

Kapitel 8

Meßergebnisse und Auswertung

8.1 Auswertung

Zur Darstellung von Spektren, die mit einer ‘‘Punkt für Punkt’’-Methode gemessen wurden, werden im Allgemeinen zwei Methoden verwendet. Zum einen kann das Integral der Fouriertransformierten des jeweiligen Meßpunktes ausgewertet werden, oder es werden die Amplituden der Real- und Imaginärteile des Signales im Zeitbereich ausgewertet. Im vorliegenden Fall wurden die Amplituden der Signale bei den jeweiligen Frequenzen, getrennt nach Real- und Imaginärteil, ausgelesen und nach der Gleichung

$$A = \sqrt{A_i^2 + A_r^2}$$

addiert und über der Frequenz dargestellt. Die so erhaltenen Spektren wurden einer Amplitudenkorrektur entsprechend der Gleichung

$$A = A_v \cdot (v_0/v)^2$$

unterzogen, mit v_0 als der Frequenz des ersten Meßpunktes und v als der Frequenz des jeweiligen Meßpunktes. Anschließend wurden die Spektren dann mittels eines FFT-Tiefpaßfilters durch das Auswerteprogramm geglättet. Die Grenzfrequenz des FFT-Tiefpaßfilters entsprach dabei 2 MHz. Abbildung 8.1 zeigt die Cu-NQR-Spektren für Temperaturen von 4,2 K bis 140 K.

Bei 4,2 K zeigt das Spektrum das von den Verbindungen des HgBaCaCuO-Systems bekannte, breite und unstrukturierte Cu-NQR-Spektrum. Mit steigender Temperatur gewinnen die Spektren zunehmend an Struktur, wobei die Breite der erscheinenden Peaks, zusammen mit der Breite des Spektrums, nahelegen, daß die Spektren sich aus einer Überlagerung von mehr als den von der Kristallstruktur her zu erwartenden 2 Linienpaaren der $^{63,65}\text{Cu}$ -Isotope zusammensetzen. Die Struktur des Spektrums bei 140 K hingegen zeigt eine relativ kleine spektrale Breite zusammen mit einer signifikanten Peakstruktur. Die Unterschiede in den Spektren oberhalb und unterhalb von 120 K lassen auf eine Aufspaltung der Linien unterhalb von 140 K schließen. Eine Anpassung der Spektren sollte daher bei 140 K mit 2 Linienpaaren möglich sein, während

unterhalb von 140 K mehr als 2 Linienpaare benötigt werden sollten.

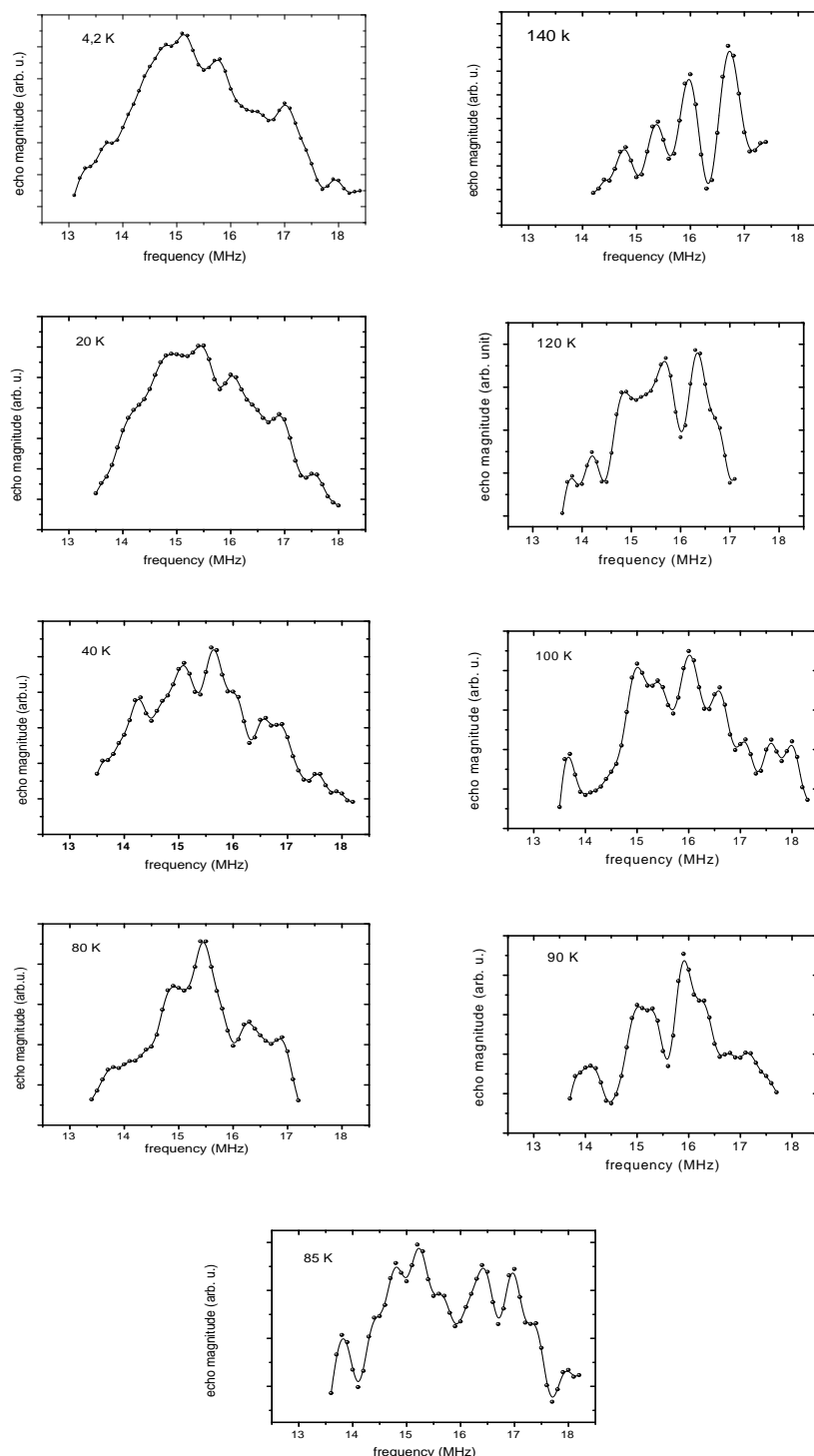


Abbildung 8.1: Cu-NQR-Spektren der Probe 1 im Temperaturbereich von 4,2 K bis 140 K. Die Linien sind Spline-Interpolationen.

8.2 Anpassung der Spektren

Die Anpassung der Spektren erfolgt unter der Annahme, daß sich unterhalb von 140 K ein Zustand ausbildet, der zu einer Aufspaltung der Cu-NQR-Linien der Spektren führt. Die Ursache der Aufspaltung können zum einen eine räumliche Variation der Ladungsdichte und damit des EFG (Stripes) oder die Ausbildung magnetischer Momente in den CuO-Ebenen sein (d-density-wave). Die räumliche Variation des EFG führt im allgemeinen Fall zu einer Anzahl von 2 Linienpaaren pro CuO-Ebenen, denn es kann nicht vorausgesetzt werden, daß die beiden äußeren CuO-Ebenen einer Einheitszelle gleiche Ladungsdichten und damit eine Gleichheit des EFG aufweisen. In diesem Falle sollte sich das Spektrum sich mit 6 Linienpaaren anpassen lassen.

Im Fall einer magnetischen Aufspaltung wird die Entartung der Quadrupolniveaus aufgehoben und die Cu-NQR-Linie spaltet symmetrisch zu der reinen Cu-NQR-Linie auf. Die d-density-wave-Theorie führt zu magnetischen Momenten, die senkrecht auf den CuO-Ebenen stehen, das magnetische Feld dieser Momente damit also parallel zur Symmetrieachse des EFG orientiert ist. Die Cu-NQR-Linie spaltet in diesem Fall in 2 Linien auf. Allgemein kann nicht vorausgesetzt werden, daß alle drei CuO-Ebenen einer Einheitszelle gleiche Ladungsdichten und magnetische Momente aufweisen, was ebenfalls zu einer Anzahl von 6 Linien führt. Beide Fälle lassen sich hinsichtlich der Linienanzahl nicht voneinander unterscheiden. Eine Unterscheidung kann nur aufgrund von Relaxationszeitmessungen erfolgen, wobei sich signifikante Unterschiede zwischen beiden Fällen ergeben, Kapitel 6.4.

Das Cu-Isotop ^{65}Cu weist ein Quadrupolmoment von -0.195 barn und das Isotop ^{63}Cu ein Quadrupolmoment von -0.211 barn auf, was einem Verhältnis von 1.082 entspricht. In natürlich vorkommenden Cu ist ein Anteil von 30.91 % des Isotopes ^{65}Cu und ein Anteil von 69,09 % des Isotopes ^{63}Cu vorhanden, was einem Verhältnis von etwa 2,3 entspricht.

Als Basis der Anpassungen diene ein Paar Gaußscher Funktionen, entsprechend des Intensitätsverhältnisses des natürlichen Vorkommens und des Frequenzverhältnisses der Quadrupolmomente der $^{63/65}\text{Cu}$ Isotope (Gleichung 8.1).

$$Y = y_0 + A \cdot \exp\left(\frac{(x - x_0)^2}{2W^2}\right) + 2,3 \cdot A \cdot \exp\left(\frac{(x - 1,082 \cdot x_0)^2}{2 \cdot (1,082 \cdot W)^2}\right) \quad (8.1)$$

Unter den gemachten Annahmen erfolgte die Anpassung der Spektren im Temperaturbereich von 4,2 K bis 120 K mit einer Anzahl von 6 Linienpaaren entsprechend Gleichung 8.1. Bei 140 K erfolgte die Anpassung mit 2 Linienpaaren entsprechend der Annahme, daß die Aufspaltung der Linien sich unterhalb von 140 K ausbildet.

Eine Anpassungen eines Spektrums mit 6 Linienpaaren entspricht einer Anzahl von 19 freien Parametern. Die Anzahl der freien Parameter täuscht in diesem Fall allerdings eine größere Freiheit beim Anpassen der Spektren vor, als tatsächlich vorhanden ist. Das Cu-NQR-Spektrum setzt sich aus zwei Subspektren, einem ^{63}Cu -Subspektrum und einem ^{65}Cu -Subspektrum, zusammen. Beide Subspektren sind in der Anpassung durch Gleichung 8.1 miteinander gekoppelt, so daß das ^{65}Cu -Subspektrum (rote Kurve in Abb.8.2)

das ^{63}Cu -Subspektrum (blaue Kurve in Abb. 8.2) erzeugt.

Beginnt man die Anpassung von den hohen Frequenzen her, so kommt es im mittleren Teil des Spektrums zu einer Überlagerung der beiden Subspektren, deren Addition das gemessene Spektrum in seiner Struktur wiedergeben muß. Zugleich muß das ^{65}Cu -Subspektrum im unteren Frequenzbereich mit der Messung übereinstimmen.

Das Verfahren sei an dem Cu-NQR-Spektrum bei 90 K (Abb. 8.2 und 8.3) näher erläutert. Die Peaks des Spektrums bei 17 MHz wurden als ^{63}Cu Peaks interpretiert, ebenso die Struktur bei 16 MHz. Es wurden nun diese Peaks in ihrer Intensität mit 4 Linienpaaren entsprechend Gleichung 8.1 so angepaßt, daß die Struktur oberhalb von 15,5 MHz von der Summe der ^{63}Cu -Linien der Linienpaare wiedergegeben wurde. Ist diese Interpretation richtig, so müssen die korrespondierenden ^{65}Cu -Linien innerhalb des gemessenen Spektrums liegen. Diese Bedingung wird von der Anpassung auch erfüllt. Die Summe der korrespondierenden ^{65}Cu -Linien reicht jedoch nicht aus, um die Struktur des Spektrums zwischen 14,5 und 15,5 MHz vollständig wiederzugeben. Die gemessenen Intensitäten sind wesentlich größer, als daß sie nur von den korrespondierenden ^{65}Cu -Linien stammen können. Es wurden daher die ^{63}Cu -Linien zweier weiterer Linienpaare so angepaßt, daß diese Struktur wiedergegeben wurde. Es gilt jetzt die Bedingung, daß die Summe der korrespondierenden ^{65}Cu -Linien dieser 2 Linienpaare im unteren Frequenzbereich an die Messung angepaßt sein müssen. Bei 14 MHz zeigt sich auch in der Tat die geforderte Übereinstimmung von der Anpassung an die Messung.

Dieses Beispiel zeigt, daß durch die Kopplung der $^{63}/^{65}\text{Cu}$ -Subspektren die Anpassung, trotz der hohen Anzahl an freien Parametern, nur eine sehr geringe Freiheit erlaubt und damit bei den Spektren mit einer ausgeprägten Peakstruktur eindeutig ist.

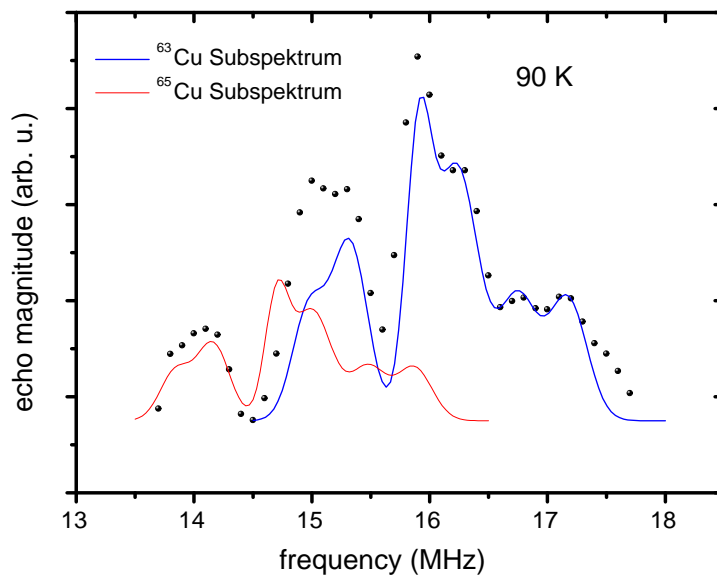


Abbildung 8.2: Spektrum bei 90 K mit den beiden $^{63/65}\text{Cu}$ -Subspektren. Die rote Kurve stellt das ^{65}Cu -Subspektrum und die blaue Kurve das ^{63}Cu -Subspektrum dar.

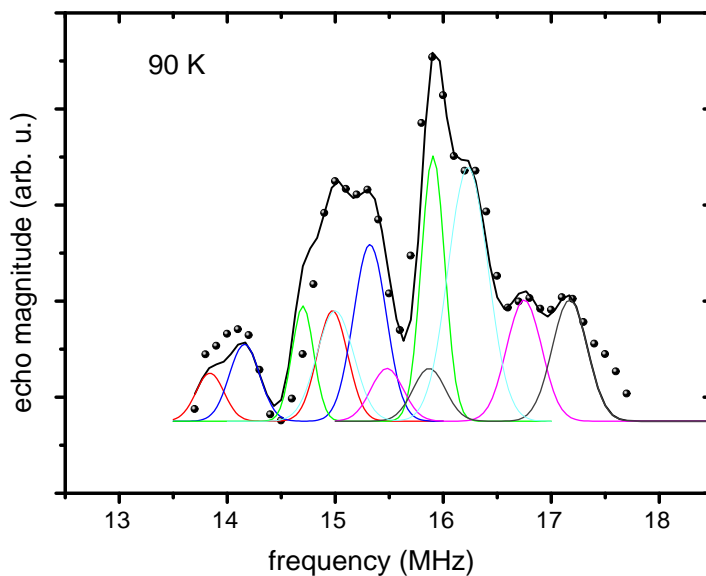


Abbildung 8.3: Die einzelnen $^{63/65}\text{Cu}$ -Linienpaare der Anpassung und deren Summenkurve (schwarz) nach Abbildung 8.2

8.3 Probe 1 ($\text{Hg}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_{8+\delta}$)

8.3.0.1 Spektren

Die Abbildungen 8.4 bis 8.12 zeigen die $^{63/65}\text{Cu}$ -NQR-Spektren im Temperaturbereich von 4,2 K bis 140 K. Die Spektren liegen bei allen Temperaturen im Bereich zwischen 13 MHz und 18 MHz.

Bei 4,2 K läßt sich das Spektrum recht gut mit 6 Linienpaaren anpassen. Die Anpassung scheint aufgrund der recht schwach ausgeprägten Peaks nicht eindeutig, jedoch lassen sich die Linien unter Ausnutzung der leichten Unterschiede in den Relaxationszeiten der einzelnen Linien im Spektrum auflösen (Abschnitt 8.3.1). Auffällig sind die paarweise gleichen Intensitäten der Linien in den Farben rot und magenta sowie hellblau und grau. Dies deutet darauf hin, daß die Aufspaltung magnetischer Natur ist und die rot und magenta dargestellten Linien zu einer äußeren CuO-Ebene gehören und die Linien "hellblau" und "grau" zu der zweiten äußeren CuO-Ebene einer Einheitszelle. Die Linien "blau" und "grün" in der Abbildung 8.4 müssen dementsprechend der inneren CuO-Ebene zugeordnet werden. Diese Zuordnung wird für die Spektren bei allen Temperaturen beibehalten und in der Diskussion (Abschnitt 9.3) eingehender begründet. Sollte diese Interpretation zutreffen, so müssen die Summen der Intensitäten der Linien der äußeren CuO-Ebenen im Verhältnis 2:1 zur Summe der Intensitäten der Linien der inneren CuO-Ebenen stehen. Der Vergleich der Intensitäten erfolgt im Rahmen der Diskussion (Abschnitt 9.3).

Bei 20 K 8.5 gibt eine Anpassung mit 6 Linienpaaren die Struktur des Spektrums ebenfalls recht gut wieder, jedoch weicht die Anpassung im unteren Frequenzbereich des Spektrums vom gemessenen Spektrum ab. Messung und Anpassung scheinen in diesem Bereich gegeneinander verschoben zu sein. Dieser Effekt tritt mehrfach auf und beruht auf Änderungen in der Struktur der Probe nach der Abkühlung, wie in Abschnitt 8.3.1.1 gezeigt wird.

Bei 40 K 8.6 gibt eine Anpassung mit 6 Linienpaaren die Struktur des gemessenen Spektrums ebenfalls recht gut wieder, jedoch scheinen auch hier die Anpassung und die Messung gegeneinander versetzt, was auf den strukturellen Änderungen in der Probe nach Erreichen der entsprechenden Temperatur beruht.

Bei 80 K 8.7 ist die Übereinstimmung der Anpassung mit 6 Linienpaaren und Messung recht gut. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Temperaturprobe nicht bei allen Messungen auf dem selben Weg erreicht wurde. Bei einigen Messungen wurde die Probe von 300 K auf die entsprechende Temperatur gekühlt und bei anderen von der vorhergehenden Temperatur die nächst höhere Temperatur erreicht. Die "Drift" in den Spektren macht sich in den Spektren bemerkbar, bei denen die Probe von 300 K heruntergekühlt wurde.

Bei 85 K läßt sich das Spektrum recht gut mit 6 Linienpaaren anpassen und (Abb. 8.8) zeigt sich wieder eine Abweichung im unteren Frequenzbereich von der Anpassung und Messung, während im oberen Frequenzbereich des Spektrums die Peakstruktur durch die Anpassung recht gut wiedergegeben wird. Die Abweichungen der Anpassung von der Messung erscheinen auch hier nicht willkürlich sondern die Struktur der Anpassung zeigt Ähnlichkeit mit der Messung, was für strukturelle Änderungen in der Probe zu Beginn der Messung spricht. Die Anpassung mit 6 Linienpaaren ist bei 85 K eindeutig. Das Spektrum läßt sich aufgrund seiner Peakstruktur nicht mit 2 oder 3 Linienpaaren anpassen.

Die Anpassung mit 6 Linienpaaren zeigt bei 90 K eine gute Übereinstimmung mit der Messung. Die Anpassung mit 6 Linienpaaren ist aufgrund der ausgeprägten Struktur des Spektrums auch hier eindeutig.

Auffällig im Temperaturbereich von 80 K bis 90 K sind die starken Änderungen in der Struktur der Spektren bei 80 K, 85 K und 90 K (Abb. 8.4, 8.8 und 8.9) während die Änderungen im Temperaturbereich von 4,2 K bis 80 K als eher moderat zu bezeichnen sind. Die Unterschiede in der Struktur der Spektren beruhen auf den unterschiedlichen Intensitäten der Linien. Mit welcher Intensität eine Linie im Spektrum erscheint, hängt wiederum stark von den T_2 -Zeiten und dem τ_2 der Spin-Echo-Sequenz ab. Ein Blick auf Abb. 8.13 verdeutlicht diese Abhängigkeit. Alle Spektren wurden bei 4,2 K an derselben Probe aufgenommen. Bei der Aufnahme der Spektren wurde lediglich der Abstand τ_2 zwischen den Pulsen der Spin-Echo-Sequenz verändert, wobei eine T_2 -Inhomogenität innerhalb des Spektrums zum Tragen kommt. Diejenigen Anteile des Spektrums mit dem kürzeren T_2 innerhalb des Spektrums erscheinen bei einer Vergrößerung des τ_2 mit einer kleineren Intensität. Alle Spektren der Abb. 8.13 repräsentieren dasselbe Spektrum, es erscheint nur jeweils anders, da sich das Verhältnis τ_2/T_2 ändert. Näheres dazu siehe Abschnitt 8.3.1.

Die Spektren der Abbildungen 8.4 bis 8.12 wurden alle mit einem konstanten τ_2 von 23 μs aufgenommen. Für die Auswirkung einer T_2 -Inhomogenität auf die Struktur des Spektrums ist es nun bedeutungslos, ob sich die T_2 -Zeit verringert oder das τ_2 der Spin-Echo-Sequenz verlängert. Entscheidend ist das Verhältnis τ_2/T_2 . NQR-Untersuchungen an Hoch- T_C -Supraleitern zeigen nun [42, 43, 44], daß die T_2 -Zeit mit steigender Temperatur abnimmt und zudem ausgeprägte Anomalien zeigt, also die T_2 -Inhomogenität immer mehr zum Tragen kommen. Die transversale Relaxationsrate von $^{135,137}\text{Ba}$ in YBCO zeigt bei 50 K und T_C ausgeprägte Peaks [42]. Diese Anomalien finden sich ebenso in den transversalen Relaxationsraten des Cu(1) sowie des Cu(2) wieder [43, 44]. Aufgrund der exponentiellen Natur der transversalen Relaxation wirkt sich eine T_2 -Inhomogenität um so stärker aus, je kleiner das Verhältnis τ_2/T_2 wird. Ausgeprägte Peaks in der Relaxationsrate zeigen sich daher als ausgeprägte Veränderungen in der Struktur des Spektrums in dem betreffenden Temperaturbereich, was im Umkehrschluß bedeutet, daß die transversale Relaxationsrate von Cu in Probe 1 einen Peak bei 85 K aufweist.

Eine Zuordnung der Linien zu bestimmten Positionen im Kristallgitter, aufgrund der Intensitäten bzw. eine Interpretation die generell die Intensitäten der Linien einbezieht, muß also diesen Effekt berücksichtigen. Das Verhältnis τ_2/T_2 sollte für eine Zuordnung der Linien aufgrund der Intensitäten möglichst groß sein, was bei 4,2 K erfüllt ist, weshalb diese Zuordnungen anhand des Spektrums bei 4,2 K (Abb. 8.4) durchgeführt werden. Weiterhin erscheint es aufgrund der genannten Argumente vernünftig, die Linien der Spektren oberhalb von 4,2 K entsprechend ihrer Frequenzen einander zuzuordnen d. h. auch wenn die Intensitäten der Linien bei 100 K völlig anders verteilt sind, so wird aus den genannten Gründen angenommen, daß sich das Spektrum im Prinzip nicht verändert hat, sondern es aufgrund eines kleiner werdenden τ_2/T_2 Verhältnisses als verändert erscheint. Die Zuordnung der Linien ist durch die farbliche Kennzeichnung dargestellt.

Das Spektrum bei 100 K 8.11 zeigt wiederum die schon aufgetretenen Abweichungen im unteren Frequenzbereich des Spektrums. Jedoch findet sich auch hier die Ähnlichkeit der Anpassung mit 6 Linienpaar-

ren und der Messung trotz der Abweichung. Die Abweichungen sind auch hier systematischer Natur, was für eine Änderung in der Struktur der Probe während der Messung spricht. Eine Anpassung mit 2 oder 3 Linienpaaren kann die Peaks der Messung nicht wiedergeben

Das Spektrum bei 120 K (Abb. 8.11) zeigt ebenfalls eine deutliche Abweichung von der Anpassung mit 6 Linienpaaren und der Messung mit einer Ähnlichkeit der Anpassung und Messung. Die Anpassung mit 6 Linienpaaren und Messung erscheinen auch hier wieder gegeneinander verschoben.

Bei 140 K (Abb. 8.12) allerdings hat sich das Spektrum grundlegend geändert. Das Spektrum läßt sich mit 2 Linienpaaren anpassen, die Aufspaltung ist also oberhalb von $T_c = 134$ K verschwunden.

Die Frequenzen der ^{65}Cu Linien sind in Tabelle 8.5 aufgetragen. Der Frequenzfehler der Anpassung eines einzelnen Linienpaares lag zwischen 10 kHz und 40 kHz. Allerdings mußte die Frequenz einiger Linienpaare manuell ermittelt und während der Anpassung fixiert werden, enthält dementsprechend auch keine Fehlerangabe aus dem Anpassungsprozeß. Als Fehler der Anpassung wird daher generell der Frequenzabstand der Meßpunkte und damit ein Wert von 100 kHz angenommen.

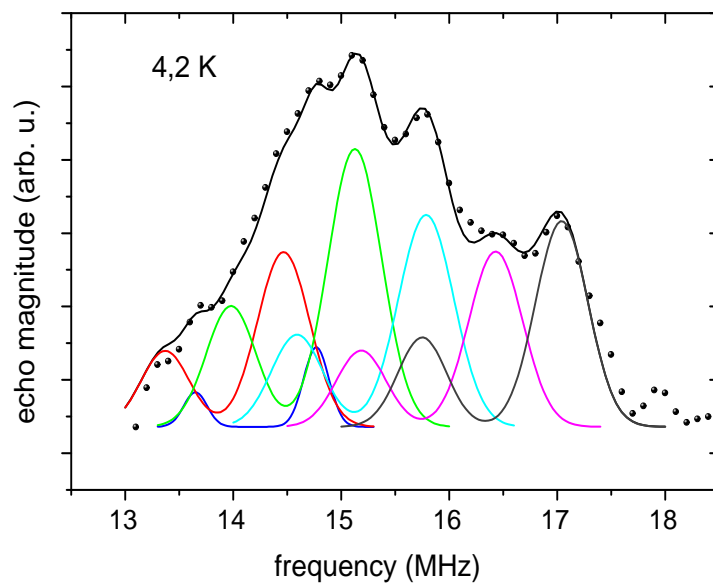


Abbildung 8.4: Cu-NQR-Spektrum bei 4,2 K, die Anpassung erfolgte mit 6 Linienpaaren

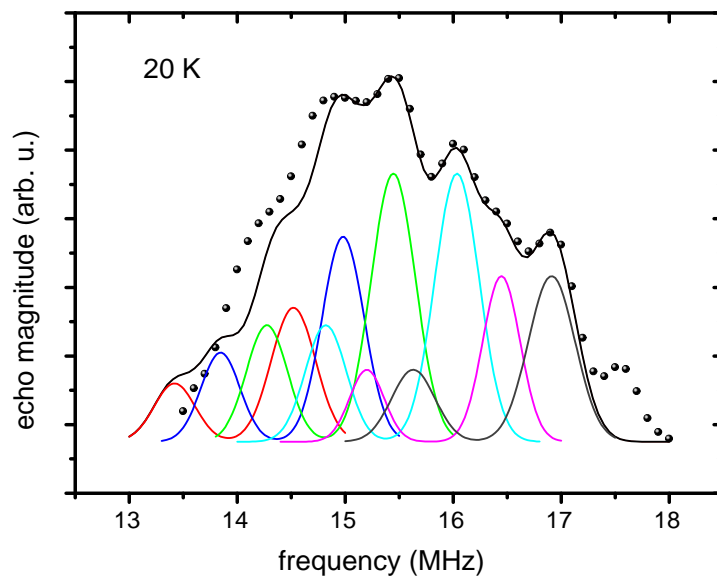


Abbildung 8.5: Cu-NQR-Spektrum bei 4,2 K und 20 K, die Anpassung erfolgte mit 6 Linienpaaren

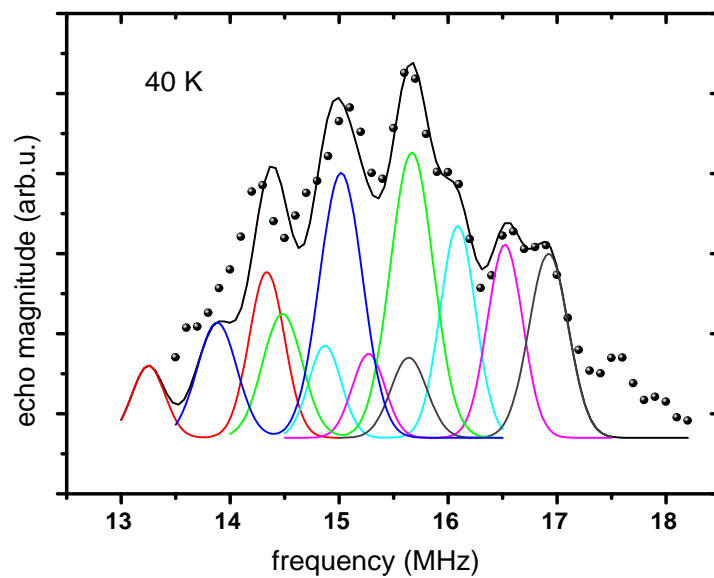


Abbildung 8.6: Cu-NQR-Spektrum bei 40 K, die Anpassung erfolgte mit 6 Linienpaaren

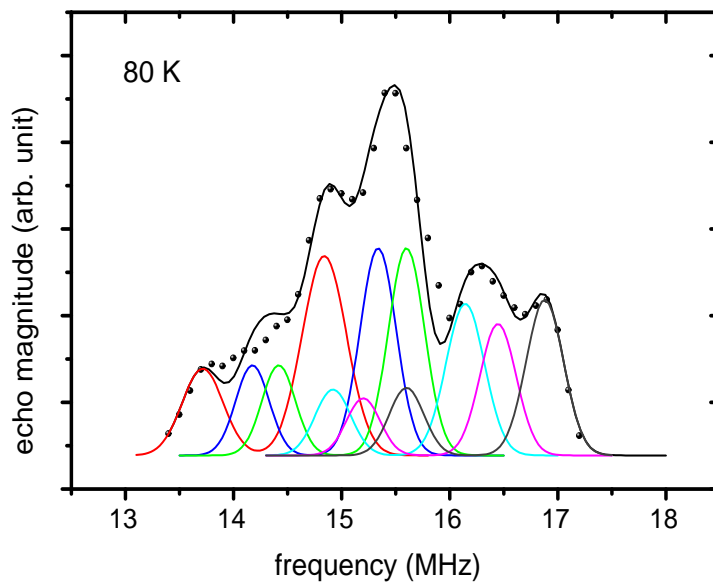


Abbildung 8.7: Cu-NQR-Spektrum bei 80 K, die Anpassung erfolgte mit 6 Linienpaaren

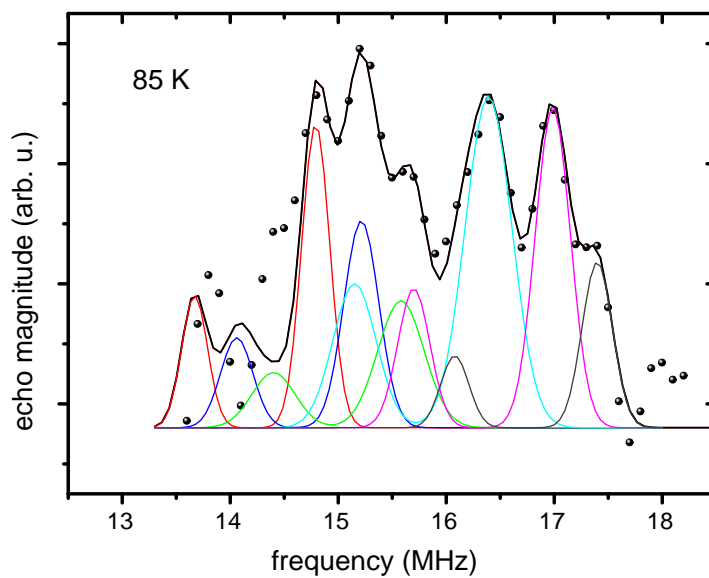


Abbildung 8.8: Cu-NQR-Spektrum bei 85 K, die Anpassung erfolgte mit 6 Linienpaaren

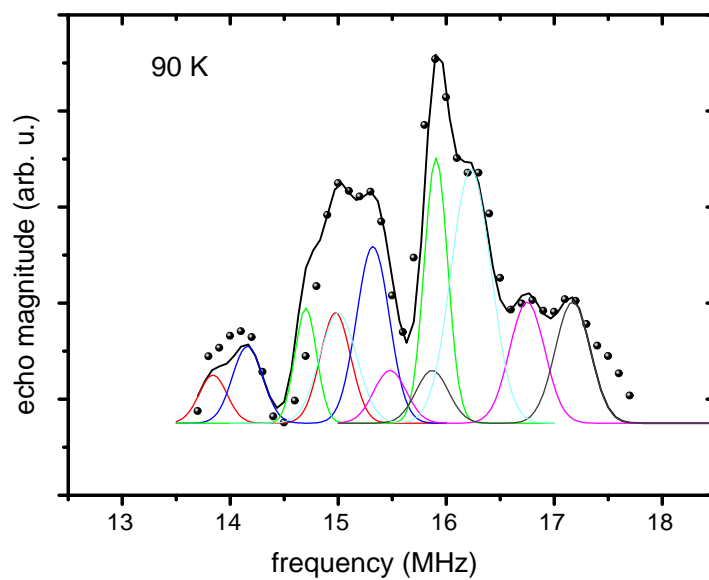


Abbildung 8.9: Cu-NQR-Spektrum bei 90 K, die Anpassung erfolgte mit 6 Linienpaaren

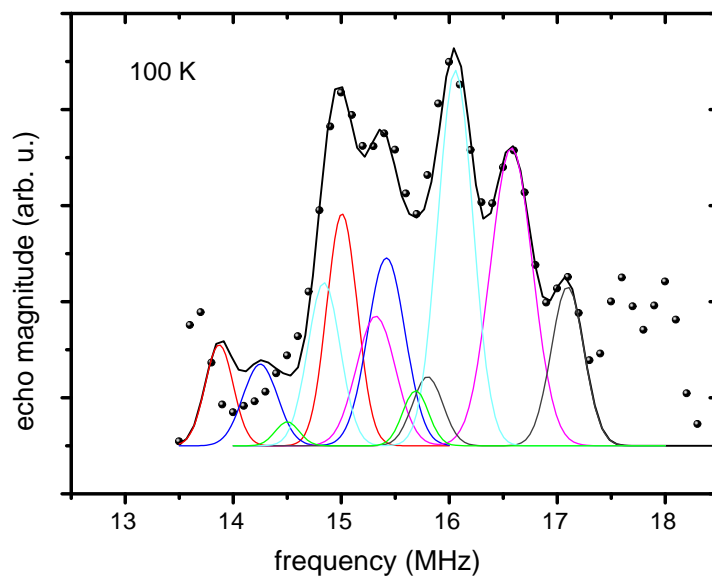


Abbildung 8.10: Cu-NQR-Spektrum bei 100 K, die Anpassung erfolgte mit 6 Linienpaaren

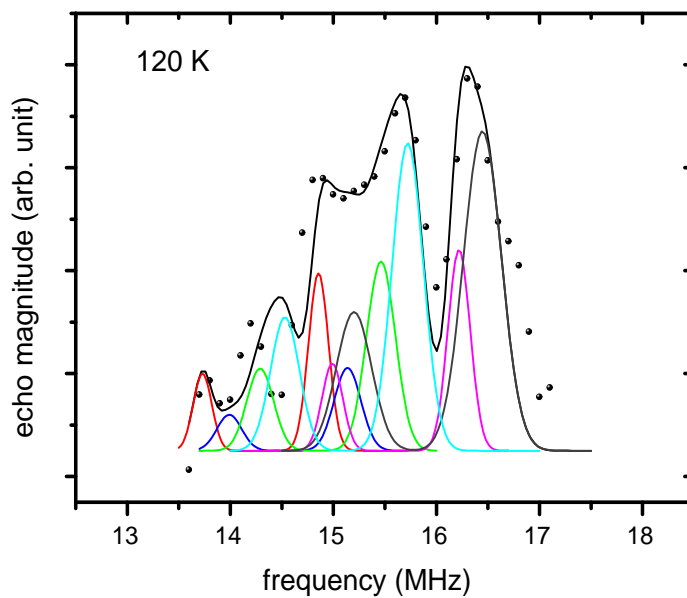


Abbildung 8.11: Cu-NQR-Spektrum bei 120 K, die Anpassung erfolgte mit 6 Linienpaaren

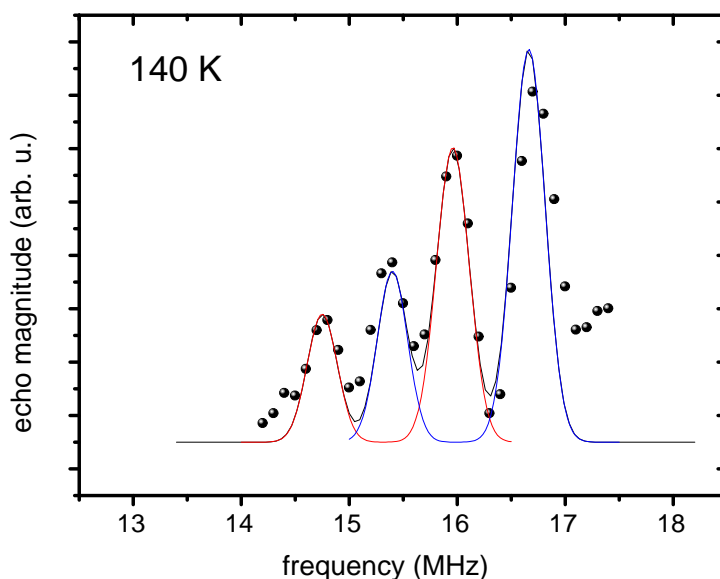


Abbildung 8.12: Cu-NQR-Spektrum bei 140 K, die Anpassung erfolgte mit 2 Linienpaaren

Linienfarbe	rot	blau	grün	cyan	magenta	grau
T (K)	F (MHz)	F (MHz)	F (MHz)	F (MHz)	F (MHz)	F (MHz)
4.2	13,4(1)	13,6(1)	14,0(1)	14,6(1)	15,1(1)	15,7(1)
20	13,4(1)	13,6(1)	14,0(1)	14,3(1)	14,8(1)	15,4(1)
40	13,3(1)	13,6(1)	14,0(1)	14,5(1)	14,9(1)	15,4(1)
80	13,8(1)	14,7(1)	14,3(1)	15,0(1)	15,0(1)	15,6(1)
85	13,6(1)	14,0(1)	14,4(1)	15,1(1)	15,7(1)	16,0(1)
90	13,8(1)	14,1(1)	14,7(1)	15,0(1)	15,5(1)	15,9(1)
100	13,8(1)	14,3(1)	14,5(1)	14,8(1)	15,3(1)	15,8(1)
120	13,7(1)	14,0(1)	14,3(1)	14,5(1)	14,8(1)	15,0(1)
140	14,7(1)	15,5(1)				

Tabelle 8.1: Positionen der ^{65}Cu -Linien innerhalb des Spektrums

8.3.1 Auflösung der Linienstruktur

Die Spektren bei 4,2 K und 20 K (Abb. 8.4 und 8.5) zeigen keine sehr ausgeprägten Peaks. Die Spektren oberhalb von 40 K zeigen nicht nur ausgeprägte Peaks, sondern ebenfalls stark ausgeprägte Unterschiede in ihrer Struktur. Um sicherzustellen, daß die Anpassungen mit 6 Linienpaaren unterhalb von 40 K eindeutig sind und die Struktur des Spektrums sich nicht etwa aus einer Verbreiterung von z. B. nur 4 Linienpaaren ergibt, wurde das Spektrum bei 4,2 K mit verschiedenen Pulsfolgen eingehender studiert. Siehe hierzu die Beschreibungen der Pulsfolgen im Kapitel 7. Bei diesen Untersuchungen wurde die Inhomogenität der T_2 -Zeit sowie der T_1 -Zeit ausgenutzt, um das Spektrum in die einzelnen Linien aufzulösen.

Die Untersuchungen wurden dabei mit zwei verschiedenen Abkühlraten der Probe durchgeführt. Zum

einen wurde die Probe innerhalb weniger Minuten auf eine Temperatur von 4,2 K gebracht und sofort nach Erreichen der Temperatur mit der Messung begonnen, zum anderen innerhalb eines Zeitraumes von einer Stunde und anschließend eine Stunde gewartet, bis mit der Messung begonnen wurde. Bei der schnellen Abkühlung der Probe wurde der Probenstab langsam im He-Behälter abgesenkt, bis an der Verstimmung des Probenkopfes der Übergang in die supraleitende Phase festzustellen war. Die Probe befand sich zu diesem Zeitpunkt noch über dem Niveau des flüssigen Heliums, was an der geringen Abdampftrate des Heliums deutlich erkennbar war. Nachdem der Probenstab in dieser Position durchgekühlt war, wurde die Probe schnell in das flüssige Helium eingetaucht.

Bei der langsamen Einkühlung der Probe wurde der Probenstab jeweils um einige cm in den He-Vorratsbehälter eingetaucht und ca. 5 Minuten gewartet, bis der Probenstab wiederum um einige cm eingetaucht wurde, bis die Probe ganz im flüssigen He eingetaucht war.

Während des gesamten Zeitraumes der Messungen wurde die Probe auf einer Temperatur von 4,2 K gehalten. Begonnen wurde jeweils mit der Untersuchung der τ_2 -Abhängigkeit der Spektren. Es wurde hierbei die Zeit τ_2 zwischen dem $\pi/2$ -Puls und dem π -Puls der Spin-Echo-Sequenz solange von 20 μs bis 60 μs vergrößert, bis sich in den Spektren deutliche Peaks hervorhoben. In der anschließenden Untersuchung der τ_1 -Abhängigkeit der Spektren wurde die Wartezeit τ_1 nach der Sättigungssequenz solange von 25 ms bis 0,5 ms verkürzt, bis sich ebenfalls deutliche Peaks abzeichneten. Abb. 8.13 zeigt die Spektren nach einer langsamen Abkühlung der Probe für Pulsabstände τ_2 von 20 μs , 25 μs und 60 μs der Spin-Echo-Sequenzen.

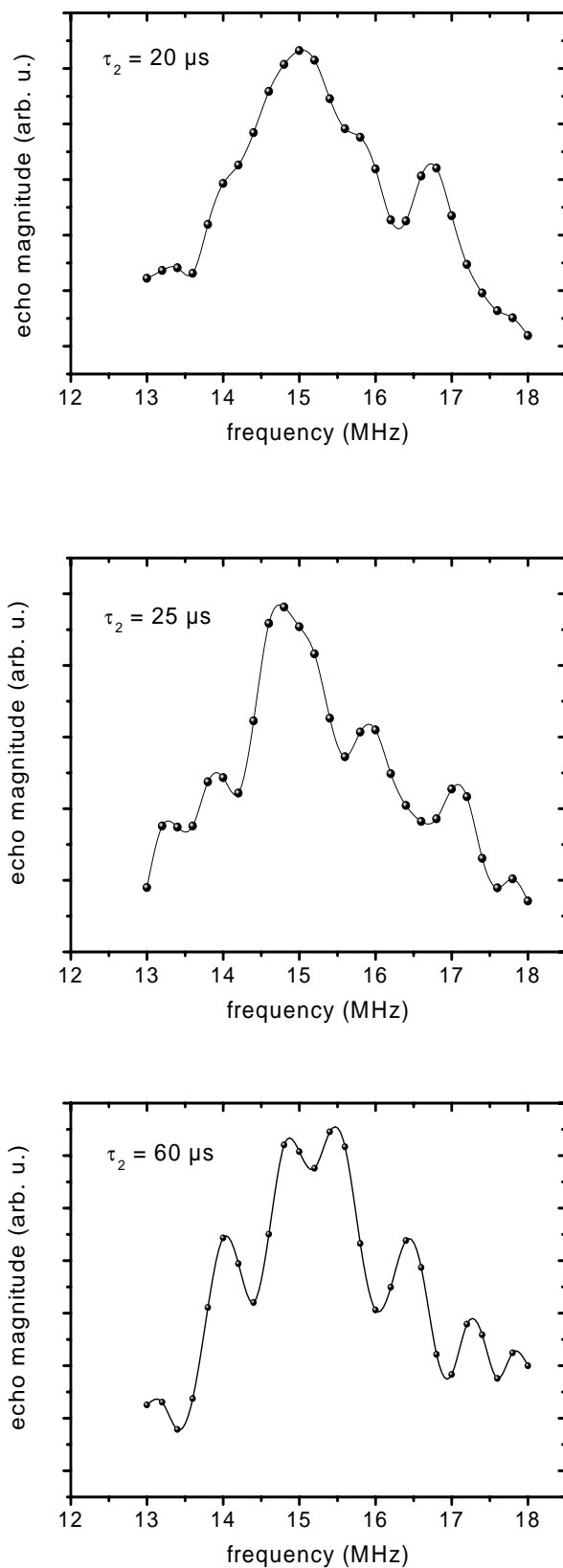


Abbildung 8.13: Spektren bei 4,2 K mit verschiedenen τ_2 der Spin-Echo-Sequenz. Die Verbindung der Meßpunkte ist eine Spline-Interpolation.

8.3.1.1 Schnelles Abkühlen

Abb. 8.14 bis 8.15 zeigt das Ergebnis für die τ_2 -Abhängigkeit des Spektrums. Abb. 8.14 stellt die erste Messung direkt nach der Abkühlung dar, mit einem τ_2 von 20 μs aufgenommen. Die Messung in Abb. 8.16 wurde mit einem τ_2 von 50 μs aufgenommen. Abb. 8.17 zeigt die Messung der τ_1 -Abhängigkeit der Spektren mit einem τ_1 nach der Sättigungspulsfolge von 1 ms. Die Messung in Abb. 8.15 ist eine Kontrollmessung, wieder mit einem τ_2 von 20 μs , am Ende der Meßreihe nach 9 Tagen. Beide Messungen zeigen deutlich die Veränderungen im Spektrum während des Überganges in die zu dieser Temperatur gehörigen Konfiguration der Probe.

Das Spektrum in Abb. 8.16 zeigt gut aufgelöste Peaks und läßt sich mit 6 Linienpaaren anpassen. Das Spektrum in Abb. 8.17 zeigt ebenfalls eine Peakstruktur jedoch werden zur Anpassung nur 5 Linienpaare benötigt. Die unterschiedliche Anzahl der Linienpaare beruht darauf, daß eine Linie bei $\tau_1 = 1\text{ ms}$ noch nicht genügend relaxiert war, um im Spektrum aufgelöst werden zu können.

Auffallend ist zum einen der starke Unterschied in der Struktur der Spektren der Abb. 8.14 und 8.15, zum anderen der oben schon erwähnte Effekt, daß sich die Struktur des Spektrums zwar modulieren läßt, die Positionen der Peaks der Anpassung im Bereich von 13 MHz bis 14 MHz nicht mit den gemessenen Peaks des Spektrums übereinstimmen. In Spektrum 8.16 liegt ein ^{65}Cu Peak außerhalb des Meßbereiches. Dieser Effekt ist in der Abb. 8.16 ausgeprägter als in der Abb. 8.17 und zeigt, daß sich die Struktur der Probe bei einem Abkühlvorgang verspannt und erst langsam in die entsprechende, zur Temperatur gehörige, Konfiguration übergeht.

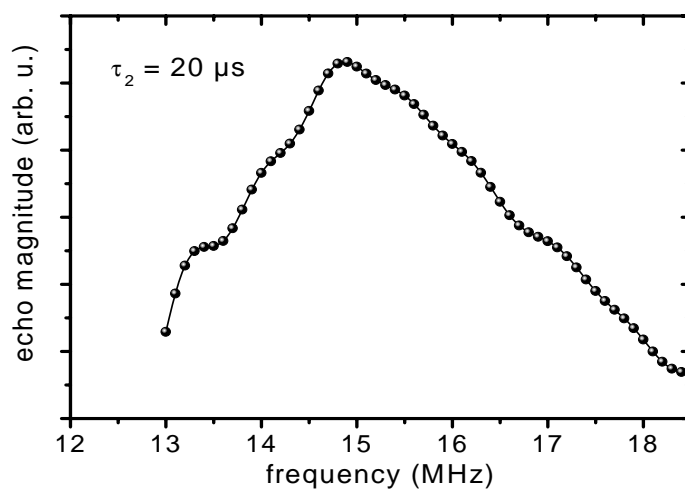


Abbildung 8.14: Spektrum bei 4,2 K und einem τ_2 von $20 \mu\text{s}$ nach einem schnellem Einkühlvorgang

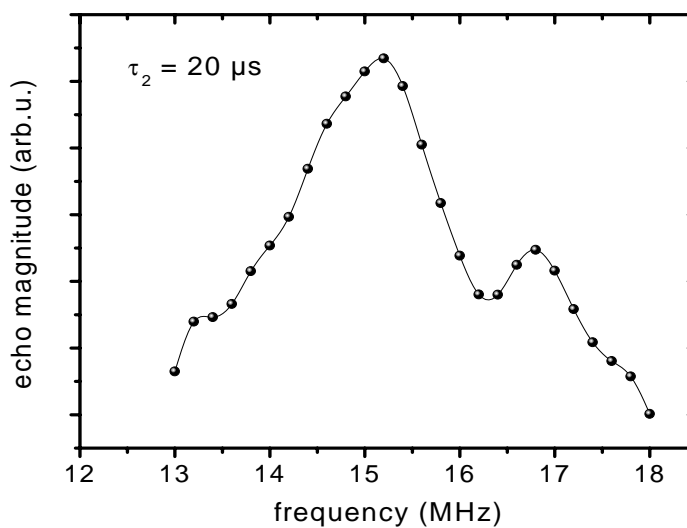


Abbildung 8.15: Kontrollmessung mit einem τ_2 von $20 \mu\text{s}$, neun Tage nach einer schnellen Einkühlung

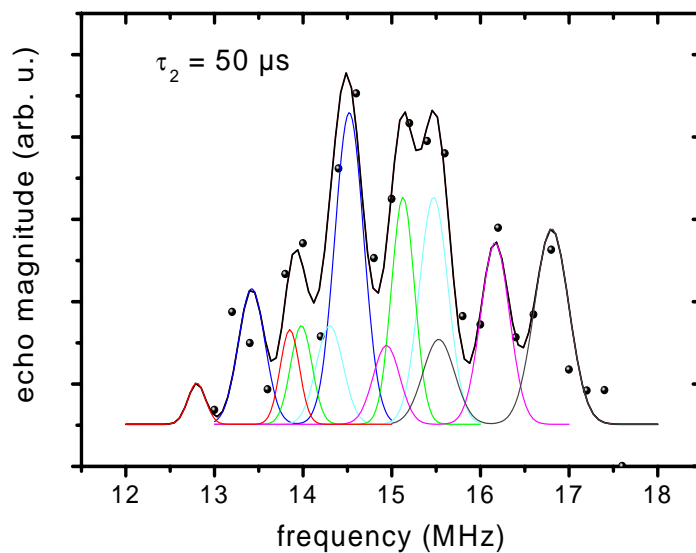


Abbildung 8.16: Auflösung der Linienstruktur mit einem τ_2 von $50 \mu\text{s}$ bei 4,2 K, nach einer schnellen Einkühlung. Es zeigt sich eine deutliche Peakstruktur, die mit 6 Linienpaaren angepaßt werden kann.

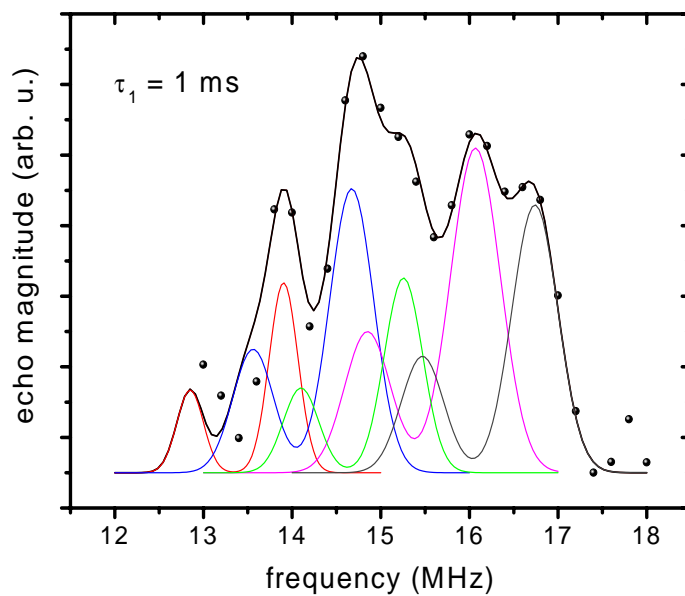


Abbildung 8.17: Auflösung der Linienstruktur mit einem τ_1 von 1 ms bei 4,2 K, nach einer schnellen Einkühlung. Es zeigt sich ebenfalls eine deutliche Peakstruktur, die mit 5 Linienpaaren angepaßt werden kann.

8.3.1.2 Langsames Abkühlen

Abb. 8.19 zeigt das Ergebnis für die τ_2 -Abhängigkeit des Spektrums nach einem langsamen Abkühlvorgang. Abb. 8.19 zeigt das Ergebnis für die τ_1 -Abhängigkeit des Spektrums. Die Messung in Abb. 8.18 wurde mit einem τ_2 von $60 \mu\text{s}$ aufgenommen. Abb. 8.19 zeigt die Messung der τ_1 -Abhängigkeit der Spektren mit einem τ_1 , nach der Sättigungspulsfolge, von $0,5 \text{ ms}$.

Das Spektrum in Abbildung 8.19 zeigt gut aufgelöste Peaks und läßt sich mit 5 Linienpaaren anpassen. Das Spektrum in Abb. 8.18 zeigt ebenfalls eine Peakstruktur, jedoch werden zur Anpassung 6 Linienpaare benötigt. Die Messung in Abb. 8.20 wurde am Schluß der Meßreihe mit einem τ_2 von $20 \mu\text{s}$ aufgenommen. Die gemessenen Spektren lassen sich jetzt auch im Bereich von 13 MHz bis 14 MHz mit 6 Linienpaaren gut anpassen. Das Spektrum in Abb. 8.18 zeigt noch eine leichte Abweichung, während das Spektrum in Abb. 8.19 nahezu keine Abweichungen der Peaks der Anpassung von den gemessenen Peaks mehr zeigt.

Im Vergleich der Spektren der unterschiedlichen Abkühlvorgänge zeigen sich die Spektren des schnellen Abkühlvorganges gegenüber den Spektren des langsamen Abkühlvorganges um ca. 500 kHz verschmälert. Weiterhin zeigen sich die Peaks in den Spektren des langsamen Abkühlvorganges schon bei kleineren τ_2 der Pulssequenzen als ausgeprägter. Die unterschiedlichen Linienanzahlen der Anpassungen beruhen darauf, daß jeweils eine Linie zum Zeitpunkt des Erscheinens des Echos (τ_2 -Abhängigkeit) schon soweit zerfallen war, bzw. noch nicht genügend relaxiert war (τ_1 -Abhängigkeit), daß sie im Spektrum nicht mehr erscheinen.

Die Veränderungen mit der Zeit in der Struktur der Spektren zeigt, daß zu jeder Temperatur eine bestimmte Konfiguration des Systems gehört, die sich in den Cu-NQR-Spektren widerspiegelt. Wird die Probe schneller eingekühlt, als daß die Umstrukturierungen im Kristall sich der veränderten Temperatur anpassen können, so ist der Kristall verspannt und es erfolgt eine Entspannung der Probe während der Messung. Dieser Effekt macht sich in den Spektren dahingehend bemerkbar, daß die Spektren bei niedrigen Frequenzen eine Abweichung der angepaßten Kurven vom gemessenen Spektrum zeigen.

Im Vergleich der Spektren des langsamen Abkühlvorganges mit dem Spektrum der Abb. 8.4 bei $4,2 \text{ K}$ zeigt sich, daß sich die Linienstruktur der Anpassung durch die Variationen der Pulssequenzen auflösen läßt, das Spektrum bei $4,2 \text{ K}$ also aus 6 Linienpaaren besteht.

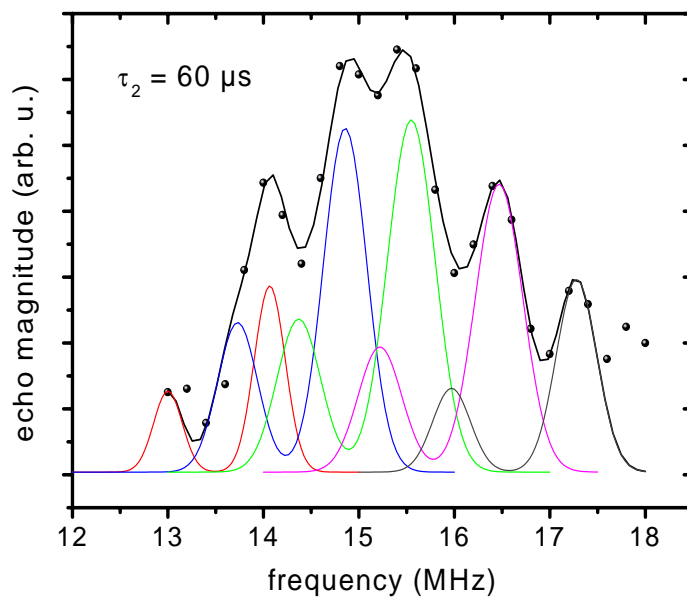


Abbildung 8.18: Auflösung der Linienstruktur mit einem τ_2 von $60 \mu\text{s}$ bei 4,2 K nach einer langsamen Einkühlung

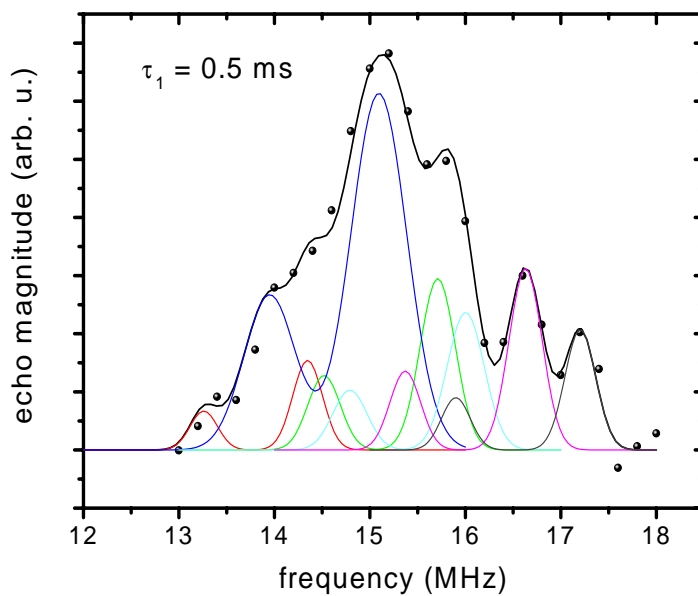


Abbildung 8.19: Auflösung der Linienstruktur mit einem τ_1 von 0,5 ms bei 4,2 K nach einer langsamen Einkühlung

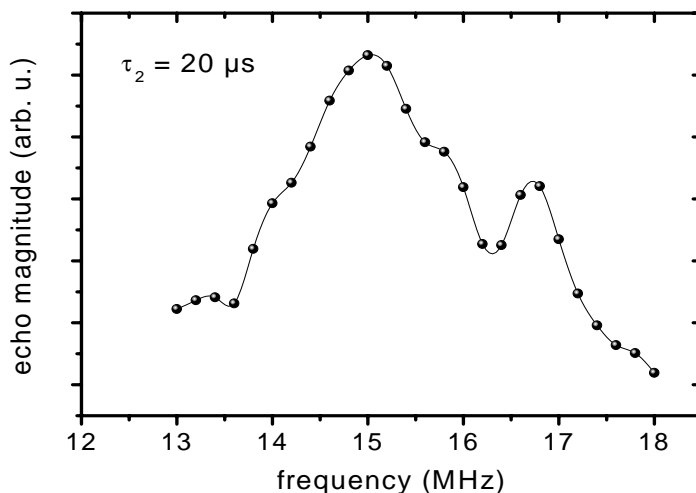


Abbildung 8.20: Spektrum mit einem τ_2 von $20 \mu\text{s}$, neun Tage nach einer langsamen Einkühlung

8.3.2 Longitudinale und transversale Relaxationszeiten

Die Spektren oberhalb von 40 K zeigen, daß die Cu-NQR-Spektren der Probe 1 sich aus mehr als den zu erwartenden 2 Cu-NQR-Linienpaaren zusammensetzen. Weiterhin ließ sich auch bei 4,2 K das Vorhandensein von 6 Linienpaaren experimentell nachweisen. Bei 140 K ließen sich jedoch nur 2 Linienpaare im Spektrum identifizieren, was bedeutet, daß die Anzahl von 6 Linienpaaren aus einer Aufspaltung dieser 2 Linienpaare hervorgegangen ist.

Über die Ursache der Aufspaltung, räumliche Variation des EFG (Stripes) oder magnetische Aufspaltung der Cu-NQR-Linie (d-density-wave), läßt sich aus den Spektren selbst keine eindeutige Information gewinnen. Hierzu muß das Relaxationsverhalten untersucht werden, das für beide Fälle eindeutig unterschiedlich ausfällt. Sollte eine räumliche Variation des EFG vorliegen, so bleibt die Entartung der Quadrupolniveaus bestehen und die longitudinale Relaxation verläuft einfach-exponentiell, Abschnitt 6.1. Beruht die Aufspaltung hingegen auf einer Aufhebung der Entartung der Quadrupolniveaus durch ein magnetisches Feld, so sollte die longitudinale Relaxation mehrfach-exponentiell verlaufen und eine Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen zeigen, Abschnitt 6.5.

Die Spektren der Abb. 8.18 und Abb. 8.19 zeigen, daß sich auch nach einer langsamen Abkühlung die Probe während der Messung noch entspannt. Die Relaxationszeiten sollten bei einer genau definierten Position im Spektrum der Abb. 8.19 untersucht werden. Zur Messung der Relaxationszeiten T_1 (longitudinal) und T_2 (transversal) wurde die Probe daher sehr langsam, d. h. in einem Zeitraum von mehreren Stunden, auf eine Temperatur von 4,2 K abgekühlt und einen Tag gewartet, bis mit den Messungen begonnen wurde.

Messungen der T_1 -Zeiten sowie der T_2 -Zeiten wurden in Positionen des Spektrums durchgeführt, die durch die Anpassungen des Abschnittes 8.2 als Positionen von ^{63}Cu -Linien ausgewiesen waren. Die Sätti-

gungspulsfolge enthielt 11 $4 \mu\text{s}$ lange Pulse ($\pi/2$ -Pulse) in einem Abstand von $50 \mu\text{s}$. Abb. 8.21, 8.22 und 8.23 zeigt die Ergebnisse der T_1 und T_2 -Messungen bei 14 MHz, 15 MHz und 16,6 MHz.

Die longitudinalen Relaxationsverläufe zeigen innerhalb des Spektrums ein zweifach-exponentielles Verhalten, mit stark unterschiedlichen Relaxationszeiten in der Größenordnung von $T_{1,1} \approx 2 \text{ ms}$ und $T_{1,2} \approx 50 \text{ ms}$, während die transversale Relaxation sich als durchweg einfach-exponentiell zeigt. Die T_2 -Zeiten liegen innerhalb des Spektrums in der Größenordnung von $50 \mu\text{s}$. Die Relaxationszeiten sind in Tabelle 8.2 und 8.3 dargestellt.

Das zweifach-exponentielle longitudinale Relaxationsverhalten zeigt, daß es sich bei der

Linienaufspaltung um eine Aufhebung der Entartung handeln muß. Eine Überlagerung von zwei Relaxationskurven von Cu auf inäquivalenten Gitterplätzen kann ausgeschlossen werden, da sich in diesem Fall die unterschiedlichen Umgebungen ebenfalls auf den transversalen Relaxationsverlauf auswirken sollte und dieser daher ebenfalls mehrfach-exponentiell verlaufen müßte.

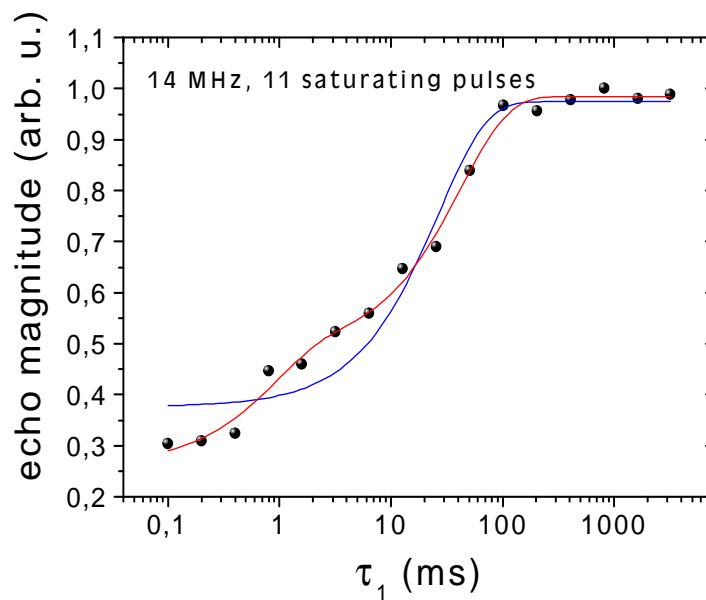


Abbildung 8.21: Longitudinale Relaxation bei 14 MHz. Die rote Kurve zeigt eine zweifach-exponentielle Anpassung, die blaue Kurve eine einfach-exponentielle Anpassung.

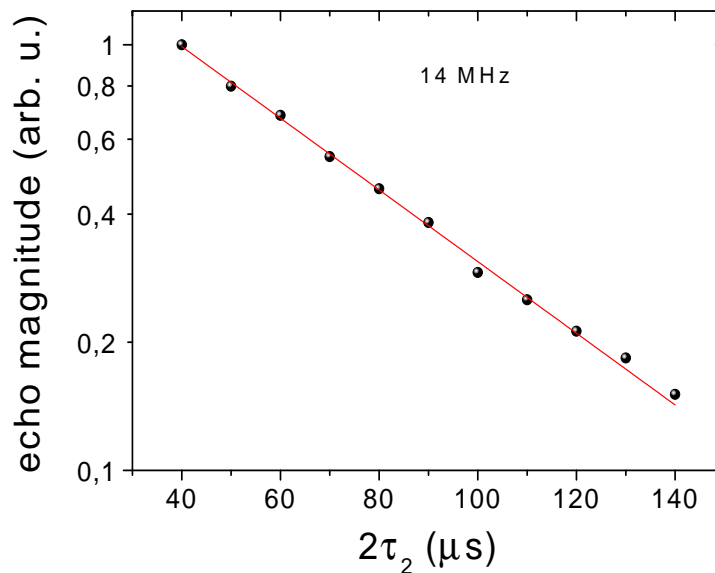


Abbildung 8.22: Transversale Relaxation bei 14 MHz. Die rote Kurve zeigt eine Anpassung mit einer einfach-exponentiellen Funktion.

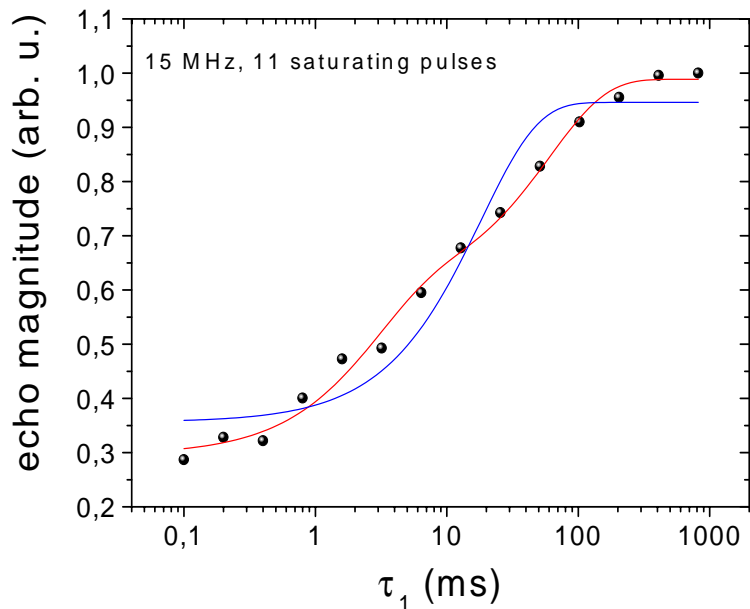


Abbildung 8.23: Longitudinale Relaxation bei 15 MHz. Die rote Kurve zeigt eine Anpassung mit einer zweifach-exponentiellen Funktion, die blaue Kurve eine Anpassung mit einer einfach-exponentiellen Funktion.

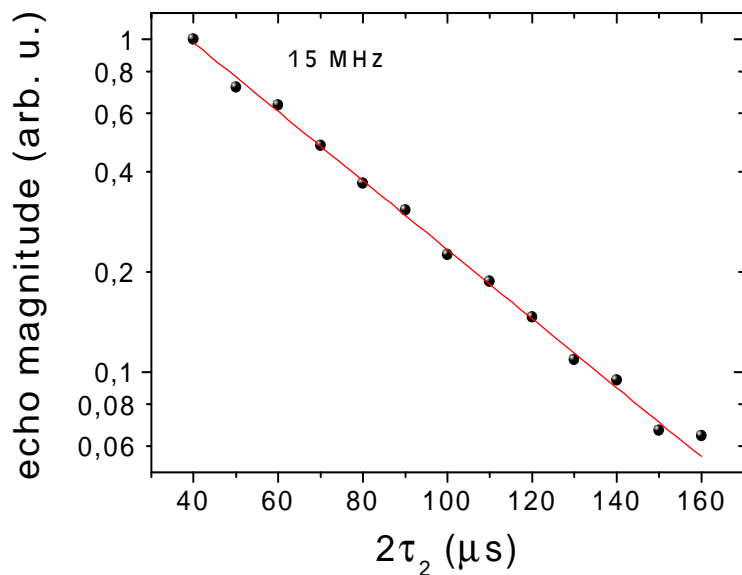


Abbildung 8.24: Transversale Relaxation bei 15 MHz. Die rote Kurve zeigt eine Anpassung mit einer einfach-exponentiellen Funktion.

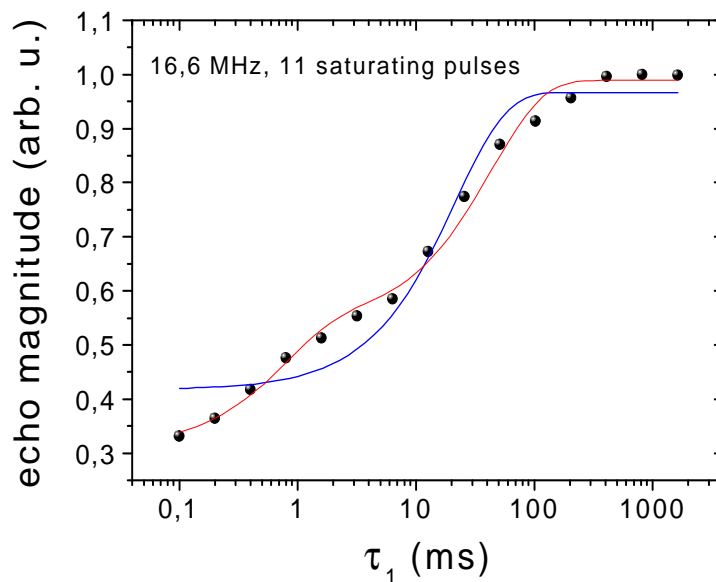


Abbildung 8.25: Longitudinale Relaxation bei 16,6 MHz. Die rote Kurve zeigt eine Anpassung mit einer zweifach-exponentiellen Funktion, die blaue Kurve eine Anpassung mit einer einfach-exponentiellen Funktion.

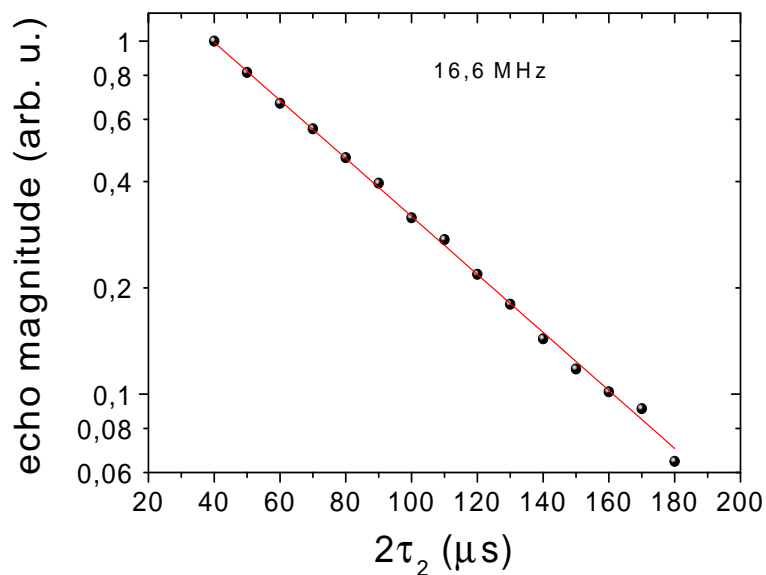


Abbildung 8.26: Transversale Relaxation bei 16,6 MHz. Die rote Kurve zeigt eine Anpassung mit einer einfach-exponentiellen Funktion.

Abhängigkeit der longitudinalen Relaxation von der Sättigungszeit

Die zweifach-exponentielle, longitudinale Relaxation zeigt, daß die Aufspaltung der Cu-NQR-Linien durch eine Aufhebung der Entartung hervorgerufen wird. Sollte diese Annahme zutreffen, so muß sich eine Abhängigkeit dieses Relaxationsverhaltens von den Anfangsbedingungen zeigen [45] (Kapitel 6).

Hierzu wurde das longitudinale Relaxationsverhalten, mit drei verschiedenen Sättigungspulsfolgen, bei 16,6 MHz eingehender untersucht. Die Sättigungspulsfolgen bestanden dabei jeweils aus 3, 11 und 101 Sättigungspulsen. Die Frequenz 16,6 MHz kennzeichnet einen Punkt im Spektrum, an dem der Überlapp zweier Linien vernachlässigbar gering ist, (Abb.8.19), und der sich signifikant aus dem Spektrum hervorhebt (Abb. 8.20).

Die Abb. 8.27 zeigt das Ergebnis der Messung. Die Messungen wurden in der Reihenfolge mit 3, 101 und 11 Sättigungspulsen durchgeführt. Das Relaxationsverhalten ist in allen drei Fällen zweifach-exponentiell und es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit beider T_1 Zeiten von der Sättigungsdauer. Beide T_1 Zeiten verlängern sich bei einer Verlängerung der Sättigungszeit. Die Reihenfolge der Messungen belegt, daß die Veränderungen im Relaxationsverhalten nicht auf einer Veränderung in der Probe beruht. Die Relaxationszeiten sind in Tabelle 8.4 dargestellt.

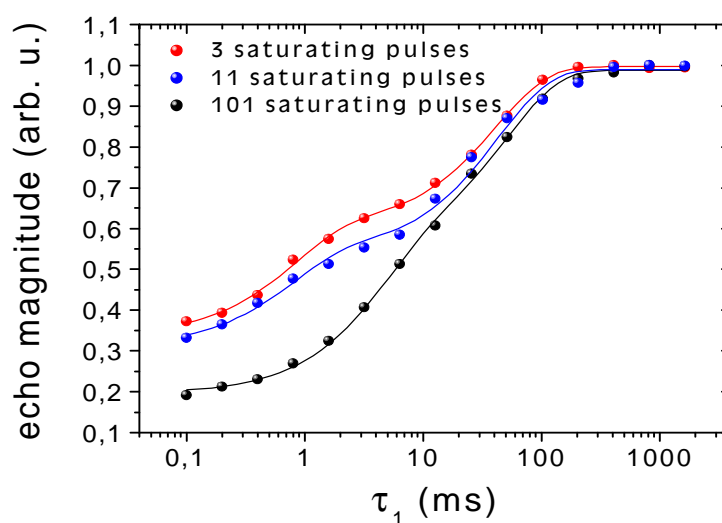


Abbildung 8.27: Abhängigkeit des longitudinalen Relaxationsverhaltens von der Anzahl der Sättigungspulse bei 16,6 MHz

Frequenz(MHz)	T_1^1 (ms)	T_1^2 (ms)	A_1	A_2
14	0,8(4)	41(7)	0,49(2)	0,22(2)
15	2,8(8)	56(6)	0,30(3)	0,38(3)
16,6	0,5(2)	44(4)	0,23(3)	0,44(2)

Tabelle 8.2: Longitudinale Relaxationszeiten bei 14 MHz, 15 MHz und 16,6 MHz und die Koeffizienten A_i der Exponentialfunktionen der Anpassung

Frequenz (MHz)	14	15	16,6
$T_2(\mu\text{s})$	51,6(8)	42 \pm 1	52.4 \pm 0.6

Tabelle 8.3: Transversale Relaxationszeiten bei 14 MHz, 15 MHz und 16,6 MHz

Pulsanzahl	$T_1^1(\text{ms})$	$T_1^2(\text{ms})$	A_1	A_2
3 Pulse	0.8(2)	42(4)	0,26(1)	0,39(1)
11 Pulse	0.5(2)	44(4)	0,23(3)	0,44(2)
101 Pulse	4,3(5)	56(4)	0,35(3)	0,44(3)

Tabelle 8.4: Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Anzahl der Sättigungspulse und die Koeffizienten der Exponentialfunktionen der Anpassungen A_i , bei 16,6 MHz

Das longitudinale Relaxationsverhalten zeigt die geforderte Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen. Die Veränderungen in den Relaxationszeiten beruhen darauf, daß die drei Relaxationszeiten des Relaxationsverlaufs nicht aufgelöst werden können, so daß die beiden gemessenen Relaxationszeiten einem mittleren Wert der drei Relaxationszeiten entsprechen, (Abschnitt 6.4) .

8.4 Probe 2 ($\text{Hg}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.5}\text{O}_8(\text{O},\text{F})_\delta$)

8.4.0.1 Spektren

Die Abbildung 8.28 zeigt die Cu-NQR-Spektren der Probe 2 im Temperaturbereich von 4,2 K bis 140 K. Es ist mit steigender Temperatur eine Entwicklung von einem breiten, unstrukturierten Spektrum, bei tiefen Temperaturen, zu einem Spektrum mit ausgeprägten Peaks bis zu einem Spektrum mit einer vergleichsweise sehr kleinen spektralen Breite erkennbar. Die Entwicklung der Spektren entspricht der Entwicklung der Spektren der Probe 1, Abb. 8.1. Die Anzahl der Peaks deutet darauf hin, daß sich das Spektrum unterhalb von 120 K aus mehr als nur den 2 Linienpaaren zusammensetzt, die von der Kristallstruktur her zu erwarten wären. Auf eine Linienaufspaltung als Ursache der extrem breiten Spektren bei tiefen Temperaturen kann von der Reduktion der spektralen Breite oberhalb von 120 K geschlossen werden.

Hinsichtlich der Behandlung der Rohdaten gilt die in Abschnitt 8.1 beschriebene Verfahrensweise. Die Anpassung erfolgte ebenfalls mit den in Abschnitt 8.1 beschriebenen Paaren Gaußscher Linien, entsprechend Gleichung 8.1. Die Anpassung erfolgt wieder unter der Annahme, daß die Erhöhung der Anzahl der Linien durch eine Linienaufspaltung entsprechend dem Vorliegen einer räumlichen Variation des EFG oder der Ausbildung eines “d-density-wave”-Zustandes erfolgt. Die Linienzahl muß in beiden Fällen gradzahlig sein (Abschnitt 8.2).

Im Unterschied zur Probe 1 erhöht sich die Anzahl der Linienpaare bei Temperaturniedrigung erst unterhalb von 120 K von 2 auf 6 bzw. 8 bei 4,2 K.

Die Spektren und die Anpassungen sind in Abb. 8.29 bis 8.36 dargestellt. Die Anzahl von 8 Linienpaaren im Spektrum bei 4,2 K läßt ad hoc keine konsistente Zuordnung zu. Für eine Interpretation der Linien hat es sich daher als nützlich erwiesen, die Entwicklung der Spektren, beginnend bei 140 K, zu tieferen Temperaturen hin zu verfolgen.

Im Spektrum bei 140 K, Abbildung 8.36, zeigen sich zwei Linienpaare im Intensitätsverhältnis 1:2. Die rot gezeichnete Linie wird dementsprechend den inneren CuO-Ebenen zugeordnet, die blau gezeichnete Linie den äußeren CuO-Ebenen. Diese Interpretation stimmt mit der Interpretation von NMR-Spektren von Hg-1223-Verbindungen überein [34], in denen die Cu-NQR-Frequenzen der inneren CuO-Ebenen als niedriger ermittelt wurden als die der äußeren CuO-Ebenen.

Im Spektrum bei 120 K, Abbildung 8.35, bietet sich schon ein leicht anderes Bild. Es erscheinen weiterhin hauptsächlich 2 Linienpaare an Positionen im Spektrum wie bei 140 K. Das Frequenzverhältnis der $^{63}/^{65}\text{Cu}$ -Isotope stimmt mit dem theoretischen Verhältnis überein, jedoch ist das Intensitätsverhältnis beider Cu-Isotope bei beiden Linienpaaren außerhalb des theoretischen Wertes von 2,3. Die abweichenden Intensitäten der Linien können als beginnender Linienaufspaltung gedeutet werden, die zu stark unterschiedlichen T_2 -Zeiten für beide Isotope führt und so zu einer Abweichung vom theoretischen Wert der Intensitäten der Cu-Isotope im Spektrum führt. Es wird daher weiterhin die “rote” Linie der Abbildung 8.35 den inneren CuO-Ebenen zugeordnet. Die weiteren Linien, als cyan und magenta dargestellt, sind wahrscheinlich Cu auf Gitterdefekten zuzuordnen.

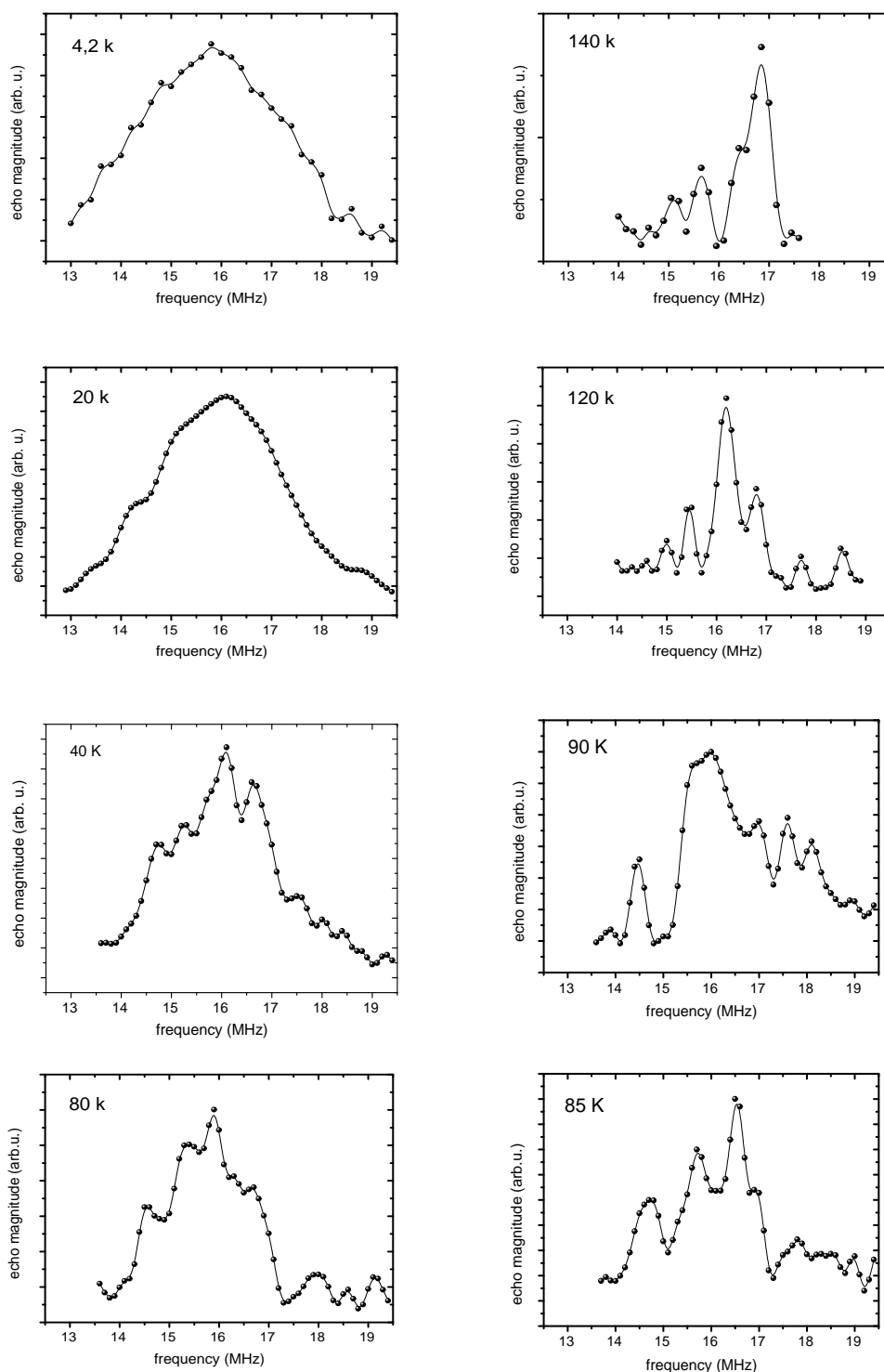


Abbildung 8.28: Spektren der Probe 2 im Temperaturbereich von 140 K bis 4,2 K. Die Darstellung zeigt die Entwicklung der Spektren mit steigender Temperatur von unstrukturierten Spektren bei tiefen Temperaturen zu Spektren, die Eindeutig eine Linienstruktur aufweisen. Die Linien sind Spline-Interpolationen

Bei 90 K, Abbildung 8.34, zeigt sich eine extreme Verbreiterung des gesamten Spektrums, dessen ausgeprägte Peaks nahelegen, daß sich das Spektrum aus einer Überlagerung einzelner Linien zusammensetzt. Die Anpassung erfolgte jetzt mit 6 Linienpaaren, entsprechend der Annahme, daß jetzt die Cu-Linien aller CuO-Ebenen aufspalten. Im oberen Frequenzbereich des Spektrums wird die Struktur des Spektrums durch die Anpassung recht gut wiedergeben, während sich im unteren Frequenzbereich Abweichungen zeigen. Die Struktur des Spektrums wird jedoch auch in diesem Frequenzbereich durch die Anpassung wiedergegeben. Die Abweichungen der Anpassung vom gemessenen Spektrums zeigen sich auch hier, wie bei der Probe 1, im unteren Bereich des Spektrums. Die Messungen erfolgte von kleineren zu größeren Frequenzen, was darauf schließen läßt, daß nach Abkühlung der Probe ebenfalls noch strukturelle Umwandlungen erfolgen, die zu Beginn der Messung schnell erfolgen und sich im Laufe der Messung verlangsamen. Eine Meßreihe mit verschiedenen Abkühlraten, wie bei Probe 1, bestätigt diese These (Abschnitt 8.4.1.1).

Bei 85 K (Abb. 8.33) hat sich das gesamte Spektrum zu tieferen Frequenzen hin verschoben. 8.33. Das Spektrum zeigt ebenfalls ausgeprägte Peaks und kann mit 6 Linienpaaren angepaßt werden. Die Anpassung zeigt im unteren Frequenzbereich wieder eine Abweichung vom gemessenen Spektrum, wobei die Struktur des Spektrums sich jedoch ebenfalls in diesem Frequenzbereich wiedergeben läßt. Die Anpassung reicht über den Meßbereich hinaus, da aus technischen Gründen unterhalb von 13,5 MHz nicht gemessen werden konnte.

Das Spektrum bei 80 K (Abb. 8.32) zeigt ebenfalls eine Peakstruktur und läßt sich mit 6 Linienpaaren anpassen. Die Abweichungen im unteren Frequenzbereich sind auch hier wieder sichtbar. Die Änderungen der Linienintensitäten in den Spektren bei 90 K, 85 K und 80 K lassen auf eine Zusammengehörigkeit von Linien schließen. Die, bei 90 K (Abbildung 8.34) grau und rot dargestellten Linien, ändern bei Erniedrigung der Temperatur auf 85 K und 80 K (Abbildung 8.33 und 8.32) simultan ihre Intensität, was darauf schließen läßt, daß diese Linien zu einer äußeren CuO-Ebene gehören. Die grün und cyan dargestellten Linien zeigen sich in allen drei Spektren von vergleichbarer Intensität, weswegen sie der anderen äußeren CuO-Ebene zugeordnet werden.

Bemerkenswert sind die starken Änderungen im Temperaturbereich von 90 K bis 80 K in der Struktur des Spektrums. Das Spektrum der Probe 2 zeigt in diesem relativ kleinen Temperaturbereich die gleichen, starken Änderungen in der Struktur des Spektrums wie die Probe 1.

Bei 40 K (Abb. 8.31) zeigt sich ebenfalls wieder eine Struktur des Spektrums mit ausgeprägten Peaks, die mit 6 Linienpaaren angepaßt wurde. Die spektrale Breite des Spektrums hat sich gegenüber den Spektren oberhalb von 40 K verringert. Die Linien "rot" und "grau" zeigen wieder vergleichbare Intensitäten, ebenso die Linien "grün" und "magenta".

Im Spektrum bei 20 K (Abb. 8.30) haben sich die ausgeprägten Peaks deutlich reduziert. Es zeigt sich eine Entwicklung zu den unstrukturierten Cu-NQR-Spektren, wie sie bei tiefen Temperaturen typisch sind für Hoch- T_C -Supraleiter des HgBaCaCuO-Systems. Es ist die gleiche Entwicklung in der Struktur des Spektren zu beobachten, wie für die Spektren der Probe 1. Auch bei der Probe 1 reduzieren sich die Peaks in den Spektren unterhalb von 40 K deutlich.

Die Anpassung erfolgte in diesem Spektrum mit 7 Linienpaaren. Das zusätzliche 7. Linienpaar (orange) wird jedoch nicht der supraleitenden Phase zugerechnet, sondern Cu in Defektstrukturen. Diese Cu-Linien sind auch in den Spektren oberhalb von 20 K sichtbar, jedoch konnte die Intensität dieser Linien dort vernachlässigt werden. Bei 20 K kann die Intensität nicht vernachlässigt werden, da die Intensität der ^{65}Cu -Linie dieses Linienpaares sich mit der Intensität der Linienpaare von Cu in der supraleitenden Phase (magenta und grau) überlagern. Die Vernachlässigung der Intensität führt in diesem Fall zu deutlichen Abweichungen der Anpassung von dem gemessenen Spektrum.

Bei 4,2 K (Abb. 8.29) hat sich die Anzahl der Linienpaare auf 8 erhöht. Es läßt sich in der Lage der neu hinzu gekommenen Linien und deren Intensitäten eine Symmetrie erkennen. Die breiten Linienpaare am oberen und unteren Ende des Spektrums oberhalb von 4,2 K wurden abgelöst durch je zwei Linienpaare, rot und grau dargestellt, deren Positionen und Intensitäten auf eine Aufspaltung der, oberhalb von 4,2 K als grau und rot dargestellten, Linienpaare deuten. Eine derartige Aufspaltung deutet auf ein magnetisches Feld als Ursache der Linienaufspaltung hin. Zu einer Aufspaltung einer NQR-Linie in 2 Linien kommt es nur in den zwei speziellen Fällen bei denen die Achse des magnetischen Feldes senkrecht oder parallel zur Symmetrieachse des EFG steht. Für andere Winkel spaltet eine NQR-Linie in 4 Linien auf. Die Intensitätsverteilung erfolgt dabei symmetrisch zur reinen NQR-Linie und bietet ein Bild wie es die rot und grau dargestellten Linien in Abbildung 8.29 zeigen. Als Ursache der Winkelabweichung der magnetischen Momente bei tiefen Temperaturen kann die Fluordotierung angesehen werden. Der kleinere Ionenradius des Fluors, im Vergleich zum Sauerstoff, kann bei tiefen Temperaturen zu einer leichten Verzerrung des Gitters führen. Da sich das Cu-Atom in dem magnetischen Dipolfeld der orbitalen Ströme befindet, machen sich schon kleine Auslenkungen der Cu-Atome aus dem CuO-Ebenen in einer Abweichung des Winkels des magnetischen Feldes zur Symmetrieachse des EFG bemerkbar und dementsprechend erhöht sich die Anzahl der Cu-NQR-Linien.

Das Spektrum selbst zeigt keine Peaks mehr, so daß vor einer weiteren Interpretation überprüft werden muß, ob die die Spektren bei 4,2 K tatsächlich aus einer Überlagerung von 8 Linienpaaren bestehen.

Die Frequenzen der ^{65}Cu -Linien sind in Tabelle 8.5 zusammengefaßt. Eine grafische Darstellung der Linienaufspaltung findet entsprechend dieser Tabelle findet sich im Rahmen der Diskussion in Kapitel 9.4, Abbildung 9.4.

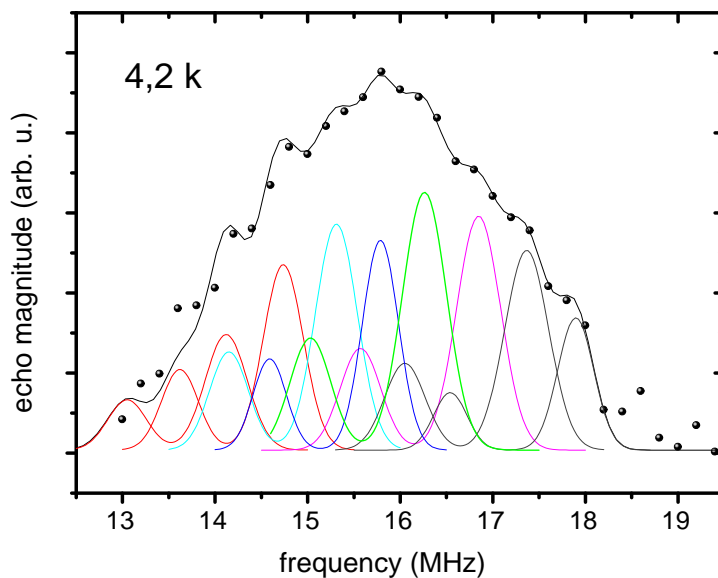


Abbildung 8.29: Cu-NQR-Spektrum bei 4,2 K, die Anpassung erfolgte mit 8 Linienpaaren

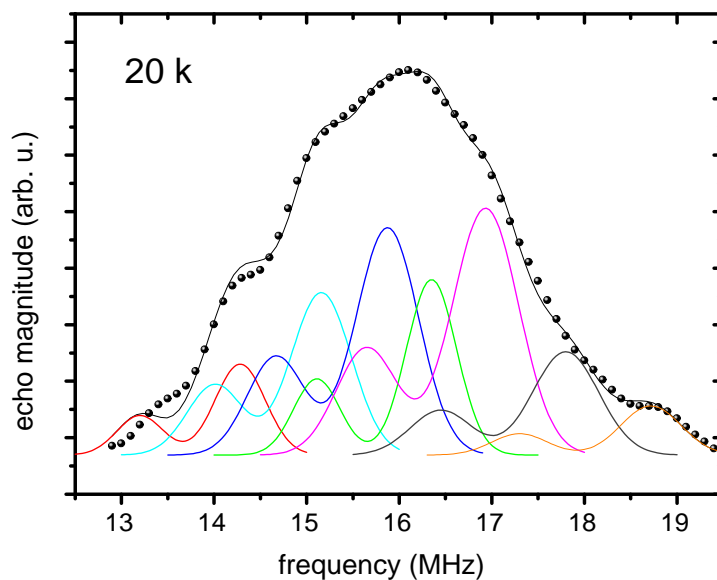


Abbildung 8.30: Cu-NQR-Spektrum bei 20 K, die Anpassung erfolgte mit 7 Linienpaaren, wobei die orange Linie zu Cu auf Defektstrukturen gerechnet wird, die auch in den Spektren anderer Temperaturen sichtbar sind. Die Linie wurde bei 20 K berücksichtigt, da die Intensität des ^{65}Cu -Isotopes in diesem Spektrum nicht vernachlässigt werden kann.

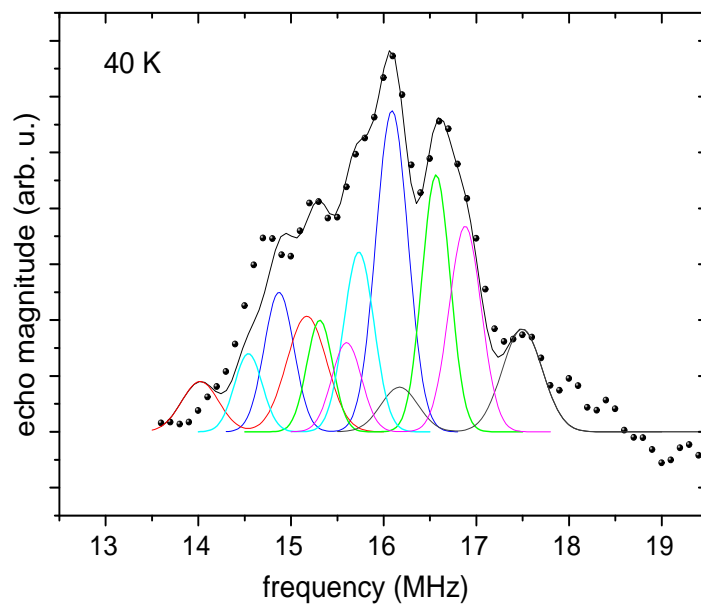


Abbildung 8.31: Cu-NQR-Spektrum bei 40 K, die Anpassung erfolgte mit 6 Linienpaaren

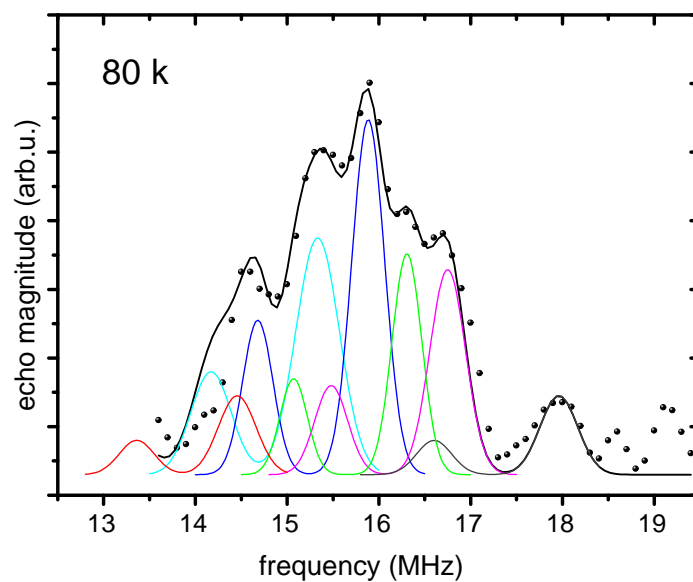


Abbildung 8.32: Cu-NQR-Spektrum bei 80 K, die Anpassung erfolgte mit 6 Linienpaaren

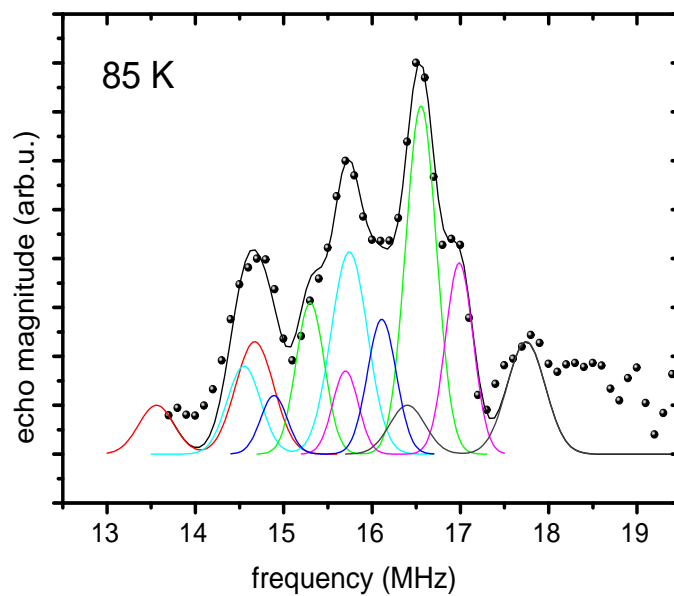


Abbildung 8.33: Cu-NQR-Spektrum bei 85 K, die Anpassung erfolgte mit 6 Linienpaaren

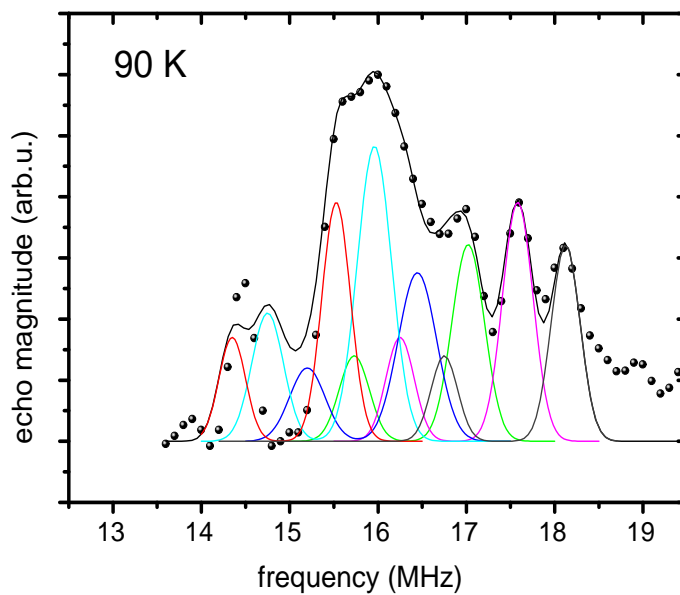


Abbildung 8.34: Cu-NQR-Spektrum bei 90 K, die Anpassung erfolgte mit 6 Linienpaaren

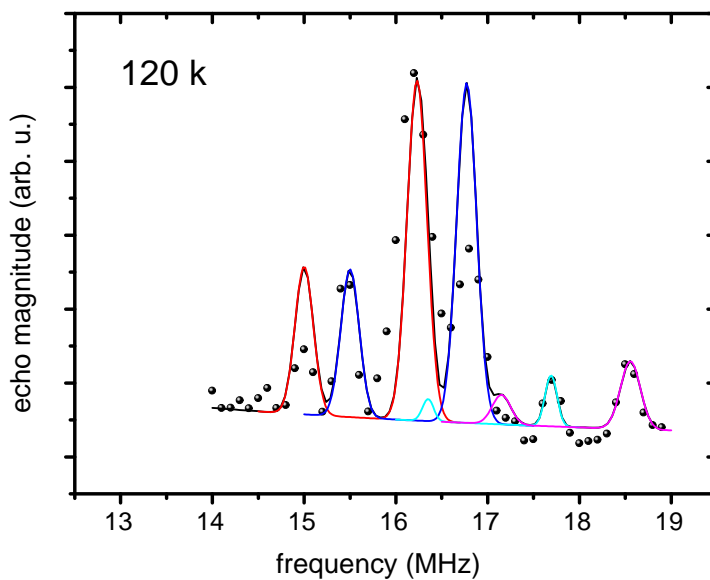


Abbildung 8.35: Cu-NQR-Spektrum bei 120 K, die Anpassung erfolgte mit 4 Linienpaaren

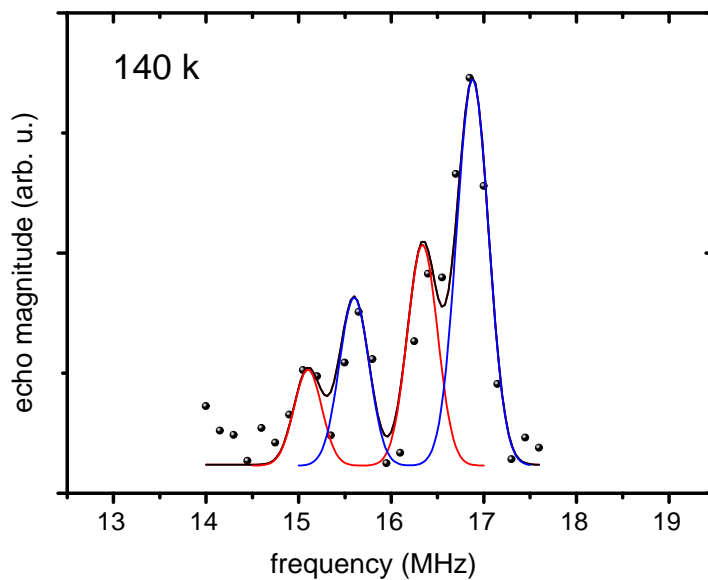


Abbildung 8.36: Cu-NQR-Spektrum bei 140 K, die Anpassung erfolgte mit 2 Linienpaaren

Linienfarbe	rot	grau	cyan	magenta	blau	grün
T(K)	F(MHz)	F(MHz)	F(MHz)	F(MHz)	F(MHz)	F(MHz)
4.2	13,0(1)	16,5(1)	14,1(1)	15,5(1)	14,6	15,02
20	13.1(1)	16,4(1)	13,9(1)	15.6(1)	14,6	15.13
40	14.0(1)	16,1(1)	14,5(1)	15,6(1)	14,8	15,31
80	13.3(1)	16,63	14,1(1)	15.5(1)	14,7	15,03
85	13.5(1)	16,4(1)	14,5(1)	15.7(1)	14,9	15,3
90	14.3(1)	16,7(1)	14,7(1)	16.2(1)	15,0	15,7
120	15,6(1)	15,6(1)	15,6(1)	15,6(1)	15,2	15,2
140	15.6(1)	15,6(1)	15,6(1)	15,6(1)	15,1	15,1

Tabelle 8.5: Frequenzen der ^{65}Cu -Linien der äußeren CuO-Ebenen über der Temperatur. Die Linienaufspaltung setzt unterhalb von 120 K ein.

8.4.1 Auflösung der Linienstruktur

Unterhalb von 20 K zeigt das Cu-NQR-Spektrum keine ausgeprägte Peakstruktur mehr. Die Anpassungen mit mehreren Linienpaaren ist nicht mehr eindeutig und bedarf daher einer experimentellen Überprüfung. Ausgenutzt werden dazu wieder die Inhomogenitäten der Relaxationszeiten innerhalb des Spektrums. Es werden wieder die gleichen Pulssequenzen eingesetzt wie bei den entsprechenden Messungen an der Probe 1 (Abschnitt 7.2).

Weiterhin gilt es zu überprüfen, ob die Abweichungen der Anpassungen im unteren Frequenzbereich der Spektren ebenfalls, wie im Falle der Probe 1, auf Drifteffekten beruhen, die Struktur des Spektrums also davon abhängt, wie schnell die Probe eingekühlt wird und zu welchem Zeitpunkt die Messungen begonnen wurden. Hierzu wurde die Probe wieder einmal schnell und einmal langsam auf 4,2 K abgekühlt und anschließend die τ_2 -Abhängigkeit des Spektrums und dann die τ_1 -Abhängigkeit des Spektrums gemessen.

8.4.1.1 Schnelles Abkühlen

Abbildung 8.37 zeigt das Spektrum nach einer schnellen Abkühlung, mit einem τ_2 von 75 μs gemessen. Die Struktur des Spektrums zeigt leicht ausgeprägte, jedoch keine signifikanten Peaks und das Spektrum wurde mit 8 Linienpaaren angepaßt.

In der Abbildung 8.38 ist das Spektrum dargestellt, das mit einem τ_1 von 0,5 ms nach der Sättigungspulsfolge aufgenommen wurde. Das Spektrum wurde im Anschluß an die Messung der Abbildung 8.37 aufgenommen und zeigt einen signifikanten Peak bei 17,5 MHz. Das, an diesen Peak anschließende, Plateau deutet darauf hin, daß es zu strukturellen Veränderungen in der Probe gekommen ist. Die Linien der Anpassung haben sich zu höheren Frequenzen hin verschoben.

Insgesamt ist zu vermerken, daß nach einer schnellen Abkühlung, im Gegensatz zur Probe 1, keine ausgeprägten Inhomogenitäten hinsichtlich der Relaxationszeiten zu beobachten sind. Weiterhin zeigt das Spektrum, analog zur Probe 1, im Laufe der Zeit Veränderungen. Es finden also ebenfalls strukturelle Änderungen statt, was die Abweichungen der Anpassungen, im unteren Frequenzbereich, von den gemessenen

Spektren erklärt.

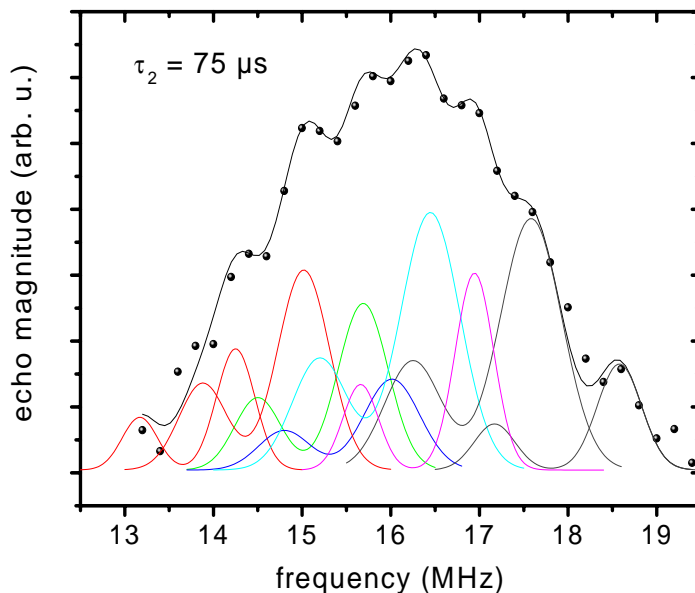


Abbildung 8.37: Spektrum der Probe 2, gemessen mit einem τ_2 von $75 \mu\text{s}$, nach einer schnellen Abkühlung der Probe. Die Anpassung erfolgte mit 8 Linienpaaren

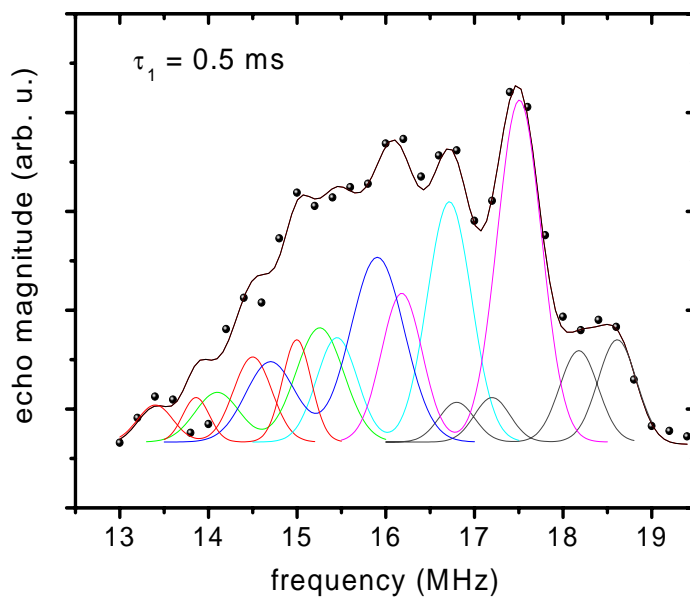


Abbildung 8.38: Spektrum der Probe 2, gemessen mit einem τ_1 von $0,5 \text{ ms}$, nach einer schnellen Abkühlung der Probe. Die Anpassung erfolgte mit 8 Linienpaaren.

8.4.1.2 Langsames Abkühlen

Die Abbildung 8.39 zeigt das Cu-NQR-Spektrum nach einem langsamen Abkühlvorgang, aufgenommen mit einem τ_2 von $75 \mu\text{s}$. Das Spektrum zeigt signifikante Peaks bei 15,5 MHz und 16,3 MHz. Die Inhomogenitäten, hinsichtlich der T_2 -Inhomogenitäten, sind nach einer langsamen Abkühlung stärker ausgeprägt. Die Peaks erscheinen an den Stellen im Spektrum, wo die Anpassung der Abbildung 8.29 ^{63}Cu -NQR-Linien ergab.

Die Messung mit einem τ_1 von 0,5 ms, Abbildung 8.39, zeigt ebenfalls signifikante Peaks. Die Lage der Linien zeigt nur eine leichte Verschiebung zu höheren Frequenzen, im Vergleich zur Abbildung 8.40. Die signifikanten Peaks der Abbildungen 8.40 und 8.39 zusammen genommen zeigen, daß das Spektrum bei 4,2 K aus 8 Linienpaaren besteht. Weiterhin zeigt sich, entsprechend dem Verhalten der Spektren der Probe 1, daß sich das Spektrum nach dem Abkühlvorgang noch verändert, was die Abweichungen der Anpassungen von den gemessenen Spektren in den Abbildungen 8.29 bis 8.36 im unteren Frequenzbereich der Spektren erklärt.

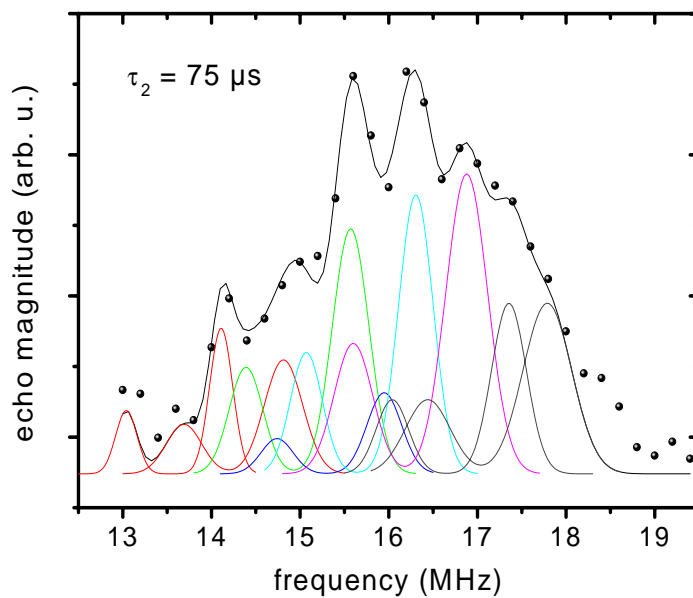


Abbildung 8.39: Spektrum der Probe 2, gemessen mit einem τ_2 von $75 \mu\text{s}$, nach einer langsamen Abkühlung der Probe. Die Anpassung erfolgte mit 8 Linienpaaren.

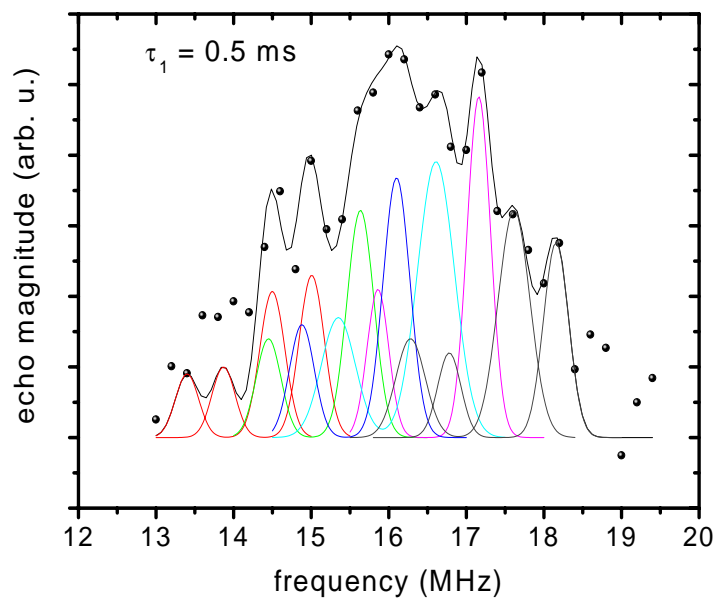


Abbildung 8.40: Spektrum der Probe 2, gemessen mit einem τ_1 von $0,5 \text{ ms}$, nach einer langsamen Abkühlung der Probe. Die Anpassung erfolgte mit 8 Linienpaaren.

8.4.2 Longitudinale und transversale Relaxationszeiten

Die Temperaturabhängigkeit der Spektren sowie das Erscheinen von Peaks im Spektrum bei 4,2 K unter Anwendung verschiedener Pulssequenzen zeigen, daß die extrem breiten Cu-NQR-Spektren der Probe 2 ebenfalls aus einer Überlagerung einzelner $^{63,65}\text{Cu}$ -Linienpaare bestehen, die aus einer Aufspaltung der Cu-NQR-Linien unterhalb von 120 K resultieren. Über die Natur der Aufspaltung sind aus den Spektren selbst wieder keine eindeutigen Rückschlüsse möglich. Die im Kapitel 2 dargestellten möglichen Ursachen, Stripes und “d-density-wave”, unterscheiden sich hinsichtlich des longitudinalen Relaxationsverhaltens (Abschnitt 6.4 und 2.1.3). Für eine räumliche Variation des EFG (Stripes) ist eine einfach-exponentielle, longitudinale Relaxation zu erwarten. Eine Linienaufspaltung aufgrund eines magnetischen Feldes (d-density-wave) läßt eine mehrfach-exponentielle Relaxation erwarten, die zudem noch von den Anfangsbedingungen abhängig ist [45]. Es wurde daher wieder das longitudinale Relaxationsverhalten, in Abhängigkeit von der Anzahl der Sättigungspulse, mit der Methode der “Saturation Recovery”, bei verschiedenen Linienpositionen im Spektrum, untersucht.

15,8 MHz

Abbildung 8.41 zeigt das longitudinale Relaxationsverhalten nach einer Sättigung mit 11 Pulsen bei 15,8 MHz. Die rote Kurve ist eine Anpassung mit einer zweifach-exponentiellen Funktion, die blaue Kurve zeigt die beste Anpassung mit einer einfach-exponentiellen Funktion. Die Kurven zeigen, daß die zweifach-exponentielle Funktion die beste Anpassung darstellt.

Die Relaxationszeiten sowie die Koeffizienten A_i der Exponentialfunktionen sind in Tabelle 8.6 dargestellt.

Es zeigt sich ein eindeutig zweifach-exponentielles Relaxationsverhalten bei 11 Sättigungspulsen. Dieses Verhalten kann von einer Niveaufspaltung herrühren oder aber es liegt ein entsprechender Anteil Cu in Defektstrukturen vor, der in der Relaxationskurve erscheint. Die Relaxationszeiten unterscheiden sich ca. um einen Faktor 50, woraus gefolgert werden kann, daß, sofern es sich um Cu in Defektstrukturen handelt, dieses Cu eine ebenfalls stark unterschiedliche T_2 -Zeit aufweisen müßte. Eine Messung des transversalen Relaxationsverhaltens zeigt jedoch ein einfach-exponentielles Relaxationsverhalten, Abbildung 8.43.

Damit kann ein Anteil von Cu auf Defektstrukturen in der longitudinalen Relaxationskurve ebenfalls ausgeschlossen werden. Die longitudinale Relaxation erfolgt daher über mehrere Niveaus und es liegt eine Aufspaltung der Cu-NQR-Linie durch ein magnetische Feld vor.

Sollte diese These zutreffen, so muß das Relaxationsverhalten von der Anzahl der Sättigungspulse abhängen [45]. Abbildung 8.44 zeigt die Messungen des longitudinalen Relaxationsverhaltens mit verschiedenen Sättigungspulsfolgen. Die Messung mit 101 Sättigungspulsen (blaue Kurve) zeigt ein eindeutig anderes Relaxationsverhalten als die Messung mit 11 Sättigungspulsen (rote Kurve). Bei Erhöhung der Anzahl der Sättigungspulse geht das Relaxationsverhalten von einer zweifach-exponentiellen Funktion über zu einer dreifach-exponentiellen Funktion. Dieser Übergang erfolgte nicht durch ein einfaches Hinzufügen einer

dritten Relaxationszeit, sondern sämtliche Relaxationszeiten haben sich geändert.

Wie in Kapitel 6.5 dargelegt, ist die longitudinale Relaxation im Falle einer Niveaufspaltung eines entarteten 2-Niveau-Systems gekennzeichnet durch eine dreifach-exponentielle Relaxation deren Zeitkonstanten sich aus den 5 Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Niveaus zusammensetzen. Diese 3 Zeitkonstanten der Relaxation können nicht unbedingt im Experiment aufgelöst werden, so daß die gemessenen Relaxationszeiten eine Mittelwert dieser drei Zeitkonstanten repräsentieren. Unter einer Änderung der Anfangsbedingungen ist es daher zu erwarten, daß sich diese Mittelwerte ändern und die gemessenen longitudinalen Relaxationszeiten von den Anfangsbedingungen abhängig sind.

Dieses Verhalten deutet eindeutig auf eine Niveaufspaltung der entarteten Quadrupolniveaus hin und entspricht dem Verhalten der longitudinalen Relaxation, wie es in der Probe 1 gefunden wurde.

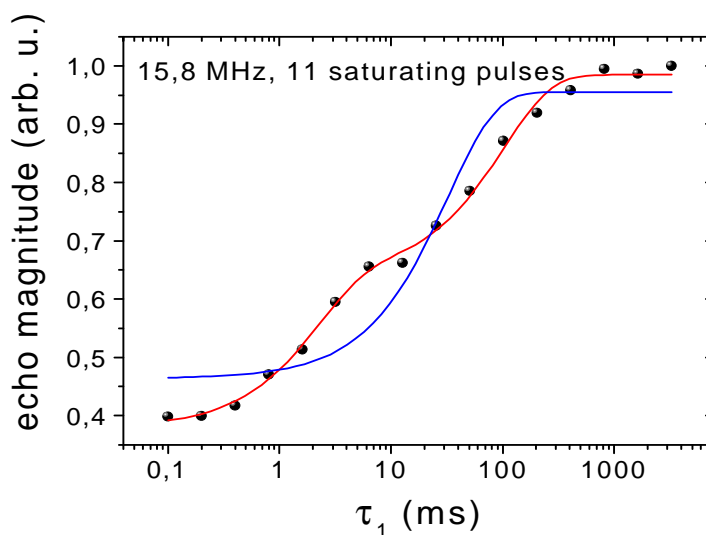


Abbildung 8.41: Longitudinale Relaxation bei 15,8 MHz, gemessen mit 11 Sättigungspulsen. Die rote Kurve zeigt eine Anpassung mit einer zweifach-exponentiellen Funktion, die blaue Kurve die beste Anpassung mit einer einfach-exponentiellen Funktion.

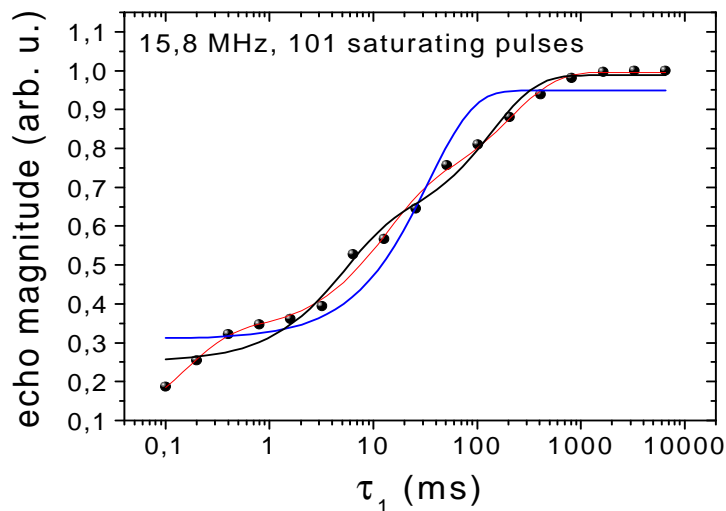


Abbildung 8.42: Longitudinales Relaxationsverhalten bei 15,8 MHz. Die rote Kurve stellt eine Anpassung mit einer dreifach-exponentiellen Funktion dar. Die schwarze Kurve stellt die beste Anpassung mit einer zweifach-exponentiellen Funktion dar, die blaue Kurve die beste Anpassung mit einer einfach-exponentiellen Funktion.

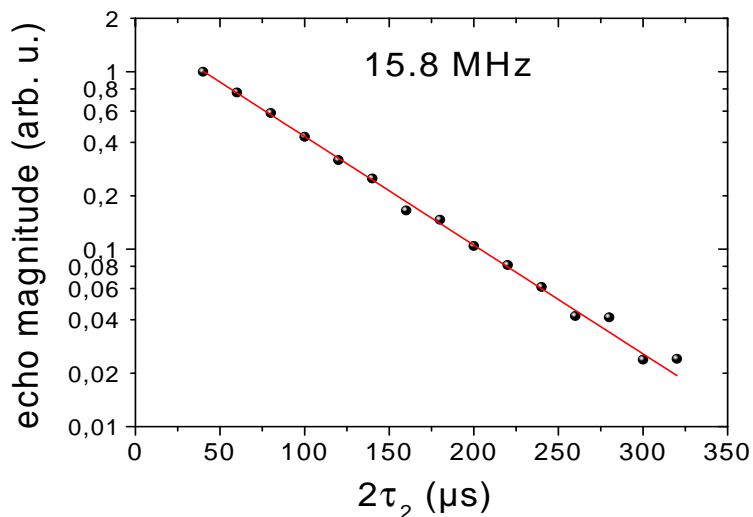


Abbildung 8.43: Transversale Relaxation bei 15,8 MHz. Die Relaxation verläuft einfach-exponentiell mit einem T_2 von $71(1) \mu s$

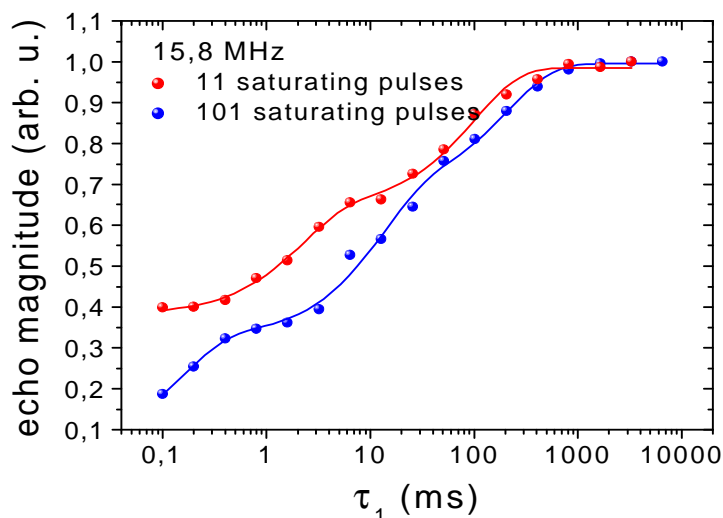


Abbildung 8.44: Longitudinale Relaxation bei 15,8 MHz in Abhängigkeit von der Anzahl der Sättigungspulse. Das Relaxationsverhalten zeigt bei 11 Sättigungspulsen ein zweifach-exponentielles Verhalten (rote Kurve), bei 101 Sättigungspulsen ein dreifach-exponentielles Verhalten (blaue Kurve).

Sättigungspulse	T_1^1 (ms)	T_1^2 (ms)	T_1^3 (ms)	A^1	A^2	A^3
11 Pulse	2,2(4)	100(11)	-	0,26(2)	0,34(2)	-
101 Pulse	0,15(7)	12(3)	213(50)	0,27(9)	0,35(4)	0,31(4)

Tabelle 8.6: Longitudinale Relaxationszeiten und Koeffizienten der Exponentialfunktionen der Anpassungen bei 15,8 MHz und verschiedenen Sättigungspulsen

16,6 MHz

Auch bei 16,6 MHz zeigt sich eindeutig ein longitudinales Relaxationsverhalten, daß zum einen mehrfach-exponentiell verläuft und zum anderen von der Anzahl der Sättigungspulse, also von den Anfangsbedingungen, abhängt. Auch hierbei kann es sich nicht um eine Überlagerung verschiedener Relaxationskurven von Cu in verschiedenen Gitterstrukturen handeln. Da sich die ermittelten T_1 -Zeiten teilweise um mehr als eine Größenordnung unterscheiden ist es schwerlich vorstellbar, daß sich die unterschiedliche Umgebungen nur in unterschiedlichen T_1 -Zeiten niederschlagen sollten. Es ist daher vernünftig anzunehmen, daß sich, unter der Annahme einer mehrfach-exponentiellen Relaxation aufgrund einer Überlagerung von longitudinalen Relaxationskurven von Cu in inäquivalenten Umgebungen, die transversale Relaxation ebenso aus einer Überlagerung einer entsprechenden Anzahl von Relaxationskurven zusammensetzt. Das transversale Relaxationsverhalten ist aber wieder, wie bei der Probe 1, einfach-exponentiell, woraus geschlossen werden kann, daß die mehrfach-exponentielle longitudinale Relaxation nicht aus einer Überlagerung von Relaxationskurven von Cu auf inäquivalenten Gitterplätzen resultiert. Ferner zeigen beide Proben, trotz unterschiedlicher Stöchiometrie und Präparationsbedingungen, die gleichen Eigenschaften hinsichtlich der

Linienaufspaltung und des Relaxationsverhaltens, woraus folgt, daß es sich bei der Linienaufspaltung der NQR-Linien um ein Merkmal der Supraleitung handeln muß.

Die Antwort auf die Frage, ob die Aufspaltung der Cu-NQR-Linien aufgrund einer räumlichen Variation des EFG (Stripes) oder aufgrund einer Aufhebung der Entartung der Quadrupolniveaus (d-density-wave) erfolgt, lautet daher, daß die Aufspaltung der Cu-NQR-Linien aus einer Aufhebung der Entartung der Quadrupolniveaus resultiert.

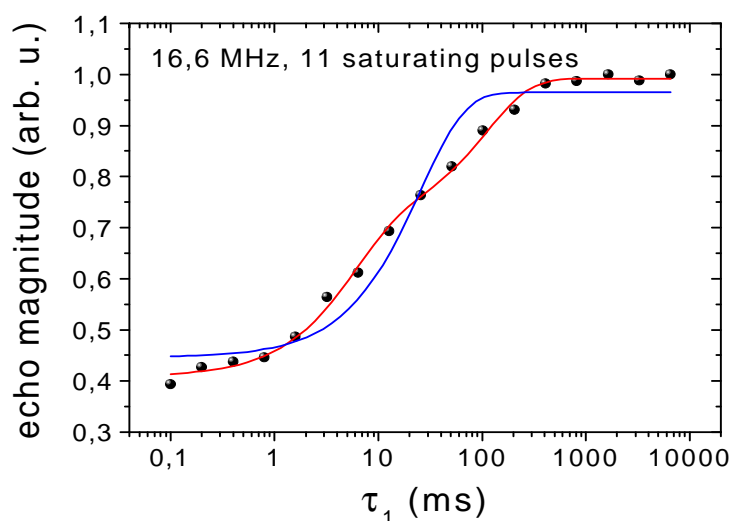


Abbildung 8.45: Longitudinale Relaxation bei 16,6 MHz, gemessen mit 11 Sättigungspulsen. Die rote Kurve zeigt eine Anpassung mit einer zweifach-exponentiellen Funktion, die blaue Kurve die beste Anpassung mit einer einfach-exponentiellen Funktion.

Sättigungspulse	T_1^1 (ms)	T_1^2 (ms)	T_1^3 (ms)	A^1	A^2	A^3
11 Pulse	5,7(8)	108(15)	-	0,29(1)	0,28(1)	-
101 Pulse	2,1(5)	29(5)	587(95)	0,23(2)	0,32(3)	0,26(2)

Tabelle 8.7: Longitudinale Relaxationszeiten und Koeffizienten der Exponentialfunktionen der Anpassungen bei 16,6 MHz und verschiedenen Sättigungspulsen

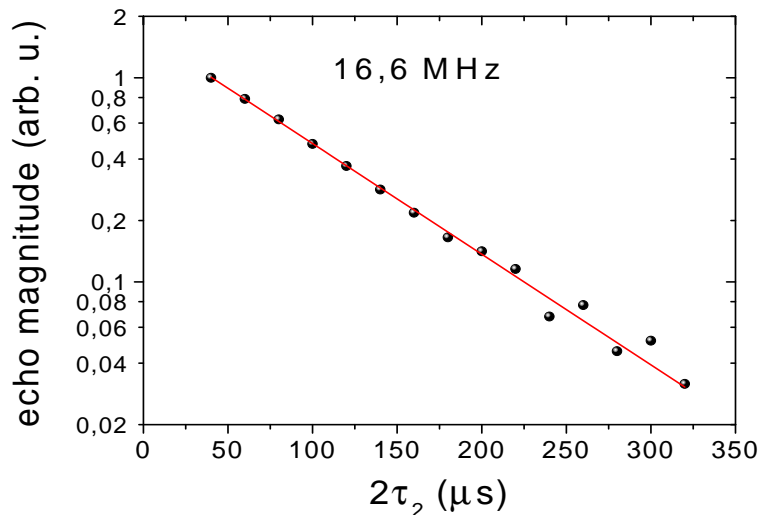


Abbildung 8.46: Transversale Relaxation bei 16,6 MHz. Die Relaxation verläuft einfach-exponentiell, mit einem T_2 von $80(1) \mu\text{s}$.

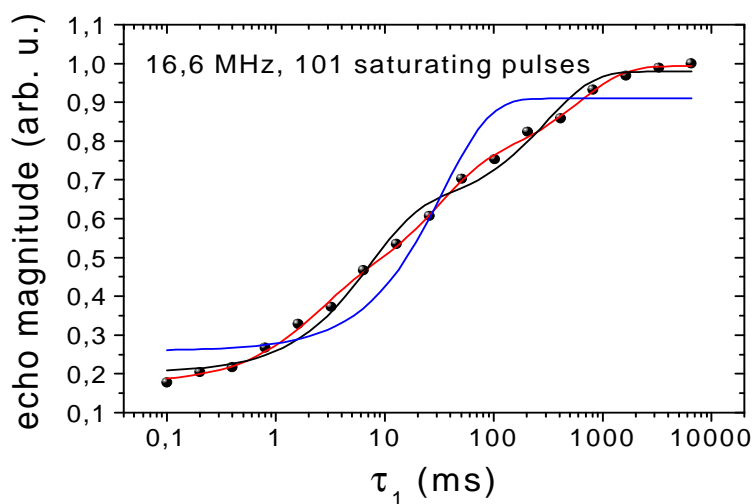


Abbildung 8.47: Longitudinale Relaxation nach einer Sättigungspulsfolge mit 101 Sättigungspulsen. Die rote Kurve zeigt eine Anpassung mit einer dreifach-exponentiellen Funktion, die schwarze Kurve eine Anpassung mit einer zweifach-exponentiellen Funktion und die blaue Kurve eine Anpassung mit einer einfach-exponentiellen Funktion.

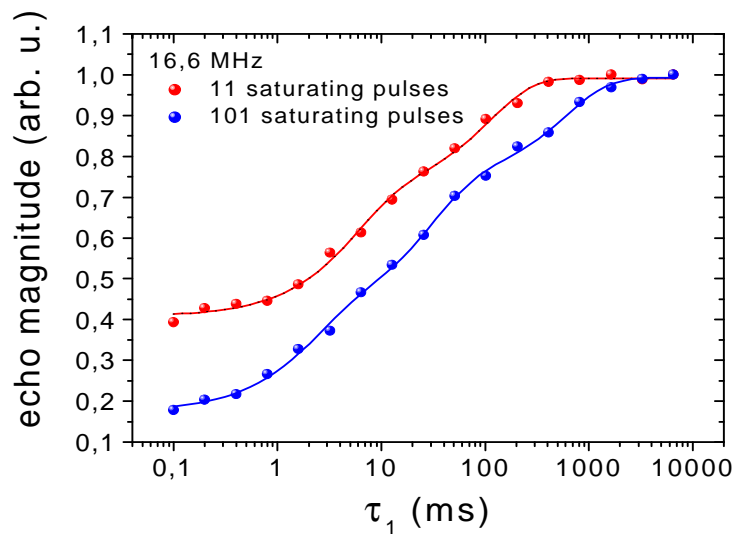


Abbildung 8.48: Longitudinale Relaxation in Abhängigkeit von der Anzahl der Sättigungspulse bei 16,6 MHz. Das Relaxationsverhalten wechselt bei Erhöhung der Anzahl der Sättigungspulse von einem zweifach-exponentiellen Verhalten zu einem dreifach-exponentiellen Verhalten.