

Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Cu-NQR-Spektren von Hoch- T_c -Supraleitern des HgBaCaCuO-Systems

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

Vorgelegt von
Hergen Breitzke
aus Bremerhaven
Berlin 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Lüders

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Koch

Tag der Disputation: 09.01.2002

Es gibt eine Theorie die besagt, wenn jemals irgendwer genau rausfindet, wozu das Universum da ist und warum es da ist, dann verschwindet es auf der Stelle und wird durch etwas noch Bizarrereres und Unbegreiflicheres ersetzt.

Es gibt eine andere Theorie, nach der das schon passiert ist.

Douglas Adams

Das Restaurant am Ende des Universums

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Problemstellung und physikalische Grundlagen	7
2.1	Hoch- T_c -Supraleiter	7
2.1.1	Elektronische Struktur	7
2.1.2	Cu-NQR in Kupratsupraleitern	12
2.1.3	Orbitaler Antiferromagnetismus und Supraleitung	14
2.2	“d-density-wave”-Zustand	15
3	Rauscharme Meßtechnik im NMR-Experiment	20
3.1	SNR von SQUIDs und konventionellen Kernresonanz-Systemen	20
3.2	Rauschen in einem konventionellen NMR-Experiment	20
3.3	SQUID-NMR	22
3.4	Longitudinale NQR	23
3.4.1	Empfindlichkeit	23
3.4.2	Verbesserung des SQUID-Detektors	24
3.5	Frequenzabhängigkeit des SNR	25
4	Konstruktion eines gekühlten Vorverstärkers	28
4.1	Anforderungen an den Vorverstärker	28
4.1.1	Technische Modelle	29
4.1.2	Auswahl des Transistors	30
4.2	Konzeption des Verstärkers	31
4.2.1	Prinzip eines Transistorverstärkers	31
4.2.2	Konzept des gekühlten Vorverstärkers	32
4.3	Technische Realisierung	33
4.3.1	Auswahl der Bauelemente	33
4.3.2	Aufbau des Impedanzwandlers	33
4.3.3	Bestimmung der Güte des Resonanzkreises	34

4.3.4	Wahl des Arbeitspunktes	35
4.3.5	Schutz des Verstärkers während der Anregungspulse	36
4.3.6	Linearität	36
4.3.7	Rauschmessungen	36
4.3.8	Einschwingverhalten	39
4.3.9	NQR-Testmessungen	39
4.3.10	Vergleich der Meßzeiten bei 4,2 K und 20 K	41
4.3.11	Mechanischer Aufbau	44
5	Proben	46
6	Theoretische Grundlagen zur Kernresonanz	49
6.1	Grundlagen der Kernquadrupolresonanz	49
6.2	NQR Spektren und Kristallstruktur	52
6.3	NQR in einem schwachen magnetischen Feld	54
6.4	Relaxation	55
6.5	Kreuzrelaxation	57
7	Aufbau und Meßmethoden	63
7.1	Meßrechner	63
7.2	Probenkopf	63
7.3	Untersuchungsmethoden	64
7.4	Pulsfolgen	65
7.4.1	Spektren	65
7.4.2	T ₁ -Messungen	65
7.4.3	T ₂ -Messungen	65
7.5	Aufbau	66
8	Meßergebnisse und Auswertung	68
8.1	Auswertung	68
8.2	Anpassung der Spektren	70
8.3	Probe 1 (Hg _{0,8} Ba ₂ Ca ₂ Cu _{3,2} O _{8+δ})	73
8.3.0.1	Spektren	73
8.3.1	Auflösung der Linienstruktur	80
8.3.1.1	Schnelles Abkühlen	83
8.3.1.2	Langsames Abkühlen	86
8.3.2	Longitudinale und transversale Relaxationszeiten	88
8.4	Probe 2 (Hg _{0,5} Ba ₂ Ca ₂ Cu _{3,5} O ₈ (O,F) _δ)	95
8.4.0.1	Spektren	95

8.4.1	Auflösung der Linienstruktur	103
8.4.1.1	Schnelles Abkühlen	103
8.4.1.2	Langsames Abkühlen	105
8.4.2	Longitudinale und transversale Relaxationszeiten	107
9	Diskussion	114
9.1	Relaxation	114
9.2	Aufhebung der Entartung	114
9.3	Zuordnung der Linien	115
9.4	Spektren	118
9.5	Feldstärken und NQR-Frequenz	121
9.6	Theoretische Größenordnung der Feldstärke	124
9.7	Zusammenhang mit anderen Experimenten	125
9.7.1	Kernmagnetische Resonanz	125
9.7.2	Neutronenstreuung	125
9.7.3	Muon Spin Rotation	125
9.8	Schlußfolgerung	126
10	Zusammenfassung	127
	Literaturverzeichnis	130
	Danksagung	133
	Publikationsliste	134
	Lebenslauf	136

Kapitel 10

Zusammenfassung

Kupfer-Sauerstoff-Ebenen sind die "Träger" der Supraleitung in Hoch- T_c -Kuprat-Supraleitern. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mittels der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Cu-NQR-Spektren sowie des Relaxationsverhaltens des Cu-Spin-Systems von Hoch- T_c -Supraleitern des HgBaCaCuO-Systems zu einem Verständnis der elektronischen Zustände der CuO-Ebenen in diesen Hoch- T_c -Supraleitern zu gelangen.

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit der Cu-NQR-Spektren in Supraleitern des HgBaCuO-Systems war eine extreme Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Messungen erforderlich. Hierzu wurde ein Hf-Vorverstärker, der mit flüssigem Helium auf 4,2 K gekühlt wird, entwickelt, dessen Eingangsspannung den extrem niedrigen Wert von $50 \text{ pV}/\sqrt{\text{Hz}}$ aufweist, bei einer Verstärkung von 17 dB. Mit der Entwicklung dieses Hf-Vorverstärkers ist es erstmals gelungen, die Temperaturabhängigkeit der Cu-NQR-Spektren in Hg-Kupratsupraleitern bis 140 K ($T_c = 134 \text{ K}$) zu untersuchen.

Die Verbindung $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ des 1993 entdeckten Hoch- T_c -Supraleiter-HgBaCaCuO-Systems besitzt mit 134 K die höchste Übergangstemperatur aller bisher bekannten Hoch- T_c -Supraleiter. Das System zeigt bei 4,2 K ferner die breitesten Cu-NQR-Spektren aller bekannten Hoch- T_c -Supraleiter. Weiterhin sind die Verbindungen des HgBaCaCuO-System dadurch gekennzeichnet, daß sie die geringsten Verzerrungen in den CuO-Ebenen der bisher entdeckten Hoch- T_c -Supraleiter besitzen.

Aktuelle Theorien, die sich mit den Zuständen der CuO-Ebenen und insbesondere der Ladungsverteilung in den CuO-Ebenen der Kupratsupraleiter befassen, sind die "d-density-wave"-Theorie und die "Stripes"-Theorie. Die "d-density-wave"-Theorie versucht die Dotierungsabhängigkeit der Übergangstemperatur zur Supraleitung mit der Annahme eines weiteren Ordnungsparameters, der "d-density-wave" zu verstehen. Dieser Ordnungsparameter steht zur Supraleitung in Konkurrenz und führt zu der charakteristischen, parabolischen Form der Dotierungsabhängigkeit der Übergangstemperatur in den Hoch- T_c -Supraleitern. Eine Folge des "d-density-wave"-Zustandes wären orbitale Ströme in den CuO-Ebenen, die zu magnetischen Momenten am Cu-Kern führen können, mit einer Größenordnung von 100 G. Diese magnetischen Momente würden die Entartung der Quadrupolniveaus der Cu-Spins aufheben und zu einer

Linienaufspaltung der Cu-NQR-Linien führen. Die longitudinale Relaxation der Cu-Spins erfolgt unter diesen Bedingungen mehrfach-exponentiell, mit einer Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen (Anzahl der Sättigungspulse).

Die "Stripes"-Theorie versucht das hohe T_C der Hoch- T_C -Supraleiter mittels Vorgängen zu verstehen, die zu einer mesoskopischen Phasentrennung in den Hoch- T_C -Supraleitern führen. Bei einer "Stripes"-Formation in einem Hoch- T_C -Supraleiter bilden sich in den CuO-Ebenen Bereiche, die unterschiedliche Ladungsträgerdichten besitzen. Die unterschiedlichen Bereiche sollten zu unterschiedlichen Quadrupolfrequenzen führen, wobei die Entartung der Quadrupolniveaus der Cu-Spins bestehen bleibt. Die longitudinale Relaxation des Cu-Spin-Systems erfolgt dabei einfach-exponentiell.

Beide Modelle führen zu Phasenübergängen, die sich in der Temperaturabhängigkeit der Cu-NQR-Spektren als starke Verbreiterungen der Spektren widerspiegeln. Eine Unterscheidung zwischen beiden Modellen kann aus dem Relaxationsverhalten des Spins-Systems getroffen werden.

Gemessen wurde die Temperaturabhängigkeit der Cu-NQR-Spektren zweier unterschiedlich dotierter HgBaCaCuO-Kupratsupraleiter im Temperaturbereich von 4,2 K bis 140 K, ohne externe magnetische Felder. Die eine Probe besitzt eine optimale Sauerstoffdotierung und hat die Zusammensetzung $\text{Hg}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ mit einem T_C von 134 K, während die andere Probe die Zusammensetzung $\text{Hg}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8\text{F}_\delta$ besitzt und ebenfalls eine optimale Dotierung mit einem T_C von 134 K, jedoch fast vollständig mit Fluor statt mit Sauerstoff dotiert wurde.

Die Kristallstruktur des HgBaCaCuO-Systems besitzt 3 CuO-Ebenen mit zwei inäquivalenten Gitterplätzen für das Kupfer der CuO-Ebenen. Bei 140 K zeigen beide Proben ein Cu-NQR-Spektrum bestehend aus zwei $^{63,65}\text{Cu}$ -Linienpaaren entsprechend den inäquivalenten Gitterplätzen. In der ersten Probe zeigt sich jedoch unterhalb von 120 K eine starke Verbreiterung des Spektrums, mit einer ausgeprägten Peakstruktur, aufgrund einer Aufspaltung der beiden $^{63,65}\text{Cu}$ -Linienpaare. In der zweiten Probe zeigt sich die Verbreiterung des Spektrums unterhalb von 100 K. Die beiden -bei 140 K sichtbaren $^{63,65}\text{Cu}$ -Linienpaare- zeigen in der supraleitenden Phase in beiden Proben eine Aufspaltung in insgesamt sechs $^{63,65}\text{Cu}$ -Linienpaare.

Das longitudinale Relaxationsverhalten des Cu-Spin-Systems weist bei vorhandener Linienaufspaltung ein mehrfach-exponentielles Relaxationsverhalten auf, mit Relaxationszeiten im Bereich von 5 ms und 100 ms, wobei die Länge der einzelnen Relaxationszeiten von den Anfangsbedingungen abhängt. Ebenso wurde ein Übergang von einem zweifach-exponentiellen Relaxationsverhalten zu einem dreifach-exponentiellen Relaxationsverhalten bei Veränderung der Anfangsbedingungen festgestellt. Das transversale Relaxationsverhalten hingegen zeigte sich im gesamten Cu-NQR-Spektrum einfach-exponentiell, mit Relaxationszeiten in der Größenordnung von 50 μs in der 1. Probe und 70 μs in der 2. Probe.

Die Linienaufspaltung erwies sich als unabhängig von den Präparationsbedingungen und Art der Dotierung der Proben, ist also eine Eigenschaft der CuO-Ebenen.

Das Vorhandensein einer temperaturabhängigen Linienaufspaltung, zusammen mit der Abhängigkeit des longitudinalen Relaxationsverhalten von den Anfangsbedingungen, bedeutet eindeutig ein temperaturabhängiges Erscheinen magnetischer Momente am Cu-Kern. Eine "Stripes"-Formation erscheint aufgrund

des mehrfach-exponentiellen longitudinalen Relaxationsverhaltens als unwahrscheinlich. Das Maximum der magnetischen Feldstärke am Cu-Kern beträgt 785 G bei 4,2 K in der 1. Probe und 1480 G in der 2. Probe und liegt damit ausserhalb der Größenordnung der Voraussage der DDW-Theorie.

Im Gegensatz zu der bisher gefundenen Koexistenz von Supraleitung und Antiferromagnetismus, insbesondere in den LaSrCuO-Verbindungen, liegt das gefundene magnetische Moment parallel zur c-Achse, wie es die "DDW"-Theorie vorhersagt.

Zur Klärung der mikroskopischen Ursache des gefundenen antiferromagnetischen Zustandes, müssen daher weitere, intensive Untersuchungen erfolgen.

Ausblick

Die NQR ist eine Methode, mit der die Eigenschaften dieses antiferromagnetischen Zustandes direkt untersucht werden können. Bis jetzt konnte die Temperaturabhängigkeit der Cu-NQR-Spektren in Hg-Kuprat-supraleitern aufgrund des ungünstigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht untersucht werden. Durch die Überwindung der experimentellen Probleme mit der Entwicklung des heliumgekühlten Hf-Vorverstärkers ist es jetzt möglich geworden, die Eigenschaften dieses antiferromagnetischen Zustandes durch die Temperaturabhängigkeit der Cu-NQR-Spektren in Hg-Kuprat-supraleitern zu untersuchen. Insbesondere ist hierbei die Dotierungsabhängigkeit der Übergangstemperatur in den antiferromagnetischen Zustand sowie die Dotierungsabhängigkeit der magnetischen Feldstärke am Cu-Kern von großem Interesse für die Theorie der Hoch- T_c -Supraleitung.

Lebenslauf

Name: Hergen Breitzke

Geburtsdatum: 13.01.1963

Geburtsort: Bremerhaven

Anschrift: Hertzbergstr. 12, 12055 Berlin

Schulbesuch: 1969-1973, Grundschule in Bremerhaven
1973-1983 Gymnasium in Bremerhaven

Abschluß: Abitur: 1983

Zivildienst: 1983-1985 in Bremerhaven

Studium: 1985-1988 Elektrotechnik, TU Berlin,
1988-1996 Physik, FU Berlin

Abschluß: Dipl.Phys.

Berufliche Tätigkeit: 1996-1999, wissenschaftlicher Mitarbeiter an der PTB Berlin,
1999-, wissenschaftlicher Mitarbeiter an der FU Berlin,