

Kapitel 3

Rauscharme Meßtechnik im NMR-Experiment

Der Untersuchung der Cu-NQR Linien von Hg-Kupratsupraleitern, insbesondere bei höheren Temperaturen bis oberhalb von T_C , steht das äußerst schwache Signal-zu-Rauschverhältnis der Cu-NQR-Spektren von diesen Verbindungen gegenüber. Um diese Cu-NQR-Untersuchungen durchführen zu können, muß eine geeignete, extrem rauscharme Meßtechnik entwickelt werden.

3.1 SNR von SQUIDs und konventionellen Kernresonanz-Systemen

Das Signal-zu-Rauschverhältnis (SNR) ist im Falle der Cu-NQR von Hg-Kupraten kleiner als 1 bei 4,2 K. Dies führt zu einer recht langen Meßzeit von einem Tag pro Spektrum, selbst bei tiefen Temperaturen von 4,2 K. Erhöht man die Proben temperatur, so nimmt das Signal mit $1/T$ ab. Um das gleiche SNR bei höheren Temperaturen zu erhalten wie bei 4,2 K müßte man die Meßzeit um den Faktor $(4,2/T)^2$ verlängern, was schon bei einer Temperatur von 20 K zu einer Meßzeit von einigen Wochen führt. Um die Meßzeit zu verkürzen, muß daher eine rauscharme Technik benutzt werden. Es bieten sich zwei Möglichkeiten an. Zum einen können SQUIDs (Superconducting Quantum Interference Device) als Detektoren benutzt werden, zum anderen gekühlte Hf-Vorverstärker. In Zusammenarbeit mit der PTB-Berlin wurde daher untersucht, welche der beiden Möglichkeiten in dem Frequenzbereich der Cu-NQR in Hg-Kuprat-Supraleitern das größere SNR besitzt.

3.2 Rauschen in einem konventionellen NMR-Experiment

In einem konventionellen NMR-Experiment wird das Rauschen durch zwei Größen bestimmt. Zum einen das Spannungsrauschen des Vorverstärkers und zum anderen durch das Rauschen des Probenkopfes. Eine detaillierte Analyse des Rauschens im NMR-Experiment findet sich in [23].

Ein konventioneller Breitband-Hf-Vorverstärker besitzt eine Eingangsräuschspannung U_n von $U_n = 500 \text{ pV/Hz}^{-1/2}$ an einer Quellimpedanz von $50 \text{ } \Omega$.

In Resonanzabstimmung verhält sich ein NMR-Probenkopf wie ein reeller Widerstand. Das Spannungsrauschen des Probenkopfes läßt sich nach dem Nyquist-Theorem ausdrücken:

$$U_n = \sqrt{4k_B T R B}$$

mit R als dem reellen Teil des Widerstandes, k_B der Boltzmann-Konstante, T der absoluten Temperatur und B der Bandbreite des Systems.

Abb. 3.1 zeigt den Verlauf des Spannungsrauschens des Probenkopfes sowie das Gesamtrauschen von Probenkopf und Vorverstärker über der Temperatur eines Aufbaus entsprechend Abbildung 7.3.

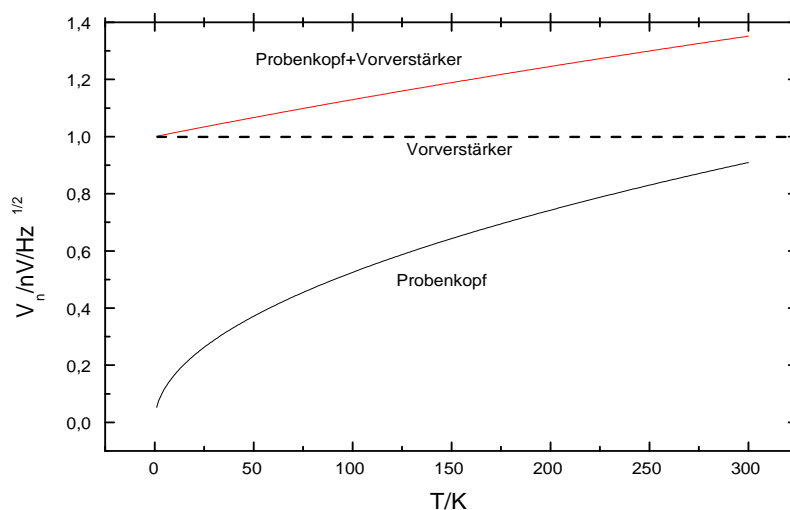


Abbildung 3.1: Eingangsspannungsrauschen eines konventionellen Spektrometer-Aufbaus entsprechend Abbildung 7.3 über der Temperatur

Das Spannungsrauschen des Probenkopfes liegt bei tiefen Temperaturen weit unterhalb des Spannungsrauschens des Vorverstärkers, so daß das SNR bei tiefen Temperaturen hauptsächlich durch das Vorverstärkerrauschen bestimmt wird. Durch Absenken des Vorverstärkerrauschens läßt sich das SNR bei tiefen Temperaturen erheblich vergrößern. Das Rauschen des Vorverstärkers stammt aus der Eingangsstufe des Vorverstärkers und ist im weißen Bereich durch das thermische Spannungsrauschen in den entsprechenden Widerständen der Eingangsstufe sowie des dortigen Transistors bestimmt. Durch Kühlen des Vorverstärkers ließe sich also das Eingangsräuschen des Vorverstärkers erheblich senken. Allerdings stehen einer Kühlung des Verstärkers erhebliche technische Probleme gegenüber. So muß der Verstärker auf $4,2 \text{ K}$ gekühlt werden um das Probenkopfrauschen bei tiefen Temperaturen dominieren zu lassen. Die einzigen Transistoren, die bei dieser Temperatur noch Arbeiten, sind Feldeffekttransistoren auf der Basis von Shottky-Übergängen,

sogenannte MESFETs (MEtall on Semiconductor Field Effect Transistor), die jedoch einen geringen Verstärkungsfaktor aufweisen. So endeten Versuche in dieser Richtung bisher mit dem Ergebnis, daß gekühlte Verstärker zwar extrem rauscharm sind, allerdings nur einen Verstärkungsfaktor von 1 aufweisen [24]. Die Verstärkung muß jedoch hoch genug sein, in der Größenordnung von 10, damit das verstärkte Probenkopfrauschen das Vorverstärkerrauschen überschreiben kann. Standardkonzepte hierfür existieren in der Literatur nicht.

3.3 SQUID-NMR

SQUIDs sind Detektoren für magnetischen Fluß Φ und weisen eine Empfindlichkeit im Bereich von 10^{-21} Wb auf, was einer Empfindlichkeit von 10^{-15} T/ $\sqrt{\text{Hz}}$ entspricht. SQUIDs besitzen eine periodische Kennlinie mit der Periode Φ_0 , dem Flußquantum der Supraleitung von $2,0678 \cdot 10^{-15}$ Wb. Um die Kennlinie zu linearisieren wird durch Rückkopplung mittels einer Elektronik der magnetische Fluß im SQUID stets auf einem Punkt gehalten, wobei der rückgekoppelte Fluß proportional zum angelegten Fluß ist. Aufgrund von Verzögerungen in der Rückkopplungsschleife ist die Bandbreite auf unter 15 MHz beschränkt. Eine detaillierte Beschreibung von SQUID-Systemen findet sich in [25, 26] Der Aufbau einer SQUID-Kernresonanz-Apparatur entspricht dem eines SQUID-Magnetometers. In beiden Fällen wird ein magnetischer Fluß gemessen, der mittels eines Flußtransformators in das SQUID eingekoppelt wird. Abb. 3.2 zeigt das Prinzip des Aufbaus eines SQUID Magnetometers.

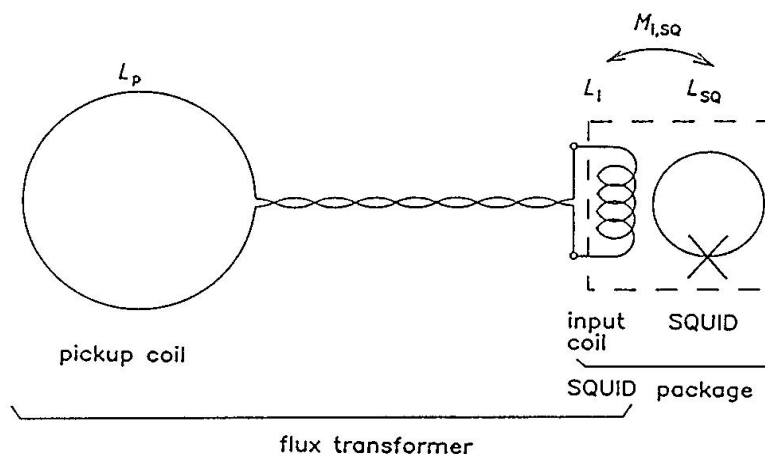


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines SQUID-Magnetometers mit Flußtransformator (aus [27])

Die Cu-NQR-Frequenzen in Hg-Kupratsupraleitern liegen nun im Bereich von 13 MHz bis oberhalb von 20 MHz. Es gibt jedoch die Möglichkeit die Bandbreitenbeschränkung zu umgehen indem man das Prinzip der longitudinalen Kernresonanz anwendet.

3.4 Longitudinale NQR

Im thermischen Gleichgewicht sind die Niveaus eines $I = 3/2$ -Spins zweifach entartet. Die Niveaus $\pm 1/2$ und $\pm 3/2$ sind gleich besetzt und die Magnetisierung ist Null. Entleert man nun z. B. die $\pm 3/2$ -Niveaus mittels eines zirkular polarisierten magnetischen Feldes, so baut sich eine Magnetisierung auf, die mit einem SQUID detektierbar ist. Die Magnetisierung liegt dabei in Richtung der Symmetrieachse des EFG und ist eine DC-Magnetisierung. Der Zerfall dieser longitudinalen Magnetisierung erfolgt im Falle der NQR mit zweifach entarteten Niveaus mit der T_2 -Zeit des Spinsystems. In der NMR zerfällt der Zustand mit der T_1 -Zeit des Spinsystems [27]. Mit dieser Methode läßt sich die obere Grenzfrequenz eines SQUID-Systems umgehen und die Empfindlichkeit steigern, sofern der Zerfall der longitudinalen Magnetisierung hinreichend langsam erfolgt. Wird z. B. eine Linie mit einer Breite von 100 kHz angeregt, so beträgt die Bandbreite in der transversalen NMR ebenfalls 100 kHz. Besitzt die longitudinale Magnetisierung eine Zerfallszeit im Bereich von einigen ms, so kann in der longitudinalen NQR mit einer Bandbreite von 1 kHz gemessen werden, was das SNR um einen Faktor 30 erhöht. Ob dieses Prinzip Vorteile bringt hängt daher ganz von der Größenordnung dieser Zerfallszeit ab. Für Hg-Kuprate liegen die Zerfallszeiten bei 4,2 K in der Größenordnung von 100 μ s.

3.4.1 Empfindlichkeit

Die folgenden Rechnungen beziehen sich auf konkrete, konventionell gemessene Werte an Hg-Hoch- T_c -Materialien bei 4,2 K. Aus den Messungen läßt sich am Probenkopf eine Signalspannung von 0,2 μ V bei einer Bandbreite von 125 kHz errechnen. Die T_2 -Zeit liegt dabei in der Größenordnung von 100 μ s. Die Resonanzüberhöhung und der Transformationsfaktor des Probenkopfes sind von der gleichen Größenordnung. Bei 20 Windungen der Detektorspule entspricht dies einem Fluß von 10^{-16} Wb, also etwa 0.1 Φ_0 /pro Windung, mit Φ_0 dem Flußquantum der Supraleitung.

Für das PTB-SQUID W7A mit Zimmertemperaturelektronik wird ein äquivalentes Flußrauschen $\Phi_n = 5 \mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$ angegeben [28]. Bei einer Bandbreite von 10 kHz ergibt sich daraus ein Flußrauschen von 0.5 m Φ_0 . Gelänge es den Fluß von einem Φ_0 ohne Verluste in das SQUID einzukoppeln ergebe sich daraus ein SNR von 200. Dieser Wert steht einem SNR der konventionellen NMR von etwa 1 gegenüber. In dieser Betrachtung besitzt die SQUID-NQR ein um 2 Größenordnungen besseres SNR. Eine ideale Koppelung von Probensignal und SQUID ist jedoch aus physikalischen Gründen ausgeschlossen. Die Konstruktion einer SQUID-NQR-Apparatur für Temperaturen bis 300 K muß eine thermische Isolation von Probe und Pickup-Spule beinhalten. Für einen Testaufbau wurde ein Probenkryostat mit 15 mm Außendurchmesser vorgesehen. Durch die Geometrie des Kryostaten ist der Durchmesser der Pickup-Spule und damit auch ihre minimale Induktivität festgelegt. Für einen Spulendurchmesser von 15 mm ergibt sich bei einer Windung eine Induktivität von etwa 1 μ H. Das Signal der Pickup-Spule muß über eine zweite Spule, die Input-Spule, in das SQUID eingekoppelt werden (Abb. 3.2). Für ein optimales SNR muß die Input-Spule die gleiche Induktivität besitzen wie die Pickup-Spule [25]. Input-Spule und SQUID bilden einen Transformator mit

einem sehr ungünstigen Induktivitätsverhältnis. Der Fluß, der in das SQUID eingekoppelt wird, wird durch den Faktor der Gegeninduktivität

$$M_{i,SQ} = \sqrt{L_i \cdot L_{SQ}}$$

bestimmt. Das SQUID W7A besitzt eine Induktivität von 500 pH woraus eine Gegeninduktivität von $M = 22,3$ nH resultiert. Der in das SQUID eingekoppelte Fluß ergibt sich aus dem Ausdruck [28]:

$$\Phi_{SQUID} = \frac{\sqrt{L_i \cdot L_{SQ}}}{L_i + L_{SQ}} \Phi_{ex}.$$

Um die gesamte Koppelung zu erhalten muß dieser Wert noch mit dem Füllfaktor der Pickup-Spule multipliziert werden. Schätzt man den Fluß in der Pickup-Spule aus den Durchmessern von Pickup-Spule und Probe ab, so ergibt sich ein Anteil des magnetischen Flusses in der Pickup-Spule von :

$$\Phi = r_{pr}^2 / r_S^2.$$

Mit einem Durchmesser der Probe von 3 mm folgt daraus ein Fluß in der Pickup-Spule von

$$\Phi_S = \frac{1}{25} \Phi_{pr}.$$

Der gesamte Koppelungsfaktor ergibt sich daraus zu 1/1100 .

Dieser Wert stellt bei einem Durchmesser der Pickup-Spule von 15 mm eine physikalische Grenze dar, die durch keine technische Maßnahme überschritten werden kann. In einem Probeaufbau aus Hartpapier wurde eine Kopplung von 1/ 3000 gemessen.

Mit einem Flußrauschen von $0,5 m\Phi_0$ und einer theoretischen Kopplung von 1/1100 ergibt sich daraus ein theoretisch maximales SNR von 0,2 womit der Vorteil eines SQUIDs durch die schlechte Kopplung aufgehoben wird.

Die konventionelle Methode besitzt demnach bei 4,2 K gegenüber einem SQUID ein etwas größeres SNR. An diesem Ergebnis ändert sich auch bei höheren Temperaturen wenig. Das Rauschen des konventionellen Detektors nimmt zwar mit $T^{1/2}$ zu, jedoch wird das Rauschen einer konventionellen Apparatur mit Zimmertemperaturvorverstärker durch das Rauschen des Vorverstärkers dominiert, so daß das gesamte Rauschen nur relativ leicht ansteigt, Abbildung 3.1.

3.4.2 Verbesserung des SQUID-Detektors

Der einzige Weg das SNR des SQUIDs zu verbessern besteht darin den Durchmesser der Pickup-Spule zu verringern. Hierzu muß die Pickup-Spule in das Isolationsvakuum des Probenkryostaten gelegt werden.

Der Durchmesser der Pickup-Spule läßt sich dadurch auf 7 mm verkleinern, was die Induktivität erheb-

lich verringert und zudem den Füllfaktor vergrößert. Die Induktivität der Pickup-Spule bei einem Durchmesser von 7 mm bei $L_S = 100$ nH womit sich eine Koppelung von 7 % erreichen läßt. Multipliziert mit einem Füllfaktor von 0.18 ergibt sich daraus eine Kopplung von Probensignal und SQUID von $k = 1,7$ %. In einem Probeaufbau wurde ein Wert von $k = 0,5$ % gemessen. Dieser Wert läßt sich durch Optimieren wahrscheinlich noch auf 1 % verbessern. Der theoretische Wert von 1.7 % kann in der Regel nicht erreicht werden, da die nicht ideale Kopplung von SQUID und Input-Spule, sowie die Zuleitungsinduktivität von der Pickup-Spule zur Input-Spule, zu Verlusten führt. Ausgehend von diesem Koppelungsfaktor und einem Fluß in der Probe von $0,1 \Phi_0$ ergibt sich daraus ein SNR von 2 bei 10 kHz Bandbreite.

Vorausgesetzt diese Anordnung ist technisch realisierbar, weist diese Konstruktion ein etwas besseres SNR auf, verglichen mit einem konventionellen Zimmertemperatur-Vorverstärker.

Um einen aussagekräftigen Vergleich ziehen zu können, muß das SNR eines SQUIDs mit den physikalischen Grenzen einer konventionellen Apparatur verglichen werden. Diese physikalische Grenze wird durch das Spannungsrauschen des Probenkopfes zusammen mit dem Spannungsrauschen eines auf 4,2 K gekühlten Vorverstärkers bestimmt. Am Eingang des Probenkopfes liegt bei einer Temperatur von 4,2 K eine gesamte Rauschspannung von Probenkopf und Vorverstärker von

$$V_n = 70 \text{ pV} / \sqrt{\text{Hz}}.$$

Das SNR in einem Aufbau mit gekühltem Vorverstärker beträgt damit etwa 10 bei 125 kHz Bandbreite, womit ein auf 4,2 K gekühlter Vorverstärker unter diesen Bedingungen das größere SNR aufweist.

Erhöht man jetzt die Proben temperatur, verschiebt sich das SNR leicht zugunsten des SQUIDs. Das SNR des konventionellen Aufbaus wird jetzt durch das Spannungsrauschen des Probenkopfes dominiert, das mit der Temperatur zunimmt, während das Flußrauschen des SQUIDs konstant bleibt. Wenn man das SNR bei 4,2 K in beiden Fällen mit 1 ansetzt zeigt sich, daß ein SQUID und ein gekühlter Vorverstärker bei 300 K etwa das gleiche SNR aufweisen (Abbildung 3.3).

Die longitudinale NQR mit SQUIDs besitzt also im vorliegenden Fall der Cu-NQR in Hg-Kupraten aufgrund der extrem kurzen T_2 -Zeit von ca. $50 \mu\text{s}$ keinen Vorteil gegenüber einem gekühlten Hf-Vorverstärker. Anders sieht das Verhältnis von SQUID und gekühltem Vorverstärker aus, wenn man die Frequenzabhängigkeit des SNR in der transversalen Kernresonanz betrachtet

3.5 Frequenzabhängigkeit des SNR

Die konventionelle, transversale Kernresonanz stellt eine induktive Methode dar. Das Signal ist proportional zur Resonanzfrequenz ω der Spins: $V_S = A\omega \sin(\omega t)$. Die Amplitude A ist entsprechend der Boltzmannverteilung wiederum abhängig von dem Besetzungszahlunterschied $\Delta\rho$ der Niveaus. In der Hochtemperaturnäherung der Boltzmannverteilung ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur und der Besetzungszahlunterschied $\Delta\rho \approx \frac{\omega\hbar}{k_B T}$ mit Damit ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit des SNR von

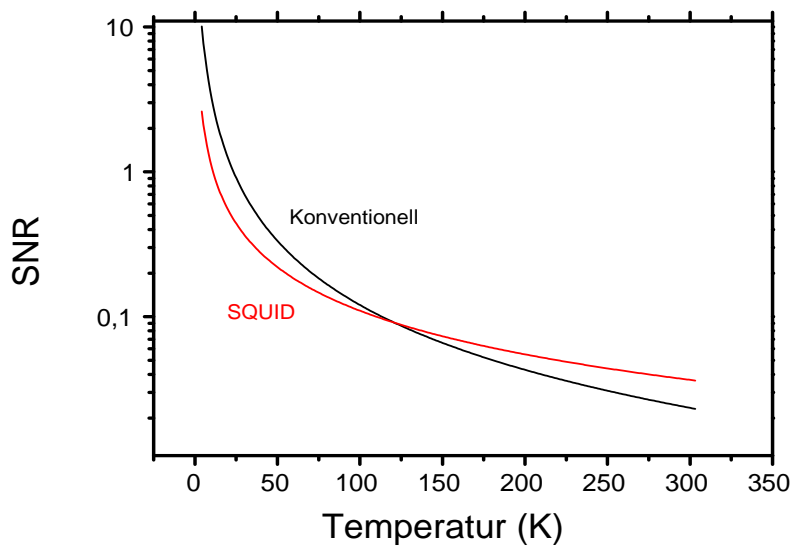


Abbildung 3.3: Temperaturabhängigkeit des SNR eines SQUIDs und eines gekühlten Hf-Vorverstärkers

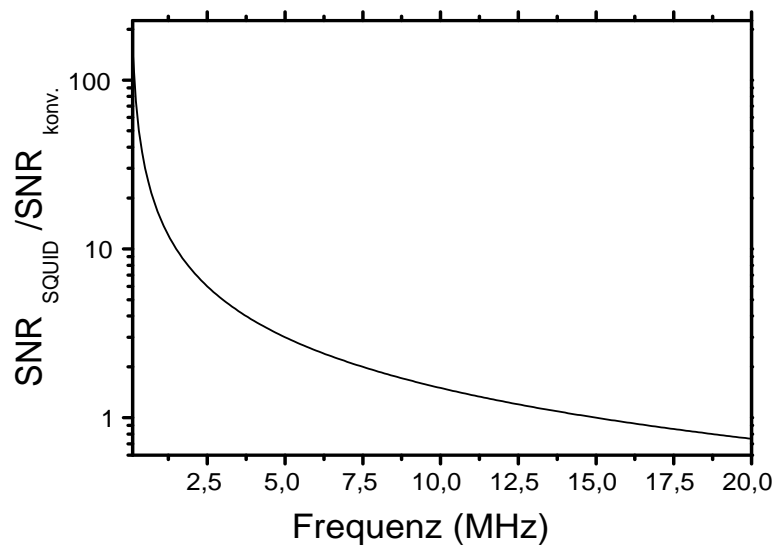


Abbildung 3.4: Prinzipielle Frequenzabhängigkeit des Verhältnisses des SNR eines SQUIDs und eines gekühlten Vorverstärkers bei 300 K

der Resonanzfrequenz ω der Spins $V_S \propto \omega^2$.

SQUIDs hingegen sind Flußdetektoren und besitzen daher eine Empfindlichkeit die linear zur Resonanzfrequenz des Spinsystems ist. Bei hohen Frequenzen besitzt daher die konventionelle Kernresonanz das bessere SNR, bei kleinen Frequenzen erweist sich das SQUID als vorteilhaft. Was hohe und niedrige Frequenzen genau bedeuten hängt dabei ganz vom Aufbau d. h. den Kopplungsfaktoren ab.

Als Beispiel wurde das Verhältnis der Frequenzabhängigkeit des SNR mit obigen Kopplungsfaktoren durchgerechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Das Verhältnis wurde bei 15 MHz entsprechend der obigen Abschätzung auf 1 festgelegt.

Unterhalb von 1 MHz besitzt ein SQUID ein zehnfach besseres SNR als ein konventioneller Aufbau. SQUIDs sind daher für Kernresonanzexperimente in diesem Frequenzbereich unerlässlich.

Für Kernresonanzuntersuchungen an Spinsystemen mit relativ kurzen T_2 -Zeiten im Frequenzbereich von 10 MHz bis 20 MHz hingegen ist ein gekühlter Hf-Vorverstärker von Vorteil.