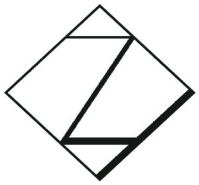

Westsächsische Hochschule Zwickau
University of Applied Sciences

NMR-Messungen an Phosphor dotierten LaOFeAs Supraleitern

Bachelor-Arbeit
zur Erlangung des Hochschulgrades
Bachelor of Engineering
im Bachelor-Studiengang Physikalische Technik

Vorgelegt von

Markus Witschel

geboren am 30.08.1996

erstellt am

Leibniz-Institut
für Festkörper- und
Werkstoffforschung
Dresden

Institut für Festkörperforschung
Fachrichtung Physik
Fakultät Physikalische Technik/Informatik
Westsächsische Hochschule Zwickau

2019

Ausgegeben am 14.01.2019
Abgegeben am 11.03.2019

1. Gutachter Prof. Wieland Zahn
2. Gutachter Dr. Hans-Joachim Grafe

Autorenreferat

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Kernspinresonanzspektroskopie-Messungen an der Verbindung $LaOFeAs_{1-x}P_x$. Diese gehört zur Gruppe der Eisenpniktide, unkonventionelle Hochtemperatursupraleiter, die 2008 entdeckt wurden.

Gemessen werden die ^{31}P-NMR-Spektren und - T_1 -Zeiten der Proben in Abhängigkeit von Temperatur und Dotierungsgrad der Probe mit Phosphor. Ziel war die genaue Einordnung in das Phasendiagramm und die Verfeinerung desselben, sowie die Verbesserung der Probenqualität

Untersucht wird der Zusammenhang zwischen Supraleitung und niederenergetischen antiferromagnetischen Fluktuationen.

Abstract

This thesis is about NMR measurements on $LaOFeAs_{1-x}P_x$. It belongs to the group of iron pnictides, unconventional superconductors, that were discovered as such in 2008.

Measured were ^{31}P NMR spectra and their T_1 -times in several samples in dependence of temperature and grade of phosphorous doping. The goal was the precise placement in the phasediagramm and improvement of the same, as well as the improvement of the sample‘s quality.

To be examined is the connection between superconductivity and low-energy antiferromagnetic fluctuations.

Gliederung

1 Einleitung....5
1.1 Grundlagen der Kernspinresonanzspektroskopie....5
1.1.1 Kern-Zeeman-Effekt, Magnetisierung und Bloch-Gleichungen....5
1.1.2 Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxation....6
1.1.3 Grundlagen der T_1- und T_2-Messungen....8
2 Hauptteil....11
2.1 Messaufbau, verwendete Software und Messverfahren....11
2.1.1 Messaufbau....11
2.1.2 Verwendete Software....13
2.1.3 Messverfahren für T_1....15
2.2 Herstellung und Vorbereitung der Proben....18
2.3 Eisenpniktid-Supraleiter....18
2.3.1 Aufbau der Eisenpniktide....19
2.3.2 Phasendiagramm von $LaOFeAs_{1-x}P_x$....20
2.4 Messergebnisse....22
2.4.1 Ergebnisse der Untersuchung der Frequenzspektren....22
2.4.2 Ergebnisse der T_1-Messungen....24
3 Zusammenfassung....29

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Hahn-Spin-Methode……..……8
Abbildung 2: Gemessenes Signal für den Fall $\tau_1 >> T_1$……..……9
Abbildung 3: Bildliche Darstellung der Inversion-Recovery-Sequenz……10
Abbildung 4: Bestandteile des Verwendeten Probenstabs…….……...…..……12
Abbildung 5: Schematische Darstellung des verwendeten Schwingkreises……..12
Abbildung 6: Signal in TNMR……14
Abbildung 7: Sequenz-Script in TNMR……..…14
Abbildung 8: Beispiel für einen Frequenz-Sweep zur Bestimmung der Resonanzfrequenz..16
Abbildung 9: Messreihe zur Bestimmung der Pulslänge……..16
Abbildung 10: Beispiel einer optimalen T1-Messung……..……17
Abbildung 11: Negativ-Beispiel für eine T1-Messung……..……18
Abbildung 12: Kristallstruktur der vier Hauptstrukturfamilien eisenbasierter Supraleiter……19
Abbildung 13: Phasendiagramm von $LaOFeAs_{1-x}P_x$……..……...20
Abbildung 14: Typen antiferromagnetischer Ordnung……...21
Abbildung 15: Frequenzspektren der 15%-Probe……..22
Abbildung 16: Frequenzspektren der 20%-Probe……..22
Abbildung 17: Frequenzspektren der 30%-Probe……....22
Abbildung 18: $1/(T_1T)$-Kurven der 20%- und 30%-Proben……...24
Abbildung 19: T_1-Messung mit multiplen T1……...25
Abbildung 20: Ergebnisse der NMR-Messungen von [11]……..……26
Abbildung 21: $1/(T_1T)$-Kurven der 15%-Probe……27
Abbildung 22: T_1-Kurve des Hauptpeaks bei 60K……..28
Abbildung 23: T_1-Kurve des Nebenpeaks bei 60K……28

1 Einleitung

1.1 Grundlagen der Kernspinresonanzspektroskopie

Die magnetische Kernresonanz (engl. Nuclear Magnetic Resonance, NMR) ist die älteste kernphysikalische Methode zur Untersuchung von Festkörpereigenschaften. Mit ihr kann man die elektronische Umgebung von Atomkernen untersuchen. Da dies nicht nur in Festkörpern sondern auch in Flüssigkeiten anwendbar ist, findet sie heute nicht nur in der Physik, sondern auch in der Chemie, Biologie und der Medizin Anwendung. Durch die Beobachtung von Relaxationsprozessen lassen sich neben statischen Eigenschaften auch dynamische Prozesse untersuchen. Sie hat sich zu einem wichtigen Instrument beispielsweise in der Strukturaufklärung oder Konzentrationsbestimmung entwickelt. Entdeckt wurde sie bereits 1945 mit großen Beiträgen von F. Bloch und E.M. Purcell [1, 2]. Seitdem wurde sie beständig weiterentwickelt, fand neue Anwendungsgebiete und wurde in immer größerem Umfang eingesetzt. Dieses Kapitel widmet sich den Grundlagen der NMR-Spektroskopie, die für diese Arbeit benötigt wurden.

1.1.1 Kern-Zeeman-Effekt, Magnetisierung und Bloch-Gleichungen

Das magnetische Moment eines Atomkerns mit dem Gesamtspin von I berechnet sich durch $\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{I}$, wobei γ das gyromagnetische Verhältnis ist, welches das Verhältnis zwischen dem Drehimpuls und dem magnetischen Moment eines Teilchens beschreibt.

Durch den Zeeman-Effekt für Elektronen richtet das magnetische Moment sich nach einem äußeren Magnetfeld aus. Die bislang entarteten Zustände des Atoms spalten sich nun im Magnetfeld in (2I+1) Unterniveaus auf. Die Energieverschiebung ergibt sich dadurch zu

$$\Delta E = \vec{\mu} \cdot \vec{B_0} = \gamma \cdot \vec{I} \cdot \vec{B_0} = \gamma \cdot m \cdot \hbar \cdot B_0 \qquad (1)$$

Diese sind entsprechend der Boltzmann-Verteilung besetzt.

$$W(E) \sim \exp\left(-\frac{E(m)}{k_B \cdot T}\right) \qquad (2)$$

Zwischen den äquidistanten Energieniveaus können durch Einstrahlung von Radiofrequenzen senkrecht zu $\vec{B_0}$, Übergänge von Δm = ±1 induziert werden.

Dadurch sind die Atomkerne in der Probe dann magnetisch polarisiert und die makroskopische Kernmagnetisierung $\vec{M}$ ergibt sich zu

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\vec{\mu_i}}{V} \tag{3}$$

Ein Magnetfeld übt auf ein magnetisches Moment $\vec{M} \cdot V$ ein Drehmoment aus und der Drehimpuls ändert sich gemäß

$$\frac{d\vec{I}}{dt} = (\vec{M}\, V \times \vec{B}) \tag{4}$$

Zusammen mit (3) folgt daraus

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}) \tag{5}$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist die Präzession der Magnetisierung $\vec{M}$ um das magnetische Feld $\vec{B}$ mit der Frequenz $\omega_L = \gamma \cdot B$ wobei ω_L die Larmorfrequenz ist.
Im thermischen Gleichgewicht fallen durch Mittelung die x- und die y-Komponenten der Magnetisierung weg. Es gilt dementsprechend $M_z = M_0$ und $M_x = M_y = 0$, M_0 ist dabei die Magnetisierung die sich in z-Richtung im Feld B_0 im Gleichgewichtszustand einstellt. [3]

1.1.2 Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxation

Werden die Spins aus dem Grundzustand ausgelenkt relaxiert die Magnetisierung mit den Zeitkonstanten T_1 und T_2 und kehrt zum Gleichgewichtszustand zurück. Dieses Verhalten kann mit den Bloch-Gleichungen beschrieben werden.

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \tag{6}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_0 - M_z}{T_1}$$

T_1 wird als longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit bezeichnet. Es stellt die charakteristische Zeit dar, in der Energie vom Spinsystem in das Kristallgitter übertragen wird. Wird eine Probe instantan in ein Magnetfeld gebracht, verhält sich die Magnetisierung wie folgt:

$$M_z = M_0 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right) . \tag{7}$$

T_2 hingegen wird als transversale oder Spin-Spin-Relaxationszeit bezeichnet.

T_2 -Messungen wurden während dieser Arbeit nicht durchgeführt, der Vollständigkeit halber werden wir sie dennoch kurz behandeln.

Durch geringe Unterschiede in der Präzessionsfrequenz dephasieren verschiedene Kernspins in der x-y-Ebene in unterschiedlichen Zeitrahmen, diese Zeit ist T_2. Da diese zeitlichen Unterschiede häufig durch Spin-Spin-Wechselwirkungen verursacht werden, werden sie auch als Spin-Spin-Relaxationszeit bezeichnet. Weiterhin sollte bemerkt werden, dass auch Spin-Gitter-Prozesse zu T_2 beitragen.

Verbindet man nun die freie Bewegungsgleichung (6) und die Relaxationsterme miteinander erhält man die Bloch-Gleichungen im Laborsystem:

$$\begin{aligned}
\frac{dM_x}{dt} &= \gamma\left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_x - \frac{M_x}{T_2} \\
\frac{dM_y}{dt} &= \gamma\left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_y - \frac{M_y}{T_2} \\
\frac{dM_z}{dt} &= \gamma\left(\vec{M} \times \vec{B}\right)_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}
\end{aligned} \tag{8}$$

Zur Vereinfachung wird dieses Gleichungssystem üblicherweise in ein rotierendes Koordinatensystem überführt. Sowohl das Koordinatensystem als auch das hochfrequente Magnetfeld besitzen dabei die gleiche Frequenz.

Das Magnetfeld wird dabei beschrieben durch:

$$\vec{B}_{HF} = 2\,\vec{B}_1 \cos\left(\omega t\right) \tag{9}$$

Im rotierenden Koordinatensystem ergibt sich damit folgendes effektives Feld:

$$\vec{B}_{eff} = \left(B_0 - B_\omega\right)\vec{e}_z + B_1\vec{e}_{x'} \text{ mit } B_\omega = -\frac{\omega}{\gamma} \tag{10}$$

B_ω kommt durch die Koordinatentransformation zustande.

Die Magnetisierung präzessiert nun um $\vec{B}_{eff}$, und wenn $\omega = \omega_L$ dann fallen $\vec{B}_1$ und $\vec{B}_{eff}$ zusammen. Wird nun das Feld $\vec{B}_1$ dementsprechend für eine bestimmte Zeit angelegt, so

ändert sich die z-Komponente der Magnetisierung. Damit kann durch Einstrahlung einer bestimmten Wellenlänge die Magnetisierung in y'-Richtung oder (-z)-Richtung gedreht werden. Mit wohldefinierten Parametern können damit sogenannte 90°- bzw. 180°-Pulse erzeugt und somit wohldefinierte Nichtgleichgewichtszustände hergestellt werden, deren Relaxation nun gemessen werden kann. [4]

1.1.3 Grundlagen der T_1- und T_2-Messungen

Aus Verständnisgründen soll hier zunächst auf die T_2 -Messung eingegangen werden.

T_2 wird mit Hilfe der Hahn-Spin-Echo-Methode gemessen. Die Hahn-Spin-Echo-Sequenz besteht aus einem 90°-Puls der nach einer Zeit τ gefolgt wird von einem 180°-Puls. Das Signal folgt wieder nach der Zeit τ hinter dem 180°-Puls.

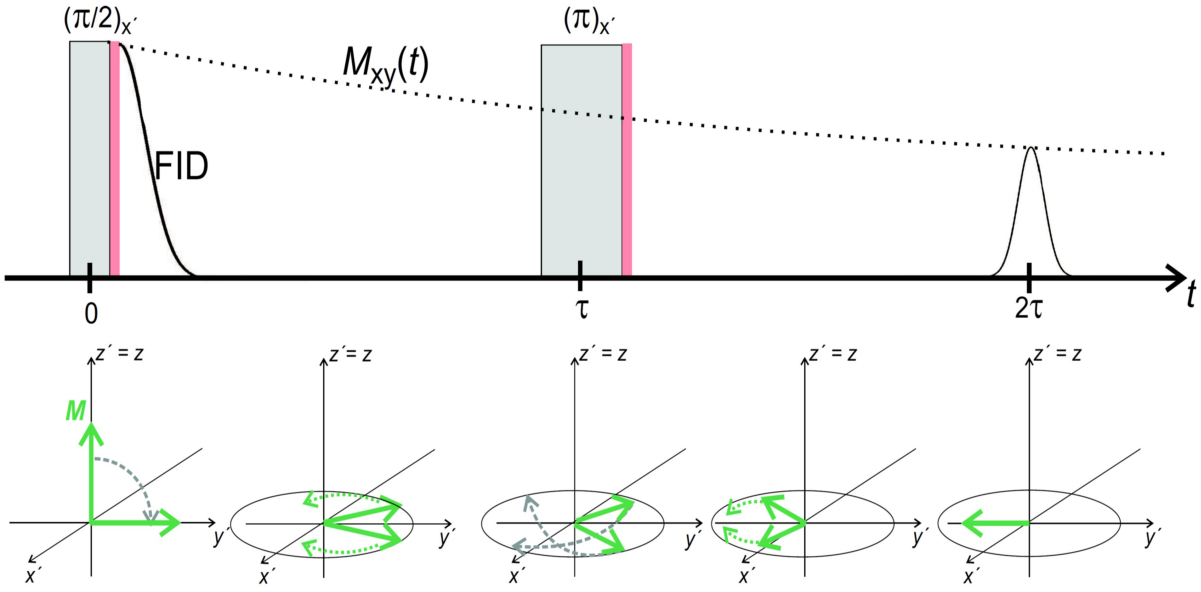

Abbildung 1: Hahn-Spin-Methode
Oben: Bildliche Darstellung der Hahn-Spin-Echo-Sequenz, aufgetragen über der Zeit. Die hellroten Markierungen zeigen die Totzeit des Messsystems an.

Unten: Die korrespondierende Bewegung der Kernmagnetisierung, aufgetragen in einem rotierenden Koordinatensystem (Abbildung entnommen aus [5])

Die Hahn-Spin-Echo-Sequenz lässt sich auch zur Bestimmung der Resonanzfrequenz und der optimalen Pulslänge verwenden, Details dazu werden in Kapitel 2.1.3 besprochen.

Der 90°-Puls dieser Methode lenkt die Magnetisierung in die y'-Richtung aus. Aufgrund der

leicht unterschiedlichen Präzessionsfrequenzen beginnen die einzelnen Spins zu dephasieren. Wird nach der Zeit τ der 180°-Puls eingestrahlt so laufen diese Spins nun nicht mehr auseinander sondern zusammen. Nach der Zeit τ kann nun ein Echo der Magnetisierung gemessen werden.

Durch Variation der Zeit τ ändert sich auch die Stärke des Echos, mit diesen Werten kann T_2 ermittelt werden.

Ein großer Vorteil dieser Messmethode ist, dass das Echo zeitlich komplett von den Pulsen getrennt ist. Das liegt daran, dass der Messaufbau eine gewisse Totzeit nach Aussenden des Pulses besitzt, ausgelöst durch das Nachschwingen des Schwingkreises.

Zur Bestimmung von T_1 wurde die sogenannte Inversion-Recovery-Methode verwendet, dabei wird der Hahn-Spin-Sequenz ein weiterer 180°-Puls vorangestellt, dadurch wird die Magnetisierung komplett umgedreht. Die Magnetisierung beginnt sofort in den Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Nach einer Zeit τ_1 wird nun die Hahn-Spin-Pulssequenz ausgeführt.

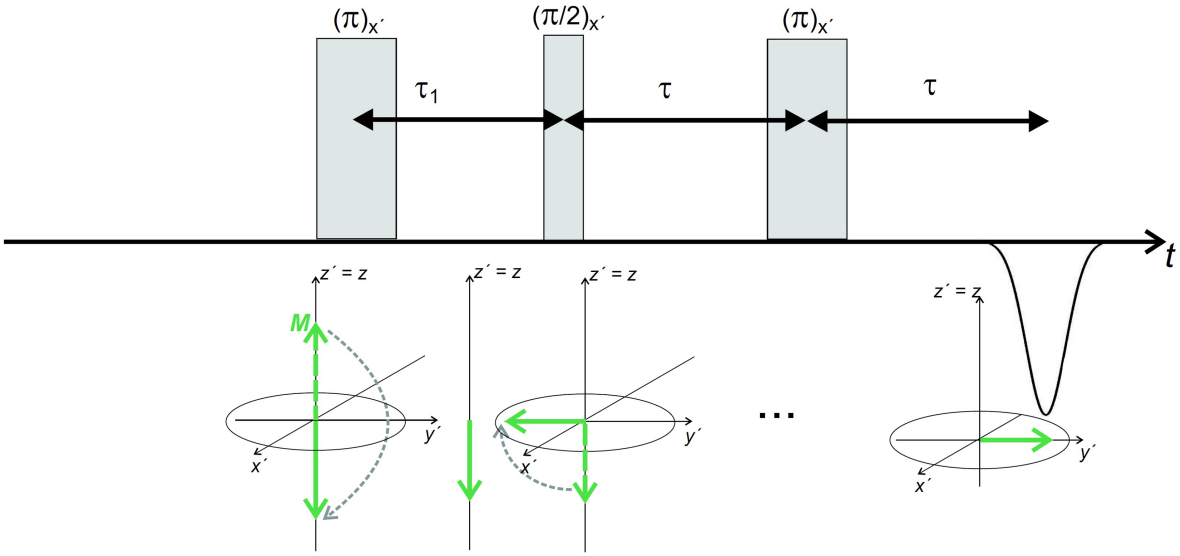

Abbildung 2: Gemessenes Signal für den Fall $\tau_1 >> T_1$, wie zu erkennen ist, ist das Signal negativ

War nach τ_1 der Ausgangszustand noch nicht wiederhergestellt so erhält man ein geschwächtes oder negatives Signal.

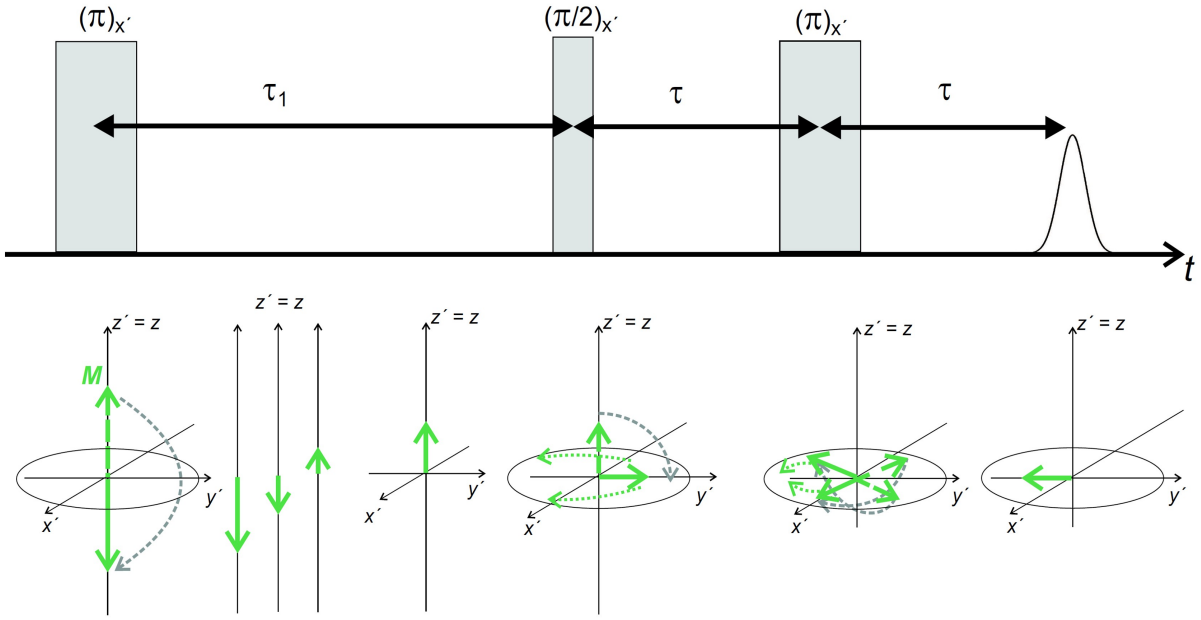

Abbildung 3: Bildliche Darstellung der Inversion-Recovery-Sequenz, wieder mit korrespondierender Bewegung der Kernmagnetisierung im rotierenden Koordinatensystem

Das Echo ist dabei proportional zur Magnetisierung, welche sich wie folgt verhält:

$$M_z(t) = M_0 \cdot \left(1 - 2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right) \tag{11}$$

Der Faktor 2 muss wegen der Inversion-Recovery-Methode hinzugefügt werden da diese dazu führt, dass M_z von $-M_0$ zu $+M_0$ geändert wird. [6]

2 Hauptteil

2.1 Messaufbau, verwendete Software und Messverfahren

2.1.1 Messaufbau

Die Messungen wurden mit einem Magneten der Firma Magnex Scientific durchgeführt dessen Magnetfeldstärke am Punkt der Messung 8.99708 Tesla betrug. Die Ermittlung dieses Wertes erfolgte durch Messungen am Kupfer der Messspule. Der Magnet besteht aus einer supraleitenden Spule aus Nb_3Sn, mit einer Sprungtemperatur von 18,3K.

Weiterhin besitzt der Magnet ein eigenes Kühlsystem. Die Spule ist dabei in flüssigem Helium eingetaucht. Das Heliumbehältnis besteht aus Aluminium und ist umgeben mit flüssigem Stickstoff. Der Stickstoff ist wieder in einem Aluminiumbehältnis welches mit stark thermisch isolierendem Material umgeben ist welches wiederum von einer Vakuumkammer umschlossen ist. Dies sorgt für eine effektive Isolation des Systems.

Sowohl Stickstoff als auch Helium müssen in regelmäßigen Abständen nachgefüllt werden.

Die Temperierung der Probe wurde durch einen Kryostat der Firma Janis sichergestellt. Der Kryostat besteht aus Stahl und besitzt eine evakuierte Wand zur Isolation. Gekühlt wurde indem Flüssiggas durch einen Heber in den Kryostat geleitet wurde. Das Flüssiggas verkocht im Kryostat und kühlt damit die Kammer bevor es abgeleitet wird. Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde Helium verwendet da damit Temperaturen von bis zu 4,2K erreicht werden können. Weiterhin besitzt der Kryostat einen Temperatursensor der die Überwachung der Temperatur ermöglicht.

Die Temperatur wurde mit einem 340 Temperature Controller, ein Modell der Firma LakeShore, geregelt. Das Gerät besitzt dafür einen PID-Regler der einen elektrischen Heizer steuert und so die Temperatur auf 0.01K genau einstellen kann. Das Gerät ist sowohl mit dem Sensor des Kryostaten als auch mit dem Sensor des Messstabs verbunden.

Der Probenstab ist ein Gerät von etwa 1,2m Länge um die Probe und diverse Messvorrichtungen in den Magneten bzw. den Kryostat herabzusenken.

Am Probenstab befestigt sind ein Cernox Temperatursensor, der die Temperatur mit einer Genauigkeit von ±3mK (bei 4,2K) bis ±180mK (bei 300K) misst, und ein Schwingkreis mit der Messspule und der Probe. Der Schwingkreis besitzt zwei regelbare Kondensatoren, mit

denen die nötigen Einstellungen gemacht werden können, sowie die Messspule. Diese Bestandteile wiederum befinden sich in einem abnehmbaren Mantel (Abb. 4) welcher mit einem Heizdraht umwickelt ist. Dieser Heizdraht stellt das bereits erwähnte Heizelement welches an den Temperature Controller angeschlossen ist.

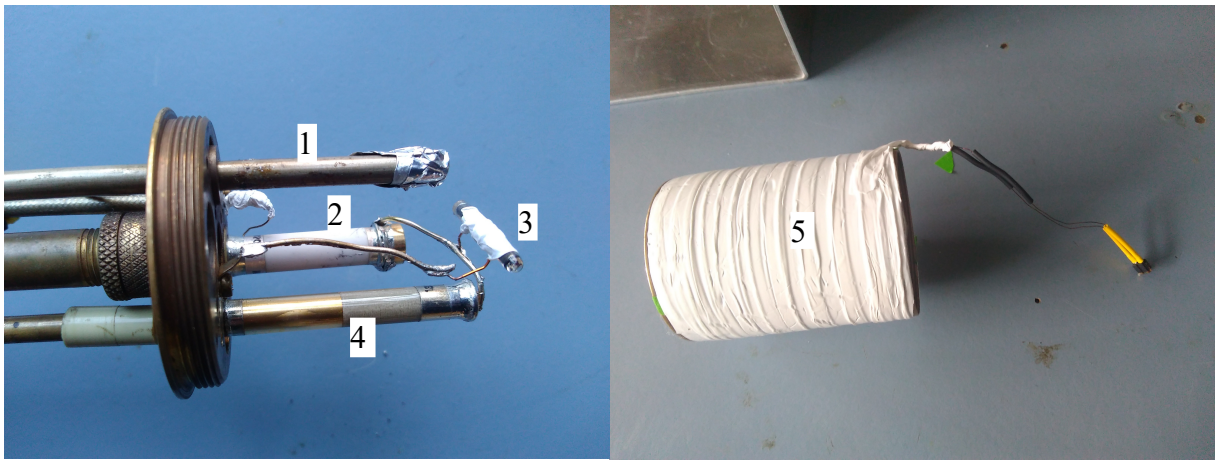

Abbildung 4: Bestandteile des Verwendeten Probenstabs, (1)Temperatursensor, (2)Matching-Kondensator, (3)Messspule mit Probe, (4)Tuning-Kondensator, (5)Mantel mit Heizdraht, umwickelt mit Teflonband

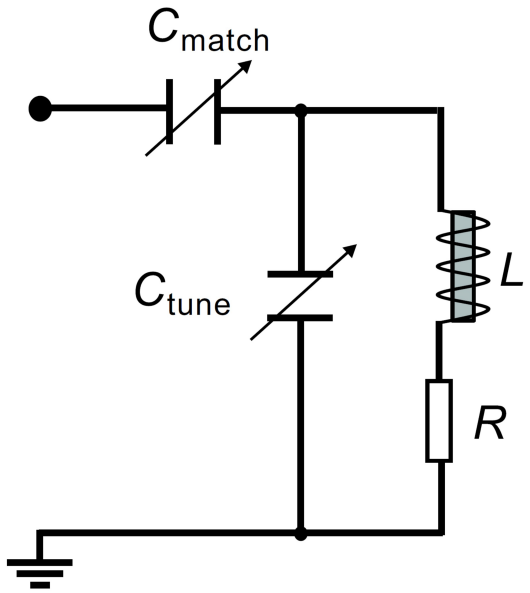

Abbildung 5: Schematische Darstellung des verwendeten Schwingkreises (Abbildung entnommen aus [7]

Die Frequenz des Schwingkreises kann durch zwei Dinge beeinflusst werden: Die Induktivität der Messspule und die Kapazität des Tuning-Kondensators.

Die Induktivität der Spule kann vor allem durch die Zahl ihrer Windungen beeinflusst werden da ihre anderen Eigenschaften wenig Änderungen erleben. Sie kann während Messungen nicht verändert werden, hat aber einen großen Einfluss auf die Eigenfrequenz des Schwingkreises. Der Tuning-Kondensator wird verwendet um die Eigenfrequenz während Messungen und zwischen Messungen der gleichen Messreihe einzustellen.

Der Matching-Kondensator hingegen hat die Aufgabe die Impedanz des Schwingkreises auf die benötigten 50Ω einzustellen.

Die Funktionalität des Schwingkreises wurde mit einem Oszilloskop von Tektronix überwacht der sowohl das eingespeiste als auch das reflektierte Signal anzeigte. Das reflektierte Signal musste dabei so klein wie möglich gehalten werden.

Die Pulse zur Anregung der Kernspins wurden mit einem computergesteuerten Signalgenerator von Tecmag generiert.

2.1.2 Verwendete Software

Bei der Software die für die Experimente verwendet wurde handelt es sich um TNMR 2.7 von Tecmag, es ist designed um mit dem Signalgenerator derselben Firma zusammen zu arbeiten. Mit TNMR lassen sich alle beeinflussbaren Parameter einer Messung einstellen. In modularer Bauweise können Scripte für Messabläufe zusammengestellt werden, was eine einfache Handhabung ermöglicht.

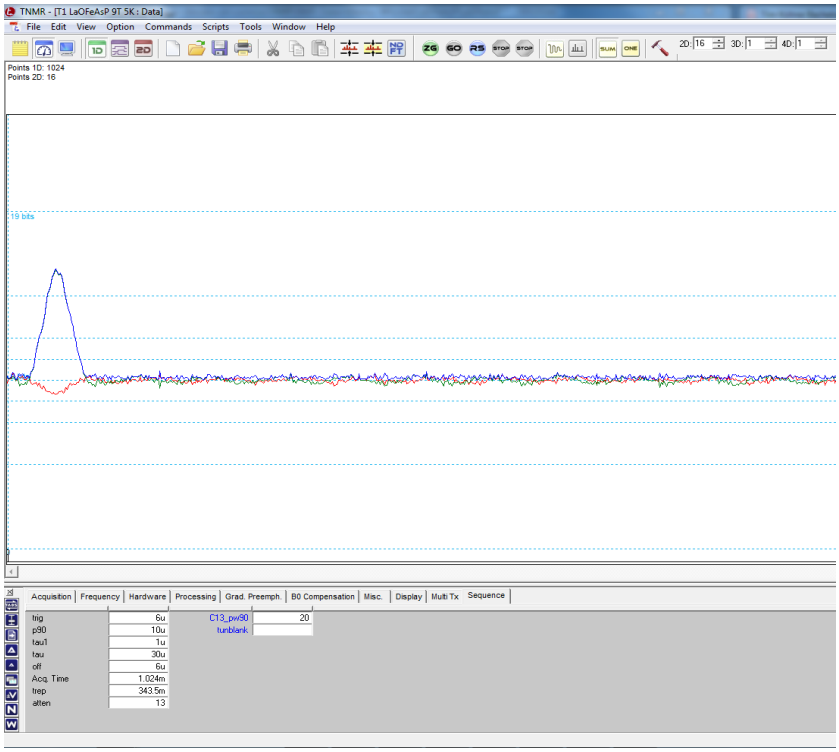

Abbildung 6: Signal in TNMR

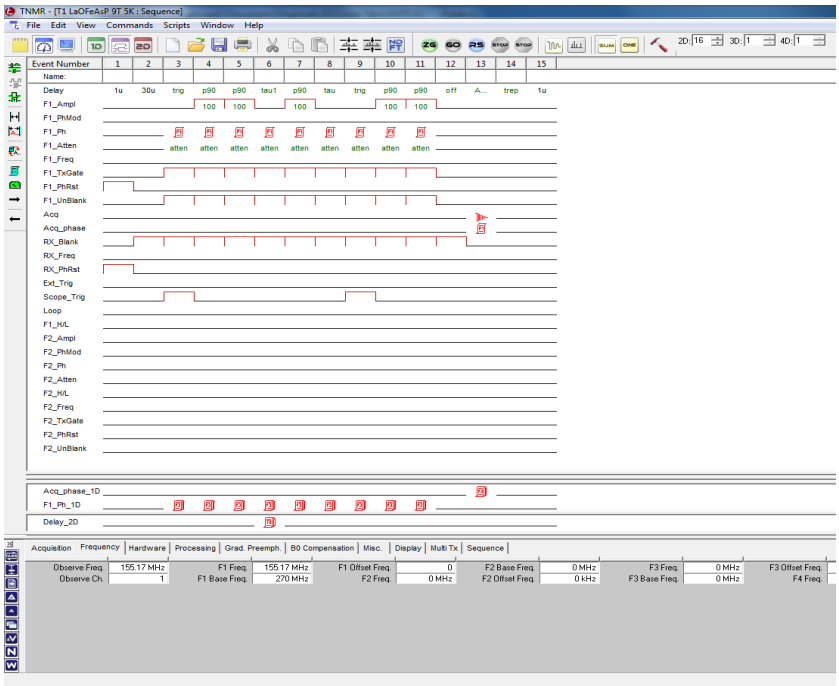

Abbildung 7: Sequenz-Script in TNMR

Messdaten werden in TNMR-Dateien (.tnt) gespeichert, welche mit Hilfe von, selbst geschriebenen, Python-Scripten ausgelesen und verarbeitet werden können. Die Daten werden dabei zuerst ausgelesen, dann integriert und die verarbeiteten Daten in eine

Textdatei geschrieben. Diese Textdatei kann dann von Origin importiert werden für weitere Auswertung. Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurde die Version Origin 2018 verwendet.

2.1.3 Messverfahren für T_1

In den Messreihen dieser Arbeit wurden die Resonanzlinien des Isotops ^{31}P untersucht. Die Supraleitung von $LaOFeAs_{1-x}P_x$ findet in den FeAs-Ebenen statt (mehr dazu in Kapitel 2.3.1), Eisen eignet sich allerdings nur bedingt für NMR-Messungen da ^{54}Fe, ^{56}Fe und ^{58}Fe einen Kernspin von null besitzen, und damit gänzlich unbrauchbar für NMR-Untersuchungen sind, jedoch etwa 97,9% des natürlich vorkommenden Eisens ausmachen. Lediglich 2,1% von natürlich vorkommenden Eisen ist ^{57}Fe welches jedoch ein gyromagnetisches Verhältnis von lediglich 1,3757MHz/T aufweist. Eine machbare Option wäre ^{75}As welches das einzige natürlich auftretende Arsenisotop darstellt. Es besitzt ein gyromagnetisches Verhältnis von 7,2919MHz/T und einen Spin von 3/2. Letztenendes wurde jedoch ^{31}P gewählt da es ebenfalls das einzig natürlich aufkommende Isotop seines Elements darstellt, jedoch einen Spin von ½ besitzt und daher kein elektrisches Quadrupolmoment aufweist, was Messungen vereinfacht. Es besitzt ein gyromagnetisches Verhältnis von 17,2356MHz/T.

Die Resonanzfrequenz der Phosphorkerne wurde zunächst mit der Formel

$$\omega = \gamma \cdot \vec{B} \tag{12}$$

berechnet. Das Ergebnis dieser Rechnung ergab 155.07Mhz.

Bei jeder Probe wurden vor Beginn der Messungen die genaue Resonanzfrequenz und die optimale Pulslänge bestimmt um beste Messergebnisse zu erreichen. Diese Parameter wurden mit einer Hahn-Spin-Echo-Sequenz ermittelt, wie bereits erwähnt in 1.1.3. Um die exakte Resonanzfrequenz zu bestimmen wurden dabei mehrere Messungen über einen Frequenzbereich durchgeführt, ein Beispiel dafür ist zu sehen in Abbildung 8. In dieser Arbeit wurde eine Integration der Signale durchgeführt um die gezeigte Kurve zu erhalten, bei normalen NMR-Messungen wird eine Fourier-Transformation verwendet. Dies liegt daran, dass bei der NMR-Untersuchung von Festkörpern die Resonanzlinie sich über eine größere Frequenz erstreckt als durch einen Puls angeregt werden kann, was eine Fourier-Transformation wiederum ineffektiv macht.

Bei allen Proben waren bei der Frequenzbestimmung zwei Peaks zu erkennen, was auf eine fremde Verbindung in den Probe schließen lässt. Näheres dazu in Kapitel 2.4.1.

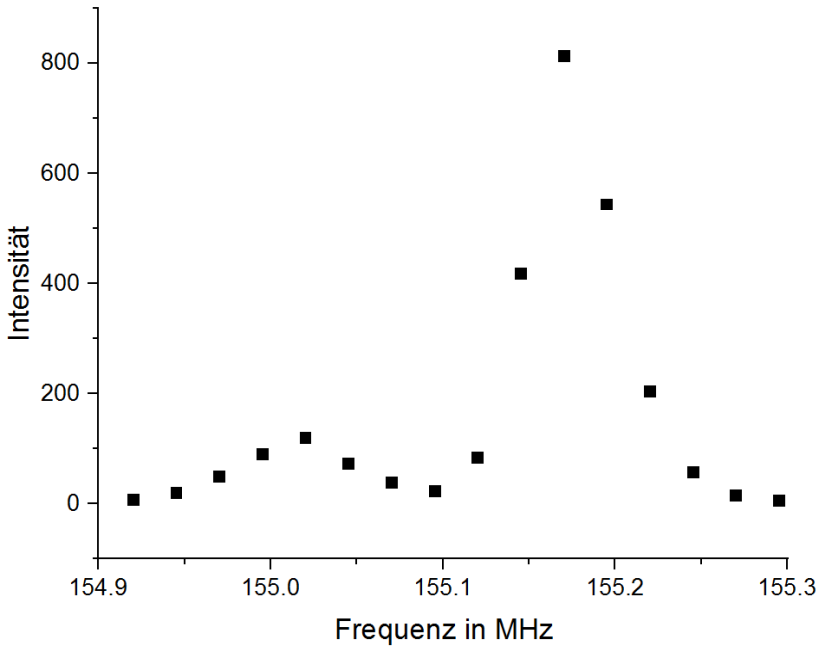

Abbildung 8: Beispiel für einen Frequenz-Sweep zur Bestimmung der Resonanzfrequenz, Probe: 30% bei 295K

Für die Pulslängenmessung wurden ebenfalls mehrere Messungen durchgeführt, wobei der 90°-Puls nach jeder Messung um 0,5µs verlängert wurde und der 180°-Puls jeweils um das Doppelte. Ein Ergebnis dessen ist in Abbildung 9 zu sehen.

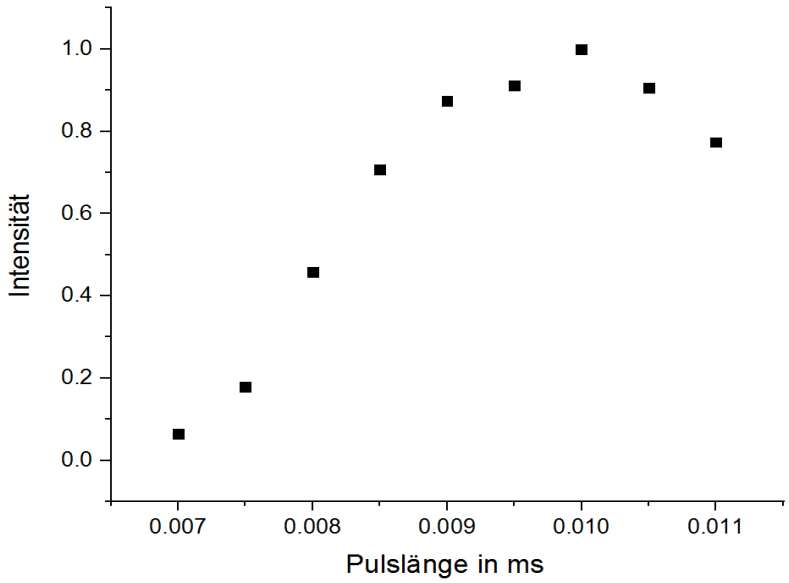

Abbildung 9: Messreihe zur Bestimmung der Pulslänge

Nachdem Resonanzfrequenz und Pulslänge ermittelt wurden, wurden die T_1-Messungen durchgeführt.

Dafür wurden mehrere Messungen mit verschiedenen τ_1 durchgeführt. Ziel war es einen Graphen wie in Abbildung 10 zu erhalten, wo sowohl bei hohen als auch bei niedrigen τ_1 eine Sättigung erreicht wird.

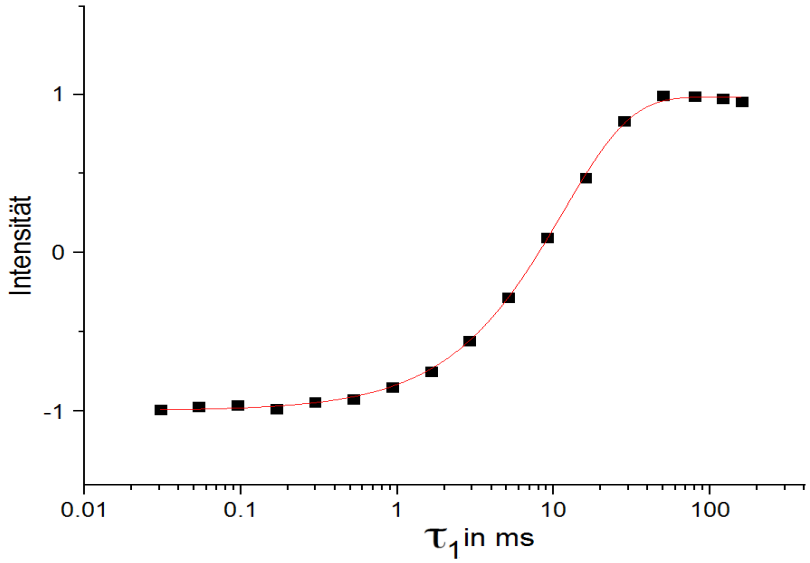

Abbildung 10: Beispiel einer optimalen T_1-Messung, volle Invertierung des Signals bei geringen τ_1 und Erreichen einer Sättigung bei hohen τ_1 .

Mit Hilfe von Origin kann man dann eine Approximation der folgenden Gleichung [9] über die Punkte legen:

$$M_z(t) = M_0 \cdot \left(1 - f \cdot \exp\left(-\left(\tau_1 / T_1\right)^b\right)\right) \tag{13}$$

Diese Formel wird zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens von Spinsystemen mit einem Spin von ½ verwendet.

Erhält man eine Messreihe wie in Abbildung 11 sollte diese mit erweiterten τ_1 wiederholt werden. Eine Messreihe sollte bis zum erreichen eines Sättigungspunktes geführt werden um genaue T_1 -Werte zu erhalten.

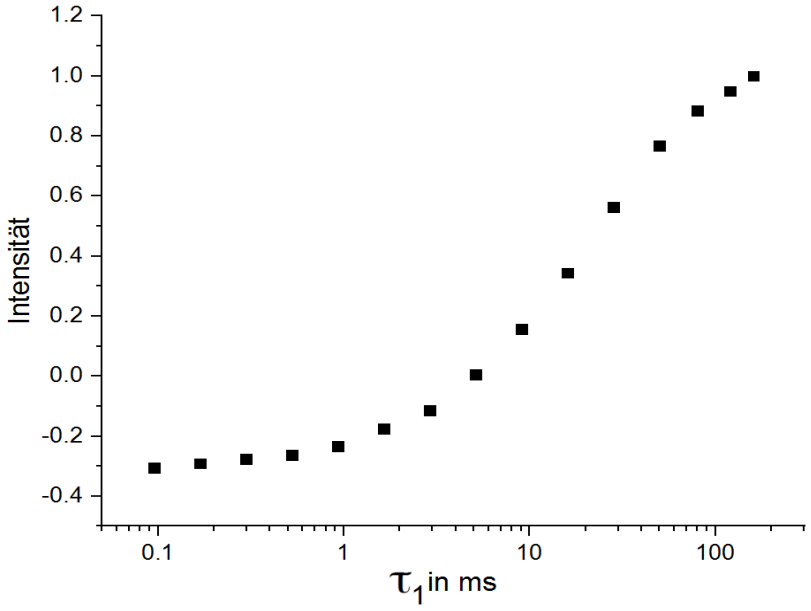

Abbildung 11: Negativ-Beispiel für eine T_1-Messung. Für geringe τ_1 ist die Intensität nicht vollständig invertiert und für große τ_1 wird keine Sättigung erreicht. Während die unvollständige Invertierung vertretbar ist, sorgt das Fehlen der Sättigung zu einer Abweichung des berechneten T_1 vom tatsächlichen Wert.

2.2 Herstellung und Vorbereitung der Proben

Die Proben, die in den Messungen dieser Bachelorarbeit untersucht wurden, wurden durch Dotierung von LaOFeAs mit Phosphor hergestellt. Sie lagen bereits in Pulverform in einem versiegelten Glasröhrchen vor bei Beginn der Versuche.

Die Messspule wurde vor Ort angefertigt mit Rücksicht auf die Resonanzfrequenz der Probe und darauffolgend der zu erreichenden Frequenz des Schwingkreises.

2.3 Eisenpniktid-Supraleiter

Die Eisenpniktide stellen eine neuartige Klasse von Supraleitern dar die 2008 als solche entdeckt wurden. Ihre Eigenschaften sollen in diesem Kapitel näher betrachtet werden, mit besonderem Fokus auf das untersuchte LaOFeAs und das verwandte LaOFeP.

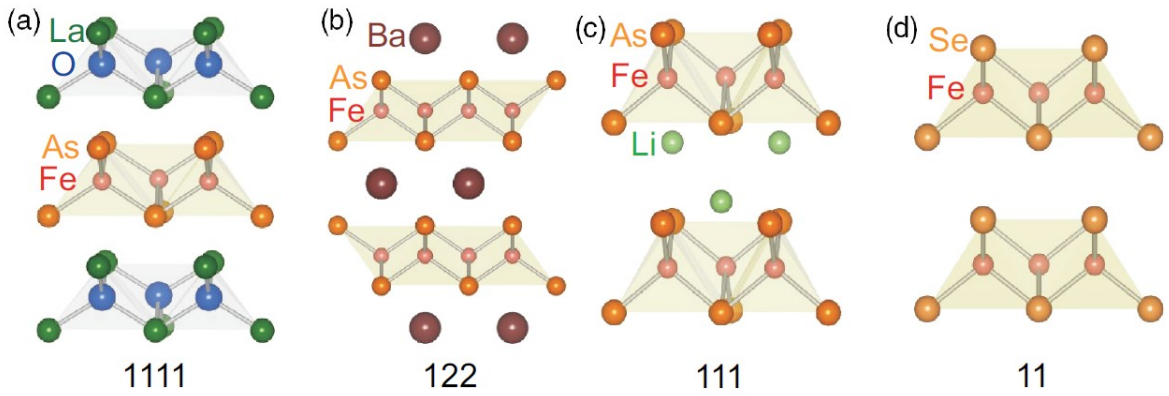

Abbildung 12: Kristallstruktur der vier Hauptstrukturfamilien eisenbasierter Supraleiter. Eisenpniktid-Schichten befinden sich zwischen zweidimensionalen Schichten aus (a) seltenen Erden und Sauerstoff (z.B. LaOFeAs) (b) Erdalkalimetallen (z.B. $BaFe_2As_2$) (c) Alkalimetallen (z.B. LiFeAs) (d) weiteren Eisenpniktidschichten (z.B. FeSe), hierbei werden Pniktogene durch Chalkogene, Elemente der 6. Hauptgruppe ersetzt. (Graphik adaptiert aus [11])

2.3.1 Aufbau der Eisenpniktide

Eisenpniktide sind Verbindungen die sich durch die Präsenz von Eisen und Pniktogenen, Elementen der 5. Hauptgruppe des Periodensystems, auszeichnen. In den meisten Fällen enthalten sie weitere Komponenten, wie zu sehen in Abbildung 12. Die Supraleitung findet in den Eisenpniktidschichten statt, wird aber auch durch die trennenden Schichten beeinflusst. LaOFeAs gehört dabei zur 1111-Gruppe, hier liegen LaO-Schichten zwischen den Eisenpniktidschichten.

Wird LaOFeAs mit Phosphor dotiert substituieren die Phosphoratome Arsenatome, es handelt sich dabei um eine isoelektronische Dotierung.

2.3.2 Phasendiagramm von $LaOFeAs_{1-x}P_x$

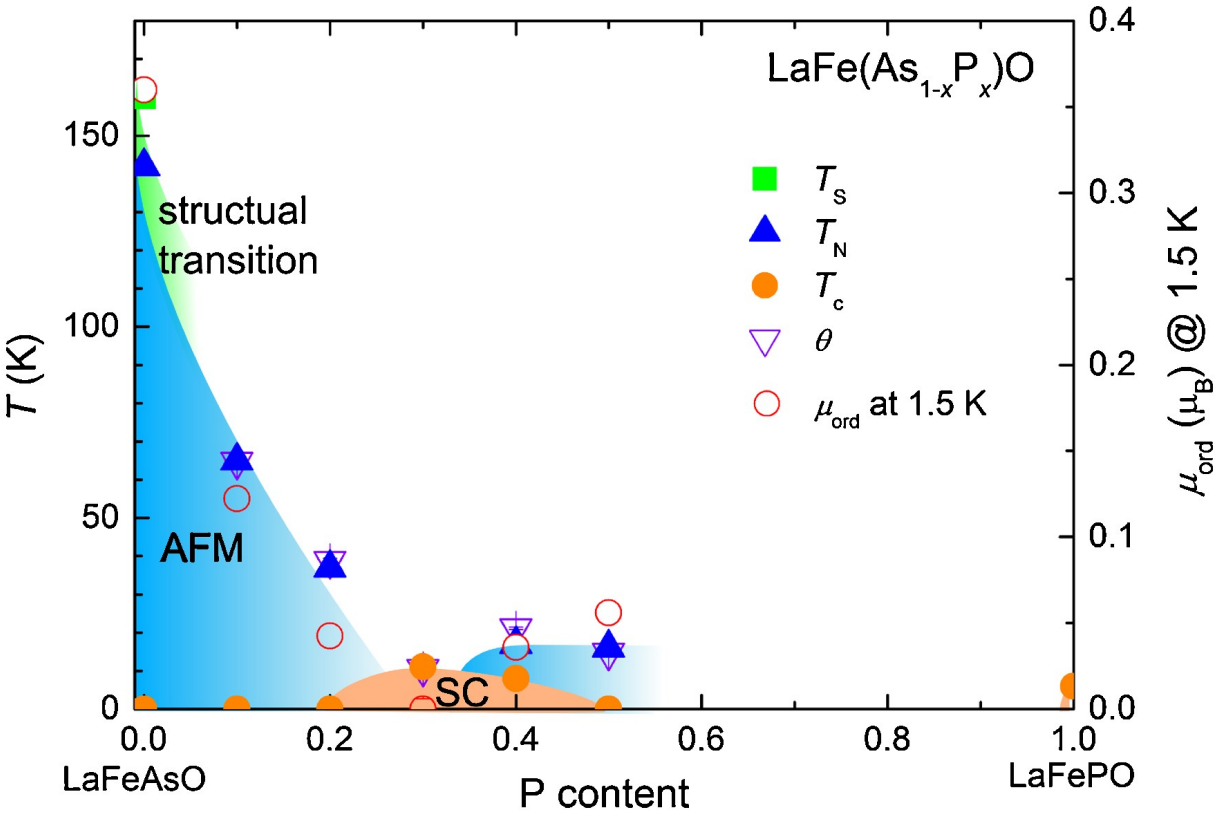

Abbildung 13: Phasendiagramm von $LaOFeAs_{1-x}P_x$. Blaue Flächen markieren Bereiche die Antiferromagnetismus aufweisen (Graphik entnommen aus [11])

Bei Raumtemperatur liegt $LaOFeAs_{1-x}P_x$ in tetragonalen Schichten vor und besitzt die Leitfähigkeit eines Metalls. Bei niedrigen Temperaturen verhält es sich jedoch je nach Dotierungsgrad unterschiedlich.

Wie im Phasendiagramm zu erkennen ist erreicht LaOFeAs keine Supraleitung, LaOFeP andererseits besitzt eine Sprungtemperatur T_c, obwohl Phosphor und Arsen beide Pniktogene sind. T_c von LaOFeP liegt bei etwa 6K. Durch Dotierung von LaOFeAs mit 20-50% Phosphor wird jedoch auch Supraleitung erreicht, das maximale T_c das dabei erreicht werden kann liegt bei 11K mit 30% Phosphordotierung.

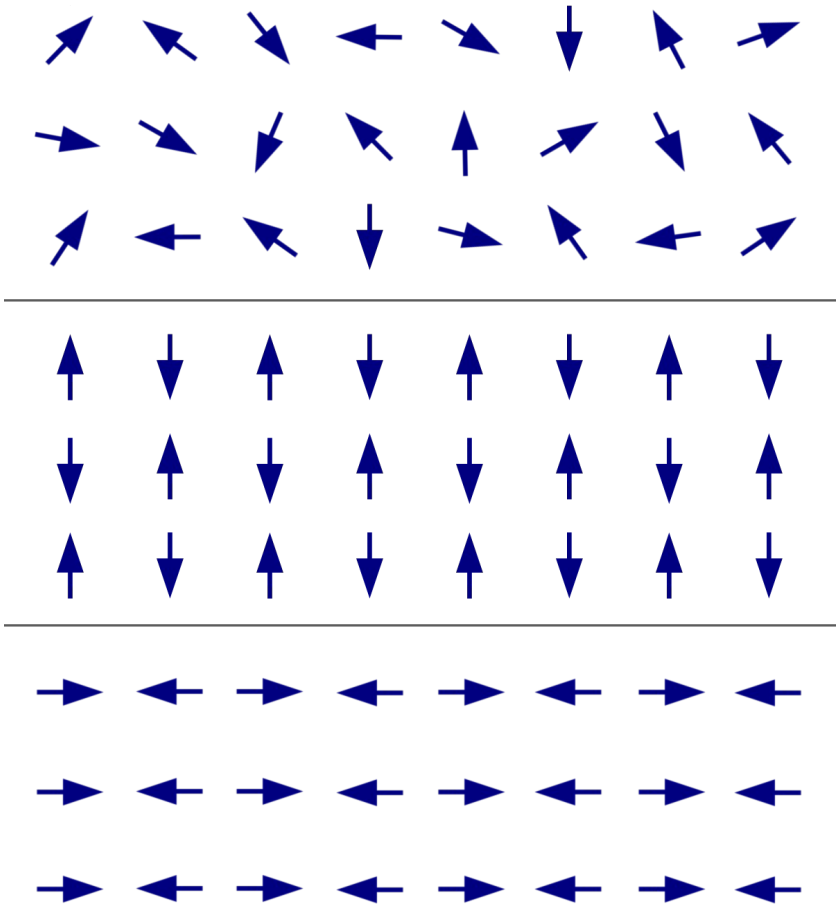

Abbildung 14: Typen antiferromagnetischer Ordnung
Oben: Keine magnetische Ordnung, keine Beziehung zwischen den Elektronenspins
Mitte: Antiferromagnetische Ordnung (wie gefunden in Kupraten), jeder Elektronenspin ist umgeben von entgegengesetzt ausgerichteten Elektronenspins
Unten: Antiferromagnetische Ordnung (wie gefunden in Eisenpniktiden), Bänder von Atomen sind in einer Richtung magnetisiert, benachbarte Bänder sind in entgegengesetzter Richtung magnetisiert

Bei Dotierungsgraden unterhalb von 20% kommt es beim unterschreiten der sogenannten Néel-Temperatur T_N zum Auftreten von Antiferromagnetismus, einer Form der magnetischen Ordnung. Dies bedeutet, dass durch Überlappung der Orbitale benachbarte Elektronenspins in einer festen Beziehung zueinander stehen.

Untersucht wurden drei Proben, eine mit 30% Dotierung, eine mit 20% und eine mit 15%. Supraleitend wurde allerdings keine.

2.4 Messergebnisse

Dieses Kapitel befasst sich mit der Zusammenfassung und der Interpretation der Messergebnisse.

2.4.1 Ergebnisse der Untersuchung der Frequenzspektren

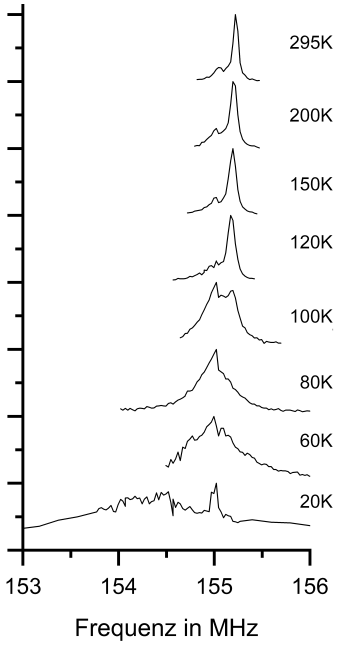

Abbildung 15:
Frequenzspektren der 15%-Probe bei verschiedenen Temperaturen, Graphen normalisiert

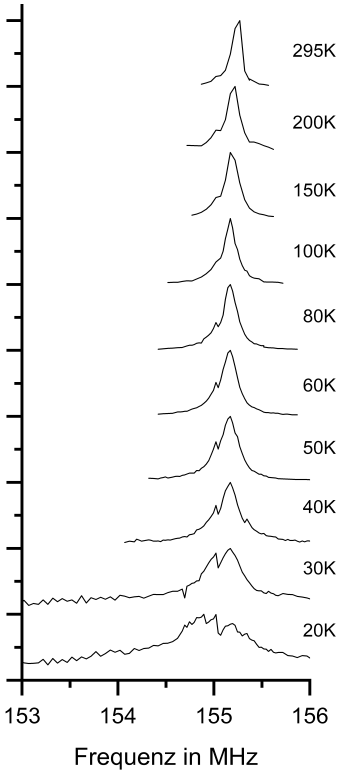

Abbildung 16:
Frequenzspektren der 20%-Probe bei verschiedenen Temperaturen, Graphen normalisiert

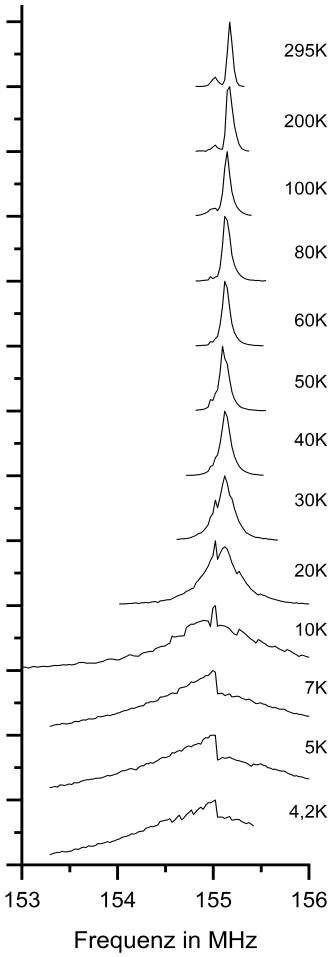

Abbildung 17:
Frequenzspektren der 30%-Probe bei verschiedenen Temperaturen, Graphen normalisiert

Wie bereits in Kapitel 2.1.3 erwähnt wiesen alle Proben im Frequenzspektrum einen Nebenpeak auf. Während der Hauptpeak sich zwischen 155.17MHz und 155.12MHz befand, lag der Nebenpeak immer bei 155.02MHz.

Der Nebenpeak war in der 15%-Probe am stärksten ausgeprägt. Bei 295K besaß er 1/5 der

Intensität des Hauptpeaks und durch die zunehmende antiferromagnetische Ordnung schrumpfte der Hauptpeak bei 100K so weit, dass der Nebenpeak annähernd die gleiche Intensität besaß wie der Hauptpeak. Weiterhin bemerkenswert war, dass der Nebenpeak sich unterhalb von 60K aufspaltete in zwei Peaks. Einen schmalen Peak der bei 155.02MHz blieb und einen breiten Peak der sich zu niedrigeren Frequenzen bewegte. Bei 20K lag dieser bei 154.32MHz.

Bei der 20%-Probe war der Nebenpeak bei 295K kaum sichtbar aufgrund der Breite des Hauptpeaks, er machte sich nur durch eine leichte Asymmetrie des Peaks bemerkbar. Erst bei 80K bildete er einen eigenen Peak aus bis er bei 30K die gleiche Intensität erreichte wie der Hauptpeak. Der Nebenpeak dieser Probe blieb dabei konstant bei 155.02MHz.

Bei 295K besaß der Nebenpeak der 30%-Probe 1/7 der Intensität des Hauptpeaks. Bei 20K erreichte der Nebenpeak die gleiche Intensität wie der Hauptpeak. Unterhalb von 10K nahm das Frequenzspektrum eine eigenartige Form an. Bis zu 155.02MHz war ein stetiger Anstieg in der Intensität zu erkennen gefolgt von einem abrupten Abfall wonach die Intensität anfing stetig abzusinken.

Die eigenartige Form des letzten Spektrums und die Nähe der Anomalie zu genau 155MHz wurde als Anlass genutzt eine Referenzmessung ohne Probe durchzuführen um sicherzustellen, dass es sich bei dem Nebenpeak nicht um eine Störung ausgelöst durch den Frequenzgenerator handelt. Diese ergab allerdings, dass es sich in der Tat um ein Signal der Probe handelte.

2.4.2 Ergebnisse der T_1-Messungen

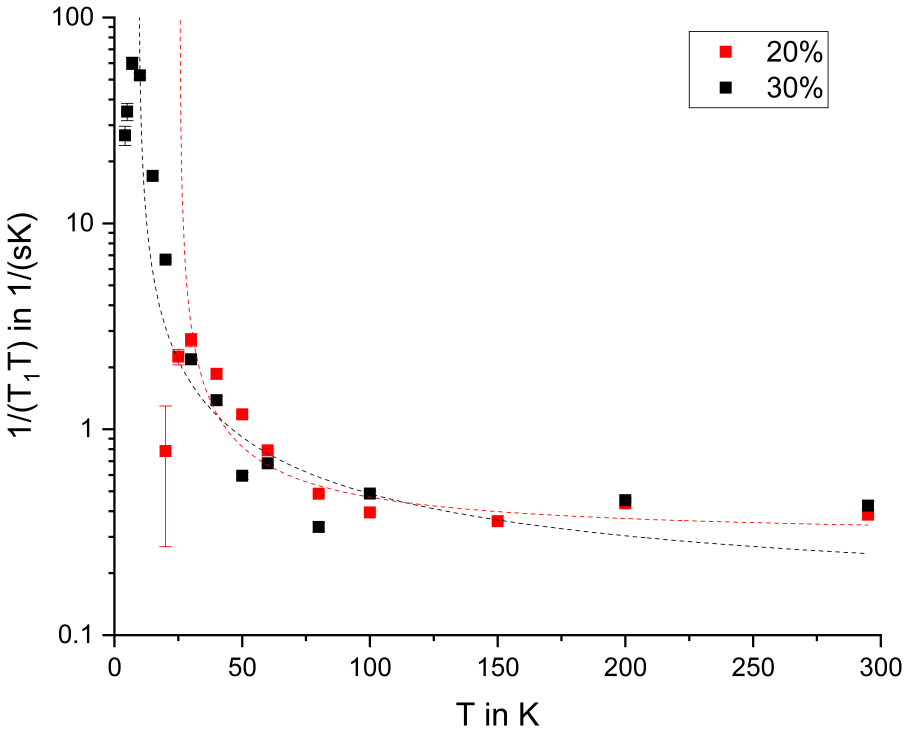

Abbildung 18: 1/(T_1T)-Kurven der 20%- und 30%-Proben in Abhängigkeit der Temperatur auf logarithmischer Skala

In Abbildung 18 sind die $\frac{1}{T_1 T}$-Kurven der 20%- und der 30%-Proben dargestellt. Auch dargestellt sind Approximationen einer Curie-Weiss-Relation für beide Messreihen:

$$\frac{1}{T_1 T} = A + \frac{C}{(T - \Theta)} \tag{14}$$

C ist dabei die Curie-Konstante und Θ die Curie-Temperatur.

Bei der 20%-Probe kam es unterhalb von 30K zur antiferromagnetischen Ordnung, wie zu erkennen ist an dem Anstieg der Kurve, gefolgt von dem rapiden Abfall. Bei der 30%-Probe trat die Ordnung unterhalb von 10K auf, was bestätigt, dass die Phosphordotierung die magnetische Ordnung zunehmend unterdrückt.

Wie auch erwähnt in [11] wies die Probe mit 30% Phosphor bei niedrigen Temperaturen mehrere Komponenten von T_1 auf, was das verwenden der erweiterten Gleichung 15 für T_1 in unserem Fall erforderlich machte. Es ist möglich, dass dieses Verhalten wieder auf den Nebenpeak zurückführbar ist.

$$\frac{1}{T_1 T} = M_0 \cdot \left(1 - f \cdot \left((1-w) \cdot \exp\left(-\left(\frac{T}{T_{1l}}\right)^b\right) + w \cdot \exp\left(-\frac{T}{T_{1s}}\right)\right)\right) \quad (15)$$

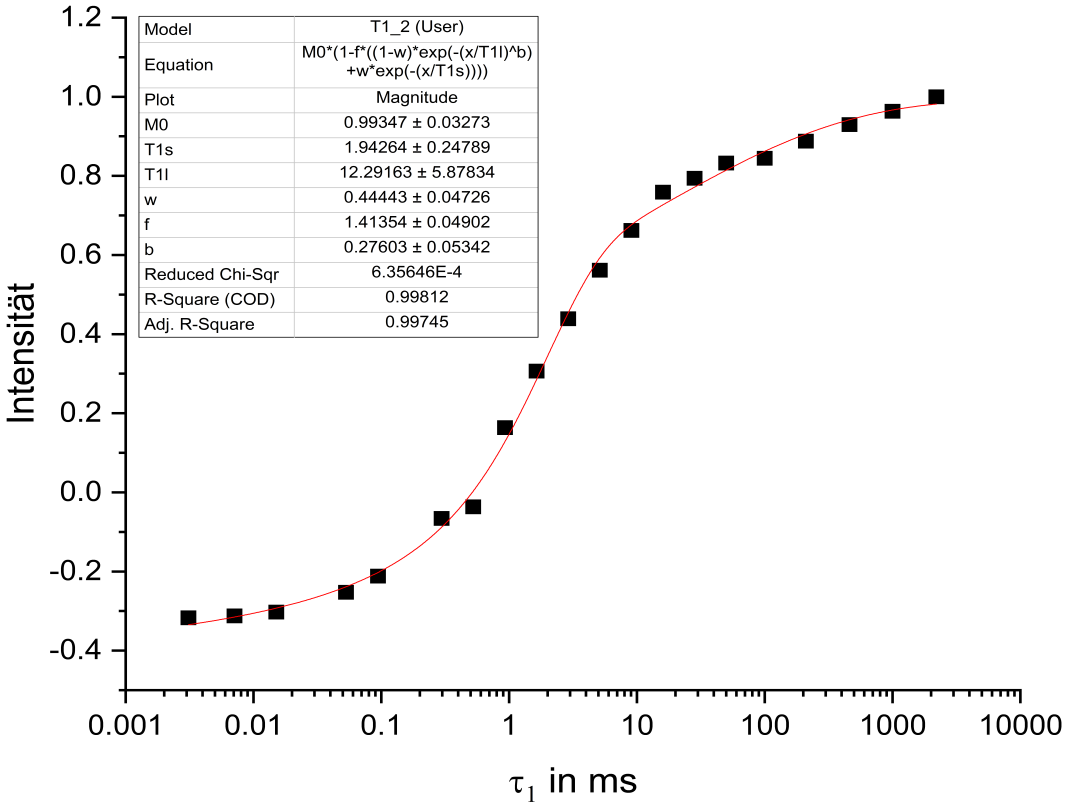

Abbildung 19: T_1-Messung mit multiplen T_1, erkennbar ist eine Veränderung im Anstieg der Signalstärke

Klar zu erkennen ist der Knick bei 200ms. In der Tabelle ist zu sehen, dass die Approximation der zweiten T_1-Zeit einen sehr großen Fehler aufweist, Versuche das zweite T_1 exakt zu bestimmen hätte die Messung allerdings extrem in die Länge gezogen, weswegen dies unterlassen wurde.

Die 30%-Probe wurde entgegen Erwartungen nicht supraleitend, der Grund dafür ist unklar da die Messergebnisse der NMR-Untersuchung weitestgehend mit denen aus [11] übereinstimmen. Die Ergebnisse von [11] sind zu sehen in Abbildung 20.

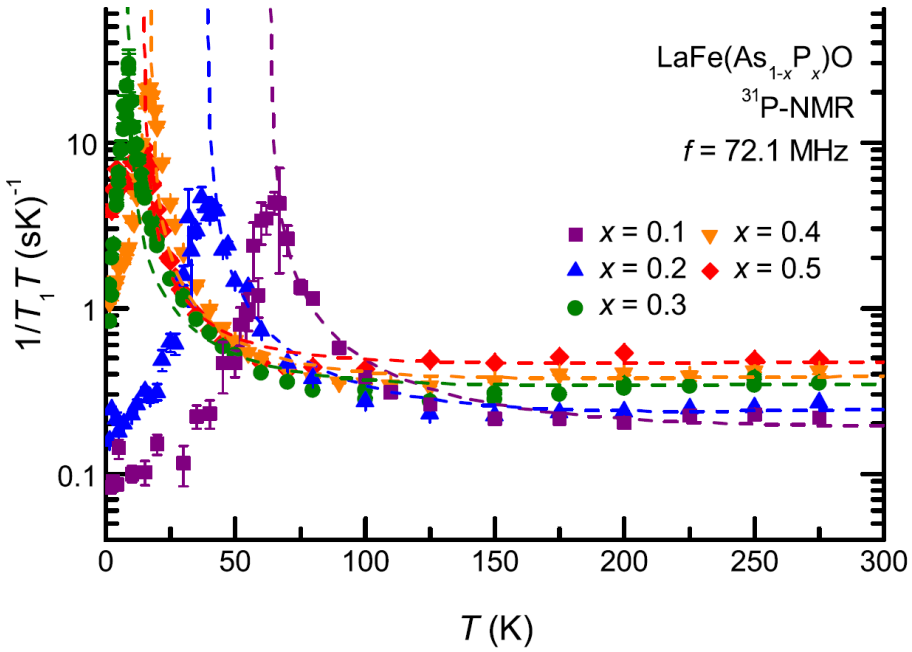

Abbildung 20: Ergebnisse der NMR-Messungen von [11] (Grafik adaptiert aus [11])

Wie zu erkennen ist gleichen die Messergebnisse unserer 30%-Probe denen von [11] in Hinsicht auf magnetischer Ordnungstemperatur und gemessenen T_1.

Da der Sekundärpeak bei der 15%-Probe am stärksten ausgeprägt war, wurden an dieser zusätzliche T_1 -Messungen durchgeführt.

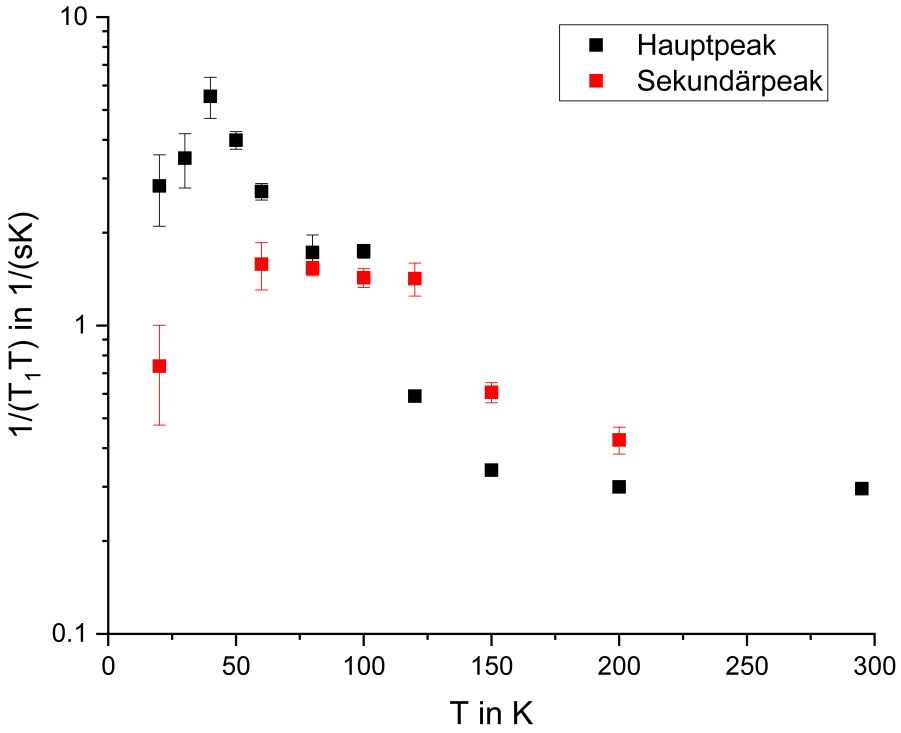

Abbildung 21: 1/(T_1T)-Kurven der 15%-Probe in Abhängigkeit der Temperatur auf logarithmischer Skala

Wie zu erkennen ist besaß der Sekundärpeak eine längere T_1 -Zeit als der Hauptpeak und wurde von niedrigen Temperaturen weniger stark beeinflusst, es handelt sich wahrscheinlich um eine Fremdphase. Zwei T_1 -Messkurven der beiden Peaks sind in den Abbildungen 22 und 23 zu sehen. Diese Fremdphase besaß auch einen merklichen Einfluss auf die Messergebnisse der eigentlichen Probe wie an der "Stufe" bei 100K erkannt werden kann.

Die 15%-Probe erreichte antiferromagnetische Ordnung unterhalb von 40K, was im Einklang mit dem Phasendiagramm aus Abbildung 13 steht.

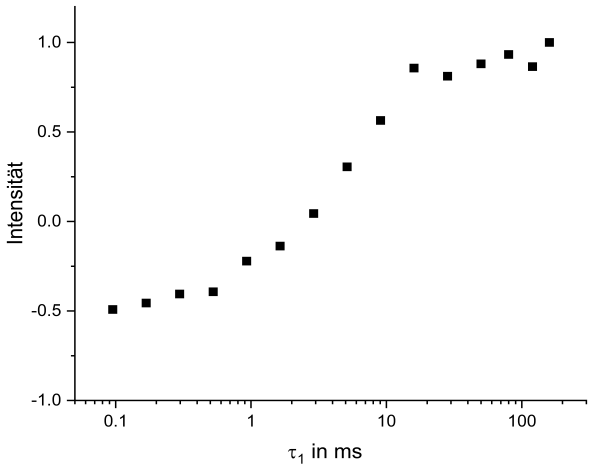

Abbildung 22: T_1-Kurve des Hauptpeaks bei 60K

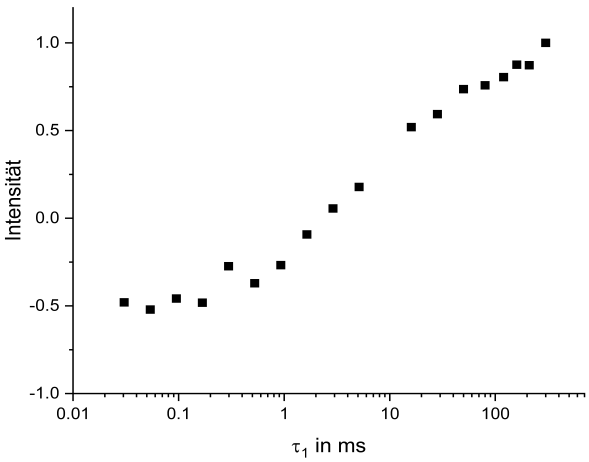

Abbildung 23: T_1-Kurve des Nebenpeaks bei 60K

Wie zu sehen ist besitzt die Fremdphase eine deutlich längeres T_1 als die Hauptphase, die genaue Bestimmung wurde auch hier unterlassen da neben der unvorhersehbaren Länge von T_1 das Signal dieser Probe auch noch äußerst schlecht war und eine derartige Messung sich sehr in die Länge gezogen hätte.

3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden NMR-Messungen an Proben verschiedener Dotierungsgrade durchgeführt um den Zusammenhang zwischen antiferromagnetischen Spinfluktuationen und Supraleitung zu untersuchen.

Es konnte festgestellt werden, dass mit zunehmender Phosphordotierung die antiferromagnetische Ordnung unterdrückt wurde.

Supraleitung wurde in keiner Probe nachgewiesen, der Grund dafür ist unklar. Weitere Untersuchungen werden notwendig sein um eventuelle Unterschiede zwischen den hier verwendeten Proben und den Proben vorangegangener Veröffentlichungen zu finden.

Weiterhin wurden Unregelmäßigkeiten in den untersuchten Proben gefunden, welche vermutlich durch Fremdphasen hervorgerufen wurden. Diese beeinflussten die Messergebnisse merklich und es sollte zum Ziel gesetzt werden das Herstellungsverfahren zu optimieren um diese Fremdphasen zu vermeiden.

Quellen

[1] Bloch, Felix; Hansen, William Webster; Packard Martin: Nuclear Induction; In: Phys. Rev. (1946) 69, 127

[2] Purcell, Edward Mills; Torrey, Henry Cutler; Pound, Robert Vivian: Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid; In: Phys. Rev. (1946) 69, 3738

[3] Schatz, Günther; Weidinger, Alois; Deicher, Manfred, Nukleare Festkörperphysik, 4. Auflage, Wiesbaden: Vieweg + Teubner 2010, S. 29 ff.

[4] Schatz, Günther; Weidinger, Alois; Deicher, Manfred, Nukleare Festkörperphysik, 4. Auflage, Wiesbaden: Vieweg + Teubner 2010, S. 113 ff.

[5] Hammerath, Franziska, Magnetism and Superconductivity in Iron-based Superconductors as Probed by Nuclear Magnetic Resonance, Wiesbaden: Vieweg + Teubner 2012, S. 22 f

[6] Hammerath, Franziska, Magnetism and Superconductivity in Iron-based Superconductors as Probed by Nuclear Magnetic Resonance, Wiesbaden: Vieweg + Teubner 2012, S. 24

[7] Hammerath, Franziska, Magnetism and Superconductivity in Iron-based Superconductors as Probed by Nuclear Magnetic Resonance, Wiesbaden: Vieweg + Teubner 2012, S. 54

[8] Aelion, C. Marjorie; Höhener, Patrick; Hunkeler, Daniel; Aravena, Ramon, Environmental Isotopes in Biodegradation and Bioremediation, Boca Raton: CRC Press 2009, S. 8

[9] Hammerath, Franziska, Magnetism and Superconductivity in Iron-based Superconductors as Probed by Nuclear Magnetic Resonance, Wiesbaden: Vieweg + Teubner 2012, S. 26

[10] Ishida, Kenji; Nakai, Yusuke; Hosono, Hidoe: To What Extent Iron-Pnictide New Superconductors Have Been Clarified: A Progress Report; In: J. Phys. Soc. Jpn. (2009) Nr. 78, 062001

[11] Kitagawa, Shunsaku; Iye, Tetsuya; Nakai, Yusuke; Ishida, Kenji; Wang, Cao; Cao, Guang-Han; Xu, Zhu-An: Relationship between Superconductivity and Antiferromagnetism in $LaFe(As_{1-x}P_x)O$ Revealed by ^{31}P-NMR; In: J. Phys. Soc. Jpn. (2014) 83, 023707

Eigenständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwen-dung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche gekennzeichnet.

Diese Arbeit lag in gleicher oder ähnlicher Weise noch keiner Prüfungsbehörde vor und wurde bisher noch nicht veröffentlicht.

Dresden, den 11.03.2019 ……..

Unterschrift