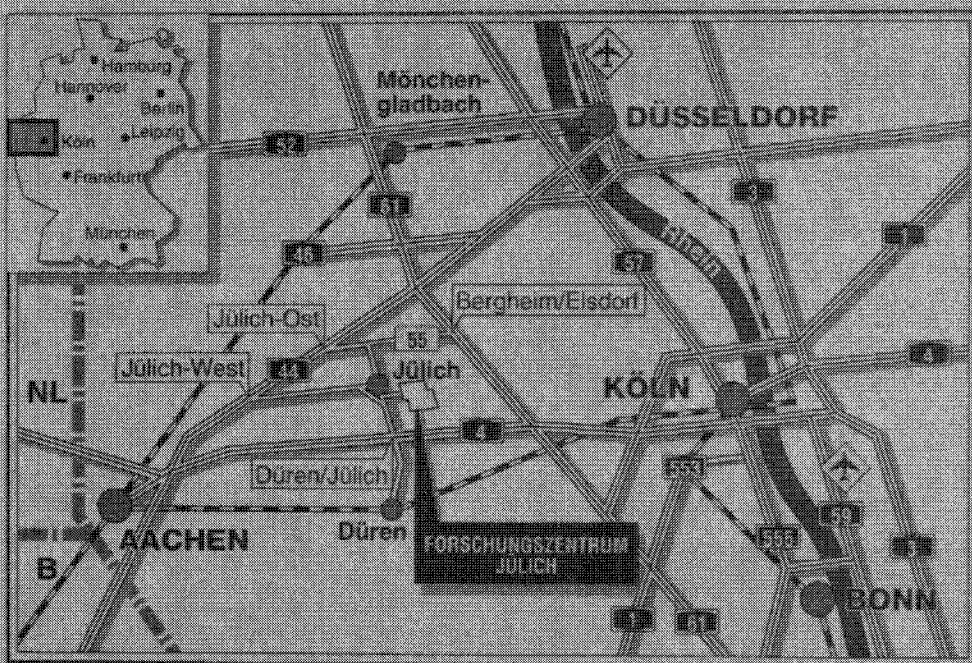


Institut für Festkörperforschung

**Untersuchung der magnetischen Ordnung
in Yttrium-Barium-Kupfer-Oxid und
verwandten Verbindungen mittels
Kernresonanz**

Sigurd Schmenn



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3320

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jülich-3320

D38 (Diss. Universität Köln)

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

**Untersuchung der magnetischen Ordnung
in Yttrium-Barium-Kupfer-Oxid und
verwandten Verbindungen mittels
Kernresonanz**

Sigurd Schmenn

ABSTRACT

The antiferromagnetic structure of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ powder samples and $\text{REBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ single crystals ($\text{RE} = \text{Y, Tm, Gd, Yb, Nd, La}$) is studied by $^{63,65}\text{Cu}$ NQR and NMR, as well as NMR of the aluminium impurity and of the rare earth atom lanthanum. The magnetic hyperfine field and the electric field gradient (EFG) are investigated.

The antiferromagnetic ground structure of pure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ is the AF1 phase for all oxygen contents. This phase is characterized by a stacking sequence $+O - +O -$ of the Cu(2) magnetic moments along the c-axis of the crystal. The symbol O denotes non magnetic Cu(1) ions. The two- and threefold coordinated Cu(1) ions - denoted by $\text{Cu}(1)_2$ and $\text{Cu}(1)_3$ respectively - carry no static magnetic moment. This is for the first time proved by NMR for the $\text{Cu}(1)_3$. The EFG-tensor, with an asymmetry parameter of 0.3, and the shift tensor of $\text{Cu}(1)_3$ reveal the orthorhombic symmetry of this site.

In the aluminium doped samples a few percent of the Cu ions at the Cu(1)-places are substituted by Al ions. This results at low temperatures in a change to the AF2 phase with an ordering of the magnetic moments in a stacking sequence $+O+ - O -$. In $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ a plausible explanation for the AF2-structure is the existence of magnetic moments in the Cu(1) layers. These must be localized at the Cu and not at the Al sites. In the samples with an extremely reduced oxygen content all the Al ions are shifted away from their symmetric lattice sites along the $\langle 110 \rangle$ -direction, in order to get a more tetrahedral oxygen coordination. This can result in a distortion of the symmetric sites of the nearest Cu(1) ions and therefore in an induced magnetic moment at these sites. The NMR signal of these moment bearing Cu ions is not found yet. With increasing oxygen content the oxygen surrounding of the Al ions changes to a very symmetric octahedral. The Al ions are not shifted and the AF1 phase stays stable down to the lowest temperatures. It is shown why the NQR of the threefold coordinated Cu(1) cannot be observed in the AF2 phase of the sample.

The Cu(2) moments are oriented perpendicular to the c-axis of the crystal, independent of the Al doping and the antiferromagnetic phase. In the pure $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ the moments are aligned along $\langle 100 \rangle$ and in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$ along $\langle 110 \rangle$. This change can be explained by the local symmetry of the Al ions in crystals where the oxygen content has been extremely reduced.

The temperature dependence of the transition from the AF1 to the AF2 phase can be detected by the Zeeman splitting of the $\text{Cu}(1)_2$ NQR lines. The measurements show a hyperfine field distribution which originates from local fluctuations in the Al and oxygen content within the samples. All field values between zero and the maximum value are observed. The magnetic moments of the Cu(2) ions in neighboring planes change their relative orientation continuously during a second order phase transition, from 0° in the AF1-structure to 90° in the AF2-structure. A very good agreement is observed between the canting angles derived from the NQR measurements and those derived from neutron diffraction experiments.

INHALTSVERZEICHNIS

Inhaltsverzeichnis	1
Kapitel 1: Einleitung.....	5
Kapitel 2: Experimentelle Grundlagen	8
2.1 Yttrium-Barium-Kupfer-Oxid.....	8
2.2 Kernmagnetische Resonanz.....	11
2.2.1 NMR - quantenmechanisch und klassisch	11
2.2.2 Das Magnetfeld	13
2.2.3 Knight-, chemische und diamagnetische Verschiebung	14
2.3 Kernquadrupolresonanz	15
2.4 Die Meßapparatur	18
2.4.1 NMR-Spektrometer	18
2.4.2 Der Resonanzkreis	19
2.4.3 Technische Daten	20
2.5 Das Meßprinzip	20
2.5.1 Frequenz- und Feldsweep	20
2.5.2 Intensitäten der Resonanzlinien	21
2.5.3 Der Verstärkungsfaktor der Kernresonanz.....	21
2.6 NMR und NQR in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	22
2.7 Myonenspinresonanz und elastische Neutronenstreuung	23
Kapitel 3: Messungen an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Pulver	24
3.1 Kernquadrupolresonanz am Kupfer(1).....	24
3.1.1 Zuordnung der Resonanzlinien	24
3.1.2 Intensitäten der Resonanzlinien.....	27
3.1.3 Resonanzfrequenzen.....	27
3.1.4 Linienbreiten	28
3.2 Kupfer(2)kernresonanz an antiferromagnetischen Proben	29
3.2.1 Ergebnisse der Myonenspinresonanz und der elastischen Neutronenstreuung.....	29
3.2.2 Kernresonanz am Kupfer(2) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ -Pulver	29
3.3 Phasenübergang Supraleiter-Antiferromagnet in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Pulver.....	31
3.4 Größe des Hyperfeinfeldes am Kupfer(2)	35
Kapitel 4: Kupfer(1)resonanz an reinen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Einkristallen.....	37
4.1 Kernquadrupolresonanz	37
4.2 Kernresonanz des Kupfer(1) im externen Magnetfeld	38
4.2.1 Orientierung der EFG-Tensoren für $\text{Cu}(1)_2$ und $\text{Cu}(1)_3$	40
4.2.2 Exakte Auswertung der Spektren am Beispiel von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.23}$ (WAX28-5).....	41

4.2.3 Die Genauigkeit der Auswertung am Beispiel des Kristalls WAX28-5	44
4.2.4 Zusammenstellung der Ergebnisse	45
4.3 Der EFG - Tensor	46
4.3.1 Der Feldgradient des zweifach koordinierten Kupfers	47
4.3.2 Wertigkeit und Feldgradient des dreifach koordinierten Kupfers	48
4.4 Einfluß der magnetischen Momente von Kupfer(2) und Neodym auf den Verschiebungstensor	51
Kapitel 5: Antiferromagnetische Ordnung.....	53
5.1 Bisherige Ergebnisse	53
5.2 Nachweis der AF-Strukturen.....	55
5.2.1 Elastische Neutronenstreuung.....	55
5.2.2 Zeeman-Aufspaltung der Kernquadrupolresonanz.....	55
5.3 Kernresonanz ohne äußeres Feld an Proben mit AF 2-Struktur	57
5.3.1 Ergebnisse der Kernquadrupolresonanz am Kupfer(1)	57
5.3.2 Minimaler Sauerstoffgehalt der Proben mit AF 2-Struktur	60
5.3.3 Qualität der Einkristalle	60
5.3.4 Kupfer(1)-NQR an mit Aluminium dotierten Einkristallen.....	61
5.3.5 Vergleich der Kupfer(2)-NMR in beiden Phasen	62
5.3.6 Größe des Hyperfeinfeldes am Kupfer(1).....	63
5.4 Winkel zwischen der c-Achse und dem am Kupfer(1) wirkenden Hyperfeinfeld	64
5.5 NMR an mit Aluminium dotierten Einkristallen	65
5.5.1 Auswirkung des Hyperfeinfeldes auf NMR-Spektren	65
5.5.2 Zusammenstellung der Ergebnisse	67
5.6 Bestimmung des Spin-Flop Feldes.....	69
5.7 Kernresonanz an $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ -Einkristallen	71
5.7.1 Kupfer(1)-NQR.....	71
5.7.2 Kupfer(1)- und Lanthan-NMR.....	72
5.7.3 Fazit.....	74
Kapitel 6: Richtung der Cu(2)-Momente in der (001)-Ebene.....	76
6.1 Kristallanisotropie.....	76
6.2 Andere Meßmethoden.....	77
6.3 Spinrichtung des Kupfer(2) in mit Aluminium dotierten Kristallen	77
6.4 Spinrichtung des Kupfer(2) in reinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Kristallen.....	81
6.5 Fazit	84
Kapitel 7: Der AF 1 - AF 2 Phasenübergang.....	86
7.1 Temperaturabhängigkeit der Zeeman-Aufspaltung am Kupfer(1) ₂	86
7.2 Analyse des Phasenübergangs	89
7.2.1 Größe der Hyperfeinfelder.....	89
7.2.2 Verteilung der Hyperfeinfelder	90
7.2.3 Ordnung des Phasenübergangs	91
7.2.4 Hyperfeinfelder am Kupfer(1) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{6+x}$	92
7.3 Elastische Neutronenstreuung	93
7.4 Vergleich der Ergebnisse aus Neutronenstreuung und NQR	95
7.5 Modellvorstellung zum Phasenübergang.....	97
7.5.1 Energiebilanz.....	97
7.5.2 Abschätzung der Anisotropiekonstanten D	98
7.5.3 Berechnung des Kantungswinkels.....	99

Kapitel 8: Al-Dotierung der Cu(1)-Ebene	103
8.1 Al-NMR an $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ -Kristallen mit AF 2-Struktur	103
8.1.1 Ergebnisse der Al-NMR	103
8.1.2 Konfigurationen des Aluminiums	105
8.2 Al-NMR an $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ -Kristallen mit AF 1-Struktur	107
8.2.1 Ergebnisse der Al-NMR	107
8.2.2 Konfiguration des Aluminiums	109
8.3 Sauerstoffverteilung in der Cu(1)-Ebene einer Al-dotierten Probe	110
8.4 Das dreifach koordinierte Kupfer(1)	111
8.5 Magnetische Momente in der Cu(1)-Ebene	113
8.6 Verteilung von Aluminium in der Cu(1)-Ebene	113
8.7 Richtung der Kupfer(2)momente	115
8.8 Einfluß des Sauerstoffgehaltes bei verschiedenen Al-Dotierungen auf das magnetische und supraleitende Verhalten	116
8.9 Durch unterschiedliche Mechanismen ausgelöste AF 2-Struktur	118
8.9.1 Vergleich der AF 2-Phasen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{ME}_y\text{O}_{6+x}$ mit $\text{ME} = \text{Fe}, \text{Co}$	118
8.9.2 Vergleich der AF 2-Phasen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bzw. $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	119
8.10 Zusammenfassung	120
Kapitel 9: Zusammenfassung	121
Anhang A: Exakte Lösung des Hamiltonoperators $H_M + H_Q$	124
Anhang B: Berechnete Resonanzfrequenzen bzw. Magnetfelder	127
B.1 Resonanzfrequenz des Cu(1) ₂ in Abhängigkeit vom Magnetfeld	127
B.2 Magnetfeld der Kupfer(1) ₂ -Resonanz in Abhängigkeit vom Azimutwinkel θ bei fest vorgegebener Meßfrequenz	128
B.3 Magnetfeld der Kupfer(1) ₃ -Resonanz in Abhängigkeit vom Azimutwinkel θ bei fest vorgegebener Meßfrequenz	129
B.4 Magnetfeld der Kupfer(1) ₃ -Resonanz in Abhängigkeit vom Asymmetrie- parameter bei fest vorgegebener Meßfrequenz	130
B.5 Resonanzfrequenz des zweifach koordinierten Kupfer(1) für Proben im AF 1- bzw. AF 2-Zustand bei einem zur c-Achse parallelen, äußeren Magnetfeld	131
Abbildungsverzeichnis	132
Tabellenverzeichnis	134
Literaturverzeichnis	135

KAPITEL 1

EINLEITUNG

Seit der Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung in mit Barium dotiertem La_2CuO_4 von J. G. Bednorz und K. A. Müller [1] im Jahre 1986 wurden bis heute zahlreiche weitere supraleitende Kupferoxidverbindungen gefunden, die zum Teil Sprungtemperaturen von über 130 K besitzen. Diese Hochtemperatursupraleiter (HTSL) mit perovskitartiger Struktur haben zwei charakteristische Gemeinsamkeiten: Zum einen besteht ihr Kristallgitter unter anderem aus entlang einer Achse geschichteten Cu_2O -Ebenen. Zum anderen besitzen diese HTSL abhängig von der Ladungsträgerkonzentration eine isolierende, antiferromagnetische und eine metallische, supraleitende Phase.

Trotz der im Bereich der Hochtemperatursupraleitung enormen Forschungsaktivitäten, die sich in insgesamt mehreren Zehntausend Veröffentlichungen widerspiegeln ([2]), gibt es noch immer kein allgemein akzeptiertes Verständnis der ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften dieser Materialien. Dies gilt sowohl für eine mikroskopische Beschreibung der kollektiven Eigenschaften korrelierter Elektronen wie "Supraleitung" und "magnetische Ordnung" ([3]) als auch für die Erklärung der kritischen Temperaturen ([4,5]), die deutlich über denen konventioneller Supraleiter liegen.

Der wahrscheinlich bekannteste und am häufigsten untersuchte Hochtemperatursupraleiter ist die $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindung, die erstmals 1987 von M. K. Wu [6] präpariert wurde. Die für die Supraleitung im Material notwendige Konzentration freier Ladungsträger wird durch den Sauerstoffgehalt eingestellt, der zwischen 6 und 7 Atomen pro Elementarzelle betragen kann. Die maximale kritische Temperatur von 92 K wird bei einer Sauerstoffkonzentration von 6.92 erreicht. Bei einem Sauerstoffgehalt von weniger als 6.4 verschwindet die Supraleitung vollständig.

Das in den Proben enthaltene Yttrium kann durch fast alle seltene Erden (=RE=Rare Earth) ersetzt werden. Hierbei ändert sich aber die maximal erreichbare kritische Temperatur der Supraleitung und die Sauerstoffkonzentration unterhalb derer die Supraleitung verschwindet und eine antiferromagnetische Ordnung entsteht.

Das Studium der antiferromagnetischen Eigenschaften in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ist ein aktuelles Forschungsgebiet, da der Schlüssel für ein Verständnis des zur Bildung von Cooper-Paaren

führenden physikalischen Mechanismus in den magnetischen Eigenschaften des Materials vermutet wird. So werden in theoretischen Arbeiten Fluktuationen der Elektronenspins für die Hochtemperatursupraleitung verantwortlich gemacht ([7,8]).

In der vorliegenden Arbeit werden die antiferromagnetischen Strukturen der Kupferionen in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Pulverproben und -Einkristallen mittels Kernresonanz untersucht. Dabei stehen folgende Fragen im Mittelpunkt:

- In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ liegt die Phasengrenze zwischen Antiferromagnetismus und Supraleitung bei einem Sauerstoffgehalt von 6.4. $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ werden dagegen erst oberhalb einer Sauerstoffkonzentration von 6.6 supraleitend. Ordnen die Kupferspins dieser Materialien zwischen 6.4 und 6.6 antiferromagnetisch oder gibt es eine Lücke im Phasendiagramm?
- Ist das Kupferion am Ende einer Cu-O-Kette oder ein Kupferion mit äquivalenter Konfiguration magnetisch oder nicht? Diese Frage kann nur durch Messungen an Einkristallen beantwortet werden.
- Es ist bekannt, daß das mittlere magnetische Moment der Kupferionen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, $0.0 \leq x \leq 0.4$, senkrecht zur c-Achse des tetragonalen Kristalls orientiert ist. Allerdings konnte noch keine Messung aufzeigen in welche Richtung innerhalb der Ebene der Vektor des Moments weist.
- Die meisten der bislang untersuchten Einkristalle wurden in Aluminiumoxidgelegungen gezüchtet. Dabei wird immer ein Teil des Kupfers durch Aluminium substituiert. Bei tiefen Temperaturen und geringem Sauerstoffgehalt kann dies zu einer zweiten antiferromagnetischen Phase führen, die sich durch eine doppelt so große, magnetische Elementarzelle auszeichnet. Dieser in mit Eisen oder Kobalt dotierten Proben wohlbekannte Phasenübergang wird dort auf das magnetische Moment der Dotierungsatome zurückgeführt. Wie kann der Übergang dann in Al-dotierten Proben auftreten? Und wie wird die Sauerstoffordnung in den Proben durch das Aluminium beeinflusst?

Diese Fragen werden mittels der sehr empfindlich auf die lokale Struktur reagierenden Kernresonanz untersucht. Grundsätzlich sind alle in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ enthaltenen Elemente unmittelbar oder nach Isotopenanreicherung kernresonanzfähig (z.B. [9-28] und die darin enthaltenen Verweise). Dies gilt auch für die häufig verwendeten Dotierungsatome ^{59}Co , ^1H , ^2H , ^{19}F und ^{27}Al (z.B. [29,30]). Bei den folgenden Untersuchungen der $^{63,65}\text{Cu}$ -, der ^{139}La - und der ^{27}Al -Resonanz stehen weniger die dynamischen als vielmehr die statischen Eigenschaften im Mittelpunkt. Die wichtigsten Größen sind hierbei das magnetische Hyperfeinfeld und der Gradient des elektrischen Feldes am Ort des untersuchten Kernels. Die Resultate werden mit den an denselben Probenstücken durchgeführten Neutronenbeugungsexperimenten und den Messungen der Myonenspinresonanz verglichen. Der große Vorteil der Kernresonanz ist, daß sie die lokalen Verhältnisse kristallographisch bekannter Positionen detektiert.

In den Kapiteln 3 und 4 werden zunächst die an Pulverproben ermittelten Ergebnisse erklärt und um die nur an undotierten Einkristallen meßbaren Größen ergänzt. Ein Vergleich zwischen Al-freien und Al-dotierten Kristallen wird in den Kapiteln 5 bis 7 gegeben. Hierbei stehen die verschiedenen antiferromagnetischen Phasen, die Spinrichtungen und der temperaturabhängige Übergang von einer in die andere Phase im Vordergrund. Ein Großteil aller Ergebnisse läßt sich mit den in Kapitel 8 beschriebenen Resultaten der Al-Kernresonanz erklären. Es wird gezeigt, daß das Aluminium je nach Sauerstoffkonzentration im Material

verschiedene Koordinationen eingehen kann und unter Umständen von seinem symmetrischen Gitterplatz verschoben wird.

Hinweis:

1. In dieser Arbeit werden alle Magnetfelder mit B bezeichnet, und ihr Wert wird in Tesla angegeben. Es gilt immer die Beziehung $B = \mu_0 \cdot H$, wobei H für das in A/m gemessene Feld steht.
2. Die Elemente Yttrium und Lanthan werden, wie in den meisten Veröffentlichungen üblich, ebenfalls als seltene Erden bezeichnet. Wenn ausdrücklich nur die Lanthaniden (Ordnungszahlen 58 bis 70) gemeint sind, so wird von magnetischen seltenen Erden gesprochen.

KAPITEL 2

EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN

2.1 Yttrium-Barium-Kupfer-Oxid

Yttrium-Barium-Kupfer-Oxid ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, $0 \leq x \leq 1$) mit einer Sauerstoffkonzentration von ungefähr 7.0 Atomen pro Elementarzelle wurde erstmals 1987 von M. K. Wu [6] hergestellt. Diese Verbindung ist aus mehreren Gründen von besonderem Interesse: Die kritische Temperatur der Supraleitung liegt bei über 90 K, das Material ist relativ einfach mit guter Qualität herzustellen und die Sauerstoffkonzentration kann zwischen 6.0 und 7.0 variiert werden. In Abb.2.1 sind die Strukturmodelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ für einen Sauerstoffgehalt von 6.0 und 7.0 dargestellt.

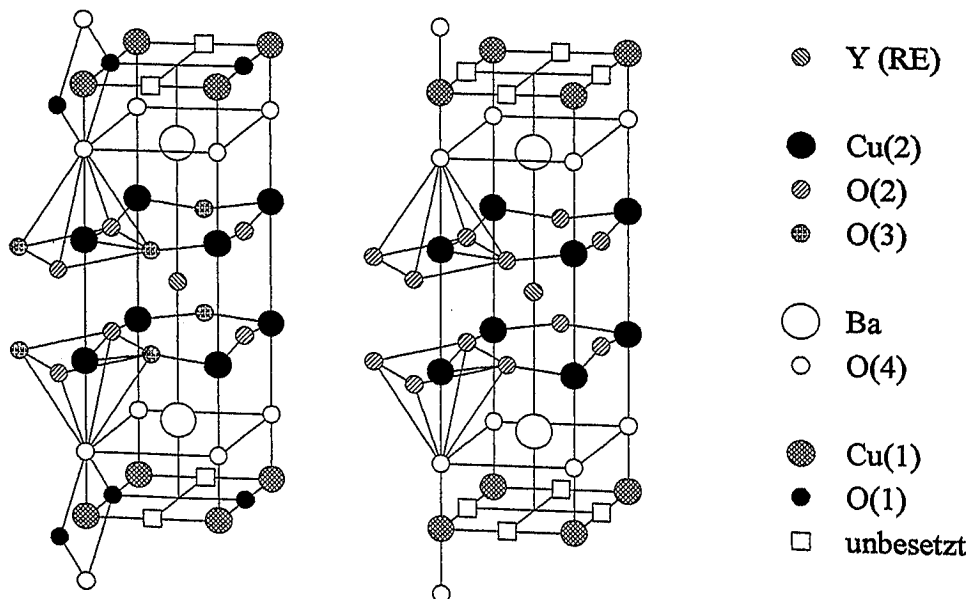


Abb.2.1: Strukturmodelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Bei einer Sauerstoffkonzentration von $x=1$ ist die Elementarzelle orthorhombisch (links). Bei $x=0$ befindet sich kein Sauerstoff in der Cu(1)-Ebene, die Elementarzelle ist tetragonal (rechts).

Charakteristisch für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ist der entlang der c-Achse geschichtete Aufbau der Kupfer-Sauerstoff-Ebenen. Die vermeintlich wichtigste Ebene sind die doppelt auftretenden Cu(2)-Ebenen. Jedes Kupfer(2)ion ist pyramidal von fünf Sauerstoffionen umgeben. Im sauerstoffreichen Material fließen hier die Supraströme wohingegen die Spins der Kupfer(2)ionen bei einer Sauerstoffkonzentration unter 6.4 antiferromagnetisch ordnen ([31]).

Im Gegensatz zur Cu(2)-Ebene besitzt das Kupfer(1)ion in der sogenannten Basalebene auch im voll oxidierten Material höchstens vier Sauerstoffnachbarn. Kupfer und Sauerstoff ordnen sich in Ketten, wobei die O(5)-Plätze unbesetzt bleiben (Ortho-I-Struktur). Im $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ sind auch die O(1)-Plätze leer, so daß das Kupfer(1)ion nur noch die beiden O(4)-Nachbarn (Apex-Sauerstoff) hat. Durch Oxidation bzw. Reduktion kann jede beliebige Konzentration zwischen sechs und sieben erreicht werden. Bei jeder Zwischenkonzentration gibt es Kupferionen mit drei Sauerstoffnachbarn, d.h. nur einem Nachbarn in der Ebene. Diese Konfiguration kann entweder durch ein einzelnes Sauerstoffion neben einem Kupferion oder durch ein Loch in einer Cu-O-Kette realisiert sein. Die $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen mit kleinen seltenen Erden bilden bei einem Sauerstoffgehalt um 6.5 die sogenannte Ortho-II-Struktur. Bei dieser Ordnung ist nur jede zweite Kette, dann aber fast vollständig, besetzt. Mit zunehmendem Radius des seltenen Erd-Ions nimmt die Tendenz, diese Phase zu bilden, ab.

Im Zentrum der Elementarzelle, zwischen den beiden Cu(2)-Ebenen, befindet sich das Yttrium Atom. Es kann außer von Cer, Promethium und Terbium durch Ionen aller seltenen Erden ersetzt werden. Abgesehen von $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bleibt die Supraleitung bei nur wenig geänderten kritischen Temperaturen erhalten ([32-35]). Allerdings ändert sich der Sauerstoffgehalt, bei dem die Supraleitung einsetzt. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ wird bereits bei einer Sauerstoffkonzentration von 6.4 supraleitend (s. Abb.2.2), wohingegen in den die größeren seltenen Erden Neodym und Lanthan enthaltenen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen die Supraleitung erst bei einem Sauerstoffgehalt von mehr als 6.6 einsetzt (s. Kap.3 und [36]). Alle Ionen magnetischer seltenen Erden ordnen unterhalb von 2.5 K antiferromagnetisch. In dieser Arbeit wird aber ausschließlich die antiferromagnetische Ordnung der Kupfer(2)ionen untersucht.

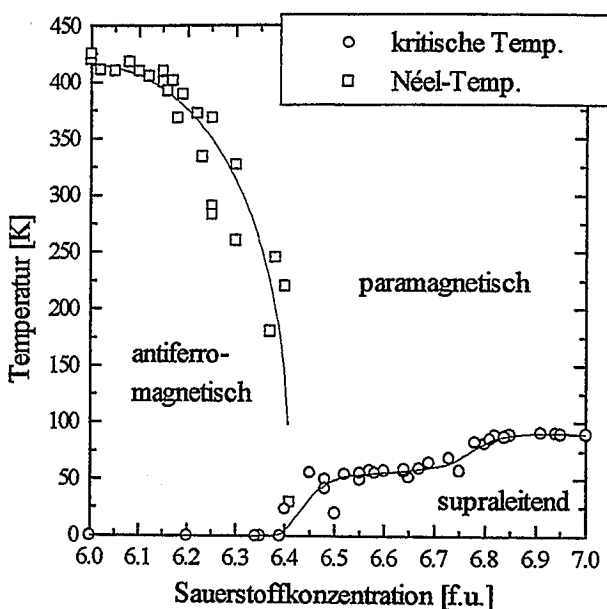
Zwischen den Cu(1)- und Cu(2)-Ebenen befindet sich die Barium-Sauerstoff-Ebene. Besonders bei der Präparation von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mit den relativ großen Ionen Neodym und Lanthan kann es vorkommen, daß diese die Bariumionen teilweise ersetzen. Diese Substitution hat sowohl Auswirkungen auf die Supraleitung ([37,38]) als auch, bei einer Sauerstoffkonzentration nahe 6.0, auf die antiferromagnetische Ordnung (s. spätere Kapitel).

Abgesehen von der gerade beschriebenen Fehlbesetzung wird $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ auch kontrolliert mit Fremdatomen dotiert. Zweiwertiges Calcium anstelle von Yttrium ist eine weitere Möglichkeit, die für die Supraleitung notwendigen Löcher in die Cu(2)-Ebene zu induzieren. Die Dotierungsatome Eisen, Kobalt, Nickel, Zinn, Gallium und Aluminium ersetzen Kupferatome. Mittels einer solchen Dotierung erhofft man sich ein besseres Verständnis der Kettenbildung und dem damit verbundenen Phasenübergang antiferromagnetisch - supraleitend.

Fast alle der in den letzten Jahren untersuchten Einkristalle wurden in Aluminiumoxid-tiegeln hergestellt. Die Tiegel werden von der Schmelze derart angegriffen, daß Aluminium in die $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindung eingebaut wird. Diese erst später bekannt gewordene Dotierung kann heutzutage mit neuen Tiegelmaterialien ausgeschlossen werden. Von besonderem Interesse sind Messungen, in denen reine Kristalle mit durch Aluminium verunreinigten Kristallen verglichen werden. Nur so kann man direkt feststellen, welche Beobachtungen auf die Dotierung zurückgeführt werden müssen.

Abb.2.2:

Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Die Néel-Temperaturen stammen aus [21,39-44], die kritischen Temperaturen der Supraleitung aus [45,46] und eigenen Messungen.



Die in dieser Arbeit untersuchten Einkristalle wurden von Th. Wolf [47] aus einem BaO/CuO-Flux gezüchtet. Dazu werden die Ausgangsmaterialien Y_2O_3 , BaO (oder BaCO_3) und CuO fein pulverisiert und in einem Tiegel auf 990-1010°C erhitzt. Nach 12-96h wird die Temperatur auf 960°C gesenkt, die restliche Schmelze dekantiert und der Tiegel mit den darin gewachsenen Kristallen auf Raumtemperatur abgekühlt. Die für das Wachstum relevanten Parameter sind Temperatur, Abkühlgeschwindigkeit und Sauerstoffpartialdruck. Die mit Yttrium bzw. Calcium stabilisierten Zirkonoxidtiegel werden von der Schmelze nicht oder nur wenig angegriffen. In den Kristallen konnte bislang kein Zirkon festgestellt werden, möglicherweise wird aber Y (anstatt der gewünschten seltenen Erden) oder Ca in kleinen Mengen eingebaut. Die in den Al_2O_3 -Tiegeln gezogenen Kristalle enthalten dagegen immer kleine Mengen Aluminium. Mittlerweile kann der Grad dieser Dotierung durch gezielte Variation der Herstellungsparameter gesteuert werden.

Die meisten Kristalle wurden nach der Präparation bei einer Temperatur zwischen 300 und 600°C gemäß bekannter Druck-Konzentrations-Isothermen für $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mit Sauerstoff beladen oder reduziert. Dazu werden sie bis zu vier Wochen in Sauerstoffatmosphäre oder im Vakuum wärmebehandelt, um eine homogene Verteilung des Sauerstoffs bzw. eine vollständige Reduktion zu erreichen. Die wachstumsrelevanten Parameter sowie die Sauerstoff- und Aluminiumkonzentrationen der Kristalle sind in Tab.2.1 zusammengestellt.

Die Pulverproben wurden zunächst soweit wie möglich reduziert. Wegen der großen Probenmasse (ca. 500 mg) kann die anschließende Sauerstoffbeladung der Probe zusätzlich durch deren Massenzunahme kontrolliert werden. Diese Kontrolle ist bei den Kristallen, deren Masse zum Teil nur wenige Milligramm beträgt, nicht möglich.

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit richtet sich auf die Untersuchung der Kristalle. Da Pulverproben jedoch leichter herzustellen sind und in ganzen Serien verfügbar waren, sollen die hieran gefunden Ergebnisse immer zum Vergleich herangezogen werden. Ein Rezept zur Herstellung von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Pulver wurde zum ersten Mal von R. J. Cava [48] veröffentlicht. Im Laufe der letzten Jahre wurde dieses Verfahren fortwährend verbessert. Zu speziellen Fragen der Präparation siehe z.B. [36,49,50].

Beschreibung	RE-Quelle	Ba-Quelle	Tiegelmaterial	Atmosphäre	Sauerstoffgehalt	Al [%]
WAX 28-5	Y ₂ O ₃	BaO(Sr)	ZrO ₂ /Y	1 bar Luft	6.23*	-
WAX 28-6	Y ₂ O ₃	BaO(Sr)	ZrO ₂ /Y	1 bar Luft	6.2	-
WAX 19-3	Y ₂ O ₃	BaCO ₃	ZrO ₂ /Y	100 mbar Luft	6.0	-
WAX 64-2	Y ₂ O ₃	BaCO ₃	ZrO ₂ /Y	80 mbar Luft	6.0	-
TWOX 262-4	Y ₂ O ₃	BaCO ₃	ZrO ₂ /Y	1 bar Luft	6.0	-
TWOX 215-2	Nd ₂ O ₃	BaO(Sr)	ZrO ₂ /Ca	1 bar Luft	6.2	-
TWOX 215-3	Nd ₂ O ₃	BaO(Sr)	ZrO ₂ /Ca	1 bar Luft	6.0	-
TWOX 217a	Nd ₂ O ₃	BaO(Sr)	ZrO ₂ /Ca	1 bar Luft	6.08**	-
WAX 55-2	Nd ₂ O ₃	BaCO ₃	ZrO ₂ /Y	100 mbar Luft	6.0	-
WAX 55-3	Nd ₂ O ₃	BaCO ₃	ZrO ₂ /Y	100 mbar Luft	6.0	-
WAX 84	La ₂ O ₃	BaCO ₃	ZrO ₂ /Y	50 mbar Luft	6.0	-
WAX 87	La ₂ O ₃	BaCO ₃	ZrO ₂ /Y	35 mbar Luft	6.0	-
WAX 87-3	La ₂ O ₃	BaCO ₃	ZrO ₂ /Y	35 mbar Luft	6.5	-
TWOX 197	Y ₂ O ₃	BaO(Sr)	Al ₂ O ₃	1 bar Luft	6.18*	6*
WAX 17	Y ₂ O ₃	BaO(Sr)	Al ₂ O ₃	1 bar O ₂	6.28**	19**
TWOX 142-2	Y ₂ O ₃	BaCO ₃	Al ₂ O ₃	1 bar Luft	6.3	y***
TWOX 142-3	Y ₂ O ₃	BaCO ₃	Al ₂ O ₃	1 bar Luft	6.0	y***
WAX 1-1	Y ₂ O ₃	BaCO ₃	Al ₂ O ₃	1 bar O ₂	6.3**	14**

Tab.2.1: *Herstellungsparameter sowie Sauerstoff- und Aluminiumkonzentrationen aller untersuchten REBa₂Cu_{3-y}Al_yO_{6+x}-Kristalle. Die mit (*) gekennzeichneten Werte sind Ergebnisse aus Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten an demselben Kristall, die mit (**) markierten Werte stammen aus Untersuchungen an Kristallen derselben Charge. Die übrigen Angaben des Sauerstoffgehaltes stammen vom Hersteller. Unbekannte Aluminiumkonzentrationen werden nur mit y (***) bezeichnet.*

2.2 Kernmagnetische Resonanz

2.2.1 NMR - quantenmechanisch und klassisch

Kernmagnetische Resonanz (NMR=Nuclear-Magnetic-Resonance) entsteht durch die Wechselwirkung eines magnetischen Kernmomentes $\underline{\mu}$ mit einem statischen Magnetfeld, welches die Kernniveaus aufspaltet, und einem Hochfrequenzfeld, das Übergänge zwischen diesen Niveaus induziert. Wegen des Zusammenhangs

$$\underline{\mu} = \gamma \hbar \underline{I} \quad (2.1)$$

ist ein Kernspin I ungleich null eine notwendige Voraussetzung. Das gyromagnetische Verhältnis γ ist eine für jeden Kern mit Spin $I \geq \frac{1}{2}$ spezifische Größe.

Obwohl es zum Kernspin kein klassisches Analogon gibt, kann man die Kernspinresonanz in einem klassischen Bild verstehen, wenn man die resultierende Magnetisierung betrachtet.

Unter Vernachlässigung der Relaxation gilt für den Hamiltonoperator eines Spins $\mathbf{I}$ im Magnetfeld $\underline{B}_{\text{eff}}$

$$\mathcal{H}_M = -\gamma \hbar \underline{B}_{\text{eff}} \cdot \mathbf{I} \quad (2.2)$$

Für jeden beliebigen Operator, der nicht explizit von der Zeit abhängt, gilt nach den Regeln der Quantenmechanik und unter Ausnutzung der Kommutatorregeln für den Drehimpuls:

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}, \mathbf{I}] = -i\gamma [\underline{B}_{\text{eff}} \cdot \mathbf{I}, \mathbf{I}] = \gamma \mathbf{I} \times \underline{B}_{\text{eff}} \quad (2.3)$$

Ersetzt man nun den Kernspin $\mathbf{I}$ durch die Magnetisierung $\underline{M}$ so erhält man die Blochgleichung, eine klassische Bewegungsgleichung für die Magnetisierung oder das magnetische Moment im Feld. Üblicherweise wählt man das Koordinatensystem so, daß das Magnetfeld parallel zur z-Achse liegt. Dann gilt:

$$\frac{d\underline{M}}{dt} = \gamma \cdot \underline{M} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_{\text{eff},z} \end{pmatrix} = \gamma \cdot B_{\text{eff},z} \begin{pmatrix} M_y \\ M_x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

mit den Lösungen

$$\begin{aligned} M_x(t) &= M_0 \cdot \sin(\gamma B_{\text{eff},z} t) \\ M_y(t) &= M_0 \cdot \cos(\gamma B_{\text{eff},z} t) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Die z-Komponente bleibt dabei konstant, d.h. M_z oder entsprechend I_z sind Erhaltungsgrößen. Der Vektor der Kernmagnetisierung präzediert mit der Larmorfrequenz $\omega_L = \gamma B_{\text{eff}}$ um das statische Magnetfeld. Betrachtet man diese Bewegung aus einem mit der Winkelgeschwindigkeit ω_L um die z-Achse rotierenden Koordinatensystem S' heraus, so ist die Magnetisierung konstant.

Nach dieser Betrachtung ist unmittelbar klar, wie die z-Komponenten, also die meßbaren Größen der Quantenmechanik geändert werden können. Im thermodynamischen Grundzustand weist die Magnetisierung entlang des äußeren Feldes in z-Richtung. Im rotierenden System S' muß ein statisches Magnetfeld B_1 entlang der x' -Achse angelegt werden, so daß die Kernmagnetisierung in der $y'-z'$ -Ebene präzediert. Im festen Laborsystem muß dazu ein zirkular polarisiertes Feld angelegt werden, dessen Frequenz $\omega_L = \gamma B_{\text{eff}}$ gerade durch die Resonanzbedingung festgelegt wird.

Kernresonanz tritt auf, wenn die Frequenz des von außen angelegten Wechselfeldes der zum statischen, effektiven Magnetfeld gehörenden Larmorfrequenz gleicht. Auf diese Weise werden Übergänge zwischen Kernniveaus unterschiedlicher Energie induziert. Das direkt nach dem Ende einer Anregung beobachtbare Signal wird freier Induktionszerfall (FID=Free Induction Decay, s. Abb.2.3) genannt. Besonders bei der Kernresonanz in Festkörpern klingt das Signal des FID nach der um Größenordnungen stärkeren Anregung noch innerhalb der Totzeit des Empfängers ab. Mit einer von E. Hahn [51] vorgeschlagenen und von H. Y. Carr und E. M. Purcell [52] erweiterten Methode der gepulsten Kernresonanz kann man die Anregung und das induzierte Signal zeitlich voneinander trennen. In Abb.2.3 ist die Echoentstehung nach einer Zwei-Puls-Anregung schematisch dargestellt. Zwischen dem zweiten, anregenden Puls und dem Echo vergeht die Zeit t_0 . In der Abbildung wird der Zustand im rotierenden Koordinatensystem betrachtet.

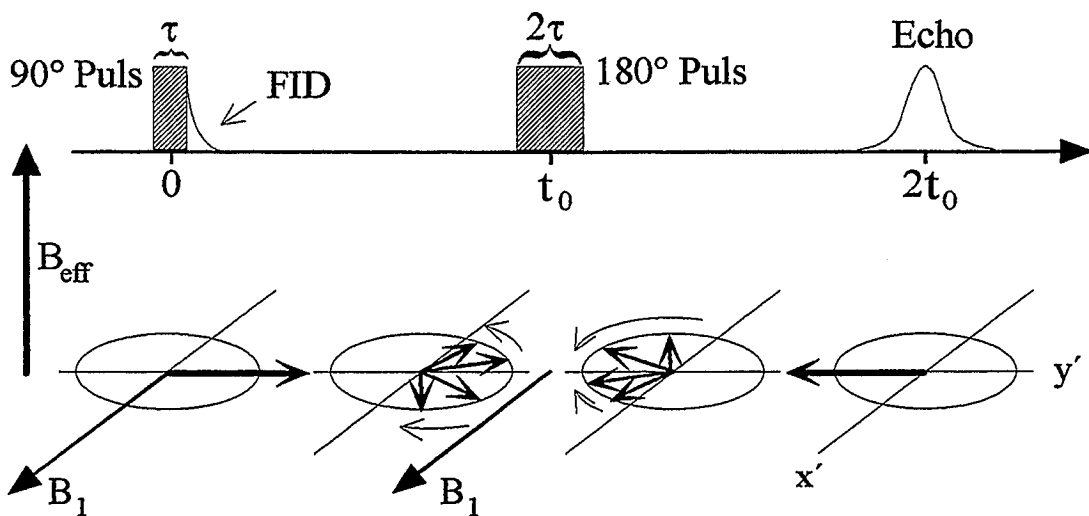


Abb.2.3: Schematische Darstellung des Hahnschen Spin-Echos. Zur Erklärung s. Text

1. Im thermodynamischen Gleichgewicht orientieren sich die Kernspins bzw. die Kernmagnetisierung parallel zum effektiven, statischen Magnetfeld.
2. Bei $t=0$ dreht ein 90° Puls die Magnetisierung wie oben beschrieben um die x' -Achse in y' -Richtung. Die Dauer τ des Pulses genügt der Gleichung $90^\circ = \pi/2 = \gamma B_{\text{eff}} \tau$. Diese Anregung des Systems aus dem thermodynamischen Gleichgewicht bleibt nicht beliebig lange bestehen. Durch Wechselwirkung mit Phononen fließt die Energie aus dem Spinsystem ins Gitter zurück, so daß sich die Kernmagnetisierung wieder parallel zum statischen Magnetfeld orientiert. Im einfachsten Fall läßt sich die Rückkehr in den Gleichgewichtszustand mit einem Exponentialgesetz in Abhängigkeit von der Zeit beschreiben. Die Zeitkonstante T_1 dieser Spin-Gitter-Relaxation ist u.a. material- und temperaturabhängig und variiert zwischen mehreren Mikrosekunden und Tagen.
3. Die Magnetisierung bzw. die Spins präzedieren aufgrund von materialbedingten, lokalen Inhomogenitäten und Fluktuationen des Magnetfeldes mit unterschiedlichen Larmorfrequenzen. Anders ausgedrückt: Sie laufen außer Phase und induzieren dabei den freien Induktionszerfall.
4. Durch einen 180° Puls zur Zeit t_0 werden die Verhältnisse umgekehrt. Der Rückstand von Spins, die z.B. nur mit $\omega_L = \gamma(B_{\text{eff}} - \delta B)$ präzedieren wird in einen Vorsprung umgewandelt.
5. Im Idealfall laufen zur Zeit $2t_0$ alle Spins wieder in Phase, so daß die Magnetisierung in der Spule eine meßbare Spannung induziert. Aufgrund der Fluktuationfelder refokussieren jedoch nicht alle Spins. Die Intensität des Echos nimmt mit der Zeit zwischen den beiden Pulsen ab. Man spricht von der Spin-Spin-Relaxation und bezeichnet die Zeitkonstante üblicherweise mit T_2 . Zu den verschiedenen Meßverfahren für T_1 und T_2 siehe z.B. [53,54].

2.2.2 Das Magnetfeld

Das effektive, statische Magnetfeld setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen:

$$\underline{B}_{\text{eff}} = \underline{B}_0 + \underline{B}_{\text{Hyp}} + \underline{B}_{\text{N}} + \underline{B}_{\text{L}} + \underline{B}_{\text{K}} \quad (2.6)$$

Die einzelnen Terme haben folgende Bedeutung: $\underline{B}_0$ ist das äußere Magnetfeld. Da die Stärke dieses Feldes variabel einstellbar ist, sollte es in regelmäßigen Abständen kalibriert werden. Dazu ermittelt man bei fest vorgegebenem Feld die Resonanzfrequenz des metallischen

Kupfers im Probenkopf. Hierbei ist die notwendige Korrektur für die Knight-Verschiebung (s.u.) von Kupfer (0.238 % bei 4.2 K) zu beachten.

$B_N = -N\mu_0 M$ ist das entmagnetisierende Feld, das durch freie Pole an der Oberfläche der Probe hervorgerufen wird. Es ist immer entgegengesetzt der Magnetisierung M gerichtet. μ_0 ist die Permeabilitätskonstante und N der Entmagnetisierungsfaktor, der für eine kugelförmige Probe $1/3$ beträgt. Das Lorentzfeld $B_L = 1/3\mu_0 M$ ist das Feld in einem kugelförmigen Hohlraum im magnetischen Material. Es weist immer in Richtung der Magnetisierung und hebt damit in einer Kugel gerade das entmagnetisierende Feld auf. Da der entmagnetisierende Faktor für die nur im Idealfall quaderförmigen Einkristalle nicht bekannt ist, kann das Feld $B_N + B_L$ nicht explizit berechnet werden. Das Hyperfeinfeld B_{Hyp} entsteht durch die Hyperfeinwechselwirkung zwischen den Atomkernen und den magnetischen Momenten im Material. Es enthält auch die Summe der Dipolfelder der magnetischen Ionen, soweit diese nicht wegen der pauschalen Magnetisierung in B_N und B_L enthalten sind. Unter B_K soll dasjenige Feld verstanden sein, daß für die Knight- und die chemische Verschiebung verantwortlich ist. Es ist proportional zu dem von außen angelegten Magnetfeld.

2.2.3 Knight-, chemische und diamagnetische Verschiebung

Unter einer Verschiebung oder einer Shift versteht man die zum äußeren Feld proportionale Abweichung der gemessenen Resonanzfrequenz eines Korns von dem Wert einer diamagnetischen Standardverbindung infolge der lokalen Suszeptibilität. Sie wird als positiv bezeichnet, wenn das Magnetfeld verstärkt wird. In dieser Arbeit beziehen sich alle Verschiebungen K auf das jeweilige gyromagnetische Verhältnis $\gamma/(2\pi)$ des Korns (s. Tab.2.2). Ohne Quadrupolwechselwirkung gilt die Beziehung

$$\omega_L = 2\pi\nu_L = \gamma B_{\text{berechnet}} = \gamma(1+K)B_{\text{extern}} \quad (2.7)$$

Im allgemeinen gibt es drei wirksame Beiträge zur Verschiebung:

1. Unter der chemischen Verschiebung (chemical shift) δ_C werden alle Beiträge der Bahnmomente der Elektronen zusammengefaßt. Die chemical shift wird in Atomen und Molekülen genauso gemessen wie in Isolatoren und Metallen. Die Verschiebungen reichen von einigen ppm z.B. für Wasserstoff in organischen Verbindungen bis zu mehreren 100 Prozent z.B. für Thulium in $TmBa_2Cu_3O_7$ und sind meist wenig temperaturabhängig.
2. Der in leitenden Materialien zusätzlich auftretende Beitrag wird nach seinem Entdecker Knight-Verschiebung (Knight-shift) K_s genannt. Die Ursache hierfür sind die Spins der Leitungselektronen, so daß die Knight-shift direkt proportional zur Spinsuszeptibilität ist. Dies ist besonders bei Supraleitern von großem Interesse, da man auf diese Weise Informationen über die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermikante erhält. Nach der BCS-Theorie für s-Elektronen sinkt die Knight-Verschiebung unterhalb von T_c stark ab und verschwindet für $T=0$ K.
3. Der dritte Beitrag wird durch das entmagnetisierende Feld im untersuchten Material verursacht und wird speziell bei der Untersuchung von Supraleitern auch diamagnetische Verschiebung δ_M genannt. Nach Gl.(2.6) gilt für die Summe aus Lorentz- und entmagnetisierendem Feld $B = \mu_0 M(\frac{1}{3} - N)$.

Für die Gesamtverschiebung gilt mit den obigen Bezeichnungen:

$$K = \delta_C + K_s(T) + \delta_M(T) \quad (2.8)$$

In nicht isotropen Festkörpern sind diese drei Größen richtungsabhängig und dementsprechend durch Tensoren zu ersetzen, die zwar in ihren Hauptachsen nicht jedoch in ihren Eigenwerten übereinstimmen müssen.

Aus dem oben Gesagten folgt unmittelbar, daß in den nichtleitenden, antiferromagnetisch geordneten $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen keine Knight-Verschiebung existiert.

2.3 Kernquadrupolresonanz

Eine ausführliche, quantenmechanische Beschreibung der magnetischen Kernresonanz und der Kernquadrupolresonanz (NQR = Nuclear Quadrupol Resonance) wird in Anhang A gegeben (s. auch [55-58]). An dieser Stelle wird das Verfahren nur kurz skizziert.

Kernquadrupolresonanz entsteht, wenn ein Hochfrequenzfeld zwischen den durch die Wechselwirkung des Quadrupolmomentes mit dem Gradienten des elektrischen Feldes* (EFG = Electric Field Gradient) aufgespaltenen Kernniveaus Übergänge induziert. Die Energie einer beliebigen Ladungsverteilung $\rho(\underline{x})$ in einem elektrischen Potential $V(\underline{x})$ ist gegeben durch

$$\mathcal{H}_Q = \int \rho(\underline{x}) V(\underline{x}) d^3 \underline{x} \quad (2.9)$$

Die Variation des Potentials über dem Kernvolumen ist nicht vernachlässigbar, so daß man V vom Zentrum des betrachteten Kerns aus entwickeln muß.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q &= \int d^3 \underline{x} \rho(\underline{x}) \left(V_0 + \sum_j \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 x_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 x_j x_k + \dots \right) \\ &= ZeV_0 + \sum_j P_j \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{j,k} Q'_{jk} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 + \dots \end{aligned} \quad (2.10)$$

Hierbei ist P_j das elektrische Dipolmoment und Q'_{jk} der Tensor des elektrischen Quadrupolmomentes.

Der erste Term dieser Formel beschreibt die elektrostatische Energie einer der Kernladung gleichen Punktladung unabhängig von Größe, Form und Orientierung des Kerns. Da aber nur Energiedifferenzen meßbar sind, fällt dieser Term weg. Aus Symmetriegründen (Volumenintegral einer ungeraden Funktion des Ortes) verschwinden ebenfalls die Beiträge aller ungeraden Multipolelemente. Der niedrigste nicht-verschwindende Term ist also die Summe der Produkte aus Quadrupolmoment und Feldgradient. Da nur Kerne mit einem Spin $I > 1/2$ ein Quadrupolmoment besitzen, ist ein Spin von mindestens $I=1$ eine notwendige Voraussetzung für die Kernquadrupolresonanz.

Wie man mittels Gl.(2.10) abschätzen kann, ist der Hexadekapolterm um den Faktor $(r_n/r_e)^2 \approx 10^{-8}$ kleiner als der Quadrupolterm. Bei einer NQR-Frequenz von 30 MHz entspricht das etwa 1 Hz, was bei Linienbreiten im Festkörper von mindestens einigen 100 kHz nicht mehr auflösen ist. Das am Kern wirkende Potential wird fast ausschließlich durch "externe" Ladungen hervorgerufen. Außer den s-Elektronen haben alle anderen Elektronen am Ort des

* Streng genommen ist es der negative Gradient des elektrischen Feldes. Das Vorzeichen läßt sich experimentell aber ohnehin nicht bestimmen.

Kerns eine so geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit, daß ihr vernachlässigter Beitrag zum Potential einen Fehler von derselben Größenordnung wie oben ausmacht. Die Verteilung der s-Elektronen selbst ist sphärisch symmetrisch, so daß sie zwar einen Beitrag zum Potential nicht aber zum EFG liefern. Der Kern kann damit als ladungsfreier Raum betrachtet werden, so daß die Laplace-Gleichung

$$\nabla^2 V(\underline{x}) = \text{Sp}(V_{jk}) = 0 \quad (2.11)$$

gilt. Daraus folgt für Kristalle mit kubischer Punktsymmetrie sofort $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$, d.h. es gibt dort keine Kernquadrupolresonanz.

Im Hauptachsensystem des EFG-Tensors definiert man den Asymmetrieparameter η durch

$$\eta = \frac{|V_{yy}| - |V_{xx}|}{|V_{zz}|} \quad \text{mit} \quad |V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (2.12)$$

Damit kann man den spurfreien Tensor mit den zwei Werten V_{zz} und η beschreiben. Für den Hamiltonoperator der Kernresonanz gilt

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{Magnetisch}} + \mathcal{H}_{\text{Quadrupol}} = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_Q \quad (2.13)$$

Für $\mathcal{H}_Q$ erhält man nach einigen Umformungen (s. Anhang A) die in I diagonale Übergangsmatrix

$$\begin{aligned} \langle \text{Im}' | \mathcal{H}_Q | \text{Im} \rangle = A \langle \text{Im}' | (3I_z^2 - \hat{I}^2) V_0 + (I_+ I_z + I_z I_+) V_{-1} \\ + (I_- I_z + I_z I_-) V_1 + I_+^2 V_{-2} + I_-^2 V_2 | \text{Im} \rangle \end{aligned} \quad (2.14)$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} A &= \frac{eQ}{4I(2I-1)} \\ V_0 &= V_{zz} \\ V_{\pm 1} &= V_{xz} \pm iV_{yz} \\ V_{\pm 2} &= \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy}) \pm iV_{xy} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Das Quadrupolmoment Q des Kerns ist durch Definition der Erwartungswert des um den isotropen Anteil korrigierten Matrixelementes Q'_{33} (s. Gl.(A.9)) des Quadrupoltensors. Die reine Kernquadrupolresonanz ist bezüglich des Betrages der Quantenzahl m entartet, d.h. für einen Kernspin von $3/2$ gibt es nur den Übergang $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$. Durch ein am Kernort wirkendes Magnetfeld wird diese Entartung aufgehoben. Für die Rechnung bedeutet dies, daß zu der obigen Matrix (Gl.(2.10)) die in den beiden Quantenzahlen I und m diagonale Matrix $\langle \text{Im} | \mathcal{H}_M | \text{Im} \rangle$ addiert werden muß. Aus der Summe beider Matrizen kann man neben den Übergangsfrequenzen auch die Übergangswahrscheinlichkeiten der quadrupolgestörten Kernspinresonanz berechnen. Zu beachten ist, daß die Richtung der betraglich größten Hauptachse des EFG-Tensors, V_{zz} , nicht mit der Richtung des effektiven Magnetfeldes übereinstimmen muß. Quantenmechanisch ausgedrückt heißt das, daß die beiden Hamiltonoperatoren $\mathcal{H}_M$ und $\mathcal{H}_Q$ nicht kommutieren und damit nicht dieselbe Eigenbasis haben. Dadurch bleibt die Summenmatrix nicht diagonal und ist im allgemeinen Fall nicht mehr algebraisch, sondern nur noch numerisch zu lösen.

Im folgenden sind zur Erläuterung des Termschemas zwei Spezialfälle gemäß der Störungstheorie zweiter Ordnung behandelt. Die hier gemachten Voraussetzungen sind ein Kernspin $I=3/2$ (z.B. Kupfer) und ein Asymmetrieparameter $\eta=0$. Für die Larmor- und die Quadrupolfrequenz gilt dann

$$\nu_L = \frac{\gamma \cdot B_{\text{eff}}}{2\pi} \quad \text{und} \quad \nu_Q = \frac{V_{zz}eQ}{2h} \quad (2.16)$$

Die nach der Störungstheorie unter der Voraussetzung $\nu_L \gg \nu_Q$ berechneten Werte für die Energie sind

$$\begin{aligned} E &= -h\nu_L m + \frac{1}{2}h\nu_Q(m^2 - \frac{1}{3}I(I+1)) && \text{für } \vec{B}_{\text{eff}} \parallel V_{zz} \\ E &= -h\nu_L m - \frac{1}{4}h\nu_Q(m^2 - \frac{1}{3}I(I+1)) - \frac{h\nu_Q^2 m}{32\nu_L}(2I(I+1) - 2m^2 - 1) + \dots && \text{für } \vec{B}_{\text{eff}} \perp V_{zz} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Die Lösung im Fall $\vec{B}_{\text{eff}}$ parallel V_{zz} ist exakt. Allgemein gilt aber, daß die störungstheoretisch berechneten Beiträge zur Energie mit $(\nu_Q/\nu_L)^n$ gehen. Das macht deutlich, daß bei fast gleichen Larmor- und Quadrupolfrequenzen numerisch gerechnet werden muß. In Abb.2.4 sind die Energieniveaus und die daraus resultierenden Resonanzfrequenzen schematisch dargestellt.

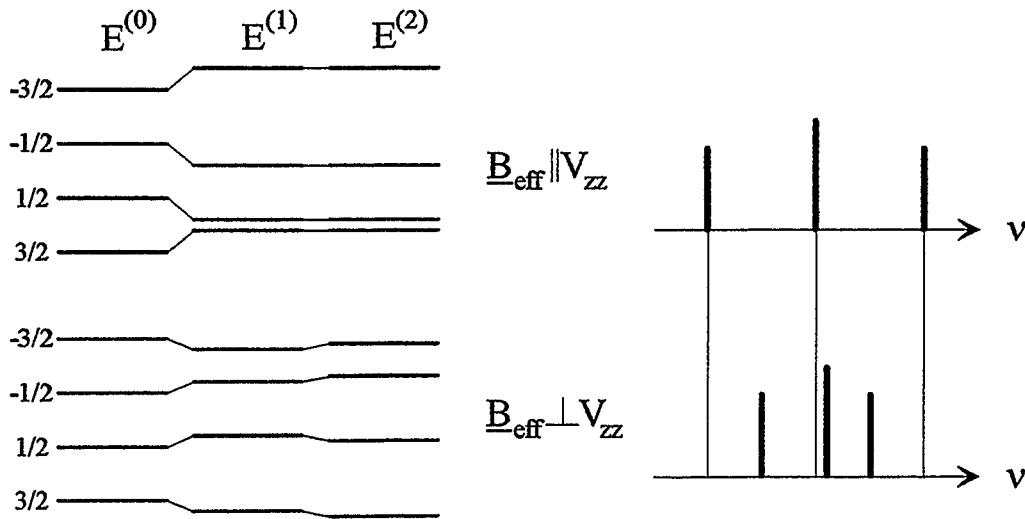


Abb.2.4: *Energieniveaus der Kernzustände (links). Für verschiedene Orientierungen zwischen Magnetfeld und EFG-Tensor sind die Kernniveaus nach den ersten Ordnungen der Störungstheorie berechnet. Rechts ist das daraus resultierende Frequenzspektrum für $\Delta m = \pm 1$ dargestellt. Die Zeichnung ist nicht maßstabsgetreu.*

Ein aus getrennten Linien bestehendes Spektrum, wie in Abb.2.4 angedeutet, kann man nur ohne äußeres Magnetfeld oder an einem Einkristall messen. In dem aus vielen Kristalliten bestehenden Pulver hat das von außen angelegte Magnetfeld jede mögliche Orientierung bezüglich der Kristallachsensysteme der Kerne. In diesem Fall müssen die Spektren für verschiedene Orientierungen berechnet und nach der Häufigkeit gewichtet addiert werden.

2.4 Die Meßapparatur

2.4.1 NMR-Spektrometer

Die Kernresonanzen wurden mit einem in Jülich gebauten Spektrometer und einem in der Software modifizierten Spektrometer der Firma SMIS (Surrey Medical Imaging Systems) gemessen. Anhand des Blockschaltbildes in Abb.2.5 soll die Funktionsweise erläutert werden.

Beide Spektrometer bestehen aus einem Anregungs-, einem Resonanz- und einem Empfangsteil. Gesteuert von einem PC liefert ein Pulsgenerator Rechteckpulse. Diese werden mit der vom Synthesizer vorgegebenen Frequenz gemischt und auf maximal 300 W verstärkt, um die Magnetisierung in gewünschter Weise zu drehen (s. oben). Über einen Richtkoppler, der verhindert, daß die eingestrahlte Leistung direkt zum Empfänger gelangt, wird der induktiv angekoppelte Resonanzkreis angeregt. Das Echo wird in einem Vorverstärker und einem phasenempfindlichen Empfänger detektiert. Die beiden um 90° versetzten Komponenten des Echos sind nun direkt auf dem Oszilloskop sichtbar und werden parallel dazu im Rechner gesammelt und verarbeitet.

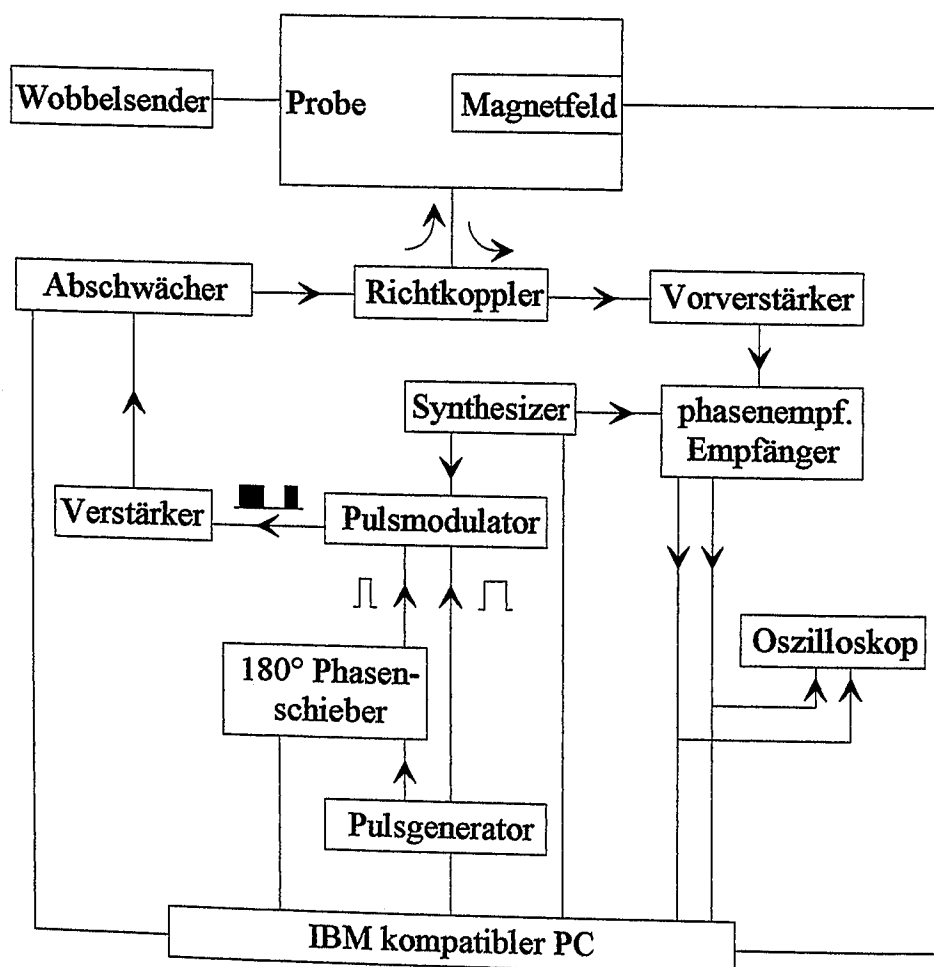


Abb.2.5: Blockschaltbild der verwendeten Spektrometer (aus [59]).

2.4.2 Der Resonanzkreis

In Abb.2.6 ist der prinzipielle Aufbau des Resonanzkreises zu erkennen. Der eigentliche Resonanzkreis besteht aus einer die Probe enthaltenden Spule, einem Kondensator und einem Dämpfungswiderstand. Die Spule wird jeweils so an die zu untersuchende Probe angepaßt, daß ein möglichst guter Füllfaktor erreicht wird, der das Signal-zu-Rausch-Verhältnis mitbestimmt. Das linear polarisierte Hochfrequenzfeld kann als Superposition zweier entgegengesetzt rotierender, zirkular polarisierter Magnetfelder betrachtet werden. Für die NMR ist nur eine der Komponenten von Bedeutung, wobei die Störung der entgegengesetzt rotierenden Komponente klein ist und vernachlässigt werden kann. Zur vollständigen Anregung der reinen NQR, deren Energieniveaus bezüglich der Quantenzahl m entartet sind, sind beide zirkular polarisierte Felder zur Erzeugung von Resonanzübergängen notwendig [60].

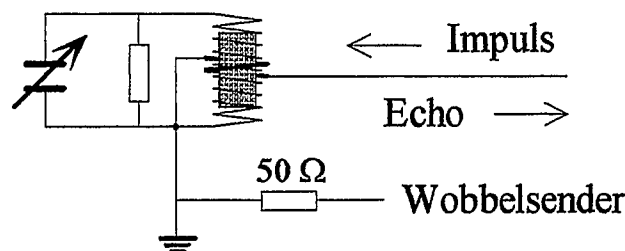


Abb.2.6: *Prinzipschaltbild des Resonanzkreises. Die Probe befindet sich in der Spule. Der Wellenwiderstand der Zuleitungen beträgt $50\ \Omega$. Für weitere Erklärungen s. Text.*

Die Resonanzfrequenz wird über den verstellbaren Plattenkondensator ($15\text{--}60\ \mu\text{F}$) eingestellt. Dadurch erhält man die Möglichkeit das Frequenzintervall $[v_0, 2v_0]$ zu messen, ohne die Spule zu verändern. Der eingebaute Parallelwiderstand mindert auf der einen Seite die Güte des Schwingkreises und verringert damit die Empfindlichkeit. Auf der anderen Seite bewirkt der Widerstand aber ein schnelles Abklingen der intensitätsstarken Senderpulse. Damit wird das Echo auch bei notwendigerweise kurzen Pulsabständen von $10\ \mu\text{s}$ kaum gestört. Der Intensitätsverlust infolge der Dämpfung wird wegen des verringerten Verlustes der Spin-Spin-Relaxation mehr als ausgeglichen.

Das gepulste Hochfrequenzsignal wird induktiv über die Spule in den Kreis eingekoppelt. Dabei muß die Kopplung so gewählt sein, daß die Zuleitung möglichst genau mit ihrem Wellenwiderstand von $50\ \Omega$ abgeschlossen ist. Eine optimale Ankopplung kann aber nur für einen begrenzten Temperatur- und Frequenzbereich erreicht werden, da sich die Güte des Kreises mit der komplexen Suszeptibilität der Probe verändert. Eine kapazitive Kopplung über einen zweiten verstellbaren Kondensator ermöglicht zwar eine konstant gute Ankopplung, jedoch ist die Konstruktion eines solchen Probenkopfes ungleich aufwendiger.

Bei Messungen an Einkristallen ist die Orientierung des Kristallgitters bezüglich des externen Magnetfeldes von entscheidender Bedeutung. Nur so kann die Lage und die Symmetrie des EFG-Tensors im Kristallachsensystem vollständig bestimmt werden. Die Kristalle werden in drei verschiedenen Orientierungen bezüglich des externen Magnetfeldes untersucht: Feld *parallel* $\langle 001 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Anhand der Form der Kristalle kann man im allgemeinen die Lage des Achsensystems vermuten. Um eine Achse aber genau zu identifizieren, bedarf es mindestens einer Messung. Normalerweise ist es nicht möglich, die zum Teil nur einen Kubikmillimeter großen Kristalle in der aus 20-30 Windungen bestehenden Spule exakt in eine gewünschte Orientierung zu bringen. Die Aussage "Feld *parallel* c-Achse"

in kursiver Schrift bezeichnet deshalb immer nur den ungefähren Einbau. Die Lage des Kristalls wird jedoch nachträglich anhand der Spektren sehr genau bestimmt.

2.4.3 Technische Daten

Das Feld des supraleitenden Magneten kann zwischen -7 und 7 T variiert werden. Die Homogenität und die reproduzierbare Genauigkeit des Feldes liegen bei 0.5 mT. Aufgrund der Konstruktion des Kryostaten ist der Temperaturbereich für die NMR im externen Feld auf 1.2-4.2 K eingeschränkt. Die Kernresonanz ohne äußeres Feld kann dagegen in einem Verdampferkryostaten der Firma Oxford Instruments (s. z.B. [54]) zwischen 5 und 493 K gemessen werden.

Die beiden Spektrometer arbeiten im Frequenzbereich 10 - 130 bzw. 10 - 300 MHz. Dies ist der für die Kernspinresonanz in Festkörpern interessante Bereich. Die maximale Leistung der Verstärker beträgt 300 W. Die kürzeste Pulslänge für einen Rechteckpuls liegt bei 1 μ s. Bedingt durch die Totzeit des Empfängersystems nach den intensitätsstarken Anregungspulsen kann ein minimaler Pulsabstand von 10 μ s nicht unterschritten werden.

2.5 Das Meßprinzip

2.5.1 Frequenz- und Feldsweep

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten das Frequenzspektrum des Systems bei Messungen in einem fest vorgegebenen Magnetfeld oder im Nullfeld aus dem Echo zu bestimmen.

1. Man kann den FID oder das Echo einer Fouriertransformation unterziehen. Die Fouriertransformierte ist dann das Spektrum der Kerne, die durch die Impulse angeregt wurden. Aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Festkörpern besitzen die Linien Breiten von mehreren hundert Kilohertz, wobei eine zusätzliche Verbreiterung durch die Quadrupolwechselwirkung auftreten kann. Man erhält die Breite des Frequenzbandes der Anregung aus der Beziehung $\Delta\nu \cong 1/(2\pi\tau)$, wobei τ die Dauer der anregenden Pulse bezeichnet. Das ergibt z.B. für $\Delta\nu = 800$ kHz eine Pulslänge von weniger als 0.2 μ s, die experimentell nicht zu erreichen ist. Nach einer Anregung mit längeren Pulsen erhält man auf diese Weise nur die Fouriertransformation des Rechteckpulses gefaltet mit der Spektralfunktion.
2. Man verändert den Wert der Frequenz nach jedem Meßpunkt und durchläuft auf diese Weise das ganze Spektrum. Die Dauer der Pulse kann hierbei einige Mikrosekunden betragen. Da die Linienform bei langen Anregungen immer gleich ist, genügt es hier, das Maximum oder das Integral des Echos als Maß für die Intensität zu nehmen. Nachteile dieser Methode sind, daß der Resonanzkreis für jeden Punkt neu abgestimmt werden muß. Ein sehr großer Vorteil ist ein schon nach wenigen Wiederholungen sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Eine ganz anderes Verfahren, breite Spektren zu messen, ist der sogenannte Feldsweep. Hierbei wird zu Beginn der Messung eine Frequenz fest vorgegeben. Durch Variation des externen Magnetfeldes werden verschiedene Resonanzbedingungen eingestellt. Man ermittelt auf diese Weise die Intensität in Abhängigkeit vom äußeren Feld. Der größte Vorteil hierbei

ist, daß der Frequenzkreis nur einmal abgestimmt werden muß und die Änderung der Feldwerte weitestgehend automatisiert ist.

Alle nach den gerade beschriebenen Verfahren aufgenommenen Meßkurven werden im folgenden Spektren genannt.

2.5.2 Intensitäten der Resonanzlinien

Wenn man die quantenmechanisch berechnete Übergangswahrscheinlichkeit zwischen verschiedenen Energieniveaus außer acht läßt, gilt für die Intensität des Spin-Echos nach einer 90° - 180° Pulsfolge folgender Zusammenhang ([61-63]):

$$I(\nu) = K(\nu) \cdot N(\nu, B_0) \cdot \eta \cdot \gamma \cdot \nu^2 \cdot \sin^3(\eta \gamma B_1 \tau) \quad (2.18)$$

$K(\nu)$ ist die Apparaturempfindlichkeit, $N(\nu)$ die Zahl der an der Resonanz beteiligten Kerne, η der Verstärkungsfaktor (s. unten), γ das gyromagnetische Verhältnis, B_0 das statische Magnetfeld, B_1 die Amplitude des Hochfrequenzfeldes und τ die Länge des 90° Pulses.

Das Hochfrequenzfeld wird immer auf maximale Intensität optimiert, so daß der Sinusterm eins ergibt. Bei der weiteren Analyse dieser Formel muß man zwischen Frequenz- und Feldsweep unterscheiden. Bei konstanter Frequenz ist, wenn sich der Verstärkungsfaktor nicht auf unbekannte Weise ändert, die Intensität der Resonanzlinien direkt proportional zu N . Wenn die Frequenz bei konstantem Magnetfeld variiert wird, darf sich darüber hinaus, um die Proportionalität zu wahren, die Empfindlichkeit der Apparatur nur wenig oder höchstens in bekannter Weise ändern. Man beachte, daß die Abhängigkeit vom Quadrat der Frequenz zu Verzerrungen im Spektrum führt und entsprechend korrigiert werden muß. Diese Abhängigkeit ist darin begründet, daß die Besetzungszahldifferenz der Energieniveaus und die durch die Larmorpräzession induzierte Spannung direkt proportional zur Frequenz sind.

Weiterhin müssen beim Vergleich verschiedener Resonanzlinien eines Spektrums die möglicherweise unterschiedlichen Relaxationszeiten berücksichtigt werden. In dieser Arbeit werden alle Intensitätswerte auf den Pulsabstand null und eine unendliche Erholungszeit des Spinsystem extrapoliert.

2.5.3 Der Verstärkungsfaktor der Kernresonanz

Eine für die Kernspinresonanz wichtige Eigenschaft magnetisch geordneter Substanzen ist das Auftreten eines Verstärkungsfaktors η , der die Intensität des Echos um den Faktor $(1+\eta)$ vergrößert. Dieser tritt immer dann besonders stark in Erscheinung, wenn das Hyperfeinfeld am Ort des Kerns den Hauptbeitrag zum effektiven, statischen Magnetfeld liefert. Legt man zur Anregung des Spinsystem ein hochfrequentes Wechselfeld B_1 an, so wirkt dieses zunächst auf die den Kern umgebende Elektronenhülle und wird dann über die Hyperfeinkopplung zwischen Elektronen- und Kernspinsystem verstärkt an den Kern weitergegeben.

In ferromagnetischen Materialien ist die Größe des Verstärkungsfaktors relativ einfach abzuschätzen. Man erhält etwa $\eta = B_{\text{Hyp}}/B_0$. Untersucht man also einen Kern, an dem ein Hyperfeinfeld von 40 T wirkt bei einem äußeren Feld von 2 T, so ergibt sich eine 20-fache Verstärkung. Der Verstärkungsfaktor wirkt nicht nur auf das empfangene Signal (besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis), sondern auch auf die Anregung: Je größer η , desto geringer muß die Amplitude des Wechselfeldes sein, um das System optimal anzuregen (s. Gl.(2.18)).

In antiferromagnetisch geordneten Materialien ist der Verstärkungsfaktor erheblich komplizierter. Er verändert seine Größe parallel zur Suszeptibilität des Elektronensystem und erreicht damit im Falle des Spin-Flop Übergangs oder des Phasenübergangs paramagnetisch-antiferromagnetisch besonders hohe Werte. Ein Beispiel für verschieden große Verstärkungsfaktoren wird in Abb.6.4 gegeben.

Aufgrund der antiferromagnetischen Ordnung gibt es aber noch einen weiteren, die Intensität der Kernspinresonanz betreffenden Faktor. Nach Kap.2.2.1 müssen das effektive, statische Magnetfeld (nicht das externe Feld) und das hochfrequente Wechselfeld für eine optimale Resonanz senkrecht aufeinander stehen. Mit einem im Vergleich zum Hyperfeinfeld kleinen externen Feld B_0 , kann man auf diese Weise die Resonanzen verschiedener Domänen trennen. Immer dann, wenn B_{Hyp} parallel zur Achse der Hochfrequenzspule liegt, ist keine Resonanz meßbar.

2.6 NMR und NQR in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Die in den $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen enthaltenen Kerne eignen sich alle direkt oder nach Isotopenanreicherung für die Kernspin- und Kernquadrupolresonanz. In Tab.2.2 sind die für die NMR bzw. NQR relevanten Daten der in Frage kommenden Kerne zusammengestellt.

Isotop	natürliche Häufigkeit [%]	Kernspin	gyr. Verhältnis $\gamma/(2\pi)$ [MHz/T]	Quadrupolmoment [barn]
^{89}Y	100	1/2	2.086	0
^{139}La	99.9	7/2	6.0146	0.22
^{141}Pr	100	5/2	13.0	-0.07
^{135}Ba	6.5	3/2	4.2295	0.18
^{137}Ba	11.2	3/2	4.7315	0.28
^{63}Cu	69	3/2	11.285	-0.211
^{65}Cu	31	3/2	12.089	-0.195
^{17}O	0.039	5/2	5.7719	0.026
^{27}Al	100	5/2	11.094	0.140

Tab.2.2: Die für die NMR bzw. NQR relevanten Kerndaten von einigen in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ enthaltenen Kernen. Auch das Dotierungsatom Aluminium eignet sich hervorragend zu Kernresonanzmessungen. Alle Daten stammen aus [64].

Die meisten bisherigen Untersuchungen der Kernresonanz beziehen sich auf Kupfer und Sauerstoff in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Pulverproben. Gemessen wurden dabei hauptsächlich die temperaturabhängige Relaxation und die Knight-Verschiebungen der Resonanzlinien, um Rückschlüsse auf die Spinsuszeptibilität ober- und unterhalb der kritischen Temperatur der Supraleitung zu erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit werden weniger die dynamischen als vielmehr die statischen Eigenschaften von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ im Mittelpunkt stehen. Die untersuchten Einkristalle dürfen höchstens schwach supraleitend sein, damit das Hochfrequenzfeld bei Heliumtemperatur ausreichend in das Material eindringt. Das beschränkt

den Sauerstoffgehalt auf 6.0-6.4 für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bzw. 6.0-6.6 für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (s. Kap.3). Die hier betrachteten Kerne sind $^{63,65}\text{Cu}$ und ^{139}La sowie ^{27}Al als Dotierungsatom. Mittels dieser Kernsonden werden insbesondere die zwei bislang gefundenen antiferromagnetischen Ordnungen, AF 1 und AF 2, und der Übergang zwischen diesen beiden Phasen untersucht. Die durch NMR- bzw. NQR-Messungen ermittelten Ergebnisse werden direkt mit Resultaten der Neutronenbeugung und der Myonenspinresonanz verglichen. Diese drei Meßmethoden ergänzen sich gegenseitig. Der große Vorteil der Kernresonanz ist, daß sie die lokalen Verhältnisse kristallographisch bekannter Positionen detektiert.

2.7 Myonenspinresonanz und elastische Neutronenstreuung

Das Meßprinzip der Myonenspinresonanz ist das folgende: Mit mehreren hundert MeV beschleunigte Protonen erzeugen beim Aufprall auf ein Target Pi-Mesonen π^+ . Jedes Meson zerfällt nach einer durchschnittlichen Lebensdauer von 26 ns noch im Target in ein Myon μ^+ und ein Neutrino ν_μ . Wenn das Pi-Meson vor dem Zerfall ruht, sind die beiden entstehenden Teilchen aufgrund der festen Helizität vollständig polarisiert. Die spinpolarisierten Myonen (Spin 1/2) werden über geeignete Umlenksysteme in die zu untersuchende Probe geschossen, wo sie nach einer mittleren Zeit von 2.2 μs in ein Positron und weitere Folgeprodukte zerfallen. Der Impuls des Positrons ist dabei parallel zur letzten Spinrichtung des Myons. Der Spin aber präzediert bis zum Zerfall des Myons wie bei der kernmagnetischen Resonanz um das lokale Magnetfeld. Damit nehmen die Detektoren eine dem normalen exponentiellen Zerfall überlagerte Oszillation auf. Aus der gemessenen Oszillationsfrequenz kann man mit Hilfe des gyromagnetischen Verhältnisses von $\gamma/(2\pi)=135.5\text{MHz/T}$ das wirkende Hyperfeinfeld berechnen.

Mittels der Myonenspinresonanz kann zwar ein Magnetfeld nachgewiesen werden, die magnetische Struktur läßt sich auf diese Weise jedoch nicht bestimmen. Dagegen ist die elastische Neutronenstreuung eine ausgezeichnete Methode, langreichweitige, magnetische Ordnung zu detektieren. Die Beugung von Neutronen am Kristall ähnelt vom Prinzip her der herkömmlichen Röntgendiffraktometrie. Aufgrund der Periodizität der Gitterstruktur interferiert die Strahlung konstruktiv oder destruktiv. Ursache hierfür ist jedoch nicht die Streuung an der Elektronenhülle, sondern die Streuung an Atomkernen und magnetischen Momenten. Damit kann man außer der Größe der Elementarzelle und den Positionen der Kerne innerhalb der Zelle auch den Betrag und die Orientierung magnetischer Momente sehr genau bestimmen.

Der differentielle Wirkungsquerschnitt der magnetischen Braggstreuung ist u.a. proportional zum Quadrat des magnetischen Strukturfaktors ([65]). Der geometrische Teil dieses Faktors, normiert zur Elementarzelle, kann allgemein geschrieben werden als

$$F_{\text{geo}} = \sum_j \mu_j e^{i\vec{k}\vec{r}_j}, \quad (2.19)$$

wobei die Summe über alle Atome bzw. Ionen der Elementarzelle läuft. Der Faktor μ_j beschreibt das mittlere geordnete, auf den entsprechenden Gitterplätzen lokalisierte Moment. Durch einen Vergleich der nach unterschiedlichen Modellen berechneten mit den gemessenen Intensitäten der Beugungsreflexe kann man die Anordnung, den Betrag und je nach Kristallstruktur auch die Orientierung der magnetischen Momente bestimmen.

KAPITEL 3

MESSUNGEN AN $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ - PULVER

In diesem Kapitel soll zunächst eine Einleitung über die verschiedenen, in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ möglichen Kernquadrupolresonanzen des Kupfers gegeben werden. Während man am Kupfer(1) immer die reine Kernquadrupolresonanz mißt, wirkt in den antiferromagnetisch geordneten Verbindungen am Kupfer(2) aufgrund des eigenen Momentes ein Hyperfeinfeld von etwa 7.3 T (s.u.). Am Beispiel des $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Systems wird der Phasenübergang vom Antiferromagneten zum Supraleiter in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration untersucht.

3.1 Kernquadrupolresonanz am Kupfer(1)

3.1.1 Zuordnung der Resonanzlinien

Kupfer ist ein Isotopengemisch aus ^{63}Cu und ^{65}Cu , die in der Natur im Verhältnis 69:31 vorkommen. Beide Kerne haben den Spin $3/2$, jedoch unterschiedliche Quadrupolmomente Q und gyromagnetische Verhältnisse γ (s. Tab.2.2). Aus diesem Grund sind alle Resonanzlinien in Dubletts aufgespalten, deren Intensitätsverhältnis in etwa 2:1 beträgt. Dies hat den Vorteil, daß man alle Informationen doppelt erhält, und den Nachteil, daß sich die Resonanzlinien der Isotope überlagern können, was die direkte Auswertung erschwert oder sogar unmöglich macht. Alle Frequenzangaben beziehen sich immer auf das mit größerer Häufigkeit vorkommende Isotop ^{63}Cu .

In Abb.3.1 sind die Spektren zweier $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben dargestellt. Die Konzentration des Sauerstoffs beträgt 6.3 und 6.8, d.h. das Material ist einmal ein Antiferromagnet mit tetragonaler und einmal ein Supraleiter mit orthorhombischer Kristallstruktur.

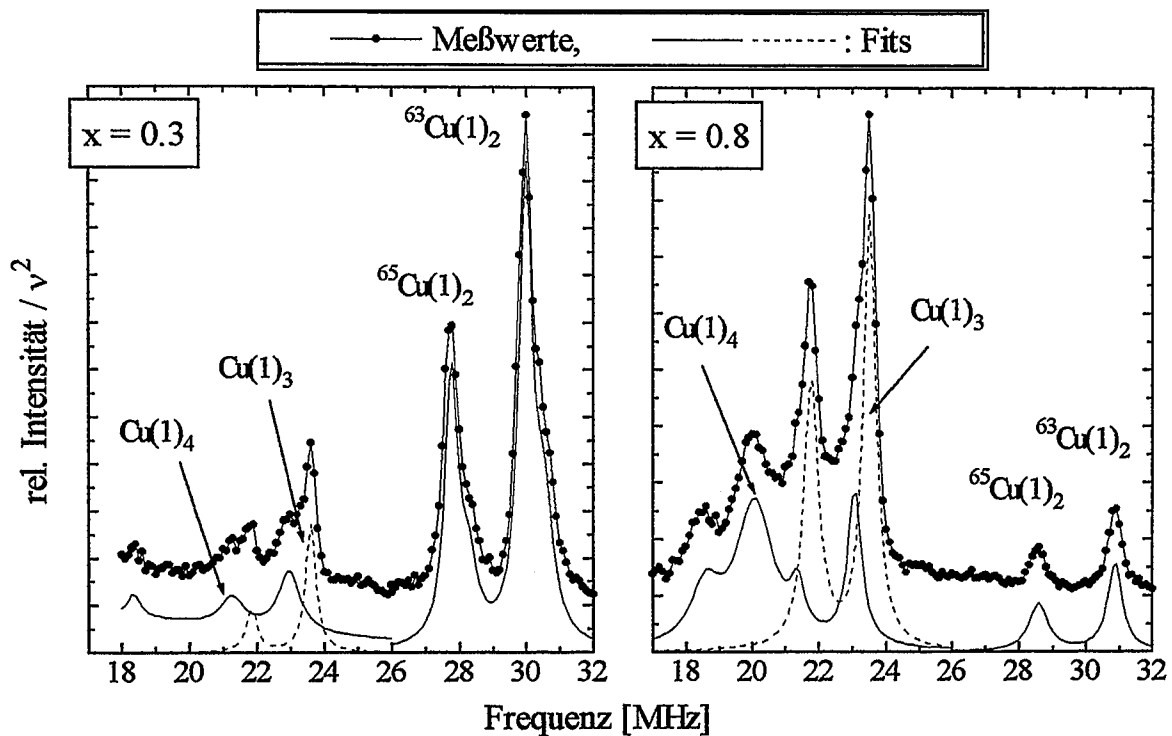


Abb.3.1: Spektren der Kernquadrupolresonanz des Kupfers in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ für $x=0.3$ (links) und $x=0.8$ (rechts). Aufgrund der beiden in der Probe enthaltenen Kupferisotope spaltet jede Resonanz in ein Dublett auf, das für $\text{Cu}(1)_2$ explizit bezeichnet ist. Das Intensitätsverhältnis beträgt etwa 2:1, das Frequenzverhältnis entspricht dem Verhältnis der Quadrupolmomente ${}^{63}\text{Q}/{}^{65}\text{Q}=1.0806$ ([66]). Die Zuordnung der Linien zu den verschiedenen Kupferkernen ist nach unten verschoben eingezeichnet.

Die Zuordnung der Resonanzfrequenzen zu den entsprechenden Konfigurationen des Kupfers in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ist heute weitgehend akzeptiert ([67-70]). Dies resultiert einmal aus dem Vergleich der Linienintensitäten für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen zwischen 6.0 und 7.0 und zum anderen aus der Symmetrie des Feldgradiententensors.

Für das Kupfer(1) gilt im einzelnen:

1. Die Kernquadrupolresonanz bei 30 MHz wird durch ein Kupferatom verursacht, welches innerhalb der $\text{Cu}(1)$ -Ebene keinen Sauerstoffnachbarn hat (s. Abb.3.2). In den $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen mit kleinen Ionen wie Y, Yb oder Tm gibt es bei einem Sauerstoffgehalt um 6.5 (Ortho-II-Struktur) zwei weitere Resonanzen, deren Frequenzen etwa 0.7 bzw. 1.5 MHz höher liegen. Diese insgesamt drei Linien resultieren von einem $\text{Cu}(1)$ -Atom ohne Nachbarn in der Ebene, das i) zwischen zwei leeren Ketten liegt, ii) zwischen einer leeren und einer vollen Kette liegt oder iii) zwischen zwei vollen Ketten liegt ([71]). Die Resonanzfrequenz im Fall i) entspricht der im tetragonalen, antiferromagnetischen Material gefundenen Frequenz. In dem das relativ große Neodymion enthaltende $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ existiert keine langreichweitige Ortho-II-Struktur. Trotzdem werden drei, wenn auch viel enger zusammenliegende und nicht einzeln auflösbare Resonanzlinien im Spektrum gefunden (s. Abb.3.1 und Abb.3.3). Ursache hierfür ist wahrscheinlich eine unterschiedliche Besetzung der übernächsten Sauerstoffnachbarn in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene.

Konventionsgemäß werden alle Kupferatome ohne direkten Sauerstoffnachbarn in der Basalebene als zweifach koordiniert und mit $\text{Cu}(1)_2$ bezeichnet. Die zweifache Koordination bezieht sich auf die beiden Apex-Sauerstoffe O(4) in den benachbarten Barium-Oxid-Ebenen.

- Das dreifach koordinierte Kupfer $\text{Cu}(1)_3$ hat eine Resonanzfrequenz von etwa 24 MHz. Es besitzt neben den Apex-Sauerstoffen einen Sauerstoffnachbarn in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene. Eine solche Konfiguration entsteht beim statistischen Einbau von Sauerstoff in diese Ebene genauso wie beim Entfernen von Sauerstoff aus vollen Ketten (s. Abb.3.2).
- Die Kernresonanzfrequenzen eines Kupfer(1)atoms mit zwei Sauerstoffnachbarn in der Ebene, also ein Atom einer Cu-O-Kette, sind nicht ganz so einfach zu beschreiben. Von der stöchiometrischen Sauerstoffkonzentration 7.0 abgesehen, verbreitern sich die Linien dieses $\text{Cu}(1)_4$ zu einem kontinuierlichen Spektrum im Bereich von 18 bis 23 MHz. Dies ist unabhängig von der Art des seltenen Erd-Ions. Die Ursache dieser Verbreiterung ist möglicherweise in unterschiedlichen Atompositionen innerhalb der Kettenfragmente in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene zu suchen. Normalerweise wird die in Proben mit einem Sauerstoffgehalt von 7.0 gemessene Frequenz als die Resonanzfrequenz des vierfach koordinierten Kupfers bezeichnet. Sie ist auch immer in den verbreiterten Spektren mit enthalten.

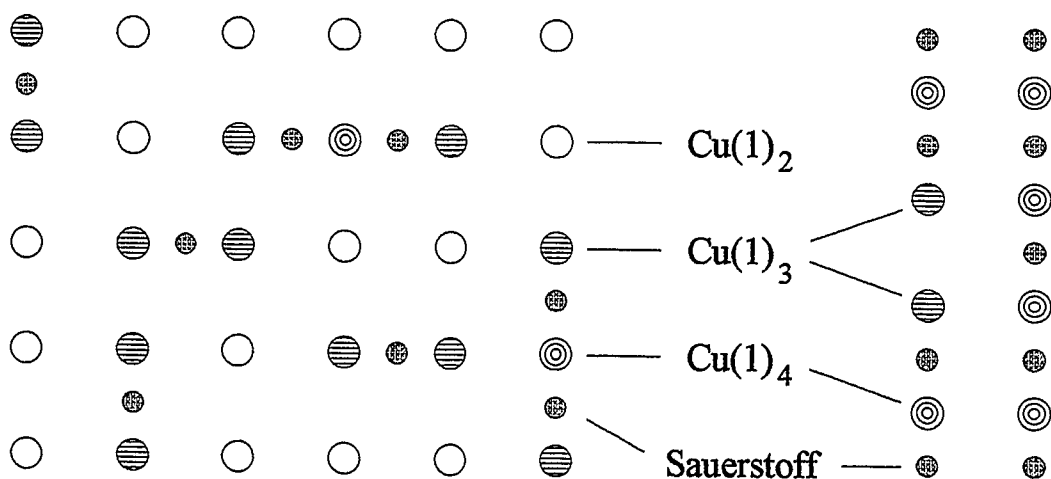


Abb.3.2: Schnitt durch die $\text{Cu}(1)$ -Ebene. Links: Statistische Verteilung des Sauerstoffs bei einer Konzentration von 6.3. Zwei- und dreifach koordiniertes Kupfer überwiegen, mit geringer Wahrscheinlichkeit tritt auch die Konfiguration $\text{Cu}(1)_4$ auf. Rechts: Bei einem Sauerstoffgehalt nahe 7.0 ordnen sich die Sauerstoffionen in Cu-O-Ketten an. Die weitaus häufigste Konfiguration ist $\text{Cu}(1)_4$, an einzelnen Sauerstoffleerstellen entsteht $\text{Cu}(1)_3$.

Andere Konfigurationen des Kupfer(1) als die gerade beschriebenen, z.B. fünf- oder sechsfache Koordination, wurde mit der NQR noch nicht beobachtet. Eine solche Konfiguration bedingt die Existenz von Kupfer(1)ionen, von denen aus betrachtet mindestens zwei der benachbarten Sauerstoffionen in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene einen rechten Winkel einschließen.

In den beiden Spektren in Abb.3.1 ist die Resonanz des Kupfer(2) nicht zu sehen. Die reine $\text{Cu}(2)$ -NQR ist in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben nur bei einem Sauerstoffgehalt von fast 7.0 bei einer Frequenz von etwa 33 MHz zu beobachten. Mit abnehmender Konzentration werden die Resonanzlinien breit und verschwinden bei Konzentrationen um 6.9. Im antiferromagnetisch geordneten $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ wirkt am Ort des Kupfer(2)kerns ein Hyperfeinfeld. Es beträgt je nach Art des seltenen Erd-Ions zwischen 6.8 und 8.2 T (s. Kap.3.4). Durch dieses relativ große

Feld werden die Resonanzlinien in den Frequenzbereich von 60 bis 110 MHz verschoben. Auf die magnetische Ordnung wird in späteren Kapiteln ausführlich eingegangen.

3.1.2 Intensitäten der Resonanzlinien

In den Spektren Abb.3.1 erkennt man nur die Resonanzen des Kupfer(1). Wenn man voraussetzt, daß alle Kupfer(1)ionen zum Signal beitragen, sind die gemäß Kap.2.5.2 korrigierten Intensitäten I_i direkt proportional zur Anzahl der Kerne in der entsprechenden Koordination. Für den Sauerstoffgehalt x der Cu(1)-Ebene gilt dann:

$$x = \frac{I_4 + I_3 / 2}{I_2 + I_3 + I_4} \quad (3.1)$$

Damit erhält man für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ einen Wert von 0.25 und für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ $x=0.75$. Beide Resultate stimmen im Rahmen der Fehler dieser Konzentrationsbestimmung mit den Angaben des Probenherstellers überein. Dieser Test ist eine einfache Möglichkeit, sich über den Zustand der Proben rückzuversichern.

3.1.3 Resonanzfrequenzen

In Abb.3.3 sind alle gefundenen NQR-Frequenzen gegen den Sauerstoffgehalt der entsprechenden $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Pulverprobe aufgetragen.

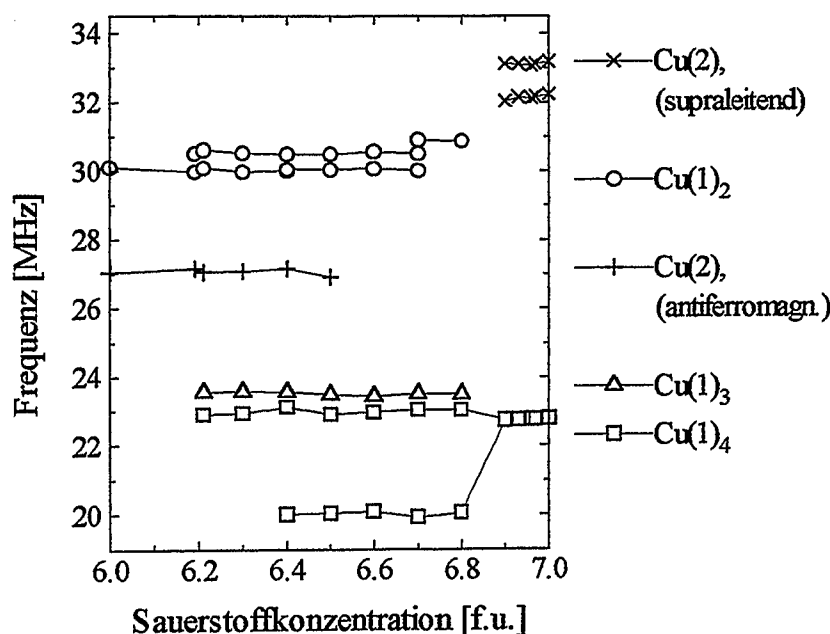


Abb.3.3: Abhängigkeit der NQR-Frequenzen des Kupfers vom Sauerstoffgehalt in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Pulver. Das konstante Verhalten ist für die Ionen aller seltenen Erden identisch. Alle Frequenzen wurden bei 1.2 und 4.2 K bestimmt. Hier sind ebenfalls die an antiferromagnetischen Proben gemessenen NQR-Frequenzen des Kupfer(2) (s. Kap.3.2) eingezeichnet. Die Verbindungslinien dienen zur Führung des Auges. Weitere Erklärungen im Text.

Die Resonanzen des zweifach koordinierten Kupfer(1) spalten je nach Sauerstoffkonzentration in bis zu drei Linien auf. Für das vierfach koordinierte Kupfer sind hier nur die größte und die kleinste meßbare Frequenz eingezeichnet. Im Zwischenbereich (s. Abb.3.1) sind sie kontinuierlich verteilt.

Die NQR-Frequenzen des Kupfer(2) unterscheiden sich für antiferromagnetische und supraleitende Proben gravierend. Die reine Cu(2)-NQR kann nur bei einer Sauerstoffkonzentration von fast 7.0 in supraleitenden Proben gemessen werden. Das Auftreten von zwei Resonanzlinien wird auch in den $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen anderer seltener Erden beobachtet, die Frequenzdifferenz ist aber im Fall von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ extrem groß. Die NQR-Frequenzen der antiferromagnetisch geordneten Proben werden aus der kernmagnetischen Resonanz ohne äußeres Feld (s. Kap.3.3) bestimmt.

Wie man aus Abb.3.3 klar ersehen kann, ist die Resonanzfrequenz der Kupferkerne auf verschiedenen Plätzen in unterschiedlichen Koordinationen nahezu unabhängig vom Sauerstoffgehalt der Proben. Abgesehen vom Cu(1)₂ und vom Cu(2) in supraleitenden Materialien, wo auch die übernächsten Sauerstoffnachbarn eine Rolle spielen, haben nur die nächsten Nachbaratome einen, dann aber nicht unerheblichen, Einfluß auf den Gradienten des elektrischen Feldes am Ort des Kerns.

Besonders interessant sind die von der Sauerstoffkonzentration unabhängigen NQR-Frequenzen im Falle des dreifach koordinierten Kupfers. Bei niedrigen Konzentrationen wird diese Konfiguration durch einzelne Sauerstoffionen, bei hohen Konzentrationen durch vereinzelte nicht besetzte Sauerstoffplätze erreicht. Trotzdem bleibt der Gradient des elektrischen Feldes am Ort des Kerns nahezu unverändert. Im Rahmen der Untersuchung der Einkristalle wird hierauf noch ausführlich eingegangen.

3.1.4 Linienbreiten

In der Kernresonanz unterscheidet man homogene und inhomogene verbreiterte Linien. Der Zerfall des angeregten Zustandes in den Grundzustand aufgrund der T1- und der T2-Relaxation bewirkt eine homogene Verbreiterung der Resonanzlinien. Da im allgemeinen T2 größer als T1 ist und Relaxationszeiten von weniger als 10 µs für T2 technisch nicht meßbar sind, beträgt die homogene Verbreiterung höchstens $\Delta\nu = 1/(2\pi T_2) \cong 16 \text{ kHz}$. Die Breite der Resonanzlinien in Abb.3.1 ist mit mehreren Hundert Kilohertz aber deutlich größer.

Eine inhomogene Verbreiterung der Linien wird durch Störungen des Kristallgitters verursacht. Zum einen bewirken sie eine Verteilung der Larmorfrequenzen aufgrund von Feldinhomogenitäten. Zum anderen führen die Fehler in der Kristallstruktur zu einer Vielzahl nicht vollständig äquivalenter Plätze im Material. Die hieraus resultierende Verteilung der NQR-Frequenzen liefert bei der Messung der Kupferresonanz an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ den größten Beitrag zur Linienbreite. Sie ist daher eine direkte Methode, um die Qualität der untersuchten Proben zu bestimmen. Als Hauptursachen für kleine Abweichungen der EFG-Tensoren voneinander kommen in Frage:

- Gitterplätze in der Umgebung des betrachteten Kerns sind durch falsche Atome besetzt oder bleiben frei.
- Zusätzliche Atome werden auf Zwischengitterplätzen eingebaut.
- Der betrachtete Kern sitzt auf einem falschen Platz.

Cohen und Reif [56] untersuchten die Auswirkungen dieser Störungen für den Spezialfall eines kubischen Gitters. Aufgrund von statistischen Betrachtungen erhalten sie bei einer geringen

Anzahl von Störzentren eine Lorentzkurve, bei einer großen Zahl von Störzentren eine Gaußkurve für die Resonanzlinien. Von einer solcher Auswertung auch in modifizierter Form wird abgesehen, da durch die beschriebenen Störungen im allgemeinen neben den Hauptlinien, deren Frequenzen in Abb.3.3 aufgetragen sind, zusätzliche, deutlich trennbare, intensitätsschwächere Resonanzen auftreten. Es handelt sich hierbei also nicht nur um eine kontinuierliche Verteilung sondern darüber hinaus um zusätzliche NQR-Frequenzen.

3.2 Kupfer(2)kernresonanz an antiferromagnetischen Proben

3.2.1 Ergebnisse der Myonenspinresonanz und der elastischen Neutronenstreuung

Erstmals konnte 1987 von N.Nishida[31] in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ mittels Myonenspinresonanz ein statisches Hyperfeinfeld von 0.030 T nachgewiesen werden. Das Feld kann als das Dipolfeld aller magnetischen Momente im Material interpretiert werden. Aufgrund der Néel-Temperatur von über 250 K schloß Nishida auf eine antiferromagnetische Ordnung der Cu(2)-Ionen, was sich später als richtig herausstellte.

Die langreichweitige, antiferromagnetische Ordnung läßt sich mit elastischer Neutronenstreuung ausgezeichnet nachweisen. Mittlerweile wurden viele die magnetische Struktur betreffende Ergebnisse von Neutronenbeugungsexperimenten an antiferromagnetisch geordnetem, undotiertem $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ publiziert. Der Großteil der Untersuchungen bezieht sich auf $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x < 0.4$, [43,72-77]). Die wichtigsten Ergebnisse sind:

- In reinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ tragen nur die Cu(2)-Momente ein magnetisches Moment. Es beträgt bei einer Sauerstoffkonzentration von 6.0 etwa $0.6 \mu_B$.
- Die Momente ordnen antiferromagnetisch. Entlang der kristallographischen a-Achsen ist die Stapelfolge der Momente $+-+-$, entlang der c-Achse $+0-+0-$, wobei 0 für das unmagnetische Kupfer(1) steht. Diese Struktur wird mit AF1 bezeichnet. Man beachte, daß die magnetische Elementarzelle entlang der a-Achse doppelt so groß ist wie die kristallographische.
- Die Momente der Kupfer(2)ionen sind senkrecht zur c-Achse orientiert.
- Die Néel-Temperatur (s.Abb.2.2) und das magnetische Moment sind bei einem Sauerstoffgehalt von 6.0 maximal und verschwinden für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bei $x \geq 0.4$.

Es sei an dieser Stelle schon darauf hingewiesen, daß einige Autoren eine abweichende magnetische Struktur gefunden haben. Hierauf wird in Kap.5 eingegangen. Auch die antiferromagnetische Ordnung der magnetischen seltenen Erden wurde mittels Neutronenstreuung untersucht (s.z.B.[78-82]). Darauf wird in dieser Arbeit jedoch nicht näher eingegangen.

3.2.2 Kernresonanz am Kupfer(2) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ -Pulver

Mittels kernmagnetischer Resonanz wird die magnetische Ordnung indirekt nachgewiesen, da nicht die magnetischen Momente sondern die aus ihnen resultierenden Felder am Ort der Atomkerne detektiert werden. In Abb.3.4 ist als Beispiel das gut aufgelöste, ohne äußeres Magnetfeld aufgenommene Frequenzspektrum der Kupfer(2)ionen einer $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ -Probe dargestellt.

Man erkennt für beide Isotope das für einen Kern mit Spin $3/2$ typische Dreilinienspektrum: Zentrallinie mit zwei Satelliten. Aus der unsymmetrischen Quadrupolaufspaltung kann man sofort schließen, daß das Hyperfeinfeld und die zum größten Eigenwert gehörende Hauptachse des EFG-Tensors nicht parallel sind.

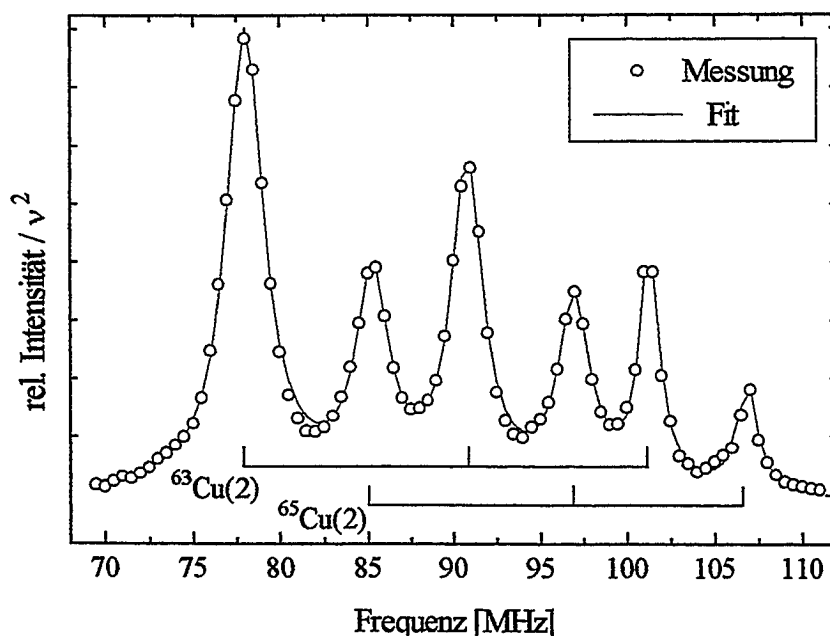


Abb.3.4: Ohne externes Magnetfeld aufgenommene Spektren der kernmagnetischen Resonanz des Kupfer(2) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$. Die zu den beiden Kupferisotopen gehörenden Linien sind zusammengefaßt. Zur Erklärung der Parameter des Fits siehe Text.

Für einen Fit an die Meßkurve gelten folgende Voraussetzungen: Theoretisch wird für die drei Linien, da es sich um die durch Quadrupolwechselwirkung eines Kerns aufgespaltene Resonanz handelt, ein Intensitätsverhältnis von 3:4:3 erwartet. Da aber sowohl die Relaxationszeiten als auch die Verstärkungsfaktoren der Kernresonanz von der Quantenzahl m abhängen ([62,83]), sind die optimalen Anregungsbedingungen für Zentrallinie und Satelliten verschieden. Zur Vereinfachung der Meßprozedur wurde aber nicht jede Linie einzeln auf maximale Intensität abgestimmt. Dazu kommt weiter, daß die Empfindlichkeit des Schwingkreises zu höheren Frequenzen und insbesondere oberhalb von 100 MHz abnimmt. Aus diesem Grund wurden die Intensitäten der Linien als freie Parameter variiert. Die Halbwertsbreiten der gefitteten Lorentzkurven sind für die verschiedenen Übergänge beider Isotope proportional dem Quotienten der gyromagnetischen Verhältnisse. Die Ergebnisse des Fits und die daraus berechneten Werte sind:

	eigene Werte	aus [84]
Hyperfeinfeld B_{Hyp} in T:	7.944 ± 0.002	7.948
NQR-Frequenz ν_{NQR} in MHz:	23.4 ± 0.2	23.3
Asymmetrieparameter η des EFG-Tensors:	<0.02	
max. Eigenwert des EFG-Tensors V_{zz} in 10^{21} V/m^2	9.17 ± 0.12	9.13
Winkel θ zwischen V_{zz} und B_{Hyp} in $^\circ$:	90 ± 4	

Tab.3.1: Ergebnisse der Kupfer(2)-NMR an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ -Pulver.

Die Ergebnisse der Auswertung stimmen sehr gut mit Resultaten anderer Autoren überein. Auch am tetragonalen $\text{Cu}(2)$ -Platz erwartet man, ebenso wie für den $\text{Cu}(1)_2$ -Platz, einen Asymmetrieparameter $\eta=0$. Dies gilt unabhängig vom Sauerstoffgehalt und sogar im orthorhombischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ bleibt der EFG-Tensor am $\text{Cu}(2)$ -Platz symmetrisch ([69,85-87]). Da die größte Hauptachse des Tensors parallel zur kristallographischen c-Achse liegen muß, bedeutet ein Winkel von 90° , daß das Hyperfeinfeld und damit auch der dieses Feld erzeugende Spin senkrecht zur c-Achse orientiert ist.

3.3 Phasenübergang Supraleiter-Antiferromagnet in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ - Pulver

Der wahrscheinlich interessanteste Unterschied zwischen den Systemen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ist, abgesehen von der maximalen kritischen Temperatur der Supraleitung, der Sauerstoffgehalt, bei dem die Supraleitung einsetzt. In den die Ionen kleiner seltener Erden wie Y, Yb und Tm enthaltenden Verbindungen vollzieht sich der Übergang vom Supraleiter zum antiferromagnetisch geordneten Halbleiter bei einer Sauerstoffkonzentration von etwa 6.4. Im $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ verschwindet die Supraleitung dagegen schon bei 6.6 ([88,89]). Ob auch bereits bei dieser Konzentration die antiferromagnetische Ordnung einsetzt, sollen die folgenden Messungen der Kernresonanz und der Myonenspinresonanz in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen zeigen.

In Abb.3.5 sind verschiedene Spektren der ohne externes Magnetfeld gemessenen Kupfer(2)resonanzen dargestellt. Die Meßkurven sind bezüglich der Resonanzfrequenz, der Probenmasse und, soweit möglich, bezüglich der Relaxationszeiten korrigiert, so daß sie direkt untereinander vergleichbar sind.

Man erkennt leicht, daß die Maximalwerte der einzelnen Linien mit ansteigendem Sauerstoffgehalt abnehmen. Da aber gleichzeitig die Halbwertsbreiten zunehmen, bleibt die integrale Intensität bis zu einer Sauerstoffkonzentration von 6.4 fast konstant. Erst bei einem Sauerstoffgehalt von 6.5 erkennt man auch eine deutliche Verringerung der integralen Intensität der einzelnen Linien des Spektrums. Das Signal der Probe $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ war zu schwach, um es sinnvoll auszuwerten. Die aus den Resonanzfrequenzen ermittelten NQR-Frequenzen und Hyperfeinfelder sind:

Sauerstoffkonzentration in f.u.	6.19	6.30	6.40	6.50
NQR-Frequenz in MHz	27.17(20)	27.09(30)	27.03(40)	26.73(40)
Hyperfeinfeld in T	7.305(5)	7.297(10)	7.285(12)	7.268(20)

Tab.3.2: *Ergebnisse der Kupfer(2)-NMR an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Pulver bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen.*

Zwar ist im Konzentrationsbereich zwischen 6.2 und 6.5 eine geringfügige Abnahme der NQR-Frequenz zu beobachten, im Rahmen der Meßgenauigkeit ist diese Änderung jedoch nicht signifikant. Das Hyperfeinfeld verringert sich nur um 0.4% und ist insbesondere im Vergleich mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ auch in Proben mit einem Sauerstoffgehalt oberhalb von 6.4 noch klar meßbar.

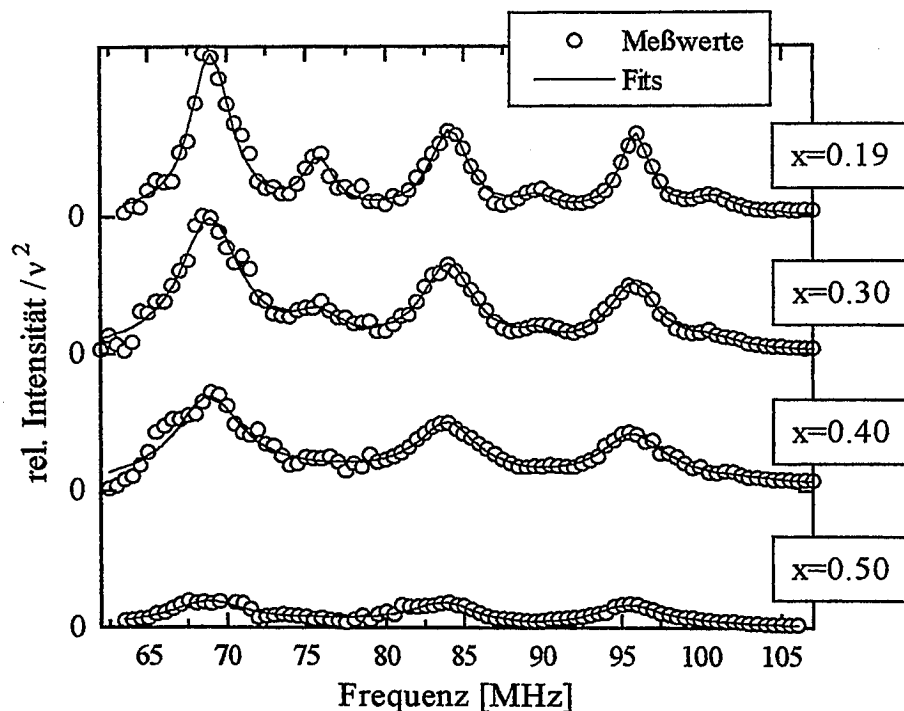


Abb.3.5: Spektren der bei 4.2 K gemessenen Kupfer(2)resonanz an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen. Die Intensitäten sind bezüglich der Frequenz, Probenmasse und Relaxationszeiten korrigiert und betragen von oben nach unten in %: 91, 100, 89, 7. Ebenfalls eingezeichnet sind die Fits an die Messungen.

Bis zu einer Sauerstoffkonzentration von 6.5 in der Cu(1)-Ebene ist die Ladungsverteilung in der Cu(2)-Ebene und der zum Hyperfeinfeld proportionale Betrag der Kupfer(2)momente im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig vom Sauerstoffgehalt. Diese Aussage gilt zumindest für alle Kupfer(2)ionen, die einen Beitrag zum Resonanzsignal liefern. Da die integrale Intensität des Spektrums der Probe $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ aber um über 90% gegenüber den Intensitäten der Proben mit weniger Sauerstoff abgenommen hat und bei einem Sauerstoffgehalt von 6.6 gar kein Spektrum mehr auflösbar ist, können dies nicht alle Kupfer(2)ionen sein. Vielmehr muß man davon ausgehen, daß das Resonanzecho vieler Ionen wegen der durch Spinfluktuationen bedingten kurzen Relaxationszeiten nicht mehr beobachtet werden kann. Die für die Kernresonanz notwendige Kohärenz von mindestens $25\text{ }\mu\text{s}$ ist oberhalb von 6.4 für eine mit dem Sauerstoffgehalt zunehmende Anzahl von Kupferkernen nicht mehr gegeben. Es zeigt sich, daß es mittels Kernresonanz nicht möglich ist, einen Phasenübergang an dem für den Übergang verantwortlichen Kern zu beobachten. Dies ist der Grund für die in Abb.3.3 fehlenden NQR-Frequenzen des Kupfer(2) im Bereich der Sauerstoffkonzentration zwischen 6.6 und 6.8.

Eine Verteilung von Hyperfeinfeldern führt zu einer gleichmäßigen Verbreiterung aller Resonanzlinien, während eine Verteilung der NQR-Frequenzen hauptsächlich die Satelliten betrifft. Den Spektren ist zu entnehmen, daß sich die Halbwertsbreiten aller Linien im Bereich der betrachteten Sauerstoffkonzentration verdoppeln. Der eingebrachte Sauerstoff bewirkt also in erster Linie eine Verteilung des magnetischen Hyperfeinfeldes.

In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ beobachtet P. Mendels [84] ein insgesamt sehr ähnliches Verhalten. Bis zu einer Sauerstoffkonzentration von 6.2 sind die integralen Intensitäten der Spektren sowie die

NQR-Frequenzen und das Hyperfeinfeld der untersuchten Proben konstant. Erst bei noch höherem Sauerstoffgehalt sinkt der Wert des Hyperfeinfeldes ab und die NQR-Frequenz steigt an. Es bleibt also festzuhalten, daß der Übergang vom Antiferromagneten zum Supraleiter in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ sehr ähnlich ist, aber bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen abläuft. In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ beginnt bereits bei $x=0.2$ die Induzierung von Löchern in die Cu(2)-Ebene, während im $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ dazu eine Konzentration von 6.4 notwendig ist. Die zunehmende Anzahl von Löchern zerstört die antiferromagnetische Ordnung und führt bei einem Sauerstoffgehalt größer 6.4 im $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und größer 6.6 im $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ zur Supraleitung.

Ein starkes Hyperfeinfeld deutet auf eine hohe Néel-Temperatur hin. Zusammen mit der Gruppe von Ch. Niedermayer, Universität Konstanz, ergab sich die Gelegenheit die Néel-Temperaturen der Proben $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ am Paul-Scherrer-Institut, Villigen, mittels Myonenspinresonanz zu messen. Diese Ergebnisse, 330 K für $x=0.5$ und 260 K für $x=0.6$ sind zusammen mit allen für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ publizierten Néel-Temperaturen und den kritischen Temperaturen der Supraleitung in Abb.3.6 aufgetragen.

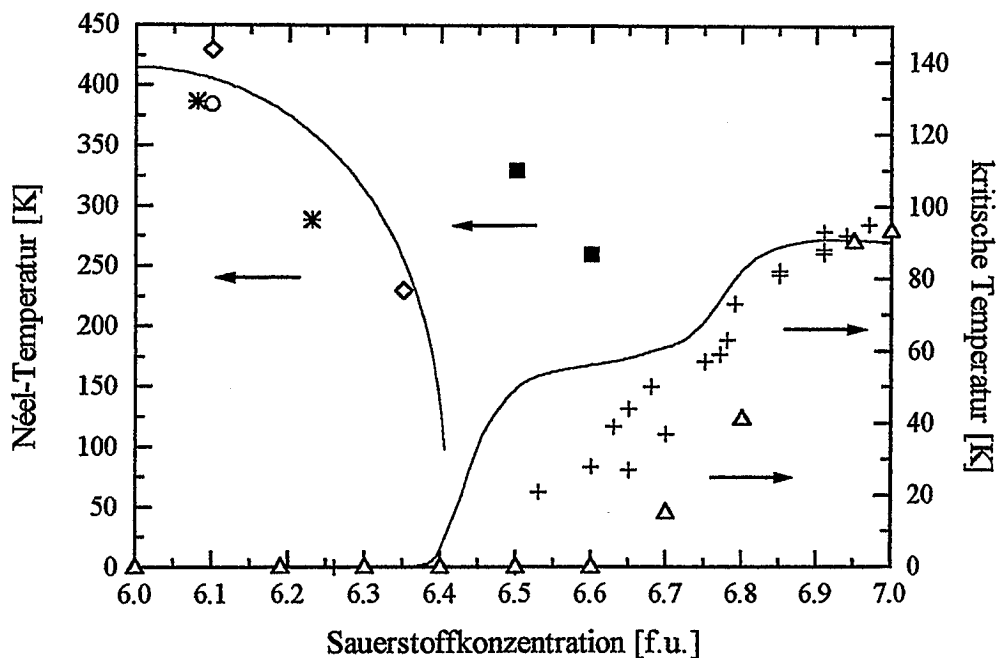


Abb.3.6: An $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ gemessene Néel-Temperaturen (*: [44], $\diamond$: [90], $\circ$: [91], $\blacksquare$: eigene Werte aus Myonenspinresonanz) und kritische Temperaturen der Supraleitung (+: [89,92,93], $\triangle$: eigene Werte aus SQUID-Messungen) in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration. Ebenfalls eingezeichnet sind Polygonzüge, die an entsprechende Werte von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (s. z.B. Abb.2.2) angepaßt sind. Die Fehler (eigene Werte) der kritischen Temperaturen liegen unter 2 K, die der Néel-Temperaturen bei höchstens 30 K.

Wie man schon an der Streuung der Werte der kritischen Temperatur der Supraleitung erkennen kann, ist es offenbar schwieriger, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mit wohldefinierter Sauerstoffkonzentration herzustellen als $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (s. Abb.2.2). Mit ein Grund dafür ist sicherlich die durch gleiche Ionenradien begünstigte Fehlbesetzung von Bariumplätzen durch Neodymatome. Das falsch eingebaute Neodym wird aufgrund seiner gegenüber Barium höheren Wertigkeit zur Ladungskompensation Sauerstoffionen an sich binden. Diese

Sauerstoffionen befinden sich zwar in der Cu(1)-Ebene, sind aber (s. Kap.8) nicht in der Lage, Löcher in die Cu(2)-Ebene zu induzieren. Es gibt also je nach der Anzahl der fehlbesetzten Neodymionen eine Diskrepanz zwischen dem tatsächlichen Sauerstoffgehalt und der für den Übergang antiferromagnetisch-supraleitend maßgeblichen Sauerstoffkonzentration. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, daß die hohen für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ gemessenen Néel-Temperaturen in Wirklichkeit zu etwas geringeren Sauerstoffkonzentrationen gehören. Diese Abweichung kann aber nicht groß sein, da eine komplette Probenserie in Schritten von 0.1 f.u. im Bereich von $x=0.0$ bis $x=1.0$ vorlag und mittels Kernresonanz alle vom Hersteller angegebenen Konzentrationen auf 0.1 f.u. genau bestätigt werden konnten. Man kann also sicher sein, daß das $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ auch oberhalb einer Grenze von 6.4 Sauerstoffionen pro Elementarzelle noch eine Néel-Temperatur von etwa 300 K besitzt.

Im Vergleich mit Literaturwerten fällt auf, daß diese bei konstanter, kritischer Temperatur um etwa 0.1 bis 0.15 f.u. niedriger und bei konstanter Néel-Temperatur sogar 0.25 bis 0.30 f.u. tiefer als die eigenen Werte liegen. Die früheren Messungen machen den Eindruck, daß das antiferromagnetische Verhalten von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ im wesentlichen gleich ist und für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ eine Konzentrationslücke zwischen antiferromagnetisch geordneten und supraleitenden Proben besteht. Mit den neuen Ergebnissen für T_N und T_C kann man klar zusammenfassen: Der Übergang vom Antiferromagneten zum Supraleiter ist gegenüber dem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -System um 0.15 bis 0.20 f.u. zu höheren Sauerstoffkonzentrationen verschoben. Insbesondere gibt es zwischen dem antiferromagnetischen und dem supraleitenden Bereich auch für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ im Phasendiagramm keine Lücke. Die Verschiebung wird durch unterschiedliche Mechanismen der Sauerstoffordnung innerhalb der Kettenebene erklärt, wie sie aus systematischen Untersuchungen der NQR-Spektren der Kupfer(1)ionen folgen ([36,94]). In diese Untersuchungen gingen auch die Ergebnisse dieser Arbeit ein. Ausgehend von einer Sauerstoffkonzentration von 7.0 werden aus den vollständig gefüllten Ketten der $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Verbindungen mit kleinen Ionen der seltenen Erden wie Yb, Y, Tm und Gd die Sauerstoffionen derart entfernt, daß immer möglichst lange Kettenfragmente zurückbleiben. Dies führt bei $x=0.5$ zur sogenannten Ortho-II-Struktur, bei der im Idealfall jede zweite Kette lückenlos gefüllt ist. Aufgrund dieser langen Ketten bleibt die kritische Temperatur der Supraleitung vergleichsweise hoch, was sich in der entsprechenden Kurve in Abb.4.2 durch ein Plateau ausdrückt. Erst bei einer noch weiteren Reduzierung unterschreiten die verbleibenden Kettenstücke bei einem Sauerstoffgehalt von etwa 0.4 die für den Einsatz der Supraleitung notwendige mittlere Länge von vier bis fünf Sauerstoffionen pro Cu(1)-O-Kette. Damit werden keine Löcher mehr in der Cu(2)-Ebene induziert, was zu einer antiferromagnetischen Ordnung der Kupfer(2)momente führt.

Im Gegensatz zu dem gerade beschriebenen Verhalten werden bei der Reduktion von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ die Sauerstoffionen rein statistisch aus den Ketten entfernt. Eine Ortho-II-Struktur wird nicht beobachtet. Schon bei einem Sauerstoffgehalt von 6.6 wird eine mittlere Kettenlänge von vier bis fünf Sauerstoffionen unterschritten. Die Supraleitung verschwindet und die Cu(2)-Spins ordnen antiferromagnetisch. In dem das noch größere Lanthan enthaltende $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ werden die Ketten sogar maximal fragmentiert, d.h. die Sauerstoffionen haben die Tendenz, so kurze Kettenstücke wie möglich zu bilden. Das Hyperfeinfeld und die Supraleitung verschwinden auch hier zwischen 6.6 und 6.7 Sauerstoffionen pro Elementarzelle.

Zusammenfassend kann man also feststellen: Mit zunehmendem Radius des seltenen Erd-Ions ändert sich die Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffionen innerhalb der Cu(1)-Ebene in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ von anziehend für Ytterbium, Yttrium, Thulium und Gadolinium über indifferent für Neodym bis hin zu einer abstoßenden Wechselwirkung im Fall von Lanthan.

3.4 Größe des Hyperfeinfeldes am Kupfer(2)

K. Kumagai [95] hat bereits 1992 darauf hingewiesen, daß das am Ort des Kupfer(2)ions wirkende Hyperfeinfeld vom Radius des in der $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindung enthaltenen seltenen Erd-Ions abhängt. Diese Werte können nun um die Resultate des größten Ions, Lanthan, und des kleinsten Ions, Ytterbium, ergänzt werden. In Abb.3.7 sind die eigenen und die von Kumagai gemessenen Resultate der Hyperfeinfeldern in Abhängigkeit von den Ionenradien eingezeichnet.

Man erkennt einen linearen Zusammenhang zwischen der Größe des Ions und der Stärke des Hyperfeinfeldes. Über die Ursache der unterschiedlichen an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ gemessenen Resultate ($\Delta B_{\text{Hyp}} = 0.157 \text{ T}$) kann nur spekuliert werden. Möglicherweise beeinflussen Verunreinigungen im Material das Ergebnis. Die insgesamt sechs Proben von zwei verschiedenen Herstellern besitzen, von der Probe mit dem Sauerstoffgehalt von 6.5 einmal abgesehen, ein auf 25 mT identisches Hyperfeinfeld. Da für das Feld im $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ähnliches festgestellt wird und eine lineare Abhängigkeit vom Ionenradius für viele Meßgrößen gilt (kritische Temperatur der Supraleitung [96], NQR-Frequenz, Gitterkonstanten und Atomabstände [97]), erscheinen die Werte von Kumagai zu hoch.

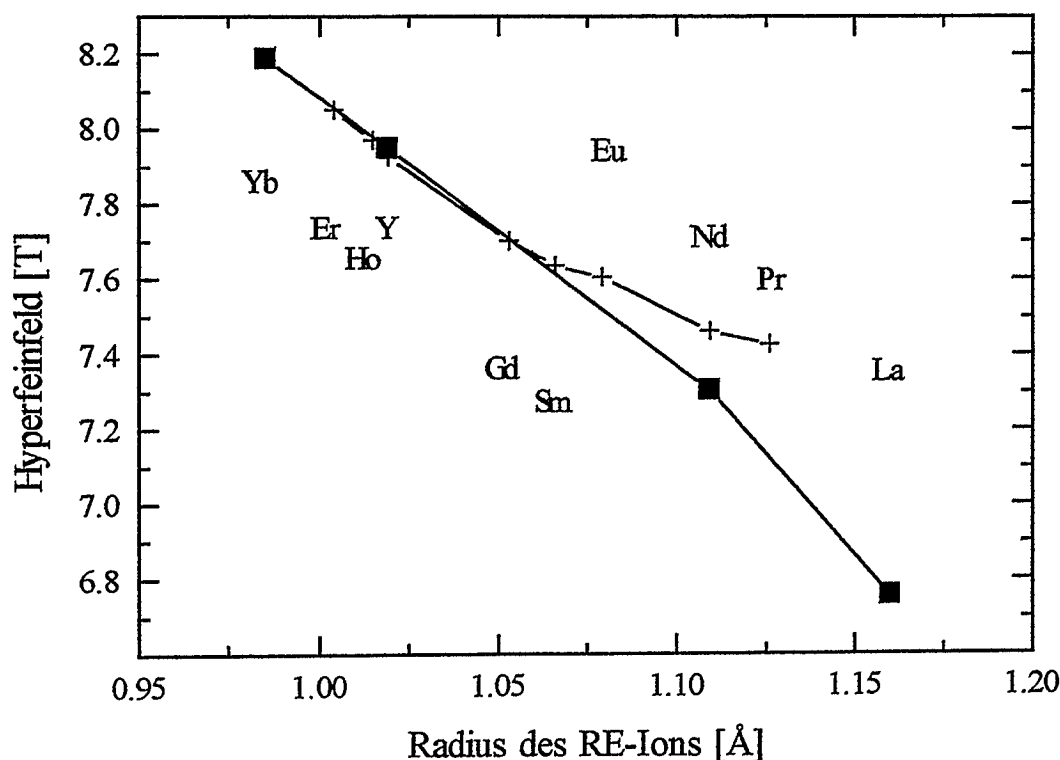


Abb.3.7: Hyperfeinfeldern am Ort des Kupfer(2)kerns in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ in Abhängigkeit vom Radius (aus [98]) des RE-Ions. Die Werte stammen von K. Kumagai (+) und aus eigenen Messungen (■).

Leider gibt es bislang keine Theorie, das Hyperfeinfeld zu berechnen. Das Feld ist die Summe aus einem durch das Moment des betrachteten Kupfer(2)ions erzeugten und einem transferierten Beitrag. Nach einer theoretischen Betrachtung von F. Mila [99] ist der Beitrag

der eigenen Schalen sehr gering. Wegen der nahezu linearen Abhängigkeit des Hyperfeinfeldes vom Ionenradius und damit auch von der Gitterkonstante und vom Abstand zwischen den Ionen der seltenen Erden und der Cu(2)-Ebene vermutete Kumagai, daß die Hybridisierung zwischen den 4f-Orbitalen und Cu(3d)-O(2p)-Orbitalen mit steigendem Ionenradius zunimmt. Da sich die Hyperfeinfelder der Kupfer(2)ionen in den $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen genau in diese Reihe einpassen, Lanthan aber keine 4f-Elektronen besitzt, scheidet diese Möglichkeit aus. Viel näherliegend scheint ein direkter Zusammenhang zwischen dem Abstand der nächsten Kupfer(2)nachbarn und der Größe des Hyperfeinfeldes zu sein. Je größer der Radius der seltenen Erden, desto größer ist auch die Gitterkonstante ([96,97]) und desto geringer ist der transferierte Beitrag zum Hyperfeinfeld.

Möglicherweise kann man über die Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes in den verschiedenen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen neue Erkenntnisse gewinnen. Immerhin konnten M. Masahiro [100] und C. Bucci [101] die relative Änderung der Untergittermagnetisierung im $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ bzw. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ mit Hilfe des Modells eines Quasi-2D-Antiferromagneten gut beschreiben. Untersuchungen mit Ionen anderer seltener Erden gibt es dazu bislang nicht.

KAPITEL 4

KUPFER(1)RESONANZ AN REINEN $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -EINKRISTALLEN

In diesem Kapitel werden Experimente und Ergebnisse der Kupfer(1)kernresonanz an antiferromagnetischen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Einkristallen beschrieben. Von besonderem Interesse ist die Resonanz des dreifach koordinierten Kupfers in der Cu(1)-Ebene. Diese Konfiguration, die bei jeder Sauerstoffkonzentration zwischen 6 und 7 vorliegt, wurde bislang kaum untersucht. Es werden zum ersten Mal die Komponenten des EFG-Tensors und des Verschiebungstensors angegeben und mit den Ergebnissen der Theorie verglichen.

4.1 Kernquadrupolresonanz

In Abb.4.1 sind die NQR-Spektren der beiden Einkristalle WAX28-5 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$) und TWOX215-2 ($\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$) dargestellt. Es sind ausschließlich die Resonanzen des zweifach und des dreifach koordinierten Kupfer(1) zu erkennen. Die Linien des vierfach koordinierten Kupfers fehlen bei diesen geringen Sauerstoffkonzentrationen vollständig. Die Cu(2)-Resonanz ist in den Frequenzbereich zwischen 60 und 110 MHz verschoben.

Der nach Gl.(3.1) aus den Spektren berechnete Sauerstoffgehalt beträgt 6.19 für den Kristall WAX28-5 und 6.17 für den Kristall TWOX215-2. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Angaben des Herstellers (jeweils 6.2) und den Ergebnissen der elastischen Neutronenstreuung (6.23 für WAX28-5) überein.

Die Breite der Resonanzlinien des zwei- und dreifach koordinierten Kupfer(1) beträgt mehr als 1 MHz und ist damit im Vergleich zu den Linien der Pulverspektren deutlich erhöht. Dies deutet auf eine größere Anzahl von Störzentren im Kristall hin. Die Qualität der besten, verfügbaren Kristalle ist immer noch geringer als die guter Pulverproben.

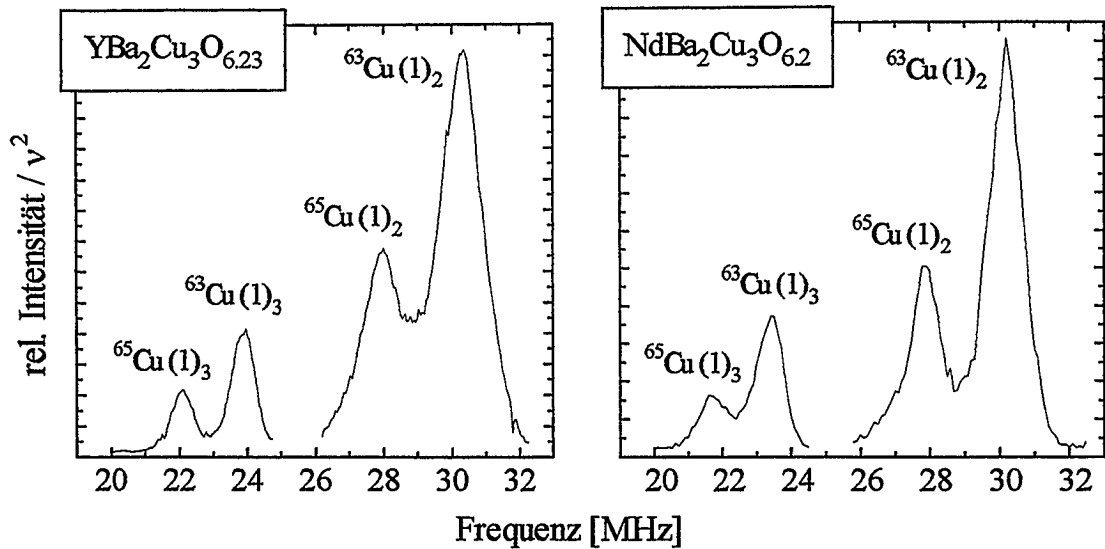


Abb.4.1: Spektren der Kernquadrupolresonanz des Kupfers in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ (WAX28-5, links) und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ (TWOX215-2, rechts).

4.2 Kernresonanz des Kupfer(1) im externen Magnetfeld

Für einen Kern mit Spin $3/2$ kann der Asymmetrieparameter η des EFG-Tensors durch Messungen der reinen Kernquadrupolresonanz nicht bestimmt werden. Um die Lage des Tensors im Kristallachsensystem zu ermitteln, sind Messungen der Kernresonanz mit äußerem Feld ohnehin unerlässlich. In Abb.4.2 sind die bei 4.2 K gemessenen Kernresonanzspektren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.23}$ bzw. $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ für drei unterschiedliche Orientierungen zwischen Magnetfeld und Kristallgitter dargestellt. Aufgetragen ist hier die gemessene Intensität gegen den Wert des externen Magnetfeldes bei fest vorgegebener Resonanzfrequenz. Ebenfalls eingezeichnet ist die Zuordnung der Resonanzlinien zu den verschiedenen Spektren, wie sie aus der Auswertung folgt. Alle Linien stammen vom Kupfer(1), da das am Kupfer(2) aufgrund der antiferromagnetischen Ordnung wirkende Hyperfeinfeld die Resonanzlinien des Cu(2) in den Frequenzbereich zwischen 60 und 110 MHz verschiebt.

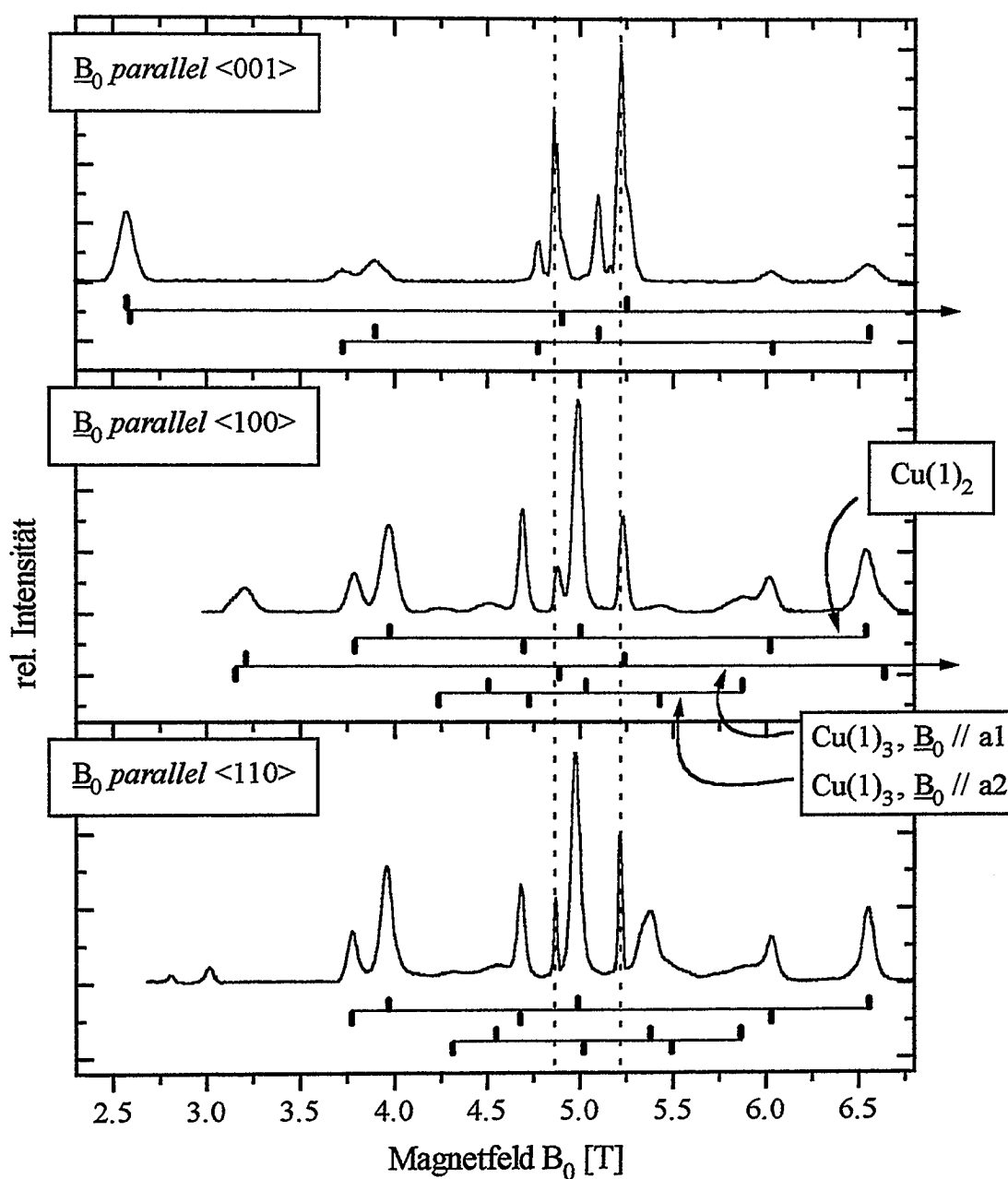


Abb.4.2: Kupfer(1)-NMR-Spektren der Kristalle TWOX215-2 ($\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$, Mitte und unten) und WAX28-6 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$, oben) gemessen bei 4.2 K, 59.0 MHz und verschiedenen Orientierungen des äußeren Magnetfeldes. Die zu den Kupferatomen verschiedener Koordination gehörenden Resonanzen erster Ordnung (Zentrallinie mit zwei Satelliten) sind unterhalb der Spektren zusammengefaßt. Dabei steht die jeweils obere Reihe von Markierungen für die Resonanz des zweifach koordinierten Kupfers, die anderen für die des dreifach koordinierten Kupfers. Oberhalb der Verbindungslinien sind die Linienpositionen von ^{63}Cu , unterhalb die von ^{65}Cu eingezeichnet. Die Pfeile (rechts) deuten an, daß für einige Satelliten das maximale Feld von 7 T nicht ausreicht. Die Resonanzen bei 2.8 und 3.0 T im Fall $\underline{B}_0$ parallel $\langle 110 \rangle$ sind Übergänge zweiter Ordnung des $\text{Cu}(1)_2$. Die gestrichelten Linien markieren die Resonanzfrequenzen des metallischen Kupfers.

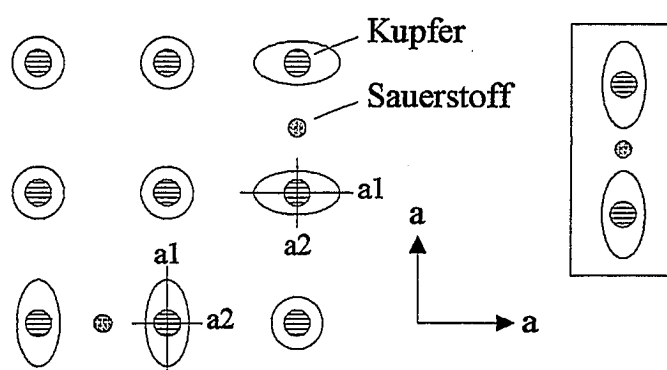
4.2.1 Orientierung der EFG-Tensoren für $\text{Cu}(1)_2$ und $\text{Cu}(1)_3$

Die Resonanzen des zweifach koordinierten Kupfers sind in den Spektren relativ einfach zu identifizieren. Dazu eine Vorüberlegung: Die 30 MHz NQR-Linie wird durch ein $\text{Cu}(1)$ -Atom hervorgerufen, das keinen direkten Sauerstoffnachbarn in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene hat. Auf der sehr lokalen Skala der Quadrupolwechselwirkung befindet sich dieses Kupferatom in einer tetragonalen Umgebung und damit im Schnittpunkt von drei paarweise zueinander orthogonalen Spiegelebenen. Daraus folgt unmittelbar, daß die Hauptachsen des EFG-Tensors mit den Kristallachsen identisch sind. Da die c -Achse vierzählige Symmetrie hat, ist der Tensor symmetrisch ($\eta=0$) und seine größte Hauptachse, V_{zz} , verläuft parallel zur c -Achse des Kristalls. Dieses Ergebnis ist auch an orientierten Pulverproben schon überprüft worden.

Nach Kap.2 bedeutet dies für den Fall eines zu V_{zz} parallelen externen Feldes, daß, von Knight- und chemischer Verschiebung abgesehen, die Zentrallinie bei einem Magnetfeld von $B = 2\pi\nu_L/\gamma$ liegt und die Satelliten dazu um $\pm 2\pi\nu_Q/\gamma$ verschoben sind (s. Anhang B.1.1). Im Falle eines zur c -Achse senkrechten Magnetfeldes ($\underline{B}$ parallel $\langle 100 \rangle$ und $\underline{B}$ parallel $\langle 110 \rangle$) müssen die Resonanzlinien des $\text{Cu}(1)_2$ aufgrund des symmetrischen Tensors identisch sein und sind damit leicht auszumachen. In Anhang B.1.2 sind die berechneten Feldwerte gegen den Winkel θ zwischen Magnetfeld und c -Achse aufgetragen. Im Vergleich zur Simulation eines Frequenzsweeps ist die Berechnung eines Feldsweeps aufwendiger, da man nur das Ergebnis, nämlich die fest vorgegebene Resonanzfrequenz, und nicht den für die Rechnung benötigten Startwert, in diesem Fall das Magnetfeld, kennt. Man erhält nun durch einen Fit der berechneten Werte an die Messung den Verschiebungstensor und den auf 0.2° genauen Azimutwinkel zwischen der c -Achse des Kristalls und der Richtung des äußeren Feldes. Dieser aus der $\text{Cu}(1)_2$ -Resonanz bestimmte Winkel wird als innerer Standard für die weitere Auswertung verwendet.

Das dreifach koordinierte Kupfer(1) befindet sich, genauso wie sein direkter Sauerstoffnachbar in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene, auf der Schnittgeraden zweier zueinander senkrechten Spiegelebenen. Damit sind zwei Hauptachsen des EFG-Tensors automatisch bestimmt. Die dritte muß senkrecht zu den beiden anderen stehen, so daß auch in diesem Fall das Achsensystem des Tensors mit dem des Kristalls übereinstimmt. Der EFG-Tensor braucht jedoch nicht symmetrisch zu sein, da alle Symmetrieachsen höchstens zweizählig sind. Eine zunächst grobe Auswertung des obersten Spektrums ($\underline{B}_0$ parallel c -Achse) ergibt neben dem Asymmetrieparameter $\eta=0.3$, daß die größte und die kleinste Hauptachse des EFG-Tensors in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene liegen. Dies ist auch die Ursache für die große Anzahl von Resonanzen im Fall eines parallel zur a -Achse stehenden Feldes. Der Gesamtkristall ist auf der Skala der Röntgenbeugung im Gegensatz zur lokalen Symmetrie tetragonal. Damit sind beide a -Achsen gleichwertig, jedoch steht eine parallel und die andere senkrecht zum externen Magnetfeld. Je nach dem, an welcher Stelle der Sauerstoff in die Ebene eingebaut wird, weist entweder die größte oder die kleinste Hauptachse parallel zum Magnetfeld. Gerade diese beiden Fälle sind mit der NMR unterscheidbar (s. Abb.4.3). Zur besseren Unterscheidung wird fortan die zur größten Hauptachse parallele Kristallachse mit a_1 und die zur kleinsten parallele mit a_2 bezeichnet.

Abb.4.3: Mögliche Verteilung des Sauerstoffs in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene. Die zusätzlichen Kreise und Ellipsen deuten die Symmetrie der EFG-Tensoren an. Prinzipiell ist nicht zu unterscheiden, wie der Sauerstoff den Tensor beeinflusst. Nach Kap.3.3.2 erscheint es wahrscheinlicher, daß die kleinste Hauptachse in Richtung des Sauerstoffs weist und nicht, wie im rechten Teilbild angedeutet, die größte.



Wenn der Kristall dagegen so eingebaut wird, daß das äußere Feld *parallel* zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung liegt, fallen die gerade beschriebenen Subspektren zusammen. Dies ist im untersten Spektrum von Abb.4.2 zu erkennen. Die Quadrupolwechselwirkung ist identisch für die Winkel 45° und 135° zwischen Magnetfeld und Hauptachse des Tensors. Wegen kleiner Abweichungen von der $\langle 110 \rangle$ -Richtung sind die Resonanzlinien des $\text{Cu}(1)_3$ aufgrund der in diesem Fall starken Abhängigkeit der Linienpositionen vom Azimutwinkel θ (s. Abb.B.3) sehr breit.

4.2.2 Exakte Auswertung der Spektren am Beispiel von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.23}$ (WAX28-5)

Grundsätzlich läßt sich ein Feldsweepspektrum durch die folgenden sechs Angaben beschreiben: Art des Isotops, Meßfrequenz, maximaler Eigenwert des EFG-Tensors V_{zz} , Asymmetrieparameter η , Verschiebung K und Richtung des Magnetfeldes bezüglich des EFG-Tensors, charakterisiert durch die Eulerwinkel θ und φ . In diesem Abschnitt soll anhand eines Beispiels die Auswertung der NMR-Spektren des Kupfers erläutert werden. Für die Resonanz des zweifach koordinierten Kupfers ist aus den NQR-Messungen und den Erläuterungen des letzten Abschnittes bereits bekannt:

- Die NQR-Frequenz beträgt $\nu = 30.22 \text{ MHz}$.
- Der Tensor ist symmetrisch wobei die größte Hauptachse der kristallographischen c -Achse entspricht.

Die Resultate eines Fits an die in drei unterschiedlichen Orientierungen des Kristalls aufgenommenen Kernresonanzspektren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Dabei wurden die Spektren beider Kupferisotope gleichzeitig angefitet.

	B_0 parallel c -Achse	B_0 parallel a -Achse	B_0 parallel $\langle 110 \rangle$
Resonanzfrequenz in MHz	33.0	59.0	59.0
Azimutwinkel θ in $^\circ$	2.0	88.2	89.8
Verschiebung K in %	-0.10	+0.19	+0.22

Tab.4.1: Ergebnisse der am Kristall WAX28-5 gemessenen Kupfer(1) $_2$ -Resonanz. Man beachte die nur sehr geringe Abweichung der tatsächlichen von der gewünschten Orientierung (0 bzw. 90°) des Kristalls.

Die unterschiedlichen Resonanzfrequenzen wurden verwendet, weil das maximale Magnetfeld 7 T beträgt, und zur exakten Auswertung die drei intensitätsstarken Hauptlinien (Zentrallinie und zwei Satelliten) benötigt werden. Insgesamt kann festgestellt werden, daß der möglichst achsenorientierte Einbau der kleinen Kristalle sehr gut gelungen ist.

Der Winkel θ geht in die Auswertung der Spektren des dreifach koordinierten Kupfers ein. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

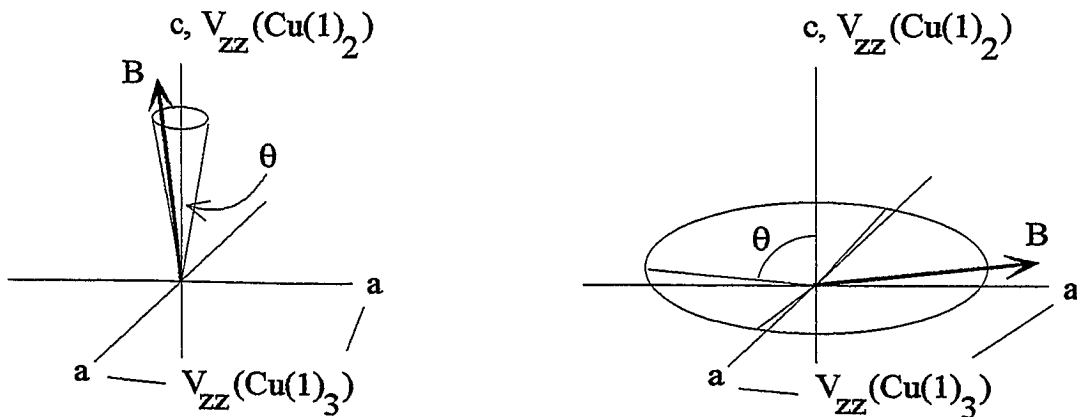


Abb.4.4: Orientierung des Magnetfeldes im Kristallachsensystem. Weitere Erklärungen im Text. Der Polarwinkel φ wird in der zu V_{zz} senkrechten Ebene gemessen.

a) $\mathbf{B}_0$ parallel zur c-Achse, $\langle 001 \rangle$

Der Vektor des magnetischen Feldes, der mit der c-Achse einen Winkel von $\theta = 2.0^\circ$ einschließt, muß folglich auf einem Kegel um die c-Achse herum liegen (s. Abb.4.4 links). Die Orientierung des Feldvektors muß nun von beiden a-Achsen des Kristalls aus beschrieben werden, da die größte Hauptachse des EFG-Tensors des dreifach koordinierten Kupfers (auch hier mit V_{zz} beschrieben) in diese Richtung weist. Dies geschieht über die Gleichungen* :

$$\begin{aligned} \cos \theta' &= \sin \theta \cdot \cos \varphi \\ \cos \varphi' &= \frac{\cos \theta}{\sqrt{1 - \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \varphi}} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Die ungestrichenen Größen beziehen sich auf $\text{Cu}(1)_2$ und werden von der c-Achse, die gestrichenen Größen auf $\text{Cu}(1)_3$ und werden von einer der a-Achsen aus gemessen. Der Polarwinkel φ ist jedoch nicht bekannt. Je nach dessen Betrag treten wieder zwei verschiedene Subspektren auf, die sich aber für kleine Azimutwinkel θ (nicht 90° wie in Kap.4.2.1) nur sehr wenig unterscheiden und für $\varphi = 45^\circ$ zusammenfallen. Eine Rechnung ergibt, daß die beiden Spektren für $\theta < 10^\circ$ und kleinen Abweichungen von $\varphi = 45^\circ$ sowohl bezüglich der Linienposition als auch der Übergangswahrscheinlichkeit symmetrisch aufspalten aber noch nicht trennbar sind. Damit macht man keinen Fehler, wenn man zur Auswertung der drei noch unbekannten Parameter V_{zz} , η und K die Linienschwerpunkte anfittet und für den Polarwinkel 45° (gemessen von c) einsetzt. Für die Winkel im Hauptachsensystem des dreifach koordinierten Kupfers gilt dann nach Gl.(4.1):

$$\theta' = 88.6^\circ \text{ und } \varphi' = 1.4^\circ.$$

* Die Winkel des Tensors sind nur modulo 180° und nicht bezüglich des Vorzeichens bestimmt.

Der maximale Feldgradient V_{zz} und der Asymmetrieparameter η sind bei gegebener NQR-Frequenz nicht unabhängig voneinander (s. Beispiel Anhang B.1.4). Nach Anhang A gilt für einen Kernspin $I=3/2$

$$v_{\text{NQR}} = \frac{eQ \cdot V_{zz}}{2h} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (4.2)$$

wobei die NQR-Frequenz in einem getrennten Experiment bestimmt wird. Das Ergebnis der Anpassung ist:

NQR-Frequenz	V_{zz}	η	K
23.86	$9.2 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$	0.30	+0.10 %

Tab.4.2: Ergebnisse der $\text{Cu}(1)_3$ -Resonanz am Kristall WAX28-5 für B_0 parallel c-Achse.

b) B_0 parallel zur a-Achse, $\langle 100 \rangle$

Die c-Achse schließt mit dem Vektor des magnetischen Feldes einen Winkel von 88.2° ein (s. Abb.4.4 rechts). Der Polarwinkel φ (gemessen von c) ist zwar nicht genau bekannt, wird aber in einem Fall um 0° im anderen um 90° betragen. Die Orientierung des Magnetfeldes wird wieder von den beiden kristallographischen a-Achsen aus beschrieben. Die Transformationsgleichungen sind:

$$\begin{aligned} \cos \theta' &= \sin \theta \cdot \sin \varphi \\ \cos \varphi' &= \frac{\cos \theta}{\sqrt{1 - \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi}} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Ein Fit an beide Subspektren der Messung ergibt jetzt neben den noch fehlenden Werten der Verschiebung die genaue Orientierung der beiden EFG-Tensoren bezüglich des externen Magnetfeldes. V_{zz} und η sind bereits von oben bekannt. Somit testet sich die Auswertung selbst, da zwischen den beiden Tensorlagen ein rechter Winkel liegen muß. Man erkennt dies in der Zusammenstellung der Werte am besten, wenn man die Richtung des Feldes nicht von den beiden Tensoren des dreifach koordinierten Kupfers aus beschreibt, sondern von der c-Achse des Kristalls (ungestrichene Größen).

	Tensor 1	Tensor 2
Richtung von V_{zz}	<i>parallel</i> zum Magnetfeld	<i>senkrecht</i> zum Magnetfeld
Richtung von V_{yy}	parallel zur c-Achse	parallel zur c-Achse
Richtung von V_{xx}	<i>senkrecht</i> zum Magnetfeld	<i>parallel</i> zum Magnetfeld
Verschiebung K in %	0.20	1.34
Azimutwinkel θ in $^\circ$	88.2	88.2
Polarwinkel φ in $^\circ$	94.3	3.6
Azimutwinkel θ' in $^\circ$	4.7	86.4
Polarwinkel φ' in $^\circ$	-67.2	88.2

Tab.4.3: Ergebnisse der $\text{Cu}(1)_3$ -Resonanz am Kristall WAX28-5 für B_0 parallel a-Achse. Die ungestrichenen Größen sind von der c-Achse, die gestrichenen Größen von der jeweils zum größten Eigenwert gehörenden Tensorachse aus gemessen. Auf die Meßfehler wird später eingegangen.

Die Differenz der von der c-Achse aus gemessenen Polarwinkel für die zwei Tensoren beträgt 90.7° und ist damit eine sehr gute Bestätigung des Auswerteverfahrens.

c) B_0 parallel zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung

Für beide möglichen Orientierungen des Cu-O-Cu-Clusters im tetragonalen Kristall (s. Abb.4.3) fallen die Resonanzlinien, wenn der Kristall exakt in der vorgegebenen Richtung eingebaut ist, zusammen. Wegen der in diesem Winkelbereich starken Abhängigkeit der Resonanzfrequenz vom Winkel θ bewirken kleine Abweichungen vom idealen Einbau schon eine deutliche Verbreiterung der Linien, so daß weitere Informationen nicht zu erhalten sind. Allerdings sind aufgrund der Spiegelsymmetrien der Tensoren sowohl der EFG-Tensor als auch der Verschiebungstensor durch die obigen Messungen bereits vollständig charakterisiert.

4.2.3 Die Genauigkeit der Auswertung am Beispiel des Kristalls WAX28-5

Man muß die Frage stellen, inwieweit das oben beschriebene Verfahren reproduzierbare Ergebnisse liefert. Bei einem Magnetfeld von 5 T entspricht eine Verschiebung von 0.20 % einem Wert von 10 mT, wobei die Halbwertsbreite der meisten Linien aber schon um etwa eine Größenordnung höher liegt. Um die Genauigkeit der NQR-Frequenzen zu ermitteln, wurden die Messungen mehrfach wiederholt und als Fehler die maximale Abweichung vom Mittelwert angenommen. Hieraus ergibt sich für das zweifach koordinierte Kupfer(1) eine NQR-Frequenz von 30.22 ± 0.05 MHz und für das dreifach koordinierte Kupfer(1) 23.86 ± 0.10 MHz.

Zum Test der NMR-Untersuchungen und der Fitprozedur wurden die Spektren für zwei verschiedene Orientierungen des Kristalls bezüglich des externen Feldes bei mehreren Resonanzfrequenzen untersucht. Ziel ist es, zu zeigen, daß die ermittelten Parameter unabhängig von der eingestellten Meßfrequenz sind. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4.4 und 4.5 zusammengestellt.

Magnetfeld parallel zur c-Achse							
	Cu(1) ₂					Cu(1) ₃	
Meßfrequenz in MHz	44.0	41.0	39.0	37.0	33.0	39.0	33.0
Azimutwinkel θ in °	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4!	5.4!
Asymmetrieparameter η	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.30	0.30
Verschiebung K in %	-0.11	-0.14	-0.10	-0.13	-0.16	0.04	0.06

Magnetfeld parallel zur a-Achse						
	Cu(1) ₂				Cu(1) ₃	
Meßfrequenz in MHz	59.0	51.0	45.0	39.0	59.0	39.0
Azimutwinkel θ in °	92.8	92.9	92.6	92.6	92.7!	92.7!
Polarwinkel φ in °					95.2	93.7
					5.0	5.4
Asymmetrieparameter η	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.31	0.30
Verschiebung K in %	0.14	0.10	0.13	0.16	0.24	0.29
					1.31	1.30

Tabellen 4.4 und 4.5: Zusammenstellung der Ergebnisse von Mehrfachmessungen. Alle Winkel, auch die des dreifach koordinierten Kupfers, sind zum von der c-Achse aus gemessen. Die mit "!" gekennzeichneten Werte sind aus den Messungen am Cu(1)₂ als innerer Standard übernommen. Am symmetrischen Tensor des Cu(1)₂ treten keine Polarwinkel auf.

Aus den bei unterschiedlichen Meßfrequenzen erhaltenen Ergebnissen für das zweifach koordinierte Kupfer ist zu entnehmen, daß die Azimutwinkel um höchstens 0.3° für die jeweilige Orientierung differieren. Nimmt man diesen Winkel mit in die Berechnung des Polarwinkels, der nur am $\text{Cu}(1)_3$ ermittelt werden kann, erhält man einen auf mindestens $\pm 1.0^\circ$ genauen Wert.

Der Asymmetrieparameter des EFG-Tensors des $\text{Cu}(1)_2$ ist mit hoher Genauigkeit 0, für $\text{Cu}(1)_3$ gilt $\eta = 0.30$ mit einem Fehler von höchstens 0.02. Damit ist für den Gradienten des elektrischen Feldes der einzig relevante Fehler die angegebene Unsicherheit der NQR-Frequenz. Die Verschiebung ist der mit dem größten Fehler behaftete Wert. Er muß mit mindestens ± 0.03 für das zweifach und ± 0.06 für das dreifach koordinierte Kupfer angenommen werden, was sich ganz erheblich auf den Fehler des Asymmetrieparameters des Verschiebungstensors auswirkt.

4.2.4 Zusammenstellung der Ergebnisse

In Tab.4.6 sind die Ergebnisse der Kernresonanzmessungen am zwei- bzw. dreifach koordinierten Kupfer(1) zusammengestellt. Bei Mehrfachmessungen ist hier der Mittelwert angegeben.

Die NQR-Frequenzen des zweifach koordinierten Kupfers in den drei Kristallen unterscheiden sich nur wenig. Da der EFG-Tensor symmetrisch zur c-Achse ist, läßt sich der Gradient des elektrischen Feldes am Ort des Kerns mit großer Genauigkeit angeben. Dem zunächst nicht spurfreien Verschiebungstensor ist ein isotroper Anteil überlagert. Zieht man diesen Anteil ab, so spiegelt auch dieser Tensor die Symmetrie der tetragonalen Umgebung wider.

Das dreifach koordinierte Kupfer liefert gegenüber dem zweifach koordinierten die bei weitem interessanteren Ergebnisse. Die NQR-Frequenzen unterscheiden sich um etwa 1.5% für den Yttrium bzw. Neodym enthaltenden Kristall. Die größte und die kleinste Hauptachse des EFG-Tensors liegen in der Basalebene, wobei experimentell nicht festgestellt werden kann, welche der beiden Achsen in Richtung des benachbarten Sauerstoffs weist (s. Kap.4.3). Der Wert für den Asymmetrieparameter von 0.30 ± 0.02 für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.23}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ stimmt nicht mit den aus Pulverspektren abgeleiteten Vermutungen eines Asymmetrieparameters von fast 1.0 (z.B. [102]) überein. Aufgrund des Auswerteverfahrens, bei dem Ergebnisse des $\text{Cu}(1)_2$ in die Auswertung des $\text{Cu}(1)_3$ eingehen, kann erstmals auch der Verschiebungstensor des dreifach koordinierten Kupfers bestimmt werden. Sowohl der isotrope Anteil als auch die anisotropen Komponenten sind erheblich größer als die für das zweifach koordinierte Kupfer. Im Rahmen der Meßgenauigkeit haben der EFG- und der Verschiebungstensor denselben Asymmetrieparameter. Beide Tensoren unterscheiden sich aber in ihrer Lage: Die größte Hauptachse des EFG-Tensors liegt parallel zur kleinsten des Verschiebungstensors und umgekehrt, wobei jeweils beide Achsen senkrecht zur c-Achse des Kristalls orientiert sind. Beide Tensoren spiegeln die lokal orthorhombische Symmetrie des $\text{Cu}(1)_3$ -Platzes wider.

Die Verschiebungen im $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ sind nur teilweise bekannt. Der Unterschied zum $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.23}$ beträgt für beide Koordinationen des Kupfers ungefähr 0.5% und kann auf die magnetischen Momente der Nd-Ionen zurückgeführt werden (s. Kap.4.4).

Kristall	WAX28-5		TWOX215-2		TWOX262-4
Zusammensetzung	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.23}$		$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$		$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$
Kupferplatz	$\text{Cu}(1)_2$	$\text{Cu}(1)_3$	$\text{Cu}(1)_2$	$\text{Cu}(1)_3$	$\text{Cu}(1)_2$
NQR-Frequenz in MHz	30.22(5)	23.86(10)	30.20(5)	23.51(10)	30.12(5)
Achse des EFG-Tensors parallel zur c-Achse	V_{zz}	V_{yy}	V_{zz}	V_{yy}	V_{zz}
parallel a1-Achse	sym.	V_{zz}	sym.	V_{zz}	sym.
parallel a2-Achse	sym.	V_{xx}	sym.	V_{xx}	sym.
V_{zz} in 10^{21} V/m^2	11.85(2)	9.22(4)	11.84(2)	9.08(4)	11.81(2)
V_{yy} in 10^{21} V/m^2	-5.93(2)	-5.99(2)	-5.92(1)	-5.90(2)	-5.91(2)
V_{xx} in 10^{21} V/m^2	-5.93(2)	-3.23(2)	-5.92(1)	-3.18(2)	-5.91(2)
Asymmetrieparameter η	0.00	0.30(2)	0.00	0.30(2)	0.00
Verschiebung, K_{cc} in %	-0.11(3)	0.07(6)	?	?	-0.12(3)
K_{a1a1} in %	0.19(3)	0.24(6)	-0.31(3)	-0.13(6)	0.12(3)
K_{a2a2} in %	0.19(3)	1.31(6)	-0.31(3)	0.81(6)	0.12(3)
isotroper Anteil: K_{iso} in %	0.09(3)	0.54(4)			0.04(3)
Eigenwerte des Verschiebungstensors, K_{zz} in %	c-Achse: -0.20(4)	a2-Achse: 0.77(7)			-0.16(4)
K_{yy} in %	a1-Achse: 0.10(4)	c-Achse: -0.47(7)			0.08(4)
K_{xx} in %	a2-Achse: 0.10(4)	a1-Achse: -0.30(7)			0.08(4)
Asymmetrieparameter η_K	0.00	0.2 ± 0.2	0.00		0.00

Tab.4.6: Ergebnisse der bei 4.2K an verschiedenen Einkristallen gemessenen NQR- und NMR-Spektren des Kupfer(1). Die a1- und a2-Achse sind makroskopisch nicht unterscheidbar. Die Fehler des Verschiebungstensors sind so groß (s.o.), daß der nur auf einige Grad genaue Einbau des Kristalls keine Auswirkung auf das Ergebnis hat. Die mit "?" versehenen Größen konnten nicht genau genug bestimmt werden, so daß einige Werte offen bleiben müssen. Eine Wiederholungsmessung ist nicht möglich, da der Kristall bereits reduziert wurde.

4.3 Der EFG - Tensor

Wie bereits im 2. Kapitel festgestellt, wird das Potential, aus dem sich der Gradient des elektrischen Feldes ableitet, von Kernen und Elektronen der den betrachteten Kern umgebenden Atome und Ionen erzeugt. Bislang ist es nur sehr unzureichend gelungen, Werte und Symmetrie des Feldgradiententensors des Kupfers in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ zu berechnen. Möglicherweise können die erstmals gemessenen Werte für das dreifach koordinierte

Kupfer(1) helfen, eine Theorie zu entwickeln. In Tab.4.7 sind alle Resultate des EFG-Tensors der verschiedenfach koordinierten Kupfer(1)ionen zusammengetragen.

	$\text{Cu}(1)_2$	$\text{Cu}(1)_3$	$\text{Cu}(1)_4$
NQR-Frequenz in MHz	30.22	23.84	22.1
Asymmetrieparameter η	0.00	0.30	>0.98
Feldgradient parallel c-Achse	V_{zz}	V_{yy}	V_{xx}

Tab.4.7: Zusammenstellung der Ergebnisse für die verschiedenfach koordinierten Kupferionen in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene. Die Werte für $\text{Cu}(1)_4$ sind oberhalb der kritischen Temperatur der Supraleitung gemessen und stammen aus [85,103].

4.3.1 Der Feldgradient des zweifach koordinierten Kupfers

Es gibt bislang zwei unterschiedliche Wege, Feldgradienten am Kern zu berechnen. Die neuere Methode ist eine von P.Blaha [104] vorgestellte Bandstrukturechnung auf der Basis der "linear-augmented-plane-wave"-Theorie. Mit dieser Theorie lassen sich die experimentellen Werte des Feldgradienten am Cu_2O ([105]) gut beschreiben. Im Falle von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ sind die Übereinstimmungen deutlich schlechter. Besonders für das dreifach koordinierte Kupfer(1) und das Kupfer(2) weichen Theorie und Experiment erheblich voneinander ab.

Der zweite anschaulichere Weg, den Feldgradienten theoretisch zu beschreiben, ist eine Zerlegung des Potentials in zwei voneinander unabhängige Beiträge ([106]): Einen liefern alle Valenzelektronen, die an kovalenten Bindungen zu benachbarten Atomen beteiligt sind und keine kugelsymmetrischen Wellenfunktionen besitzen, den anderen die umgebenden Ionen, die als Punktladungen behandelt werden.

$$V_{zz} = V_{zz}^{\text{Ionen}}(1 - \gamma_{\infty}) + V_{zz}^{\text{Valenz}} \quad (4.4)$$

$(1 - \gamma_{\infty})$ ist der Sternheimersche Antishielding-Faktor (s.u.). Der durch die Ionenladungen erzeugte Feldgradient läßt sich als Summe aller zweimal abgeleiteten Ionenpotentiale berechnen.

$$V_{zz}^{\text{Ionen}} = \sum_{r < R_{\text{max}}} \frac{n \cdot e}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \quad (4.5)$$

Die Summe wird über alle Ionen innerhalb einer Kugel mit dem Radius R_{max} gebildet. Hierbei ist n die Wertigkeit des jeweiligen Ions und z die Komponente des Abstandes r . Da die Reihe alterniert und die Summanden mit r^{-3} abnehmen, ist ein Kugelradius von 30 Å meist schon ausreichend, um ein stabiles Ergebnis zu erhalten. Den größten Beitrag für den Gradienten am $\text{Cu}(1)$ -Platz liefern natürlich die direkt benachbarten Sauerstoffionen. Der Valenzbeitrag, also der Beitrag der Löcher der verschiedenen d-Orbitale, kann dagegen nicht direkt berechnet werden. Für die Kupfer(1)ionen in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$ ist das aber auch nicht notwendig, da dieses Kupfer einfach positiv geladen ist und eine abgeschlossene Elektronenschale besitzt. Die anderen Ionen haben die Wertigkeiten Y^{3+} , Ba^{2+} , $\text{Cu}(2)^{2+}$ und O^{2-} .

Der Sternheimersche Antishielding-Faktor $(1 - \gamma_{\infty})$ beschreibt die Erhöhung bzw. Erniedrigung des Ionenbeitrages des Feldgradienten am Ort des Kerns durch seine eigenen Rumpfelektronen ([107]). Man kann diesen Effekt als eine Verschiebung der Elektronen in den abgeschlossenen Schalen aufgrund der nicht kugelsymmetrischen Verteilung der Kernladungen

verstehen. Dieser Beitrag hängt von der Ladung des beteiligten Kupferions ab und gilt strenggenommen nur für freie Teilchen. Die nach dem Hartree-Fock Verfahren oder gemäß der Störungstheorie berechneten Werte für $(1-\gamma_\infty)$ schwanken für ein einfach positiv geladenes Kupferion zwischen 16.0 und 22.5 ([108-110]). Nach Tab.4.6 beträgt der Feldgradient am Ort des Kupfer(1)kerns in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ $11.85 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ wohingegen der nach dem Punktladungsmodell Gl.(4.5) mit den üblichen Strukturdaten ([44,45]) für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ berechnete Wert $V_{zz}^{\text{Ionen}} = 1.85 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ beträgt. Eine solche Diskrepanz wurde auch schon in reinen Ionenkristallen beobachtet. Daher soll ein von M. E. Garcia [111] vorgeschlagener Weg verfolgt werden. Cu_2O , das sogenannte Kuprit, wird als der aus Kupfer und Sauerstoff bestehende Standardkristall betrachtet. Der Feldgradiententensor der Kupfers ist hier ebenfalls symmetrisch und es gilt $V_{zz} = 10.5 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$. Anhand der strukturellen Daten von Kuprit (z.B. [112]) läßt sich der Ionenbeitrag zu $V_{zz}^{\text{Ionen}} = 1.59 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ berechnen. Nach Gl.(4.4) erhält man hieraus den experimentellen Wert von 6.6 für $(1-\gamma_\infty)$. Überträgt man dieses Ergebnis auf die $\text{Cu}(1)_2$ -Resonanz in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ so ergibt sich eine berechnete NQR-Frequenz von 31.1 MHz, was mindestens so nahe am experimentellen Ergebnis liegt, wie die besten Resultate der Bandstrukturechnungen.

Dieses Punktladungsmodell soll nun auch auf die Resonanz des dreifach koordinierten Kupfers angewendet werden. Das Problem dabei ist, daß die Wertigkeit dieses Kupfers für eine beliebige Sauerstoffkonzentration zwischen 6 und 7 nicht bekannt ist und damit der Beitrag der Valenzelektronen des Kupfers nicht verschwinden muß.

4.3.2 Wertigkeit und Feldgradient des dreifach koordinierten Kupfers

Um es gleich zu Beginn vorwegzunehmen: Die Valenz des dreifach koordinierten Kupfers kann auch in dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden. So wird man sich darauf beschränken müssen, die Argumente für ein einfach bzw. zweifach geladenes $\text{Cu}(1)_3$ gegenüberzustellen.

Wenn man, wie oben beschrieben, den Gradienten des elektrischen Feldes am Ort des Kerns in einen Beitrag des Ionengitters und einen Beitrag der kerneigenen Valenzelektronen zerlegen kann, ist es naheliegend den Feldgradienten, in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten des Kristalls zu untersuchen. Da sich diese mit der Temperatur und dem auf den Kristall ausgeübten Druck ändern, muß man die Resultate der diesbezüglichen Messungen betrachten. So findet K. Müller [113], daß bei Drücken bis zu mehreren hundert Gigapascal die NQR-Frequenz von $\text{Cu}(1)_2$ zunimmt und die von $\text{Cu}(1)_4$ abnimmt. Gerade entgegengesetzt verhalten sich die Resonanzfrequenzen mit ansteigender Temperatur: Die NQR-Frequenz von $\text{Cu}(1)_4$ wird größer, die von $\text{Cu}(2)_2$ sinkt. Für das dreifach koordinierte Kupfer findet A. Egorov [114] ebenfalls eine abnehmende Resonanzfrequenz. Darüber hinaus beobachtet M. Mali [67,115], daß sich die NQR-Frequenz des $\text{Cu}(2)$ im antiferromagnetischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ mit zunehmender Temperatur erhöht. Zusammenfassend gilt: Jede durch Druck- oder Temperaturänderung erreichte Vergrößerung des Gitters führt zu einer Abnahme der NQR-Frequenzen von $\text{Cu}(1)_2$ und $\text{Cu}(1)_3$ und zu einer Zunahme der Frequenzen von $\text{Cu}(1)_4$ und $\text{Cu}(2)$.

Dieses Verhalten kann man folgendermaßen erklären: Das zweifach koordinierte Kupfer(1) ist einfach positiv geladen, so daß nur der Beitrag des Gitters zum EFG-Tensor wirksam ist. Ein vergrößertes Gitter bedeutet aufgrund der r^{-3} -Abhängigkeit eine Abnahme des Feldgradienten. Dies gilt allerdings nur, wenn die relativen Positionen der Atome innerhalb der Elementarzelle konstant bleiben oder sich zumindest nicht so stark gegenläufig verändern, daß sich der absolute Atomabstand verringert. Diese Voraussetzung ist zumindest bei einer

Temperaturvariation gegeben ([116]). Im Gegensatz zum $\text{Cu}(1)_2$ sind das vierfach koordinierte Kupfer(1) und das Kupfer(2) sicher zweifach positiv geladen. An den Kernen dieser Ionen wirkt also zusätzlich noch ein durch die nicht sphärisch verteilten Valenzelektronen erzeugter Feldgradient. Über diesen Beitrag ist nur bekannt, daß er viel weniger vom Abstand der Ionen untereinander abhängen wird als der aus den Punktladungen berechnete Anteil. Wenn der zusätzliche Gradient nun betraglich etwa doppelt so groß ist wie der Beitrag des Gitters aber entgegengesetztes Vorzeichen hat, kann eine Erniedrigung des Gitterbeitrages infolge einer Aufweitung eine Zunahme des Absolutwertes des Feldgradienten am Ort des Kerns bewirken. In diesem Modell verhält sich die NQR-Frequenz des dreifach koordinierten Kupfers wie die des einfach positiv geladenen $\text{C}(1)_2$ und entgegengesetzt der des zweifach positiv geladenen $\text{Cu}(1)_4$ und des $\text{Cu}(2)$. Nach dieser Überlegung ist das $\text{Cu}(1)_3$ nur einwertig.

Wenn das dreifach koordinierte Kupfer einfach positiv geladen ist, sollte es auch möglich sein, den Feldgradienten nach dem Punktladungsmodell zu berechnen. Man betrachte dazu die beiden Kupferionen neben einem einzigen Sauerstoffion in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene. Mit der Ladung +1 für alle $\text{Cu}(1)$, $\text{Cu}(2)^{2+}$, O^{2-} , Y^{3+} und Ba^{2+} erhält man $V_{zz}^{\text{Ionen}} = 1.45 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ mit dem Asymmetrieparameter $\eta = 0.86$ und der größten Hauptachse des Tensors parallel zur kristallographischen c-Achse. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß sich die beiden dem Sauerstoff in der Basalebene benachbarten Kupferionen aufgrund der Coulombwechselwirkung zum Sauerstoff hin verschieben. Bei einer Abweichung von etwa $0.3 \text{ \AA}$ vom eigentlichen Gitterplatz ergeben sich folgende Resultate: $V_{zz}^{\text{Ionen}} = 1.52 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ und $\eta = 0.3$. Die größte Hauptachse des EFG-Tensors liegt in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene senkrecht zur Verbindungslinie zum benachbarten Sauerstoff. Die zweitgrößte Achse weist entlang der c-Achse. Dies entspricht dem experimentellen Ergebnis. Die hieraus berechnete NQR-Frequenz beträgt 25.9 MHz und ist damit wie die Frequenz des zweifach koordinierten Kupfers nur wenig größer als der experimentelle Wert.

Dreifach koordiniertes Kupfer ist in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bei jeder Sauerstoffkonzentration, die größer als 6.0 und kleiner als 7.0 ist, vorhanden. Zusätzliche Ladungen in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene würden aber nach dem Punktladungsmodell unter Umständen zu ganz erheblichen Abweichungen von den oben berechneten NQR-Frequenzen führen. Nach Kap.3.1.3 ist die Resonanzfrequenz aber unabhängig vom Sauerstoffgehalt. Diesem Umstand soll Rechnung getragen werden, indem das Modell auf die unmittelbare Nachbarschaft des Kupfer(1) beschränkt wird. In einer Umgebung von $4.3 \text{ \AA}$ liegen 8 Bariumionen, 10 Apex-Sauerstoffionen und 4 Kupfer(1)ionen. Rechnet man damit die NQR-Frequenzen in der oben beschriebenen Weise aus, so ergeben sich für $\text{Cu}(1)_2$ 29.9 MHz und für $\text{Cu}(1)_3$ 25.3 MHz . Auch diese Werte stimmen gut mit dem Experiment (30.2 MHz und 23.8 MHz) überein und sind darüber hinaus unabhängig von der pauschalen Sauerstoffkonzentration in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene. Die Orientierung des EFG-Tensors ändert sich durch die Beschränkung gegenüber dem oben Gesagten nicht. Diese gute Beschreibung der Ergebnisse mit dem Punktladungsmodell ist ein weiteres Indiz dafür, daß das dreifach koordinierte Kupfer(1) nur einfach positiv geladen ist.

Auf der anderen Seite sprechen mehrere Argumente für ein zweiwertiges $\text{Cu}(1)_3$. Es ist bekannt, daß sich die Gitterkonstanten der Elementarzellen von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ für vergleichbare Sauerstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Art der enthaltenen seltenen Erden ändern ([96,97]). Dabei wird die Elementarzelle mit steigendem Ionenradius größer. In Abb.4.5 sind die dem Feldgradienten proportionalen NQR-Frequenzen für alle Kupferionen im Material gegen die kovalenten Radien der seltenen Erd-Ionen aufgetragen.

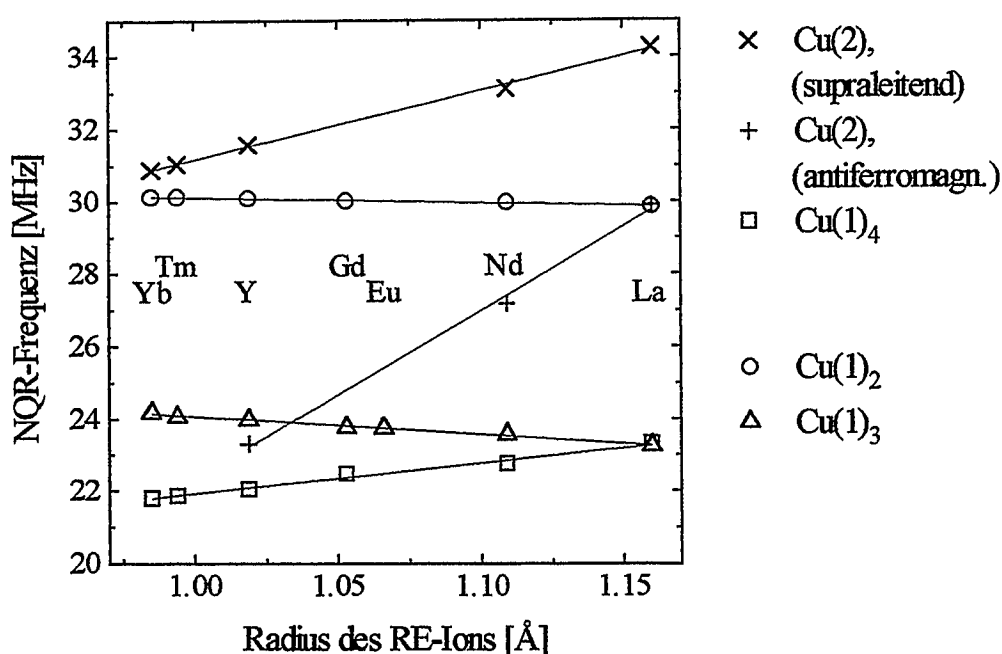


Abb. 4.5: NQR-Frequenzen des Kupfers in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ gegen den Radius des RE-Ions. Cu(1)_2 und Cu(2) (antiferromagnetisch) wurden bei einer Sauerstoffkonzentration von etwa 6.0, Cu(1)_4 und Cu(2) (supraleitend) bei 7.0 gemessen. Die angepaßten Geraden verdeutlichen den linearen Zusammenhang.

Da auch die Gitterkonstanten in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ von Ytterbium zu Lanthan hin zunehmen, suggeriert dieses Diagramm für das Kupfer(1)₂ und das für Kupfer(1)₃ eine einfach positive Ladung, so daß eine Aufweitung des Gitters zu einem Rückgang der NQR-Frequenz führen würde. Dies ist aber nicht richtig. Den größten Beitrag zum Feldgradienten liefert der Apex-Sauerstoff O(4). Nach einer Untersuchung von M. Guillaume[97] bleibt dessen Abstand zur Cu(1)-Ebene aber für alle $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen bei konstanter Temperatur unverändert. Rechnet man damit den Gradienten nach dem Punktladungsmodell aus, so wird dieser mit ansteigender Gitterkonstante bis zum Lanthan immer größer. Das widerspricht den in Abb. 4.5 gezeichneten Meßergebnissen. Offenbar haben die Ionen der seltenen Erden einen Einfluß auf die Ladungsverteilung, womit das ganze Modell der Punktladungen und damit die Schlußfolgerung auf die Wertigkeiten in Frage gestellt wird.

Ein weiterer, schwerwiegender Grund, der gegen die Einwertigkeit des Cu(1)_3 spricht, ist die Ladungsbilanz im gesamten Material. Im $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ liegt nahezu das gesamte Kupfer(1) in dreifacher Koordination vor ([36]). Wenn alle anderen Ionen aber die üblichen Wertigkeiten besitzen, müssen rein rechnerisch alle Kupferionen zweifach statt einfach positiv geladen sein.

Zusammenfassend kann man feststellen: Es gibt einige Gründe für ein nur einwertiges Cu(1)_3 , insbesondere stimmen die nach dem Punktladungsmodell mit empirischem Antishielding-Faktor berechneten NQR-Frequenzen gut mit den Meßergebnissen überein. Die Gegenargumente können aber nicht ausgeräumt werden. Insbesondere ist der Einfluß der verschiedenen seltenen Erden unklar.

4.4 Einfluß der magnetischen Momente von Kupfer(2) und Neodym auf den Verschiebungstensor

Im Falle der nichtleitenden, antiferromagnetisch geordneten $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen fehlt der Beitrag der Leitungselektronen zur Verschiebung, es existiert also keine Knight-Verschiebung. Der Einfluß der Entmagnetisierung auf die Verschiebung der Resonanzlinien läßt sich durch Messungen der Magnetisierung bestimmen. In Abb.4.6 sind die mit einem SQUID-Magnetometer bei Heliumtemperatur ermittelten Magnetisierungskurven dargestellt. Wie man leicht erkennt, ist die Magnetisierung des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.23}$ -Kristalls, die durch eine Verkantung der magnetischen Momente im äußeren Magnetfeld entsteht, vernachlässigbar klein. Der Wert von $\mu_0 M = 0.0013 \text{ T}$ bei einem externen Feld von 7.0 T liegt selbst bei einem Entmagnetisierungsfaktor von eins innerhalb des Fehlerintervalls, das bei der Bestimmung der Verschiebung berücksichtigt werden muß. Betrachtet man die aus inelastischer Neutronenstreuung bestimmte Kopplungskonstante der Kupfer(2)ionen von umgerechnet über 2000 T , so ist nachvollziehbar, daß ein Feld von 7 T nur wenig bewirken kann. Damit ist die gesamte für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.23}$ gemessene Verschiebung eine chemische Verschiebung. In der Literatur gibt es bislang nur eine Veröffentlichung zur chemical shift des zweifach koordinierten Kupfer(1). T. Shimizu [117] findet für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.48}$ $K_{cc} = -0.09\%$ und $K_{aa} = 0.13\%$ in sehr guter Übereinstimmung mit den eigenen Werten in Tab.4.6.

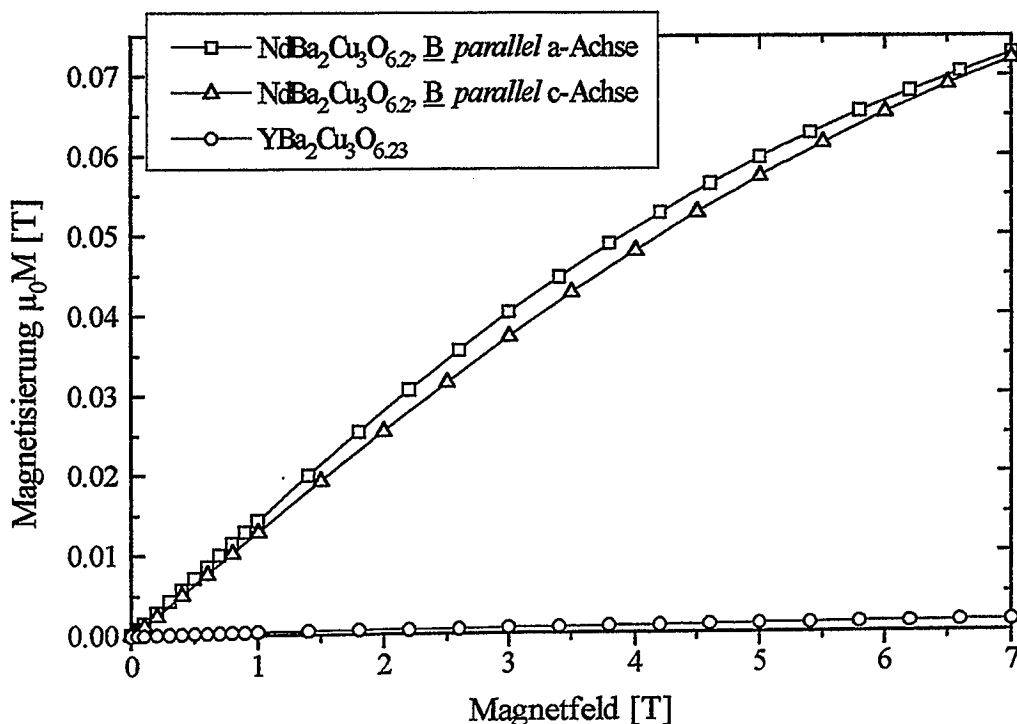


Abb.4.6: Magnetisierung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ (TWOX215-2) und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.23}$ (WAX28-5) aufgetragen gegen das von außen unter verschiedenen Orientierungen wirkende Magnetfeld. Alle Kurven wurden bei 4.2 K aufgenommen. In dieser Auftragung ist der durch verschiedene Orientierungen bedingte Unterschied in der Magnetisierung des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ -Kristalls vernachlässigbar.

Die an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ gemessene Magnetisierung ist deutlich größer als die an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.23}$ gemessene. Die Néel-Temperatur des Neodyms in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ liegt bei 1.5 K ([118]). Eine Auswertung der in Abb.4.6 dargestellten Magnetisierungskurven und der Suszeptibilitätsmessungen ergeben in der Hochtemperaturnäherung der Brillouinfunktion eine paramagnetische Magnetonenzahl $p_J = g_J \cdot (J(J+1))^{1/2}$ von 3.3 und 3.5 für die beiden untersuchten Fälle eines *parallel* zur a- bzw. c-Achse gerichteten Magnetfeldes. Dies stimmt gut mit dem für ein freies Nd^{3+} -Ion im Grundzustand $^4I_{9/2}$ erwarteten Wert von 3.6 überein, der auch schon an $\text{Nd}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ experimentell überprüft wurde ([119]). Die unterschiedlichen Magnetisierungskurven für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.23}$ sind also in den paramagnetischen Nd-Ionen begründet.

Aus der Gleichheit der beiden Magnetisierungskurven des $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ -Kristalls bei unterschiedlichen Orientierungen im äußeren Feld und dessen augenscheinlicher Würfelform kann man folgern, daß der Wert des Entmagnetisierungsfaktors nahe bei 1/3 liegen muß. Damit heben sich das Lorentzfeld und das entmagnetisierende Feld in etwa auf. Eine indirekte Auswirkung der Magnetisierung der Probe ist das von den Spins der Nd-Ionen erzeugte Magnetfeld am Ort des Kupfer(1). Da sich die Supraleitung zum einen und die antiferromagnetische Ordnung der magnetischen seltenen Erden zum anderen nicht ausschließen, gibt es offenbar keine oder höchstens eine sehr geringe Wechselwirkung zwischen den Cu(2)-O-Ebenen und dem Neodym. Daher erscheint es sinnvoll, das Zusatzfeld als Dipolfeld der Nd-Spins zu betrachten, für dessen Berechnung gilt:

$$\vec{B}_{\text{dip}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \text{rot} \frac{\vec{\mu} \times \vec{r}}{r^3} \quad (4.6)$$

Der Betrag des magnetischen Momentes μ kann direkt über die Spindichte aus der Magnetisierung berechnet werden und beträgt für ein äußeres Feld von z.B. 5 T etwa $0.93 \mu_B$. Das damit nach Gl.(4.6) berechnete Dipolfeld der Neodymionen ergibt am Cu(1)-Platz einen Wert von -0.021 T, was einer Verschiebung von -0.42 % entspricht. Das hier nur für einen Feldwert berechnete Beispiel muß auf den gesamten Feldbereich bis 7 T übertragen werden. Der durch die lineare Approximation der Magnetisierung gemachte Fehler (-0.46 % bei 2 T, -0.38 % bei 6 T) ist geringer als der Meßfehler der Verschiebung. Zieht man nun die in eine Verschiebung umgerechneten Dipolfelder des Neodyms von den am $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ -Kristall gemessenen Verschiebungen (s. Tab.4.6) ab, so erkennt man, daß die chemische Verschiebung im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht von der Art der seltenen Erden beeinflusst wird. Dieses Resultat ist letztlich nicht unerwartet, da die chemische Verschiebung nur von der direkten Nachbarschaft des betrachteten Ions abhängt.

KAPITEL 5

ANTIFERROMAGNETISCHE ORDNUNG

In diesem Kapitel wird ausführlich auf die in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ gefundenen antiferromagnetischen (AF) Ordnungen der Kupfer(2)ionen eingegangen. Die Kopplungsstärke zwischen den Momenten wird mit inelastischer Neutronenstreuung bestimmt. Die größte Austauschwechselwirkung mit einer Kopplungskonstanten J_0 von etwa -100 meV besteht zwischen den Kupferionen innerhalb einer Cu(2)-Ebene. Die Kopplung J_3 der durch die seltenen Erden getrennten Cu(2)-Doppelschichten beträgt immerhin noch $-(1-10)\text{ meV}$, wohingegen die Kopplung J_2 der Cu(2)-Ebenen über eine Cu(1)-Ebene hinweg äußerst schwach ist und -0.001 bis -0.04 meV beträgt ([40,74,120,121]). Gerade diese schwache Kopplung zwischen den um mindestens zwei Größenordnungen stärker gekoppelten Cu(2)-Doppelschichten wird durch Störungen im Kristall stark beeinflusst. In dieser Arbeit bezeichnen negative Kopplungskonstanten immer eine antiferromagnetische Ordnung.

5.1 Bisherige Ergebnisse

Da die reinen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen zwei Kupfer(2)ionen pro Elementarzelle besitzen und nur diese ein magnetisches Moment tragen, sind theoretisch die drei in Abb.5.1 dargestellten, antiferromagnetischen Strukturen möglich. Sie unterscheiden sich nur in einer entlang der kristallographischen c-Achse veränderten Stapelfolge der magnetischen Momente der Kupfer(2)ionen.

In allen drei Strukturen koppeln die Kupfer(2)ionen innerhalb der einzelnen Ebenen antiferromagnetisch. Unterschiede gibt es nur in den Kopplungen zwischen den Ebenen. Im AF1-Zustand koppeln alle Cu(2)-Ebenen antiferromagnetisch, die Stapelfolge ist $+O-+O-$, wobei O für das unmagnetische Kupfer(1) steht. In der AF2-Phase koppeln die nächsten Kupfer(2)ebenen antiferromagnetisch und die übernächsten ferromagnetisch ($+O+-O-$), in der AF3-Phase ist es umgekehrt ($+O--O+$). Die Existenz einer AF3-Phase konnte bislang nicht eindeutig nachgewiesen werden, wird aber in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{6+x}$ postuliert ([122]), um das magnetische Verhalten zu erklären.

Kap.8 werden abschließend Modelle diskutiert, die aufgrund der Al-Dotierung zu Momenten in der Cu(1)-Ebene führen können.

5.2 Nachweis der AF-Strukturen

Die AF2-Phase wird auch Tieftemperaturphase genannt. Sie ist, falls sie auftritt, bis zu den tiefsten untersuchten Temperaturen von 1.2 K stabil. Mit ansteigender Temperatur gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder bleibt die AF2-Struktur bis zur Néel-Temperatur bestehen oder sie wandelt sich bei einer Temperatur $T_{N2} < T_N$ in die AF1-Struktur um ([126,127]). Hierbei handelt es sich um einen ausschließlich magnetischen Phasenübergang. Strukturelle Änderungen gibt es, von der temperaturabhängigen Ausdehnung des Kristallgitters abgesehen, nicht.

Der Nachweis, welche antiferromagnetische Struktur im Kristall vorliegt, gelingt mittels Neutronenbeugung und der durch Zeeman-Effekt aufgespaltenen Kernquadrupolresonanz. Die Messung der Myonenspinresonanz ist für diesen Fall ungeeignet, da das detektierte Dipolfeld im Rahmen der Meßgenauigkeit für beide Phasen identisch ist.

5.2.1 Elastische Neutronenstreuung

Nach Gl.(2.19) gilt für den geometrischen Teil des Strukturfaktors in der AF1- bzw. AF2-Phase:

$$\begin{aligned} |F_{\text{geo}}| &\approx \mu_{\text{Cu}(2)} \cdot \cos(\pi l) \cdot \sin(2\pi lz), \text{ für AF 1} \\ |F_{\text{geo}}| &\approx \mu_{\text{Cu}(2)} \cdot \sin(\pi l) \cdot \cos(2\pi lz) \pm \frac{1}{2} \mu_{\text{Cu}(1)}, \text{ für AF 2} \end{aligned} \quad (5.1)$$

Hierbei ist l der zur c -Achse korrespondierende Index des Reflexes und z die relative Position der Kupfer(2)ionen innerhalb der Elementarzelle. Die Abhängigkeit des Strukturfaktors von den Indizes h und k wurde zur Vereinfachung weggelassen. Da die magnetische Zelle entlang der a -Achsen aber immer doppelt so groß ist wie die chemische Elementarzelle, müssen h und k halbzahlig sein. Gemäß Gl.(5.1) führt die AF1-Phase zu den magnetischen Reflexen $(h + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2}, l)$ und die AF2-Phase zu den Reflexen $(h + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2}, l + \frac{1}{2})$, wobei h, k, l ganzzahlig sind. So kann man die antiferromagnetische Ordnung im Material z.B. durch Untersuchung der beiden Reflexe $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$ bestimmen.

5.2.2 Zeeman-Aufspaltung der Kernquadrupolresonanz

Mittels der Kernresonanz wird nicht die Spinstruktur direkt, sondern es werden die aus ihr resultierenden Hyperfeinfelder detektiert. In der AF1-Phase sind alle Kupfer(2)spins vom Kupfer(1) aus betrachtet punktsymmetrisch angeordnet. Aufgrund dieser Symmetrie kann am Kupfer(1) kein internes Magnetfeld wirken. Die AF2-Struktur bricht diese Symmetrie, so daß man nicht erwarten kann, daß sich die Hyperfeinfelder am Kupfer(1) aufheben. Die Spinstruktur entlang der kristallographischen c -Achse und die in der AF1- bzw. AF2-Phase bei 4.2 K an zwei verschiedenen Proben gemessenen Spektren der Kernquadrupolresonanz des zweifach koordinierten Kupfer(1) sind in Abb.5.2 dargestellt.

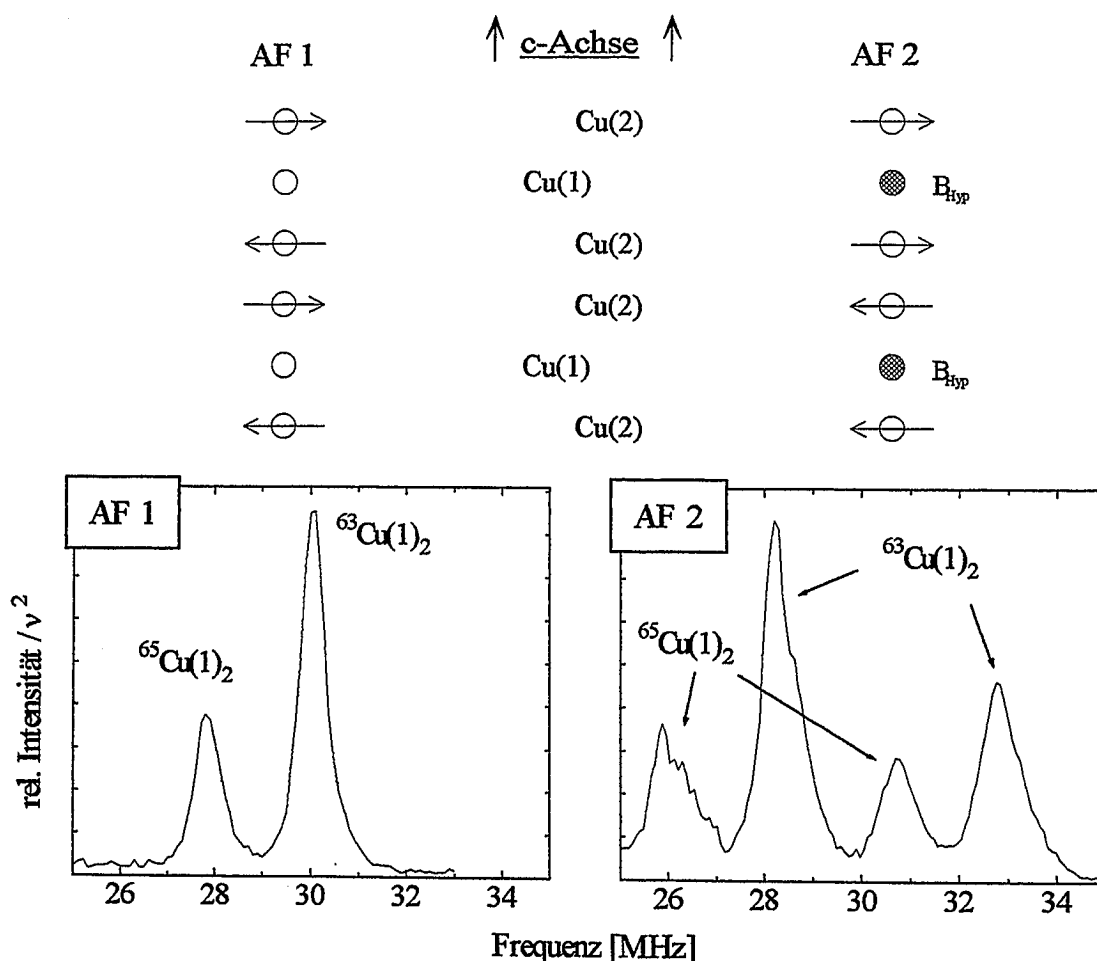


Abb.5.2: Spinstruktur der Kupfer(2)ionen in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (oben) und Spektren der Kernquadrupolresonanz des zweifach koordinierten Kupfer(1). Links: Undotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.19}$ im AF 1-Zustand. Rechts: $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.81}\text{Al}_{0.19}\text{O}_{6.28}$. Bedingt durch das Hyperfeinfeld spalten die NQR-Resonanzlinien beider Kupferisotope auf.

Den beiden Spektren ist zu entnehmen, daß im mit Aluminium dotierten Kristall am Ort des zweifach koordinierten Kupfer(1)kerns ein Hyperfeinfeld wirkt. Die noch bezüglich des Vorzeichens der magnetischen Quantenzahl entarteten Energieniveaus der reinen Kernquadrupolresonanz spalten unter dem Einfluß eines Magnetfeldes auf. Dadurch erhält man für beide Kupferisotope in dem hier betrachteten Frequenzbereich zwischen 25 und 35 MHz jeweils zwei Resonanzlinien.

Zur Auswertung des AF2-Spektrums benötigt man die Orientierung des Hyperfeinfeldes bezüglich des Kristallgitters. Diese ist wegen der relativ kleinen Aufspaltung aus den ohne äußeres Feld aufgenommenen Spektren nicht zu ermitteln. Da nach Kap.3 die magnetischen Momente der Kupfer(2)ionen senkrecht zur c-Achse orientiert sind, muß aus Symmetriegründen, sofern der Kupfer(1)kern nicht aus der Kupfer(1)ebene heraus verschoben ist, das innere Feld parallel zu den Momenten und damit auch senkrecht zur c-Achse liegen. Damit erhält man für das Hyperfeinfeld einen Wert von 0.201 ± 0.002 T. Eine experimentelle Bestätigung der Richtung des inneren Feldes wird in Kap.5.4 beschrieben.

5.3 Kernresonanz ohne äußeres Feld an Proben mit AF 2-Struktur

5.3.1 Ergebnisse der Kernquadrupolresonanz am Kupfer(1)

In diesem Abschnitt soll zunächst eingegrenzt werden, unter welchen Bedingungen die AF 2-Phase überhaupt auftritt. Die Proben, in denen diese Struktur nachweisbar ist, kann man in drei verschiedene Gruppen unterteilen.

1. Mit magnetischen Ionen dotiertes $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$:

Am Anfang der Untersuchungen an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ wurde dieses Material häufig mit Eisen dotiert, um Mößbauer-Messungen zu ermöglichen. Je nach Präparationsbedingungen substituiert Eisen bevorzugt Kupfer(1) oder Kupfer(2) ([128,129]). Proben mit einer Sauerstoffkonzentration nahe 6.0 befinden sich dann, wie in Abb.5.3 für $\text{TmBa}_2\text{Cu}_{2.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{6+x}$ zu erkennen, bei einer Temperatur von 4.2 K in der AF 2-Phase (s. auch [130-134]).

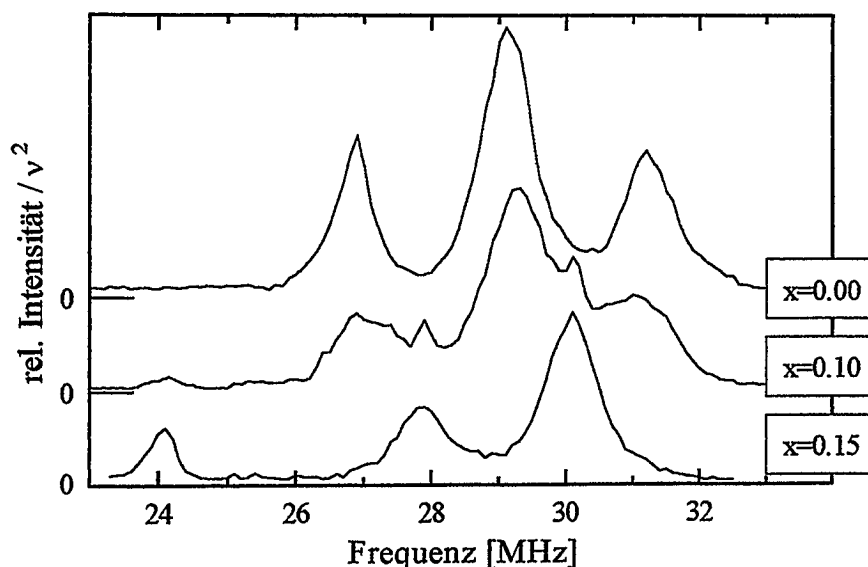
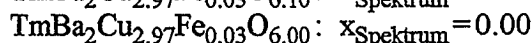
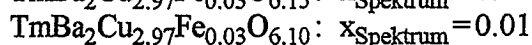
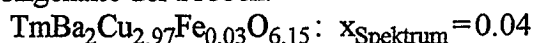


Abb.5.3: Bei 4.2 K aufgenommene Spektren von $\text{TmBa}_2\text{Cu}_{2.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{6+x}$ für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen.

Im Spektrum der Probe mit einem Sauerstoffgehalt von 6.15 erkennt man deutlich die nicht aufgespaltenen Linie des zweifach koordinierten Kupfer(1) bei etwa 30 MHz. Die Probe befindet sich also im AF 1-Zustand. Bei einer Sauerstoffkonzentration von 6.10 hat die Intensität dieser Linie deutlich abgenommen, darüber hinaus gibt es drei zusätzliche Resonanzlinien. Diese werden von einem zweifach koordinierten Kupfer erzeugt, an dessen Kern ein Magnetfeld von 0.08 T wirkt (die zu höheren Frequenzen verschobene Linie des ^{63}Cu fällt mit der zu niedrigeren Frequenzen verschobenen Linie des ^{63}Cu bei etwa 29 MHz zusammen). In dieser Probe existieren also bei 4.2 K AF 1- und AF 2-Phase nebeneinander. In $\text{TmBa}_2\text{Cu}_{2.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{6.00}$ wird ausschließlich die AF 2-Struktur mit einem Hyperfeinfeld von 0.09 T gefunden.

Die Resonanz des $\text{Cu}(1)_3$ (um 24 MHz) ist für $x=0.15$ noch zu erkennen und verschwindet mit abnehmendem Sauerstoffgehalt. Allerdings ist die Intensität der 24 MHz-Linie gegenüber undotierten Proben mit gleicher Sauerstoffkonzentration immer deutlich verringert. Aus den Spektren, die bezüglich der Relaxationszeiten und der

frequenzabhängigen Apparaturempfindlichkeit korrigiert wurden, ergeben sich nach Gl.(3.1) folgende Sauerstoffgehalte der Proben:



Genauso wie in den mit Eisen dotierten Proben bildet sich bei tiefen Temperaturen auch in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{6+x}$ die AF2-Struktur ([134]). Kobalt substituiert ausschließlich Kupfer(1)-plätze ([133]). Über die magnetische Struktur des mit Nickel dotierten Materials herrscht Uneinigkeit. Hierzu gibt es nur zwei Untersuchungen mit konträrem Ergebnis. Allerdings substituiert Nickel ähnlich wie Eisen beide Kupferplätze ([135]).

2. Mit unmagnetischen Ionen dotiertes $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$:

Die am häufigsten untersuchte, mit unmagnetischen Ionen dotierte $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindung ist wahrscheinlich $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$. Aluminium substituiert ausschließlich Kupfer(1)ionen ([44,136,137]). Obwohl es kein magnetisches Moment trägt, vollzieht sich bei Sauerstoffkonzentrationen nahe 6.0 mit abnehmender Temperatur der Übergang zur AF2-Phase. In Abb.5.4 sind die Spektren der drei innerhalb dieser Arbeit untersuchten Kristalle mit bekannter Al-Dotierung eingezeichnet.

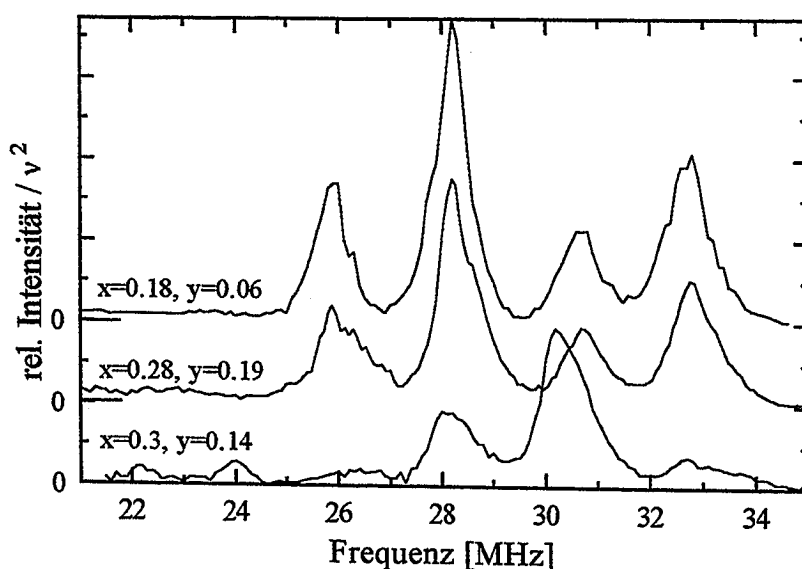


Abb.5.4: Bei 4.2 K aufgenommene NQR-Spektren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ -Einkristallen für verschiedene Aluminium- und Sauerstoffkonzentrationen.

Die Kristalle $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$ (TWOX197) und $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.81}\text{Al}_{0.19}\text{O}_{6.28}$ (WAX17) befinden sich bei 4.2 K im AF2-Zustand. Die Aufspaltung der Resonanzlinien des $\text{Cu}(1)_2$ wird durch ein Hyperfeinfeld von etwa 0.2 T hervorgerufen. Im Kristall $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.86}\text{Al}_{0.14}\text{O}_{6.3}$ (WAX1-1) werden dagegen wieder beide magnetischen Strukturen gefunden, wobei der Anteil der AF2-Phase sehr gering ist. In diesem Spektrum ist auch die Resonanz des dreifach koordinierten Kupfers zu erkennen, die in den Spektren der anderen beiden Kristalle auch mit sorgfältigsten Messungen nicht zu finden ist. Berechnet man wieder die Sauerstoffkonzentration der Proben aus den Spektren, so gilt $x_{\text{Spektrum}}=0.03$ für den Kristall WAX1-1 und $x_{\text{Spektrum}}=0$ für die beiden anderen.

3. Reine $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben mit RE=Neodym oder Lanthan:

Außer in dotierten Materialien wird die AF2-Struktur auch in den $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen gefunden, welche die relativ großen Ionen Neodym und Lanthan enthalten

(Abb.5.5). Hierbei kann ausgeschlossen werden, daß der Phasenübergang auf den Einbau von Verunreinigungen zurückzuführen ist.

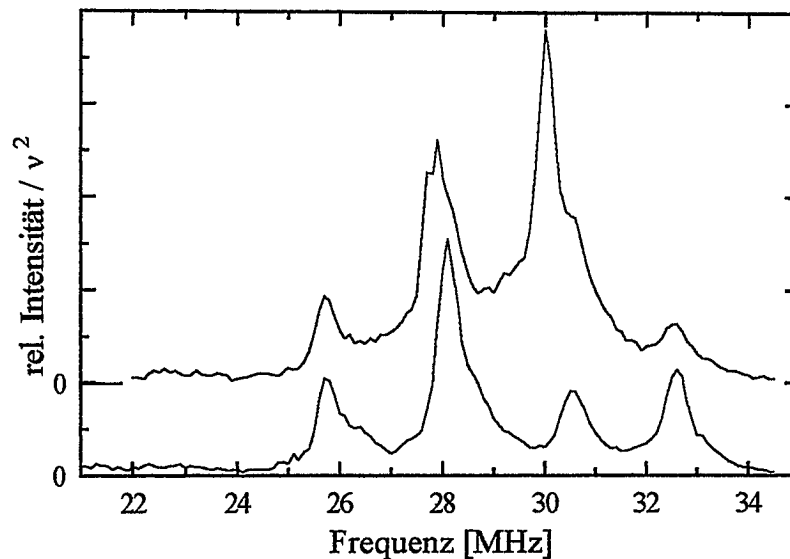


Abb.5.5: Bei 4.2 K aufgenommene Spektren von reinen $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ -Pulver. Beide Proben wurden im selben Arbeitsgang maximal reduziert.

Die Proben, deren Spektren oben abgebildet sind, stammen von verschiedenen Herstellern, wurden aber im selben Arbeitsgang so weit wie möglich auf eine Sauerstoffkonzentration nahe 6.0 reduziert. Die Aufspaltung des unteren Spektrums beweist, daß sich die gesamte Probe im AF2-Zustand befindet und am Kupfer(1)kern ein Hyperfeinfeld von 0.2 T wirkt. Im oberen Spektrum ist zusätzlich die Nullfeldresonanz mit geringer Intensität meßbar. In dieser Probe existieren AF1- und AF2-Phase nebeneinander. Die Resonanz des $\text{Cu}(1)_3$ ist in beiden Spektren nicht nachweisbar.

Fazit:

Zusammen mit den gerade vorgestellten Ergebnissen der Kernquadrupolresonanzen sind nun folgende Schlüsse zu ziehen:

- Bei festgehaltener Konzentration der Dotierungsatome und konstanter Temperatur tritt mit abnehmendem Sauerstoffgehalt die AF2-Struktur auf. Oder anders ausgedrückt: Mit abnehmender Sauerstoffkonzentration steigt die Übergangstemperatur T_{N2} an. In $\text{TmBa}_2\text{Cu}_{2.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{6+x}$ liegt sie für $x=0.15$ noch unter, für $x=0.0$ dagegen schon oberhalb von 4.2 K.
- Bei festgehaltenem Sauerstoffgehalt und konstanter Temperatur bildet sich bei Erhöhung der Konzentration der Dotierungsatome die AF2-Phase. Auch hier kann man wieder umgekehrt schließen: Je größer die Anzahl der Dotierungsatome, desto höher ist die Übergangstemperatur T_{N2} .
- Darüber hinaus hängt T_{N2} auch von der Ordnung der Dotierungsatome und des Sauerstoffs in der Kupfer(1)ebene und damit von Präparationsbedingungen und Wärmebehandlungen ab ([44,138]).
- Ausschließlich die Resonanzlinien des zweifach koordinierten Kupfers werden durch das Hyperfeinfeld aufgespalten.

- An einer Probe, die sich komplett im AF2-Zustand befindet, konnte noch nie die Resonanz des dreifach koordinierten Kupfers beobachtet werden, auch wenn es vom Betrag der Sauerstoffkonzentration (> 6.0) her zu erwarten wäre. Die $\text{Cu}(1)_3$ -Resonanz tritt höchstens dann auf, wenn sich noch einige Probenbereiche bei 4.2 K im AF1-Zustand befinden und eine nicht aufgespaltene $\text{Cu}(1)_2$ -Linie meßbar ist.
- Am Ort des $\text{Cu}(1)_3$ konnte noch nie ein Hyperfeinfeld detektiert werden.
- Der mittels NQR aus der Intensität des $\text{Cu}(1)_3$ bestimmte Sauerstoffgehalt in dotierten Proben ist immer zu gering. Dies gilt auch, wenn die Probe die AF1-Struktur aufweist.
- Das maximale Hyperfeinfeld beträgt bei 4.2 K für $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 0.2 T. In $\text{REBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{6+x}$ wurde dagegen noch nie ein inneres Magnetfeld über 0.170 T gemessen.

Anhand der Untersuchung der mit Aluminium dotierten Einkristalle sollen die sich aus diesen Resultaten ergebenden neuen Fragen in dieser Arbeit geklärt werden: Wie beeinflußt das Aluminium die Sauerstoffordnung? Wie kann das unmagnetische Aluminium ein magnetisches Moment in die $\text{Cu}(1)$ -Ebene einbringen? Wie sind die magnetischen Momente in den beiden Phasen orientiert, und wie ändern sie sich beim Phasenübergang?

5.3.2 Minimaler Sauerstoffgehalt der Proben mit AF2-Struktur

Aluminium und Eisen besitzen eine höhere positive Wertigkeit als das durch sie substituierte Kupfer. Zum Ausgleich der Ladungsbilanz besetzt ein Sauerstoffatom in der Kettenebene einen $\text{O}(1)$ - oder $\text{O}(5)$ -Platz zwischen dem Dotierungsatom und dem nächsten Kupfer(1). Dieses Kupferion ist zwar formal dreifach koordiniert, jedoch ist seine NQR-Resonanz nicht beobachtbar (s. Spektren in Kap. 5.3.1). Der zusätzliche Sauerstoff ist nicht mit den üblichen Reduktionsverfahren zu entfernen und kann daher nur nach einer Zerstörung der Probe nachgewiesen werden. Reduziert man eine dotierte Probe nach demselben Verfahren, nach dem eine undotierte Probe einen Sauerstoffgehalt von 6.0 erreichen würde, so verbleibt immer, abhängig von Art und Konzentration der Dotierungsatome, etwas Sauerstoff im Material. Die vom Hersteller gegebene Bezeichnung 6.0 steht also für die erwartete Konzentration und nicht für die tatsächliche. Der minimal erreichbare Sauerstoffgehalt läßt sich, wenn man nur einen Ladungsausgleich für die Aluminiumionen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ fordert, zu $6+3y/2$ abschätzen.

Auch in den die großen seltenen Erden Neodym und Lanthan enthaltenden $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen wird eine Sauerstoffkonzentration von 6.0 nicht erreicht. Die Ursache hierfür ist eine teilweise Besetzung der Ba-Plätze durch die seltenen Erden. Auch hierdurch erhöht sich die positive Wertigkeit des Materials, die durch den zusätzlichen Sauerstoff ausgeglichen wird. Diese Sauerstoffionen können ebenfalls durch Reduktion nicht entfernt werden, ohne die Verbindung zu zerstören.

In allen Proben, die bei tiefen Temperaturen die AF2-Phase bilden, ist der minimale Sauerstoffgehalt also immer größer als 6.0. Dies gilt sowohl für die mit Aluminium oder mit Eisen dotierten $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben als auch für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bzw. $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

5.3.3 Qualität der Einkristalle

Es ist bekannt, daß sich in undotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ -Pulverproben die AF1-Struktur bildet. Wie gerade dargelegt, gilt dies nicht für die die großen seltenen Erden enthaltenden $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ - und $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ -Pulverproben. Zunächst ist zu überprüfen, ob diese Aussagen auch auf die nach einem anderen Verfahren als das Pulver hergestellten Einkristalle

übertragen werden kann. Alle Einkristalle, an denen bislang eine AF 1-Struktur nachgewiesen wurde, hatten immer einen Sauerstoffgehalt von mehr als 6.1.

Einige undotierte Kristalle (WAX19-3, WAX64-2, TWOX262-4, WAX55-2, WAX55-3, TWOX215-3) wurden besonders lange bei hohen Temperaturen soweit wie möglich reduziert. Die anschließend aus den bei 4.2 K aufgenommenen NQR-Spektren ermittelten Ergebnisse bestätigen die aus den Messungen am Pulver gezogenen Schlüsse: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$ bildet die AF 1- und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$ die AF 2-Phase. Das am Kupfer(1) gemessene Hyperfeinfeld in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$ ist immer kleiner als 0.2 T. Wenn man die Größe dieses Feldes als ein Maß für die Qualität des Materials nimmt, so ist aufgrund des kleineren Hyperfeinfeldes am Kupfer(1) die Qualität der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Kristalle besser als die des Pulvers. Dies läßt zumindest vermuten, daß undotierte $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben mit sehr guter Kristallstruktur bei 4.2 K die AF 1-Struktur bilden.

Sowohl in antiferromagnetisch geordneten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Pulverproben als auch in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Einkristallen ist die magnetische AF 1-Ordnung bei allen Sauerstoffkonzentrationen die Grundstruktur (s. auch [42,44]). Die immer wieder zitierte Behauptung (s. Kap. 5.1), die Cu-O-Kettenfragmente und damit das dreifach koordinierte Kupfer(1) trüge ein statisches, magnetisches Moment ist damit klar widerlegt.

5.3.4 Kupfer(1)-NQR an mit Aluminium dotierten Einkristallen

Die drei Kupfer(1)spektren der Kristalle mit bekannter Aluminiumkonzentration wurden bereits in Abb. 5.4 dargestellt. Man erkennt deutlich aus allen drei Kurven, daß sich diese nicht durch eine einzige NQR-Frequenz beschreiben lassen. Unabhängig vom magnetischen Ordnungszustand werden im Rahmen der Meßgenauigkeit in allen drei Spektren jeweils dieselben drei Resonanzfrequenzen gefunden. Dies deutet auf drei nicht äquivalente Kupfer(1)plätze in der Basalebene hin, deren Häufigkeit proportional zur Intensität des jeweiligen Subspektrums ist. In Tab. 5.1 sind die aus den Spektren ermittelten Resultate zusammengestellt.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$ (TWOX197) - AF 2				
	NQR-Frequenz in MHz	29.86±0.10	30.24±0.05	30.56±0.07
AF 2	Hyperfeinfeld in T	0.201±0.004	0.200±0.002	0.200±0.004
	rel. Intensität in %	23±5	66±3	11±5

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.81}\text{Al}_{0.19}\text{O}_{6.28}$ (WAX17) - AF 2				
	NQR-Frequenz in MHz	29.94±0.10	30.20±0.05	30.68±0.07
AF 2	Hyperfeinfeld in T	0.199±0.004	0.201±0.002	0.199±0.004
	rel. Intensität in %	5±5	67±3	28±5

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.86}\text{Al}_{0.14}\text{O}_{6.3}$ (WAX1-1) - AF 1 und AF 2				
	NQR-Frequenz in MHz	29.93±0.10	30.20±0.05	30.65±0.07
AF 1	Hyperfeinfeld in T	<0.005	<0.005	<0.005
	rel. Intensität in %	7±5	36±3	32±3
AF 2	Hyperfeinfeld in T	0.201±0.005	0.199±0.002	0.200±0.004
	rel. Intensität in %	4±5	11±5	10±5

Tab. 5.1: Ergebnisse der NQR-Messungen bei 4.2 K an mit Aluminium dotierten Einkristallen. Für die Auswertung ist ein symmetrischer EFG-Tensor mit V_{zz} parallel zur c-Achse vorausgesetzt.

Die mittlere der drei Frequenzen, 30.2 MHz, entspricht der NQR-Frequenz in undotierten Einkristallen mit geringer Sauerstoffkonzentration. Ziel sollte nun die Konstruktion eines Modells sein, das innerhalb der Cu(1)-Ebene drei verschiedene Plätze mit jeweils leicht unterschiedlichen, aber symmetrischen Feldgradienten besitzt. Da für die Umgebung dieser Plätze aber nicht nur die Aluminium- und Sauerstoffkonzentration sondern auch ihre jeweilige Verteilung in der Cu(1)-Ebene, d.h. die Präparationsbedingungen, ausschlaggebend sind, kann die Untersuchung von nur drei Proben nicht ausreichen.

Interessanter erscheint die Analyse des Hyperfeinfeldes und seine Entstehung. Eine plausible Erklärung für die auftretende AF2-Struktur sind in der Cu(1)-Ebene lokalisierte magnetische Momente. Da das Aluminium selbst unmagnetisch ist (s. Kap.8), muß man davon ausgehen, daß es höchstens an den vier direkt benachbarten Kupfer(1)ionen ein magnetisches Moment induziert. Wenn nun das an den Kupferkernen beobachtete Hyperfeinfeld durch die Hyperfeinkopplung der eigenen Hüllenelektronen entsteht, können bei kleinen Aluminium- und Sauerstoffkonzentrationen (z.B. $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$, TWOX197) etwa 75 % aller Kupfer(1)ionen kein magnetisches Moment tragen. Damit müßte an deren Kernorten ein deutlich geringeres oder gar kein Hyperfeinfeld wirken. Dafür gibt es in den Spektren aber keinerlei Anzeichen. Damit kann man eindeutig feststellen: Die Kupfer(1)ionen, an deren Kernorten das Hyperfeinfeld von 0.2 T wirkt, besitzen kein eigenes magnetisches Moment. Stattdessen ist das gemessene Feld auf die zueinander parallel orientierten magnetischen Momente in den benachbarten Cu(2)-Ebenen zurückzuführen (Abb.5.1).

5.3.5 Vergleich der Kupfer(2)-NMR in beiden Phasen

Nach der Untersuchung der Kupferionen in der Kettenebene, stellt sich natürlich die Frage, ob die unterschiedlichen magnetischen Strukturen auch Auswirkungen auf die lokalen Verhältnisse der Kupfer(2)ionen haben. Dazu sind in Abb.5.6 die ohne äußeres Magnetfeld aufgenommenen Kupfer(2)kernresonanzspektren einiger Einkristalle dargestellt.

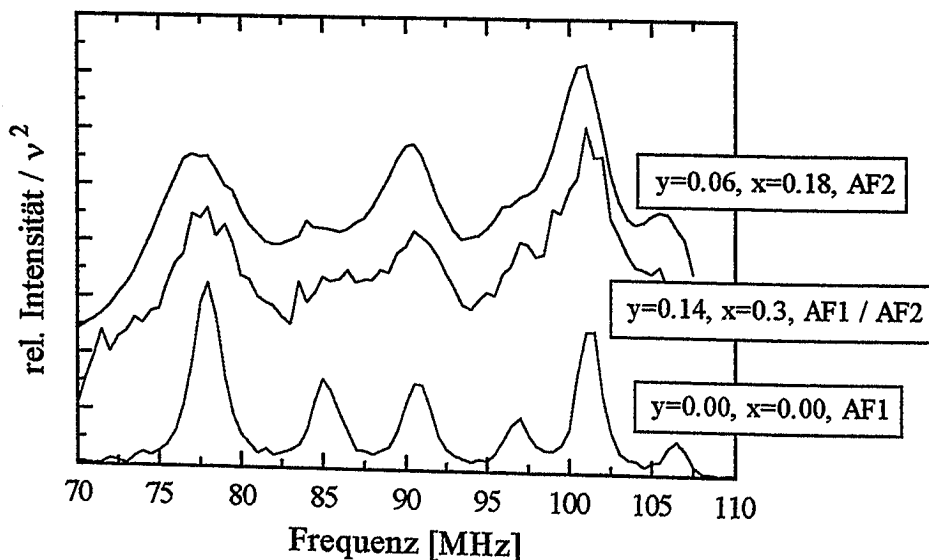


Abb.5.6: Spektren der bei 4.2 K gemessenen Kupfer(2)resonanz der Einkristalle TWOX197 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$, oben), WAXI-1 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.86}\text{Al}_{0.14}\text{O}_{6.3}$, Mitte) und TWOX262-4 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$, s. auch Tab.4.6). Die Kurven sind entlang der Ordinate gegeneinander verschoben.

Der auffälligste Unterschied zwischen den drei Kurven besteht zunächst in den sehr verschiedenen Linienbreiten. Vergleicht man die Resonanzlinien des Kristalls TWOX197 mit den relativ schmalen Linien des Kristalls TWOX262-4, so verbreitert sich die Zentrallinie weniger als die beiden Satelliten. Dies bedeutet, daß ein Großteil der zusätzlichen, inhomogenen Verbreiterung der Linien auf eine Verteilung der Quadrupoleffekte zurückzuführen ist. Diese wiederum wird durch die Dotierung mit Fremdatomen verursacht.

Die aus den Spektren ermittelten Werte für das Hyperfeinfeld und die NQR-Frequenz sind in Tab.5.2 zusammengestellt. Wie schon in Kap.3.2.2 festgestellt, beträgt der Winkel zwischen der zur c-Achse parallelen Hauptachse des EFG-Tensors des Kupfer(2) und dem Hyperfeinfeld $90 \pm 5^\circ$.

Kristall	TWOX197	WAX1-1	TWOX262-4
AF-Struktur	AF 2	AF 1 / AF 2	AF 1
NQR-Frequenz [MHz]	23.5 ± 0.3	23.4 ± 0.3	23.5 ± 0.2
Hyperfeinfeld [T]	7.889 ± 0.007	7.925 ± 0.010	7.936 ± 0.002

Tab.5.2: Ergebnisse der in Abb.5.6 dargestellten Spektren der Kupfer(2)resonanz.

Die NQR-Frequenzen der Kupfer(2)kerne und damit die Ladungsverteilung in der Cu(2)-Ebene sind für die drei untersuchten Kristalle im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Dies ist unabhängig vom Aluminiumgehalt und unabhängig vom antiferromagnetischen Ordnungstyp. Im Gegensatz zur NQR-Frequenz ist das Hyperfeinfeld im Kristall mit AF2-Struktur signifikant um 0.6% kleiner. Die Ursachen hierfür könnten in der Dotierung, in möglicherweise verschiedenen Gitterkonstanten oder in der antiferromagnetischen Struktur liegen. Alle drei Möglichkeiten führen zu einer Änderung des transferierten Feldes, welches nach einer Theorie von F. Mila [99] den größten Beitrag zum gemessenen Feld liefert. Die für die Abnahme des Feldes notwendige Änderung der Gitterkonstanten kann aus dem Vergleich der Resultate der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ - und der $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben abgeschätzt werden und betrage weniger als 0.003 Å.

Das aus Messungen der Neutronenstreuung ermittelte magnetische Moment der Kupfer(2)ionen kann natürlich auch die Ursache für eine Änderung des Hyperfeinfeldes sein. Das Moment ist zum einen aber höchstens auf 5% genau anzugeben und schwankt zum anderen je nach Literaturangabe [41,43,44] um insgesamt bis zu 12%. Die Werte des Hyperfeinfeldes sind also viel genauer.

So bleibt festzuhalten: Die Kupfer(2)resonanz an Kristallen mit AF1- bzw. AF2-Struktur ist bis auf ein nur wenig unterschiedliches Hyperfeinfeld identisch.

5.3.6 Größe des Hyperfeinfeldes am Kupfer(1)

Das am Kupfer(2) mittels Neutronenstreuung gemessene geordnete magnetische Moment beträgt in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ etwa $0.6 \mu_B$ pro Ion und ist aufgrund der Meßfehler für die beiden magnetischen Phasen nicht unterscheidbar. Betrachtet man alle Kupfer(2)ionen als magnetische Dipole, so beträgt die Summe aller Dipolfelder am Ort eines Kupfer(1)kerns 0.008 T. Dieses Resultat ist um den Faktor 25 kleiner als das dort gemessene Hyperfeinfeld. Den wesentlichen Beitrag zum Feld von 0.2 T muß also ein transferiertes Hyperfeinfeld, das über die 2p-Elektronen des Apex-Sauerstoffs O(4) vermittelt wird, liefern.

Das maximale am Kupfer(1) auftretende Hyperfeinfeld beträgt sowohl für dotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ als auch für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 0.200 ± 0.002 T. Da die

Abstände zwischen Cu(2)-O(4)-Cu(1)-O(4)-Cu(2) unabhängig von der Art des seltenen Erd-Ions sind ([97]), kann man folgern, daß auch das magnetische Moment auf dem Kupfer(2)platz in allen drei Verbindungen identisch ist. Das aus Untersuchungen der Neutronenbeugung bestimmte magnetische Moment des Kupfer(2) ist leider viel zu ungenau, um dies zu bestätigen oder zu widerlegen. Für $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ schwanken die Ergebnisse für das Moment um 12 %, für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ bei identischem Sauerstoffgehalt sogar zwischen $0.40 \mu_B$ ([91]) und $0.80 \mu_B$ ([90]) pro Kupfer(2)ion. $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ wurde diesbezüglich noch nicht untersucht.

5.4 Winkel zwischen der c-Achse und dem am Kupfer(1) wirkenden Hyperfeinfeld

Zur Bestimmung der Richtung des am Kupfer(1) wirkenden Hyperfeinfeldes wird diesem ein parallel zur c-Achse gerichtetes äußeres Magnetfeld überlagert. Je nach dessen Größe ergeben sich unterschiedlich hohe, resultierende Felder, die darüber hinaus verschiedene Winkel mit der c-Achse einschließen. Da der EFG-Tensor symmetrisch zur c-Achse ist (s. Feldsweeps, Kap.5.5.2), ist dies der einzig relevante Winkel. Der Theorie ist zu entnehmen, daß die durch ein kleines Magnetfeld bedingte Zeeman-Aufspaltung der Kernquadrupolresonanzen für einen Winkel von 54.74° (Lösung des zweiten Legendre Polynoms $1 - 3 \cos^2 \theta = 0$) verschwindet. Mit anderen Worten: Je zwei Energieniveaus im Anregungsspektrum haben bei diesem Winkel dieselbe Differenz. Erhöht man jetzt das äußere Feld ausgehend von 0 so verringert sich der Winkel θ zwischen der c-Achse des Kristalls und dem zunehmenden resultierenden Feld. Auf diese Weise kann man, ohne die Lage des Kristalls verändern zu müssen, das Magnetfeld bezüglich des EFG-Tensors neu orientieren.

In Abb.5.7 sind die bei verschiedenen äußeren Feldern aufgenommenen Spektren der Kernresonanz aufgetragen. Im rechten Teil der Abbildung ist die Orientierung des resultierenden Magnetfeldes schematisch dargestellt. Die Winkel zur c-Achse wurden unter der Annahme berechnet, daß das Hyperfeinfeld senkrecht und das externe Feld parallel zur c-Achse stehen. Kleine Abweichungen (einige Winkelgrad) vom idealen Einbau des Kristalls sind bei diesen kleinen Magnetfeldern nicht gravierend. Aus dem so ermittelten Gesamtfeld und dem Azimutwinkel θ sowie den von oben bekannten NQR-Frequenzen und einem Asymmetrieparameter von null wurden für beide Kupferisotope die Resonanzspektren berechnet (s. Anh.B.1.5) und nicht als Fitparameter variiert. Die Intensitäten und die Breiten der Resonanzlinien der theoretischen Spektren wurden den Meßwerten angepaßt.

Es ist offensichtlich, daß sich die Meßwerte durch die berechneten Kurven ausgezeichnet beschreiben lassen. Bis auf einen Fehler von $\pm 5^\circ$ ist damit experimentell nachgewiesen, daß das am Kupfer(1) gemessene Hyperfeinfeld senkrecht zur c-Achse wirkt. Damit wird in allen folgenden Auswertungen ein Winkel von 90° zwischen c-Achse und Hyperfeinfeld vorausgesetzt. Für den Fall, daß das resultierende Feld mit der zum größten Eigenwert des EFG-Tensors gehörenden Hauptachse einen Winkel von 54.2° einschließt, verschwindet die Aufspaltung der Resonanzlinien trotz des Magnetfeldes. Die unsymmetrische Linienform ist in den drei verschiedenen NQR-Frequenzen (s. Tab.5.1) begründet.

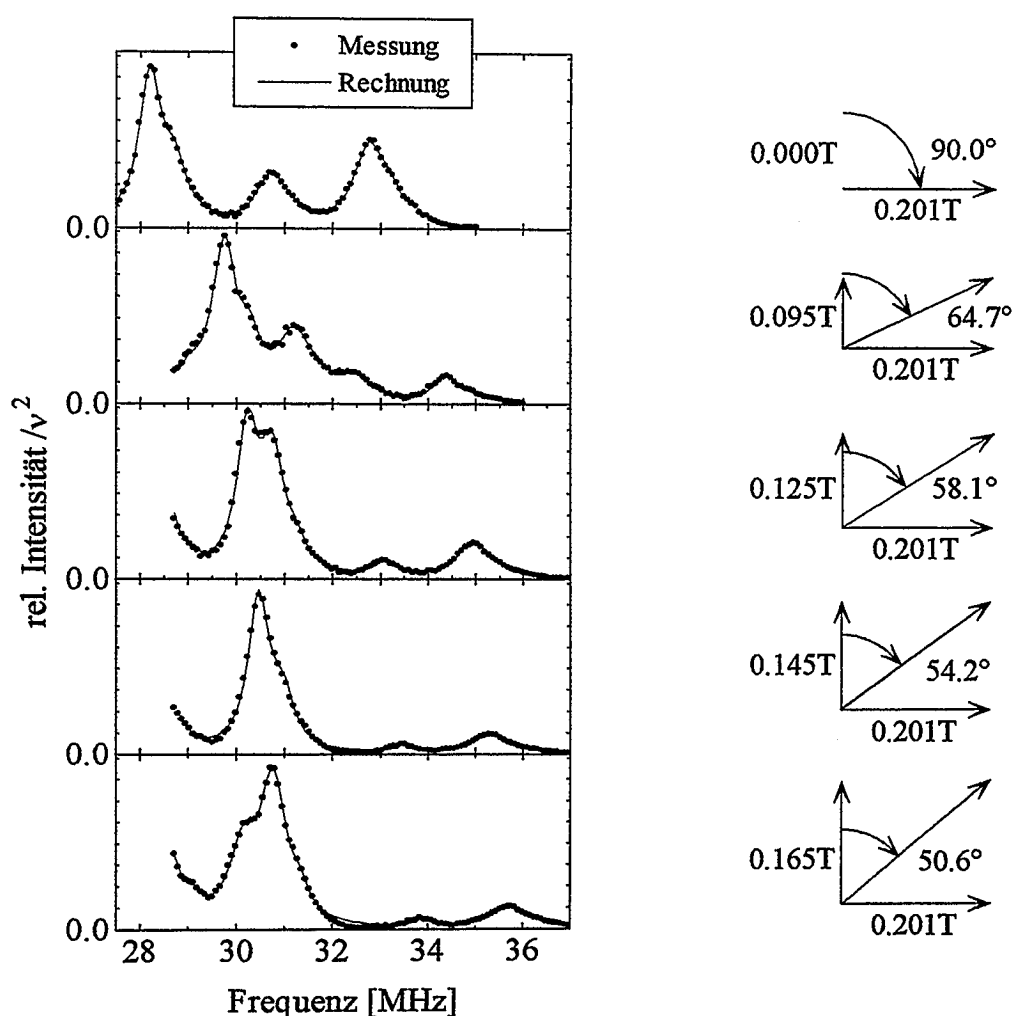


Abb.5.7: Spektren der Kernresonanz des $\text{Cu}(1)_2$ in der AF2-Phase im Kristall WAX17 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.81}\text{Al}_{0.19}\text{O}_{6.28}$). Das externe Magnetfeld ist parallel zur c-Achse orientiert, das Hyperfeinfeld steht senkrecht dazu. Weitere Erklärungen im Text.

5.5 NMR an mit Aluminium dotierten Einkristallen

5.5.1 Auswirkung des Hyperfeinfeldes auf NMR-Spektren

Das am zweifach koordinierten Kupfer(1) in der AF2-Phase wirkende Hyperfeinfeld von 0.2 T ist in den Feldsweepspektren nicht so einfach nachweisbar wie in den NQR-Spektren. Dies kann man leicht an den verschiedenen, in Abb.5.8 dargestellten Kurven erkennen. Aufgezeichnet sind hier die Spektren des Kristalls TWOX142-3 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6.0}$), wobei das äußere Feld einmal *parallel* zur $\langle 100 \rangle$ - und einmal *parallel* zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung liegt sowie das mit einem *parallel* zur $\langle 100 \rangle$ -Richtung stehenden Feld aufgenommene Spektrum des undotierten Kristalls WAX28-5 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.23}$). Der mit Aluminium dotierte Kristall befindet sich bei der Meßtemperatur von 4.2 K in der AF2-Phase, der reine Kristall besitzt die AF1-Struktur.

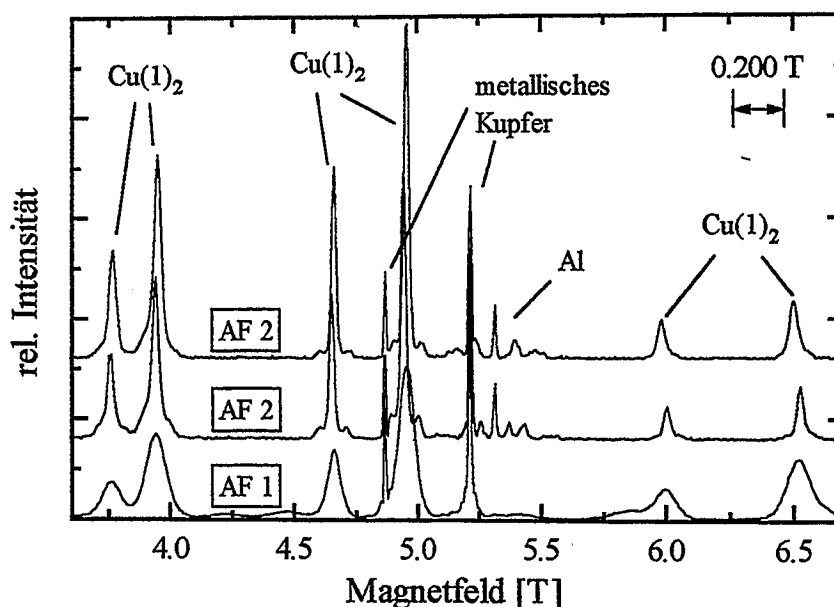


Abb.5.8: *Feldsweepspektren des Kristalls TWOX142-3 mit B_0 parallel $\langle 100 \rangle$ (oben) und parallel $\langle 110 \rangle$ (Mitte) und des Kristalls WAX28-5 mit B_0 parallel $\langle 100 \rangle$ (unten). Die Meßfrequenz beträgt 59.0 MHz. Die Resonanzlinien des zweifach koordinierten Kupfers sind für beide Isotope gekennzeichnet. Die unterschiedliche Linienbreiten sind auf die Kristallqualität zurückzuführen, die insbesondere bei den zuerst produzierten Kristallen (WAX28-5) noch nicht gut war.*

Natürlich unterscheiden sich die Spektren bezüglich der Resonanz des dreifach koordinierten Kupfer(1) und des Aluminiums. Die Positionen der Resonanzlinien des $\text{Cu}(1)_2$ differieren jedoch nur um wenige Millitesla. Unabhängig von der Orientierung des externen Magnetfeldes erkennt man in den Spektren des Kristalls mit AF 2-Struktur (TWOX142-3) keine Aufspaltung der NMR-Linien um ± 0.2 T. Dies wäre aber zu erwarten, wenn das innere und das äußere Feld kollinear wären. Für beide Richtungen des Magnetfeldes stellt sich offenbar der Spin-Flop Zustand ein, in dem die Magnetisierung und das externe Magnetfeld senkrecht aufeinander stehen. Wegen einer kleinen Verkantung der magnetischen Momente bei genügend großen äußeren Feldern ist dieser Zustand energetisch günstiger. Der Verkantungswinkel liegt in der Größenordnung des Verhältnisses zwischen dem äußeren Feld und dem Austauschfeld und beträgt hier höchstens $7 \text{ T} / 2800 \text{ T} = 0.15^\circ$. Das phänomenologische Austauschfeld wird aus der Kopplungsenergie in der $\text{Cu}(2)$ -Ebene über $E = \mu \cdot B_a$ ($E \approx 100 \text{ meV}$, $\mu \approx 0.6 \mu_B$) bestimmt.

Zu einem externen Magnetfeld von z.B. 5 T addiert sich das Hyperfeinfeld von 0.2 T nun vektoriell, so daß sich der Betrag des resultierenden Gesamtfeldes nur um 4 mT erhöht. Dieser geringe Unterschied ist bei sorgfältiger Auswertung der Spektren der sich in verschiedenen magnetischen Phasen befindenden Kristalle nachweisbar. Damit ist auch klar, warum die Linienpositionen der in unterschiedlichen Orientierungen aufgenommenen Spektren desselben Kristalls nahezu identisch sind. Die kleinen Abweichungen sind auf die nicht ideale Orientierung der Probe zurückzuführen.

5.5.2 Zusammenstellung der Ergebnisse

Da nun klar ist, inwieweit die Kernresonanzspektren durch das wirkende Hyperfeinfeld beeinflusst werden, kann dies bei der Auswertung berücksichtigt werden. In den Tabellen 5.3 und 5.4 sind die aus den NMR-Spektren der mit Aluminium dotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Kristalle abgeleiteten Resultate zusammengestellt.

Kristall	TWOX142-2		WAX1-1	
Zusammensetzung	$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6.3}$		$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.86}\text{Al}_{0.14}\text{O}_{6.3}$	
magnetische Struktur	AF 1		AF 1 / AF 2	
Kupferplatz	$\text{Cu}(1)_2$	$\text{Cu}(1)_3$	$\text{Cu}(1)_2$	$\text{Cu}(1)_3$
NQR-Frequenz in MHz	30.12 ± 0.10	23.96 ± 0.10	30.18 ± 0.05	23.97 ± 0.10
Achse des EFG-Tensors parallel zur c-Achse	V_{zz}	V_{yy}	V_{zz}	V_{yy}
parallel a1-Achse	sym.	V_{zz}	sym.	V_{zz}
parallel a2-Achse	sym.	V_{xx}	sym.	V_{xx}
V_{zz} in 10^{21} V/m^2	11.81 ± 0.04	9.25 ± 0.05	11.83 ± 0.02	9.26 ± 0.05
V_{yy} in 10^{21} V/m^2	-5.90 ± 0.03	-6.01 ± 0.03	-5.92 ± 0.02	-6.02 ± 0.03
V_{xx} in 10^{21} V/m^2	-5.90 ± 0.03	-3.24 ± 0.03	-5.92 ± 0.02	-3.24 ± 0.03
Asymmetrieparameter η	0.00	0.30 ± 0.02	0.00	0.31 ± 0.02
Verschiebung, K_{cc} in %	-0.15	?	-0.10	0.05
K_{a1a1} in %	0.21	?	0.20	?
K_{a2a2} in %	0.21	?	0.20	?
isotroper Anteil: K_{iso} in %	0.09		0.10	
Eigenwerte des Verschiebungstensors, K_{zz} in %	c-Achse: -0.24		c-Achse: -0.20	
K_{yy} in %	a1-Achse: 0.12		a1-Achse: 0.10	
K_{xx} in %	a2-Achse: 0.12		a2-Achse: 0.10	
Asymmetrieparameter η_K	0.00		0.00	

Tab.5.3: Ergebnisse der NQR- und NMR-Untersuchungen des Kupfer(1) in mit Aluminium dotierten Einkristallen. Es wird immer die zu den intensitätsstärksten $\text{Cu}(1)_2$ -Linien gehörende NQR-Frequenz angegeben. Da bei 4.2 K in beiden Kristallen zumindest in einigen Probenbereichen die AF1-Phase vorliegt, ist die $\text{Cu}(1)_3$ -Resonanz beobachtbar. Die Fehler des Verschiebungstensors sind so groß (± 0.03 für $\text{Cu}(1)_2$, ± 0.06 für $\text{Cu}(1)_3$), daß der nur auf einige Grad genaue Einbau des Kristalls keine Auswirkung auf dieses Resultat hat. Die mit "?" versehenen Größen konnten nicht mit genügend großer Genauigkeit bestimmt werden, so daß einige Werte offen bleiben müssen. Eine Wiederholungsmessung ist nicht möglich, da der Sauerstoffgehalt der Kristalle bereits geändert wurde.

Kristall	TWOX197	WAX17	TWOX142-3
Zusammensetzung, $\text{YBa}_2\text{..}$	$\text{..Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$	$\text{..Cu}_{2.81}\text{Al}_{0.19}\text{O}_{6.28}$	$\text{..Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6.0}$
magnetische Struktur	AF2	AF2	AF2
NQR-Frequenz in MHz	30.24 ± 0.05	30.20 ± 0.05	30.18 ± 0.05
max. Komp. des EFG-Tensors, V_{zz} in 10^{21} V/m^2	11.85 ± 0.02	11.84 ± 0.02	11.83 ± 0.02
Asymmetrieparameter η	0.00	0.00	0.00
Verschiebung, K_{cc} in %	?	?	-0.13
K_{a1a1} in %	0.18	0.21	0.14
K_{a2a2} in %	0.18	0.21	0.14
isotroper Anteil: K_{iso} in %			0.05
max. Komp. des Verschiebungstensors, K_{zz} in %			-0.18
Asymmetrieparameter η_K	0.00	0.00	0.00

Tab.5.4: Wie Tab.5.3. Da diese Einkristalle aber nur die AF2-Struktur aufweisen, kann das dreifach koordinierte Kupfer(1) nicht beobachtet werden. Alle am tetragonalen $\text{Cu}(1)_2$ -Platz bestimmte Tensoren sind bezüglich der c-Achse symmetrisch.

Vergleicht man die hier zusammengestellten Ergebnisse mit denen von undotierten Einkristallen (Tab.4.6) so kann man feststellen: Alle Resultate der Kernresonanzuntersuchungen des Kupfer(1) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Einkristallen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von der Aluminiumdotierung und unabhängig von der Phase, in der sich der Kristall befindet. Das gilt sowohl für alle Komponenten des EFG-Tensors und damit auch für die NQR-Frequenz, als auch für den Tensor der chemischen Verschiebung.

Diese Aussage kann so natürlich nur für die Kupferionen in der Cu(1)-Ebene gelten, deren Resonanz beobachtet werden kann. In Kap.4 wurde ausgeführt, daß sich eine veränderte Landungsverteilung fast nur auf den Feldgradienten der direkt benachbarten Kerne auswirkt. Da Aluminium im Gegensatz zu Kupfer +3-wertig ist, kann eine direkte Nachbarschaft zwischen einem Aluminiumion und einem Kupfer(1)ion, dessen Resonanz beobachtbar ist (symmetrischer EFG-Tensor, $B_{\text{Hyp}} = 0.2 \text{ T}$), ausgeschlossen werden. Selbst bei statistisch in der Cu(1)-Ebene verteilten Aluminiumionen haben bei einer Konzentration von $y=0.19$ immer noch fast 50% der Kupferionen kein Aluminiumion als nächsten Nachbarn. Eine Beeinflussung des betrachteten Kupfers durch Aluminium in der übernächsten Nachbarschale könnte die Ursache der drei beobachteten, leicht unterschiedlichen NQR-Frequenzen sein.

Die Suche nach magnetischen Momenten in der Cu(1)-Ebene, die bei tiefen Temperaturen zu einem Übergang in die AF2-Struktur führen, beschränkt sich damit auf die vier nächsten Kupfer(1)nachbarn des Aluminiums. Die Größe der magnetischen Momente darf $0.1 \mu_B$ nicht überschreiten, da andernfalls am nächsten Kupfernachbarn ein Dipolfeld nachweisbar sein müßte. Nach den obigen Messungen ist das nicht der Fall. Dieses Ergebnis paßt ausgezeichnet zu dem von E. Brecht[44] am Kristall TWOX197 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$) gemessenen mittleren geordneten magnetischen Moment in der Cu(1)-Ebene von weniger als $0.006 \mu_B$. Das Moment pro Kupferion mit Aluminiumnachbar beträgt dann weniger als $0.03 \mu_B$, so daß das durch dieses magnetische Moment erzeugte Feld, sofern es sich nur um ein Dipol- und nicht

um ein transferiertes Hyperfeinfeld handelt, innerhalb des Fehlers der chemischen Verschiebung liegt. Wichtig für ein weiteres Verständnis wäre natürlich, die Kernresonanz der ein Moment tragenden Kupferionen zu finden, was bislang nicht gelungen ist.

5.6 Bestimmung des Spin-Flop Feldes

Im letzten Abschnitt wurde dargelegt, daß sich die $\text{Cu}(1)_2$ -NMR-Spektren der Kristalle mit verschiedenen magnetischen Strukturen nur deswegen kaum unterscheiden, weil sich das Hyperfeinfeld und damit auch die dieses Feld erzeugenden Kupfer(2)momente senkrecht zum externen Feld stellen. Bei dieser Drehung des Hyperfeinfeldes gibt es aber zwei Nebenbedingungen: a) Aufgrund der großen Kopplungsstärke ($J_0 \cong -100 \text{ meV}$, $J_3 \cong -10 \text{ meV}$) bleibt die antiferromagnetische Ordnung der Kupfer(2)momente, von der Verkantung der Momente abgesehen, unverändert bestehen. b) Unabhängig davon, wie das äußere zum inneren Feld orientiert ist, steht das Hyperfeinfeld immer senkrecht zur c-Achse. Mit anderen Worten: Die Drehung muß in der (001)-Ebene stattfinden. Da die Kristallanisotropie dieser Drehung entgegenwirkt, ist ein bestimmtes äußeres Feld erforderlich, den Spin-Flop Zustand zu erreichen. Mit Hilfe des folgenden Experimentes soll die Größe dieses Feldes ermittelt werden.

Die intensitätsstärkste $\text{Cu}(1)_2$ -Resonanzlinie eines die AF 2-Struktur aufweisenden Kristalls liegt ohne externes Feld bei einer Frequenz von etwa 32.8 MHz. Legt man nun ein äußeres Magnetfeld in $\langle 100 \rangle$ - bzw. $\langle 110 \rangle$ -Richtung an, so ergeben sich, je nach Orientierung des Hyperfeinfeldes in den verschiedenen Domänen des Kristalls, Gesamtfelder unterschiedlicher Größe. Entsprechend resultieren hieraus verschiedene Resonanzfrequenzen. Oberhalb eines bestimmten Feldwertes, der noch unterhalb von 3.5 T liegt (s. Spektrum in Abb.5.8), muß dann der Spin-Flop Zustand erreicht werden. Das an den Kupfer(1)kernen gemessene innere und das äußere Feld stehen nun senkrecht aufeinander, so daß nur ein resultierendes Gesamtfeld und damit eine scharfe Resonanzlinie zu erwarten ist.

In Abb.5.9 sind einige der unter verschiedenen Orientierungen des Kristalls WAX17 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.81}\text{Al}_{0.19}\text{O}_{6.28}$) bezüglich des äußeren Magnetfeldes aufgenommenen Feldsweep-spektren der Kupfer(1)resonanz dargestellt. Die fest vorgegebenen Meßfrequenzen variieren zwischen 34.0 und 49.0 MHz. Das Feld, an dem im Spin-Flop Zustand die Resonanz erwartet wird, ist für beide Kupferisotope durch Pfeile markiert. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verringert sich mit zunehmendem Magnetfeld. Im Grenzfall, wenn die Larmorfrequenz groß gegenüber der Quadrupolfrequenz ist, kann dieser Übergang nicht mehr beobachtet werden.

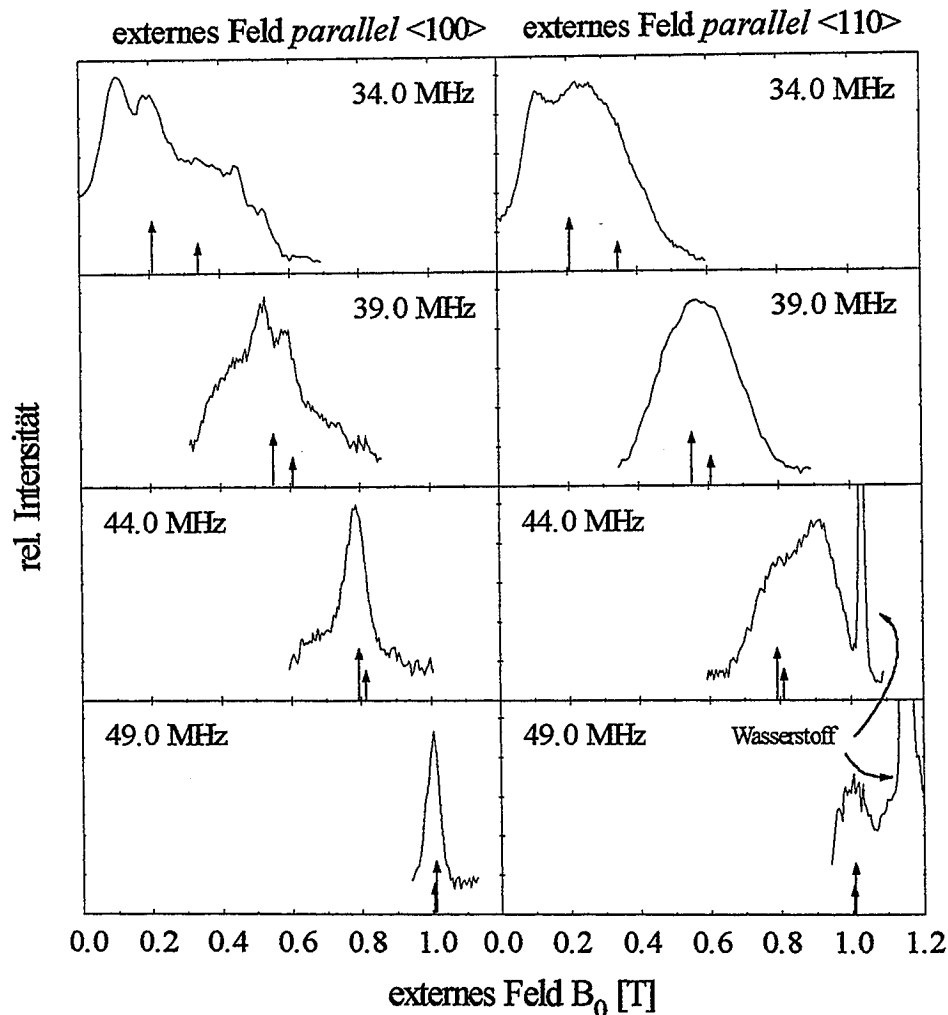


Abb.5.9: Feldswepspektren des $\text{Cu}(1)_2$ im Kristall WAX17 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.81}\text{Al}_{0.19}\text{O}_{6.28}$) für verschiedene Meßfrequenzen. Das äußere Feld ist parallel zur $\langle 100 \rangle$ - (links) und parallel zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientiert. Die für den Spin-Flop Zustand erwarteten Positionen der Resonanzlinien sind für beide Kupferisotope durch Pfeile markiert.

Wie man den Abbildungen entnehmen kann, sind bei kleinen Meßfrequenzen und entsprechend geringen äußeren Feldern, an denen Resonanz auftritt, die Spektren vergleichsweise breit. Bis zu einem Wert von 0.8 T addiert sich das von außen angelegte Feld auf verschiedene Weisen zum Hyperfeinfeld. Das bedeutet, daß neben einem rechten Winkel zwischen beiden Feldern auch andere Winkel vorkommen. Aufgrund der Kristallanisotropie müßten diese Winkel diskrete Werte annehmen (s. Kap.6), was im Spektrum zu getrennten Resonanzlinien anstatt zu einem breiten Kontinuum führt. Aus dem Fehlen dieser getrennten Linien ist zu schließen, daß die Drehung des Hyperfeinfeldes und der Momente bereits eingesetzt hat. Offenbar führt die Dotierung mit Sauerstoff und Aluminium zu Inhomogenitäten im Material und damit zu einer Verteilung der Anisotropieenergie. Der Wert eines Spin-Flop Feldes kann also immer nur ein Maximalwert sein, bei dem auch der letzte Spin umgeklappt ist.

In den jeweils bei 49.0 MHz aufgenommenen Spektren ist der Spin-Flop Zustand erreicht. Äußeres und inneres Feld stehen in allen Domänen des Kristalls senkrecht aufeinander. Wenn B_0 parallel zur $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientiert ist, wird die Breite der Resonanzlinie nur noch durch die Quadrupolwechselwirkung bestimmt. Die Linienbreite für ein parallel zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung stehendes Feld ist noch geringfügig größer. In beiden Orientierungen sind die

Linienpositionen aber identisch und stimmen ausgezeichnet mit dem für aufeinander senkrecht stehende Magnetfelder berechneten Wert überein. Das für den Spin-Flop notwendige Maximalfeld beträgt damit bei einer Temperatur von 4.2 K etwa 1.1 T.

Man darf dieses Ergebnis aber nicht für alle $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Einkristalle verallgemeinern. In Kap.6 wird gezeigt, daß das Spin-Flop Feld eines anderen Kristalls bei gleicher Temperatur einen viel größeren Wert besitzt. Der in die Kupfer(1)ebene eingebaute Sauerstoff und das die Kupferionen substituierende Aluminium spielen hierbei eine große Rolle.

5.7 Kernresonanz an $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ -Einkristallen

Das Lanthan zeichnet sich durch eine abgeschlossene Elektronenschale des La^{3+} -Ions aus. Damit wird die Kernresonanz (Kernspin 7/2) nicht durch mögliche Fluktuationen der Elektronenspins negativ beeinflusst. Aus zwei Gründen ist die La-NMR gerade an den $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen von besonderem Interesse:

- Im $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ wird die magnetische AF3-Struktur vermutet. Da Praseodym und Lanthan einen sehr ähnlichen Ionenradius besitzen ($r_{\text{Pr}} = 1.126 \text{ \AA}$, $r_{\text{La}} = 1.160 \text{ \AA}$), ist nicht ausgeschlossen, daß sich auch in $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ eine AF3-Phase ausbildet. Bei einer ferromagnetischen Kopplung der direkt benachbarten Cu(2)-Ebenen sollte am Ort des Lanthankerns ein Hyperfeinfeld nachweisbar sein.
- Da der Lanthankern einen Spin von 7/2 hat, ist im tetragonalen Gitter eine Quadrupolwechselwirkung zu erwarten. Ein auf dem RE-Platz in $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ lokalisiertes Lanthanion muß, da es sich im Schnittpunkt dreier zueinander orthogonalen Spiegelebenen befindet, einen symmetrischen EFG-Tensor haben. Es ist jedoch bekannt, daß die großen seltenen Erden in den $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Pulverproben teilweise auch den Ba-Platz besetzen ([38,139,140]). Der EFG-Tensor der falsch eingebauten Lanthanionen muß aber unsymmetrisch sein, da sich diese zur Ladungskompensation aufgrund ihrer höheren Wertigkeit mit einem Sauerstoffion umgeben. Es soll festgestellt werden, ob diese Fehlbesetzung auch in $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Einkristallen vorliegt und wenn ja, wie groß der Asymmetrieparameter des EFG-Tensors ist.

5.7.1 Kupfer(1)-NQR

Untersucht wurden die Kristalle WAX84 und WAX87, die beide nach Angaben des Herstellers eine Sauerstoffkonzentration von 6.0 besitzen. Die bei 4.2 K aufgenommenen NQR-Spektren des Kupfers sind in Abb.5.10 dargestellt. Man erkennt nur die Resonanzlinien des zweifach koordinierten Kupfer(1), die im $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ sowohl im Pulver als auch im Kristall etwas unterhalb von 30.0 MHz liegen (s. Abb.4.5). Die Aufspaltung der Linien rührt eindeutig von zwei leicht unterschiedlichen NQR-Frequenzen her. Sie wird auch in $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Pulver sowie in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben (s. Abb.3.3) beobachtet und deutet auf zwei nicht äquivalente Cu(1)₂-Plätze hin. Es ist bislang aber noch unklar, worin sich diese beiden Plätze unterscheiden.

Die Aufspaltung der Resonanzlinien ist ganz sicher nicht durch ein am Ort des Kerns wirkendes Hyperfeinfeld verursacht. Andernfalls dürften die Satelliten in dem mit einem äußeren Feld aufgenommenen Spektrum (s. Abb.5.11, z.B. oberstes Spektrum, $B_0 < 1 \text{ T}$) nicht

eine ähnliche, auf zwei verschiedene Feldgradienten zurückführbare, asymmetrische Linienform haben.

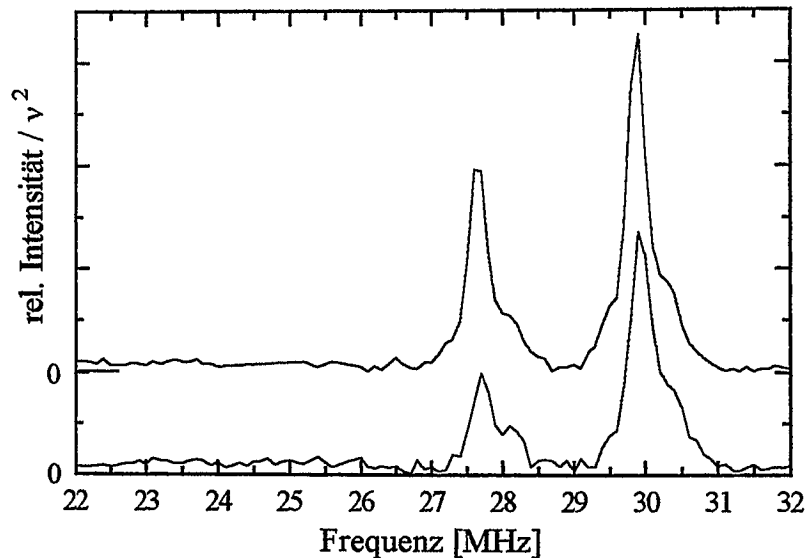


Abb.5.10: Bei 4.2 K gemessene Kupfer-NQR-Spektren der $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ -Kristalle WAX84 (oben) und WAX87.

Diese beiden Spektren sind zunächst sehr überraschend, da die Kristalle so weit wie möglich reduziert wurden und man dann für $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ aufgrund der Besetzung der Ba-Plätze mit Lanthanionen die AF 2-Struktur erwartet. Offenbar ist die Fehlbesetzung, wenn es überhaupt eine gibt, so gering, daß die AF 1-AF 2-Übergangstemperatur unter 4.2 K liegt.

Prinzipiell sind auch Untersuchungen der reinen La-NQR möglich. Die höchste der drei für einen Kern mit Spin 7/2 auftretenden NQR-Frequenzen beträgt aber weniger als 12 MHz (s.u.). Wegen der mit der Frequenz abnehmenden Spektrometerempfindlichkeit ist diese Resonanz bei der geringen Masse der Kristalle nicht mehr nachweisbar.

5.7.2 Kupfer(1)- und Lanthan-NMR

In Abb.5.11 sind die bei einer Meßfrequenz von 33.0 MHz am $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ (WAX84) gemessenen Feldsweepspektren dargestellt. Das externe Magnetfeld ist dabei einmal *parallel* zur c-Achse, einmal *parallel* zur a-Achse und einmal *parallel* zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung angelegt.

Im Gegensatz zu den in Abb.4.2 gezeichneten, bei 59.0 MHz gemessenen Spektren der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Kristalle sind hier in den bei 33.0 MHz aufgenommenen Spektren für jedes Kupferisotop vier Resonanzlinien des zweifach koordinierten Kupfer(1) zu erkennen. Die Ursache sind die fast gleichen NQR- und Meßfrequenzen. Damit sind auch Übergänge zweiter Ordnung, die bei hohen Feldern verboten sind, möglich. Natürlich muß der EFG-Tensor des tetragonalen $\text{Cu}(1)_2$ -Platzes wieder symmetrisch sein, was durch die nahezu identischen Positionen der entsprechenden Resonanzlinien in den beiden mit einem senkrecht zur c-Achse orientierten Feld gemessenen Spektren, bestätigt wird. Bei niedrigen Meßfrequenzen wirken sich aber kleine Abweichungen von der gewünschten Orientierung des Kristalls viel deutlicher aus als bei hohen Frequenzen. Man erkennt dies an den sehr unterschiedlichen Intensitäten der $\text{Cu}(1)_2$ -Resonanzlinien in den beiden unteren Spektren.

In allen in Abb.5.11 dargestellten Spektren sind die Resonanzlinien des Lanthans deutlich zu erkennen. Aufgrund der zur Zentrallinie symmetrischen Aufspaltung der Satelliten im Fall Feld *parallel* c-Achse und einer identischen Aufspaltung für B_0 *parallel* $\langle 100 \rangle$ und B_0 *parallel* $\langle 110 \rangle$ kann man direkt auf einen zur c-Achse symmetrischen EFG-Tensor schließen. Die mit einem Pfeil gekennzeichneten Linien stammen eindeutig auch vom Lanthan, können aber zunächst nicht zugeordnet werden.

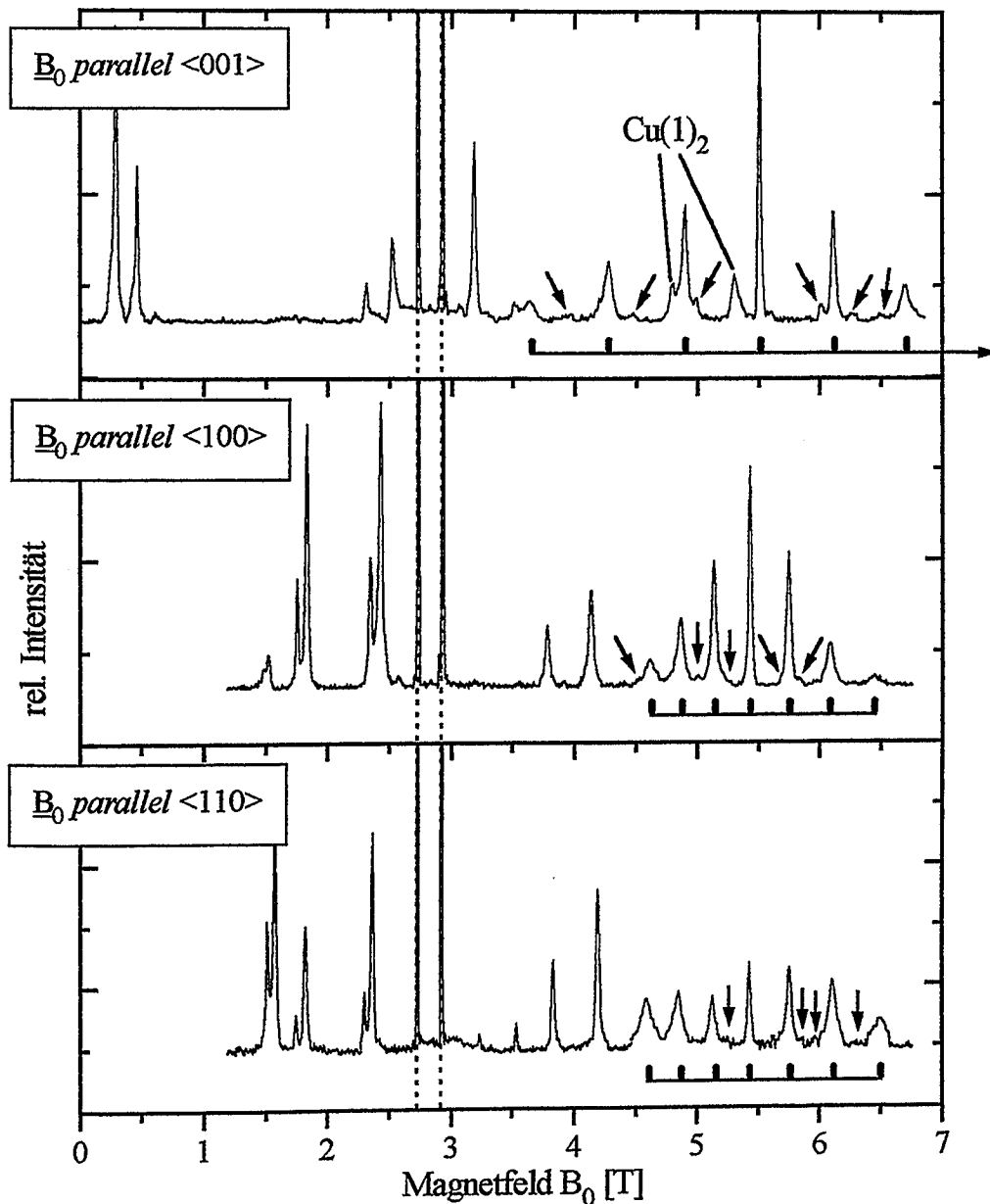


Abb.5.11: Unter verschiedenen Orientierungen bezüglich des äußeren Feldes bei 33.0 MHz aufgenommene NMR-Spektren des Kristalls WAX84 ($\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$). Alle nicht extra bezeichneten Linien stammen vom $\text{Cu}(1)_2$. Die Resonanzen des Lanthans sind durch die Balken markiert, wobei im ersten Spektrum eine Linie oberhalb von 7 T auftritt. Die gestrichelten Linien stehen für die Resonanzen des metallischen Kupfers im Probenkopf. Die Pfeile markieren Linienpositionen, die zunächst nicht zugeordnet werden können.

Die aus den Feldsweepspektren für das zweifach koordinierte Kupfer und das Lanthan abgeleiteten Resultate sind in Tab.5.5 zusammengestellt. Die Ergebnisse des Kupfers passen sehr gut zu den früheren Resultaten. Die NQR-Frequenz und damit auch der Gradient des elektrischen Feldes nehmen gegenüber den an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ gemessenen Werten wie schon in Kap.3 festgestellt leicht ab. Der Verschiebungstensor stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bestimmten Tensoren überein.

Auch die Resonanzen des Lanthan lassen auf einen Platz tetragonaler Symmetrie schließen. Sowohl der EFG- als auch der Verschiebungstensor sind bezüglich der c-Achse symmetrisch. Die drei NQR-Frequenzen (Kernspin 7/2) sind aus den mit einem äußeren Feld aufgenommenen Spektren bestimmt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist die chemische Verschiebung ausschließlich isotrop. Auch bei den Messungen mit äußerem Feld kann am Ort des Lanthankerns kein Hyperfeinfeld nachgewiesen werden.

Atomsorte	$\text{Cu}(1)_2$	La
NQR-Frequenzen in MHz	29.87 ± 0.05	3.86 ± 0.03 7.72 ± 0.06 11.58 ± 0.09
max. Eigenwert des EFG-Tensors, V_{zz} in 10^{21} V/m^2	11.71 ± 0.02	10.16 ± 0.08
max. Eigenwert des Verschiebungstensors, K_{zz} in %	-0.18 ± 0.04	$+0.02 \pm 0.04$
K_{iso} in %	0.03 ± 0.03	-0.09 ± 0.03

Tab.5.5: Ergebnisse der am Kristall WAX84 ($\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$) bei 4.2 K gemessenen intensitätsstärksten $\text{Cu}(1)_2$ - und der La-Resonanz. Beide EFG- und Verschiebungstensoren sind bezüglich der c-Achse symmetrisch.

5.7.3 Fazit

Am Lanthanplatz wird kein Hyperfeinfeld beobachtet. Falls im Material eine AF3-Struktur vorliegen würde, betrüge das Dipolfeld am RE-Platz etwa 0.125 T und wäre immer senkrecht zu den Kupfer(2)momenten und senkrecht zur c-Achse orientiert. Das bedeutet für das resultierende Gesamtfeld: Wenn der Spin-Flop Zustand erreicht wird, addieren oder subtrahieren sich die Beträge des Hyperfeinfeldes und des externen Feldes. Ist das äußere Feld dagegen zu gering, um das Spinsystem in den Spin-Flop zu überführen, so müssen sich die Resonanzlinien des Lanthans verbreitern, wenn B_0 parallel zur $\langle 100 \rangle$ - oder parallel zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung liegt (s. Kupferresonanz in Kap.5.6). Aufgrund der scharfen Zentrallinie der Lanthanresonanz mit einer Halbwertsbreite von 20 mT muß eine durch ein Hyperfeinfeld von 10 mT hervorgerufene Aufspaltung oder Verbreiterung nachweisbar sein.

Natürlich ist nicht bekannt, wie sich ein transferiertes Hyperfeinfeld in Betrag und Richtung verhält. Theoretisch ist es möglich, daß das transferierte Hyperfeinfeld die Komponente des Dipolfeldes gerade aufhebt. Diese Möglichkeit ist allerdings sehr speziell und erscheint dementsprechend unwahrscheinlich. Vielmehr kann man davon ausgehen, daß am Lanthan innerhalb der Meßgenauigkeit bis 10 mT kein Hyperfeinfeld wirkt und somit auch keine AF 3-Struktur vorliegt. Diese im $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ anhand der Resultate der Pr-Resonanz vermutete Struktur ist damit nicht von der Größe des seltenen Erd-Ions abhängig, sondern von der speziellen Wechselwirkung zwischen Praseodym und Kupfer(2).

In den Spektren sind noch weitere, sehr intensitätsschwache Resonanzlinien zu erkennen, die eindeutig vom Lanthan stammen. Die Intensitäten betragen etwa 10% der Intensität der Hauptresonanz des Lanthans und sind damit so gering, daß eine zweifelsfreie Auswertung nicht möglich ist. Als wahrscheinlichste Lösung erscheint jedoch ein um 17% kleinerer maximaler Feldgradient als oben, wobei der Asymmetrieparameter η des EFG-Tensors nicht größer als 0.1 ist.

In einigen $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen konnte durchaus schon ein unsymmetrischer EFG-Tensor am Lanthan nachgewiesen werden. So beträgt der Asymmetrieparameter in $\text{EuLaBaCu}_3\text{O}_{6+x}$ -Pulver zwischen 0.6 und 1.0 ([141]) und in $\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ -Pulver mehr als 0.8 ([142]). In diesen Materialien wird das Lanthan offenbar auf Ba-Plätzen eingebaut. Untersuchungen am $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ -Pulver ergeben allerdings wie im Einkristall einen zur c-Achse symmetrischen EFG-Tensor. Anhand der Messungen am Kristall ist jetzt aber eine Abschätzung möglich. Die Resonanzlinien, die auf einen unsymmetrischen EFG-Tensor mit $\eta > 0.6$ zurückzuführen wären, müßten auch dann noch im Spektrum zu erkennen sein, wenn die Intensität nur 5% der Intensität der beobachteten La-Resonanz beträgt. Da dies nicht der Fall ist, kann man schließen, daß höchstens 5% aller Lanthanionen auf dem Ba-Platz sitzen*. Gleichzeitig besitzt dieser Kristall trotz maximaler Reduzierung nicht, wie für die $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ -Verbindungen mit den großen Ionen der seltenen Erden üblich, die AF2-Struktur. Damit wird indirekt die These unterstützt, daß die Fehlbesetzung der seltenen Erden in sauerstoffarmen Proben den Übergang zur AF2-Phase auslöst.

* Hierbei sind gleiche Resonanzbedingungen für die La-Ionen auf dem Ba- und auf dem La-Platz vorausgesetzt.

KAPITEL 6

RICHTUNG DER Cu(2)-MOMENTE IN DER (001)-EBENE

Wie im letzten Kapitel gezeigt, genügt ein von außen angelegtes Magnetfeld von ungefähr einem Tesla, um die das Hyperfeinfeld am Kupfer(1) erzeugenden Kupfer(2)momente eines Kristalls mit AF2-Struktur in den Spin-Flop Zustand zu bringen. Dabei ist aber unklar geblieben, in welche Richtung die magnetischen Momente der Kupfer(2)ionen ohne externes Feld weisen. Durch Untersuchungen der Kernresonanz in äußeren Feldern, deren Betrag deutlich geringer als 1 T ist, kann man die Richtung der Momente vor dem Spin-Flop-Übergang bestimmen.

6.1 Kristallanisotropie

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mit tetragonaler Kristallstruktur ist ein Antiferromagnet mit "leichter Ebene". Die Spins liegen, wie oben bereits gezeigt, in der Cu(2)-Ebene senkrecht zur c-Achse. Die durch das Minimum der Anisotropieenergie bestimmte Achse innerhalb der Ebene, zu der sich die magnetischen Momente und damit auch die Magnetisierung parallel einstellt, wird als die "leichte Achse der Magnetisierbarkeit" bezeichnet. Die niedrigste Ordnung der Anisotropieenergie im tetragonalen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Kristall wird durch

$$E_{\text{Aniso}} = K \cdot \beta_{a1}^2 \cdot \beta_{a2}^2 \quad (6.1)$$

dargestellt. Hierbei ist K eine Konstante und die β_i sind die Richtungskosinus bezüglich der Kristallachsen. Es gilt dann:

$$E_{\text{Aniso}} = K \cdot \sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \alpha = \frac{1}{8} K \cdot (1 - \cos(4\alpha)) \quad (6.2)$$

Der zweite Ausdruck spiegelt die vierzählige Symmetrie der c-Achse besonders deutlich wieder. Entscheidend ist jetzt, ob die Anisotropiekonstante K positiv oder negativ ist, also ob $\langle 100 \rangle$ oder $\langle 110 \rangle$ die leichten Achsen der Magnetisierbarkeit sind.

6.2 Andere Meßmethoden

Die elastische Neutronenstreuung scheidet zur Bestimmung der Richtung der Kupfer(2)spins aus. In die Berechnung des differentiellen Streuquerschnittes geht u.a. der Sinus des Winkels zwischen der Netzebenennormalen und der Spinebenennormalen ein. Für das jeweilige Kristallgitter muß aber noch über alle äquivalenten Reflexe gemittelt werden. Im tetragonalen Gitter kann deswegen nur der Winkel, den die Momente mit der c-Achse einschließen, bestimmt werden.

Aus Messungen der Myonenspinresonanz an anderen Materialien und aus theoretischen Behandlungen ([143,144]) wird geschlossen, daß das positive Myon im $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ in der Nähe eines zweifach negativ geladenen Sauerstoffions gestoppt wird. Der Abstand soll ähnlich wie bei der Bindung in einer OH-Gruppe etwa $1 \text{ \AA}$ betragen. Mit diesen Voraussetzungen wird folgende Überlegung angestellt: Im gerade supraleitenden $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ präzediert das Myon aufgrund der antiferromagnetischen Ordnung des Gadoliniums ($T_N(\text{Gd})=2.2 \text{ K}$) mit einer Larmorfrequenz von 7.0 MHz ([145]), was einem Magnetfeld von 0.051 T entspricht. In $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mit $x < 6.3$ wird aufgrund der antiferromagnetischen Ordnung des Kupfer(2) ein Hyperfeinfeld von 0.031 T (z.B. [146,147]) gemessen. Unter der Annahme, daß das Myon in beiden Materialien an demselben Platz stoppt, wird ein Ort mit folgenden Eigenschaften gesucht: Der Abstand zu einem Sauerstoffion soll $1.0 \pm 0.1 \text{ \AA}$ betragen, das Dipolfeld des Gadoliniums (magn. Moment $7.4 \mu_B$, Richtung parallel zur c-Achse) soll $0.051 \pm 0.002 \text{ T}$ ergeben und das Dipolfeld des Kupfers (magn. Moment $0.6 \mu_B$, Richtung senkrecht zur c-Achse) soll $0.031 \pm 0.002 \text{ T}$ betragen. Ein solcher Ort wird zum einen für ein parallel zur $\langle 100 \rangle$ -Richtung und zum anderen für ein parallel zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientiertes Kupfer(2)moment gesucht. Anhand der Ergebnisse dieser Überlegungen und ihrer jeweiligen Meßreihen folgert M. Weber [148], daß die Spinrichtung des Kupfer(2) parallel zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung liegen muß, wohingegen N. Nishida [149] zu der Auffassung kommt, daß die Richtung der Spins auf diese Weise nicht zu bestimmen ist. Eigene Berechnungen der Dipolfelder bestätigen das letzte Ergebnis.

6.3 Spinrichtung des Kupfer(2) in mit Aluminium dotierten Kristallen

Mittels Kernresonanz kann die Richtung der Kupfer(2)momente eindeutig ermittelt werden. Hierbei wird wieder mit einer Überlagerung aus innerem und äußerem Magnetfeld gearbeitet. Untersucht wird der Kristall TWOX197 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$), der sich bei der Meßtemperatur von 4.2 K im AF2-Zustand befindet. Nach Kap.5.5 ist unmittelbar klar, daß der Wert des externen Feldes deutlich unter 1.1 T liegen muß, da andernfalls bereits der Übergang zur Spin-Flop Phase erfolgt und die Richtung der Momente dann nicht mehr der Richtung der leichten Achsen entsprechen muß.

Zunächst wird die Resonanz des $\text{Cu}(1)_2$ untersucht. Es wurde bereits dargelegt, daß das hier senkrecht zur c-Achse wirkende Hyperfeinfeld von den die magnetischen Momente

tragenden Kupfer(2)ionen in dieser Ebene erzeugt wird. Man darf also davon ausgehen, daß die Richtung des Hyperfeinfeldes in der Cu(1)-Ebene die antiferromagnetische Ordnung der Spins in der Cu(2)-Ebene widerspiegelt.

Nach den obigen Ausführungen liegt die leichte Achse der Magnetisierbarkeit entweder parallel zur $\langle 100 \rangle$ - oder parallel zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Im tetragonalen Kristall bilden sich Domänen, in denen die magnetischen Momente entlang zweier zueinander senkrechter Achsen liegen. Dasselbe gilt für das in die Cu(1)-Ebene transferierte Hyperfeinfeld (s. Abb.6.1).

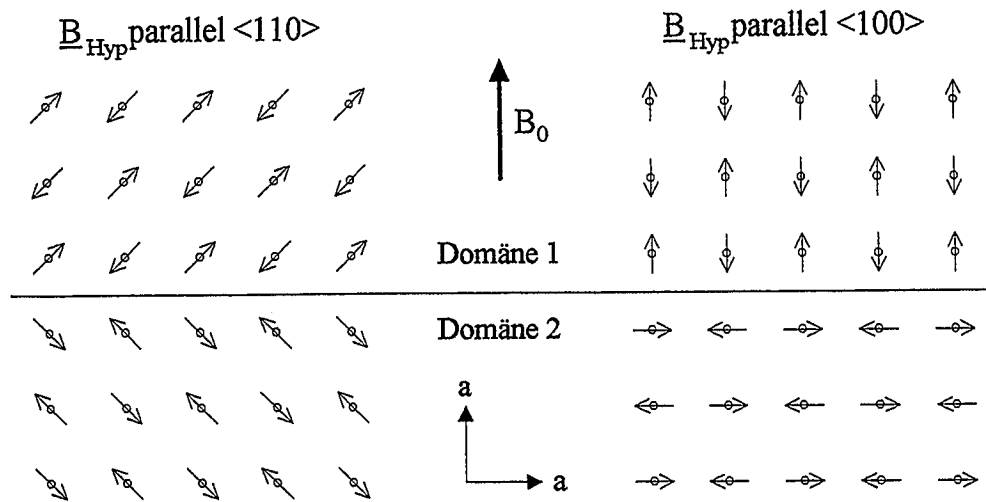


Abb.6.1: Mögliche Richtungsverteilung der Hyperfeinfelder am Ort der Kupferkerne in der Cu(1)-Ebene. Die c-Achse steht senkrecht zur Papierebene, mögliche Aluminium- oder Sauerstoffionen sind nicht eingezeichnet. Im tetragonalen $REBa_2Cu_3O_{6+x}$ sind beide a-Achsen gleichberechtigt, so daß sich Domänen ausbilden.

Aufgrund der Domänenbildung schließt das äußere Feld mit dem Hyperfeinfeld im allgemeinen vier verschiedene Winkel ein. Diese Anzahl verringert sich dann, wenn das von außen angelegte Feld parallel zu einer der leichten Achsen oder gerade entlang der Winkelhalbierenden zweier leichten Achsen weist. Ein äußeres, z.B. entlang einer a-Achse wirkendes Magnetfeld schließt mit einem in $\langle 110 \rangle$ -Richtung weisenden Hyperfeinfeld (Abb.6.1, links) die Winkel 45° und 135° ein. Folglich gibt es zwei verschiedene, resultierende Gesamtfelder und damit bei einer Messung zwei sich überlagernde Spektren. Ist die $\langle 100 \rangle$ -Richtung die leichte Achse der Magnetisierbarkeit, so erwartet man die drei Winkel 0° , 90° und 180° zwischen äußerem Feld und Hyperfeinfeld und entsprechend drei verschiedene Einzelspektren.

In Abb.6.2 sind die mit einem äußeren Feld von 0.1 T, das einmal *parallel* zur $\langle 100 \rangle$ - und einmal *parallel* zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientiert ist, gemessenen Spektren dargestellt. Ebenfalls sind die ohne externes Feld aufgenommenen Vergleichswerte eingezeichnet. Da die Spektren nicht so gut aufgelöst sind, daß alle Linien direkt erkannt und zugeordnet werden können, wird folgendes Verfahren praktiziert: Aus früheren Messungen (s.Kap.5) sind die drei NQR-Frequenzen einschließlich ihres Anteils am Gesamtspektrum, der Asymmetrieparameter, die Orientierung des EFG-Tensors und das Hyperfeinfeld bekannt. Für einen Fit bleiben, abgesehen von Gesamtintensität und Linienbreite, das resultierende Gesamtfeld und dessen Richtung als freie Variablen. Der Betrag des Gesamtfeldes muß natürlich im Intervall $|B_0 - B_{Hyp}| \leq B_{ges} \leq |B_0 + B_{Hyp}|$ liegen. Das Hauptziel dieses Verfahrens ist, daß die Positionen der im betrachteten Frequenzbereich bis zu vier Resonanzlinien pro Kupferisotop nicht unabhängig voneinander angepaßt werden.

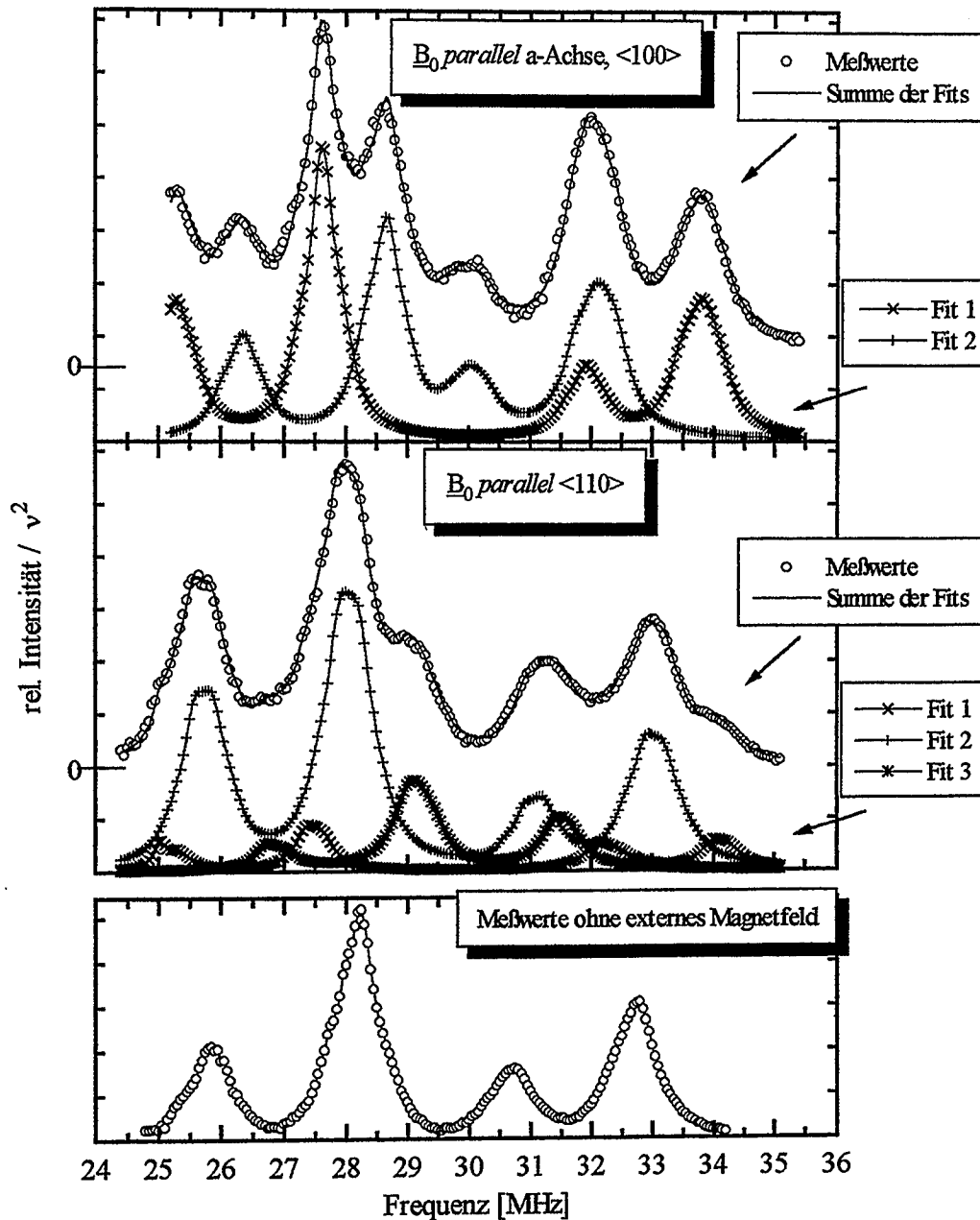


Abb.6.2: Spektren der Kupfer(1)kernresonanz aufgenommen bei 4.2 K am Kristall TWOX197. Aufgetragen ist die durch das Quadrat der Frequenz geteilte Intensität gegen die Meßfrequenz. Oben: -Eine der a-Achsen liegt parallel zum äußeren Feld von 0.1 T. Die Meßwerte lassen sich durch die Summe zweier Fits beschreiben. Für die Daten der einzelnen Fits (in der Zeichnung nach unten verschoben) siehe Text. Mitte: Externes Feld und die kristallographische $\langle 110 \rangle$ -Richtung liegen parallel. Zur Anpassung sind drei Fits notwendig. Unten: Zum Vergleich das ohne äußeres Feld gemessene Spektrum.

Das mit einem zu einer der a-Achsen *parallelem* äußeren Magnetfeld aufgenommene Spektrum kann für alle untersuchten Feldwerte immer sehr gut mit nur zwei verschiedenen Werten für das resultierende Gesamtfeld, angepaßt werden. Wenn das externe Feld *parallel* zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientiert ist, sind drei Feldwerte notwendig. Nach dem oben Gesagten deutet diese

Tatsache schon darauf hin, daß die leichte Achse der Magnetisierbarkeit die Richtung der Ebenendiagonalen, also die $\langle 110 \rangle$ -Richtung ist. Der exakte Beweis ergibt sich aber erst nach genauer Auswertung der Meßergebnisse.

Dazu sind in Abb.6.3 die für verschiedene äußere Magnetfelder und für unterschiedliche Orientierungen des Kristalls gemessenen Frequenzen der Resonanzlinien des ^{63}Cu Kupfers eingetragen. Ebenfalls eingezeichnet sind die theoretisch zu erwartenden Resonanzfrequenzen. Diese wurden unter der Annahme berechnet, daß das entlang der leichten Achse der Magnetisierbarkeit orientierte Hyperfeinfeld mit dem von außen angelegten Feld die Winkel 0° , 45° , 90° , 135° und 180° einschließt. Weiter wird angenommen, daß der Kristall exakt orientiert ist und somit auch das resultierende Feld genau senkrecht zur c-Achse wirkt.

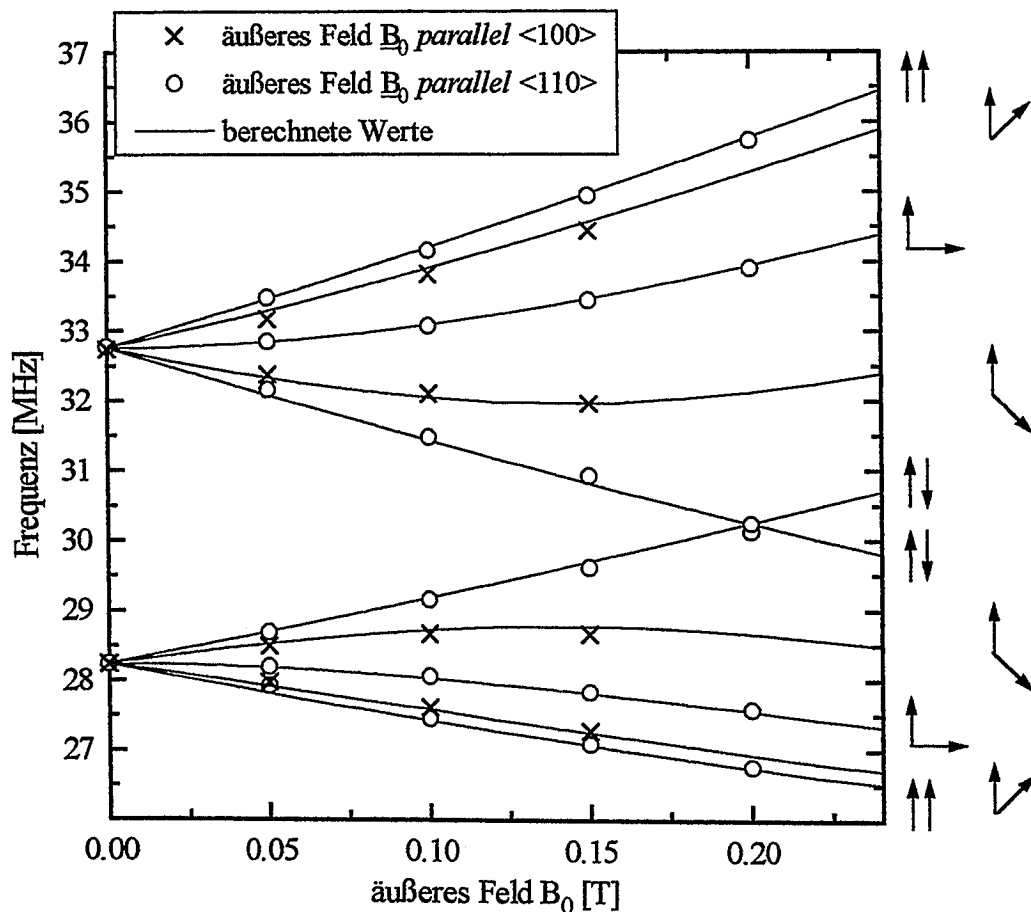


Abb.6.3: Vergleich der theoretisch erwarteten mit den tatsächlichen Resonanzfrequenzen. Die der Theorie zugrundeliegenden Winkel (0° , 45° , 90° , 135° und 180°) zwischen externem Feld und Hyperfeinfeld (beide senkrecht zur c-Achse) sind rechts für jede der Meßkurven angedeutet. Die gemessenen Werte sind bezüglich der Kristallorientierung unterschieden. Aufgrund des Auswerteverfahrens sind die Meßfehler kleiner als die verwendeten Symbole. Weitere Erklärungen im Text.

Aus Abb.6.3 ist zu entnehmen, daß das parallel zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung wirkende externe Feld mit dem Hyperfeinfeld die Winkel 0° , 90° und 180° einschließt. Die Winkel für ein parallel zu einer der a-Achsen wirkendes äußeres Feld sind 45° und 135° . Damit kann eindeutig festgestellt werden: In diesem mit Aluminium dotierten Kristall, der sich bei 4.2 K in der AF2-Phase befindet, ist die $\langle 110 \rangle$ -Richtung die leichte Achse der Magnetisierbarkeit. Die

Kupfer(2)momente sind entlang dieser Richtung orientiert. Falls durch die Al-Dotierung keine Änderung der vierzähligen Symmetrie hervorgerufen wird, hat die Konstante der Anisotropieenergie Gl.(6.2) dann ein negatives Vorzeichen.

Prinzipiell läßt sich die Kernresonanz mit einer Kombination von äußerem Feld und Hyperfeinfeld auch direkt am Kupfer(2) messen. Bei allen in dieser Arbeit untersuchten Proben war allerdings festzustellen: Jede Dotierung führt, unabhängig davon, ob Kupfer(1)- oder Kupfer(2)atome substituiert werden, zuerst zu einer Verbreiterung der Resonanzlinien des Kupfer(2). Deswegen kann die Spinrichtung hier nicht eindeutig bestimmt werden. Allerdings widersprechen die Ergebnisse der Kupfer(2)resonanz den oben vorgestellten, aus der Kupfer(1)resonanz abgeleiteten Resultaten nicht.

6.4 Spinrichtung des Kupfer(2) in reinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Kristallen

Da die reinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Kristalle bis zu den tiefsten Meßtemperaturen von 1.2 K nur die AF 1-Struktur aufweisen, kann die Richtung der Kupfer(2)momente ausschließlich über das am Ort des Kupfer(2)kerns wirkende Hyperfeinfeld ermittelt werden. Jede Störung im Kristallgitter führt zunächst zu einer Verbreiterung des Kupfer(2)spektrums. Das gilt nicht nur, wie oben angesprochen, für die Dotierung mit Fremdatomen, sondern auch für die Abweichung der Sauerstoffkonzentration von der stöchiometrischen Zusammensetzung und für Fehler im Kationengitter. Da ferner die Relaxationszeit des Kupfer(2) relativ kurz ist ($< 10 \mu\text{s}$), darf die Masse des Kristalls nicht unter 20 mg liegen, um ein akzeptables Signal-zu-Rausch-Verhältnis nach einer annehmbaren Meßzeit zu erhalten.

Der Kristall TWOX262-4 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$) erfüllt als einziger alle Bedingungen und besitzt eine genügend große Masse. Die hieran mit einem äußeren Feld von 0.2 T, das einmal *parallel* zur $\langle 100 \rangle$ - und einmal *parallel* zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientiert ist, gemessenen Spektren sind in Abb.6.4 dargestellt. Zum Vergleich ist ebenfalls das ohne externes Feld aufgenommene Spektrum eingezeichnet. Für die Anpassung der einzelnen Resonanzlinien gilt das im letzten Abschnitt Gesagte. Die Positionen der im betrachteten Frequenzbereich bis zu drei Linien pro Kupferisotop sind nicht unabhängig voneinander.

Im Gegensatz zu den Spektren des mit Aluminium dotierten Einkristalls sind hier für beide Orientierungen nur jeweils zwei theoretische Spektren notwendig, um die Meßwerte anzufitten. Dieses ist aber im Vergleich zu oben keine materialspezifische Besonderheit, sondern eine Besonderheit der Kernresonanz und soll zunächst erläutert werden. In Abb.6.5 (übernächste Seite) ist der Sachverhalt schematisch dargestellt. Weist das fast 8 T große Hyperfeinfeld einer Domäne des Kristalls entlang der Spulenachse, so reicht das vergleichsweise kleine externe Feld von 0.2 T nicht aus, das resultierende Gesamtfeld merklich aus dieser Achse zu drehen. Damit sind aber das Gesamtfeld und das Hochfrequenzfeld der Spule nahezu parallel orientiert, so daß keine Übergänge induziert werden können. Das Subspektrum dieser Domäne fehlt in der Meßkurve. Erst bei äußeren Feldern von mehr als 4 T ist das resultierende Feld so weit aus der Spulenachse herausgedreht, daß die Übergangswahrscheinlichkeit deutlich von null verschieden ist. Dreht man allerdings die Hochfrequenzspule (nicht den Kristall) in der Weise, daß ihre Achse parallel zum äußeren Feld liegt (s. Abb.6.5), so kann die Resonanz der betrachteten Domäne beobachtet werden. In diesem Fall fehlen entsprechend die Resonanzen anderer Domänen.

An den in Abb.6.4 gezeichneten Kurven fällt ferner auf, daß die zu höheren Frequenzen verschobenen Spektren eine verglichen mit den zu niedrigeren Frequenzen verschobenen Spektren geringere Intensität besitzen. Die Ursache hierfür ist der unterschiedliche Verstärkungsfaktor der Kernresonanz.

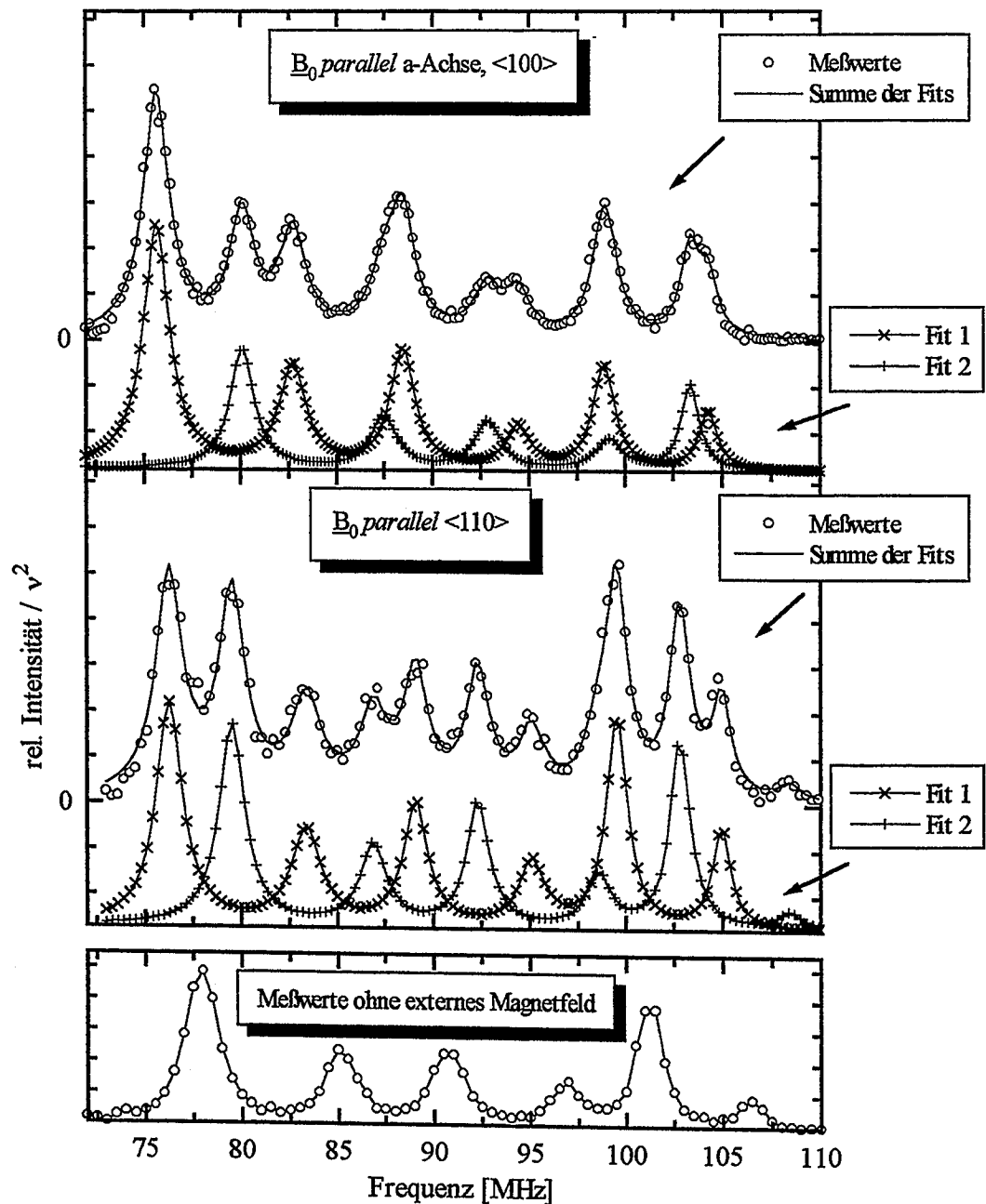


Abb.6.4: Spektren der Kupfer(2)kernresonanz aufgenommen bei 4.2 K am Kristall TWOX262-4. Aufgetragen sind die durch das Quadrat der Frequenz geteilten Intensitäten gegen die Meßfrequenz. Oben: Das äußere Feld von 0.2 T liegt parallel zu einer der a -Achsen des Kristalls. Die Meßwerte lassen sich durch die Summe zweier Fits beschreiben. Für die Daten der einzelnen Fits (in der Zeichnung nach unten verschoben) siehe Text. Mitte: Wie vor, jedoch sind externes Feld und die kristallographische $\langle 110 \rangle$ -Richtung parallel. Unten: Zum Vergleich das ohne äußeres Magnetfeld aufgenommene Spektrum.

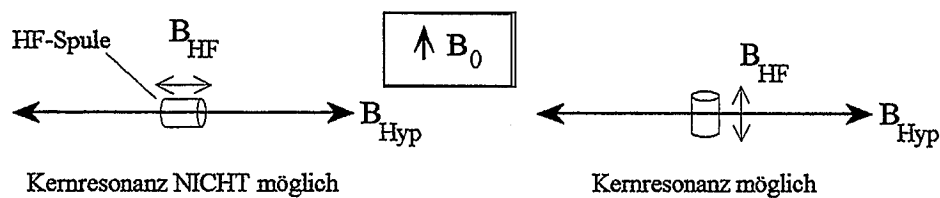


Abb.6.5: *Links: Aufgrund des vergleichsweise kleinen externen Magnetfeldes sind das HF-Feld der Spule und das Hyperfeinfeld fast parallel. Kernresonanzübergänge können dann nicht induziert werden. Rechts: Erst nach Drehung der Spule kann die Kernresonanz beobachtet werden.*

Da nun alle Subspektren gemessen werden können, soll für die Auswertung das oben beschriebene Verfahren verfolgt werden. Dazu sind in Abb.6.6 wieder die für verschiedene äußere Magnetfelder und für unterschiedliche Orientierungen des Kristalls gemessenen Frequenzen der Resonanzlinien des ^{63}Cu eingezeichnet. Die theoretisch erwarteten Resonanzfrequenzen wurden unter der Annahme berechnet, daß das Hyperfeinfeld mit dem äußeren Feld die Winkel 0° , 45° , 90° , 135° oder 180° einschließt. Weiter wird angenommen, daß der Kristall exakt in der angegebenen Orientierung eingebaut ist. Die mit einem zur c-Achse parallelem Feld B_0 gemessenen Frequenzen liefern hier zwar keine neuen Erkenntnisse, sollen aber der Vollständigkeit halber mit betrachtet werden.

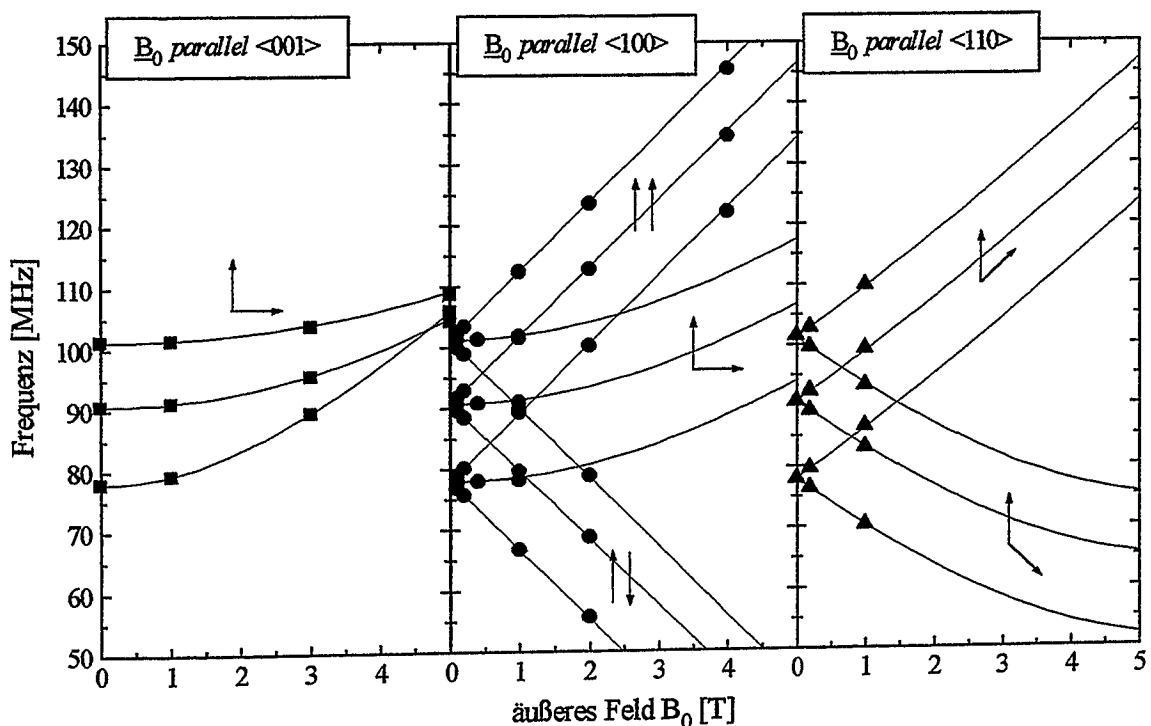


Abb.6.6: *Vergleich der theoretisch erwarteten (durchgezogene Linien) mit den tatsächlich gemessenen Resonanzfrequenzen. Die für die Rechnung verwendeten Winkel zwischen externem und Hyperfeinfeld (0° , 45° , 90° , 135° und 180°) sind für die jeweiligen Kurven angedeutet. Das äußere Feld ist parallel zur c-Achse (links), zur a-Achse (Mitte) und zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung (rechts) gerichtet. Da die Larmorfrequenz groß ist im Vergleich zur Quadrupolfrequenz sind nur die drei Übergänge erster Ordnung zu beobachten. Die Meßfehler sind kleiner als die verwendeten Symbole.*

Der Abbildung ist zu entnehmen, daß ein parallel zur a -Achse gerichtetes, äußeres Magnetfeld mit dem Hyperfeinfeld die Winkel 0° , 90° und 180° einschließt. Auch die für die beiden anderen Kristallorientierungen gemessenen Ergebnisse stimmen ausgezeichnet mit den Rechnungen überein. Damit kann eindeutig gefolgert werden: In diesem reinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ -Einkristall, der nur die AF1-Phase aufweist, ist die $\langle 100 \rangle$ -Richtung die leichte Achse der Magnetisierbarkeit. Die Kupfer(2)momente sind entlang einer der a -Achsen orientiert. Die Konstante der Anisotropieenergie (Gl.(6.2)) hat hier ein positives Vorzeichen.

Aber noch ein weiteres Resultat wird aus Abb.6.6 ersichtlich. Bis zu einem äußeren Magnetfeld von 4 T werden immer drei Subspektren beobachtet, die auf drei verschieden große, resultierende Gesamtfelder zurückzuführen sind. Das Hyperfeinfeld hat sich also höchstens in einigen aber noch lange nicht in allen Domänen senkrecht zum äußeren Magnetfeld eingestellt. Damit ist der Spin-Flop Zustand auch bei 4 T noch nicht vollständig erreicht. Die Anisotropieenergie ist also größer als in dem mit Aluminium dotierten Kristall.

6.5 Fazit

Die Richtung der Kupfer(2)momente, die über die durch sie erzeugten Hyperfeinfeldern ermittelt wird, ist für reines und für Aluminium dotiertes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ unterschiedlich. Während im reinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ die magnetischen Momente parallel zur $\langle 100 \rangle$ -Richtung liegen, sind sie in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$, das sich bei der Meßtemperatur in der AF2-Phase befindet, entlang der Ebenendiagonalen $\langle 110 \rangle$ orientiert. In Abb.6.7 wird der Sachverhalt graphisch verdeutlicht.

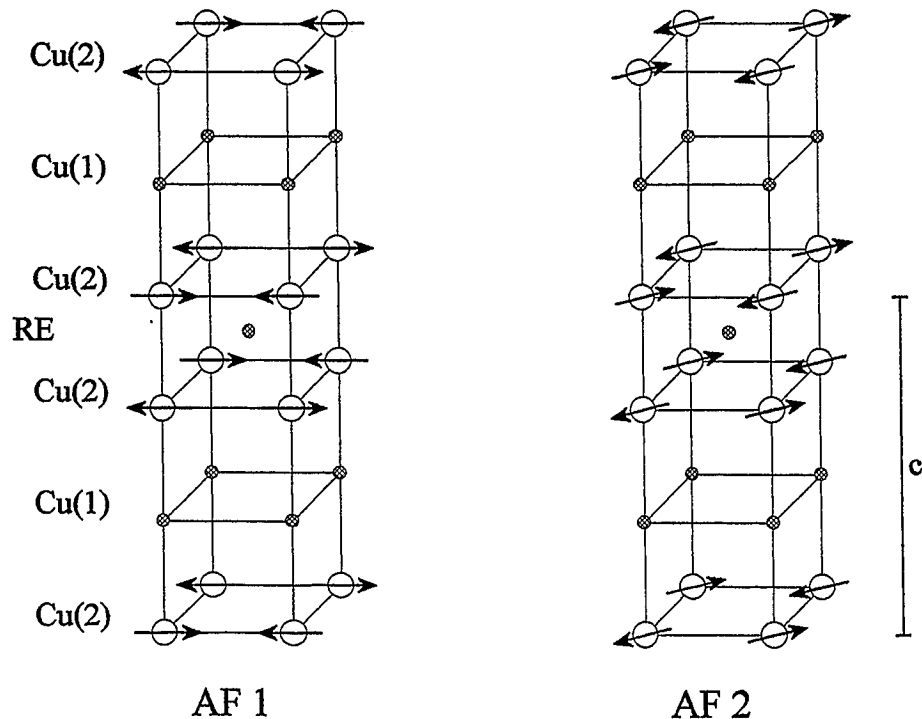


Abb.6.7: Die Richtung der Kupfer(2)momente bei 4.2 K in reinem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ (links) und in mit Aluminium dotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$. Letzteres befindet sich bei 4.2 K in der AF2-Phase.

Es stellt sich die Frage, welche Faktoren die Richtung der leichten Achse der Magnetisierbarkeit beeinflussen. Betrachtet man die in der Cu(2)-Ebene liegenden magnetischen Momente als Dipole, so haben diese keinerlei Vorzugsrichtung. Man kann leicht nachrechnen, daß die auf einen Dipol wirkende Energie aller anderen Dipole für jede zur c-Achse senkrechte Orientierung gleich groß ist. Die einzige Bedingung ist, daß alle Momente parallel bzw. antiparallel zueinander stehen. Da es bis heute keine Theorie gibt, welche die Kopplung zwischen den Kupferionen, geschweige denn die Richtung der Momente beschreiben könnte, bleibt der Grund für die von der Magnetisierung bevorzugte $\langle 100 \rangle$ -Richtung im reinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ unklar.

Sieht man die $\langle 100 \rangle$ -Richtung der magnetischen Momente im reinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ als den Grundzustand an, so ist zu klären, welcher Umstand zu einem Vorzeichenwechsel der Anisotropiekonstanten führen kann. Die bis zu einem Sauerstoffgehalt von etwa 6.3 in der Cu(1)-Ebene statistisch verteilten Sauerstoffionen alleine können sicherlich nicht die Ursache sein. Durch sie wird keine der Richtungen bevorzugt oder benachteiligt.

Der ausschlaggebende Punkt für den Wechsel der leichten Achse der Magnetisierbarkeit ist wahrscheinlich die Dotierung mit Aluminiumatomen. Unter bestimmten Bedingungen können sich zusammen mit den in der Cu(1)-Ebene vorhandenen Sauerstoffionen lokal Symmetrien entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung ausbilden. Auf diese Al-O-Cu Komplexe wird in Kap.8 ausführlich eingegangen. Anhand dieser Komplexbildung wird auch ein phänomenologisches Modell aufgezeigt, nach dem die antiferromagnetische Phase die Lage der leichten Achse beeinflusst.

KAPITEL 7

DER AF 1-AF 2 PHASENÜBERGANG

Die bisher vorgestellten, an Einkristallen gemessenen NQR-Spektren wurden ausschließlich bei 4.2 K aufgenommen. Die unterschiedlichen antiferromagnetischen Strukturen sind auf verschiedene Sauerstoff- und Aluminiumkonzentrationen zurückzuführen, d.h. die Übergangstemperatur T_{N2} liegt entsprechend der vorliegenden Phase unter- oder oberhalb der Heliumtemperatur. Im folgenden Kapitel werden die an einem Kristall mit fester Zusammensetzung gemessenen temperaturabhängigen Spektren dargestellt. Die hieraus ermittelten Ergebnisse erlauben Rückschlüsse auf die Ordnung des AF 1-AF 2-Phasenübergangs.

7.1 Temperaturabhängigkeit der Zeeman-Aufspaltung am Kupfer(1)₂

In Abb. 7.1 sind die bei fest vorgegebenen Temperaturen ohne äußeres Feld gemessenen NQR-Spektren der beiden Kristalle TWOX197 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$) und WAX17 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.81}\text{Al}_{0.19}\text{O}_{6.28}$) gezeichnet. In den Spektren sind ausschließlich die $\text{Cu}(1)_2$ -Linien zu erkennen, die $\text{Cu}(1)_3$ -Resonanz tritt auch im AF 1-Zustand der jeweiligen Probe nicht auf. Den Diagrammen sind Kurven einbeschrieben, welche die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen des ^{63}Cu verdeutlichen.

Wie man aus der Abbildung entnehmen kann, vollzieht sich der Phasenübergang von der AF 1- in die AF 2-Phase in den beiden mit Aluminium dotierten Kristallen innerhalb eines Temperaturfensters von 5 K. Während bei 13.0 K bzw. 20.0 K in den Spektren noch keine, auf ein Hyperfeinfeld hindeutende Aufspaltung zu erkennen ist, wirkt bei 6.0 K bzw. 9.0 K bereits das maximal vorkommende Feld von etwa 0.2 T. Da dieser maximale Feldwert in einigen Materialien auch bei den kleinsten möglichen Meßtemperaturen nicht erreicht wird, ist es sinnvoll, die Übergangstemperatur T_{N2} als die höchste Temperatur zu definieren, bei der ein Hyperfeinfeld erstmals nachgewiesen werden kann. Für die beiden betrachteten Kristalle gilt dann $T_{N2}=11.0\text{ K}$ (TWOX197) bzw. $T_{N2}=18.0\text{ K}$ (vergl. Abbildungen 7.4). Nach dieser

Definition wird jeder Zustand, in dem ein Hyperfeinfeld beliebiger Größe am Kupfer(1) nachgewiesen werden kann, wie in der Literatur üblich, mit AF2 bezeichnet.

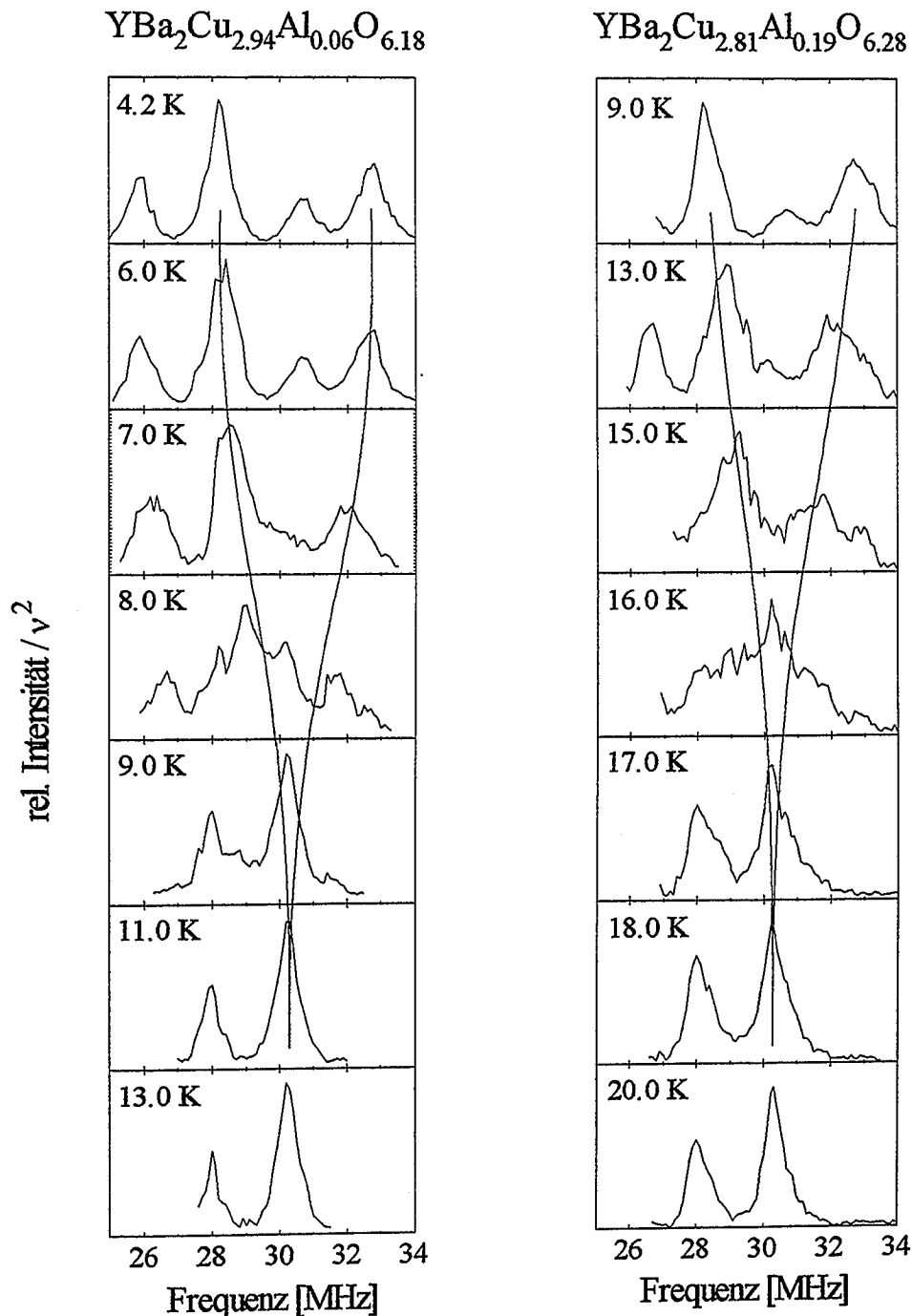


Abb.7.1: Durch Zeeman-Effekt aufgespaltene $\text{Cu}(2)_2$ -NQR-Spektren der Kristalle TWOX197 (links) und WAX17 (rechts). Die Meßtemperaturen sind eingetragen. Die zwei durchgezogenen Linien kennzeichnen jeweils die Frequenz der ^{63}Cu -Resonanz.

In den Spektren ist bereits angedeutet, daß die Aufspaltung mit abnehmender Temperatur größer wird. Entsprechend steigt auch der Betrag des am Ort des Kupfer(1)kerns detektierten Hyperfeinfeldes kontinuierlich an. Das bedeutet, daß sich die magnetischen Momente der

Kupfer(2)ionen beim Phasenübergang drehen. Dieses Resultat liefert keine andere Meßmethode.

In Abb.7.2 ist die Drehung der magnetischen Momente illustriert. Der Kantungswinkel δ dient als Ordnungsparameter des Phasenübergangs. Er beträgt 0° für die AF 1- und 90° für die voll ausgeprägte AF2-Phase. Darüber hinaus kann der Kantungswinkel Zwischenwerte annehmen, die am Kupfer(1) einem Hyperfeinfeld zwischen 0 und 0.2 T entsprechen. Zunächst ist aber noch unklar, ob alle beliebigen Zwischenwerte auftreten können oder ob die Momente bestimmte Winkelbereiche überspringen.

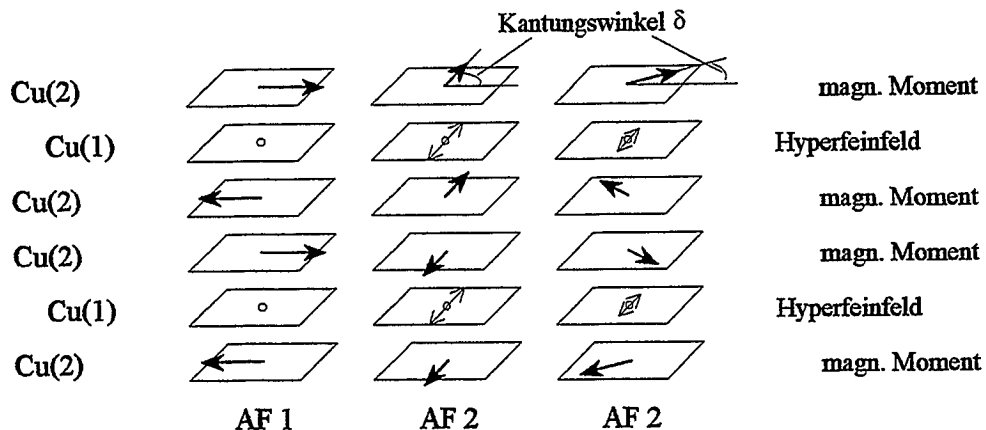


Abb.7.2: Richtung der magnetischen Momente der Kupfer(2)ionen innerhalb der Ebenen in der AF 1- und der AF 2-Phase. Es kann nicht bestimmt werden, ob das von den Kupfer(2)ionen in die Cu(1)-Ebene transferierte Hyperfeinfeld parallel oder antiparallel zu den Kupfer(2)momenten gerichtet ist. Dies ist durch die Doppelpfeile angedeutet.

Als wichtigste Ergebnisse dieses Abschnittes kann man zusammenfassen:

- Die nicht voll ausgeprägte AF2-Phase (Abb.7.2, rechts) ist eine existierende Phase. Ihre Struktur ist nicht als vektorielle Superposition der beiden Grundstrukturen mit den Kantungswinkel 0° und 90° zu verstehen. Andernfalls könnte in den Spektren in Abb.7.1 niemals ein Hyperfeinfeld beobachtet werden, dessen Betrag von den Extremwerte 0.0 T und 0.2 T abweicht.
- Die in der Cu(1)-Ebene gezeichneten Pfeile (Abb.7.2) bezeichnen ausschließlich das transferierte Hyperfeinfeld der umgebenden Kupfer(2)ionen. Bereits in Kap.5 wurde gezeigt, daß die in den NQR-Spektren nachweisbaren Kupfer(1)ionen kein eigenes statisches, magnetisches Moment tragen.
- Es ist nicht zu entscheiden, ob das Hyperfeinfeld parallel oder antiparallel zu den Momenten der Kupfer(2)ionen gerichtet ist.
- Bei der Beschreibung des Kantungswinkels δ wird außer acht gelassen, daß sich die leichte Achse der Magnetisierbarkeit beim Phasenübergang möglicherweise verändert (s. Kap.6). Dies kann mit dem vorhandenen Meßaufbau nicht ermittelt werden.

Im folgenden wird die zu einem Kantungswinkel von 90° gehörende AF2-Struktur immer als voll ausgeprägte Struktur bezeichnet, um sie von der AF2-Struktur im Übergangsbereich zu unterscheiden.

7.2 Analyse des Phasenübergangs

7.2.1 Größe der Hyperfeinfelder

Nach der qualitativen Beschreibung des Phasenübergangs sollen die einzelnen Spektren nun genauer ausgewertet werden. Dazu werden wie schon oben nicht einzelne Resonanzlinien, sondern ganze, für beide Kupferisotope aus denselben Parametern berechnete, Spektren angepaßt. In Abb.7.3 sind als Beispiel die Resultate für das bei 8.0 K aufgenommene NQR-Spektrum des Kristalls TWOX197 dargestellt.

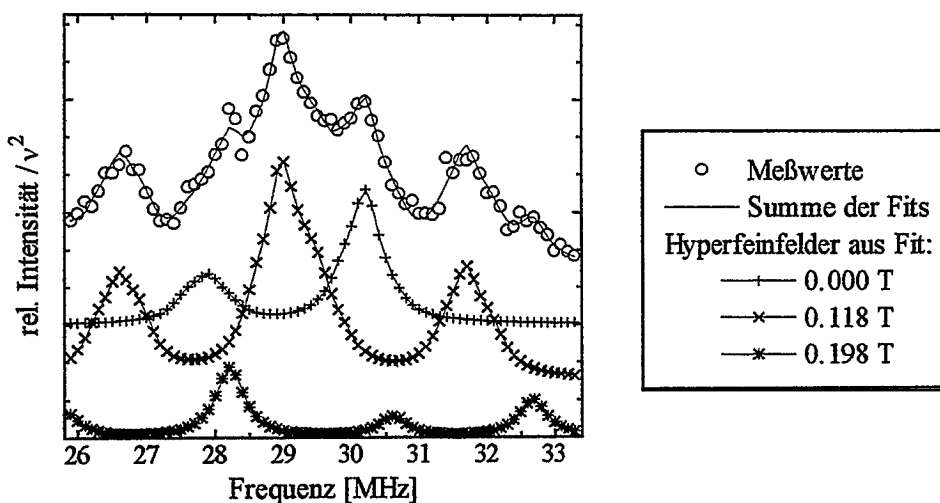


Abb.7.3: NQR-Spektrum des Kristalls TWOX197 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$, $T_{N2} = 11.0 \text{ K}$) gemessen bei 8.0 K. Die an die Meßwerte angepaßten Kurven sind nach unten verschoben eingezeichnet.

Die Meßwerte lassen sich ausgezeichnet durch drei theoretische, mit denselben NQR-Frequenzen berechnete Spektren anfitzen, die sich außer in der Linienintensität nur im Hyperfeinfeld unterscheiden. Wie schon in Kap.5.3.4 gezeigt, besitzen die $\text{Cu}(1)_2$ -Plätze in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ drei leicht verschiedene Quadrupolfrequenzen. Diese drei Frequenzen erscheinen auch in allen Subspektren. Allgemein lassen sich fast alle in Abb.7.1 gezeichneten Spektren durch maximal drei verschiedene Werte des Hyperfeinfeldes sehr gut beschreiben. Dabei gilt immer: Die zum reinen AF1-Zustand ($B_{\text{Hyp}} = 0.000 \text{ T}$) oder die zum voll ausgeprägten AF2-Zustand ($B_{\text{Hyp}} \approx 0.200 \text{ T}$) gehörenden Kurven sind im Gesamtspektrum enthalten.

Als Fazit dieser Auswertung ist festzuhalten: In den Proben liegen bei gegebener Temperatur mehrere Hyperfeinfelder vor. Das deutet auf Inhomogenitäten in der Verteilung der den Übergang auslösenden Momente in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene hin. Während in einigen Probenbereichen schon der AF2-Zustand energetisch günstiger ist, weisen bei derselben Temperatur diejenigen Bereiche, in denen die Momentkonzentration geringer ist, noch die AF1-Struktur auf. Da die Existenz der magnetischen Momente von den Dotierungsatomen abhängt, deutet dies auf lokale Schwankungen der Konzentrationen von Aluminium- und Sauerstoffionen innerhalb der $\text{Cu}(1)$ -Ebene hin. Dabei muß eine große Aluminiumkonzentration nicht unbedingt auch die höchste Übergangstemperatur nach sich ziehen. Sollte in einigen Probenbereichen jedes Kupfer(1) durch Aluminium substituiert werden, also Al-Cluster entstehen, so gibt es trotz hoher Dotierungskonzentration relativ

wenig direkte Cu-Al-Nachbarschaften und damit nur eine geringe Anzahl induzierter, magnetischer Momente. Wahrscheinlich führt eine Aluminiumverteilung ohne direkte Al-Al-Nachbarn zur höchsten Übergangstemperatur T_{N2} .

7.2.2 Verteilung der Hyperfeinfelder

Wie gerade beschrieben, lassen sich die meisten innerhalb des Phasenübergangs AF1-AF2 aufgenommenen NQR-Spektren durch maximal drei Subspektren beschreiben. Dies schließt jedoch eine kontinuierliche Verteilung der Hyperfeinfelder zwischen 0.0 und 0.2 T nicht grundsätzlich aus. In der Physik lassen sich kontinuierliche Verteilungen häufig durch Superposition diskreter Einzelergebnisse simulieren. Unabhängig davon, ob das Hyperfeinfeld nur diskrete Werte annimmt oder nicht, existiert beim Übergang in großen Probenbereichen weder die reine AF 1- noch die voll ausgeprägte AF 2-Struktur. Dies sollen die Diagramme in Abb.7.4 noch einmal verdeutlichen. Aufgetragen sind hier die Hyperfeinfelder und die relativen Intensitäten der drei an die NQR-Spektren der Kristalle TWOX197 und WAX17 angefitzten Subspektren.

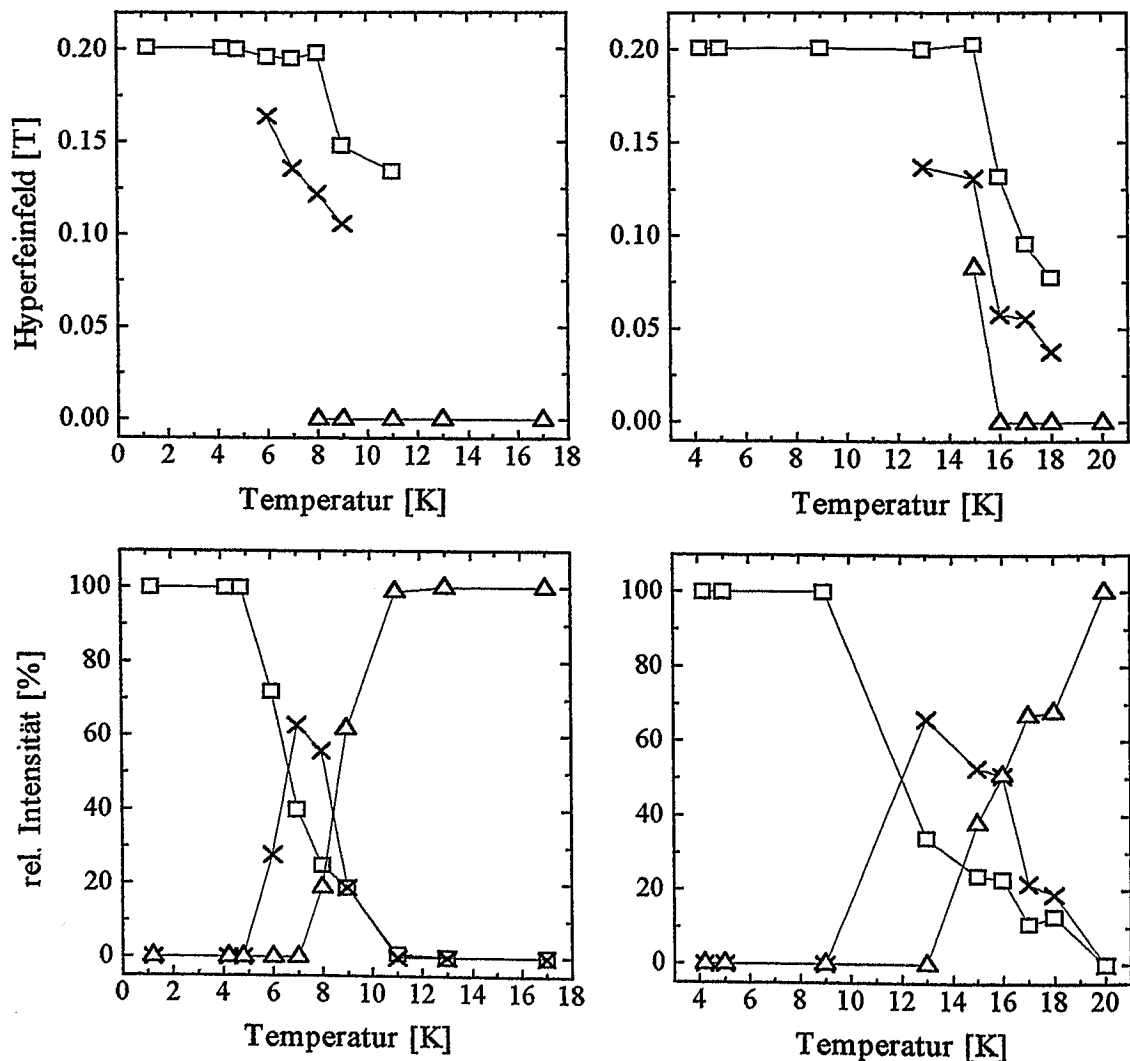


Abb.7.4: Hyperfeinfelder (oben) und Intensitäten (unten) der drei an die NQR-Spektren der Kristalle TWOX197 (links) und WAX17 (rechts) gefitteten Subspektren aufgetragen gegen die Meßtemperatur.

Die Verteilung der Hyperfeinfelder spiegelt das bereits zu Abb.7.1 Gesagte wider. Bei Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs wird ausschließlich das AF 1-Spektrum mit einem am Cu(1)-Platz verschwindenden Hyperfeinfeld beobachtet, unterhalb des Übergangs nur das durch ein internes Feld von etwa 0.2 T aufgespaltene Spektrum. Im Übergangsbereich zwischen 6 und 11 K bzw. zwischen 13 und 18 K nehmen alle Hyperfeinfelder bei ansteigender Temperatur monoton auf null ab. Dabei ist nicht feststellbar, daß einige Feldwerte besonders häufig auftreten, oder, um im Bild der Kantungswinkel zu sprechen, daß einige Winkel zwischen den magnetischen Momenten der Kupfer(2)ionen energetisch besonders günstig wären. Es fällt aber auf, daß im Kristall TWOX197 bei keiner Temperatur ein Hyperfeinfeld zwischen 0 und 0.1 T auftritt.

Sehr interessant ist auch der prozentuale Anteil der Subspektren am Gesamtspektrum. In den reinen Phase, wo nur ein Spektrum gemessen wird, beträgt dessen Intensität natürlich 100 %. Im Übergangsbereich nimmt mit ansteigender Temperatur aber nicht nur der Anteil des Probenvolumens mit dem größten Hyperfeinfeld zugunsten der Bereiche ohne Hyperfeinfeld ab. Es entstehen darüber hinaus große Probenbereiche mit einem mittleren Wert des internen Magnetfeldes. Die magnetischen Momente drehen ein. Der Übergang von der AF 1- in die AF 2-Phase verläuft also kontinuierlich. Auf die Winkel zwischen den Kupfer(2)spins wird im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Neutronenbeugung eingegangen.

7.2.3 Ordnung des Phasenübergangs

Bereits H.Kadowaki[123] und I.Mirebeau[126] folgerten aus ihren Untersuchungen der Neutronenbeugung, daß der Phasenübergang AF 1-AF 2 ein Übergang zweiter Ordnung ist. Sie schlossen dies einmal aus der sehr geringen Anisotropie der magnetischen Momente der Kupfer(2)ionen innerhalb der Ebene und zum anderen aus einer fehlenden Hysterese. Man erwartet für einen Übergang erster Ordnung unterschiedliche Ergebnisse, je nachdem, ob der Temperaturbereich der Umwandlung von hohen zu niedrigen Temperaturen oder umgekehrt durchfahren wird.

Ein solches Experiment wird auf die Messung der Kernquadrupolresonanz übertragen. In Abb.7.5 sind zwei bei 7.0 K aufgenommene NQR-Spektren des Kristalls TWOX197 dargestellt. Die Meßtemperatur wurde zum einen durch Abkühlen aus der AF 1-Phase und zum anderen durch Aufwärmen aus der voll ausgeprägten AF 2-Phase heraus erreicht. Die Temperatur wurde so langsam eingestellt, daß ein Überschießen über den Sollwert hinaus, von der relativen Meßgenauigkeit von 0.1 K abgesehen, vermieden wurde.

Die sehr große Ähnlichkeit beider Spektren ist unmittelbar zu erkennen. Eine exakte Auswertung nach dem bereits früher beschriebenen Verfahren ergibt die in Tab.7.1 zusammengestellten Resultate. Im Rahmen der Meßgenauigkeit sind die beiden Spektren identisch.

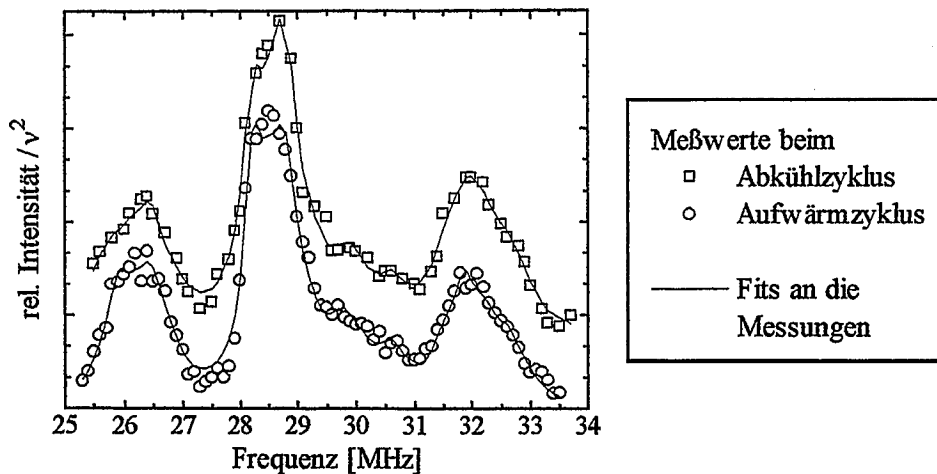


Abb.7.5: NQR-Spektren des Kristalls TWOX197. Die Meßtemperatur von 7.0 K wurde durch Abkühlen bzw. Aufwärmen aus der AF1- bzw. der voll ausgeprägten AF2-Phase erreicht. Die Spektren sind entlang der Ordinate gegeneinander verschoben.

Abkühlzyklus			Aufwärmzyklus		
Frequ. [MHz]	B _{Hyp} [T]	Intens. [%]	Frequ. [MHz]	B _{Hyp} [T]	Intens. [%]
30.18±0.05	0.195±0.005	37±5	30.18±0.05	0.196±0.005	40±5
30.23±0.05	0.136±0.005	63±5	30.21±0.05	0.136±0.005	60±5

Tab.7.1: Ergebnisse der in Abb.7.5 gezeichneten NQR-Spektren. Die Hyperfeinfelder und die Intensitäten sind jeweils über alle drei auftretenden Resonanzfrequenzen, von denen hier nur die der intensitätsstärksten Linien angegeben ist (s. Kap.5), summiert.

Die Ergebnisse von NQR-Frequenz, Hyperfeinfeld und Linienintensitäten sind für beide Zyklen identisch. Dies weist ebenfalls auf einen AF 1-AF 2-Phasenübergang zweiter Ordnung hin.

7.2.4 Hyperfeinfelder am Kupfer(1) in YBa₂Cu_{3-y}Fe_yO_{6+x}

Der AF1-AF2-Phasenübergang wurde bislang hauptsächlich mit Neutronenbeugung untersucht. Speziell in mit Eisen dotierten Proben läßt sich mittels Mößbauer-Effekt auch das am Eisen wirkende Hyperfeinfeld bestimmen. Die Ergebnisse dieser Messungen bestätigen, daß Eisen auf Cu(2)-Plätzen bei der Néel-Temperatur des Kupfers magnetisch ordnet, wohingegen an Eisenionen auf Cu(1)-Plätzen erst unterhalb der Übergangstemperatur T_{N2} ein Hyperfeinfeld nachgewiesen werden kann ([150,151]).

Nur in wenigen Veröffentlichung ([130,152]) wird die Messung der Kernquadrupolresonanz an YBa₂Cu_{3-y}Fe_yO_{6+x}-Pulverproben beschrieben. Die Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinfelder unterscheiden sich aber erheblich von denen für Al-dotierte Proben. Untersucht wurde u.a. eine Probe der Zusammensetzung YBa₂Cu_{2.95}Fe_{0.05}O_{6+x}, deren Eisenkonzentration in etwa dem Aluminiumgehalt des Kristalls TWOX197 entspricht. In der mit Eisen dotierten Probe ist bereits unterhalb einer Temperatur von ungefähr 150 K ein Hyperfeinfeld meßbar. Es steigt bei sinkender Temperatur linear mit etwa 1 mT pro Kelvin an. Damit ergibt sich bei 1.2 K ein maximales, inneres Feld von 0.165 T. Der Phasenübergang ist also nicht vollständig, wie es auch schon in Kap.5.3 für die TmBa₂Cu_{2.97}Fe_{0.03}O_{6+x}-Proben

gezeigt wurde. Dieses Verhalten ist absolut gegensätzlich zu dem des mit Aluminium dotierten Kristalls TWOX197 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$). Hier beträgt die Übergangstemperatur T_{N2} 11.0 K und die Abnahme des internen Feldes 40 mT/K. Obwohl die Umordnung erst bei dieser relativ geringen Temperatur einsetzt, ist die Umwandlung bereits bei 6.0 K vollständig abgeschlossen.

Zwischen den durch unmagnetisches Aluminium und magnetisches Eisen ausgelösten Mechanismen, die im Material eine Umwandlung der magnetischen Struktur bewirken, besteht offenbar ein Unterschied. Während die Übergangsbreite in den mit Aluminium dotierten Proben deutlich unter 10 K liegt, beträgt sie in mit Eisen dotierten Proben mehr als 160 K. Es ist sehr überraschend, daß die Momente in der Cu(1)-Ebene den Übergang in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{6+x}$ bereits bei etwa 160 K auslösen und trotzdem der voll ausgeprägte AF2-Zustand bis zu einer Temperatur von 1.2 K nicht erreicht wird. Zunächst ist es jedoch wichtig, den Phasenübergang unabhängig von der Dotierung qualitativ und quantitativ zu erfassen. Dazu ist es notwendig, auch die Ergebnisse der elastischen und inelastischen Neutronenstreuung zu berücksichtigen.

7.3 Elastische Neutronenstreuung

Nach Kap.5.2.1 genügt ein Vergleich der Reflexe $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$, um die Ordnung der magnetischen Momente der Kupfer(2)ionen mittels Neutronenstreuung nachweisen zu können. Dabei sind ganzzahlige Reflexe nur dann zu beobachten, wenn die chemische und die magnetische Elementarzelle entlang der betrachteten Achse gleich groß sind (AF1) und halbzahlige Reflexe dann, wenn die magnetische Elementarzelle entlang der c-Achse doppelt so groß ist wie die chemische (AF2).

E. Brecht [44] hat am im Rahmen seiner Dissertation die Temperaturabhängigkeit der Neutronenbeugung an demselben Stück des Kristalls TWOX197 untersucht, an dem anschließend die Kernquadrupolresonanzen gemessen wurden. Die integrierte Intensität der Reflexe $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$ ist in Abb.7.6 gegen die Temperatur aufgetragen.

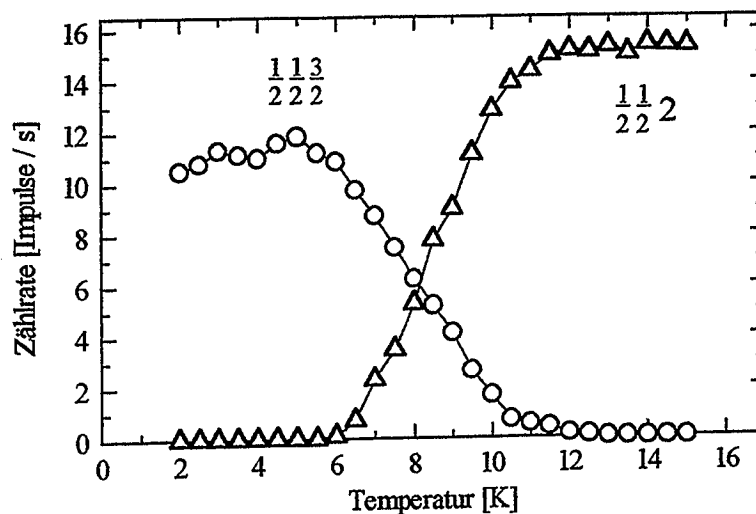


Abb.7.6: Intensität der am Kristall TWOX197 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$) gemessenen Reflexe $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2)$ als Funktion der Temperatur (aus [44]).

Oberhalb einer Temperatur von etwa 12 K ist ausschließlich der $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2)$ -Reflex zu beobachten, der Kristall befindet sich also in der AF 1-Phase. Unterhalb einer Temperatur von 6 K ist dagegen nur der $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$ -Reflex erkennbar, hier liegt ausschließlich die voll ausgeprägt AF 2-Struktur im Material vor. Im Zwischenbereich, der im übrigen fast exakt dem mit NQR bestimmten Übergangsbereich entspricht, nimmt die Intensität des einen zugunsten des anderen Reflexes ab. Allerdings ist es prinzipiell nicht möglich, aus diesem Ergebnis auf die Art des Phasenübergangs zu schließen.

- a) Im Falle eines Phasenübergangs erster Ordnung ist das Verhältnis der Intensitäten der beiden Reflexe proportional zum Volumenanteil der entsprechenden Phase am Gesamtvolumen.

$$\frac{I_{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})}}{I_{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2)}} = C \cdot \frac{|\vec{F}_{AF2}(T)|^2}{|\vec{F}_{AF1}(T)|^2} = C \cdot \frac{V_{AF2}}{V_{AF1}} \cdot \frac{|\vec{F}_{AF2}|^2}{|\vec{F}_{AF1}|^2} \quad (7.1)$$

$|\vec{F}_{AF1}|^2$ ist das Quadrat des Strukturfaktors für einen Reflex der AF 1-Phase bei einer Temperatur, bei der die AF 2-Phase bereits verschwunden ist (z.B. 20 K). Entsprechendes gilt für das Quadrat des Strukturfaktors der AF 2-Phase, der dann allerdings z.B. bei 4 K bestimmt wird. Damit ist der letzte Faktor in Gl.(7.1) konstant. C ist eine aus den Lorentzfaktoren der entsprechenden Reflexe berechnete Konstante. Eine Änderung der Intensitäten der beiden untersuchten Reflexe mit der Temperatur, wie in Abb.7.6 dargestellt, ist damit auf eine Änderung des Volumenanteils V_{AFi} der entsprechenden Phase zurückzuführen. D.h. beim Phasenübergang existieren beide Phasen nebeneinander, wobei eine auf Kosten der anderen anwächst.

- b) Wenn der Kantungswinkel der AF 2-Phase weniger als 90° beträgt, ergibt sich der Strukturfaktor aus der vektoriellen Superposition der Strukturfaktoren in AF 1- und voll ausgeprägter AF 2-Phase. Nach Mittelung über alle magnetische Domänen läßt sich der auf die chemische Elementarzelle normierte Strukturfaktor der Zwischenphase analog zu Gl.(5.1) schreiben als

$$|\vec{F}_{geo}| \approx \begin{cases} \mu_{Cu(2)} \cdot \cos \delta \cdot \sin(2\pi l z), & \text{für ganzzahlige } l \\ \mu_{Cu(2)} \cdot \sin \delta \cdot \cos(2\pi l z), & \text{für halbzahlige } l \end{cases} \quad (7.2)$$

Hierbei ist l der Index des Reflexes und δ der in Abb.7.2 erklärte Kantungswinkel. Damit gilt für das Intensitätsverhältnis des $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$ - und des $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2)$ -Reflexes (aus [44])

$$\frac{I_{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})}}{I_{(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2)}} = C \cdot \frac{|\vec{F}_{AF2}(T)|^2}{|\vec{F}_{AF1}(T)|^2} = C \cdot \tan^2 \delta \cdot \left(\frac{\cos(2\pi l_2 z)}{\sin(2\pi l_1 z)} \right)^2 \left(\frac{f^2(\vec{\kappa}_2)}{f^2(\vec{\kappa}_1)} \right)^2 \frac{\langle 1 - (\hat{\kappa}_2 \cdot \hat{S})^2 \rangle}{\langle 1 - (\hat{\kappa}_1 \cdot \hat{S})^2 \rangle} \approx \tan^2 \delta \quad (7.3)$$

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die AF 1-Phase mit einem Kantungswinkel von 0° bzw. auf die voll ausgeprägte AF 2-Phase mit einem Kantungswinkel von 90° . $f(\vec{\kappa})$ bezeichnet den magnetischen Formfaktor von Cu^{2+} , $\vec{\kappa}$ den Streuvektor und $\hat{S}$ den thermischen Mittelwert der Spins. Die sich mit der Temperatur ändernde Intensität der beiden betrachteten Reflexe kann also auch von einer Verkantung der Momente herrühren. Dies wäre ein Phasenübergang zweiter Ordnung. Der Übergangsbereich zeichnet sich durch gekantete Momente der durch eine Cu(1)-Ebene getrennten Kupfer(2)ionen aus.

Das Fazit dieser Betrachtung lautet also: Anhand der beiden Gleichungen (7.1) und (7.3) kann das Verhältnis der Intensitäten für ein beliebiges Paar von Reflexen sowohl über das Volumenverhältnis als auch durch einen Kantungswinkel beschrieben werden. Somit sind aus den Ergebnissen der Neutronenbeugung keine Informationen darüber ableitbar, ob die Streuung im Übergangsbereich von einer inkohärenten Mischung der voll ausgeprägten AF 2- und der AF 1-Phase oder aber von einer AF 2-Phase mit einem Kantungswinkel zwischen 0° und 90° herrührt.

Natürlich bietet die Neutronenstreuung auch Vorteile gegenüber den NQR-Messungen. Aus der Bestimmung des Hyperfeinfeldes mittels NQR ist die 2c-Periodizität der magnetischen Struktur nicht abzuleiten. Es könnte auch eine Art Schraubenstruktur vorliegen, die zwar am Kupfer(1) auch zu einem Hyperfeinfeld führt, dessen Orientierung bezüglich des Kristallgitters dann aber nicht mehr in allen Cu(1)-Ebenen einheitlich ist. Da mittels Neutronenbeugung aber immer eine langreichweitige magnetische Ordnung bestimmt wird, kann die Existenz einer solchen Überstruktur ausgeschlossen werden.

Darüber hinaus können durch Untersuchung der Neutronenbeugung die in der Cu(1)-Ebene lokalisierten, geordneten magnetischen Momente detektiert werden. Aus der Analyse der Beugungsintensitäten ergibt sich für $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ mit allen Aluminiumkonzentrationen und für $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{6+x}$ mit Eisenkonzentrationen $y < 0.02$ die AF 2'-Struktur, d.h. die Stapelfolge $+(+)\text{--}(-)\text{--}$ entlang der c-Achse ([44,126]). Das über alle Kationenplätze der Cu(1)-Ebene gemittelte magnetische Moment ist mit $0.03 \mu_B$ aber geringer als der Meßfehler. In Proben mit einem Eisengehalt $y > 0.02$ wird dagegen klar die AF 2-Struktur mit der Stapelfolge der Kupferebenen $+(-)\text{--}(-)\text{--}$ beobachtet ([126,131,153]). Hier kann das magnetische Moment pro Cu(1)-Ion Werte bis $0.3 \mu_B$ annehmen.

7.4 Vergleich der Ergebnisse aus Neutronenstreuung und NQR

Über den Ordnungsparameter des Phasenübergangs, den Kantungswinkel δ , ist ein direkter Vergleich zwischen den aus der Neutronenstreuung erhaltenen Ergebnissen und den Resultaten der Kernquadrupolresonanz möglich. Aus den Intensitäten der $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$ - und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2)$ -Reflexe kann mittels Gl.(7.3) direkt der Kantungswinkel in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden.

Zur Bestimmung der Kantungswinkel aus den NQR-Spektren wird folgendermaßen vorgegangen: Jedem gemessenen Spektrum werden mehrere Subspektren einbeschrieben, die sich nur in Intensität und Hyperfeinfeld unterscheiden (s.o.). Hieraus wird nach Gl.(7.4) ein gemitteltes Hyperfeinfeld berechnet.

$$\overline{B}_{\text{Hyp}} = \sum_j I_j \cdot B_{\text{Hyp}}^j \quad (7.4)$$

I_j bezeichnet den Bruchteil desjenigen Spektrums an der Gesamtintensität, für das das Hyperfeinfeld B_{Hyp}^j gemessen wird. Der Kantungswinkel δ kann dann aus

$$\delta = \arcsin \frac{\overline{B}_{\text{Hyp}}(T)}{\overline{B}_{\text{Hyp}}(0)} \quad (7.5)$$

berechnet werden. Unter $B_{\text{Hyp}}(0)$ ist das maximal meßbare Hyperfeinfeld nach vollständiger Umwandlung in die AF2-Phase zu verstehen. Es beträgt in allen $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ -Proben, falls die AF2-Struktur gebildet wird, $0.200(2)\text{ T}$ (s. Kap. 5). Nach den gewählten Definitionen in Gl.(7.3) und Gl.(7.5) beträgt der Kantungswinkel $\delta = 90^\circ$, wenn nur die Reflexe mit halbzahligen Index l zu beobachten sind und das Hyperfeinfeld den maximalen Wert annimmt. Die Probe befindet sich dann im voll ausgeprägten AF2-Zustand. Entsprechend gilt für die AF1-Phase ein Kantungswinkel $\delta = 0$. In Abb. 7.7 sind die aus beiden Meßmethoden für dasselbe Stück des Kristalls TWOX197 erhaltenen Kantungswinkel gegen die Temperatur aufgetragen.

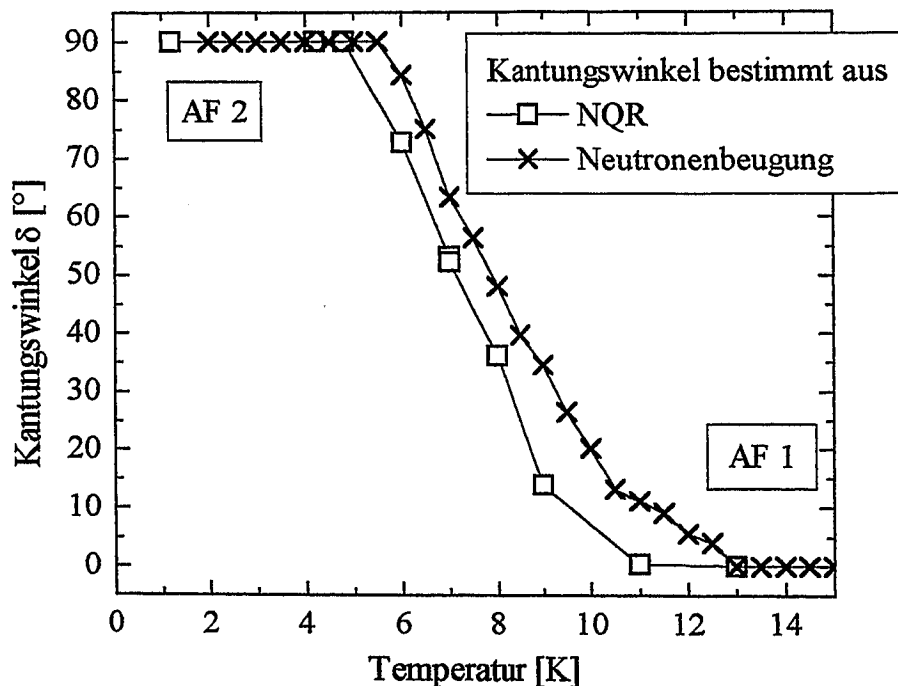


Abb. 7.7: Vergleich der mittels NQR und Neutronenbeugung ermittelten Kantungswinkel beim Phasenübergang AF 1-AF 2 im Kristall TWOX197 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$).

Der Verlauf der beiden Kurven ist sehr ähnlich. Man erkennt aber, daß die aus den NQR-Spektren abgeleiteten Kantungswinkel gegenüber den aus den Neutronenbeugungsuntersuchungen ermittelten Winkeln um 1 bis 2 K zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben sind. Diese Verschiebung läßt sich höchstens teilweise mit einem systematischen Fehler in der Temperatureichung der Anlagen in Risø und Jülich erklären. Vielmehr spielen die Inhomogenitäten in der Probe eine große Rolle. Die im Neutronenbeugungsexperiment bestimmten Intensitäten sind "eindimensionale" Meßgrößen, da sie über viele Domänen gemittelte Informationen enthalten. Durch die in diesem Sinne "zweidimensionalen" NQR-Spektren sind zwar Probenbereiche mit unterschiedlichem Kantungswinkel trennbar, jedoch sind erfahrungsgemäß kleine Bereiche, in denen ein Hyperfeinfeld wirkt, im Gesamtspektrum aufgrund ihrer schwachen Linienintensität kaum nachweisbar. Dieser Anteil fehlt in der Mittelwertbildung (Gl.(7.4)), so daß sich im Vergleich zu kleine Kantungswinkel ergeben können.

Aber gerade wegen des oben Gesagten und wenn man bedenkt, daß mit zwei verschiedenen Meßmethoden unterschiedliche Meßgrößen an zwei sich auf verschiedenen Gitterplätzen befindenden Kupferionen bestimmt werden, ist die Übereinstimmung der Ergebnisse sehr gut.

7.5 Modellvorstellung zum Phasenübergang

Bis heute gibt es nur ein von H. Kadowaki [123] vorgestelltes Modell, welches den Übergang von der AF1- in die AF2-Phase erklärt. Hierbei wird die Existenz von magnetischen Momenten auf Cu(1)-Plätzen vorausgesetzt. Verantwortlich für die Momente sind nicht, wie von Kadowaki vermutet, magnetische, dreifach koordinierte Kupfer(1)ionen (s. Kap.3 und 4) sondern die Dotierung des Materials. Das ursprünglich nur für $T=0$ geltende Modell wird hier auf variable Temperaturen erweitert.

7.5.1 Energiebilanz

Das vorgeschlagene Modell stützt sich auf die Kopplungsenergien zwischen den einzelnen Kupferebenen. Neben den Kopplungen J_2 und J_3 , die auch in undotierten Proben vorkommen, wird zusätzlich die Existenz einer weiteren Kopplung J_1 zwischen den Cu(1)- und den Cu(2)-Ebenen postuliert. Die Richtung der Momente für die einzelnen Phasen und die Bezeichnung der Kopplungskonstanten sind in Abb.7.8 zu erkennen. Dabei ist zu beachten, daß in der Cu(1)-Ebene höchstens die dem Aluminium benachbarten Kupfer(1)ionen oder magnetische Dotierungsatome wie z.B. Eisen ein Moment tragen. Ein Großteil der Kupfer(1)ionen bleibt unmagnetisch (s. Kap.5.2.2). In dem Modell wird eine vierzählige, zur c-Achse des Kristalls parallele Symmetrieachse vorausgesetzt.

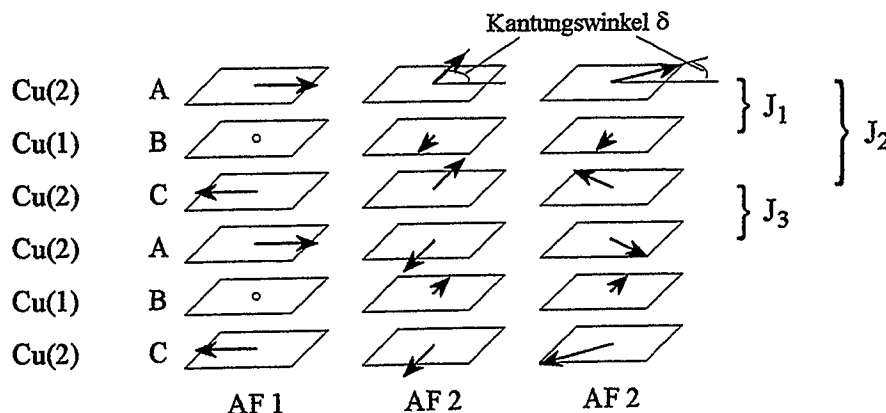


Abb.7.8: Ordnung der magnetischen Momente in den Kupferebenen. Die Bezeichnungen für die zwischen den einzelnen Ebenen bestehenden Kopplungen sind eingetragen.

Die Kopplungsenergie des gesamten Systems kann bei $T=0$ K geschrieben werden als:

$$\begin{aligned}
 E = & -J_3 \cdot \langle \hat{\mu}(\text{Cu}(2)_A) \rangle \cdot \langle \hat{\mu}(\text{Cu}(2)_C) \rangle \\
 & - J_1 \cdot \langle \hat{\mu}(\text{Cu}(1)_B) \rangle \cdot [\langle \hat{\mu}(\text{Cu}(2)_A) \rangle + \langle \hat{\mu}(\text{Cu}(2)_C) \rangle] \\
 & - J_2 \cdot \langle \hat{\mu}(\text{Cu}(2)_A) \rangle \cdot \langle \hat{\mu}(\text{Cu}(2)_C) \rangle \\
 & - D \cdot \cos(4\delta), \quad \text{mit } D = \frac{1}{8} |K| \quad \text{nach Gl.(6.2)}
 \end{aligned} \tag{7.6}$$

Hierbei beschreibt $\langle \hat{\mu} \rangle$ den Einheitsvektor der über die gesamte Ebene gemittelten magnetischen Momente. Die Indizes kennzeichnen die Ebene (s. Abb.7.8), in der sich das Moment befindet. Die vier Beiträge entstehen folgendermaßen:

1. Der erste Term beschreibt die Energie zwischen den Kupfermomenten zweier direkt benachbarter Cu(2)-Ebenen. Da diese Ebenen unabhängig von der Phase immer antiferromagnetisch koppeln, ist der Beitrag für die weiteren Betrachtungen uninteressant.
2. Der zweite Ausdruck steht für die Kopplung der magnetischen Momente in der Cu(1)-Ebene mit den Kupfer(2)ionen der beiden benachbarten Ebenen. Da $\langle \mu \rangle$ immer ein mittleres Moment bezeichnet, aber nicht alle Ionen der Cu(1)-Ebene magnetisch sind, wird das Verhältnis definiert als $\sigma = \langle \mu(\text{Cu}(1)) \rangle / \langle \mu(\text{Cu}(2)) \rangle$. Es ist unwichtig, ob die Kopplung zwischen den Cu(1)- und Cu(2)-Ebenen ferromagnetisch ($J_1 > 0$) oder antiferromagnetisch ($J_1 < 0$) ist, da das Skalarprodukt ebenfalls das Vorzeichen wechselt.
3. Die Kopplung J_2 zweier durch eine Cu(1)-Ebene getrennte Cu(2)-Ebenen ist antiferromagnetisch und sorgt im undotierten Material für den AF 1-Zustand.
4. Der letzte Term bezeichnet die vierzählige Kristallanisotropie. Dabei ist zu beachten, daß sich dieser Ausdruck nur auf die relative Lage der magnetischen Momente untereinander bezieht, unter der Voraussetzung, daß diese sich im reinen AF 1- bzw. voll ausgeprägten AF 2-Zustand parallel zur leichten Achse der Magnetisierbarkeit orientieren. Die Richtung der leichten Achse geht in die Energiebetrachtung nur insofern ein, daß sich bei einem Richtungswechsel der Betrag der Konstanten K bzw. D verändert.

Durch Einsetzen des in Abb.7.8 definierten Kantungswinkels ergibt sich die Beziehung

$$E = +J_3 + 2J_1 \cdot \sigma \cdot \sin \delta + J_2 \cdot \cos(2\delta) - D \cdot \cos(4\delta) \quad (7.7)$$

Die Kopplungskonstanten J_i sind negativ, die Anisotropiekonstante D positiv gewählt. Gesucht wird nun der zur minimalen Grundzustandsenergie gehörende Kantungswinkel δ . Aus Untersuchungen der inelastischen Neutronenstreuung ([40,74,120,121]) sind einige Kopplungskonstanten, wenn auch nur mit relativ großem Fehler, bekannt: $J_3 \approx 10 \text{ meV}$ und $J_2 \approx 0.04 \text{ meV}$. Unbekannte Parameter sind also D und das Produkt $J_1 \sigma$. Der Betrag der Kopplungskonstanten J_1 liegt höchstwahrscheinlich in der Größenordnung von J_3 , da der Abstand zwischen den Cu(1)- und Cu(2)-Ebenen ähnlich dem Cu(2)-Cu(2)-Ebenenabstand ist. Den Wert der Anisotropiekonstanten D ergibt die im nächsten Kapitel vorgestellte Abschätzung.

7.5.2 Abschätzung der Anisotropiekonstanten D

Wirkt ein Magnetfeld in der leichten Ebene unter einem Winkel von 45° zu den senkrecht aufeinander stehenden leichten Achsen der Magnetisierbarkeit, so gilt für den richtungsabhängigen Anteil der Energie U des Systems in der Molekularfeldnäherung

$$U = -\frac{B^2 \cdot V \cdot \chi_{45}}{\mu_0 \cdot N} = -\frac{B^2 \cdot V \cdot (\chi_{\perp} + \chi_{\parallel})}{2 \cdot \mu_0 \cdot N} \quad (7.8)$$

N ist die Anzahl der magnetischen Momente im Volumen V. Befinden sich die magnetischen Momente dagegen im Spin-Flop, so gilt

$$U = D - \frac{B^2 \cdot V \cdot \chi_{\perp}}{\mu_0 \cdot N} \quad (7.9)$$

Durch Gleichsetzen dieser beiden Terme erhält man eine Beziehung zwischen der Anisotropiekonstanten D und dem für den Übergang in den Spin-Flop Zustand notwendigen Magnetfeld B_{SF} .

$$D = \frac{B_{\text{SF}}^2 \cdot V \cdot \chi_{\perp}}{2 \cdot \mu_0 \cdot N} \quad (7.10)$$

Dabei wird die Parallelkomponente der Suszeptibilität, die für $T=0\text{ K}$ verschwindet, bei der im Vergleich zur Néel-Temperatur von mehr als 400 K geringen Meßtemperatur von 4.2 K vernachlässigt.

Das Spin-Flop Feld (etwa 1 T in mit Aluminium dotierten Proben) und die Dichte der Kupfer(2)momente (2 pro 176 Å^3) sind bekannt. Die senkrechte Komponente der Suszeptibilität wird aus einer SQUID-Messung am Kristall TWOX197 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$) bestimmt. Dazu wird ein äußeres Feld von 3 T , so daß der Übergang in den Spin-Flop auf jeden Fall vollständig abgeschlossen ist, senkrecht zur c-Achse angelegt und die Magnetisierung für verschiedene Temperaturen bis 300 K gemessen. Zieht man von dieser Magnetisierungskurve die zu $1/T$ proportionale Komponente ab, um den durch paramagnetische Verunreinigungen verursachten Beitrag abzutrennen, so verbleibt eine über den gesamten Temperaturbericht bis 300 K nahezu konstante Funktion. Die hieraus berechnete Suszeptibilität, die im Spin-Flop Zustand nur die zur Magnetisierung senkrechte Komponente besitzt, beträgt dann $\chi_{\perp} = 1.7 \cdot 10^{-4}$.

Setzt man dieses Ergebnis in Gl.(7.10) ein, so ergibt sich für die Anisotropiekonstante der Wert von $D = 4 \cdot 10^{-5}\text{ meV}$. Damit ist sie deutlich kleiner als alle antiferromagnetischen Kopplungskonstanten. Da der Spin-Flop innerhalb der leichten Ebene aber ein thermisch aktivierter Prozeß ist, kann dies nur eine grobe Abschätzung sein.

7.5.3 Berechnung des Kantungswinkels

Leitet man Gl.(7.7) nun nach dem Kantungswinkel δ ab und setzt die Ableitung gleich 0, so erhält man den zur minimalen Energie gehörenden Kantungswinkel. Für die Rechnung wird als Ergebnis der inelastischen Neutronenstreuung $J_3 = 10\text{ meV}$ und $J_2 = 0.04\text{ meV}$ gesetzt. In Abb.7.9 ist der berechnete Kantungswinkel in Abhängigkeit von den Parametern D und $J_1\sigma$ dargestellt.

Wie man der Zeichnung entnehmen kann, erhöht sich mit zunehmender Größe des Produktes aus der Kopplungskonstanten J_1 und der relativen Momentgröße σ in der Cu(1)-Ebene der Kantungswinkel der Spins bis zu einem Winkel von 90° , der dem voll ausgeprägten AF2-Zustand entspricht. Diese Änderung verläuft für kleine Anisotropiekonstanten D stetig, für große Werte von D dagegen unstetig. Dabei werden immer die zwischen dem Grenzwinkel δ_g und 90° liegenden Kantungswinkel übersprungen. Dieses Modell beschreibt also je nach Stärke der Kristallanisotropie einen Phasenübergang zweiter bzw. erster Ordnung mit stetiger bzw. unstetiger Änderung des Ordnungsparameters.

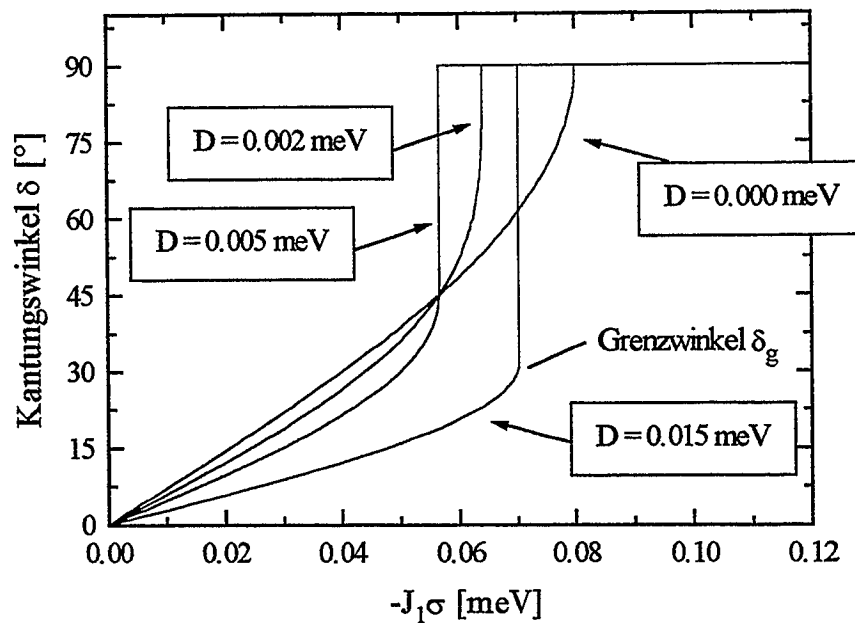


Abb.7.9: Der nach Gl.(7.7) berechnete, zur minimalen Energie gehörende Kantungswinkel in Abhängigkeit von der relativen Größe der Momente in der Cu(1)-Ebene und deren Kopplungsstärke J_1 zu den benachbarten Cu(2)-Ebenen.

Messungen der elastischen Neutronenstreuung ergeben für das mittlere geordnete magnetische Moment der Cu(1)-Ebene je nach Aluminium- und Sauerstoffkonzentration einen Wert um $0.02 \mu_B$ ($\Rightarrow \sigma = 0.033$). Wie aus Abb.7.9 ersichtlich, führt dies in diesem Modell bei einer Kopplungskonstanten von $J_1 = 2.4$ meV zum AF 1-AF 2-Phasenübergang.

Um den Phasenübergang nicht als Funktion der Kopplungsstärke sondern als Funktion der Temperatur zu erhalten, wird zunächst angenommen, daß sich die Kopplungskonstanten J_i beim Übergang nicht ändern. Es wird nun der Erwartungswert der Magnetisierung der in der Cu(1)-Ebene lokalisierten Momente in dem durch die Kupfer(2)momente erzeugten Feld berechnet. Nach der Molekularfeldnäherung gilt die Formel

$$\langle \mu(T) \rangle = S \cdot g_S \cdot \mu_B \cdot B_S \left(\frac{S \cdot g_S \cdot \mu_B B}{kT} \right) \quad (7.11)$$

B_S ist die Brillouinfunktion*, S die Spinquantenzahl und g_S das gyromagnetische Verhältnis. Für Cu^{2+} gilt $S = 1/2$, die Brillouinfunktion vereinfacht sich dadurch zur Tangenshyperbolicus-Funktion. Das Produkt $S g_S \mu_B$ wird so gewählt, daß es dem mittleren magnetischen Moment der Cu(1)-Ionen (etwa $0.02 \mu_B$) entspricht. Diese Wahl ist richtig für den Vorfaktor, da die Temperaturabhängigkeit für ein mittleres Moment berechnet werden soll, nicht jedoch für das Argument der Brillouinfunktion bzw. Tangenshyperbolicus-Funktion. Die Kupfer(2)ionen wechselwirken ja nur mit den magnetischen Kupfer(1)ionen. Hier muß also noch das von der Aluminium- und Sauerstoffkonzentration abhängige Verhältnis ρ der $\text{Cu}(1)^{2+}$ -Ionen zu allen Cu(1)-Ionen eingesetzt werden. Der exakte Wert ist nicht bekannt, für die auf die Aluminiumkonzentration des Kristalls TWOX197 bezogene Rechnung wird $2y = 0.12$ benutzt, wobei y den Aluminiumgehalt bezeichnet.

* Für die Abschätzung genügt es, nur den Spinbeitrag zur Magnetisierung zu betrachten. Der Beitrag des Bahnmomentes ändert am qualitativen Ergebnis nichts.

Die Energie der magnetischen Kupfer(1)ionen im Feld der Kupfer(2)ionen ist in der Molekularfeldtheorie gerade durch die Kopplungsstärke bestimmt. Damit ist Gl.(7.11) äquivalent zu

$$\langle \mu(T, \text{Cu}(1)) \rangle = \langle \mu(\text{Cu}(1)) \rangle \cdot \tanh\left(\frac{J_1}{\rho \cdot kT}\right) \quad (7.12)$$

Setzt man diese Beziehung in die Formel für die Gesamtenergie Gl.(7.7) ein, so erhält man

$$E = +J_3 + 2J_1 \cdot \sigma \cdot \tanh\left(\frac{J_1}{\rho \cdot kT}\right) \cdot \sin \delta + J_2 \cdot \cos(2\delta) - D \cdot \cos(4\delta) \quad (7.13)$$

Auch die Ableitung dieser Gleichung nach dem Kantungswinkel wird wieder gleich null gesetzt. Der zur minimalen Energie des Systems gehörende Kantungswinkel ist in Abb.7.10 gegen die Temperatur aufgetragen.

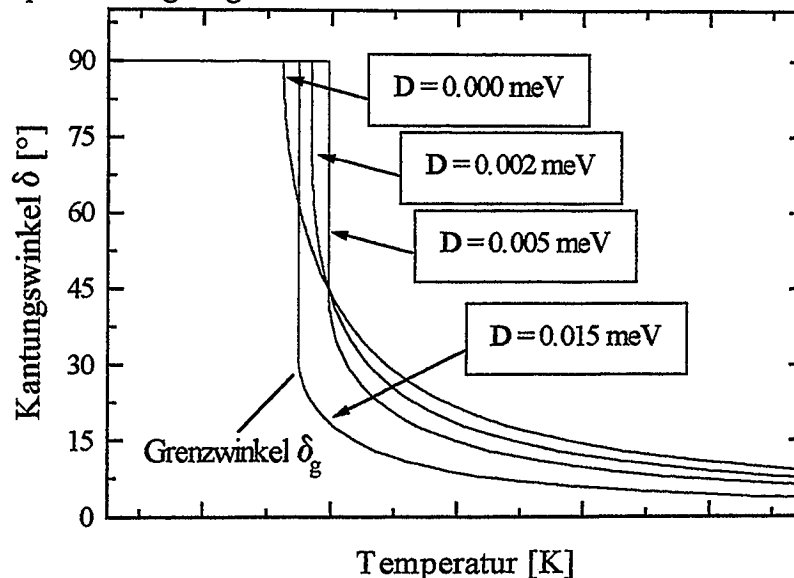


Abb.7.10: Der zur minimalen Energie gehörende Kantungswinkel in Abhängigkeit von der Temperatur. Weitere Erklärungen im Text.

Auch für die Abhängigkeit des Kantungswinkels von der Temperatur gilt: Der Phasenübergang verläuft für kleine Anisotropiekonstanten stetig, für große dagegen unstetig. Die Kurvenverläufe sind denen in Abb.7.9 sehr ähnlich. Dieses einfache Modell beschreibt also den temperaturabhängigen Übergang von der AF 1- in die voll ausgeprägt AF 2-Phase über stabile Zwischenzustände. Allerdings wird bei keiner noch so hohen Temperatur der einem Hyperfeinfeld von 0 T entsprechende Kantungswinkel von 0° erreicht, d.h. aus diesem Modell ergibt sich keine Übergangstemperatur. Im Experiment kann wegen der durch die Dotierung verbreiterten NQR-Linien ein Hyperfeinfeld von 12 mT nicht mehr nachgewiesen werden, so daß ein dementsprechender Kantungswinkel von 3° bereits als AF 1-Phase bestimmt wird. Dieser Winkel wird aber auch bei der vierfachen Übergangstemperatur nicht unterschritten.

Das vorgestellte Modell beschreibt also den Verlauf des sich über 170 K vollziehenden, durch Eisen induzierten AF 1-AF 2-Phasenübergangs ([130,152]) recht gut. Ebenfalls gut beschrieben wird die Einmündung des Kantungswinkels in den voll ausgeprägten AF 2-Zustand des mit Aluminium dotierten Materials. Allerdings erklärt das Modell nicht, warum sich der Übergang hier nur über ein Temperaturintervall von höchsten 10 K erstreckt. Aus dieser

Tatsache kann man folgern, daß den Kupfer(1)momenten in den mit Aluminium dotierten Proben eine weitere Temperaturabhängigkeit überlagert ist. Sehr wahrscheinlich ist der nur lineare Ansatz der Kopplung nicht ausreichend, das System vollständig zu beschreiben.

Wie oben ändert sich auch der temperaturabhängige Kantungswinkel nur bei kleiner Anisotropie stetig. Vergleicht man die Ergebnisse des Modells mit dem Experiment (Abb.7.7), so sind keine Anzeichen für eine unstetige Änderung des Ordnungsparameters zu erkennen. Die Meßwerte lassen sich am besten durch eine mit kleiner Kristallanisotropie berechneten Kurve vergleichen. Dies spricht für die Richtigkeit der aus dem Spin-Flop Übergang abgeschätzten, sehr geringen Größe der Anisotropiekonstanten D . Der AF1-AF2-Phasenübergang ist also von zweiter Ordnung. Dies wurde oben bereits wegen der fehlenden Hysterese des Kantungswinkels beim Durchlaufen des Phasenübergangs mit ansteigender bzw. abnehmender Temperatur vermutet.

KAPITEL 8

Al-DOTIERUNG DER Cu(1)-EBENE

Es existieren mindestens drei verschiedene Mechanismen, die den AF 1-AF 2-Phasenübergang auslösen: Die Substitution der Bariumionen durch Ionen der seltenen Erden und die Substitution der Kupfer(1)ionen einmal durch magnetische Ionen wie Eisen oder Kobalt und einmal durch unmagnetische Ionen wie z.B. Aluminium. Gerade die Dotierung mit Aluminium ist für Kernresonanzexperimente von besonderem Interesse. Aluminium besteht zu 100 % aus dem kernresonanzfähigen Isotop ^{27}Al mit einem Kernspin von $5/2$ und einem gyromagnetischen Verhältnis von 11.094 MHz/T . Hieraus ergibt sich eine so große Empfindlichkeit, daß die Resonanz des dotierten Aluminiums in den Kristallen gemessen werden kann. Die Quadrupolaufspaltung erlaubt, ebenso wie beim Kupfer, eindeutige Rückschlüsse auf die Symmetrie des Aluminiumions. Als dreiwertiges Ion kann das Aluminium das einwertige Kupfer(1) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ nur ersetzen, wenn es neben den Apex-Sauerstoffionen weitere Sauerstoffionen bindet. Damit stellt sich die Frage, welche Unterschiede bezüglich der Symmetrie des Al-Platzes es in Kristallen mit kleiner (AF 2-Ordnung) und großer Sauerstoffkonzentration (AF 1-Ordnung) gibt.

8.1 Al-NMR an $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ -Kristallen mit AF 2-Struktur

8.1.1 Ergebnisse der Al-NMR

Die unter verschiedenen Orientierungen bezüglich des äußeren Magnetfeldes gemessenen Kernresonanzspektren der Kristalle TWOX197 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$) und WAX17 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.81}\text{Al}_{0.19}\text{O}_{6.28}$) sind in Abb.8.1 dargestellt. Der Kernspin des Aluminiums beträgt $5/2$, so daß, wenn am Kernort ein Gradient des elektrischen Feldes wirkt, aufgrund der Quadrupolwechselwirkung fünf Resonanzübergänge erster Ordnung zu erwarten sind.

In dem mit einem zur c-Achse *parallelen* äußeren Feld aufgenommenen Spektrum (Abb.8.1, oben) sind die fünf Resonanzlinien des Aluminiums deutlich zu erkennen. Da ihre Aufspaltung etwa doppelt so groß ist wie die in dem mit einem zur a-Achse *parallelen* Feld

gemessenen Spektrum, kann man direkt auf einen EFG-Tensor schließen, dessen zum größten Eigenwert gehörende Hauptachse parallel zur c-Achse liegt. Dies ist sehr leicht an der Resonanz des zweifach koordinierten Kupfer(1) zu überprüfen, dessen Tensorhauptachse ebenfalls in $\langle 001 \rangle$ -Richtung weist. Jede Abweichung vom achsenorientierten Einbau wirkt sich auf die Linienpositionen des $\text{Cu}(1)_2$ genauso aus, wie auf die Positionen der Resonanzlinien des Aluminiums. Somit wird auch für die Auswertung der Al-Spektren die Resonanz des zweifach koordinierten Kupfer(1) als innerer Standard zur Orientierung des Kristalls benutzt.

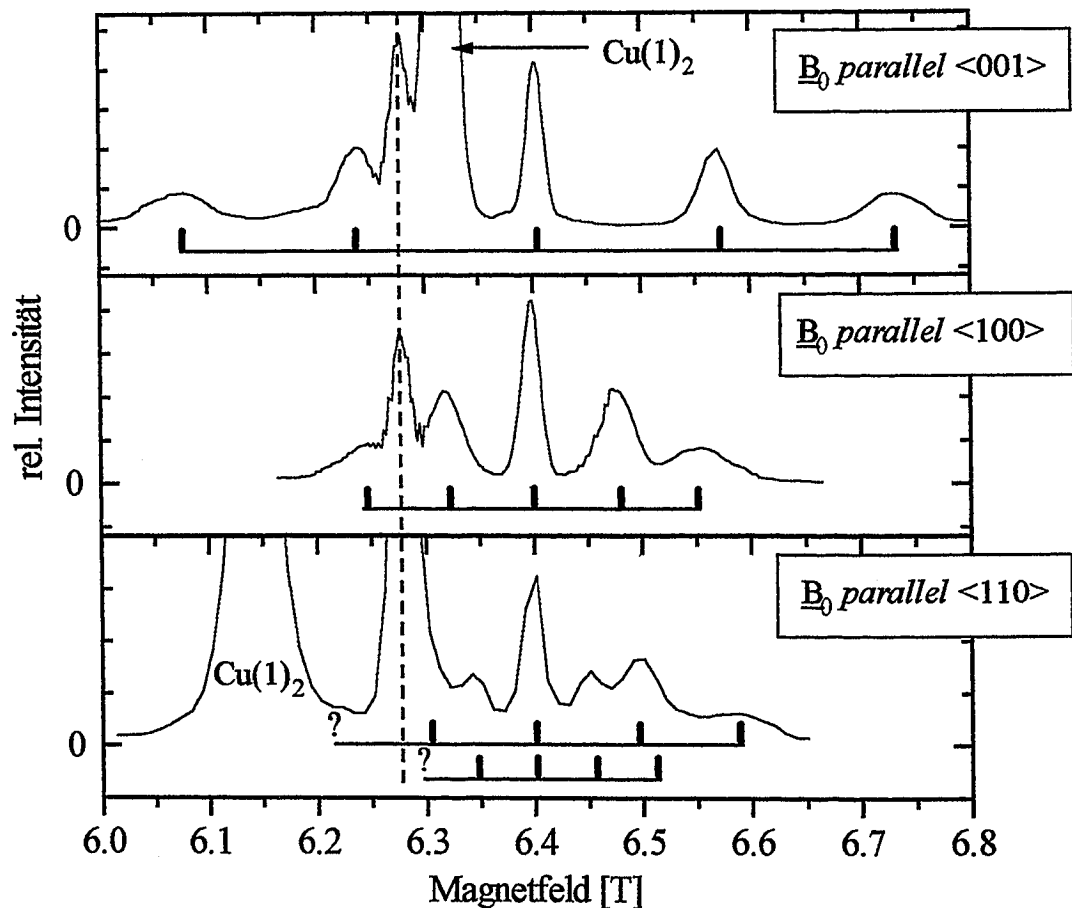


Abb.8.1: NMR-Spektren der bei 71.0 MHz am Kristall TWOX197 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$) gemessenen Aluminiumresonanz. Die Meßtemperatur beträgt 4.2 K (AF 2-Struktur). Die Orientierung des äußeren Feldes ist jeweils angegeben. Alle Linienpositionen der Al-Resonanz sind unterhalb der Spektren gekennzeichnet. Die mit "?" markierten Linien sind von der Resonanz des zweifach koordinierten Kupfer(1) und des metallischen Kupfers (gestrichelte Linie) überlagert.

Da sich die Positionen der Aluminiumresonanzen für die beiden Fälle " B_0 parallel $\langle 100 \rangle$ " und " B_0 parallel $\langle 110 \rangle$ " unterscheiden, muß der EFG-Tensor des Aluminiums unsymmetrisch sein. Dies führt, ebenso wie beim dreifach koordinierten Kupfer(1) (s. Abb.4.2), aufgrund der auf der Skala der Röntgenbeugung tetragonalen Kristallstruktur für eine der beiden zur c-Achse senkrechten Orientierungen des externen Feldes zu einem doppelten Fünf-Linien-Spektrum. Im Unterschied zum Kupfer tritt hier das doppelte Spektrum genau dann auf, wenn das äußere Magnetfeld entlang der Ebenendiagonalen $\langle 110 \rangle$ gerichtet ist. Damit liegen die Hauptachsen des EFG-Tensors des Aluminiums parallel zu den kristallographischen Achsen $[001]$, $[110]$

und $[1\bar{1}0]$. Dieses Resultat wird auch im zweiten maximal reduzierten Kristall WAX17 gefunden.

Betrachtet man die einzelnen Resonanzen von der Zentrallinie bis zum zweiten Satelliten, so steigt die Halbwertsbreite z.B. für ein zur a-Achse *paralleles* Magnetfeld von 0.020 T auf 0.064 T an. Ursache hierfür ist eine Verteilung der Quadrupolfrequenzen. Variiert man das externe Magnetfeld in kleineren Schritten, so kann man insbesondere bei geringen Aluminiumkonzentrationen zusätzliche Strukturen der Resonanzlinien auflösen. Das bedeutet, daß wie für die Kupfer(1)ionen in den mit Aluminium dotierten Proben (s. Kap.5) auch für die Aluminiumionen bestimmte Nachbarschaftskonfigurationen besonders häufig vorkommen. Um welche Konfigurationen es sich hierbei handelt, kann mit nur drei zur Verfügung stehenden Kristallen bekannter Zusammensetzung nicht festgestellt werden.

Die aus den NMR-Spektren der Kristalle TWOX197 und WAX17, die beide bei 4.2 K die AF 2-Struktur besitzen, ermittelten Resultate sind in Tab.8.1 zusammengestellt.

Kristall	TWOX197	WAX17
Zusammensetzung	$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$	$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.81}\text{Al}_{0.19}\text{O}_{6.28}$
V_{zz} in 10^{21} V/m ²	3.6 ± 0.1	3.6 ± 0.1
V_{yy} in 10^{21} V/m ²	2.3 ± 0.1	2.3 ± 0.1
V_{xx} in 10^{21} V/m ²	1.3 ± 0.1	1.3 ± 0.1
Asymmetrieparameter η	0.29 ± 0.03	0.28 ± 0.03
NQR-Frequenzen in MHz	1.98 ± 0.05 und 3.58 ± 0.08	1.99 ± 0.05 und 3.61 ± 0.08
K_{zz} in %	-0.04 ± 0.05	-0.06 ± 0.05
K_{yy} in %	0.04 ± 0.05	0.04 ± 0.05
K_{xx} in %	0.00 ± 0.05	0.02 ± 0.05

Tab.8.1: *Ergebnisse des EFG- und des Verschiebungstensors des Aluminiums in Kristallen mit AF 2-Struktur. Die Hauptachsen des EFG-Tensors sind die c-Achse und die Ebenendiagonalen. Angegeben sind nur die Feldgradienten der intensitätsstärksten Resonanzlinien. Jedoch sind Symmetrie und Tensorlage für alle meßbaren Feldgradienten im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch.*

Die beiden NQR-Frequenzen der Übergänge $\frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2}$ und $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ sind so klein, daß die reine Al-NQR mit den vorhandenen Spektrometern nicht beobachtet werden kann. Die Analyse der NMR-Spektren liefert auch die Werte des Verschiebungstensors, die viel geringer als die Vergleichswerte des Kupfer(1) sind. In der AF 2-Struktur sollte am Al-Platz ein Hyperfeinfeld auftreten. Dieses läßt sich aber wegen des Spin-Flops bei Messungen in großen, äußeren Magnetfeldern (s. Kap.5.5 und 5.6) nicht nachweisen und seine Wirkung ist in den Werten der Verschiebung enthalten. Aus der Beobachtbarkeit und den Ergebnissen der Al-NMR folgt sofort: Die Aluminiumionen tragen kein statisches magnetisches Moment.

8.1.2 Konfigurationen des Aluminiums

Es stellt sich die Frage, welche Ladungsverteilung um das Aluminiumion herum einen EFG-Tensor erzeugt, dessen Hauptachsen parallel zu den kristallographischen Achsen $[001]$, $[110]$ und $[1\bar{1}0]$ liegen. Die einzigen Ionen, die für eine Abweichung der Tensorachsen von den Achsen des tetragonalen Kristalls in Frage kommen, sind das Aluminiumion selbst und die

Sauerstoffionen in der Cu(1)-Ebene. Deren mögliche Anordnung auf O(1)- und O(5)-Plätzen in der direkten Nachbarschaft eines Aluminiumions ist in Abb.8.2 skizziert.

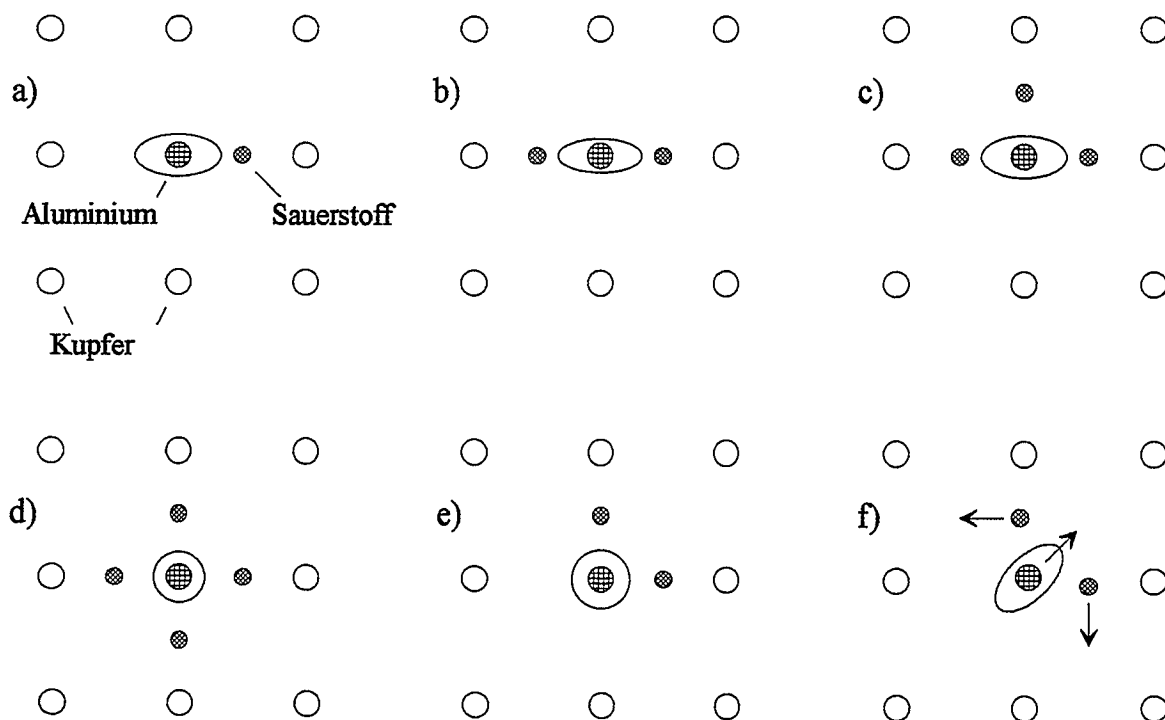


Abb.8.2: *Mögliche Verteilung des Sauerstoffs in der Cu(1)-Ebene um ein Aluminiumion herum. Die um die Position des Aluminiums gezeichneten Kreise bzw. Ellipsen deuten die Symmetrie und die Lage des EFG-Tensors an. Die Richtung der großen bzw. kleinen Hauptachsen kann nicht bestimmt werden und ist hier willkürlich festgelegt. Die Pfeile kennzeichnen die Verschiebung der Ionen von den symmetrischen Gitterpositionen. Weitere Erklärungen im Text.*

Der EFG-Tensor des Aluminiums in den in Abb.8.2 a)-c) dargestellten Konfigurationen ist zwar unsymmetrisch, jedoch stimmen die Hauptachsen mit den Kristallachsen überein. Sind die Sauerstoffionen wie in Abb.8.2 d) und e) um das Aluminiumion angeordnet, so ist dessen EFG-Tensor symmetrisch. Dies ist für den Mittelpunkt eines in Längsrichtung verzerrten Oktaeders (d) unmittelbar einsichtig; im Fall e) gilt aber dasselbe, da der Gradient des elektrischen Feldes eine gerade Funktion des Ortes ist.

Eine mögliche Konfiguration, bei der die Hauptachsen des EFG-Tensors den Ebenendiagonalen entsprechen, ist durch eine Verschiebung des Aluminiumions entlang einer der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen zu erreichen. Eine solche Verschiebung kann nur zustande kommen, wenn die dem Aluminium direkt benachbarten O(1)- und O(5)-Plätze besetzt sind (s. Abb.8.2 f)). Zusammen mit den beiden Apex-Sauerstoffen O(4) besitzt das Aluminiumion vier nicht planar angeordnete Sauerstoffnachbarn. Durch die Verschiebung entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung rückt das Al-Ion näher in das Zentrum eines verzerrten Sauerstofftetraeders. Tetraedrische Umgebungen des Aluminiums kommen in der Natur wie z.B. für AuAl_2 , PtAl_2 und AIP durchaus vor. Korund (Al_2O_3) ist allerdings sechsfach koordiniert.

Auch eine alleinige Verschiebung der beiden in der Cu(1)-Ebene über Eck an das Aluminium gebundenen Sauerstoffionen erzeugt einen unsymmetrischen EFG-Tensor, dessen

Hauptachsen der c-Achse und den Ebenendiagonalen entsprechen. Die Sauerstoffionen liegen dann nicht mehr auf den gedachten a-Achsen zwischen Aluminium und Kupfer(1) sondern würden einen Winkel ungleich 90° einschließen. Da das Kristallgitter jedoch nicht starr ist, kann man von einer Verrückung sowohl der Aluminium- als auch der Sauerstoffionen (s. Abb.8.2f)) einschließlich des Apex-Sauerstoffs ausgehen, so daß sich eine verzerrte, tetraedrische Koordination ergibt.

Berechnungen des EFG-Tensors nach dem Punktladungsmodell sind kaum geeignet, die experimentell bestimmten Komponenten zu bestätigen. Das liegt u.a. an der starken Polarisierbarkeit der Sauerstoffionen. Andererseits kann man hoffen, daß zumindest die Symmetrie des Tensors in diesem Modell richtig wiedergegeben wird. Ein Asymmetrieparameter von 0.29 ergibt sich entweder, wenn das Aluminiumion um $0.13 \text{ \AA}$ entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung verschoben ist oder die Sauerstoffionen um $0.12 \text{ \AA}$ entlang $\langle 100 \rangle$ bzw. $\langle 010 \rangle$ verschoben sind. Wenn, wie vermutet, alle drei beteiligten Ionen verschoben sind, werden Zwischenwerte angenommen. Der vom Aluminium aus gemessene Winkel zwischen den beiden Sauerstoffionen in der Cu(1)-Ebene beträgt etwa 96° .

Verschiebungen der Dotierungsatome in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{6+x}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{6+x}$ wurden schon mehrfach nachgewiesen ([154-157]). Die Autoren schließen aus den Ergebnissen von EXAFS-Messungen auf eine Verrückung der Eisen- bzw. Kobaltionen ebenfalls entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Der Sauerstoffgehalt des untersuchten keramischen Materials lag immer oberhalb von 6.6, so daß einige der Proben supraleitend waren. Im Gegensatz dazu wird die im folgenden Kapitel beschriebene Al-NMR an sauerstoffreichen Proben beweisen, daß das Al-Ion in diesen Proben nicht verschoben ist.

8.2 Al-NMR an $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ -Kristallen mit AF 1-Struktur

8.2.1 Ergebnisse der Al-NMR

Die beiden Kristalle TWOX142-2 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6.3}$) und TWOX167-7 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6.3}$) ordnen bei 4.2K in der AF 1-Struktur. Die genaue Aluminiumkonzentration ist zwar nicht bekannt, jedoch ist sie so groß, daß sich nach einer maximalen Reduzierung des Kristalls TWOX142-2 auf die kleinstmögliche Sauerstoffkonzentration bei 4.2K die AF2-Phase ausbildet. In Abb.8.3 sind die mit einem *parallel* zur $\langle 100 \rangle$ - bzw. *parallel* zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientierten äußeren Magnetfeld aufgenommenen Feldsweepspektren dargestellt. Zum Vergleich sind die Spektren des Kristalls WAX17, der bei 4.2K die AF2-Struktur bildet, ebenfalls eingezeichnet.

Der Unterschied zu den Spektren der Kristalle mit AF2-Ordnung ist deutlich zu erkennen: Die NMR-Spektren der die AF1-Struktur aufweisenden $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6.3}$ -Kristalle sind nahezu unabhängig von der Orientierung des äußeren Feldes, solange es senkrecht zur kristallographischen c-Achse gerichtet ist. Der EFG-Tensor des Aluminiums muß deswegen fast symmetrisch sein. Diese Aussage ist eindeutig, auch wenn die relativ zur Zentrallinie zu niedrigeren Resonanzfeldern verschobenen Satelliten von Resonanzlinien des Kupfers überlagert sind. Aufgrund einer Verteilung der NQR-Frequenzen des Aluminiums sind dessen Kernresonanzlinien stark verbreitert. Deswegen können die Feldgradienten und die Asymmetrieparameter nur mit einem großen relativen Fehler angegeben werden. Alle aus den Spektren ermittelten Resultate sind in Tab.8.2 zusammengefaßt.

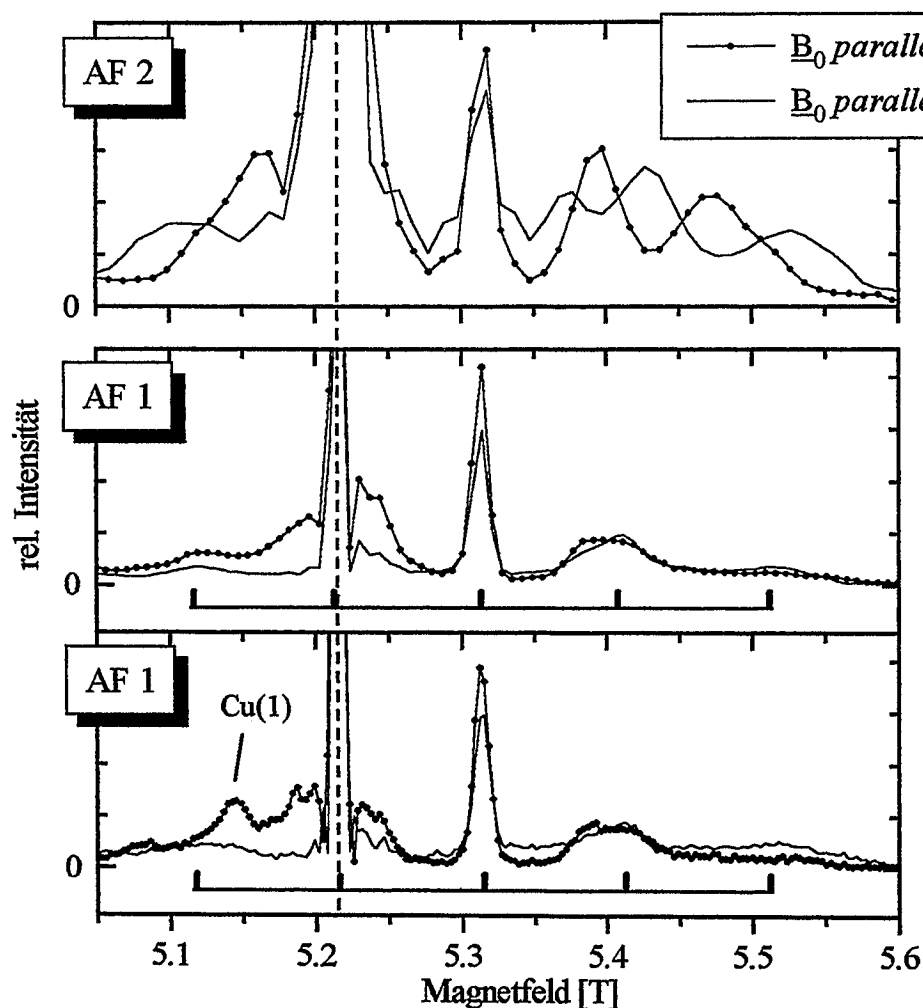


Abb.8.3: NMR-Spektren der Aluminiumresonanz an den Kristallen WAX17 (oben, $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.81}\text{Al}_{0.19}\text{O}_{6.28}$), TWOX142-2 (Mitte, $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6.3}$) und TWOX167-7 (unten, $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6.3}$). Gemessen wurde bei 4.2 K und 59.0 MHz. Die Orientierung des äußeren Feldes und die magnetische Struktur sind angegeben. Die Positionen der Al-Resonanz sind für die Kristalle mit AF1-Struktur unterhalb der Spektren gekennzeichnet. Die gestrichelte Linie markiert die Resonanz des metallischen Kupfers.

Kristall	TWOX142-2	TWOX167-7
Zusammensetzung	$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6.3}$	$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6.3}$
V_{zz} in 10^{21} V/m^2	3.9 ± 0.2	3.9 ± 0.2
Asymmetrieparameter η	< 0.10	< 0.10
NQR-Frequenzen in MHz	2.0 ± 0.1 und 4.0 ± 0.2	2.0 ± 0.1 und 4.0 ± 0.2
K_{zz} in %	-0.04 ± 0.05	0.00 ± 0.05
K_{yy} in %	0.02 ± 0.05	0.00 ± 0.05
K_{xx} in %	0.02 ± 0.05	0.00 ± 0.05

Tab.8.2: Ergebnisse des EFG- und des Verschiebungstensors des Aluminiums in Kristallen mit AF1-Struktur. Die größte Hauptachse des EFG-Tensors liegt parallel zur c-Achse des Kristalls.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der Kristalle mit AF2-Struktur sind hier die am Aluminium gemessenen Feldgradienten ungefähr 8% größer. Der Asymmetrieparameter des EFG-Tensors verschwindet (Fehler < 0.1), die zum maximalen Eigenwert gehörende Tensorachse liegt parallel zur c-Achse des Kristalls. Die Werte der Verschiebung sind wie in den Kristallen mit AF2-Ordnung unverändert klein.

8.2.2 Konfiguration des Aluminiums

Zunächst ist anzumerken, daß die Sauerstoffkonzentration der Kristalle TWOX142-2 und TWOX167-7 nicht mittels Neutronenbeugung sondern gemäß den für reine $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben bekannten Werten der Druck-Konzentrations-Isothermen bestimmt wurde. Da hierbei die vom Aluminium gebundenen Sauerstoffionen nicht berücksichtigt werden, ist die tatsächliche Konzentration sicher etwas größer als die vom Hersteller (6.3 pro Elementarzelle) angegebene. Auf jeden Fall ist der Sauerstoffgehalt um etwa 0.3 f.u. größer als in den maximal reduzierten Kristallen mit AF2-Struktur. Deswegen sind die in Abb.8.2 a) und b) skizzierten Konfigurationen des Aluminiums, die schon in maximal reduzierten Proben nicht auftreten, auszuschließen. Da die Konfiguration e) nicht stabil ist und deswegen ebenfalls nicht auftritt und f) einen unsymmetrischen EFG-Tensor nach sich zieht, müssen die Aluminiumionen jetzt mindestens drei oder vier Sauerstoffnachbarn in der Cu(1)-Ebene haben (s. Abb.8.2 c) und d)). Diese beiden Konfigurationen sind in Abb.8.4 noch einmal dargestellt.

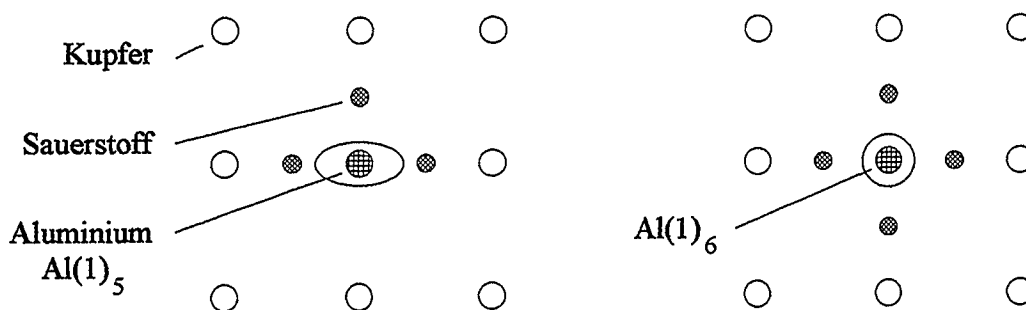


Abb.8.4: *Mögliche Konfigurationen des Aluminiums in der Cu(1)-Ebene eines Kristalls mit hoher Sauerstoffkonzentration. Die um die Position des Aluminiums gezeichneten Kreise bzw. Ellipsen deuten die Symmetrie und die Lage des EFG-Tensors an. Die Richtung der großen bzw. kleinen Hauptachsen kann nicht bestimmt werden und ist hier willkürlich festgelegt. Weitere Erklärungen im Text.*

Das fünffach koordinierte Aluminium $\text{Al}(1)_5$ (Bezeichnung vom Kupfer(1) übernommen) kommt normalerweise in der Natur nicht vor. Dies gilt allerdings auch für das $\text{Cu}(1)_3$, dessen Existenz in dieser Arbeit eindeutig nachgewiesen wurde (s. Kap.4). Für die Verteilung des Sauerstoffs in der Cu(1)-Ebene in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Verbindungen gibt es die empirisch gefundene Regel, daß innerhalb der Ebene keine rechtwinklig angeordneten O-Cu-O-Bindungen existieren. Schon bei drei benachbarten Aluminiumionen (s. Abb.8.8) muß in nicht maximal reduzierten Kristallen entweder diese Regel verletzt sein oder es entsteht fünffach koordiniertes Aluminium. Diese Konfiguration ist zwar unsymmetrisch, jedoch reicht nach einer mittels des Punktladungsmodells vorgenommenen Abschätzung eine Verschiebung der beiden in der Cu(1)-Ebene gegenüberliegenden Sauerstoffionen von weniger als 0.1 Å aus, um einen symmetrischen EFG-Tensor des $\text{Al}(1)_5$ zu erhalten. Der EFG-Tensor des $\text{Al}(1)_6$, das sich inmitten eines nur längs der c-Achse verzerrten Sauerstoffoktaeders befindet, ist natürlich symmetrisch.

Zu den gerade beschriebenen Ergebnissen passen sehr gut auch die Resultate der Al-NMR am Kristall WAX1-1. In einigen Probenbereichen dieses Kristalls liegt bei 4.2K die voll ausgeprägte AF2-Struktur, in anderen Bereichen dagegen die AF1-Struktur vor. In den Spektren der Aluminiumresonanz sind die beiden oben beschriebenen, verschiedenen EFG-Tensoren zu identifizieren. Das bedeutet: In diesem Kristall existieren sowohl Aluminiumionen in fast symmetrischer Umgebung (fünf- oder sechsfache Koordination) als auch Aluminiumionen in tetraedrischer Koordination wie in Abb.8.2 f) skizziert.

8.3 Sauerstoffverteilung in der Cu(1)-Ebene einer Al-dotierten Probe

Aus den gerade beschriebenen Messungen ergibt sich für die Konfiguration eines Aluminiumions ohne direkten Al-Nachbarn in der Cu(1)-Ebene folgende, in Abb.8.5 skizzierte Entwicklung:

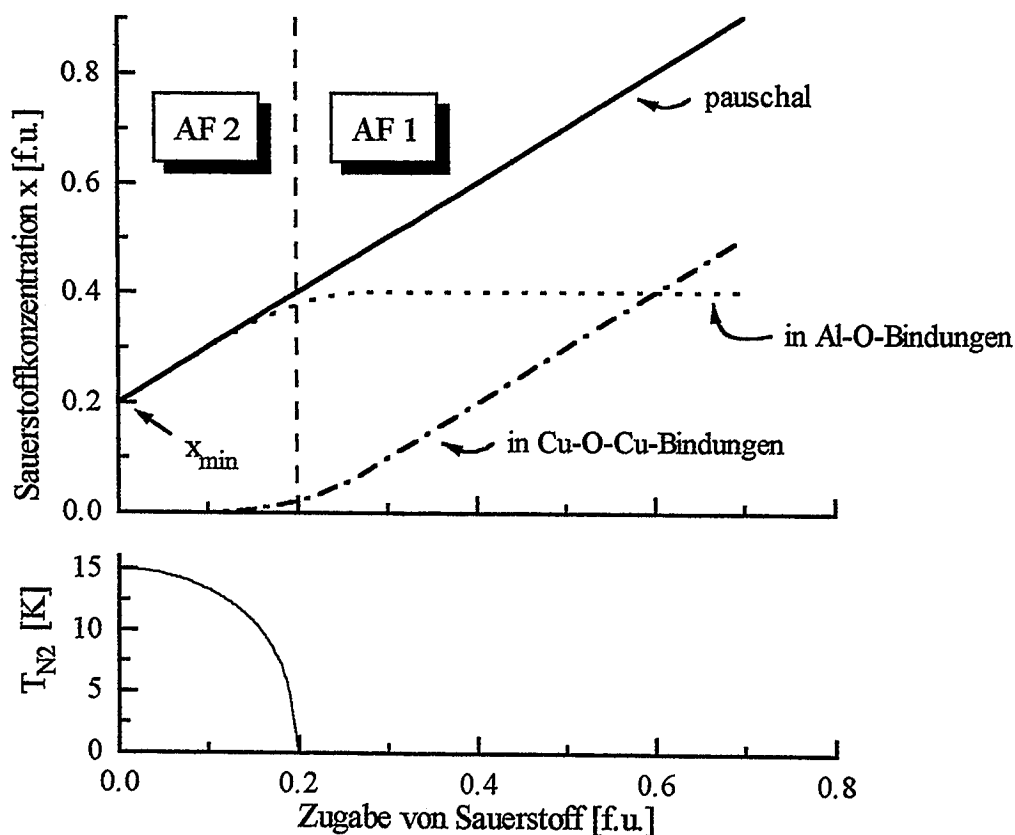


Abb.8.5: Oben: Verlauf der pauschalen Sauerstoffkonzentration sowie der Sauerstoffkonzentration in Al-O- bzw. Cu(1)₃-O-Cu(1)₃-Bindungen in YBa₂Cu_{3-y}Al_yO_{6+x}. Es wurden ausschließlich isolierte Aluminiumionen mit einer Konzentration von $y=0.10$ angenommen. Unten: Verlauf der Übergangstemperatur T_{N2} . Weitere Erklärungen im Text.

In den maximal reduzierten YBa₂Cu_{3-y}Al_yO_{6+x}-Proben besitzt jedes Aluminiumion zwei Sauerstoffnachbarn in der Konfiguration Abb.8.2 f). Der kleinste, erreichbare Sauerstoffgehalt beträgt demnach $6+2y$. Wenn mehr Sauerstoff angeboten wird, entsteht die Konfiguration

$\text{Al}(1)_6$. $\text{Al}(1)_5$ bildet sich höchstens, wenn drei Al-Ionen direkt benachbart sind. Der Übergang von der AF 1-Phase (Kristalle mit kleinem Sauerstoffgehalt) in die AF 2-Phase (Kristalle mit großem Sauerstoffgehalt) ist also eindeutig mit der zusätzlichen Anlagerung von Sauerstoff an die Aluminiumionen verbunden. Erst wenn nahezu alle Al-Ionen bei der pauschalen Sauerstoffkonzentration $6+4y$ abgesättigt sind, wird der Sauerstoff in $\text{Cu}(1)_3\text{-O-Cu}(1)_3$ -Clustern gebunden (s. Kap. 8.4). Dies erklärt, warum eine Kernquadrupolresonanz des $\text{Cu}(1)_3$ in der AF 2-Phase überhaupt nicht gefunden wird und warum die Intensität dieser Linie in der AF 1-Phase immer kleiner ist, als aus dem pauschalen Sauerstoffgehalt folgt.

Für die beiden untersuchten Kristalle TWOX142-2 und TWOX167-7 mit $x_{\text{pauschal}} > 0.3$ ergeben sich für die aus den NQR-Spektren ermittelten Sauerstoffkonzentrationen in den $\text{Cu}(1)_3\text{-O-Cu}(1)_3$ -Clustern 0.18 und 0.14 pro Elementarzelle. Setzt man in diesen Kristallen vollständig voneinander isolierte Al-Ionen voraus, so ergibt sich eine Aluminiumkonzentration von 0.06 bzw. 0.08 pro Elementarzelle.

Bis jetzt fehlt eine vollständige Untersuchung der Abhängigkeit zwischen der Übergangstemperatur T_{N2} und der Zugabe von Sauerstoff in die maximal reduzierte Probe. Die untere Kurve in Abb. 8.5 stellt einen hypothetischen Verlauf der Übergangstemperatur dar, wie er sich aus dem Verschwinden der AF 2-Struktur ergibt.

Natürlich entsprechen die in Abb. 8.5 eingezeichneten Sauerstoffkonzentrationen nur einem idealisierten Bild. Insbesondere ist der Kurvenverlauf unklar, wenn der Sauerstoffgehalt so groß wird, daß sich durch die in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ attraktive Wechselwirkung der Sauerstoffionen Cu-O-Ketten bilden (im undotierten Material für $x \geq 0.4$). Durch die Ketten verringert sich die Anzahl der dreifach koordinierten Kupfer(1)ionen ganz erheblich. Dies beschränkt die maximale Gültigkeit des aufgestellten Modells der Sauerstoffbeladung auf Sauerstoffkonzentrationen im Intervall $0 \leq x \leq 0.4+2y$, wobei x den pauschalen Sauerstoffgehalt und y die Aluminiumkonzentration bezeichnet.

In diesem Zusammenhang wird ein Problem der Charakterisierung Al-dotierter Proben deutlich. Angenommen ein Kristall stimmt in seinen Eigenschaften mit denen für das Modellbild Abb. 8.5 überein: Die Konzentration der voneinander isolierten Aluminiumionen beträgt $y=0.1$ pro Elementarzelle. Dieser Kristall wird maximal reduziert und anschließend gemäß den aus Druck-Konzentrations-Isothermen für undotierte Proben entnommenen Werten mit 0.3 f.u. Sauerstoff beladen. Damit beträgt der Sauerstoffgehalt des Kristalls nach Angaben des Herstellers 6.3, nach Neutronenbeugungsuntersuchungen 6.5 und nach Analyse der NQR-Spektren 6.1.

8.4 Das dreifach koordinierte Kupfer(1)

In dem gerade aufgestellten Bild der Sauerstoffbeladung einer maximal reduzierten Al-dotierten Probe wurde vorausgesetzt, daß zunächst sechsfach koordinierte Aluminiumionen und anschließend $\text{Cu}(1)_3\text{-O-Cu}(1)_3$ -Cluster entstehen. Den Beweis für diese These liefern die bei 4.2 und 1.2 K aufgenommenen NQR-Spektren (s. Abb. 8.6) des Kristalls TWOX217a ($\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$). Die an einem anderen Stück derselben Charge mittels Neutronenbeugung ermittelte Sauerstoffkonzentration beträgt 6.08. Die aus den Intensitäten der NQR-Linien ermittelte Konzentration beträgt 6.15. Für das hier untersuchte Stück ist 6.08 also sicher zu klein.

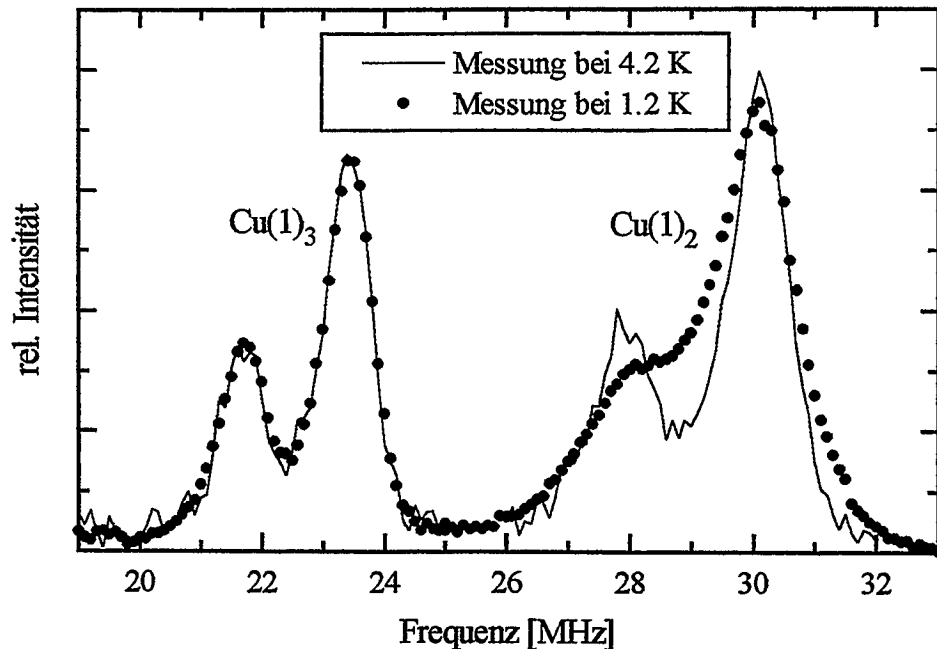


Abb.8.6: Bei 4.2 und 1.2 K am Kristall TWOX217a gemessenen NQR-Spektren. Die Resonanzlinien des $\text{Cu}(1)_3$ unterscheiden sich nicht.

Die beiden Spektren unterscheiden sich, vom besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei tiefen Temperaturen abgesehen, ausschließlich in der Linienform des zweifach koordinierten Kupfer(1). Bei einer Temperatur von 4.2 K liegt das aus dem Spektrum ermittelte, am $\text{Cu}(1)_2$ wirkende Hyperfeinfeld unterhalb der Nachweisgrenze von 12 mT. Zur Beschreibung des bei 1.2 K gemessenen Spektrums ist dagegen ein zweites, größeres Hyperfeinfeld notwendig (s. Kap. 7.2.1). Es beträgt 0.052 T. Trotz dieses am $\text{Cu}(1)_2$ nachweisbaren Hyperfeinfeldes unterscheiden sich die Resonanzlinien des dreifach koordinierten Kupfer(1) nicht. Für beide Meßtemperaturen liegt der Betrag des aus den Spektren ermittelten Hyperfeinfeldes unter 12 mT und ist damit insbesondere kleiner als das am $\text{Cu}(1)_2$ gemessene Feld.

Das gleiche Ergebnis, wenn auch nicht durch so gut aufgelöste Spektren dokumentiert, ergab die Untersuchung des Al-dotierten Kristalls WAX1-1. Zwischen 4.2 und 1.2 K beginnt die Aufspaltung der $\text{Cu}(1)_2$ -Linien, ohne daß die Resonanzlinien des $\text{Cu}(1)_3$ beeinflusst werden.

Diese Ergebnisse lassen sich nur folgendermaßen interpretieren: Bei einem vorgegebenen, pauschalen Sauerstoffgehalt gibt es in einigen Probenbereichen (Bereich A) noch tetraedrisch koordiniertes Aluminium während in anderen Bereichen (Bereich B) bereits dreifach koordiniertes Kupfer(1) ohne Al-Nachbarn vorliegt. Verringert man die Temperatur bis unter die Übergangstemperatur so bildet sich im Bereich A die allerdings nicht mehr voll ausgeprägte AF2-Struktur (s. Abb. 8.6). Diese kann aber nur am $\text{Cu}(1)_2$ nachgewiesen werden, da das dreifach koordinierte Kupfer(1) bei der vorgegebenen, lokalen Sauerstoffkonzentration noch nicht existiert. Im Bereich B dagegen gibt es zwar das $\text{Cu}(1)_3$, aber es besteht kein tetraedrisch koordiniertes Aluminium mehr, so daß sich keine AF2-Struktur bilden kann. Aus diesem Grund wirkt auch nach einer Erniedrigung der Temperatur am dreifach koordinierten Kupfer(1) kein Hyperfeinfeld. Dies entspricht der Beobachtung: Bei der Sauerstoffbeladung entstehen zuerst sechsfach koordinierte Al-Ionen und anschließend $\text{Cu}(1)_3$ -O- $\text{Cu}(1)_3$ -Cluster.

8.5 Magnetische Momente in der Cu(1)-Ebene

Das in Kap.7 erläuterte Modell für die AF1-AF2-Umwandlung setzt die Existenz von magnetischen Momenten in der Cu(1)-Ebene voraus. Im Gegensatz zu in früheren Publikationen geäußerten Vermutungen können diese nicht in den $\text{Cu(1)}_3\text{-O-Cu(1)}_3$ -Konfigurationen lokalisiert sein, was durch NQR und NMR am dreifach koordinierten Kupfer gezeigt wurde (s. Kap.3 und 4). Bei einer Dotierung mit Eisen oder Kobalt sind magnetische Momente in der Cu(1)-Ebene vorhanden. Allerdings ist ein Übergang in die AF2-Struktur nur bei kleinen Sauerstoffkonzentrationen nahe 6.0 möglich, durch Zugabe von Sauerstoff wird die Umwandlung unterdrückt (s. Kap.5.3.1).

Am deutlichsten ist die Situation in mit Aluminium dotierten Proben. Die AF2-Ordnung der Kupfer(2)momente entsteht nur dann, wenn die Konfiguration der Aluminiumionen der in Abb.8.2f) dargestellten, tetraedrischen Struktur entspricht. In diesem Fall bilden zwei Kupfer(1)ionen mit dem Al-Ion ein über Eck angeordnetes $\text{Cu(1)-O-Al-O-Cu(1)}$ -Cluster, in dem die Kupfer(1)ionen als Cu^{2+} durchaus ein magnetisches Moment tragen können. Formal handelt es sich hierbei um ein Cu(1)_3 , dessen Kernresonanz bislang aber nicht gefunden wurde. Das Moment verschwindet offenbar wieder, wenn das Al-Ion durch eine weitere Zugabe von Sauerstoff eine symmetrische Al(1)_6 -Konfiguration erreicht hat.

Hier stellt sich die Frage, weshalb das "normale" Cu(1)_3 ohne Al-Nachbarn kein magnetisches Moment trägt. Eine einfache Erklärung ist, daß es sich um ein einwertiges Kupferion handelt. Die aus den NQR- und NMR-Messungen abgeleiteten Hinweise hierauf wurden in Kap.4.3 gegeben. Sollten die beiden durch ein Sauerstoffion getrennten Cu(1)_3 -Ionen dagegen zweiwertig sein, so tragen sie ein magnetisches Moment. Zwischen den beiden Ionen sollte aber eine Austauschkopplung von der Größenordnung der Kopplung innerhalb der Cu(2)-Ebene wirken. Diese Kopplung führt für die beiden Spins zu einem unmagnetischen Singulettgrundzustand und muß auch über lange Kettenstücke bestehen bleiben, da die NQR-Resonanz von Cu(1)_3 im undotierten Material bis hin zu hohen Sauerstoffkonzentrationen von 6.8 beobachtet werden kann (s. Abb.3.3 für $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$).

Das Auftreten der Momente am Cu(1)_3 in den Al-dotierten Proben ist dann auf eine Störung der Symmetrie der Wellenfunktion in den über Eck angeordneten $\text{Cu(1)}_3\text{-O-Al-O-Cu(1)}_3$ -Clustern zurückzuführen. Dabei muß beachtet werden, daß die vier Cu(1)_3 -Nachbarn eines Al(1)_6 nicht magnetisch sind. Eine Störung der Bindungswinkel d.h. eine Verschiebung der zwischen Cu und Al liegenden Sauerstoffionen von den kristallographischen $(\frac{1}{2}00)$ - und $(0\frac{1}{2}0)$ -Positionen scheint also eine notwendige Voraussetzung für die Existenz von magnetischen Momenten auf den Nachbarplätzen des Aluminiums zu sein.

8.6 Verteilung von Aluminium in der Cu(1)-Ebene

Bislang wurden immer nur voneinander isolierte Aluminiumionen betrachtet, eine Ansammlung von mehreren benachbarten Ionen innerhalb der Cu(1)-Ebene ist aber durchaus vorstellbar. In Abb.8.7 ist eine mögliche Besetzung der Cu(1)-Ebene in einer maximal reduzierten Probe dargestellt.

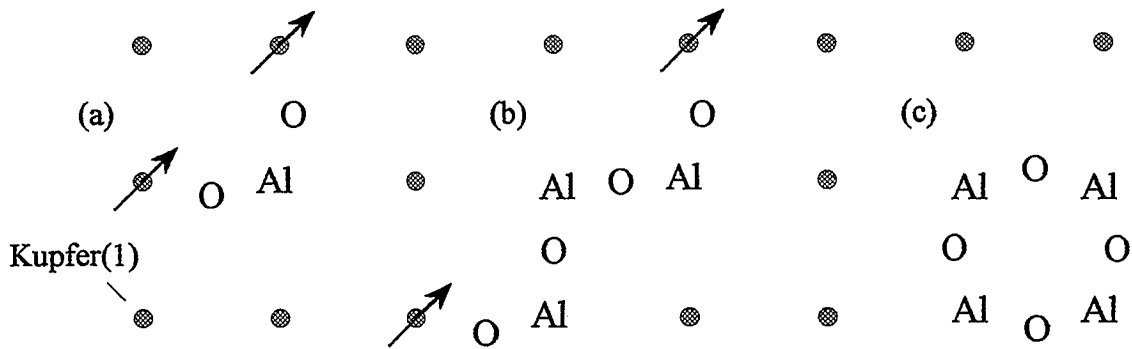


Abb.8.7: Mögliche Verteilung von Aluminium- und Sauerstoffionen in der Cu(1)-Ebene eines maximal reduzierten Kristalls. (a) Isoliertes Aluminiumion mit zwei Sauerstoffnachbarn, (b) Kette aus mehreren Aluminiumionen, die jeweils über ein Sauerstoffion verbunden sind, (c) Ring aus jeweils vier Aluminium- und Sauerstoffionen. Die Pfeile kennzeichnen die Kupfer(1)ionen, die aufgrund einer Verschiebung des benachbarten Sauerstoffs ein magnetisches Moment tragen.

Da in den maximal reduzierten Proben jedes Aluminiumion zwei Sauerstoffnachbarn in der Cu(1)-Ebene hat, bilden sich neben isolierten Al-Ionen (s. Abb.8.7(a)) Al-O-Ketten. Diese werden entweder durch Kupfer(1)ionen abgeschlossen (b) oder es entsteht ein Al-O-Ring (c). Ausschlaggebend hierfür ist die Verteilung der Aluminiumionen innerhalb der Cu(1)-Ebene. Das Verhältnis zwischen Sauerstoff und Aluminium beträgt in dem einen Extremfall 2:1 (a) und in dem anderen 1:1 (c). Damit liegt die minimal erreichbare Sauerstoffkonzentration $x_{\min}$ in einem $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ -Kristall je nach Verteilung des Aluminiums zwischen y und $2y$. Für den Kristall WAX17 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.81}\text{Al}_{0.19}\text{O}_{6.28}$) stimmt diese Rechnung, für den Kristall TWOX197 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$) allerdings nicht. Der Grund für die Abweichung ist unklar. Bezieht man jedoch die Fehler der Konzentrationsbestimmung für Aluminium und Sauerstoff (0.02 bzw. 0.03) mit ein, so liegt der Sauerstoffgehalt auch für den Kristall TWOX197 noch im berechneten Intervall.

Erhöht man die Sauerstoffkonzentration, so würde sich der in Abb.8.7 skizzierte Ausschnitt einer maximal reduzierten Cu(1)-Ebene folgendermaßen darstellen:

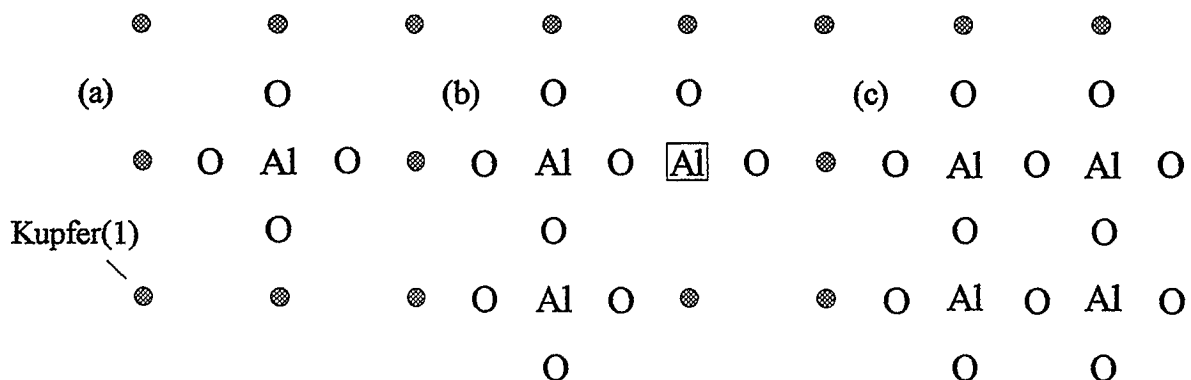


Abb.8.8: Derselbe wie in Abb.8.7 dargestellte Ausschnitt der Cu(1)-Ebene eines mit Aluminium dotierten Kristalls. Die Sauerstoffkonzentration ist etwa doppelt so groß wie oben. Das umrandete Al-Ion ist nur fünffach koordiniert, andernfalls hätte das in der Zeichnung darunter liegende Kupfer(1)ion zwei über Eck angeordnete Sauerstoffnachbarn. Kein Kupfer(1)ion trägt ein magnetisches Moment.

Die Ladungsverteilung um die Aluminiumionen herum ist symmetrisch, die Sauerstoffionen sind nicht von der Al-Cu-Verbindungsline verschoben und damit trägt kein Kupfer(1)ion ein magnetisches Moment. In der Probe wird die AF1-Struktur gebildet. Wenn das Verbot einer über Eck angeordneten O-Cu-O-Bindung innerhalb der Cu(1)-Ebene trotz der Dotierung bestehen bleibt, sind einzelne Al-Ionen nur fünffach koordiniert.

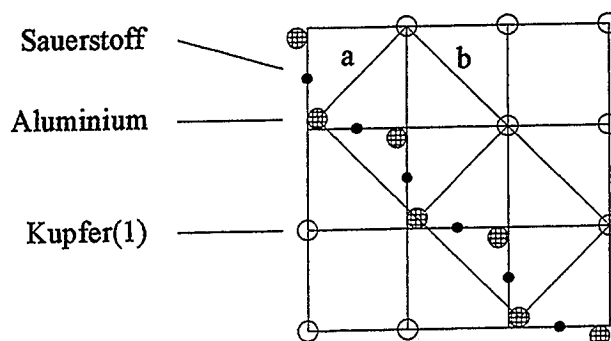
Die Kristalle besitzen unmittelbar nach dem Herstellungsprozeß ohne weitere Nachbehandlung eine Sauerstoffkonzentration zwischen 6.3 und 6.5. Da in den Cu(1)-Ebenen der $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben bei dieser Konzentration bereits Cu-O-Ketten gebildet werden, ist der Kristall zumindest lokal orthorhombisch. Die Zwillingsgrenzen zwischen verschiedenen orthorhombischen Domänen verlaufen diagonal in der Ebene, wie es bei genügend großen Domänen im Lichtmikroskop beobachtet werden kann. Sollte sich das Aluminium bevorzugt entlang der Korngrenzen anlagern, sind die in den Abbildungen 8.7 und 8.8 entlang der Ebenendiagonalen gezeichneten Al-O-Ketten sehr wahrscheinlich. Eine solche Anordnung der Dotierungsatome wird auch in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{6+x}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{6+x}$ beobachtet ([156-158]). Die Ketten bleiben auch dann bestehen, wenn das Material bei Temperaturen zwischen 300 und 500°C reduziert oder oxidiert wird (zum Vergl.: Herstellungstemperatur um 1000°C).

8.7 Richtung der Kupfer(2)momente

In Kap.6 wurde gezeigt, daß sich die Momente der Kupfer(2)ionen im Kristall TWOX197 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$), der bei der Meßtemperatur von 4.2K die AF2-Struktur besitzt, entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientieren. Im undotierten Kristall ist aber die $\langle 100 \rangle$ -Richtung die leichte Achse der Magnetisierbarkeit. Mit den Resultaten der Aluminiumresonanz gibt es zwei Möglichkeiten, diesen Richtungswechsel zu erklären. Beide sind bislang aber rein spekulativ.

- a) Eine Anordnung der Aluminiumionen entlang der Diagonalen wie in Abb.8.9 dargestellt, führt lokal zu einer orthorhombischen Verzerrung, wobei die Elementarzellen bezüglich des ursprünglich tetragonalen Gitters um 45° um die c-Achse gedreht sind. Hierdurch wird die $[110]$ -Richtung ausgezeichnet.

Abb.8.9: Schnitt durch die Cu(1)-Ebene eines mit Aluminium dotierten Kristalls.



- b) Die Momente der Kupfer(1)ionen müssen sich der antiferromagnetischen Ordnung der innerhalb der Ebene sehr stark gekoppelten Kupfer(2)ionen anpassen, d.h. die bezüglich des Aluminiums über Eck angeordneten Cu(1)-Momente sind auf jeden Fall parallel orientiert. Gleichzeitig werden die Momente aber über die Sauerstoffionen induziert, d.h. die Cu(1)-

Momente müssen punktsymmetrisch bezüglich des Aluminiums orientiert sein. Damit ist die in Abb.8.10 eingezeichnete Orientierung der Momente entlang $[110]$ die einzig mögliche.

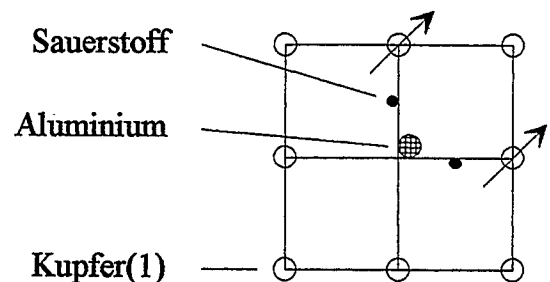


Abb.8.10: Orientierung der Cu(1)-Momente. Erklärungen im Text.

Die beiden vorgestellten, die Spinrichtung beeinflussenden Mechanismen erzeugen nur eine zweizählige Symmetrie. Aufgrund der Bildung magnetischer Domänen im tetragonalen Kristall existieren insgesamt aber zwei mögliche leichte Achsen der Magnetisierbarkeit. Von daher würde auch eine durch die Dotierung erzeugte zweizählige Symmetrie keinem der Meßergebnisse widersprechen. Die in Kap.7.5.2 vorgestellte Abschätzung der Konstanten einer vierzähligen Symmetrie läßt sich genauso auf eine zweizählige Symmetrie übertragen, wobei das Resultat unverändert bleibt.

Theoretisch ist die Frage nach dem für den Richtungswechsel der Kupfer(2)momente verantwortlichen Mechanismus durch die Messung der Spinrichtung beim Phasenübergang bzw. in der AF 1-Phase in Al-dotierten Kristallen zu beantworten. Allerdings muß in diesem Fall das am Kupfer(2) wirkende Hyperfeinfeld gemessen werden. Aber gerade dessen Resonanzlinien sind aufgrund der Dotierung so stark verbreitert, daß die Untersuchung der zur Verfügung stehenden Kristalle diesbezüglich keinen Aufschluß ergab.

8.8 Einfluß des Sauerstoffgehaltes bei verschiedenen Al-Dotierungen auf das magnetische und supraleitende Verhalten

In undotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben wird die Abnahme der Néel-Temperatur mit ansteigender Sauerstoffkonzentration (s. Abb.2.2) in drei verschiedene Bereiche eingeteilt ([40,43,159-161]):

- $0 \leq x \leq 0.15$: Voneinander isolierte Sauerstoffionen werden in die Cu(1)-Ebene eingebaut. Unter der Voraussetzung, daß die benachbarten $\text{Cu}(1)_3$ -Ionen zweiwertig sind, werden keine Ladungsträger in die Cu(2)-Ebene transferiert. Die antiferromagnetischen Eigenschaften entsprechen denen von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.00}$: Das geordnete magnetische Moment der Kupfer(2)ionen ($\approx 0.6 \mu_B$) und die Néel-Temperatur ($> 400 \text{ K}$) sind fast unabhängig vom Sauerstoffgehalt.
- $0.15 \leq x \leq 0.40$: Bei dieser Sauerstoffkonzentration bilden sich entweder rein statistisch oder durch Anziehung der Sauerstoffionen in der Cu(1)-Ebene Kettenfragmente. Die hierfür benötigten, zusätzlichen Elektronen stammen aus der Cu(2)-Ebene. Diese wiederum wird mit Löchern dotiert, die zunächst die antiferromagnetische Ordnung unterbinden. Der Betrag des magnetischen Momentes und die Néel-Temperatur sinken.
- $0.40 \leq x$: Die bei einem Sauerstoffgehalt von $x=0.4$ gebildeten Cu-O-Ketten besitzen eine mittlere Länge von fünf Sauerstoffionen. Hierdurch wird der tetragonal-orthorhombische

8.9 Durch unterschiedliche Mechanismen ausgelöste AF 2-Struktur

8.9.1 Vergleich der AF2-Phasen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{ME}_y\text{O}_{6+x}$ mit $\text{ME}=\text{Fe}, \text{Co}$

In Kapitel 7 wurde die Temperaturabhängigkeit des AF 1-AF 2-Phasenübergangs durch ein einfaches Modell, welches in der Cu(1)-Ebene lokalisierte magnetische Momente voraussetzt, erklärt. Offen blieb aber die Frage, warum sich der Übergang in den mit Eisen dotierten Proben über einen Temperaturbereich von fast 170 K hinzieht während der Phasenübergang in mit Aluminium dotierten Proben bereits 10 K unter der Übergangstemperatur vollkommen abgeschlossen ist.

Beim Versuch einer Antwort kommt man ohne noch nicht zu begründende Annahmen zu keinem Resultat. Betrachtet man zunächst den maximal erreichten Kantungswinkel der AF 2-Struktur, so beträgt dieser $\delta=90^\circ$, wenn, wie in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$, ein Kupfer(1)ion das magnetische Moment trägt. Dieser Winkel und das maximale Hyperfeinfeld von 0.2 T wird in mit Eisen dotierten Proben nicht erreicht. Im Gegensatz zum Aluminium trägt das Eisen ein eigenes Moment. Möglicherweise koppelt dieses an die benachbarten Kupfer(1)- oder die Kupfer(2)ionen ferromagnetisch. Damit würde in der Addition der Betrag der Kopplungsstärke J_1 zwischen den Cu(1)- und den Cu(2)-Ebenen verringert. D.h. bei gleicher Dotierungskonzentration, minimalem Sauerstoffgehalt und identischer Temperatur kann in mit Eisen dotierten Proben wegen der kleineren Kopplungskonstanten die voll ausgeprägte AF 2-Struktur im Gegensatz zu Al-dotiertem Material noch gar nicht erreicht werden (vergl. Abb. 7.9).

Die in Kap. 7 angestellte Modellrechnung zum Phasenübergang beschreibt die langsame Abnahme des Kantungswinkels mit ansteigender Temperatur in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{6+x}$ recht gut. Offenbar erfüllen die Eisenionen die für das Modell gemachten Voraussetzungen eines über den Temperaturbereich konstanten Momentes und einer konstanten Kopplungsstärke. Ist das magnetische Moment dagegen an einem Kupfer(1)ion lokalisiert, so verringert sich entweder die Größe des Momentes oder die Kopplung zu den benachbarten Cu(2)-Ebenen mit zunehmender Temperatur. Damit wird der AF 1-Zustand schon bei viel kleineren Temperaturen als in den mit Eisen dotierten Proben erreicht, so daß sich der Übergang in einem viel kleineren Temperaturintervall vollzieht. Die Ursache für ein abnehmendes magnetisches Moment oder eine verminderte Kopplungsstärke in den Al-dotierten Proben ist unklar. Möglicherweise kann eine Untersuchung der Symmetrie des EFG-Tensors des Aluminiums beim AF 1-AF 2-Phasenübergang Aufschluß bringen. Eine Messung der NMR im äußeren Magnetfeld in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Jülich derzeit aber nicht möglich.

Ebenfalls unbekannt ist die Nachbarschaftskonfiguration der magnetischen Ionen Eisen und Kobalt in der AF 1- sowie der AF 2-Phase. So ist z.B. nicht klar, welches hier die minimal erreichbare Sauerstoffkonzentration ist. Ob die mittels EXAFS gefundene Verschiebung der Eisen- und Kobaltionen äquivalent zu der hier am Aluminium gefundenen ist, bleibt unklar solange keine systematischen Untersuchungen bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen vorliegen. Prinzipiell ist Kobalt aufgrund seiner Kerneigenschaften ebenfalls sehr gut für NMR-Untersuchungen geeignet. Das magnetische Moment macht jedoch entsprechende Messungen wie am Aluminium unmöglich.

8.9.2 Vergleich der AF2-Phasen in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bzw. $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$

Im Zusammenhang mit den in Kapitel 5 beschriebenen Untersuchungen der La-Resonanz in $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben wurde bereits auf die Vermutung hingewiesen, daß die Fehlbesetzung der seltenen Erden mit vergleichsweise großen Ionenradien die Bildung der AF2-Struktur bei tiefen Temperaturen auslöst. Da die AF2-Phase auch in $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Pulver gefunden wurde, kann ein Zusammenhang mit den Spins der magnetischen seltenen Erden, über den häufig spekuliert wird, ausgeschlossen werden.

Im Vergleich zwischen den $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ -Kristallen und den $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Pulverproben gibt es zwei wichtige Gemeinsamkeiten: Zum einen wird in beiden Materialien bei tiefen Temperaturen die voll ausgeprägte AF2-Phase gefunden. Das am Cu(1) gemessene Hyperfeinfeld von 0.2 T entspricht einem Kantungswinkel der Spins von 90° (s. Kap. 5.3.1). Zum anderen verbleibt in beiden Verbindungen trotz maximaler Reduzierung immer ein Sauerstoffgehalt größer als 6.0 (s. Kap. 5.3.2). Dieser zum Ausgleich der im Vergleich zum Bariumion größeren Wertigkeit des Neodym- bzw. Lanthanions eingebaute Sauerstoff besitzt dann aber, wie in Abb. 8.12 dargestellt, eine unsymmetrische Umgebung.

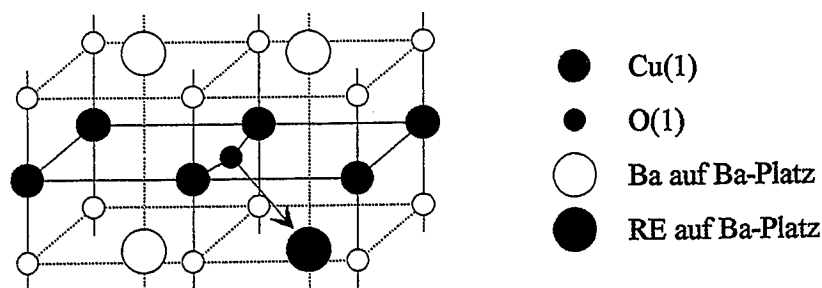


Abb. 8.12: Ausschnitt der Elementarzellen von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. Ein auf dem Ba-Platz eingebautes RE-Ion zieht das Sauerstoffion O(5) stärker an als die Bariumionen.

Das dreifach positiv geladene RE-Ion zieht ein sich in der Cu(1)-Ebene befindendes Sauerstoffion stärker an als die nur zweifach positiv geladenen Bariumionen. Ebenso wie beim Al-induzierten Phasenübergang besteht auch hier die Möglichkeit, daß das von der Verbindungslinie zwischen zwei Kupfer(1)ionen verschobene Sauerstoffion am Kupfer ein magnetisches Moment erzeugt. In der Cu(1)-Ebene lokalisierte magnetische Momente führen aber bei tiefen Temperaturen zur AF2-Ordnung, wie es z.B. in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ gefunden wird (s. Kap. 5.3.1). Auf diese Weise könnte ein Zusammenhang zwischen der teilweisen Fehlbesetzung der Neodym- bzw. Lanthanionen in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und der beobachteten AF2-Struktur hergestellt werden.

Weshalb die Momente in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ bzw. $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ mit zunehmendem Sauerstoffgehalt wieder verschwinden, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

8.10 Zusammenfassung

Mittels kernmagnetischer Resonanz wurde für Al-dotierte, maximal reduzierte Einkristalle eine tetragonale Sauerstoffumgebung des Aluminiumions nachgewiesen. Die Momente der Kupfer(2)ionen bilden bei tiefen Temperaturen die AF2-Struktur. Wird die Sauerstoffkonzentration im Material um zwei Sauerstoffionen pro Al-Ion erhöht, so bekommt dieses eine oktaedrisch symmetrische Umgebung, und die AF1-Phase bleibt bis zu den tiefsten untersuchten Temperaturen von 1.2 K stabil. Damit ist es zum ersten Mal gelungen, lokal strukturelle Unterschiede mit der Existenz der für den AF1-AF2-Phasenübergang notwendigen magnetischen Momente zu verknüpfen.

Die Ursachen für die Entstehung der magnetischen Momente ist unklar. Insbesondere scheint es unmöglich zu sein, die Bildung der AF2-Ordnung durch die Dotierung mit magnetischen Ionen, durch die Dotierung mit unmagnetischen Ionen und durch die teilweise Fehlbesetzung der Ba-Plätze durch seltene Erden auf einen gemeinsamen Mechanismus zurückzuführen. Speziell hierfür wäre es wichtig, die Kernresonanz der ein magnetisches Moment tragenden Kupfer(1)ionen zu finden. Dies ist bis heute noch nicht gelungen.

Anhand des aufgestellten Bildes der Sauerstoffbeladung Al-dotierter Proben ist es plausibel, warum sich die AF2-Struktur und die Resonanz des dreifach koordinierten Kupfer(1), welches keinen Al-Nachbarn hat, ausschließen. Eng damit verknüpft ist die Frage des "wahren" Sauerstoffgehaltes einer mit Aluminium dotierten Probe. Die aus den Herstellungsbedingungen, aus Neutronenbeugungsuntersuchungen und aus NMR-Experimenten bestimmten Sauerstoffkonzentrationen unterscheiden sich je nach Gehalt und Verteilung des Aluminiums ganz erheblich.

KAPITEL 9

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde die antiferromagnetische Ordnung der Kupfer(2)ionen in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Proben ($\text{RE} = \text{Y, Yb, Tm, Gd, Nd, La}$) mit einem pauschalen Sauerstoffgehalt zwischen 6.0 und 6.4 Atomen pro Elementarzelle untersucht. Dabei sollte u.a. festgestellt werden, welches die magnetische Grundstruktur ist und wie das die Kupfer(1)ionen substituierende Aluminium die Ordnung der magnetischen Momente beeinflusst. Die hierfür verwendeten Meßmethoden waren die Kernquadrupolresonanz und die kernmagnetische Resonanz am Kupfer, am Lanthan und am Dotierungsatom Aluminium. Dabei standen nicht die häufig untersuchten Relaxationen sondern die statischen Eigenschaften wie z.B. die Bestimmung von EFG-Tensoren und Hyperfeinfeldern im Vordergrund. Die Ergebnisse wurden mit den Resultaten der elastischen Neutronenstreuung und der eigenen Messungen der Myonenspinresonanz verglichen.

Die verschiedenen antiferromagnetischen Strukturen unterscheiden sich einzig in der Stapelfolge der magnetischen Momente der Kupfer(2)ionen entlang der c-Achse des Kristalls. Die Stapelfolge $+0-+0-$ wird als die AF1- und die Folge $+0+-0-$ als die AF2-Phase bezeichnet, wobei 0 für das Kupfer(1) steht. Andere Stapelfolgen als diese beiden wurden in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ und $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ nicht gefunden.

Sowohl in undotierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Pulverproben als auch in den nach einem die Kontamination mit Aluminium ausschließenden Verfahren hergestellten $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Einkristallen ist die AF1-Phase für alle Sauerstoffkonzentrationen die magnetische Grundstruktur. Am Kupfer(1) wirkt kein resultierendes Hyperfeinfeld. Das zweifach und das dreifach koordinierte Kupfer(1) tragen kein statisches, magnetisches Moment. Für das $\text{Cu}(1)_3$ konnte dies erstmals außer mittels der NQR-Resonanz auch anhand der im Spektrum nachgewiesenen NMR-Linien gezeigt werden. Die EFG-Tensoren und die Verschiebungstensoren des $\text{Cu}(1)_3$ spiegeln die lokal orthorhombische Symmetrie dieses Platzes wider. Mit den Ergebnissen des $\text{Cu}(1)_2$ als innerem Standard für die Orientierung des Kristalls wird am $\text{Cu}(1)_3$ ein Asymmetrieparameter von 0.30 für beide Tensoren gefunden.

Es gibt drei Mechanismen, die bei tiefen Temperaturen und Sauerstoffkonzentrationen um 6.0 einen Übergang in die AF2-Phase bewirken können: a) Substitution von Kupfer(1) durch magnetische Ionen wie Eisen oder Kobalt. b) Substitution von Kupfer(1) durch dreiwertige,

unmagnetische Ionen wie Aluminium oder Gallium. c) Teilweise Fehlbesetzung der Ba-Plätze durch große Ionen der seltenen Erden wie Neodym oder Lanthan.

Eine plausible Erklärung für die Entstehung der AF2-Struktur sind in der Cu(1)-Ebene lokalisierte magnetische Momente. Deren Existenz ist in den mit Eisen oder Kobalt dotierten Proben leicht einzusehen. Die Aluminiumionen sind aber auch in der $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ -Verbindung unmagnetisch. Allerdings verschieben sie sich bei tiefen Temperaturen in maximal reduzierten Proben weg vom Kupfer(1)platz entlang der Ebenendiagonalen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Jedes einzelne Aluminiumion rückt dabei näher an das Zentrum eines verzerrten Sauerstofftetraeders wobei die beiden Sauerstoffionen in der Cu(1)-Ebene ebenfalls von ihren ursprünglichen Gitterpositionen verschoben werden. Dies könnte, wenn der zweite Bindungspartner dieser Sauerstoffionen ein Kupfer(1)ion ist, zu einem dort lokalisierten magnetischen Moment führen. Die kernmagnetische Resonanz dieser Kupfer(1)ionen bleibt nach wie vor unentdeckt. Die durch die Aluminiumionen verursachte Störung in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ ist in Bezug auf die Ladungsverteilung und insbesondere auf das Hyperfeinfeld sehr lokal begrenzt. Nur wegen der starken magnetischen Kopplungen innerhalb und zwischen den Cu(2)-Ebenen wirkt sich diese Störung auf die gesamte Probe aus.

Durch eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts im Material bildet sich zunächst um jedes Aluminiumion herum ein entlang der kristallographischen c-Achse verzerrtes, aus Sauerstoffionen bestehendes Oktaeder. Das Aluminiumion und die Sauerstoffionen verbleiben auf ihren Gitterplätzen. Die AF 1-Phase ist dann bis zu den tiefsten untersuchten Temperaturen stabil. Erst bei einem noch größeren Sauerstoffangebot entstehen $\text{Cu}(1)_3\text{-O-Cu}(1)_3$ -Cluster, die anhand der Cu(1)₃-Resonanz in den NQR-Spektren nachweisbar sind. Mittels des aufgestellten Bildes der Sauerstoffbeladung ist zu verstehen, warum sich die Bildung der AF2-Phase und die Existenz der Kernquadrupolresonanz des dreifach koordinierten Kupfer(1) gegenseitig ausschließen.

Aufgrund der Koordination des Aluminiums und einem Verbot von über Eck angeordneten Cu(1)-O-Cu(1)-Clustern, kann bei kleinen Aluminiumkonzentrationen von nur wenigen Prozent trotz eines genügend großen Sauerstoffangebots ein Sauerstoffgehalt von 7.0 nicht erreicht werden. Dagegen kann bei großen Aluminiumkonzentrationen dieser Wert sogar überschritten werden. In beiden Fällen wird die für die Supraleitung notwendige Bildung von langen Cu(1)₄-O-Ketten unterdrückt, was wie im sauerstoffarmen, reinen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ zu einer Abnahme der kritischen Temperatur der Supraleitung führt. Eine direkte Untersuchung supraleitender Kristalle war aufgrund der Abschirmung der Magnetfelder nicht möglich.

Die Orientierung der magnetischen Momente der Kupfer(2)ionen konnte anhand der resultierenden Hyperfeinfelder mittels Kernresonanz nachgewiesen werden. Unabhängig von der Al-Dotierung und der magnetischen Phase stehen die Kupfer(2)spins und die durch sie am Kernort der Kupferionen erzeugten Hyperfeinfelder senkrecht zur c-Achse des Kristalls. In undotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ sind die Momente entlang einer der vier gleichberechtigten $\langle 100 \rangle$ -Richtungen (a-Achsen) orientiert. In einem Kristall mit der Zusammensetzung $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{6.18}$ weisen die Kupfer(2)momente entlang der Ebenendiagonalen $\langle 110 \rangle$ und besitzen nur noch eine vergleichsweise kleine Kristallanisotropie mit einem Spin-Flop Feld von etwa 1 T. Dieser Richtungswechsel der Momente kann durch die lokale Symmetrie der Aluminiumionen in maximal reduzierten Kristallen erklärt werden.

Die Temperaturabhängigkeit des Übergangs von der AF1- in die AF2-Phase kann anhand der Zeeman-Aufspaltung der Kernquadrupolresonanz am zweifach koordinierten Kupfer(1) beobachtet werden. Da der Phasenübergang sehr von der lokalen Konzentration der in die Cu(1)-Ebene eingebrachten magnetischen Momente und damit von der Al-Dotierung abhängt,

existiert innerhalb der Probe eine Hyperfeinfeldverteilung. Dabei wird nicht nur das maximal mögliche oder gar kein Hyperfeinfeld gemessen, sondern es werden auch alle Zwischenwerte erreicht. Die Momente der Kupfer(2)ionen drehen mit abnehmender Temperatur kontinuierlich über alle Kantungswinkel von der reinen AF 1-Phase (0°) in die voll ausgeprägte AF 2-Phase (90°). Dieses Verhalten läßt auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung schließen und kann mit einem auf die Temperaturabhängigkeit erweiterten Modell qualitativ erklären werden. Ein Vergleich der mit NMR und mit Neutronenbeugung ermittelten Kantungswinkel ergibt eine sehr gute Übereinstimmung.

Insgesamt konnten mit der sehr lokalen Sonde der Kernresonanz die statischen Eigenschaften des Kupfers und des dotierten Aluminiums klar dargelegt werden. Eine quantitative Anwendung dieser Ergebnisse auf die bereits veröffentlichten Untersuchungen von in Al_2O_3 -Tiegeln gezogenen und damit mit Aluminium dotierten Proben ist aber kaum möglich. Sowohl die Sauerstoff- als auch die Aluminiumkonzentrationen dieser Proben sind im allgemeinen nur ungenau oder überhaupt nicht bekannt und über die besonders wichtige Verteilung der Aluminiumionen innerhalb der Cu(1)-Ebene gibt es gar keine Informationen. Es bleibt aber das qualitative Verständnis, warum z.B. eine zweite antiferromagnetische Struktur in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ auftritt oder warum keine Cu-O-Ketten beliebiger Länge und damit unter Umständen auch bei hohen Sauerstoffkonzentrationen keine orthorhombische Kristallstruktur auftritt.

Ein die Verteilung der Al-Ionen betreffendes, geplantes Experiment ist die Untersuchung von Al-Clustern innerhalb der Cu(1)-Ebene in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$. Durch eine nachträgliche Wärmebehandlung bilden sich in der Cu(1)-Ebene entweder Cluster von direkt benachbarten Al-Ionen oder es entsteht eine Verteilung, bei der alle Al-Ionen weitestgehend isoliert voneinander im Material vorliegen. Nach den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen erwartet man für beide Zustände nach maximaler Reduzierung unterschiedlich hohe Übergangstemperaturen von der AF 1- in die AF 2-Phase.

Das Hauptinteresse aller zukünftigen Untersuchungen muß aber darin liegen, die Kernresonanz der formal dreifach koordinierten Kupfer(1)ionen, die den Aluminiumionen direkt benachbart sind, zu finden und, sofern das in dieser Arbeit aufgestellte Bild stimmt, deren magnetisches Moment direkt nachzuweisen.

ANHANG A

Exakte Lösung des Hamiltonoperators $H_M + H_Q$

Der Gradient des elektrischen Feldes kann im kristallfesten Hauptachsensystem geschrieben werden als

$${}^sV_{jk} = \begin{pmatrix} {}^sV_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & {}^sV_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & {}^sV_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad {}^sV_{xx} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}, \quad {}^sV_{yy} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}, \quad {}^sV_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad (\text{A.1})$$

Dieser Tensor ist spurfrei, d.h. es gilt die Laplace-Gleichung $\nabla^2({}^sV) = 0$. Die Achsen werden so festgelegt, daß gilt: $|{}^sV_{zz}| \geq |{}^sV_{yy}| \geq |{}^sV_{xx}|$. Man definiert den Asymmetrieparameter η über folgende Beziehung:

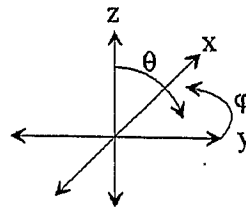
$$\eta = \frac{|{}^sV_{yy}| - |{}^sV_{xx}|}{|{}^sV_{zz}|} \quad (\text{A.2})$$

Die Orientierung des am Kern wirkenden Magnetfeldes wird in Bezug auf das Hauptachsensystem durch die Eulerwinkel θ und φ beschrieben.

$$\underline{H}_0 = H_0 \cdot \begin{pmatrix} \sin \theta \sin \varphi \\ \sin \theta \cos \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

Man beachte, daß es sich bei diesem Hauptachsensystem durch Definition um ein Linkssystem handelt. Der Winkel θ beschreibt die erste Drehung ausgehend von der Tensorachse mit dem größten Betrag, ${}^sV_{zz}$, in Richtung der mit dem zweitgrößten Betrag, ${}^sV_{yy}$. Der Winkel φ beschreibt dann die Drehung in mathematisch positivem Sinne um die z-Achse.

Abb.A.1: Bezeichnung der Achsen des EFG-Tensors



Man muß den EFG-Tensor nun in das System drehen, in dem das Magnetfeld parallel zur z-Achse liegt. Dies muß nicht mit dem Laborsystem identisch sein, da es sich auch um ein inneres Feld handeln kann. Alternativ kann man auch alle Spinoperatoren in das EFG-System drehen, jedoch erweist sich die erste Methode bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit als einfacher. Für V_{jk} , den EFG-Tensor im Magnetsystem, gilt dann:

$$V_{jk} = \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}^s V_{jk} \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

Damit ist auch V_{jk} ein symmetrischer, spurfreier Tensor.

In Kapitel 2 wurde der Tensor des elektrischen Quadrupolmomentes folgendermaßen definiert:

$$Q'_{jk} = \int d^3x \rho(\underline{x}) x_j x_k \quad (\text{A.5})$$

Zunächst muß man diesen symmetrischen Tensor in einen spurfreien, symmetrischen Tensor umwandeln.

$$Q_{jk} = 3Q'_{jk} - \delta_{jk} \text{Sp}(Q') \quad (\text{A.6})$$

Damit wird der Hamiltonoperator der Kernquadrupolresonanz

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{2} \sum_{jk} Q'_{jk} V_{jk} = \frac{1}{6} \sum_{jk} Q_{jk} V_{jk} + \frac{1}{6} \text{Sp}(Q') \text{Sp}(V) \quad (\text{A.7})$$

Der zweite Term ist eine additive Konstante und kann somit vernachlässigt werden, da es nur auf die Energiedifferenzen zwischen verschiedenen Zuständen ankommt. Die Zustände unterscheiden sich nur in der magnetischen Quantenzahl m . Die Quantenzahl I des Drehimpulses ist eine gute Quantenzahl und für alle Zustände konstant. Da alle symmetrischen, spurfreien Tensoren 2. Ordnung proportional zueinander sind, kann man eben einen solchen Tensor auch in Abhängigkeit von I konstruieren.

$$\langle \text{Im}' | Q_{jk} | \text{Im} \rangle = C \langle \text{Im}' | \frac{3}{2} (I_j I_k + I_k I_j) - \delta_{jk} \hat{I}^2 | \text{Im} \rangle \quad (\text{A.8})$$

C ist eine von m und m' unabhängige Konstante. Das elektrische Quadrupolmoment ist z.B. von Streuexperimenten bekannt und über folgende Beziehung mit dem Kernquadrupoltensor verknüpft:

$$eQ = \langle \Pi | Q_{33} | \Pi \rangle = C \langle \Pi | \frac{3}{2} (I_z I_z + I_z I_z) - \hat{I}^2 | \Pi \rangle \stackrel{I=m}{=} C(3I^2 - I(I+1)) \quad (\text{A.9})$$

$$\Rightarrow C = \frac{eQ}{I(2I-1)}$$

Das Quadrupolmoment ist ein Maß dafür, wie sehr die Form eines Korns von der Kugelsymmetrie abweicht. Dabei bedeutet $Q > 0$ eine zigarrenförmige und $Q < 0$ eine tellerförmige Verformung. Allgemein haben große Kerne ein höheres Kernquadrupolmoment als kleine. Für den Erwartungswert des Hamiltonoperators gilt dann die allgemeine Form:

$$\langle \text{Im}' | \mathcal{H}_Q | \text{Im} \rangle = \frac{1}{6} \sum_{jk} \langle \text{Im}' | Q_{jk} V_{jk} | \text{Im} \rangle = \frac{1}{6} C \sum_{jk} \langle \text{Im}' | \frac{3}{2} (I_j I_k + I_k I_j) - \delta_{jk} \hat{I}^2 | \text{Im} \rangle V_{jk} \quad (\text{A.10})$$

I_x und I_y müssen nun durch die Auf- und Absteigeoperatoren des Drehimpulses ersetzt werden, deren Matrixelemente wohlbekannt sind.

$$I_{\pm} = I_x \pm I_y \quad (A.11)$$

$$\langle m \pm 1 | I_{\pm} | m \rangle = \sqrt{I(I+1) \pm m(m-1)}$$

Nach einigen Umformungen und unter Berücksichtigung von $\nabla^2 V = 0$ ergibt sich für die Übergangsmatrix

$$\langle m' | \mathcal{H}_Q | m \rangle = A \langle m' | (3I_z^2 - \hat{I}^2) V_0 + (I_+ I_z + I_z I_+) V_{-1} + (I_- I_z + I_z I_-) V_1 + I_+^2 V_{-2} + I_-^2 V_2 | m \rangle \quad (A.12)$$

mit folgenden Abkürzungen:

$$A = \frac{eQ}{4I(2I-1)}$$

$$V_0 = V_{zz} \quad (A.13)$$

$$V_{\pm 1} = V_{xz} \pm iV_{yz}$$

$$V_{\pm 2} = \frac{1}{2}(V_{xx} - V_{yy}) \pm iV_{xy}$$

Die Einträge im Hamiltonoperator werden jetzt komplex, die Erwartungswerte bleiben natürlich reell. Wenn sich die Quantenzahlen m und m' um mehr als zwei unterscheiden, werden alle Einträge der Matrix null. Die nicht verschwindenden Matrixelemente sind also:

$$\begin{aligned} \langle m | \mathcal{H}_Q | m \rangle &= A[3m^2 - I(I+1)]V_0 \\ \langle m \pm 1 | \mathcal{H}_Q | m \rangle &= A(2m \pm 1)\sqrt{(I \mp m)(I \pm m + 1)} V_{\mp 1} \\ \langle m \pm 2 | \mathcal{H}_Q | m \rangle &= A\sqrt{(I \mp m)(I \mp m - 1)(I \pm m + 1)(I \pm m + 2)} V_{\mp 2} \end{aligned} \quad (A.14)$$

Um die Gesamtenergie zu bestimmen, muß man zu dieser Matrix noch die in m diagonale Matrix des Erwartungswertes des Hamiltonoperators der magnetischen Kernresonanz

$$\langle m | \mathcal{H}_M | m \rangle = -\gamma\mu_0 H \hbar m \quad (A.15)$$

addieren. Die Eigenwerte dieser Gesamtmatrix sind die gesuchten Energien der Eigenzustände. Man erhält die Energien durch Diagonalisierung der komplexen Gesamtmatrix der Dimension $2I+1$. Dieses läßt sich außer für spezielle Orientierungen des Magnetfeldes zu den Achsen des EFG-Tensors nicht in einem geschlossenen Ausdruck lösen. Für die numerische Diagonalisierung ist mindestens ein moderner PC notwendig.

Die Übergangsenergien, also gerade die meßbaren Größen der Kernresonanz, sind jetzt die Differenzen zwischen den Energien zweier Eigenzustände. Zu jeder Energie bzw. jedem Eigenwert läßt sich der Eigenzustand bzw. der Eigenvektor berechnen. Für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ gilt dann

$$P \propto |\langle 1 | I_+ | 2 \rangle|^2 \quad (A.16)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist direkt proportional zur Intensität der Resonanzlinien.

ANHANG B

Berechnete Resonanzfrequenzen bzw. Magnetfelder

An dieser Stelle soll der Zusammenhang zwischen der Resonanzfrequenz und den anderen relevanten Parametern wie NQR-Frequenz, Magnetfeld, Asymmetrieparameter des EFG-Tensors und den die Orientierung des Kristalls bezüglich des Feldes charakterisierenden Winkeln θ und φ dargelegt werden. Alle Werte der Diagramme sind nach dem in Anhang A beschriebenen Verfahren exakt berechnet.

B.1 Resonanzfrequenz des Cu(1)_2 in Abhängigkeit vom Magnetfeld

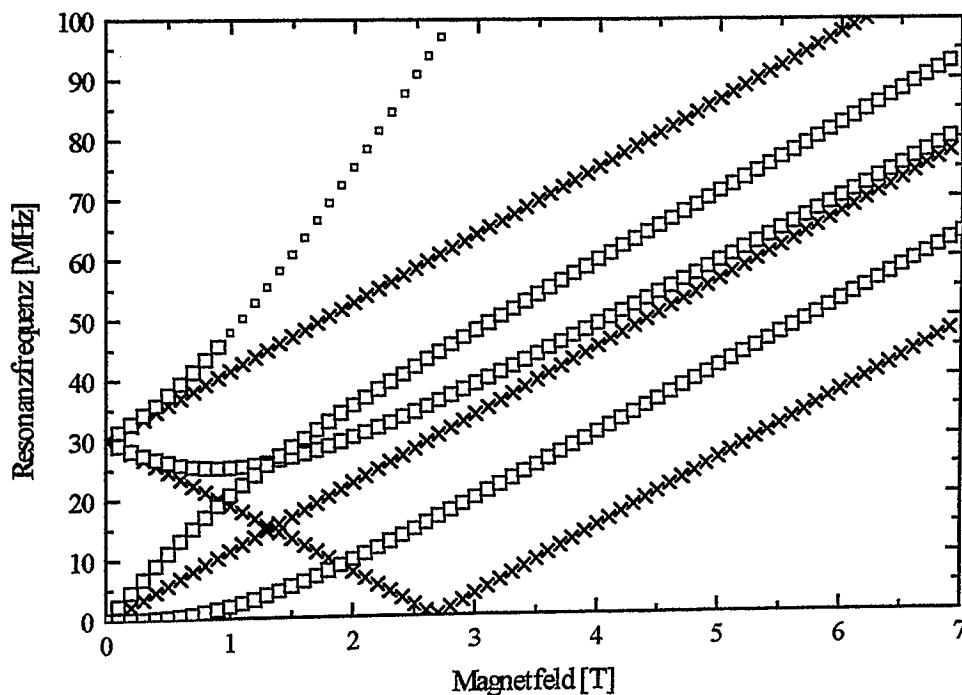


Abb.B.1: Berechnete Resonanzfrequenzen in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Die verwendeten Parameter sind: ^{63}Cu mit $Q = 0.211$ barn und $\gamma/(2\pi) = 11.285 \text{ MHz/T}$, NQR-Frequenz 30.2 MHz , Asymmetrieparameter $\eta = 0$, Azimutwinkel $\theta = 0^\circ$ ($\times$) und 90° ($\square$). Die Frequenz ist im Falle des symmetrischen EFG-Tensors unabhängig vom Polarwinkel φ . Die kleinen Symbole stehen für Übergänge zweiter Ordnung mit nur geringer Übergangswahrscheinlichkeit. Im Grenzfall großer Felder gilt für die Frequenzen der Satelliten $\nu_{\text{Sat}} = \gamma B/(2\pi) \pm \nu_{\text{NQR}}$ bzw. $\nu_{\text{Sat}} = \gamma B/(2\pi) \pm \nu_{\text{NQR}}/2$ für B_0 parallel bzw. senkrecht V_{zz} .

B.2 Magnetfeld der Kupfer(1_2)-Resonanz in Abhängigkeit vom Azimutwinkel θ bei fest vorgegebener Meßfrequenz

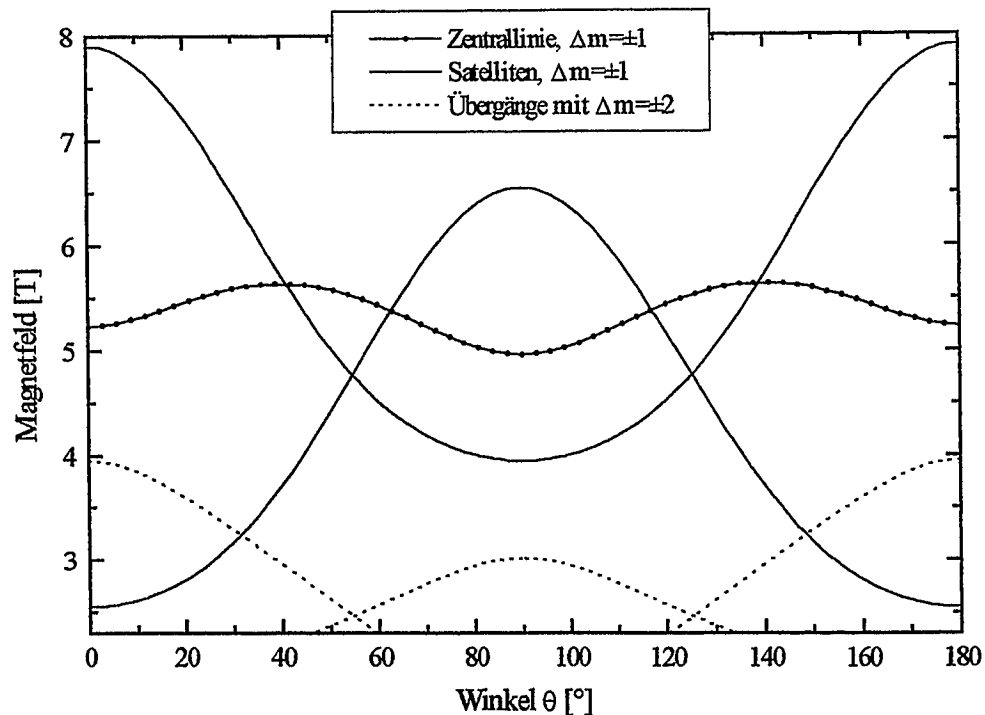


Abb.B.2: Berechnete Magnetfelder, an denen Resonanz auftritt. Die verwendeten Parameter sind: ^{63}Cu mit $Q=0.211$ barn und $\gamma/(2\pi) = 11.285\text{MHz/T}$, NQR-Frequenz 30.2MHz , Asymmetrieparameter $\eta = 0$, Resonanzfrequenz 59.0MHz . Das Feld ist im Falle des symmetrischen EFG-Tensors unabhängig vom Polarwinkel φ . Die gestrichelt gezeichneten Übergänge zweiter Ordnung haben nur eine sehr geringe Übergangswahrscheinlichkeit und verschwinden ganz wenn, θ ein Vielfaches von 180° ist oder wenn die Meßfrequenz groß ist im Vergleich zur NQR-Frequenz.

B.3 Magnetfeld der Kupfer(1)₃-Resonanz in Abhängigkeit vom Azimutwinkel θ bei fest vorgegebener Meßfrequenz

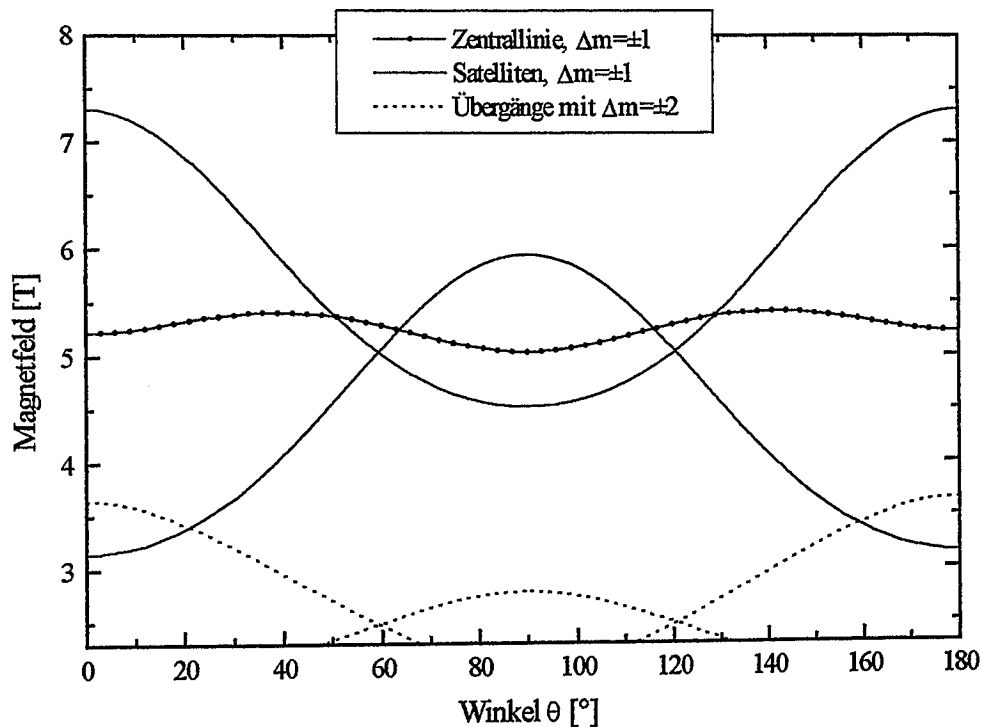


Abb.B.3: Berechnete Magnetfelder, an denen Resonanz auftritt. Die verwendeten Parameter sind: ^{63}Cu mit $Q = 0.211$ barn und $\gamma/(2\pi) = 11.285 \text{ MHz/T}$, NQR-Frequenz 23.8 MHz , Asymmetrieparameter $\eta = 0.3$, Polarwinkel $\varphi = 90^\circ$, Resonanzfrequenz 59.0 MHz . Im Experiment bedeutet dies, daß das externe Magnetfeld in der Cu(1)-Ebene gedreht wird. Die gestrichelt gezeichneten Übergänge zweiter Ordnung haben nur eine sehr geringe Übergangswahrscheinlichkeit und verschwinden ganz wenn die Meßfrequenz groß ist im Vergleich zur NQR-Frequenz.

B.4 Magnetfeld der Kupfer(1)₃-Resonanz in Abhängigkeit vom Asymmetrieparameter bei fest vorgegebener Meßfrequenz

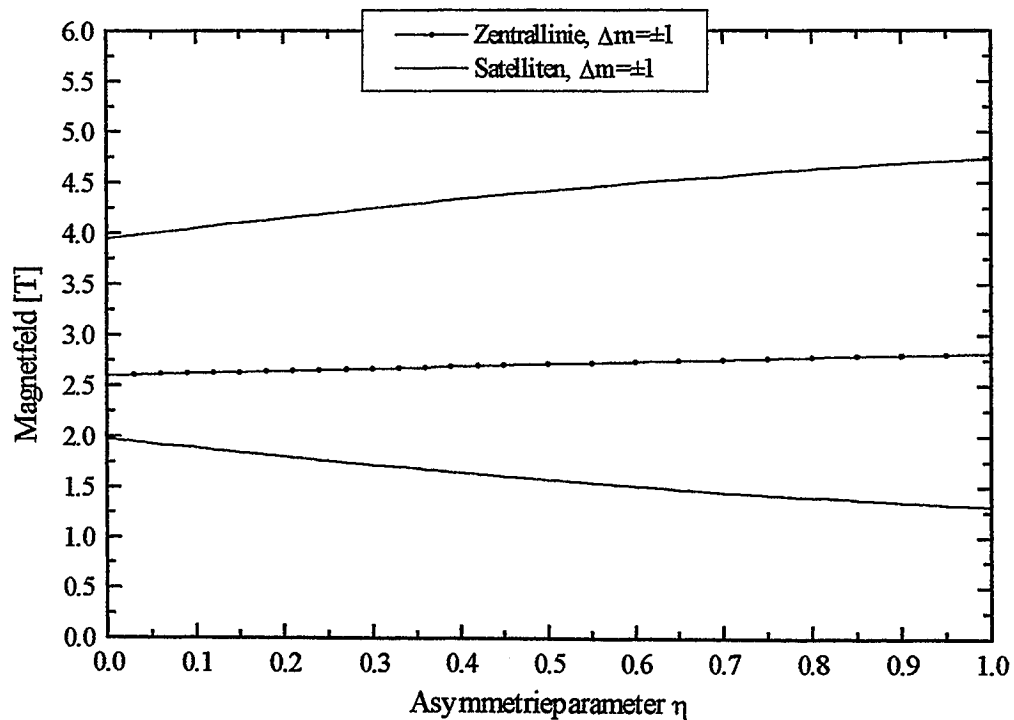


Abb.B.4: Berechnete Magnetfelder, an denen Resonanz auftritt. Die verwendeten Parameter sind: ^{63}Cu mit $Q = 0.211$ barn und $\gamma/(2\pi) = 11.285 \text{ MHz/T}$, NQR-Frequenz 23.8 MHz , Azimutwinkel $\theta = 90^\circ$, Polarwinkel $\varphi = 90^\circ$, Resonanzfrequenz 33.0 MHz . Der Asymmetrieparameter wird zwischen 0 und 1 variiert. Da die Nullfeldresonanz konstant bleiben soll, wird der Gradient des elektrischen Feldes gemäß Gl.(3.5) mit η verändert. Die Wahrscheinlichkeit für Übergänge höherer Ordnung ist unter diesen Bedingungen verschwindend klein.

B.5 Resonanzfrequenz des zweifach koordinierten Kupfer(1) für Proben im AF1- bzw. AF2-Zustand bei einem zur c-Achse parallelen, äußeren Magnetfeld

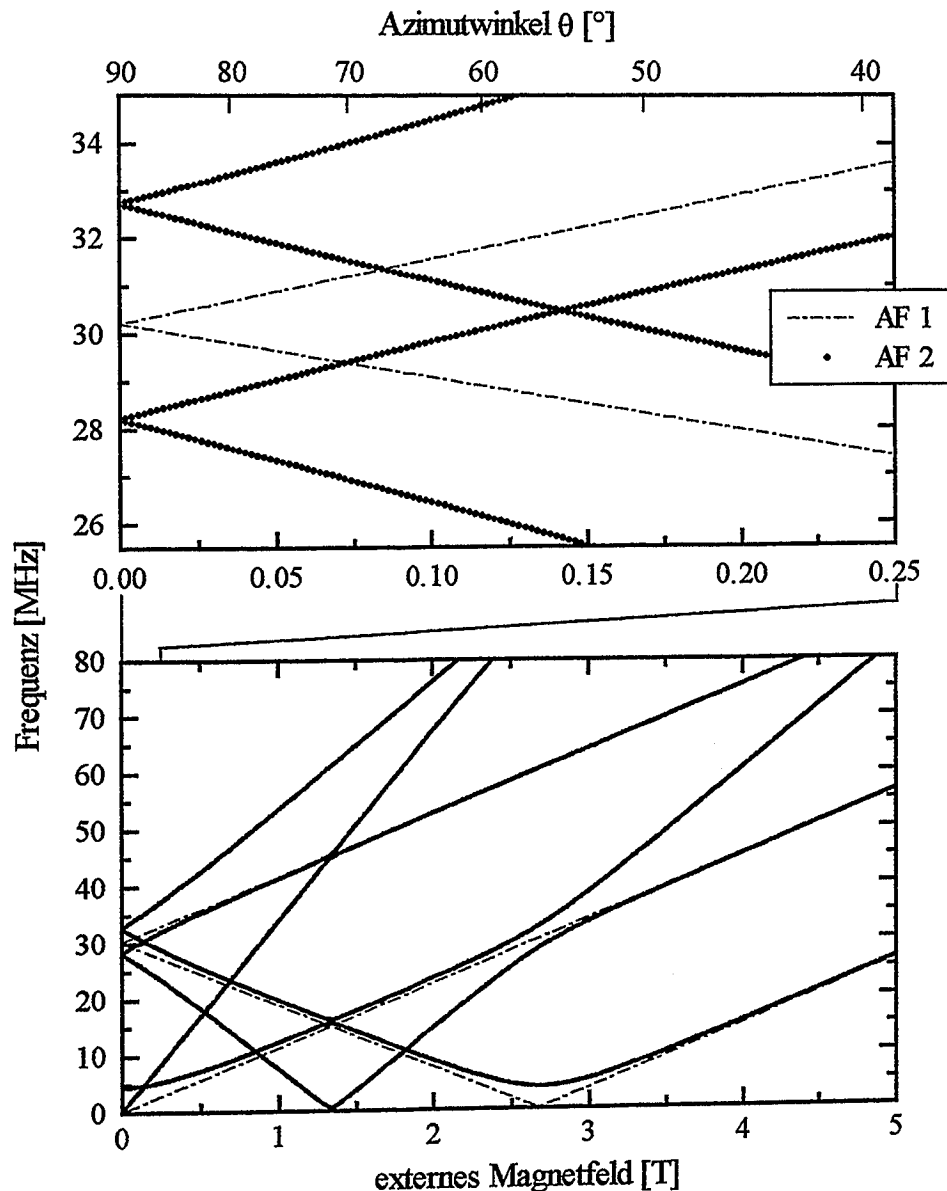


Abb.B.5: Berechnete Resonanzfrequenzen für Cu(1)_2 im AF1- und AF2-Zustand. Die verwendeten Parameter sind: ^{63}Cu mit $Q = 0.211$ barn und $\gamma/(2\pi) = 11.285 \text{ MHz/T}$, NQR-Frequenz 30.2 MHz , $\eta = 0$, φ beliebig und $B_{\text{Hyp}} = 0.201 \text{ T}$ senkrecht zur c-Achse. Der Azimutwinkel θ berechnet sich über den Tangens aus Hyperfeinfeld und dem zur c-Achse parallelen, äußeren Feld. Für beliebige Winkel zwischen 0 und 90° gibt es, wenn teilweise auch nur mit geringen Wahrscheinlichkeiten, sechs Übergänge.

Bei großen externen Feldern wird der Unterschied der Resonanzen für beide Phasen immer geringer, bei kleinen ist er dagegen sehr deutlich. In der Vergrößerung (oben) erkennt man, daß bei einem äußeren Feld von 0.142 T entsprechend einem Winkel von 54.74° (magischer Winkel) die Resonanzfrequenzen der Satelliten zusammenfallen.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1	Strukturmodelle von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	8
2.2	Phasendiagramm von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	10
2.3	Schematische Darstellung des Hahnschen Spin-Echos	13
2.4	Energieniveaus der Kernzustände und das daraus resultierende Frequenzspektrum ..	17
2.5	Blockschaltbild der verwendeten Spektrometer	18
2.6	Prinzipschaltbild des Resonanzkreises	19
3.1	NQR-Spektren des Kupfers in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	25
3.2	Sauerstoffverteilung in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene	26
3.3	Abhängigkeit der Kupfer NQR-Frequenzen vom Sauerstoffgehalt in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$..	27
3.4	NMR-Spektren des Kupfer(2) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$	30
3.5	NMR-Spektren des Kupfer(2) in $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	32
3.6	Néel-Temperaturen und krit. Temperaturen der Supraleitung von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$...	33
3.7	Hyperfeinfelder am Ort des Kupfer(2)kerns in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	35
4.1	NQR-Spektren des Kupfer(1) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.23}$ und $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$	38
4.2	Kupfer(1)-NMR-Spektren der Kristalle TWOX215-2 und WAX28-6	39
4.3	Mögliche Verteilung des Sauerstoffs in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene	41
4.4	Orientierung des Magnetfeldes im Kristallachsensystem	42
4.5	NQR-Frequenzen des Kupfers in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	50
4.6	Magnetisierungskurven von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.23}$	51
5.1	Mögliche antiferromagnetische Ordnung des Kupfer(2) in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	54
5.2	Spinstruktur des Kupfer(2) und NQR-Spektren des $\text{Cu}(1)_2$	56
5.3	NQR-Spektren von $\text{TmBa}_2\text{Cu}_{2.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{6+x}$ Pulver	57
5.4	NQR-Spektren von $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ -Einkristallen	58
5.5	NQR-Spektren von $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Pulver	59
5.6	Kupfer(2)-NMR an Al-dotierten Einkristallen	62
5.7	$\text{Cu}(1)_2$ -NMR am Kristall WAX17 in der AF 2-Phase	65
5.8	Feldsweepspektren der Kristalle TWOX142-3 und WAX28-5	66
5.9	Feldsweepspektren des $\text{Cu}(1)_2$ im Kristall WAX17	70
5.10	Kupfer(1)-NQR der $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ -Einkristalle	72
5.11	Kupfer- und La-NMR des Kristalls WAX84	73
6.1	Richtungsverteilung der Hyperfeinfelder am Kupfer(1)	78
6.2	Kupfer(1)kernresonanz am Kristall TWOX197	79
6.3	Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Resonanzfrequenzen	80
6.4	Kupfer(2)kernresonanz am Kristall TWOX262-4	82
6.5	Erläuterung zur Orientierung der verschiedenen Magnetfelder	83
6.6	Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Resonanzfrequenzen	83

6.7	Richtung der Kupfer(2)momente in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,0}$ und $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{6+x}$ bei 4.2 K .	84
7.1	Temperaturabhängige Zeeman-Aufspaltung der $\text{Cu}(1)_2$ -NQR-Spektren	87
7.2	Richtung der magnetischen Momente in AF 1- und AF 2-Phase	88
7.3	Bei 8 K aufgenommenes NQR-Spektrum des Kristalls TWOX197	89
7.4	Temperaturabhängige Hyperfeinfelder und Intensitäten der NQR-Spektren	90
7.5	NQR-Spektren des Kristalls TWOX197 beim Aufwärm- und Abkühlzyklus	92
7.6	Intensitäten der $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$ - und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2)$ -Reflexe der Neutronenbeugung	93
7.7	Vergleich der mittels NQR und Neutronenbeugung ermittelten Kantungswinkel	96
7.8	Ordnung der magnetischen Momente in den Kupferebenen	97
7.9	Berechneter Kantungswinkel in Abhängigkeit von Momentgröße und der Kopplung	100
7.10	Berechneter Kantungswinkel in Abhängigkeit von der Temperatur	101
8.1	Al-NMR-Spektren des Kristalls TWOX197	104
8.2	Mögliche Verteilung des Sauerstoffs in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene um ein Al-Ion herum	106
8.3	Al-NMR-Spektren der Kristalle WAX17, TWOX142-2 und TWOX167-7	108
8.4	Mögliche Konfigurationen des Aluminiums bei hoher Sauerstoffkonzentration	109
8.5	Modellbild der Sauerstoffbeladung und der Néel-Temperatur	110
8.6	Bei 1.2 und 4.2 K gemessene NQR-Spektren des Kristalls TWOX217a	112
8.7	Verteilung von Aluminium und Sauerstoff in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene bei kleiner Sauerstoffkonzentration	114
8.8	Verteilung von Aluminium und Sauerstoff in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene bei großer Sauerstoffkonzentration	114
8.9	Schnitt durch die $\text{Cu}(1)$ -Ebene eines mit Aluminium dotierten Kristalls	115
8.10	Orientierung der möglichen Kupfer(1)momente	116
8.11	Störung der $\text{Cu}(1)$ -O-Ketten in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ durch ein einzelnes Aluminiumion	117
8.12	Ausschnitt der Elementarzellen von $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$	119
A.1	Bezeichnung der Achsen des EFG-Tensors	124
B.1	Resonanzfrequenz des $\text{Cu}(1)_2$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld	127
B.2	Magnetfeld der $\text{Cu}(1)_2$ -Resonanz in Abhängigkeit vom Azimutwinkel bei fest vorgegebener Meßfrequenz	128
B.3	Magnetfeld der $\text{Cu}(1)_3$ -Resonanz in Abhängigkeit vom Azimutwinkel bei fest vorgegebener Meßfrequenz	129
B.4	Magnetfeld der $\text{Cu}(1)_3$ -Resonanz in Abhängigkeit vom Asymmetrieparameter bei fest vorgegebener Meßfrequenz	130
B.5	Resonanzfrequenz des $\text{Cu}(1)_2$ für Proben im AF 1- und AF 2-Zustand bei einem zur c-Achse parallelen, äußeren Magnetfeld	131

TABELLENVERZEICHNIS

2.1	Herstellungsparameter sowie Sauerstoff- und Aluminiumkonzentration der untersuchten Kristalle	11
2.2	Kernresonanzdaten der in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ enthaltenen Kerne	22
3.1	Ergebnisse der Kupfer(2)-NMR an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$ -Pulver	30
3.2	Ergebnisse der Kupfer(2)-NMR an $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ -Pulver	31
4.1	Ergebnisse der am Kristall WAX28-5 gemessenen $\text{Cu}(1)_2$ -Resonanz	41
4.2	Ergebnisse der $\text{Cu}(1)_3$ -Resonanz am Kristall WAX28-5 für ein zur c-Achse <i>paralleles</i> Magnetfeld	43
4.3	Ergebnisse der $\text{Cu}(1)_3$ -Resonanz am Kristall WAX28-5 für ein zur a-Achse <i>paralleles</i> Magnetfeld	43
4.4	Zusammenstellung der Resultate von Mehrfachmessungen bei einem zur c-Achse <i>parallelem</i> Magnetfeld	44
4.5	Zusammenstellung der Resultate von Mehrfachmessungen bei einem zur a-Achse <i>parallelem</i> Magnetfeld	44
4.6	Ergebnisse der bei 4.2 K gemessenen NQR- und NMR-Spektren des Kupfer(1)	46
4.7	Zusammenstellung der Ergebnisse für die verschiedenfach koordinierten Kupferionen in der $\text{Cu}(1)$ -Ebene	47
5.1	Ergebnisse der NQR-Messungen an mit Aluminium dotierten Einkristallen	61
5.2	Resultate der Kupfer(2)resonanz	63
5.3	Ergebnisse der NQR- und NMR-Untersuchungen des Kupfer(1) an Al-dotierten Einkristallen mit AF 1-Struktur	67
5.4	Ergebnisse der NQR- und NMR-Untersuchungen des Kupfer(1) an Al-dotierten Einkristallen mit AF 2-Struktur	68
5.5	Resultate der Cu- und der La-Resonanz am Kristall WAX84	74
7.1	Auswertung der NQR-Spektren des Kristalls TWOX197 beim Aufwärm- bzw. Abkühlzyklus	92
8.1	EFG- und Verschiebungstensor des Aluminiums in Kristallen mit AF 2-Struktur	105
8.2	EFG- und Verschiebungstensor des Aluminiums in Kristallen mit AF 1-Struktur	108

LITERATURVERZEICHNIS

Zur Vereinfachung ist immer nur der jeweils erste Autor angegeben

- [1] J. G. Bednorz, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **64**, (1986), 189
- [2] V. L. Ginsburg, *Physica C* **209**, (1993), 1
- [3] W. Brenig, *Physics Reports* **251**, (1995), 153
- [4] P. W. Anderson, *Physics Today*, (6/1991), 55
- [5] H. Rietschel, *Phys. Bl.* **46**, (1990), 419
- [6] M. K. Wu, *Physical Review Letters* **58**, (1990), 908
- [7] P. W. Andersen, *Science* **235**, (1987), 1196
- [8] V. J. Emry, *Physical Review Letters* **58**, (1987), 2794
- [9] H. Lütgemeier, *Journal of Alloys and Compounds* **219**, (1995), 29
- [10] H. Lütgemeier, *Solid State Communication* **94**, (1995), 283
- [11] I. Felner, *Physical Review* **B50**, (1994), 15858
- [12] S. D. Goren, *Physical Review* **B47**, (1993), 2821
- [13] M. Takigawa, *Physical Review* **B39**, (1989), 7371
- [14] A. J. Vega, *Physical Review* **B39**, (1989), 2322
- [15] A. K. Rajarajan, *Physica C* **193**, (1992), 413
- [16] M. Itoh, *Physica C* **160**, (1989), 177
- [17] E. Lippmaa, *Physica C* **162-164**, (1989), 263
- [18] M. Takigawa, *Physical Review* **B39**, (1989), 300
- [19] M. Horvatic, *Physica C* **166**, (1990), 151
- [20] H. Alloul, *Physical Review Letters* **63**, (1989), 1700
- [21] H. Alloul, *Physica C* **171**, (1990), 419
- [22] H. Alloul, *Physica B* **169**, (1991), 51
- [23] S. D. Goren, *Physical Review* **B42**, (1990), 7949
- [24] E. V. Krywukov, *JETP Letters* **60**, (1994), 30

- [25] J. Roos, *Z. Naturforsch* **49a**, (1994), 389
- [26] A. Lombardi, *Physica* **C267**, (1996), 261
- [27] P. Butaud, *Physica* **C166**, (1990), 301
- [28] M. Horvatic, *Physica* **C159**, (1989), 689
- [29] S. D. Goren, *Physical Review* **B46**, (1992), 14142
- [30] J. Groß, *Physica* **C203**, (1992), 1
- [31] N. Nishida, *Japanese Journal of Applied Physics* **26**, (1987), L1856
- [32] J. M. Tarascon, *Physical Review* **B36**, (1987), 226
- [33] T. Tamegai, *Physica* **B148**, (1987), 453
- [34] G. Xiao, *Solid State Communication* **63**, (1987), 817
- [35] H. E. Horng, *Physica* **B148**, (1988), 472
- [36] H. Lütgemeier, *Physica* **C267**, (1996), 191
- [37] K. Takita, *Physica* **C191**, (1992), 509
- [38] D. V. Fomichev, *Physica* **C225**, (1994), 25
- [39] P. Butaud, *Physica* **C153-155**, (1988), 741
- [40] J. Rossat-Mignod, *Physica* **B169**, (1991), 58
- [41] P. Burlet, *Physica* **C153-155**, (1988), 1115
- [42] H. Casalta, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **140-144**, (1995), 1297
- [43] J. M. Tranquada, *Physical Review* **B38**, (1998), 2477
- [44] E. Brecht, *Dissertation, TH Darmstadt*, (1995)
- [45] R. J. Cava, *Physica* **C165**, (1990), 419
- [46] J. D. Jorgensen, *Physical Review* **B41**, (1990), 1863
- [47] Th. Wolf, *Journal of Crystal Growth* **96**, (1989), 1010
- [48] R. J. Cava, *Physical Review Letters* **58**, (1987), 1676
- [49] Yu. Baikov, to be published
- [50] J. A. Hodges, *J. Phys. I France* **5**, (1995), 501
- [51] E. L. Hahn, *Physical Review* **80**, (1950), 580
- [52] H. Y. Carr, *Physical Review* **94**, (1954), 630
- [53] K. Wagner, *Dissertation Universität zu Köln, Jül-2947*, (1994)
- [54] R. Michalak, *Dissertation Universität Bochum, Jül-2807*, (1993)
- [55] T. P. Das, E. L. Hahn, *Solid State Physics, Suppl. 1*, F. Seitz, G. Turnbull (Herausgeber), New York, (1950)
- [56] M. H. Cohen, F. Reiff, *Solid State Physics Vol. 5*, F. Seitz, G. Turnbull (Herausgeber), New York, (1955)
- [57] A. Abragam, *The Principle of Nuclear Magnetism*, Oxford Press, (1970)

- [58] C. P. Slichter, *Principle of Magnetic Resonance, Springer Series in Solid State Physics, Vol 1, Berlin-Heidelberg-New York*, (1978)
- [59] A. Campos, *Dissertation Universität zu Köln, Jül-2687*, (1992)
- [60] B. C. Sanctuary, *Z. Naturforschung* **49a**, (1994), 71
- [61] A. L. Bloom, *Physical Review* **98**, (1955), 1105
- [62] H. Lütgemeier, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **41**, (1984), 145
- [63] B. Schwarz, *Dissertation Universität zu Köln, Jül-1929*, (1984)
- [64] Landolt-Börnstein, *New Series III/20a*, p. 8
- [65] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction, Clarendon Press, Oxford*, (1975)
- [66] Landolt-Börnstein, *New Series III/20a*, p. 11
- [67] M. Mali, *Physics Letters A* **124**, (1987), 112
- [68] H. Lütgemeier, *Physica C* **153-155**, (1988), 95
- [69] H. Lütgemeier, *Physica C* **153-155**, (1988), 731
- [70] C. H. Pennington, *Physical Review* **B37**, (1988), 7944
- [71] H. Lütgemeier, *Proceedings of the Workshop on Phase Separation in Cuprate Superconductors, edited by K. A. Müller and G. Benedek, World Scientific*, (1992)
- [72] P. Burlet, *Physica C* **153-155**, (1988), 1115
- [73] J. M. Tranquada, *Physical Review Letters* **60**, (1988), 156
- [74] J. M. Tranquada, *Physical Review* **B40**, (1989), 4503
- [75] L. Rebelsky, *Physica C* **60**, (1989), 197
- [76] M. J. Jurgens, *Physica B* **156-157**, (1989), 846
- [77] D. Petitgrand, *Physica C* **153-155**, (1988), 192
- [78] T. W. Clinton, *Journal of Applied Physics* **73**, (1993), 10
- [79] P. Fischer, *Physica C* **152**, (1988), 145
- [80] K. N. Yang, *Physical Review* **B40**, (1989), 10963
- [81] J. W. Lynn, *Journal of Alloys and Compounds* **181**, (1992), 419
- [82] E. Holland-Moritz, *Physica B* **206-207**, (1995), 756
- [83] R. E. Walstedt, *Physical Review Letters* **19**, (1967), 146
- [84] P. Mendels, *Physica C* **171**, (1990), 429
- [85] I. A. Heinmaa, *JETP Letters* **48**, (1988), 186
- [86] C. H. Pennington, *Physical Review* **B39**, (1989), 274
- [87] C. H. Pennington, *Physical Review* **B39**, (1989), 2902
- [88] T. Krekels, *Physica C* **196**, (1992), 363
- [89] M. Buchgeister, *Dissertation Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn*, (1991)
- [90] W. H. Li, *Physical Review* **B41**, (1990), 4098

- [91] A. H. Moudden, *Physical Review* **B38**, (1988), 8720
- [92] H. Shaked, *Physical Review* **B41**, (1990), 4173
- [93] B. W. Veal, *Physica* **C162-164**, (1989), 97
- [94] H. Lütgemeier, *Proceedings of the Workshop on Phase Separation in Cuprate Superconductors*, edited by K. A. Müller and G. Benedek, Cottbus, (1993)
- [95] K. Kumagai, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **104-107**, (1992), 577
- [96] B. Büchner, *Solid State Communication* **73**, (1990), 357
- [97] M. Guillaume, *J. Phys.: Condensed Matter* **6**, (1994), 7963
- [98] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, (1976), 751
- [99] F. Mila, *Physica* **C157**, (1989), 561
- [100] M. Masahiro, *Journal of the Physical Society of Japan* **62**, (1993), 4081
- [101] C. Bucci, *Physical Review* **B48**, (1993), 16769
- [102] K. Schwarz, *Physical Review* **B42**, (1990), 2051
- [103] C. H. Pennington, *Physical Review* **B37**, (1988), 7944
- [104] P. Blaha, *Physical Review Letters* **54**, (1985), 1192
- [105] P. Blaha, *Hyperfine Interaction* **52**, (1989), 153
- [106] J. L. De Vries, *Inorg. Chem.* **11**, (1972), 1343
- [107] R. M. Sternheimer, *Physical Review* **84**, (1951), 244
- [108] R. M. Sternheimer, *Physical Review* **146**, (1966), 140
- [109] R. E. Watson, *Physical Review* **131**, (1963), 250
- [110] Landolt-Börnstein, *New Series III/20a*, p. 14
- [111] M. E. Garcia, *Physical Review* **B40**, (1989), 8809
- [112] H. Neff, *Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse*, (1959), R. Oldenbourg, München
- [113] K. Müller, *Physica* **C162-164**, (1989), 173
- [114] A. Egorov, *persönliche Mitteilung*
- [115] M. Mali, *Physica* **C175**, (1991), 581
- [116] Physical Properties of High Temperature Superconductors II, Editor: Donald M. Ginsberg, Word Scientific, p. 141
- [117] T. Shimizu, *Journal of the Physical Society of Japan* **62**, (1993), 3710
- [118] T. W. Clinton, *Journal of Applied Physics* **73**, (1993), 6320
- [119] K.-H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer-Verlag Berlin, (1988)
- [120] J. Rossat-Mignod, *Physica* **B180-181**, (1992), 383
- [121] S. Shamoto, *Physical Review* **B48**, (1993), 13817
- [122] K. Nehrke, *Physical Review* **B53**, (1996), 1

- [123] H. Kadowaki, *Physical Review B* **37**, (1988), 7932
- [124] H. Lütgemeier, *Physica C* **162-164**, (1989), 1367
- [125] H. Lütgemeier, *Hyperfine Interaction* **61**, (1990), 1051
- [126] I. Mirebeau, *Journal of Applied Physics* **73**, (1993), 5689
- [127] I. S. Lyubutin, *Physica C* **169**, (1990), 361
- [128] Th. Wolf, *persönliche Mitteilung*
- [129] M. G. Smith, *Journal of Applied Physics* **69**, (1991), 4894
- [130] H. Lütgemeier, *Physics and Materials Science of High Temperature Superconductors*, edited by R. Kossowsky, (1990), 595, Kluwer Academic Publishers
- [131] I. Mirebeau, *Physical Review B* **50**, (1994), 3230
- [132] A. M. Balagurov, *Physica C* **228**, (1994), 299
- [133] P. F. Miceli, *Physical Review B* **37**, (1988), 5932
- [134] P. F. Miceli, *Physical Review B* **39**, (1989), 12375
- [135] J. B. Boyce, *Physica B* **165-166**, (1990), 1697
- [136] T. Siegrist, *Physical Review B* **36**, (1987), 8365
- [137] R. Suryanarayanan, *Solid State Communications* **81**, (1992), 593
- [138] Th. Wolf, *persönliche Mitteilung*
- [139] M. J. Kramer, *Physica C* **219**, (1994), 145
- [140] T. B. Lindemer, *Physica C* **231**, (1994), 80
- [141] A. Trokiner, *Physica C* **226**, (1994), 43
- [142] H. Lütgemeier, *persönliche Mitteilung*
- [143] E. Holzschul, *Physical Review B* **27**, (1983), 5294
- [144] W. K. Dawson, *Journal of Applied Physics* **64**, (1988), 5809
- [145] A. Golnik, *Physical Letters A* **125**, (1988), 71
- [146] N. Nishida, *Journal of the Physical Society of Japan* **57**, (1988), 599
- [147] J. H. Brewer, *Physica C* **162-164**, (1989), 54
- [148] M. Weber, *Hyperfine Interactions* **63**, (1990), 207
- [149] N. Nishida *Hyperfine Interactions* **63**, (1990), 183
- [150] R. A. Brand, *Hyperfine Interaction* **55**, (1990), 1229
- [151] I. S. Lyubutin, *Physica C* **199**, (1992), 296
- [152] H. Lütgemeier, *Proceedings of the International HTSC Conference, Stanford, California, USA*, (1989), edited by N. E. Phillips, F. N. Shelton, W. A. Harrison
- [153] A. M. Balagurov, *Physica C* **228**, (1994), 299
- [154] H. Renevier, *Physical Review B* **47**, (1993), 11398
- [155] H. Renevier, *Physica C* **220**, (1994), 143

- [156] F. Bridges, *Physical Review* **B39**, (1989), 11603
- [157] G. G. Li, *Physical Review* **B47**, (1993), 12110
- [158] L. T. Romano, *Physical Review* **B45**, (1992), 8042
- [159] J. Rossat-Mignod, *Journal De Physique, Colloque C8*, (1988), 2119
- [160] J. M. Tranquada, *Physical Review* **B38**, (1988), 8893
- [161] G. Uimin, *Physica* **C199**, (1992), 251
- [162] E. Brecht, *Dissertation, TH Darmstadt*, (1995), und Referenzen dort

TEILPUBLIKATIONEN

Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften:

1. I. Felner, U. Asaf, I. Novik, E. R. Bauminger, L. Frenkel-Ben Yakar, S. D. Goren, C. Korn, H. Lütgemeier, S. Schmenn, H. Schone: *Magnetic order induced by hydrogen in superconducting $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ ($R=\text{Y}, \text{Gd}$) studied by Mössbauer and NQR techniques*, Physical Review **B50**, (1994), 15858-63
2. H. Lütgemeier, S. Schmenn, H. Schone, Yu. Baikov, I. Felner, S. Goren, C. Korn: *Influence of hydrogen on 123 and 124 HT_C superconductors studied by Cu NMR and NQR*, Journal of Alloys and Compounds **219**, (1995), 29-33
3. H. Lütgemeier, S. Schmenn, Yu. Baikov: *New oxygen rich members of the 123 family of HT_C superconductors*, Solid State Communication **94**, (1995), 283-286
4. E. Brecht, W. W. Schmahl, H. Fuess, H. Casalta, B. Lebech, N. H. Andersen, S. Schmenn, H. Lütgemeier, Th. Wolf: *Mechanismus des $\text{AFI} \leftrightarrow \text{AFII}$ Phasenübergangs von Al-dotierten, reduzierten $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{6+\delta}$ Einkristallen*, Z. Krist. Suppl. Issue **9**, (1995), 30
5. H. Lütgemeier, S. Schmenn, P. Meuffels, O. Storz, R. Schöllhorn, Ch. Niedermayer, I. Heinmaa, Yu. Baikov: *A different type of oxygen order in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ HT_C superconductors with different RE ionic radii*, Physica **C267**, (1996), 191-203
6. S. Schmenn, H. Lütgemeier, Th. Wolf, E. Brecht: *Influence of the Aluminium doping on the antiferromagnetic structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$* , Proceedings of the International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors, to be published in Journal of Low Temperature Physics
7. H. Lütgemeier, S. Schmenn, I. Heinmaa: *A microscopic Model for the different $T_\text{C}(x)$ dependence in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ HT_C -Superconductors containing different RE-ions*, Proceedings of the International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors, to be published in Journal of Low Temperature Physics
8. E. Brecht, W. W. Schmahl, H. Fuess, S. Schmenn, H. Lütgemeier, N. H. Andersen, B. Lebech, Th. Wolf: *Neutron diffraction and NQR study of the $\text{AFI} \leftrightarrow \text{AFII}$ reordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{6+\delta}$* , to be published

eingeladener Vortrag:

S. Schmenn, H. Lütgemeier, E. Brecht, Th. Wolf: *Kern-Quadrupol- und Kern-Spin-Resonanz an Al-dotiertem $YBa_2Cu_3O_{6+x}$* , Seminar "Optische Spektroskopie" der Universität Osnabrück, Osnabrück 1995

Tagungsbeiträge, die nicht in wissenschaftlichen Zeitschriften erschienen sind:

1. S. Schmenn, H. Lütgemeier, E. Brecht, Th. Wolf: *Untersuchung der Kupfer- und Aluminiumkernspinresonanz in reinen sowie in mit Aluminium dotierten $(Y,Nd)_1Ba_2Cu_3O_{6+x}$, $6.0 \leq x \leq 6.3$, Einkristallen*, Frühjahrstagung der DPG, Berlin 1995
2. S. Schmenn, H. Lütgemeier, Ch. Niedermayer: *Bestimmung der Hyperfeinfelder und der Néel-Temperaturen des Kupfers in $NdBa_2Cu_3O_{6+x}$, $6 \leq x \leq 7$, mittels NMR und μSR* , Frühjahrstagung der DPG, Berlin 1995
3. S. Schmenn, H. Lütgemeier, E. Brecht, Th. Wolf: *Untersuchung der Kupfer- und Aluminiumkernspinresonanz in reinen sowie in mit Aluminium dotierten $(Y,Nd)_1Ba_2Cu_3O_{6+x}$, $6.0 \leq x \leq 6.3$, Einkristallen*, NRW-Symposium Kernresonanz, Dortmund 1995
4. S. Schmenn, H. Lütgemeier, Yu. Baikov, I. Heinmaa: *Influence of the RE Ionic Radii on the Oxygen Order in the 123 Compounds $REBa_2Cu_3O_{6+x}$* , Second German-Russian Seminar on "Physics of Novel Materials", St. Petersburg 1995
5. S. Schmenn, H. Lütgemeier, E. Brecht, Th. Wolf: *Untersuchung von Kupfer und Aluminium in reinen sowie in mit Aluminium dotierten $(Y,Nd)Ba_2Cu_3O_{6+x}$, $6.0 \leq x \leq 6.4$, Einkristallen*, Karlsruher HTSL-Informationstreffen, Karlsruhe 1995
6. S. Schmenn, H. Lütgemeier, E. Brecht, Th. Wolf: *Aluminiumdotierung in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ -Einkristallen untersucht mit Kernresonanz*, Frühjahrstagung der DPG, Regensburg 1996

DANKSAGUNG

All denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich auf diese Weise ganz herzlich danken. Mein besonderer Dank gilt:

Den Institutsleitern Herrn Prof. Dr. W. Zinn† und Herrn Prof. Dr. G. Eilenberger für die Möglichkeit, diese Dissertation am IFF-4 im Forschungszentrum Jülich anzufertigen sowie Herrn Prof. Dr. H. Micklitz für die Bereitschaft, das Amt des Doktorvaters zu übernehmen.

Dr. H. Lütgemeier für die Betreuung dieser Arbeit. Durch sein stetiges Interesse und seine ständige Ansprechbarkeit motiviert er alle seine Mitarbeiter und gibt ihnen bis zum letzten Tag eine optimale Unterstützung. Mit seinem physikalischen Wissen und seiner großen Geduld gelang es ihm immer wieder, verkomplizierte Gedankengänge in die richtige Richtung zu leiten.

Herrn Dr. H. de Gronckel für die ausgezeichnete Teamarbeit. Seine wertvollen Tips und Anregungen im Umgang mit Spektrometern und Rechnern haben sehr zum guten Fortgang dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Dr. Th. Wolf für die Herstellung der hochqualitativen Einkristalle. Durch häufige Diskussionen und Gespräche konnten die aus den Messungen gewonnenen Ergebnisse direkt wieder in den Produktionsablauf einfließen, wobei Herr Wolf nahezu jeden Präparationswunsch bereitwillig erfüllte.

Herrn Dr. E. Brecht für die Vermittlung der Kristalle. Durch seinen Vorschlag, Neutronenbeugungsexperimente und NMR-Untersuchungen direkt an denselben Kristallen zu kombinieren, ergab sich eine sehr gute wissenschaftliche und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Ch. Niedermayer für die Möglichkeit, mit ihm und seiner Arbeitsgruppe μ SR-Messungen am PSI in Villigen durchzuführen und Frau Dr. A. Trokiner für die Einladung zu einem Forschungsaufenthalt am Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles in Paris.

Unseren Gästen Herrn Dr. A. Egorov, Herrn Dr. M. Pieper, Herrn Dr. I. Heinmaa, Herrn Dr. Yu. Baikov, Herrn Dr. G. Teitelbaum und Herrn Dr. A. Yakubowski für die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft bezüglich experimenteller und theoretischer Probleme.

Herrn Dr. U. Reichel für die gute Zusammenarbeit am SQUID-Magnetometer.

Frau Dr. J. Illerich und Herrn Prof. Dr. G. Dietz für das aufmerksame Lesen und die kritischen Bemerkungen bei der Durchsicht des Manuskriptes.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Tieftemperatur und Magnetismus für die kollegiale Zusammenarbeit. Besonders erwähnt seinen hier Frau H. Sittardt, Herr P. Pickartz, Herr Dr. Ch. Sauer, Herr Dr. U. Köbler und Herr Dr. C. Osthöver.

Dem Team der Zentralbibliothek im Forschungszentrum Jülich für die jederzeit freundliche Hilfe bei der Literaturrecherche.

Meiner Frau Regina für das große Verständnis, das sie mir während der gesamten Promotionszeit und insbesondere in der Endphase entgegengebracht hat.

Jül-3320
Dezember 1996
ISSN 0944-2952