

# Kapitel 1

## Einleitung

*Das Schönste, was wir erleben können,  
ist das Geheimnisvolle. Es ist das Grundgefühl,  
das an der Wiege von wahrer Kunst  
und Wissenschaft steht.*

Albert Einstein.

Eine wesentliche Motivation für die Erforschung der grundlegenden Ursachen die für das Auftreten des Phänomens »Supraleitung« verantwortlich sind, ist der große technische und kommerzielle Nutzen, den die ungewöhnlichen Eigenschaften der Supraleiter versprechen. Die Anwendungsmöglichkeiten umfassen dabei ein breites Spektrum, wie z.B. supraleitende Spulen, mit denen hohe Magnetfelder mit geringer Leistungsaufnahme für Forschung und Medizin erzeugt werden können oder die Realisierung hochempfindlicher Magnetometer (SQUIDs) auf der Grundlage eines Josephson-Doppelkontaktes durch die Ausnutzung eines Quanteninterferenzphänomens. Ein entscheidendes Kriterium für die industrielle Anwendung supraleitender Materialien ist deren Sprungtemperatur  $T_c$ , d.h. die Temperatur unterhalb der Supraleitung beobachtet werden kann. Da für die *klassischen* Element-Supraleiter nur verhältnismäßig kleine Sprungtemperaturen ( $T_c < 30$  K) beobachtet werden [1], ist die technologische Anwendung dieser Materialien mit einem großen Aufwand – und damit Kosten – für die Kühlung derselben verbunden. Nach der Entdeckung der so genannten Hochtemperatur-Supraleitung (1986) in Ba-dotiertem Lanthan-Kuprat  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  durch Bednorz und Müller [2], wurden eine Vielzahl von Verbindungen auf Kupratbasis mit Sprungtemperaturen weit oberhalb der Siedetemperatur von flüssigem Stick-

stoff gefunden [1], die eine kommerzielle Anwendung wirtschaftlich interessant machen.

Der Ausgangspunkt aller Hochtemperatur-Supraleiter auf Kupratbasis sind elektrisch isolierende, antiferromagnetische Materialien, die in einer mehr oder weniger komplexen Schichtstruktur kristallisieren, in der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen durch so genannte Blockschichten räumlich voneinander getrennt werden. Auf jedem Cu-Platz findet sich ein ungepaartes Elektron, das infolge einer starken *on-site* Coulomb-Wechselwirkung lokalisiert ist (Mott-Isolator mit halber Füllung). Für die meisten der bis heute bekannten Materialien werden Elektronenfehlstellen (d.h. Löcher) durch die Substitution geeigneter Elemente in den Blockschichten in das System gebracht, die bei geeigneter Anzahl zu einem supraleitenden Grundzustand führen. Dem gegenüber steht eine kleine Gruppe von Substanzen, deren prominenteste Vertreter die 1989 entdeckten Systeme vom Typ  $\text{RE}_{2-y}(\text{Ce,Th})_y\text{CuO}_4$  mit  $\text{RE} = \text{Nd, Pr, Sm und Eu}$  sind, in denen nicht Löcher sondern Elektronen dotiert werden [3–5]. Vor kurzem gelang auch die Herstellung qualitativ hochwertiger dünner Schichten des elektronendotierten, supraleitenden Lanthan-Kuprats  $\text{La}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$  [6, 7]. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass  $\text{La}^{3+}$  in einer Xe-Edelgaskonfiguration vorliegt und somit kein magnetisches Moment trägt. In allen anderen Materialien vom Typ  $\text{RE}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$  findet man hingegen ein starkes lokales magnetisches Moment der Seltenen Erde innerhalb der Blockschichten vor, das z.B. in  $\text{Sm}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$  oder  $\text{Gd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$  bei tiefen Temperaturen ( $T < 10 \text{ K}$ ) zu einer statischen langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung der RE-Momente infolge der Sm-Sm- bzw. Gd-Gd-Austauschkopplung [8–11], in Koexistenz mit dem Néel-geordneten Cu-Spinsystem oder der Supraleitung führt.

### Fragestellungen

Das Wechselspiel zwischen den magnetischen Momenten der Seltenen Erden in den Blockschichten mit den Cu-Momenten in den  $\text{CuO}_2$ -Ebenen kann zu ungewöhnlichen Effekten führen. Beispiele dafür finden sich insbesondere in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , in dem eine nicht kollineare Anordnung der Cu-Spins [12, 13], mehrere Cu-Spin Reorientierungsübergänge [14, 15] und eine *induzierte* antiferromagnetische Tieftemperaturordnung der Nd-Momente für  $T < 10 \text{ K}$  beobachtet werden [8, 16]. Letztere kann – im Gegensatz zu der Situation in  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  oder  $\text{Gd}_2\text{CuO}_4$  – auf eine Zwei-Niveau *Schottky-Anomalie* des untersten  $\text{Nd}^{3+}$  Kristallfeld-Dubletts zurückgeführt werden [17, 18]. Bei dieser Interpretation wird aufgrund eines statischen Cu-Molekularfeldes am Ort des

Nd-Ions die Spinentartung des Grundzustand-Dubletts aufgehoben, so dass sich ein geordnetes Nd-Moment infolge einer ungleichen, d.h. thermischen Besetzung der aufgespaltenen Energieniveaus mit abnehmender Temperatur entwickelt.

*Die Untersuchung der Schottky-Anomalie in  $Nd_2CuO_4$  bildet den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit. In einer detaillierten Analyse wird die Signatur der Anomalie in der Myonen-Spin-Relaxation herausgearbeitet. Diese dient dann als Referenz für die Auswertung und Interpretation der nachfolgenden Myonen-Spin-Relaxations-Experimente an den dotierten Systemen  $Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$  und  $Pr_{2-y}Ce_yCuO_4$ .*

Im Fall der dotierten  $Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$ -Proben wird mit zunehmendem Ce-Gehalt die antiferromagnetische Fernordnung des Cu-Spinsystems unterdrückt, bis bei einem Ce-Gehalt von  $y \approx 0.14$  die statische langreichweitige Ordnung nicht mehr beobachtet werden kann [15]. Dennoch wird überraschenderweise das Fortbestehen der Schottky-Anomalie, bis hin zu dem Ce-Löslichkeitslimit des Systems bei  $y \approx 0.20$ , beobachtet [19]. Die spezifische Wärmekapazität der Proben mit  $y \geq 0.15$  erreicht darüber hinaus einen gigantischen Wert für  $C/T \simeq 4 \text{ J mol}_{Nd}^{-1} \text{ K}^{-2}$  bei  $T = 0.1 \text{ K}$  und eine temperaturunabhängige Pauli-Suszeptibilität unterhalb von  $T = 0.3 \text{ K}$ . Brugger et al. [19, 20] interpretieren diese experimentellen Befunde auf der Grundlage eines von Fulde et al. [21, 22] vorgeschlagenen »neuartigen Schwere-Fermionen-Modells«, das gegenüber dem konventionellen Kondo-Modell die starken antiferromagnetischen Korrelationen der Leitungselektronen berücksichtigt. Dazu alternative Modelle basieren auf der Wechselwirkung zwischen den lokalisierten Spins auf den Nd- und Cu-Plätzen. So berechnen Igarashi et al. [23] den Beitrag eines lokalen Nd-4f Spins unter dem Einfluss eines fluktuierenden Magnetfeldes zur spezifischen Wärmekapazität und magnetischen Suszeptibilität. Die Nd-Nd Wechselwirkung ist hingegen der Ausgangspunkt des Spinwellen-Modells von Thalmeier [24]. Darin werden die niederenergetischen Anregungen auf eine vom Dotierungsgrad abhängige Wechselwirkung von Nd-Spinwellen mit einem quasi-statischen Cu-Spinsystem zurückgeführt. Trotz intensiven Bemühens und kontroverser Diskussion [25–28] in den späten 90er Jahren ist die Ursache der niederenergetischen Anregungen in  $Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$  noch immer nicht vollständig geklärt.

*Die Untersuchung der niederenergetischen Anregungen in hoch dotierten, d.h. »metallischen«  $Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$ -Proben ist das zentrale Thema dieser Arbeit. Anhand von Myonen-Spin-Relaxations-Experimenten an einer Serie von Proben mit  $y$  zwischen*

0.15 und 0.19 wird der magnetische Grundzustand systematisch untersucht und vor dem Hintergrund der aktuellen Theorien diskutiert. Darüber hinaus wird der für die Interpretation der Daten essentiellen Frage nach der den Grundzustand bestimmenden Wechselwirkung, d.h. Nd-Nd oder Nd-Cu, nachgegangen werden.

Obwohl für alle elektronendotierten Materialien bis heute nur vergleichsweise kleine Sprungtemperaturen gefunden werden ( $T_c \approx 25$  K) und diese damit vom kommerziellen Standpunkt aus uninteressant erscheinen, eignet sich das in dieser Arbeit untersuchte System  $\text{RE}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$  aufgrund einer strukturellen Ähnlichkeit zu dem bekannten löcherdotierten System  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  hervorragend für das Studium von *Elektron-Loch-Symmetrien*, die möglicherweise ein Schlüssel zu einem tieferen Verständnis der Hochtemperatur-Supraleitung sein können [29, 30].

Neben einigen prinzipiellen Gemeinsamkeiten zwischen  $\text{RE}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$  mit  $\text{RE} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Eu}$  und  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [15, 31–34], gibt es auch markante Unterschiede in dem elektronischen und magnetischen Verhalten beider Materialklassen. Beispiele dafür sind die verschieden weit ausgedehnten Bereiche, innerhalb der die langreichweitige antiferromagnetische Ordnung oder die Supraleitung beobachtet wird. Von besonderem und sehr aktuellem Interesse ist in diesem Zusammenhang das Auftreten einer dynamischen bzw. statischen Ladungs- und Spin-Streifenordnung in den löcherdotierten Materialien  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_{2-x-z}\text{RE}_z\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  mit  $\text{RE} = \text{Nd}$  und  $\text{Eu}$  [35–38]. Die Streifen formieren sich dabei innerhalb der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen und bilden im Fall der statischen Streifenordnung Antiphasengrenzen zwischen entgegengesetzt orientierten homogenen magnetischen Bereichen. Mit der Streifenordnung ist die Formation einer Überstruktur in dem Cu-Spinsystem verknüpft, die zu inkommensurablen Überstrukturreflexen in der inelastischen Neutronenstreuung führt [36, 39, 40].

In letzter Zeit mehren sich die Hinweise darauf, dass es sich bei diesem ungewöhnlichen Phänomen der Streifenformation um eine universelle Eigenschaft der Kupratsupraleiter handeln könnte [41–44], gleichwohl in den elektronendotierten Systemen der eindeutige experimentelle Beleg der vermuteten Streifenformation noch aussteht. In einer aktuellen Arbeit von Yamada et al. [29] werden in optimal dotiertem  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$  mit inelastischer Neutronenstreuung kommensurable kurzreichweitige Spinkorrelationen in der normal- und supraleitenden Phase nachgewiesen. Dies ist zwar konsistent mit der Interpretation einer inhomogenen Ladungsordnung in den elektronendotierten Systemen, jedoch kann aufgrund der Kommensurabilität der Spin-

fluktuationen auf eine den löcherdotierten Systemen analoge Streifenformation nicht geschlossen werden. Dem gegenüber zeigen Messungen der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit von  $\text{Pr}_{1.3-y}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$  durch Sun et al. [30] Signaturen, die ebenfalls in leicht dotiertem  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  beobachtet und als Beleg für die Streifenformation in diesem Material gehandelt werden [45–47].

In der Myonen-Spin-Relaxation wurde bereits sehr erfolgreich die statische Streifenphasen in  $\text{La}_{2-x-z}(\text{Nd},\text{Eu})_z\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  und  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  untersucht und die Signaturen herausgearbeitet, die charakteristisch für die Streifenformation in diesen Materialien sind [48]. Als ein wichtiges Merkmal der Streifenordnung gilt dabei die Beobachtung einer asymmetrischen lokalen Magnetfeldverteilung, infolge der spontanen elektronischen Phasenseparation in ladungsträgerreiche und ladungsträgerarme Bereiche innerhalb der  $\text{CuO}_2$ -Ebenen.

*Die Untersuchung der lokalen Magnetfeldverteilung mit der Myonen-Spin-Relaxation in den langreichweitig Néel-geordneten  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ - und  $\text{Pr}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ -Proben mit  $y$  zwischen 0.05 und 0.125 bilden das dritte wichtige Motiv dieser Arbeit. Die gewonnenen Ergebnisse werden vor dem Hintergrund einer möglichen inhomogenen Ladungsordnung diskutiert.*

### Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit setzt sich im Wesentlichen aus drei Teilen zusammen, die sich (1) mit den physikalischen Grundlagen der Systeme vom Typ  $\text{RE}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ , (2) mit den experimentellen und technischen Einzelheiten hinsichtlich der Probenherstellung und der Durchführung der Myonen-Spin-Relaxations-Experimente und (3) mit der Darstellung und Diskussion der eigenen Experimente befassen.

#### (1) Grundlagen

#### Kapitel 2, 3

In Kapitel 2 werden einige wichtige Aspekte der klassischen Supraleitung und der Hochtemperatur-Supraleitung einander gegenübergestellt, um die in dieser Arbeit behandelten Fragestellungen in einen allgemeineren Rahmen zu fassen. In diesem Zusammenhang wird das Konzept der Streifenformation als einer der möglichen Erklärungsansätze für das Auftreten der Hochtemperatur-Supraleitung in den Kupratsystemen hervorgehoben. In Kapitel 3 werden dann die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der elektronendotierten Hochtemperatur-Supraleiter vorgestellt, wobei sich die Auswahl der dort diskutierten Themen an den weiter oben formulierten Fragestellungen orientiert.

*(2) Experimentelle und technische Einzelheiten***Kapitel 4, 5**

In Kapitel 4 werden die physikalischen Grundlagen der Myonen-Spin-Relaxation und -Rotation beschrieben. Neben dem experimentellen Ablauf wird dort auf die theoretische Behandlung von Relaxationsfunktionen im Fall statischer oder dynamischer Magnetfelder am Ort des Myons eingegangen. In Kapitel 5 werden technische Einzelheiten hinsichtlich der Probenherstellung und -charakterisierung diskutiert. Darüber hinaus wird z.B. das Verfahren bei der Bestimmung des Spektrometer-Parameters  $\alpha$  oder die Daten-Analyse mit dem Programmpaket *wkm* vorgestellt.

*(3) Ergebnisse und Diskussion***Kapitel 6, 7, 8, 9**

Die weiter oben bereits motivierten drei Themengebiete werden in den Kapiteln 6, 7 und 8 behandelt, wobei sich die Reihenfolge der Darstellung nach dem Dotierungsgrad der Systeme richtet. D.h. in Kapitel 6 wird die Schottky-Anomalie in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , in Kapitel 7 die lokale Magnetfeldverteilung in  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$  und  $\text{Pr}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$  mit  $y$  zwischen 0.05 und 0.125 und in Kapitel 8 die niederenergetischen Anregungen in  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$  mit  $y$  zwischen 0.15 und 0.20 untersucht. Ein jedes dieser Kapitel beginnt mit einer kurzen Einführung in die spezielle Thematik sowie einer Zusammenfassung der Ergebnisse früherer Myonen-Spin-Relaxations-Experimente anderer Arbeitsgruppen und endet mit einem Fazit der erarbeiteten eigenen Resultate. Abschließend werden in Kapitel 9 die Ergebnisse aller vorgestellter Untersuchungen zusammengefasst.

# Kapitel 2

## Konventionelle und Hochtemperatur-Supraleitung

Dieses Kapitel dient der Einordnung der in dieser Arbeit untersuchten Fragestellungen in einen allgemeinen Rahmen. Deshalb wird in diesem Kapitel noch nicht auf die spezielle Situation in den elektronendotierten Kupratsupraleitern eingegangen, sondern zunächst eine Einführung in das Phänomen »Supraleitung« im Allgemeinen und »Hochtemperatur-Supraleitung« im Besonderen vorgestellt.<sup>1</sup> Ein wichtiger Aspekt wird dabei die in einigen löcherdotierten Kupratsupraleitern nachgewiesene inhomogene Spin- und Ladungsordnung sein, die in der Literatur als eine möglicherweise generische Eigenschaft dotierter Übergangsmetalloxide diskutiert wird. Dies bildet dann die Grundlage für die Diskussion und Interpretation der eigenen Myonen-Spin-Relaxations-Experimente an den elektronendotierten Systemen  $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$  und  $\text{Pr}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ , insbesondere in Kapitel 7.

### »Konventionelle« Supraleitung

Die wohl auf den ersten Blick eindrucksvollste Eigenschaft von Supraleitern ist der unterhalb einer charakteristischen Temperatur  $T_c$  nicht von Null zu unterscheidende Gleichstromwiderstand. Dieses aufsehenerregende Verhalten des elektrischen Widerstandes wurde erstmals 1911 von Kammerlingh-Onnes [49] für Quecksilber bei Temperaturen unterhalb von  $T \approx 4$  K beobachtet. Dass es sich bei dem Phänomen Supraleitung um weit mehr handelt als lediglich um ideale Leitfähigkeit, wird durch den

---

<sup>1</sup>Auf die speziellen elektronischen und magnetischen Eigenschaften der elektronendotierten Hochtemperatur-Supraleiter wird eingehend erst in Kapitel 3 eingegangen.

Meissner-Ochsenfeld-Effekt [50] belegt. Dieser zeigt, dass beim Abkühlen eines kompakten Supraleiters in einem externen Magnetfeld, beim Unterschreiten der Sprungtemperatur, der magnetische Fluss aus seinem Inneren verdrängt wird. Der Übergang von dem normalleitenden in den supraleitenden Zustand erfolgt somit reversibel. Wird lediglich ideale Leitfähigkeit – also ein verschwindender spezifischer Widerstand  $\varrho = 0$  – vorausgesetzt, folgt mit dem Ohmschen Gesetz und einer der Maxwell-Gleichungen anschaulich

$$\frac{d\mathbf{B}}{dt} \sim \text{rot } \mathbf{E} = \varrho \text{ rot } \mathbf{j} = 0, \quad (2.1)$$

mit der magnetischen Induktion  $\mathbf{B}$ , dem elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  und der Stromdichte  $\mathbf{j}$ . D.h., in einem idealen Leiter kann sich die magnetische Induktion nach dem Unterschreiten der Sprungtemperatur nicht mehr ändern. Der eingefrorene magnetische Fluss würde auch dann nicht mehr »entkommen«, würde das externe Magnetfeld abgeschaltet [51].

Eine Erklärung des Meissner-Ochsenfeld-Effekts gelingt mit der phänomenologischen London-Theorie [52, 53], die, zusammen mit den Maxwell-Gleichungen, eine Beschreibung der Supraleitung auf der Grundlage der Elektrodynamik liefert. Die Theorie zeigt, dass für die magnetische Induktion im Inneren eines Supraleiters

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{\mathbf{B}}{\lambda_L^2} \quad (2.2)$$

gilt. Es gibt deshalb keine räumlich konstanten Lösungen  $\mathbf{B} = \text{const}$ , abgesehen von der trivialen Lösung der Differentialgleichung  $\mathbf{B} = 0$ . Ausgehend von der Oberfläche, dringt ein von außen angelegtes Magnetfeld lediglich in eine dünne Schicht  $r$  des Supraleiters ein und nimmt exponentiell mit dem Argument  $-r/\lambda_L$  ab. Typische Werte für die Londonsche Eindringtiefe  $\lambda_L$  liegen dabei in der Größenordnung von  $10^{-8}$  m bei  $T = 0$ .

Dieses Verhalten der klassischen Supraleiter in einem angelegten Magnetfeld wird jedoch nicht für beliebig große Magnetfelder beobachtet, sondern nur dann, wenn ein kritischer Feldwert  $B_c$  nicht überschritten wird. Übersteigt die magnetische Feldstärke diesen kritischen Wert, dann wird der supraleitende Zustand zerstört. Die Größe von  $B_c$  liegt im Fall der Elementsupraleiter bei einigen  $10^{-2}$  T und ist abhängig von der Temperatur; es gilt z.B.  $B_c(T_c) = 0$ . Neben den Materialien, die bis zum Erreichen des kritischen Feldes einen vollkommenen Meissner-Ochsenfeld-Effekt zeigen (Typ-I Supraleiter), kommt es bei den so genannten Typ-II Supraleitern oberhalb einer Feldstärke