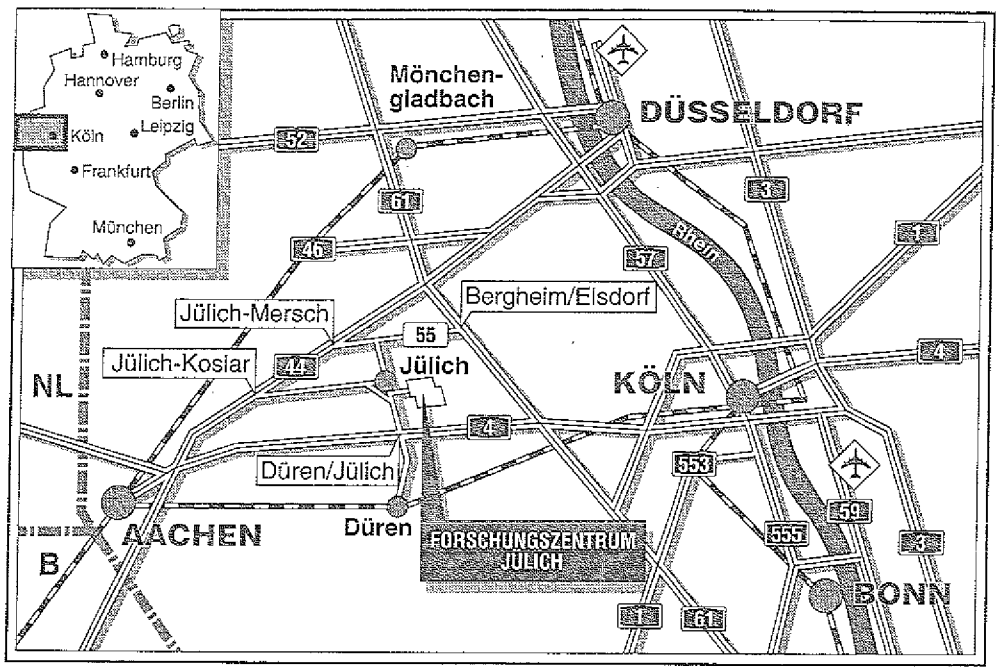
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

Feldgradientenuntersuchung an Kupfer- und Wismutplätzen und Untersuchung des Relaxationsverhaltens der Wismutkerne in $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$; $n = 1,2,3$ und $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.5+y}$ mit kernmagnetischer Resonanz

Rüdiger Michalak



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2807
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-2807
D 294 (Diss. Universität Bochum)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Feldgradientenuntersuchung an Kupfer- und Wismutplätzen und Untersuchung des Relaxationsverhaltens der Wismutkerne in $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$; $n = 1,2,3$ und $Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.5+y}$ mit kernmagnetischer Resonanz

Rüdiger Michalak

NQR of ^{209}Bi and NMR and NQR of ^{63,65}Cu have been used to study the influence of oxygen concentration and of lead doping on the distribution of the EFG in $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ with n = 2 (2212). It is concluded that the extra oxygen as well as the lead ions were located in the Bi-O layers. It was found that this oxygen does not cause the long range modulation of the structure.

The EFG distribution of the Bi sites is the same in the phases with n = 1, 2 and 3. This proves that the local structure of their Bi-O layers is equivalent. The distribution is caused by the modulation of the structure, lead doping smoothes the amplitude of the modulation.

While the fivefold copper sites experience roughly the same EFG distribution for n = 2 and n = 3, there appeared a much narrower line in the structurally very similar Tl-1223. This indicates that the modulation is less pronounced in this thallium phase. In the non-superconducting 2201 the copper resonance is suppressed. This is interpreted to be due to slowly fluctuating magnetic moments of copper, which enhance the transveral relaxation rate and therefore suppress the resonance.

The temperature dependence of the spin-lattice relaxation of ^{209}Bi showed a temperature independent behaviour in 2201 ($T_c = 0\,K$). In 2212 ($T_c = 88\,K$) below T_c the relaxation rate reduced by one order of magnitude; so the coupling of the Bi nuclei to superconductivity is by at least one order of magnitude weaker than that of copper.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Kernmagnetische Resonanz ist eine sehr nützliche Methode, mit der sich einige wichtige Aspekte des Phänomens Supraleitung studieren lassen. So hat die kernmagnetische Resonanz (NMR) eine bedeutende historische Rolle bei der Erforschung der physikalischen Grundlagen der Supraleitung gespielt und dabei insbesondere die BCS-Theorie der Supraleitung durch experimentelle Grundlagen sowohl gestützt, als auch immer wieder hinterfragt.

Für die Theorie der Supraleitung sind die NMR-Untersuchungen so wichtig, weil die Kernspins sensibel auf die Änderungen reagieren, die das Elektronenreservoir des Metalls beim Übergang zur Supraleitung erfährt. Die Messung der Knight-Verschiebung ist die einzige direkte Methode, die Temperaturabhängigkeit der Elektronenspinsuszeptibilität zu messen und beim Übergang in den supraleitenden Zustand zu verfolgen. Die in der BCS-Theorie vorhergesagte Elektronenspinsuszeptibilität geht in die Übergangswahrscheinlichkeiten ein, die dem Relaxationsverhalten der NMR-Übergänge zugrunde liegen.

Auch bei der Gruppe der Hochtemperatursupraleiter (HTSL) bewährte sich die Methode, begünstigt durch den glücklichen Umstand, daß die in den HTSL vorkommenden Atomkerne praktisch ausnahmslos als NMR-Sondenkerne benutzt werden können. Daher ist man in der Lage, die sehr schichtsensitiven physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen detailliert zu studieren. Diese sind besonders in Hinblick auf die Sauerstoffatome und das Ladungsreservoir, aus dem die Supraleitung schöpft, interessant.

Motivation zu dieser Arbeit Unter den verschiedenen HTSL-Familien stellt die Gruppe der Wismutsupraleiter und der weitgehend isostrukturellen Vetternverbindungen auf Thalliumbasis einen besonders interessanten Zweig dar. Unter ihnen finden sich die HTSL mit der höchsten Sprungtemperatur, und sie sind auch für die Anwendungen besonders

interessant, weil sie im Vergleich zu anderen HTSL wie z.B. $YBa_2Cu_3O_y$ eine Sprungtemperatur deutlich oberhalb 77 K aufweisen und sich wesentlich stabiler gegen Feuchtigkeit verhalten.

Aus NMR-Sicht stellen die Wismutsupraleiter eine große Herausforderung dar. Lange Zeit nach ihrer Entdeckung gab es gar keine NQR- oder NMR-Veröffentlichung zu dieser Materialgruppe. Unsere Untersuchungen begannen in dieser Zeit und wurden erstmals 1989 auf der Stanford-Konferenz vorgestellt und publiziert [1]. Die entdeckten Kupferresonanzen waren ungewöhnlich schwach und verbreitert, außerdem wurden im Frequenzbereich oberhalb 50 MHz unbekannte Linien gefunden, die wir den Wismutkernen zuschrieben. Auch andere Autoren veröffentlichten NQR-Messungen der Kupferresonanzen in 2212 und 2223. Vor allem die Experimente an 2223 wiesen erhebliche Abweichungen voneinander auf ([2], [3]).

In der Folgezeit wurde die Frage diskutiert, welche Feldgradienten den unterschiedlichen Kupferplätzen zuzuordnen seien und wie sie sich in die Systematik einreihten, die einige Autoren zwischen der Sprungtemperatur und der Resonanzfrequenz beschrieben [4]. Im Zusammenhang mit den Wismutlinien stellten sich aus der Literatur ungelöste strukturelle Fragen nach dem kristallographischen Platz des in der Verbindung vorhandenen überstöchiometrischen Sauerstoffs, und ob dieser Sauerstoff ursächlich für die langreichweitige Modulation der Kristallstruktur ist (z.B. [5], [6]). Bis in die allerjüngste Zeit wird dieser Zusammenhang kontrovers diskutiert ([7], [8]).

Ein besonderes Augenmerk galt in dieser Arbeit dem strukturellen Vergleich der drei Wismut-HTSL Phasen, die sich in Hinblick auf die supraleitenden Eigenschaften erheblich voneinander unterscheiden. Einen interessanten Kontrapunkt setzte eine zu den Untersuchungen hinzugezogene Tl-HTSL Phase, die im Unterschied zu den doppelschichtig angelegten Wismutphasen nur eine Tl-O Schicht besitzt, aber in Hinsicht auf die Nahordnung der Kupferebenen und auf die Höhe der Sprungtemperatur kaum Abweichungen von den Wismutphasen zeigt.

Schließlich - und aufgrund der Bedeutung gewiß nicht zuletzt - war durch das ungewöhnli-

che Temperaturverhalten der Spin-Gitter Relaxationsraten der Resonanzen anderer HTSL Verbindungen, die nicht im Einklang mit den Folgerungen aus der BCS-Theorie der Supraleitung standen, die Frage aufgeworfen, wie sich diese Größe im Falle der Wismutsupraleiter verhalten würde. Es erschien geboten von möglichst vielen der in den HTSL-Verbindungen vorkommenden Atomkerne die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter Relaxation zu erfahren, um die Schichtsensitivität der Supraleitung zu verstehen und aus Vergleichen zwischen den unterschiedlichen HTSL-Gruppen zu einem generellen Verständnis des Charakters der Supraleitung der HTSL zu kommen.

Der aktuelle Stand der NMR-Forschung an HTSL Systemen ist in einem Ende 1992 erschienenen Rückblick in der Serie *Applied Magnetic Resonance* zusammengefaßt. Da die Forschung an Bi-HTSL in vielen Punkten noch im Diskussionsstadium ist, wird sie in diesem Band nur gestreift (z.B.[4]).

Die hier vorliegende Arbeit wurde im Rahmen eines BMFT-Projektes gefördert und in dem Abschlußbericht des Projektes in Form einer Zusammenfassung der Ergebnisse veröffentlicht [9].

2 Grundlagen der NMR und NQR

2.1 Kernmagnetische Resonanz und Kernquadrupolresonanz

Sehr viele der natürlich vorkommenden Atomkerne weisen einen Drehimpuls (Spin) und ein magnetisches Dipolmoment auf. Der Spin kann nach den Gesetzen der Quantentheorie diskrete Werte annehmen, die durch die Quantenzahl m_S bezeichnet werden. Wenn ein inneres Magnetfeld in einem Kristall vorhanden ist oder ein äußeres Feld B_0 angelegt wird, hebt die Zeemanaufspaltung die Entartung der Spinzustände auf. In einem NMR-Experiment erreicht man durch ein Hochfrequenzfeld (HF) H_1 eine Veränderung der Besetzungszahlen dieser Zustände. Die angeregten Spins relaxieren dann mit charakteristischen Zeiten T_1 zurück in das thermische Gleichgewicht. Die mit den Energieunterschieden der Spinniveaus verbundene Übergangsfrequenz wird im Experiment bestimmt. Die Intensitäten der so erhaltenen Resonanzlinien sind proportional zur Anzahl der in Resonanz stehenden Kerne und hängen von den durch T_1 beschriebenen Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Energieniveaus ab. Der Zeeman-Hamiltonoperator aus Gleichung (1) beschreibt diese Situation [10]:

$$H_{Zee} = -\gamma\hbar B_0 \cdot I_z \tag{1}$$

Im klassischen Bild addiert sich die Gesamtheit von Spins gleicher Kerne zu einer makroskopischen Magnetisierung, die nach der Anregung mit der Larmorfrequenz f_L um B_0 präzessieren (Gleichung 2).

$$f_L = -\frac{\gamma}{2\pi} B_0 \tag{2}$$

Dabei wird die Entartung der Spinniveaus ganz aufgehoben, so daß eine Anregung Übergänge zwischen den Niveaus induzieren kann. Die Proportionalitätskonstante γ , die in den Gleichungen (1) und (2) auftaucht, heißt das *gyromagnetische Verhältnis* und ist eine isotopspezifische Größe.

Die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung wird durch die *Blochschen Gleichungen* (3) beschrieben, die eine Komponentendarstellung der Bewegungsgleichung der präzessierenden Spins sind, die sich im thermischen Gleichgewicht mit dem Gitter befinden.

$$\begin{aligned} M_x' &= -\frac{M_x}{T_2} + \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_0)_x \\ M_y' &= -\frac{M_y}{T_2} + \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_0)_y \\ M_z' &= \frac{M_0 - M_z}{T_1} + \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_0)_z \end{aligned} \tag{3}$$

Hier bezeichnet $M_0 = \chi_0 \cdot B_0$ die Magnetisierung des thermischen Gleichgewichts. Die Zeitkonstanten T_1 und T_2 beschreiben den zeitlichen Verlauf der transversalen, respektive longitudinalen Relaxation der Komponenten der angeregten Magnetisierung. Das angelegte Feld B_0 zeichnet die z-Richtung aus.

Kerne mit Kernspin $I > \frac{1}{2}$ tragen ein Kernquadrupolmoment Q, das isotopspezifisch ist. Dieses kann ebenso wie ein äußeres Feld eine Aufhebung der Entartung bewirken, falls der Kern einem elektrischen Feldgradienten *EFG* durch das Kristallgitter ausgesetzt ist. Im Unterschied zur kernmagnetischen Resonanz bleibt eine Entartung in $\pm m_s$ bestehen.

Der EFG ist eine tensorielle Größe, die die kumulative Wirkung der Ladungsverteilung der Kernumgebung am Kernort beschreibt. Er setzt sich aus der zweiten Ableitung des elektrostatischen Potentials nach den Ortskoordinaten in der Art (4)

$$V_{ij} = \left(\frac{d^2V}{dx_i \cdot dx_j}\right)_{r=0} \tag{4}$$

zusammen. Für kubische Symmetrie verschwindet der EFG.

Zur vollständigen Beschreibung des EFG-Tensors genügen zwei Zahlen, die sich aus seinen Eigenwerten V_{ii} ableiten, plus die Angaben zur Richtungsabhängigkeit. Die Quadrupolwechselwirkung, d.h. die Kopplung von Kernquadrupolmoment und EFG, wird durch den Hamiltonoperator (5) beschrieben (Im Falle der Kernquadrupolresonanz wählt man als

Koordinatensystem die Hauptachsen des EFG-Tensors).

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{4I\,(2I-1)}\left[V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy})\,(I_x^2 - I_y^2)\right] \tag{5}$$

Wobei e die Elementarladung, I den Kernspin, $I_{x,y,z}$ die Spinkomponenten und die V_{ii} die Eigenwerte des EFG-Tensors sind [10].

Konventionsgemäß benutzt man dazu den größten Eigenwert V_{zz}, den man wieder als EFG bezeichnet und ein Verhältnis aller drei Eigenwerte, das gerade so gewählt ist, daß es die Symmetrieeigenschaften der Ladungsverteilung wiedergibt. Üblicherweise führt man in diesem Zusammenhang die Symbole η und q ein:

$$\begin{aligned} e \cdot q &= V_{zz} \\ \eta &= \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \end{aligned} \tag{6}$$

wobei $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ wegen der Laplace'schen Bedingung.

Aufgrund der Definition nimmt η nur Werte zwischen null und eins an, wobei $\eta = 0$ eine vollständige Axialsymmetrie der Ladungsverteilung bedeutet, weshalb η *Asymmetrieparameter* genannt wird.
Der Hamiltonoperator der Quadrupolwechselwirkung schreibt sich nun

$$\hat{H}_Q = \frac{e\,q \cdot e\,Q}{4\,I(2I-1)} \cdot \left[3 \cdot I_Z^2 - I \cdot (I+1) + \frac{\eta}{2} \cdot (I_+^2 + I_-^2)\right], \tag{7}$$

wobei I_Z und $I_\pm = I_X \pm iI_Y$ Komponentendarstellungen des Kernspinoperators I sind .

Bildet man die zweite Ableitung des elektrostatischen Potentiales und drückt sie in sphärischen Koordinaten aus, werden die große Richtungs- und Abstandsempfindlichkeit des EFG deutlich (8) (hier für den axialsymmetrischen Fall dargestellt; θ-Polarwinkel).

$$V_{zz} = e\,\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}. \tag{8}$$

Die Abhängigkeit in $\frac{1}{r^3}$ zeigt den besonderen Einfluß der nahe an dem Kern befindlichen Ladungen. Im Falle der Wismut-HTSL werden das immer die Sauerstoffnachbarn der Son-

denkerne Kupfer und Wismut und die Elektronen der umgebenden Orbitale sein.

2.1.1 NMR und NQR der Spezialfälle $I = \frac{3}{2}, \frac{9}{2}$

Diese Spezialfälle sind für Untersuchungen an Kupfer ($I = \frac{3}{2}$) und Wismut ($I = \frac{9}{2}$) relevant.

Als Lösung des Hamiltonoperators in Gleichung (7) ergeben sich abhängig vom Wert des Kernspins Energiedifferenzen zwischen zwei Niveaus, die als Säkulargleichung ausgedrückt und für die Übergangsfrequenz gelöst werden können [11].
Nur im Falle $I = \frac{3}{2}$ ist das Problem exakt lösbar:

$$\begin{aligned} E^2 - 3 \cdot \eta^2 - 9 &= 0 \qquad (I = \frac{3}{2}) \\ f_{NQR} = \frac{e^2 q\, Q}{2\,\hbar} \cdot \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} &= f_Q \cdot \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}. \end{aligned} \tag{9}$$

Aus (9) folgt, daß man für $I = \frac{3}{2}$ genau eine NQR-Linie erhält, die abhängig von η bis zu maximal ca. 15.5% oberhalb einer Frequenz f_Q liegen kann, welche sich für den Fall $\eta = 0$ ergibt und *Quadrupolfrequenz* genannt wird. f_Q hängt nur noch von V_{zz} und nicht mehr von η ab, die im Experiment beobachtete Frequenz f_{NQR} enthält dagegen beide Abhängigkeiten. Für Kerne mit $I > \frac{3}{2}$ ergeben sich mehrere Linien, aus deren Frequenzabstand η bestimmt werden kann.

Für $I > \frac{3}{2}$ kann man die Säkulargleichungen nur noch numerisch oder über eine Behandlung mit Störungstheorie lösen und erhält so im Falle $I = \frac{9}{2}$ und $\eta = 0$ vier Nullfeldlinien, die als einfache Vielfache von f_Q auftreten.

Die vier Linien zeigen abhängig von η eine starke Verschiebung gegeneinander. Für spezielle Werte von η kommt es zu Überdeckungen. Im Experiment lassen sich dann nur drei oder zwei Linien nachweisen (Bild 1).

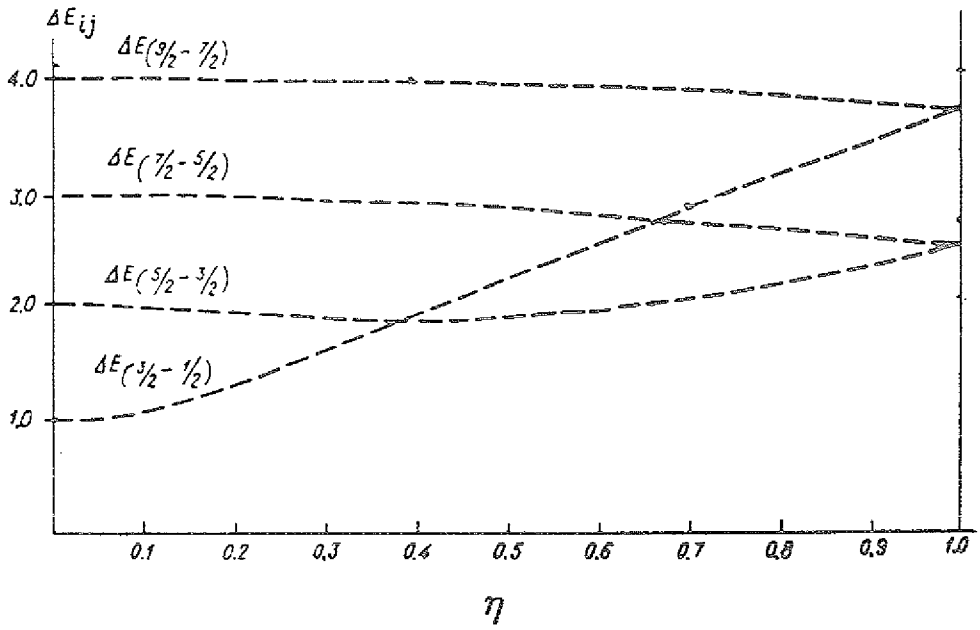


Abbildung 1: *NQR-Linienverschiebung für $I = \frac{9}{2}$ abhängig von η (nach [12]).*

Quadrupolgestörte Zeeman-Spektren Legt man ein externes Magnetfeld B_0 an ein System mit Quadrupolwechselwirkung an, so ergibt sich eine Quadrupolverschiebung der Zeemanniveaus, die von der Richtung des Magnetfeldes relativ zu der Hauptachse des EFG-Tensors abhängt. Die Spektren für $I = \frac{3}{2}$ und $\eta = 0$ berechnet nach Störungstheorie sind in Bild (2a,b) gestrichelt dargestellt [13].

In erster Ordnung Störungstheorie ergibt sich ein Linienprofil mit drei Maxima (Bild 2a), dessen Zentrallinie dem Zeemanübergang $\frac{1}{2}$--$\frac{1}{2}$ und dessen Satelliten der Quadrupolaufspaltung $\frac{1}{2}$-$\frac{3}{2}$, $-\frac{1}{2}$--$\frac{3}{2}$ zugeordnet sind. Für Pulverproben bewirkt die zufällige Orientierung der Kristallite eine kontinuierliche Verteilung der Frequenzen. Aufgrund der Richtungsabhängigkeit der Quadrupolfrequenz ergibt sich ein Linienprofil mit Singularitäten für bestimmte Richtungen, in Bild (2a,b) als durchgezogene Linien eingetragen.
Für $\eta = 0$ liegt das Maximum bei $\theta = 90°$ und man kann aus dem Linienabstand von Quadrupolsatellit und Zentralübergang f_Q bestimmen.

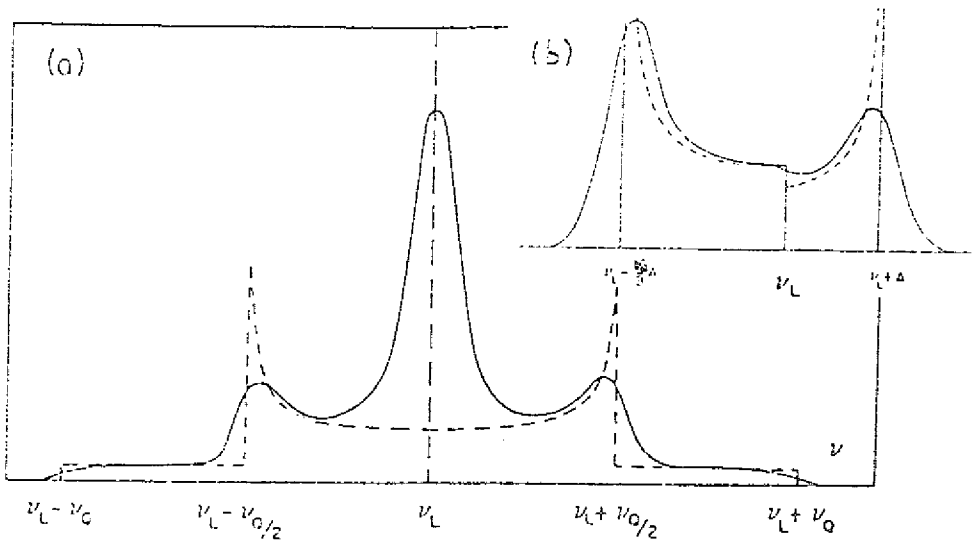


Abbildung 2: *NMR* $I = \frac{3}{2}$, $\eta = 0$ *mit Quadrupolstörung 2a: Gesamtspektrum 2b: Zentralübergang in zweiter Ordnung Störungstheorie (nach [13]). Weitere Erklärungen siehe Text.*

In zweiter Ordnung Störungstheorie zeigt der $\frac{1}{2} - -\frac{1}{2}$ Übergang ebenfalls ein Linienprofil (Bild 2b), dessen Breite Δ durch f_Q und f_L geprägt wird:

$$\Delta \propto \frac{f_Q^2}{f_L} \tag{10}$$

Für $\eta = 0$ bilden sich zwei Maxima bei $\theta = 90°$ und ca. $\theta \sim 42°$ aus.

In supraleitenden Pulverproben erfahren die Körner wegen der Anisotropie der Supraleitung ein erhebliches Drehmoment, wenn ein Magnetfeld angelegt wird. Der Strom fließt in den a b-Ebenen, so daß eine Ausrichtung $c \perp B_0$ stattfindet, wenn die Körner einkristallin sind. Im Falle der Cu-NMR-Spektren der Wismutsupraleiter wird der Effekt anhand der Unterdrückung des 42°-Maximums deutlich (siehe Bild 17).

Zum besseren Verständnis der in den Abschnitten 5 und 6 aufgeführten NMR-Messungen an Kupfer und Wismutkernen sei noch auf folgende Umstände hingewiesen:

1. In der Cu-NMR tritt i.a. eine Überlagerung zweier Kupferspektren der Art wie in Bild (2a,b) auf, weil es zwei Isotope gibt. Das isotopspezifische γ legt die Verschiebung der Zentralübergänge gegeneinander fest und die Isotopenhäufigkeit das Intensitätsverhältnis der Spektren.

2. Ferner findet man scharfe Linien des metallischen Spulenkupfers, das in dem Probenkopf enthalten ist. Diese Linien eignen sich wegen der sehr gut bekannten Knight-Verschiebungen zur Kalibrierung der Feldwerte.

3. In orientierten Pulverproben reduziert sich die Breite des Zentralüberganges im Rahmen der verbliebenen Richtungsstreuung der Körner, die bei gut orientierten Wismut-HTSL noch ca. 10% beträgt.
   Abhängig von dem Winkel, den das äußere Feld und die EFG-Symmetrieachse einschließen (Bi-HTSL: c-Achse), verschieben sich die Quadrupolsatelliten. Für $B_0 \parallel c$ verschieben sich die Satelliten zu den Positionen $f_L \pm f_Q$ und man erhält eine bessere Linienauflösung als für $B_0 \perp c$.

2.2 Relaxationsphänomene und Knight-Verschiebung

Allgemein beobachtet man in Metallen bei Anlegen eines äußeren Feldes B_0 eine Verschiebung der NMR-Linien aus der durch die Larmorfrequenz und eventuell die Quadrupolaufspaltung gegebenen Position. Dieses Phänomen einer magnetischen Verschiebung wird nach seinem Entdecker *Knight-Verschiebung* genannt.

Die Knight-Verschiebung ist eng mit der *Spin-Gitter Relaxation* (longitudinale Relaxation) verknüpft, die den Energieübertrag der angeregten Kernspins an das Gitter beschreibt. Außer diesem Relaxationsmechanismus gibt es noch einen weiteren, *Spin-Spin Relaxation* (transversale Relaxation) genannten, physikalisch interessanten Relaxationsterm. Dieser beschreibt die charakteristische Zeitkonstante, mit der unter den Kernspins gleicher Art die Anregungsenergie ausgetauscht bzw. gleichverteilt wird.

2.2.1 Knight-Verschiebung in Metallen und BCS-Supraleitern

Bei der Knight-Verschiebung handelt es sich um eine Modifikation des Magnetfeldes am Kernort, die durch die Wechselwirkung des Kernspins mit den Elektronen bedingt ist und die ca. 2 Größenordnungen über der Verschiebung durch die mittlere Suszeptibilität liegt. Die Verschiebung modifiziert Gleichung (2) zu

$$f_L = -\frac{\gamma}{2\pi} B_0 \, (1 + K_{ges}) \tag{11}$$

Sie setzt sich gemäß (12) aus mehreren Beiträgen zusammen.

$$K_{ges} = K^{Spin} + K^{Bahn} + \sigma^{Dia} \tag{12}$$

Dabei steht K^{Spin} für den Beitrag, der aus der Wechselwirkung der Kernspins mit dem Spinparamagnetismus der Leitungselektronen entsteht. K^{Bahn} ist der Term, der auf orbitale van Vleck Beiträge zurückgeht. Und σ^{Dia} stammt aus der Wechselwirkung des Kernspins

Tabelle 1: *Knight-Verschiebung einiger Metalle nach [25].*

Metall	$K(\%)$
^{7}Li	0.026
^{23}Na	0.112
^{27}Al	0.161
^{63}Cu	0.237
^{65}Cu	0.235

mit dem Diamagnetismus der geschlossenen Elektronenhüllen. In Isolatoren nennt man die orbitalen Komponenten $K^{Bahn} + \sigma^{Dia}$ die *chemische Verschiebung.*

Metalle In Tabelle 1 sind die Knight-Verschiebungen für einige Metalle aufgeführt. Man sieht, daß die Knight-Verschiebung in Metallen eine relativ kleine Verschiebung ausmacht. Sie wird i.a. als prozentuale Größe ausgedrückt.

Dominieren *s-Elektronen* die Wechselwirkung so entspricht der Meßwert der Verschiebung dem Spinanteil

$$K_{ges.} \approx K^{Spin} . \tag{13}$$

Liegt Fermi-Kontakt-Wechselwirkung (14) vor,

$$\hat{H}_{El-K} = \frac{8\pi}{3} \cdot \gamma_{El}\gamma_K\hbar^2 \vec{I} \cdot \vec{S} \, \delta(r), \tag{14}$$

(mit den Indizes El-K für die Zuweisung *Elektron-Kern*, $\vec{I}$ und $\vec{S}$ als Spinoperatoren von Kern und Elektron und dem Kronecker Symbol $\delta(r)$, weil die Wechselwirkung am Kernort

stattfindet) dann ergibt sich die Kontakt-Verschiebung des Leitungsbandes zu (15)

$$K_{Leit.}^{Spin} = \frac{8\pi}{3} < |u_K(0)|^2 > \chi^{Spin} > 0. \tag{15}$$

d.h. er ist gegeben durch die Paulische Spinsuszeptibilität multipliziert mit dem Verhältnis der Konzentration der Leitungselektronen am Kernort zur mittleren Leitungselektronen-Konzentration.

Für die normalen Metalle sollten χ^{Spin} und χ^{Bahn} temperaturunabhängig sein. Viele Übergangsmetalle und intermetallische Verbindungen zeigen stattdessen aber eine starke Temperaturabhängigkeit von K.
Des weiteren ist zu beachten, daß die Knight-Verschiebung eine tensorielle Größe ist, sich also ohne kubische Symmetrie im allgemeinen anisotrop verhält.

Bei Spektren von Kernen, die ein Quadrupolmoment tragen, ist auch der Beitrag, den die Quadrupolverschiebung zweiter Ordnung zu dem Spektrum des Zentralübergangs leistet, zu berücksichtigen, wenn man die Verschiebung bestimmen will. Dies ist möglich, da die Beiträge unterschiedliche Feldabhängigkeiten aufweisen.

BCS-Supraleiter In BCS-Supraleitern wird χ^{Spin} temperaturabhängig. Dies führt unterhalb der supraleitenden Sprungtemperatur T_c zu einer Abnahme von K^{Spin}, das für $T \rightarrow 0$ verschwindet.

Für BCS-Supraleiter läßt sich K^{Bahn} sehr leicht bestimmen, denn es gilt

$$K(T=0) = K^{Bahn} \tag{16}$$

Die Messung der Knight-Verschiebung ist die einzige Methode zur direkten Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Spinsuszeptibilität.

2.2.2 Spin-Gitter Relaxation in Metallen und Supraleitern

Die makroskopische Magnetisierung, die die Kernspins aufbauen, nimmt im thermischen Gleichgewicht einen Betrag M_0 an, der durch das Experiment gestört wird. Aus diesem angeregten Zustand relaxiert das System mit der Übergangswahrscheinlichkeit W_1, die für die physikalische Beschaffenheit des Systems charakteristisch ist, in den Grundzustand zurück.

Als zeitliche Entwicklung der Magnetisierung ergibt sich ein Ausdruck der Art (17)

$$M(\tau) \; - M_0 \; \sim \; exp(\frac{-\tau}{T_1}); \qquad W_1 = \frac{1}{T_1}. \tag{17}$$

Wenn mehr als zwei Niveaus gekoppelt sind, wie bei der NQR für $I > \frac{3}{2}$ und bei der NMR für $I > \frac{1}{2}$, wird die Relaxationsfunktion multiexponentiell. Der in dieser Arbeit relevante Fall $I = \frac{9}{2}$ ist besonders komplex und wird daher anhand der konkreten Situation der Wismutresonanz in Abschnitt (7) diskutiert.

T_1 für normalleitende Metalle In Metallen besorgen die Leitungselektronen den Energietransfer zwischen den angeregten Kernspins und dem Gitter. Da die Elektronen eine im Vergleich zu den Kernspins sehr große Energie tragen, kann ein Elektron eine größere Anzahl von Kernen relaxieren. Notwendige Bedingung für das Auftreten dieser Relaxation sind besetzte und unbesetzte Elektronenzustände, eine Forderung, die nur nahe bei der Fermienergie erfüllt wird . Die *Relaxationsrate* W_1 ergibt sich dann zu (18)

$$W_1 \; = \; \int | < 1|V_{El-K}|2 > |^2 \cdot \rho^2(\epsilon) \cdot f(\epsilon)[1 - f(\epsilon)]d\epsilon \quad \sim \qquad \mathrm{T} \tag{18}$$

Dabei bedeuten $< 1|$ und $|2 >$ den Ausgangs- bzw. den Endzustand des Spinsystems, $\rho(\epsilon)$ die Zustandsdichte und die Funktion f schneidet die Zustandsdichte an der Fermikante exponentiell ab. Schließlich bezeichnet V_{El-K} das Wechselwirkungspotential, das für die Streurate verantwortlich ist.

Im Falle der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung als Potential ergibt sich

$$\frac{1}{T_1 T} = \frac{64}{9}\pi^3\hbar^2 \gamma_{El}^2\gamma_K^2\rho^2(\epsilon_F)\cdot < |u_K(0)|^2 >^2 \tag{19}$$

was gerade K^2 enthält und sich zu (20) umschreiben läßt

$$\mathrm{T_1\ T\ (K^{Spin})^2} = \frac{\hbar}{4\pi k_B}\frac{\gamma_{El}^2}{\gamma_K^2}\cdot P = \mathbf{const.} \tag{20}$$

(20) ist die bekannte Korringa-Relation für Metalle. Die Konstanz des Produktes in Gleichung (20) erfüllen die klassischen Metalle sehr gut, es gibt aber erhebliche Abweichungen im Faktor. Nach einer Theorie von Pines [14], die Korrelationseffekte zwischen Elektronenspins mit einbezieht, korrigiert der Faktor P diesen Unterschied in Gleichung (20).

T_1(T) in BCS-Supraleitern Da BCS-Supraleiter oberhalb T_c metallisch werden, beinhaltet (20) für diese Supraleiter die Forderung, daß die Größe $\frac{1}{T_1 T}$ oberhalb T_c konstant sein muß, da K^{Spin} für Metalle temperaturunabhängig ist (siehe oben).

Unterhalb von T_c nimmt die Relaxationsrate ab, denn die sich öffnende Energielücke 'entvölkert' die Elektronenzustände nahe bei der Fermikante, d.h. gerade die Zustände, die allein zur Relaxation beitragen. Die Abnahme der Rate erfolgt in der Art (21),

$$W_1 \sim \exp(\frac{-\Delta(T)}{T}) \tag{21}$$

wobei Δ die Energielücke bezeichnet. Für genügend kleine Temperaturen wird Δ temperaturunabhängig und die weitere Abnahme der Rate W_1 erfolgt exponentiell. Trägt man den Logarithmus der Relaxationsrate gegen die Temperatur auf, läßt sich aus der Steigung der sich ergebenden Geraden der Betrag der Energielücke Δ berechnen.

Die Relaxationsrate weist direkt unterhalb von T_c einen Kohärenzpeak auf, nach den Entdeckern auch Hebel-Slichter Peak genannt. Dieser kommt zustande, weil die 'entvölkerten' Zustände weiterhin gebundene Zustände bilden, die sich bei der nächstgünstigsten Energie, also direkt unter der Energielücke, ansiedeln [15].

Abweichungen vom BCS-Verhalten Aus Gleichung (12) wurde deutlich, daß die experimentelle Knight-Verschiebung sich aus mehreren Beiträgen zusammensetzt, unter denen nur der Term K^{Spin} sich gemäß der BCS-Theorie mit der Temperatur entwickelt. Dadurch können Abweichungen vom Korringa-Verhalten entstehen.

Die Ausprägung des Kohärenzpeaks kann sowohl durch eine Anisotropie der Energielücke, als auch - ganz allgemein - durch die Masse des Kernes, die bei schweren Isotopen einen Bahnbeitrag hervorruft, unterdrückt werden.

Von 'Schweren Fermionen' ist bekannt, daß die Abnahme der Relaxationsrate unterhalb der Sprungtemperatur einem Potenzgesetz gehorcht, anstatt exponentiell abzuklingen [18].

Schließlich gehören alle HTSL in diesen Zusammenhang: Die Ergebnisse aller NMR- und NQR-Untersuchungen an den diversen Isotopen, die als Sondenkerne dienen können, sind nur schwer in eine konsistente Interpretation zu fassen. Schon die ältesten T_1- Messungen von Warren und Walstedt an den Kupferkernen der beiden kristallographischen Kupferplätze der Verbindung $YBa_2Cu_3O_y$ lassen kaum eine mögliche Abweichung vom BCS-Bild der Spin-Gitter Relaxation aus [16]:

1. Oberhalb T_c findet man kein Korringa-Verhalten.
   Manche Autoren [17] schließen auf ein Korringa-ähnliches Verhalten der Art

$$T_1 \cdot T \cdot K = const.$$

2. Ein Kohärenzpeak wird nicht beobachtet.

3. Unterhalb T_c findet man keine wohldefinierte Energielücke. In [16] werden für die beiden unterschiedlichen Kupferplätze zwei verschiedene W_1-Verhalten gefunden, aus denen sich zwei Energielücken im exponentiellen Fit ergeben.

4. Im T_1(T)-Verhalten gibt es für $y = 7$ einen Knick bei T_c, im unterdotierten Bereich ($y < 7$) ist der Temperaturverlauf anders und insbesondere bei T_c glatt.

Da der Kohärenzpeak auch in klassischen Supraleitern unterdrückt oder ausgeschmiert werden kann (siehe im vorigen Paragraph), ist Punkt 2 der am wenigsten beunruhigende.

Bis heute ist das Problem ungelöst, eine Energielücke mit zwei verschiedenen gap-Größen zu erklären. Auch die Abweichung vom Korringa-Verhalten stellt ein bedeutendes Problem dar. Bei Letzterem ist jedoch die bei einigen HTSL-Phasen ganz erhebliche Abweichung vom 'guten' metallischen Verhalten zu bedenken, die die Gültigkeit von (20) unter Umständen aufhebt (zum metallischen Verhalten der Bi-HTSL siehe Abschnitt 4.4).

Bis zum heutigen Tag gibt es nur phänomenologische Theorien, die die Abweichungen im T_1-Verhalten der HTSL vom BCS-artigen Verhalten zu beschreiben versuchen. In diesem Zusammenhang ist es ganz besonders wünschenswert, so viele Sondenkerne wie nur möglich auf ihr $T_1(T)$-Abhängigkeit hin zu untersuchen.

3 Meßmethode

In der Ausgangssituation des Resonanzexperimentes befinden sich die Kernspins der Sondenisotope im thermischen Gleichgewicht (siehe Abschnitt 2.2.2). Durch das Anlegen eines äußeren Feldes B_0 (bzw. bei Vorhandensein eines inneren Feldes) findet für Atomkerne mit Kernspin I $\neq 0$ eine Zeemanaufspaltung der entarteten Kernspinniveaus statt. Nur eine teilweise Aufhebung der Entartung der Niveaus ergibt sich im Falle der Quadrupolwechselwirkung, die nur Kerne mit Quadrupolmoment $Q \neq 0$ erfahren (siehe Abschnitt 2.1).

Um Resonanzübergänge zu induzieren, bedient man sich unterschiedlicher Anregungsexperimente, die die Besetzungszahlen der Niveaus verändern. Dazu wird die Probe in einen Schwingkreis eingebracht (siehe Abschnitt 3.2), wo sie einer die Anregung bewirkenden H_1-Einstrahlung ausgesetzt wird.
Es lassen sich unterschiedliche Besetzungsvariationen erzeugen, aus denen die Spins mit charakteristischen Übergangswahrscheinlichkeiten in das thermische Gleichgewicht mit dem Gitter zurückstreben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden 2-Puls und 3-Puls Methoden zur Anregung verwendet, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

3.1 Pulsfolgen

Die makroskopische Summe aller nicht angeregten Spins, d.h. die Magnetisierung des thermischen Gleichgewichts M_0, wird als in z-Richtung stehend angenommen. Dann bewirkt die Anregung, die durch die Hochfrequenzpulse (HF-Pulse) der H_1-Einstrahlung in x-Richtung vorgenommen wird, eine Auslenkung des Magnetisierungsvektors aus dieser Gleichgewichtslage, was die Entstehung von x-y Komponenten der Magnetisierung bewirkt.

Der HF-Puls ist nach einer Zeit τ zu Ende. Bei der Larmorfrequenz f_L betragen dann die

Komponenten der Magnetisierung

$$M_z(\tau) = M_0 \cdot \cos(f_1 \tau) \tag{22}$$

$$M_+(\tau) = M_0 \cdot \sin(f_1 \tau) \cdot \exp(i f_L \tau) \tag{23}$$

$$mit f_1 = \frac{\gamma}{2\pi} H_{1x} \tag{24}$$

d.h. eine um z präzessierende Magnetisierung M_+ entsteht. Deren Amplitude weist ein Maximum für $f_1 \cdot \tau = \frac{\pi}{2}$ auf, weshalb man diesen HF-Puls auch 90°-Puls nennt.

Der Nachweis, daß die Situation für den NQR-Fall analog verläuft, ist nicht trivial und wurde von Das und Hahn geführt [11].

3.1.1 Spin-Echo Methode

Das Resultat eines 90°-1-Puls-Experimentes ist der bekannte 'Freie Induktionsabfall' (FID). In den meisten Festkörpern ist der FID selbst nicht beobachtbar, weil die inhomogene Linienbreite die mittlere Abklingzeit so klein macht, daß der FID noch in der Störflanke des HF-Pulses abklingt. Deshalb benutzt man die sogenannte Spin-Echo Methode nach Hahn [20], die eine 2-Puls Methode ist (Bild 3).

Dabei wird dem den FID bewirkenden 90°-Puls ein 180°-Monitorpuls nach einer Zeit τ nachgeschaltet. Dadurch refokussiert das FID-Signal nach einer Zeit 2τ zum Spin-Echo, das nun außerhalb der Pulsflanken liegt. Das in die Messung eingehende Signal zu Rausch Verhältnis (S/R) steigert man durch das Hintereinanderschalten einer im Rahmen der gewünschten Meßdauer beliebigen Zahl von Spin-Echo Experimenten und deren Aufsummieren. Setzt man nun noch zwischen zwei aufeinanderfolgende Spin-Echo Folgen eine Phasenumschaltung des ersten HF-Pulses, so kann man den u.U. immer noch störenden Hintergrund, der aus der abklingenden Pulsflanke stammt, durch eine einfache Subtraktionsschaltung eliminieren.

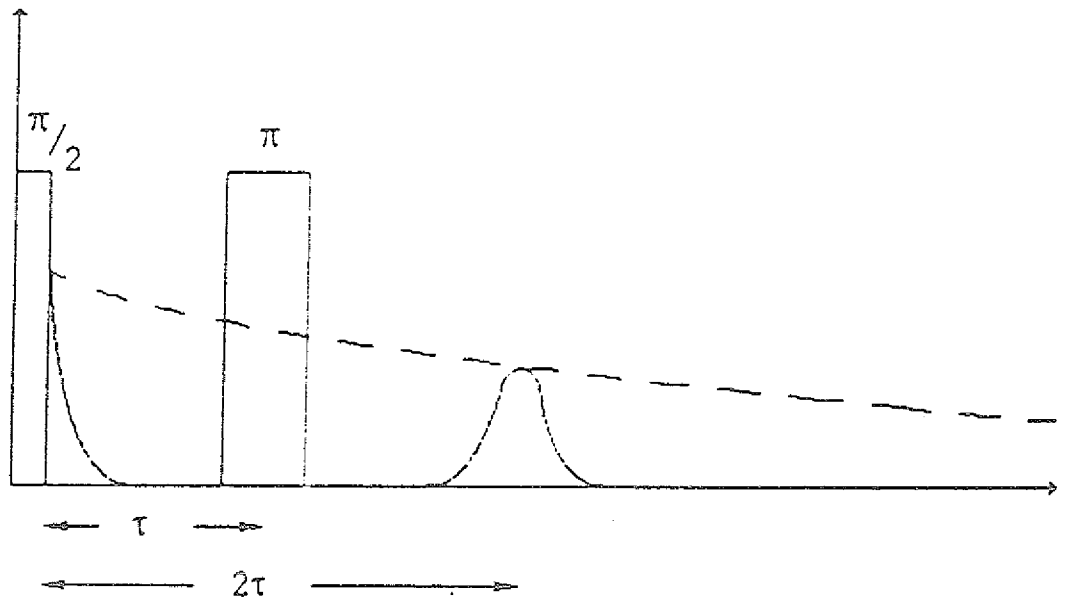


Abbildung 3: *Spin-Echo Methode nach Hahn ([20]). Ein 90° HF-Impuls erzeugt den FID, der durch den 180° Monitorpuls zur Zeit τ nach dem zweiten Puls refokussiert wird.*

Einfluß der Relaxationsmechanismen auf das Spin-Echo In die Amplitude des Spin-Echos gehen beide Relaxationsmechanismen ein. Durch die Variation der zwischen den beiden Pulsen liegenden Verzögerung τ, läßt sich die transversale Relaxationszeit messen. Die Spin-Gitter Relaxation geht zwar nur indirekt in die Signalbildung ein, aber man muß bei der Abfolge der Spin-Echo Sequenzen ihren Einfluß bedenken. Denn nach der Pulsfolge beginnt sich in der Probe die Magnetisierung des thermischen Gleichgewichtes mit der charakteristischen Zeit T_1 wieder aufzubauen (vergleiche 2.2.2). Die Triggerzeit, die zwischen zwei Spin-Echo Experimenten liegt, muß also so gewählt werden, daß sie genügend groß im Vergleich zu T_1 ist, sonst würde die Amplitude des Spin-Echo systematisch unterdrückt.

Bis auf die T_1-Messungen, die in Abschnitt 7 vorgestellt werden, wurden alle NMR- und NQR-Experimente mit der Spin-Echo Methode bei tiefen Temperaturen (1.5 bzw. 4.2K) durchgeführt.

3.1.2 3-Puls Methoden zur T_1-Messung

Wie in Abschnitt 3.1.1 angesprochen, geht T_1 in die Messung des Spin-Echos ein. Zur systematischen Bestimmung von T_1 ist die Methode jedoch ungeeignet. Zwar kann man eine Erholungszeit bestimmen, die zum Aufbau der vollen Echoamplitude zwischen den Echofolgen notwendig ist. Aber ein komplizierteres Erholungsverhalten, wie es in dieser Arbeit untersucht werden sollte, läßt sich nicht gut erfassen.

Diese Probleme lassen sich durch 3-Puls Experimente umgehen, in denen der Einfluß der Spin-Gitter Relaxation auf die Echoamplitude direkt gemessen werden kann. In dieser Arbeit werden Messungen vorgestellt, die mit der 'Saturation Recovery' (SR) und der 'Stimulated Echo' (StE) Meßmethode durchgeführt wurden.

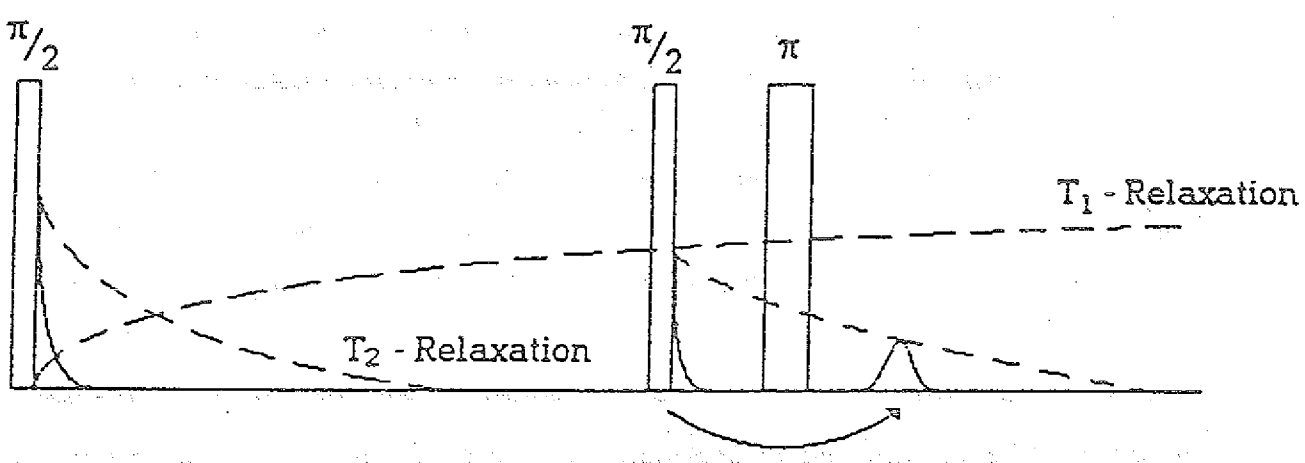


Abbildung 4: *Pulsfolge der Saturation-Recovery Methode. Einem Spin-Echo Experiment wird ein die z-Komponente der Magnetisierung zerstörender 90°-Puls vorgeschaltet.*

Saturation Recovery Dies ist eine Erholungsmethode. Durch einen einem konventionellen Spin-Echo Experiment vorgeschalteten 90°-Puls wird die Magnetisierung des thermischen Gleichgewichts 'totgeschlagen', d.h. alle Spins werden so angeregt, daß ihre z-

Komponente verschwindet. Die T_1-Messung besteht darin, die Zeit, die zwischen dem ersten Puls und der Spin-Echo Folge liegt, zu variieren. Die z-Komponente erholt sich mit wachsender Dauer dieses 'Erholungszeitraumes' und die eigentliche Messung, die mit Puls 2 und 3 erfolgt, ergibt zunehmende Echoamplituden (Bild 4) [19].

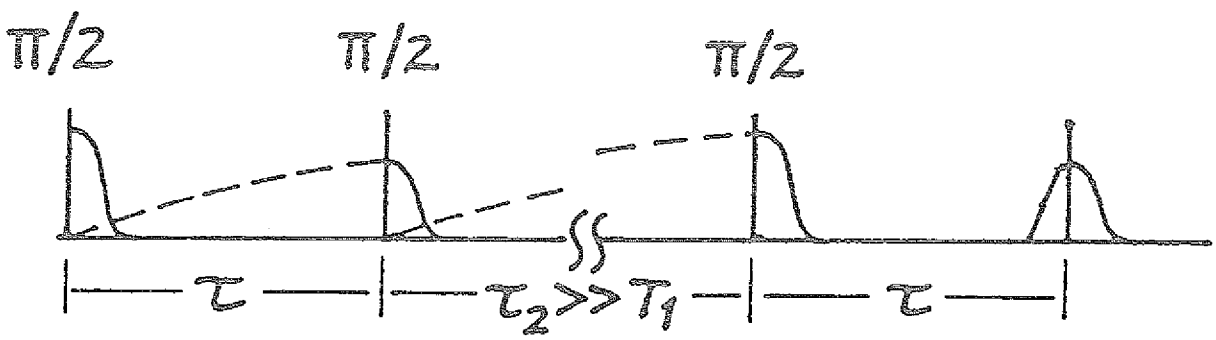


Abbildung 5: *Pulsfolge der Stimulated-Echo Methode nach Hahn [20]. Das Echo entsteht zur Zeit τ nach dem dritten 90°-Puls. Erklärung siehe Text.*

Stimulated-Echo Dies ist eine Methode mit abklingender Echointensität. Es werden nacheinander drei 90°-Pulse angelegt, woraufhin mehrere Echos entstehen, von denen eines das Abklingen der z-Komponente der Magnetisierung wiedergibt (Bild 5). Dies ist das sogenannte Stimulierte Echo. Es refokussiert zur Zeit τ nach dem dritten Puls. Zur Veranschaulichung der komplizierten Abläufe im Spinsystem (siehe [20]) kann man sich Puls 2 und 3 als einen zeitlich 'gedehnten' 180°-Puls vorstellen.
Dann kann man sich das entstehende Echo als vom Puls Nummer 1 erzeugten FID denken, der von Puls 2 und 3 verzögert als 'Spin-Echo' refokussiert wird. Nach dem zweiten Puls liegt die Magnetisierung in $-z$-Richtung. Sie strebt nun zurück in das thermische Gleichgewicht, daß mit der $+z$-Richtung verbunden ist.

Mit dem dritten Puls erzeugt man ein Echo, dessen Amplitude ein Maß für die momentane Abweichung der Magnetisierung von ihrem Gleichgewichtswert ist. Für wachsende Erholungszeiten zwischen Puls 2 und 3 nimmt die Echoamplitude mit der charakteristischen Zeit T_1 ab. Eine Messung der Spin-Gitter Relaxation wird durch die Variation der Zeit zwischen Puls 2 und 3 durchgeführt.
Während der Zeit, die zwischen Puls 2 und Puls 3 vergeht, haben die angeregten Spins die Information der Spin-Spin Relaxation quasi eingefroren.

3.1.3 Spektral-Diffusion

Wenn eine vollständige Anregung der Resonanzlinie gegeben ist, liefern die beiden 3-Puls Methoden dasselbe T_1-Verhalten. Im Fall der in dieser Arbeit studierten Wismutkerne war es jedoch nicht möglich, eine solche Anregung zu erzielen:

Die NQR-Linien des Kupfers und des Wismuts weisen Breiten von ca. 4 MHz (FWHM) auf. Zu den für sie typischen Pulslängen der optimalen Anregung von 2 bis 5 μs gehören aber nur Anregungsbandbreiten von 500 bis 200 kHz. Diese reichen bei weitem nicht aus, um eine NQR-Linie vollständig anzuregen.

Für eine solche unvollständige Anregung von Resonanzlinien muß man mit dem Auftreten der sogenannten Spektral-Diffusion rechnen. Es handelt sich hierbei um einen Relaxationsprozeß, der zwischen räumlich benachbarten Kernen stattfindet, wenn der eine angeregt wurde, der andere aber nicht. Dann ist der nichtangeregte in der Lage den angeregten Spin zu relaxieren. Diese Relaxation ist spin-spin-artig und täuscht eine größere Spin-Gitter Relaxationsrate vor.

3.2 Spektrometer

Die Messungen an den Hochtemperatursupraleitern wurden an einem Standard-Spin-Echo Spektrometer mit phasenempfindlicher Gleichrichtung und Quadraturdetektion durchgeführt (Bild 6) [21]. Kern der Anlage ist ein supraleitender Magnet, der kontinuierlich

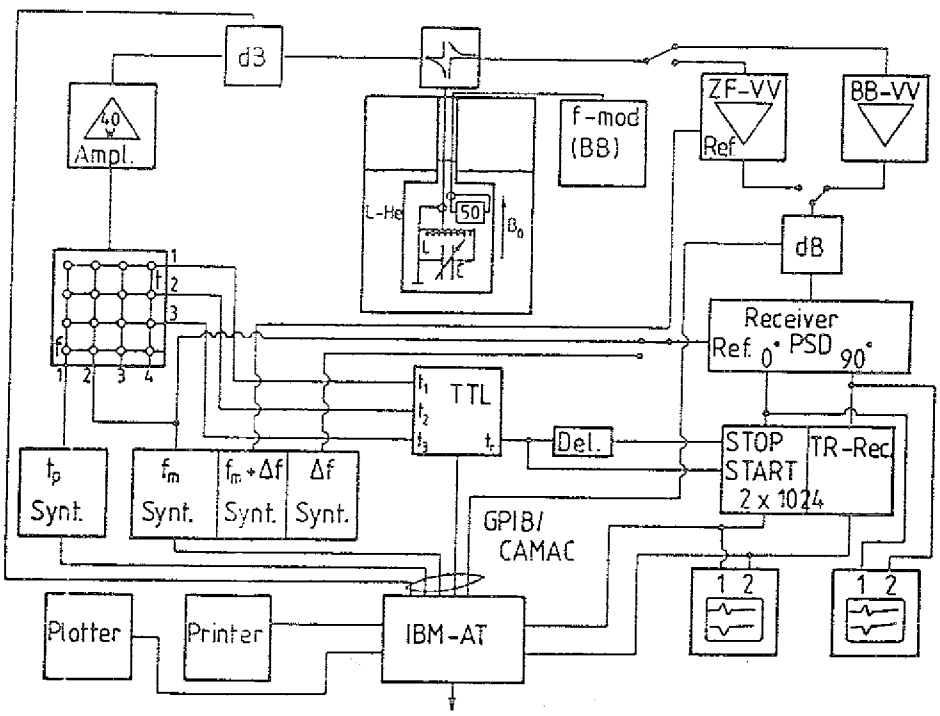


Abbildung 6: *Blockschaltbild des Spektrometers*

zwischen null und sieben Tesla gefahren werden kann. Die Feldauflösung beträgt $\Delta B \sim 0.1\,mT$, die Nullpunktsverschiebung liegt um $\delta B \sim 0.5\,mT$. ΔB genügt nicht den Ansprüchen, die Knight-Verschiebungs Messungen an die Feldkonstanz richten. δB kann anhand der FID-Resonanzen des metallischen Spulenkupfers aus den Cu-NMR Spektren ausgelesen werden. Diese scharfen Linien sind nur um die Knight-Verschiebung des Kupfers, die bei 4.2K 0.238% ausmacht, aus den durch die γ-Werte der Isotope (siehe Tabelle 2) bestimmten Feldpositionen der Larmorfrequenzen verschoben.

Das Spektrometer deckt den Frequenzbereich zwischen 12 und 125 MHz ab. Messungen bei den kleinsten realisierbaren Resonanzfrequenzen sind stets durch den bei niedrigeren

Frequenzen stärker einwirkenden Störhintergrund erschwert.
Die Empfindlichkeit des Spektrometers nimmt oberhalb ca. 120 MHz rasch ab. Der Umbau auf ein hochfrequenteres Breitbandsystem bringt einen Empfindlichkeitsverlust von 10 dB gegenüber dem tieffrequenten Arbeitsbereich des Standardaufbaus. Diese Abnahme der Detektionsempfindlichkeit verhinderte zusammen mit der durch die Linienverbreiterung bewirkten Intensitätsabnahme (Abschnitt 6) eine über 125 MHz hinausgehende Untersuchung der Spektren.

3.2.1 Messungen bei variabler Temperatur

Temperaturabhängigkeit der Signalintensität Um keine Signalintensität zu verlieren, wurden die Kupfer und Wismut NQR- und NMR-Spektren bei Heliumtemperatur (4.2K) und bei ca. 1.5K, die durch Abpumpen des Heliumdampfes erreicht wurden, aufgenommen (Abschnitte 5, 6). Die tiefen Temperaturen bedingen einen Gewinn an Signalamplitude, der in der Boltzmannstatistik begründet liegt, die die Besetzungszahlen der Niveaus vorgibt.

Eine Abschätzung der im Boltzmannfaktor auftretenden Terme des Nenners und des Zählers zeigt, daß beim Kernmagnetismus ihr Verhältnis so klein ist, daß eine Entwicklung der Exponentialfunktion sinnvoll ist. Daraus resultiert das Temperaturverhalten der Signalamplitude (SI) zu:

$$SI \sim -\frac{E_m}{k \cdot T} \propto \frac{1}{\mathrm{T}}$$

In die tatsächliche Signalintensität gehen auch noch die Relaxationskonstanten T_1 und T_2 ein, die temperaturabhängig sind. Deren Einfluß reduziert (oder verstärkt) die Temperaturabhängigkeit der Signalamplitude, abhängig von den physikalischen Eigenschaften der Probe.

Messungen zwischen 4.5 K und 150 K Um die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter Relaxation zu untersuchen (Abschnitt 7), wurden die entsprechenden Messungen in einem Verdampfungskryostaten des Typs *Oxford Instruments Cryostat CF 1200* durchgeführt (Bild 7). Das System erlaubt einen Betrieb zwischen 4.5 K und Raumtemperatur. Ein hinreichendes externes Magnetfeld stand für dieses System nicht zur Verfügung, so daß auf temperaturabhängige Knight-Verschiebungs Messungen verzichtet werden mußte.

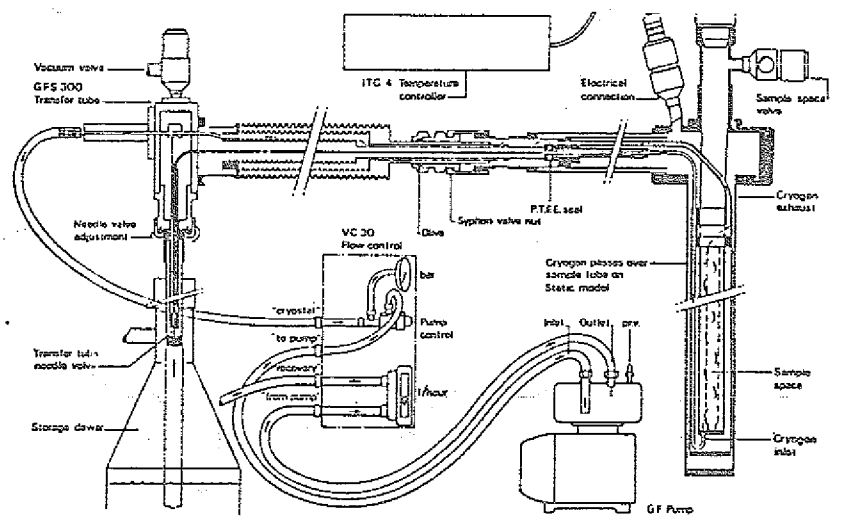


Abbildung 7: *Aufbau und Betriebsschema des Durchflußkryostaten.*

Der Wärmekontakt zwischen Probenraum und Kältereservoir wurde unterhalb 80 K durch das Austauschgas Helium und oberhalb durch Stickstoffgas realisiert. Die Temperatur der Proben ließ sich über ein Thermoelement auf ca. 0.2 K genau bestimmen. Die Temperaturschwankungen, die sich durch die Regelung mit einem *ITC4- Temperature Controller* ergaben, lagen bei maximal 0.5 K und sind gegenüber den Temperaturschritten von 5 K, die zwischen den Meßpunkten minimal lagen, zu vernachlässigen. Auf diese Weise konnte das Bi-NQR Signal bei 85 MHz bis hinauf zu 150 K verfolgt werden. Eine vernünftige Statistik, mit der man die Signalerholung, die bei den 3-Puls Methoden der T_1-Messung gemessen werden muß, dokumentieren konnte, war gut bis 100 K, maximal bis ca. 120 K möglich.

3.2.2 Der Resonanzkreis

Prinzipieller Aufbau Als Resonanzkreis wurde ein Parallelschwingkreis benutzt, bei dem sich sowohl die die Probe enthaltende Spule als auch der abstimmbare Kondensator auf Probentemperatur befinden (Bild 8). In einem Rahmen von kleinster realisierter Frequenz f_1 bis zu $2 \cdot f_1$ ließ sich die Resonanzfrequenz über die Abstimmung des Kondensators variieren. Soll der Frequenzbereich darüberhinaus verschoben werden, muß eine Spule anderer Windungszahl n als Meßspule eingebaut werden.

Die Anregung der Kerne erfolgt durch eine induktiv angekoppelte 50Ω-Leitung, die Signalauskopplung geschieht auf der gleichen Leitung. An der Resonanzstelle muß eine Impedanz von $Z = 50\Omega$ gewährleistet sein, was durch die Variation der Kopplungsstärke erreicht wird.
Eine zusätzliche schwach angekoppelte 50 Ohm-Schleife diente zur Abstimmung der Resonanzfrequenz, indem ein von einem breitbandigen Wobbler stammendes Signal eingekoppelt und durch die Abstimmung des Kondensators auf die Resonanzfrequenz optimiert wurde.

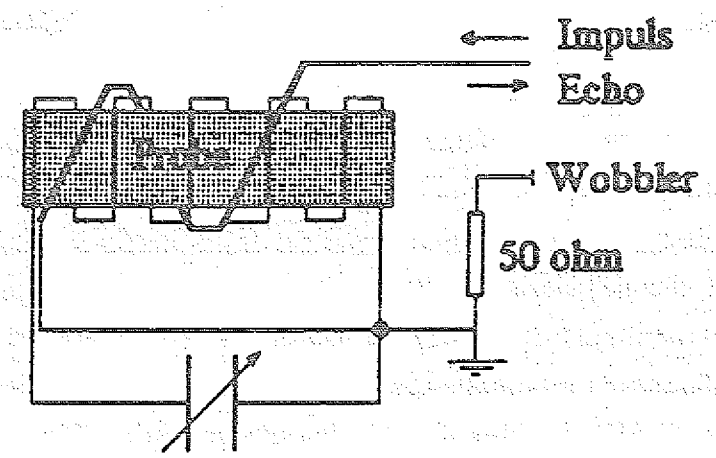


Abbildung 8: *Prinzipschaltbild des Parallel-Resonanzkreises.*

Aus der Impedanz Z des Schwingkreises bestimmt sich die Resonanzbedingung (26):

$$Z = \left(\frac{1}{i\omega L + r} + i\omega C\right)^{-1} \tag{25}$$

$$0 = 1 - \omega^2 CL - \frac{r^2 C}{L} \tag{26}$$

Meßprobleme, die mit dem Resonanzkreis verbunden sind Parallelkreise weisen eine sehr *hohe Güte* $Q = \frac{\omega L}{r}$ auf. Diese bestimmt die Abklingzeiten der Störflanken der HF-Pulse und zwingt in der Spin-Echo Methode zu größeren Pulsabständen, womit ein entsprechender Signalverlust verbunden ist (siehe 3.1.1). Durch Verlustwiderstände kann man die Güte reduzieren, jedoch nur unter gleichzeitigem Signalverlust.

Durchschläge zwischen den Kondensatorplatten erschweren bei tiefen Temperaturen die Messung. Da der Spielraum in der räumlichen Anordnung der Bauelemente gering ist (kleine Dimension, parasitäre Kapazitäten), muß man bei diesem Aufbau mit den Problemen leben bzw. sie nach dem 'trial and error' Verfahren überwinden.

Die Probe ist ein Supraleiter. d.h. sie verändert beim Abkühlen ihre Leitfähigkeit und damit die Güte des Kreises. Ein bei Raumtemperatur gut angepaßter Kreis kann bei 4.2 K unbrauchbar sein.

4 Kristallstruktur

Allgemein anerkannt wird derzeit die Existenz von drei Hauptphasen von Supraleitern der Wismutfamilie, die unter den Bezeichnungen 2201, 2212 und 2223 oder auch als Einschichter, Zweischichter und Dreischichter bekannt sind.

Während letztere Bezeichnungsweise die Anzahl der Kupferebenen pro Einheitszelle als Charakteristikum hervorheben soll, sind die erstgenannten Kürzel auf die idealen stöchiometrischen Zusammensetzungen zurückzuführen:

$$Bi_2Sr_2Cu_1O_{6+x} \quad - \quad 2201$$
$$Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+x} \quad - \quad 2212$$
$$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x} \quad - \quad 2223$$

Die stöchiometrische Zusammensetzung wird in der Praxis nur selten eingehalten, da sich das höchste T_c und gute Einphasigkeit oft nur bei vom Ideal abweichender Einwaage erzielen lassen. Entsprechende Abweichungen sind bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben - soweit bekannt - in Tabelle 3 in Abschnitt 4.5 festgehalten.

Neben den drei Hauptphasen gibt es zahlreiche Nebenphasen in der Wismutfamilie, die durch Einbau von Fremdatomen von den Hauptphasen abweichen. Die 2201 und die 2223 Phase werden üblicherweise sogar nur mit solchen Substitutionen hergestellt, weil diese sich günstig auf die Phasenreinheit, die supraleitende Sprungtemperatur und auf den Kristallisationsprozeß auswirken.

Üblicherweise wird die 2223 Phase mit einer Bleisubstitution y $(0.2 \leq y \leq 0.5)$ hergestellt, die das Entstehen einer 2212 Nebenphase unterdrückt [26]. Man geht davon aus, daß die Bleiatome sich in die Bi-O Schichten einbauen [27]. Häufig wird bei der Herstellung das 'Einwaagerezept' nach Endo [28] benutzt:

$$Bi_{1.80}Pb_{0.33}Sr_{1.99}Ca_{1.86}Cu_{3.00}O_z$$

Job [26] ermittelte die tatsächliche Zusammensetzung einer Probe der Endo-Einwaage mit EDX-Untersuchungen zu

$$(Bi, Pb)_{2.3}Sr_2Ca_{1.7}Cu_3O_z$$

Es bleiben also erhebliche Gewichtsanteile für eine Fremdphasenbildung übrig. Fraglich ist insbesondere die Rolle des Bleis, ob und wo es in die Hauptphase eingebaut wird.

Es existiert eine zu den Wismutsupraleitern weitgehend isostrukturelle Gruppe von HTSL-Verbindungen, die Thalliumsupraleiter. Außer den analogen 2201, 2212 und 2223 Phasen existieren dort weitere Verbindungen, die nur eine Tl-O Schicht aufweisen. In neuerer Zeit werden nun auch für die Wismutfamilie entsprechende Phasen vorgeschlagen [24].

Die in den Wismut-HTSL vorkommenden Atomkerne eignen sich alle entweder direkt oder nach hinreichender Isotopenanreicherung für NMR- und NQR- Experimente (Tabelle 2).

4.1 Strukturmerkmale

Aus Bild (9) ist der schichtweise Aufbau aller drei Hauptphasen gut ersichtlich:

Es gibt zwei auffallende, gemeinsame Merkmale: die Bi-O Doppelschichten und die Cu-O_2 Schichten. Dabei bilden die Bi-O Schichten ein Na-Cl Untergitter und der Rumpf der Struktur einen Perowskitblock. Diese beiden Untergitter besitzen eine Gitterfehlanpassung, die durch die erwähnte Bleisubstitution verringert wird.

Der Na-Cl Block entsteht durch einen Versatz um $\frac{a}{2}$ zwischen den einander benachbarten Bi-O Schichten gegeneinander. Dies führt zu einer Verdopplung der c-Achsen und zu einer Zusammenfassung der beiden Schichten zu Bi-O Doppelschichten. Die speziell in Bild9

Tabelle 2: *Natürliche Häufigkeit, Kernquadrupolmoment Q und gyromagnetisches Verhältnis γ der Kerne in Wismut-HTSL nach [25]. Weiterhin sind die NMR- und NQR-Verschiebungen der Kupferisotope gegeneinander aufgeführt.*

Atomkern	Häufigkeit [%]	Kernspin	Quadrupolmoment [barns]	gyr. Verhältnis $\gamma/2\pi$ [MHz/T]
^{63}Cu	69.1	3/2	−0.211	11.285
^{65}Cu	30.9	3/2	−0.195	12.089
^{209}Bi	100.0	9/2	−0.35	6.8418
^{207}Pb	22.1	1/2	0	8.874
^{205}Tl	70.5	1/2	0	24.567
^{203}Tl	29.5	1/2	0	24.327
^{17}O	0.039	5/2	−0.026	5.7719
^{87}Sr	7.0	9/2	+0.3	1.8450
^{43}Ca	0.14	7/2	?	2.8646

$\frac{^{63}Q}{^{65}Q} \approx 1.082$ $\frac{^{65}\gamma}{^{63}\gamma} \approx 1.071$

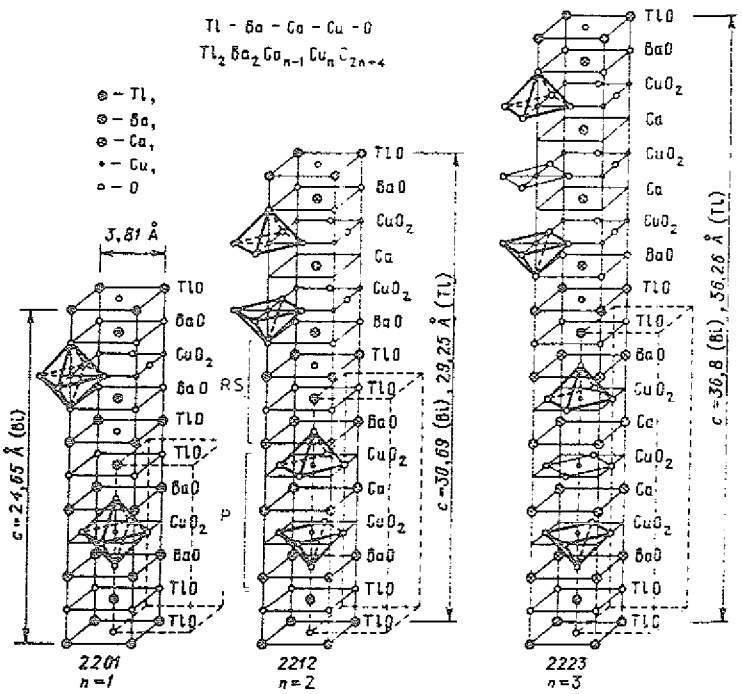


Abbildung 9: *Strukturbild der Phasen 2201, 2212 und 2223 nach [5]. Die Na-Cl und Perowskit-Untergitter sind für 2212 angedeutet.*

gewählte Darstellung der Struktur muß als Näherung aufgefaßt werden, da eine Überstruktur die Atome aus den dort eingezeichneten Positionen heraus verschiebt (siehe Abschnitt 4.2).

Während alle drei Hauptphasen nur geringe Unterschiede in dem prinzipiellen Arrangement der Bi-O Doppelschichten zeigen, gibt es insofern erhebliche Abweichungen in der Anordnung der Cu-O Ebenen, als ihre Anzahl variiert wird. Im Einschichter gibt es genau eine Cu-O Ebene und das Kupferion besitzt als erste Nachbarschaft einen Sauerstoffoktaeder. Im Zweischichter ist eine weitere Cu-O Schicht eingebaut. Hier hat das Kupfer eine pyramidale Sauerstoffkoordinierung, weil zwischen die beiden Cu-O Ebenen eine sauerstofflose Kalziumschicht eingelagert ist, die die oktaedrische Koordination aufbricht. Die Spitze der Sauerstoffpyramide des Kupfers weist in c-Richtung auf die nächstgelegene Bi-O Schicht zu.

Beim Dreischichter werden eine weitere Cu-O und Ca-Schicht in die Struktur eingefügt, so daß als Mittelebene der unverdoppelten Einheitszelle eine Cu-O Ebene auftritt, deren Kupfer eine planare Sauerstoffkoordinierung hat und von Kalziumebenen eingerahmt wird. Es treten also zwei kristallographische Kupferplätze auf.

4.2 Modulation der Struktur

Zahlreiche röntgenographische, elektronenmikroskopische und Neutronenstreuungsuntersuchungen sind an den 2212 und 2223 Verbindungen, einige wenige auch an 2201 Verbindungen durchgeführt worden. Abhängig von Sauerstoffgehalt und Fremddotierung weisen die Kristallite eine orthorhombische bis quasi-tetragonale Symmetrie auf. Dem überlagert sich eine Überstruktur, die auf eine langreichweitige Modulation der Struktur zurückzuführen ist. Diese ist entweder inkommensurabel mit der Gitterstruktur oder aber mit so großen Wellenzahlen kommensurabel, daß sie mit den oben angeführten Methoden nicht ausgezählt werden kann. Als typischen Wert findet man in der Literatur die Angabe, daß die Periodizität ca. $4.75 * a$ beträgt [30]. Das Phänomen der Überstruktur tritt in allen drei Hauptphasen auf (siehe z.B. [31], [7], [32]).
Es wurde anhand der Phase 2212 intensiv studiert und mehrere Modelle der Modulation wurden entworfen, von denen eines der meistzitierten in Bild 10 dargestellt ist.

Die Modulation prägt sich in der a-b-Ebene aus, weshalb ihre Ausbreitungsrichtung als kristallographische a-Richtung definiert wird. Dadurch vergrößern sich die a-Achsen gegenüber denen der Thallium- Supraleiter um einen Faktor $\sqrt{2}$ auf ca. 5.4 Å. Die a-Achse weist nicht mehr in Richtung der kleinsten Cu-Cu Ebenenabstände, sondern in Richtung der Diagonalen der Cu-O Ebene. In der Bi-O Ebene weist diese neu definierte a-Achse entlang der Verbindungslinie der Wismutkerne, die den zweitkürzesten Bi-Bi Abstand bilden.

Obwohl auch die Thallium-HTSL eine Modulation der Struktur aufweisen wird die a-Achse inkonsequenterweise in diesen Verbindungen nicht angepaßt (siehe z.B. [35]).
Die Modulation der Kristallstruktur bewirkt eine dreidimensionale Verschiebung der Atom-

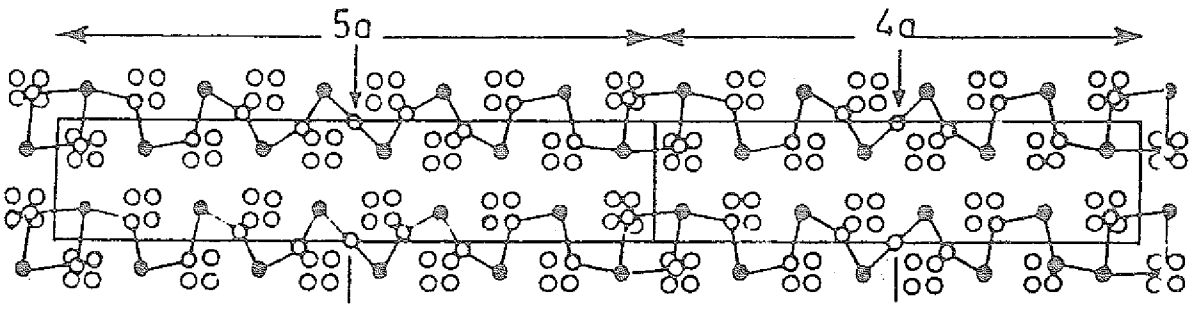


Abbildung 10: *Aufsicht auf die Bi-O Ebene; Modell der Modulation nach [33]. Schwarze Punkte - Wismutkerne, Weiße Punkte - mögliche Sauerstoffpositionen nach Raumgruppe A2aa; mäandernde Linie hebt die besetzten Sauerstoffplätze hervor.*

kerne, deren Amplitude in c-Richtung in der Einheitszelle variiert [36]. Die Modulation wurde für Bi-2212 zwischen 8 K und 650 K und für Bi-2201 bei tiefen Temperaturen nachgewiesen ([37], [38]), wobei insbesondere bei tiefen Temperaturen (50 K) keine Änderung in der Periode der Modulation auftritt.

Aus Positronen-Lebenszeit Messungen wurden Hinweise abgeleitet, die eine 'Aufweichung der Struktur' oberhalb ca. 80 K in 2223 vermuten lassen [23]. Die Überstruktur bleibt danach bestehen, die Sauerstoffatome der Bi-O Ebenen gewinnen aber an Beweglichkeit.

4.2.1 Ursache der Modulation

In der Literatur werden zwei mögliche Ursachen dieser Modulation diskutiert: Einige Autoren vertreten die Meinung, *der überstöchiometrisch* in der Verbindung *auftretende Sauerstoff verursache die Modulation*, z.B.[37]. Da die Modulation in allen drei Verbindungen und auch in den fast isostrukturellen Tl-Supraleitern auftritt, bedeutet dies, daß alle diese

Verbindungen überstöchiometrischen Sauerstoff aufweisen müssen. Überprüft wurde dieser Zusammenhang aber im wesentlichen nur für die Verbindung Bi-2212.
Es ist schwierig, den genauen Sauerstoffgehalt einer Probe zu bestimmen. Meist geschieht dies durch iodometrische Titration. Dabei wird die Probe chemisch zerlegt und so auf gut definierte Valenzen zurückgeführt, so daß auf die Sauerstoffkonzentration rückgeschlossen werden kann. Eine Methode der Bestimmung der Änderung des Sauerstoffgehaltes ist die, eine Wägung der Probe vor und nach der thermischen Nachbehandlung durchzuführen, mit möglichen Verfälschungen durch Wassereinlagerungen aus der Luft.
Die Unsicherheiten der Methoden liegen im wesentlichen darin, daß sie nicht nach der Phasenzusammensetzung der Proben differenzieren. D.h. Beiträge aus Fremdphasen werden mit in den Sauerstoffgehalt der Probe hineingerechnet.

Ohne überstöchiometrischen Sauerstoff enthält eine 2212 Einheitszelle acht Sauerstoffatome. Diese sind so auf die Struktur verteilt, daß pro Bi- und Sr-Ebene je eines fällt und zwei kommen in jede Cu-Ebene. Um sich zu veranschaulichen, wie der Sauerstoff relativ zu den Wismutionen angeordnet ist, bedient man sich am besten der 'alten' Einheitszelle ($a = 3.8$Å). In dieser Darstellung liegt der Sauerstoff in der Mitte der Ebene, die durch vier Wismutionen aufgespannt ist.

Nach einer älteren Analyse [39] zählte man zehn Sauerstoff pro Einheitszelle. In dieser Struktur liegt der Sauerstoff auf den Seitenmitten der Zelle, also auf der Verbindungslinie, die nächste Wismutnachbarn miteinander verbindet. In dieser Anordnung fallen zwei Sauerstoffatome in jede Wismutebene. Sie gilt heute als überholt.

Durch eine Nachbehandlung der Proben lassen sich bei 2212 x-Werte zwischen $x = 0.05$ und $x = 0.20$ erreichen (siehe Bild 13). Nimmt man an, daß der gesamte überstöchiometrische Sauerstoff in die beiden Bi-O Ebenen eingebaut wird, bedeutet $x = 0.05$ den Einbau von 0.025 *pro* Bi-O Ebene. D.h. jede *vierzigste* Einheitszelle ist gestört. Für $x = 0.20$ enthält jede zehnte Einheitszelle überstöchiometrischen Sauerstoff. Eine Modulation, die durch diesen Sauerstoff bewirkt wird, ändert ihre Periode mit x. Zu einer Periode von ca. 5a gehört dann $x = 0.4$.

Die zusätzlichen Sauerstoffionen bauen sich in die Sauerstoffkoordination der Wismutkerne ein und verändern so deren EFG. Bilden diese Sauerstoffionen Ketten in b-Richtung, wie in Bild (10) dargestellt, werden pro Sauerstoffatom, das sich an eine vorhandene Kette anlagert, höchstens drei bis dahin unbeeinflußte Wismut-EFG betroffen. Erfolgt der Einbau dagegen statistisch, werden so lange vier Wismut-EFG durch jedes neue Sauerstoffion gestört, bis die Dichte der überstöchiometrisch eingebauten Sauerstoffionen so groß geworden ist, daß die Wismutnachbarn des neuen Sauerstoffs schon gestört sind.

Andere Autoren denken dagegen als Ursache der Modulation an die *Gitterfehlanpassung der Kochsalz- und Perowskit-Untergitter* der Struktur (siehe Bild 9) (z.B. [6]). Dieses Modell deckt sich gut mit der Beobachtung, daß die Substitution der Bleiionen, bei denen man davon ausgeht, daß sie sich auf Wismutplätzen einbauen, die Modulation abschwächt [40]. Für dieses Modell ist es unnötig, daß die Modulationsperiode sich ändert.

4.2.2 Auswirkungen der Modulation auf NQR-Spektren

NQR-Experimente sammeln bei diskreten Frequenzen die Resonanzechos von Atomkernen auf, die aus der Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes mit der *Ladungsverteilung der Umgebung* zustande kommen (siehe Abschnitt 2.1 und 3.1.1). Die Modulation der Kristallstruktur der Wismut-HTSL bewirkt eine *räumliche Verschiebung* der Ladungen und beeinflußt deshalb direkt den elektrischen Feldgradienten, der an den Gitterplätzen der Sondenkerne wirkt.
Dabei geht im allgemeinen nur die Amplitude der Modulation in die Bildung des EFG ein, nicht aber die Periode der Modulation. Die Auslenkung der Ionenrümpfe und der Elektronenhüllen aus den idealen Gitterpositionen, wie sie ohne die Überstruktur gegeben sind, erzeugt eine kontinuierliche Verteilung des EFG [41]. Ein Beispiel für solche Verteilungen ist in Abbildung (11) gegeben, die die Verteilung

$$f(x) \;=\; \sin(x) \;+\; \frac{1}{2}\cdot\sin^2(x)$$

mit einer äquidistanten Punktbelegung zeigt. Durch die Hilfspunkte ist leicht einzusehen,

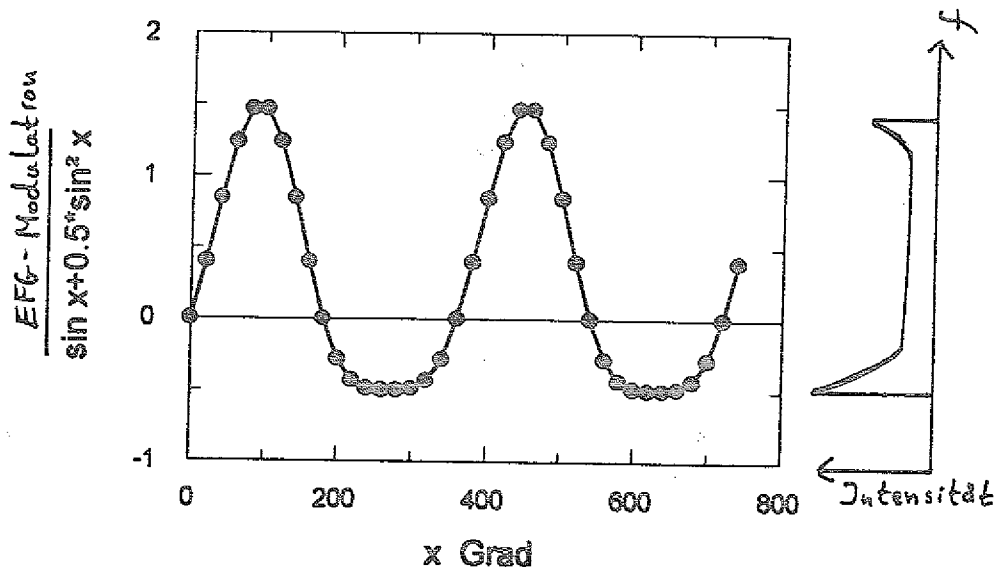


Abbildung 11: *Beispiel für eine Modulation des EFG, die zwei unterschiedlich starke Maxima im NQR-Spektrum erzeugt.*

wie es zu einer NQR-Verteilung mit zwei Häufungspunkten kommen kann:
NQR sammelt die Punkte gleichen Feldgradientenbetrages als Signale gleicher Resonanzfrequenz auf. Da die Kurvenform der Verteilung für Frequenzintervalle endlicher Breite mehr Punkte in einem 'Frequenzkanal' sammelt, der über die Betragsmaxima und -minima der Funktion f(x) geht, ergeben sich für die in Bild 11 gewählte Funktion zwei unterschiedlich starke Maxima in einer kontinuierlichen Verteilung des elektrischen Feldgradienten.
Die Periode der Funktion f(x) spielt bei der Sammlung dann keine Rolle, wenn die Struktur echt inkommensurabel ist oder wenn zumindest hinreichend viele Gitterkonstanten in eine Periode fallen.

4.3 Die Verbindung $Tl - 1223$

Wie erwähnt gibt es in der Familie der Thallium-HTSL eine Untergruppe, die nur eine Tl-O Schicht aufweist. Durch dieses Strukturmerkmal bedingt fällt die in den Bi-O bzw. Tl-O

Doppelschichtern vorhandene Verdopplung der c-Achse in den Tl-O Einzelschichtern fort. Es ist wenig darüber bekannt, ob diese Einzelschichter auch eine Modulation der Struktur aufweisen [34] und wie stark sie ausgeprägt ist. Bild (12) zeigt das Strukturschema des Tl-1223, zu dem in dieser Arbeit Cu-NMR Messungen vorgestellt werden (Abschnitt 5.1.3).

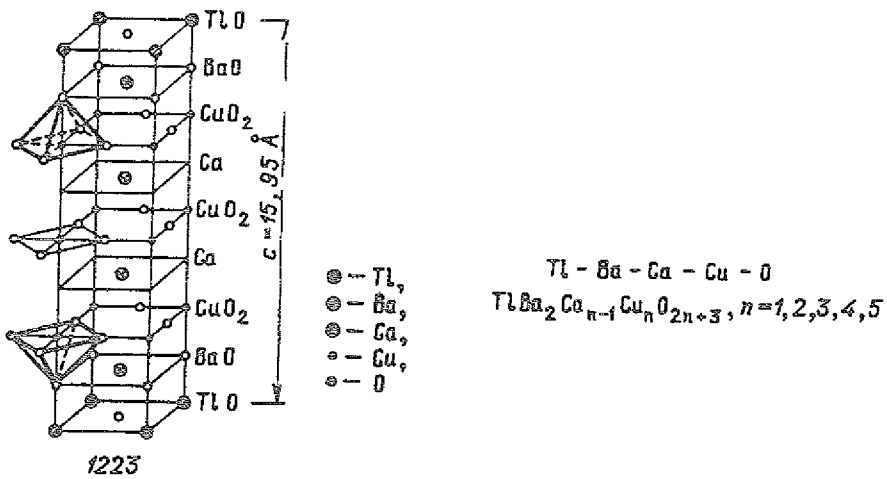


Abbildung 12: *Struktur von Tl-1223 nach [5]*

Auch in Tl-1223 gibt es einen pyramidal sauerstoffkoordinierten Kupferplatz und einen zwischen diesen eingebetteten planaren Kupferplatz. Durch den Einzelschichtcharakter der Tl-O Ebene verringert sich der Abstand zwischen zwei in benachbarten Einheitszellen befindlichen Kupferplätzen gegenüber dem in den doppelschichtigen Phasen. So weisen die kristallographischen Umgebungen der beiden Kupferplätze einerseits deutliche Ähnlichkeit mit denen der oben angesprochenen 2223-Phasen auf, andererseits gibt es fundamentale Unterschiede in der Fernordnung, die die Verbindung für eine Untersuchung mit NMR interessant machen.

Dadurch daß es so viele Phasen der Thallium-HTSL gibt, ist es besonders schwer sie phasenrein herzustellen. Die Kristallisationsbereiche aller Phasen überlappen einander, und im allgemeinen entstehen immer mehrere Phasen nebeneinander. Himmerich [42] zeigte einen Weg auf, Tl-1223 in hohem Grad einphasig zu bekommen. Für die NMR-Messungen dieser

Arbeit wurde eine Probe seiner bis auf ca. 5% einphasigen Charge benutzt.

4.4 Supraleitende Eigenschaften

2201 Phase Bei dem Einschichter reicht die Spannbreite der in der Literatur gegebenen supraleitenden Sprungtemperaturen von $T_c = 0$ K bis $T_c = 85$ K. Ein besonderer Umstand, der stark in die physikalischen Eigenschaften der Verbindung eingreift, ist, daß die Phase in stöchiometrischer Einwaage gar nicht kristallisiert. Wenn man aber z.B. Lanthan oder Kalzium substituiert, formiert sich die Phase und weist maximale Sprungtemperaturen um 10 K auf. Auch wenn man auf Fremdsubstitution verzichtet, läßt sich eine Kristallisation herbeiführen, sofern ein erheblicher Wismutüberschuß eingewogen wird. Allerdings zeigt 2201 dann keine Supraleitung.
Erst verhältnismäßig spät wurde eine Variante des 2201 identifiziert, in der in gewissen Abständen eine halbe Einheitszelle des 2212 eingeschoben ist. Diese Phase wird bei 85 K supraleitend [61] und wird als 1.5-Schichter bezeichnet.

2212 Phase 2212 weist eine Sprungtemperatur von $T_c = 85$ K auf. Der Übergang zur Supraleitung ist in Pulverproben aber relativ breit, so daß man klarstellen muß, worauf der Betrag von T_c bezogen wird. Das T_c der in dieser Arbeit untersuchten Proben ist als T_c^{onset} definiert. Der Wert wird dabei als 1% diamagnetische Abweichung vom metallischen Verhalten aus 'zero field cooled'-Suszeptibilitätsmessungen ausgelesen. Der Meissner-Anteil, der die 'bulk'-Supraleitung beschreibt, liegt typischerweise bei 60-70% [26].

Einfluß des Sauerstoffgehaltes Die Sprungtemperaturen der Probenserie 2212 : O_x zeigen, daß T_c abhängig vom Sauerstoffgehalt ein schwach ausgeprägtes Maximum durchläuft (Bild 13) [43]. Ein derartiges Verhalten, nämlich das Durchlaufen eines maximalen T_c bei

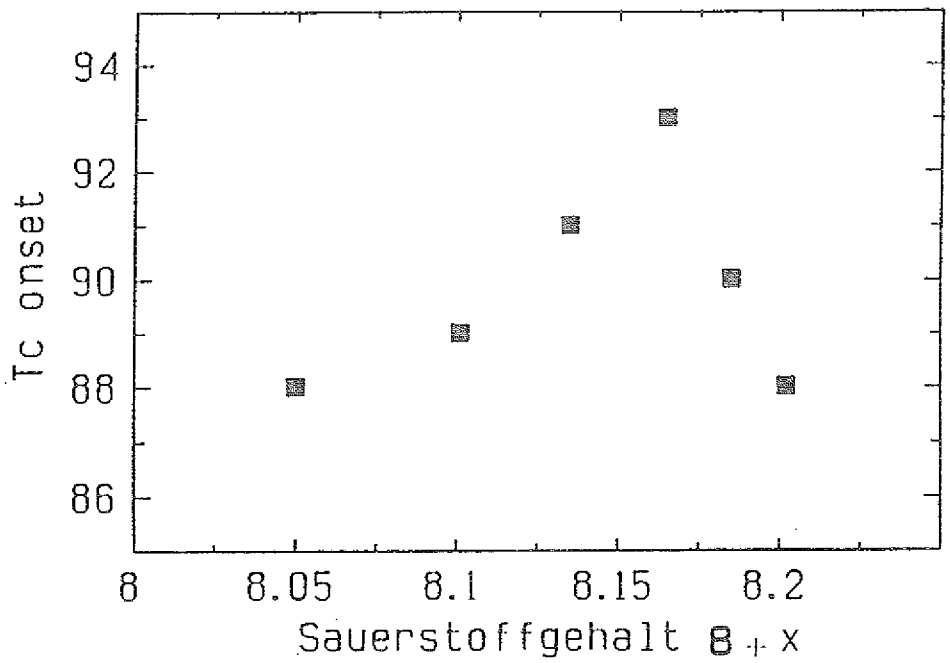


Abbildung 13: *Abhängigkeit der supraleitenden Sprungtemperatur in 2212 von der Sauerstoffkonzentration* O_{8+x}.

wachsender Ladungsträgerkonzentration, scheint sich für alle Phasen der HTSL zu bestätigen.

Die der Analyse zugrunde liegende Bestimmung des Sauerstoffgehaltes ist ein kritischer Punkt. Der Sauerstoffüberschuß x der in Bild (13) vorgestellten Proben wurde durch iodometrische Titration ermittelt. Der Hersteller [44] gibt den Sauerstoffgehalt sogar mit einer Präzision von drei Nachkommastellen an. Dies scheint angesichts der nicht unbeträchtlichen Fehler, die durch Schmutzphasen verursacht werden können, recht optimistisch zu sein.
Aus diesem Grund werden die x-Werte in dieser Arbeit nur mit einer Genauigkeit von zwei Nachkommastellen zitiert, was dem hier verfolgten Zweck der Angabe von x durchaus noch genügt. Das so festgestellte Maximum in T_c ist nur wenige Kelvin stark ausgeprägt und wird für $x = 8.17$ angenommen.

Müller untersuchte 2212 Einkristalle auf die Richtungsabhängigkeit des Widerstandsverhaltens [45](Bild 14f). Dabei zeigte sich der stark zweidimensionale Charakter der Supraleitung. In der a-b Ebene ist das Widerstandsverhalten der Proben unabhängig vom Sauer-

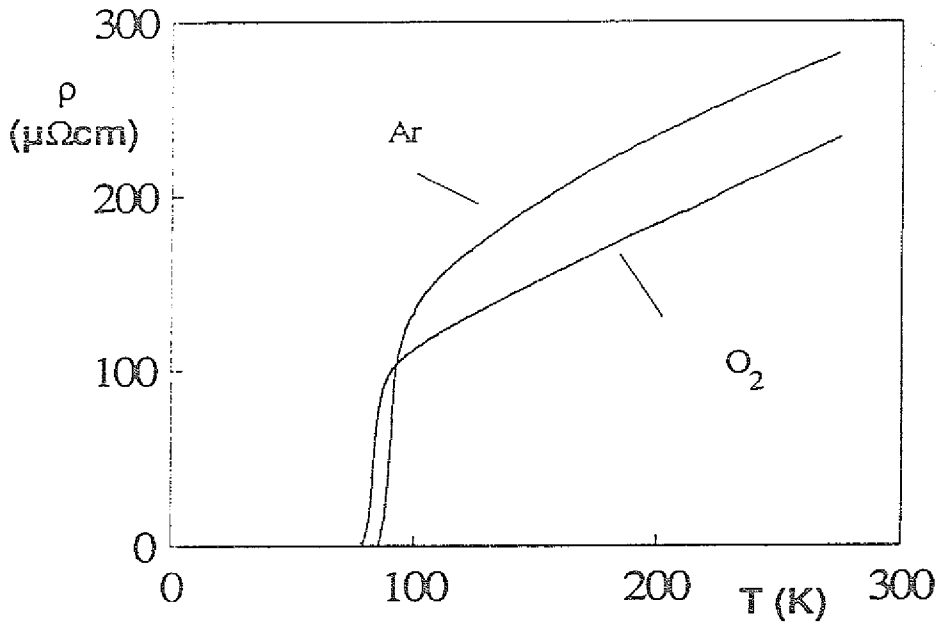


Abbildung 14: *Temperaturabhängigkeit von ρ_{ab} in 2212 Einkristallen [45].*

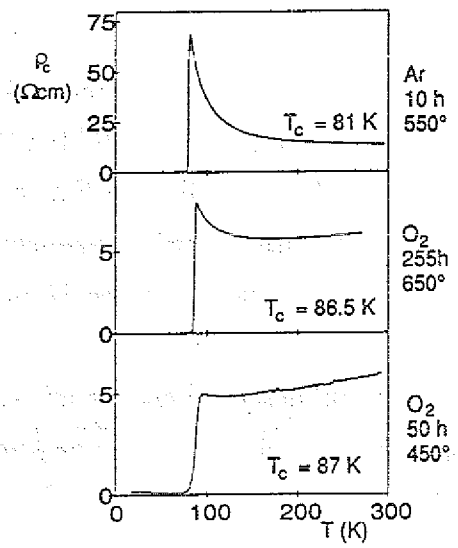


Abbildung 15: *Temperaturabhängigkeit von ρ_c in 2212 Einkristallen [45].*

stoffgehalt ordentlich metallisch. Senkrecht zur a-b Ebene liegen die Widerstandswerte um ca. 6 Größenordnungen über typisch metallischen Werten. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt überlagert sich dem metall-artigen Verhalten von ρ_c eine halbleitende Komponente, die für minimales x ins isolatorische driftet.

Müller setzte dies in Relation zu einem Wechsel der physikalischen Eigenschaften der Bi-O Doppelschichten, die mit steigendem Sauerstoffgehalt von isolatorisch nach metallisch wechseln, während die Cu-O Ebenen supraleitend bleiben.

2223 Phase Job [26] untersuchte in seiner Dissertation die supraleitenden Eigenschaften von Bi-2223. Er fand für Pulverproben, die er einer optimalen Sauerstoffnachbehandlung unterzog, ein maximales T_c von 107 K. Der Meissner-Anteil der Proben, das ist der Anteil des supraleitenden Volumens, wie er aus Suszeptibilitätsmessungen bestimmt wird, lag bei ca. 60%.

Eine Besonderheit der 2223-Phase ist, daß sie praktisch nur mit Bleisubstitution hergestellt wird. Wieviel von dem mit eingewogenen Blei wirklich mit in die Hauptphase eingebaut wird, ist nur schwer festzustellen und i.a. für die individuellen Proben unbekannt. Gleiches gilt für den Einfluß, den das Blei auf die supraleitenden Eigenschaften hat.

Tl-1223 Phase Job und Himmerich untersuchten die supraleitenden Eigenschaften des Tl-1223 [26], [42]. Sie bestimmen T_c aus Suszeptibilitätsmessungen zu 110 K, wobei eine supraleitende Fremdphase einen weiteren Übergang bei ca. 114 K beiträgt, den sie der verwandten Phase Tl-1234 zuordnen und mit deutlich kleiner als 10% abschätzen.

Job konnte 75% der Reflexe des Röntgendiffraktogramms der 1223 Phase zuordnen, wozu insbesondere alle starken Linien zählten. Die Gitterparameter bestimmte er mit a = b = (3.8499 ±0.0004) Åals tetragonal. Die Fremdphasenreste ließen sich Tl-1212 und Tl-1234 zuordnen und liegen nahe der Nachweisgrenze von ca. 5% Volumenanteil.

4.5 Liste der verwendeten Proben

Tabelle 3: *Liste der verwendeten Proben. Soweit T_c, O_x oder die Stöchiometrie bekannt sind, stehen sie an entsprechender Stelle eingetragen.*

2201-O_{6+x}		2212-O_{8+x}	
$Bi_{2.3}Sr_{1.7}Cu_1$	$T_c = 0$ K	$Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+x}$	x = 0.05- 0.20 T_c= 88-93 K
$Bi_2Sr_{1.3}Ca_{0.7}Cu_1$	$T_c = 85$ K	$Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_1Cu_2$	x = 0.06 $T_c = 85$ K
$Bi_2Sr_2Cu_1$	$T_{c,nom} = 10$ K $T_{c,\chi} = 0$ K	$Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2$:^{63,65} Cu $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2$ (orientiert)	– –
2223O_{10+x}		1223-$O_{8.5+y}$	
$(Bi, Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3$:^{63,65} Cu	$T_c = 104$ K	$Tl_1Ba_2Ca_2Cu_3$	T_c= 110 K
$Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3$ (orientiert)	$T_c = 105$ K		
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3$	ohne Blei!		

Alle Proben sind Pulverproben, deren Kristallite typische Durchmesser von 10-50 μm haben. Alle Proben wurden von den Herstellern röntgenographisch als 'einphasig' bezeichnet.

Die orientierten Proben stammen von Dr. A. Trokiner aus dem ESPCII Paris. Die Röntgenspektren dieser Proben zeigen nur noch (ooz)-Reflexe, deuten also auf eine gute Orientierung. Die Proben sind in einem Epoxyharz fixiert.

Die isotopenangereicherten Proben stammen von Dr. A. Yakubovskii aus dem Kurchatov-

Institut, Moskau. Die Anreicherung liegt deutlich oberhalb 90 %.

Die sauerstoffdotierten 2212-Proben und die bleihaltige 2212 Probe wurden von Dr. J. Bock und Dr. E. Preisler von der Hoechst AG, Werk Knapsack hergestellt, und der Sauerstoffgehalt wurde mittels iodometrischer Titration bestimmt. Diese Proben wurden aus der Schmelze gewonnen, in die die idealen stöchiometrischen Verhältnisse eingegeben wurden.

Die Tl-1223 Probe stammt von Dr. B. Himmerich, und ihre Charakterisierung teilweise von Dr. R. Job, beide Ruhr-Universität Bochum.

Der 1.5-Schichter und die bleifreie 2223 Probe wurden in der Gruppe von Dr. B. Hettich, Hoechst AG Frankfurt hergestellt.

Die 2201 Probe mit $T_{c,nom} = 10$ K stammt von der NMR-Gruppe Prof. Dr. Lüders, FU Berlin. Über ihre Zusammensetzung ist nichts bekannt. Üblicherweise werden 2201 Proben dotiert, um eine einphasige Kristallisation zu erreichen.
Eigene Suszeptibilitätsmessungen zeigten an dieser Probe im Widerspruch zu den Angaben zur Probe keine Supraleitung.

5 Kupferspektren

Schon kurze Zeit nach der Entdeckung der HTSL-Verbindungen wurden NMR- und NQR-Spektren publiziert, die die elektrischen Feldgradienten der verschiedenen Kupferplätze bestimmten. Zu den meistuntersuchten Proben gehörte $YBa_2Cu_3O_y$ und hier insbesondere der Unterschied in den Spektren der supraleitenden und der antiferromagnetischen Phase [46]. Man fand in der supraleitenden Verbindung Linien bei 22.0 MHz und bei 31.5 MHz (bezogen auf ^{63}Cu), die Linienbreiten von ca. 500 kHz aufwiesen, was eine Trennung der Linien beider Isotope ermöglichte. Dabei zeigte der für die meisten HTSL-Verbindungen typische, pyramidal sauerstoffkoordinierte Kupferplatz die größere Resonanzfrequenz.
Bei den antiferromagnetischen Phasen sorgten die lokalisierten Momente am Ort des zweiten Kupferkernes für innere Felder, die zu quadrupolgestörten Cu-NMR Spektren mit einer Larmorfrequenz des ^{63}Cu von ca. 91 MHz führten.

Lange Zeit gaben die Frequenzverschiebungen in Proben des Übergangsbereiches, in dem sich die Koordinationszahl des Cu-I ändert, Rätsel auf, ehe es in jüngster Zeit gelang die NQR-Spektren zu verstehen und mit der durch den Sauerstoffentzug wechselnden Koordinationszahl des Kupfers in Verbindung zu setzen [47]. Pennington und Slichter bemühten sich, die mit NMR und NQR an den Kernen $^{63,65}Cu$,^{17}O,^{89}Y des $YBa_2Cu_3O_y$ gesammelten Ergebnisse in ein gemeinsames Bild zu fassen [48], was nur in begrenztem Umfang gelang.

5.1 Cu-NMR und -NQR in 2212 und 2223 Wismut-HTSL

Die Kupferresonanzen der Wismut-HTSL wurden erst sehr viel später erstmals publiziert (z.B. [1]), da die Auswertung der Messungen komplizierter war und weil die Probenqualität der nur schwer einphasig herzustellenden Verbindungen anfangs nicht den Anforderungen genügte.

Man fand anstatt der aus den anderen HTSL-Verbindungen bekannten, relativ scharfen Kupferlinien breitverschmierte Resonanzen im Frequenzbereich ca. 18-28 MHz, ohne daß eine Auflösung in die Linien der einzelnen Isotope erzielt wurde. Dadurch blieb auch eine Ungewissheit, ob es sich überhaupt und ausschließlich um Cu-NQR handelte.
Außerdem fehlte bei den Proben des Dreischichters jeder direkte Hinweis auf Linien des zweiten Gitterplatzes, ein Problem das sich bisher im Zusammenhang mit der NQR-Forschung an HTSL noch nicht ergeben hatte.

5.1.1 Vorstellung der Meßergebnisse und Linienzuweisung

NMR in 2212 und 2223 Es wurden im Rahmen dieser Arbeit zahlreiche Proben unterschiedlicher Probenhersteller mit Cu-NMR untersucht. Typische NMR-Spektren, die bei 4.2K und einer Festfrequenz von 59 MHz aufgenommen wurden, sind in Bild 16 dargestellt.

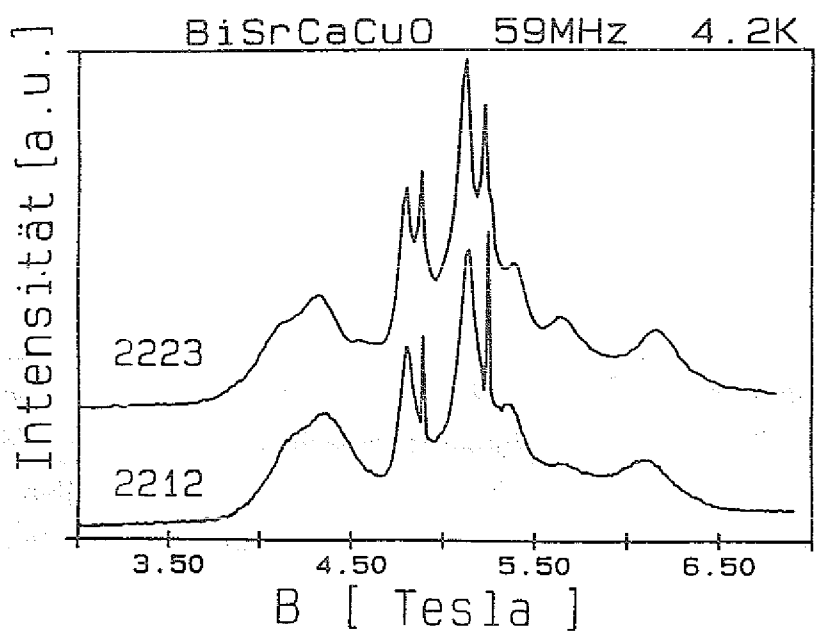


Abbildung 16: *Cu-NMR von 2212 und 2223 bei 59 MHz und 4.2K*

Das Spektrum des Zweischichters zeigt deutlich eine Quadrupolaufspaltung des Zeemanspektrums. Die Satellitenbreite bildet die Verschmierung des EFG ab. Die Probe erfuhr eine geringe Orientierung der Kristallite im Magnetfeld, wie an der Unterdrückung des bei statistischer Verteilung vorhandenen Nebenmaximums des $\frac{1}{2}$—$\frac{1}{2}$-Überganges zu erkennen ist (vergleiche Abschnitt 2.1.1, Bild 2).
Wenn man die NQR-Frequenz des ^{63}Cu aus dem Spektrum entnimmt, ergibt sich, bezogen auf das Satellitenmaximum, eine Nullfeldresonanz von ca. 19.5 MHz [49]. Während der Asymmetrieparameter η aus NQR-Spektren von $I = \frac{3}{2}$ Kernen nicht bestimmt werden kann, läßt er sich aus den NMR-Spektren ermitteln. Die Überlagerung der Spektren zweier Isotope erschwert die Bestimmung, aber es bildet sich eine für η charakteristische Einhüllende aus. Die breite Verteilung der Quadrupolfrequenzen erlaubt nur eine Bestimmung mit großer Fehlerbreite: $\eta \leq 0.3$. Das bedeutet für die NQR-Spektren nur eine geringe Abweichung der Linienposition vom axialsymmetrischen Fall.
Eine Besonderheit im Spektrum stellen die schmalen Linien des metallischen Spulenkupfers dar, die als Eichmarken dienen und - bis auf die Knight-Verschiebung von ca. 0.238% - exakt bei der Larmorfrequenz liegen.

Vergleicht man die NMR-Spektren der 2212 Phase und der 2223 Phase findet man erstaunlich wenige Unterschiede. Insbesondere gibt es keine Hinweise auf den zweiten Kupferplatz. Nur das Maximum der Quadrupolsatelliten erscheint geringfügig verschoben, so daß man auf $f_{NQR} \sim 20.5$ MHz schließt.

NQR in isotopenangereichertem 2212 Um eine detailliertere Analyse der NQR-Linienform zu ermöglichen, wurden isotopenangereicherte Proben verwendet, die nur noch jeweils eines der beiden natürlich vorkommenden Kupferisotope enthielten. Die für die beiden Proben erhaltenen NQR-Spektren (Bild 17) sind auf der Frequenzachse gerade um das Verhältnis der Kernquadrupolmomente der beiden Isotope gegeneinander verschoben (Abschnitt 2.1.1).

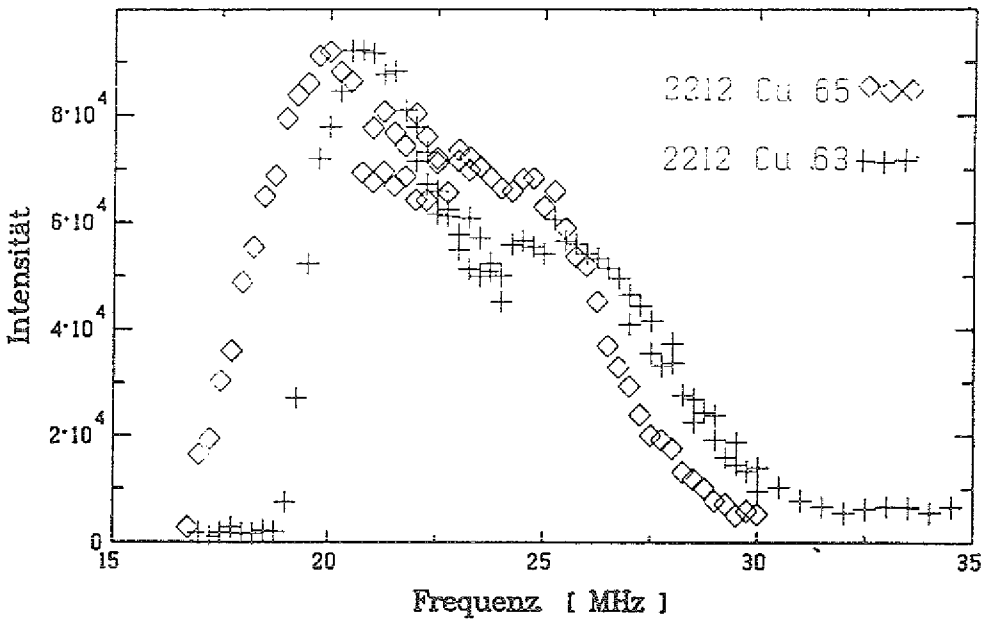


Abbildung 17: *NQR-Spektren von 2212-Proben, die nur noch ein Kupferisotop enthalten, gemessen bei 1.5K. Frequenzverschiebung der Spektren um das Verhältnis der Quadrupolmomente (siehe Tabelle 2).*

Obwohl in diesen Proben nur noch eine NQR-Linie zu erwarten ist ($I = \frac{3}{2}$, 1 Isotop, 1 Gitterplatz), findet man eine ca. 8 MHz breite Verteilung des EFG. Zudem ist die *'Linie'* nicht gauß- oder lorentzförmig, sondern hat zwei Häufungspunkte, deren relative Intensitätsverhältnisse bei den beiden Proben unterschiedlich sind.

In dem relativ engen Frequenzfenster sind keine Einflüsse der Empfindlichkeit des Spektrometers zu erwarten, die eine derartige Strukturierung hervorriefen (dieses Problem wird bei den Wismutresonanzen erheblich, Abschnitt 6.2.1). Da ferner die T_1- und T_2-Werte an den beiden Maxima und an den weiteren Frequenzen nicht voneinander abweichen, muß diese Linienstruktur physikalische Ursachen haben.

NQR in sauerstoffbehandeltem 2212 Die Serie sauerstoffbehandelter Proben 2212 : O_x mit $x = 8.05$ bis $x = 8.20$ zeigt geringe Unterschiede in der Feldgradientenverteilung der

Proben (Bild 18). Tendenziell zeigt sich eine kleine Zunahme der Intensität bei größerem EFG, die jedoch an der Grenze der Meßgenauigkeit der Intensitäten liegt. Eine Frequenzverschiebung der Spektren wird nicht beobachtet, wenn man von geringen, durch apparativen Umbau des Empfangssystems bedingten, Abweichungen absieht, die ca. 0.5 MHz betragen und nicht mit x skalieren.

Aus diesen Beobachtungen läßt sich vermuten, daß die Abweichungen in den Linienformen der beiden isotopenangereicherten Proben, die im vorigen Abschnitt vorgestellt wurden, auf deren unterschiedlichen Sauerstoffgehalt zurückzuführen sind.

NQR in bleisubstituiertem 2212 Auch in der Probe 2212 : Pb_y, y=0.3 ist in dem NQR-Spektrum eine ähnliche Betonung der Intensitäten des Maximums hoher Frequenz zu erkennen, wie sie auch bei den sauerstoffreichen Proben gefunden wurde (Bild 19).
Der Einfluß der Bleisubstitution auf das Kupferspektrum ist qualitativ und quantitativ von dem der oben angeführten Sauerstoffdotierung kaum zu unterscheiden. Da die Auswirkungen ohnehin gering sind und weil sich zusammen mit dem Bleigehalt auch der Sauerstoffgehalt der Probe ändert, läßt sich nicht abschließend beurteilen, ob die Änderungen im Spektrum auf das Blei zurückzuführen sind.

NQR in isotopenangereichertem 2223 In den NMR-Spektren des isotopenangereicherten 2223 zeigt sich eine Abweichung von dem für 2212 erhaltenen Bild (Bild 20).

Zwar ist der Frequenzbereich der Kupferresonanz gegenüber dem des 2212 Spektrums unverschoben, aber es gibt starke Abweichungen in der Linienform. Statt zweier Häufungspunkte findet man nur einen, der bei einer anderen Frequenz auftritt als die beiden im 2212 gemessenen Maxima (vergleiche Bild 17). Dagegen stimmen die Flanken des Spektrums mit dem schärferen Abfall zur niedrigen Frequenz und dem langsamen Abklingen zur höheren Frequenz hin auch quantitativ recht gut mit dem Verhalten des 2212 Spektrums überein.

Da die veränderte Linienform sich in beiden untersuchten Proben zeigt und sie sich wie ein

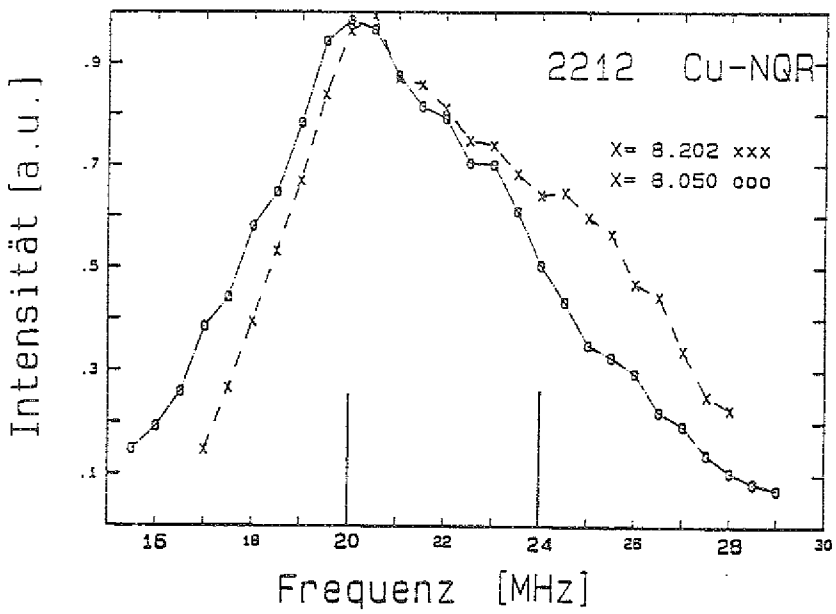


Abbildung 18: *Cu-NQR-Spektren der 2212 : O_x-Proben mit x=8.05 und x=8.20, gemessen bei 4.2K*

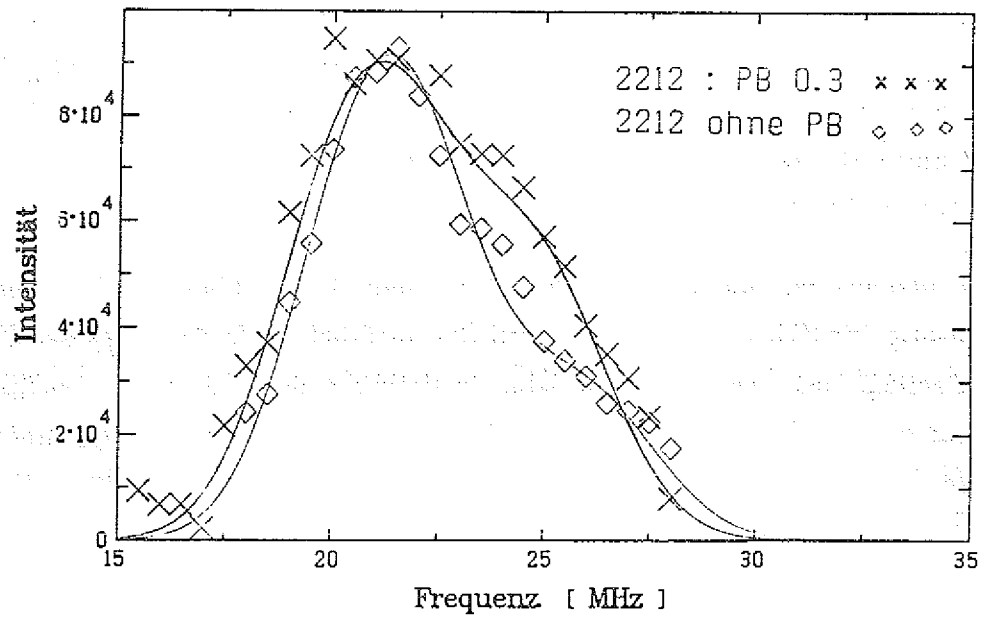


Abbildung 19: *Cu-NQR-Spektrum der 2212 : Pb_y-Probe mit y=0.3 und y=0, gemessen bei 4.2K*

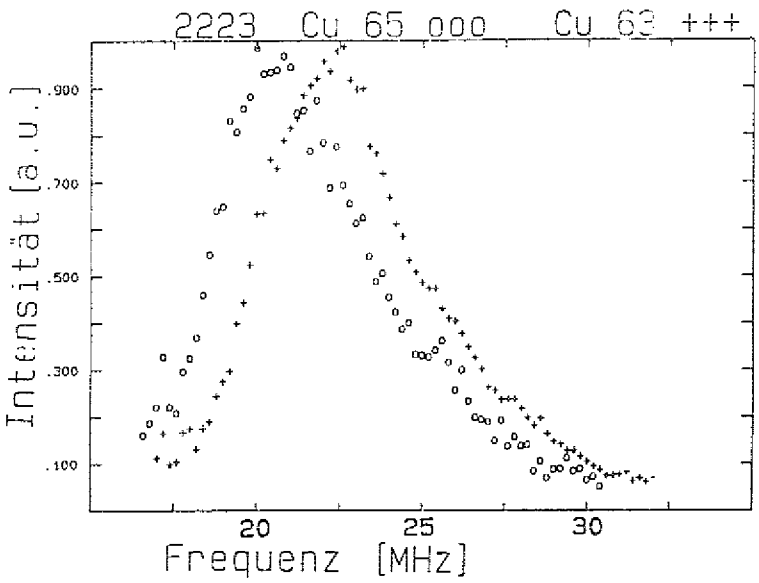


Abbildung 20: *Cu-NQR der isotopenangereicherten 2223 Proben, gemessen bei 1.5K. Frequenzverschiebung der Spektren gemäß dem Verhältnis der Quadrupolmomente.*

Kupferspektrum gemäß dem Verhältnis der Isotopenquadrupolmomente verschiebt, ist es klar, daß es sich um Kupferresonanzen handelt. Es wirft sich die Frage auf, ob in 2223 die Feldgradientenverteilung des pyramidal koordinierten Kupferkernes nur einen Häufungspunkt aufweist oder ob es sich um eine Überlagerung von Spektren zweier verschiedener Kupferplätze handelt.

Bildet man aus den Spektren von 2223 :^{63} *Cu* und 2223 :^{65} *Cu* mit Hilfe einer Intensitätsgewichtung, die sich nach der Häufigkeit des natürlichen Vorkommens der Probe richtet, eine Überlagerung, zeigt sich gute Übereinstimmung des so gewonnenen Spektrums mit den Ergebnissen der früheren Arbeit [49] an Proben natürlicher Isotopenhäufigkeit, einschließlich des gegenüber den 2212 Spektren auf 20.5 MHz verschobenen Maximums der EFG-Verteilung.

NMR in orientiertem polykristallinem 2223 Da die NMR-Spektren von orientierten Pulverproben eine bessere Linienauflösung ergeben, wurden solche Proben herangezogen

(Abschnitt 2.1.1).

Die Proben sind recht gut ausgerichtet, wie die richtungsabhängige Verschiebung des Kupfer-Quadrupolsatelliten zeigt. Es ist kein Hinweis auf Resonanzen des zweiten Kupferplatzes zu finden, weder in Form von zusätzlichen Satelliten noch als zweiter Zentralübergang (siehe Bilder 21 und 22).

Dies bedeutet, daß entweder die Resonanz des zweiten Kupferplatzes durch ungünstige Relaxationsraten unterdrückt wird oder sie in Hinblick auf ihre NMR-Charakteristik kaum von dem ersten, pyramidal koordinierten Platz abweicht.
Da sich in keiner Orientierung eine Aufspaltung oder eine Verbreiterung des Zentralüberganges andeutet, müßten die beiden nichtäquivalenten Kupfer im Rahmen der Auflösung die gleiche Knight-Verschiebung besitzen und außerdem annähernd den gleichen EFG erfahren, da auch keine zusätzlichen Quadrupolsatelliten im NMR-Spektrum zu finden sind.

5.1.2 Analyse des Einflußes der Modulation

Wie in Abschnitt (4.2.2) aufgezeigt wurde, bewirkt die Modulation der Kristallstruktur eine Verteilung des elektrischen Feldgradienten. Die in Abschnitt 5.1.1 vorgestellten Messungen der Kupferresonanzen lassen sich in diesem Sinne interpretieren. Den wichtigsten experimentellen Hinweis gibt Abbildung (17). Dort zeigte sich trotz Isotopenanreicherung und $I = \frac{3}{2}$ nicht eine einzelne NQR-Linie, sondern eine breite, strukturierte Verteilung des EFG.

Pyramidal koordinierter Kupferplatz Die spezielle Verteilung des EFG im Spektrum des 2212 läßt sich als Auswirkung einer Modulation verstehen, die im wesentlichen aus zwei EFG-Werten besteht. Diese bilden als häufigste EFG-Werte die beiden Maxima in dem Spektrum, um die herum die Beiträge der weniger häufig auftretenden Plätze liegen.

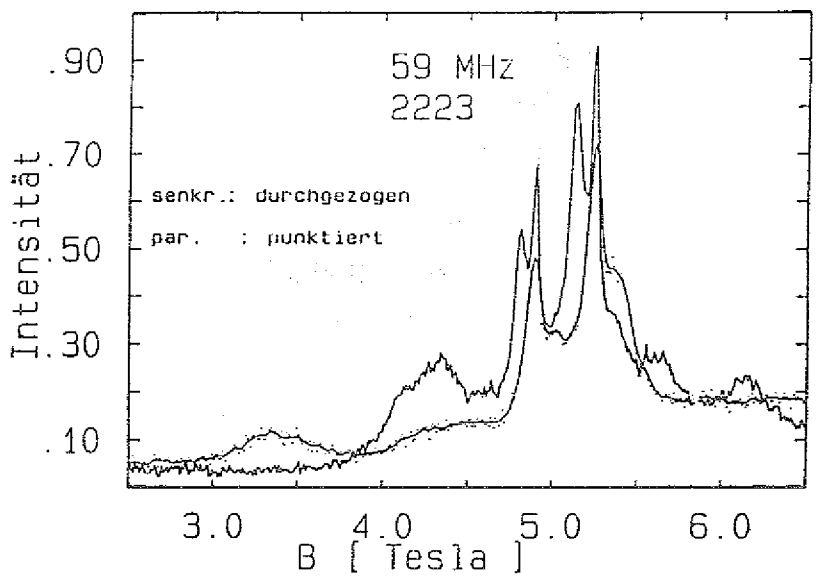


Abbildung 21: *Cu-NMR einer orientierten 2223-Probe mit $B_0 \perp c$ und $B_0 \parallel c$.*

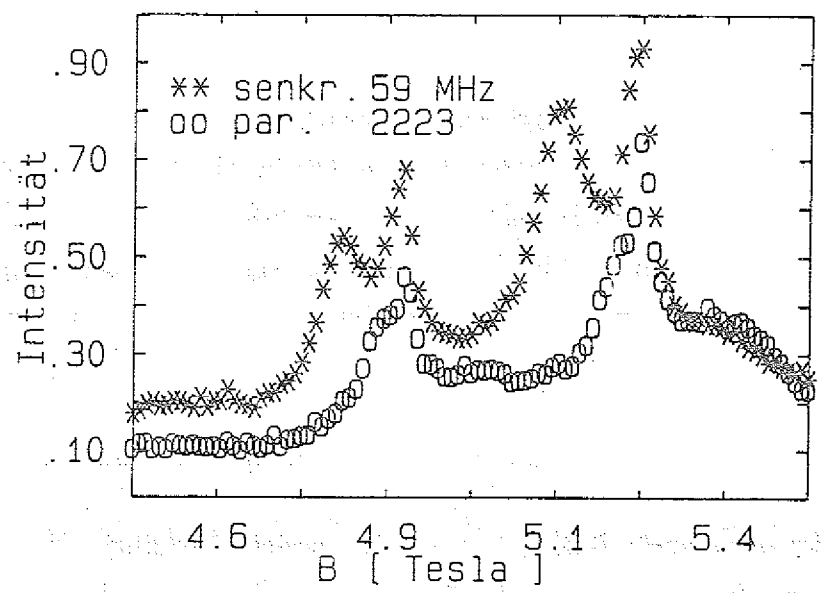


Abbildung 22: *Ausschnitt des Bereiches der Zentralübergange aus Bild 21.*

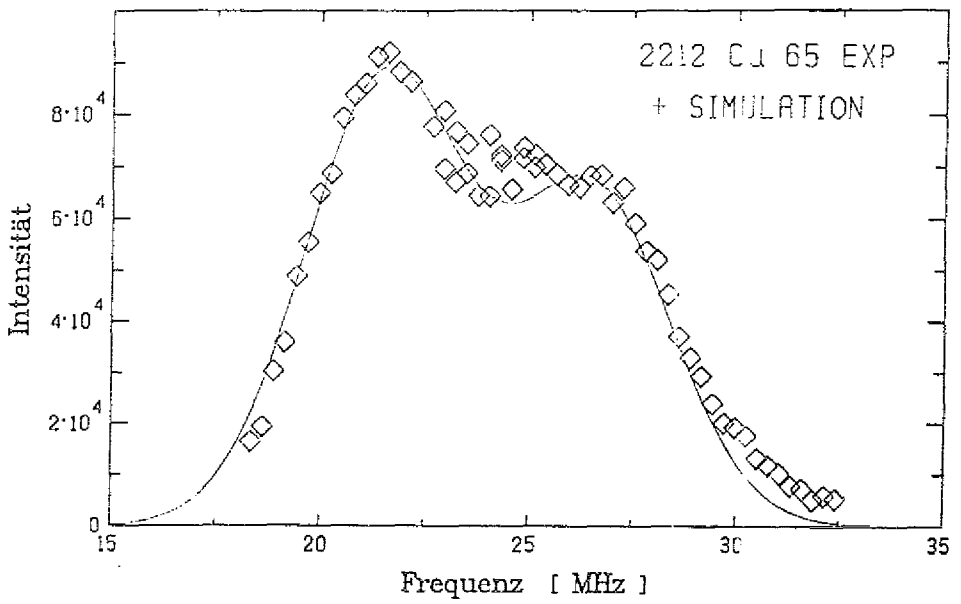


Abbildung 23: *Fit des NQR-Spektrums von ^{65}Cu durch die Spektren von zwei Kupferplätzen mit gaußförmig verbreitertem EFG.*

Das experimentelle Spektrum (Bild 17) wird durch einen Fit, der zwei breite Gaußlinien einander überlagert, bereits gut wiedergegeben (FWHM = 3.5 MHz) (Bild 23). Bei dieser Methode werden die EFG-Werte der Kupferkerne, die auf Zwischenplätzen sitzen, vereinfachend als *Verbreiterung der Gaußlinien* in die Beschreibung aufgenommen. Da die Quadrupolfrequenz aus den NMR-Messungen bekannt ist, enthält der Fit als Freiheitsgrade nur die Breite der Verteilung, die die Abweichung der EFG's der seltenen Plätze von dem EFG des häufigsten Platzes beschreibt und das Intensitätsverhältnis der beiden Anteile.

Ein Vergleich mit einem Cu-NQR Spektrum des $YBa_2Cu_3O_y$ mit $y \sim 6.55$ zeigt, daß die Interpretation des NQR-Spektrums als Folge der Modulation eine vernünftige Annahme darstellt (Bild 24) [47].

Die Probe mit $y \sim 6.55$ weist nämlich aufgrund einer besonderen Situation im Entleeren der Sauerstoffplätze in den Cu-O Ketten eine $2 \cdot a$-Überstruktur auf, die gerade alternierenden Folgen von leeren und vollen Ketten entspricht. Im Vergleich erweist sich die Verteilung

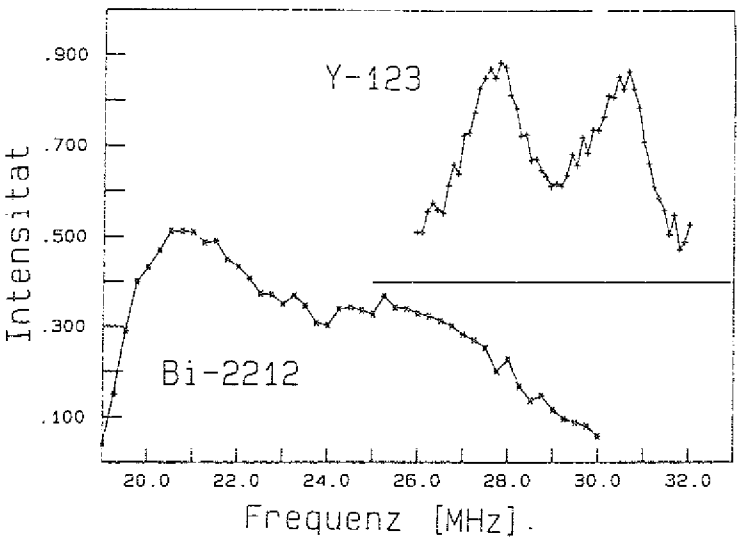


Abbildung 24: *Vergleich der ^{63}Cu-NQR von 2212 und von ^{63}Cu-II in $YBa_2Cu_3O_{6.55}$. In 2212 ist die Periode der Überstruktur 5a, in 123:$O_{6.55}$ 2a [47].*

der Kupfer-EFG-Werte des 2212 als breiter.

Dieser Unterschied in der Breite läßt sich durch eine einfache Strukturbetrachtung plausibel machen. Die Modulation beeinflußt in der Sauerstoffkoordination des Kupfers vor allem den Abstand Kupfer-Apexsauerstoff (Tabelle 4). In den Bi-HTSL ist die Schwankung dieses

Tabelle 4: *Cu-O_{Apex} Abstandsschwankung einiger HTSL mit Überstruktur*

Probe	Cu-O_{Apex} Å Min - Max	Referenz
123:$O_{6.5}$	2.27 - 2.35	[50]
2212	2.29 - 2.44	[51]
2223	2.31 - 2.49	[52]

Abstandes ungefähr doppelt so groß wie in dem Y-HTSL. Deshalb resultiert eine breitere EFG-Verteilung für die Kupferkerne der Bi-HTSL.

Aus dem Vergleich entnimmt man auch, daß trotz der enormen Linienbreite der 2212 Linien

die Modifikation des EFG nicht so weit geht, daß die Frequenzen des fünffach koordinierten Platzes des $YBa_2Cu_3O_y$ erreicht werden (31.5 MHz; vergleiche auch Bild 28).

Planar koordinierter Kupferplatz Wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben zeigt das Cu-NQR Spektrum der isotopenangereicherten 2223 Proben teils Abweichungen, teils Übereinstimmungen mit dem Spektrum des 2212. Da die Kristallstrukturen der beiden Verbindungen einander ähnlich sind und sich speziell in bezug auf die Modulation und die ersten Nachbarn des fünffach koordinierten Kupfers wenig ändert, liegt die Vermutung nahe, das Kupferspektrum des 2223 ebenfalls durch die Auswirkungen der Modulation auf den EFG zu erklären.
Die Abweichungen der NQR-Spektren des 2212 und des 2223 lassen sich dabei durch eine Überlagerung des im wesentlichen unveränderten Spektrums des pyramidalen Platzes mit dem des zusätzlich auftretenden *planar* koordinierten Kupfers beschreiben (Bild 25) [57].

Die Verhältnisse der beiden Beiträge zum Gesamtspektrum entsprechen den Anteilen der Häufigkeit der beiden Plätze in der Struktur (2:1). Der zusätzliche Beitrag liegt bei 23 MHz und konnte gaußförmig angesetzt werden. Wenn er tatsächlich dem planaren Kupfer zuzuordnen ist, bedeutet die kleinere Linienbreite, daß die Amplitude der Modulation in der Ebene des planaren Kupfers wesentlich schwächer ausgeprägt ist, als in der um wenige Ådaneben liegenden Schicht des pyramidalen Kupfers. Dies deutet darauf hin, daß die Amplitude der Modulation stark abnimmt, wenn man sich in c-Richtung von ihrem Entstehungsort entfernt.

Einfluß des Sauerstoffgehaltes in 2212 Die Verlagerung in den Intensitätsverhältnissen innerhalb der Kupferresonanz mußte für die sauerstoff- und bleidotierten 2212 Proben anhand von Proben untersucht werden, die Kupfer im natürlichen Isotopenverhältnis enthalten. Wenn man die Fitkurve aus Bild 23 als Vorlage nimmt und dann eine Überlagerung dieser mit einer entsprechend für ^{65}Cu abgeleiteten Kurve bildet, findet sich gute Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven der nicht-angereicherten Proben und deren

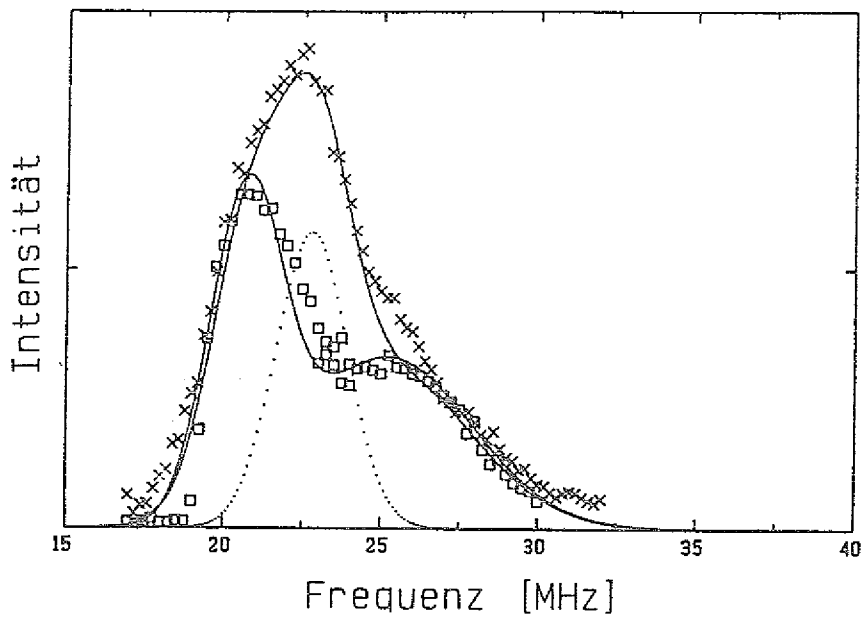


Abbildung 25: *Fit der EFG-Verteilung des 2223 NQR-Spektrums (Kreuze) durch das 2212-Spektrum (Quadrate) und einen weiteren, gaußförmigen Beitrag bei 23 MHz (punktierte Kurve). Summe der Einzelbeiträge im Verhältnis der Platzhäufigkeiten 2:1 (obere durchgezogene Linie).*

Gaußfits [49].

Es stellt also keine Einschränkung der Aussagekraft der Ergebnisse dar, die Spektren der Proben mit beiden Isotopen mit einer entsprechend größeren Anzahl Gaußkurven zu beschreiben, die durch die Verhältnisse der relativen Häufigkeiten und Quadrupolmomente gekoppelt sind. Insbesondere erhöht sich die Zahl der Freiheitsgrade der Fitprozedur nicht. Es zeigt sich, daß die Sauerstoffkonzentration die Resonanzfrequenzen der beiden Komponenten und die Breiten der Gaußverteilungen nicht beeinflußt. Lediglich die relativen Intensitäten zeigen eine kleine Verlagerung hin zu größerem EFG (Bild 26). Der Effekt ist recht gering eine Tendenz in diese Richtung ist aber deutlich.

Im Zusammenhang mit der Unklarheit, wo der überstöchiometrische Sauerstoff in die Verbindung eingebaut wird, bleibt festzuhalten, daß der Einfluß, den die Zunahme von x auf das Spektrum hat, sehr gering ist. Insbesondere werden keine neuen Kupferplätze geschaf-

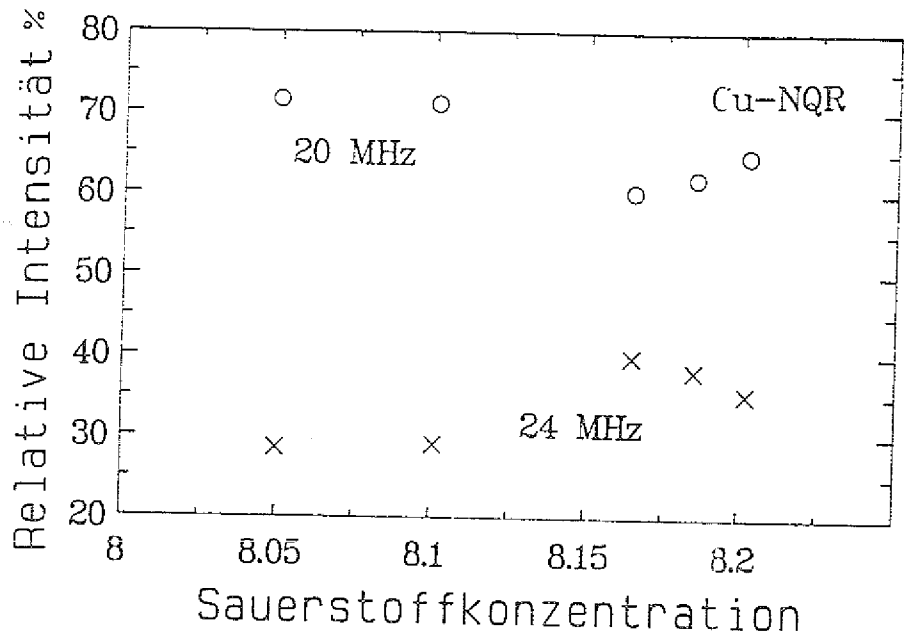


Abbildung 26: *Entwicklung der relativen Intensitäten in der Cu-NQR Verteilung in 2212 abhängig von der Sauerstoffkonzentration.*

fen, wie es bei einem Einbau in die Sauerstoffkoordination des Kupfers zu erwarten wäre. Es findet nur eine Umgewichtung in den Häufigkeiten der bereits bei dem kleinsten Sauerstoffgehalt existierenden Plätze statt.
Eine abschließende Bewertung dieser Probleme kann erst durch den Vergleich mit den Auswirkungen der Sauerstoffkonzentration auf die Wismutspektren gegeben werden (siehe Abschnitt 6) [75].

5.1.3 Cu-NMR in Tl-1223

Für die Interpretation der Untersuchungen an den Wismut-HTSL ist es interessant zu sehen, ob die Ähnlichkeit der Sauerstoffkoordinierung der Kupferplätze des Tl-1223 vergleichbare Feldgradienten erzeugt und ob andererseits die strukturellen Unterschiede in der Fernordnung und der in dieser Verbindung fehlende Versatz zwischen den Einheitszellen

sich auf die Linienbreiten der Kupferresonanzen auswirken.

Experimentelle Ergebnisse und Linienzuweisung Die Cu-NMR Messungen an Tl-1223 zeigen bei der Standard-Festfrequenz von 59 MHz, die auch den meisten Messungen an Wismut-HTSL zugrunde liegt, und die sich daher am besten für direkte Vergleiche zwischen NMR-Messungen an den beiden Proben eignen, fünf Quadrupolsatelliten (Bild 27).

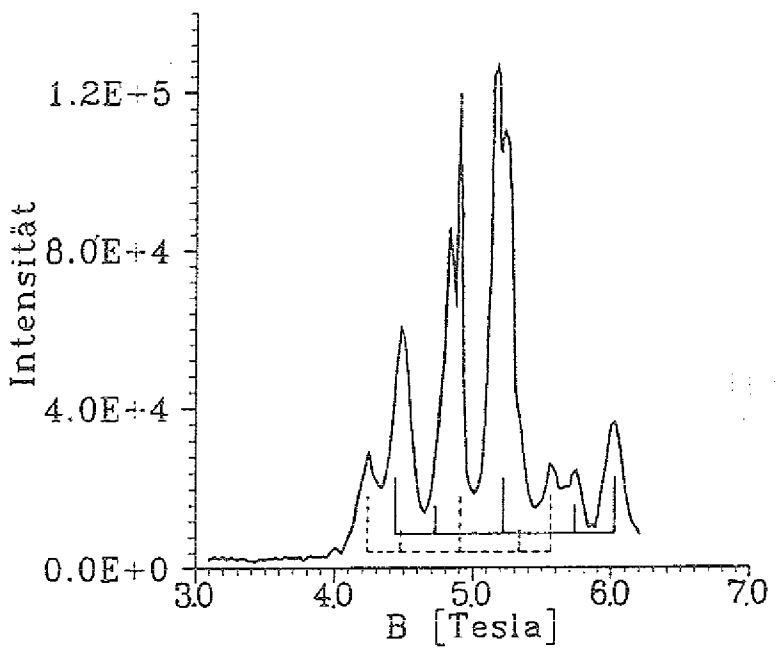


Abbildung 27: *Cu-NMR des Tl-1223 bei 4.2K und 59 MHz Festfrequenz. Die Linien sind aus Darstellungsgründen isotopenweise zusammengefaßt, so daß zwei Übergangsschemata in einem Balkendiagramm gemeinsam abgebildet sind. Dabei repräsentiert der Mittelbalken die beiden Zentralübergänge, die in der Pulverprobe nicht aufgelöst werden konnten. Die seitlichen Balken zeigen die Satellitenpositionen des häufigen, pyramidal koordinierten Kupferplatzes (lange Seitenbalken) und des selteneren, planar koordinierten Kupferplatzes (kurze Balken) an. Für das zweite Isotop ergibt sich ein analoges Schema (^{65}Cu ist gestrichelt dargestellt), das um das Verhältnis $\frac{^{65}\gamma}{^{63}\gamma}$ gegenüber dem ersten verschoben ist.*

Da es in der Verbindung zwei Kupferplätze und zwei Kupferisotope gibt, sind acht Quadrupolsatelliten zu erwarten. Besitzt ein Kupferplatz einen stark nichtaxialen Feldgradienten von mindestens etwa $\eta > 0.3$, können Satelliten unterdrückt sein. Da aber bereits fünf Satelliten direkt im Spektrum zu sehen sind, ist dies offensichtlich nicht der Fall und es folgt $\eta < 0.3$ für beide Kupferplätze.
Einige Satelliten sind aufgrund von Linienüberlagerung im 59 MHz Spektrum nicht direkt sichtbar. Der im 59 MHz Spektrum bei -4.5 T erscheinende Satellit, zeigt bei höheren Frequenzen seine Doppelstruktur und wurden für Cu-NMR bei 78.5 MHz aufgelöst (ohne Bild).

Zwei weitere Quadrupolsatelliten liegen im 59 MHz Spektrum unter den Flanken der intensitätsstarken Zentralübergänge, wo sie sich als Schultern andeuten. Bei sehr kleinen Meßfrequenzen von 35 und 25 MHz konnten sie von den Zentralübergängen getrennt werden (ohne Bild). Insgesamt ergibt sich die Linienzuweisung im 59 MHz Spektrum wie in Bild 27 eingetragen.

Die gemessenen Intensitätsverhältnisse geben eindeutige Hinweise auf die Platzzuordnung der Linien. Das Häufigkeitsverhältnis der Isotope ist aus Tabelle 2 mit ca. 2:1 bekannt und nach dem Strukturaufbau von Tl-1223 ist klar, daß der fünffach sauerstoffkoordinierte, pyramidale Kupferplatz doppelt so häufig in der Verbindung vorkommt, wie der vierfach koordinierte, planare Platz. Demzufolge ist die Quadrupolfrequenz des Cu-I Platzes, also die des pyramidalen Kupfers, die größere von beiden.

Bei der Bestimmung der Quadrupolfrequenz ist zu bedenken, daß in dem Frequenzbereich um 30 MHz nicht mehr von einer Quadrupolstörung des Zeemanüberganges gesprochen werden kann, da die Larmorfrequenz (25 MHz) nicht groß gegenüber der Quadrupolfrequenz (19.6 MHz) ist. Somit liegen keine gut definierten Quantenzahlen m_s vor und es ist nicht trivial, ohne Kenntnis von η aus den Linienpositionen der bei diesen Messungen bestimmten Satelliten eine Quadrupolfrequenz zu berechnen. Jedoch konnte anhand dieser Messungen gezeigt werden, daß acht Quadrupolsatelliten in dem Spektrum vorhanden sind.

Vergleicht man die Linienpositionen der Quadrupolsatelliten aus Bild 27 mit berechneten

Spektren (siehe Tabelle 5), so schließt man auf:

$$\begin{aligned} f_Q(^{63}Cu - I) &\sim (19.6 \pm 0.25)\, MHz \\ f_Q(^{63}Cu - II) &\sim (12.5 \pm 0.50)\, MHz \\ \eta(Cu - I) \sim \eta(Cu - II) &\sim 0.1 - 0.2 \end{aligned} \tag{27}$$

Die größere Ungenauigkeit der Cu-II Frequenz ist durch die geringere Intensität der Satelliten und die größere Linienüberlagerung nahe bei den Zentralübergängen bedingt.

Tabelle 5: *Vergleich von exakt diagonalisiert gerechneten, theoretischen Satellitenlagen für $\eta = 0$ und $\eta = 0.3$ für $f_Q = 19.6$ und 12.5 MHz bei mehreren Festfrequenzen mit den experimentellen Positionen der Quadrupolsatelliten beider Kupferisotope. Die Satellitenkennzeichnung erfolgt über das Isotop, f_Q des Platzes und die Bezeichnung u-/o- für Feldwert unter- bzw. oberhalb der Larmorfrequenz (Spalte 1). Sterne markieren die Satelliten, deren Auflösung nur für andere Meßfrequenzen als der in Bild (27) gelang.*

Satellit für f_Q	experimentell	theoretisch $\eta = 0$	theoretisch $\eta = 0.3$	Meßfrequenz
MHz	Tesla	Tesla	Tesla	MHz
u-65/19.6	4.25	4.13	4.37	59
o-65/19.6	5.56	5.63	5.40	59
u-63/19.6	4.48	4.37	4.64	59
o-63/19.6	6.02	6.09	5.82	59
o-63/12.5	5.75	5.79	5.65	59
u-65/12.5	4.48	4.40	4.55	59
u-63/12.5	*2.63 (1.75)	2.56 (1.68)	2.73 (1.85)	35 (25)
o-65/12.5	*3.34 (2.53)	3.37 (2.54)	3.23 (2.39)	35 (25)
u-63/19.6	*2.32 (6.22)	2.28 (6.09)	2.52 (6.36)	35 (78.5)
u-65/12.5	*2.38 (5.86)	2.42 (5.93)	2.57 (6.08)	35 (78.5)

NQR-Untersuchungen stellen die zuverlässigere Methode dar, um Quadrupolfrequenzen

zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht mehr möglich zur Bestätigung der NMR-Ergebnisse NQR durchzuführen.

Wie in den Ausführungen zur Struktur der Thallium-HTSL angedeutet wurde, ist es sehr schwer, das Material einphasig herzustellen. Mehrphasigkeit einer Probe zeigt sehr negative Auswirkungen auf NMR-Spektren, was im Falle der Kupfer-NMR zu einem breiten Signalhintergrund oder zu zusätzlichen Linien führen würde. Alle Strukturen in den NMR-Spektren der hier verwendeten Probe ließen sich als Komponenten der Spektren von zwei Kupferplätzen identifizieren und beweisen so die gute Phasenreinheit der Probe.

Vergleich der Cu-NMR an Tl-1223 und Bi-HTSL Die Ähnlichkeit in der Nahordnung (Sauerstoffkoordinierung) des pyramidalen Kupferplatzes der Tl-1223 und der Bi-2212 und Bi-2223 Verbindungen drückt sich auch in den Quadrupolfrequenzen aus. Vergleicht man für ^{63}Cu die Frequenzen der Maxima in den EFG-Verteilungen, sieht man kaum einen Unterschied. Dies spricht sehr dafür, daß erstens die 'Sauerstoffpyramide', die diese Kupferkerne umgibt, den effektiven Feldgradienten am Kupferkernort dominiert. Denn die weitere Umgebung unterscheidet sich in allen drei Phasen mehr oder weniger voneinander, der gemessene EFG, respektive der *häufigste EFG-Wert*, bleibt aber dessenungeachtet praktisch konstant. Und zweitens scheint die Sauerstoffpyramide als Strukturbaustein betrachtet in ihrem geometrischen Aufbau weder durch die starke Modulation der Struktur in den Wismutphasen noch durch die Umstellung von Doppelschichtcharakter auf Einzelschicht in den Bi-O bzw. Tl-O Ebenen beeindruckt zu sein.

Dies bedeutet zunächst, daß man mit NMR und NQR Methoden zur Hand hat, mit denen der für die Supraleitung wichtige Kupferplatz sowie seine nächste Umgebung studiert werden können. Außerdem bestätigt sich der verbindende Charakter, den die $Cu-O_5$-Komplexe als gemeinsames Merkmal der meisten HTSL Verbindungen haben. Somit lautet die Kernaussage des Vergleichs der Feldgradienten des pyramidalen Kupfers der Tl- und Bi-HTSL: *'Die lokale Ladungsverteilung um den die Supraleitung tragenden Kupferplatz ändert sich für die Phasen mit großem T_c wenig'!*

Aus dem Vergleich der Cu-NMR der Wismutphasen mit Tl-1223 bei 59 MHz entnimmt man weiterhin, daß Tl-1223 wenn überhaupt, dann nur eine wesentlich schwächere Modulation der Struktur aufweist als die Wismut-HTSL. In die Linienbreiten der Quadrupolsatelliten, die man aus den NMR-Messungen entnimmt (Abbildungen 16 und 27), geht die Breite der Verteilung des Feldgradienten ein. Für Bi-2223 ist sie 2.8 mal breiter als für Tl-1223 (FWHM der oberen Satelliten des ^{63}Cu des pyramidalen Platzes). Dies steht in guter Übereinstimmung mit den wenigen Strukturstudien, die sich quantitativ mit der Verschiebung der Ionen in Tl-1223 befassen [34].

Damit sind Vermutungen, die auf dem gemeinsamen Merkmal 'Modulation der Struktur' als Grund für die großen Sprungtemperaturen dieser Phasen fußen, insofern infrage gestellt, als die Amplituden der Modulation der verschiedenen Phasen erheblich voneinander abweichen. Tl-1223 hat, nach der Breite der EFG-Verteilung der Kupferresonanz zu schließen, keine starke Modulation der Struktur und dennoch ein großes T_c.

Die Quadrupolfrequenz des planaren Kupferplatzes liegt in Tl-1223 deutlich niedriger als in Bi-2223, obwohl die Sauerstoffkoordinierungen sich sehr ähnlich sind. Es ist bis heute völlig unklar, was die Ursache für diesen Unterschied ist. Die genauen Positionen der einzelnen Gitterbausteine sind für Tl-1223 noch nicht genau genug bekannt, um daraus Änderungen des EFG abschätzen zu können. Möglicherweise gehen in den Betrag des EFG des planaren Kupfers in Tl-1223 die Veränderungen in der Fernordnung der Struktur ein, die im Vergleich mit Bi-2223 vor allem in dem fehlenden Versatz zwischen den Einheitszellen und in der Ausprägung der Modulation liegen.

Anders stellt sich die Situation beim pyramidal koordinierten Kupfer dar, wo die Frequenzen in beiden Phasen identisch sind, die Breite der Verteilung aber deutlich unterschiedlich ist. Aus diesem Ergebnis würde man nicht auf bedeutsame Änderungen in den Beiträgen der Fernordnung zum Gesamt-EFG schließen, sondern nur eine lokal schwächer ausgeprägte Modulation vermuten.

5.1.4 Kritischer Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur

Es existiert eine Reihe von Veröffentlichungen zu den NQR-Resonanzen der pyramidal und planar sauerstoffkoordinierten Plätze in 2212 und 2223. Während es in bezug auf die Quadrupolfrequenzen des fünffach koordinierten Kupferplatzes gute Übereinstimmung gibt, könnten die Widersprüche bei der Linienzuweisung des planaren Platzes kaum größer sein.

Pyramidaler Platz Alle Autoren, die in diesem Gebiet publiziert haben, stimmen in bezug auf die Resonanzfrequenzen und die Zuweisung der EFG-Verteilungen auf den pyramidalen Platz überein ([1], [2], [3], [53], [54]). Rajarajan et al. finden eine andere Intensitätsverteilung innerhalb der Verteilung des EFG und Fujiwara et al. detektieren auf dem breiten Signal vier zusätzliche schmale Linien in 2223, die sie den beiden Plätzen und Isotopen zuordnen.
Die Messungen von Lipinski et al. und Oashi et al. decken sich exakt mit den in dieser und früheren Arbeiten des Autors vorgestellten Ergebnissen [49]. Michalak et al. [56] und Lipinski et al. [57] deuteten nach Untersuchungen an isotopenangereicherten Proben in Übereinstimmung die Verteilung des EFG des pyramidalen Platzes als durch die Modulation der Struktur bewirkt.

Planarer Platz Wie oben erwähnt weisen Fujiwara et al. [3] wie der Autor die Resonanz des planaren Platzes mit in die breite Verteilung des EFG, die um 20 MHz beobachtet wird. Oashi et al. [58] finden bei 31 MHz sehr schwache Linien, die nicht dem Häufigkeitsverhältnis der beiden Gitterplätze des Kupfers genügen können.
Statt und Song [55] publizierten 1991 NMR-Messungen an einer gut orientierten Pulverprobe des 2223, die sie bei 4.2 K in den Orientierungen c-Achse $\perp B_0$ und c-Achse $\parallel B_0$ durchgeführt hatten. Sie fanden in ihren Proben zusätzlich zu den Resonanzen des pyramidal koordinierten Kupfers eine zweite Kupferresonanz, für die sie eine Quadrupolfrequenz

von $f_Q = 7.5\,\mathrm{MHz}$ für ^{63}Cu bestimmten, die sich konsistent in beiden Orientierungen ergab.
Damit erhält man aus der Literatur die in Tabelle 6 zusammengestellten Angaben zur Quadrupolfrequenz des planaren Kupfers.

Tabelle 6: *Literaturangaben der Quadrupolfrequenz des planaren Kupferplatzes in Bi-2223*

Autor	$f_Q(^{63}Cu)$ [MHz]	Referenz
Fujiwara	19.75	[3]
Oashi	31.5	[2]
Michalak	23	[56]
Statt	7.5	[55]

Statt und Song berichten, daß sie für die beiden Kupferresonanzen eine unterschiedliche Knight-Verschiebung finden. Dies, sowie die Existenz des zweiten Kupferplatzes, der zu einem EFG mit einer Quadrupolfrequenz von ca. 7.5 MHz führt, kann durch die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen nicht bestätigt werden. Auch die Messungen an orientierten Proben (vergleiche Bild 21 und 22) zeigen insbesondere keine Aufspaltung oder Verbreiterung des Zentralüberganges, wie es für unterschiedliche Knight-Verschiebungen zu erwarten ist.

Die Frage bleibt offen, ob die Unterschiede in den Cu-NMR Messungen der verschiedenen aufgeführten Autoren auf physikalische Unterschiede in den Proben oder auf Beiträge aus Fremdphasen zurückgehen. Beides könnte z.B. durch die Auswirkungen der Bleidotierung zustande kommen, die in unterschiedlichen Mengen vorgenommen worden sein könnte. Auch die Einwaageverhältnisse der Kationen können stark voneinander abweichen, so daß mit unterschiedlichen Mengen und Formen von kupferhaltigen Fremdphasen gerechnet werden muß. Leider geben die Autoren keinen Einblick in diese Details ihrer Probe.

Zalesskii et al. [57] berichteten in einer späteren Arbeit von einer Kupfer-NQR-Resonanz

einer nichtsupraleitenden Fremdphase, die in ihren 2223-Proben auftrat. Sie isolierten die Phase und bestimmten ihre Resonanzfrequenz zu 31 MHz (^{63}Cu). Der Schluß liegt nahe, daß die schwachen Resonanzen, die Oashi et al. dem planaren Kupfer zuordnen, aus derselben Fremdphase stammen und nichts mit dem zweiten Kupferplatz des Supraleiters zu tun haben.

Eine andere Methode, Informationen über die lokalen Feldverteilungen zu bekommen, ist ^{17}O-NMR. Das Kernquadrupolmoment des Sauerstoffisotops ist viel kleiner als das der Kupferisotope, so daß die Quadrupolwechselwirkung schwächer ist. Aus den derzeit vorliegenden Messungen lassen sich deshalb nur tendenzielle Aussagen bezüglich der Breite der EFG-Verteilungen entnehmen. Sie scheinen zu bestätigen, daß die Breite - und damit die Modulation - in der Ebene des pyramidalen Kupfers größer ist, als in der des planaren Kupfers [59], [60].

Versuch einer Einordnung der EFG-Werte in einen größeren Zusammenhang

Vergleicht man nur die in fast allen HTSL Verbindungen auftretenden pyramidal sauerstoffkoordinierten Kupferplätze, zeigt sich eine Tendenz der NQR-Frequenz des Kupfers mit wachsendem T_c zu fallen [4] (Bild 28). Dieser Zusammenhang darf nicht allzu hoch bewertet werden, da die Linienbreite der Resonanzen in einigen Verbindungen so groß ist, daß sie zu einem gewissen Grad diese Aussage relativiert. Außerdem tritt diese Korrelation nicht in allen Phasen auf. Sie gilt z.B. nicht für Y-123 mit Selten-Erd-Substitutionen und auch nicht für Phasen des Y-123 mit reduziertem Sauerstoffgehalt. Andererseits zeigt sich das Skalieren von f_Q mit T_c ausschließlich bei dem fünffach koordinierten Kupfer, bei dem man im wesentlichen die die Supraleitung tragenden Verhältnisse vermutet. Sieht man von der Phase Bi-2212 ab, skalieren die *Maxima* der Verteilungen sogar recht gut mit T_c. Der Grund für dieses Skalieren dürfte in dem Einwirken des Loches in der d-Schale des Kupfers auf den EFG am Kupferkernort liegen.

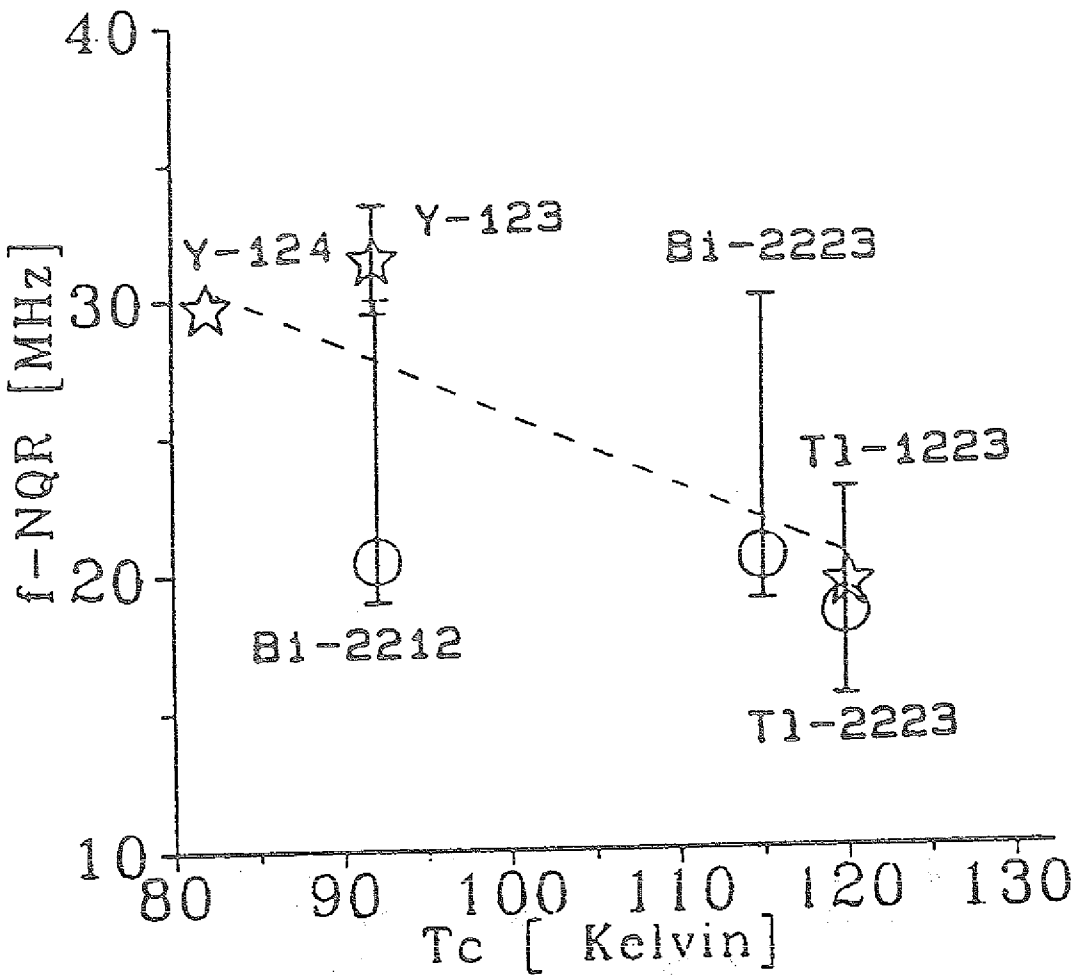


Abbildung 28: *Abhängigkeit der NQR-Frequenzen des fünffach koordinierten Kupfers einiger HTSL-Verbindungen von T_c. In einigen Fällen ist die Linienbreite angedeutet und das Linienmaximum hervorgehoben. Kreise geben Ergebnisse dieser Arbeit wieder, Sterne die von [46] und [61].*

5.2 Suche nach Kupferresonanzen in 2201

Es wurden mehrere 2201-Proben untersucht, die sich insbesondere hinsichtlich ihrer supraleitenden Eigenschaften stark unterschieden. Darunter befanden sich eine nicht-supraleitende Phase mit starkem Wismutüberschuß, eine Phase mit $T_c = 85$ K, die später als sogenannter 1.5-Schichter identifiziert wurde [62] und eine Probe mit nominell $T_c = 10$ K.

Der Kupferplatz der 2201 Phase befindet sich in einer oktaedrischen Sauerstoffkoordination. Ein idealer Sauerstoffoktaeder bewirkt gar keinen Beitrag zum Feldgradienten. Mit wachsender c-axialer Verzerrung entsteht ein größer werdender, symmetrischer Feldgradient, dessen Symmetrie nur für nichtaxiale Verformungen verlorengeht.

5.2.1 Experimentelle Ergebnisse

In keiner der studierten Phasen konnten Nullfeldresonanzen gefunden werden, die dem Kupfer zuzuweisen wären. Mit NMR nimmt man ein Spektrum auf, das bezüglich der Larmorfrequenzen der Kupferisotope nicht symmetrisch ist. Dieses Spektrum sieht für alle untersuchten 2201 Proben gleich aus. Im Vergleich mit einem 2212-Cu-NMR Spektrum wird die Asymmetrie der 2201 Spektren besonders deutlich (Bild 29).

Die Intensitäten des 2201 Spektrums sind besonders zur Hochfeldseite hin stark ausgeprägt und gehen deutlich über das obere Ende des 2212 Spektrums hinaus, wie auch Experimente bei kleineren Festfrequenzen gezeigt haben, in denen das NMR-Spektrum zu kleineren B_0-Werten verschoben ist. Die 2201 NMR-Spektren zeigen über den ganzen Feldbereich keine deutliche Struktur, das einzige Kriterium, das sich zur Beschreibung der Spektren heranziehen läßt, ist ihr relativ 'scharfes' Ende zu kleinen äußeren Feldern hin.

In diesem Sinne sind die NMR-Experimente mit den NQR-Messungen konsistent, da auch sie keinen dem Kupfer zuweisbaren Feldgradienten zeigen können.

Auch zahlreiche Versuche die Meßempfindlichkeit zu erhöhen brachten keine NQR-Kupfer-

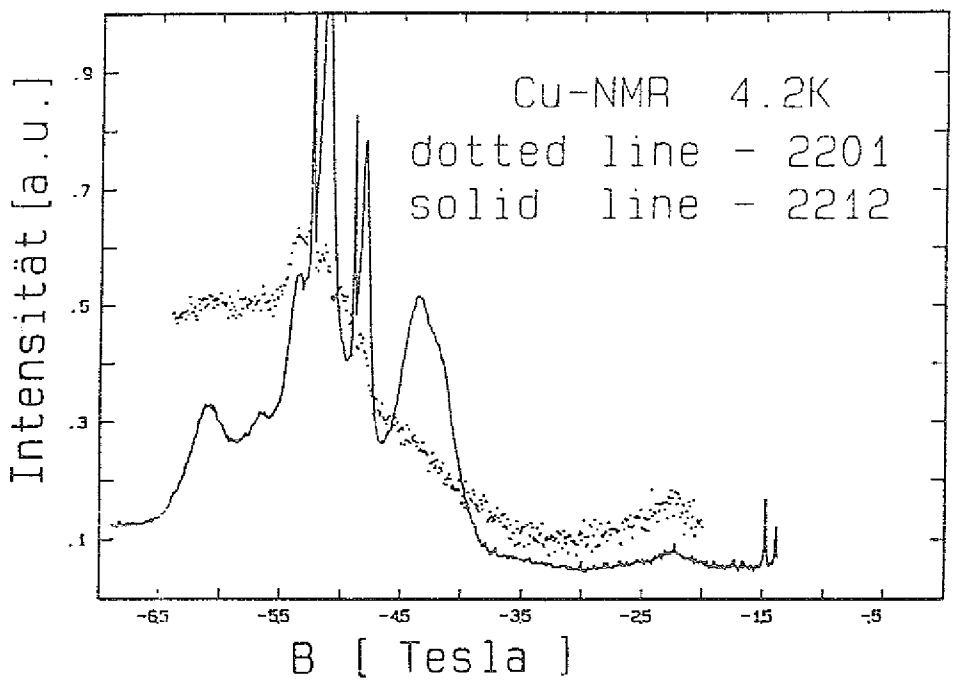


Abbildung 29: *Gegenüberstellung der Cu-NMR einer 2212 Probe und der asymmetrischen Resonanz der 2201 Proben bei 4.2 K und 59 MHz.*

resonanz zu Tage. Weder Messungen bei 1.5 K noch Experimente mit sehr langer Triggerzeit zwischen den Spin-Echo Folgen, die eine etwaige Unterdrückung durch sehr langes T_1 ausgleichen, führten zu positiven Ergebnissen in der NQR.

Für die NMR ergeben sich durch diese Variationen dagegen Veränderungen (Bild 30). Das NMR-Spektrum des 2201 weist ein Relaxationsverhalten auf, das stark an das der Wismut-NQR (siehe Abschnitte 6 und 7) erinnert, insbesondere das T_2-Verhalten, das mit Cu-NQR in 2212 verglichen, um fast eine Größenordnung länger ist.
Die Wanderung der 'Kante' des NMR-Spektrums der 2201 Verbindungen erfolgt entgegen dem Verlauf, den man für eine Kupferresonanz mit $f_Q < f_L$ erwarten würde. Die Verschiebung gegen die Larmorfrequenzen der Kupferisotope geht aus Bild (30) hervor. Im Feldfenster liegt oberhalb der Kupfer-Larmorfrequenz die des Wismutisotops. D.h. die Wanderung des Resonanzendes entspricht nicht dem einer Kupferresonanz, kann aber viel eher als Wismutresonanz aufgefaßt werden. Für dieses ist aufgrund des großen Kernspins

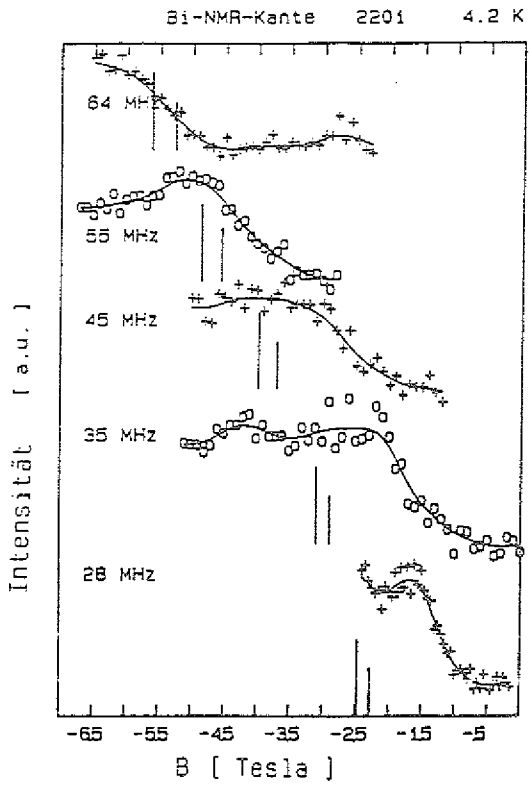


Abbildung 30: *Wanderung des NMR-Resonanzendes in 2201 für verschiedene Festfrequenzen; unterlegte Balken markieren die Larmorfrequenzen der Kupferisotope. Die die Meßpunkte verbindenden Linien haben keine physikalische Bedeutung.*

ein viel breiteres NMR-Spektrum zu erwarten als für die Kupferkerne. Ein Vergleich mit Abschnitt 6 macht deutlich, daß man bei den verwendeten Festfrequenzen *unterhalb* der NQR-Frequenz des Wismuts arbeitet. In einem solchen Fall liegen gemischte Quantenzahlen in dem System vor, so daß rechnerisch schwer nachvollziehbare Effekte das Spektrum bestimmen.

5.2.2 Interpretation der Ergebnisse und Vergleich mit derLiteratur

Unterdrückung der Cu-Resonanzen Da auch kein Zentralübergang eines Cu-NMR Spektrums nachgewiesen wird, der auch ohne Quadrupolstörung als reiner Zeemanübergang existiert, bleibt als Erklärung der Unterdrückung von Cu-NQR *und* Cu-NMR nur das Relaxationsverhalten der Kerne.
Es ist bekannt, daß fluktuierende antiferromagnetische Momente die transversale Relaxation drastisch beschleunigen können, bis hin zur vollständigen Unterdrückung der Linien. Diese Unterdrückung versteht sich im Sinne einer kleinsten apparativ noch beobachtbaren Zeit, zu der das im Experiment erzeugte Echo bereits so stark abgeklungen ist, daß ein Nachweis nicht mehr gelingen kann.

Nun postulieren einige phänomenologische Modelle zur HTSL-Supraleitung gerade einen Phasenübergang zum Antiferromagnetismus für verschwindende Supraleitung [63]. Im Falle der Bi-2212 führt z.B. die Substitution zweiwertigen Kalziums durch dreiwertiges Yttrium zu einem solchen Phasenübergang [64]. Dieses Phänomen tritt so häufig bei der Unterdrückung der Supraleitung von HTSL-Verbindungen auf, daß einige Physiker es für kennzeichnend für HTSL-Supraleiter halten [65]. Hier ist einzuwenden, daß viele, aber nicht *alle* Versuche, die Supraleitung der HTSL durch Substitutionen zu unterdrücken, zu antiferromagnetischen Phasen führen.

Die 2201 Phasen befinden sich sehr nahe an diesem Übergang, wie man an ihrem niedrigen T_c ablesen kann, bzw. sind bereits nicht-supraleitend. In diesem Zusammenhang bildet der 1.5-Schichter eine Ausnahme. Man kann aber annehmen, daß seine Supraleitung im wesentlichen auf die Bereiche, die die zweischichtigen Kupferebenen enthalten, beschränkt ist. Diese sind durchaus seltener als die einschichtigen Kupferebenen, worüber der suggestive Name '1.5-Schichter' leicht hinwegtäuscht. Man geht davon aus, daß die Verbindung nur etwa alle 5-10 Elementarzellen eine Doppelschicht Cu-O aufweist. Dieses Verhältnis dürfte genügen, um dem System den Einschichtcharakter aufzuprägen, der die Kupferresonanzen unterdrückt.

Insgesamt muß man annehmen, daß die NMR- und NQR-Resonanz des Kupfers durch ein kurzes T_2 unterdrückt wird, das durch den Übergangscharakter zwischen Antiferromagnetismus und Supraleitung bewirkt wird. Das muß nicht bedeuten, daß sich dieser Effekt auch auf das Relaxationsverhalten der anderen in der Verbindung enthaltenen Kerne gleichstark auswirkt. Sie können durchaus beobachtbar bleiben, weil der Effekt dort am stärksten wirkt, wo die lokalisierten bzw. fluktuierenden Momente sitzen, am Kupferkern.

Vergleich mit der Literatur In der Literatur werden im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Arbeit Nullfeldresonanzen des Kupfers publiziert [66] und [4]. Die Autoren finden eine Quadrupolfrequenz von ca. 35 MHz für ^{63}Cu, die eine ähnlich breite Verteilung des EFG aufweist wie die Resonanz des pyramidalen Platzes im 2212.

Die unterschiedlichen Ergebnisse erklären sich möglicherweise im Zusammenhang mit den supraleitenden Eigenschaften der individuellen Proben, die sehr stark von den Substitutionen, die man zur Kristallisation der Phase benötigt, abhängen.

Um die zur Literatur abweichenden Ergebnisse zu verstehen, wurden Vergleichsmessungen an der Originalprobe der Arbeit [4] durchgeführt, einem nominellen 10 K-Supraleiter. Auch an dieser Probe konnten vom Autoren *keine* Kupferresonanzen gefunden werden. Wohl überschneidet sich der in [4] angegebene Bereich der Nullfeldresonanz des Kupfers mit der beginnenden untersten Wismutlinie (siehe Abschnitt 6), was die Berliner Autoren nicht erkennen konnten, da sie nicht bis zum oberen Frequenzende der Linie gemessen haben.

Eine eindeutige Zuweisung einer NQR-Linie als Kupferresonanz ist nur möglich, wenn man die Linienabstände und Intensitätsverhältnisse der Linien beider Isotope miteinander vergleicht oder die NQR-Resonanzfrequenz mit der Quadrupolfrequenz vergleicht, die man aus einem NMR-Spektrum ermittelt. Im Falle der in [4] publizierten Nullfeldresonanz wurden keine NMR-Messungen durchgeführt und eine Auflösung in Linien, die sich den beiden Kupferisotopen zuweisen lassen, ist angesichts der geringen Struktur der sehr breitverteilten Resonanz sehr zweifelhaft. So muß die Frage der Kupferresonanz in 2201 mit $T_c = 10$ K weiterhin als offen gelten. Möglicherweise spielen aber auch die im vorigen Paragraph an-

Paragraph angeführten physikalische Gründe die entscheidende Rolle dabei, ob Kupferresonanzen auftreten oder unterdrückt werden. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben waren allesamt nichtsupraleitend (Im Falle des 1.5-Schichters ist zwar ein bedeutender Volumenanteil supraleitend, aber strukturell ist der größere Teil des Volumens 2201-artig). Auch die nominell bei 10 K supraleitende Berliner Probe zeigte bei eigenen Suszeptibilitätsmessungen keinen Diamagnetismus! Diese Probe scheint einen Alterungsprozeß durchlaufen zu haben, bei dem sie ihre supraleitenden Eigenschaften einbüßte.

Die in der Literatur vorgestellten Proben waren allesamt supraleitend und zeigten Cu-NQR. Unsere Proben waren dagegen nicht supraleitend und zeigten keine Cu-NQR. So ist anzunehmen, daß das Auftreten der Supraleitung die Relaxationsmechanismen der NQR-Linien derart beeinflusst, daß die Resonanz beobachtet werden kann. Dies ist nicht im Widerspruch zu unserer Erklärung der Unterdrückung der Kupferresonanzen in 2201 durch die langsame Fluktuation der magnetischen Momente des Kupfers im Übergangsbereich zwischen Antiferromagnetismus und Supraleitung.

6 Wismutspektren

Außer den in Abschnitt (5) diskutierten Kupfer NQR-Linien finden sich in allen drei Wismutphasen weitere Nullfeldlinien (Bild 31). Im gesamten untersuchten Frequenzbereich oberhalb 50 MHz treten diese Spin-Echo Resonanzen auf. Bei 59, 67, 85 und ca. 120 MHz bilden sich Maxima aus, deren Halbwertsbreiten für die beiden unteren Peaks etwa 4.5 MHz und für das Maximum bei 85 MHz nur ca. 3 MHz betragen. Die Struktur bei 120 MHz ist in den meisten untersuchten Verbindungen deutlich schwächer ausgeprägt, als in Bild 31. Zwischen 30 und 50 MHz sieht man den Rauschuntergrund. Das S/R-Verhältnis der

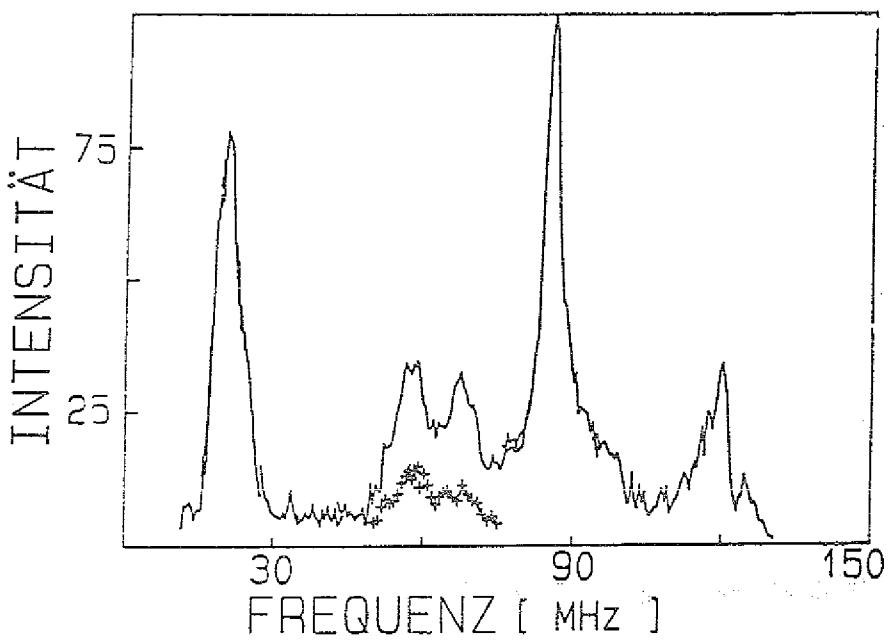


Abbildung 31: *Bi-NQR und Cu-NQR einer 2212-Phase, 1.5K, +++ Meßkurve vor Remanenz (siehe Abschnitt 6.2).*

schwächeren Linien liegt nur bei etwa 5:1, das der stärkeren 85 MHz Linie bei 16:1 und ist typisch für die meisten Proben nach Mittelung über ca. 500 Signale. Durch das geringe S/R-Verhältnis ist auch die leichte Überstruktur bedingt, die auf einigen der Peaks eine besondere Linienform vortäuscht. Zwischen ca. 120 und 130 MHz liegt die obere Frequenz-

grenze des Spektrometers, die zusätzlich die Linienform in diesem Bereich beeinträchtigt.

Die Linien sind, wie schon die Cu-NQR bei 20 MHz, im Vergleich zu denen des $YBa_2Cu_3O_y$ von geringer Intensität und auffallend großer Linienbreite. Um ein günstiges S/R-Verhältnis zu erreichen, waren Meßtemperaturen von 4.2K, besser von 1.5K notwendig. Außerdem erwies sich die Messung im 'remanenten' Zustand, wie er in Kapitel 6.2 eingeführt wird, als hilfreich, wie der Intensitätsgewinn in Abbildung 31 demonstriert. Ein direkter Vergleich der Intensitäten der Kupferlinien mit denen der Wismutlinien ist u.a. wegen der frequenzabhängigen Empfindlichkeit nicht möglich.

6.1 Identifikation der Linien

Als Ursache dieser zusätzlich zur Kupferresonanz auftretenden Nullfeldlinien fallen die NMR-aktiven Isotope von Kalzium, Sauerstoff und Strontium wegen ihrer zu geringen natürlichen Häufigkeit weg, sie wären erst nach einer Isotopenanreicherung zu beobachten (siehe auch Tabelle 2).

Somit bleiben nur der 100%-Kern ^{209}Bi oder aber eine weitere Kupferresonanz als Quelle des Spektrums zu diskutieren. Um dies aufzuklären, wurden Proben von 2212 und 2223 untersucht, die entweder nur noch ^{63}Cu oder nur noch ^{65}Cu enthielten. In Bild 32 sind die experimentellen Spektren der angereicherten Proben des 2212 einander gegenübergestellt.

Der 120 MHz Peak wurde in der folgenden Diskussion nicht hinzugezogen, weil ein Umbau des Probenkreises notwendig gewesen wäre, um diese Frequenz zusätzlich zu erfassen, was die Vergleichbarkeit beeinträchtigt.

Die Spektren der beiden Proben mit reinem ^{63}Cu bzw. ^{65}Cu zeigen keine wesentlichen Abweichungen voneinander (Bild 32). Handelte es sich um ein Kupferspektrum, so wären im Falle der NQR die Linien entsprechend dem kleineren Quadrupolmoment von ^{65}Cu um etwa 10 % zu tieferen Frequenzen verschoben. Bei Cu-NMR in einer magnetisch geordneten Phase wäre wegen des größeren gyromagnetischen Verhältnisses von ^{65}Cu eine Verschiebung

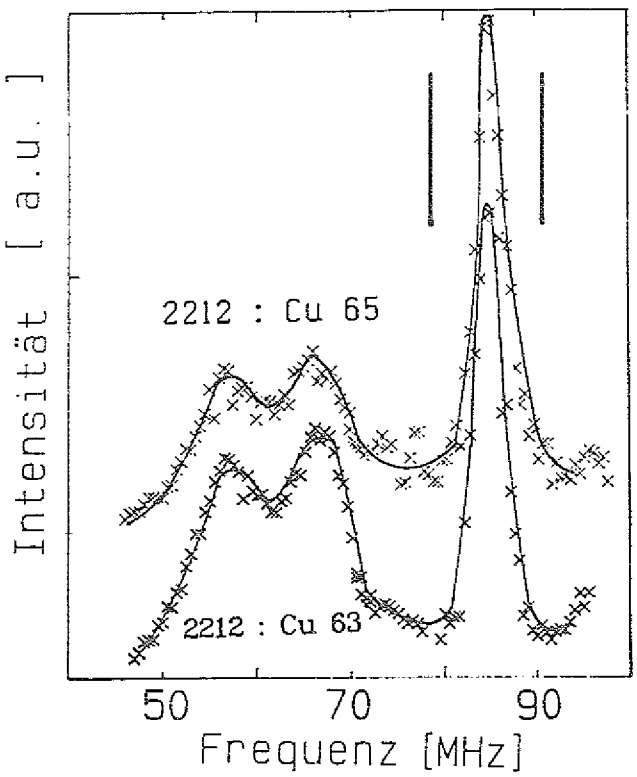


Abbildung 32: *Effekt der Isotopenanreicherung auf die Linienlagen in 2212; Balken markieren theoretische Linienverschiebungen einer 85 MHz Kupferlinie .*

um ca. 10 % zu höheren Frequenzen zu erwarten (siehe Tabelle 2).

Die in Bild (32) eingetragenen Balken geben die Linienpositionen einer Kupfer NMR- und NQR-Verschiebung der 85 MHz-Linie wieder. Der Vergleich der Spektren aus Bild (32) mit den Linienverschiebungen, die in Tabelle (7) gegeben sind, zeigt sehr deutlich, daß es sich bei den Spektren nicht um Kupferresonanzen handeln kann.

Damit ist der Beweis erbracht, daß das Spektrum aus Wismutresonanzen besteht. ^{209}Bi ist ein Isotop mit 100%-iger natürlicher Häufigkeit und weist einen Kernspin von $I = \frac{9}{2}$ auf. Wie in Kapitel (2.1) ausgeführt wurde, sind für diesen Kernspin i.a. vier Nullfeldlinien zu erwarten.

Theoretisch könnte es sich bei den Linien auch um Bi-*NMR* handeln, die aufgrund innerer Magnetfelder auftritt. Eine solche Resonanz kommt z.B. bei Kupfer in der nicht-

Tabelle 7: *Gegenüberstellung der beobachteten Frequenzen mit den für NMR- bzw. NQR-Verschiebung erwarteten Frequenzen für* 2212 :^{65} *Cu*

MHz	59	67	85
NMR	63.1	71.7	91.0
NQR	54.3	61.6	78.2

supraleitenden, antiferromagnetischen Phase des $YBa_2Cu_3O_y$ [67] vor, ist also im Kontext der HTSL durchaus bekannt. Andererseits sind innere Felder für Wismutkerne fast völlig unbekannt. In jüngerer Zeit berichteten Semin et al. [68] aber von einer magnetischen Aufspaltung der Bi-NQR Linien in Bi_2O_3. Allerdings sind die hier auftretenden inneren Felder sehr klein und würden bei weitem nicht ausreichen eine Zeemanaufspaltung zu bewirken, die ein derart breit verteiltes Spektrum erzeugte, wie es hier vorgestellt wurde.

Man darf also davon ausgehen, ein Bi-*NQR* Spektrum vor sich zu haben. Um dieses Spektrum zu verstehen, bleibt zu klären, warum die Breiten der vier NQR-Linien so erheblich voneinander abweichen und warum die Linie bei 85 MHz eine so viel größere Intensität aufweist, als die anderen Linien.

Für die 2223 Phasen wurden analoge Untersuchungen durchgeführt und die gleichen Ergebnisse erzielt, so daß dieselben Folgerungen bezüglich der Herkunft der Linien gelten. Für 2201 waren keine angereicherten Proben vorhanden. Aber da die Spektren nur geringe Abweichungen zeigen, darf man davon ausgehen, daß es sich hier auch um Bi-NQR handelt.

6.1.1 Vergleich mit der Literatur

Aus der Literatur sind nur wenige Arbeiten über Wismutresonanzen an HTSL-Verbindungen bekannt [1], [69]. Guidi et al. führten Messungen bei 150 K, also oberhalb T_c, durch. Ihre Ergebnisse bestätigen das Vorhandensein von Nullfeldresonanzen in 2212 im

Frequenzbereich ca. 50 bis 100 MHz. Ihr Spektrum zeigt keine klare Struktur und die Zuweisung der Linien zum Wismut ist insofern spekulativ. Aber im Zusammenhang mit den deutlicher ausgeprägten Linien, die in dieser Arbeit diskutiert werden, lassen sich die alten Ergebnisse als Bestätigung des Frequenzbereiches der Wismutresonanz anführen.

Die Quadrupolfrequenz, die den Wismutlinien zuzuordnen ist, liegt bei relativ hohen Werten. Wie in den folgenden Abschnitten weiter ausgeführt wird, ist die Zuweisung eines konkreten Wertes für f_Q nicht trivial aus dem Spektrum herauszulesen. Sie liegt in etwa bei 60 MHz (siehe unten). Dieser Betrag ist größer als die aus der Literatur bekannten Quadrupolfrequenzen des ^{209}Bi, die typischerweise bei ca. 30-40 MHz liegen [70]. Da die Struktur der Wismutsupraleiter einige Besonderheiten aufweist (Modulation, Sauerstoffkoordination), ist eine Abweichung von den Literaturwerten aber nicht verwunderlich.

6.2 Relative Intensitäten in 2212:O_x

Vergleiche zwischen Linien einer Probe .

Bei dem Vergleich von Linienintensitäten eines Übergangschemas erwartet man für Supraleiter im Falle idealer Einkopplung der Anregungsleistung eine quadratische Abhängigkeit der Signalintensität von der Frequenz. Diese geht zum einen auf die Proportionalität der Besetzungszahlunterschiede der Niveaus mit dem Energieunterschied und damit mit der Resonanzfrequenz und zum anderen auf die Linearität des Induktionsgesetzes in der Frequenz zurück.

Diesem Verhalten überlagert sich die Frequenzabhängigkeit der Empfindlichkeit des Spektrometers. Will man Intensitäten in einem besonders breiten Frequenzbereich vergleichen, kommt die Schwierigkeit hinzu, daß der Probenkopfaufbau verändert werden muß und sich dementsprechend ein anderer Empfindlichkeitsverlauf ergibt.

Zur Kalibrierung der Empfindlichkeit benutzt man Sondenkerne, die über den ganzen Frequenzbereich, in dem man die tatsächliche Einkopplung der HF-Leistung bestimmen will, Signale konstanter Amplitude liefern. In dieser Arbeit wurden Wasserstoffkerne, die in dem Material der Probenröhrchen enthalten waren, dazu benutzt. Sie eignen sich wegen ihres großen γ-Wertes für diese Meßart besonders gut.

Weitere Faktoren, die trivial in den Intensitätsvergleich eingehen, sind die Isotopenhäufigkeit und die Platzhäufigkeit pro Einheitszelle. Schwierig ist der Vergleich zwischen Atomkernen verschiedener Elemente, da hier elementspezifische Größen eingehen.

Ferner ist das differenzierte Relaxationsverhalten der unterschiedlichen Übergänge des Wismuts ($I = \frac{9}{2}$) zu beachten. Dieser Einfluß kann nur durch die Messung der Relaxation und eine Extrapolation zur Zeit $t = 0$ berücksichtigt werden. Da die Wismutlinien im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Relaxationsunterschiede zeigten, konnte bei der Bestimmung der Intensitäten auf eine solche Korrektur verzichtet werden.

Im folgenden experimentellen Abschnitt werden nur die relativen Intensitäten der Linien

einer Probe miteinander korreliert. Diese werden dann in einer Systematik für die Probenserie 2212:O_x zusammengestellt. Die Probleme, die bei einem direkten Vergleich von Intensitäten *verschiedener* Proben auftreten, treten also gar nicht auf.

Hier soll deshalb nur der in anderem Zusammenhang angesprochene, in diesem Kontext auftretende Aspekt der individuellen supraleitenden Eigenschaften jeder Probe behandelt werden, der als *Remanenz* zur Intensitätssteigerung ausgenutzt wurde.

Die *supraleitenden Eigenschaften* zeigen sich zum Beispiel in der Sprungtemperatur T_c und erfahren insofern sicher eine Wandlung in den Proben (siehe Bild 13-14). Dieser Einfluß auf die NQR-Intensität wird nicht nur direkt beobachtet, sondern zunutze gemacht. Dies geschah, indem die Proben vor den Nullfeldmessungen einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt wurden, woraufhin ein stärkeres *Nullfeldsignal* beobachtet wurde (siehe Bild 31). Dies kann auf das Aufschließen des Probenvolumens durch das Erschaffen von normalleitenden Flußschläuchen zurückgeführt werden, die nach Abschalten des Feldes wegen $T < T_c$ erhalten bleiben [72]. Der beobachtete Signalzuwachs in diesem *remanenten* Zustand ist bei allen Proben derselbe, nämlich ein Faktor 2.2 bis 2.3.

6.2.1 Intensitätsbestimmung

Abhängig vom Wert des Asymmetrieparameters η sind zwei bis vier Nullfeldlinien pro Gitterplatz des Wismuts zu erwarten (siehe Abschnitt 2.1). Nun kann man nach den Ausführungen in Abschnitt 4.2 über die Modulation der Struktur gar nicht von *dem* Gitterplatz des Wismuts reden, sondern es existiert eine große Anzahl von nichtäquivalenten Plätzen, die sich über die jeweiligen EFG's in unterschiedlichen Resonanzfrequenzen äußern.

Es wurden vier Maxima beobachtet (Bild 31), und wenn man die sehr große Halbwertsbreite der Linien und den nicht abreißenden Signaluntergrund zwischen diesen Linien als die Auswirkung der Modulation auf den EFG an den Kernorten auffaßt, folgen aus den Abstandsverhältnissen der Linienmaxima $\eta = 0.55 \pm 0.05$ *und* $f_Q = (28 \pm 2)\,MHz$. Wie

im folgenden gezeigt wird, ist diese Interpretation aber falsch [76].

Mit dieser Interpretation kann man die abweichenden Halbwertsbreiten der verschiedenen Linien nicht erklären. Denn wenn alle vier Linien zu demselben Kernspin-Übergangsschema gehören, unterliegen sie auch denselben Linienverbreiterungen. Ein weiteres Problem stellen die Intensitätsunterschiede dar. Die 85 MHz Linie, die zu dem $\frac{5}{2} - \frac{7}{2}$-Übergang gehören würde, ist zu stark und die 120 MHz Linie ($\frac{7}{2} - \frac{9}{2}$) zu schwach.

Um diese Probleme zu klären, wurden Experimente an sauerstoffdotierten Proben 2212 : O_{8+x} mit $x = 0.05$ bis $x = 0.20$ durchgeführt (siehe Abschnitt 4.5 und Bild 13). Für diese Untersuchung empfahl sich die Beschränkung auf die drei intensitätsstarken, tieferfrequenten Linien. Zum einen lassen sie sich mit einem einzigen Resonanzkreis detektieren, so daß Reproduzierbarkeitsprobleme der Intensitäten, die aus dem Meßaufbau herrühren, von vornherein stark reduziert werden können. Zum anderen eignen sich intensitätsstarke Linien besser zur Dokumentation von Veränderungen, da sie mit einem guten S/R-Verhältnis aufgenommen werden können.

Es zeigt sich eine deutliche Verschiebung der relativen Intensitäten der drei Linien zueinander mit x (siehe Bilder 33, 34). Die Entwicklung der Intensitätsverhältnisse ist über den ganzen betrachteten Sauerstoffbereich sehr stark. Mit steigendem x nimmt der Anteil der 85 MHz-Linie am Gesamtspektrum zu. Allerdings zeigen schon Proben mit fast gleichem Sauerstoffgehalt eine bedeutende Streuung in den Intensitätsverhältnissen (Bild 34).

Damit die Intensitäten vergleichbar wurden, mußte der Einfluß des Relaxationsverhaltens auf die verschiedenen Linienintensitäten geprüft werden. Für die T_1- und T_2-Werte, die das Relaxationsverhalten charakterisieren, konnten bei 4.2K und 1.5K keine Abweichungen unter den drei Peaks gefunden werden (vergleiche Abschnitt (7)).

Untersucht wurde auch die Frequenzabhängigkeit der Spektrometerempfindlichkeit, indem für den verwendeten Probenkreis die frequenzabhängige Intensität einer Protonenresonanz aufgenommen wurde. Diese hebt im Rahmen einer 5%-Streuung der Intensitätsmessung gerade die f^2-Abhängigkeit der Signalintensität auf (Erläuterung siehe Abschnitt 6.2). Sodann wurde die H_1-Anregungsleistung normiert, indem bei allen Frequenzen HF-Pulse

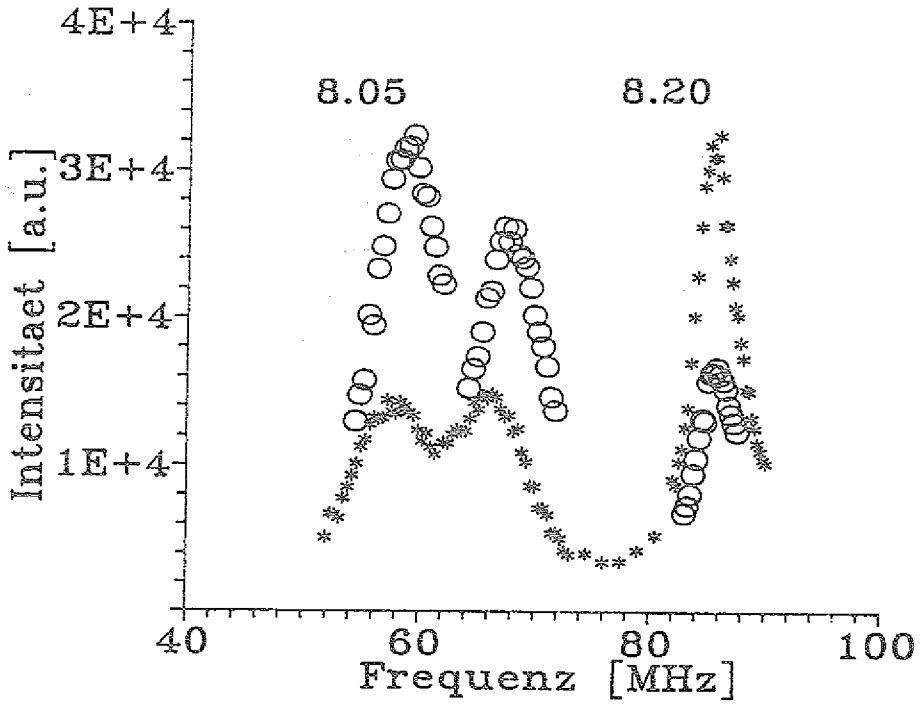


Abbildung 33: *Bi-NQR in* 2212 : $O_{8.05}$ *und* 2212 : $O_{8.20}$. *Die Verhältnisse der absoluten Intensitäten der Proben sind nicht direkt vergleichbar.*

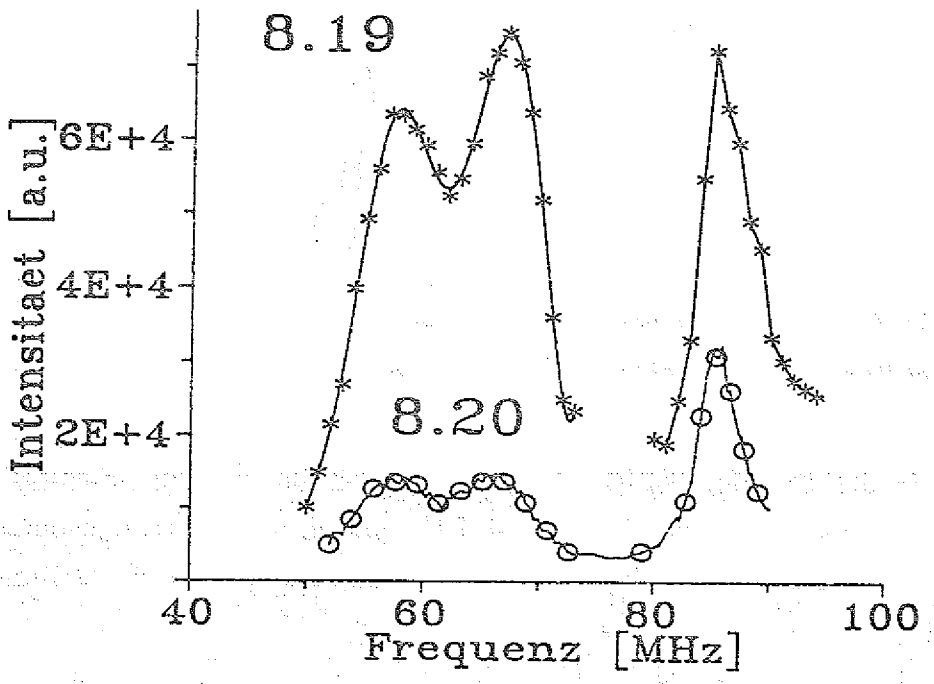


Abbildung 34: *Bi-NQR in* 2212 : $O_{8.19}$ *und* 2212 : $O_{8.20}$. *Die Verhältnisse der absoluten Intensitäten der Proben sind nicht direkt vergleichbar.*

gleicher Dauer zur Anregung angelegt wurden. Die optimale Anregung wurde durch eine Abschwächung der Leistung über ein Dämpfungsglied eingestellt. Die Intensität einer einzelnen Linie wurde als integrale Intensität einer an die experimentelle Linienform angepaßten Gaußkurve bestimmt. Die integralen Intensitäten der drei Linien wurden für jedes Spektrum aufsummiert und die zur Auswertung der Einzellinien herangezogene Intensität als prozentualer Anteil dieser 'Gesamtintensität' ausgedrückt. In Bild 35 ist die Verschiebung der so definierten Intensitätsanteile mit dem Sauerstoffgehalt für die vier gemessenen Proben zusammengestellt.

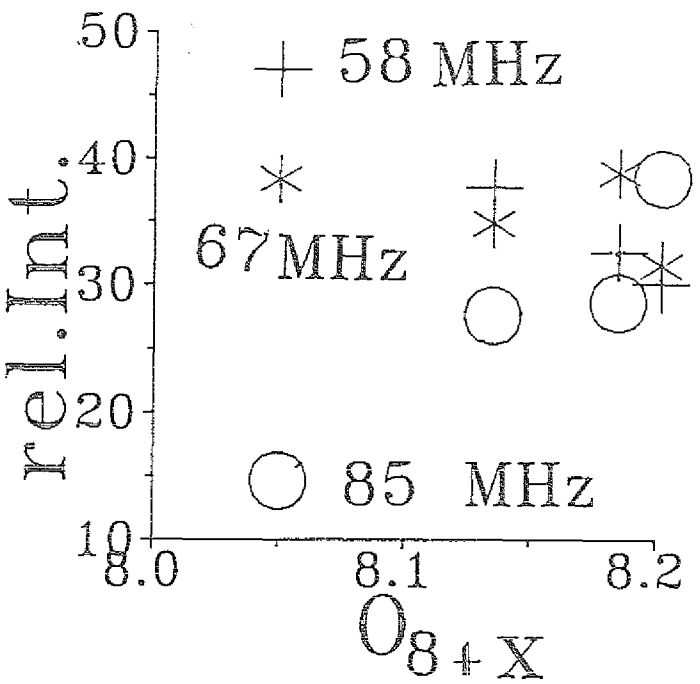


Abbildung 35: *Entwicklung der relativen Intensitäten der einzelnen Linien im Bereich zwischen 50 und 95 MHz mit der Sauerstoffkonzentration.*

Der Fehler in der Bestimmung der integralen Intensitäten wird zu maximal 15% abgeschätzt. Er setzt sich aus dem Abstimmungsfehler von ca. 5%, der beim justieren der Frequenz des Resonanzkreises gemacht wird, und dem Eichfehler, der in die Bestimmung der Intensität des Protonensignals eingeht, zusammen. Der Fehler, der bei der H_1-Normierung unterläuft, wirkt sich wenig auf den Fehler in der Intensitätsbestimmung aus, da die Anregungskurve über etwa 2 dB Abschwächung sehr flach verläuft (Fehler $< 2\%$).

Die Zunahme des Anteils der 85 MHz Linie am Spektrum ist also signifikant. Sie erfolgt auf Kosten der Anteile der 59 MHz und 67 MHz Linien. Auch in deren Gewichtung sieht man eine Verschiebung mit x, die zugunsten der 67 MHz Linie ausfällt. Diese Unterschiede bewegen sich aber gerade noch im Rahmen der Streuung der Punkte.

Die Verschiebung der Intensitätsanteile im Spektrum schließt aus, daß die drei Wismutlinien bei 59 MHz, 67 MHz und 85 MHz zu einem Übergangsschema gehören. Damit können sie auch nicht von kristallographisch äquivalenten Wismutkernen stammen. Die abweichende Linienbreite der 85 MHz Linie stellt dann kein Problem mehr dar, denn unterschiedliche kristallographische Positionen dürfen zu unterschiedlichen Verbreiterungen der NQR-Linien führen, weil die Verteilungen des örtlich wirkenden EFG qualitativ und quantitativ sehr unterschiedlich sein können.

6.2.2 Linienzuweisung im Wismutspektrum

Da nun feststeht, daß die 85 MHz Linie zu einem anderen Gitterplatz gehört als die Linien bei 59 und 67 MHz, müssen weitere Linien fehlen. Dies gilt auch dann, wenn der Spezialfall $\eta = 1$ vorliegt, die einzige Situation, in der pro Gitterplatz nur zwei NQR-Linien zu beobachten sind. Denn die vier gemessenen Linien passen nicht zu dem für $\eta = 1$ zwingend geforderten Abstandsverhältnis der Linien.

Einschränkungen für die Frequenzen der fehlenden Linien Falls die oben dokumentierten Wismut-NQR-Linien nicht die Linien kleinster Frequenz darstellten, müßten die fehlenden Linien bis minimal zur halben NQR-Frequenz liegen (Bild 1). Das wäre im Fall der 85 MHz bis minimal 42.5 MHz und für 59 MHz entsprechend bis 29.5 MHz.
Linien kleinerer Frequenz konnten in keiner der vielen untersuchten Proben nachgewiesen werden. Da sich der Frequenzbereich unterhalb 50 MHz mit dem Gebiet deckt, in dem viele Arbeitsgruppen erfolgreich nach Kupferresonanzen gesucht haben, ohne dabei andere Linien zu entdecken, darf davon ausgegangen werden, daß es solche Wismutlinien tatsächlich

nicht gibt.

Die fehlenden Linien müssen also bei höheren Frequenzen liegen. Und zwar müssen wegen der gleichen Forderung wie oben die nächsten Linien bis zu maximal der doppelten Frequenz auftreten. Das wäre im Falle der starken 85 MHz Linie bis maximal 170 MHz. Leider arbeitet das zur Verfügung stehende Spektrometer nur bis ca. 120 MHz mit gutem S/R-Verhältnis. Zu höheren Frequenzen muß die Hardware umgebaut werden und man verliert 10 dB Empfindlichkeit. Aus diesem Grund konnte das Spektrum nicht weiter gemessen werden. Weitere Argumente, die für die Linienlagen der fehlenden Linien aus den Intensitätsmessungen folgen, werden in der Diskussion der folgenden Paragraphen behandelt.

T_1-Argument zur Linienzuweisung Wie in Abschnitt 7.1.2 dargelegt, ist für die verschiedenen NQR-Übergänge eines Kernes mit Kernspin $I = \frac{9}{2}$ im Prinzip ein deutlicher Unterschied im Relaxationsverhalten der einzelnen Übergänge voneinander zu erwarten. Weder bei Heliumtemperatur noch bei höheren Temperaturen wurde zwischen den drei Peaks ein nachweisbarer Unterschied im T_1-Verhalten gefunden (Abschnitt 7).

Aus der η-abhängigen Linienverschiebung (Bild 1) folgt, daß die Linien, die bei tiefster Frequenz gefunden wurden nicht nur $\frac{1}{2} - \frac{3}{2}$- sondern auch $\frac{3}{2} - \frac{5}{2}$-Übergänge sein können. Nun weicht gerade das Relaxationsverhalten des $\frac{3}{2} - \frac{5}{2}$-Überganges deutlich von dem des $\frac{1}{2} - \frac{3}{2}$-Überganges ab (siehe Bilder 39 und 40) [73], so daß es unwahrscheinlich erscheint, diese Unterschiede nicht beobachten zu können.

Dies alles legt den Schluß nahe, daß es sich bei allen drei Linien um Linien verschiedener Gitterplätze aber desselben Überganges handelt.

Linienzuweisung Mit diesen Vorüberlegungen läßt sich das gefundene Teilspektrum wie nun folgt interpretieren:

Die Resonanzen mit den Maxima bei 59 MHz und 67 MHz bilden *ein* $\frac{1}{2} - \frac{3}{2}$-Spektrum, das durch eine Verteilung des EFG zustande kommt, die durch die Modulation bewirkt wird. Mit einer Breite von ca.15-20 MHz dieser 'Linie' wirkt sich die Modulation auf das Wismutspektrum noch stärker aus, als auf das schon sehr stark verbreiterte Kupferspektrum (siehe Abschnitt 5.1.2). Ursächlich für dieses Teilspektrum sind die Wismutkerne, die in ihrer ersten Sauerstoff-Nachbarschaft keinen überstöchiometrischen Sauerstoff (siehe Abschnitt 4.2) aufweisen *(Bi-I Plätze)*.
Mit steigendem Sauerstoffgehalt wird ein anderer Platz häufiger, der in seiner ersten Nachbarschaft gerade durch überstöchiometrisch eingebauten Sauerstoff gestört wird *(Bi-II Plätze)*. Dieser Platz ist bereits bei den Proben mit dem kleinsten Sauerstoffgehalt $x = 0.05$ vorhanden. Sein EFG ist deutlich größer als der des Bi-I Platzes und führt zur NQR-Frequenz 85 MHz.

Im Rahmen dieser Interpretation kann man eigentlich gar nicht mehr von wohldefinierten *Wismutplätzen* reden. Sondern es gibt eine nahezu beliebig große Zahl nichtäquivalenter Wismutplätze, die in einer endlichen Breite der EFG-Verteilung das Spektrum aufbauen. Eine Unterscheidung in Bi-I und Bi-II *Plätze* ist in diesem Sinne willkürlich, macht aber in Hinblick auf den objektiven Unterschied der überstöchiometrische Sauerstoff gehört/ gehört nicht zur Sauerstoffkoordinierung des Wismuts Sinn.

Schlußfolgerungen zu den fehlenden Linien Der Asymmetrieparameter kann unter diesen Umständen grob abgeschätzt und daraus kann auf die Frequenzen der fehlenden Linien geschlossen werden:
Die Symmetrie der Bi-I Plätze wird durch die Symmetrie des verzerrten Sauerstoffoktaeders, der sie umgibt, entscheidend mitgeprägt. Jede nichtaxiale Verzerrung des Oktaeders resultiert in einem η ungleich null. Allerdings muß die Verzerrung ganz erheblich sein, damit die daraus folgende Frequenzabweichung gegen die hier vorliegenden großen Linienbreiten bedeutsam wird. Für mäßige Verzerrungen kann man also für die weiteren Übergänge Frequenzen erwarten, die nur wenig kleiner sind als die, die bei axialsymmetrischem Gradienten erwartet werden (vergleiche Bild 1).

Der $\frac{3}{2} - \frac{5}{2}$-Übergang des Bi-I hätte seine Frequenzverteilung also von ca. 100 bis 152 MHz, mit Maxima bei 118 MHz und 134 MHz. Wie man sieht, halbiert sich durch die Verdopplung der Frequenzverteilung notwendigerweise die Intensität des Maximums (nicht die integrale Intensität). Dieses Modell erklärt also eine schwächere Linie bei ca. 120 MHz!
Schon der nächste Übergang dürfte durch die nochmalige Verbreiterung so schwache Intensitäten haben, daß er gar nicht mehr beobachtbar ist. Im Frequenzband läge er zwischen ca. 150 MHz und 222 MHz, mit 'Maxima' bei 177 MHz und 201 MHz. Dieser Übergang überlappt sich mit dem tieferfrequenten. Wenn man bedenkt, daß sich diesem Spektrum des Bi-I noch die Resonanzen des Bi-II Platzes überlagern, ist anzunehmen, daß man oberhalb 120 MHz überall sehr schwache Signale finden kann, bis schließlich bei ca. 300 MHz das Ende des Bi-I Spektrums erreicht ist.

Viel schwerer ist das Verhalten des Bi-II Platzes abzuschätzen, weil das Hinzufügen eines Sauerstoffs in die erste Nachbarschaft des Kernes sicher nicht nur einen großen Einfluß auf den Betrag sondern auch auf die Symmetrieeigenschaften des EFG hat. Andererseits ist die Halbwertsbreite dieses Teilspektrums mit ca. 3.5 MHz relativ 'klein', so daß die weiteren Linien diese Platzes noch mit der größten Chance zu finden sein dürften.

Diese Betrachtungen zur Zuweisung der Übergänge unterliegen einer gewissen Willkür. Man kann durch sie die Existenz eines schwachen Maximums bei ca. 120 MHz erklären. Sie weisen auf eine Analogie zum Verhalten des Kupfers, indem eine Verteilung des EFG aus der Modulation der Struktur resultiert, die für Wismut noch breiter ausfällt als für Kupfer.

Dennoch lassen sich allein aus der Diskussion des Spektrums im Bereich 50-95 MHz wichtige Schlußfolgerungen für die nach wie vor im Diskussionsstadium befindlichen Strukturmodelle der Bi-HTSL ziehen.

6.2.3 Konsequenzen für Strukturmodelle

Einbau des überstöchiometrischen Sauerstoffs In Abschnitt 4.2 wurden die unterschiedlichen in der Literatur diskutierten Modelle der Modulation der Struktur der Bi-HTSL angesprochen. Die Intensitätsverschiebung der NQR-Linien sauerstoffbehandelter 2212 Phasen zeigten, daß NQR sensitiv gegenüber dem überstöchiometrisch eingebauten Sauerstoff ist.

Obwohl in der Literatur nahezu einhellig die Meinung vertreten wird, daß sich der zusätzliche Sauerstoff *in* die Bi-O Doppelschichten einbaut, ist es sinnvoll, diesen Sachverhalt auch mit lokalen Untersuchungsmethoden zu bestätigen. Mit NQR läßt sich dieser Nachweis überzeugend führen, wie der Vergleich der Abbildungen (26) und (35) verdeutlicht.

Während der Einfluß von x auf die Cu-NQR sehr gering ist, sind die Intensitätsverschiebungen unter den Wismutlinien vergleichsweise sehr stark. Die Häufigkeitsverteilung innerhalb der EFG-Verteilung der Kupferresonanzen bleibt nahezu konstant, ändert sich aber an den Wismutkernorten. Der überstöchiometrische Sauerstoff kann daher nicht zur Sauerstoffkoordination des Kupfers zählen. Diese Koordination erstreckt sich nicht nur auf die Cu-O Ebene, sondern in Gestalt des Apexatoms der Sauerstoffpyramide des Kupfers auch auf die Sr-O Ebene.
Würde der überstöchiometrische Sauerstoff in die Cu-O Ebenen eingebaut, müßte der Einfluß auf den EFG am Kupferkernort stärker sein als am Wismutkernort, was offensichtlich nicht der Fall ist. Auch der Einbau in die Sr-O Ebene würde einen großen Einfluß auf den EFG am Kupferkernort haben, da dadurch der Abstand Cu-O_{Apex} stark beeinflußt würde. Dieser ist aber für den EFG am Kupfer maßgeblich (siehe z.B. Tabelle 4). Nur der Einbau von x in die Bi-O Doppelschichten erklärt die NQR-Ergebnisse.

Wie in Abschnitt 4.2.1 ausgeführt wurde, werden unterschiedlich viele Wismutkerne pro x-Sauerstoff in ihrem EFG beeinflußt, je nachdem, ob der Einbau von x statistisch oder in Ketten stattfindet. Mit Hilfe der nun eingeführten Unterscheidung in Bi-I und Bi-II Plätze läßt sich Bild (35) zu Bild (36) weiterentwickeln.

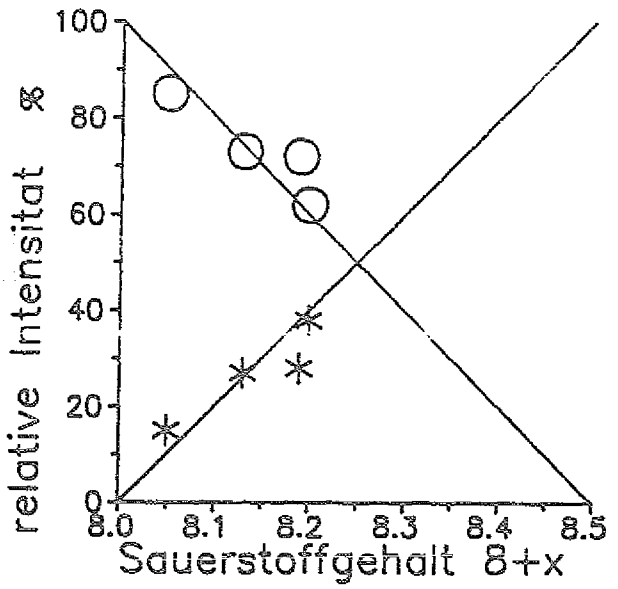


Abbildung 36: *Verschiebung der relativen Intensitäten der Bi-NQR bei Aufteilung des Spektrums in die Beiträge von zwei Wismutplätzen. Die eingetragenen Linien bezeichnen den Verlauf, der sich für die Umwandlung von Bi-I in Bi-II Plätze ergeben sollte.*

Der Verlauf stimmt in dem untersuchten Bereich x = 0.05 bis x = 0.20 gut mit dem für eine Umwandlung von Bi-I in Bi-II Plätze zu erwartenden Verlauf überein. Der Intensitätsanteil des Bi-II Platzes steigt mit 2x an, d.h. jedes zusätzliche Sauerstoffatom führt vier Bi-I in Bi-II Plätze über (Bild 36).

Das einfachste Modell der Sauerstoffeinlagerung wäre eine Koexistenz von 2212:O_8 und 2212:O_{10} Phasen, die einer direkten Umwandlung von Bi-O in Bi-O_2 Ebenen entspräche. In diesem Fall sollte der Anstieg des Bi-II Platzes mit $\frac{x}{2}$ erfolgen. Das ist eindeutig nicht der Fall. Eine Einlagerung des überstöchiometrischen Sauerstoffs in Ketten, die sich in einer 2212:O_{8+x} Phase ausbilden, kann auch ausgeschlossen werden. Denn in diesem Fall müßte jedes zusätzliche Sauerstoffatom zwei bzw. drei Wismut-EFG stören (je nach kristallographischer Richtung der Kette).

Nur der Einbau von isoliertem Sauerstoff – isoliert in dem Sinne, daß kein überstöchiometrischer Sauerstoff in den Nachbarzellen ist – erklärt den Intensitätsverlauf mit 2x.

Der Einbau des Sauerstoffs erzeugt viermal den gleichen neuen EFG. Das paßt in keiner Weise zu einem Modell für den Einbau des zusätzlichen Sauerstoffs wie in Bild (10) [33], wo die neuen Wismutplätze nicht äquivalente Plätze sind. Ob die vier neuen Wismutplätze in derselben oder in benachbarten Bi-O Ebenen liegen, kann aus den NQR-Messungen nicht beurteilt werden. Damit bleibt auch offen, ob der zusätzliche Sauerstoff sich *in* eine der Bi-O Ebenen einbaut oder sich zwischen den Ebenen einlagert.

Gitterfehlanpassung als Ursache der Modulation Eines der Modelle zur Modulation geht davon aus, daß der überstöchiometrische Sauerstoff die Modulation verursacht. Dann muß sich die Periode der Modulation mit einer Variation des Sauerstoffgehaltes ändern. Aus der Literatur sind aber nur Messungen der Periode zu ca. 5a bekannt (z.B. [30]).

Aus den NQR Messungen folgt, daß sich der Einfluß von x nur auf die Intensitätsverhältnisse, nicht auf den Frequenzbereich der EFG-Verteilung der Wismutlinien erstreckt. Mit x ändert sich demzufolge die Häufigkeit, mit der die 'Plätze' auftreten. Es entstehen aber keine neuen Plätze. Im Bereich $0.05 \leq x \leq 0.20$ ändert sich die Amplitude der Modulation nicht. Vom kleinsten realisierten Sauerstoffgehalt an gibt es bereits einen Wismutplatz, zu dessen Sauerstoffkoordination überstöchiometrischer Sauerstoff gehört. Mit steigenden x wird dieser Platz häufiger. Insgesamt kann man also aus den NQR-Experimenten schließen, daß im Bereich $0.05 \leq x \leq 0.20$ die Modulation der Struktur nicht durch x bewirkt wird. Wenn man annimmt, daß der Mechanismus, der die Modulation verursacht, sich mit wechselndem Sauerstoffgehalt nicht ändert, ist es aufgrund der NQR-Ergebnisse evident, daß die Modulation im ganzen nicht durch überstöchiometrischen Sauerstoff verursacht wird.

Die einzige andere in der Diskussion stehende Ursache ist die Gitterfehlanpassung zwischen den Perowskit- und Kochsalzuntergittern. Sie ändert sich nicht mit dem Sauerstoffgehalt, d.h. die Verspannung der Blöcke ist starr und der überstöchiometrische Sauerstoff füllt nach und nach die bereits durch die Aufwölbung der Ebenen vorhandenen Plätze auf.

6.3 Vergleich der Bi-O-Doppelschichten in den drei Phasen

Die Bi-NQR Spektren von Ein-, Zwei- und Dreischichter sind sich erstaunlich ähnlich (vergleiche Bild 37 mit 31).

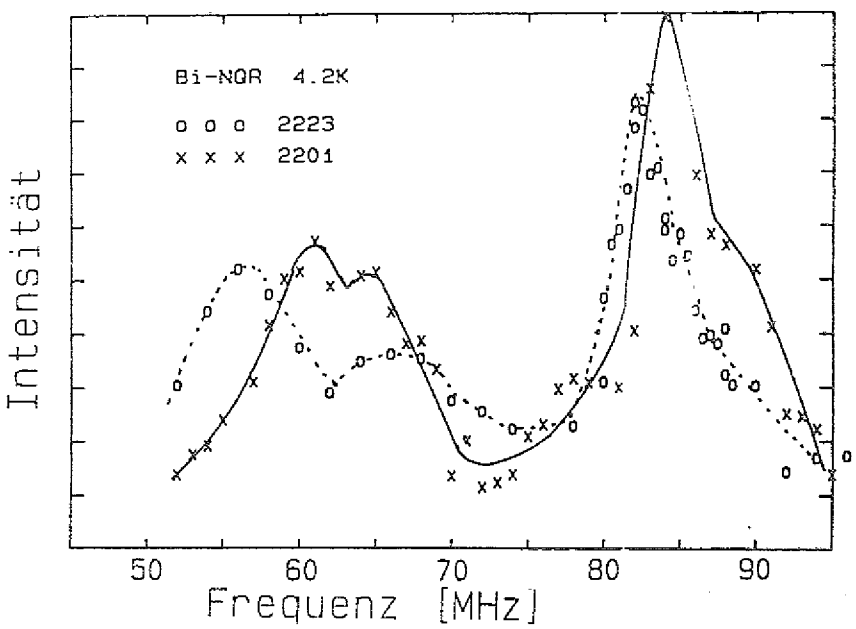


Abbildung 37: *Bi-NQR eines bleisubstituierten Dreischichters und eines Einschichters mit Wismutüberschuß im Frequenzbereich 50-95 MHz.*

Es wurden zwei Einschichter und ein 1.5-Schichter untersucht, die alle dasselbe Bi-NQR Spektrum zeigten. Auch die untersuchten Dreischichter wiesen einheitliche Abweichungen vom 2212-Spektrum auf, bis auf eine 2223 Probe, die als einzige ohne Bleisubstitution hergestellt wurde (siehe unten).

Wie beim Zweischichter weisen auch die Spektren von 2201 und 2223 drei Maxima innerhalb einer breiten Intensitätsverteilung im Frequenzbereich von 50 - 95 MHz auf. Positionen und Ausprägung der Maxima sind gegeneinander und gegen die des 2212-Spektrums leicht verändert.

Die Abweichung der Spektren dieser Phasen liegt in der Ausprägung einer Schulter an der

Hochfrequenzflanke des 85 MHz Peaks. So starke Abweichungen in der Linienform wurden bei 2212 Proben nie gefunden. Ein zweites Merkmal ist die Tendenz der 2223 Proben das Maximum bei 67 MHz nur schwach auszubilden. Wie der folgende Abschnitt zeigt, ist dies auch ein Merkmal bleidotierter 2212 Phasen.

6.3.1 Auswirkung der Bleisubstitution

Bild (38) macht den Einfluß, den die Substitution von Pb_y, $y = 0.3$ auf das Bi-NQR Spektrum des 2212 hat, deutlich. Man bemerkt eine Flankenausbildung am 85 MHz Peak

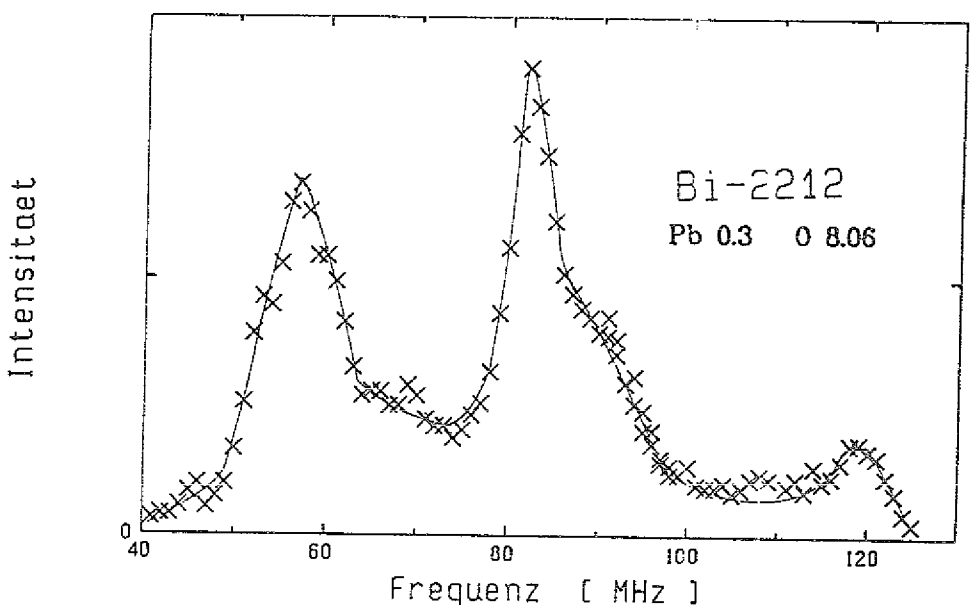


Abbildung 38: *Bi-NQR Spektrum einer bleidotierten 2212 Probe.*

und die Unterdrückung des 67 MHz Maximums, die hier noch stärker ausgeprägt ist, als in der 2223 Probe aus Bild (37).

Da sowohl 2223 als auch die hier zum Vergleich herangezogene 2212 Probe Blei enthalten, und die Abweichungen der Spektren vom Standard 2212 Spektrum vergleichbar sind, wird die Abweichung auf den Einfluß des Bleis zurückgeführt.

Aus dem Vergleich von Bild (38) mit den Bildern (33, 34, 31, 19 und 18) folgt, daß der Einfluß der Bleisubstitution auf die Wismutspektren sehr viel größer ist als der auf die Kupferspektren. Das Blei baut sich demzufolge in die Bi-O Ebenen ein, wie auch allgemein angenommen wird (z.B. [27]).

Da der Einbau von Blei die Modulation abschwächt, bestätigt die mit dem Bleieinfluß abnehmende Breite der Verteilung des EFG zwischen 50 und 75 MHz auch die Interpretation als Bi-I Platz, dessen EFG-Verteilung durch die Amplitude der Modulation bestimmt wird. Der durch den x-Sauerstoff geprägte EFG des Bi-II Platzes ist davon weniger betroffen.

Eine weitere Bestätigung dieser Interpretation liefert eine Messung an einer 2223 Probe, die ganz ohne Bleieinwaage hergestellt wurde. Ihr Spektrum entspricht wieder ganz dem des undotierten Zweischichters (ohne Bild).

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die Bi-NQR Spektren die strukturelle Ähnlichkeit der $Bi - O$ Doppelschichten aller Phasen der Bi-HTSL eindrucksvoll belegen. Sogar die Ausprägung der Amplitude der Modulation kann für bleifreie Proben als weitgehend gleich bestimmt werden. Mit substituiertem Blei, das sich in die Wismutebenen einbaut, verringert sich die Amplitude der Modulation, so daß es zwei gut voneinander unterschiedene Wismutplätze gibt. Den, in dessen Sauerstoffkoordination sich x einbaut und den, wo das nicht geschieht.

7 Relaxationsmessungen

Im Experiment unterliegen die NMR- und NQR-Linien mehreren Relaxationsmechanismen, die mit charakteristischen Zeitkonstanten in die Signalbildung eingehen (siehe Abschnitt 2.2.2). Diese beschreiben, mit welchem Zeitverhalten sich die durch das Experiment gestörte I_z Komponente wieder aufbaut (T_1 Prozesse) und mit welcher Charakteristik die Phasenkohärenz der angeregten, transversalen Komponenten der makroskopischen Magnetisierung wieder verschwindet (T_2 Prozesse).

7.1 Spin-Gitter Relaxation

Für das Studium des supraleitenden Überganges ist die Spin-Gitter Relaxation, der die Zeitkonstante T_1 zugeordnet wird, interessant (z.B. Gleichungen 20, 21).

Diese liegt im Experiment aber immer als eine Überlagerung der Art

$$W_{1,ges} = \underbrace{W_{1,LE}^{Spin}}_{1} + \underbrace{W_{1,LE}^{Bahn} + W_{1,PM}}_{2} \tag{28}$$

vor, da es praktisch immer minimale paramagnetische Verunreinigungen der Probe gibt, die als Relaxationszentren wirken. Und weil außer den eigentlich interessierenden Raten, die auf den Beitrag der Elektronensuszeptibilität der Leitungselektronen zurückgehen, stets auch ein auf die Bahnmomente der Leitungselektronen zurückzuführender Beitrag einwirkt.

Nur die Terme $W_{1,LE}^{Spin}$ sind es, die sich gemäß der Vorhersage der BCS-Theorie verhalten müssen.

7.1.1 Abweichungen der Bi-HTSL vom BCS-Verhalten

Nun folgt aus Gleichung (28) unmittelbar eine Abweichung der gemessenen W_1 Werte von der BCS-Theorie. Und zwar wird bei $T < T_c$, wo der BCS-artige Term verschwindet, eine endliche Relaxationsrate übrigbleiben, die auf Terme der Art $W_{1,LE}^{Bahn}$ zurückzuführen sind. Für höhere Temperaturen ist deren Einfluß nicht mehr vom BCS-Term separierbar, da das Temperaturverhalten des Bahnterms unbekannt ist.
Oberhalb T_c äußern sich die Terme 28-2 unter Umständen in einer Abweichung vom Korringa-Verhalten. Da dieses aber nur für 'gute' Metalle gefordert ist, bleibt in Hinblick auf die Relaxationsraten der Bi-HTSL offen, ob Abweichungen vom Korringa-Verhalten auf den BCS-Term oder auf die nicht BCS-artigen Beiträge zur Relaxation zurückzuführen sind.

Walstedt et al. [22] untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter Relaxation von ^{63}Cu in 2212. Abhängig von der Sauerstoffkonzentration konnten sie zwei Fälle unterscheiden. Für kleine Konzentration zeigte $\frac{1}{T_1T}$ knapp oberhalb T_c einen Knick, der sich für Proben großer Konzentration zu Temperaturen deutlich größer als T_c verschob.

Dies und das Nicht-Korringa-Verhalten oberhalb T_c verdeutlichen, daß die Bi-HTSL sich ebenso wie viele andere HTSL nicht wie BCS-Supraleiter verhalten, soweit Spin-Gitter Relaxationsmessungen betroffen sind (siehe auch Abschnitt 2.2.2).

7.1.2 Effektives T_1 des Spezialfalles $I = \frac{9}{2}$

Die effektiven Relaxationsfunktionen werden für Kerne mit großem Kernspin komplizierte, multiexponentielle Ausdrücke. Dies liegt an der Kopplung der Übergangswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Übergänge. Sie kommt dadurch zustande, daß das gleiche Energieniveau in zwei Übergängen eine Rolle spielt. So ergibt sich für Kerne mit Kernspin $I = \frac{9}{2}$ ein vierfach exponentieller Zusammenhang der Art (29) für die Relaxation.

$$M(t) = A \cdot \exp(n_1 W_1 t) + B \cdot \exp(n_2 W_1 t) + C \cdot \exp(n_3 W_1 t) + D \cdot \exp(n_4 W_1 t) \qquad (29)$$

Die Werte der Parameter A, B, C, $D\ und n_1$, n_2, n_3, n_4 hängen vom Asymmetrieparameter η ab, die A, B, C, D darüberhinaus auch von den im Experiment gewählten Anregungsbedingungen. Chepin und Ross [73] berechneten die Abhängigkeit von η für alle Übergänge für den Fall $I = \frac{9}{2}$ für eine Anregung, die die Besetzungszahlen der Niveaus des thermischen Gleichgewichtes invertiert.

Die sich theoretisch ergebenden Relaxationsterme zeigen eine sehr komplexe Abhängigkeit, wie anhand der geringfügig veränderten Originalabbildungen von Chepin und Ross [73] mit den Bildern (39 und 40) illustriert wird. Für einen axialsymmetrischen Feldgradienten ($\eta = 0$) betragen die Relaxationsraten, ausgedrückt in Vielfachen von W_1

$$n_1 = 6 \quad n_2 = 20 \quad n_3 = 42 \quad n_4 = 72.$$

Hierin weicht die Nomenklatur von Chepin und Ross von der älteren Literatur in bezug auf die Definition von W_1 um einen kleinen Faktor ab, was für die Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit ohne Belang bleibt und daher nicht weiter vertieft wird.

In Kernen mit $I = \frac{9}{2}$ tragen also vier effektive Raten $n_i \cdot W_1$ zum Relaxationsverhalten der angeregten Spins bei, die sich voneinander maximal um einen Faktor 12 unterscheiden. Im Prinzip steckt aber in jeder der effektiven Raten die gleiche Relaxationsrate W_1.

Mit zunehmender Asymmetrie des EFG bleibt nur die kleinste Rate (die größte Zeitkonstante) gleich. Die anderen drei reduzieren sich kontinuierlich. Die Relaxationskoeffizienten A, B, C und D geben den Intensitätsbeitrag an, mit dem die vier effektiven Raten in das Gesamtverhalten eingehen. Sie zeigen eine starke, komplizierte Abhängigkeit von η und sind sehr verschieden, abhängig von dem konkret betrachteten Übergang. In Abbildung (40a) sind aus der Arbeit von Chepin und Ross die Abhängigkeiten der Koeffizienten herausgegriffen, die zu den Übergängen $\frac{1}{2} - \frac{3}{2}$ und $\frac{3}{2} - \frac{5}{2}$ gehören; das sind gerade diejenigen Übergänge, die in Kapitel 6 betrachtet werden.

Der Unterschied im Relaxationsverhalten der beiden Übergänge ist sehr auffällig. Der $\frac{3}{2} - \frac{5}{2}$-Übergang ist für alle Werte von η auf ein näherungsweise einfach-exponentielles Verhalten

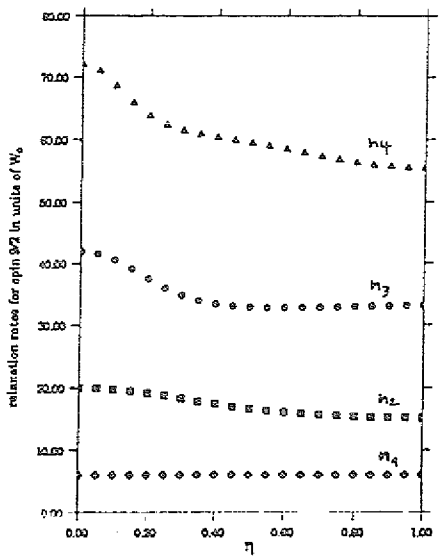


Abbildung 39: *Abhängigkeit der nach Gleichung (29) definierten Konstanten* n_1, n_2, n_3 *und* n_4 *von* η *nach [73].*

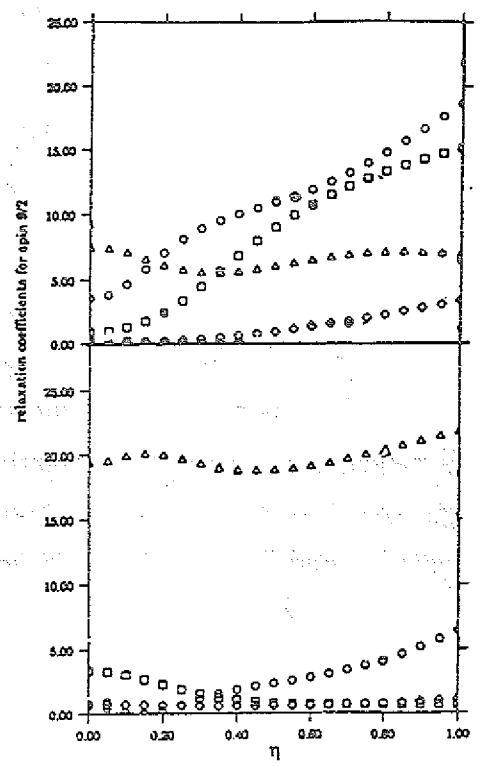


Abbildung 40: *Abhängigkeit der Gewichtskoeffizienten A, B, C und D (Gleichung 29) von* η *für die NQR-Übergänge* $\frac{1}{2} - \frac{3}{2}$ *(oben) und* $\frac{3}{2} - \frac{5}{2}$ *(unten) eines Kerns mit* $I = \frac{9}{2}$ *nach [73].*

reduziert. Dagegen verhält sich der andere Übergang echt multiexponentiell und die Gewichtung der Relaxationskomponenten, die zu seinem effektiven Erholungsverhalten beitragen, ändert sich stark mit η.

Bei der Anwendung dieser theoretischen Ergebnisse auf die Messungen, ist zu bedenken, daß die konkreten Zahlenwerte, die Chepin und Ross erhalten, für den Fall der Inversionsanregung berechnet wurden. In die Messungen dieser Arbeit gehen aber ganz andere Anregungstypen ein. Deshalb wird in den Diskussionen nur das qualitative Argument herangezogen, daß sich der $\frac{1}{2} - \frac{3}{2}$ und der $\frac{3}{2} - \frac{5}{2}$ Übergang im Relaxationsverhalten stark voneinander unterscheiden sollen. Eine weitergehende, quantitative Auswertung von T_1 ist nur mit Kenntnis des konkreten Überganges, auf dem man mißt, plus Kenntnis des η Wertes möglich.

7.2 T_1 (T) der Wismutresonanz des 2212

Im Rahmen dieser Arbeit konnte zum ersten Mal die Temperaturabhängigkeit des Relaxationsverhaltens der ^{209}Bi-Kerne in supraleitendem 2212 : O_{8+x} $(x = 0.20)$ und in nichtsupraleitendem 2201 untersucht werden. Die Änderung des Relaxationsverhaltens mit der Temperatur ist deutlich ausgeprägt (Bild 41a, b).

Gemessen wurde die Erholung der Magnetisierung nach einem 'Saturation Recovery' Experiment (siehe Kapitel 3.1.2) auf dem 85 MHz Maximum. Die Intensitäten des Erholungswertes wurden in Bild (41) aufeinander normiert. Tatsächlich wurde die Intensität mit wachsender Temperatur immer schwächer und zwar so stark, daß es oberhalb 120 K nicht mehr möglich war sinnvoll eine Signalerholung zu messen. Oberhalb 150 K ging das Signal ganz verloren und konnte auch bei Raumtemperatur nicht gefunden werden.

Da sich die Position des Maximums bei den Temperaturen 70 K und 100 K nicht gegenüber der Position bei 4.2 K verschoben hatte, dürfte eine Linienverschiebung als Grund für die Nichtbeobachtbarkeit der Linie ausscheiden. Wahrscheinlicher liegt es an dem Einfluß der

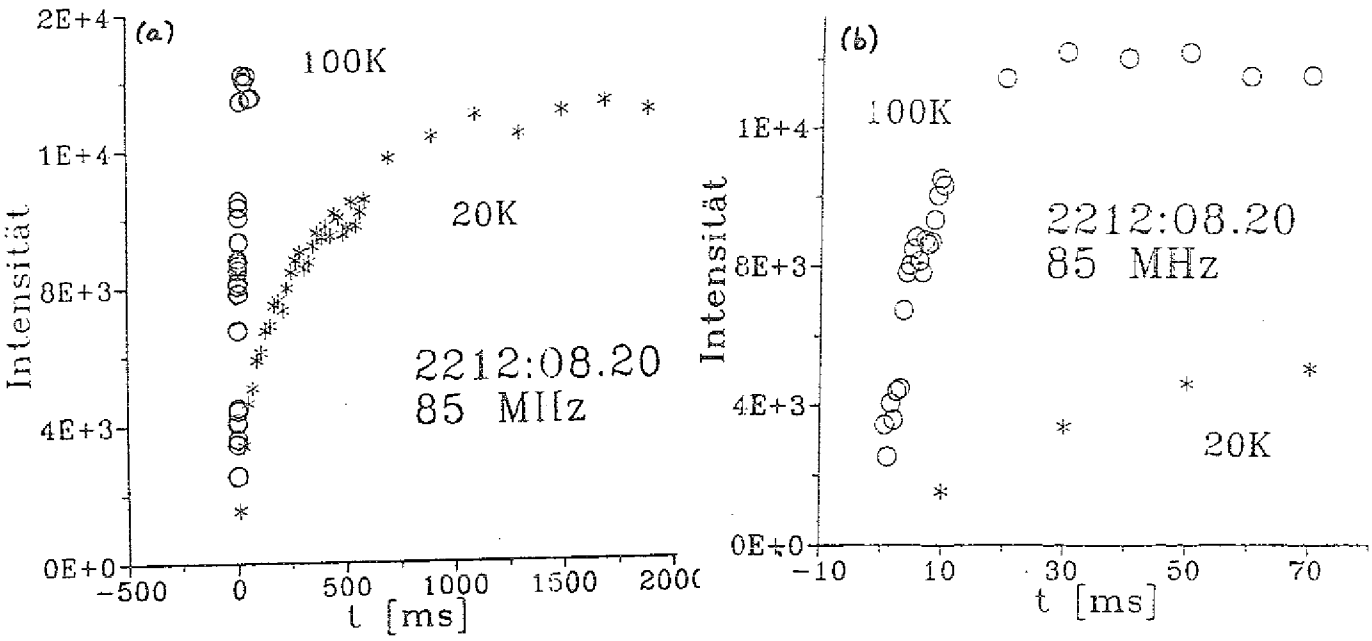


Abbildung 41: *Erholungsverhalten der 85 MHz Linie des 2212:$O_{8.20}$ bei 20 K und 100 K; b: Ausschnitt von a, der kurze Erholungszeiten zeigt.*

ebenfalls mit steigender Temperatur ungünstiger werdenden transversalen Relaxation, daß das Signal der Beobachtung entzogen wird (siehe Bild 42). Möglicherweise besteht auch ein Zusammenhang mit einer bei ca. 80 K einsetzenden, größeren Beweglichkeit der Sauerstoffionen in den Bi-O Ebenen [23].

Bei 4.2 K, 70 K und 100 K wurden zum Vergleich Erholungsexperimente auf den anderen Maxima der EFG-Verteilung durchgeführt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergaben sich absolut identische Erholungskurven für die drei Frequenzen. Auch innerhalb der breiten Linien waren keine Unterschiede im Erholungsverhalten festzustellen (siehe in Kapitel 6 die daraus folgenden Argumente der Linienzuweisung).

Insgesamt blieb das erzielbare S/R-Verhältnis auch bei tiefen Temperaturen trotz sehr langer Sammelzeiten immer noch so schwach, daß es nicht möglich war mit Hilfe eines multiexponentiellen Fits einen Zahlenwert für W_1 zu bestimmen. Wenn man als grobe

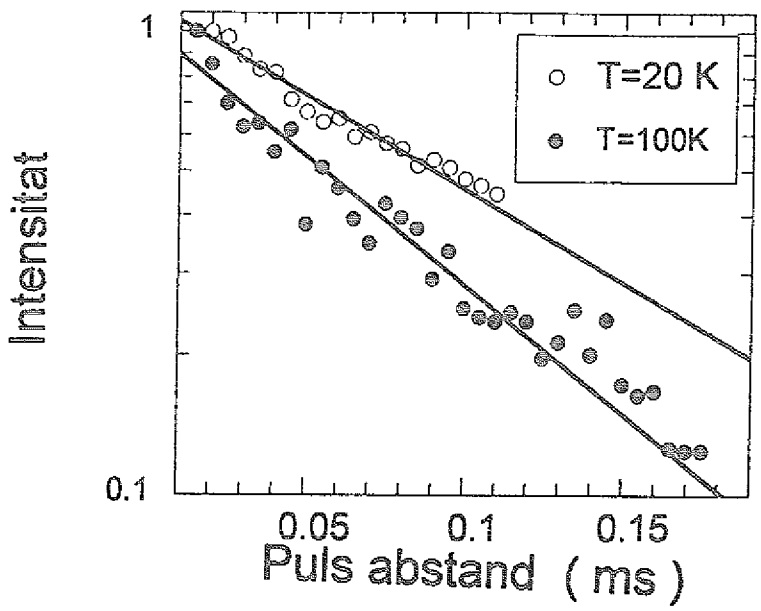


Abbildung 42: *Transversale Relaxation im Spin-Echo Experiment bei 20 K und 100 K am Beispiel der 85 MHz Linie der Probe 2212:$O_{8.20}$.*

Auswertung des gemessenen Relaxationsverhaltens die Erholung der Magnetisierung auf 90 % ihres Ausgangswertes zugrunde legt, ergibt sich eine kontinuierliche Abnahme der so definierten charakteristischen Zeit T_1 mit der Temperatur, die sich bei T_c glatt verhält.

Der Unterschied der Zahlenwerte für $T \ll T_c$ und $T \geq T_c$ gibt ein grobes Maß für die Ankopplung der supraleitenden Ladungsträger an die Wismutkerne. Dieser Wert läßt sich mit denen der Kupferkerne vergleichen, die aus Arbeiten anderer Autoren entnommen wurden (Tabelle 8).

Weitere Messungen mit der 'Stimulated Echo'-Methode (siehe Kapitel 3.1.2) zeigten tendenziell das gleiche Temperaturverhalten, ergaben aber andere Zahlenwerte für T_1. Wahrscheinlich mißt man mit dieser Methode schwerpunktsmäßig auf einem anderen Ast der multiexponentiellen Erholungsfunktion. Qualitativ stimmen die Aussagen der beiden Methoden überein:

Die Temperaturabhängigkeit des Relaxationsverhaltens ist für die Kupferkerne stark, für die Wismutkerne dagegen schwach. D.h. die Kopplung der supraleitenden Ladungsträger ist

Tabelle 8: *Vergleich der Ankopplung der supraleitenden Ladungsträger an verschiedene Kerne der Bi-HTSL mit dem Verhalten in nicht supraleitendem 2201.*

T	Bi T_1-2201	Bi T_1-2212	Cu [22] T_1-2212	Cu [3] T_1-2223
Kelvin	ms	ms	ms	ms
20	17	55	50	125
100	13	11	0.7	0.6

für Kupfer um einige Größenordnungen effektiver, selbst dann, wenn man die Zahlenwerte der Wismutrelaxation mit großer Vorsicht betrachtet. Da die vier effektiven Relaxationsraten sich maximal um einen Faktor 12 unterscheiden, kann der Fehler in der Bestimmung maximal so groß sein. Deshalb darf man auch aus dem quantitativ unbestimmten Relaxationsverhalten der Wismutkerne folgern:
Die Supraleitung ist in den Bi-HTSL 2212 im wesentlichen auf die Kupferoxidebene beschränkt.

Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit T_1-Messungen an Thalliumkernen in Tl-HTSL [74] und mit dem richtungsabhängigen Widerstandsverhalten von Bi-HTSL Einkristallen, die auf halbleitenden Charakter in den Wismutschichten hindeuten (siehe Bild 14) [45].

Der Vergleich mit den analogen Erholungswerten für die 85 MHz Resonanz in nicht-supraleitendem 2201 verdeutlicht noch einmal, daß die mäßige Abnahme von T_1 in 2212 wirklich ein Effekt der einsetzenden Supraleitung ist (Tabelle 8). Über den ganzen Temperaturbereich bleibt die Erholungszeit für 2201 praktisch konstant. Die mit der Temperatur fallenden T_1-Werte des 2212 nähern sich denen von 2201 stetig an, um sie oberhalb T_c zu erreichen.

Die T_1-Werte des Nicht-Supraleiters sind selbst für Metalle auffallend klein (z.B. Kupfer-Metall $T_1 \cdot T = 1.27$ sK [25]). Darüberhinaus sind die Abweichungen im 2201-Temperaturverhalten vom Korringa-Verhalten der Metalle beträchtlich (siehe Gleichung 20).

Bei den tiefen Temperaturen, die zur Messung der T_1-Werte benutzt wurden, sind die sonst noch zu T_1-Prozessen beitragenden Mechanismen (z.B. Gitterschwingungen oder Sauerstoffdiffusion) normalerweise alle eingefroren. Um das temperaturabhängige Relaxationsverhalten des Nicht-Supraleiters zu erklären, muß wieder auf die in Abschnitt 5.2 eingeführten, langsam fluktuierenden magnetischen Momente zurückgegriffen werden. Sie beeinflussen das Relaxationsverhalten des 2201 und frieren - falls dort auch vorhanden - beim Supraleiter bei Unterschreiten von T_c ein. Beim 2201 bleiben sie bis zu den tiefsten gemessenen Temperaturen frei, d.h. bis hinunter zu 1.2 K wird keine Ordnungstemperatur erreicht.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen mit NQR und NMR an Kupfer- und Wismutkernen der Familie der Wismut-HTSL durchgeführt. Vergleicht man die drei Phasen 2223, 2212 und 2201 mittels NMR und NQR, zeigen sich, bezogen auf den elektrischen Feldgradienten, einerseits weitgehend gleiche physikalische Bedingungen in den Bi-O Doppelschichten und andererseits teils ganz erhebliche Abweichungen in den unterschiedlichen in den Verbindungen vorhandenen Cu-O Ebenen. Der EFG am Kupferkernort ist ungewöhnlich breit verteilt und erweist sich als durch die langreichweitige Modulation der Struktur geprägt. Diese Verteilung hat in 2212 und 2223 die gleiche Breite, weist jedoch unterschiedliche Maxima auf. Eine Analyse dieser Verteilungen wurde erst durch die Verwendung isotopenangereicherter Proben möglich.

Beeinflußt man die supraleitenden Eigenschaften der Phasen durch eine Variation des Sauerstoffgehaltes oder durch Bleisubstitution, zeigen sich die stärksten Auswirkungen auf den Feldgradienten am Wismutkern, der in dieser Arbeit erstmals analysiert wurde. Es wird geschlossen, daß sowohl der überstöchiometrische Sauerstoff als auch das Blei in die Bi-O Doppelschichten eingebaut werden. Aufgrund des Einflusses dieses Sauerstoffes auf die Bi-NQR ist es ausgeschlossen, daß, wie einige Autoren annehmen, der überstöchiometrische Sauerstoff die langreichweitige Modulation der Struktur verursacht. Als Erklärung für die Herkunft der Modulation ist daher eine Untergitter-Fehlanpassung der Perowskit- und Na-Cl Untergitter zu bevorzugen.

Der Einbau des überstöchiometrischen Sauerstoffs erfolgt bis x=0.20 so, daß immer vier weitere Wismutkerne den gleichen neuen EFG erfahren (Bi-II Platz). D.h. der Sauerstoff baut sich so ein, daß nicht benachbarte Zellen besetzt werden.

Zum planar sauerstoffkoordinierten Kupferplatz des Dreischichters gibt es in der Literatur widersprüchliche Aussagen. Dies hängt möglicherweise mit der individuellen Probengeschichte und hier besonders mit dem unterschiedlichen Bleigehalt der jeweils untersuchten

Proben zusammen. Nach den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen liegt der Betrag des EFG des planaren Kupfers innerhalb der Verteilung des EFG des pyramidalen Kupfers und bewirkt die oben angeführte Verschiebung der Maxima im Spektrum des pyramidalen Kupfers.

Der in der Nahordnung nahezu isostrukturelle planare Kupferplatz des Tl-1223, in dem, anders als in allen anderen hier diskutierten Verbindungen, keine Verdopplung der c-Achse auftritt, zeigt einen klar definierten EFG des planaren Kupfers, der hier erstmals publiziert wird. Die EFG-Verteilung ist wesentlich schmaler als in den Wismut-HTSL, woraus geschlossen wird, daß diese Phase eine deutlich schwächer ausgeprägte Modulation aufweist.

Der Kupfer-Einschichter 2201 hebt sich in seiner nicht-supraleitenden Variante in bezug auf die Kupferresonanz scharf von allen anderen hier diskutierten Verbindungen ab, es ist kein Kupferspektrum zu finden. Dagegen zeigen die Wismutkerne ein fast identisches Spektrum wie die Kupfer-Mehrschichter.
Es ist anzunehmen, daß ein langsames Fluktuieren der magnetischen Momente der Kupferionen, die im Übergangsbereich Supraleitung- Antiferromagnetismus zu lokalisieren beginnen, eine Unterdrückung der Resonanz durch eine Anhebung der transversalen Relaxationsrate bewirkt.

Auch in dem temperaturabhängigen Verhalten der Spin-Gitter Relaxationszeit, das durch die BCS-Theorie vorhergesagt wird und das hier erstmals an den Wismutkernen gemessen wurde, gibt es bei tiefen Temperaturen deutliche Unterschiede zwischen dem nicht-supraleitenden 2201 und dem 2212-Supraleiter, die mit steigender Temperatur langsam abklingen und oberhalb T_c verschwunden sind. Nimmt man den Unterschied in der Relaxationsrate des Supraleiters bei $T \ll T_c$ und $T \sim T_c$ als Maß für die Kopplung der Supraleitung an die Kerne und vergleicht das Verhalten von Kupfer mit dem von Wismut, ist zu schließen, daß erstens die Supraleitung auch an die Wismutkerne koppelt, daß aber zweitens die Kopplung um ein bis zwei **Größenordnungen** schwächer ist als die Kopplung der Supraleitung an die Kupferkerne des pyramidal koordinierten Kupfers [22].

9 ANHANG

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Literatur

[1] R.Michalak, M.Rosenberg, H.Lütgemeier
Physica C 162-164, 267, 1989

[2] T.Oashi, K.Kumagai, Y.Nakajima, T.Tomita, T.Fujita
Physica C157, 315, 1989

[3] K.Fujiwara, Y.Kitaoka, K.Asayama, H.Sasakura, S.Minamigawa , K.Nakahigashi, S.Nakamishi, M.Kogachi, N.Fukuoka, A.Yanase
J.Phys.Soc.Jpn. 58, 380, 1989

[4] H.Riesemeier, S.Gärtner, V.Müller, K.Lüders
Appl.Magn.Reson. 3, 641, 1992

[5] L.M.Dem'yanets
Usp.Fiz.Nauk 161, 71, 1991

[6] G.Calestani, C.Rizzoli, M.G.Francesconi, G.D.Andreetti
Physica C161, 598, 1989

[7] X.B.Kan, S.C.Moss
Acta Cryst. B48, 122, 1992

[8] Z.Jirák
Sol.St.Com. 81, 175, 1992

[9] M.Rosenberg, H.Sabrowski, B.Himmerich, R.Ivens, R.Job, R.Michalak, M.Mittag, T.Sinnemann, R.Wernhardt
BMFT Forschungsbericht 13N5713

[10] C.P.Slichter *Principles of magnetic resonance*, Eds. Cardona, Fulde, Queisser, Springer Series 'Sol.St.Science 1', Berlin 1978

[11] T.P. Das, E.L. Hahn, Sol.St.Phys. Suppl. 1, 1, Eds. Seitz, Turnbull, New York 1950

[12] G.K.Semin, T.A.Babushkina, G.G.Jakobson *Nuclear Quadrupole Resonance in Chemistry*, Wiley, New York 1975

[13] M.H.Cohen, F.Reiff, Sol.St.Phys. vol.5, 322, Eds. Seitz, Turnbull, New York 1957

[14] D.Pines, Sol.St.Phys. vol.1, 367, Eds. Seitz, Turnbull, New York 1955

[15] D.E. MacLaughlin, Sol.St.Phys. vol.31, 2, Eds. Seitz, Turnbull, New York 1976

[16] W.W.Warren, R.E.Walstedt, G.F.Brennert, G.P.Espinosa, J.P.Remeika
Phys.Rev.L 59, 1860, 1987

[17] H.Alloul
Physica B169, 51, 1991

[18] Y.Kitaoka, S.Hiramatsu, Y.Kohori, K.Ishida, T.Kondo, H.Shibai, K.Asayama, H.Takagi, S.Uchida, H.Iwabuchi, S.Tanaka
Physica C153-155, 83, 1988

[19] A.Abragam *The Principle of Nuclear Magnetism*, Oxford Press, 1970

[20] E.L.Hahn
Phys.Rev. 80, 580, 1950

[21] M.W.Pieper
Jül. 2128, 1987

[22] R.E.Walstedt, R.F.Bell, D.B.Mitzi
Phys.Rev.B44, 7760, 1991

[23] Z.Tang, Z.Q.Chen, S.J.Wang, G.C.Ce, Z.X.Zhao
J.Phys.:Condens. Matter 5, 345, 1993

[24] A.Ehmann, S.Kemmler-Sack, S.Lösch, M.Schlichenmaier, W.Wischert, P.Zoller, T.Nissel, R.P.Huebener
Physica C198, 1, 1992

[25] Progress in Material Science, vol.20 *Metallic Shifts in NMR*, Eds. G.C.Cartor, L.H.Bennett, D.J.Kahan, Pergamon Press, Oxford 1977

[26] Dissertation (DS1092) R.Job, Universität Bochum 1992 Fakultät für Physik und Astronomie

[27] P.Goodman, P.Miller, T.J.White, R.L.Withers
Acta Cryst. B48, 376, 1992

[28] U.Endo, S.Koyama, T.Kawai
Jpn.J.Appl.Phys. 28, L 190, 1989

[29] J.M.Tarascon, W.R.McKinnon, P.Barboux, D.M.Hwang, B.G. Bagley, L.H.Greene, G.W.Hull, Y.lePage, N.Stoffel, M.Giroud
Phys.Rev. B38, 8885, 1988

[30] Diplomarbeit M.Sauke, RWTH Aachen und FZ Jülich 1991

[31] Y.Gao, P.Lee, J.Ye, P.Bush, V.Petricek, P.Coppens
Physica C160, 431, 1989

[32] C.Xianhui, Q.Yitai, C.Zuyao, L.Chun, Y.Li, M.Ziqiang, Z.Yuang
Phys.Rev. B46, 9181, 1992

[33] P.Bordet, J.J.Capponi, C.Chaillout, J.Chenavas, A.W.Hewat, E.A.Hewat, J.L.Hodeau, M.Marezio, J.L.Thalence, D.Tranqui
Physica C156, 189, 1988

[34] R.B.Beyers, S.S.Parkin, V.Y.Lee, A.I.Nazzal, R.J.Savoy, G.L.Gorman, T.C.Huang, S.J.LaPlaca
IBM J.Res.Develop. 33, 228, 1989

[35] J.B.Fitz Gerald, R.L.Withers, J.G.Thompson, L.R.Wallenberg, J.S.Anderson, B.G.Hyde
Phys.Rev.L 60, 2797, 1988

[36] M.B.Walker, W.Que
Phys.Rev. B45, 8085, 1992

[37] A.I.Beskrovnyi, M.Blouhá, Z.Jirák, S.Vratislav
Physica C171, 19, 1990

[38] N.Stüsser, R.Sonntag, D.Hohlwein, T.Zeiske, A.Hoser, S.Kemmler-Sack, T.Fries, T.Vogt
Z.Phys. B, Condens.Matter 83, 165, 1991

[39] H.G.von Schnering, L.Walz, M.Schwarz, W.Becker, M.Hartweg, T.Popp, B.Hettich, P.Müller, G.Kämpf
Angew.Chemie 100, 604, 1988

[40] O.Eibl
Physica C175, 419, 1991

[41] I.P.Alesandrova *Incommensurate phases in dielectrics*, Eds. R.Blinc, A.P.Levanyuk, Amsterdam 1986

[42] Dissertation B.Himmerich, Universität Bochum Fakultät für Chemie 1992

[43] S.Thierfeldt
Jül. 2514, 1991

[44] J.Bock, E.Preisler
Sol.St.Com. 72, 453, 1989

[45] P.Müller, Walther-Meissner Institut, Garching, private Mitteilung 1992

[46] H.Lütgemeier
Physica C153-155, 95, 1988

[47] I.Heinmaa, H.Lütgemeier, S.Pekker, G.Krabbes, M.Buchgeister
Appl.Magn.Reson. 3, 689, 1992

[48] C.H.Pennington, C.P.Slichter, *Physical properties of $H - T_c$*, Ed. D.Ginsberg, World Scientific, New York 1989

[49] R.Michalak, Diplomarbeit 1990 Universität Bochum, Fakultät für Physik und Astronomie

[50] A.Simon, K.Trübenbach, H.Borrmann
to be published in J.Solid State Chem.

[51] A.Bianconi, S.Della Longa, M.Missori, I.Pettiti, M.Pompa
Lattice Effects in High-T_c Superconductors, Ed. Y.Bar-Yam, World Scientific Publ. Singapore 1992

[52] W.Carillo-Cabrera, W.Göpel
Physica C161, 373, 1989

[53] I.E.Lipinski, A.V.Zalessky, A.P.Levanyuk, G.S.Miromora, E.M.Smirnovskaya, A.A.Bush
Physica C168, 291, 1990

[54] A.K.Rajarajan, V.R.Palkar, N.C.Mishra, M.S.Multani, R.Vijayaragharan, L.C.Gupta
Sol.St.Com. 71, 835, 1989

[55] B.W.Statt, L.M.Song
Physica C183, 372, 1991

[56] R.Michalak, H.Lütgemeier, A.Yakubovskii, M.Rosenberg
Proc.10th Colloque Ampere spec. on NMR/NQR in High-T_c Superconductors, 114, Schippert AG, Zürich 1991

[57] A.V.Zalesskii, I.E.Lipinski, E.M.Smirnovskaya, T.A.Khimich, A.A.Bush
Superconductivity 3, 1916, 1990

[58] T.Oashi, K.Kumagai, H.Nakigama, M.Kikuchi, Y.Siyano
Physica C161, 367, 1990

[59] R.Dupree, Z.P.Han, A.P.Howes, D.M.Paul, M.E.Smith, S.Male
Physica C175, 269, 1991

[60] A.Trokiner, L.Le Noc, J.Schneck, A.M.Pougnet, R.Mellet, M.Savary
Physica C185-189, 1143, 1991

[61] I.Mangelschots, M.Mali, J.Roos, H.Zimmermann, D.Brinkmann, J.Karpinski, E.Kaldis, S.Rusiecki
J.LessComm.Metals 164-165, 78, 1990

[62] C.Lang, B.Hettich, M.Schwarz, M.Bestgen, S.Elschner
Physica C182, 79, 1991

[63] A.J.Millis, H.Monien, D.Pines
Phys.Rev. B42, 167,1990

[64] A.Manthiram, J.B.Goodenough
Appl.Phys.L 53, 420, 1988

[65] I.Felner, I.Nowik, E.R.Bauminger, U.Yaron, D.Hechel
Hyperfine Interactions 70, 1163, 1992

[66] Y.Kohori, K.Ueda, T.Kohara
Physica C185-189, 1187, 1991

[67] H.Lütgemeier
Physica C 175, 269, 1988

[68] G.K.Semin, A.V.Parygin, A.A.Boguslavskii
Bull.Acad.Sci.USSR, Phys.Ser. 49, 170, 1985

[69] G.Guidi, B.Bucci, P.Carretta, R.deRenzi, R.Tedeschi, G.Calestani,
Physica C162-164, 189, 1989

[70] Landolt, Börnstein *New Series* Ed. O.Madelung
vol.20 *NQR Spectroscopy Data* H.Chihara, N.Nakamura, Eds. K.-H.Hellwege, A.M.Hellwege, Springer, Berlin 1989

[71] S.Nomura, H.Yoshino, K.Ando
Physica C196, 323, 1992

[72] H.Riesemeier, G.Stadermann, H.Kamphausen, K.Lüders, C.Politis, V.Müller
J.Less Comm.Met. 164+165, 1106, 1990

[73] J.Chepin, J.H.Ross
J.Phys. 3, 8103, 1991

[74] N.Winzek, F.Hentsch, M.Mehring, H.Mattausch, R.Kremer, A.Simon
Physica C168, 327, 1990

[75] R.Michalak, H.Lütgemeier, J.Bock, M.Rosenberg
Proc.IV Bilateral Soviet-German Seminar On High Temperature Superconductivity, 146, 1991, Rotaprint LETI,St. Petersburg1991

Danksagung

Zunächst gilt mein Dank den drei 'Doktorvätern' Herrn Prof.Dr. Rosenberg, Universität Bochum, Herrn Prof.Dr. Zinn, Universität Köln/ FZ Jülich und Herrn Dr. Lütgemeier, FZ Jülich.

Herr Zinn und Herr Rosenberg bahnten mir einen gangbaren Weg auf meinem Drahtseilakt zwischen zwei Instituten und gaben mir durch ihre freundliche Art und ihr Interesse an den Ergebnissen meiner Arbeit stets das Gefühl durch meine Wanderschaft nicht etwa die volle Zugehörigkeit zu einem Institut zu verlieren sondern die Mitgliedschaft in zwei Instituten zu gewinnen.

Mein besonderer Dank gilt dem idealen Betreuer, Lehrer und Wegweiser Dr.H.Lütgemeier. Es ist unnötig zwischen seinem steten Interesse, seinem speziellen und allgemeinen physikalischen Wissen oder seiner integrativen Kraft zu differenzieren - alles dies ist von der gleichen hohen Qualität. Unnachahmlich bleibt wohl seine Art seine Energien zu bündeln und auch kompliziertesten und komplexeste Probleme quasi über Nacht zu lösen.

Für die freundliche Aufnahme in beiden Arbeitsgruppen möchte ich allen Mitstreitern aus dem IFF-4 und dem EP-VI danken. Unvergessen wird mir die Teilnahme an dem Medienprojekt der Coffee-Break-Productions bleiben, das sich mit den immer aktueller werdenden Problemen der *Keilforschung* auseinandersetzte.
Besonders hervorheben möchte ich meinen Dank an die Kollegen Agostinho Campos, Doris Maier, Thorsten Sinnemann, Klaus Wagner und Rolf Wernhardt, die besonderes Interesse an meiner Arbeit zeigten.

Desweiteren verdanke ich den zahlreichen Gastwissenschaftlern des Dr. Lütgemeier viele anregende Diskussionen und Erweiterungen meines physikalischen Horizontes. Stellvertretend für all die anderen danke ich besonders Dr. Alex Egoroff, Dr. Ivo Heinmaa, Prof.Dr. Harlan Schone und Dr. Andrei Yakubovskii.

Ohne die Hilfe der zahlreichen befreundeten Forschungsgruppen, an deren Proben ich messen konnte, wäre die Arbeit an diesem auch weiterhin besonders dynamischen Forschungsgebiet wohl nicht so erfolgreich verlaufen. Hierfür möchte ich den Kollegen Dr.A.Trokiner (ESPCII Paris), Dr.B.Hettich (Hoechst AG Frankfurt), Dr.E.Preisler und Dr.J.Bock (Hoechst AG Hürth), Dr.B.Himmerich und Dr.R.Job (Uni Bochum), Prof.Dr.H.Maletta (Hahn-Meitner-Institut Berlin), Prof.Dr.K.Lüders (FU Berlin) und Dr.A.Yakubovskii (Kurchatov Institut Moskau) herzlich danken.
Herrn Dr.P.Müller (Walter Meissner Institut München) bin ich für die Freigabe seiner unveröffentlichten Messungen der Temperatur- und Richtungsabhängigkeit des Widerstandes in 2212-Einkristallen zu Dank verpflichtet.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2807
August 1993
ISSN 0944-2952