})} \quad (3.16)$$

wobei \mathbf{q} der reduzierte Streuvektor ist und die Beziehung $\mathbf{q} = \mathbf{Q} - \mathbf{G}$ gilt.

3.2 Phasenübergänge

Phasenübergänge sind eine weitverbreitete Erscheinung in der Natur. Die geläufigsten Phasenübergänge sind das Schmelzen von Eis und das Verdampfen von Wasser. Im Festkörper sind magnetische und strukturelle Phasenübergänge bekannt. Während bei magnetischen Phasenübergängen die Ausrichtung der magnetischen Momente zu verschiedenen Phasen führt, ist es beim strukturellen Phasenübergang die Lageänderung der Atome des Festkörpers, die zu verschiedenen geordneten Strukturen führt. Die mikroskopische Beschreibung von Phasenumwandlungen stellt ein Vielteilchenproblem dar, das sich nur mit Methoden der statistischen Mechanik und Thermodynamik beschreiben läßt. Zentrale Größe ist dabei der Ordnungsparameter ϕ , der den Ordnungsgrad einer Phase beschreibt und Beträge zwischen Null und eins annehmen kann, oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur ist $\phi = 0$. Phasenübergänge lassen sich einteilen in kontinuierliche und diskontinuierliche Phasenübergänge, nach Ehrenfest auch Phasenumwandlungen zweiter und erster Ordnung genannt. Sie unterscheiden sich im Verlauf des Ordnungsparameters. Wie der Name verrät, sind kontinuierliche Phasenumwandlungen durch einen stetigen Verlauf der freien Enthalpie gekennzeichnet, bei diskontinuierlichen Umwandlungen gibt es eine latente Wärme und sie sind häufig von Hysterese-Erscheinungen begleitet. Eine Einführung in die Theorie der Phasenübergänge und kritischen Phänomene findet sich z.B. bei Binney *et al.* [Bin92], sowie Gebhardt und Krey [Geb80]. Im folgenden werden zwei grundlegende Konzepte zur Beschreibung von Phasenübergängen vorgestellt, die Universalitätshypothese und die Skalenhypothese, welche zu den kritischen Exponenten führen, mit denen die Temperaturabhängigkeit physikalischer Größen im Bereich des Phasenübergangs beschrieben wird. Die Ordnungskinetik nach einem Abschreckversuch wird für verschiedene Systeme vorgestellt und das Verhalten von Systemen mit zufällig verteilten Defekten beim Phasenübergang dargestellt.

3.2.1 Universalität und Skalierung

Die räumliche Schwankung einer physikalischen Größe z.B. $\phi(\mathbf{r}, t)$ eines Systems wird durch die Korrelationsfunktion $g(\mathbf{r}, t)$ beschrieben und allgemein ausgedrückt durch

$$g(\mathbf{r}, t) = \langle \phi(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t) \phi(\mathbf{r}', t) \rangle - \langle \phi(\mathbf{r}', t) \rangle \langle \phi(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t) \rangle \quad (3.17)$$

Die Korrelationslänge ξ ist ein Maß für den Abstand zweier Punkte mit nicht verschwindender Korrelation, d.h. bei endlichen Werten der Korrelationsfunktion. Bei Temperaturen weit oberhalb des Phasenübergangs gibt es fast keine Korrelationen, die Korrelationslänge ist dann Null. Bei Annäherung der Temperatur an den Phasenübergang nehmen die Korrelationen immer mehr zu und divergieren bei der kritischen Temperatur. Die kritischen Phänomene, d.h. das Verhalten des Systems in der Nähe der Phasenumwandlung, hängen bei kontinuierlichen Phasenübergängen nicht von den Details der Wechselwirkungen ab.

Die Eigenschaften des System werden durch die Korrelationslänge bestimmt und nicht von den interatomaren Wechselwirkungen, die zu den Korrelationen führen. Das kritische Verhalten eines System läßt sich dann mit den sogenannten kritischen Exponenten vollständig beschreiben.

Universalitätshypothese

Aufgrund der Universalitätshypothese, erstmalig von Griffiths 1970 formuliert [Gri70], lassen sich Systeme in Universalitätsklassen mit denselben kritischen Exponenten unterteilen. Die Einteilung in Klassen geschieht auf Grundlage der wesentlichen qualitativen Eigenschaften, als da wären

- die Dimension d des Systems,
- die Dimension n des Ordnungsparameters,
- die Reichweite und die Winkelabhängigkeit der interatomaren Kräfte,
- die Symmetrie des Kristalls.

Mit der Theorie der Renormalisierungsgruppen wurde die Universalitätshypothese bewiesen und gleichzeitig konnten die kritischen Exponenten genau bestimmt werden. Sie sind in Tabellen nachzuschlagen, z.B. bei Binney *et al.* [Bin92]. Eine detaillierte Ableitung der kritischen Exponenten würde den Umfang dieser Arbeit sprengen, daher werden hier nur die Relationen genannt, die mit einem elastischen Beugungsexperiment zugänglich sind. Die Symmetrie des Gitters in der Tieftemperaturphase ist bei einem kontinuierlichen Phasenübergang gebrochen, d.h. die Symmetrie ist erniedrigt, wodurch in einem Beugungsexperiment Überstruktureflekt auftreten. Der kritische Exponent β , der den Verlauf des Ordnungsparameters ϕ als Funktion der Temperatur beschreibt, läßt sich über die Messung des Strukturformfaktors, d.h. über die Stärke eines Überstruktur-Bragg-Reflexes, bestimmen. Es gilt die Beziehung

$$I_{Bragg}(T) \sim |F_{hkl}(T)|^2 \sim \phi^2(T) \sim (T_c - T)^{2\beta} \quad (3.18)$$

Oberhalb des Phasenübergangs ist der Ordnungsparameter $\phi=0$ und der Überstrukturefekt verschwindet. Für die ortho-II Phase von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, welche bei dieser Arbeit von primärem Interesse ist, ist der Ordnungsparameter definiert als die Besetzung von acht verschiedenen Untergittern mit Sauerstoff [Auk90] (siehe Abbildung 3.1)

$$\phi_{OII} = \frac{1}{2} [(\Theta_1 + \Theta_2) - (\Theta_3 + \Theta_4) + (\Theta_5 + \Theta_6) - (\Theta_7 + \Theta_8)] \quad (3.19)$$

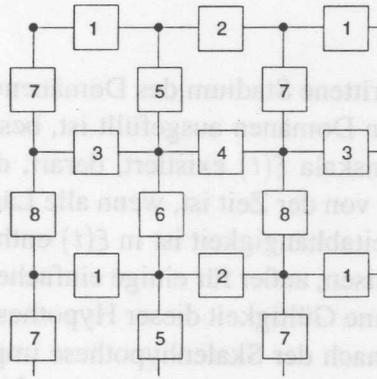


Abbildung 3.1: Acht Sauerstoff-Untergitter in der CuO_x -Ebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, deren Besetzung den Ordnungsparameter der ortho-II Phase definieren. Die vollen Kreise sind $\text{Cu}(1)$ Positionen und Quadrate repräsentieren Sauerstoffpositionen. Die Nummerierung erfolgt nach Aukrust et al. [Auk90].

Θ_α mit $\alpha = 1 \dots 8$ bezeichnet die Sauerstoffkonzentration in dem jeweiligen Untergitter. An den Positionen des Überstrukture reflexes können auch kritische Fluktuationen beobachtet werden. Sie verursachen beim Beugungsexperiment die sogenannte kritische Streuung, die durch eine lorentzförmige Streuverteilung gekennzeichnet ist. Die Suszeptibilität, durch den Exponenten γ beschrieben, wird über die Peakintensität I_{Fl} der kritischen Streuung gemessen und hängt von der Temperatur ab gemäß

$$I_{Fl}(\mathbf{q} = 0, T) \sim \chi(\mathbf{q} = 0, T) = \chi_0^\pm |T - T_c|^\gamma \quad (3.20)$$

Das \pm Symbol deutet auf Temperaturen oberhalb und unterhalb von T_c hin. Die Temperaturabhängigkeit der inversen Korrelationslänge, charakterisiert durch den Exponenten ν , ist im Experiment über die Halbwertsbreite ($HWHM$) der kritischen Streuung zugänglich und ist gegeben durch

$$HWHM \sim \Gamma = \Gamma_0^\pm |T - T_c|^\nu \quad (3.21)$$

Obwohl die Fluktuationen sowohl oberhalb als auch unterhalb des Phasenübergangs existieren, werden sie bei $T \leq T_c$ von dem Überstrukture reflex überlagert und sind daher unterhalb des Phasenübergangs schwer zu messen. Oberhalb von T_c ist dagegen die langreichweitige Ordnung verschwunden und die Fluktuationen sind gut beobachtbar. Der Exponent α , der das Verhalten der spezifischen Wärme beschreibt, ist mit Beugungsmethoden nicht direkt zugänglich. Auf empirischer Basis werden zwischen den kritischen Exponenten Beziehungen gefunden, die sogenannten Skalengesetze, mit denen es möglich ist, andere Exponenten zu berechnen. Die Skalengesetze beruhen auf der Skalenhypothese, die im folgenden vorgestellt wird. Sie wird in der vorliegenden Arbeit gebraucht, um das Wachstum geordneter Domänen zu beschreiben.

Skalenhypothese

Beschränkt auf das fortgeschrittene Stadium des Domänenwachstums, d.h. wenn der gesamte Kristall von geordneten Domänen ausgefüllt ist, besagt die Skalenhypothese, daß eine charakteristische Längenskala $\xi(t)$ existiert, derart, daß die Domänenstruktur (im statischen Sinne) unabhängig von der Zeit ist, wenn alle Längen mit $\xi(t)$ skaliert werden. Das bedeutet, die gesamte Zeitabhängigkeit ist in $\xi(t)$ enthalten. Das Skalieren läßt sich nicht im strengen Sinne beweisen, außer für einige einfache Modelle, jedoch deuten viele Experimente auf die allgemeine Gültigkeit dieser Hypothese hin. Die Existenz einer charakteristischen Längenskala nach der Skalenhypothese impliziert folgende Beziehungen für die Korrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$ und der Streufunktion $S(\mathbf{q})$

$$g(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}/\xi) \quad (3.22)$$

$$S(\mathbf{q}) = \xi^d \tilde{f}(q\xi) \quad , \quad (3.23)$$

wobei d die räumliche Dimension des Systems und $\tilde{f}(y)$ die Fouriertransformierte von $f(x)$ ist. Der Gültigkeitsbereich des Skalierens ist gegeben durch $r \gg \xi_0$ und $\xi \gg \xi_0$, wobei ξ_0 die Gleichgewichtskorrelationslänge ist und r/ξ beliebig gewählt werden kann. Die Gleichungen 3.22 und 3.23 sind nicht explizit abhängig von der Temperatur, die in der Größe $\xi(t)$ enthalten ist.

3.2.2 Ordnungskinetik

Systeme, die durch Abschrecken von einer ungeordneten in eine geordnete Phase überführt werden, ordnen nicht instantan. Statt dessen wächst die Größe der geordneten Bereiche mit der Zeit. Unmittelbar nach dem Abschrecken auf eine Temperatur unterhalb des Phasenübergangs befindet sich das System noch im Gleichgewichtszustand der ungeordneten Phase, der dann instabil ist. Dieser Vorgang ist schematisch für ein ferromagnetisches System in Abbildung 3.2 dargestellt. Nach dem Abschrecken auf die Temperatur T_q gibt es zwei mögliche Gleichgewichtszustände mit Magnetisierung $\pm M$, die miteinander konkurrieren. Lokal ordnen kleine Bereiche in $+M_0$ andere mit $-M_0$ bis der gesamte Kristall mit geordneten Bereichen gefüllt ist. Die Grenzflächen zwischen unterschiedlich geordneten Domänen leisten einen extra Beitrag zur freien Energie des Systems, der proportional zur Gesamtfläche der Grenzschicht ist. Um die freie Energie zu minimieren, stößt das System, durch Vergrößern der geordneten Domänen, die Grenzflächen aus. Diese Wachstumsphase wird als "coarsening" der Domänen bezeichnet und läßt sich mit der Skalenhypothese beschreiben. Die Theorie der Ordnungskinetik und des Domänenwachstums nach Abschrecken der Probe ist z.B. von Lifshitz und Slyozov [Lif61] dargestellt. Eine Zusammenfassung der Entwicklungen der letzten Jahre findet sich bei Bray [Bra94].

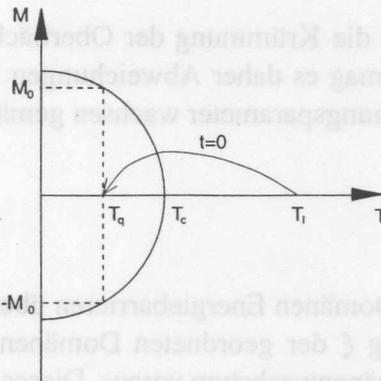


Abbildung 3.2: Die Magnetisierung im Ising Modell als Funktion der Temperatur zeigt bei T_c spontane Symmetriebrechung. Der Pfeil deutet das Abschrecken der Probe zur Zeit t_0 von der Temperatur T_I nach T_q an.

Domänenwachstum

Ordnungskinetik wird im allgemeinen im Rahmen des Ising Modells diskutiert, welches ausführlicher in Abschnitt 3.4 erläutert wird, da die meisten Arbeiten auf magnetische Systeme bezogen sind. Dieses läßt sich direkt auf die strukturelle Ordnung von Sauerstoff in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ anwenden, wie in Abschnitt 3.4 noch gezeigt wird. Das Wachstumsverhalten unterscheidet sich nun nach der Art des Ordnungsparameters. Man spricht z.B. von einem erhaltenen Ordnungsparameter in einer Legierung aus A-Atomen und B-Atomen, wo die Anzahl der A- und B-Atome getrennt erhalten ist. Dagegen ist in einem magnetischen System der Ordnungsparameter nicht erhalten, da sich ein Spin umdrehen läßt und nur die Gesamtanzahl der Spins erhalten ist. Beim Phasenübergang von ortho-I nach ortho-II hat man es ebenfalls mit einem nicht erhaltenen Ordnungsparameter zu tun, da nur die Gesamtsauerstoffkonzentration x erhalten ist, nicht aber die Besetzung der Untergitter. Das Wachstum bei nicht erhaltenem Ordnungsparameter wurde von Allen und Cahn [All79] berechnet. Danach wird das Wachstum durch die Oberflächenspannung verursacht und die Wachstumsgeschwindigkeit $v = \frac{d\xi}{dt}$ ist proportional zur mittleren Krümmung $K \sim 1/\xi$ der Domänengrenze, d.h.

$$v \sim K \quad \text{und} \quad (3.24)$$

$$\frac{d\xi}{dt} \sim 1/\xi, \quad (3.25)$$

und daher gilt

$$\xi(t) \sim t^{\frac{1}{2}}. \quad (3.26)$$

Hier wird angenommen, daß die Krümmung der Oberfläche isotrop ist. Für anisotrope Systeme wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mag es daher Abweichungen von diesem Verhalten geben. Systeme mit erhaltenem Ordnungsparameter wachsen gemäß [Lif61]

$$\xi(t) \sim t^{\frac{1}{3}} \quad (3.27)$$

Wenn beim Wachstum von Domänen Energiebarrieren überwunden werden müssen, die proportional zur Ausdehnung ξ der geordneten Domänen zunehmen, sagen Lai *et al.* [Lai88] logarithmisches Domänenwachstum voraus. Dieses Wachstumsgesetz wird in der Tat in Systemen mit Defekten an zufälligen Gitterplätzen beobachtet und auch theoretisch vorhergesagt, wie in Abschnitt 3.2.3 ausführlicher beschrieben. Dagegen finden Shore *et al.* [Sho92] auch logarithmisches Wachstum auf der Basis eines Ising Modells ohne Defekte mit ferromagnetischen nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen und antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen übernächsten Nachbarn. Für das 3-dimensionale System führen die antiferromagnetischen Wechselwirkungen zu Energiebarrieren f_B , die proportional zur Ausdehnung der geordneten Domänen ξ sind. Beim Abschrecken des Systems auf Temperaturen unterhalb einer charakteristischen Temperatur T_{CR} wird das Wachstum der Domänen logarithmisch gemäß

$$\xi(t) \sim \frac{T}{f_B} \ln(t) \quad (3.28)$$

beschrieben. Die Temperatur T_{CR} ist definiert durch einen Übergang von einer Domänenstruktur mit glatten Grenzflächen zu einer Domänenstruktur mit abgerundeten Ecken und hängt von der Größe der antiferromagnetischen übernächsten-Nachbar-Wechselwirkung ab. Beim Abschrecken auf Temperaturen oberhalb T_{CR} wird das übliche nach Gleichung 3.27 bzw. 3.26 gegebene Wachstum beobachtet. Ebene Grenzflächen zwischen den Domänen werden daher als essentiell für logarithmisches Wachstum betrachtet. Auch in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ hat man es mit kurzreichweitigen anziehenden Wechselwirkungen und langreichweitigen abstoßenden Wechselwirkungen zu tun. Die Anwendung dieses Modells auf $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ muß jedoch mit Hilfe von detaillierten Simulationsrechnungen gerechtfertigt werden.

Streuverteilungen bei Strukturen mit topologischen Defekten

Topologische Defekte, wie sie z.B. durch anti-Phasen Domänenwände gebildet werden und nicht mit Defekten durch Verunreinigungen zu verwechseln sind, haben Auswirkungen auf die kurzreichweitige Form der Korrelationsfunktion und damit auf die Form der Streufunktion bei großen Impulsüberträgen \mathbf{q} . Man bedenke, daß langreichweitige Korrelationen im realen Raum zu scharf lokalisierten Strukturen im reziproken Raum führen, während kurzreichweitige Korrelationen im realen Raum verschmierte Strukturen im reziproken Raum verursachen. Die Messung der Ausläufer der Streuverteilung eines Überstrukturreflexes liefert daher Informationen über die Natur der topologischen Defekte der zugehörigen Struktur.

Man betrachte den skalaren Ordnungsparameter $\phi(\mathbf{x})$ und zwei Punkte mit Abstand \mathbf{r} . Das Produkt $\phi(\mathbf{x})\phi(\mathbf{x} + \mathbf{r})$ ist -1, wenn eine Domänenwand zwischen den beiden Punkten liegt, andernfalls ist es +1. Die Wahrscheinlichkeit, eine einzige Domänenwand zwischen den beiden Punkten in einem teilweise geordneten System mit einer charakteristischen Domänenengröße ξ zu finden, ist etwa r/ξ . Die Wahrscheinlichkeit, daß keine Wand passiert wird ist $(1 - r/\xi)$ und die Korrelation kann nun abgeschätzt werden zu

$$g(\mathbf{r}) \approx (-1)\frac{r}{\xi} + (+1)(1 - \frac{r}{\xi}) \quad (3.29)$$

$$= 1 - 2\frac{r}{\xi}, \quad (3.30)$$

sofern $r \gg \xi$ gilt. Die Ausläufer der Streufunktion ($q\xi \gg 1$) sind dann mit Gleichung 3.23 gegeben durch

$$S(\mathbf{q}) \approx \frac{1}{\xi^d q^{d+1}}, \quad (3.31)$$

wobei wiederum die Skalierungsbedingung erfüllt sein muß. Diese Gleichung ist als Porod'sches Gesetz bekannt [Por82], und ist ein gängiges Konzept zur Beschreibung der Kleinwinkelstreuung bei Systemen mit inhomogenen Streulängen, wie z.B. bei Legierungen oder magnetischen Domänen. Verallgemeinert auf ein System beliebiger Dimension d und einem Ordnungsparameter der Dimension n erhält man

$$S(\mathbf{q}) \approx \frac{1}{\xi^n q^{d+n}}. \quad (3.32)$$

Der letzte zu zeigende Schritt, der zu einem tieferen Verständnis des Zusammenhangs zwischen der Art des topologischen Defektes und der Streuverteilung in einem Beugungsexperiment führt, ist die Einführung der Dimension $m = d - n$ des Defektes. Das Potenzgesetz für die Ausläufer der Streuverteilung lautet dann

$$S(\mathbf{q}) \approx \frac{1}{\xi^{d-m} q^{2d-m}}. \quad (3.33)$$

Es hängt nur noch von d und m ab. Für eine glatte 2-dimensionale Domänenwand in einem 3-dimensionalen System erwartet man demnach eine Abhängigkeit der Streuverteilung vom Impulsübertrag von $S(q) \sim 1/q^4$.

In Kapitel 5 wird zur Anpassung der experimentellen Daten eine 3-dimensionale Lorentz-funktion zur Potenz y in der Darstellung

$$S(\mathbf{q}) = \frac{I_0}{\left(1 + \left(\frac{q_h}{\Gamma_h}\right)^2 + \left(\frac{q_k}{\Gamma_k}\right)^2 + \left(\frac{q_l}{\Gamma_l}\right)^2\right)^y} \quad (3.34)$$

verwendet. Die Ausläufer dieser Funktion verhalten sich wie $S(\mathbf{q}) \sim q^{-2y}$, sofern $(q/\Gamma)^2 \gg 1$ gilt. Γ_i ($i = h, k, l$) sind dabei die inversen Korrelationslängen entlang der Hauptachsen des reziproken Raumes. Das bedeutet die Messung der Potenz y bei einer Anpassung an Daten diffuser Streuung durch Sauerstoffordnung ergibt die Dimension m der topologischen Defekte. Eine Lorentzquadratfunktion deutet dann in einem 3-dimensionalen System auf 2-dimensionale topologische Defekte hin, d.h. 2-dimensionale anti-Phasen Domänenwände. Eine analytische Bestimmung der Domänengrößenverteilung, die zu einer Streufunktion mit Lorentzquadratform gehört, ergibt eine Verteilung der Domänengröße um einen bestimmten Mittelwert, wobei die Größe aller Domänen einen Mindestwert überschreitet [Fii95]. Dagegen ist die Größenverteilung bei einer lorentzförmigen Streufunktion eine Exponentialfunktion, wobei die Anzahl der Domänen mit abnehmender Größe immer mehr zunimmt.

3.2.3 Das random field Ising Modell

Ein Feld, welches den Wert des Ordnungsparameters beeinflusst und nur an zufällig bestimmten Gitterplätzen vorliegt, das sogenannte random field, kann die Ordnungseigenschaften beim Phasenübergang dramatisch beeinflussen. In der Veröffentlichung von Schleger *et al.* [Sch95] wurde vorgeschlagen, daß der Phasenübergang von der ortho-II Phase in die ortho-I Phase durch einen random field Übergang gekennzeichnet ist. In der Doktorarbeit von Hadfield [Had95] wurde dieser Vorschlag ausführlicher ausgearbeitet. Im folgenden soll die Theorie des random field Übergangs kurz vorgestellt werden. Die random field Theorie wird von Natterman ausführlich besprochen [Nat97].

Der Hamilton-Operator des random field Ising Modells wird dargestellt als

$$\mathcal{H}_{RF} = \sum_{ij} V_{ij} \sigma_i \sigma_j - \sum_i h_i \sigma_i \quad (3.35)$$

Das random field h_i ist konstant, wirkt aber nur an zufällig bestimmten Gitterplätzen i . V_{ij} ist die effektive Paarwechselwirkung. σ_k ($k = i, j$) ist die Besetzungszahl und besitzt den Wert $\sigma_k = 1$ für einen besetzten Gitterplatz und $\sigma_k = 0$ bei einem unbesetzten Platz. Der zweite Term hat weitreichende Konsequenzen für die Eigenschaften des Phasenübergangs. Vom Ising Modell ($h_i = 0$) ist bekannt, daß es geordnete Phasen

besitzt. Das zusätzliche zufällige Feld h_i , verursacht z.B. durch Defekte, wirkt der Ordnung entgegen. Imry und Ma [Imr75] haben gezeigt, daß die untere kritische Dimension $d_c = 2$ beträgt, d.h. Systeme mit einer Dimension kleiner als 2 können in Gegenwart eines endlichen zufälligen Feldes niemals den geordneten Zustand erreichen, während das für 3-dimensionale Systeme möglich sein sollte. Die Defekte wirken derart, daß sie anti-Phasen-Domänenwände festhalten, wodurch das Wachstum deutlich verlangsamt wird. Bei tiefen Temperaturen friert das System ein, während bei höheren Temperaturen Fluktuationen das Pinning aufheben können. Für das random field Ising Modell sind die kritischen Exponenten von denen des reinen Systems verschieden. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse von Berechnungen kritischer Exponenten ist z.B. in Ref. [Nat97] zu finden. Der Einfluß des random fields auf die Temperatur T_{RF} der Phasenumwandlung von der geordneten Phase in die ungeordnete Phase in einem magnetischen System wurde von Fishman *et al.* berechnet [Fis79]

$$T_{RF} = T_0 + bh^2 + ch^{2/\gamma} \quad (3.36)$$

T_0 ist die Übergangstemperatur ohne random field ($h = 0$), bh^2 ist die Verschiebung der Übergangstemperatur, die bei einem reinen System im Magnetfeld h beobachtet wird und γ ist der zuvor eingeführte kritische Exponent für das reine System ohne random field. b und c sind Konstanten. Die deutlichsten Auswirkungen des random fields beobachtet man in der Ordnungskinetik eines Systems mit random fields. Villain *et al.* [Vil84] sagen ein logarithmisches Domänenwachstum voraus, sobald die Größe der Domänen einen bestimmten Wert überschreitet, welche von der Defektkonzentration abhängt. Die Bewegung von einer Domänenwand ist durch das Arrhenius-Gesetz gegeben, d.h. die Wahrscheinlichkeit für die Bewegung ist $e^{-\epsilon/kT}$, mit der Energiebarriere ϵ , welche durch das pinning der Defekte verursacht wird. Ist diese Barriere nun proportional zur Domänengröße $\epsilon \sim \xi$ so ist das Wachstum logarithmisch.

$$\xi(t) \sim \frac{T}{h^2} \ln \left(\frac{t}{\tau} \right) \quad (3.37)$$

mit der Zeitkonstante τ . Logarithmisches Wachstum ist zu späten Zeiten schwer von einem eingefrorenen Zustand zu unterscheiden. Daher wird langreichweitige Ordnung in einem random field Ising System selten beobachtet. In Monte Carlo Studien konnte ein Wachstumsverhalten gemäß Gleichung 3.37 simuliert werden.

Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels wurde erläutert, daß die diffuse Streuung in einem Beugungsexperiment durch Korrelationen verursacht wird, die von der mittleren Struktur abweichen. Bei einem kontinuierlichen Phasenübergang wird die Temperaturabhängigkeit dieser Korrelationen durch die kritischen Exponenten beschrieben. Die Ordnungskinetik nach einem Abschreckversuch kann über die Messung der Korrelationen untersucht werden. Die Zeitabhängigkeit der Korrelationslänge hängt von der Art

des Ordnungsparameters ab und wird i.a. durch ein Potenzgesetz beschrieben. In Systemen, bei denen die Bewegungswahrscheinlichkeit für eine anti-Phasen Domänengrenze proportional zur Korrelationslänge ist, wird logarithmisches Wachstum beobachtet. Dies ist z.B. in Systemen mit zufällig verteilten Defekten, welche den Ordnungsparameter beeinflussen, der Fall oder kann auch bei Systemen ohne Defekte mit einer Mischung aus anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen auftreten. Aus der Messung der Ausläufer eines Überstrukturreflexes kann auf die Verteilung der Domänengröße geschlossen werden.

3.3 Zwillingsdomänenwände

Der Phasenübergang von der tetragonalen Phase in die orthorhombische Phase von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ist durch das Ordnen von Sauerstoff von einer zufälligen Verteilung zwischen O(1) und O(5) Gitterpositionen in der tetragonalen Phase, auf Gitterplätze des Typs O(1) in der orthorhombischen Phase gekennzeichnet. Zusätzlich tritt eine Deformation der Einheitszelle auf. Diese Deformation wird spontane strukturelle Verzerrung genannt und läßt sich über die Messung der Gitterparameter bestimmen. Die spontane strukturelle Verzerrung kann zu einer makroskopischen Deformation des Kristalls führen. Zeigt die makroskopische Verzerrung des Kristalls als Funktion einer von außen angelegten mechanischen Spannung eine Hysterese, so wird das Material ferroelastisch genannt. Das bedeutet, die Verzerrung des Gitters kann durch äußere Spannung in eine andere Richtung ausgerichtet werden. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Kristalle sind bei Raumtemperatur in der Regel verzwillingt. In verschiedenen Bereichen des Kristalls liegen dann Domänen vor, bei denen die Orientierung des Gitters verschieden ist. Beim Übergang von einer Domäne zur anderen wechselt die spontane Verzerrung das Vorzeichen. In diesem Abschnitt wird das Verzerrungsfeld an einer solchen Domänengrenze betrachtet und daraus der Strukturfaktor berechnet, der die diffuse Streuung einer Domänengrenzfläche beschreibt. Eine umfassende Darstellung der Eigenschaften ferroelastischer Materialien wird von Salje [Sal90] gegeben.

Die Deformation eines Systems läßt sich darstellen als eine Abbildung A von Punkten mit Koordinaten X vor der Deformation auf die Positionen $A(X) = x$ nach der Deformation. Die Verschiebung u eines Punktes nach der Deformation ist dann $u = x - X$. In kartesischen Koordinaten des Systems vor der Deformation werden die Komponenten der Verschiebung dann durch einen Tensor zweiter Stufe ausgedrückt, den Lagrange'schen Verzerrungstensor

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial X_j} + \frac{\partial u_j}{\partial X_i} + \frac{\partial u_k}{\partial X_i} \frac{\partial u_k}{\partial X_j} \right) \quad (3.38)$$

u_i ($i = x, y, z$) sind die Komponenten des Verschiebungsvektors u bezüglich des unde-

formierten Zustands. Über gleiche Indizes wird gemäß der Summenkonvention summiert. Sind die Achsen der Einheitszelle orthogonal, findet man für die Komponenten von η ausgedrückt in Gitterparametern vor (Index 0) und nach der Deformation (Index 1) die Relationen

$$\eta_{11} = \frac{a_1}{a_0} - 1, \quad (3.39)$$

$$\eta_{22} = \frac{b_1}{b_0} - 1, \quad (3.40)$$

$$\eta_{33} = \frac{c_1}{c_0} - 1, \quad (3.41)$$

mit verschwindenden Nichtdiagonalelementen [Sch78]. In der orthorhombischen Phase sind die Gitterkonstanten der tetragonalen Phase unbekannt und müssen aus der Temperaturabhängigkeit in der Hochtemperaturphase extrapoliert werden. Im Fall von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ kann in guter Näherung die Beziehung

$$\eta_{11} = -\eta_{22} = \frac{b_1 - a_1}{b_1 + a_1}. \quad (3.42)$$

angenommen werden, was bei $x = 0.35$ experimentell gezeigt wurde [Pou96]. Für ferroelastische Materialien formulieren Barsch und Krumhansl [Bar84] auf Grundlage der Ginzburg-Landau-Theorie das Verzerrungsfeld an Grenzschichten. Grenzflächen zwischen Zwillingsdomänen werden im Rahmen dieses Modells durch Solitonen beschrieben. Solitonen sind Lösungen nicht-linearer Wellengleichungen, welche sich durch die Erhaltung der Wellenform bei der Ausbreitung der Welle auszeichnen. Im Gegensatz zu früheren Modellen kann mit diesem Ansatz die Verzwilligung von Kristallen ohne Versetzungen beschrieben werden.

Die Anwendung dieses Modells auf den 2-dimensionalen Fall, bei dem die Hochtemperaturphase eine quadratische Struktur und die Tieftemperaturphase eine nicht-quadratisch-rechteckige Struktur besitzt, wurde von Jacobs [Jac85] durchgeführt. Dieser Ansatz läßt sich direkt auf $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ anwenden. Die orthorhombische Symmetrie der Einheitszelle mit $c \gg a$ und $c \gg b$ läßt nur eine Verzwilligung in der ab -Ebene zu. Domänenwände erstrecken sich dann in c -Richtung durch den gesamten Kristall. Daher kann die Zwillingsstruktur in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ in guter Näherung als 2-dimensional betrachtet werden. Die Ergebnisse dieser Darstellung werden an dieser Stelle kurz zusammengefaßt.

Nach Landau-Ginzburg ist die elastische Energiedichte

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = & A_1 e_1^2 + D_1 (\nabla e_1)^2 \\ & + A e_2^2 + B e_2^4 + C e_2^6 + D (\nabla e_2)^2 \\ & + A_3 e_3^2 + D_3 (\nabla e_3)^2, \end{aligned} \quad (3.43)$$

wobei Terme höherer Ordnung in e_1 und e_3 Flächenänderungen bzw. Scherspannungen beschreiben, deren Einfluß als klein betrachtet wird. e_1 , e_2 und e_3 sind die Ausdehnung, die reduzierte Spannung bzw. die Scherspannung und wie folgt definiert

$$e_1 = (\eta_{11} + \eta_{22})/\sqrt{2} \quad , \quad (3.44)$$

$$e_2 = (\eta_{11} - \eta_{22})/\sqrt{2} \quad , \quad (3.45)$$

$$e_3 = \eta_{12} = \eta_{21} \quad . \quad (3.46)$$

Hier sind η_{ij} die Komponenten des Lagrange-Verzerrungstensors. Die Bewegungsgleichung für die Verschiebung in Richtung u_i eines Systems mit Dichte ρ_0 lautet dann

$$\rho_0 \ddot{u}_i = \partial_j \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial u_{i,j}} - \partial_j \partial_k \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial i_{,jk}} \quad . \quad (3.47)$$

Sie wird durch statische Solitonen gelöst, wobei die Lösungen so gewählt werden, daß die Ausdehnung e_1 und Scherspannung e_3 verschwinden. Für einen Phasenübergang zweiter Ordnung ($B > 0$) von der quadratischen Struktur in die nicht-quadratisch-rechteckige Struktur hat die reduzierte Spannung die Form ($A < 0$)

$$e_2(x') = e_{20} \tanh(\kappa x') \quad \text{mit} \quad (3.48)$$

$$e_{20} = \sqrt{-\frac{A}{2B}} \quad . \quad (3.49)$$

Der funktionale Verlauf ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Hier ist $1/\kappa$ ein Maß für die Breite der Grenzschicht mit $\kappa = \sqrt{-\frac{A}{2B}}$ und $x' = (x + y)/\sqrt{2}$. Für den Verschiebungsvektor erhält man dann

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(x, y) = & (1, -1)e_{20}\kappa^{-1} \ln[\cosh(\kappa x')] \\ & - (1, 1)e_{20}^2(\kappa\sqrt{2})^{-1} [\kappa x' - \tanh(\kappa x')] \\ & - (1, 1)e_{20}^4(\kappa 2\sqrt{2})^{-1} [\kappa x' - \tanh(\kappa x') - \frac{1}{3} \tanh^3(\kappa x')] \\ & + O(e_{20}^6/\kappa) \quad . \end{aligned} \quad (3.50)$$

Bei einem Phasenübergang erster Ordnung ($B < 0$) erhält man

$$e_2(x') = e_{20} \frac{\sinh(\kappa x')}{\sqrt{\cosh^2(\kappa x') + \alpha}} \quad \text{mit} \quad (3.51)$$

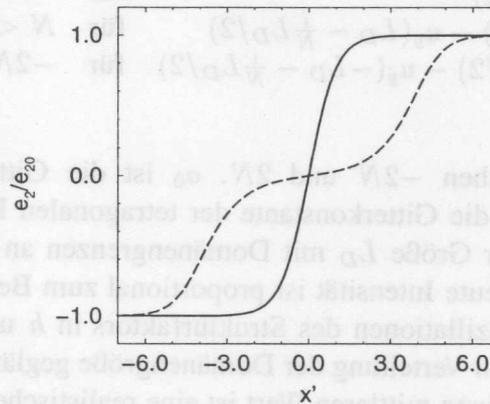


Abbildung 3.3: Darstellung der Verzerrung e_2 (auf e_{20} normiert) als Funktion des Abstandes x' von der Domänengrenze für einen Phasenübergang zweiter Ordnung (durchgezogene Linie) und erster Ordnung (gestrichelte Linie) mit $\kappa = 1$ und $\alpha = 5000$.

$$\kappa = e_{20} \sqrt{\frac{\sqrt{B^2 - 3AC}}{D}} \quad \text{und} \quad (3.52)$$

$$\alpha = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 3AC}}{B + 2\sqrt{B^2 - 3AC}} \quad (3.53)$$

e_{20} ist hier wiederum gemäß Gleichung 3.49 definiert. Wie in Abbildung 3.3 dargestellt, ist bei einem Phasenübergang erster Ordnung der Übergang von einer Domäne zur anderen durch einen Bereich ohne Verzerrung gekennzeichnet. Im Fall eines orthorhombisch/tetragonalen Phasenübergangs bedeutet das, daß dieser Übergangsbereich auch in der orthorhombischen Phase tetragonal ist.

Berechnung der Streuverteilung

Mit einem Modell, welches Chrosh *et al.* [Chr94] folgt, wird der Strukturfaktor in der Darstellung

$$F(h, k) = \sum \cos \left[\frac{2\pi}{a_0} (hx + ky) \right] + i \sum \sin \left[\frac{2\pi}{a_0} (hx + ky) \right] \quad (3.54)$$

für zwei Domänen der linearen Ausdehnung L_D berechnet, welche durch eine Wand bei $x = 0$ getrennt sind. Das Gitter wird durch die natürliche Zahl N aufgespannt und die Deformation ist dann

$$x = \frac{i}{N} L_D / 2 \cdot \sqrt{2} + u_x \left(\frac{i}{N} L_D / 2 \right), \quad (3.55)$$

$$y = \begin{cases} u_y(\frac{i}{N}L_D/2) & \text{für } -N < i < N \\ 2u_y(L_D/2) - u_y(L_D - \frac{i}{N}L_D/2) & \text{für } N < i < 2N \\ 2u_y(-L_D/2) - u_y(-L_D - \frac{i}{N}L_D/2) & \text{für } -2N < i < -N \end{cases} \quad (3.56)$$

i durchläuft Werte zwischen $-2N$ und $2N$. a_0 ist die Gitterkonstante des nicht-deformierten Gitters, d.h. die Gitterkonstante der tetragonalen Phase. Das Modell entspricht zwei Domänen der Größe L_D mit Domänengrenzen an den Positionen $x = 0$ und $x = \pm 2N$. Die gestreute Intensität ist proportional zum Betragsquadrat des Strukturformfaktors. Die starken Oszillationen des Strukturformfaktors in h und k werden durch die Annahme einer Gauß'schen Verteilung der Domänengröße geglättet. Eine Verteilung der Größe der Domänen um einen mittleren Wert ist eine realistische Annahme. Bei der Berechnung der Streuverteilung wird beobachtet, daß diese nicht stark von der Breite der Größenverteilung abhängt. So wurde zur Berechnung aller in Kapitel 6 gezeigten Streuverteilungen $\sigma = 200 \text{ \AA}$ angenommen.

3.4 Gittergasmodelle

Die theoretische Beschreibung der Sauerstoffordnung in der basalen Ebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ geschieht im allgemeinen auf Grundlage von Gittergasmodellen. Sie sind mathematisch äquivalent zum Ising Modell. Eines der am häufigsten zitierten Modelle ist das ASYNNNI (Asymmetric Next Nearest Neighbour Ising) Modell von de Fontaine *et al.* [deF87], welches auf nächsten und übernächsten Nachbar Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffatomen in der basalen Ebene basiert. Dabei werden auf der Grundlage eines quadratischen Gitters von Sauerstoffatomen die nächste Nachbar Wechselwirkung V_1 , die abstoßend wirkt, sowie die beiden übernächsten Nachbar Wechselwirkungen V_2 (anziehend) und V_3 (abstoßend) berücksichtigt. Wie in Abbildung 3.4 dargestellt, befindet sich bei V_2 ein Cu-Atom zwischen den wechselwirkenden Sauerstoffatomen, während das bei V_3 nicht der Fall ist. Der Hamilton Operator dieses System wird dann dargestellt als

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} V_{ij} \sigma_j \sigma_i - \mu \sum_j \sigma_j \quad (3.57)$$

V_{ij} sind die oben beschriebenen effektiven Paarwechselwirkungen zwischen den Gitterplätzen i und j . σ_i ist die Besetzungszahl, so gilt $\sigma_i = 0$, wenn der Platz unbesetzt ist und $\sigma_i = 1$ für einen besetzten Platz. In der Sprache des Ising Modells würde σ Werte 1 und -1 annehmen. μ ist das chemische Potential. Die Bestimmung der effektiven Paarwechselwirkungen $V_{i,j}$ stellt ein grundlegendes Problem der Simulationsrechnungen dar. Verschiedene Methoden wurden zu deren Bestimmung benutzt. Zum einen lassen sie sich aus elektronischen Bandstrukturechnungen *ab initio* bestimmen [Ste89], zum anderen

auch nach kanonischen Wechselwirkungen [Bar89]. Poulsen [Pou91] und Fiig [Fii93] haben die Wechselwirkungsparameter durch Anpassung der Ergebnisse von Monte Carlo Simulationen an Neutronen-Pulver-Daten bestimmt und gute Übereinstimmung mit den oben erwähnten *ab initio* Rechnungen erhalten. Die Spin- und Ladungs-Freiheitsgrade des Elektronensystems der effektiven Paarwechselwirkungen werden von Schleger *et al.* [Sch94a] berücksichtigt. Dadurch werden die Wechselwirkungen abhängig von der Sauerstoffkonzentration, was zu einer besseren Beschreibung einiger thermodynamischer Variablen führt. Von Uimin [Uim93] wird bemerkt, daß die Verhältnisse der Wechselwirkungen V_i ($i = h, k, l$) entlang der Hauptachsen des Gitters mit den experimentell bestimmten Verhältnissen der inversen Korrelationslängen Γ_i ($i = h, k, l$) der Überstruktureflecke über die Beziehung

$$\frac{\Gamma_h}{\Gamma_k} = \sqrt{\frac{V_k}{V_h}} = \sqrt{\frac{V_2}{V_3}} \quad \text{und} \quad (3.58)$$

$$\frac{\Gamma_l}{\Gamma_k} = \sqrt{\frac{V_k}{V_l}} \quad (3.59)$$

zusammenhängen. V_2 und V_3 sind gemäß Abbildung 3.4 definiert. Da die ortho-II Struktur auch unterhalb der Übergangstemperatur nicht langreichweitig ordnet, gilt diese Beziehung sowohl oberhalb als auch unterhalb der Übergangstemperatur.

Verschiedene Methoden werden zur Berechnung des Phasendiagramms verwendet. Dazu gehören u.a. die TMFSS (Transfer Matrix Finite Size Scaling) Methode, die Monte Carlo Simulation und Cluster Variations Methoden. Auf der Grundlage des ASYNNNI-

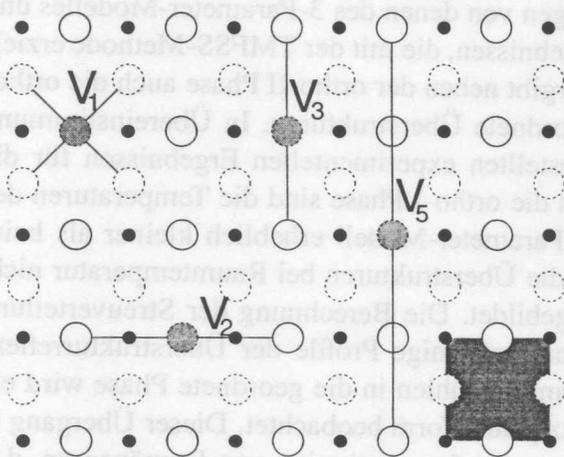


Abbildung 3.4: Wechselwirkungen des ASYNNNI-Modells. Cu Plätze sind mit gefüllten Kreisen gekennzeichnet und Sauerstoffplätze mit großen offenen Kreisen. Die effektiven Paarwechselwirkungen sind mit Linien zwischen ausgewählten Sauerstoffatomen gekennzeichnet. Das Quadrat deutet die Einheitszelle in der CuO_x -Ebene an.

Modells wird die ortho-I und ortho-II Struktur als Grundzustand für einen großen Bereich der Wechselwirkungsparameter wiedergegeben und die Phasengrenzen der orthorhombischen und tetragonalen Phase passen erstaunlich gut zu den experimentellen Daten (siehe z.B. Abbildung 2.2). Das ASYNNNI-Modell zusammen mit Monte Carlo Simulation

wurde auch verwendet, um die Abhängigkeit von T_c von der Sauerstoffkonzentration zu berechnen [Pou91]. Trotz all dieser Erfolge des ASYNNNI-Modells wird der ortho-II Phasenübergang von allen bisher zitierten Arbeiten falsch wiedergegeben. Diesem Modell zufolge verläuft die Phasentransformation mit steigender Temperatur von der ortho-II Phase in die tetragonale Phase. Die berechneten Übergangstemperaturen sind nach dieser Theorie deutlich zu groß und die ortho-II Struktur wird als langreichweitig geordnete Phase im Gleichgewichtszustand angegeben. Alle drei Punkte widersprechen experimentellen Beobachtungen. Darüber hinaus sollten die Ergebnisse der Modellrechnungen auch die ortho-III Phase als geordnete Phase enthalten. Die Übereinstimmung mit strukturellen Daten ist eine Grundvoraussetzung für die erfolgreiche Anwendung des Modells zur Berechnung von anderen Größen, wie z.B. der Valenz-Zustände von Kupfer. Deshalb führten die beobachteten Diskrepanzen zwischen den Vorhersagen des ursprünglichen ASYNNNI-Modells zu einer Reihe von Ansätzen zur Erweiterung des Modells.

Basierend auf langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Ketten werden Überstrukturen höherer Ordnung mit Hilfe von Symmetrieargumenten vorausgesagt [deF90]. Damit wird eine ganze Reihe von Überstrukturen abgeleitet, die bis zu einer Verachtfachung der Einheitszelle in a -Richtung reicht, sich aber zu beliebiger Ordnung fortsetzen ließe. In einer Studie, in der eine vierte Wechselwirkung berücksichtigt und die Energie mit der TMFSS-Methode minimiert wurde, zeigt das Phasendiagramm jedoch keine wesentlichen Änderungen gegenüber den Ergebnissen mit nur drei Wechselwirkungen [Liu95].

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, mit der Beobachtung von Überstrukturen durch Sauerstoffordnung bis zu einer Verachtfachung der Einheitszelle entlang der a -Achse (siehe Kapitel 5), haben eine dänische Arbeitsgruppe motiviert, Monte Carlo Simulationen basierend auf dem ASYNNNI-Modell durchzuführen, mit einem Hamilton-Operator, der die in Abbildung 3.4 gezeigte Wechselwirkung V_5 enthält [Lin97]. Die Ergebnisse dieser Rechnungen zeigen erhebliche Abweichungen von denen des 3-Parameter-Modelles und widersprechen den oben beschriebenen Ergebnissen, die mit der TMFSS-Methode erzielt wurden. Die Monte Carlo Simulation ergibt neben der ortho-II Phase auch die ortho-III Phase sowie die ortho-V Phase als geordnete Überstrukturen. In Übereinstimmung mit den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten experimentellen Ergebnissen für die Übergangstemperatur der ortho-II Phase in die ortho-I Phase sind die Temperaturen des Phasenübergangs bei $x = 0.5$ in dem 4-Parameter-Modell erheblich kleiner als beim 3-Parameter-Modell. Darüber hinaus sind die Überstrukturen bei Raumtemperatur nicht als langreichweitig geordnete Phasen ausgebildet. Die Berechnung der Streuverteilung in Abhängigkeit der Temperatur ergibt lorentzförmige Profile der Überstrukturreflexe oberhalb der Übergangstemperatur und beim Abkühlen in die geordnete Phase wird ein Übergang von der Lorentzform zur Lorentzquadratform beobachtet. Dieser Übergang in der Streuverteilung der Überstrukturreflexe zeigt das coarsening von Domänen an, d.h. eine Änderung in der Verteilung der Domänengröße.

Ein anderer Ansatz, das ASYNNNI-Modell zu verbessern, wurde von G. Uimin [Uim94] verfolgt. Er berücksichtigt die fermionischen Freiheitsgrade der Kettensegmente, basie-

rend auf einem phänomenologischen Ansatz. Dabei wird die Wechselwirkung der Sauerstoffatome entlang einer Kette betrachtet. Nach dem ASYNNNI-Modell ist die freie Energie eines isolierten Kettensegments aus n Sauerstoffatomen gleich $n \cdot V_2$ plus der freien Energie der Kettenenden. Die freie Energie pro Sauerstoffatom ist damit

$$\phi(n) = -V_2 + \frac{\tilde{V}_2}{n} \quad (3.60)$$

Dieser Ausdruck wird in Uimins Modell ersetzt durch den Ausdruck

$$\phi(n) = -\phi_2 + \frac{\tilde{\phi}_2}{n} - \frac{T}{2n} \ln n \quad (3.61)$$

\tilde{V}_2 und $\tilde{\phi}_2$ geben die Wechselwirkungen an den Kettenenden wieder. Der erste Term der beiden obigen Gleichungen ist für Sauerstoffordnung irrelevant, da in der orthorhombischen Phase ausschließlich O(1)-Plätze besetzt sind und daher bei konstantem Sauerstoffgehalt dieser Term unabhängig von der Konfiguration der Sauerstoffatome ist. Die zweiten Terme der Gleichungen 3.60 und 3.61 geben den Energieverlust der Kettenenden wieder. Demnach haben Kettensegmente die Tendenz, auf Kosten der Entropie, ihre Länge zu vergrößern. Der dritte Term in Gleichung 3.61 wirkt, wie die Entropie, der Ausbildung langer Ketten entgegen. Dieser Term verursacht also zusätzliche Unordnung und führt zur Ausbildung von Kettensegmenten endlicher Länge und die freie Energie der Kettensegmente zeigt ein ausgeprägtes Minimum als Funktion der Kettenlänge. Daraus folgt die Ausbildung einer charakteristischen Kettenlängenverteilung in Abhängigkeit der Sauerstoffstöchiometrie, die in Abbildung 3.5 gezeigt ist. Die Berechnung der diffusen Streuung von einem Ensemble solcher Kettensegmente zeigt senkrecht zur Kettenrichtung deutlich verbreiterte Reflexe. In Kettenrichtung ergibt die Ordnung der Kettensegmente mit einer um einen bestimmten Wert verteilten Kettenlänge eine Aufspaltung des Überstrukturreflexes der ortho-II Phase. Das Maximum der diffusen Streuung wird im Bereich des ortho-I - ortho-II Phasenübergangs gefunden.

Motiviert durch die experimentellen Ergebnisse von Schleger *et al.* [Sch95], die über die Rolle von Aluminium als pinning-Zentrum für ortho-II anti-Phasen-Domänenwände spekulieren, haben Wille *et al.* [Wil97] das ASYNNNI-Modell mit 2% Verunreinigung an Cu-Positionen untersucht. Die Verunreinigungen haben die Tendenz, Sauerstoff in eine tetraedrische Koordination zu bringen, was auch von Aluminium angenommen wird. Die Ergebnisse deuten auf eine Verschiebung der Temperatur des Phasenübergangs zu tieferen Werten gegenüber dem Modell ohne Verunreinigungen hin. Außerdem ist die ortho-II Phase nur sehr schwach ausgeprägt. Weiterhin wird bemerkt, daß auch eine spontane Verzerrung den Phasenübergang zu kleineren Werten verschiebt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß eine Reihe unterschiedlicher Ansätze entwickelt wurden, um die Übereinstimmung des ASYNNNI-Modells mit strukturellen Ergebnissen

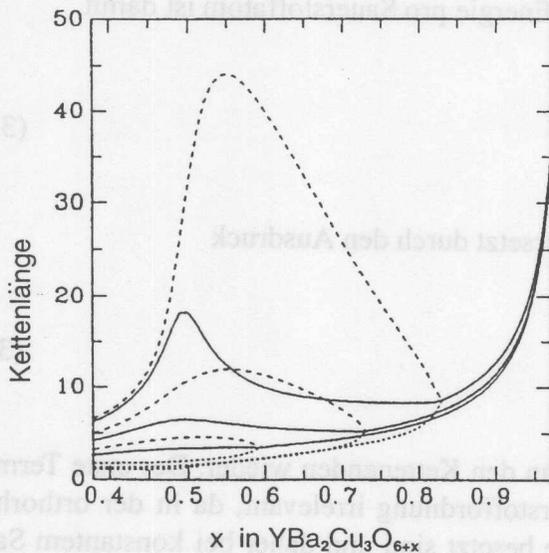


Abbildung 3.5: Mittlere Länge von Kettensegmenten in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration x (durchgezogene Linie), sowie mittlere Kettenlänge in besetzten Ketten (gestrichelte Linie) und in unbesetzten Ketten (gepunktete Linie) bei verschiedenen Temperaturen. Mit steigender Temperatur nimmt die Kettenlänge ab. Entnommen von Uimin [Uim94].

zu verbessern. Dazu gehören die Betrachtung langreichweitiger Wechselwirkungen, sowohl zwischen verschiedenen Sauerstoffketten, als auch innerhalb der Kettensegmente. Darüber hinaus wurde in Modellstudien der Einfluß von Defekten auf die Sauerstoffordnung untersucht. Der Vergleich der verschiedenen Modellansätze mit experimentellen Daten wird zeigen, welcher Ansatz die Phänomene der Sauerstoffordnung am besten beschreibt.

Experimenteller Aufbau

4

Die Beugungsexperimente, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sind mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung von 100 keV oder mit Neutronen durchgeführt worden. In diesem Kapitel werden die Instrumente beschrieben, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit genutzt wurden.

4.1 Die Strahlungsquellen

Die Röntgenbeugungsexperimente wurden am Hochfeld-Wigglerstrahl BW5 am **DoppelRingspeicher DORIS-III** im **Hamburger Synchrotronstrahlungslaboratorium HASYLAB** am **Deutschen Elektronen Synchrotron DESY** durchgeführt. Am Strahl BW5 wird zur Erzeugung hochenergetischer Synchrotronstrahlung der **harte Röntgenwiggler HARWI II** mit einem Feld von 2 T bei einer minimalen Öffnung von 20 mm benutzt. Die kritische Photonenenergie beträgt 26.5 keV bei einer Positronenenergie von 4.5 GeV. Der Abstand zwischen Wiggler und Meßplatz beträgt 38 m. Die horizontale und die vertikale Strahldivergenz betragen an diesem Strahl (*HWHM*) $\Delta_{div}^{hor} = 39.6''$ bzw. $\Delta_{div}^{vert} = 8.75''$ [Bou98].

Die Neutronenbeugungsexperimente wurden im Reaktor DR3 im Risø National Laboratory durchgeführt [Leb90]. Dieser Reaktor ist ein Schwerwasser moderierter, thermischer Neutronen-Forschungsreaktor mit einer Leistung von 10 MW. Der Meßplatz TAS1 befindet sich an einer kalten Quelle aus überkritischem Wasserstoffgas bei 16 atm Druck und einer Temperatur von 38 K. Die Spektralverteilung einer kalten Quelle ist zu niedrigen Neutronenenergien hin verschoben.

4.2 Die Drei-Kristall-Diffraktometer

Diffraktometer für hochenergetische Synchrotronstrahlung

Das im Rahmen dieser Arbeit benutzte Instrument ist ein Drei-Kristall-Diffraktometer in horizontaler Laue-Geometrie, mit dem der Impulsraum mit hoher Impulsraumauflösung

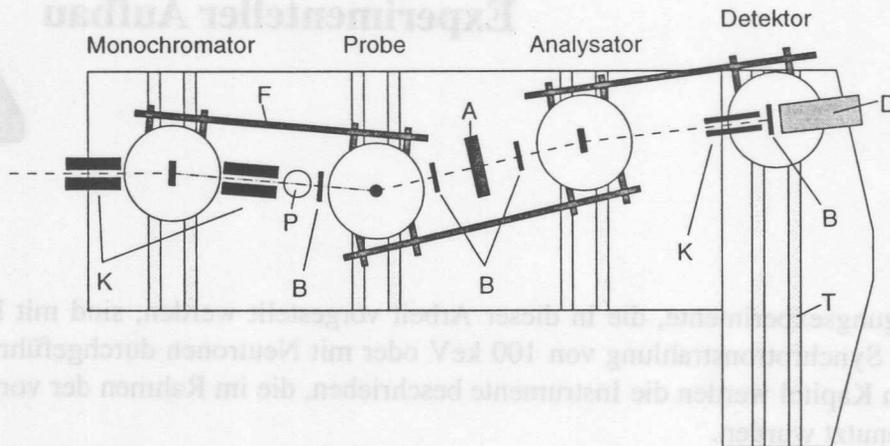


Abbildung 4.1: Skizze des Drei-Kristall-Diffraktometers am Meßplatz BW5. Die Bedeutung der Symbole ist folgende: K Kollimatoren, F Führungsstangen, P Monitor, B Blenden, A Absorber, T Translationsschlitten D Detektor.

abgerastert werden kann [Bou98]. Das Diffraktometer ist in Abb. 4.1 skizziert. Die Kristalle und der Detektor befinden sich auf Türmen, die sich senkrecht zum einfallenden Strahl bewegen lassen. Die Orientierung der Kristalle wird mit Hilfe von Drehtischen und Kreuzwiegen oder Eulerwiegen ausgeführt. Kollimatoren und Blenden zwischen den Kristallen werden durch Führungsschienen bei Translationen der Türme automatisch mitbewegt. Um die Wärmelast auf dem Monochromatorkristall zu minimieren, trifft der weiße Strahl vom Wiggler zunächst auf ein wassergekühltes 1.5 mm dickes Cu-Plättchen. Dabei wird der niederenergetische Teil des Spektrums unterhalb ≈ 60 keV weitgehend absorbiert. Der Monochromator befindet sich in einem mit Helium gefluteten Tank. Die ursprüngliche Strahlführung in Luft führte zur Bildung von Ozon in der Umgebung des weißen Strahls und hat sich nicht bewährt. Erst hinter dem Monochromator kann der Strahl in Luft geführt werden. Zur Normierung wird die auf die Probe einfallende Intensität mit einem Monitor gemessen. Dazu detektiert ein NaJ-Szintillationszähler, senkrecht zum monochromatischen Strahl aufgebaut, die Comptonstreuung wahlweise an Luft oder an einer Aluminiumfolie. Die Drehung der Probe wird durch eine Eulerwiege ausgeführt. Mit Hilfe einer Orientierungsmatrix nach Busing und Levy [Bus67] werden die Drehwinkel der Probe in Koordinaten des reziproken Gitters transformiert. Damit können Scans in verschiedenen Richtungen des reziproken Raumes durchgeführt werden. Der Detektor, eine in flüssigem Stickstoff gekühlte Ge-Diode mit einer Energieauflösung von ca. 1%, kann vor Überlast durch einen Absorber geschützt werden. Mit diesem Absorber lassen sich Eisen- und Bleiplättchen verschiedener Dicken (3-45mm) in den Strahlengang bewegen, so daß der Detektor immer im linearen Bereich von ≤ 30000 counts/sec. arbeitet.

Die Auflösung des Instruments hängt von der Wahl der Kristalle als Monochromator und Analysator ab. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Messung der in Kapitel 6 vorge-

stellten Zwillingsstruktur perfekte Si-(2 2 0)-Kristalle verwendet. Die Untersuchung der schwachen diffusen Streuung durch Sauerstoffordnung wurde mit imperfekten Kristallen als Monochromator und Analysator durchgeführt. Es wurde entweder der (2 0 0)-Reflex von SrTiO₃ oder der (1 1 1)-Reflex von Si/TaSi₂ [Neu96] verwendet. Diese Kristalle zeichnen sich durch eine große Mosaikverteilung von etwa 60'' aus und beugen dadurch ein breiteres Wellenlängenband, was zwar die Auflösung verringert, aber die Intensität im monochromatischen Strahl deutlich steigert. Die instrumentelle Auflösung, gegeben durch die Halbwertsbreite (*HWHM*) der mit einer perfekten Probe gemessenen Streuverteilung, ist von Neumann *et al.* und Rütt *et al.* [Neu94, Rüt95] untersucht worden. Sie beträgt bei Verwendung perfekter Si(2 2 0)-Kristalle in nicht-dispersiver Anordnung, d.h. bei gleichen Braggwinkeln von Monochromator, Probe und Analysator, entlang des reziproken Gittervektors $0.75 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ und senkrecht zum reziproken Gittervektor $0.5 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$. Bei Verwendung von imperfekten Kristallen als Monochromator und Analysator findet man für diese Werte $\sim 0.0075 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $\sim 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$. Im dispersiven Fall, bei verschiedenen Braggwinkeln von Monochromator und Probe, läßt sich die Änderung der Auflösung in Richtung des reziproken Gittervektors Δq^+ abschätzen mit

$$\Delta q^+ \simeq \frac{4\pi}{\lambda} \left| \frac{\sin(\theta_m - \theta_p)}{\sin(\theta_m)} \right| \Delta_{div} \quad (4.1)$$

Δ_{div} ist die Strahldivergenz des weißen Strahls. $\theta_{m,p}$ sind die Braggwinkel von Monochromator bzw. Probe und λ ist die Wellenlänge. Die Auflösung senkrecht zum reziproken Gittervektor bleibt im dispersiven Fall erhalten.

Das Neutronen Drei-Achsen Diffraktometer TAS1

Die Arbeitsweise eines Neutronen Drei-Kristall-Diffraktometers ist die gleiche wie die des oben beschriebenen Instruments für Photonen. Im Gegensatz zum Experiment mit hochenergetischen Photonen kann bei einem Neutronenbeugungsexperiment auch die Gitterdynamik studiert werden, da die Neutronenenergien bei typischen Wellenlängen in der gleichen Größenordnung liegt, wie die Energien von Phononen. Mit dem Analysator kann die Energie ausgewählt werden, die in den Detektor gestreut wird. Auf diese Weise lassen sich inelastische Streuexperimente durchführen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch immer im elastischen Modus gearbeitet. Als Monochromator- und Analysatorkristall diente in diesem Fall der (0 0 2)-Reflex von pyrolytischem Graphit mit einer Mosaikbreite von 30'. Oberwellen wurden durch einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Be-Filter aus dem Strahl gestreut. Bei der gewählten Energie von $\lambda = 4.045 \text{ \AA}$ beträgt die Auflösung senkrecht und entlang des reziproken Gittervektors 0.011 \AA^{-1} bzw. 0.019 \AA^{-1} .

Der Ofen

Der Ofen ist für den Gebrauch in einer Eulerwiege entworfen. Die Probe wird in Al-Folie eingewickelt und dann im Probenhalter befestigt, der direkt auf dem Temperaturfühler sitzt. Die Wärme wird über ein Kohlepapier, welches die Probe umgibt, erzeugt. Der

untere Teil des Ofens wird mit Hilfe von Kühlwasser gekühlt. Die Probe und die Heizung befinden sich in einer Glasbirne, welche mit Ar-Gas als Austauschgas gefüllt wird. Um die Diffusion von Sauerstoff aus der Probe zu vermeiden wurde die Temperatur immer kleiner als 250°C gehalten. Die Temperaturstabilität des Ofens beträgt $\Delta T = \pm 1^\circ\text{C}$.

Die Änderung der Auflösung in Richtung der reziproken Gittervektoren $\Delta \rho^+$ abschätzen
 In der Abbildung sind die Strahldivergenz des weißen Strahls δ_{rot} und die Braggwinkel von Mono-
 chromator bzw. Probe und λ ist die Wellenlänge. Die Auflösung senkrecht zum reziproken
 Gittervektor bleibt im dispersiven Fall erhalten.
 Bei Verwendung von imperfekten Kristallen als Monochromator
 und Analysator findet man für diese Werte $\sim 0.0075 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $\sim 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$. Im di-
 persiven Fall, bei verschiedenen Braggwinkeln von Monochromator und Probe, läßt sich
 die Änderung der Auflösung in Richtung der reziproken Gittervektoren $\Delta \rho^+$ abschätzen
 worden. Sie beträgt bei Verwendung perfekter Si(2 0)-Kristalle in nicht-dispersiver An-
 ordnung, d.h. bei gleichen Braggwinkeln von Monochromator, Probe und Analysator,
 entlang des reziproken Gittervektors $0.75 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ und senkrecht zum reziproken Gitter-
 vektor $0.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$. Bei Verwendung von imperfekten Kristallen als Monochromator
 und Analysator findet man für diese Werte $\sim 0.0075 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $\sim 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$. Im di-
 persiven Fall, bei verschiedenen Braggwinkeln von Monochromator und Probe, läßt sich
 die Änderung der Auflösung in Richtung der reziproken Gittervektoren $\Delta \rho^+$ abschätzen
 gegeben durch die Halbwertsbreite (HWHM) der mit einer perfekten Probe gemessenen
 Intensität im monochromatischen Strahl deutlich steigt. Die instrumentelle Auflösung
 durch ein perfektes Wellenlängengitter, was zwar die Auflösung verringert, aber die In-
 tensität zeichnet sich durch eine große Mosaikverteilung von etwa 60° aus und beugen da-

$$(4.1) \quad \Delta \rho^+ \approx \frac{\lambda}{L} \left| \frac{\sin(\theta_m - \delta_x)}{\sin(\theta_m)} \right|$$

Die Abbildung zeigt ein Neutronen Drei-Achsen Diffraktometer TARI
 Das Neutronen Drei-Achsen Diffraktometer TARI
 des oben beschriebenen Instruments für Phononen. Im Gegensatz zum Experiment mit
 hochenergetischen Photonen kann bei einem Neutronenbeugungsexperiment auch die
 Gitterdynamik studiert werden, da die Neutronenenergien bei typischen Wellenlängen
 in der gleichen Größenordnung liegen, wie die Energien von Phononen. Mit dem Analy-
 sator kann die Energie zugewählt werden, die in den Detektor gestreut wird. Auf diese
 Weise lassen sich inelastische Streuexperimente durchführen. Im Rahmen dieser Arbeit
 wurde jedoch immer im elastischen Modus gearbeitet. Als Monochromator- und Analy-
 satorkristall diente in diesem Fall der (0 0 2)-Reflex von pyrolytischem Graphit mit einer
 Mosaikbreite von 30° . Oberwiegend wurden durch einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten
 Be-Filter aus dem Strahl gestreut. Bei der gewählten Energie von $\lambda = 4.015 \text{ \AA}$ beträgt die
 Auflösung senkrecht und entlang des reziproken Gittervektors 0.011 \AA^{-1} bzw. 0.019 \AA^{-1} .

Der Ofen ist für den Gebrauch in einer Eutecticgüte entworfen. Die Probe wird in Al-Folie
 eingewickelt und dann im Probenhalter befestigt, der direkt auf dem Temperaturfühler
 sitzt. Die Wärme wird über ein Kohlepapier, welches die Probe umgibt, exzuriert. Der
 Ofen ist für den Gebrauch in einer Eutecticgüte entworfen. Die Probe wird in Al-Folie
 eingewickelt und dann im Probenhalter befestigt, der direkt auf dem Temperaturfühler
 sitzt. Die Wärme wird über ein Kohlepapier, welches die Probe umgibt, exzuriert. Der

Der Ofen

Der Ofen ist für den Gebrauch in einer Eutecticgüte entworfen. Die Probe wird in Al-Folie
 eingewickelt und dann im Probenhalter befestigt, der direkt auf dem Temperaturfühler
 sitzt. Die Wärme wird über ein Kohlepapier, welches die Probe umgibt, exzuriert. Der

Das Phasendiagramm der Sauerstoffordnung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

5

Wie eingangs erläutert ist die Ordnung von Sauerstoff in der CuO_x -Ebene von Sauerstoff-reduziertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ von großer Bedeutung für die Dotierung der supraleitenden CuO_2 -Ebenen. Darüberhinaus birgt die Sauerstoffordnung an sich Phänomene, die eine Untersuchung des Ordnungsmechanismus interessant erscheinen lassen. Dazu gehört die Frage, warum die geordnete Phase niemals als langreichweitig geordnete Phase beobachtet wird. Weiterhin besteht ein Mangel an zuverlässigen experimentellen Daten darüber, welche Phasen bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen auftreten. So wurden bei Studien mit Elektronenmikroskopie eine Vielzahl von Überstrukturen beobachtet, wie z.B. eine ortho-V Struktur [Wer88, Bey89], welche jedoch nicht mit volumensensitiven Methoden wie Röntgen- oder Neutronenbeugung bestätigt werden konnten. Da die Sauerstoffstöchiometrie der beobachteten Überstrukturen von der theoretisch erwarteten Stöchiometrie abweicht, wurde argumentiert, daß die Sauerstoffkonzentration bei den Elektronenmikroskopie-Studien an der Oberfläche nicht der mittleren Konzentration entspricht [deF90]. Experimentelle Daten zur Bestimmung des Phasendiagramms der Sauerstoffordnung einschließlich der detaillierten Eigenschaften der Phasenübergänge sind notwendige Voraussetzungen zum Verständnis des Mechanismus der Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und von großer Bedeutung für die Entwicklung eines adäquaten theoretischen Modells, das die Sauerstoffordnung in diesem System richtig beschreibt.

Wie in Kapitel 2 erwähnt ordnet Sauerstoff in der orthorhombischen Phase von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ in Ketten entlang der b -Achse. Im Sauerstoff-reduzierten System führt die Ordnung in Ketten zur Ausbildung von Überstrukturen, wie z.B. der ortho-II Struktur, bei der sich besetzte und unbesetzte Ketten abwechseln und dadurch die Einheitszelle entlang der a -Achse verdoppelt. Mit dieser Ordnung von Sauerstoff geht aufgrund von Coulombwechselwirkung eine Verschiebung der Positionen der positiv geladenen Ionen einher, was durch Strukturbestimmungen mit Röntgen- [Zei92a, Gry94, Sch94, Pla94] oder Neutronenbeugung [Bur92] gezeigt wurde. Die Kombination beider Methoden durch Hadfield *et al.* [Had95, Had94, vZi94] nutzt sowohl die große Streulänge von Sauerstoff für Neutronen, als auch die starke Wechselwirkung von Photonen mit schweren Atomen. In keiner der bisherigen Untersuchungen wurde die ortho-II Phase als langreichweitig geordnete Phase beobachtet, obwohl dies nach Simulationsrechnungen der Fall sein sollte (ausführlicher dargestellt in Abschnitt 3.4). Eine weitere Diskrepanz zwischen Modell und Experiment liegt in der unterschiedlichen Natur des Phasenübergangs. Während in den Simulationen des ASYNNNI-Modells die ortho-II Phase mit steigender Temperatur bei etwa 400°C direkt in die tetragonale Phase übergeht, haben Schleger *et al.* [Sch95]

einen Übergang in die ortho-I Phase bei 120°C beobachtet. Die Autoren weisen darauf hin, daß Defekte im Kristall random fields verursachen könnten, die der Sauerstoffordnung entgegenwirken könnten. Diese Defekte, wie z.B. Al auf Cu(1)-Plätzen, bevorzugen Sauerstoff in tetraedrischer Koordination und bilden dadurch pinning-Zentren für anti-Phasen-Domänenwände. Der Ordnungsprozeß wird dadurch drastisch verlangsamt und man beobachtet ab einer gewissen Domänengröße eine logarithmische Zeitabhängigkeit des Domänenwachstums.

Um nun die Ursache für das Fehlen langreichweitiger Ordnung weiter zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit der ortho-II Phasenübergang bei der Sauerstoffstöchiometrie $x = 0.5$ an Kristallen unterschiedlicher Reinheit untersucht. Weiterhin wurden die ortho-II Eigenschaften an einem Kristall höchster Güte mit verschiedenen thermischen Behandlungen untersucht. Schließlich wurde das Phasendiagramm der Sauerstoffordnung in der orthorhombischen Phase bestimmt. Die in dieser Arbeit angewandte experimentelle Methode ist die Beugung von Neutronen und hochenergetischen Photonen, d.h. Photonen mit einer Energie im Bereich von 100 keV. Beide Methoden sind volumensensitiv, dadurch können Oberflächen-Effekte, wie die falsche Bestimmung der Sauerstoffkonzentration durch Diffusion aus der Oberfläche, vernachlässigt werden. Die hohen Photonenflüsse an einer Synchrotronstrahlungsquelle erlauben die Untersuchung schwacher Streusignale mit hoher Auflösung. Wenn nicht anders erwähnt, wurden die im folgenden beschriebenen Experimente mit hochenergetischer Röntgenbeugung durchgeführt. Dabei wurden Kristalle zweier unterschiedlicher Quellen benutzt. Zum einen kamen die Kristalle aus der Arbeitsgruppe von W. Hardy der *University of British Columbia* (UBC), zum anderen von T. Wolf vom Forschungszentrum Karlsruhe. Die Kristalle beider Quellen sind bekannt für außerordentlich hohe Qualität. Die mittlere Struktur der Kristalle aus erster Quelle ist mit Neutronenbeugung bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen von Casalta *et al.* [Cas96] bestimmt worden. Dieselben Kristalle wurden auch für die Untersuchung des Phasendiagramms der Sauerstoffordnung verwendet. Die ortho-II Struktur bei $x = 0.5$ wurde eingehend an Kristallen von T. Wolf untersucht. Dankenswerterweise hat er auch Kristalle unterschiedlicher Güte zur Verfügung gestellt, so daß der Einfluß von Defekten auf die Sauerstoffordnung studiert werden konnte.

Die Gliederung dieses Kapitels ist wie folgt: Zu Beginn werden die Phänomene der Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bei verschiedenen Sauerstoffstöchiometrien vorgestellt. Besonders eingehend wurde die Sauerstoffstöchiometrie $x = 0.5$ untersucht. Hier wird zunächst der Einfluß der Kristallpräparation und der Defektkonzentration auf die Ausbildung der ortho-II Phase und deren Temperaturabhängigkeit diskutiert. Es wird gezeigt, daß die ortho-II Phase keine Gleichgewichtsphase ist. Anschließend werden die Strukturen vorgestellt, die bei anderen Sauerstoffstöchiometrien gefunden werden. Dazu gehören die ortho-III Phase, die ortho-V Phase und die ortho-VIII Phase. Schließlich wird das Phasendiagramm der Sauerstoffordnung im Zusammenhang diskutiert. Eine andere Art der Sauerstoffordnung wird daraufhin im System $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ vorgestellt. Hier ordnet Sauerstoff nicht in Ketten, sondern es wird die Fischgrätenstruktur gefunden. Abschließend wird der Zusammenhang zwischen der kritischen Temperatur der Supraleitung und der Sauerstoffordnung diskutiert.

5.1 Die ortho-II Struktur bei $x=0.5$

Der Einfluß von Defekten auf die Ausbildung der ortho-II Phase wurde an unterschiedlich gezogenen Kristallen untersucht. Sie besitzen alle die Sauerstoffstöchiometrie $x = 0.5(1)$, die mit dem bei Andersen *et al.* [And90] beschriebenen Verfahren eingestellt wurde. Leider war es bisher nicht möglich, die Defektkonzentration der verschiedenen Kristalle absolut zu bestimmen. Eine solche Messung ist nicht-trivial, da es viele Arten von Defekten gibt. Zum einen gibt es Defekte durch Verunreinigungen. So wurden z.B. bei der massenspektroskopischen Analyse eines Kristalls des verwandten Systems $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, der auf ähnliche Weise gezogen wird wie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, Spuren von C, N, Mg und Sr gefunden. Nicht klar ist jedoch, auf welche Gitterplätze sich diese Elemente verteilen und welchen Einfluß sie dann auf die Sauerstoffordnung haben. Eine andere Klasse von Defekten sind Gitterfehler, die ebenfalls die Sauerstoffordnung beeinflussen können und sich nur schwer quantifizieren lassen. Ein mit 6% Aluminium versetzter Kristall zeigt gar keine ortho-II Sauerstoffordnung und wird deshalb im weiteren Verlauf nicht mehr behandelt.

Kristalle folgender Art wurden verwendet:

Kristall 1 Hoch-hoch reiner Kristall von T. Wolf. Langsam gezogen aus einem Yttrium stabilisierten Zirkon (YSZ)-Tiegel. Die verschiedenen Temperprozesse, mit denen der Kristall behandelt wurde, sind weiter unten beschrieben.

Kristall 2 Hoch-hoch reiner Kristall von UBC, gezogen aus einem YSZ-Tiegel, extrem reine Ausgangssubstanzen (99.999%), schnell gezogen [Lia92]. Der Kristall wurde in 12 Stunden von 150°C auf Raumtemperatur abgekühlt und für einige Monate bei Raumtemperatur gelagert.

Kristall 3 Hoch reiner Kristall von T. Wolf, im YSZ-Tiegel gezogen. Von 300°C auf 100°C innerhalb von 10 Stunden abgekühlt und für 14 Tage bei 95°C getempert. Daraufhin 20 Tage bei Raumtemperatur gelagert.

Kristall 4 reiner Kristall von T. Wolf. Gezogen aus einem SnO_2 -Tiegel. Präparation wie Kristall 3.

Die Güte der kristallinen Eigenschaften wird durch die Mosaizität eines Kristalls charakterisiert, die für die untersuchten Proben in Tabelle 5.1 aufgelistet ist. Kristall 1 besitzt die kleinste Mosaizität. An Kristall 1 und 2 wurde außerdem mit magneto-optischen Methoden das Eindringen von magnetischem Fluß in den Kristall studiert. Dabei zeigt Kristall 1 Fluß-Instabilitäten [Fre97], welche nur an hochreinen Systemen beobachtet werden. Die Abwesenheit dieser Instabilitäten wird durch Pinning der Flußlinien an Defekten erklärt. Die kleine Mosaizität und die Fluß-Instabilitäten deuten also darauf hin, daß Kristall 1 der reinste Kristall ist.

	Mosaizität [Grad]		T_c [K]	Gitterkonstanten [Å]		
	ab	ac		a	b	c
Kristall 1	0.021	0.0189	59	3.831(5)	3.879(5)	11.74(1)
Kristall 2	0.073	0.0244	59	3.831(5)	3.887(5)	11.75(1)
Kristall 3		0.11	53	3.836(9)	3.878(9)	11.74(2)
Kristall 4		0.032	52	3.835(6)	3.873(6)	11.74(1)

Tabelle 5.1: Mosaizität (HWHM), kritische Temperatur der Supraleitung und Gitterkonstanten der untersuchten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ -Proben. Die Mosaizität (HWHM) wurde am (200)-Reflex gemessen, mit der ab-Ebene (ab) bzw. der ac-Ebene (ac) in der Beugungsebene. T_c wurde durch Messung der ac-Suszeptibilität bestimmt.

Der Einfluß der Kristallpräparation auf die ortho-II Ordnung wurde an Kristall 1 mit Hilfe unterschiedlicher thermischer Behandlungen untersucht. Bei jedem der unten aufgeführten Zustände wurde die ortho-II Phase durch Bestimmung der Streuverteilung entlang der drei Hauptachsen des reziproken Raumes bei Raumtemperatur charakterisiert. Dazu wurden entweder der (2.5 0 0)- oder der (2.5 0 5)-Überstruktureflex vermessen. Es wurden folgende Zustände untersucht ¹:

Zustand 1 5 Stunden bei 100°C getempert und aus dem Ofen genommen, 10 Tage bei Raumtemperatur gelagert.

Zustand 2 65 Tage tempern bei 80°C und in Schritten von 1°C/Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zustand 3 Abschrecken von 170°C auf Raumtemperatur und dort 97 Tage tempern.

Zustand 4 Von 170°C in Schritten von 10°C in 10 Minuten abkühlen.

Zustand 5 Von 170°C um 4°C pro Minute abkühlen.

Zustand 6 Abschrecken von 170°C auf Raumtemperatur, was insgesamt 3 Minuten dauerte.

Nachdem an Kristall 1 in Zustand 1 die Temperatur des Phasenübergangs von der ortho-II in die ortho-I Phase bestimmt wurde, war die Absicht, durch die Wahl optimaler Präparationsbedingungen die ortho-II Phase in eine langreichweitig geordnete Phase zu bringen. Die Lagerungstemperatur von 80°C liegt nur knapp unterhalb der Temperatur des Phasenübergangs von 95°C (siehe Abbildung 5.3).

¹Hier sind nur Präparationsprozesse aufgelistet, die für die ortho-II Eigenschaften relevant sind, d.h. nur Temperprozesse unterhalb von 150°C.

5.1.1 Raumtemperatureigenschaften

Das Profil der gestreuten Intensität $I(\mathbf{q})$ läßt sich darstellen als

$$I(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{q})R(\mathbf{q} - \mathbf{q}')d\mathbf{q}' + B_0 \quad (5.1)$$

mit \mathbf{q} als reduziertem Streuvektor. $R(\mathbf{q})$ ist die 3-dimensionale Auflösungsfunktion, B_0 ist der konstante Untergrund. Die Streuverteilung $S(\mathbf{q})$ ist eine Gaußfunktion oder, wie in Abschnitt 3.2.2 erwähnt, eine 3-dimensionale anisotrope Lorentzfunktion zu einer Potenz y

$$S(\mathbf{q}) = \frac{I_0}{\left(1 + \left(\frac{q_h}{\Gamma_h}\right)^2 + \left(\frac{q_k}{\Gamma_k}\right)^2 + \left(\frac{q_l}{\Gamma_l}\right)^2\right)^y} \quad (5.2)$$

wobei I_0 die Peakintensität und Γ_i mit $i = (h, k, l)$ die inverse Korrelationslänge in Richtung der Hauptachsen des reziproken Raumes sind. Die Beziehung zwischen inverser Korrelationslänge und Halbwertsbreite ($HWHM$) für eine Lorentzfunktion zu einer Potenz y ist gegeben durch

$$\Gamma = \frac{HWHM}{\sqrt{2^{1/y} - 1}} \quad (5.3)$$

Um nun die Reflexbreiten auf eine Längeneinheit im realen Raum zu beziehen, definieren wir noch die Korrelationslänge im realen Raum entlang a

$$\xi_a = \frac{a}{2\pi\Gamma_h} \quad (5.4)$$

Entlang b und c gelten analoge Beziehungen. Hier sind ξ_a und a in Einheiten von \AA gemessen und Γ_h sowie $HWHM$ in reziproken Gitter Einheiten (rez.G.E.). Dabei ist eine reziproke Gittereinheit in Richtung von i , mit $i = (h, k, l)$, durch den Abstand zweier fundamentaler Braggreflexe gegeben. Über die Messung von y in Gleichung 3.34 kann die Verteilung der Domänengröße studiert werden. Wie in Abschnitt 3.2.2 gezeigt, deutet z.B. in einem 3-dimensionalen System $y = 1$ auf eine Exponentialverteilung der Domänengröße hin, typisch für kritische Fluktuationen oberhalb von T_c , während $y = 2$ auf eine Größenverteilung hindeutet, die eine untere Grenze für die Domänengröße besitzt.

Die Auflösung $R(\mathbf{q})$ wurde bei der Bestimmung des Phasendiagramms als Deltafunktion betrachtet. Diese Näherung ist in der Beugungsebene bei der Messung der Überstrukturreflexe gut erfüllt, da hier die Breite der Streuverteilungen viel größer als die der Auflösungsfunktion sind. Senkrecht zur Beugungsebene wird die Streuverteilung integriert, wenn ihre Ausdehnung kleiner als die Breite der vertikalen Auflösungsfunktion von typischerweise 0.15 \AA^{-1} ist. Eine vollständige Integration einer 3-dimensionalen Lorentzfunktion zu einer Potenz y (Gleichung 3.34) entlang einer Raumrichtung führt zu einer 2-dimensionalen Lorentzfunktion zu einer Potenz $y - 1/2$. Für die Scans in Richtung von h und l ist die Näherung einer vollständigen Integration der Streuverteilung senkrecht zur Beugungsebene gut erfüllt. Bei den Scans entlang k steht die c -Achse senkrecht zur Beugungsebene. Da die Korrelationslängen für die Sauerstoffordnung in c -Richtung sehr viel kürzer sind, ist die Integration in dieser Richtung nicht vollständig und daher wird bei der Anpassung an Daten von k -Scans direkt die intrinsische Potenz der Streuverteilung beobachtet. Eine 3-dimensionale Entfaltung mit der Auflösung ist nicht möglich, weil die Überstrukturen in Richtung von l zum Teil überlappen und die Korrelationslängen in dieser Richtung nicht bestimmt werden können.

Einfluß der Probenpräparation

Zunächst soll der Einfluß der Kristallpräparation diskutiert werden. Der Versuch, Kristall 1 in eine langreichweitige ortho-II Ordnung zu bringen, ist gescheitert. Trotz der Lagerung von 65 Tagen bei idealen Bedingungen liegt die ortho-II Struktur nicht als langreichweitig geordnete Phase vor. Die Halbwertsbreiten ($HWHM$) betragen im Zustand 2 $\Delta h = 0.0095(5)$, $\Delta k = 0.0031(2)$ und $\Delta l = 0.060(1)$. Die Halbwertsbreiten des fundamentalen $(2\ 0\ 0)$ -Braggreflexes sind bei den gleichen Scans $\Delta h = 0.0045$, $\Delta k = 0.0014$ und $\Delta l = 0.0016$, d.h. die Überstrukturreflexe sind in Richtung von h und k etwa um einen Faktor 2 verbreitert. Für den Exponenten y der Linienform wird im Mittel für die Scans entlang h , k und l der Wert $y = 1.40(9)$ gefunden. Berücksichtigt man die Integration der Streuverteilung in einer Raumrichtung durch die Auflösungsfunktion, so entspricht die intrinsische Streuverteilung in etwa einer Lorentzquadratfunktion, welche für ein System in der späten Wachstumsphase erwartet wird. Die Ordnungseigenschaften von Zustand 1 sind im Vergleich zu Zustand 2 nur unwesentlich schlechter, obwohl die Präparationsbedingungen im Zustand 1 weitaus ungünstiger waren als in Zustand 2. Aus Unwissenheit wurde hier die Probe oberhalb der Übergangstemperatur in die ortho-II Phase getempert. Während des Temperns konnte sich also keine ortho-II Ordnung entwickeln. Erst während der Lagerung von 10 Tagen bei Raumtemperatur konnte sich die ortho-II Phase ausbilden. Die Halbwertsbreiten der ortho-II Überstrukturreflexe sind im Zustand 1 im Mittel etwa 7% größer als im Zustand 2. Jedoch ist der Exponent von Zustand 1 mit $y = 1.18(3)$ kleiner als in Zustand 2, was einen Unterschied in der Größenverteilung der ortho-II Domänen zeigt. Der Unterschied besteht darin, daß während des langen Temperns der Probe in Zustand 2 die Anzahl der großen Domänen auf Kosten der Anzahl der kleinen Domänen gewachsen ist. Dieser Prozeß ist im Zustand 1 noch nicht abgeschlossen. Die Beobachtungen deuten darauf hin, daß das Wachstum in der späten Wachstumsphase langsam ist und es keinen Gleichgewichtszustand für die Ordnung gibt.

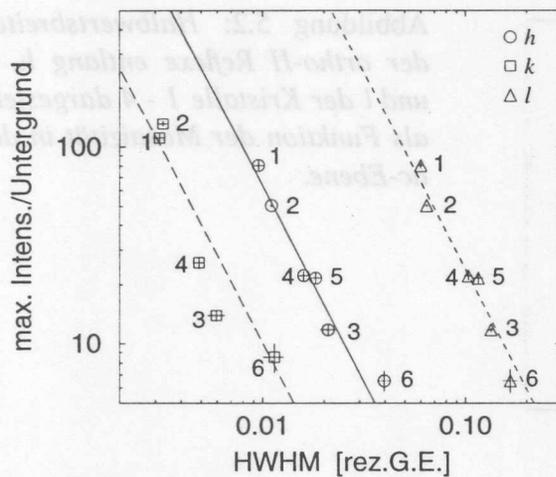


Abbildung 5.1: Auf den Untergrund normierte Peakintensität der ortho-II Reflexe, aufgetragen als Funktion der Reflexbreite (Kristall 1). Kreise zeigen Scans in Richtung von h , Quadrate k - und Dreiecke l -Scans. Die Linien sind quadratische Anpassungen. Die Nummern bezeichnen die im Text beschriebene Probenpräparation.

Im anderen Extrem, im Zustand 6, werden sehr schwache Reflexe beobachtet. Das Verhältnis Peak/Untergrund ist hier gegenüber Zustand 2 etwa 13 mal kleiner. Eine Anpassung der Daten an die in Gleichung 3.34 definierte lorentzförmige Streuverteilung mit variablen Exponenten y führte bei den h - und k -Scans zu unrealistisch großen Werten von y . Daher wurde eine Gaußkurve an diese Scans angepaßt, was zu besseren Werten für die Güte der Anpassung führte. Der l -Scan wird jedoch auch hier am besten durch eine Lorentzkurve beschrieben. Die Halbwertsbreiten betragen mit den erwähnten Anpassungskurven $\Delta h = 0.039(3)$, $\Delta k = 0.011(1)$ und $\Delta l = 0.17(1)$. Eine gaußförmige Streuverteilung deutet darauf hin, daß geordnete ortho-II Domänen isoliert voneinander vorliegen und sich zwischen den Domänen ungeordnete Bereiche befinden [Nag88]. An die Daten der anderen Zustände konnten Lorentzkurven zu einer Potenz y in befriedigender Weise angepaßt werden.

Die gemessene Abhängigkeit der Peakintensität von der Linienbreite ist in Abbildung 5.1 zusammengefaßt. Um die Daten aus verschiedenen Meßperioden miteinander vergleichen zu können, wurde die Peakintensität auf den Untergrund normiert. Es hat sich herausgestellt, daß diese Methode die Peakintensität zuverlässiger wiedergibt als die Normierung auf die Intensität der fundamentalen Braggreflexe, deren Streuvermögen viele Größenordnungen größer ist als das der Überstruktureflexe und daher häufig mit leicht verändertem instrumentellen Aufbau gemessen wurde. Der Untergrund ist vermutlich der inkohärente Anteil der Streuung. Im Scanbereich ist der Untergrund in guter Näherung unabhängig von q .

Die Peakintensität hängt i.a. quadratisch von der Halbwertsbreite ab (vergleiche Gleichung 5.12), wie in Abbildung 5.1 durch die Linien dargestellt. Bei den k -Scans werden jedoch kleine Abweichungen beobachtet. Aus den quadratischen Anpassungen erhält man die Verhältnisse der inversen Korrelationslängen

$$\Gamma_h/\Gamma_k = 2.5(4) \quad , \quad (5.5)$$

$$\Gamma_l/\Gamma_k = 15.1(8) \quad . \quad (5.6)$$

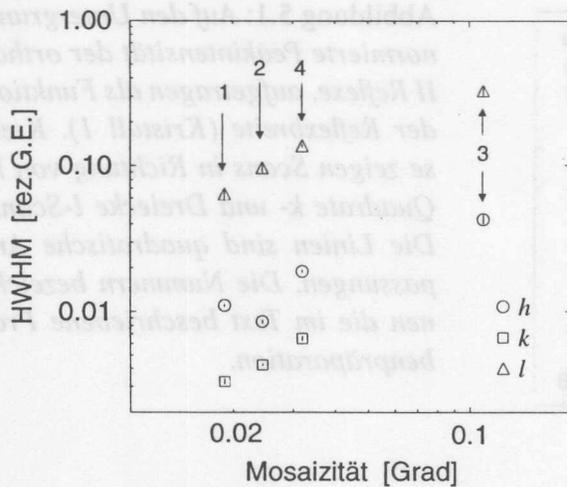


Abbildung 5.2: Halbwertsbreiten der ortho-II Reflexe entlang h , k und l der Kristalle 1 - 4 dargestellt als Funktion der Mosaizität in der ac -Ebene.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die thermische Behandlung der Probe für die Eigenschaften der ortho-II Phase von großer Bedeutung ist. Je schneller das Abkühlen von Temperaturen oberhalb des ortho-II Phasenübergangs auf Raumtemperatur erfolgt, desto kleiner sind die Korrelationslängen. Man kann davon ausgehen, daß die ortho-II Phase niemals im thermischen Gleichgewicht vorliegt. Durch die gezielte thermische Behandlung der Probe ist es gelungen, die Verteilung der ortho-II Domänen in verschiedenen Stadien des ortho-II Wachstums zu untersuchen. Nach dem plötzlichen Abkühlen der Probe (Zustand 6) liegt die ortho-II Phase im Anfangsstadium des Wachstums vor. Eine gaußförmige Streuverteilung deutet darauf hin, daß geordnete Bereiche isoliert voneinander vorliegen. Alle anderen Zustände haben bereits die späte Wachstumsphase erreicht, wie die lorentzförmige Streuverteilung zeigt. Nach dem Tempern für 85 Tage bei 80°C wird die Reduktion der Dimension der topologischen Defekte, also der anti-Phasendomänengrenzen, über die Bestimmung der Ausläufer der Streuverteilung beobachtbar.

Defektabhängigkeit

Die thermische Behandlung der Kristalle 2-4 ist ähnlich und läßt sich am besten mit Zustand 1 von Kristall 1 vergleichen. Man kann davon ausgehen, daß alle Kristalle die späte Wachstumsphase erreicht haben und der Einfluß der Probenpräparation auf die ortho-II Eigenschaften klein ist verglichen mit den Unterschieden durch Defekte, die im folgenden gezeigt werden. Die Charakterisierung der ortho-II Überstruktureflexe von Kristall 3 bestätigt sofort den aus der Bestimmung der Mosaizitäten gewonnenen Verdacht, daß Kristall 3 von nur geringer Qualität ist. Abbildung 5.2 zeigt die Halbwertsbreiten der ortho-II Phase in Abhängigkeit von der Mosaizität, welche die Güte der kristallinen Eigenschaften wiedergibt. Die Halbwertsbreiten von Kristall 3 sind gegenüber Kristall 1 im Zustand 1 einen Faktor 4 bis 5 größer. Bei den Kristallen 1, 2 und 4 erkennt man einen in etwa linearen Zusammenhang zwischen der ortho-II Halbwertsbreite und der Mosaizität, mit kleinen Abweichungen der Breiten entlang h . Die Halbwertsbreiten der ortho-II Phase hängen also deutlich von den Kristalleigenschaften ab. Im Rahmen dieser Untersuchungen kann jedoch kein Aufschluß darüber erzielt werden, durch welchen Mechanismus die Sauerstoffordnung gestört wird.

5.1.2 Der ortho-I/ortho-II Phasenübergang

Die Phasenumwandlung von der ortho-II Phase in die ortho-I Phase wird zunächst für Kristall 1 im Zustand 2 vorgestellt. Die Temperaturabhängigkeit wurde durch ω -Scans am (2.5 0 5)-Reflex verfolgt. Die Halbwertsbreite eines solchen Scans ist dann proportional zum Mittel der inversen Korrelationslängen in Richtung von h und l . Im Bereich des Phasenübergangs betrug die Schrittweite der Temperaturänderung 5°C beim Aufheizen und 10°C beim Abkühlen. An die Scans wurden Lorentzfunktionen zu einer variablen Potenz gemäß Gleichung 5.1 und 3.34 angepaßt. Die Ergebnisse für die verschiedenen Meßgrößen sind in Abbildung 5.3 zusammengestellt. Es lassen sich bei Betrachtung der

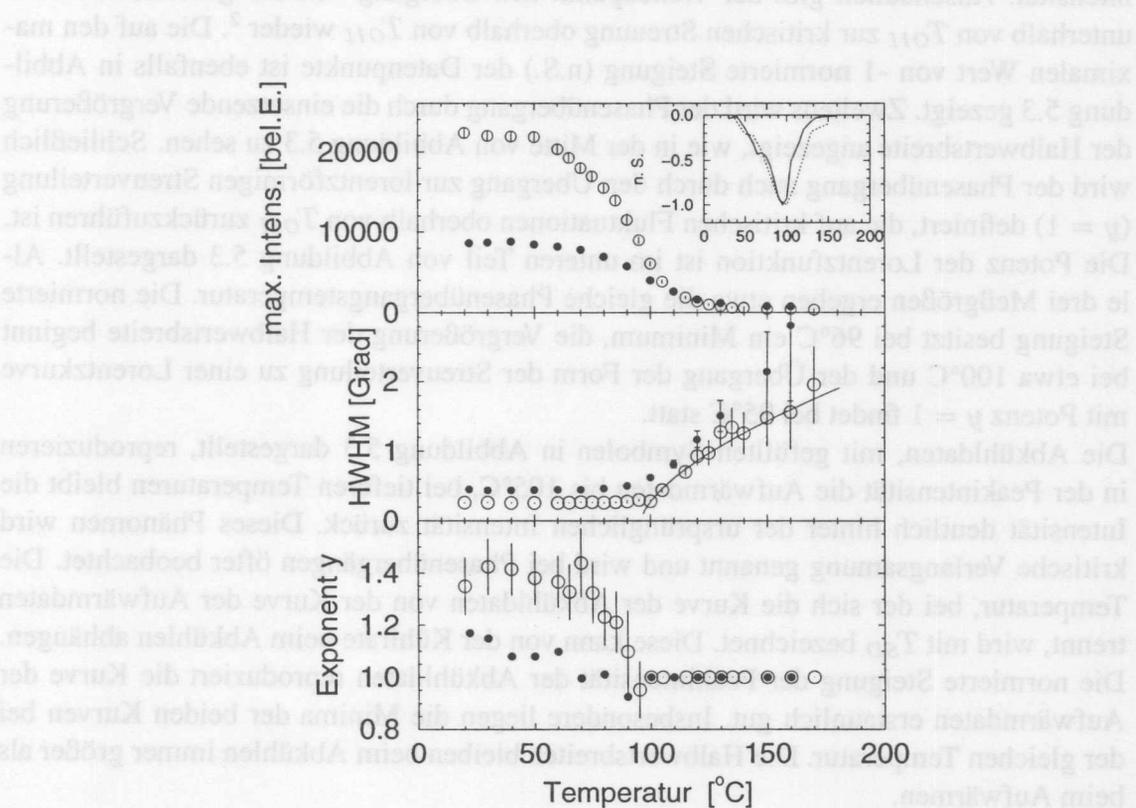


Abbildung 5.3: Oben: Peakintensität des (2.5 0 5)-Überstrukturreflexes ($x = 0.5$). Offene Symbole markieren die Daten während des Aufheizens, geschlossene während des Abkühlens. Die eingesetzte Graphik zeigt die auf den maximalen Wert von -1 normierte Steigung (n.S.) der Peakintensität, mit der durchgezogenen Linie während des Aufheizens, mit der gestrichelten Linie die Abkühltdaten. In beiden Fällen liegt der Wendepunkt, der den Phasenübergang anzeigt, bei 95°C . Mitte: Halbwertsbreite der ω -Scans. Die Linie paßt die Daten nach Gleichung 3.21 mit dem kritischen Exponenten des 3d-Ising Modells an. Unten: Exponent der Lorentzfunktion, mit dem die Streuerverteilung des Überstrukturreflexes beschrieben wird. Oberhalb des Phasenübergangs wurde der Exponent auf eins fixiert. Der Übergang auf $y=1$ findet beim Aufwärmen wiederum bei 95°C statt.

Aufwärmdaten drei Bereiche unterscheiden. Im Tieftemperaturbereich unter 50°C sind sowohl die Peakintensität als auch die Halbwertsbreite des Überstruktureflexes konstant, ebenso die in Gleichung 3.34 definierte Potenz y der Lorentzkurve. Im zweiten Bereich, zwischen 50°C und etwa 95°C , ist die Halbwertsbreite konstant, aber die Peakintensität nimmt mit steigender Temperatur ab. Auch die Potenz y fällt in diesem Bereich mit steigender Temperatur auf $y = 1$ ab. Im Bereich oberhalb 100°C variieren sowohl die Halbwertsbreite als auch die Peakintensität mit der Temperatur.

Die Temperatur für den ortho-II Phasenübergang T_{OII} ist auf dreierlei Weise definiert. Sie ist einerseits gegeben durch eine Extremstelle der Ableitung im Verlauf der Peakintensität. Anschaulich gibt der Wendepunkt den Übergang von der geordneten Phase unterhalb von T_{OII} zur kritischen Streuung oberhalb von T_{OII} wieder². Die auf den maximalen Wert von -1 normierte Steigung (n.S.) der Datenpunkte ist ebenfalls in Abbildung 5.3 gezeigt. Zweitens wird der Phasenübergang durch die einsetzende Vergrößerung der Halbwertsbreite angezeigt, wie in der Mitte von Abbildung 5.3 zu sehen. Schließlich wird der Phasenübergang auch durch den Übergang zur lorentzförmigen Streuverteilung ($y = 1$) definiert, die auf kritischen Fluktuationen oberhalb von T_{OII} zurückzuführen ist. Die Potenz der Lorentzfunktion ist im unteren Teil von Abbildung 5.3 dargestellt. Alle drei Meßgrößen ergeben etwa die gleiche Phasenübergangstemperatur. Die normierte Steigung besitzt bei 96°C ein Minimum, die Vergrößerung der Halbwertsbreite beginnt bei etwa 100°C und der Übergang der Form der Streuverteilung zu einer Lorentzkurve mit Potenz $y = 1$ findet bei 95°C statt.

Die Abkühlraten, mit gefüllten Symbolen in Abbildung 5.3 dargestellt, reproduzieren in der Peakintensität die Aufwärmdaten bis 105°C , bei tieferen Temperaturen bleibt die Intensität deutlich hinter der ursprünglichen Intensität zurück. Dieses Phänomen wird kritische Verlangsamung genannt und wird bei Phasenübergängen öfter beobachtet. Die Temperatur, bei der sich die Kurve der Abkühlraten von der Kurve der Aufwärmdaten trennt, wird mit T_{SD} bezeichnet. Diese kann von der Kühlrate beim Abkühlen abhängen. Die normierte Steigung der Peakintensität der Abkühlraten reproduziert die Kurve der Aufwärmdaten erstaunlich gut. Insbesondere liegen die Minima der beiden Kurven bei der gleichen Temperatur. Die Halbwertsbreiten bleiben beim Abkühlen immer größer als beim Aufwärmen.

Die kritische Theorie der Phasenübergänge, wie in Abschnitt 3.2.1 dargestellt, beschreibt die Daten oberhalb von T_{OII} befriedigend. So läßt sich die oberhalb von T_{OII} beobachtete Intensität als kritische Streuung beschreiben. Diese ist einerseits durch eine lorentzförmige Streuverteilung charakterisiert, was mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Eine Anpassung der Temperaturabhängigkeit der inversen Korrelationslänge gemäß Gleichung 3.21 mit dem Exponenten eines 3-dimensionalen Ising-Modells von $\nu = 0.6312$ ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Übergangstemperatur ergibt sich bei der Anpassung zu $T_{OII} = 96(1)^\circ\text{C}$, in guter Übereinstimmung mit den Werten, die durch Bilden der Ableitung der Peakintensität sowie den Übergang von y auf $y = 1$ erhalten werden.

²Die geordnete Phase unterhalb von T_{OII} ist hier, wie vorher erwähnt, nicht langreichweitig geordnet.

Unterhalb von T_{OII} lassen sich die Daten mit den klassischen Gesetzen hingegen nicht beschreiben. Zwar wird bei T_{OII} eine deutliche Abweichung von der lorentzförmigen Streuverteilung beobachtet, was das coarsening von Domänen zeigt, jedoch wird unterhalb von T_{OII} keine langreichweitige Ordnung beobachtet. Die theoretische Temperaturabhängigkeit der integralen Intensität ist gegeben durch den kritischen Exponenten β gemäß Gleichung 3.18, mit $\beta = 0.326$ für das 3-dimensionale Ising-Modell. Da die Breite des Überstrukturreflexes unter 95°C konstant ist, wird die Temperaturabhängigkeit der integralen Intensität durch die Peakintensität direkt beschrieben. Eine befriedigende Anpassung an das Skalengesetz (3.18) mit der kritischen Temperatur von 96°C , die auf drei verschiedene Arten gefunden wurde, ist nicht möglich. Das kann einerseits durch kritische Streuung erklärt werden, die auch unterhalb von T_{OII} auftritt, oder andererseits auf eine tatsächliche Abweichung von der Theorie hinweisen. Der erste Bereich unterhalb von 50°C läßt sich als eingefrorener Zustand verstehen. Mangels thermischer Energie gibt es in diesem Bereich keine kollektiven Bewegungen von Sauerstoff, die zu einer meßbaren Veränderung der ortho-II Eigenschaften führen würden. Einzelne Sauerstoffatome sind jedoch in diesem Temperaturbereich sehr wohl beweglich, wie mit Abschreckversuchen von Madsen *et al.* und der Messung von T_c der supraleitenden Phase gezeigt wurde [Mad97]. Danach beginnt sich der Sauerstoff bei 250 K zwischen verschiedenen Plätzen zu bewegen. Der im Beugungsexperiment beobachtete eingefrorene Zustand bedeutet, daß die Domänengröße eingefroren ist und sich die anti-Phasen Domänengrenzen nicht bewegen können.

Der Phasenübergang an Kristall 2 zeigt die gleichen Charakteristika wie für Kristall 1 beschrieben und die Daten sind bei Schleger *et al.* [Sch95] und Hadfield [Had95] gezeigt. Die Temperatur des Phasenübergangs ist mit $T_{OII} = 125^\circ\text{C}$ jedoch höher als bei Kristall 1. Auch hier sind bei tiefen Temperaturen bis etwa 70°C die Peakintensität und die Halbwertsbreite konstant. Mit steigender Temperatur fällt die Intensität ab und schließlich wird bei 125°C eine Vergrößerung der Halbwertsbreiten beobachtet. Ebenso geht die Linienform von einer Lorentzkurve mit einer Potenz $y > 1$ bei 125°C zu einer einfachen Lorentzverteilung ($y = 1$) über.

5.1.3 Abschreckversuche

In Abschnitt 5.1.1 wurde der Einfluß der Probenpräparation auf die Ausbildung der ortho-II Struktur gezeigt und festgestellt, daß es sich bei dieser Phase nicht um eine Gleichgewichtsstruktur handelt. Bei der Untersuchung des ortho-II/ortho-I Phasenübergangs wurde beim Abkühlen eine drastische Verlangsamung des ortho-II Domänenwachstums bei Temperaturen im Bereich des Phasenübergangs beobachtet. Daher scheint die Untersuchung der Zeitabhängigkeit, mit der die geordnete Phase wächst, interessant. Zu untersuchen wäre auch ob ein Gleichgewichtszustand in der Sauerstoffordnung erreicht wird. Über das Wachstumsverhalten nach dem Abschrecken von Temperaturen oberhalb des ortho-II Phasenübergangs auf verschiedene Temperaturen unterhalb von T_{OII} an Kristall 2 wird von Schleger *et al.* [Sch95] und Hadfield [Had95] berichtet. Sie finden,

daß die Zeitabhängigkeit der Korrelationslänge zunächst einem Potenzgesetz mit einer Abhängigkeit $\sim t^{1/2}$ folgt, bis eine bestimmte Korrelationslänge erreicht ist. Bei größeren Korrelationen geht das Wachstum in eine logarithmische Zeitabhängigkeit über. Bei diesem Experiment wurde nur die Peakintensität des Überstrukture reflexes gemessen. Somit beruhen die Ergebnisse auf der Annahme, daß die Skalierungshypothese erfüllt ist, d.h. daß die integrale Intensität während des Wachstums der Korrelationslänge konstant ist. Um diese Annahme zu überprüfen und um direktere Information über das Wachstum der Domänen zu erhalten, wurde Kristall 1 mehrere Male hintereinander abgeschreckt und mit harter Röntgenstrahlung die Intensität jeweils an verschiedenen Punkten im reziproken Raum verfolgt. Dadurch konnte ein 2-dimensionales Bild der Streuverteilung als Funktion der Zeit rekonstruiert werden.

Direkte Bestimmung von Korrelationslänge und integraler Intensität

Mit harter Röntgenstrahlung wurde die Zeitabhängigkeit der Streuverteilung in der ac -Ebene bei einem Abschreckexperiment direkt bestimmt. Das Wachstum der ortho-II Domänen ist nach dem Abschrecken zu schnell und die Bewegung der Motoren zu langsam, um die Streuverteilung in verschiedenen Richtungen mit Motor-Scans zu messen. Daher wurde der Abschreckversuch viele Male hintereinander wiederholt und die Intensität jeweils an einem anderen Punkt im reziproken Raum aufgenommen. Später konnten die so erhaltenen Zeit-Scans zu Scans im reziproken Raum zu verschiedenen Zeiten zusammengesetzt werden. Im einzelnen wurden 11 Punkte entlang h und 10 Punkte entlang l ausgewählt, wie in Abbildung 5.4 anhand von h - und l -Scans bei der Abschrecktemperatur von 75°C gezeigt ist. Einige typische Scans, die die Zeitabhängigkeit des Inten-

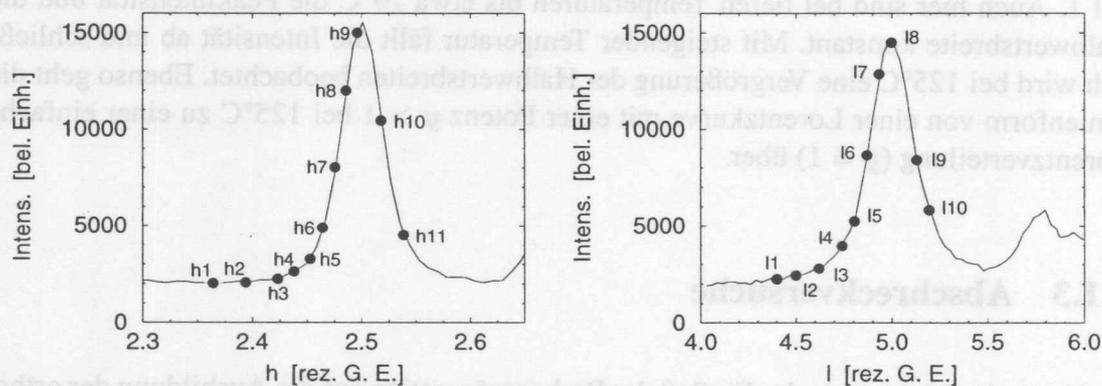


Abbildung 5.4: Die durchgezogenen Linien zeigen einen Scan des Ortho-II Überstrukture reflexes entlang h und l bei der Temperatur von 75°C . Die Punkte zeigen die Positionen im reziproken Raum, an denen die Intensität nach dem Abschrecken als Funktion der Zeit gemessen wurde.

sitätsverlaufs an verschiedenen Positionen in Richtung von h zeigen, sind in Abbildung 5.5 zusammen mit dem Temperaturverlauf dargestellt.

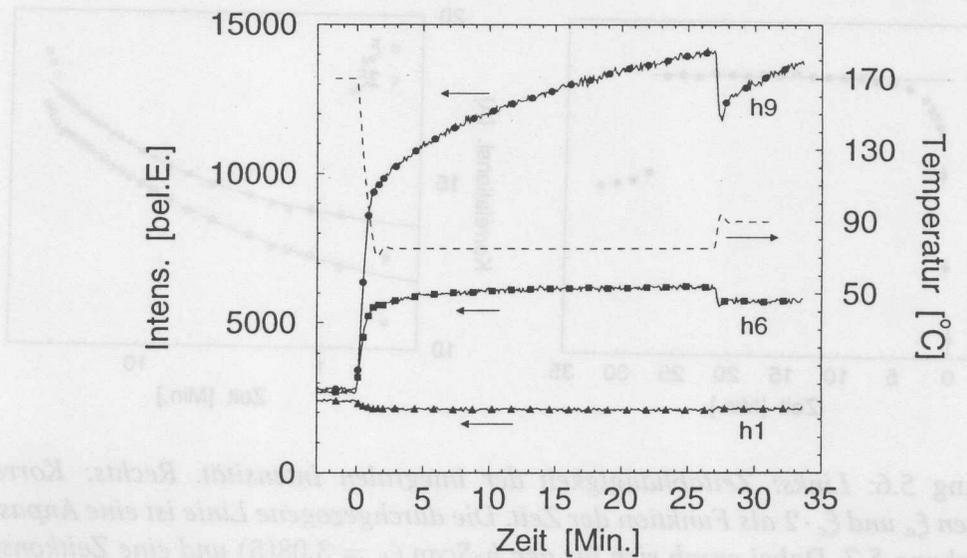


Abbildung 5.5: Typische Zeitabhängigkeit der Intensität an verschiedenen Punkten des reziproken Raumes. Die gefüllten Symbole sind ein zeitliches Mittel. An jedem solchen Punkt wurde ein Scan im reziproken Raum rekonstruiert. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf der Temperatur an. Die Pfeile deuten auf die zugehörige Skala.

Um zu überprüfen, ob die Normierung der gemessenen Intensität auf die einfallende Intensität zuverlässig ist und sich mit diesem Verfahren Scans in verschiedenen Richtungen des reziproken Raumes reproduzieren lassen, wurde in der Hochtemperaturphase, bei 175°C , ein auf die beschriebene Art und Weise zusammengesetzter Scan mit einem gewöhnlichen Motor-Scan entlang derselben Richtung verglichen. Dabei ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung.

An den 2-dimensionalen Datensatz wurde eine Lorentzquadrat-Funktion (Gleichung 3.34) angepaßt, die in Richtung von k mit einer Rechteckfunktion gefaltet wurde. Die Rechteckfunktion ist eine gute Näherung für die Auflösung senkrecht zur Streuebene. Es wurde angenommen, daß die inverse Korrelationslänge von k mit der von h gemäß Gleichung 5.14 skaliert. Die Ergebnisse der Korrelationslängen und der integralen Intensität als Funktion der Zeit sind schließlich in Abbildung 5.6 zusammengestellt. Wie Abbildung 5.5 zu entnehmen ist, erreicht die Temperatur nach etwa einer Minute den Wert von 75°C , vorher gewonnene Datenpunkte sind noch durch eine höhere Temperatur beeinflusst und nicht zu berücksichtigen. Es ist sofort klar, daß das Wachstum in diesem Wachstums-Stadium nicht logarithmisch ist, was zu einer Geraden in der Darstellung von Abbildung 5.6 führen würde. Die Korrelationslängen in Richtung von a und c wurden daher an folgende Gleichung angepaßt (siehe Gleichung 3.26 und 3.27)

$$\xi(t) = AT_q \left(1 + \left(\frac{t}{t_0} \right)^{\frac{1}{\zeta}} \right) \quad (5.7)$$

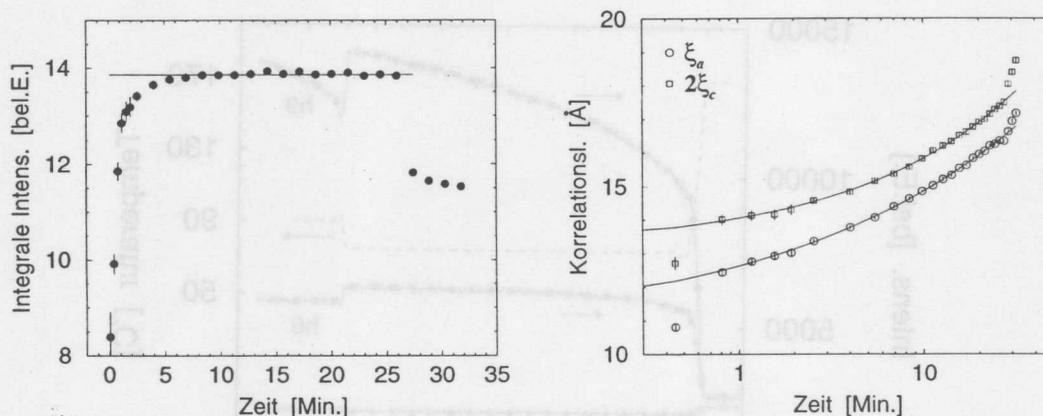


Abbildung 5.6: Links: Zeitabhängigkeit der integralen Intensität. Rechts: Korrelationslängen ξ_a und $\xi_c \cdot 2$ als Funktion der Zeit. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung an Gleichung 5.7. Dabei ergab sich für den h -Scan $\zeta_h = 3.08(5)$ und eine Zeitkonstante von $t_{0,h} = 175(7)$ Min., für den l -Scan erhält man $\zeta_l = 2.05(3)$ und $t_{0,k} = 262(12)$ Min.

A ist eine Konstante, T_q die Temperatur, auf die abgeschreckt wird und t_0 die Zeitkonstante. Mit dieser Gleichung lassen sich Daten anpassen, bei denen durch die endlichen Abkühlraten auch beim Nullpunkt der Zeit endliche Korrelationslängen vorliegen. Für den h -Scan findet man $\zeta_h = 3.08(5)$, für den l -Scan wird dagegen der Exponent zu $\zeta_l = 2.05(3)$ bestimmt. Auch die Zeitkonstanten t_0 zeigen eine deutliche Differenz: Für die h -Scans ist $t_{0,h} = 175(7)$ Minuten, für die l -Scans ist $t_{0,l} = 262(12)$ Minuten. Die Theorie sagt für ein System mit nicht erhaltenem Ordnungsparameter, wie die ortho-II Ordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, ein Wachstum gemäß $t^{1/2}$ voraus (siehe Abschnitt 3.2.2). Die Ursache für die verschiedenen Exponenten der Zeitabhängigkeit der Korrelationslängen entlang h und l mag in der Bewegungsfreiheit der Sauerstoffatome liegen. Sie können nur auf Gitterplätzen innerhalb einer CuO_x -Ebene herumhüpfen, während ein Hüpfen zwischen Gitterplätzen in Richtung der c -Achse sehr unwahrscheinlich ist. Anisotrope Hüpf-Wahrscheinlichkeiten können zu unterschiedlichen Werten von ζ führen [Bra94a].

Die integrale Intensität ist etwa 5 Minuten nachdem das System die Abschrecktemperatur erreicht hat konstant. Davor wird ein Anstieg der integralen Intensität beobachtet. Die konstante integrale Intensität zeigt, daß die Skalierungshypothese erfüllt ist, d.h. daß nach einem Abschreckversuch der Strukturfaktor konstant ist. Die Existenz von anti-Phasen Domänen hat keinen Einfluß auf die integrale Intensität. Die späte Wachstumsphase, das coarsening, ist also etwa 6 Minuten nach dem Abschrecken erreicht. Das anfängliche Anwachsen der integralen Intensität kann mit Bereichen im Kristall erklärt werden, die zunächst ungeordnet sind und erst später durch geordnete Bereiche ersetzt werden. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der in Abschnitt 5.1.1 vorgestellten Beobachtung einer Gauß'schen Streuerverteilung direkt nach dem Abschrecken, welche dort mit isolierten Domänen erklärt wurde.

Die Erhöhung der Temperatur von 75°C auf 90°C nach 25 Minuten führt zu einem Knick in der Kurve der Korrelationslänge in Abbildung 5.6. Dagegen springen die Peakintensität und die integrale Intensität ohne Zeitverzug auf einen kleineren Wert. Darüber hinaus wird in der integralen Intensität ein Relaxationsprozeß beobachtet, wie an der geringfügigen Abnahme der integralen Intensität nach dem Temperatursprung auf 90°C zu sehen ist. Jedoch wurde nicht lange genug gewartet, um bei 90°C tatsächlich einen zeitlich konstanten Wert der integralen Intensität zu beobachten. Die Differenz der integralen Intensitäten vor und nach dem Temperatursprung steht im Einklang mit der mit steigender Temperatur abnehmenden integralen Intensität bei der Messung des Phasenübergangs (siehe Abbildung 5.3). Da die integrale Intensität ein Maß für das Quadrat des Ordnungsparameters darstellt, bedeutet die Abnahme der integralen Intensität eine Abnahme der ortho-II Ordnung. Dagegen ist es erstaunlich, daß gleichzeitig die Korrelationslängen anwachsen, was der abnehmenden Ordnung zu widersprechen scheint. Andererseits ist aus der in Kapitel 3 vorgestellten Theorie der Phasenübergänge bekannt, daß die Korrelationslänge unterhalb der Übergangstemperatur gegen unendlich streben.

Das angewandte Verfahren zur Bestimmung des Wachstumsverhaltens ist sehr zeitintensiv. Daher wurde mit dieser Methode nur auf eine einzige Temperatur abgeschreckt und das Wachstum nur über relativ kurze Zeit verfolgt. Die Anwendung von Flächendetektoren wäre für ein solches Experiment vielversprechend. Eine Aufnahme mit einem solchen Detektor würde sofort ein 2-dimensionales Bild der Streuerverteilung ergeben. Mit einer entsprechenden Drehung des Kristalls könnte sogar die dritte Dimension der Streuerverteilung integriert werden.

Abschrecken zu verschiedenen Temperaturen

Das Wachstumsverhalten beim Abschrecken auf verschiedene Temperaturen wurde durch Messung der Peakintensität an Kristall 1 studiert.

Wie in den vorherigen Abschnitten dargestellt, ist die Streuerverteilung eine Lorentzfunktion zu einem Exponenten von etwa 2. Die vertikale Auflösung integriert sämtliche Streuung senkrecht zur Streuebene, in diesem Fall entlang k . Die gemessene Peakintensität ist also

$$I_{obs}(q_h = 0, q_l = 0, t) = \int \frac{I_0(t)}{\left(1 + \left(\frac{q_k}{\Gamma_k(t)}\right)^2\right)^2} dq_k \quad (5.8)$$

$$= \frac{\pi}{2} I_0(t) \Gamma_k(t) \quad (5.9)$$

Die integrale Intensität stellt sich dar als

$$I_{int} = \pi^2 I_0(t) \Gamma_h(t) \Gamma_k(t) \Gamma_l(t) \quad (5.10)$$

Die gemessene Intensität läßt sich nun ausdrücken als

$$I_{\text{obs}}(t) = \frac{I_{\text{int}}}{2\pi} \frac{1}{\Gamma_h(t)\Gamma_l(t)} = \frac{I_{\text{int}}}{2\pi} \xi_a(t)\xi_c(t) \quad (5.11)$$

Mit der effektiven Korrelationslänge $\xi_{\text{eff}}(t)$ gilt

$$\xi_{\text{eff}}(t) = \sqrt{\xi_a(t)\xi_c(t)} = \sqrt{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{I_{\text{obs}}(t)}{I_{\text{int}}}} \quad (5.12)$$

Da die Skalierungshypothese, wie gezeigt, nach Zeiten von Minuten gilt, ist die integrale Intensität I_{int} konstant und nur von der Temperatur abhängig. Das bedeutet, durch Messung der Peakintensität eines Überstruktureflexes erhält man auch Information über die nicht integrierten Korrelationslängen.

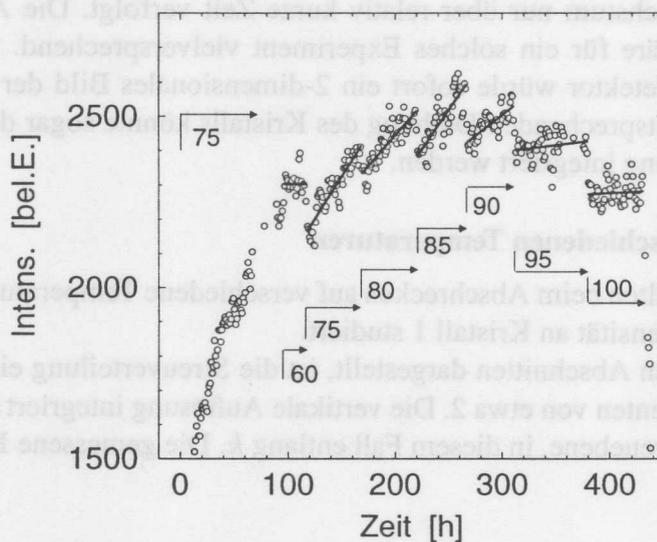


Abbildung 5.7: Abschreckexperiment mit Neutronenbeugung von 170°C auf 75°C . Die Temperatur wurde schrittweise auf die mit den Zahlen benannten Werte erhöht. Hier ist die Peakintensität des $(1/2\ 0\ 0)$ -Reflexes als Funktion der Zeit gemessen worden. Die Linien dienen der Übersichtlichkeit.

Mit Neutronenbeugung wurde die Peakintensität des $(0.5\ 0\ 0)$ -Überstruktureflexes nach dem Abschrecken von 170°C auf 75°C in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Zusätzlich wurde die Temperatur nach dem Abschrecken schrittweise erhöht. Die kleinen Zählraten, die mit Neutronenbeugung erreicht werden, lassen keine quantitative Auswertung der Daten zu. Qualitativ läßt sich jedoch folgendes beobachten: Bei Temperaturen unterhalb des

Phasenübergangs von $T_{OII} = 95^\circ\text{C}$ steigt die die Intensität und damit auch die Korrelationslänge mit verschiedenen Steigungen, abhängig von der Temperatur, an. Bei tiefen Temperaturen, wie z.B. bei 60°C zu beobachten, ist des Wachstum sehr langsam. Mit Annäherung an den Phasenübergang wird das Wachstum schneller. Bei Temperaturen oberhalb von T_{OII} ist die ortho-II Korrelationslänge sofort im Gleichgewicht, wie an der konstanten Intensität zu beobachten ist.

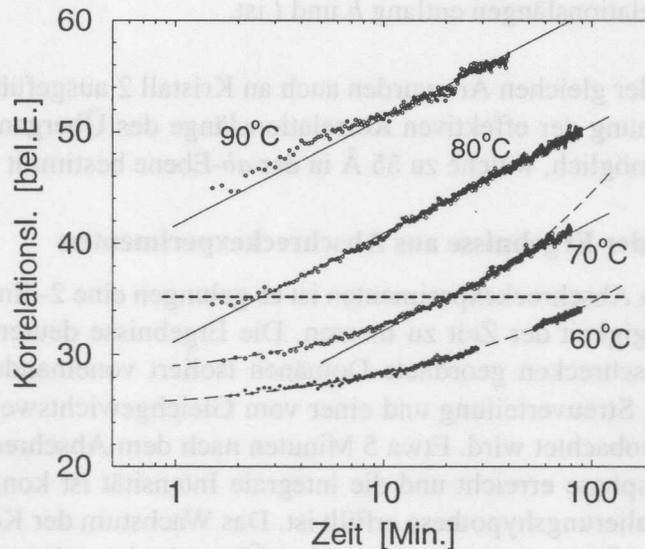


Abbildung 5.8: Abschreckexperiment mit harter Röntgenstrahlung. Es wurde jeweils von 200°C auf die angegebene Temperatur abgeschreckt und die Peakintensität des $(2.5\ 0\ 0)$ -Reflexes mit der ac -Ebene in der Beugungsebene gemessen. Die gestrichelte Linie deutet die Korrelationslänge an, bei der das Wachstum von Potenzverhalten in logarithmisches Wachstum übergeht.

Die Zeitabhängigkeit der Peakintensität des $(2.5\ 0\ 0)$ -Überstruktureflexes nach einem Abschreckversuch wurde auch mit hochenergetischen Photonen studiert. Aus der Peakintensität konnte in diesem Fall die Korrelationslänge nicht in absoluten Einheiten berechnet werden, weil die integrale Intensität mit einem anderen experimentellen Aufbau gemessen wurde. Jedoch ist die Bestimmung der Korrelationslänge in relativen Einheiten möglich und das Ergebnis der Zeitabhängigkeit der Korrelationslänge ist in Abbildung 5.8 gezeigt. Hier ist zu beobachten, daß das Wachstumsverhalten der Korrelationslänge bei kleinen Werten der Korrelationslänge einem Potenzgesetz folgt. Bei Überschreiten eines bestimmten Wertes der Korrelationslänge, der in Abbildung 5.8 durch die gestrichelte Linie gezeigt wird, geht das Wachstum in eine logarithmische Zeitabhängigkeit über, wie an der geraden Linie in der gewählten Darstellung zu erkennen ist. An die Daten im logarithmischen Wachstumsbereich wurde die Funktion

$$\xi_{eff} = B \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \quad (5.13)$$

angepaßt. Die Steigung B ist unabhängig von der Abschrecktemperatur und die Daten der verschiedenen Abschreckungen unterscheiden sich nur durch unterschiedliche Zeitkonstanten t_0 . Die Korrelationslängen beim Abschrecken auf 60°C befinden sich ausschließlich im Bereich, in dem das Wachstum nach einem Potenzgesetz abläuft. Eine Anpassung mit Gleichung 5.7 ergibt einen Exponenten $\zeta = 2.43(1)$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Mittel aus den vorher beobachteten Werten des h -Scans und des l -Scans überein. Man beachte, daß die effektive Korrelationslänge, die hier gemessen wird, das geometrische Mittel der Korrelationslängen entlang h und l ist.

Abschreckversuche der gleichen Art wurden auch an Kristall 2 ausgeführt. Hier war eine quantitative Bestimmung der effektiven Korrelationslänge des Übergangs zum logarithmischen Wachstum möglich, welche zu 55 \AA in der ab -Ebene bestimmt wurde [Had95].

Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abschreckexperimenten

Mit den vorgestellten Abschreckexperimenten ist es gelungen eine 2-dimensionale Streuverteilung in Abhängigkeit der Zeit zu messen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß direkt nach dem Abschrecken geordnete Domänen isoliert voneinander vorliegen, wie an einer Gauß'schen Streuverteilung und einer vom Gleichgewichtswert reduzierten integralen Intensität beobachtet wird. Etwa 5 Minuten nach dem Abschrecken auf 75°C ist die späte Wachstumsphase erreicht und die integrale Intensität ist konstant, was darauf hinweist, daß die Skalierungshypothese erfüllt ist. Das Wachstum der Korrelationslängen folgt zunächst einem Potenzgesetz und geht bei Überschreiten einer bestimmten Korrelationslänge in logarithmisches Wachstum über. Im Bereich des Wachstums nach einem Potenzgesetz wird für die l -Korrelation eine Zeitabhängigkeit $\sim t^{1/2}$ gefunden, in Übereinstimmung mit der Theorie für ein System mit nicht erhaltenem Ordnungsparameter. Die h -Korrelationen verhalten sich wie $\sim t^{1/3}$. Das logarithmische Wachstumsverhalten bei größeren Korrelationslängen macht die Beobachtung langreichweitiger Ordnung in beobachtbaren Zeiträumen unwahrscheinlich.

5.1.4 Die ortho-II Phase bei anderen Sauerstoffstöchiometrien

$x=0.35$ und $x=0.36$

Eine Charakterisierung der diffusen Streuung bei Raumtemperatur ergab für diese Proben nur breite Überstrukturreflexe, die der ortho-II Phase zugeordnet werden können. Für den $x = 0.35$ Kristall ist das Peak-zu-Untergrund-Verhältnis verglichen mit der ortho-II Struktur bei $x = 0.5$ etwa 100 mal schlechter und beträgt ca. 1:1. Eine detaillierte Analyse der Streuverteilung ist daher bei dieser Probe ungleich schwieriger. Eine Anpassung einer lorentzförmigen Streuverteilung ergab Halbwertsbreiten ($HWHM$) von $\Delta h = 0.057(7)$ und $\Delta l = 0.38(6)$ (k nicht gemessen).

Die Halbwertsbreiten für den $x = 0.36$ Kristall betragen $\Delta h = 0.048(6)$, $\Delta k = 0.010(8)$ und $\Delta l = 0.19(3)$ mit der gleichen Streuverteilung. Eine intensive Suche nach den in vielen Veröffentlichungen beschriebenen Phasen $2\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a$ [Ala88, Rey89, Son91]

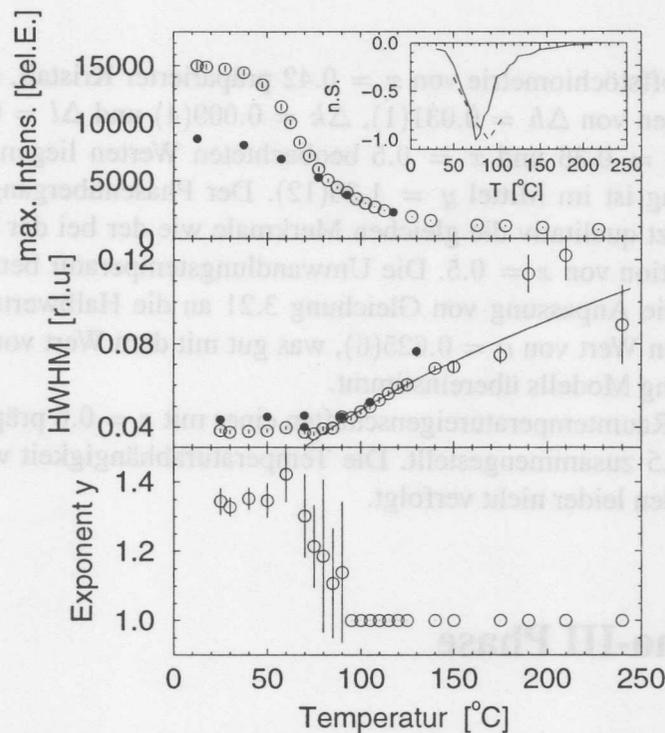


Abbildung 5.9: Ortho-II Phasenübergang bei $x = 0.42$. Oben: Peakintensität des $(2.5\ 0\ 0)$ -Reflexes beim Aufheizen (offene Kreise) und Abkühlen (gefüllte Kreise). Der Einsatz zeigt die normierte Steigung. Mitte: Halbwertsbreite Δh . Die Linie zeigt eine Anpassung an kritisches Verhalten gemäß Gleichung 3.21 mit $\nu = 0.631$. Unten: Exponent y der Lorentzfunktion. Oberhalb des Phasenübergangs wurde der Wert auf eins festgehalten.

oder der Fischgrätenstruktur bei Raumtemperatur bei $x = 0.35$ [Zei92] blieb erfolglos. Jedoch zeigen spätere Messungen an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ (siehe Abschnitt 5.6), daß die Reflexe einer solchen Phase z.T. bei halbzahlichen Werten von l zu finden sind, während sich in unseren Messungen die Suche bei $x = 0.35$ auf $l=0$ beschränkt hat. Andererseits ist zu erwähnen, daß Zeiske *et al.* [Zei92] die zur Fischgrätenstruktur gehörigen Reflexe auch bei $l=0$ beobachtet haben. Die Abwesenheit von Reflexen in reduzierten Kristallen, die sich auf eine $2\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a$ Phase oder eine Fischgrätenstruktur zurückführen ließen, unterstützt daher Krekels *et al.* [Kre90, Kre95] Beobachtung, daß diese Strukturen in reduziertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ auf eine Verzerrung der CuO_5 -Pyramiden zurückzuführen sind und Sauerstoffordnung als Ursache für diese Überstruktureflexe auszuschließen ist. Die Sauerstoffstöchiometrie von $x = 0.35$ liegt dicht an der idealen Stöchiometrie für eine ortho-III Phase mit einer Folge von zwei unbesetzten und einer besetzten Kette. Jedoch blieb auch die Suche nach solchen ortho-III Überstruktureflexen erfolglos.

Die Phasenübergänge bei den Sauerstoffstöchiometrien $x = 0.35$ und $x = 0.36$ sind in der Referenz [Pou96] beschrieben. Die Übergangstemperatur, bestimmt über die einsetzende Verbreiterung der Halbwertsbreiten, ist $T_{OII} = 75(10)^\circ\text{C}$ für den $x = 0.35$ Kristall und $T_{OII} = 85(10)^\circ\text{C}$ beim $x = 0.36$ Kristall.

x=0.42

Ein mit der Sauerstoffstöchiometrie von $x = 0.42$ präparierter Kristall, mit $T_c = 47$ K, zeigt Halbwertsbreiten von $\Delta h = 0.031(1)$, $\Delta k = 0.009(4)$ und $\Delta l = 0.14(2)$, welche zwischen den bei $x = 0.36$ und $x = 0.5$ beobachteten Werten liegen. Der Exponent der Lorentzverteilung ist im Mittel $y = 1.35(12)$. Der Phasenübergang, dargestellt in Abbildung 5.9 besitzt qualitativ die gleichen Merkmale wie der bei der Probe mit einer Sauerstoffkonzentration von $x = 0.5$. Die Umwandlungstemperatur beträgt hier jedoch $T_{OII} = 85(5)^\circ\text{C}$. Die Anpassung von Gleichung 3.21 an die Halbwertsbreite oberhalb von T_{OII} ergibt einen Wert von $\nu = 0.625(6)$, was gut mit dem Wert von $\nu = 0.631$ des 3-dimensionalen Ising Modells übereinstimmt.

Die Ergebnisse der Raumtemperatureigenschaften einer mit $x = 0.6$ präparierten Proben sind in Abschnitt 5.5 zusammengestellt. Die Temperaturabhängigkeit wurde bei dieser Probe aus Zeitgründen leider nicht verfolgt.

5.2 Die ortho-III Phase

Die ortho-III Phase wurde bei den Sauerstoffkonzentrationen $x = 0.72$, 0.77 und 0.82 gefunden. Ein mit $x = 0.87$ präparierter Kristall zeigte dagegen keine Überstrukturen durch Sauerstoffordnung. Die ortho-III Phase wird bei diesen Sauerstoffkonzentrationen

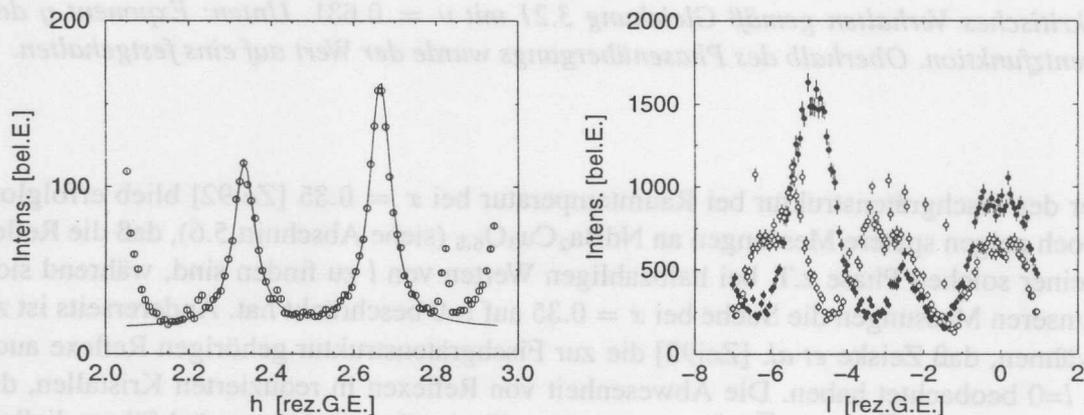


Abbildung 5.10: Links: Scan entlang $(h\ 0\ 0)$. Die Sauerstoffkonzentration beträgt $x = 0.77$, die durchgezogene Linie ist eine Anpassung an zwei Lorentzkurven. Der kleine Buckel bei $h = 2.83$ ist nicht identifiziert. Rechts: Scans entlang $(7/3\ 0\ l)$ (offene Kreise) und $(8/3\ 0\ l)$ (gefüllte Kreise) bei $x = 0.72$.

gebildet aus einer Abfolge von zwei besetzten Ketten und einer unbesetzten Kette (011) , wobei (0) eine unbesetzte und (1) eine besetzte Kette symbolisieren. Folglich verdreifacht sich die Einheitszelle in Richtung von a . Im Beugungsbild werden dann entlang h zwei Reflexe symmetrisch zwischen den fundamentalen Braggreflexen gefunden, wie der linke

Teil von Abb. 5.10 für die Probe mit $x = 0.77$ zeigt. Wie bei allen Überstrukturen durch Sauerstoffordnung ist auch die ortho-III Phase nicht langreichweitig geordnet. Die kleinste Halbwertsbreite der ortho-III Phase wird bei $x = 0.77$ gefunden. Eine Anpassung an Lorentzkurven ergibt hier die Werte $\Delta h = 0.031(1)$ und $\Delta k = 0.0090(2)$. Die Ordnung der ortho-III Phase besitzt einen 2-dimensionalen Charakter und findet in der CuO_x -Ebene statt, während die Korrelation zwischen den Ebenen sehr schwach sein muß, wie man aus einem Scan in Richtung l schließen kann (siehe Abbildung 5.10 rechts). Die Maxima der Intensitätsmodulation befinden sich nicht immer an ganzzahligen Werten von l und die Reflexbreite beträgt z.T. mehrere Einheiten des reziproken Gitters. Jedoch ist die gezeigte Modulation in l charakteristisch für die ortho-III Phase und wurde bei allen drei Sauerstoffkonzentrationen in dieser Form gefunden. Die Temperatur des Phasenübergangs bei $x = 0.77$ wurde aus der Peakintensität zu $T_{OIII} = 75(5)$ bestimmt.

Der Kristall mit der Sauerstoffkonzentration $x = 0.77$ war unverzwilligt. Die Eigenschaften der Überstrukturen durch Sauerstoffordnung bleiben davon unbeeinflusst, jedoch wird nur ein einziger Reflex bei einem Scan entlang k gefunden. Daher eignet sich ein unverzwilligter Kristall in besonderer Weise, die Streuverteilung nach einer Aufspaltung in Richtung von k , d.h. entlang der Sauerstoffketten, zu untersuchen. Diese Aufspaltung soll nach der Theorie von Uimin [Uim94] von einer Verteilung der Sauerstoffkettenlänge um einen Gleichgewichtswert verursacht werden, wie in Abschnitt 3.4 detaillierter beschrieben wird. Eine solche Reflexaufspaltung in Richtung von k konnte weder bei Raumtemperatur noch bei höheren Temperaturen beobachtet werden.

Ein exemplarisches Beispiel für die Temperaturabhängigkeit der ortho-III Phase ist in Abbildung 5.11 für die Sauerstoffstöchiometrie $x = 0.72$ gezeigt. Der Phasenübergang wurde durch h -Scans am $(8/3\ 0\ 5)$ -Überstrukturreflex bestimmt. Hier werden dieselben Charakteristika wie beim ortho-II Übergang beobachtet. Bei tiefen Temperaturen sind die Peakintensität und Halbwertsbreite konstant. Der Temperaturbereich mit konstanter Halbwertsbreite und abnehmender Intensität ist in diesem Fall sehr klein oder fehlt vollkommen. Mit zunehmender Temperatur beobachtet man schließlich auch eine Zunahme der Halbwertsbreite, hervorgerufen durch kritische Streuung, oberhalb von T_{OIII} . Ebenso setzt beim Abkühlen bei Temperaturen im Bereich des Phasenübergangs eine drastische Verlangsamung des ortho-III Wachstums ein, und sowohl die Halbwertsbreite als auch die maximale Peakintensität bleiben hinter den ursprünglichen Werten zurück. Im einzelnen findet man bei $x = 0.72$ für die Temperatur des Phasenübergangs $T_{OIII} = 48(5)^\circ\text{C}$. Die Verlangsamung setzt bei etwa $T_{SD} = 60^\circ\text{C}$ ein. Eine Anpassung an kritisches Verhalten der Korrelationslänge oberhalb von T_{OIII} (Gleichung 3.21) bestätigt den bei der l -Abhängigkeit der Überstrukturreflexe beobachteten 2-dimensionalen Charakter der Ordnung. Für den kritischen Exponenten ν erhält man $\nu=0.92(8)$, was dicht an dem Wert von $\nu=1$ für das 2D-Ising-Modell liegt. Auch die Anpassung an den Wert für 2-dimensionales Verhalten liegt noch gut innerhalb der Fehlerbalken, wie Abbildung 5.11 zeigt. Die anderen Ergebnisse der Untersuchung der ortho-III Phase sind in Abschnitt 5.5 zusammengestellt.

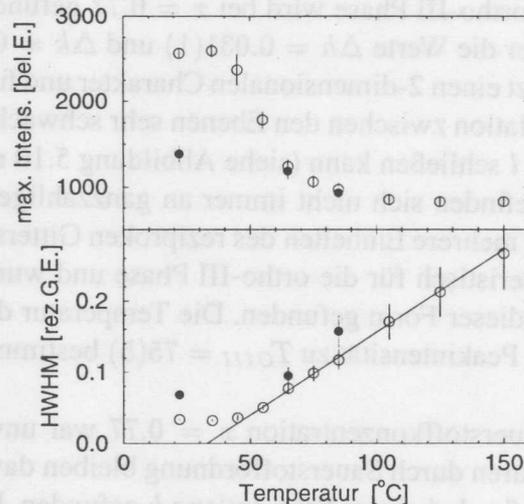


Abbildung 5.11: Maximale Intensität und Halbwertsbreite des ortho-III Phasenübergangs bei einer Sauerstoffstöchiometrie von $x=0.72$. Die offenen Kreise zeigen die Daten während des Aufheizzyklus, die gefüllten Symbole die Abkühltdaten. Die durchgezogene Linie im unteren Graphen zeigt eine Anpassung an ein Verhalten, wie es mit dem kritischen Exponenten für die Korrelationslänge für ein 2-dimensionales Ising Modell beschrieben wird.

5.3 Die ortho-VIII Phase

Bei der Sauerstoffstöchiometrie von $x = 0.67$ zeigt ein Scan entlang $(h\ 0\ 0)$ das in Abbildung 5.12 dargestellte Beugungsbild. Die Linie ist eine Anpassung zweier Lorentzkurven an den Positionen $h = 2.382(4)$ und $h = 2.627(3)$ und mit einer Halbwertsbreite von $\Delta h = 0.053(2)$. Scans entlang k zeigen, daß diese Reflexe auch transversal lokalisiert sind mit $\Delta k = 0.013(2)$. Ein Beugungsbild mit ähnlicher Modulation wurde bei Scans entlang $(h\ 0\ 3)$, $(h\ 0\ 5)$ mit $2 \leq h \leq 3$ gefunden. Eine Verachtfachung der Einheitszelle scheint die Symmetrie der Peaks am besten zu erklären. Eine Verachtfachung erzeugt Reflexe an den Positionen $2+n/8$ mit $n = 0, \dots, 8$, also auch an den Positionen $h = 2.375$ und $h = 2.625$. Diese stimmen, betrachtet man die Fehlerbalken der beobachteten Positionen, befriedigend mit den experimentellen Werten überein. Ein einfaches Modell der Sauerstoffordnung mit der Abfolge (11010110) von besetzten (1) und unbesetzten (0) Ketten zeigt, daß die Strukturaktoren der Überstrukturreflexe für $n = 3$ und $n = 5$ am stärksten sind, während die umliegenden Reflexe bei $n = 2, 4, 6$ um etwa eine Größenordnung kleiner sind. Die Reflexe bei $n = 1, 7$ sind sogar um etwa zwei Größenordnungen reduziert (vergleiche z.B. mit der Darstellung in [deF90]). Aufgrund der schwach ausgeprägten Ordnung ist es daher unwahrscheinlich, diese kleinen Überstrukturreflexe bei $n \neq 3, 5$ zu beobachten. Bei diesem Modell ist allein die Sauerstoffordnung berücksichtigt, jedoch

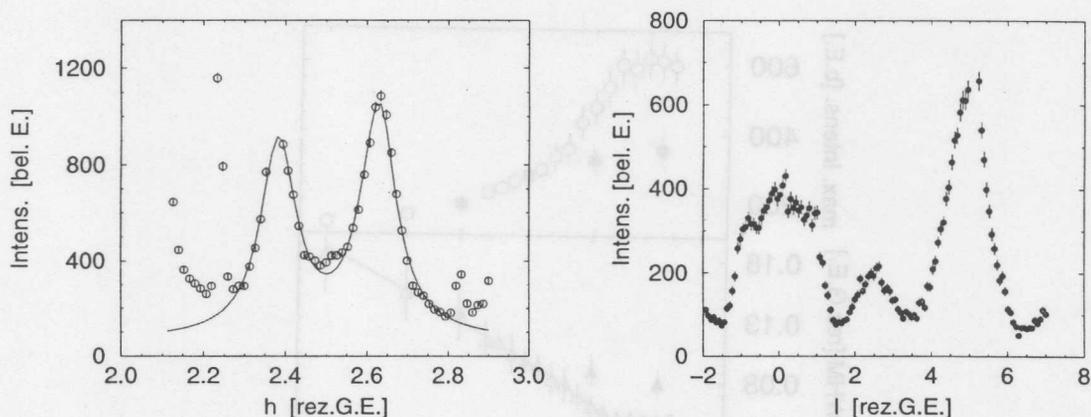


Abbildung 5.12: Scans entlang $(h\ 0\ 0)$ und $(2.63\ 0\ l)$ in einem Kristall mit der Sauerstoffstöchiometrie von $x = 0.67$. Der h -Scan auf der linken Seite zeigt Maxima an den Positionen $h = 2.382(4)$ und $h = 2.627(3)$. Der Reflex bei $h = 2.23$ ist eine Al-Pulverlinie vom Probenhalter. Die Ordnung in l -Richtung, wie auf der rechten Seite zu sehen, ist nur schwach ausgeprägt, vergleichbar mit der der ortho-III Phase.

sind die beobachteten Intensitäten sowohl auf Sauerstoffordnung als auch auf Auslenkungen der Ionen aus ihren mittleren Positionen zurückzuführen, wie z.B. in den Referenzen [Had95, Had94, vZi94] gezeigt. Die oben beschriebene Abfolge entspricht einer Mischung aus der in Abschnitt 5.4 vorgestellten ortho-V Phase und der ortho-III Phase. Es ist jedoch zu betonen, daß sich das in Abbildung 5.12 gezeigte Beugungsbild nicht mit den beiden Phasen getrennt befriedigend anpassen läßt. D.h. fixiert man die Reflexpositionen auf $7/3$ und $8/3$ für die ortho-III Phase sowie $12/5$ und $13/5$ für die ortho-V Phase, so erhält man einen deutlich schlechteren Wert für die Güte der Anpassung als für die oben beschriebene Anpassung an zwei Lorentzkurven. Das führt zu dem Schluß, daß es sich wirklich um eine Struktur handelt, bei der die Periodizität acht Einheitszellen beträgt. Verschiebungen der Reflexpositionen von der idealen Position der ortho-VIII Phase können sich durch Variation der obigen Abfolge von besetzten und unbesetzten Sauerstoffketten ergeben, wie es z.B. durch eine Abweichung von der idealen Sauerstoffkonzentration für diese Phase möglich ist. Verschiebungen ähnlicher Art sind auch bei Monte Carlo Simulationsrechnungen des ortho-II Strukturfaktors bei einer Sauerstoffkonzentration von $x = 0.6$ beobachtet worden [Fii96].

Die Ordnung entlang der c -Achse ist, wie bei der ortho-III Struktur, nur schwach ausgeprägt. Das verdeutlicht der in Abbildung 5.12 dargestellte Scan entlang l . Die l -Abhängigkeit des Streusignals ist in etwa die gleiche wie die für die ortho-III Phase (vergleiche mit Abbildung 5.10).

Die Temperaturabhängigkeit der ortho-VIII Phase wurde durch h -Scans zwischen dem $(2\ 0\ 3)$ - und dem $(3\ 0\ 3)$ -Reflex verfolgt und ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Unterhalb von 40°C sind die Intensität und die Halbwertsbreite der Reflexe konstant. Oberhalb

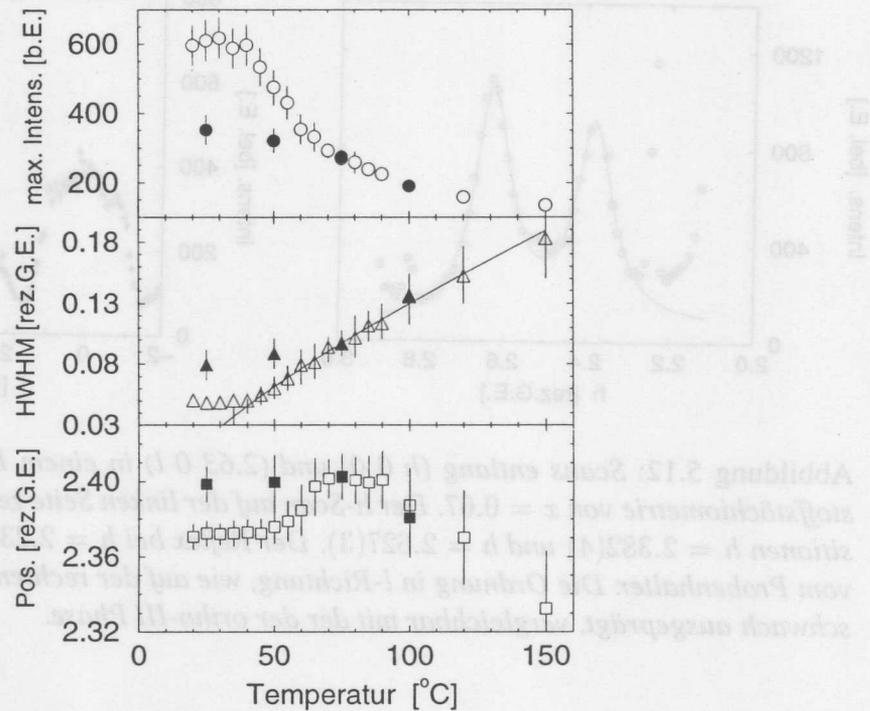


Abbildung 5.13: Temperaturabhängigkeit der ortho-VIII Phase. Offene und schwarz gefüllte Symbole beziehen sich auf Messungen während des Aufheizens bzw. während des Abkühlens. Oben: maximale Intensität des $(2\frac{3}{8} 0 3)$ Überstrukturefflexes. Mitte: Halbwertsbreite Δh des obigen Reflexes. Unten: Position des Überstrukturefflexes gemessen in reziproken Gittereinheiten.

von 40°C schließt sich direkt der Bereich der kritischen Fluktuationen oberhalb von $T_{OVIII} = 42(5)^\circ\text{C}$ an. Eine Anpassung der Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite an kritisches Verhalten gemäß Gleichung 3.21 ergibt einen kritischen Exponenten von $\nu = 0.79(3)$. Dieser Wert liegt zwischen dem Wert für ein 3-dimensionales Ising-Modell von $\nu = 0.631$ und dem für das 2d-Ising-Modell von $\nu = 1$. Die ortho-VIII Struktur befindet sich mit der Abfolge von besetzten und unbesetzten Ketten zwischen der 3-dimensional geordneten ortho-II Struktur und der quasi 2-dimensional geordneten ortho-III Struktur. Damit kann man für den Exponenten ν einen Wert zwischen 0.631 und 1 erwarten. Ein Blick auf die Temperaturabhängigkeit der Position der Überstrukturefflexe zeigt ein anderes interessantes Detail des Phasenübergangs: Der Reflex wandert von der ursprünglichen Position von $h = 0.372$ zwischen 50°C und 70°C nach $h = 0.4$. Diese Reflexposition entspricht einer 5-fachen Vergrößerung der Einheitszelle, der ortho-V Phase (siehe Abschnitt 5.4). Mit steigender Temperatur wandert der Peak dann wieder zu kleineren Werten von h und erreicht bei 150°C schließlich mit $h = 2.33$ die Position, die zur ortho-III Phase gehört. Die Position der Braggreflexe wurde leider nicht als Funktion der Temperatur verfolgt, damit ist auch die Position der Überstrukturefflexe nicht eindeutig bestimmt. Jedoch zeigt die Erfahrung, daß die Ausdehnung des Gitters in

dem betrachteten Temperaturbereich klein gegenüber der beobachteten Verschiebung des Überstrukturreflexes beim ortho-VIII Phasenübergang ist. Beim Abkühlen innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur werden die Aufwärmdata bis $T_{SD} = 75^\circ\text{C}$ reproduziert, bei tieferen Temperaturen verlangsamt sich das Wachstum und die Peakposition bleibt auf dem Wert von $h = 2.4$, was auf die ortho-V Phase hinweist. Die Transformation von ortho-VIII zu ortho-V mit steigender Temperatur ist von de Fontaine *et al.* [deF90] aufgrund von langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffatomen vorausgesagt worden. Die Sauerstoffkonzentration für diesen Übergang ist jedoch niedriger als die experimentell beobachtete und auch die Übergangstemperatur geht aus diesem Modell nicht hervor.

5.4 Die ortho-V Phase

Ein Kristall mit der Sauerstoffstöchiometrie $x = 0.62$ zeigt eine Mischung aus ortho-II und ortho-V Phase. Das geht aus der Beobachtung diffuser Reflexe an den Positionen $h = 2.4, 2.5$ und 2.6 hervor, wie in Abbildung 5.14 dargestellt. Dabei gehört der Reflex bei $h = 2.5$ zur ortho-II Phase und die Reflexe an den Positionen $h = 2.4$ und $h = 2.6$ passen zu einer Verfünffachung der Einheitszelle entlang a , der ortho-V Phase. Der kleine Peak an der Position $h = 2.24$ ist eine Al-Pulverlinie, der bei $h=2.83$ ist ungeklärten Ursprungs, vermutlich stammt er von einem Körnchen, das mit dem Gitter orientiert ist. Dieser Peak wurde auch beobachtet, als derselbe Kristall mit der Sauerstoffkonzentration von $x = 0.77$ präpariert war (vergleiche Abb. 5.10). Alle durchgeführten h -Scans der Art

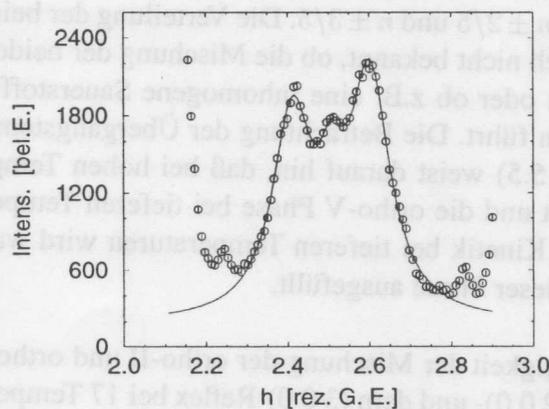


Abbildung 5.14: Scan entlang $(h\ 0\ 0)$ in der ac -Ebene. Die Reflexe an den Stellen $h = 2.4$ und $h = 2.6$ deuten auf die ortho-V Phase hin. Das Streusignal bei $h = 2.5$ stammt von der ortho-II Phase. Schwache Signale bei $h = 2.23$ und $h = 2.83$ sind Al-Pulverlinien bzw. ein Körnchen auf der Probe. Bei $h = 2.1$ und $h = 2.9$ deuten sich die Ausläufer der Braggreflexe an.

	OII	OV
Δh	0.040(28)	0.0058(8)
Δk	0.0078(16)	0.0096(10)
Δl	0.12(3)	

Tabelle 5.2: Halbwertsbreiten der Überstrukturen bei $x = 0.62$ bei Raumtemperatur.

($h\ 0\ l$) mit $1 \leq h \leq 4$ und $l = 0, 3, 5, 6, 7$ (insgesamt 8 Scans) ergaben ein mit einer Phasenmischung konsistentes Beugungsbild. Jedoch konnte bei keinem der durchgeführten Scans entlang h ein Überstrukturreflex an der Position $n \pm \frac{1}{5}$, mit der natürlichen Zahl n , gefunden werden. Die durchgezogene Linie in Abb. 5.14 zeigt eine Anpassung dreier Lorentzkurven. Dabei wurden die Halbwertsbreiten der auf $h = 2.4$ und $h = 2.6$ zentrierten Kurven auf denselben Wert zu $\Delta h_{OV} = 0.0058(8)$ bestimmt. Für den ortho-II Reflex wird $\Delta h_{OII} = 0.040(28)$ gefunden. Weitere Ergebnisse der Raumtemperatureigenschaften der beiden Phasen sind Tabelle 5.2 zu entnehmen.

Ein Scan entlang l ergab eine typische Modulation der Intensität, wie sie von der ortho-II Phase bekannt ist. Es wird angenommen, daß die l -Abhängigkeit des Beugungssignals von der ortho-II Phase dominiert wird, von der bekannt ist (siehe Abschnitt 5.1), daß sie in Richtung der c -Achse ordnet. Wegen der überlappenden Reflexe läßt sich die vermutlich schwache l -Modulation der ortho-V Phase nicht explizit beobachten. Die Folge von besetzten und unbesetzten Ketten der ortho-V Phase bei der beobachteten Sauerstoffstöchiometrie ist (11010), wobei die (1) wieder eine besetzte Kette und die (0) eine unbesetzte Kette symbolisiert. Die Intensitäten für die ortho-V Phase sind in Ref. [deF90] berechnet worden und die Reflexe bei $n \pm 1/5$ sind in der Tat erheblich kleiner als die beobachteten Reflexe bei $n \pm 2/5$ und $n \pm 3/5$. Die Verteilung der beiden Phasen im Kristall ist unklar. Daher ist auch nicht bekannt, ob die Mischung der beiden Phasen eine Gleichgewichtseigenschaft ist oder ob z.B. eine inhomogene Sauerstoffverteilung zur Ausbildung der beiden Phasen führt. Die Betrachtung der Übergangstemperaturen des Phasendiagramms (Abschnitt 5.5) weist darauf hin, daß bei hohen Temperaturen zunächst die ortho-II Phase stabil ist und die ortho-V Phase bei tieferen Temperaturen gebildet wird. Wegen der langsamen Kinetik bei tieferen Temperaturen wird wahrscheinlich nicht der gesamte Kristall von dieser Phase ausgefüllt.

Die Temperaturabhängigkeit der Mischung der ortho-II und ortho-V Phase wurde durch Scans zwischen dem (2 0 0)- und dem (3 0 0)-Reflex bei 17 Temperaturen zwischen 20°C und 175°C mit der ac -Ebene in der Beugungsebene verfolgt. An die Scans wurden drei Lorentzkurven mit fixierter Position angepaßt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.15 zusammengestellt. Die maximale Peakintensität der ortho-V Phase nimmt zwischen 50°C und 70°C stark ab, im gleichen Temperaturbereich gewinnt die ortho-II Phase an Intensität und fällt bei höheren Temperaturen ab, wie es von kritischen Fluktuationen bekannt ist. Die Halbwertsbreiten sind durch stark überlappende Peaks nur schwer zu bestimmen, wie an der starken Streuung der Peakbreiten zu sehen ist. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur innerhalb einer Stunde bildet sich die ortho-V Phase nicht wieder aus, die Streuverteilung

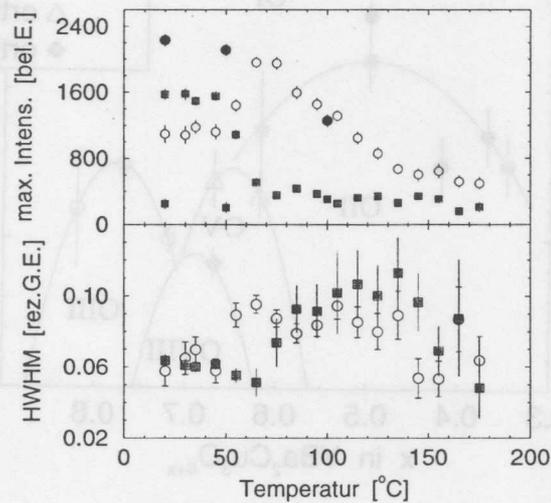


Abbildung 5.15: Temperaturabhängigkeit des Gemisches aus ortho-V Phase und ortho-II Phase bei einer Sauerstoffstöchiometrie von $x=0.62$. Im oberen Teil ist die maximale Intensität der Reflexe der ortho-II Phase (Kreise) und der ortho-V Phase (Rechtecke) dargestellt. Offene und graue Symbole markieren Messungen beim Aufwärmen, die schwarz gefüllten die Abkühlraten. Der untere Teil zeigt die Halbwertsbreiten entlang h der beiden Phasen.

ist nun von ortho-II Korrelationen bestimmt.

5.5 Das Phasendiagramm

In den vorangegangenen Abschnitten sind die beobachteten Überstrukturen durch Sauerstoffordnung vorgestellt worden und es ist gezeigt worden, daß es sich bei diesen Überstrukturen nicht um Gleichgewichtszustände handelt. Bei der Sauerstoffstöchiometrie $x = 0.5$ wurde gezeigt, daß die Korrelationslängen mit einer logarithmischen Zeitabhängigkeit zunehmen. Das bedeutet, bei ausreichend getemperten Kristallen liegt ein quasi Gleichgewichtszustand vor. Die Präparation der zur Bestimmung des Phasendiagramms verwandten Proben wird am besten mit Zustand 1 (Abschnitt 5.1) beschrieben. Um Fehler durch qualitativ unterschiedliche Proben zu vermeiden, wurden ausschließlich Proben von UBC verwandt. Das Phasendiagramm der Sauerstoff-Überstrukturen ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Linien dienen der Übersichtlichkeit. Die Beobachtung von Überstrukturen mit Periodizitäten bis zu 8 Einheitszellen verdeutlicht die Bedeutung von langreichweitigen Wechselwirkungen zur Beschreibung der Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Verschiedene Phasen mischen sich zu neuen Phasen

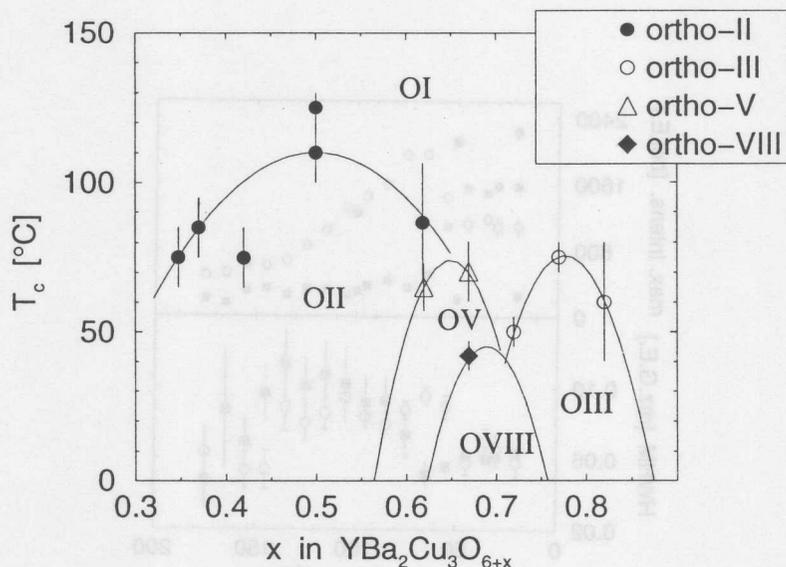


Abbildung 5.16: Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Sauerstoffstöchiometrie. Die Linien führen das Auge. Die Übergangstemperatur der ortho-V Phase bei $x = 0.67$ wurde aus der kritischen Streuung bestimmt.

mit niedrigerer Symmetrie, wie z.B. die ortho-II Phase mit der ortho-III Phase zur ortho-V Phase. Bei tieferen Temperaturen mischt sich die ortho-V Phase mit der ortho-III Phase zur ortho-VIII Phase. Die Umwandlung von Überstrukturen mit verschiedenen Perioden bei steigender Temperatur wird bei $x = 0.62$ und $x = 0.67$ direkt beobachtet. Diese Verzweigung zu Strukturen immer niedrigerer Symmetrie mit abnehmender Temperatur wird von einem Modell von de Fontaine *et al.* [deF90], basierend auf langreichweitigen Wechselwirkungen, prinzipiell richtig wiedergegeben. Verglichen mit den vorliegenden experimentellen Ergebnissen treten jedoch die Strukturen in den Modellrechnungen bei kleineren Sauerstoffkonzentrationen auf.

Die Abweichung der Sauerstoffstöchiometrie von den idealen Werten, die für die verschiedenen Überstrukturen erwartet werden, ist deutlich zu beobachten. Da die Untersuchungsmethode der Beugung harter Röntgenstrahlen volumensensitiv ist, ist die Sauerstoffkonzentration bei diesen Experimenten bis auf einen Fehler von $\Delta x = \pm 0.005$ bestimmt und Diffusionseffekte an der Oberfläche können vernachlässigt werden. Wie in Abbildung 5.17 gezeigt, ist das Minimum der Halbwertsbreite bzw. das Maximum der Peakintensität der ortho-II Phase etwa bei $x \simeq 0.55$ zu erwarten, wo es leider keinen Datenpunkt gibt. Die Abweichung von der idealen Stöchiometrie von $x = 0.5$ ist dann etwa $\Delta x_{OII} = 0.05$. Die besten ortho-III Eigenschaften werden etwa bei $x = 0.77$ gefunden, während bei perfekter Ordnung die ideale Stöchiometrie $x = 0.67$ sein sollte. Das bedeutet, mit zunehmender Dichte der Ketten nimmt die Abweichung von der idealen Stöchiometrie zu. Angenommen, die Ketten erreichen bei der Sauerstoffstöchiometrie

der besten Eigenschaften der Überstruktur unendliche Länge³, dann ist die untere Grenze des Anteils von Sauerstoff, der nicht in Ketten ordnet, bei Raumtemperatur etwa 6% pro Kette. Die Abweichung der Sauerstoffstöchiometrie der Überstrukturen von der idealen Stöchiometrie zeigt, daß ein beträchtlicher Anteil von Sauerstoff die "unbesetzten" Ketten besetzt. Das zeigt die Relevanz des Modells von Uimin [Uim94], in dem auch die Entropie der Verteilung der Cu-O-Kettensegmente betrachtet wird. Mit den in Abbildung 3.5 gezeigten Werten der Kettenlängen kann das Verhältnis von besetzter Kettenlänge zu unbesetzter Kettenlänge bei $x = 0.55$ zu 5% berechnet werden und entspricht damit etwa dem experimentell gefundenen Wert. Darüber hinaus wird die maximale Länge der besetzten Ketten bei $x = 0.55$ gefunden. Man sollte erwarten, daß bei dieser Sauerstoffstöchiometrie die ortho-II Phase am besten geordnet wäre. Die Strukturfaktorberechnungen in der genannten Studie zeigen jedoch bei $x = 0.75$ die besten Ordnungseigenschaften. Die postulierte Aufspaltung des Strukturfaktors in Richtung von k , welche durch eine Verteilung der Kettenlänge um einen Gleichgewichtswert verursacht werden soll, ist bei $x = 0.77$ nicht gefunden worden. Über die Gründe dafür läßt sich an dieser Stelle nur mutmaßen: Die Verteilung der Kettenlänge könnte möglicherweise durch die strukturelle Unordnung verschmiert werden oder sie entspricht nicht dem Modell.

Die Abweichung von der idealen Sauerstoffstöchiometrie für die geordneten Phasen ist auch in anderen Studien beobachtet [Wer88, Bey89, Pla94], aber nicht weiter untersucht worden, da die Ursache für das Fehlen von langreichweitiger Ordnung nicht im Detail verfolgt wurde. In guter Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen haben Beyers *et al.* [Bey89] mit Elektronenmikroskopie bei Raumtemperatur ortho-V gemischt mit ortho-II bei $x = 0.65$ beobachtet und bei $x = 0.71$ eine Phase, die von den Autoren "(0.37 0 0)" genannt wird. Diese ist vergleichbar mit der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten ortho-VIII Phase. Ortho-III wird im Bereich von $x = 0.75$ bis $x = 0.8$ gefunden. Die gute Übereinstimmung der beiden Datensätze macht es fraglich, ob noch andere Überstrukturen im zugänglichen Temperaturbereich beobachtbar sind. Man halte sich dabei vor Augen, daß bei Temperaturen kleiner als Raumtemperatur das Wachstum von geordneten Domänen nur sehr langsam möglich ist, während oberhalb von 120°C Sauerstoffordnung nur in Form von kritischen Fluktuationen beobachtbar ist.

Die Mischung von ortho-II mit ortho-V wird von Beyers *et al.* [Bey89] als Phasenseparation interpretiert, die zum 60 K Plateau der Supraleitung führen soll. Die Phasenseparation kann als Entmischung von einer Phase mit homogener Verteilung von Sauerstoff in Phasen mit verschiedenem Sauerstoffgehalt verstanden werden. Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellte genaue Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Phasen zusammen mit den Kinetik-Studien bei $x = 0.5$ ergeben jedoch ein völlig anderes Bild: Beim Abkühlen einer Probe mit der Sauerstoffstöchiometrie von $x = 0.62$ (im Fall von Beyers *et al.* $x = 0.65$) ordnet Sauerstoff zunächst in der ortho-II Phase. Die relativ hohe Temperatur ermöglicht ein schnelles Wachstum von ortho-II Domänen. Beim weiteren Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur wird eine Ordnung in die ortho-V Pha-

³NMR-Messungen zeigen, daß die Kettenlänge nur etwa 10 Einheitszellen beträgt [Lüt96]. Jedoch sind die Kristalleigenschaften und die Präparation der Kristalle nicht im Detail bekannt.

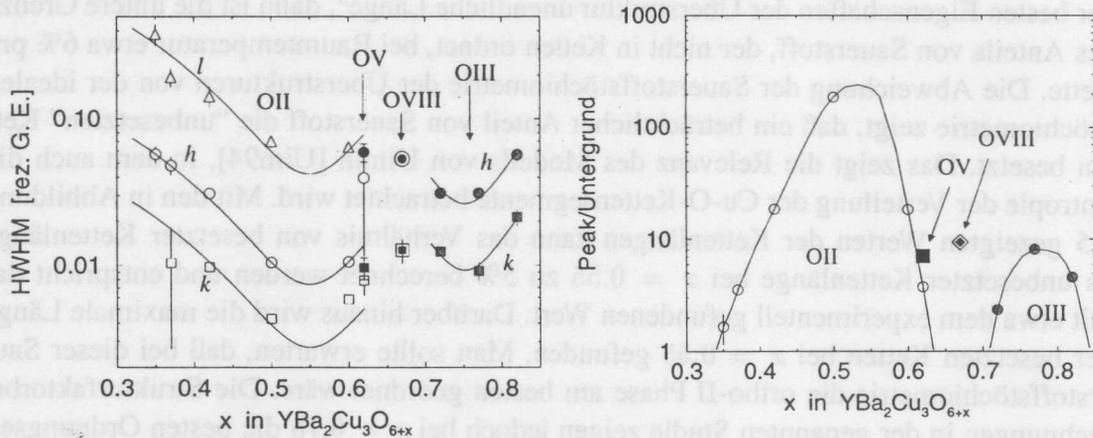


Abbildung 5.17: Links: Halbwertsbreiten in Abhängigkeit von der Sauerstoffstöchiometrie. Linien dienen der Übersichtlichkeit. Rechts: Verhältnis von maximaler Peakintensität zum Untergrund.

se bevorzugt. Da bei der jetzt tieferen Temperatur das Domänenwachstum der ortho-V Domänen langsam ist, wird eine vollständige Umwandlung in ortho-V erst nach langem Tempern erreicht. Das bedeutet, die langsame Kinetik des Domänenwachstums zusammen mit der Verzweigung von Phasen bei abnehmender Temperatur führt zur Mischung der Phasen und wird nicht von einer Phasenseparation verursacht.

Eine andere wichtige Beobachtung ist, daß es keine stöchiometrieabhängige Symmetrie um $x = 0.5$ gibt. Der linke Teil von Abbildung 5.17 zeigt die Halbwertsbreiten der Überstrukturreflexe für alle gemessenen Sauerstoffkonzentrationen. Die Scans in verschiedenen Richtungen sind mit verschiedenen Symbolen dargestellt, die unterschiedlichen Phasen mit unterschiedlichen Schattierungen der Symbole. Die durchgezogenen Linien sind quadratische Anpassungen, sie sollen helfen, das Skalieren der Halbwertsbreiten in h , k und l zu verdeutlichen. Die Anisotropie der Überstrukturreflexe ist für die ortho-II Phase in guter Näherung unabhängig von der Sauerstoffstöchiometrie. Sie beträgt

$$\frac{\Gamma_h}{\Gamma_k} = 2.7(6) \quad , \quad (5.14)$$

$$\frac{\Gamma_l}{\Gamma_k} = 15.4(1.7) \quad , \quad (5.15)$$

in guter Übereinstimmung mit den Werten, die für unterschiedlich präparierte Kristalle bestimmt wurden (Gleichung 5.5 und 5.6). Für die ortho-III Phase wird ein Verhältnis von

$$\frac{\Gamma_h}{\Gamma_k} = 2.85(40) \quad (5.16)$$

gefunden. Die Abweichung von dem entsprechenden Wert für die ortho-II Phase ist nicht signifikant. Das Verhältnis der Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffatomen entlang h und k in der CuO_x -Ebene ist also in beiden Phasen das gleiche.

Der Exponent y der Lorentzfunktion ist nur in der ortho-II Phase für die Sauerstoffstöchiometrien zwischen 0.42 und 0.6 signifikant von $y = 1$ verschieden. Bei den von der ortho-II verschiedenen Phasen wurde er aus den k -Scans bestimmt, da bei Scans in den anderen Richtungen des reziproken Raums die Reflexe zu stark überlappten. Für die Überstrukturen mit höherer Ordnung als zwei, also für alle Werte von $x \geq 0.62$, liegt der Exponent in etwa bei $y = 1$. Obwohl die Messung der Werte von y bei den schwach geordneten Phasen mit großen Fehlern behaftet ist, soll dieses Ergebnis kurz diskutiert werden. Es wurde gezeigt, daß die Ordnungseigenschaften der ortho-III, -V und -VIII Phase von 2-dimensionalen Natur sind. Die Dimension einer anti-Phasen-Domängengrenze, also einer Linie, ist $m = 1$. Mit Gleichung 3.33 ist die q -Abhängigkeit der Ausläufer der Streuverteilung $\sim 1/q^3$, was zu einer Lorentzfunktion mit einer Potenz von $y = 3/2$ führt. Die Integration der Streuverteilung durch die instrumentelle Auflösung senkrecht zur Streuebene ist aufgrund des 2-dimensionalen Ordnungscharakters nicht vollständig und daher wird eine Lorentzkurve zu einer Potenz von $3/2$ für einen k -Scan bei einer 2-dimensional geordneten Phase erwartet, sofern sich die Domänen im Stadium des coarsenings befinden. Die beobachtete Potenz von $y = 1$ ist daher etwas kleiner als erwartet. Der Unterschied im qualitativen Verlauf der maximalen Peakintensität beim Phasenübergang, nämlich der direkte Übergang von dem konstanten eingefrorenen Bereich in den Bereich der kritischen Fluktuationen, ist ebenfalls auf die Dimension der Ordnung zurückzuführen. Der kleinere kritische Exponent β für das 2-dimensionale Ising System gegenüber dem 3-dimensionalen System führt im 2-dimensionalen Fall zu einem steileren Anstieg des Ordnungsparameters und damit der Intensität in der Nähe von der Übergangstemperatur, als im 3-dimensionalen Fall. Die Transformation von den kritischen Fluktuationen in die geordnete Phase geschieht also in einem kleineren Temperaturintervall und das System friert direkt unterhalb der Übergangstemperatur ein.

Der Einfluß von Defekten auf die Eigenschaften der ortho-II Phase wurde in Abschnitt 5.1 untersucht. Es wurde gezeigt, daß die durch Defekte erzeugten random fields das Reflexprofil verbreitern. An den hochreinen Kristallen wurde beobachtet, daß ab einer bestimmten effektiven Korrelationslänge ($\xi_{eff} = \sqrt{\xi_a \xi_b}$) von 55 Å das Domänenwachstum einer logarithmischen Zeitabhängigkeit folgt [Had95]. Der Einfluß von Defekten auf die anderen geordneten Phasen sollte dagegen gering sein. Die effektive Korrelationslänge ist für die ortho-III Phase maximal 35 Å und liegt damit unterhalb der Grenze, bei der das logarithmische Wachstum einsetzt. Für die anderen Überstrukturen ist die effektive Korrelationslänge noch kleiner. Das Phasendiagramm (Abbildung 5.5) deutet darauf hin, daß die verschiedenen Phasen im Bereich $x \geq 0.5$ miteinander konkurrieren. Diese Konkurrenz könnte Anlaß zu langsamen Wachstum geben und damit eine langreichweitige Ordnung unterdrücken. Daher liegt der Schluß nahe, daß das Wachstum dieser Phasen intrinsisch unterdrückt ist. Das gilt möglicherweise auch für die ortho-II Phase. Die Konkurrenz zwischen verschiedenen Phasen bei der Betrachtung langreichweitiger Wechselwirkungen wird von Monte-Carlo Simulationsstudien bestätigt [Lin97]. Die Einbeziehung der in Ab-

bildung 3.4 gezeigten Wechselwirkung V_5 führt nicht nur zu ortho-III und ortho-V Korrelationen, sondern auch zu einer erheblichen Reduktion der Korrelationslängen bei Raumtemperatur aller Sauerstoffüberstrukturen einschließlich Korrelationslängen der ortho-II Phase. Ebenso ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der ortho-II/ortho-I Phasenübergang deutlich vom orthorhombisch/ tetragonalen Phasenübergang getrennt. Von großer Bedeutung wäre die Simulation der Zeitabhängigkeit des Wachstums der geordneten Domänen, welche bei Überschreiten einer bestimmten Domänengröße in eine logarithmische Abhängigkeit übergehen sollte. Weiterhin wäre interessant, ob die Verzweigung der Phasen von dem Modell richtig wiedergegeben wird.

Zusammenfassung der Untersuchung des Phasendiagramms von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Das Phasendiagramm der Sauerstoffordnung wurde im Bereich der Sauerstoffstöchiometrien $0.35 \leq x \leq 0.87$ untersucht. Es wurden die Überstrukturen ortho-II, III, V und VIII gefunden, die alle nicht langreichweitig geordnet sind.

Die Eigenschaften der geordneten Strukturen hängen sensibel von der Präparation des Kristalls ab, da sie keine Gleichgewichtszustände sind. Die Temperprozesse im Temperaturbereich der Phasenübergänge der Überstrukturen (40°C bis 120°C) sind für die Eigenschaften der Sauerstoffordnung besonders wichtig.

Defekte stören die Ordnung von Sauerstoff und verringern die Korrelationslängen.

Die Anisotropien Γ_h/Γ_k bzw. Γ_l/Γ_k der inversen Korrelationslängen hängen weder von der Sauerstoffstöchiometrie noch von der Struktur der Sauerstoffordnung ab. Die Sauerstoffstöchiometrien, bei denen die aufgezählten Überstrukturen gefunden werden, weichen deutlich ab von den Werten, die bei perfekter Ordnung erwartet werden. Diese Abweichung spiegelt die endliche Länge der Kettensegmente wider, aus denen die Strukturen aufgebaut sind.

Gemischte Strukturen sind Folge der Verzweigung der Ordnungszustände zu immer niedrigerer Symmetrie mit abnehmender Temperatur und langsamem Domänenwachstum bei tiefen Temperaturen.

5.6 Sauerstoffordnung in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

Das 60 K-Plateau, welches bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und den meisten anderen SE $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ Systemen im Bereich von $x \simeq 0.5$ beobachtet wird, fehlt bei $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Stattdessen wird dort mit zunehmender Sauerstoffkonzentration ein kontinuierlicher Anstieg der Übergangstemperatur der Supraleitung für $x > 0.6$ beobachtet [Lüt96]. Der Anteil an 3-fach koordiniertem Cu(1) ist für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ und $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ wesentlich größer als für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, wie mit Kern-Quadrupol-Resonanz Untersuchungen gezeigt wurde. Die Spektren werden im La-System mit der Ordnung von Sauerstoff in der Fischgrätenstruktur ($\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a$) interpretiert. In $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ erklärt dagegen eine zufällige Verteilung von Sauerstoff die Spektren am besten [Lüt96]. Im Gegensatz zur Kettenformation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ führt die Ordnung in der Fischgrätenstruktur für $x = 0.5$ nicht zum Ladungstransfer in die CuO_2 -Ebene. Die

Methode der Kern-Quadrupol-Resonanz ermöglicht jedoch nur die Bestimmung der Koordinationszahlen von Cu(1) bzw. Cu(2). Ein direkter Nachweis der anderen Sauerstoffordnungen ist dagegen mit Beugungsmethoden möglich. Mit hochenergetischen Photonen wurde dies an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Während dabei in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ die Fischgrätenstruktur gefunden wird, zeigen Kristalle mit $x = 0.7$ und $x = 0.4$ keine geordnete Überstruktur durch Sauerstoffordnung.

Die Probe

Der Sauerstoffgehalt x der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben wurde über den Sauerstoffpartialdruck bei hohen Temperaturen mit der gleichen Kalibration wie für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ eingestellt [And90]. Die Messung von x mit Hilfe einer Strukturbestimmung mit Neutronenbeugung wurde bisher nicht durchgeführt. Es zeigt sich jedoch, daß in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ der Sauerstoffpartialdruck höher sein muß als in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, um die gleiche Sauerstoffstöchiometrie zu erhalten [Lüt96]. Daher ist der Sauerstoffgehalt der für $x = 0.5$ präparierten Probe vermutlich kleiner als $x = 0.5$. Mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten an demselben Kristall konnte keine AF-II Phase gefunden werden, was auf die hohe Reinheit des Kristalls hinweist. Die AF-II Phase resultiert aus der Besetzung von Ba-Plätzen mit Nd und wurde bei Vorstudien an einem anderen Kristall beobachtet, bei dem zwar dieselbe Ordnung von Sauerstoff wie in dem Kristall ohne AF-II Phase beobachtet wurde, aber die Korrelationslängen der Sauerstoffordnung deutlich kleiner waren. Bei Raumtemperatur liegt die Struktur in der Raumgruppe $P4/mmm$ vor und die Gitterkonstanten wurden zu $a = b = 3.905(5)$ Å und $c = 11.83(1)$ Å bestimmt.

Ergebnisse

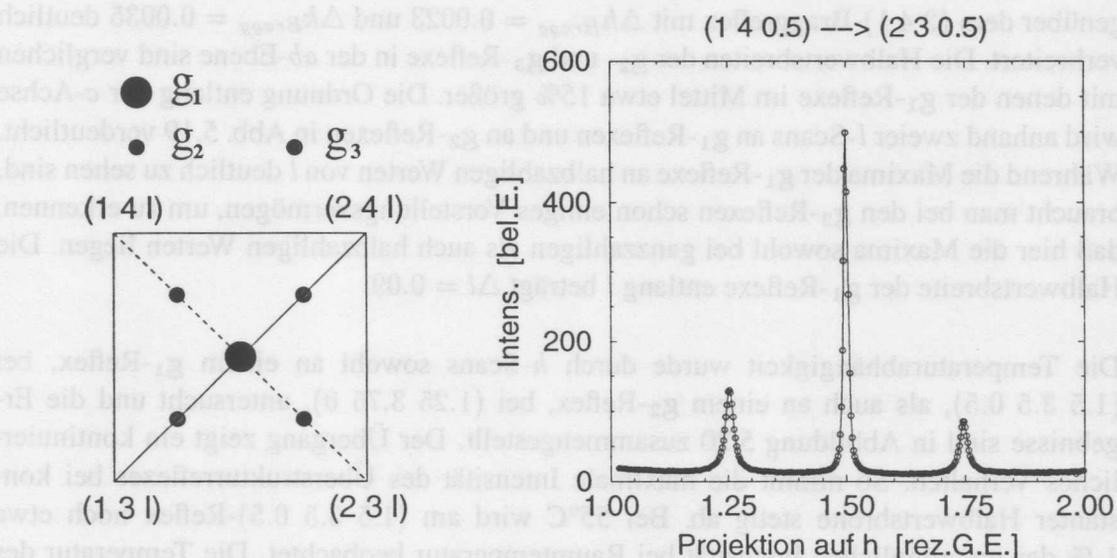


Abbildung 5.18: Überstrukturreflexe in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ bei Raumtemperatur. Links ist die Lage der Reflexe in der ab -Ebene schematisch gezeigt. Rechts sind die Überstrukturreflexe bei einem Scan in $(1\ 1\ 0)$ -Richtung, entlang der gestrichelten Linie im linken Teil der Abbildung, bei $l = 0.5$ zu sehen.

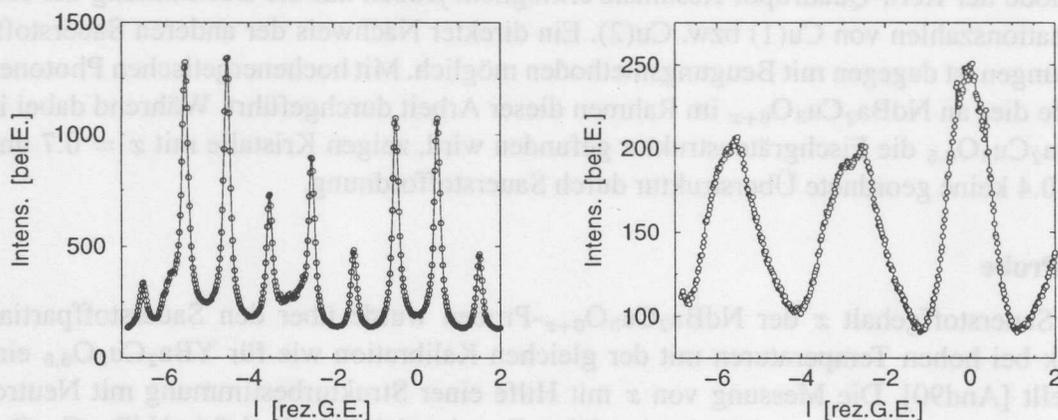


Abbildung 5.19: Links: l -Scan am $(\frac{1}{2} \frac{5}{2} l)$ -Reflex (g_1 -Typ). Die Maxima befinden sich bei halbzahligen Werten. Rechts: l -Scan am $(\frac{5}{4} \frac{13}{4} l)$ -Reflex (g_2 -Typ). Durch den Überlapp sind die Maxima kaum aufgelöst. Es wird angenommen, daß sie sich sowohl bei ganzzahligen als auch halbzahligen l -Werten befinden.

Ein Absuchen des reziproken Raumes dieses System ergab diffuse Streuung an den Positionen $G \pm g_i$ ($i = 1, 2$) mit $g_1 = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} l)$, $g_2 = (\frac{1}{4} \frac{3}{4} l)$, $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} l)$ und $g_3 = (\frac{1}{4} \frac{1}{4} l)$, $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} l)$, wie in Abbildung 5.18 dargestellt. Während die g_1 Reflexe bei $l = n + 1/2$ auftreten, werden die Reflexe vom Typ g_2 und g_3 sowohl bei $l = n$, als auch bei $l = n + 1/2$ beobachtet, wobei n eine natürliche Zahl ist. Die Halbwertsbreiten (WHM) des $(\frac{3}{2} \frac{7}{2} \frac{1}{2})$ -Überstrukturreflexes in der ab -Ebene sind mit $\Delta h = 0.0083(5)$ und $\Delta k = 0.0174(4)$ gegenüber dem $(2 \ 4 \ 1)$ -Braggreflex mit $\Delta h_{Bragg} = 0.0023$ und $\Delta k_{Bragg} = 0.0035$ deutlich verbreitert. Die Halbwertsbreiten der g_2 - und g_3 -Reflexe in der ab -Ebene sind verglichen mit denen der g_1 -Reflexe im Mittel etwa 15% größer. Die Ordnung entlang der c -Achse wird anhand zweier l -Scans an g_1 -Reflexen und an g_2 -Reflexen in Abb. 5.19 verdeutlicht. Während die Maxima der g_1 -Reflexe an halbzahligen Werten von l deutlich zu sehen sind, braucht man bei den g_2 -Reflexen schon einiges Vorstellungsvermögen, um zu erkennen, daß hier die Maxima sowohl bei ganzzahligen als auch halbzahligen Werten liegen. Die Halbwertsbreite der g_1 -Reflexe entlang l beträgt $\Delta l = 0.09$.

Die Temperaturabhängigkeit wurde durch h -Scans sowohl an einem g_1 -Reflex, bei $(1.5 \ 3.5 \ 0.5)$, als auch an einem g_2 -Reflex, bei $(1.25 \ 3.75 \ 0)$, untersucht und die Ergebnisse sind in Abbildung 5.20 zusammengestellt. Der Übergang zeigt ein kontinuierliches Verhalten. So nimmt die maximale Intensität des Überstrukturreflexes bei konstanter Halbwertsbreite stetig ab. Bei 55°C wird am $(1.5 \ 3.5 \ 0.5)$ -Reflex noch etwa 1 % der ursprünglichen Intensität bei Raumtemperatur beobachtet. Die Temperatur des Phasenübergangs, bestimmt aus dem Ansatz der Verbreiterung der Reflexe, liegt bei $T_{Fisch} = 47(5)^\circ\text{C}$. Die Linienform des $(1.5 \ 3.5 \ 0.5)$ -Reflexes verändert sich beim Phasenübergang von einer Lorentzform zu einer Potenz von $y = 1.35(8)$, bei Raumtemperatur zu einer einfachen Lorentzkurve oberhalb der Übergangstemperatur. Beim Abkühlen der Probe bleibt die Intensität der Reflexe, auch nach drei Tagen tempern bei Raumtempe-

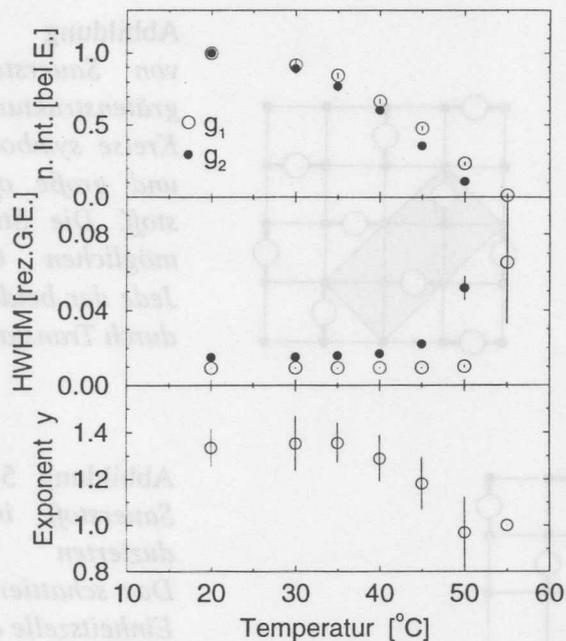


Abbildung 5.20: Temperaturabhängigkeit der Fischgrätenstruktur in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, gemessen mit h -Scans am $(1.5\ 3.5\ 0.5)$ - (offene Kreise) und $(1.25\ 3.75\ 0)$ -Reflex (schwarze Punkte). Oben ist die normierte Peakintensität aufgetragen, in der Mitte sieht man die Halbwertsbreiten. Unten ist der Exponent der Lorentzfunktion (Gleichung 3.34) für den g_1 -Reflex zu sehen.

ratur, gegenüber der ursprünglichen Intensität deutlich zurück mit einer um einen Faktor 2.8 größeren Halbwertsbreite als vor dem Aufheizen.

Strukturelles Modell

Die Ursache für die beobachteten Überstruktureffekte kann auf der Grundlage der durchgeführten Untersuchungen nicht eindeutig gezeigt werden. Dazu wäre die Bestimmung integrierter Intensitäten für viele Reflexe notwendig. Der große Überlapp der g_2 -Reflexe in Richtung von l macht die Messung integraler Intensitäten schwierig. Die Ähnlichkeit der an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ gewonnenen Ergebnisse mit denen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ deutet jedoch darauf hin, daß die Überstruktureffekte auch im Nd-System durch Sauerstoffordnung verursacht werden. In beiden Substanzen wird eine Vergrößerung der Halbwertsbreiten gegenüber den Hauptreflexen bei gleichzeitiger Ausbildung einer Anisotropie der Korrelationslängen in der ab -Ebene und entlang der c -Achse beobachtet. Die Werte der Übergangstemperaturen der Phasenübergänge liegen in derselben Größenordnung und schließlich ist das Wachstum der geordneten Phase nach dem Abkühlen aus der ungeordneten Phase für beide Systeme langsam.

Die Reflexpositionen in der ab -Ebene vom Typ g_1 und g_2 sind konsistent mit der Fisch-

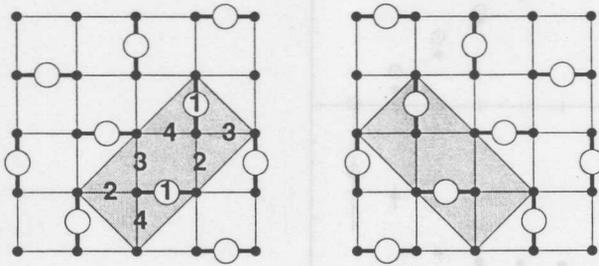


Abbildung 5.21: Anordnung von Sauerstoff in der Fischgrätenstruktur. Kleine schwarze Kreise symbolisieren Kupferatome und große offene Kreise Sauerstoff. Die Struktur liegt in zwei möglichen Orientierungen vor. Jede der beiden Orientierungen ist durch Translation 4-fach entartet.

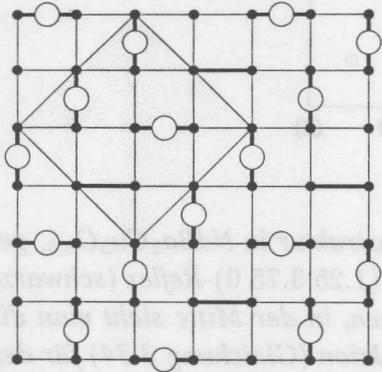


Abbildung 5.22: Anordnung von Sauerstoff in der sauerstoffreduzierten Fischgrätenstruktur. Das schattierte Quadrat zeigt die Einheitszelle der Überstruktur.

grätenstruktur, auch $2\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a$ Phase genannt. Jedoch können damit nicht die g_3 -Reflexe erklärt werden. Die Fischgrätenstruktur, wie in Abbildung 5.21 dargestellt, ist stöchiometrisch bei der Sauerstoffkonzentration von $x = 0.5$. Sauerstoffatome sind gleichmäßig auf O(1) und O(5) Plätze verteilt, was mit der beobachteten tetragonalen Symmetrie des Gitters übereinstimmt. Es existieren zwei unterschiedliche Orientierungen dieser Phase, die sich durch eine Drehung um 90° ineinander überführen lassen. Darüberhinaus erhält man durch Translation insgesamt eine 8-fache Entartung der Struktur.

Überstrukturreflexe vom Typ g_1 , g_2 und g_3 werden bei der sauerstoffreduzierten Fischgrätenstruktur beobachtet. Die Positionen der Sauerstoffatome in der sauerstoffreduzierten Fischgrätenstruktur sind die gleichen wie bei der stöchiometrischen Fischgrätenstruktur, jedoch gibt es hier geordnete Fehlstellen, wie in Abbildung 5.22 gezeigt. Diese Struktur ist stoichiometrisch bei $x = 0.375$. Vermutlich handelt es sich bei der beobachteten Struktur um ein Phasengemisch aus der Fischgrätenstruktur und der sauerstoffreduzierten Fischgrätenstruktur. Die Messung des Sauerstoffgehalts der Probe könnte helfen das Verhältnis der Anteile der beiden Phasen zu bestimmen.

Interessant ist auch die Ordnung entlang der c -Achse. Die Position der Überstrukturreflexen an halbzahligen l -Werten zeigt, daß die Einheitszelle entlang der c -Achse verdoppelt ist. Die Auslöschung der g_1 -Reflexe bei ganzzahligen l -Werten

wird erreicht, wenn aufeinanderfolgenden Schichten der Fischgrätenstruktur um eine Gittereinheit verschoben sind. Mit der in Abbildung 5.21 dargestellten Nummerierung der Untergitter entspricht das z.B. einer Abfolge (1,2,1,2,...). Reflexe der Art g_2 werden dann sowohl an halbzahligen als auch an ganzzahligen Werten von l erhalten.

Diskussion

Die Ordnung von Sauerstoff in der Fischgrätenstruktur führt für $x = 0.5$ nicht zum Ladungstransfer in die CuO_2 -Ebene, da Kupfer in der CuO_x -Ebene, wie in Abbildung 5.21 dargestellt, jeweils nur von einem Sauerstoffatom umgeben ist, also zusammen mit den beiden O(4)-Atomen 3-fach koordiniert ist. Dadurch werden lokalisierte $\text{Cu } 2d^9$ -Zustände erzeugt, delokalisierte O 2p Löcher werden nur bei der 4-fachen Koordination von Kupfer gebildet. Die Ursache für diese Art der Sauerstoffordnung in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ kann im Rahmen des Gittergasmodells durch die effektiven Paarwechselwirkungen erklärt werden. Da die Wechselwirkung V_2 (siehe Abb. 3.4) zwischen Sauerstoffatomen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ anziehend ist und zur Ausbildung von Ketten führt, deutet die Beobachtung der Fischgrätenstruktur in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ darauf hin, daß sich die Sauerstoffatome so weit wie möglich voneinander entfernen und damit alle nächsten-Nachbar-Wechselwirkungen abstoßend sind.

Die Beobachtung der Fischgrätenstruktur stimmt gut mit den NQR-Ergebnissen von Lütgemeier *et al.* [Lüt96] an $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ überein. Auch im Nd-System wird bei diesen Untersuchungen ein erhöhter Anteil an 3-facher Koordination von Cu(1) gefunden, jedoch wird hier eine zufällige Verteilung von Sauerstoff in der CuO_x -Ebene angenommen. Dieser Unterschied kann möglicherweise durch die Probenqualität hervorgerufen werden. So war die Identifizierung der Fischgrätenstruktur bei Vorstudien an einer Probe geringerer Qualität ungleich schwieriger und die Halbwertsbreiten der Reflexe waren deutlich größer. Trotz der strukturellen Unterschiede der Sauerstoffordnung in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ zeigt die Ordnung in beiden Systemen einige Gemeinsamkeiten. In beiden Systemen bilden sich die Überstrukturen nicht langreichweitig geordnet aus. In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ konnte die Ursache dafür auf langreichweitige Coulombwechselwirkung und daraus resultierender Konkurrenz zwischen verschiedenen Phasen, beziehungsweise auf Defekte bei der ortho-II Struktur zurückgeführt werden. Die 8-fache Entartung der Fischgrätenstruktur begünstigt die Bildung von anti-Phasen-Domänen, wodurch der Ordnungsprozeß sehr langsam ist. Einigen Einfluß auf die Korrelationslängen kann auch die Sauerstoffstöchiometrie haben. Durch die Messung von Strukturparametern vieler Überstrukturreflexe könnte die Verschiebung der Ionen gegenüber der mittleren Struktur ermittelt werden.

5.7 Der Zusammenhang zwischen Sauerstoffordnung und T_c

Ein Vergleich der strukturellen Phasen durch Sauerstoffordnung (siehe Abb. 5.16) mit der Variation der Übergangstemperatur zur Supraleitung T_c (siehe Abbildung 2.2) in Abhängigkeit von x zeigt, daß das 60 K-Plateau von T_c und die ortho-II Phase in etwa im gleichen Bereich von x zu finden sind. Der Anstieg von T_c vom 60 K-Plateau zum 90 K-Plateau wird bei $x \simeq 0.7$ beobachtet. Das ist in etwa der Bereich von x , in dem die ortho-III Phase gefunden wird. Die höhere Kettendichte der ortho-III Phase führt zu einer höheren Dotierung der CuO_2 -Ebene. Die Beziehung zwischen strukturellen Eigenschaften und elektronischen Eigenschaften läßt sich besonders gut anhand von Abschreckversuchen studieren. Verschiedene Abschreckversuche in die ortho-II Phase wurden durchgeführt, bei denen T_c als Funktion der Zeit gemessen wurde. Nach dem Abschrecken von 500°C auf Raumtemperatur steigt T_c bei einer $x = 0.42$ Probe während des Temperns bei Raumtemperatur von 0 K nach 5 Tagen auf 20 K an [Jor90]. Bei Abschreckversuchen ebenfalls von 500°C auf verschiedene Temperaturen zwischen 20°C und 360°C ist der ortho-II Phasenübergang direkt sichtbar [Vea90]. Beim Abschrecken auf Temperaturen zwischen 130°C und 360°C ist T_c unabhängig von der Abschrecktemperatur mit $T_c = 37$ K. Wird jedoch zu tieferen Temperaturen unterhalb von 130°C abgeschreckt, so nimmt T_c mit abnehmender Temperatur zu. Diese Zunahme zeigt deutlich die Formation der ortho-II Phase an, was von den Autoren jedoch nicht erkannt wird. Die konstante kritische Temperatur von $T_c = 37$ K nach dem Abschrecken auf Temperaturen oberhalb 130°C wird durch eine zufällige Verteilung von Sauerstoff in der CuO_x -Ebene verursacht, möglicherweise auch durch kurzreichweitige ortho-II Fluktuationen oberhalb von T_{OII} . Der Anstieg von T_c beim Abschrecken auf Temperaturen unterhalb von 130°C ist auf die Bildung langer $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)$ -Ketten in der CuO_x -Ebene durch die Ausbildung der ortho-II Phase zurückzuführen. Die beobachtete Temperatur des Anstiegs von T_c stimmt sehr gut mit der im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmten Temperatur des ortho-II Übergangs überein.

Ein noch direkterer Hinweis, daß die Bildung der ortho-II Phase die kritische Temperatur der Supraleitung T_c beeinflusst, wird durch Abschreckexperimente aus der ortho-I Phase bei 200°C in die ortho-II Phase von Madsen *et al.* [Mad97] gegeben. Bei deren Untersuchungen wurde der in Abschnitt 5.1 vorgestellte Kristall 1 mit verschiedenen Kühlraten von 200°C auf die Temperatur flüssigen Stickstoffs abgeschreckt⁴, mit dem Ergebnis, daß T_c mit zunehmender Kühlrate abnimmt, mit einer maximalen Reduktion von 5 K. Derselbe Abschreckversuch von 500°C , d.h. aus der tetragonalen Phase, auf die Temperatur flüssigen Stickstoffs ergab hingegen die gleiche Änderung von T_c , wie das Abschrecken aus der ortho-I Phase. Die Kinetik der tetragonalen/orthorhombischen Transformation ist offenbar zu schnell, um einen meßbaren Effekt zu erzielen, wie auch mit Beugungsex-

⁴Madsen *et al.* kühlen die Probe innerhalb von etwa 10 Sekunden auf die Temperatur von flüssig Stickstoff. Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Abschreckversuchen (siehe Abschnitt 5.1.3) wird die Probe innerhalb von 1 Minute auf 70°C abgekühlt.

perimenten festgestellt wurde [Pou96]. Der langsame Prozeß der Bildung von ortho-II Domänen und damit die Bildung langer Kupfer-Sauerstoff Ketten trägt zur Dotierung des Systems mit Löchern bei. Vergleicht man die Beobachtung der Änderung von T_c mit den Ergebnissen aus den Beugungsexperimenten nach dem Abschrecken, ist es vermutlich die Änderung der integralen Intensität der ortho-II Phase, die mit der Variation von T_c korreliert ist. Diese Hypothese kann qualitativ den von Veal *et al.* [Vea90] beobachteten Anstieg beim Abschrecken zu Temperaturen unterhalb von 130°C erklären, wie auch die Ergebnisse von Madsen *et al.* [Mad97], wonach eine größere Abkühlrate einen größeren Effekt in der Änderung von T_c verursacht, jedoch das coarsening von Domänen im späten Wachstumsstadium nur geringe Auswirkungen auf T_c hat. Die Messung von T_c im abgeschreckten Zustand der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur ergibt einen konstanten Wert von T_c zwischen 80 K und 250 K. Bei Überschreiten von 250 K steigt T_c an und erholt sich mit steigender Temperatur schließlich wieder auf den maximalen Wert von $T_c = 58$ K. Das zeigt, daß einzelne Sauerstoffatome in der CuO_x -Ebene schon bei 250 K beweglich sind.

Die unterschiedlichen Arten der Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ vervollständigen das Bild des Dotierungsmechanismus in dieser Familie von Systemen. In der Fischgrätenstruktur bildet Sauerstoff keine Ketten. Bei vollständiger Ordnung ist die Koordination aller Kupferatome in der CuO_x -Ebene 3-fach. Dadurch wird $\text{Cu}(1)$ in den Zustand Cu^{2+} oxidiert, es werden aber keine für die Supraleitung notwendigen delokalisierten O 2p Löcher erzeugt. Damit bestätigt sich, daß nur Kupfer-Sauerstoff-Ketten in der CuO_x -Ebene effektiv zur Dotierung der CuO_2 -Ebene beitragen.

perimenten festgestellt wurde [Fou95]. Der langsame Prozess der Bildung von ortho-II-Domänen und damit die Bildung langer Kupfer-Sauerstoff-Ketten trägt zur Dotierung des Systems mit Löchern bei. Vergleicht man die Beobachtung der Änderung von T_c mit den Ergebnissen aus den Dotierungsexperimenten nach dem Abschrecken, ist es verständlich, die Änderung der integrierten Intensität der ortho-II-Phase, die mit der Variation von T_c korreliert ist. Diese Hypothese kann qualitativ den von Veal et al. [Ve90] beobachteten Anstieg beim Abschrecken zu Temperaturen unterhalb von 130°C erklären, wie auch die Ergebnisse von Madsen et al. [Mad97], wonach eine größere Abkühlrate einen größeren Effekt in der Änderung von T_c verursacht, jedoch das Ausmaß der Domänen im späteren Wachstumsstadium nur geringe Auswirkungen auf T_c hat. Die Messung von T_c im abgeschreckten Zustand der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur ergibt einen konstanten Wert von T_c zwischen 80 K und 250 K. Bei Überschreiten von 250 K steigt T_c an und erhöht sich mit steigender Temperatur schließlich wieder auf den maximalen Wert von $T_c = 58\text{ K}$. Das zeigt, daß einzelne Sauerstoffatome in der CuO_2 -Ebene schon bei 250 K beweglich sind.

Die unterschiedlichen Arten der Sauerstoffordnung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $\text{NbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ vervollständigen das Bild des Dotierungsmechanismus in dieser Familie von Systemen. In der Fischgrätenstruktur bildet Sauerstoff keine Ketten. Bei vollständiger Ordnung ist die Koordination aller Kupferatome in der CuO_2 -Ebene 3-fach. Dadurch wird $\text{Cu}(I)$ in den Zustand Cu^{2+} oxidiert, es werden aber keine für die Superleitung notwendigen delokalisierten O^{2p} Löcher erzeugt. Damit bestätigt sich, daß nur Kupfer-Sauerstoff-Ketten in der CuO_2 -Ebene effektiv zur Dotierung der CuO_2 -Ebene beitragen.

Die Struktur von Zwillingsdomänen **6**

Im vorherigen Kapitel wurde die Sauerstoffordnung innerhalb der orthorhombischen Phase untersucht. Jedoch erstreckt sich die Ordnung in der orthorhombischen Phase auch nicht über den gesamten Kristall, sondern es gibt orthorhombische Domänen, die sogenannten Zwillingsdomänen, welche mit der Methode der linearen Doppelbrechung unter einem Mikroskop sichtbar sind. Die typischen Längeskalen für die orthorhombisch geordneten Bereiche sind in etwa 100 mal größer als die der in Kapitel 5 vorgestellten Sauerstoffüberstrukturen. Gegenstand der in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen sind die Eigenschaften von Zwillingsdomänen und deren Grenzflächen.

Mit der Methode der Beugung hochenergetischer Synchrotronstrahlung ist in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ Streuung von Zwillingsdomänenwänden in Form von diffusen Ausläufern an den fundamentalen Braggreflexen beobachtet worden [vZi94, Neu95]. Eine Konturaufnahme in der ab -Ebene von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ zwischen den 4 fundamentalen $(2\ 0\ 0)/(0\ 2\ 0)$ -Reflexen, die in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt sind, zeigt diffuse Ausläufer in $(1\ 1\ 0)$ - bzw. $(1\ \bar{1}\ 0)$ -Richtung. Die Ausläufer sind senkrecht zu den Domänengrenzen diffus und daher ist die Grenzfläche von endlicher Breite. In Richtung der Domänengrenze ist die diffuse Streuung scharf lokalisiert. In diesem Kapitel werden Untersuchungen der Zwillingsstruktur an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Kristallen mit unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration ($x = 0.95$, $x = 0.66$, $x = 0.5$) vorgestellt. Die Streuprofile werden mit Modellrechnungen basierend auf einer elastischen Theorie verglichen und daraus die Parameter für die mittlere Ausdehnung der Zwillingsdomänen und deren Wandbreiten erhalten.

Experimentelles

Bei der Messung der diffusen Streuung von Zwillingsdomänenwänden ist eine hohe Auflösung von größter Bedeutung. Wie Abbildung 6.1 zeigt, wird die Streuung im Bereich der vier Zwillingsreflexe beobachtet. Nur mit genügend großer Auflösung ist es möglich, das Signal der diffusen Streuung von den Braggreflexen zu trennen. Der Gebrauch von perfekten $\text{Si}(2\ 2\ 0)$ Kristallen als Monochromator und Analysator gibt eine Auflösung ($HWHM$) von etwa $0.4''$ (Winkelsekunden) transversal und $0.5''$ longitudinal. Die Reflexbreiten der Proben sind im günstigsten Fall ($HWHM$) $60''$ transversal und $4''$ longitudinal. Die Auflösung kann daher in der Beugungsebene als punktförmig angesehen werden. Wie in Kapitel 4 dargestellt, wird die Probe mit Hilfe einer Orientierungsmatrix ausgerichtet, welche aus drei orthogonalen Reflexen bestimmt wird. Dadurch können im reziproken Raum Scans in genau definierten Ebenen durchgeführt werden, in diesem Falle in der verzwilligten ab -Ebene. Die Orientierung der Domänengrenzen ist in Richtung

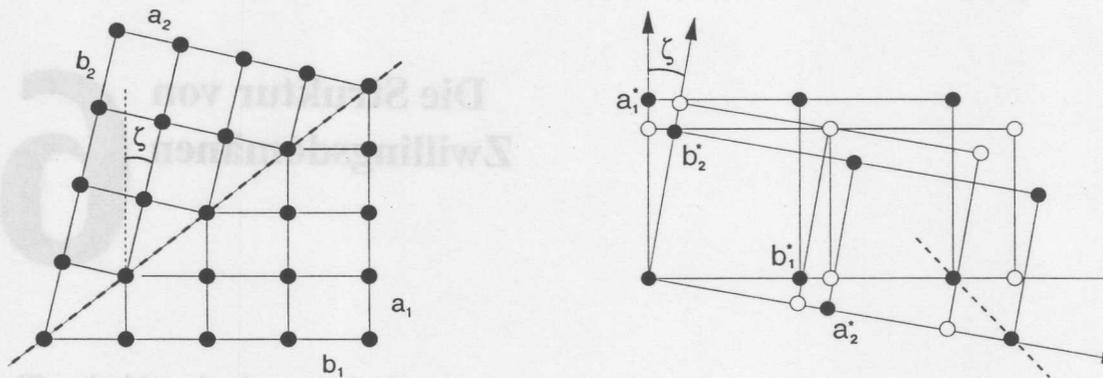


Abbildung 6.1: Links: Schematische Darstellung einer (1 1 0)-Zwillingsdomänengrenze. Durch den Unterschied der Gitterkonstanten an a und b verkippfen die Zwillingsdomänen um den Zwillingswinkel ζ . Das um 90° gedrehte Bild liefert ein weiteres Domänenpaar mit einer $(1 \bar{1} 0)$ -Zwillingsgrenze. Rechts: Darstellung der Position der Reflexe im reziproken Raum. Die mit schwarzen Punkten dargestellten Reflexe stammen von dem links dargestellten Domänenpaar, die mit weißen Punkten gezeigten Reflexe von dem um 90° gedrehten Paar. Die gestrichelte Linie zeigt die Richtung der durchgeführten Scans an.

(1 1 0). Um nun Information über die Verzerrung im Bereich einer Domänengrenze zu erhalten, wird die diffuse Streuung senkrecht zu dieser Grenze gemessen. Die Richtung der Scans ist in Abbildung 6.1 durch die gestrichelte Linien dargestellt.

Ergebnisse

Die Besetzung der 4 verschiedenen Zwillingsdomänen ist i.a. unterschiedlich und spiegelt sich in den Intensitäten der 4 Braggreflexe wider. An den untersuchten Kristallen ist jedoch beobachtet worden, daß die durch eine Grenzfläche verbundenen Domänen in etwa gleich stark besetzt sind, d.h. die Intensitäten der durch einen Streak verbundenen Reflexe ähnlich groß sind, während das andere Reflexpaar z.T. sehr verschiedene Streuintensität besitzt. Die Theoriekurven sind jedoch symmetrisch, also für gleich große Besetzung der Domänen berechnet. Um die experimentellen Daten mit den theoretischen Streuprofilen vergleichen zu können, wurden die Daten um das Zentrum der Braggreflexe symmetrisiert, d.h. das Mittel der Daten und jener der am Punkt $k = 0$ gespiegelten Daten berechnet. Für einen von UBC gezogenen, vollständig oxidierten Kristall ($x = 0.95$) mit Gitterparametern von $a = 3.8188(20)$ und $b = 3.8869(20)$ ist die Intensität des aufgespaltenen $(2 0 0)/(0 2 0)$ -Reflexpaares als Funktion der auf die k -Achse projizierten Scanrichtung in logarithmischer Darstellung in Abbildung 6.2 zu sehen. Ein Streuprofil dieser Art läßt sich weder mit zwei Gaußprofilen noch mit zwei Lorentzkurven beschreiben. Die durchgezogene Linie ist eine Rechnung nach der in Abschnitt 3.3 dargestellten elastischen Theorie. Die benutzten Parameter für die Breite der Wand sind $1/\kappa = 30.7 \text{ \AA}$ und für die mittlere Größe der Domänen 1430 \AA mit einer Breite der Gauß'schen Verteilung von $\sigma = 200 \text{ \AA}$. Der einzige weitere freie Parameter ist ein Skalenfaktor. Die qualitative Übereinstimmung zwischen der Theoriekurve und den Daten ist verblüffend. Man beach-

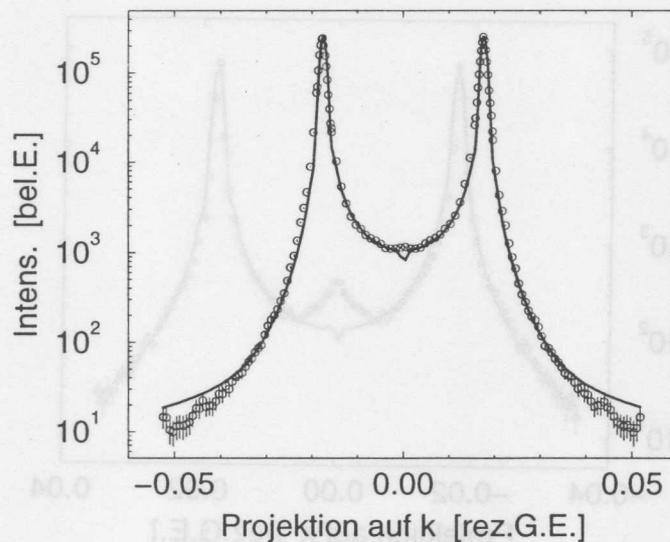


Abbildung 6.2: Scan in Richtung von $(1\ 1\ 0)$ am $(2\ 0\ 0)/(0\ 2\ 0)$ -Reflex bei einer $x = 0.95$ -Probe. Die Daten sind um den Ursprung symmetrisiert. Die Linie zeigt eine Theoriekurve mit einer mittleren Domänengröße von $1485\ \text{\AA}$ und einer Breite der Domänenwand von $30\ \text{\AA}$. Der Zacken in der Theoriekurve bei $k = 0$ ist ein Rest der Oszillationen, die durch eine Verteilung der Domänengröße geglättet wurden.

te, daß die Intensität über 4 Größenordnungen variiert. Jedoch ist die Übereinstimmung nicht perfekt, weder im Bereich der Maxima noch in den Ausläufern bei hohen Werten von q , wie im Plot deutlich zu sehen ist. Die gezeigte Theoriekurve ist nicht mit einer Minimierungsroutine an die Daten angepaßt worden, denn dabei werden die Bereiche der Daten mit großer Intensität, d.h. kleinen relativen Fehlern, sehr gut wiedergegeben, jedoch sind dann die Abweichungen im Bereich der Ausläufer erheblich. Die Signifikanz der angegebenen Werte für die Wandstärke und die Domänengröße läßt sich dennoch auf etwa $100\ \text{\AA}$ bei der Bestimmung der mittleren Domänengröße und etwa $5\ \text{\AA}$ in der Wandbreite abschätzen.

Ein Scan in $(1\ 1\ 0)$ -Richtung am $(2\ 0\ 0)/(0\ 2\ 0)$ -Reflex eines Kristalls mit einer Sauerstoffkonzentration von $x = 0.67$ von UBC ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Hier ist die Population der vier Zwillingsdomänen in etwa gleich. Die diffuse Streuung von Domänenwänden der beiden unterschiedlichen Orientierungen addiert sich im Zentrum der 4 Braggreflexe und führt zu dem Buckel bei $k = 0$. Es wird beobachtet, daß die Intensität in diesem Buckel in etwa so groß ist wie die Streuintensität ohne Buckel, durch die Linie gut angenähert. Das bedeutet, die Intensität der Streuung von verschiedenen orientierten Domänen addiert sich inkohärent. Das Fehlen eines Buckels bei den vorher gezeigten Daten mit $x = 0.95$ ist mit der Besetzung der Domänen zu erklären. In diesem Fall sind die Intensitäten der beiden Reflexe an den Positionen senkrecht zur Scanrichtung des in Abbildung 6.2 gezeigten Scan wesentlich schwächer. Die beste Übereinstimmung zwi-

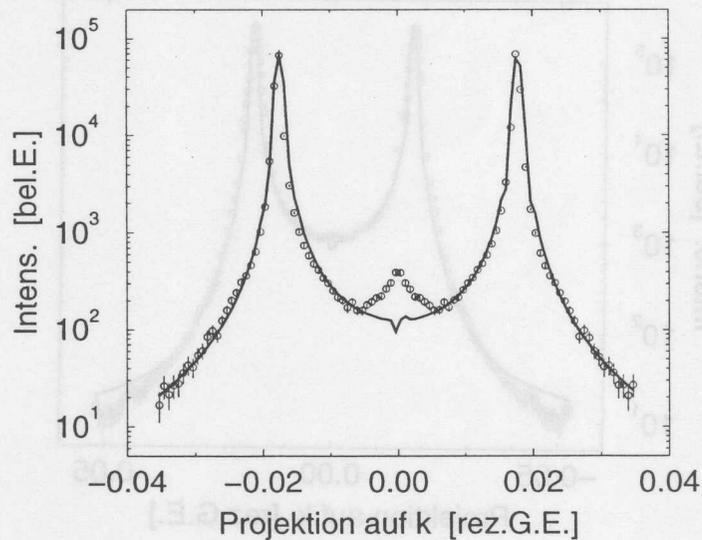


Abbildung 6.3: Symmetrisierte Streuverteilung von Zwillingsdomänen am $(2\ 0\ 0)/(0\ 2\ 0)$ -Reflex von einem $x = 0.67$ -Kristall. Für die mit der durchgezogenen Linie dargestellten Theoriekurve wurde eine Wandbreite von $1/\kappa = 12\ \text{\AA}$ und eine mittlere Größe der Zwillingsdomänen von $L_D = 1650\ \text{\AA}$ benutzt. Der Buckel entsteht durch Überlagerung mit der Streuung von der Domänenwand mit anderer Orientierung.

schen der Theoriekurve und den Daten wird für die Dotierung von $x = 0.67$ für $1/\kappa = 12\ \text{\AA}$ und $L_D = 1650\ \text{\AA}$ erreicht.

Die Struktur der Zwillingsdomänen wurde auch an dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Kristall 1 mit $x = 0.5$ untersucht. Hier zeigt der Scan in $(1\ 1\ 0)$ -Richtung am $(2\ 0\ 0)/(0\ 2\ 0)$ -Reflex zu den beiden vorher beobachteten Reflexen einen zusätzlichen scharfen Reflex im Zentrum der 4 Zwillingsreflexe. Die Halbwertsbreiten dieses Reflexes sind gegenüber den 4 Hauptreflexen nicht signifikant verbreitert. Im Gegensatz zu dem bei $x = 0.67$ beobachteten Buckel im Zentrum der Braggreflexe ist in diesem Fall die Intensität des Reflexes im Zentrum um ein vielfaches größer. Dagegen ist die Intensität des anderen Reflexpaares kleiner als die beiden im Scan gezeigten Braggreflexe. Dieser zentrale Reflex läßt sich also nicht durch einen Überlapp von Streuung an Zwillingsgrenzen erklären. Wie in Abschnitt 3.3 gezeigt, kann es bei einem Phasenübergang erster Ordnung an der Domänengrenze einen Bereich geben, der keine Verzerrung aufweist (siehe auch Abbildung 3.3) und daher Streuung an der tetragonalen Position im reziproken Raum verursacht, wie in diesem Fall beobachtet. Um jedoch die beobachtete Halbwertsbreite dieses zentralen Reflexes zu erhalten, müßte dieser tetragonale Bereich in der Domänenwand eine Größe im Bereich von $1000\ \text{\AA}$ besitzen. Mit der linearen Doppelbrechung beobachtet man einige Bruchstellen im Kristall. Die tetragonale Symmetrie kann möglicherweise durch mechanische Spannungen an diesen Bruchstellen verursacht sein. Aus dem Verhältnis der integrierten Intensitäten des zentralen Reflexes zu den 4

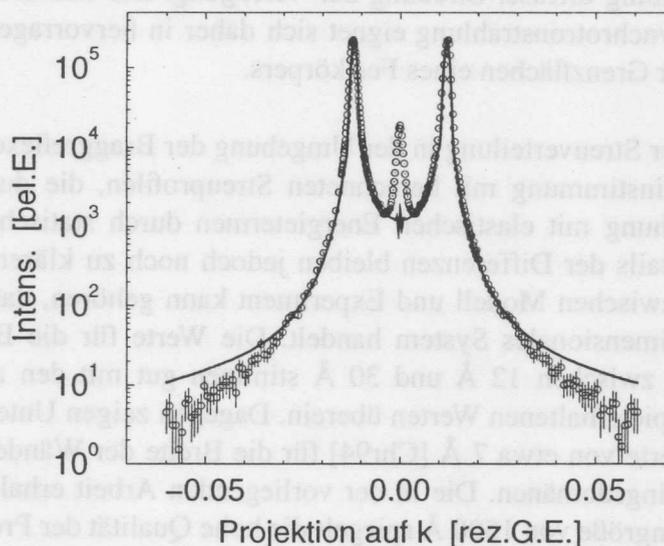


Abbildung 6.4: Scan in Richtung von $(1\ 1\ 0)$ am $(2\ 0\ 0)$ -Reflex bei $x = 0.5$. Die Daten sind um den Ursprung symmetrisiert. Die Linie zeigt eine Theoriekurve mit einer Domänengröße von $1530\ \text{\AA}$ und einer Breite der Domänenwand von $27.5\ \text{\AA}$. Der Ursprung des Peaks im Zentrum wird im Text diskutiert.

Hauptreflexen wird der Anteil der tetragonalen Phase auf 4% abgeschätzt. Unter der Annahme, daß die Ursache dieses mittleren Peaks nichts mit der Streuung von Zwillingdomänen zu tun hat, lassen sich die Daten wiederum mit der Kurve vergleichen, die aus der elastischen Theorie erhalten wird. In diesem Fall wird der Verlauf der Intensität am besten mit Werten von $1/\kappa = 27.5\ \text{\AA}$ und $L_D = 1530\ \text{\AA}$ beschrieben.

Diskussion

Streaks von Domänenwänden sind auch mit Elektronenbeugung beobachtet worden [Zhu94]. Diese Methode ist für den oberflächennahen Bereich empfindlich, wo es zu Relaxationseffekten kommen kann. Ebenso ist eine quantitative Analyse der Daten durch die große Wahrscheinlichkeit für Vielfachstreuung schwierig. Die Domänenstruktur ist auch mit Röntgenstrahlung im konventionellen Energiebereich untersucht worden [Chr94]. Bei dieser Methode ist eine präparierte Oberfläche notwendig und dadurch sind die in der ab -Ebene erreichbaren Reflexe auf hohe Werte von l beschränkt. Im Gegensatz dazu kann mit der in der vorliegenden Arbeit angewandten Methode jeder beliebige Reflex in jeder beliebigen Beugungsebene untersucht werden. Die Methode ist, wie die Neutronenbeugung, volumenempfindlich mit Eindringtiefen in der Größenordnung von Millimetern. Die hohe Impulsraumaufösung ermöglicht die Bestimmung schwacher Streusignale auch in der Nähe der fundamentalen Braggreflexe. Auflösungsbedingt werden nur zwei Streaks in Richtung des reziproken Gittervektors beobachtet¹. Der Rest des reziproken Raum-

¹Die Ausläufer der Auflösungsfunktion, der Monochromator- und Analysatorstreak schließen mit dem

es steht zur Beobachtung diffuser Streuung zur Verfügung. Die Methode der Beugung hochenergetischer Synchrotronstrahlung eignet sich daher in hervorragender Weise zur Untersuchung innerer Grenzflächen eines Festkörpers.

Die Untersuchung der Streuerverteilung in der Umgebung der Braggreflexe zeigt eine verblüffend gute Übereinstimmung mit berechneten Streuprofilen, die durch Lösung einer Bewegungsgleichung mit elastischen Energietermen durch statische Solitonen erhalten wird. Die Details der Differenzen bleiben jedoch noch zu klären. Zu den Ursachen der Differenz zwischen Modell und Experiment kann gehören, daß es sich in der Realität um ein 3-dimensionales System handelt. Die Werte für die Breite der Zwillingsdomänenwände zwischen 12 Å und 30 Å stimmen gut mit den aus Studien mit Elektronenmikroskopie erhaltenen Werten überein. Dagegen zeigen Untersuchungen mit Röntgenbeugung Werte von etwa 7 Å [Chr94] für die Breite der Wände und 230 Å für die Größe der Zwillingsdomänen. Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Werte für die mittlere Domänengröße von 1500 Å spiegelt die hohe Qualität der Proben wider. Wie mit Elektronenmikroskopie beobachtet, nimmt die Größe der Zwillingsdomänen mit steigender Defektkonzentration ab [Sch89, Jia91]. In der vorliegenden Studie hängen weder die Breite der Grenzfläche von Zwillingsdomänen noch deren Ausdehnung signifikant von der Sauerstoffkonzentration ab. Ob die Zwillingsgrenze auf Sauerstoffpositionen liegt oder auf den Positionen der Kationen ist mit Hilfe von Beugungsmethoden nicht nachzuweisen.

Ausblick

Der Einfluß von Verzerrungen und Domänen endlicher Größe auf die Breite eines Reflexes läßt sich bei der Bestimmung der Reflexbreite als Funktion des Impulsübertrags trennen [Wil53]. Während die Reflexbreite als Funktion des Impulsübertrags bei einer endlichen Domänengröße konstant bleibt, steigt die Reflexbreite bei Verzerrungen mit steigendem Impulsübertrag an. Es wäre interessant zu untersuchen, ob sich diese beiden Einflüsse auch bei einer Bestimmung der Grenzflächen von Zwillingsdomänen bei verschiedenen Impulsüberträgen trennen lassen. Um weitere Information über Zwillingsdomänen zu erhalten, wäre auch eine temperaturabhängige Messung der diffusen Streuung in der *ab*-Ebene interessant. Insbesondere beim Phasenübergang in die tetragonale Phase kann der Einfluß der Größe der spontanen Verzerrung auf die Domänenstruktur studiert werden, da sich in diesem Temperaturbereich die spontane Verzerrung stark ändert.

reziproken Gittervektor den Winkel $\pm\theta$ ein, der i.a klein ist [Neu94, Rüt95].

Zusammenfassung und Ausblick **7**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Phasendiagramm der Sauerstoffordnung mit der Methode der Beugung hochenergetischer Synchrotronstrahlung bestimmt. Die Untersuchungsmethode ist volumenempfindlich, besitzt eine große Auflösung und hat einen großen dynamischen Bereich, um schwache Streusignale zu untersuchen und ist damit für eine solche Untersuchung hervorragend geeignet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, daß bei Sauerstoffkonzentrationen $x \leq 0.6$ ausschließlich die ortho-II Phase stabil ist. Die ortho-III Phase wird für $0.72 \leq x \leq 0.82$ beobachtet. Bei $x = 0.62$ mischt sich die ortho-II mit der ortho-III Phase zur ortho-V Phase, die bei dieser Sauerstoffkonzentration bei Raumtemperatur in einem Mischzustand mit der ortho-II Phase vorliegt. Bei der Sauerstoffstöchiometrie von $x = 0.67$ wurde die ortho-VIII Phase gefunden. Die geordneten Phasen verzweigen sich mit abnehmender Temperatur zu Phasen immer niedrigerer Symmetrie, was bei $x = 0.67$ *in-situ* beobachtet werden konnte. Die Ordnung der ortho-II Phase besitzt einen 3-dimensionalen Charakter mit einer Anisotropie der Korrelationslängen entlang der Hauptachsen des reziproken Raums. Dagegen ist die ortho-III Phase nur in der *ab*-Ebene geordnet und die Korrelationen zwischen verschiedenen Lagen sind schwach, was sich in der Variation des Beugungssignals entlang der *l*-Achse äußert und auch in der Temperaturabhängigkeit der kritischen Streuung oberhalb der Übergangstemperatur zu sehen ist. Die Temperaturabhängigkeit der kritischen Streuung aller gefundenen Phasen wird oberhalb der Übergangstemperaturen durch das Ising-Modell gut beschrieben. Beim Abkühlen aus der ungeordneten Phase setzt bei Temperaturen im Bereich des Phasenübergangs eine kritische Verlangsamung ein und im Bereich von 50 K friert die Struktur ein. Die Ordnungskinetik der ortho-II Phase wurde mit Hilfe von Abschreckversuchen studiert und es wurde gezeigt, daß die Skalierungshypothese, also die Annahme eines konstanten Strukturfaktors nach einem Abschreckversuch, erfüllt ist. Im Anfangsstadium des Wachstums der ortho-II Phase wird eine Zeitabhängigkeit gemäß $t^{1/2}$ in Richtung von *h* und $t^{1/3}$ für die Korrelationen entlang *l* beobachtet. Die verschiedenen Exponenten sind auf die anisotrope Hüpfwahrscheinlichkeit zurückzuführen. Bei Überschreiten einer bestimmten Korrelationslänge geht das Wachstum der ortho-II Domänen in eine logarithmische Zeitabhängigkeit über. Langreichweitige Ordnung wird dadurch in beobachtbaren Zeiträumen nicht erreicht. Logarithmisches Wachstum wird für Systeme vorausgesagt, bei denen Energiebarrieren existieren, deren Größe proportional zur Größe der geordneten Domänen sind. Ob die Energiebarrieren von Defekten stammen oder von konkurrierenden Wechselwirkungen durch langreichweitige Coulombwechselwirkung aufgebaut wer-

den, ist experimentell schwer nachzuweisen. Die Untersuchung der Sauerstoffordnung an einer neuen Kristallgeneration von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Kristallen, welche in BaZrO_3 -Tiegeln gezogen werden [Erb96], würde das Verständnis des Einflusses von Defekten auf die Sauerstoffordnung vertiefen. Der Gebrauch von Flächendetektoren könnte den Zeitaufwand insbesondere bei Abschreckversuchen erheblich reduzieren.

Die Signifikanz der Sauerstoffordnung für die Dotierung und damit für die Supraleitung wird durch die Beobachtung einer anderen Art von Sauerstoffordnung im System $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, welches nicht supraleitend ist, direkt gezeigt. In diesem Material ordnet Sauerstoff nicht in Ketten entlang der b -Achse, sondern in der Fischgrätenstruktur, welche bei abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffatomen gebildet wird. Bei dieser Struktur gibt es keine 4-fache Koordination von $\text{Cu}(1)$, so daß es nicht zum Ladungstransfer kommen kann.

Ein Reihe der erhaltenen Ergebnisse können als Randbedingungen bei der Simulation der Sauerstoffordnung mit Gittergasmodellen verwendet werden. Im $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -System ist die Einbeziehung langreichweitiger Wechselwirkungen als die der nächsten- und übernächsten-Nachbar-Wechselwirkungen notwendig, um die gefundenen Phasen, wie z.B. die ortho-VIII Phase zu erhalten. Notwendige Voraussetzung für die richtige Beschreibung der Sauerstoffordnung durch ein Modell ist die Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Phasendiagramm. Modellrechnungen sollten dann auch darüber Aufschluß geben können, welcher Mechanismus zu den anwachsenden Energiebarrieren mit der Domänengröße führt und dadurch das logarithmische Wachstum verursacht. Die Modellierung der Sauerstoffordnung mit ausschließlich abstoßenden Wechselwirkungen sollte die in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ gefundene Fischgrätenstruktur ergeben.

Die hohe Auflösung hochenergetischer Synchrotronstrahlung erlaubte auch die Untersuchung der Grenzflächen von Zwillingsdomänen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bei verschiedenen Sauerstoffstöchiometrien. Die diffuse Streuung von Zwillingsdomänenwänden wurde direkt beobachtet und die Streuverteilung mit Modellrechnungen basierend auf der Landau-Ginzburg-Theorie [Jac85] verglichen. Die gute Übereinstimmung zwischen beiden Verteilungen erlaubt die Bestimmung der mittleren Größe der Zwillingsdomänen zu Werten im Bereich von 1500 Å. Für die Breite der Domänenwände wurden Werte zwischen 12 Å und 30 Å gefunden. Eine signifikante Abhängigkeit dieser Größen von der Sauerstoffkonzentration wurde nicht festgestellt. Die Bestimmung der diffusen Streuung der Zwillingsdomänen in Abhängigkeit von der Temperatur beim orthorhombisch/tetragonalen Phasenübergang würde direkt die Verteilung der Zwillingsdomänengröße als Funktion der spontanen Verzerrung ergeben und dadurch könnte das Modell für die elastischen Verzerrungen weiter überprüft werden.

Literaturverzeichnis

- [Ala88] M.A. Alario-Franco, C. Chaillout, J.J. Capponi, J. Chenavas & M. Marezio. The family of non-stoichiometric phases based on $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 1$), *Physica C* **156** (1988), 455-466.
- [Ali94] A.A. Aligia & J. Garcés. Charge transfer and oxygen ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, *Phys. Rev. B* **49** (1994), 524-534.
- [All79] S. Allen & J. Cahn. A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening, *Acta Metall.* **27** (1979), 1085-1095.
- [All90] H. Alloul, T. Ohno, H. Casalta, J.F. Marucco, P. Mendels, J. Arabski G. Collin & M. Mehdod. Antiferromagnetism in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$: Ga and Zn substitutions. I. ^{89}Y NMR determination of the Néel temperature, *Physica C* **171** (1990), 419-428.
- [And87] P.W. Anderson. The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity, *Science* **235** (1987), 1196-1198.
- [And90] N.H. Andersen, B. Lebech & H.F. Poulsen. The structural phase diagram and oxygen equilibrium partial pressure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ studied by neutron powder diffraction and gas volumetry, *Physica C* **172** (1990), 31-42.
- [Auk90] T. Aukrust, M.A. Novotny, P.A. Rikvold & D.P. Landau. Numerical investigation of a model for oxygen ordering, *Phys. Rev. B* **41** (1990), 8772-8791.
- [Bar84] G.R. Barsch & J.A. Krumhansl. Twin boundaries in ferroelastic media without interface dislocations, *Phys. Rev. Lett* **53** (1984), 1069-1072.
- [Bar89] N.C. Bartelt, L.T. Einstein & L.T. Wille. Phase diagram and critical properties of a two-dimensional lattice-gas model of oxygen ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, *Phys. Rev. B* **40** (1989), 10759-10765.
- [BCS57] J. Bardeen, L.N. Cooper & J.R. Schrieffer. Microscopic theory of superconductivity, *Phys. Rev.* **108** (1957), 162-164.
- [BCS57a] J. Bardeen, L.N. Cooper & J.R. Schrieffer. Theory of superconductivity, *Phys. Rev.* **108** (1957), 1175-1204.
- [Bed86] J. Bednorz & K.A. Müller. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, *Z. Phys. B* **64** (1986), 189-193.

- [Bey87] R. Beyers, G. Lim, E.M. Engler, R.J. Savoy, T.M. Shaw, T.R. Dinger, W.J. Gallagher & R.L. Sandstrom. Crystallography and microstructure of $Y_1Ba_2Cu_3O_{9-x}$, a perovskite-based superconducting oxide, *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987), 1918-1920.
- [Bey89] R. Beyers, B.T. Ahn, G. Gorman, V.Y. Lee, S.S.P. Parkin, M.L. Ramirez, K.P. Roche, J.E. Vazquez, T.M. Gür & R.A. Huggins. Oxygen ordering, phase separation and the 60-K and 90-K plateaus in $YBa_2Cu_3O_x$, *Nature* **340** (1989), 619-621.
- [Bia87] A. Bianconi, A.C. Castellano, M. de Santis, P. Rudolf, P. Lagarde, A.M. Flank & A. Marcelli. $L_{2,3}$ XANES of the high T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_{\sim 7}$ with variable oxygen content, *Solid State Commun.* **63** (1987), 1009-1013.
- [Bin92] J.J. Binney, N.J. Dowrick, A.J. Fischer & M.E.J. Newman. *The theory of critical phenomena*, Oxford University Press (1992).
- [Bor93] P. Bordet, C. Chaillout, T. Fournier, M. Marezio, E. Kaldis, J. Karpinski, & E. Jilek. Evidence by x-ray diffraction for two apical oxygen sites in a $YBa_2Cu_{2.78}O_7$ crystal, *Phys. Rev. B* **47** (1993), 3465-3468.
- [Bou98] R. Bouchard, D. Hupfeld, T. Lippmann, J. Neuefeind, H.-B. Neumann, H.F. Poulsen, U. Rütt, T. Schmidt J.R. Schneider, J. Süßenbach & M. v. Zimmermann. A triple crystal diffractometer for high energy synchrotron radiation at the HASYLAB high field wiggler beamline BW5, *J. Synchrotron Radiation* (1998).
- [Bra94] A.J. Bray. Theory of phase-ordering kinetics, *Advances in Physics* **43** (1994), 357-459.
- [Bra94a] O.M. Braun & M.V. Paliy. Growth kinetics in a lattice-gas model with anisotropic jump probabilities, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994), 2091-2094.
- [Bre95] E. Brecht, W.W. Schmahl, H. Fuess, H. Casalta, P. Schleger, B. Lebech, N.H. Andersen & T. Wolf. Significance of Al doping for antiferromagnetic AFII ordering in $YBa_2Cu_{3-x}Al_xO_{6+\delta}$ materials: A single crystal neutron-diffraction study, *Phys. Rev. B* **52** (1995), 9601-9610.
- [Büc90] B. Büchner, U. Calließ, H.D. Jostandt, W. Schlabititz & D. Wohlleben. Correlation of spectroscopic and superconducting properties of RE $Ba_2Cu_3O_{7-y}$ with the rare earth ionic radius, *Solid State Commun.* **73** (1990), 357-361.
- [Büc93] B. Büchner, M. Cramm, M. Braden, W. Braunisch, O. Hoffels, W. Schnelle, R. Müller, A. Freimuth, W. Schlabititz, G. Heger, D.I. Khomskii & A. Wohlleben. Competition between structural and superconducting transition in (LaNd)-Sr-Cu-O, *Europhys. Lett.* **21** (1993), 953-958.
- [Büc97] B. Büchner. Vortrag HASYLAB (1996).
- [Bur88] P. Burllet, C. Vettier, M.J.G.M. Jurgens, J.Y. Henry, J. Rossat-Mignod, H. Noel, M. Potel, P. Gougeon & J.C. Levet. Neutron scattering study of the antiferromagnetic ordering in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ powder and single crystal samples, *Physica C* **153-155** (1988), 1115-1120.

- [Bur92] P. Burlet, V.P. Plakthy, C. Marin & J.Y. Henry. On the structure of the ortho-II phase of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$: oxygen ordering and correlated atomic displacements, *Phys. Lett. A* **167** (1992), 401-404.
- [Bus67] W.R. Busing & H.A. Levy. Angle calculations for 3- and 4-circle x-ray and neutron diffractometers, *Acta Cryst.* **22** (1967), 457-464.
- [Cas94] H. Casalta, P. Schleger, E. Brecht, W. Montfrooij, N.H. Andersen, B. Lebech, W.W. Schmahl, H. Fuess, Ruixing Liang, W.N. Hardy, Th. Wolf. Absence of a second antiferromagnetic transition in pure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, *Phys. Rev. B* **50** (1994), 9688-9691.
- [Cas96] H. Casalta, P. Schleger, P. Harris, B. Lebech, N.H. Andersen, R. Liang, P. Dosanjh, W.N. Hardy. Neutron-scattering determination of the structural parameters versus oxygen content of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ single crystals, *Physica C* **258** (1996), 321-330.
- [Cav88] R.J. Cava, B. Batlogg, K.M. Rabe, E.A. Rietman, P.K. Gallagher & L.W. Rupp Jr.. Structural anomalies at the disappearance of superconductivity in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$: Evidence for charge transfer from chains to planes, *Physica C* **156** (1988), 523-527.
- [Cav90] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr. & L.W. Rupp Jr.. Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity on oxygen deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, *Physica C* **165** (1990), 419-433.
- [Che91] S.W. Cheong, G. Aeppli, T.E. Mason, H. Mook, S.M. Heyden, P.C. Canfield, Z. Fisk, K.N. Clausen & J.L. Martinez. Incommensurate magnetic fluctuations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), 1791-1794.
- [Chr94] J. Chrosch & E.K.H. Salje. Thin domain walls in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and their rocking curves. An X-ray diffraction study, *Physica C* **225** (1994), 111-116.
- [Chu93] C. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. Huang, R. Meng & Y. Xue. Superconductivity above 150 K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, *Nature* **365** (1993), 323-325.
- [Cla90] H. Claus, S. Yang, A.P. Paulikas, J.W. Downey & B.W. Veal. Atomic short range order in oxygen deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Physica C* **171** (1990), 205-210.
- [Coo56] L.N. Cooper. Bound electron pairs in a degenerate electron gas, *Phys. Rev.* **104** (1956), 1189-1190.
- [Dai97] P. Dai, H.A. Mook & F. Dogan. Incommensurate magnetic fluctuations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$, *cond-mat/9707112* (1997).
- [Erb96] A. Erb, E. Walker & R. Flückiger. The use of BaZrO_3 crucibles in crystal growth of the high- T_c superconductors. Progress in crystal growth as well as in sample quality, *Physica C* **258** (1996), 9-20.

- [Fai61] W.M. Fairbank. Experimental evidence for quantized flux in superconducting cylinders, *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961), 43-46.
- [Feh93] R. Fehrenbacher & T.M. Rice. Unusual Electronic Structure of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993), 3471-3474.
- [Fii93] T. Fiig, J.V. Andersen, N.H. Andersen, P.A. Lindgård, O.G. Mouritsen & H.F. Poulsen. Oxygen ordering phenomena in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ studied by Monte Carlo simulation. Phase diagram, structure factor and oxygen equilibrium pressure, *Physica C* **217** (1993), 34-52.
- [Fii95] T. Fiig, N.H. Andersen, J. Berlin & P.A. Lindgård. Theory and computer simulation of diffuse scattering from lattice-gas models: Structure factor calculations for the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, *Phys. Rev. B* **51** (1995), 1226-12254.
- [Fii96] T. Fiig, N.H. Andersen, P.A. Lindgård, J. Berlin & O.G. Mouritsen. Mean-field and Monte Carlo calculations of the three-dimensional structure factor for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, *Phys. Rev. B* **54** (1996), 556-571.
- [Fis79] S. Fishman & A. Aharony. Random field effects in disordered anisotropic antiferromagnets, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** (1979), L729-L733.
- [Fle88] R.M. Flemming, L.F. Schneemeyer, P.K. Gallagher, B. Bartlogg, L.W. Rupp & J.V. Waszczak. X-ray-scattering study of finite-range order in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.7}$, *Phys. Rev. B* **37** (1988), 7920-7923.
- [Fon97] H.F. Fong, B. Keimer, D.L. Milis & I.A. Aksay. Superconductivity-induced anomalies in the spin excitation spectra of underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997), 713-716.
- [deF87] D. de Fontaine, L.T. Wille & S.C. Moss. Stability analysis of spacial-point ordering in the basal plane in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-\delta}$, *Phys. Rev. B* **36** (1987), 5709-5712.
- [deF90] D. de Fontaine, G. Ceder & M. Asta. Low-temperature long-range order in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, *Nature* **343** (1990), 544-546.
- [Fre97] T. Frello. Privates Gespräch.
- [Geb80] W. Gebhardt & U. Krey. *Phasenübergänge und kritische Phänomene*, Vieweg & Sohn, Braunschweig (1980).
- [Glo57] R.E. Glover and M. Tinkham. Conductivity of superconducting films for photon energies between 0.3 and 40 kT_c , *Phys. Rev.* **108** (1957), 243-256.
- [Gri70] R.B. Griffiths. Dependence of critical indices on a parameter, *Phys. Rev. Lett.* **24** (1970), 1479-1482.

- [Gry94] J. Grybos, D. Hohlwein, Th. Zeiske, R. Sonntag, F. Kubanek K. Eichhorn & Th. Wolf. Atomic displacements in the ortho-II phase of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.50}$ by synchrotron X-ray diffraction, *Physica C* **220** (1994), 138-142.
- [Gui94] M. Guillaume, P. Allenspach, W. Henggeler, J. Mesot, B. Roessli, U. Staub, P. Fischer, A. Furrer & V. Trounov. A systematic low-temperature neutron diffraction study of the $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (R=yttrium and rare earth; $x = 6$ and 7) compounds, *J. Phys. Condens. Matter* **6** (1994), 7963-7976.
- [Guo97] Guo-meng Zhao, M.B. Hunt, H. Keller & K.A. Müller. Evidence for polaronic supercarriers in the copper oxide superconductors $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, *Nature* **385** (1997), 236-239.
- [Gyo90] E.M. Gyorgy, R.B. van Dover, L.F. Schneemyer, A.E. White, H.M. O'Bryan, R.J. Felder, J.V. Waszczak and W.W. Rhodes. Sharp angular sensitivity of pinning due to twin boundaries in $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$, *Appl. Phys. Lett* **56** (1990), 2465-2467.
- [Had94] R.A. Hadfield, P. Schleger, H. Casalta, N.H. Andersen, H.F. Poulsen, M. von Zimmermann, J.R. Schneider, M.T. Hutchings, D.A. Keen, Ruixing Liang, P. Dosanjh & W.N. Hardy. Simultaneous neutron and x-ray refinement of ortho-II superstructure in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, *Physica C* **235-240** (1994), 1267-1268.
- [Had95] R. A. Hadfield. *Neutron and Hard X-ray Scattering Investigation of the Structural Ordering Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$* , PhD. thesis, Brasenose College, Oxford (1995).
- [Imr75] Y. Imry & S.-K. Ma. Random Field instability of the ordered state of continuous symmetry, *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975), 1399-1401.
- [Jac85] A.E. Jacobs. Solitons of the square-rectangular martensitic transformation, *Phys. Rev. B* **31** (1985), 5984-5989.
- [Jia91] X. Jiang, P. Wochner, S.C. Moss and P. Zschack. Diffuse X-Ray scattering study of an oxygen-disordered tetragonal $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.955}\text{Al}_{0.045})_3\text{O}_{6+x}$ crystal, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), 2167-2170.
- [Jor90] J.D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, H. Shi, A.P. Paulikas & B.W. Veal. Time-dependent structural phenomena at room temperature in quenched $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.41}$, *Physica C* **167** (1990), 571-578.
- [Jos62] B.D. Josephson. Possible new effects in superconductive tunneling, *Phys. Rev. Lett.* **1** (1962), 251-253.
- [Kad88] H. Kadowaski, M. Nishiki, Y. Yamada, H. Takeya, H. Takei, S.M. Shapiro & G. Shirane. Successive magnetic phase transitions in tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, *Phys. Rev. B* **37** (1988), 7932-7935.
- [Kir93] J. Kircher, M. Cardona, A. Zibold, K. Widder & H.P. Geserich. Optical investigation of room-temperature chain ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Phys. Rev. B* **48** (1993), 9684-9688.

- [Kre90] T. Krekels, T.S. Shi, J. Reyes-Gasga, G. Van Tendeloo, J. van Landuyt & S. Amelinckx. On the structure responsible for the $2\sqrt{2}a_0 \times 2\sqrt{2}a_0$ diffraction pattern in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Physica C* **167** (1990), 677-690.
- [Kre92] T. Krekels, H. Zou, G. Van Tendeloo, D. Wagner, M. Buchgeister, s.M Hossini & P. Herzog. Ortho II structure an $\text{ABa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compounds (A=Er,Nd,Pr,Sm,Yb), *Physica C* **196** (1992), 363-368.
- [Kre95] T. Krekels, S. Kaesche & G. Van Tendeloo. $2\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p$ phase in superconducting ceramics, *Physica C* **248** (1995), 317-327.
- [Kri96] M.A. Krivoglaz. *Diffuse scattering of X-rays and neutrons by fluctuations*, Springer, Germany (1996).
- [Kwo90] W.K. Kwok, U. Welp, G.W. Crabtree, K.G. Vandervoort, R. Hulscher and J.Z. Liu. Direct observation of dissipative flux motion and pinning by twin boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990), 966-969.
- [Lai88] Z.W. Lai, G.F. Mazenko & O.T. Valls. Classes for growth kinetics problems at low temperatures, *Phys. Rev. B* **37** (1988), 9481-9494.
- [Lai90] B.M. Lairson, S.K. Streiffer and J.C. Brarman. Vortex pinning and twin boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films, *Phys. Rev. B* **42** (1990), 10067-10074.
- [Leb90] B. Lebech & L. Petersen. *Neutron Scattering facilities at the research reactor DR3*, Risø National Laboratory, Denmark (1990).
- [Lia92] R. Liang, P. Dosanjh, D. Bonn, D. Baar, J. Carolan & W. Hardy. Growth and properties of superconducting YBCO single crystals, *Physica C* **195** (1992), 51-58.
- [Lib93] S. Libbrecht, E. Osquiguil, B. Wuyts, M. Maenhoudt, Z.X. Gao & Y. Bruynseraede. Effect of room temperature annealing on the properties of oxygen-deficient $\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_x$ films, *Physica C* **206** (1993), 51-58.
- [Lif61] I.M. Lifshitz & V.V. Slyozov. *J. Phys. Chem. Solids* **19** (1961), 35.
- [Lin97] P.A. Lindgård, N.H. Andersen, D. Mønster & T. Fiig. Oxygen ordering in high- T_c superconductors, *Uni-C annual report* (1997).
- [Liu95] D.J. Liu, T.L. Einstein, P.A. Sterne & L.T. Wille. Phase diagram of a two-dimensional lattice-gas model of oxygen ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ with realistic interactions, *Phys. Rev. B* **52** (1995), 9784-9792.
- [Lov87] S.W. Lovesey. *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter. Vol. I: Nuclear Scattering*, Oxford University Press, Oxford (1987).
- [Lüt96] H. Lütgemeier, S. Schmenn, P. Meuffels, O. Storz, R. Schöllhorn, Ch. Niedermayer, I. Heinmaa & Yu. Bailkov. A diffuse type of oxygen order in RE $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ HT_c superconductors with different RE ionic radii, *Physica C* **267** (1996), 191-203.

- [Mad97] J. Madsen, N.H. Andersen, M. v. Zimmermann & T. Wolf. Evidence for enhancement of T_c by ortho-II ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, *Annual Progress Report of the Department of Solid State Physics 1 January - 31 Dezember 1996*, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark (1997).
- [Mas92] T.E. Mason, G. Aeppli & H.A. Mook. Magnetic dynamics of superconducting $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.19}\text{CuO}_4$, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992), 1414-1417.
- [Max50] E. Maxwell. Isotope effect in the superconductivity of mercury, *Phys. Rev.* **78** (1950), 477.
- [Mei33] Meissner & R. Ochsenfeld. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit, *Naturwiss.* **21** (1933), 787-788.
- [Mer97] M. Merz, N. Nücker, E. Pellegrin, P. Schweiss, S. Schuppler, M. Kielwein, M. Knupfer, M.S. Golden, J. Fink, C.T. Chen, V. Chakarian, Y.U. Idzerda & A. Erb. X-ray absorption spectroscopy of detwinned $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals: Electronic structure and hole distribution, *Phys. Rev. B* **55** (1997), 9160-9172.
- [Moo93] M.A. Mook, M. Yethiraj, G. Aeppli, T.E. Mason & T. Armstrong. Polarized neutron determination of the magnetic excitations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993), 3490-3493.
- [Nag88] S.E. Nagler, R.F. Shannon Jr., C.R. Harkless, M.A. Singh & R.M. Nicklow. Time-resolved x-ray scattering study of ordering and coarsening in Cu_3Au , *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988), 718-721.
- [Nat97] T. Nattermann. Theory of the random field ising model, *cond-mat/9705295* (1997).
- [Neu94] H.-B. Neumann, U. Rütt, R. Bouchard, J.R. Schneider & H. Nagasawa. The resolution function of a triple-crystal-diffractometer for high-energy synchrotron radiation in non-dispersive Laue-geometry, *J. Appl. Cryst.* **27** (1994), 1030-1038.
- [Neu95] H.-B. Neumann, H.F. Poulsen, U. Rütt, J.R. Schneider & M. v. Zimmermann. Investigation of structural phase transitions in perovskites using high energy synchrotron radiation, *Phase Transitions* **55** (1995), 17-35.
- [Neu96] H.-B. Neumann, J.R. Schneider, J. Süßenbach, S.R. Stock & Z.U. Rek. Si-TaSi₂ in situ composites: a new monochromator material for hard x-rays, *Nuclear Instrum. Methods A* **372** (1996), 551-555.
- [Nüc89] N. Nücker, H. Romberg, X.X. Xi, J. Fink, B. Gegenheimer & Z.X. Zhao. Symmetry of holes in high- T_c superconductors, *Phys. Rev. B* **39** (1989), 6619-6629.
- [Onn11] H.K. Onnes. The disappearance of the resistivity of mercury, *Comm. Leiden* **122b** (1911).

- [Pla94] V. Plakhty, B. Kviatkovsky, A. Stratilov, Yu. Chernenkov, P. Burlet, J.Y. Henry, C. Marin, E. Ressouche, J. Schweizer, F. Yakou, E. Elkaim & J.P. Lauriat. X-ray and neutron scattering studies of oxygen ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, *Physica C* **235-240** (1994), 867-868.
- [Por82] G. Porod. *Small-angle X-ray scattering*, Academic, New York (1982).
- [Pou91] H.F. Poulsen, N.H. Andersen, J.V. Andersen, H. Bohr & O.G. Mouritsen. Relation between superconducting transition temperature and oxygen ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, *Nature* **349** (1991), 594-596.
- [Pou96] H.F. Poulsen, M. v. Zimmermann, J.R. Schneider, N.H. Andersen, P. Schleger, J. Madsen, R. Hadfield, H. Casalta, Ruixing Liang, P. Dosanjh & W.N. Hardy. Structural phase transitions in bulk $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ with $x=0.35$ and $x=0.36$, *Phys. Rev. B* **53** (1996), 15335-15344.
- [Rey89] J. Reyes-Gasga, T. Krekels, G.van Tendeloo, J.van Landuyt, S. Amelinckx, W.H.M. Bruggink & H. Verweij. 3-D vacancy ordered superstructures in "homogeneous" $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Physica C* **159** (1989), 831-848.
- [Rüt95] U. Rütt, H.-B. Neumann, H.F. Poulsen & J.R. Schneider. The resolution function of a triple-crystal-diffractometer for high-energy synchrotron radiation. II. Dispersive Laue-geometry, *J. Appl. Cryst.* **28** (1995), 729-737.
- [Sal90] E.K.H. Salje. *Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals*, Cambridge University Press, Cambridge (1990).
- [Sch78] J.L. Schlenker, G.V. Gibbs & M.B. Boisen Jr. Stain-Tensor Components expressed in terms of lattice parameters, *Acta. Cryst. A* **34** (1978), 52-54.
- [Sch89] W.W. Schmahl, A. Putnis, E.Salje, P. Freeman, A. Graeme-Barber, R. Jones, K.K. Singh, J. Blunt, P.P. Edwards, J. Loram & K. Mirza. Twin formation and structural modulations in orthorhombic and tetragonal $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{O}_{6+x}$, *Phil. Mag. Lett.* **60** (1989), 241-248.
- [Sch91] P. Schleger, W. Hardy & B. Yang. Thermodynamics of oxygen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ between 450°C and 650°C, *Physica C* **176** (1991), 261-273.
- [Sch93] W. Scharz, O. Blaschko, G. Collin & F. Marucco. Oxygen ordering and tweed structure in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ studied by diffuse neutron scattering, *Phys. Rev. B* **48** (1993), 6513-6518.
- [Sch93a] A. Schilling, M. Cantoni, J. Guo & H. Ott. Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system, *Nature* **363** (1993), 56-58.
- [Sch94] W. Schweiss, W. Reichardt, M. Braden, G. Collin, G. Heger, H. Claus & A. Erb. Static and dynamic displacements in $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-\delta}$ (R=Y, Ho; $\delta=0.05, 0.5$): A neutron-diffraction study on single crystals, *Phys. Rev. B* **49** (1994), 1387-1396.

- [Sch94a] P. Schleger, W.N. Hardy & H. Casalta. Model for high-temperature oxygen-ordering thermodynamics in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$: Inclusion of electron spin and charge degrees of freedom, *Phys. Rev. B* **49** (1994), 514-523.
- [Sch95] P. Schleger, R. Hadfield, H. Casalta, N.H. Andersen, H.F. Poulsen, M. von Zimmermann, J.R. Schneider, Ruixing Liang, P. Dosanjh & W.N. Hardy. Random-Field Structural Transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$?, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995), 1446-1449.
- [Sch95a] P. Schleger, H. Casalta, R. Hadfield, H.F. Poulsen, M. von Zimmermann, N.H. Andersen, J.R. Schneider, Ruixing Liang, P. Dosanjh & W.N. Hardy. Observation of ortho-III correlations by neutron and hard X-ray scattering in an untwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.77}$ single crystal, *Physica C* **241** (1995), 103-110.
- [Sha93] S. Shamoto, M. Sato, J.M. Tranquada, B.J. Sternlieb & G. Shirane. Neutron-scattering study of antiferromagnetism in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$, *Phys. Rev. B* **48** (1993), 13817-13825.
- [Sho92] J.D. Shore, M. Holzer & J.P. Sethna. Logarithmically slow domain growth in nonrandomly frustrated systems: Ising models with competing interactions, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 11376-11404.
- [Sod87] L. Soderholm, K. Zhang, D.G. Hinks, M.A. Beno, J.D. Jorgensen, C.U. Segre & I.K. Schuller. Incorporation of Pr in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ electronic effects on superconductivity, *Nature* **328** (1987), 604-605.
- [Son91] R. Sonntag, D. Hohlwein, T. Brückel & G. Collin. First observation of superstructure reflections by neutron diffraction due to oxygen ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991), 1497-1500.
- [Ste89] P.A. Sterne & L.T. Wiile. Oxygen vacancy ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Physica C* **162** (1989), 223-224.
- [Str93] A. Stratilatov, V. Plakhty, Yu. Chernenkov & V. Fedorov. The structure of the ortho-III phase of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ by X-ray scattering, *Phys. Lett. A* **180** (1993), 137-140.
- [Sul93] J. Sullivan, P. Bordet, M. Marezio, K. Tanakenaka & S. Uchida. Electron density Fourier maps of an untwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.877}$ single crystal by x-ray diffraction data, *Phys. Rev. B* **48** (1993), 10638-10641.
- [Thu92] T.R. Thurston, P.M. Gehring, G. Shirane, R.J. Birgeneau, M.A. Kastner, Y. Endoh, M. Matsuda, K. Yamada, H. Kojima & I. Tanaka. Low-energy incommensurate spin excitations in superconducting $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, *Phys. Rev. B* **46** (1992), 9128-9131.
- [Tol92] H. Tolentino, F. Baudalet, A. Fontaine, T. Gourieux G. Krill, J.Y. Henry, & J. Rossat-Mignot. Sequence and symmetry of hole injection in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, *Physica C* **192** (1992), 115-130.

- [Tra88] J.M. Tranquada, A.H. Moudden, A.I. Goldman, P. Zolliker, D.E. Cox, G. Shirane, S.K. Sinha, D. Vaknin, D.C. Johnston, M.S. Alvarez & A.J. Jacobson. Antiferromagnetism in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, *Phys. Rev. B* **38** (1988), 2477-2485.
- [Tra95] J.M. Tranquada, B.J. Sternlieb, J.D. Axe, Y. Nakamura & S. Uchida. Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors, *Nature* **375** (1995), 561-563.
- [Tra96] J.M. Tranquada, J.D. Axe, N. Ichikawa, Y. Nakamura, S. Uchida & B. Nachumi. Neutron-scattering study of stripe-phase order of holes and spins in $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$, *Phys. Rev. B* **54** (1996), 7489-7499.
- [Tra97] J.M. Tranquada. Charge stripes and spin correlations in copper-oxide superconductors, *cond-mat/9702117* (1997).
- [Uim92] G. Uimin & J. Rossat-Mignod. Role of Cu-O chain in the charge transfer mechanism in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, *Physica C* **199** (1992), 251-261.
- [Uim93] G. Uimin. Why the chain fragments in ortho-II and ortho-III phases of YBCO might be confined?, *Solid State Comm.* **87** (1993), 755-758.
- [Uim94] G. Uimin. Order and disorder in the ensemble of Cu-O chain fragments in oxygen-deficient planes of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, *Phys. Rev. B* **50** (1994), 9531-9547.
- [Vea89] B.W. Veal, A.P. Paulikas, J.W. Downey, H. Claus, K. Vandervoort, G. Tomlins, H. Shi, M. Jensen & L. Morss. Varied oxygen stoichiometry in $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, *Physica C* **162-164** (1989), 97-98.
- [Vea90] B.W. Veal, A.P. Paulikas, H. You, H. Shi, Y. Fang & J.W. Downey. Observation of temperature-dependent site disorder in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\Delta}$ below 150°C , *Phys. Rev. B* **42** (1990), 6305-6316.
- [Vil84] J. Villain. Nonequilibrium "critical" exponents in the random-field Ising model, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984), 1543-1546.
- [War90] B.E. Warren. *X-ray diffraction*, Dover Publications, Inc., New York (1990).
- [Wer88] D.J. Werder, C.H. Chen, R.J. Cava & B. Batlogg. Oxygen-vacancy ordering and microstructure in annealed $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors, *Phys. Rev. B* **38** (1988), 5130-5133.
- [Wil53] G.K. Williamson & W.H. Hall. X-ray line broadening from fcc aluminium and Wolfram, *Acta Metall.* **1** (1953), 22-31.
- [Wil97] L.T. Wille, M.B. Silverstein, C.P. Burmester, M. Goldman & R. Gronsky. Oxygen ordering and chain formation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, *Journal of Superconductivity* **10** (1997), 421-425.

- [Wu87] M. Wu, J. Ashburn, C. Torng, P. Hor, R. Meng, L. Goa, Z. Huang, Y. Wang & C. Chu. High-pressure study of the new Y-Ba-Cu-O superconducting compound system, *Phys. Rev. Lett* **58** (1987), 908-910.
- [Yak96] F. Yakhov, V. Plakhty, A. Stratilov, P. Burlet, J.P. Lauriat, E. Elkaim, J.Y. Henry, M. Vlasov & S. Moshkin. The $2\sqrt{2}a_0 \times \sqrt{2}b_0 \times c_0$ herringbone phase of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. No oxygen ordering but an alien oxide, BaCu_3O_4 , *Physica C* **261** (1996), 315-322.
- [Zaa88] J. Zaanen, A.T. Paxton, O. Jepsen & O.K. Andersen. Chain-Fragment Doping and the Phase Diagram of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988), 2685-2688.
- [Zac45] W.H. Zachariasen. *Theory of X-ray diffraction in crystals*, Dover Publications, Inc., New York (1945).
- [Zan87] H.W. Zandbergen, G. van Tendeloo, T. Okabe & S. Amelinckx. Electron Diffraction and Electron Microscopy of the Superconducting Compound $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Phys. stat. sol.* **103** (1987), 45-72.
- [Zhu90] Y. Zhu, A.R. Moodenbaugh, M. Suenaga & J. Taftø. An early stage of oxygen ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($0 \leq x \leq 1$), *Physica C* **167** (1990), 363-368.
- [Zhu94] Y. Zhu & M. Suenaga. The twin-boundary structure in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors, in: *Interfaces in high- T_c superconducting systems*, Hrsg. S.L. Shinde, D.A. Rudman, Springer Verlag (1994).
- [Zei92] T. Zeiske, D. Hohlwein, R. Sonntag, F. Kubanek & G. Collin. X-ray superstructure determination of ordered oxygen and Cu-displacements in a single domain of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.35}$, *Z. Phys. B* **86** (1992), 11-15.
- [Zei92a] T. Zeiske, D. Hohlwein, R. Sonntag, F. Kubanek & T. Wolf. Barium displacements in the superconducting ortho-II phase of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.51}$, *Physica C* **194** (1992), 1-8.
- [vZi94] M. v. Zimmermann. *4-Kreisdiffraktometrie mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung am Beispiel von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$* , Diplomarbeit, Universität Hamburg, Hamburg (1994).
- [vZi98] M. v. Zimmermann, A. Vigliante, T. Niemöller, N. Ichikawa, T. Frello, S. Uchida, N.H. Andersen, P. Wochner, J.M. Tranquada, Doon Gibbs & J.R. Schneider. Hard-X-ray diffraction study of charge stripe order in $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$, *Europhys. Lett.* **41** (1998), 629-634.

- [Wu87] M. Wu, J. Ashburn, C. Torng, P. Hor, R. Meng, L. Gou, X. Huang, Y. Wang & C. Chu. High-pressure study of the new $Y-Ba-Cu-O$ superconducting compound system. *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), 908-910.
- [Yak90] F. Yakobov, V. Pliskov, A. Streltsov, R. Bucher, J.P. Lantier, E. Elkaim, J.Y. Henry, M. Vlasov & S. Moskvin. The $2\sqrt{2}a_c \times \sqrt{2}a_c \times c_0$ orthorhombic phase of $YBa_2Cu_3O_{4-x}$. No oxygen ordering but an alien oxide. *BaCu_2O_4. *Physica C* 201 (1990), 315-322.*
- [Zass8] J. Zaanen, A.T. Paxton, O. Jepsen & O.K. Andersen. Chain-fragment Doping and the Phase Diagram of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988), 2682-2688.
- [Zac45] W.H. Zachariasen. *Theory of X-ray diffraction in crystals*. Dover Publications, Inc., New York (1945).
- [Zand87] H.W. Zandbergen, G. van Tendeloo, T. Okabe & S. Amelinckx. Electron Diffraction and Electron Microscopy of the Superconducting Compound $BaYCu_3O_{7-x}$. *Phys. Stat. Sol.* 103 (1987), 45-72.
- [Zhu90] Y. Zhu, A.R. Moodenbaugh, M. Suenaga & I. Tjaltje. An early stage of oxygen ordering in $YBa_2Cu_3O_{4-x}$ ($0 \leq x \leq 1$). *Physica C* 107 (1990), 363-368.
- [Zhu94] Y. Zhu & M. Suenaga. The twin-boundary structure in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconductors: interfaces in high- T_c superconducting systems. *Hitz. S.I. Shinde, D.A. Rudman, Springer Verlag* (1994).
- [Zisk92] T. Ziske, D. Hohlwein, R. Sonntag, F. Kubank & G. Collin. X-ray superstructure determination of ordered oxygen and Cu-displacements in a single domain of $YBa_2Cu_3O_{4.25}$. *Phys. B* 86 (1992), 11-15.
- [Zisk93] T. Ziske, D. Hohlwein, R. Sonntag, F. Kubank & T. Wolf. Barium displacements in the superconducting ortho-II phase of $YBa_2Cu_3O_{4.25}$. *Physica C* 104 (1993), 1-8.
- [Zim94] M. v. Zimmernann. *4-Kristallstruktur mit hochauflösender Synchrotronstrahlung am Beispiel von $YBa_2Cu_3O_{4-x}$* . Diplomarbeit, Universität Hamburg, Hamburg (1994).
- [Zim98] M. v. Zimmernann, A. Vignante, T. Niemöller, N. Ichikawa, T. Frello, S. Uchida, N.H. Andersen, R. Wochner, J.M. Teraspala, Don Gibbs & J.R. Schneider. Hard X-ray diffraction study of charge stripe order in $La_{1-x}Nd_xSr_{0.12}CuO_4$. *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), 629-634.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Dezember 94 bis April 98 am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor am Deutschen Elektronen Synchrotron. Sie ist das Ergebnis einer engen Zusammenarbeit zwischen der Arbeitsgruppe für hochenergetische Photonen von J.R. Schneider und der Arbeitsgruppe für Magnetismus und Supraleitung von N.H. Andersen vom *Risø National Laboratory* in Dänemark. Beiden Gruppenleitern danke ich für die hervorragende Betreuung und die ansteckende Freude an der Physik. Bei der gesamten Arbeitsgruppe von Herrn Schneider bedanke ich mich für das angenehme Arbeitsklima und die vielen Diskussionen, die nicht ausschließlich auf das Sachgebiet beschränkt blieben. Für die tolle Zusammenarbeit während der Meßzeiten danke ich J. Madsen, T. Frello, M. Käll, O. Schmidt, P. Schleger, R. Hadfield, H. Casalta und T. Niemöller. Ich danke ebenfalls H.F. Poulsen für viele hilfreiche Diskussionen. Für eine Reihe spannender Experimente zur Streifenordnung danke ich Asunta Vigliante, D. Gibbs, J. Tranquada, N. Ichikawa und P. Wochner. Ich danke Walter für das Korrekturlesen des Manuskripts und Cecilia für die stetige Motivation.

