

Kapitel 1

Einleitung

Die Entdeckung der Supraleitung erfolgte im Jahre 1911 durch H. K. Onnes und bezeichnet einen Zustand, in dem unterhalb einer bestimmten Temperatur (T_C) die Leitfähigkeit eines Materials auf unmeßbar kleine Werte absinkt und gleichzeitig eine Verdrängung eines magnetischen Feldes aus dem Supraleiter erfolgt (Meisner-Ochsenfeld Effekt). Dieser neu entdeckte Zustand der Materie bot eine Reihe von technischen Möglichkeiten, deren Anwendungen heute über die Erzeugung hoher Magnetfelder bis zur Detektierung kleinster Magnetfelder (SQUIDs) reichen.

Von der Entdeckung der Supraleitung bis zu ihrem Verständnis vergingen 46 Jahre, als durch die BCS-Theorie im Jahre 1957 von J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer eine mikroskopische Erklärung erfolgen konnte. Kernpunkt der BCS-Theorie ist eine Beschreibung der Supraleitung durch die Bindung zweier Elektronen zu einem Elektronenpaar (Cooper-Paar) mittels einer Phonon-Wechselwirkung über das Kristallgitter des Supraleiters. An der Überprüfung dieser Theorie hatten die Kernresonanzuntersuchungen von C. P. Slichter und J. Hebel einen wesentlichen Anteil (Hebel-Slichter-Peak).

Die bis 1986 bekannten Supraleiter weisen alle Übergangstemperaturen unterhalb von 20 K auf, und nach der BCS-Theorie sollte oberhalb von 30 K der Zustand der Supraleitfähigkeit auch nicht existieren. Im Jahre 1986 jedoch berichteten K. A. Müller und J. G. Bednorz über das Auftreten von Supraleitung in elektrisch leitenden Oxiden (Hoch- T_C -Supraleiter), deren Übergangstemperatur weit oberhalb aller bisher bekannten Supraleiter lag. In den folgenden Jahren wurde eine Reihe weiterer supraleitender Verbindungen mit immer höheren Übergangstemperaturen entdeckt. 1993 schließlich wurde das System HgBaCaCuO mit dem höchsten bekannten T_C (135 K) von S. V. Putilin und E. V. Antipov entdeckt.

Die außergewöhnlich hohen Übergangstemperaturen und deren Abhängigkeit von der Dotierung dieser neu entdeckten Materialien ließen sich weder mit der BCS-Theorie noch anderen theoretischen Ansätzen erklären. Daran hat sich auch 15 Jahre nach der Entdeckung der Hoch- T_C -Supraleitung trotz zahlreicher Ansätze nichts geändert. Insbesondere hat sich keine mikroskopische Theorie etablieren können, die den Mechanismus, der zur Bildung der Cooper-Paare und damit zur Hoch- T_C -Supraleitung führt, erklären kann.

Kennzeichnend für alle Hoch- T_C -Supraleiter ist, daß ihre Eigenschaften stark vom Sauerstoffgehalt ab-

hängen. Mit steigendem Gehalt an Sauerstoff ändern sich ihre Eigenschaften von antiferromagnetischen Isolatoren, über Supraleiter bis hin zu metallischen Leitern ohne eine Supraleitfähigkeit. Dieses Phasendiagramm der Hoch- T_C -Supraleiter ist bisher ebenfalls unverstanden. Zur Zeit ist nur bekannt, daß durch den Gehalt an Zusatzsauerstoff die Ladungsträgerdichte in den CuO-Ebenen beeinflusst wird, die als Träger der Leitfähigkeit und Supraleitfähigkeit gelten.

Wichtig für ein Verständnis der Hoch- T_C -Supraleitfähigkeit ist von daher die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte in den CuO-Ebenen. Mit der NQR (Nuclear Quadrupole Resonance) steht nun eine Methode zur Verfügung, die Ladungsträgerdichte am Cu-Kern und damit in den CuO-Ebenen zu untersuchen.

Untersucht werden in dieser Arbeit Supraleiter des Systems $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}$ ($n = 1 - 6$), wobei mit dem Index δ der Gehalt an Zusatzsauerstoff bezeichnet wird, der wesentlich die Eigenschaften der Verbindung bestimmt. Das System bildet eine homologe Serie mit einer Anzahl CuO-Ebenen von 1 bis 6 und besitzt mit der Verbindung $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223) den Rekordhalter unter den Hoch- T_C -Supraleitern. Diese Verbindung enthält 3 CuO-Ebenen pro Einheitszelle und zeigt unter Druck bei 10 GPa ein T_C von bis zu 156 K. Das System zeichnet sich nicht nur durch das höchste aller bisher bekannten T_C s aus, sondern ebenso durch eine relativ einfache Kristallstruktur. So besitzt die homologe Serie dieses Systems die flachsten CuO-Ebenen aller bisher bekannten Hoch- T_C -Supraleiter.

Bisherige Cu-NQR-Untersuchungen an dem ersten Mitglied HgBaCuO der homologen Serie des HgBaCaCuO -Systems zeigen bei 4,2 K Cu-NQR-Spektren mit einer relativ niedrigen Mittenfrequenz der Spektren von 15 MHz und einer spektralen Breite von einigen MHz. Im Vergleich zu der Breite des Cu-NQR-Spektrums des Cuprites Cu_2O von einigen kHz ist diese Verbreiterung als extrem groß zu bezeichnen, und es liegt bis jetzt keine schlüssige Theorie vor, die diese extreme Verbreiterung der Cu-NQR-Spektren in den Verbindungen des HgBaCaCuO -Systems erklären kann. Es existieren allerdings mehrere theoretische Ansätze, die eine Erklärung der spektralen Breiten der Cu-NQR-Spektren liefern könnten. Einer der theoretischen Ansätze führt zur Bildung einer räumlichen Modulation der Ladungsdichten in den CuO-Ebenen (Stripes). Diese Modulation führt zu einer Aufspaltung der Spektren in Subspektren, deren Überlagerung als verbreitertes Spektrum erscheint. Die Cu-NQR-Spektren der Hoch- T_C -Supraleiter des LaSrCuO -Systems sind ein Beispiel hierfür. Zwei weitere Theorien, die zu einer Aufspaltung der Cu-NQR-Spektren führen können, sind die "staggered-flux-phase"-Theorie und die "d-density-wave"-Theorie. Beide Theorien sagen makroskopische Ströme in den CuO-Ebenen voraus, die unterhalb einer bestimmten Temperatur spontan entstehen und zu einem magnetischen Feld am Ort des Cu-Kerns führen. Dieses magnetische Feld kann ebenfalls die Cu-NQR-Spektren in Subspektren aufspalten und so zu einer Verbreiterung des gesamten Spektrums führen. Für eine Analyse und das Verständnis der Cu-NQR-Spektren -und damit der Ladungsträgerdichten in den CuO-Ebenen- ist es wichtig, die Temperaturabhängigkeit der Cu-NQR-Spektren zu kennen, um Aufschluß über den physikalischen Hintergrund zu erhalten, der zu der spektralen Verbreiterung führt. Gegenstand der Arbeit ist die Untersuchung dieser Temperaturabhängigkeit der Cu-NQR-Spektren. Bei diesen Untersuchungen gab es erhebliche experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden. Es

ist technisch nicht möglich, das gesamte Cu-NQR-Spektrum anzuregen. Die Spektren müssen punktweise aufgenommen werden, wobei 1 Meßpunkt eine Anregungsbandbreite von ca. 100 kHz besitzt, was zu einem erheblichen Verlust in der Signalstärke führt. Zusammen mit der relativ niedrigen Mittenfrequenz der Spektren haben diese technischen Bedingungen bisher eine Messung der Cu-NQR-Spektren oberhalb von 4,2 K verhindert. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) der Cu-NQR-Spektren des HgBaCaCuO-Systems ist schon bei einer Temperatur von 4,2 K sehr gering, so daß bis zu 800 Einzelmessungen pro Meßpunkt summiert werden müssen. Zur Messung des gesamten Spektrums wird bei 4,2 K bis zu einem Tag benötigt. Bei Temperaturen oberhalb von 4,2 K sinkt die Signalintensität sehr stark ab, so daß sich die Meßzeit auf mehrere Wochen pro Spektrum verlängern würde. Eine derartig lange Meßzeit ist jedoch mit erheblichen technischen Schwierigkeiten verbunden, da die Probe über Wochen stabil auf einer Temperatur gehalten werden und das gesamte Spektrometer ebenfalls über mehrere Wochen absolut stabil arbeiten muß, was in der Praxis nicht durchführbar ist.

Um die Cu-NQR-Spektren des HgBaCaCuO-Systems oberhalb von 4,2 K messen zu können, mußte eine neue Meßtechnik entwickelt werden, die das SNR in den Messungen erhöht, um die Meßzeit von einigen Wochen pro Spektrum auf einige Tage zu vermindern.

Untersucht werden in dieser Arbeit verschieden dotierte Hg-1223 Supraleiter. Durch die Überwindung der experimentellen Schwierigkeiten wurde es möglich, die Cu-NQR-Spektren im Temperaturbereich von 4,2 K bis 140 K zu untersuchen, wobei der Übergang von der supraleitenden in die normalleitende Phase erfaßt wird. Weiterhin wurden die Spektren bei 4,2 K mit verschiedenen Pulsfolgen detailliert studiert und Relaxationszeitmessungen durchgeführt.

Eine Einführung in die Hoch- T_c -Supraleitung sowie die grundlegende Problemstellung wird in Kapitel 1 gegeben. Das Kapitel 2 beschäftigt sich mit den grundlegenden meßtechnischen Schwierigkeiten bei der Messung der Cu-NQR-Spektren der Hg-1223-Supraleiter. Es werden die Grundlagen einer rauscharmen Meßtechnik in Form einer SQUID-Anwendung oder Kühlung von Verstärkern diskutiert. Der gefundene Lösungsansatz in Form eines gekühlten Hf-Verstärkers wird daran anschließend in Kapitel 3 beschrieben. Die verwendeten Proben und deren Präparation werden in Kapitel 5 beschrieben und in Kapitel 6 erfolgt eine Darstellung der Grundlagen der Kernresonanz. Im Kapitel 7 werden der experimentelle Aufbau und die verwendeten Pulsfolgen beschrieben.

Die Darstellung der Meßergebnisse, deren Auswertung und Diskussion erfolgt in den Kapiteln 8 und 9 mit einer anschließenden Zusammenfassung der Arbeit in Kapitel 10.