

# Magnetische Kernspinresonanz an $\text{AuGa}_2$ bei tiefen Temperaturen

Diplomarbeit

vorgelegt  
von  
Andreas Würfl

Universität Bayreuth  
Lehrstuhl Experimentalphysik V

eingereicht am 2. März 1998

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Eska
2. Gutachter: Prof. Dr. E. Rössler

Bayreuth, 1998



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>2</b>
<b>1 Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
1.1 magnetische Kernspinresonanz . . . . .	3
1.2 Die phänomenologische Blochgleichung . . . . .	6
1.2.1 effektives Feld am Kernort . . . . .	7
1.2.2 Die Blochgleichungen in einem Mehrisotopensystem . . . . .	9
1.3 Die Brillouinfunktion und das Curie-Gesetz . . . . .	9
1.4 Die thermische Spin-Gitter-Relaxation . . . . .	10
1.4.1 Spin-Gitter-Relaxation der Kerne in einem Metall . . . . .	12
1.5 Frequenzverschiebung in Metallen — Knightshift . . . . .	13
<b>2 NMR-Messungen an AuGa<sub>2</sub></b>	<b>15</b>
2.1 Herstellung und Charakterisierung der AuGa <sub>2</sub> -Probe . . . . .	15
2.1.1 Das Restwiderstandsverhältnis . . . . .	16
2.1.2 Die statische Suszeptibilität . . . . .	17
2.2 Der Versuchsaufbau . . . . .	19
2.2.1 Der Kryostat . . . . .	19
2.2.2 Das Puls-NMR-Spektrometer . . . . .	20
2.2.3 Die NMR-Probe . . . . .	21
2.3 NMR-Messungen . . . . .	22
2.3.1 Messung der Spin-Gitter Relaxationzeit $T_1$ . . . . .	22
2.3.2 Messung der Spin-Spin Relaxationzeit $T_2$ . . . . .	31
2.3.3 Frequenzverschiebung der NMR-Linien . . . . .	37
2.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse . . . . .	38
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>40</b>

# Einleitung und Motivation

AuIn<sub>2</sub> zeigt bei Temperaturen unterhalb 1 mK einige faszinierende kernmagnetische Eigenschaften, die z. T. von der hohen Kernspinpolarisation der In-Kerne initiiert werden. Die in [Wag95] an verschiedenen vorbehandelten AuIn<sub>2</sub>-Proben durchgeführten NMR-Messungen zeigten ein schwer interpretierbares Verhalten, u. a. wurden stark unterschiedliche Spin-Spin Relaxationszeiten gemessen und an einer Probe sogar die Möglichkeit der Erzeugung multipler Spin-Echos festgestellt.

Mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten NMR-Experimenten soll das zu AuIn<sub>2</sub> isostrukturelle AuGa<sub>2</sub> untersucht werden. Die Vertreter der Klasse der intermetallischen Verbindungen AuX<sub>2</sub> (X=Al,Ga,In) liegen alle in der kubischen CaF<sub>2</sub> Struktur vor, in der die Atome des Elements X auf einfach kubischen Gitterplätzen sitzen (siehe Abb. 2.1), was u. a. die Unterdrückung der Quadrupolaufspaltung der NMR-Linien zur Folge hat.

Es ist von Interesse, inwieweit auch in AuGa<sub>2</sub> das Relaxationsverhalten der Ga-Spins ähnlich zu AuIn<sub>2</sub> durch die Spinpolarisation bei tiefen Temperaturen modifiziert wird und welche Erklärungen für das bei AuIn<sub>2</sub> beobachtete Verhalten gefunden werden können.

Wie schon seit den sechziger Jahren bekannt ist zeigt AuGa<sub>2</sub>, im Gegensatz zu den beiden anderen AuX<sub>2</sub>-Verbindungen, aufgrund von Besonderheiten der Bandstruktur eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität und der Knightshift, wobei letztere im Temperaturbereich von 4.2 K bis 300 K sogar ihr Vorzeichen wechselt. [JWWM68].

In [Reh97] wird für AuGa<sub>2</sub> als Supraleiter 1. Art eine Sprungtemperatur von 1.05 K und ein kritisches Feld von 7.6 mT bestimmt. Messungen der spezifischen Wärme bzw. der kernmagnetischen Resonanz an reinem Gallium haben gezeigt, daß für  $T > 500 \mu\text{K}$  keine kernmagnetischen Anomalien auftreten. In [Reh97] wurde die Ordnungstemperatur der magnetischen Kernmomente aufgrund der Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den Ga-Kernen auf  $T_c^{DD} = 0.20 \mu\text{K}$  abgeschätzt.

**Hinweis:** Im Weiteren wird  $\mathbf{B} = \mu_r \mu_0 \mathbf{H}$  das Magnetfeld genannt und in der Einheit „Tesla“ angegeben.

# 1 Theoretische Grundlagen

## 1.1 magnetische Kernspinresonanz

Atomkerne mit einem Kernspin  $\mathbf{I}$  besitzen ein dem Kernspin proportionales magnetisches Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu}_I$ :

$$\boldsymbol{\mu}_I = \gamma \mathbf{I}$$

Dabei ist  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis (von Spin und magnetischem Moment). Die Einheit des magnetischen Kernmoments ist, in Analogie zum Bohrschen Magneton  $\mu_B$  der Elektronen, das Kernmagneton  $\mu_K$ , das um das Verhältnis von Elektronen- zu Protonenmasse kleiner als  $\mu_B$  ist.

$$\boldsymbol{\mu}_I = \frac{g_I \mu_K}{\hbar} \mathbf{I}, \quad \text{mit} \quad \mu_K = 0.505 \cdot 10^{-26} \text{ Am}^2$$

Man kann weiterhin in Analogie zu den Elektronen einen Kern- $g$ -Faktor einführen, der durch  $g_I = (\gamma \hbar / \mu_K)$  definiert ist. Allerdings ergibt sich  $g_I$  im Gegensatz zum Landé- $g_J$ -Faktor der Elektronenschalen nicht aus den das System beschreibenden Quantenzahlen, sondern ist eine empirische, für jedes Nukleon charakteristische Meßgröße.

Für den Betrag des Drehimpulses des Kernels gilt:

$$|\mathbf{I}| = \sqrt{I(I+1)} \hbar$$

Die so definierte Kernspinquantenzahl  $I$  ist ganz oder halbzahl.

Meßbar ist nur die Komponente von Spin und magnetischem Moment in der Vorzugsrichtung, die durch die Richtung eines von außen angelegten Magnetfeldes  $\mathbf{B}_0$  vorgegeben ist. Im Weiteren ist die Richtung der  $z$ -Achse im Koordinatensystem immer durch diese Vorzugsrichtung festgelegt. Für die Komponenten von Kernspin und magnetischem Moment parallel zu dieser Vorzugsrichtung gilt dann:

$$I_z = m_I \hbar \quad \text{und} \quad \mu_z = \gamma \hbar m_I = g_I \mu_K m_I$$

Hierbei ist  $m_I$  die magnetische Quantenzahl des Kernspins. Sie kann Werte im Intervall  $[-I, -I+1, \dots, I-1, I]$  annehmen und repräsentiert die  $(2I+1)$ -fache Möglichkeit der Einstellung der  $z$ -Komponente des Kernspins relativ zur Vorzugsrichtung. Die Vorzeichen des magnetischen Moments  $\boldsymbol{\mu}_I$  und des  $g_I$ -Faktors können positiv oder negativ sein.

In einem äußeren Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  besitzt ein Kern aufgrund seines magnetischen Moments die magnetische Wechselwirkungsenergie (Zeemann-Energie)

$$V = -\boldsymbol{\mu}_I \cdot \mathbf{B}_0 = -g_I \mu_K B_0 m_I \quad .$$

Diese äquidistanten Energieniveaus sind im thermischen Gleichgewicht nach der Boltzmannverteilung (1.21) besetzt. Die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Einstellmöglichkeiten des magnetischen Moments im Feld  $\mathbf{B}_0$  und damit die Energie für Dipolübergänge mit  $\Delta m_I = \pm 1$ , beträgt demnach

$$\Delta E = g_I \mu_K B_0 \quad .$$

Strahlt man auf eine Probe, senkrecht zu  $\mathbf{B}_0$  elektromagnetische Wellen ein, die die Resonanzbedingung

$$\omega = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{g_I \mu_K}{\hbar} B_0 \quad (1.1)$$

erfüllen, so kann diese Strahlung von der Probe absorbiert werden und somit magnetische Dipolübergänge zwischen den möglichen Kernspin-Orientierungen induzieren. Diesen Prozeß nennt man Kernspin-Resonanz. Diese Resonanz bedeutet ein Übereinstimmen der Frequenz der eingestrahlten Strahlung mit der Larmor-Präzessionsfrequenz, mit der die Kernspins im Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  um dessen Richtung präzedieren.

Der Vorteil der Resonanzmethode besteht darin, daß der Anteil der Kernsuszeptibilität an der Gesamtsuszeptibilität selektiv betrachtet werden kann, auch wenn ihr Beitrag relativ klein ist. Zusätzlich liefert die NMR aus den meßbaren Relaxationszeiten Informationen über Wechselwirkungsprozesse, die auf atomarem Niveau ablaufen.

Man unterscheidet zwei Methoden der Bestimmung von NMR-Spektren:

- Eine Möglichkeit, NMR-Spektren aufzunehmen, ist die Methode der *cw-Kernspinresonanz* (*cw* = *continuous wave*). Hierbei wird über die Probenspule ständig ein schwaches Hochfrequenzsignal eingestrahlt. Man kann nun entweder die Frequenz des schwachen Hochfrequenzsignals langsam ändern oder durch Änderung der Stärke des äußeren Feldes  $B_0$  nach Gleichung (1.1) die NMR-Resonanzfrequenzen relativ zur eingestrahlten Frequenz verändern. Das Resonanzspektrum wird durch Messung der Energieabsorption in der NMR-Spule in Abhängigkeit von der angeregten Frequenz oder der Magnetfeldstärke aufgenommen.
- Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode der *gepulsten Kernspinresonanz* verwendet. Hierbei wird senkrecht zum Feld  $\mathbf{B}_0$  ein Hochfrequenzpuls der Amplitude  $B_{\text{HF}}$  für die Zeit  $t_{\text{Puls}}$  mit Hilfe einer Spule in die Probe eingestrahlt (siehe dazu auch Abb. 2.6 auf Seite 21). Nach Pulsende verwendet man dieselbe Probenspule dazu, um Änderungen des magnetischen Flusses in Spulenrichtung zu detektieren. Nach dem HF-Puls erhält man eine makroskopisch meßbare Komponente der Probenmagnetisierung senkrecht zu  $\mathbf{B}_0$ . Die makroskopische Magnetisierung präzediert somit mit der Larmorfrequenz um die Richtung von  $\mathbf{B}_0$ . Das führt dazu, daß sich der magnetische Fluß durch die Probenspule periodisch ändert. Die in der Probenspule induzierte Spannung ist somit proportional zur Änderung des magnetischen Flusses in Spulenrichtung. Dieses Signal, daß proportional zur zeitlichen Änderung der Probenmagnetisierung in Spulenrichtung ist, nennt man den freien Induktionszerfall (auch *free induction decay*, **FID**). Das NMR-Resonanzspektrum kann man durch Fouriertransformation aus dem aufgezeichneten FID ermitteln.

Als Modell für die *gepulste Kernspinresonanz* kann man die Schrödingergleichung für einen freien Spin  $I = \frac{1}{2}$  in einem konstanten Magnetfeld  $\mathbf{B}_0$  und einem schwachen dazu senkrechten zeitabhängigen Magnetfeld lösen. Dieses zeitabhängige Magnetfeld rotiert mit der Amplitude  $B_{\text{HF}}$  und der Larmorfrequenz  $\omega_0 = \frac{g_I \mu_K B_z^0}{\hbar}$  in der  $xy$ -Ebene. Die Schrödingergleichung lautet dann:

$$(-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) \phi = i \hbar \frac{d\phi}{dt} \quad (1.2)$$

mit

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_z^0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B_x^s(t) \\ B_y^s(t) \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \begin{aligned} B_x^s(t) &= B_{\text{HF}} \cos(\omega_0 t) \\ B_y^s(t) &= B_{\text{HF}} \sin(\omega_0 t) \end{aligned}$$

Mit  $\Omega = \frac{\mu_I \mu_K}{\hbar} B_{\text{HF}}$  kann man nun die zeitliche Entwicklung der Erwartungswerte der Spinkomponenten und somit auch der des magnetischen Moments herleiten:

$$\begin{aligned} \langle \mu_x \rangle &= -\frac{\gamma \hbar}{2} \sin(\Omega t) \sin(\omega_0 t) \\ \langle \mu_y \rangle &= \frac{\gamma \hbar}{2} \sin(\Omega t) \cos(\omega_0 t) \\ \langle \mu_z \rangle &= -\frac{\gamma \hbar}{2} \cos(\Omega t) \end{aligned} \quad (1.3)$$

Wie man sieht, beschreiben  $\cos(\Omega t)$  und  $\sin(\Omega t)$  die Auslenkung der Gleichgewichtsmagnetisierung aus der  $z$ -Richtung, den sog. *Tippingwinkel*  $\theta$ . Dieser ist danach proportional zum Produkt aus der Amplitude und der Zeitdauer des HF-Pulses:

$$\theta_{\text{tip}} = \Omega t_{\text{Puls}} = \frac{\mu_I \mu_K}{\hbar} B_{\text{HF}} t_{\text{Puls}} \quad (1.4)$$

Die Terme  $\sin(\omega_0 t)$  und  $\cos(\omega_0 t)$  beschreiben die Larmorpräzession des magnetischen Moments in der  $xy$ -Ebene.

Wenn man die Zeitableitung der Gleichungen (1.3) bildet, erhält man die Bewegungsgleichung für die Erwartungswerte des magnetischen Moments:

$$\frac{d}{dt} \langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \gamma \langle \boldsymbol{\mu} \rangle \times \mathbf{B}(t) \quad (1.5)$$

Diese Gleichung, die für eine beliebige Zeitabhängigkeit des Magnetfeldes  $\mathbf{B}(t)$  gültig ist, erinnert an die Kreiselgleichung der klassischen Mechanik. Das magnetische Moment  $\boldsymbol{\mu}$  präzediert also im Magnetfeld  $\mathbf{B}(t)$ .

Wenn man nun zu einem Ensemble von zunächst ungekoppelten Spins übergeht, gilt diese Gleichung aufgrund der Statistik auch für die mittlere Magnetisierung dieses Ensembles. Berücksichtigt man nun, daß die Kernspins untereinander und mit ihrer Umgebung wechselwirken, kann man zur Beschreibung dieser Wechselwirkung phänomenologische Relaxationsterme einzuführen. Diese enthalten zum einen die Wechselwirkung der Kernspins untereinander und zum anderen die Wechselwirkung der Kernspins mit dem sie umgebenden Wärmebad (z. B. Leitungselektronen, Kristallgitter ...). Daraus ergibt sich die im folgenden Abschnitt behandelte Blochgleichung.

## 1.2 Die phänomenologische Blochgleichung

Für die mittlere Magnetisierung eines Ensembles von Kernspins gilt die phänomenologische Blochgleichung:

$$\dot{\mathbf{M}} = \underbrace{\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{B}_{\text{eff}}}_1 - \underbrace{\frac{M_x \mathbf{e}_x + M_y \mathbf{e}_y}{T_2}}_2 - \underbrace{\frac{M_0 - M_z}{T_1} \mathbf{e}_z}_3 \quad (1.6)$$

Die einzelnen Terme haben folgende Auswirkungen auf die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung:

### Term 1: Präzession der Magnetisierung um das effektive Magnetfeld.

$B_{\text{eff}}$ : effektives Magnetfeld am Kernort, eine genaue Beschreibung befindet sich im Abschnitt 1.2.1.

$\gamma$ : gyromagnetisches Verhältnis  $\gamma = \frac{gI\mu_K}{\hbar}$

Die Magnetisierung  $\mathbf{M}$  präzediert mit  $\omega = \gamma |\mathbf{B}_{\text{eff}}| = \frac{gI\mu_K}{\hbar} |\mathbf{B}_{\text{eff}}|$  um die Richtung von  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ .

### Term 2: Abklingen der Quermagnetisierung.

Werden durch den HF-Puls Komponenten  $\mathbf{M}_x$  und  $\mathbf{M}_y$  von  $\mathbf{M}$  erzeugt, präzedieren diese nach Term 1 um  $\mathbf{B}_{\text{eff}}$ . Infolge von Fluktuationen des lokalen Feldes geraten die Kernspins wegen der daraus resultierenden leicht unterschiedlichen Präzessionsfrequenzen außer Phase. Da man mit der NMR-Spule den Mittelwert der Magnetisierung aller Spins mißt, führt dies zum Abklingen der gemittelten Beiträge von  $\mathbf{M}_x$  und  $\mathbf{M}_y$ .

Das Abklingen der Quermagnetisierung wird durch  $T_2$  beschrieben. Dies ist die *transversale Relaxationszeit* (auch *intrinsische Spin-Korrelationszeit* oder *Spin-Spin-Relaxationszeit*). Die Gesamtenergie des Spinsystems bleibt für Spin-Spin-Relaxationsprozesse im statischen Magnetfeld erhalten; es ist somit kein Energieaustausch mit einem Energiereservoir notwendig (vgl. dazu den  $T_1$ -Zerfall mit Energietransport beschrieben in Kap. 1.4).

Die Wahl eines exponentiellen Zerfallsgesetzes der Quermagnetisierung ist nur eine Näherung, die aber zur Beschreibung wichtiger Effekte ausreicht. Der Mechanismus der Spin-Spin-Relaxation in einem Festkörper ist die Verteilung der Präzessionsfrequenzen im Magnetfeld der Nachbaratome. Man erklärt dies durch ein lokales Feld  $\mathbf{B}_{\text{loc}}$ , das von den magnetischen Momenten der Nachbaratome stammt und das entweder dem äußeren statischen Feld  $\mathbf{B}_0$  entgegengesetzt oder ihm gleichgerichtet ist. Zusätzlich existiert noch ein fluktuierender, zu  $\mathbf{B}_0$  senkrechter Anteil, der die Ursache für auftretende Spin-Übergänge darstellt (siehe auch Abschnitt 1.4). Die Auswirkung dieses lokalen Feldes ist eine merkliche Dephasierung der präzedierenden Kernspins nach einer Zeit, die in der Größenordnung  $\frac{1}{\gamma B_{\text{loc}}}$  liegt. Als grobe Abschätzung erhält man somit für  $T_2$

$$T_2 = \frac{1}{\gamma B_{\text{loc}}} \quad . \quad (1.7)$$



Bei Metallen ist  $T_2$  meist in der Größenordnung  $100\mu\text{s}$ .

Ein möglicher theoretischer Zugang zur Linienform der Resonanzlinie ist die Berechnung von Momenten  $M_n$  des Resonanzlinienspektrums  $f(\omega)$  mit dem Maximum bei  $\omega_0$  [Abr83, S. 106ff]:

$$M_n = \int (\omega - \omega_0)^n f(\omega) d\omega \quad (1.8)$$

Man kann diese Momente mittels Störungsrechnung  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$  für ein System aus identischen, über die Dipol-Dipol-Wechselwirkung wechselwirkenden Kernspins berechnen. Wenn man nur den säkularen Teil des Störoperators  $\mathcal{H}_1$  verwendet, der mit dem ungestörten Operator  $\mathcal{H}_0$  kommutiert, kann man die geraden Momente  $M_2, M_4$ , usw. berechnen. Hierbei erhält man auch, daß NMR-Resonanzlinien immer symmetrisch sind und somit sind alle ungeraden Momente  $M_1, M_3, \dots$  identisch 0.

Ein vorhandener Feldgradient des statischen Feldes  $B_0$  führt zu einer zusätzlichen Verstärkung der Dephasierung der Kernspins. Dies muß dann berücksichtigt werden, falls die Spin-Spin Relaxationszeit aus der Linienbreite der Resonanzlinie bestimmt werden soll. Der Gradient des Magnetfeldes  $\Delta B_0$  führt zu einer effektiven Spin-Spin Relaxationszeit  $T_2^*$  von:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B_0 \quad (1.9)$$

Darum wird  $T_2$  nicht aus der Linienbreite der Resonanzlinie, sondern mit Hilfe der Spin-Echo-Methode ermittelt. Hierbei hat die reversible Dephasierung, die durch den Gradienten von  $B_0$  verursacht wird, keinen Einfluß auf das Meßergebnis. (siehe die Messung der Spin-Spin Relaxationszeit in Abschnitt 2.3.2)

Allerdings ist es umgekehrt mittels (1.9) möglich, bei bekanntem  $T_2$  den Magnetfeldgradienten am Probenort aus der Linienbreite der Resonanzlinie zu bestimmen.

**Term 3: zeitliche Entwicklung der Magnetisierung in Richtung von  $B_0$  hin zum thermodynamischen Gleichgewichtswert  $M_0 \mathbf{e}_z = M_{\text{sat}} P\left(\frac{B_0}{T}\right) \mathbf{e}_z$ , wobei  $P\left(\frac{B_0}{T}\right)$  die durch Gleichung (1.18) definierte Polarisierung des Kernspinsystems darstellt.**

$T_1$  ist dabei die *longitudinale Relaxationszeit* oder auch *Spin-Gitter Relaxationszeit*. (siehe Abschnitt 1.4)

### 1.2.1 effektives Feld am Kernort

Das auf die magnetischen Kernmomente wirkende effektive Magnetfeld setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_{\text{HF}}(t) + \mu_0 \left[ \tilde{L} - \tilde{N} + \tilde{\lambda} \right] \mathbf{M} \quad (1.10)$$

Dabei ist:

**$B_0$ :** *äußeres statisches Feld.* Bei den hier durchgeführten Messungen ist es der größte Beitrag zum effektiven Feld und bestimmt somit nach (1.1) die Lage der Resonanzlinien im Spektrum. (Die hier vorgestellten Messungen wurden in Feldern  $B_0$  im Bereich von 80 bis 800mT durchgeführt)

**$B_{\text{HF}}(t)$ :** *von außen eingestrahktes magnetisches Wechselfeld.* Dieses wird durch die NMR-Spule, in der sich die Probe befindet, erzeugt. Die Achse dieser Spule ist senkrecht zur Richtung des äußeren statischen Magnetfeldes  $B_0$ . (Die Größenordnung der Stärke des magnetischen Wechselfeldes liegt bei den durchgeführten Messungen mit gepulster NMR im Bereich einiger mT). Da es sich hier um eine massive Metallprobe handelt, dringt das über die NMR-Spule eingestrahkte elektromagnetische Hochfrequenzfeld aufgrund des Skineffekts jedoch nur in eine dünne Oberflächenschicht der Probe ein. Die Dicke dieser Oberflächenschicht ist durch die frequenzabhängige Eindringtiefe der elektromagnetischen Wellen vorgegeben. Das Auftreten des Skineffekts hat zur Folge, daß die Anregung des Spinsystems nicht homogen erfolgt. Sie ist aufgrund der Abschwächung des HF-Feldes abhängig vom Abstand zur Probenoberfläche. Man kann also nicht von einer homogenen Verteilung des Tippingwinkels nach dem Puls sprechen. Es bildet sich vielmehr eine Verteilung der Auslenkung der Kernspins aus, deren Struktur nicht mit einfacher Theorie zu erfassen ist.

**$B_N = \mu_0 \tilde{N} M$ :** *Entmagnetisierungsfeld.* Die magnetischen Dipole der Probe erzeugen ein dem Außenfeld  $B_0$  entgegengerichtetes und somit entmagnetisierendes Feld. Dieses ist von der Probenform abhängig und ist für einfache Geometrien analytisch berechenbar.

**$B_L = \mu_0 \tilde{L} M$ :** Das *Lorentzfeld* stellt einen Korrekturterm für  $B_N$  dar, der daraus resultiert, daß in der unmittelbaren Umgebung jedes magnetischen Moments die Diskontinuität des Gitters aufgrund der Lokalisierung der Momente an diskreten Gitterplätzen berücksichtigt werden muß.

Es wird der Anteil des homogenen entmagnetisierenden Feldes in einer Kugel um ein magnetisches Moment im Kristallgitter abgezogen und die Summe über die in der Kugel enthaltenen diskreten Momente  $b_i$  addiert.

$$B_L = \sum_{\text{Kugel}} b_i - \mu_0 \frac{1}{3} M \quad (1.11)$$

Die Summe über die Kugel ist von der jeweiligen Gittersymmetrie abhängig und verschwindet z. B. für ein *fcc*-Gitter.

Man kann auch einen korrigierten Entmagnetisierungstensor  $\tilde{D} = \tilde{L} - \tilde{N}$  einführen, der das effektive Entmagnetisierungsfeld beschreibt.

**$B_A = \mu_0 \tilde{\lambda} M$ :** Das *Austauschfeld*. Dieser Term beschreibt den Beitrag der indirekten Austauschwechselwirkung (auch Ruderman-Kittel-Wechselwirkung) zu den internen Feldern.

Die langreichweitige indirekte Austauschwechselwirkung zwischen Kernspins wird durch Leitungselektronen vermittelt, die Wellenfunktionen mit  $s$ -Charakter besitzen. Diese sind mit den Kernspins über die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung gekoppelt.

Die inneren Felder wirken über den Larmorpräzessionsterm in der Blochgleichung (1.6) auf das zeitliche Verhalten von  $\mathbf{M}$ . Falls jedoch der Entmagnetisierungstensor  $\tilde{D}$  und der Austauschensor  $\tilde{\lambda}$  im Falle isotroper innerer Felder durch jeweils eine skalare Größe ersetzt werden können, verschwindet deren Einfluß auf die Magnetisierung (da in diesem Falle  $\mathbf{M} \times \mathbf{M} = 0$  gilt).

### 1.2.2 Die Blochgleichungen in einem Mehrisotopensystem

In einem Mehrisotopensystem, wie z. B.  $^{69}\text{Ga}$  und  $^{71}\text{Ga}$  in  $\text{AuGa}_2$  und  $^{63}\text{Cu}$  und  $^{65}\text{Cu}$  in der NMR-Spule, werden die Abhängigkeiten der Magnetisierung untereinander komplizierter. Das gekoppelte Gleichungssystem der Blochgleichung muß in diesem Fall selbstkonsistent gelöst werden. Vor allem bei starker Austauschkopplung, die durch den Parameter  $\tilde{\lambda}$  repräsentiert wird, ergeben sich signifikanten Änderungen im NMR-Verhalten bei tiefen Temperaturen.

## 1.3 Die Brillouinfunktion und das Curie-Gesetz

Aus der Zustandssumme für ein Ensemble nicht wechselwirkender freier Spins im Magnetfeld ergibt sich mit den Substitutionen  $b := g_I \mu_K B$  und  $\beta := \frac{1}{k_B T}$ :

$$Z = \sum_{m=-I}^{+I} e^{-\beta b m} = e^{\beta b S} \sum_{j=0}^{2I} \left( e^{-\beta b} \right)^j = \frac{\sinh \left( \beta b \left( I + \frac{1}{2} \right) \right)}{\sinh \left( \beta \frac{b}{2} \right)} \quad (1.12)$$

Wie aus der statistischen Thermodynamik bekannt, erhält man den Erwartungswert des magnetischen Moments in der Vorzugsrichtung  $\mathbf{e}_z$  aus der gewichteten Summe

$$\frac{1}{Z} \sum_{m=-I}^{+I} \mu_z(m) e^{-\beta \cdot E(\mu_z(m))} \quad (1.13)$$

über die möglichen Energieniveaus. Wenn man diese Summe noch umformt und mit Hilfe der freien Energie  $F = -k_B T \ln(Z)$  vereinfacht, erhält man:

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{m=-I}^{+I} \mu_z(m) e^{-\beta(-\mu_z(m)B)} = -\frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{\partial b}{\partial B} \frac{\partial F}{\partial b} \quad (1.14)$$

$$= g \mu_B \left( I + \frac{1}{2} \right) \coth \left( \beta \left( I + \frac{1}{2} \right) b \right) - \frac{1}{2} g_I \mu_K \coth \left( \frac{\beta}{2} b \right) \quad (1.15)$$

Man führt nun die Definition der *Brillouinfunktion*

$$B_I(x) = \frac{2I+1}{2I} \coth \left( \frac{2I+1}{2I} x \right) - \frac{1}{2I} \coth \left( \frac{1}{2I} x \right) \quad (1.16)$$

ein, und kann damit den Mittelwert der Magnetisierung in  $z$ -Richtung sehr einfach als

$$\langle \mu_z \rangle = g_I \mu_K I B_I \left( \frac{g_I \mu_K I}{k_B} \frac{B}{T} \right) \quad (1.17)$$

ausdrücken. Da sich der Wertebereich der Brillouinfunktion von 0 (für  $\frac{B}{T} \rightarrow \infty$ ) bis 1 (für  $\frac{B}{T} \rightarrow 0$ ) erstreckt, ist die Sättigungsmagnetisierung eines Spins gleich dem Vorfaktor  $M_{\text{Sat}} = g_I \mu_K I$  und die Polarisation der magnetischen Momente durch

$$P \left( \frac{B}{T} \right) = B_I \left( \frac{g_I \mu_K I}{k_B} \frac{B}{T} \right) \quad (1.18)$$

gegeben.

Man sieht hier, daß die mittlere Magnetisierung in  $z$ -Richtung nur vom Quotienten  $\frac{B}{T}$  abhängt. Für hohe Temperaturen  $T$  und kleine Felder  $B$  (d. h.  $\frac{B}{T} \rightarrow 0 \Rightarrow$  sehr kleine Polarisation) ist die Entwicklung der Brillouinfunktion bis zur 1. Ordnung:

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{g_I^2 \mu_K^2 I^2}{k_B} \left( \frac{1}{2} \frac{(2I+1) \left( \frac{1}{3}I + \frac{1}{6} \right)}{I} - \frac{1}{12} \frac{1}{I} \right) \frac{B}{T} + O \left( \left( \frac{B}{T} \right)^2 \right) \quad (1.19)$$

Daraus folgt für die Abhängigkeit von  $T$

$$\langle \mu_z \rangle \propto \frac{1}{T} \quad \Leftrightarrow \quad \langle \mu_z \rangle = c_{\text{Curie}} \frac{1}{T} \quad (1.20)$$

Dies ist das bekannte, für kleine Polarisation gültige *Curie-Gesetz*, das auch für die makroskopische Magnetisierung gilt.

## 1.4 Die thermische Spin-Gitter-Relaxation

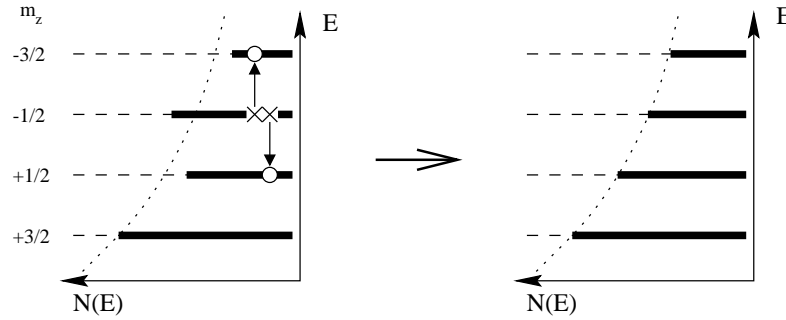
Im Folgenden wird nun diskutiert, wie die Kerne ihre thermische Gleichgewichtsmagnetisierung infolge der Spin-Gitter Relaxation erreichen. In dem Fall der Metalle bei tiefen Temperaturen kann man von der Relaxation, die durch eine *Spintemperatur der Probe* beschrieben ist, ausgehen. D. h. das Spinsystem selbst erreicht viel schneller ein thermisches Gleichgewicht, als es das Gleichgewicht mit dem es umgebenden Wärmereservoir der Leitungselektronen erreicht (andere Beiträge wie z. B. die der Phononen spielen aufgrund deren geringer Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen keine Rolle). Man kann deshalb von einer Spintemperatur  $T_S$  des Spinsystems ausgehen.

Direkt nach der Anregung durch den Hochfrequenzpuls befindet sich das Spinsystem *nicht* in einem thermischen Gleichgewicht. Die Energieniveaus des Systems sind *nicht* nach der Boltzmannverteilung

$$p(E_a) = \frac{e^{-\frac{E_a}{k_B T}}}{Z} \quad \text{mit der Zustandssumme} \quad Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}, \quad (1.21)$$

sondern nach der nach dem HF-Puls vorliegenden geänderten Magnetisierung  $M_z$  besetzt.

Nun versucht das Spinsystem aufgrund der möglichen Übergänge und deren Wahrscheinlichkeiten ein thermisches Gleichgewicht nach Boltzmann zu erreichen. Die Übergangsraten ergeben sich aus dem Produkt der Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden Start-Niveaus und der Übergangswahrscheinlichkeit  $W$  selbst. In Abbildung 1.1 sieht man z. B. einen Übergang, für den die Gesamtenergie der Spins und der Gesamtspin *erhalten* ist.



**Abbildung 1.1: Einstellung des thermischen Gleichgewichts der Kernspins.** Zwei Spins koppeln und gehen unter Erhaltung der Gesamtenergie und des Gesamtspins in einen jeweils anderen Zustand über.

Wie in Abbildung 1.1 gezeigt koppeln die Spins ( $\times$ ) im Niveau  $m = -\frac{1}{2}$  und gehen in den Zustand ( $\circ$ ) mit  $m = -\frac{3}{2}$  bzw.  $m = \frac{1}{2}$  über. Für die Übergangsraten für diesen und den umgekehrten Prozeß gilt:

$$\left. \frac{dN}{dt} \right|_{\times \rightarrow \circ} = p_{-\frac{1}{2}} p_{-\frac{1}{2}} W_{\times \rightarrow \circ} \quad \text{und} \quad \left. \frac{dN}{dt} \right|_{\circ \rightarrow \times} = p_{-\frac{3}{2}} p_{\frac{1}{2}} W_{\circ \rightarrow \times} \quad (1.22)$$

Im thermischen Gleichgewicht müssen diese beiden Übergangsraten übereinstimmen, da auch noch  $W_{\times \rightarrow \circ} = W_{\circ \rightarrow \times}$  gilt, erhält man:

$$\frac{p_{-\frac{3}{2}}}{p_{-\frac{1}{2}}} = \frac{p_{-\frac{1}{2}}}{p_{+\frac{1}{2}}} \quad (1.23)$$

Dies ist genau die Bedingung für ein thermisches Gleichgewicht nach Boltzmann, da sich die Zustände um einen konstanten Energieabstand, also in ihrer Besetzung um einen konstanten Faktor unterscheiden.

Man sieht, daß das thermische Gleichgewicht durch solche Prozesse erreicht wird. Die typische Übergangsrate zwischen den Zuständen liegt in der Größenordnung der inversen Linienbreite, also bei Metallen typischerweise in der Größenordnung von 10 bis 100  $\mu\text{s}$ . Falls  $T_1$  viel größer als diese Zeit zur Einstellung eines thermischen Gleichgewichts im Spinsystem ist, also z. B. in der Größenordnung von Millisekunden bis Sekunden liegt, kann man die Besetzung der Kernspin-Niveaus als durch die Boltzmannverteilung für die Spintemperatur  $T_S$  gegeben annehmen. Die Spintemperatur stellt sich unter Erhaltung des Gesamtspins ein und kann für Tippingwinkel größer  $90^\circ$  aufgrund der stärkeren Besetzung der höheren Energieniveaus auch negativ werden.

Das Spinsystem ist also durch eine Temperatur  $T_S$  beschrieben, da die Besetzung der Zustände nach (1.21) gegeben ist, obwohl es sich nicht im thermischen Gleichgewicht mit einem Wärmereservoir befindet.

Die Spin-Gitter-Relaxation ist nun der Ausgleich des Temperaturunterschiedes zwischen der Spintemperatur  $T_S$  und der Temperatur des „Gitters“. Unter der Annahme, daß die Kernspinniveaus immer einer Boltzmannverteilung genügen, kann man für die zeitliche Änderung der inversen Spintemperatur  $\beta_S = \frac{1}{k_B T_S}$  folgende Differentialgleichung herleiten [Sli90, S. 148ff]:

$$\frac{d\beta_S}{dt} = (\beta - \beta_S) \left[ \frac{1}{2} \frac{\sum_{m,n} W_{mn} (E_m - E_n)^2}{\sum_n E_n^2} \right] = \frac{\beta - \beta_S}{T_1} \quad (1.24)$$

$\beta = \frac{1}{k_B T_{el}}$  ist hier die inverse Temperatur des „Gitters“.

$W_{nm}$  stellt die Wahrscheinlichkeit für einen vom Gitter induzierten Übergang des Systems von Zustand  $m$  in den Zustand  $n$  dar.

Für die Relaxationszeit  $T_1$  ergibt sich somit allgemein:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{2} \frac{\sum_{m,n} W_{mn} (E_m - E_n)^2}{\sum_n E_n^2} \quad (1.25)$$

### 1.4.1 Spin-Gitter-Relaxation der Kerne in einem Metall

Der dominante Mechanismus der Spin-Gitter-Relaxation der Kerne in einem Metall ist die Kopplung an die spin-magnetischen Momente der Leitungselektronen.

In einem solchen  $T_1$ -Prozeß gibt der Kern entweder Energie ab oder nimmt sie auf. Da die Gesamtenergie von Gitter und Spinsystem erhalten bleibt, muß das Gitter (also das Wärmebad) dies kompensieren. Die Kopplung an die Leitungselektronen kann man sich als einen gekoppelten Übergang eines Kerns und eines Leitungselektrons mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und Spin-Orientierung  $s$  zum Zustand  $\mathbf{k}', s'$  als eine Art Streuprozeß vorstellen. Wenn man die Start- und Ziel-Quantenzahlen mit  $m$  und  $n$  bezeichnet, erhält man für die Anzahl der Übergänge pro Sekunde vom Startzustand  $|m\mathbf{k}s\rangle$  von Kern und Elektron zum Zielzustand  $|n\mathbf{k}'s'\rangle$ :

$$W_{m\mathbf{k}s, n\mathbf{k}'s'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m\mathbf{k}s | V | n\mathbf{k}'s' \rangle|^2 \delta(E_m + E_{\mathbf{k}s} - E_n - E_{\mathbf{k}'s'}) \quad (1.26)$$

Wobei  $V$  die Streu-Wechselwirkung darstellt und angenommen wird, daß ein Elektron im Zustand  $|\mathbf{k}s\rangle$  existiert und der Zustand  $|\mathbf{k}'s'\rangle$  unbesetzt ist. Die Gesamtwahrscheinlichkeit pro Sekunde für einen Übergang erhält man durch Summation über alle möglichen  $W_{m\mathbf{k}s, n\mathbf{k}'s'}$

$$W_{mn} = \sum_{\substack{\mathbf{k}s \text{ besetzt} \\ \mathbf{k}'s' \text{ unbesetzt}}} W_{m\mathbf{k}s, n\mathbf{k}'s'} \quad (1.27)$$

Nun geht man zur Fermi-Funktion  $f(E_{\mathbf{k}s})$  als Verteilungsfunktion der Elektronen über und setzt als Hauptbeitrag zur Streu-Wechselwirkung  $V$  die Kopplung der  $s$ -Wellenfunktionen der Elektronen an die Kerne an:

$$V = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \delta(\mathbf{r}) \quad (1.28)$$

Hierbei nimmt man an, das sich der Kern am Ursprung des Koordinatensystems befindet und nur Elektronen, die sich am Kernort befinden durch die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung einen Beitrag liefern.

Wenn man für die Wellenfunktion der Elektronen im Gitter das Produkt einer Spin-Funktion und einer Bloch-Funktion  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  ansetzt, kann man die Matrixelemente der Streu-Wechselwirkung berechnen. Die Summation über die Elektronenzustände kann man mit Hilfe der Zustandsdichte  $g(E_{\mathbf{k}})$  zu einer Integration über die Energie umformen. Zum Schluß ist noch die Tatsache wichtig, daß nur Elektronen nahe der Fermi-Kante an solchen Streuprozessen beteiligt sein können, da die Energie, die zwischen Kern und Elektron ausgetauscht wird, im Falle hoher Temperaturen viel kleiner als  $k_B T$  ist und nur in der Nähe der Fermi-Kante freie Zustände in diesem Energieabstand erreicht werden können. Da die Anzahl der Elektronen in der Nähe der Fermikante proportional zu  $k_B T$  ist, folgt diese Proportionalität auch für  $W_{mn}$ .

Wenn man nun das berechnete  $W_{mn}$  in die Gleichung (1.25) einsetzt und noch über die Anzahl  $N$  der Kerne im Gitter summiert, erhält man die Korringa-Relation [Kor50]:

$$T_1 \left( \frac{\Delta H}{H} \right)^2 = \frac{\hbar}{4\pi k_B T_{\text{el}}} \frac{\gamma_e^2}{\gamma_n^2} \quad (1.29)$$

Wobei der Term  $\frac{\Delta H}{H}$  die Größe der im folgenden Abschnitt erklärten Knightshift nach (1.30) darstellt. Die Korringarelation bestimmt das Verhältnis von Spin-Gitter Relaxationzeit  $T_1$ , Knightshift  $\frac{\Delta H}{H}$  und der Elektronentemperatur  $T_{\text{el}}$ .

## 1.5 Frequenzverschiebung in Metallen — Knightshift

Entdeckt wurde die Knightshift aufgrund der Verschiebung der Resonanzfrequenz in  $^{63}\text{Cu}$ . Da diese Verschiebung mit 0.23% höher ist als bekannte chemische Verschiebungen verschiedener diamagnetischer Komponenten, suchte man den zugrundeliegenden Effekt im Metall. Darauf folgende Untersuchungen zeigten, das dieses Phänomen in allen Metallen auftritt. Wenn man  $\omega_M$  für die Resonanzfrequenz und  $\omega_D$  für die Resonanzfrequenz in einer diamagnetischen Referenzumgebung schreibt, ist die Frequenzverschiebung  $\Delta\omega$  bei dem selben statischen Magnetfeld durch  $\omega_M = \omega_D + \Delta\omega$  mit folgenden Eigenschaften gegeben:

1.  $\Delta\omega$  ist im Allgemeinen positiv.
2. Die relative Verschiebung  $\frac{\Delta\omega}{\omega_D}$  bleibt bei veränderlicher Stärke des stationären Magnetfeldes konstant.
3. Die relative Verschiebung  $\frac{\Delta\omega}{\omega_D}$  ist annähernd temperaturunabhängig.
4. Die relative Verschiebung nimmt im Allgemeinen mit steigender Kernladungszahl  $Z$  ab.

Diese zusätzliche Verschiebung der Resonanzfrequenz in Metallen folgt analog zur Spin-Gitter-Relaxation aus der Kopplung der Elektronenwellenfunktionen mit  $s$ -Charakter an die Kernspins. Die Polarisation der Elektronen hängt nur vom äußeren Magnetfeld  $B_0$  ab, da der Spin-Paramagnetismus des stark entarteten Elektronengases

der Leitungselektronen unabhängig von der Temperatur ist. Die Verschiebung  $\Delta\omega$  ist also temperaturunabhängig. Die Abhängigkeit der Verschiebung von der Kernladungszahl ist durch die bekannte, mit steigendem  $Z$  größer werdende Hyperfeinaufspaltung freier Atome erklärt.

Diese Kopplung hat in Metallen, obwohl sie durch den gleichen Hamiltonian wie in Nichtmetallen beschrieben wird, einige Besonderheiten, die aus folgenden Eigenschaften der Leitungselektronen herrühren:

1. Die Leitungselektronen sind nicht lokalisiert. Ein bestimmtes Leitungselektron, daß nach dem Bloch-Theorem durch die Wellenfunktion  $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  beschrieben ist (mit  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  periodisch im Kristallgitter und im Volumen  $V$  der Probe normiert), besitzt in der Nähe jedes Kernspins im Gitter die gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Analog sieht jeder Kernspin gleichzeitig die Magnetfelder aller Leitungselektronen des Metalls.
2. Für die Größenordnung der Elektronendichten  $N$ , die in Metallen vorkommen, verhalten sich die Leitungselektronen sogar bei Raumtemperatur wie ein entartetes Fermi-Gas. In Anwesenheit eines Magnetfeldes  $H$  sind alle Energieniveaus, außer denen in der Nähe der Fermi-Energie, mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins aufgefüllt. Die paramagnetische Suszeptibilität der Leitungselektronen  $\chi_e^s$  ist deshalb im Gegensatz zu der der gebundenen Elektronen nahezu temperaturunabhängig.

Wenn man zur Vereinfachung annimmt, daß das Bahnmoment der Elektronen komplett ausgelöscht ist, erhält man die Kopplung eines gegebenen Kernspins  $I$  mit den Elektronen durch Summation der Erwartungswerte der Hyperfeinkopplungen dieses Kernspins mit allen Leitungselektronen.

Der Kernspin  $I$  sieht ein internes Feld  $\Delta H$ , das das angelegte Feld  $H_0$  überlagert und eine paramagnetische Verschiebung der Kernresonanz verursacht, die als Knightshift<sup>1</sup> bekannt ist [Kni49].

$$\frac{\Delta H}{H_0} = \frac{8\pi}{3} \left\langle |u_{\mathbf{k}}(0)|^2 \right\rangle_{E_F} \chi_e^s \quad (1.30)$$

---

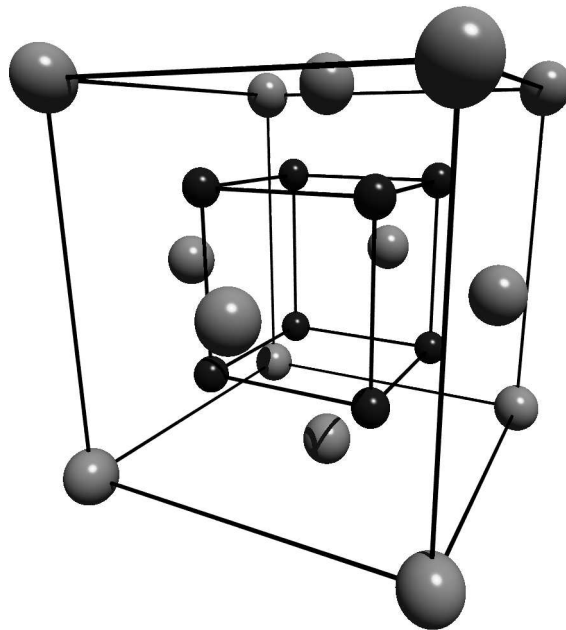
<sup>1</sup>nach W. D. Knight, der diese Verschiebung 1949 als erster beobachtete



## 2 NMR-Messungen an $\text{AuGa}_2$

### 2.1 Herstellung und Charakterisierung der $\text{AuGa}_2$ -Probe

Die Kristallstruktur des  $\text{AuGa}_2$  entspricht dem  $\text{CaF}_2$ -Gitter und ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Galliumatome besetzen darin ein einfach kubisches Untergitter. Deswegen ist die bei reinem Gallium mit seiner orthorhombischen Struktur auftretende starke Quadrupolaufspaltung bei Gallium in  $\text{AuGa}_2$  unterdrückt.



**Abbildung 2.1:** Das Kristallgitter von  $\text{AuGa}_2$ . Die kleineren Galliumatome bilden im kubisch flächenzentrierten Gitter der Goldatome ein einfach kubisches Untergitter. Die Gitterkonstante beträgt  $6.075\text{\AA}$  und in einer Elementarzelle befinden sich 8 Gallium- und 4 Goldatome

Die Atommassen der reinen Komponenten Gallium und Gold sind  $m_{\text{Ga}} = 69.723\text{u}$  und  $m_{\text{Au}} = 196.967\text{u}$ . Daraus ergibt sich für die Dichte von  $\text{AuGa}_2$ :

$$\rho_{\text{AuGa}_2} = \frac{8m_{\text{Ga}} + 4m_{\text{Au}}}{6.022 \cdot 10^{26} \frac{\text{u}}{\text{kg}}} \frac{1}{(6.075 \cdot 10^{-10}\text{m})^3} = 9966.7 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (2.1)$$

Die Gewichtsanteile der Bestandteile Gold und Gallium an der Verbindung  $\text{AuGa}_2$  bestimmt man aus den Atommassen zu 41.451% Gallium und 58.549% Gold.

Isotop	$\gamma$ [kHz] [mT]	$\mathcal{K}$ [%]	$\gamma(1 + \mathcal{K})$ [kHz] [mT]	$I$	Häufigkeit [%]	$\mu$ [ $\mu_N$ ]	$T_{el}T_1$ [Ks]	$T_2$ [ $\mu$ s]
$^{63}\text{Cu}$	11.285	0.238	11.312	3/2	69.17	2.2206	1.27	150
$^{65}\text{Cu}$	12.089	0.238	12.118	3/2	30.83	2.3791	1.09	150
$^{69}\text{Ga}$	10.219	0.132	10.232	3/2	60.1	2.0108	1.008	320
$^{71}\text{Ga}$	12.984	0.132	13.001	3/2	39.9	2.5549	0.630	260
$^{197}\text{Au}$	0.72919	1.65	0.7412	3/2	100	0.14349	4.6	—

**Tabelle 2.1: NMR-spezifische Parameter der reinen Metalle Kupfer, Gallium und Gold.** Werte entnommen aus [CBK77, VW69]

Das Gefäß zum Einschmelzen der Ausgangselemente besteht aus einer an ein Quarzglasrohr mit 9 mm Innendurchmesser angeschmolzenen 2 cm langen Quarzglaskapillare mit einem Innendurchmesser von 3 mm. Damit diese Kapillare, die später als Form für die Gold-Gallium-Schmelze dient, vollständig mit  $\text{AuGa}_2$  gefüllt werden kann, sind ungefähr 2 g davon nötig. Es wurde nun die entsprechende Menge von 1.1805 g  $5\text{N}^+$  Gold und 0.8350 g  $6\text{N}^+$  Gallium (Sollwert nach den stöchiometrischen Gewichtsanteilen: 0.8357 g) zusammen in das Quarzglasrohr eingebracht, welches anschließend mit einer Drehschieberpumpe evakuiert und zugeschmolzen wurde. Nun wurden die Komponenten im liegenden Quarzglasrohr 22 Stunden lang bei  $550^\circ\text{C}$  eingeschmolzen. Der Schmelzpunkt von  $\text{AuGa}_2$  liegt bei etwa  $496^\circ\text{C}$ . Obwohl der Schmelzpunkt von Gold bei  $1064^\circ\text{C}$  liegt, löst es sich bei einer Temperatur von  $550^\circ\text{C}$  im bereits bei  $30^\circ\text{C}$  schmelzenden Gallium. Danach wurde das flüssige Gold-Gallium-Gemisch durch Aufstellen des Quarzglasrohres in die als Probenform dienende Quarzglaskapillare eingefüllt und zuerst in 24 Stunden auf  $360^\circ\text{C}$ , dann in 38 Stunden auf  $120^\circ\text{C}$  und schließlich bis zur Raumtemperatur abgekühlt.

### 2.1.1 Das Restwiderstandsverhältnis

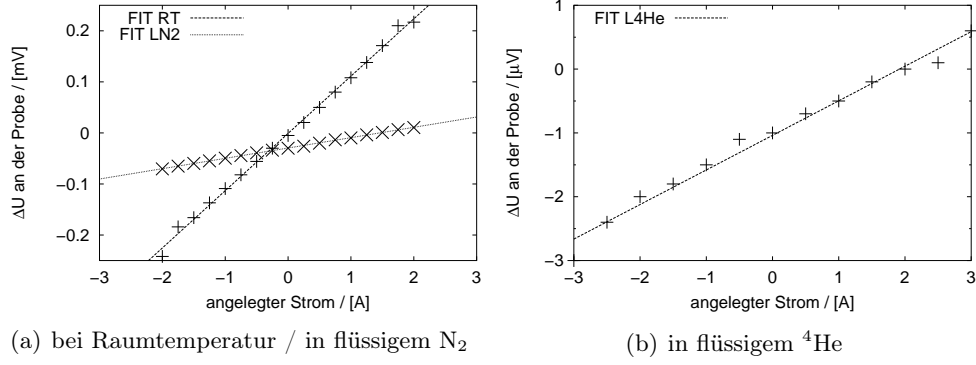
Das Restwiderstandsverhältnis (residual resistivity ratio, RRR) läßt Rückschlüsse auf die Stärke der Streuung von Elektronen an Verunreinigungen und Gitterdefekten bei tiefen Temperaturen zu. Bei der Streuung an Verunreinigungen muß man folgende Fälle unterscheiden:

**die Streuung an nichtmagnetischen Verunreinigungen:** Die Leitungselektronen werden durch das Coulombpotential der Verunreinigung gestreut, sie sehen den Unterschied  $\Delta Z$  der Kernladungszahl des Verunreinigungsatoms. Die Vergrößerung des Widerstandes ist nicht sehr groß und für kleine Konzentrationen der Verunreinigung gilt das Gesetz von Linde:

$$\Delta\rho = a + b(\Delta Z)^2 \quad (2.2)$$

Wobei die Konstanten  $a$  und  $b$  vom jeweiligen Hauptbestandteil des Metalls abhängen.

**die Streuung an magnetischen Verunreinigungen:** Eine Streuung mit Spinübergängen kann an den lokalisierten Momenten der Verunreinigungsatome erfolgen.



**Abbildung 2.2:** Messung des Restwiderstandsverhältnisses der AuGa<sub>2</sub>-Probe mit Hilfe der 4-Punkt Methode. Aufgetragen ist der gemessene Spannungsabfall an der Probe über den durch die Probe fließenden Strom. Der auftretende Spannungsoffset bei der Messung kommt durch auftretende Thermospannungen zustande. Dies hat jedoch keinen Einfluß auf das Meßergebnis, da die Steigung der Geraden  $U(I) = R \cdot I$  ausgewertet wird.

Hierbei ist die Erhöhung des Widerstandes in der Regel wesentlich stärker als im Fall von nichtmagnetischen Verunreinigungen. Die Stärke der Streuung und die daraus resultierende Erhöhung des Widerstandes ist stark von den Eigenschaften der Verunreinigungsatome und des Gastgitters abhängig. Sie kann aufgrund des auftretenden Kondo-Effektes<sup>1</sup> eine starke Temperaturabhängigkeit besitzen.

Für die Widerstände der AuGa<sub>2</sub>-Probe ergeben sich aus der Messung in Abbildung 2.2 folgende Werte

T / [K]	R / [mΩ]
300 K	$112.2 \pm 1.4$
77 K	$20.25 \pm 0.12$
4.2 K	$0.5418 \pm 0.020$

Daraus folgt für das Restwiderstandsverhältnis der untersuchten Probe:

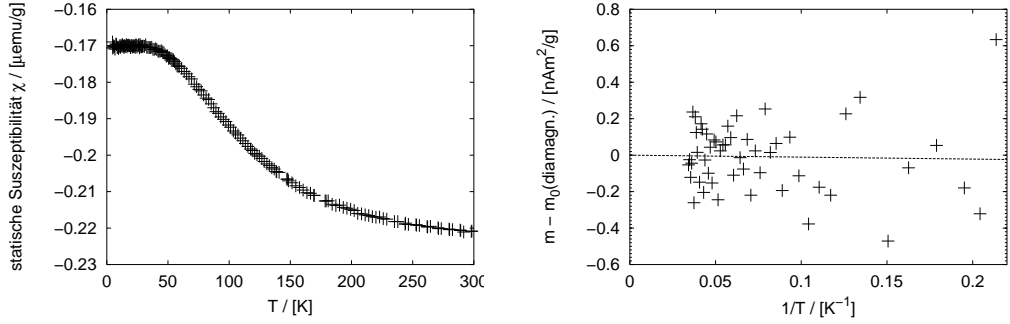
$$RRR = \frac{R_{300K}}{R_{4.2K}} = \frac{112.2 \pm 1.4 \text{ m}\Omega}{0.5418 \pm 0.020 \text{ m}\Omega} = 207.1 \pm 8.1 \quad (2.3)$$

### 2.1.2 Die statische Suszeptibilität

Die Messung des magnetischen Moments der AuGa<sub>2</sub>-Probe im Temperaturbereich  $4.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  im statischen Feld  $B=0.5 \text{ T}$  dient zur Untersuchung der elektronischen magnetischen Eigenschaften sowie der magnetischen Verunreinigungen der Probe.

Diese Messung wurde mit einem kommerziellen SQUID-Magnetometer an einem zylindrischen Teil der gewonnenen AuGa<sub>2</sub>-Probe der Masse  $0.3041 \text{ g}$  im Temperaturbereich

<sup>1</sup>eine verstärkte inelastische Streuung einer Wolke von Leitungselektronen in der Nähe eines Verunreinigungsatoms mit magnetischen Moment, welches dadurch von den Leitungselektronen temperaturabhängig nach außen abgeschirmt wird



(a) Der Verlauf der statischen Suszeptibilität in gemessenen Temperaturbereich

(b) magn. Moment nach Abzug des diamagnetischen Anteils bei tiefen Temperaturen

**Abbildung 2.3: Messung der statischen Suszeptibilität von  $\text{AuGa}_2$  bei einem Magnetfeld  $B = 0.5\text{T}$  im Temperaturbereich von  $300\text{ K}$  bis  $4.2\text{ K}$ . Die Gerade  $f(x) = (-0.1 \pm 0.6)\frac{1}{T}$  repräsentiert die Anpassung der Tieftemperaturdaten an das Curie-Gesetz, zur Bestimmung der Größenordnung der magnetischen Verunreinigungen in der Probe**

von  $4.2\text{ K}$  bis zur Raumtemperatur bei einem statischen Magnetfeld  $B = 0.5\text{ T}$  durchgeführt.

Aus der gemessenen Magnetisierung kann man die Konzentration  $x_{\text{mag}}$ , das effektive Moment  $N_{\text{eff}}$  sowie die Spinquantenzahl  $S$  von verdünnten also von nur schwach wechselwirkenden magnetischen Verunreinigungen bestimmen.

Die Magnetisierung eines Systems elektronischer magnetischer Momente läßt sich durch die Brillouinfunktion (1.16) beschreiben:

$$M = \frac{x_{\text{mag}} N_0 \mu}{V_{\text{mol}}} B_s(x) \quad \text{mit} \quad x = \frac{\mu B}{k_B T} \quad \text{und} \quad \mu = \mu_B g_e S \quad (2.4)$$

Für  $x \gg 1$  sättigt die Magnetisierung und  $M$  geht gegen  $M_{\text{sat}}$ . Das effektive magnetische Moment ist dabei  $N_{\text{eff}} \mu_B = g_e \sqrt{S(S+1)} \mu_B$ . Aus der gemessenen Magnetisierungskurve  $M(T, B)$  können  $x_{\text{mag}}$ ,  $N_{\text{eff}}(g_e, S)$  und  $S$  mit Hilfe von (2.4) unabhängig voneinander bestimmt werden, wenn die Magnetisierung sättigt.

Um nun die Konzentration kernmagnetischer Verunreinigungen zu bestimmen, subtrahiert man von der gemessenen Suszeptibilität den diamagnetischen Anteil der Elektronen, der in Abbildung 2.3(a) mit seinem, durch die Brillouinfunktion gegebenen Verlauf dominiert. Nun betrachtet man den Verlauf der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen.

Da man sich für  $T > 4.2\text{ K}$  nur im Gültigkeitsbereich des Curie-Gesetzes für kernmagnetische Verunreinigungen befindet, ist es nicht möglich, die Daten aus Abbildung 2.3(b) an Gleichung (2.4) anzupassen. Aus einer Anpassung an das Curie-Gesetz, für das sich bei Auftragung über  $1/T$  in Abbildung 2.3(b) eine Gerade ergibt, erhält man nach

$$M = \frac{C}{\mu_0 V_{\text{mol}}} \frac{B}{T} \quad \text{mit} \quad C = \frac{x_{\text{mag}} N_0 \mu_0 \mu_B^2 g_e^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (2.5)$$

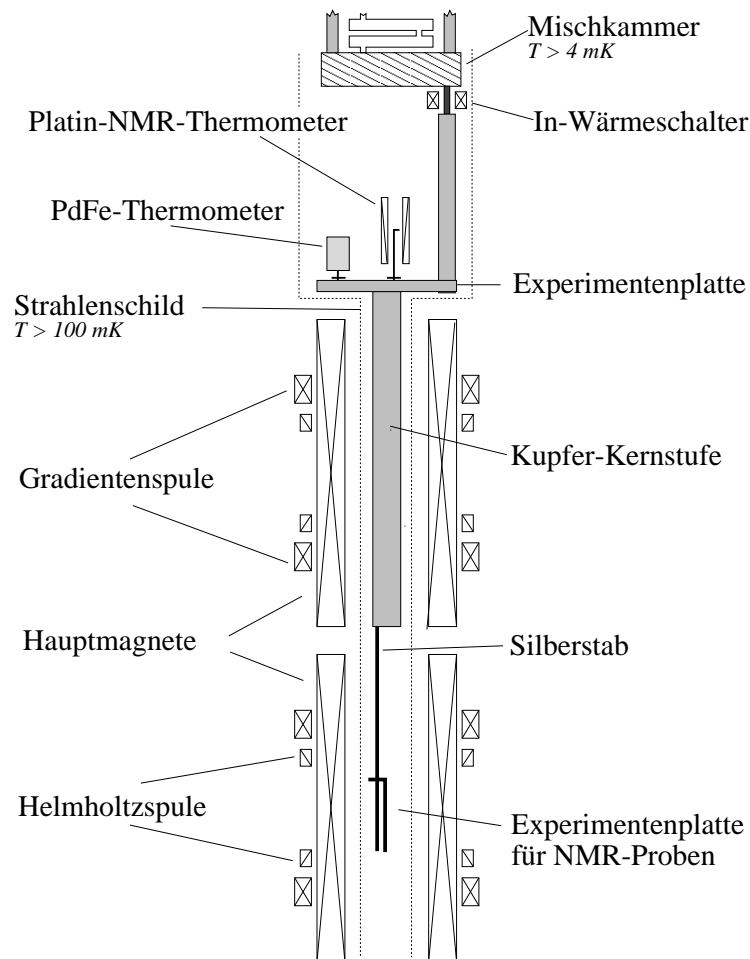
nur den Faktor  $x_{\text{mag}} \cdot N_{\text{eff}}^2$ . Allerdings muß man, um  $x_{\text{mag}}$  daraus bestimmen zu können,

einen plausiblen Wert für das effektive magnetische Moment der Verunreinigungsatome  $N_{\text{eff}}$  annehmen.

Für die Messung an der  $\text{AuGa}_2$ -Probe ergibt sich für  $N_{\text{eff}} = 5$  (nach [Her98]) eine Obergrenze für die magnetischen Verunreinigungen von  $x_{\text{mag}} < 1$  ppm. Dies stellt bei einem Feld von 0.5 T die Auflösungsgrenze des verwendeten Suszeptometers dar.

## 2.2 Der Versuchsaufbau

### 2.2.1 Der Kryostat



**Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Kryostaten WODAN.** Gezeigt sind nur die Bereiche, die auf Mischkammertemperatur ( $T > 4$  mK) und tiefer ( $T_{\text{minimal}} \approx 0.2$  mK) abgekühlt werden. Zusätzlich ist noch das für die Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung und die NMR-Experimente wichtige Magnetsystem abgebildet, das sich im Heliumbad des Kryostaten befindet.

Die Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden mit gepulster NMR am Kryostat „WODAN“ durchgeführt (siehe Abbildung 2.4). Die Basis des Kryostaten bildet

ein  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ -Entmischungskühler der Firma *Oxford Instruments GmbH*, der um eine, mittels supraleitenden Indium-Wärmeschaltern abkoppelbare Kupfer-Entmagnetisierungsstufe mit Experimentenplatte und NMR Hochfeldmeßplatz erweitert wurde. Eine genaue Beschreibung von Aufbau und Funktion des Kryostaten befindet sich in der Dissertation von Thomas Wagner [Wag95].

## 2.2.2 Das Puls-NMR-Spektrometer

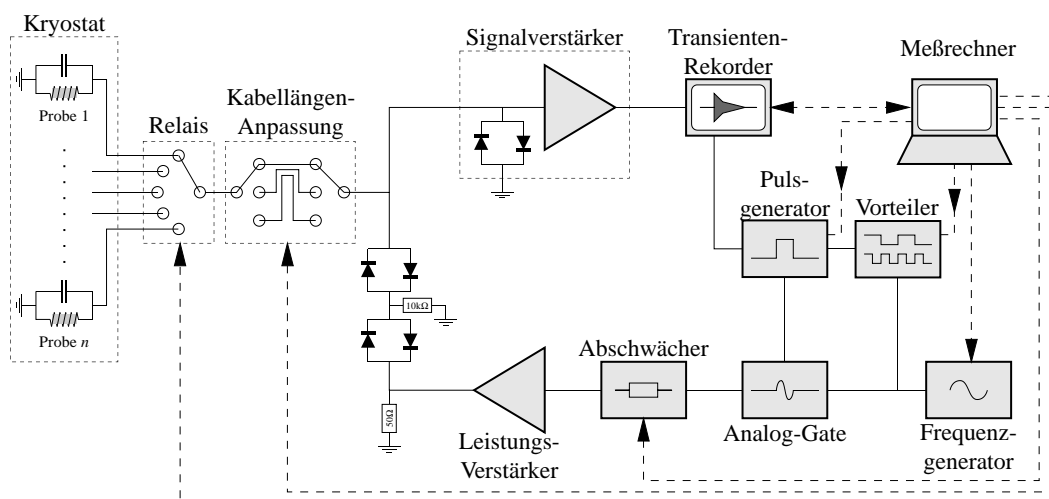


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau des Puls-NMR-Spektrometers.

Das für die Messungen verwendete NMR-Spektrometer (Aufbauschema in Abbildung 2.5) ist aus Gründen der Flexibilität aus Einzelkomponenten zusammengestellt und besitzt folgende Eigenschaften:

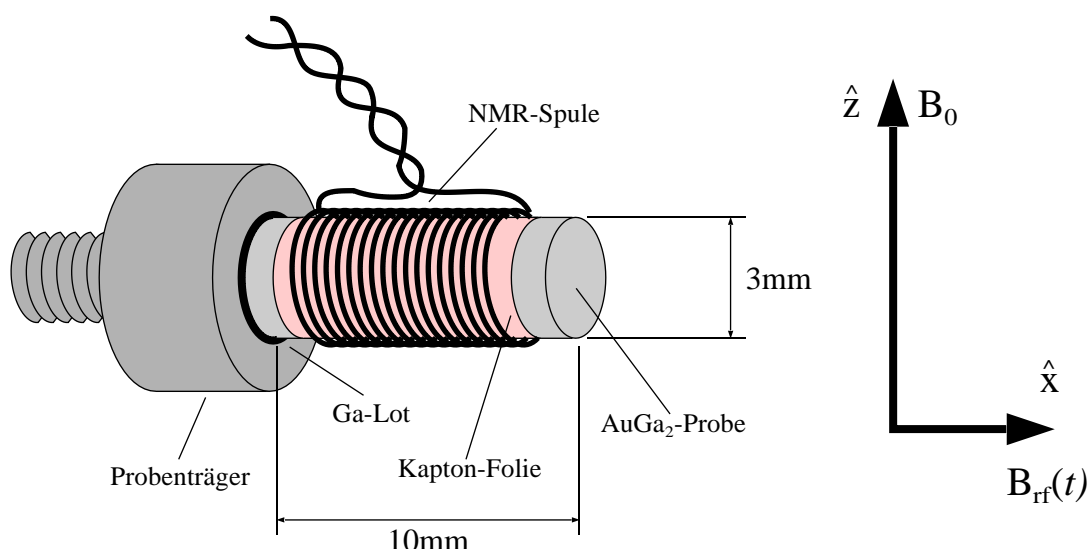
- Der mögliche Frequenzbereich erstreckt sich von 100 kHz bis zu 200 MHz.
- Es können aufeinanderfolgende Pulse mit *starrer Phase* aufgenommen werden, was die Mittelung über mehrere aufgenommene FIDs zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses ermöglicht.
- Die verwendeten Analog-Gates besitzen eine *hohe Sperrdämpfung* von über 90 dB. Zusammen mit den antiparallelen Diodenpärchen nach dem Leistungsverstärker wird so gewährleistet, daß nur der verstärkte Puls und kein Rauschen oder Rest-Hochfrequenzschwingung zur Probenzelle gelangt.
- Zur Signaldetektion können wahlweise *breitbandige* oder auf die zu verstärkende Frequenz *abstimmbare Signalverstärker* mit kurzer Totzeit (typisch  $\approx 5\mu\text{s}$ ) verwendet werden.
- Eine weitere Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erhält man durch Anpassung der Kabellängen nach [Hue97, S. 25f] an die verwendete Pulsfrequenz.

Eine ausführliche Beschreibung des verwendeten Spektrometers befindet sich in [Wag95] und [Göt96].

## Thermometrie

Zur Thermometrie im Temperaturbereich von 0.2 mK bis zu 100 mK stehen zwei Thermometer zur Verfügung. Zum einen ein *Palladium-Eisen Suszeptibilitätsthermometer*, das den Temperaturbereich von 8 mK bis 100 mK abdeckt. Mit Hilfe dieses PdFe-Suszeptibilitätsthermometers ist es möglich, die Temperatur der Experimentenplatte über einen Temperaturregler mit angeschlossenem Heizwiderstand zu stabilisieren. Für Messungen von Temperaturen ab 100 mK bis herunter zu dem mit dem Kryostaten minimal erreichbaren Wert von 0.2 mK wurde das *Platin-NMR-Thermometer* verwendet. Da beide Thermometer keine absoluten Thermometer sind, ist eine Eichung auf die supraleitenden Übergänge eines Wolfram-Fixedpointdevices bei 17 mK und 62 mK möglich.

### 2.2.3 Die NMR-Probe



**Abbildung 2.6: Die AuGa<sub>2</sub> NMR-Probe.** Der Probenhalter wird mit dem M3-Gewinde in die NMR-Experimentenplatte im Hochfeldbereich des unteren Hauptmagneten eingeschraubt. Die Anschlüsse der NMR-Spule werden an ein dort vorhandenes Koax-Terminal angelötet. Von dort aus führt ein Koaxialkabel direkt zum Probenrelais (siehe Abb. 2.5). Die Pfeile geben die Richtungen der am Probenort wirkenden Magnetfelder und die Lage der in dieser Arbeit verwendeten Koordinatenachsen an.

Bevor die AuGa<sub>2</sub>-Probe in den Probenhalter eingesetzt wurde, ist überprüft worden, daß AuGa<sub>2</sub> mit dem als „Lot“ zu verwendendem Gallium kein Eutektikum bildet. Hierzu wurde Gallium (Schmelzpunkt 30°C) durch Bestrahlung mit einer Glühlampe

erwärmt und verflüssigt und ein kleines Stück  $\text{AuGa}_2$  damit benetzt. Nach einer Einwirkungszeit von einer halben Stunde mit ständiger Erwärmung des Galliums und des  $\text{AuGa}_2$  wurde nach Entfernen des flüssigen Galliums keine wahrnehmbare Veränderung an dem  $\text{AuGa}_2$  Testmaterial festgestellt.

Nun wurde die NMR-Probe, ein zylindrisches Stück  $\text{AuGa}_2$ , an dem Ende, das mit dem Probenhalter aus Silber verbunden werden sollte, mit flüssigem Gallium benetzt. Die Bohrung des Probenhalters wurde danach ebenso behandelt. Schließlich wurde die NMR-Probe mit der mit Gallium benetzten Seite in die Bohrung des Probenhalters eingesteckt und im Kühlschrank gelagert, damit sich das Gallium-Lot wieder verfestigt.

Zwischen NMR-Spule und  $\text{AuGa}_2$ -Probe wurde eine  $12\text{ }\mu\text{m}$  dicke Kapton-Folie mit GE-Varnish auf die Mantelseite der Probe geklebt. Die NMR-Spule, die aus isoliertem Kupferdraht mit  $50\text{ }\mu\text{m}$  Durchmesser (Drahtradius  $15\text{ }\mu\text{m}$  mit einer Lack-Isolationsschicht von  $10\text{ }\mu\text{m}$ ) besteht, wurde dann auf die Kapton-Folie gewickelt. Auf der zur Verfügung stehenden Länge der Kapton-Folie befinden sich 105 Spulenwindungen. Schließlich wurde die Spule noch mit GE-Varnish fixiert und die Anschlußdrähte verdreht.

Der Einbau der Probe erfolgte auf der NMR-Experimentenplatte, die sich, wie aus Abbildung 2.4 ersichtlich im Bereich des unteren Hauptmagneten befindet. Der Probenträger wurde in die auf der Experimentenplatte befindlichen M3-Gewinde eingeschraubt. Die Anschlußdrähte wurden zur Verhinderung von elektrischen Kontakten in einem Schlauch aus Glasfasergeflecht bis zum Anschluß an die vorhandenen Koaxialkabel an der Experimentenplatte geführt und dort angelötet. Der Glasfaserschlauch wurde schließlich auf der ganzen Länge fixiert.

## 2.3 NMR-Messungen

### 2.3.1 Messung der Spin-Gitter Relaxationzeit $T_1$

#### Grundlagen

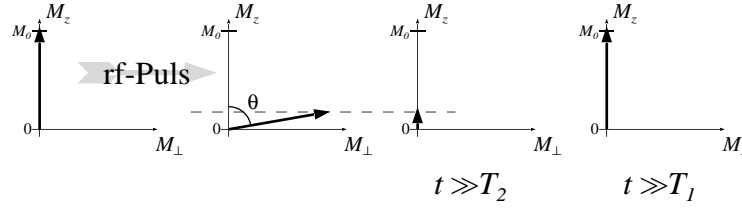
Unter den Annahmen

- $\mathbf{B}_{\text{eff}} \parallel \mathbf{B}_0$ , da daß äußere Magnetfeld  $|\mathbf{B}_0|$  viel größer als die Beiträge der inneren Felder  $|\mu_0 (\mathbf{D} + \boldsymbol{\lambda}) \mathbf{M}|$  ist.
- $t \gg T_2$  d. h. nach erfolgter vollständiger Relaxation der zur  $z$ -Richtung senkrechten Komponenten der Magnetisierung der Probe ( $M_x = 0$  und  $M_y = 0$ ) (siehe dazu auch Abbildung 2.7).

folgt für die  $z$ -Komponente der Magnetisierung  $M_z$  für den freien Induktionszerfall nach Pulsende eine einfache Differentialgleichung. Sie beinhaltet nun nur noch den Term der Spin-Gitter Relaxation:

$$\dot{M}_z = -\frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.6)$$





**Abbildung 2.7: Schema der Kernspinrelaxation in Metallen** ( $T_2 \ll T_1$ ). Dargestellt ist das Verhalten des Vektors der makroskopisch meßbaren Magnetisierung  $\mathbf{M}$  der Probe im Laborsystem, wie es durch die Blochgleichung (1.6) vorgegeben wird.  $M_\perp = \sqrt{M_x^2 + M_y^2}$  stellt den Betrag der Komponente der Magnetisierung dar, die senkrecht zur  $z$ -Richtung ist. Diese Komponente  $M_\perp$  relaxiert nach der Auslenkung von  $\mathbf{M}$  durch den HF-Puls aufgrund der Dephasierung der einzelnen Spins mit der Konstante  $\frac{1}{T_2}$  auf Null zurück (Spin-Spin Relaxation), der langsamere Energieaustausch zwischen dem Spinsystem und dem Wärmebad der Leitungselektronen findet für  $t \gg T_2$  statt, währenddessen sich die Spintemperatur mit der Zeitkonstante  $\frac{1}{T_1}$  der Temperatur der Leitungselektronen annähert (Spin-Gitter Relaxation).

Nach dieser Differentialgleichung für  $M_z$  ergibt sich mit den Randbedingungen

$$\lim_{t \rightarrow \infty} M_z(t) = M_0 \quad \text{und} \quad M_z(t=0) = M_{z0} \quad \text{mit} \quad |M_{z0}| < M_0 \quad (2.7)$$

ein exponentieller Abfall von  $M_z$  auf den Wert der Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht mit dem Wärmebad  $M_0 = M_{\text{sat}} P\left(\frac{B}{T}\right)$  hin:

$$M_z(t) = M_0 - (M_0 - M_{z0}) \exp\left\{-\frac{t}{T_1}\right\} \quad (2.8)$$

Für einen beliebigen Tippingwinkel  $\theta$  ergibt sich für die Werte der Magnetisierung parallel und senkrecht zum äußeren Magnetfeld  $B_0$  nach dem ersten HF-Puls (zur Zeit  $t = 0$ ):

$$M_z(t=0) = M_0 \cos \theta \quad (2.9)$$

$$M_0 \propto M_\perp(t=0) = \sqrt{M_x(t=0)^2 + M_y(t=0)^2} = M_0 \sin \theta \quad (2.10)$$

Dieser erste HF-Puls dient dazu, das Spinsystem definiert aus dem Gleichgewicht auszulenken. Mit Hilfe des zweiten HF-Pulses ist es dann möglich, die momentane zeitliche Entwicklung der Relaxation der  $z$ -Komponente der Magnetisierung abzufragen.

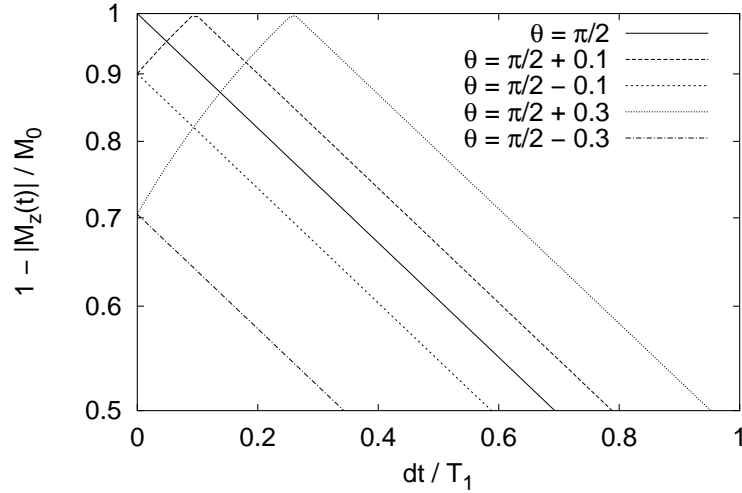
Für die zeitliche Entwicklung von  $M_z$  nach dem ersten HF-Puls gilt:

$$M_z(t) = M_0 \left[ 1 - (1 - \cos \theta) \exp\left\{-\frac{t}{T_1}\right\} \right] \quad (2.11)$$

Um dies nun zu messen, strahlt man nach einer variablen Verzögerungszeit  $dt$  einen zweiten HF-Puls mit demselben Tippingwinkel  $\theta$  zur Abfrage der momentanen Entwicklung von  $M_z(t)$  ein. Danach ist der Betrag der  $z$ -Komponente der Magnetisierung zum Zeitpunkt des Abfragepulses  $|M_z(dt)|$  proportional zur Größe der Komponente  $M_\perp$  der Magnetisierung senkrecht zum äußeren Magnetfeld:

$$|M_z(dt)| \propto M_\perp = \sin \theta |M_z(dt)| = \sin \theta M_0 \left| 1 - (1 - \cos \theta) \exp\left\{-\frac{dt}{T_1}\right\} \right| \quad (2.12)$$

Wenn man nun die Auswertung der Meßwerte simuliert und aus (2.12) und (2.10) den Quotienten  $\frac{|M_z(dt)|}{M_0}$  bildet und dann, um einen exponentiellen Abfall zu erhalten,  $1 - \frac{|M_z(dt)|}{M_0}$  über  $dt$  aufträgt, erhält man einen Verlauf, der in Abbildung 2.8 abhängig vom Tippingwinkel  $\theta$  der HF-Pulse dargestellt ist. Demnach kann man also nach dem



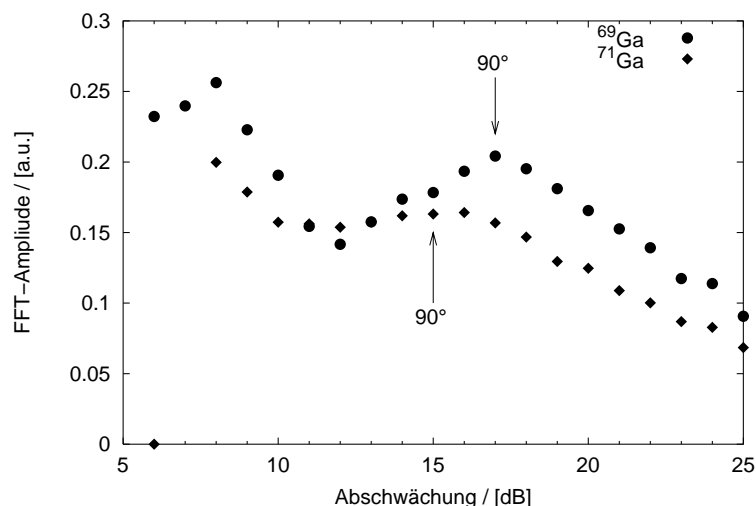
**Abbildung 2.8:** Theoretischer Verlauf der Meßergebnisse der  $T_1$ -Messung in der verwendeten Auftragung  $1 - \frac{|M_z(dt)|}{M_0}$  über  $dt$  bei Abweichung vom Tippingwinkel  $\theta = 90^\circ$ . Den Knick bei kleinem  $dt$  erhält man, wenn man das System „über-tippt“, d. h. bei  $\theta > 90^\circ$ . Die Auswirkungen dieses Verlaufs auf die erhaltenen Meßpunkte zeigen sich für das aufgrund des Skineffekts vorhandene inhomogene Tipping bei den durchgeführten Messungen.

zweiten HF-Puls ein Spulensignal messen, dessen Resonanzlinienamplitude proportional zum Wert der mittleren Magnetisierung in  $z$ -Richtung zum Zeitpunkt des zweiten Pulses ist. Man hat also hier die Möglichkeit, die zeitliche Entwicklung der Relaxation der Magnetisierung  $M_z$  zu bestimmen. Ein Nachteil dieser Methode ist jedoch, daß man mit jeder derartigen Zwei-Puls-Sequenz nur jeweils eine Verzögerungszeit  $dt$  messen kann und danach wieder auf die vollständige Relaxation von  $M_z$ , die mehrere  $T_1$  dauert, warten muß. Dies ist bei Messungen mit Temperaturen unter etwa 1 mK problematisch, da die  $T_1$ -Relaxationszeiten auf Werte über 15 min ansteigen. Während der Wartezeit zwischen den Pulssequenzen driftet die Temperatur der Kernstufe (= Wärmereservoir des Experiments) zu höheren Temperaturen, was bei der Auswertung der Meßdaten berücksichtigt werden muß.

### Festlegung der Meßparameter

Wie aus Gleichung (2.12) ersichtlich ist, erhält man die größte Änderung im Signal proportional  $M_z(dt)$  für einen Tippingwinkel  $\theta = 90^\circ$ . Da es sich bei der AuGa<sub>2</sub>-Probe jedoch um eine massive Metallprobe handelt, verhindert der auftretende Skineffekt ein homogenes Tipping in die Tiefe der Probe hinein. Deshalb kann man nur von einem mittleren Tippingwinkel  $\theta$  sprechen. Hier wurde als Ersatz für einen Tippingwinkel

von  $90^\circ$  eine Anregung des Kernspinsystems gewählt, bei der man, wenn man sich von schwachen Anregungen nähert, das erste Maximum in der Linienintensität erhält. Die Positionen dieser „ $90^\circ$ “-Pulse sind in Abbildung 2.9 eingezeichnet, in der die Amplituden der Resonanzlinien nach Hochfrequenzpulsen mit verschiedenen Anregungsstärken dargestellt sind.



**Abbildung 2.9: Bestimmung des Tippingwinkels  $\theta$ .** Die Amplitude der jeweiligen NMR-Linie ist über der variierten Abschwächung der Amplitude des Pulses bei einer Anregungsfrequenz von 4.184 MHz ( $^{69}\text{Ga}$ ) bzw. 5.318 MHz ( $^{71}\text{Ga}$ ) und einer Pulsdauer von 30 Perioden aufgetragen. Zusätzlich sind die für die  $T_1$ -Messung verwendeten Positionen der „ $90^\circ$ “-Pulse eingezeichnet. Diese Messung wurde bei einer stabilisierten Temperatur von ca. 60 mK durchgeführt.

### Messung der Spin-Gitter Relaxationzeit $T_1$

Es wurde abwechselnd an den Galliumisotopen  $^{69}\text{Ga}$  und  $^{71}\text{Ga}$  die Spin-Gitter Relaxation wie oben beschrieben gemessen. Die FIDs nach beiden HF-Pulsen in der Sequenz wurden mit einem Speicheroszilloskop aufgenommen und vom Computer eingelesen und zur Auswertung abgespeichert. Zwischen den Pulssequenzen wurde eine Wartezeit eingehalten, die in der Größenordnung von  $5T_1$  liegt, damit die Magnetisierung der Galliumisotope wieder vollständig auf ihren Gleichgewichtswert zurückrelaxieren kann. Bei einer Wartezeit von  $5T_1$  zwischen den Sequenzen ergibt sich ein Fehler von  $e^{-5} = 0.0067$ , also von unter einem Prozent, für die Messung von  $M_0$ . Die Verzögerungszeiten  $dt$  wurden so gewählt, daß sie den Bereich von 0s bis  $3T_1$  gleichmäßig abdecken. Bei späteren Messungen wurden die Wartezeiten zwischen den Pulssequenzen und die zu messenden Verzögerungszeiten  $dt$  automatisch vom Meßprogramm für die jeweilige Temperatur, aus der in der ihrer Größenordnung bereits bekannten Spin-Gitter Relaxationzeit  $T_1$  berechnet und verwendet.

## Auswertung der Meßdaten

Von den aufgenommenen FIDs wurden mittels Fouriertransformation (FFT) die Resonanzspektren in den Frequenzbereichen der Gallium- und Kupfer-NMR-Linien berechnet. Schließlich wurden die NMR-Linien dann noch an die vier Parameter

- Linienlage (in Hz)
- Linienbreite (in Hz)
- Absorption der Linie
- Dispersion der Linie

einer Fouriertransformierten eines idealen FIDs angepaßt. Diese ideale Resonanzlinie erhält man aus der Fouriertransformation des Produkts der exponentiell abfallenden Hüllfunktion mit einer Sinusschwingung. Sie ist einer Lorentzlinie ähnlich (siehe Abb. 2.10).

Die Amplitude der Resonanzlinie des betrachteten Isotops ergibt sich aus dem geometrischen Mittel von Absorption und Dispersion. Sie ist bei konstanter Linienbreite proportional zur transversalen Komponente der Magnetisierung  $M_{\perp}$  des jeweiligen Isotops nach Ende des HF-Pulses. Daraus erhält man folgende Informationen:

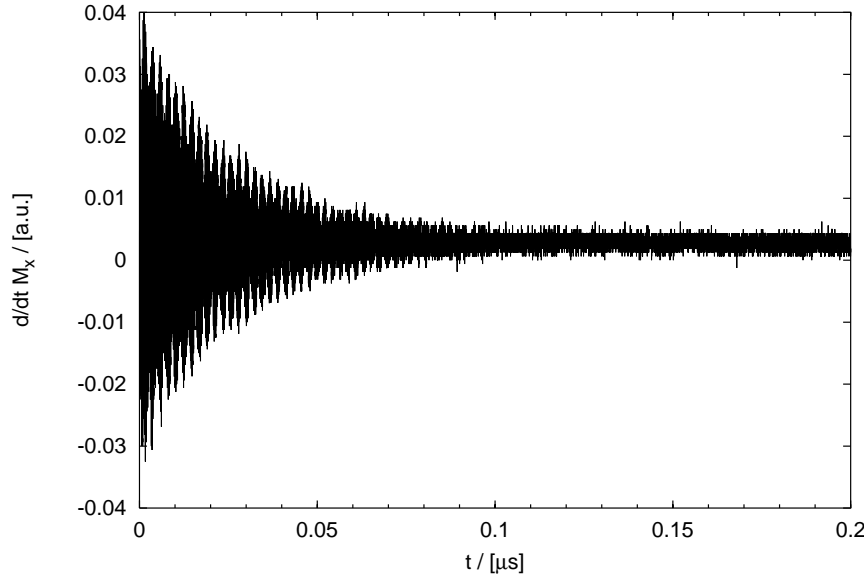
- Die Amplitude der Resonanzlinie im ersten FID ist proportional zur Gleichgewichtsmagnetisierung  $M_0$ .
- Die Amplitude der Resonanzlinie im zweiten FID ist dagegen proportional zum momentanen Wert der Magnetisierung  $|M_z(dt)|$  in  $z$ -Richtung zu Beginn des zweiten HF-Pulses.

Da die Proportionalitätsfaktoren von  $M_0$  und  $|M_z(dt)|$  identisch sind, kann man somit den Quotienten der Magnetisierungen direkt aus dem Quotienten der Amplituden der Resonanzlinie bestimmen:

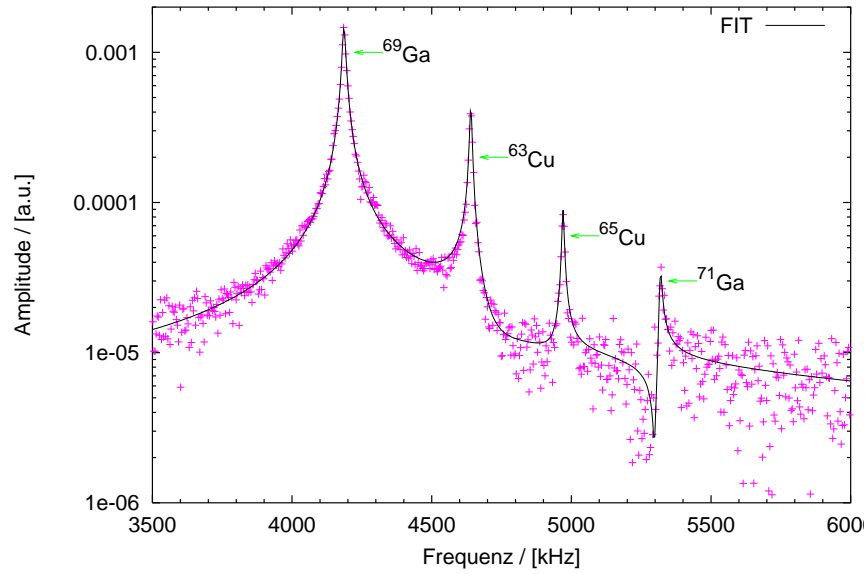
$$\frac{|M_t(dt)|}{M_0} = \frac{A_{\text{Puls2}}}{A_{\text{Puls1}}} \quad (2.13)$$

Wenn man nun  $1 - \frac{|M_t(dt)|}{M_0}$  gegen die Verzögerungszeit  $dt$  aufträgt, erhält man die exponentielle Relaxation von  $M_z$ . Die Messungen, die bei konstanter Temperatur durchgeführt wurden, können so einfach durch Bestimmung der Geradensteigung bei logarithmischer Auftragung von  $1 - |M_z(dt)|/M_0$  gegen die Verzögerungszeit  $dt$  ausgewertet werden. In dieser Darstellung ergibt sich die Spin-Gitter Relaxationzeit nach (2.12) aus dem Kehrwert der Geradensteigung der Anpassungsgerade. Die in den Abbildungen 2.12 und 2.11 gezeigten Fehlerbalken folgen aus dem statistischen Fehler des least-square-Fits der NMR-Linien im Frequenzspektrum und sind als Anhaltspunkt für den Meßfehler in der logarithmischen Darstellung zu betrachten.

In Abbildung 2.12 ist das Ergebnis der ersten Messung von  $T_1$  bei einem Feld  $B_0 = 140$  mT dargestellt. Bei dieser Messung wurde die Größe  $M_0$  nur einmal, zu Beginn der Meßreihe, bestimmt. Bei den darauf folgenden Messungen von  $T_1$  bei einem Feld

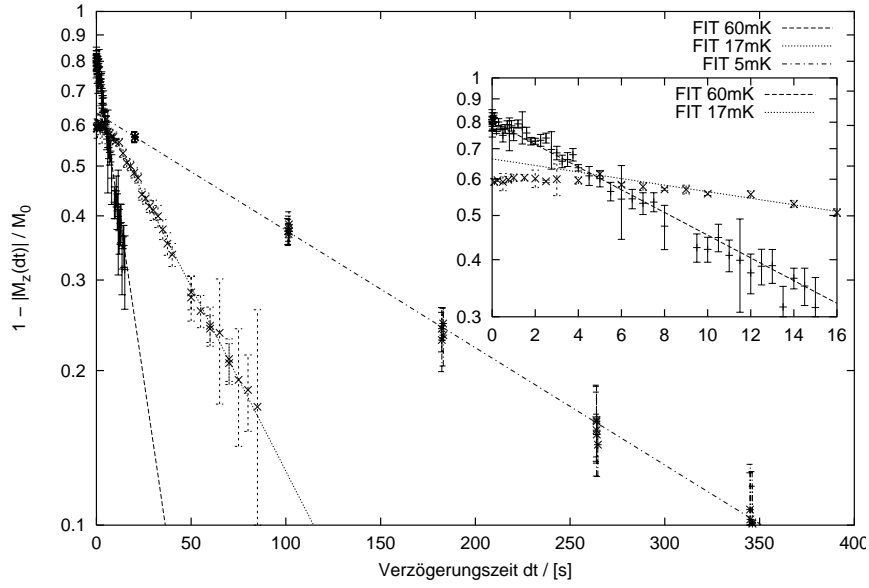


(a) aufgenommener freier Induktionszerfall der AuGa<sub>2</sub>-Probe (**Parameter:**  $B_0 = 400$  mT,  $\nu_{rf} = 4.184$  MHz,  $t_{\text{Puls}} = 7.2 \mu\text{s}$ , Abschwächung: 17 dB, Temperatur(Pt-NMR): 6.1 mK)

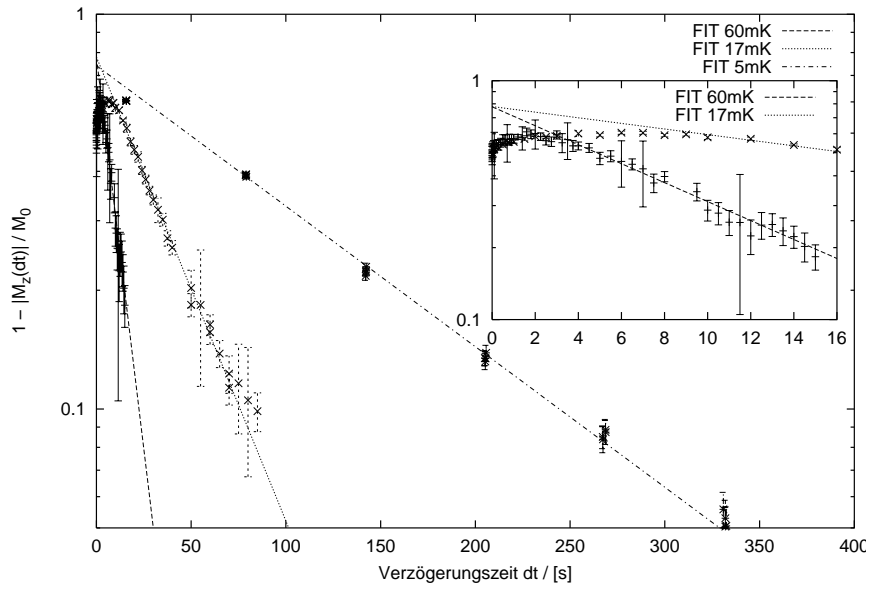


(b) Frequenzspektrum des FID (Kreuze) mit NMR-Linien-Anpassung (durchgezogene Linie)

**Abbildung 2.10: Ein gemessener freier Induktionszerfall aus der  $T_1$ -Messung. Im berechneten Frequenzspektrum sieht man in der Reihenfolge von tiefen zu hohen Frequenzen hin die NMR-Linien von  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$  und  $^{71}\text{Ga}$ .**

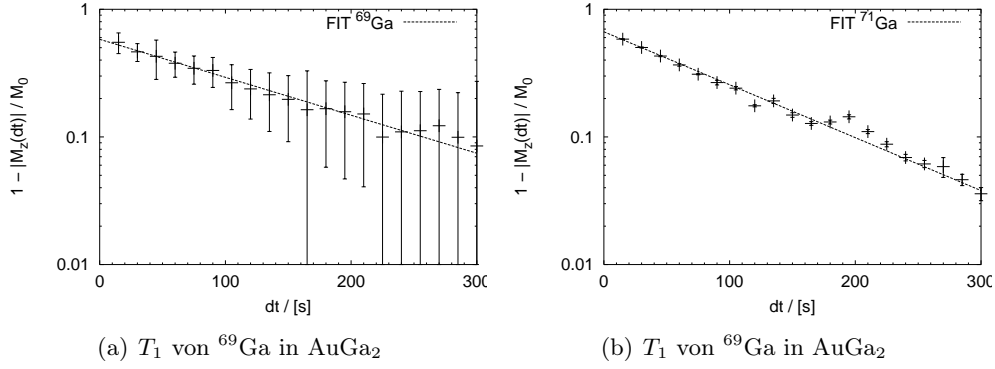


(a)  $T_1$  von  $^{69}\text{Ga}$  in  $\text{AuGa}_2$  mit  $B_0 = 400$  mT



(b)  $T_1$  von  $^{71}\text{Ga}$  in  $\text{AuGa}_2$  mit  $B_0 = 400$  mT

**Abbildung 2.11: Ergebnisse der  $T_1$ -Messungen bei 400 mT bei Temperaturen  $T=5.5$  mK, 17 mK und 60 mK.** Das Abweichen der Punkte von der Anpassungsgerade bei kurzen Verzögerungszeiten  $dt$ , das vor allem im Ausschnittsbild deutlich zu sehen ist, wird im Text diskutiert. [Parameter:  $B_0 = 400$  mT,  $\nu(^{69}\text{Ga}) = 4.184$  MHz,  $\nu(^{71}\text{Ga}) = 5.318$  MHz, Pulsdauer: 30 Perioden, Abschwächung:  $^{69}\text{Ga}$ : 17 dB /  $^{71}\text{Ga}$ : 15 dB]



**Abbildung 2.12: Ergebnisse der  $T_1$ -Messungen bei 140 mT bei einer stabilisierten Temperatur von 5.5 mK.** [Parameter:  $B_0 = 140 \text{ mT}$ ,  $\nu(^{69}\text{Ga}) = 1.455 \text{ MHz}$ ,  $\nu(^{71}\text{Ga}) = 1.850 \text{ MHz}$ , Pulsdauer: 10 Perioden, Abschwächung:  $^{69}\text{Ga}$ : 20 dB /  $^{71}\text{Ga}$ : 18 dB]

$B_0 = 400 \text{ mT}$  wurden die FIDs beider Pulse, wie oben beschrieben aufgezeichnet und man erhält daraus ein  $M_0$  für jede Pulssequenz.

Die deutliche Abweichung der Meßpunkte von der Anpassungsgeraden bei kurzen Verzögerungszeiten, die vor allem in den Ausschüßen in Abbildung 2.11 zu sehen ist, soll hier kurz diskutiert werden. In Abbildung 2.8 sieht man den theoretischen Verlauf der gemessenen Kurven für ein definiertes homogenes Tipping der Kernspins. Wenn man nun eine infolge des Skineffekts gegebene reale Verteilung der Tippingwinkel annimmt, wird es zu einer Überlagerung einer Kurvenschar nach Abbildung 2.8 kommen, die durch die vorliegende Verteilung von Tippingwinkel bestimmt ist. Die Abrundung im gemessenen Verlauf von  $1 - \frac{|M_z(dt)|}{M_0}$  bei kleinen Verzögerungszeiten  $dt$  weist also auf die Existenz von Tippingwinkeln größer als  $90^\circ$  hin. Da die Abweichungen von der Anpassungsgeraden bei der Messung von  $^{71}\text{Ga}$  höher sind als bei  $^{69}\text{Ga}$ , kann man sogar sagen, daß die Spins von  $^{71}\text{Ga}$  stärker angeregt wurden als die von  $^{69}\text{Ga}$ .

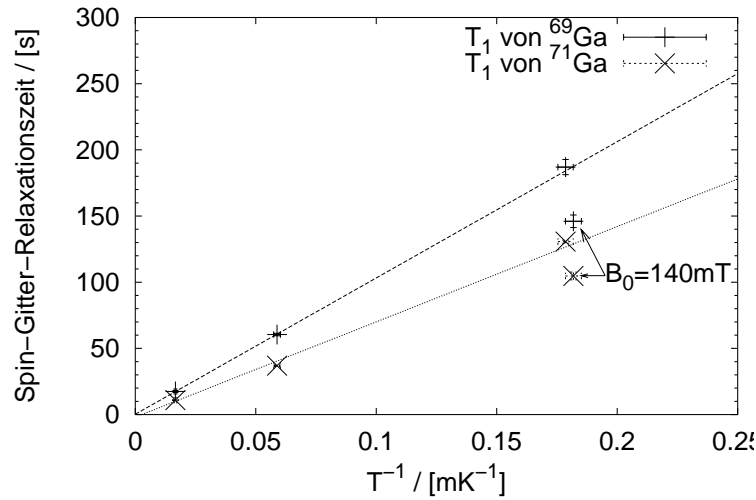
Anhand der Ergebnisse der bei konstanter Temperatur durchgeführten Messungen der Spin-Gitter Relaxationzeit kann man nun die Gültigkeit der Korringa-Relation (nach Gleichung (1.29))

$$T_1 = \frac{\kappa}{T_{\text{el}}} \quad (2.14)$$

überprüfen. Aus der Anpassungsgeraden in Abbildung 2.13 ergeben sich folgende Werte für die Korringakonstanten der Galliumisotope in  $\text{AuGa}_2$  bei einem Magnetfeld von  $B_0 = 400 \text{ mT}$ :

$^{69}\text{Ga}$ :	$1030 \pm 13 \text{ mK s}$
$^{71}\text{Ga}$ :	$720 \pm 54 \text{ mK s}$

Nachdem durch die Messungen bei konstanter Temperatur nachgewiesen wurde, daß die Spin-Gitter Relaxationzeit  $T_1$  von Gallium in  $\text{AuGa}_2$  eine Temperaturabhängigkeit nach der Korringa-Relation (2.14) zeigt, kann man auch Messungen von  $T_1$  durchführen, in deren Verlauf die Temperatur der Probe nicht konstant ist.



**Abbildung 2.13: Ergebnisse der  $T_1$ -Messungen.** In der Auftragung der gemessenen Spin-Gitter Relaxationzeiten über  $\frac{1}{T}$  kann man die Gültigkeit der Korringarelation für die  $T_1$ -Messung bei  $B_0 = 400 \text{ mT}$  überprüfen. Die Korringa-Konstante  $\kappa$  ergibt sich aus der Geradensteigung der Anpassungsgerade. Die Meßpunkte der Messung bei  $B_0 = 140 \text{ mT}$ , für die sich eine geringere Korringakonstante ergibt, sind gekennzeichnet.

### $T_1$ -Messungen bei variabler Probentemperatur

Für die Messungen während der Aufwärm drift nach Entmagnetisierung der Kupferkernstufe muß in der Auswertung die sich während der Messung ändernde Temperatur der Probe zuerst aus den Meßwerten bestimmt und dann bei der weiteren Auswertung berücksichtigt werden. Hierbei ist die Vorgehensweise wie folgt:

Die Bestimmung der Temperatur der Probe (hier der Spintemperatur) geschieht nach dem Curie-Gesetz aus der zur Magnetisierung  $M_0$  proportionalen Amplitude  $A_{\text{Puls1}}$  des FIDs nach dem ersten HF-Puls.

$$T_{\text{AuGa}_2} = \frac{c_{\text{Curie}}}{M_0} \implies c_{\text{Curie}} = M_0 T_{\text{AuGa}_2} \quad (2.15)$$

Die Curiekonstante  $c_{\text{Curie}}$  kann man aus dieser Gleichung jedoch nicht bestimmen, da  $T_{\text{AuGa}_2}$  ebenfalls unbekannt ist. Man kann aber die unbekannte Probentemperatur  $T_{\text{AuGa}_2}$  durch die bekannte Temperatur am Pt-NMR-Thermometer  $T_{\text{Pt}}$  und einen unbekannten Temperaturgradienten  $\Delta(T_{\text{AuGa}_2}, T_{\text{Pt}})$  ausdrücken:

$$T_{\text{AuGa}_2} = T_{\text{Pt}} + \Delta(T_{\text{AuGa}_2}, T_{\text{Pt}}) \quad (2.16)$$

Wieder in die Gleichung (2.15) zur Bestimmung der Curie-Konstante eingesetzt erhält man:

$$c_{\text{Curie}} = M_0 T_{\text{Pt}} + M_0 \Delta(T_{\text{AuGa}_2}, T_{\text{Pt}}) \quad (2.17)$$

Nun kann man für hohe Temperaturen ( $T \approx 60 \text{ mK}$ ) den Beitrag des Temperaturgradienten  $\Delta(T_{\text{AuGa}_2}, T_{\text{Pt}})$  im Vergleich zur Temperatur  $T_{\text{Pt}}$  vernachlässigen. Somit



kann man die Curie-Konstante zur Bestimmung der Temperatur der AuGa<sub>2</sub>-Probe näherungsweise berechnen:

$$c_{\text{Curie}} \approx M_0 T_{\text{Pt}} \quad (2.18)$$

Anstelle von  $M_0$  verwendet man die Amplitude  $A_{\text{Puls1}}$  der NMR-Linie im FID des ersten HF-Pulses des jeweils gemessenen Galliumisotops. Die experimentelle Curie-Konstante bestimmt man durch Mittelung des Produkts von  $T_{\text{Pt}}$  und  $A_{\text{Puls1}}$  über alle Meßwerte mit  $T_{\text{Pt}} > 50 \text{ mK}$ . Sobald eine Curie-Konstante für eine Meßreihe an einem Isotop bestimmt ist, läßt sich nach dem Curiegesetz (1.20) die Proben temperatur für alle mit den gleichen Parametern gemessenen FIDs aus dem jeweiligen  $A_{\text{Puls1}}$  bestimmen. Die Thermometrie der Messung kann dann alleine durch die aus dem FID des Referenzpulses bestimmten Amplituden  $A_{\text{Puls1}}$  erhalten werden. In Abbildung 2.14 ist die so bestimmte Temperatur  $T_{\text{AuGa}_2}$  der Probe über der Temperatur  $T_{\text{Pt}}$  aufgetragen, die mit dem Platin-NMR-Thermometer gemessen wurde. Die unter 1 mK auftretenden Abweichungen können verschiedene Ursachen haben. Zum einen steigt der Einfluß des Temperaturgradienten  $\Delta(T_{\text{AuGa}_2}, T_{\text{Pt}})$  bei tieferen Temperaturen an und zusätzlich verläßt man im Feld von  $B_0 = 400 \text{ mT}$  und bei Temperaturen unter 0.6 mK den Gültigkeitsbereich des Curie-Gesetzes, das nur eine Näherung der Brillouin-Funktion für „hohe“ Temperaturen darstellt (In Abbildung 2.20 ist der Verlauf der Polarisation von AuGa<sub>2</sub> für tiefe Temperaturen dargestellt).

Nun kann man analog zu den Messungen bei konstanter Temperatur die Meßwerte zu  $1 - \frac{|M_z(dt)|}{M_0} = 1 - \frac{A_{\text{Puls2}}}{A_{\text{Puls1}}}$  zusammengefaßt auftragen. Da die Gültigkeit der Korringarelation für Gallium in AuGa<sub>2</sub> im Rahmen der Meßfehler im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, kann man nun zu einer von der Temperatur unabhängigen Darstellung der Abszissenwerte übergehen. Hierzu multipliziert man die bekannte Verzögerungszeit  $dt$  mit der aus dem Curie-Gesetz ermittelten Proben temperatur  $T_{\text{AuGa}_2}$  und verwendet also eine Auftragung von  $1 - \frac{A_{\text{Puls2}}}{A_{\text{Puls1}}}$  über  $dt T_{\text{AuGa}_2}$ . Aus der Anpassung einer Exponentialfunktion  $a \cdot e^{-b \cdot x}$  mit den Parametern  $a$  und  $b$  an die so erhaltenen Punkte erhält man nun direkt die Korringakonstante  $\kappa$ . Diese ergibt sich dann aus dem Kehrwert des Parameters  $b$ . Die Datenpunkte und die daran angepaßte Exponentialfunktion sind in Abbildung 2.15 sehen.

Aus dieser Messung erhält man einen Wert für die Korringakonstanten der Galliumisotope in AuGa<sub>2</sub> von

<sup>69</sup> Ga:	$1158 \pm 62 \text{ mK s}$
<sup>71</sup> Ga:	$697 \pm 18 \text{ mK s}$

### 2.3.2 Messung der Spin-Spin Relaxationzeit $T_2$

Die Spin-Spin Relaxationzeit  $T_2$  wurde mittels eines Spin-Echos nach der Hahnschen Pulssequenz ( $90^\circ - \tau - 180^\circ$ ) gemessen. Damit man die Amplitude von Spin-Echos nach Zeiten  $2\tau$  messen kann, die in der Größenordnung der Zerfallszeit des FIDs liegen, wurde die effektive Spin-Spin Relaxationzeit  $T_2^*$  mit Hilfe eines zusätzlichen starken Magnetfeldgradienten am Probenort nach Gleichung (1.9) verringert und somit der FID stark verkürzt. Dieser Gradient wird mit Hilfe der Gradientenspule erzeugt, die sich am unteren Hauptmagneten befindet (siehe Abb. 2.4). Der Strom durch die untere Gradientenspule wurde auf 50 A eingestellt, woraus sich nach der Herstellerangabe ein Magnetfeldgradient von  $0.28 \frac{\text{mT}}{\text{cmA}} \cdot 50 \text{ A} = 14 \frac{\text{mT}}{\text{cm}}$  ergibt.

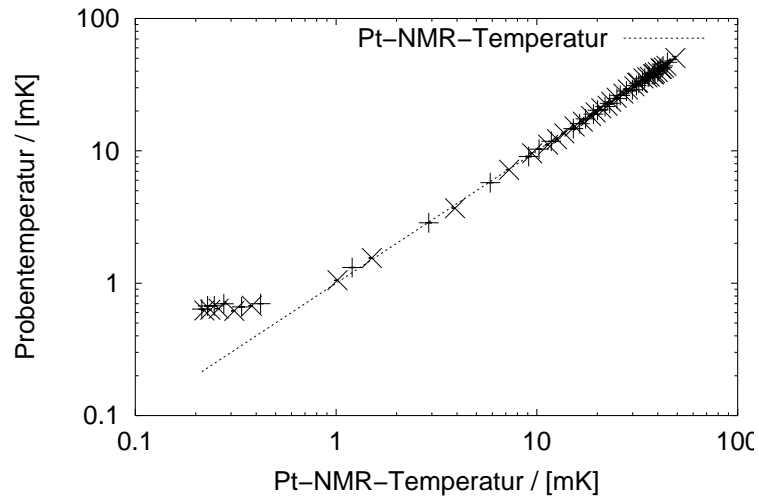


Abbildung 2.14: Abweichung der mit Hilfe des Curie-Gesetzes bestimmten Proben-temperatur von der Pt-NMR-Temperatur. Aus der  $T_1$ -Messung während der Aufwärm-drift nach Entmagnetisierung der Kupferkernstufe

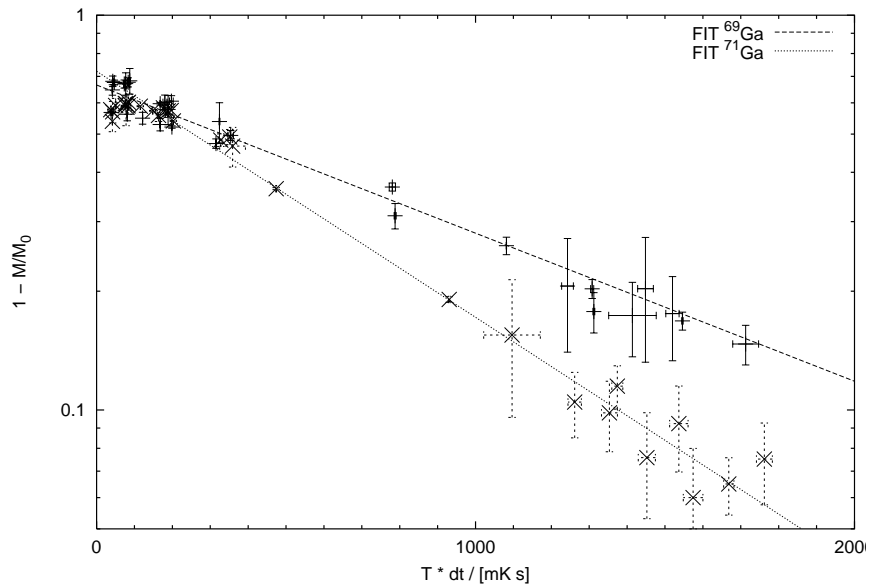


Abbildung 2.15: Temperaturunabhängige Auftragung von  $1 - \frac{|M_z(dt)|}{M_0}$  mit Anpassung an die Korringarelation. Ergebnis der  $T_1$ -Messung während der Aufwärm-drift nach Entmagnetisierung der Kupferkernstufe. [Parameter:  $B_0 = 400 \text{ mT}$ ,  $\nu(^{69}\text{Ga}) = 4.184 \text{ MHz}$ ,  $\nu(^{71}\text{Ga}) = 5.318 \text{ MHz}$ , Pulsdauer: 30 Perioden, Abschwächung:  $^{69}\text{Ga}$ : 17 dB /  $^{71}\text{Ga}$ : 15 dB]

## Die Linienform bei starken Magnetfeldgradienten

Nach Anlegen des Magnetfeldgradienten änderte die Resonanzlinie deutlich ihre Form von der bekannten NMR-Resonanzlinie zu einer Doppellinie (zu sehen im Spektrum in Abbildung 2.18). Dies lässt sich folgendermaßen erklären: Durch den Skineffekt wird bei der NMR an massiven Metallproben nur eine oberflächenschicht mit der Dicke der Skintiefe angeregt und auch detektiert. Da nun zusätzlich zum statischen Feld  $B_0$  ein Magnetfeldgradient in  $z$ -Richtung an der Probe vorliegt, folgt daraus eine Verteilung von NMR-Resonanzfrequenzen, die von den Beiträgen der Probe zu verschiedenen  $z$ -Komponenten bestimmt wird. Ein einfaches Modell für die Auswirkungen des Skineffekts auf die Linienform ist ein dünnwandiges Rohr mit dem Probenradius  $R$  und Wandstärke  $\delta$  in der Größenordnung der Skintiefe, für das der Skineffekt vernachlässigbar und somit ein homogenes Tippingverhalten vorliegt. Es ergibt sich ein radialer Beitrag zum NMR-Signal, der durch das Produkt zweier Stufenfunktionen gegeben ist,

$$a(r) = \Theta(R - r)\Theta(\delta - (R - r)) \quad (2.19)$$

Wobei für den Abstand  $r$  von der Proben- oder Rohrachse in dem hier verwendeten Koordinatensystem (siehe Abb 2.16(a)) aufgrund der Zylindersymmetrie  $r = \sqrt{y^2 + z^2}$  gilt. Der Beitrag zu einem bestimmten Magnetfeld ist wegen der Linearität von Gleichung (1.1) proportional zur NMR-Resonanzfrequenz. Bei dem vorhandenen Gradienten des Magnetfeldes in  $z$ -Richtung ist der Beitrag  $b(z)$  zur Resonanzfrequenz somit proportional dem Integral von  $a(r)$  über  $y$  bei fester  $z$ -Koordinate:

$$b(z) = \int_{-R}^{+R} a(\sqrt{y^2 + z^2}) dy \quad (2.20)$$

Der Verlauf dieses Integrals in Abhängigkeit von der  $z$ -Koordinate ist in Abbildung 2.16 dargestellt. Das Aussehen der Resonanzlinie im NMR-Spektrum erhält man nun aus der Überlagerung aller Beiträge  $b(z(\nu_{\text{Larmor}}))$  über die Probe hinweg. Das heißt durch Faltung der Funktion in Abb 2.16(b) mit einer NMR-Resonanzlinie ohne Magnetfeldgradient.

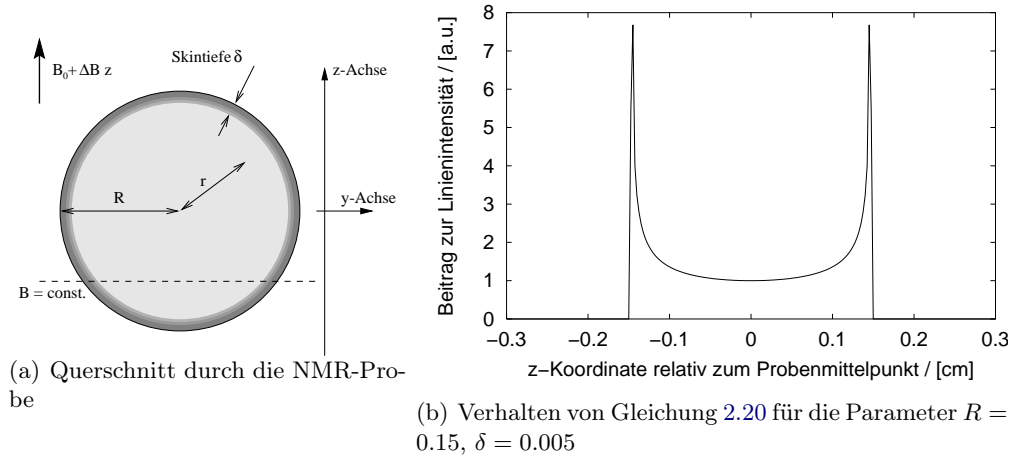
Auf diese Weise kann man für das Modell den Magnetfeldgradienten aus dem Abstand der beiden Spitzen der Resonanzlinie bestimmen. Aus Abbildung 2.18 ergibt sich für den Abstand der Spitzen  $\Delta\nu = 61 \pm 20$  kHz. Für den Magnetfeldgradienten ergibt sich nun folgende Formel:

$$\nabla B = \frac{\Delta\nu}{\gamma \Delta z} = \frac{100 \pm 50 \text{ kHz}}{13.001 \frac{\text{kHz}}{\text{mT}} 0.3 \text{ cm}} = 16 \pm 5 \frac{\text{mT}}{\text{cm}} \quad (2.21)$$

Der so errechnete Wert stimmt innerhalb der Fehler mit der Herstellerangabe von  $14 \frac{\text{mT}}{\text{cm}}$  bei einem Spulenstrom von 50 A für die Gradientenspule überein.

## Durchführung der Messung

Das Prinzip der Wirkung der  $90^\circ - \tau - 180^\circ$  Pulssequenz zur Messung der Spin-Spin Relaxationszeit  $T_2$  ist aus Abbildung 2.17 ersichtlich. Die nach dem ersten  $90^\circ$  HF-



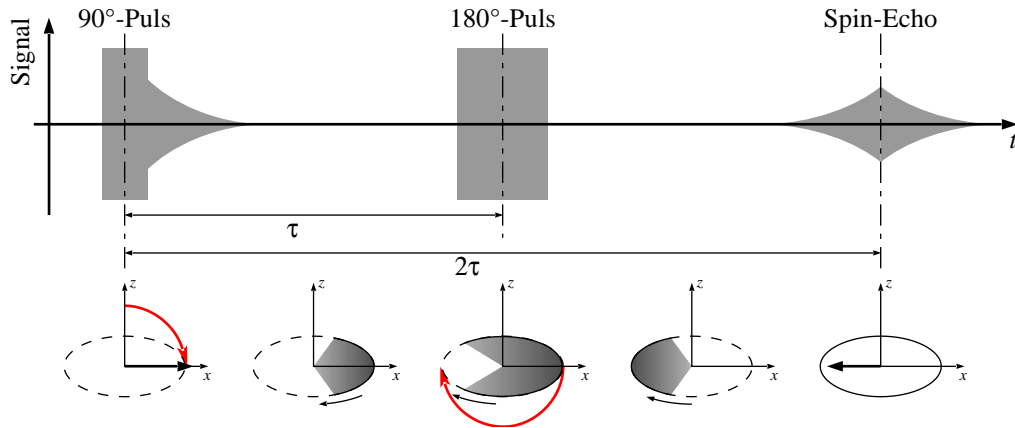
**Abbildung 2.16: Erklärung der Änderung der Linienform durch einen Gradienten des Magnetfeldes.** Im rechten Bild sieht man die Intensitätsverteilung der Resonanzfrequenzen in  $z$ -Richtung über die Probe hinweg. Die wahre Form der NMR-Linie ergibt sich durch Faltung einer NMR-Resonanzlinie ohne Magnetfeldgradient mit der Funktion aus Gleichung (2.20) im Frequenzraum. Die Umrechnung von der  $z$ -Koordinate in eine Frequenz  $\nu$  erfolgt bei bekanntem Gradienten nach Gleichung (1.1).

Puls ausgelenkten Spins laufen aufgrund der vom Magnetfeldgradienten verursachten unterschiedlichen Larmorfrequenzen auseinander. Nach der Zeit  $\tau$  werden durch Einstrahlung eines  $180^\circ$  HF-Pulses die so dephasierten Spins in der  $xy$ -Ebene umgeklappt. Da sich die Verteilung der Larmorfrequenzen auf der Probe nicht ändert, wird der Prozeß des Auseinanderlaufens der Kernspins wieder umgekehrt. Nach der Zeit  $2\tau$  fokussieren die Spins wieder bei einer Position, die zur Ausgangsposition um  $180^\circ$  phasenverschoben ist. Mit der Probenspule detektiert man dann das Auftreten eines Spin-Echos. Aus der Verringerung der Amplitude einer NMR-Resonanzlinie des Echos im Vergleich zur Amplitude der Resonanzlinie im FID nach dem  $90^\circ$  HF-Puls erhält man die intrinsische Spin-Spin Relaxationzeit  $T_2$ .

Zur Messung der Spin-Spin Relaxationzeit  $T_2$  wurde nun gezielt die in der Frequenz höher liegende, rechte Resonanzlinie des Isotops  $^{71}\text{Ga}$  angeregt (siehe Abb. 2.18). Hierbei muß man noch anmerken, daß sich die Probe bei dieser Messung nicht im Mittelpunkt der Gradientenspule befand. Somit sind alle Frequenzen durch den konstanten Anteil des Gradienten, der durch den Abstand der Probe vom Nullpunkt des Gradientenfeldes gegeben ist, leicht zu höheren Frequenzen hin verschoben. Vor Einschalten des Gradientenfeldes lag die Resonanzlinie von  $^{71}\text{Ga}$  bei 2.456 MHz, aber die Mittenfrequenz der Doppellinie bei vorhandenem Magnetfeldgradienten ist 2.686 MHz. Aus der Differenz der beiden Frequenzen errechnet sich ein mittleres Gradientenfeld an der Probe von

$$\Delta B_0 = \frac{2686 \text{ kHz} - 2456 \text{ kHz}}{13.001 \frac{\text{kHz}}{\text{mT}}} = 18 \text{ mT} \quad . \quad (2.22)$$

Das heißt, daß die Spin-Spin Relaxationzeit mit dieser Messung in einem Feld von ca. 207 mT bestimmt wurde.



**Abbildung 2.17: Schema der Methode zur Messung der Spin-Spin Relaxationzeit** im mit einer mittleren Frequenz  $\bar{\omega}$  rotierenden Koordinatensystem betrachtet. Dem ersten  $90^\circ$ -Puls folgt nach variabler Verzögerung  $\tau$  der  $180^\circ$ -Puls, der das Feld der bereits auseinandergerlaufenen, dephasierten Spins an der  $yz$ -Ebene spiegelt und somit zu einer Fokussierung der Spins führt, die daraufhin zur Zeit  $2\tau$  ein mit der Probenspule meßbares Echo erzeugen, das nur durch die intrinsische Dephasierung an Amplitude verloren hat.

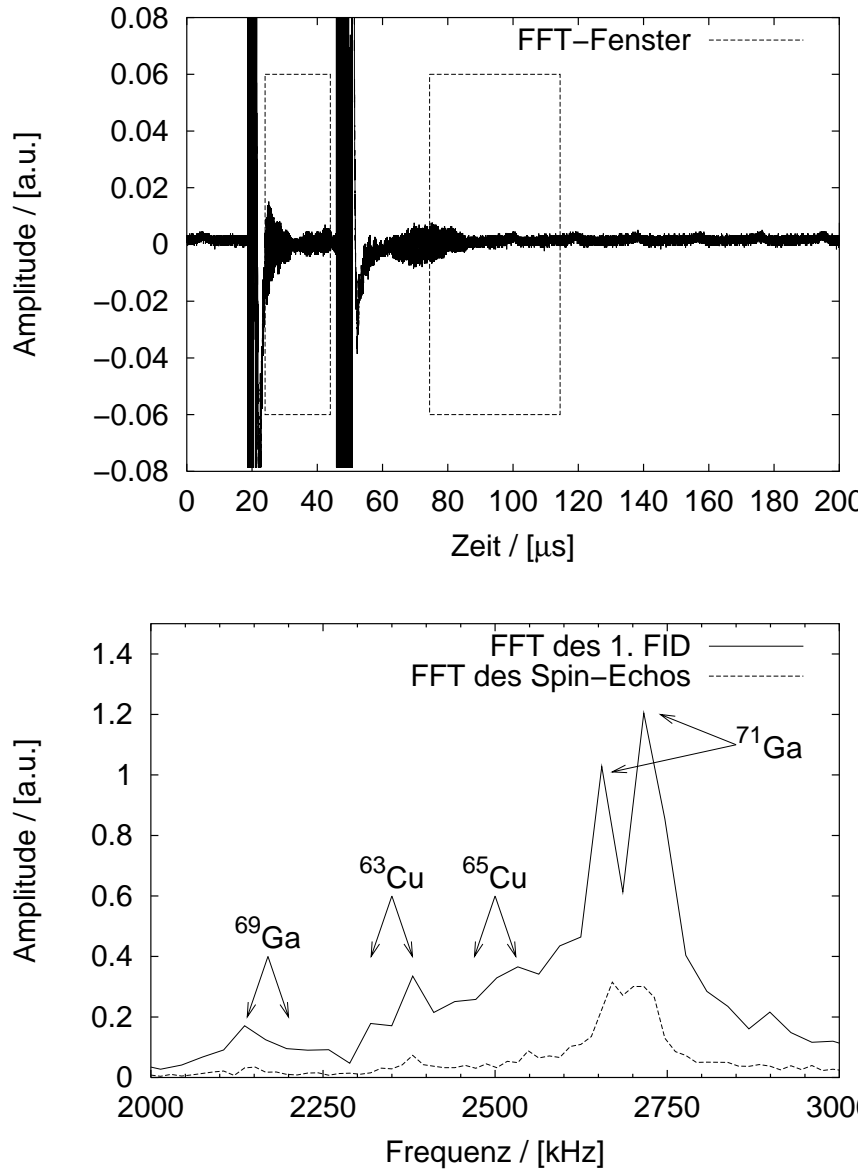
Für den  $90^\circ$  HF-Puls wurde für eine Frequenz von  $\nu = 2.720$  MHz und eine Pulslänge von  $1.47 \mu\text{s}$  eine Abschwächung von 6 dB ermittelt. Der HF-Pulser wurde so programmiert, daß er das Analog-Gate zuerst für  $1.47 \mu\text{s}$  öffnet, dann für  $\tau \mu\text{s}$  schließt und dann wieder für  $2.94 \mu\text{s}$  öffnet. Diese Pulssequenzen wurden, um eine vollständige Relaxation der Spin- und Elektronentemperatur der Probe zu gewährleisten, mit einem zeitlichen Abstand von mindestens  $5T_1$  ausgeführt.

### Auswertung der $T_2$ -Messung

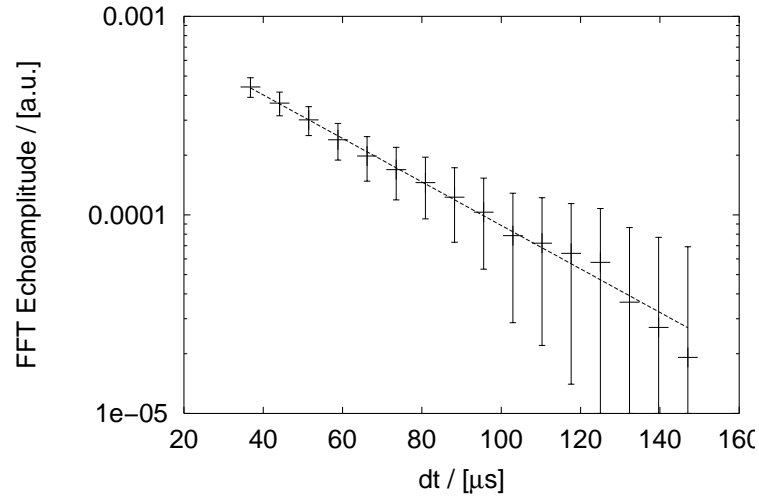
Aufgrund der durch den Magnetfeldgradienten veränderten Linienform konnte keine Anpassung der NMR-Linien im Frequenzspektrum des FIDs nach dem  $90^\circ$  HF-Puls und des Echos durchgeführt werden. Als Ersatz hierfür wurde die Amplitude der Resonanzlinie direkt aus dem Frequenzspektrum des Echsignals ermittelt.

Aus der Blochgleichung (1.6) ergibt sich ein exponentieller Zerfall der Quermagnetisierung  $M_\perp$  mit der Zeitkonstante  $T_2$ . Da die aus dem Frequenzspektrum des Echos bestimmte Amplitude über die Änderungen des magnetischen Flusses durch die Probenspule proportional zur Quermagnetisierung  $M_\perp$  ist, kann man die Zerfallszeit  $T_2$  daraus bestimmen. Auf eine Normierung der aus dem Echspektrum erhaltenen Amplitudenwerte wurde verzichtet, da dies für eine Bestimmung der Zeitkonstante des Zerfalls nicht nötig ist. Wenn man nun wie in Abbildung 2.19 zu sehen die gemessene Amplitude der Resonanzlinie über der Zeit  $2\tau$  aufträgt, kann man daran in logarithmischer Darstellung eine Gerade anpassen. Die Zeitkonstante  $T_2$  ergibt sich dann aus dem negativen Kehrwert der ermittelten Steigung der Geraden. In diesem Fall erhält man

$$T_2 = 39.6 \pm 0.7 \mu\text{s}.$$



**Abbildung 2.18: Eine gemessene Pulssequenz der  $T_2$ -Messung.** Man sieht das Auftreten des Spin-Echos, dessen Amplitude mit größerer Wartezeit  $\tau$  kleiner wird. Die zur Bestimmung der Signalamplitude verwendeten Fenster, in denen eine Fouriertransformation des Zeitsignals durchgeführt wurde, sind gestrichelt eingezeichnet. In der Fouriertransformation des FID nach dem 1.  $90^\circ$  Puls im rechten Bild sieht man deutlich die Aufspaltung der Linie des  $^{71}\text{Ga}$  in die im Text beschriebene Doppellinie [**Parameter:**  $B_0=207$  mT,  $\Delta B=14\frac{\text{mT}}{\text{cm}}$ ,  $\nu=2.720\text{MHz}$ , Pulslänge:  $1.47\ \mu\text{s}-\tau-2.94\ \mu\text{s}$ , Abschwächung: 6 dB]



**Abbildung 2.19: Ergebnis der  $T_2$ -Messung.** Diese Messung wurde bei einer konstanten Temperatur von 5 mK bei einem Magnetfeld  $B_0$  von 207 mT durchgeführt. Aus der Anpassung der Geraden an die Meßdaten ergibt sich für  $T_2 = 39.6 \mu s$

### 2.3.3 Frequenzverschiebung der NMR-Linien

Die aus der Anpassung der NMR-Resonanzlinien mit hoher Genauigkeit erhaltenen Frequenzlagen der Resonanzen kann man über die jeweilige Proben­temperatur auftragen, wie in Abbildung 2.20 zu sehen.

Die Polarisierungen der Elemente Gallium und Kupfer besitzen aufgrund des in der gleichen Größenordnung liegenden magnetischen Moments und des übereinstimmenden Kernspins von  $\frac{3}{2}$  eine ähnliche Temperaturabhängigkeit. Deshalb sollte die Resonanzlinie des Kupfers der NMR-Spule zu tiefen Temperaturen hin, also bei steigender Polarisation, ein ähnliches Verhalten in der Linienverschiebung wie die Linien der Galliumisotope zeigen, die ein Resultat der zunehmenden Magnetisierung ist. Da dieses vorhergesagte Verhalten nicht eintritt, kann man folgern, daß die Kupferspule für Temperaturen unterhalb von  $T > 40$  mK thermisch nur noch schlecht an die AuGa<sub>2</sub>-Probe angekoppelt ist. Wogegen man bei den Galliumlinien eine deutliche, mit der Polarisation zunehmende Linienverschiebung erkennen kann.

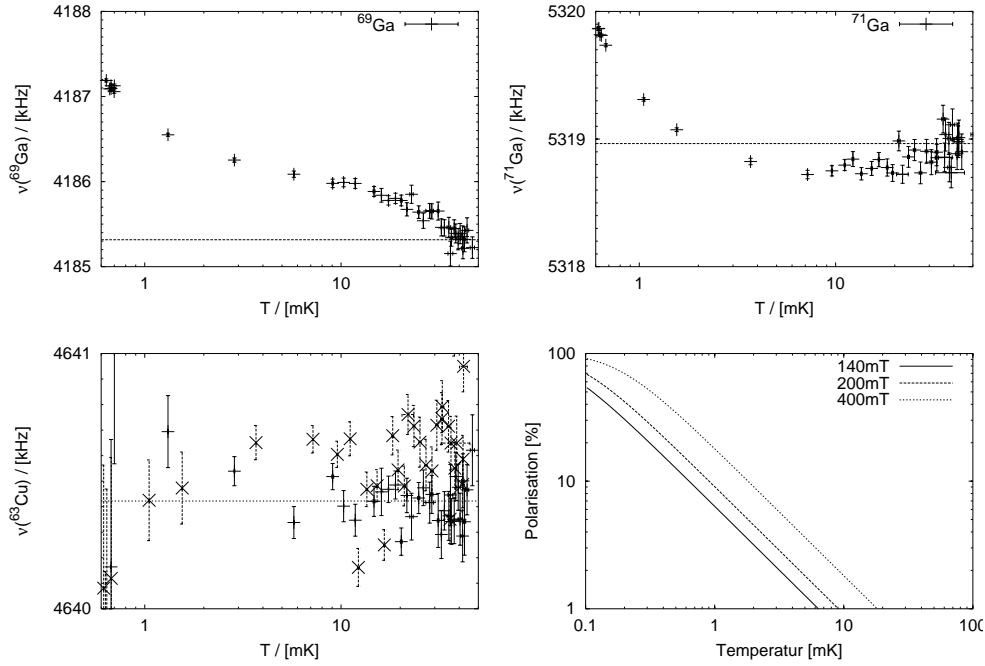
Die in Abbildung 2.20 eingezeichneten mittleren Resonanzlinienpositionen für eine Temperatur  $T > 40$  mK können zur Überprüfung der Knight-Shift  $\mathcal{K}$  herangezogen werden:

	<sup>63</sup> Cu	<sup>69</sup> Ga	<sup>71</sup> Ga
$\nu$ / [kHz]	4640	4185	5318

Aus der Position der Kupferlinie ergibt sich ein Feld von 410 mT an der Probe. Nun kann man die Knightshift der Gallium-Resonanzlinien aus

$$\gamma(1 + \mathcal{K}) B = \nu \quad \Longrightarrow \quad \mathcal{K} = \frac{\nu}{\gamma B} - 1 \quad (2.23)$$

bestimmen. Man erhält nun für  $\mathcal{K}(^{69}\text{Ga}) = -0.16\%$  und  $\mathcal{K}(^{71}\text{Ga}) = -0.14\%$ . Die Knightshift von  $^{71}\text{Ga}$  stimmt mit dem in [JWWM68] angegebenen Wert überein.



**Abbildung 2.20: Frequenzlagen der  $^{69}\text{Ga}$ - und  $^{71}\text{Ga}$ - und  $^{63}\text{Cu}$ -Resonanzlinien.** Die mittleren Frequenzen für Temperaturen über 40 mK sind durch waagerechte Striche gekennzeichnet. Im Plot rechts unten ist der Verlauf der Polarisation von  $\text{AuGa}_2$  bei tiefen Temperaturen für die in den durchgeführten Messungen verwendeten Magnetfelder dargestellt.

## 2.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Es wurde im Rahmen dieser Arbeit eine einphasige, polykristalline  $\text{AuGa}_2$ -Probe aus  $6\text{N}^+$  Ga und  $5\text{N}^+$  Au hergestellt. Die Charakterisierung ergab ein Restwiderstandsverhältnis von 210, und aus der Messung der statischen Suszeptibilität konnte man die Konzentration der magnetischen Verunreinigungen ( $\sim \mu_B$ ) der Probe mit 1 ppm nach oben hin abschätzen.

Weiterhin wurde die Spin-Gitter Relaxationzeit  $T_1$  bei den Feldern 0.14 und 0.4 T und im Temperaturbereich von 0.8 bis 60 mK gemessen:

$B_0$ / [mT]	140	400		
$T$ / [K]	5.5	5.6	17	60
$T_1(^{69}\text{Ga})$	146.0	187.0	60.51	17.47
$T_1(^{71}\text{Ga})$	104.7	130.7	36.95	10.94

Für die Spin-Gitter Relaxationzeiten  $T_1$  im Feld 400 mT ergab sich Korringaverhalten



mit:

$$\begin{aligned}\kappa(^{69}\text{Ga}) &= 1030 \pm 13 \text{ mK s} \\ \kappa(^{71}\text{Ga}) &= 720 \pm 53 \text{ mK s}\end{aligned}$$

In Spin-Echo Experimenten ergab sich für  $^{71}\text{Ga}$  im Feld  $B = 207 \text{ mT}$  für die Temperatur  $T = 5 \text{ mK}$  eine Spin-Spin Relaxationszeit  $T_2$  von  $39.6 \pm 0.7 \mu\text{s}$ .

Die Linienbreiten waren für beide Gallium-Isotope im untersuchten Bereich feld- und temperaturunabhängig.

Schließlich wurde die Knightshift von Gallium aus der Frequenz der Resonanzlinien und der bekannten Knightshift von Kupfer bestimmt:

$$\begin{aligned}\mathcal{K}(^{69}\text{Ga}) &= -0.16\% \\ \mathcal{K}(^{71}\text{Ga}) &= -0.14\%\end{aligned}$$

## Diskussion der Ergebnisse und Ausblick

Das in [Wag95] beschriebene NMR-Verhalten von  $\text{AuIn}_2$  konnte mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen für  $\text{AuGa}_2$  nicht beobachtet werden.

In Übereinstimmung mit  $\text{AuIn}_2$  ist die Verkürzung der Spin-Spin Korrelationszeit  $T_2$  um eine Größenordnung. In der folgenden Tabelle sind die gemessenen NMR-spezifischen Parameter zum Vergleich gegen die von elementarem Gallium und  $\text{AuIn}_2$  aufgetragen:

	Vergleich					
	Ga Einkristall		$\text{AuGa}_2$		$\text{AuIn}_2$	In
	$^{69}\text{Ga}$	$^{71}\text{Ga}$	$^{69}\text{Ga}$	$^{71}\text{Ga}$	$^{115}\text{In}$	$^{115}\text{In}$
$\kappa/[\text{Ks}]$	1.008	0.630	1.030	0.720	0.10	0.09
$T_2/[\mu\text{s}]$	260	400	—	39.6	83	$\approx 100$
(bei $T \approx 5\text{mK}$ und $B \approx 0.1\text{T}$ )						

Weiterführende Messungen könnten zur genaueren Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Korringa-Konstante  $\kappa$  durchgeführt werden, da diese im Moment noch nicht geklärt ist. Eine andere mögliche Richtung der Fortführung dieser Experimente ist die Herstellung weiterer, mit einer definierten Verunreinigung versehener Proben, da ein Einfluß der Verunreinigungen auf das Verhalten der  $\text{AuIn}_2$  Probe nicht auszuschließen ist.

# Literaturverzeichnis

- [Abr83] ABRAGAM, A.: *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, 1983. [7](#)
- [AG82] ABRAGAM, A. und M. GOLDMAN: *Nuclear magnetism: order and disorder*. The international series of monographs in physics. Oxford University Press, New York, 1982.
- [BEP94] BÄUML, W., G. ESKA, und W. PESCH: *NMR in metals at low temperatures with particular emphasis on the finite skin depth*. Physica B, 194–196:321, 1994.
- [CBK77] CARTER, G.C., C.H. BENNETT, und D.J. KAHAN: *Metallic Shifts in NMR, Part 1*. Pergamon Press, Oxford, 1977. [16](#)
- [EPSS89] ESKA, G., J.. PETERS, E.N. SMITH, und E. SYSKAKIS: *Pulsed nmr experiments on alkali metals at millikelvin temperatures*. Physics Letters A, 136(9), 1989.
- [Esk98] ESKA, PROF. DR. GEORG: *persönliche Mitteilung*, 1997/98.
- [EST86] ESKA, G., E. SCHUBERTH, und B. TURRELL: *Nuclear spin–lattice relaxation of thallium at low temperatures*. Physics Letters A, 115(8):413–416, Mai 1986.
- [Göt96] GÖTZ, SIEGFRIED: *Intensitätsabhängige Ultraschalldämpfung in normal- und superfluidem  $^3\text{He}$* . Dissertation, Universität Bayreuth, Dezember 1996. [21](#)
- [GV93] GERTHSEN, C. und H. VOGEL: *Physik*. Springer-Verlag, Berlin, 17. Ausgabe, 1993.
- [Her98] HERRMANNSDÖRFER, T: *persönliche Mitteilung*, 1998. [19](#)
- [HRWP96] HERRMANNSDÖRFER, T., S. REHMANN, W. WENDLER, und F. POBELL: *Magnetic Properties of Highly Diluted  $\text{PdFe}_x$  and  $\text{PtFe}_x$ -Alloys. Part I. Magnetization at Kelvin Temperatures*. J. Low Temp. Phys., 104(1/2):49–65, Juli 1996.
- [Hue97] HUEBNER, MICHAEL: *Ein absolutes Thermometer für Temperaturen unter 1 mK: Kern-Quadrupolresonanz an Gallium Einkristallen*. Dissertation, Universität Bayreuth, 1997. [20](#)
- [HW93a] HAKEN, H. und H. C. WOLF: *Atom- und Quantenphysik*. Springer Verlag, Berlin, 5. Ausgabe, 1993.

- [HW93b] HAKEN, H. und H. C. WOLF: *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer Verlag, Berlin, 2. Ausgabe, 1993.
- [JWWM68] JACCARINO, V., M. WEGER, J.H. WERNICK, und A. MENTH: *The AuGa<sub>2</sub> Dilemma*. Physical Review Letters, 21:1811, 1968. [2](#), [38](#)
- [KDE91] KÖRBER, HARALD, ELMAR DORMANN, und GEORG ESKA: *Multiple Spin Echoes for Protons in Water*. Journal of Magnetic Resonance, 93:589–595, 1991.
- [Kit91] KITTEL, CHARLES: *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg, München, 9. Ausgabe, 1991.
- [Kni49] KNIGHT, W. D.: *Nuclear magnetic resonance shift in metals*. Physical Review, 76:1259–1260, September 1949. [14](#)
- [Kor50] KORRINGA, J.: *Nuclear Magnetic Relaxation and Resonance Line Shift in Metals*. Physica, XVI(7/8):601–610, Juli 1950. [13](#)
- [Pob92] POBELL, FRANK: *Matters and Methods at Low Temperatures*. Springer Verlag, Berlin, springer textbook Ausgabe, 1992.
- [Reh97] REHMANN, STEPHAN: *Wechselwirkung von Supraleitung und Kernmagnetismus in AuIn<sub>2</sub>, AuAl<sub>2</sub>, AuGa<sub>2</sub> und Titanhydrid bei sehr tiefen Temperaturen*. Dissertation, Universität Bayreuth, 1997. [2](#)
- [Sli90] SLICHTER, C.P.: *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag, Berlin, 1990. [12](#)
- [Sme96] SMEIBIDL, PETER: *Experimenteller Aufbau zum Studium des Kernmagnetismus und Kernspinresonanz an AuIn<sub>2</sub> bei sehr tiefen Temperaturen*. Dissertation, Universität Bayreuth, 1996.
- [SS92] SCHRÖDER-SMEIBIDL, BIRGIT: *Kernspezifische Wärme von Thallium und kernmagnetische Resonanz an AuIn<sub>2</sub>, Platin und Aluminium*. Dissertation, Universität Bayreuth, 1992.
- [VW69] VALIC, M.I. und D.L. WILLIAMS: *A nuclear magnetic resonance study of Gallium single crystals*. J. Phys. Chem. Solids, 30:2337, 1969. [16](#)
- [Wag95] WAGNER, THOMAS: *Experimente mit gepulster NMR zur Spin-Spin-Wechselwirkung in den Metallen Platin und AuIn<sub>2</sub> bei tiefen Temperaturen*. Dissertation, Universität Bayreuth, 1995. [2](#), [20](#), [21](#), [39](#)

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Skizze zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts der Kernspins. .	11
2.1	Das Kristallgitter von $\text{AuGa}_2$ . . . . .	15
2.2	Messung des Restwiderstandsverhältnisses . . . . .	17
2.3	Messung der statischen Suszeptibilität . . . . .	18
2.4	Schematische Darstellung des Kryostaten WODAN . . . . .	19
2.5	Schematischer Aufbau des Puls-NMR-Spektrometers . . . . .	20
2.6	Skizze der $\text{AuGa}_2$ NMR-Probe . . . . .	21
2.7	Schema der Kernspinrelaxation in Metallen . . . . .	23
2.8	Theoretischer Verlauf der Meßergebnisse der $T_1$ -Messung . . . . .	24
2.9	Bestimmung des Tippingwinkels $\theta$ . . . . .	25
2.10	Ein gemessener freier Induktionszerfall aus der $T_1$ -Messung . . . . .	27
2.11	Ergebnisse der $T_1$ -Messungen bei 400 mT . . . . .	28
2.12	Ergebnisse der $T_1$ -Messungen bei 140 mT . . . . .	29
2.13	Ergebnisse der $T_1$ -Messungen mit Anpassung an die Korringarelation .	30
2.14	Abweichung der mit Hilfe des Curie-Gesetzes bestimmten Probentemperatur von der Pt-NMR-Temperatur . . . . .	32
2.15	Temperaturunabhängige Auftragung von $1 - \frac{ M_z(dt) }{M_0}$ mit Anpassung an die Korringarelation. . . . .	32
2.16	Erklärung der Änderung der Linienform durch einen Gradienten des Magnetfeldes . . . . .	34
2.17	Schema der Methode zur Messung der Spin-Spin Relaxationzeit . . . .	35
2.18	Eine gemessene Pulssequenz der $T_2$ -Messung . . . . .	36
2.19	Ergebnis der $T_2$ -Messung . . . . .	37
2.20	Frequenzlagen der $^{69}\text{Ga}$ - und $^{71}\text{Ga}$ - und $^{63}\text{Cu}$ -Resonanzlinien . . . . .	38

# Danksagung

Dank gebührt zuerst einmal den Beiden, die uns drei prüfungsgestreßte Studenten vor einem Jahr in den Gängen des Instituts aufgelesen und ganz nach oben, in den zweiten Stock gebracht haben. Manni, der Meister der Käse-Sahne-Spaghettisauce und Jürgen, Mr. EP V schlechthin. Daß das Jahr in Girgls Mannschaft so nett und leider viel zu schnell abgelaufen ist, ist wirklich ein Verdienst aller und vor allem der unkomplizierte Umgang miteinander wird wohl unvergessen bleiben. Ein dickes Dankeschön geht hier an Micha, der seine Tips als alter Laborhase gut an den Mann bzw. die Frau gebracht hat. Das jüngere Doktorandenteam Eugeniya, Herbert, Kai und Li, meine Mitstreiter Uli und Danni und Tom, der Nette von nebenan, dürfen hier natürlich auch nicht unerwähnt bleiben. Möge es der Nachwuchs vertreten durch Schuh und Claudia auch so gut haben, am Lehrstuhl EP V, der, nicht zuletzt nach den vielen, dort verbrachten Abenden und Wochenenden, im vergangenen Jahr zu einem zweiten Zuhause geworden ist.

Vielen Dank auch meinen Eltern, ohne deren Geduld und Unterstützung diese Arbeit nicht entstanden wäre.