

Kupfer-Kernspinresonanz am  
Schwer-Fermion-System  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik der Universität (TH)  
Karlsruhe

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Max Winkelmann  
aus Frankfurt a. Main

Tag der mündlichen Prüfung: 17.11.2006

Referent: Prof. Dr. Elmar Dormann  
Korreferent: Prof. Dr. Hilbert von Löhneysen



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>6</b>
2.1	Allgemeines . . . . .	6
2.1.1	Kernspins und ihre Energieniveaus . . . . .	6
2.1.2	Das rotierende Koordinaten-System und gepulste Felder	9
2.1.3	Die Änderung der Magnetisierung - Blochgleichungen	11
2.1.4	Spin-Echo . . . . .	11
2.2	Knight-Shift . . . . .	12
2.3	Transferierte Felder und polarisierte Elektronen . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Bekannte Ergebnisse über <math>\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x</math></b>	<b>16</b>
3.1	Bisherige magnetische Resonanzmessungen an $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ .	16
3.1.1	NQR-Messungen . . . . .	16
3.1.2	Kopplungskonstanten . . . . .	16
3.2	Messungen zur Anisotropie der Verbindung . . . . .	17
3.2.1	Thermische Expansion . . . . .	17
3.2.2	Elektrischer Widerstand . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Proben</b>	<b>21</b>
4.1	Herstellung . . . . .	21
4.2	Kristallstruktur . . . . .	22
4.3	Suszeptibilität . . . . .	22
4.4	Magnetische Ordnung . . . . .	24
4.5	Behandlung . . . . .	25
<b>5</b>	<b>Aufbau und Auswertung des Experiments</b>	<b>26</b>
5.1	Apparativer Aufbau . . . . .	26
5.1.1	Spektrometer . . . . .	26
5.1.2	Temperaturregelung . . . . .	28
5.1.3	Der Einfluss von Temperatur und Magnetfeld . . . . .	28
5.2	Messmethode: Spin-Echo . . . . .	29
5.3	Datennahme . . . . .	29
5.4	Auswertung der Spin-Echo Daten . . . . .	30

<b>6</b>	<b>Messergebnisse</b>	<b>33</b>
6.1	NMR-Spektren . . . . .	33
6.2	Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen . . . . .	33
6.3	NQR-Spektren . . . . .	35
<b>7</b>	<b>Auswertung</b>	<b>40</b>
7.1	Zuordnung der kristallographischen Plätze . . . . .	40
7.2	Kopplungskonstanten des transferierten Hyperfeinfeldes . . . . .	42
7.3	Knight-Shift . . . . .	44
7.4	'Ab initio' -Berechnung der Kopplungskonstanten . . . . .	46
7.5	Korrelationen und Anisotropie der Kopplungskonstanten . . . . .	48
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>52</b>

# Kapitel 1

## Einführung

Die seit 1960 [1] bekannte intermetallische Verbindung  $\text{CeCu}_6$  wurde 1984 [2] als Schwer-Fermion-System identifiziert. Mit einer effektiven Masse von ungefähr 200 Elektronenmassen gehört  $\text{CeCu}_6$  zu den Verbindungen, bei denen die Schwer-Fermion Eigenschaft am deutlichsten zu Tage tritt. Zusammen mit  $\text{CeAl}_3$  gehört es zu den bekanntesten Schwer-Fermion-Systemen. Bisherige Untersuchungen der Eigenschaften des Elektronensystems beschränkten sich auf Messungen der spezifischen Wärme, Leitfähigkeit und der Magnetisierung. Diese Verfahren erlauben aber keinen Aufschluss über die lokalen Gegebenheiten der Verbindung.

Durch die Substitution eines Cu-Atoms durch Au konnten die magnetischen Eigenschaften verändert werden.  $\text{CeCu}_6$  hat oberhalb von 10 mK keine magnetische Ordnung, wohingegen  $\text{CeCu}_5\text{Au}_1$  bei 2.3 K antiferromagnetisch ordnet. Die Ordnungstemperatur nimmt linear mit der Konzentration ab, bis bei  $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$  keine Ordnung mehr zu finden ist. Dies weist darauf hin, dass die lokalen Verhältnisse zumindest für die magnetische Ordnung von grosser Bedeutung sind.

Frühere magnetische Resonanzmessungen im Nullfeld (Nuclear Quadrupole Resonance NQR)[3] zeigen, dass die kristallographisch unterschiedlichen Cu-Plätze eine unterschiedliche Quadrupolaufspaltung (aufgrund platzspezifischer Feldgradienten) haben. Somit könnten die unterschiedlichen Plätze auch im Magnetfeld mittels Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance NMR) zugänglich sein und damit die unterschiedlichen transferierten Felder der 4f-Elektronen des Ce untersucht werden.

In der folgenden Arbeit sollen mittels NMR die lokalen Felder an den Verbindungen  $\text{CeCu}_6$  (das ursprüngliche System),  $\text{CeCu}_5\text{Au}_1$  (grösste magnetische Ordnung) und  $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$  (Verschwinden der magnetischen Ordnung) untersucht werden.

Bisherige Messungen an einkristallinem  $\text{CeCu}_5\text{Au}_1$  [4] zeigten, dass einzelne Cu-Plätze detektiert werden können und es dementsprechend möglich ist, Aussagen über diese Plätze zu formulieren. Weiterführende Messungen

an polykristallinem  $\text{CeCu}_6$  [5] zeigen, dass bei genügend hohem angelegtem Feld (7 T) alle kristallographisch inäquivalenten Plätze gemessen werden können. Allerdings ist bei der polykristallinen Probe die Orientierung der Kristallite im Magnetfeld uneinheitlich, so dass es zu empfehlen ist, diese Messungen an Einkristallen durchzuführen.

Im folgenden wird zuerst noch auf einige theoretische Grundlagen der hier benutzten Kernspinresonanztechnik (gepulste Kernspinresonanz mit Spin-Echos) eingegangen. Anschliessend werden bisherige Erkenntnisse über diese Verbindungen vorgestellt sowie auf die Herstellung der Proben eingegangen. Nach der Beschreibung der experimentellen Durchführung wird die Auswertung der Daten präsentiert sowie die anschliessende Interpretation dieser Daten.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel finden sich einige Formeln, die zum Verständnis des Experimentes und zur Interpretation der Daten benötigt werden. Für die genauen Herleitungen der Formeln sowie weiterführende Rechnungen wird auf die Bücher von Slichter[6] und Abragam[7], sowie auf den Abschnitt “NMR in intermetallic compounds” des “Handbook of the physics and chemistry of rare earth”[8] verwiesen.

### 2.1 Allgemeines

#### 2.1.1 Kernspins und ihre Energieniveaus

Kernspins sind im Festkörper immer paramagnetisch, da ihre Austauschwechselwirkung oberhalb von  $10^{-6}$  K nicht zu einer Ordnung führt.

Das magnetische Moment  $\mu$  eines Kernes bestimmt sich wie folgt:

$$\mu = \gamma \cdot J$$

wobei  $\gamma$  als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet wird und  $J = \hbar I$  der Drehimpuls zum Kernspin  $I$  ist. Im konstanten magnetischen Feld  $H_0$  kann man das Verhalten des Kernspins mit dem folgenden Hamilton-Operator beschreiben:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= -\mu \cdot H \\ \mathcal{H} &= -\gamma \hbar H_0 I\end{aligned}$$

Die Lösung ergibt folgende Eigenwerte für die Energie:

$$\begin{aligned}E &= -\gamma \hbar H_0 m \\ \text{mit} \\ m &= I, \dots, -I\end{aligned}$$

Somit erhält man eine äquidistante Aufspaltung der Kernspin-Niveaus wenn keine weitere Wechselwirkung berücksichtigt wird. Betrachtet man die möglichen Übergänge zwischen den Niveaus, so findet man daher nur eine Resonanzfrequenz  $\nu$ , bei der ein Übergang stattfindet oder angeregt werden kann.

$$\begin{aligned}\hbar\omega &= \gamma\hbar H_0 \\ \omega &= \gamma H_0 \\ \omega &= 2\pi\nu \\ \nu &= \frac{\gamma}{2\pi}H_0\end{aligned}$$

Das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  fast aller Isotope ist mit hoher Genauigkeit aus experimentellen Untersuchungen bekannt. Dies gilt insbesondere für die beiden im folgenden interessanten Cu-Isotope  $^{63}\text{Cu}$  und  $^{65}\text{Cu}$ , deren Kerndaten hier (siehe Tab. 2.1) zusammengestellt sind.

Isotope	$^{63}\text{Cu}$	$^{65}\text{Cu}$	Verhältnis von 63/65
Häufigkeit	69.1%	30.9%	2.24
Kernspin I	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	
$\frac{\gamma}{2\pi}$ in MHz/T	11.285	12.090	0.933
Q in $10^{-24}$ cm <sup>2</sup>	-0.211	-0.195	1.08

Tabelle 2.1: Kerndaten für die Cu-Isotope  $^{63}\text{Cu}$  und  $^{65}\text{Cu}$  [9] [8]

Nimmt man nun noch die Wechselwirkung eines Feldgradienten  $\mathbf{V}$  mit dem Quadrupolmoment Q des Isotopes hinzu, so erhält man für den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \gamma\hbar H_0 I_z + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \cdot \left( 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2}\eta(I_+^2 + I_-^2) \right)$$

mit

$$I_{\pm} = I_x \pm iI_y$$

$$eq = V_{zz}$$

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

$$0 = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz}$$

Nimmt man den quadrupolaren Beitrag als klein gegen das angelegte Feld an und behandelt das Problem in zweiter Ordnung Störungstheorie, so erhält man für einen Kernspin  $I = \frac{3}{2}$  folgende Frequenzen für die Anregung von einem Niveau  $m$  nach  $m+1$ :

$$\begin{aligned}\nu_{-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}} &= \nu_z + \Delta\nu_{Q_{1/2}} \\ \nu_{+\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{3}{2}} &= \nu_z + \Delta\nu_{Q_{3/2}} + \Delta\nu_Q \\ \nu_{-\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}} &= \nu_z + \Delta\nu_{Q_{3/2}} - \Delta\nu_Q\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}\nu_z &= \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \\ \nu_Q &= \frac{e^2 q Q}{2h} \\ \Delta\nu_Q &= \frac{1}{2} \nu_Q (3 \cos^2 \vartheta - 1 - \eta \sin^2 \vartheta \cos(2\varphi)) \\ \Delta\nu_{Q_{1/2}} &= -\frac{3\nu_Q^2}{16\nu_z} (1 - \cos^2 \vartheta) \left( 9 \left( 1 + \frac{2}{3} \eta \cos(2\varphi) \right) \cos^2 \vartheta - \left( 1 - \frac{2}{3} \eta \cos(2\varphi) \right) \right) \\ &\quad - \frac{3\eta^2 \nu_Q^2}{72\nu_z} \left( 4 - \cos^2 \vartheta + \frac{27}{16} \cos^2(2\varphi) (1 - \cos^2 \vartheta)^2 \right) \\ \Delta\nu_{Q_{3/2}} &= +\frac{3\nu_Q^2}{2\nu_z} (1 - \cos^2 \vartheta) \left( 1 + \frac{2}{3} \eta \cos(2\varphi) \right) \cos^2 \vartheta \\ &\quad + \frac{3\eta^2 \nu_Q^2}{72\nu_z} \left( 4 - 9 \cos^2 \vartheta - \frac{109}{16} \cos^2(2\varphi) (1 - \cos^2 \vartheta)^2 \right)\end{aligned}$$

wobei  $\vartheta$  und  $\varphi$  die Winkel zwischen Feldgradient und angelegtem Magnetfeld sind. Dies führt dann zur Aufhebung der Entartung der Energieniveaus selbst für  $H_0 = 0$  und somit zu unterschiedlichen Resonanzfrequenzen beim Übergang zwischen den Energieniveaus.

Ohne äusseres Magnetfeld bleibt allein die Quadrupolwechselwirkung mit dem Feldgradienten (NQR) und man erhält den Hamilton-Operator:

$$\mathcal{H} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \cdot \left( 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{1}{2} \eta (I_+^2 + I_-^2) \right)$$

Mit der Lösung für  $\eta = 0$ :

$$E_m = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3m^2 - I(I+1))$$

Hier hat man für  $I = \pm m$  eine zweifache Entartung, somit ist die Resonanzfrequenz für den Kernspin  $\frac{3}{2}$  (wie bei Cu) dann:

$$\nu_{NQR} = \frac{e^2 q Q}{2h}$$

Für den allgemeinen Fall  $\eta \neq 0$ , der für  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  vorliegt gilt stattdessen:

$$\nu_{NQR} = \frac{e^2 q Q}{2h} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

### 2.1.2 Das rotierende Koordinaten-System und gepulste Felder

Im Magnetfeld gilt für die Änderung des magnetischen Moments des Kerns:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}$$

Dies beschreibt ein Rotieren des magnetischen Momentes um die Achse des Magnetfeldes. Daher bietet sich die Transformation in ein rotierendes Koordinatensystem mit eben dieser Rotationsfrequenz  $\omega$  an, was auf folgende Gleichung führt:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} = \gamma \mathbf{M} \times \left(\mathbf{H} + \frac{\omega}{\gamma}\right)$$

Damit erhält man eine ähnliche Bewegungsgleichung mit dem effektiven Feld:

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{H} + \frac{\omega}{\gamma}$$

Dieses jedoch verschwindet, wenn  $\omega = \omega_0 = -\gamma \mathbf{H}_0$  bei einem äusseren Magnetfeld  $\mathbf{H}_0$  ist. Dann ist das magnetische Moment zeitlich konstant im rotierenden Koordinatensystem oder rotiert im Laborsystem mit der Frequenz  $\omega_0$  um die Achse des Magnetfeldes, genannt Larmor-Präzession.

Legt man nun senkrecht zu dem äusseren Magnetfeld  $H_0$ , das in  $z$ -Richtung angenommen wird, ein  $H_1$  Feld in der  $x$ - $y$ -Ebene, hier der Einfachheit halber in  $x$ -Richtung an, so erhält man ein neues effektives Feld  $\mathbf{H}_e$  (siehe Abb. 2.1):

$$\mathbf{H}_e = \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma}\right) \mathbf{z} + H_1 \mathbf{x}$$

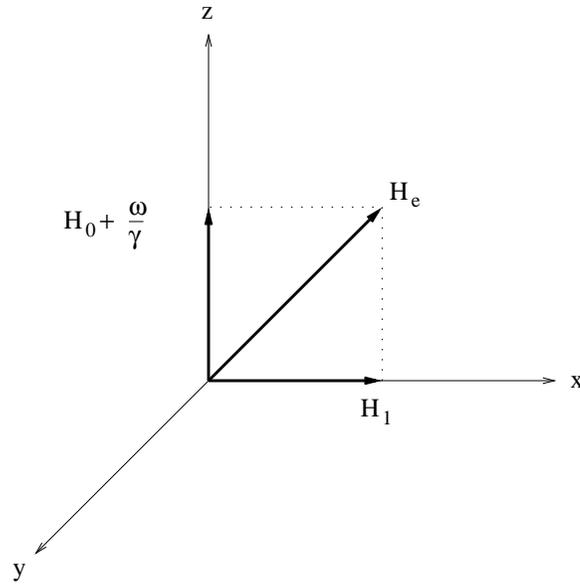


Abbildung 2.1: Skizze der H-Felder im rotierenden Koordinatensystem

Weist man dem  $H_1$  Feld ebenfalls eine Rotationsfrequenz, und zwar die Rabi-Frequenz  $\omega_1 = -\gamma \cdot H_1$ , zu, so kann man den Betrag und den Winkel zur z-Achse des effektiven Feldes  $\mathbf{H}_e$  auch als Funktion der Rotationsfrequenzen schreiben.

$$H_e = \left[ \left( H_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right)^2 + H_1^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{a}{\gamma}$$

$$a = -[(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2]^{\frac{1}{2}}$$

$$\tan \theta = \frac{H_1}{H_0 + \frac{\omega}{\gamma}} = \frac{\omega_1}{\omega_0 - \omega}$$

Im rotierenden Koordinatensystem präzediert das magnetische Moment mit der Frequenz  $a = -\gamma H_e$  um die Achse des effektiven Feldes  $\mathbf{H}_e$ , die um den Winkel  $\theta$  zur z-Achse geneigt ist, die durch das äussere Magnetfeld  $\mathbf{H}_0$  festgelegt ist.

Geht man nun nicht vom statischen Fall aus und schaltet das Magnetfeld  $\mathbf{H}_1$  zur Zeit  $t = 0$  ein, so ändert sich der Winkel des magnetischen Moments, das in z-Richtung (entlang  $\mathbf{H}_0$ ) ausgerichtet ist:

$$\cos \alpha = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos at = 1 - 2 \sin^2 \theta \sin^2 \frac{1}{2} at$$

Somit kann man durch das Anlegen eines weiteren Feldes für eine bestimmte Zeit  $\delta t$  das magnetische Moment um den Winkel  $\alpha$  zur x-y-Ebene

hin auslenken. Typischerweise werden  $90^\circ$  und  $180^\circ$  -Impulse genutzt.

In der Regel sind die zusätzlichen Felder  $\mathbf{H}_1$  deutlich kleiner als das permanent angelegte Feld  $\mathbf{H}_0$  (und somit  $\omega_0 \gg \omega_1$ ). Daher ändert sich  $\theta$  nur dann signifikant, wenn die Rotationsfrequenz  $\omega$  des angelegten Feldes  $\omega_0$  entspricht, so dass der Nenner klein gegen  $\omega_1$  wird. Technisch ist es zu aufwändig, ein Feld mit einer Rotationsfrequenz einzustrahlen, so dass man ein normal oszillierendes Feld mit  $2H_1 \cos \omega t$ , das mittels Wechselspannung in einer Spule erzeugt werden kann, anlegt. Dieses oszillierende Feld kann als Superposition von 2 Feldern  $H_1$  betrachtet werden, die gegenläufig mit den Rotationsfrequenzen  $\pm\omega$  umlaufen. Da das Feld mit der Rotationsfrequenz  $-\omega$  im Gegensatz zu dem mit  $+\omega$  die Resonanzbedingung ( $\omega - \omega_0 \ll \omega_1$ ) nicht erfüllt, hat es nur einen zu vernachlässigenden Einfluss auf das magnetische Moment.

### 2.1.3 Die Änderung der Magnetisierung - Blochgleichungen

Die Magnetisierung in Richtung eines angelegten statischen Feldes (hier in z-Richtung)  $H_z$  beträgt im Gleichgewicht  $M_z = M_0 = \chi_0 H_0$ . Ist sie nicht im Gleichgewicht, so strebt sie dieses an und zwar mit:

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

Wobei die Konstante  $T_1$  sinngemäss die longitudinale Relaxationszeit genannt wird. Legt man für eine kurze Dauer einen im Vergleich zu  $H_z$  kleinen hochfrequenten Puls in der x-y-Ebene an, dreht sich die Magnetisierung von der z-Achse weg in die x-y-Ebene (siehe Abschn. 2.1.2). Somit ergeben sich Komponenten der Magnetisierung auch in x- und y- Richtung. Die einzelnen magnetischen Momente, die zur Magnetisierung beitragen, wechselwirken auch untereinander. Ohne auf die genaue Art der Wechselwirkung einzugehen, die materialspezifisch sind, kann man zumindest in Flüssigkeiten die zeitliche Änderung durch die folgenden Gleichungen beschreiben:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= -\frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y}{T_2} \end{aligned}$$

Die Zeit  $T_2$  wird dann transversale Relaxationszeit genannt. Die Lösungen dieser drei Differentialgleichungen sind jeweils auf Null abfallende oder gegen  $M_0$  strebende Exponentialfunktionen.

### 2.1.4 Spin-Echo

Durch das Ändern des Winkels des magnetischen Moments und somit der Magnetisierung der Probe, welches die Grösse ist, die im Experiment de-

tektiert werden kann, sind Puls-Experimente möglich, die das dynamische Verhalten der magnetischen Momente erfassbar machen.

Ein weitere Möglichkeit, die sich daraus ergibt, ist die Messmethode des Spin-Echos. Oft klingt das Induktionssignal in metallische Verbindungen so schnell ab, dass eine Unterscheidung zwischen Anregungspuls und der Änderung der Magnetisierung bei der Dephasierung der Kernspins nicht möglich ist. Hier erlaubt die Methode des Spin-Echos, den Zerfall der angeregten Magnetisierung in einem frei gewählten zeitlichen Abstand zu wiederholen, bzw. ein Echo dieses Zerfalls zu erzeugen. Damit ist nicht nur das Problem eines zu schnellen Signalabfalls gelöst, sondern man kann auch den Ort des Signals auf der Zeitachse bestimmen und durch Verschiebung sicherstellen, dass das beobachtete Signal auch wirklich von der Messung herrührt.

Ein Spin-Echo wird erzeugt, indem die Magnetisierung um den Winkel  $\frac{\pi}{2}$  in die x-y-Ebene geklappt wird (siehe Abschn. 2.1.2). Hier präzedieren nun die magnetischen Momente. Allerdings aufgrund von Inhomogenitäten (interne Felder, statistische Verteilung, Wechselwirkungen der magnetischen Momente untereinander) nicht alle mit derselben Larmor-Frequenz (Dephasierung). Wird nun die Magnetisierung durch einen weiteren Impuls nach der Zeit  $\tau$  um den Winkel  $\pi$  geklappt, so wird dadurch die Bewegung der magnetischen Momente wieder invertiert. Damit wird auch die Dephasierung umgekehrt, da Momente mit grösserem  $\omega$ , die zuvor den anderen Momenten “vorausgelaufen” waren, nun durch die Invertierung der Bewegung mit dem grösseren  $\omega$  den anderen Momenten “hinterherlaufen” und somit wieder zu ihnen “aufschliessen”. Die Dephasierung wird also umgekehrt und die Magnetisierung wieder fokussiert. Nach dem Focus zur Zeit  $2\tau$  zerfällt die Magnetisierung wieder wie zuvor (siehe Abb. 2.2). Allerdings ist das so entstandene Echo von seiner Amplitude her kleiner geworden, da sich die Magnetisierung in der x-y-Ebene verringert hat (siehe Abschn. 2.1.3):

$$M(2\tau) = M_0 \cdot e^{-\frac{2\tau}{T_2}}$$

Die Refokussierung liesse sich durch weitere Pulse beliebig oft wiederholen. Jedoch aufgrund der Verlustes an Intensität des Signals beschränkt man sich in der Regel darauf, ein Echo zu erzeugen.

## 2.2 Knight-Shift

Die Knight-Shift im eigentlichen Sinne bezeichnet den Unterschied in der Resonanzfrequenz zwischen einer metallischen Verbindung und einer diamagnetischen Verbindung normiert auf die Resonanzfrequenz im Diamagneten. Bis auf wenige Ausnahmen ist diese Resonanzverschiebung  $K_0$  positiv. Sie hängt im Pauli-Paramagneten weder vom angelegten Magnetfeld noch von

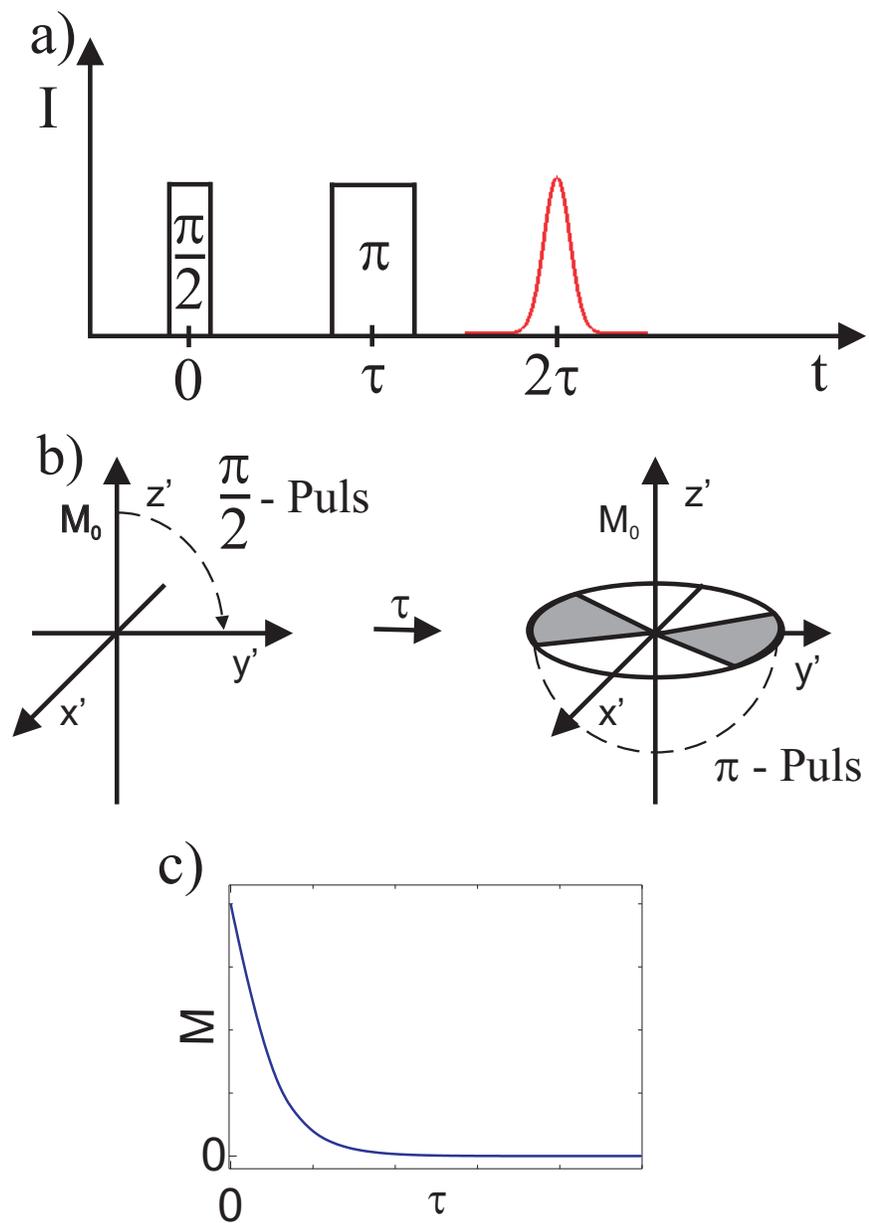


Abbildung 2.2: a) Pulssequenz und Spin-Echo b) die Änderung der Magnetisierung mit den Pulsen c) Intensität des Signals in Abhängigkeit von  $\tau$

der gewählten Temperatur ab. Allerdings nimmt sie im allgemeinen mit der Kernladungszahl  $Z$  zu.

$$K_0 = \frac{\nu_{\text{metall}} - \nu_{\text{dia}}}{\nu_{\text{dia}}}$$

Ihren Ursprung hat diese Verschiebung der Resonanzfrequenz hauptsächlich in der Hyperfeinwechselwirkung des Kerns mit den s-artigen Leitungselektronen, welche als zusätzliches Feld am Kernort betrachtet werden können.

### 2.3 Transferierte Felder und polarisierte Elektronen

Als paramagnetische Verschiebung und häufig auch als Knight-Shift wird die Verschiebung der Resonanzfrequenzen aufgrund von transferierten Feldern bezeichnet. Diese ist aber im Gegensatz zur eigentlichen Knight-Shift temperaturabhängig und kann somit unterschieden werden. Im folgenden wird die komplette Verschiebung der Resonanzfrequenzen als Knight-Shift bezeichnet und der temperaturunabhängige Teil als  $K_0$ .

Die temperaturabhängige Knight-Shift hängt von dem paramagnetischen Teil der Suszeptibilität ab. Da die Messungen oberhalb der Ordnungstemperaturen durchgeführt wurden ( $T_N = 2.3$  K bei  $\text{CeCu}_5\text{Au}_1$  ist das grösste  $T_N$  aller Proben), wird einfach die gemessene Suszeptibilität verwendet. Zudem ist die Suszeptibilität auch hauptsächlich durch das 4f-Moment des Ce bestimmt.

$$K = K_0 \left( 1 + J_{sf} \frac{\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \rangle}{g_s g_f \mu_B^2 J(J+1)} \chi_f \right)$$

$$K = K_0 \left( 1 + J_{sf} \frac{(g_f - 1)}{2g_f \mu_B^2} \chi_f \right)$$

Temperaturabhängig erhält man, wenn man die Austauschwechselwirkung in eine Konstante  $\alpha$  packt, dann

$$K(T) = K_0 + \frac{\alpha}{N_a} \chi(T)$$

Mittels der Temperaturabhängigkeit von  $K(T)$  und  $\chi(T)$  kann diese Kopplungskonstante  $\alpha$  bestimmt werden. Die Auftragung von  $K(T)$  über  $\chi(T)$  mit der Temperatur als impliziten Parameter wird Jaccarino-Clogston-Plot genannt.

Die räumliche Änderung der Kopplungskonstante  $J_{sf}$  kann über die RK-KY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) -Wechselwirkung, bei der über alle magnetischen Momente summiert wird, berechnet werden.

$$J_{sf} = -12\pi Z J(0) \sum_n F(2k_f r_{nm})$$
$$F(2k_f r_{nm}) = \frac{(2k_f r) \cos(2k_f r) - \sin(2k_f r)}{(2k_f r)^4}$$

wobei bei  $J(0)$  von einer  $\delta$ -förmigen Wechselwirkung ausgegangen wird.

## Kapitel 3

# Bekannte Ergebnisse über $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$

### 3.1 Bisherige magnetische Resonanzmessungen an $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$

#### 3.1.1 NQR-Messungen

In der japanischen Gruppe um Kumagai und Komatsubara wurden 1987 NQR-Messungen an  $\text{CeCu}_6$  durchgeführt [3]. Es wurden dort für jeweils beide Cu-Isotope 5 NQR-Resonanzen gefunden. Mittels eines Punktladungsmodells, bei dem jeweils eine Ladung von +3 am Ce angenommen wurde, ist versucht worden, diese Resonanzen den kristallographischen Cu-Plätzen zuzuordnen. Da die Größenordnung des berechneten Feldgradienten um mehrere Größenordnungen von den experimentellen Ergebnissen abwich, wurden die Resonanzen einfach der Grösse nach sortiert und in dieser Reihung den ebenfalls der Grösse nach geordneten Feldgradienten zugewiesen. Eigene Rechnungen mit Punktladungsmodellen verschiedener Ladungsverteilung ergaben ebenfalls Feldgradienten, die um mind. eine Größenordnung von den experimentellen Ergebnissen abwichen, aber zum Teil eine andere Reihung hinsichtlich ihrer Grösse ergaben. Daher ist das Punktladungsmodell wohl zu einfach und beschreibt die Substanz nicht gut genug. Dass mit modernen numerischen Methoden[10] zumindest die Größenordnung der Quadrupolaufspaltung der Cu-Plätze korrekt berechnet werden kann, die eine Zuordnung ergibt, die mit anderen Indizien konsistent ist, wird in dieser Arbeit gezeigt (siehe Abschn. 7.1).

#### 3.1.2 Kopplungskonstanten

Von Pop und Coldea [11] wurden NMR-Messungen an gepulverten  $\text{CeCu}_6$ -Proben im Temperaturbereich von 150K - 475K durchgeführt um die Knight-Shift zu bestimmen. Es wurde nur eine NMR-Resonanzlinie untersucht. Die

dort gefundene Kopplungskonstante des transferierten Hyperfeinfeldes von  $+0.5 \text{ kOe}/\mu_B$  ist also eher ein Mittelwert über die Kopplungskonstanten der verschiedenen Cu-Plätze. Dass diese nicht annähernd ähnlich bzw. vergleichbar sind, wird in der Folge aufgezeigt werden (siehe Abschn. 7.2). Dabei ist anzumerken, dass es sich bei den Proben der Arbeit von Pop und Coldea um Pulverproben handelt, die bei Temperaturen gemessen wurden, bei denen sich die einzelnen Pulverkörnchen noch nicht im Feld orientiert haben, da die Suszeptibilität bei diesen Temperaturen noch isotrop ist. Damit ist auch ersichtlich, warum nur eine Resonanzfrequenz gefunden wurde. Weiterhin wurde bei den in dieser Arbeit vorgenommenen Rechnungen angenommen, dass für die transferierten Felder der Ce-Atome nur die s-Elektronen der Cu-Atome relevant wären. Dass dies bei dieser Substanz nicht der Fall ist, wird in der folgenden Arbeit nahegelegt (siehe Abschn. 7.4).

## 3.2 Messungen zur Anisotropie der Verbindung

### 3.2.1 Thermische Expansion

In einer vergleichenden Messung von  $\text{CeCu}_6$ ,  $\text{LaCu}_6$  und einer Cu-Referenz fanden Oomi et. al.[12], dass die thermische Expansion im Bereich von 6K bis 150K stark anisotrop ist. Der Ausdehnungskoeffizient  $\frac{\Delta l}{l}$  ist zwar in allen drei kristallographischen Richtungen ähnlich, jedoch unterscheidet sich das temperaturabhängige Verhalten stark voneinander. Im Unterschied zur Temperaturabhängigkeit des thermischen Expansionskoeffizienten  $\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT}$  bei  $\text{LaCu}_6$ , welche annähernd isotrop ist, zeigt sich in allen 3 Richtungen ein unterschiedliches temperaturabhängiges Verhalten für  $\text{CeCu}_6$ . Das qualitative Verhalten in a- und c-Richtung ist noch ähnlich, allerdings unterscheiden sich die Ausdehnungskoeffizienten hier in ihrer Grösse, vor allem im Temperaturbereich unterhalb des Minimums. In b-Richtung ist der qualitative Verlauf im Bereich unterhalb von 50K ein gänzlich anderer; es kommt hier nur zu einem monotonen Anwachsen des Ausdehnungskoeffizienten, da das Minimum nicht erreicht wird.

### 3.2.2 Elektrischer Widerstand

Bei der Untersuchung von  $\text{CeCu}_{5.7}\text{Au}_{0.3}$  und  $\text{CeCu}_{5.8}\text{Au}_{0.2}$  fanden v.Löhneysen et. al. [13] in einer Vier-Punkt-Messung an rechteckigen Einkristallen, dass es in a- und c-Richtung unterhalb der Neel-Temperatur zu einem Anwachsen des Widerstandes mit sinkender Temperatur kommt, wobei man bei der Neel-Temperatur selbst einen scharfen Knick sieht. Für  $\text{CeCu}_{5.8}\text{Au}_{0.2}$  unterscheiden sich a- und c-Richtung oberhalb der Neel-Temperatur noch in temperaturabhängigen Verhalten; in c-Richtung wächst der Widerstand mit der Temperatur wohingegen er in a-Richtung kleiner wird. Für  $\text{CeCu}_{5.7}\text{Au}_{0.3}$

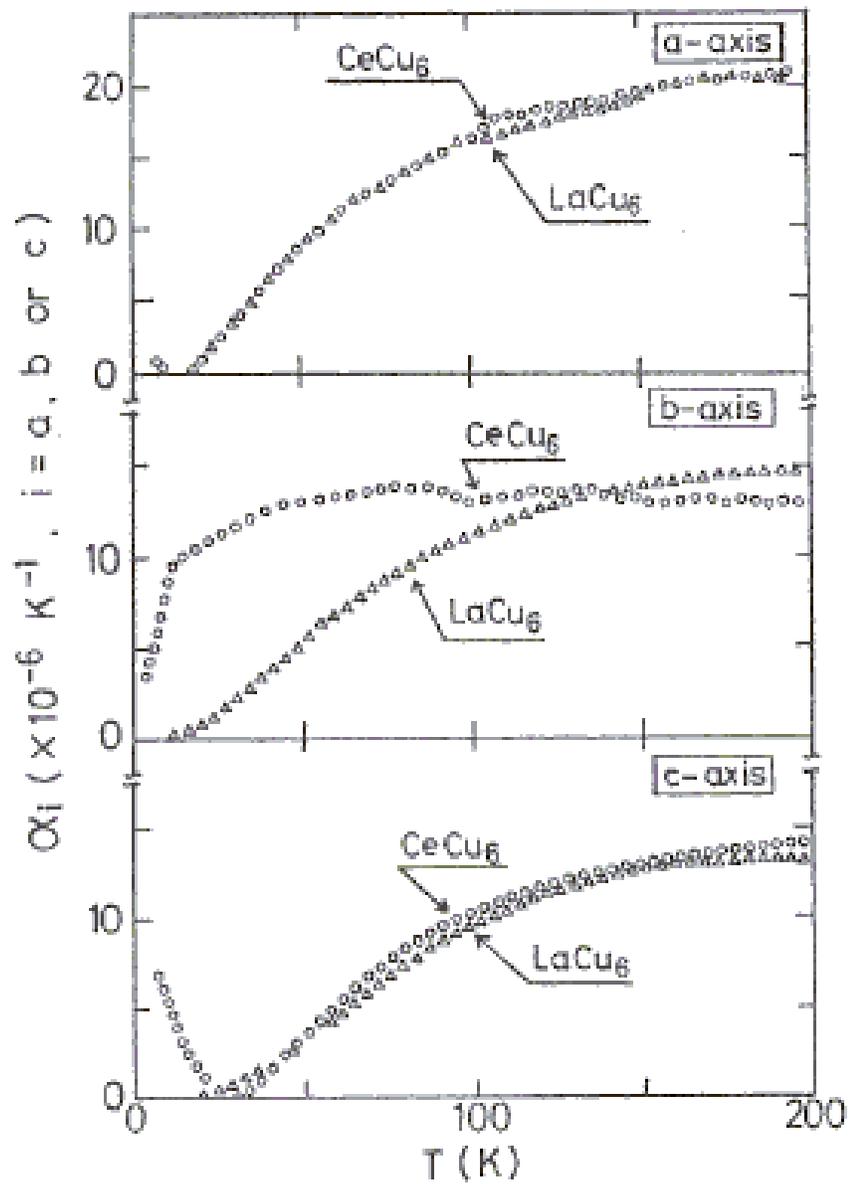


Abbildung 3.1: Temperaturabhängigkeit des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_i = (1/l_i)(dl_i/dT)$  von einkristallinem  $\text{CeCu}_6$  und  $\text{LaCu}_6$  für alle 3 Kristallachsenrichtungen  $i = a, b$  und  $c$

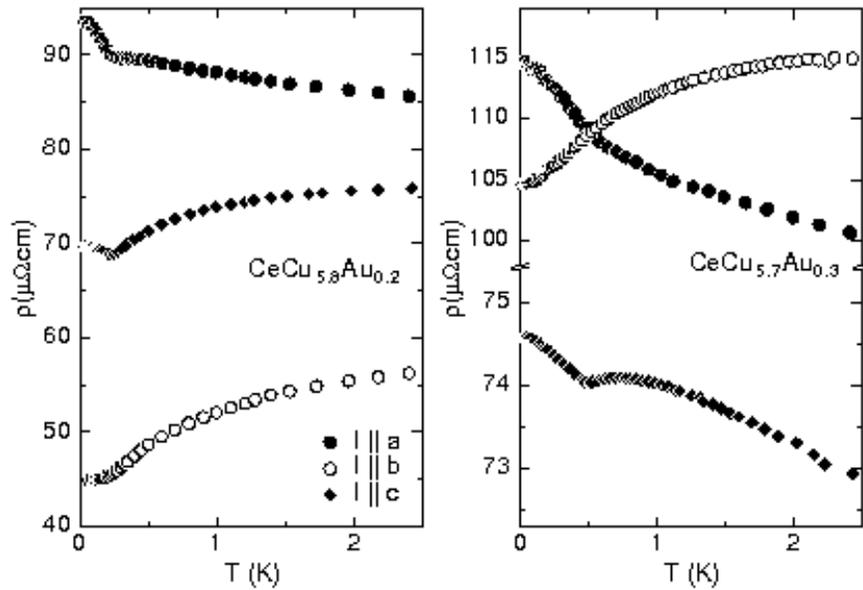


Abbildung 3.2: Der Widerstand in allen drei Kristallrichtungen in Abhängigkeit der Temperatur für  $\text{CeCu}_{5.8}\text{Au}_{0.2}$  und  $\text{CeCu}_{5.7}\text{Au}_{0.3}$ . Oberhalb der Neel-Temperatur ( $T_N \approx 0.25$  K für  $x = 0.2$  und  $T_N \approx 0.51$  K für  $x = 0.3$ ) steigt der Widerstand in a- und c-Richtung stark an [13].

unterscheiden sich a- und c-Richtung nur noch im Wert des Widerstandes (siehe Abb. 3.2). Das Verhalten des Widerstandes für  $\text{CeCu}_{5.5}\text{Au}_{0.5}$  unterscheidet sich davon stark, jedoch besteht weiterhin der grosse Unterschied im temperaturabhängigen Verhalten der unterschiedlichen Kristallrichtungen. Für  $\text{CeCu}_5\text{Au}_1$  wird lediglich ein quantitativer Unterschied des Widerstandes in a- und b-Richtung berichtet (siehe Abb. 3.3).

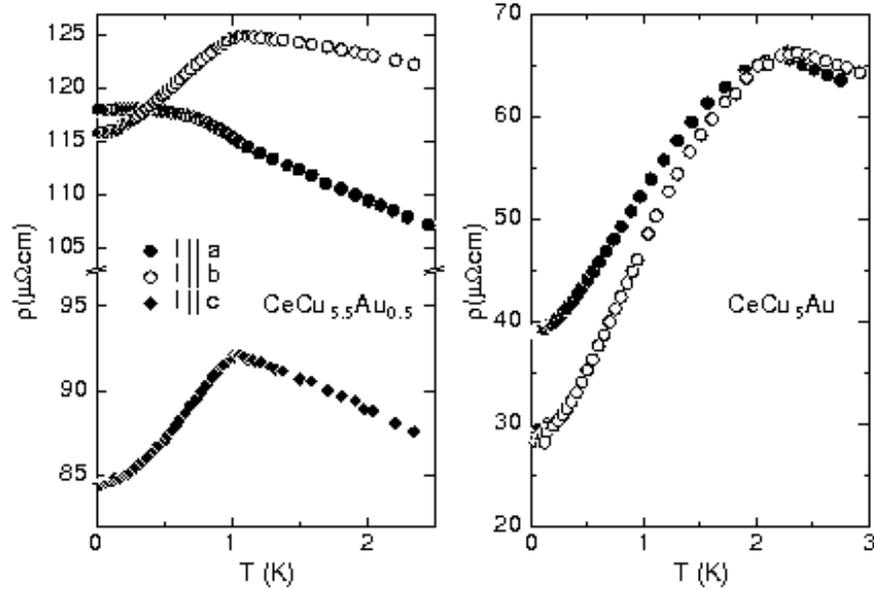


Abbildung 3.3: Der Widerstand in unterschiedlichen Kristallrichtungen in Abhängigkeit der Temperatur für  $\text{CeCu}_{5.5}\text{Au}_{0.5}$  und  $\text{CeCu}_5\text{Au}_1$ . Entlang der a-Achse findet sich für  $x = 0.5$  wieder eine Erhöhung des Widerstandes unterhalb der Neel-Temperatur ( $T_N \approx 1.0$  K) wohingegen in b- und c-Richtung der Widerstand abfällt. Für  $x = 1$  fällt der Widerstand in a- und b-Richtung unterhalb der Neel-Temperatur ( $T_N \approx 2.3$  K) ab, wenn auch weniger stark [13].

# Kapitel 4

## Proben

### 4.1 Herstellung

Die Proben wurden von Oliver Stockert<sup>1</sup> im Czochralski-Verfahren hergestellt, wobei ein Wolfram-Tiegel für die Beladung verwendet wurde. Anschliessend wurden die Einkristalle unter Stickstoffatmosphäre in einem Achat-Mörser gepulvert und ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre in ein Suprasilglasröhrchen mit 5mm Durchmesser und 15 bzw. 20mm Länge abgefüllt. Im Gegensatz zu anderen häufig verwendeten Gläsern besteht Suprasilglas aus reinem SiO<sub>2</sub> und enthält somit keine Elemente, die im genutzten Frequenzbereich eine Kernspinresonanz erwarten lassen. Das häufig verwendete Duran-Glas, welches aufgrund seines geringeren Schmelzpunktes einfacher zu handhaben ist, enthält Natrium, dessen Kernspinresonanzfrequenz in der Nähe von Kupfer liegt (<sup>63</sup>Cu: 11.28 MHz/T; <sup>23</sup>Na: 11.26 MHz/T [9]). Die Probengläser wurden anschliessend evakuiert und abgeschmolzen.

---

<sup>1</sup>z.Z. MPI für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden



Abbildung 4.1: Beispiel eines eingeschmolzenen Pulvers, hier eine polykristalline CeCu<sub>6</sub>-Probe

Platz	Ce	Cu(1,6)	Cu(2)	Cu(3)	Cu(4)	Cu(5)
Farbe	grau (gross)	grau (klein)	rot	grün	blau	orange

Tabelle 4.1: Farbcode zum Strukturbild (siehe Abb. 4.2)

## 4.2 Kristallstruktur

Die Struktur von  $\text{CeCu}_6$  wurde von Cromer[1] bei Raumtemperatur als orthorhombische Pnma-Struktur bestimmt mit den Kantenlängen der Einheitszelle von  $a = 8.112 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.102 \text{ \AA}$  und  $c = 10.162 \text{ \AA}$ . Die Struktur besteht aus Ebenen mit Ce und den Cu-Plätzen (2) bis (5) in der a-c-Ebene, die Cu(1,6) Plätze liegen zwischen den Ebenen. Die hervorgehobenen Parallelogramme (siehe Abb. 4.2) liegen jedoch nicht in der Ebene um ein Ce-Atom gruppiert, wie man aus der Zeichnung annehmen könnte, sondern in der Ebene über dem jeweiligen Ce-Atom.

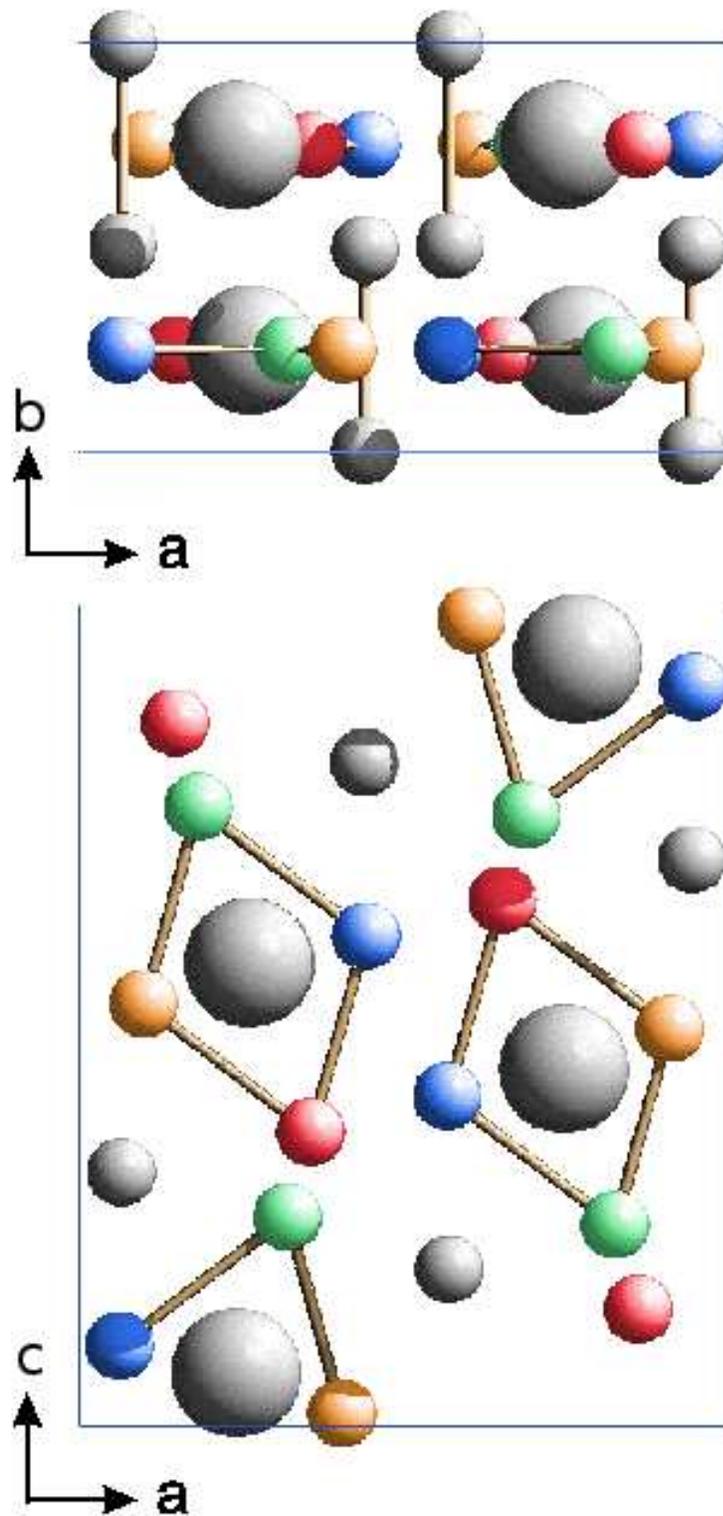
Zu tieferen Temperaturen hin kommt es bei  $\text{CeCu}_6$  zu einem kristallographischen Phasenübergang hin zu einer monoklinen Struktur. Dabei werden die Achsen nur anders bezeichnet und die Kristallparameter ändern sich wie folgt:  $a = 5.080 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.121 \text{ \AA}$  und  $c = 8.067 \text{ \AA}$ , zudem wird in die b-Achse um einen Winkel von  $1.36^\circ$  gekippt (in der monoklinen Nomenklatur  $\beta = 91.36^\circ$ ).[14]. Die Temperatur des Phasenüberganges hängt stark von der Probenqualität und der Art der Untersuchung ab. Verschiedene Temperaturen wurden publiziert: 168K[15], 200K[12]

Bei  $\text{CeCu}_5\text{Au}_1$  ist die Kristallstruktur dieselbe wie bei  $\text{CeCu}_6$  im Hochtemperaturbereich (orthorhombisch Pnma). Allerdings sind die Parameter der Kristallstruktur andere und zwar  $a = 8.2455 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.0866 \text{ \AA}$  und  $c = 10.3659 \text{ \AA}$ [16]. Insgesamt hat sich auch die Einheitszelle vergrößert, da das Gold grösser ist als das von ihm ersetzte Cu und somit eine Vergrößerung der Einheitszelle die logische Folge ist. Es ist zu beachten, dass sich die Gitterkonstante für b verringert hat. Es ist also keine einfache isotrope Vergrößerung der Gitterparameter, sondern vor allem eine in a- und c-Richtung. Ein kristallographischer Phasenübergang tritt hier nicht auf.

## 4.3 Suszeptibilität

Die Suszeptibilität der drei Proben wurde an einem orientierten Einkristall von Gerda Fischer<sup>2</sup> in einem SQUID-Magnetometer in allen 3 kristallographischen Richtungen gemessen (siehe Abb. 4.3). Die Suszeptibilität aller Proben ist im hier benötigten Temperaturbereich von 5K bis hin zu Raum-

<sup>2</sup>Physikalisches Institut, Universität Karlsruhe

Abbildung 4.2: Kristallstruktur von  $\text{CeCu}_6$  aus zwei Ansichten

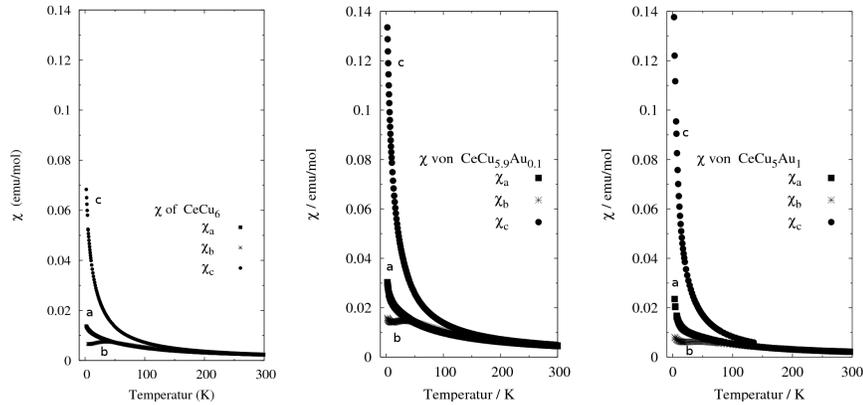


Abbildung 4.3: Die Suszeptibilitäten aller drei Verbindungen entlang der 3 Kristallachsen

temperatur qualitativ ähnlich. Sie wird dominiert von einer starken Anisotropie in allen Richtungen und verläuft in a- und c-Richtung im wesentlichen Curie- oder Curie-Weiss-artig, bis auf eine Van-Vleck-artige Abweichung in der b-Richtung. Die Anisotropie entwickelt sich bei ungefähr 50K und wird immer stärker zu tieferen Temperaturen hin. Bei 5K ist die Suszeptibilität in c-Richtung schon um einen Faktor 5 grösser als in a-Richtung und zur b-Richtung beträgt der Unterschied gar eine Grössenordnung. Allein in der Grösse der Suszeptibilität unterscheidet sich  $\text{CeCu}_6$  von den anderen beiden Verbindungen um einen Faktor 2.

#### 4.4 Magnetische Ordnung

Alle drei Proben zeigen unterschiedliche magnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen. In der Regel wird berichtet, dass  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  für  $0 \leq x \leq 0.1$  bis zu tiefsten Temperaturen nicht magnetisch ordnet. Allerdings wurde für  $\text{CeCu}_6$  eine antiferromagnetische Ordnung bei 2mK durch Suszeptibilitätsmessungen und Messungen der thermischen Expansion bestimmt [17].  $\text{CeCu}_5\text{Au}_1$  zeigt antiferromagnetische Ordnung bereits bei 2.3 K. Diese Ordnungstemperatur, die Neel-Temperatur, nimmt dann linear mit der Goldkonzentration ab (siehe Abb. 4.4), bis bei einer Goldkonzentration von  $x = 0.1$ . Dort zeigt sich dann ein Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten [18].

Bei Goldkonzentrationen grösser als  $x = 1$  fällt die Ordnungstemperatur wieder ab.

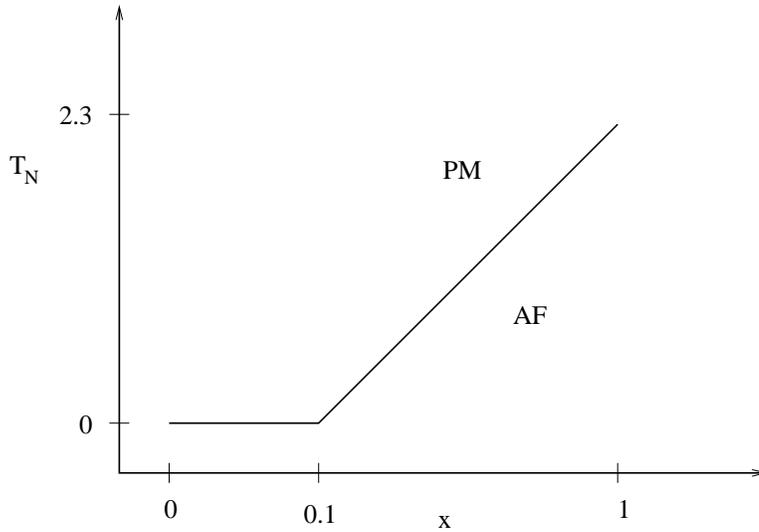


Abbildung 4.4: Die schematische Abhängigkeit der Neel-Temperatur  $T_N$  von der Goldkonzentration  $x$

## 4.5 Behandlung

Vor der Messung wurde die Proben noch im Magnetfeld von 7T auf ca. 10K abgekühlt. Dies hatte zur Folge, dass sich die Pulverkörnchen aufgrund der Anisotropie der Suszeptibilität im Magnetfeld orientierten (in  $c$ -Richtung). Somit war bei der Messung nicht das übliche Pulvermittel zu erwarten, sondern eher ein einkristallähnliches Spektrum mit schmalen Linien. Daher entsprechen die Proben einem in der kristallographischen  $c$ -Richtung orientierten Einkristall mit sehr grosser Oberfläche, da die Probe vor dem Zermösern einkristallin war. Hierbei vermeidet man das Problem der geringen Eindringtiefe (Skin-Effekt):

$$\delta = (\pi\mu\sigma\nu)^{-\frac{1}{2}}$$

von einkristallinen Proben ohne sich den Nachteil der fehlenden Orientierung (und somit der stark verbreiterten Resonanzlinien), wie bei Pulverproben im allgemeinen üblich, einzuhandeln. Lediglich eine andere Orientierung als in kristallographischer  $c$ -Richtung lässt sich bei diesen Proben nicht einstellen. Verwendet man einen gepulverten Polykristall, so ist die Orientierung der Kristallite nicht vorhersehbar. Es finden sich sowohl Kristallite, die in  $a$ -Richtung als auch solche, die in  $c$ -Richtung orientiert sind. Bei einigen ist die Orientierung auch unklar [5], da die Temperaturabhängigkeit der Resonanzlinien nur durch eine Kombination von in  $c$ - und in  $a$ -Richtung orientierten Kristalliten beschrieben werden kann; auch kann ein Beitrag von in  $b$ -Richtung orientierten Kristalliten nicht ausgeschlossen werden.

# Kapitel 5

## Aufbau und Auswertung des Experiments

### 5.1 Apparativer Aufbau

#### 5.1.1 Spektrometer

Die NMR- und NQR-Messungen wurden an einem Bruker-MSL300-Spektrometer durchgeführt. Die NMR-Messungen in einem Supraleitungsmagnet mit einem festen Feld von 7 T unter Variation der Frequenz. Für die NQR-Messungen wurde der Kryostat ausserhalb des Supraleitungsmagneten im Raum an einer Halterung fixiert und ebenfalls die Frequenz variiert.

Die verwendeten Probenköpfe sind Eigenkonstruktionen, die im wesentlichen aus einer Spule und zwei Drehkondensatoren bestehen, mit deren Hilfe der Schwingkreis aus Kondensatorschaltung und Probenspule auf die gewünschte Frequenz und auf einen Abschlusswiderstand von  $50 \Omega$  eingestellt wird. Zur Kontrolle des magnetischen Pulses ist eine weiterer Anschluss durch den Probenstab gelegt, an dessen Ende dann eine Spule (meist eine Schlaufe = Spule mit einer Wicklung) angebracht werden kann.

Bei den NMR-Messungen konnten die Spektren mit jeweils derselben Spule gemessen werden, da diese den Frequenzbereich von 70MHz bis 95MHz abdeckte. Für die Frequenzen unterhalb von 70MHz war es von der Temperatur und der Probe (Füllfaktor der Probe und Suszeptibilität der Verbindung) abhängig, bis zu welcher Frequenz der Schwingkreis abgestimmt werden konnte. Lediglich bei  $\text{CeCu}_{5,9}\text{Au}_{0,1}$  konnte bei 5K und 10K eine vermutete Resonanz nicht mehr gemessen werden, da der Schwingkreis dort in diesem Bereich nicht mehr abgestimmt werden konnte.

Für die NQR-Messungen im Frequenzbereich von 5MHz bis 13MHz mussten 4 verschiedene Spulen mit unterschiedlichen Wicklungszahlen gefertigt werden um jeweils die Resonanzbedingung am Probenkopf erreichen zu können.

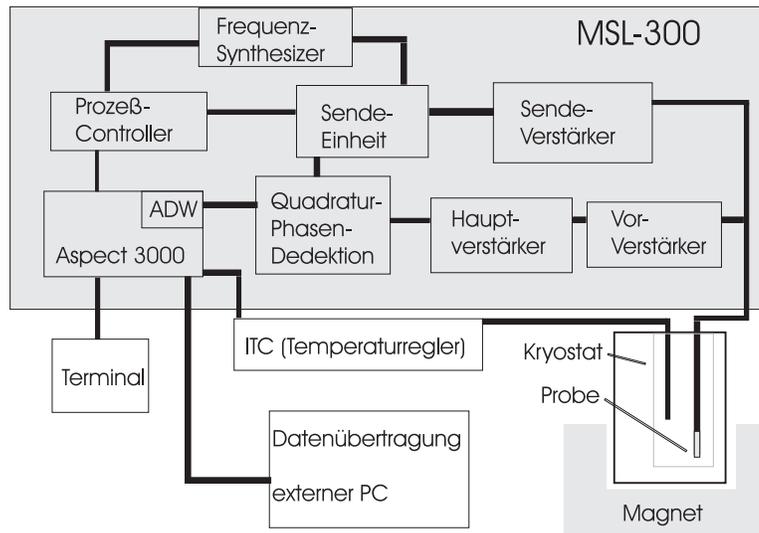


Abbildung 5.1: Blockschaltbild des Messaufbaus mit dem Bruker-MSL300-Spektrometer



Abbildung 5.2: Verwendeter Probenkopf aus Eigenkonstruktion aus zwei Richtungen in unterschiedlichen Ausschnitten

Die frequenzabhängigen Messungen wurden in 50 kHz-Schritten durchgeführt. Um den Aufwand der Messung im erträglichen Rahmen zu halten, wurde bei den Messungen der NMR-Spektren nicht bei jeder Messung der Schwingkreis neu abgestimmt, sondern nur etwa alle 5-10 Messungen. Es wurde sichergestellt, dass in dem jeweiligen abgestimmten Frequenzbereich für alle Frequenzen die Transmission des Schwingkreises ausreichend war.

Bei der hohen Güte des Schwingkreises aufgrund der hohen Induktivität der Spulen muss bei den NQR-Messungen für mindestens jede zweite Frequenz der Schwingkreis erneut abgestimmt werden.

Um die Bedingung einzuhalten, dass das über die Spule zusätzlich eingestrahlte Wechselfeld senkrecht zum äusseren Feld des Supraleitungsmagneten ist, muss darauf geachtet werden, dass die Spule senkrecht zum Magnetfeld eingebaut wird. Da hier das Magnetfeld parallel zum Probenstab verläuft, kann dies durch eine waagrechte Anbringung der Spule auf dem Probenkopf problemlos erreicht werden. Einen bestimmten Winkel des Probenstabes im Kryostaten einzustellen wäre nicht möglich, da der Probenstab nur um  $90^\circ$  gedreht werden kann, da er an 4 Schrauben im gleichen Winkelabstand befestigt wird.

### 5.1.2 Temperaturregelung

Der Kryostat wird von einem permanenten Heliumstrom, der durch eine Pumpe getrieben wird, gekühlt. Die Durchflußmenge der Pumpe wird durch einen Durchflußmesser VC 30 der Firma Oxford geregelt. Die Temperatur wird auf Höhe der Probe mit einem Temperaturregler ITC 503 derselben Firma gemessen. Die grobe Einstellung der Temperatur wird über die Regelung der Durchflussmenge des flüssigen Heliums erreicht. Der Temperaturregler besitzt vor dem Meßpunkt einen Heizdraht im Heliumstrom, der das Helium verdampft. Über den Strom in diesem Heizdraht wird die Temperatur mittels Rückkopplung präzise eingestellt. Da der Messfühler nicht direkt an und schon gar nicht in der Probe ist, misst man nur die Umgebungstemperatur der Probe. Daher ist abzuwarten, bis die Heizleistung konstant und somit ein Gleichgewicht erreicht ist.

### 5.1.3 Der Einfluss von Temperatur und Magnetfeld

Um eine möglichst grosse Kernmagnetisierung zu erzielen und damit ein möglichst grosses Signal zu erzielen, müssen viele Spins das Niveau des Grundzustandes bevölkern. Ebenso sollten möglichst wenige Spins im angeregten Niveau vorhanden sein; es wird also ein grösstmögliches Besetzungsverhältnis angestrebt. Dieses Besetzungsverhältnis wird über den Boltzmannfaktor der Verteilung der Spins charakterisiert:

$$\frac{n_{\text{angeregtes Niveau}}}{n_{\text{Grundzustand}}} \sim e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} = e^{-\frac{\hbar\gamma H_0}{k_B T}}$$

Um dieses Besetzungsverhältnis und damit die Signalstärke zu verbessern muss also die Temperatur möglichst niedrig gewählt werden und das äussere Magnetfeld möglichst hoch. Da temperaturabhängig gemessen werden musste, um  $K(T)$  zu bestimmen, war nur das Magnetfeld  $H_0$  wählbar. Im Vergleich zu früheren Messungen [4] bei 4.7 T wurde nun bei 7 T gemessen. Da alle Linien detektiert werden konnten (siehe Abschn. 7.1) war es nicht nötig, die Messungen in einem noch höheren Feld durchzuführen.

## 5.2 Messmethode: Spin-Echo

Bei der NMR werden mit Hilfe eines magnetischen Hochfrequenz-Pulses die Kernspins angeregt. Nach dem Puls relaxieren diese wieder und induzieren ein abfallendes Signal in der Spule, mit der zuvor der Puls erzeugt worden war, den FID (free induction decay). Um zu vermeiden, dass dieses Signal sich mit den unvermeidlichen Ausschwingern des Pulses überlagert, wird bei der Spin-Echo Methode ein zweiter Puls eingestrahlt, der die dephasierenden Spins refokussiert, so dass nach einer Zeit  $\tau$  (dem zeitlichen Abstand der beiden Pulse) sich erneut die Magnetisierung in der Probe aufbaut und dann wieder zerfällt. Da die Spins nicht nur untereinander sondern auch über das Kristallgitter relaxieren, ist die Stärke des Echosignals geringer als der ursprüngliche FID. Daher ist  $\tau$  möglichst kurz zu wählen.

Diesselbe Methode wurde auch bei den NQR-Spektren verwendet. Hier wurde auch versucht, ein FID-Signal zu messen, was aber nicht gelang.

## 5.3 Datennahme

Mit Hilfe von zwei Pulsen (phasenverschoben in der NMR, phasengleich bei der NQR) wurde ein Spin-Echo erzeugt. Als Pulsfolge wurde eine  $90^\circ$  -  $180^\circ$  ( $\frac{\pi}{2}$  -  $\pi$ ) Folge mit einer Pulslänge von 2 bzw. 4  $\mu\text{s}$  verwendet. Bei den NMR-Messungen betrug der Pulsabstand 50  $\mu\text{s}$ , bei den NQR-Messungen musste er vor allem bei kleinen Frequenzen variiert werden, um das Echo aus dem Bereich von Pulsausschwingern herauszuschieben. Für jede Frequenz wurden mit einem Abstand von 100ms 500 Wiederholungen gemessen und aufaddiert.

Bei der Einstellung einer neuen Temperatur wurde mit der Messung gewartet, bis sich die Heizleistung des ITC nicht mehr veränderte, was als Bedingung dafür gilt, dass das kühlende Gas und die Probe im Temperaturgleichgewicht sind und somit die Temperatur am Probenort konstant ist und mit der Temperatur am Messpunkt des ITC übereinstimmt.

Da die erwartete Verschiebung der NMR-Resonanzen mit der Temperatur zu niedrigeren Temperaturen hin grösser werden sollte, wurden die Messpunkte zu tiefen Temperaturen hin dichter gesetzt. Es wurde bei folgenden Temperaturen ein Spektrum bei allen 3 Proben aufgenommen: 5K, 10K, 15K, 20K, 25K, 35K, 45K, 60K, 80K und 100K.

## 5.4 Auswertung der Spin-Echo Daten

Die so gewonnen Daten (Echosignal über Zeit) werden für die weitere Verarbeitung wie folgt aufbereitet:

- zuerst wird anhand des Zeitraums, bei dem das Signal schon abgeklungen ist, das Rauschen des Signals bestimmt und als Untergrund abgezogen (baseline correction)
- als nächstes wird das Signal ausgeschnitten; als Anfang des Signals wird die Mitte des Echos gewählt; im weiteren betrachtet man also nur die zweite Hälfte des Echos, die dem FID (free induction decay) entspricht. Das Ende des Signals wird abgeschätzt (hier:  $27 \mu\text{s}$  nach Beginn), damit in der späteren Verarbeitung nur das Signal und nicht mehr das Rauschen der Null-Linie betrachtet wird
- nun wird das Signal fouriertransformiert (FFT)
- als letztes wird noch die Fläche unter der Kurve des Realteils automatisch maximiert (und somit der Imaginärteil minimiert)

Aus dem Realteil der Fouriertransformierten wird dann die Resonanzfrequenz mit einer Genauigkeit von  $\pm 10 \text{ kHz}$  bestimmt. Diese wird für die weitere Auswertung der Daten verwendet. Nur wenn bei drei aufeinanderfolgenden Messungen ein Signal detektiert wurde, dessen Frequenz sich mit der Änderung der Anregungsfrequenz entsprechend verschob, wurde dies als sichere Resonanz angenommen (siehe Abb. 5.3), um Störsignale mit fester Frequenz auszuschliessen und zufällige, in die Datenleitung eingestreute, Signale von anderen Geräten nicht fälschlicherweise der Probe zuzuordnen. Manche Resonanzen sind allerdings deutlich zu erkennen, ohne dass sich ihr Peak mit der Anregungsfrequenz verschiebt. Dies liegt daran, dass hier die Form des Anregungsspektrums (die man als sinusförmig annehmen kann) die Form der (in solchen Fällen breiten) Resonanzlinie dominiert. Dass eine Resonanz vorliegt, erkennt man an der wachsenden und abfallenden Intensität der Resonanz. Dieser Fall findet sich vor allem bei tiefen Temperaturen, da hier die Resonanzen der Proben recht breit sind und somit bei der Überlagerung der Form von Puls und Resonanz die Form des Pulses dominiert (siehe Abb. 5.4). In einigen Fällen ist jedoch keine Änderung der Intensität zu beobachten, so dass in diesem Fall keine Resonanzfrequenz bestimmt werden

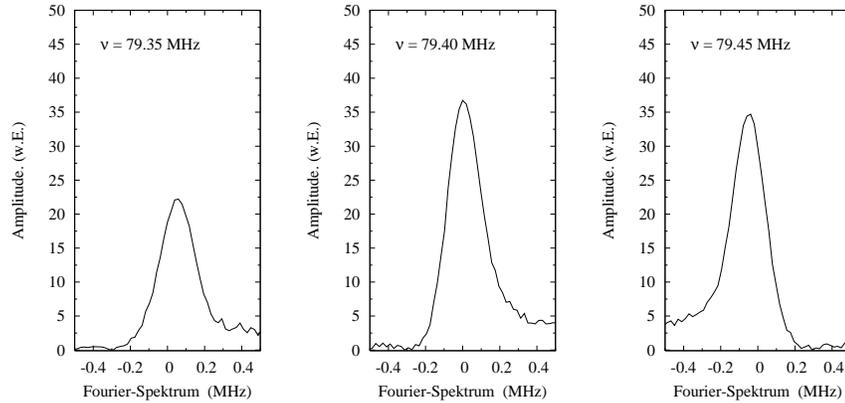


Abbildung 5.3: Eine eindeutige Resonanz. Man erkennt, dass sich der Peak wie die Messfrequenz um jeweils 50 kHz verschiebt.

kann. Diese Resonanzen wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Alle gezeigten Fourier-Transformierten sind von  $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$  bei 15K. Die Amplituden wurden zwar in willkürlichen Einheiten aufgetragen, sind aber für alle gezeigten Fourier-Spektren auf dieselbe Weise generiert worden. Da die Messbedingungen (Abstimmung des Schwingkreises, Leistung des Spektrometers) mit der Frequenz variieren sind allerdings nur die Amplituden innerhalb kleiner Frequenzintervalle ( $\sim \pm 0.3\text{MHz}$ ) vergleichbar.

Zur Darstellung der Spektren wird die Fouriertransformierte im Bereich von  $\pm 25$  kHz um die Anregungsfrequenz aufintegriert, so dass man über die Intervallschrittweite der Messung (50 kHz) die Intensität des Signals aufintegriert hat und somit der Anregungsfrequenz einen Intensitätswert zuweisen kann. Im Gegensatz zur einfachen Auftragung der Echohöhe hat man durch die Integration im Frequenzraum Signalbeiträge, die nicht der Anregungsfrequenz entsprechen und von aussen eingestreut werden können, ausgeschlossen und somit die Signalqualität verbessert.

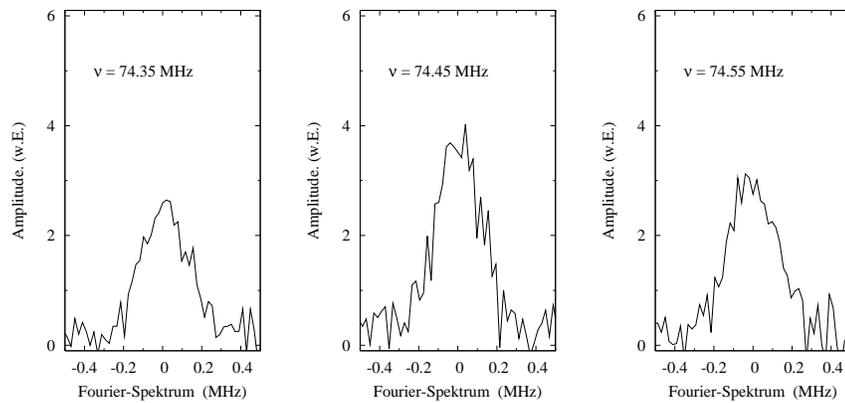


Abbildung 5.4: Eine Resonanz, die nur über die Änderung der Intensität einer Frequenz zuzuordnen ist. Die gezeigte Änderung ist nur klein, nimmt aber dann deutlicher zu höheren/tiefern Frequenzen hin ab. Daher werden hier auch die Spektren des übernächsten Messpunktes zum Vergleich gezeigt

# Kapitel 6

## Messergebnisse

### 6.1 NMR-Spektren

Das Signal-Rausch Verhältnis und die Linienform der Spektren variieren stark mit der Temperatur, wobei nicht alle Proben bei derselben Temperatur die optimalen Spektren zeigen. Zwei Effekte beeinflussen die Spektren negativ. Zum einen wird zu höheren Temperaturen hin der Besetzungsunterschied zwischen den Kernniveaus kleiner und somit die Signalstärke geringer. Zum anderen verbreitern sich die Linien zu hohen Suszeptibilitäten und somit zu tiefen Temperaturen hin aufgrund der Entmagnetisierung der einzelnen Pulverkörnchen.

$$\Delta H \approx \left(N - \frac{4\pi}{3}\right)\chi \frac{B_0}{\mu_0} \quad ; N = 4\pi \dots 0$$

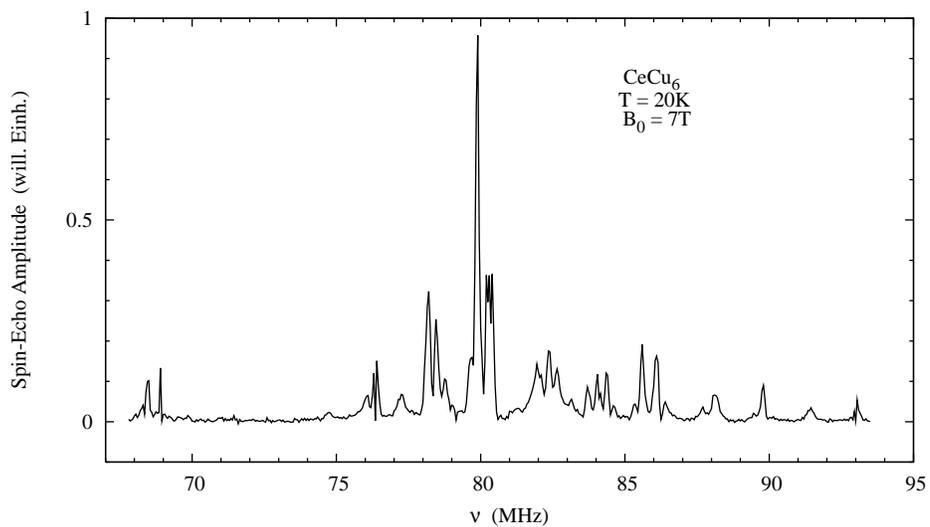
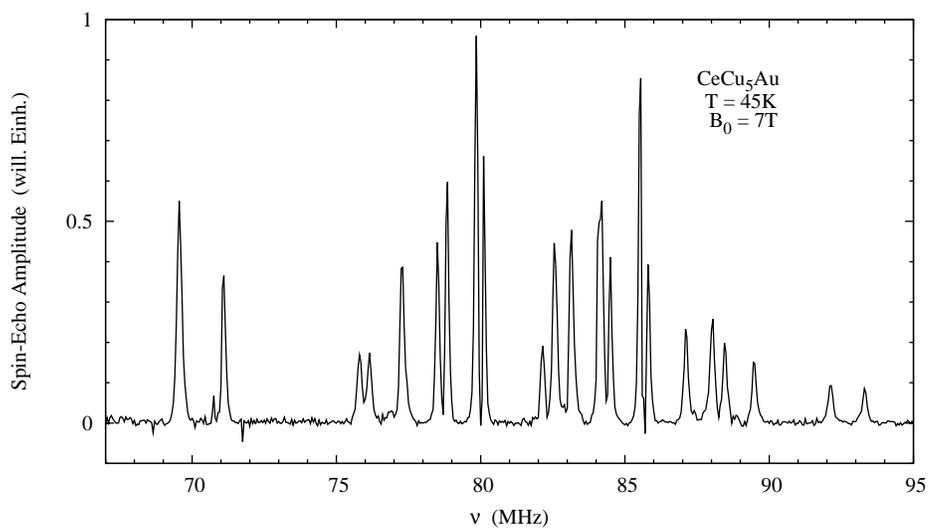
$$\Delta\nu = \frac{\gamma}{2\pi}\Delta H$$

Durch die unterschiedlichen Suszeptibilitäten der Proben (die Suszeptibilität in *c*-Richtung beträgt für CeCu<sub>5</sub>Au<sub>1</sub> fast das Doppelte wie für CeCu<sub>6</sub>), erhält man für CeCu<sub>6</sub> das optimale Spektrum bei 20K (siehe Abb. 6.1), bei CeCu<sub>5</sub>Au<sub>1</sub> das optimale Spektrum bei 45K (siehe Abb. 6.2).

Daher können nur bei wenigen Temperaturen alle Resonanzpositionen gefunden werden. Bei hohen Temperaturen ist die Signalstärke zu gering und bei tiefen die Linien zu breit um eine Resonanzfrequenz zu bestimmen.

### 6.2 Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen

Die Resonanzfrequenzen ändern sich mit der Temperatur. Um die Frequenzen bei den verschiedenen Temperaturen demselben Ursprung (Cu-Platz,

Abbildung 6.1: optimales NMR-Spektrum für CeCu<sub>6</sub>Abbildung 6.2: optimales NMR-Spektrum für CeCu<sub>5</sub>Au<sub>1</sub>

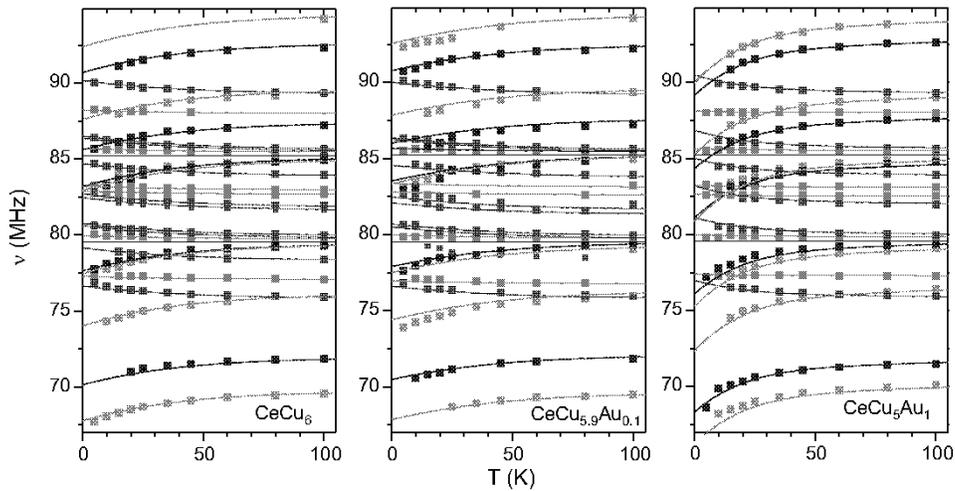


Abbildung 6.3: Resonanzfrequenzen über der Temperatur aufgetragen für alle 3 Verbindungen, mit Linien, die zusammengehörige Resonanzen verbinden

Isotop und Quantenzahl des Übergangs) zuzuordnen wird angenommen, dass die Verschiebung der Resonanzfrequenz sich proportional zur Suszeptibilität verhält. In den Frequenzbereichen, in denen nur eine Resonanz auftritt lässt sich dies zweifelsfrei zeigen. Für Frequenzbereiche, in denen viele Resonanzen auftreten und die Resonanzlinienverläufe (die gedachten Linien, die sich aus einer Auftragung der Frequenz über der Temperatur für eine Resonanz ergeben) sich kreuzen, wird dies zur Zuordnung einer Resonanz zu ihrem Ursprung verwendet. Alle gemessenen Resonanzen konnten so zu Resonanzlinienverläufen zusammengefasst werden.

### 6.3 NQR-Spektren

Das gemessene NQR-Spektrum für  $\text{CeCu}_6$  entspricht im Wesentlichen dem bereits Bekannten [3], jedoch in einer besseren Auflösung. Die beiden NQR-Spektren für  $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$  und  $\text{CeCu}_5\text{Au}_1$  haben zu niedrigeren Frequenzen ein sehr starkes Rauschen, so dass die Resonanzfrequenzen nicht eindeutig bestimmt werden konnten. Dass vor allem auch die Cu(4) und Cu(5) richtig zugeordnet wurden, zeigt sich daran, dass in dieser Darstellung das Verhältnis der Resonanzfrequenzen der beiden Isotope nahezu konstant ist. Ebenfalls konsistent ist die Zuordnung der Peak-Breiten und die unterschiedlichen Höhen der Peaks entsprechen auch in etwa dem bekannten Verhältnis der natürlichen Häufigkeit von 2:1 von  $^{63}\text{Cu}$  zu  $^{65}\text{Cu}$  (siehe Abschn. 2.1.1). Betrachtet man auch hier die Fouriertransformierten, so findet man, dass

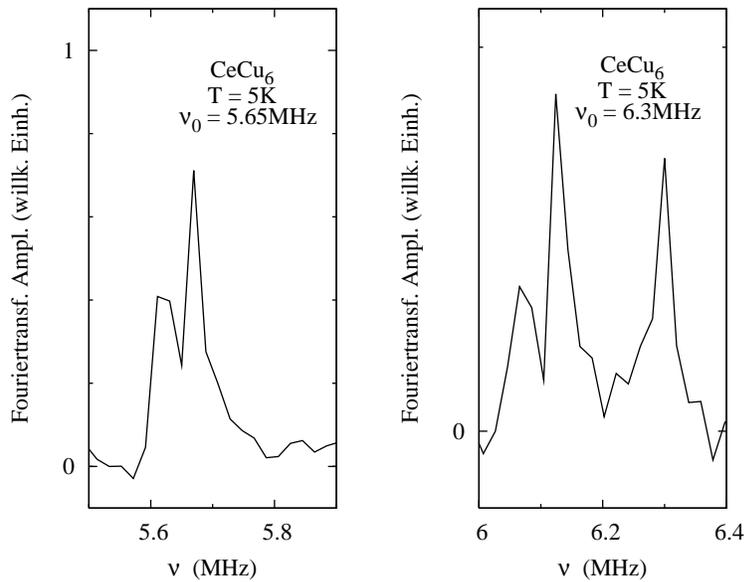


Abbildung 6.4: Fouriertransformierte des Signals bei 5.65MHz und 6.3MHz, der Doppelpeak ist deutlich zu erkennen, ebenso wie die im Spektrum kaum zu erkennende Resonanz bei 6.3MHz; zusätzlich wurde noch der Mittelwert des Verhältnisses der Resonanzfrequenzen der beiden Isotope zueinander bestimmt

bei  $\text{CeCu}_6$ , und nur hier, eine Resonanzfrequenz für beide Isotope in einen Doppelpeak aufgespalten ist (siehe Abb. 6.4). Die Aufspaltung beträgt nur 60kHz bzw. 40kHz. Dies lässt die Vermutung zu, dass es sich bei dieser Resonanz um den Cu(1) und Cu(6) Platz handelt, da diese beiden Plätze in der orthorhombischen Phase kristallographisch äquivalent sind und nur durch die leichte Verkippung der b-Achse um  $1.3^\circ$  inäquivalent werden. Diese kleine Änderung führt zu einem leicht unterschiedlichen Feldgradienten der beiden Cu-Plätze, was sich dann in der beobachteten Verschiebung der Resonanzfrequenz um 60kHz bzw. 40kHz äussert.

Interessant ist hier noch das Spektrum für  $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$ , da sich die Frage stellt, wie sich die teilweise Dotierung auf die Resonanzfrequenzen auswirkt. Die Resonanzfrequenzen von  $\text{CeCu}_6$  und  $\text{CeCu}_5\text{Au}_1$  unterscheiden sich merklich, da auch die Feldgradienten an den Cu-Plätzen in beiden Verbindungen offensichtlich nicht nur aufgrund der unterschiedlichen Grösse der Einheitszelle verschieden sind. Bei  $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$  liegen die Resonanzfrequenzen der beiden Plätze mit den höchsten Frequenzen meist zwischen denen der beiden anderen Verbindungen (siehe Tab. 6.1). Das Verhältnis der Resonanzfrequenzen der beiden Isotope entspricht sehr gut dem erwarteten Wert von 1.08, der sich aus dem Verhältnis der Quadrupolmomente der bei-

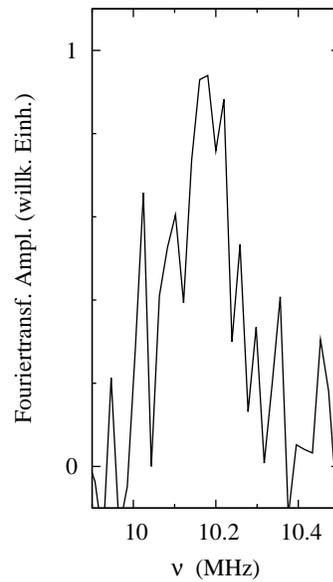
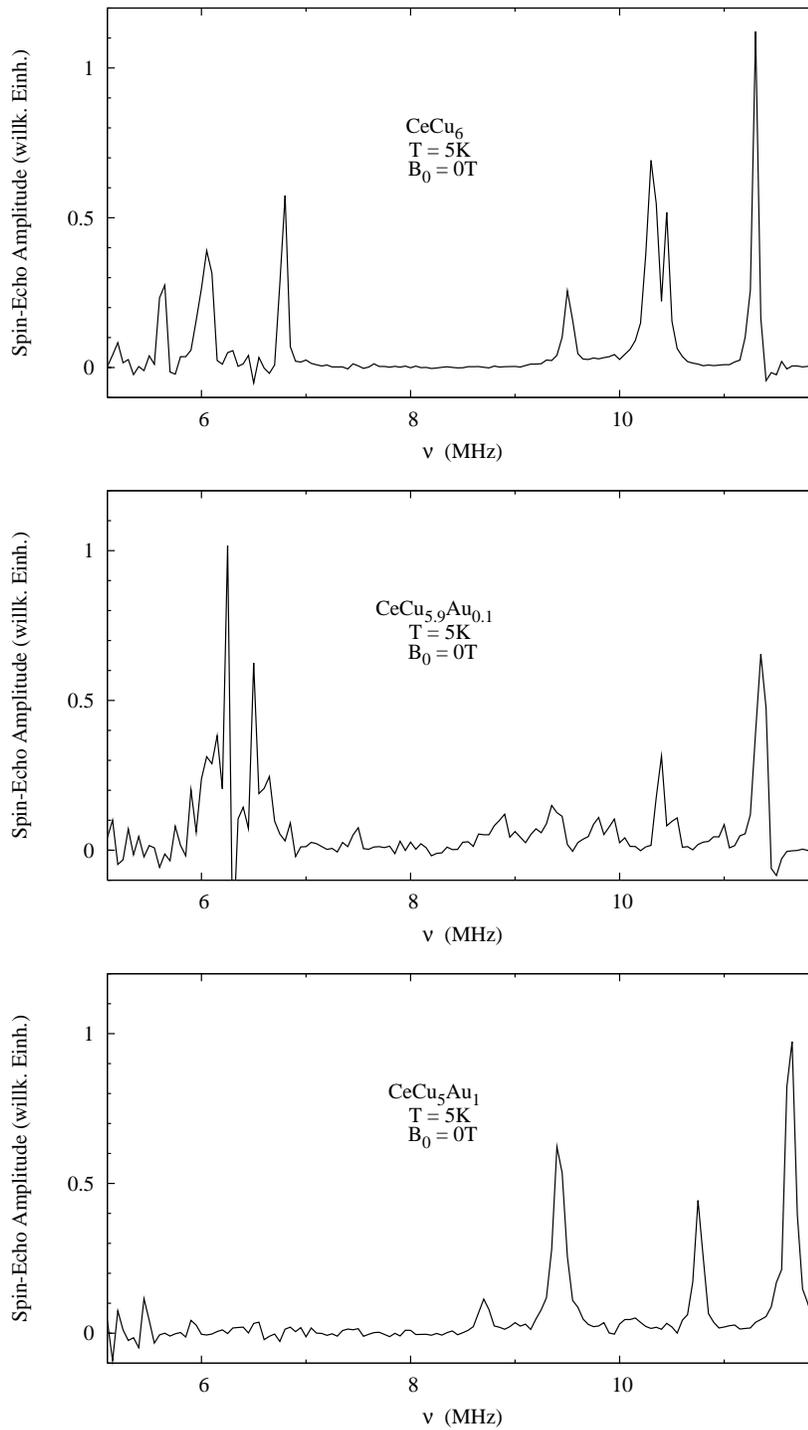


Abbildung 6.5: Fouriertransformierte des Signals bei 10.2 MHz für  $\text{CeCu}_5\text{Au}_1$ ; die Resonanz ist vergleichbar mit dem Rauschen, verschiebt sich aber wie erwartet mit der Frequenz

den Isotope ergibt (siehe Abschn. 2.1.1). Die Resonanz für  $x = 1$  bei 10.18 MHz ist im aufgetragenen Spektrum nicht zu erkennen. Betrachtet man jedoch die Fouriertransformierte, so findet man eine Resonanz mit geringer Intensität (siehe Abb. 6.5).

Daher lässt sich schlussfolgern, dass bei  $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$  die Gold-Atome homogen über den Kristall verteilt sind und sich die Feldgradienten und somit auch die Kristallstrukturparameter auf einen Zwischenwert der beiden anderen Verbindungen eingestellt haben. Da keine Doppelpakstrukturen gefunden wurden, kann ausgeschlossen werden, dass sich dotierte und undotierte Cluster mit ihren jeweiligen Kristallstrukturparametern ausgebildet haben.

Abbildung 6.6: NQR-Spektren für  $\text{CeCu}_6$ ,  $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$  und  $\text{CeCu}_5\text{Au}_1$

x	Cu(1,6)	Cu(3)	Cu(4)	Cu(5)
0	6.06,6.12/5.62,5.66	6.81/6.30	10.31/9.53	11.32/10.48
0.1	-	-	10.42/9.44	11.38/-
1	-	-	10.18/9.44	11.65/10.78
Mittelwert	1.0803 $\pm$ 0.0013			

Tabelle 6.1: NQR-Resonanzfrequenzen in MHz im Vergleich für beide Isotope  $^{63/65}\nu_{NQR}$ ; die Resonanzfrequenz des Cu(2)-Platzes war experimentell nicht zugänglich

# Kapitel 7

## Auswertung

### 7.1 Zuordnung der kristallographischen Plätze

Bei den verschiedenen NMR-Resonanzlinien (siehe Abschn. 6.1) zeigen einige diesselbe Temperaturabhängigkeit (siehe Abschn. 6.2) der Resonanzfrequenzen. Daher können sie demselben kristallographischen Cu-Platz zugeordnet werden. Welche Temperaturabhängigkeit für einen Cu-Platz typisch ist, kann nicht bestimmt werden. Allerdings können mit Hilfe des WIEN2k Programmes [10] die unterschiedlichen Feldgradienten der Cu-Plätze und somit auch deren Quadrupolaufspaltung in kristallographischer *c*-Richtung bestimmt werden und daraus auch die Resonanzfrequenz. Damit ist eine Zuordnung der NMR-Resonanzlinien zu dem jeweiligen kristallographischen Platz möglich, indem man einfach bei relativ isolierten Resonanzen die in der Nähe liegende simulierte Resonanz zuordnet. In der Nähe von 80 MHz und 85 MHz ist eine eindeutige Zuordnung aufgrund der Dichte der Resonanzlinien nicht möglich. Hier findet man aber unter der Annahme, dass Resonanzen mit gleicher Temperaturabhängigkeit auch zum gleichen kristallographischen Cu-Platz gehören, eine schlüssige Zuordnung der simulierten Linien zu den gemessenen.

Bei der Simulation wurde die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen sowie die temperaturunabhängige Knight-Shift noch nicht berücksichtigt. Beides wird im Folgendem aus dem Experiment bestimmt.

Auch die Quadrupol-Spektren lassen sich mit dieser Simulation gut erklären. Allein die berechnete Frequenz für den Cu(2)-Platz weicht vom experimentellen Ergebnis der japanischen Gruppe ab; bei den Messungen zu dieser Arbeit konnte die Resonanzfrequenz der Cu(2)-Platzes nicht detektiert werden. Da die NQR-Spektren der anderen Plätze von der japanischen Gruppe [3] mit ähnlichen Resonanzfrequenzen gemessen wurden wie hier, liegt beim Cu(2)-Platz wohl kein Fehler bei der Messung vor, sondern das Modell der Simulation beschreibt diesen Platz nicht ganz korrekt.

Diese Zuordnung der Resonanzen zu kristallographischen Plätzen wird

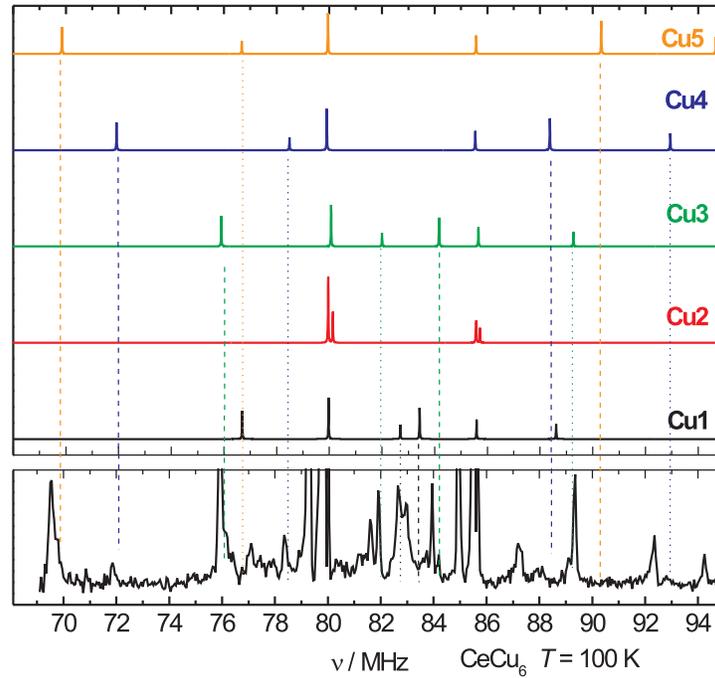


Abbildung 7.1: Von B.Pilawa simulierte Spektren mit WIEN2k-Daten [19] für die einzelnen Cu-Plätze im Vergleich mit einem gemessenen Spektrum von CeCu<sub>6</sub> bei 100K; mit dem schon beim Strukturbild eingeführten Farbcode (siehe Tab. 4.1)

	Cu(1,6)	Cu(2)	Cu(3)	Cu(4)	Cu(5)
gemessenes $\nu_{NQR}$	6.06,6.12/5.62,5.66	3.91/3.61	6.81/6.30	10.31/9.53	11.32/10.48
berechnetes $\nu_{NQR}$	5.53/5.13	2.60/2.41	7.24/6.72	10.26/9.52	11.29/10.48

Tabelle 7.1: Vergleich von berechneten und gemessenen NQR-Resonanzfrequenzen für CeCu<sub>6</sub> und beide Isotope (in MHz)

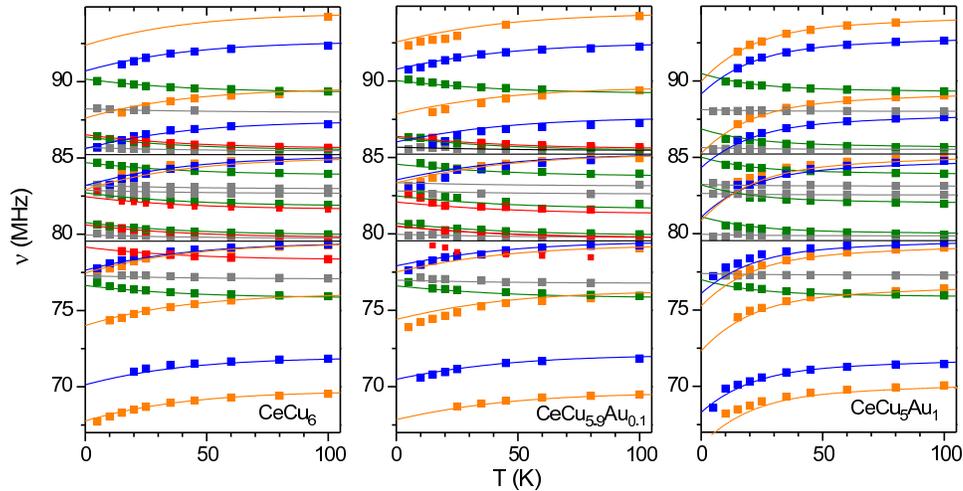


Abbildung 7.2: Auftragung der Resonanzfrequenzen über der Temperatur für alle drei Verbindungen mit dem schon bekannten Farbcode für die kristallographischen Cu-Plätze. Mit eingezeichnet die Anpassung der Temperaturabhängigkeit mit den unten tabellierten Werten der unterschiedlichen Plätze für die Kopplungskonstanten (siehe Tab. 7.2) und Knight-Shifts (siehe Tab. 7.3)

gestützt durch die Aufspaltung einer Resonanzlinie im NQR-Spektrum (siehe Abschn. 6.3) bei 5K. Nach der Simulation würde diese Linie zu dem Cu(1,6)-Platz gehören, welcher unterhalb des kristallographischen Phasenübergangs zu zwei kristallographisch inäquivalenten Plätzen wird. Diese Inäquivalenz rührt von einer Kippung der  $c$ -Achse in der monoklinen Nomenklatur um  $1.3^\circ$  her, so dass nur eine leichte Variation in der Frequenz erwartet wird, die hier auch beobachtet wurde.

## 7.2 Kopplungskonstanten des transferierten Hyperfeinfeldes

Um die Kopplungskonstanten  $\alpha^{THF}$  des Hyperfeinfeldes der unterschiedlichen Cu-Plätze zu bestimmen, wurde die Differenz der NMR-Resonanzlinien (siehe Abschn. 6.2) zu der um den Beitrag der Quadrupolwechselwirkung korrigierten Resonanzfrequenz des jeweiligen Isotops von reinem, nicht-metallischen Cu gebildet und diese Differenz noch durch die Resonanzfrequenz des diamagnetischen Cu (79.55 MHz für  $^{63}\text{Cu}$  und 85.22 MHz für  $^{65}\text{Cu}$ ) geteilt.

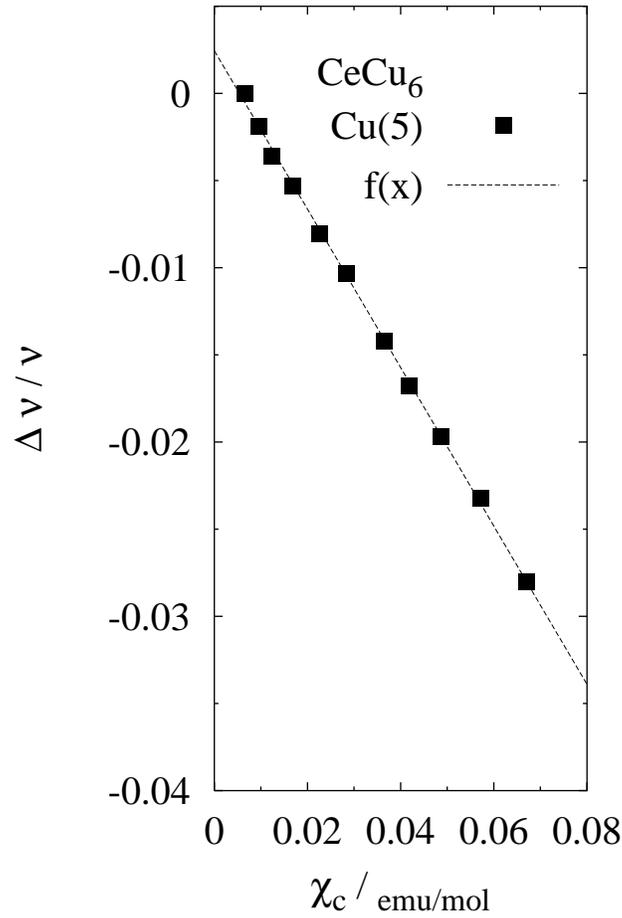


Abbildung 7.3: Exemplarischer Jaccarino-Clogston-Plot bei  $\text{CeCu}_6$  für den Cu(5)-Platz

$$\frac{\Delta\nu(T)}{\nu_0}$$

Diese relative Differenz wurde dann für alle Temperaturen über die Suszeptibilität in c-Richtung der jeweiligen Temperatur aufgetragen (Jaccarino-Clogston-Plot) (siehe Abb. 7.3). Wie erwartet ergab sich ein linearer Verlauf, so dass eine Gerade angepasst wurde. Deren Steigung ist proportional zur Kopplungskonstante  $\alpha_c^{exp}$  (Kopplungskonstante für das angelegte Magnetfeld in c-Richtung).

$$\frac{\Delta\nu(T)}{\nu_0} = K_{0,c} + \alpha_c^{exp} \cdot \chi_c^{mol}(T)/N_A$$

Um die experimentell ermittelten Kopplungskonstanten  $\alpha^{exp}$  aus diesem linearen Fit zu erhalten muss die Steigung der Ausgleichsgeraden nun noch mit der Avogadro-Konstanten  $N_A$  multipliziert werden. Von diesen Kopplungskonstanten  $\alpha^{exp}$  muss dann der von B. Pilawa berechnete dipolare Beitrag  $\alpha^{dip}$  abgezogen werden um die Kopplungskonstante  $\alpha^{THF}$  des transferierten Hyperfeinfeldes zu erhalten. Es wurde der Mittelwert über alle Kopplungskonstanten gebildet, die demselben Platz zugeordnet wurden (siehe Tab. 7.2), so dass im Idealfall über sechs Werte gemittelt wurde. Dies war jedoch nur für den Cu(1/6)- und Cu(3)-Platz der Fall. Bei den Cu(4)- und Cu(5)-Plätzen fehlte jeweils eine Linie beim  $^{65}\text{Cu}$ -Isotop, beim Cu(2)-Platz sogar deren zwei, da nicht genügend Resonanzen (mehr als 4) zu diesen Linien im Temperaturbereich gemessen werden konnten. Bei zuwenig Messpunkten ist ein Fit dann nicht mehr sinnvoll.

Die Kopplungskonstanten sind vom Betrag her für  $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$  am grössten und für  $\text{CeCu}_5\text{Au}_1$  am kleinsten. Die Werte von  $\text{CeCu}_6$  liegen erwartungsgemäss näher an denen von  $\text{CeCu}_{5.9}\text{Au}_{0.1}$  als bei den Werten von  $\text{CeCu}_5\text{Au}_1$ . Zudem variieren die Kopplungskonstanten für die unterschiedlichen Cu-Plätze. Zum einen hinsichtlich des Vorzeichens, so wird für die Cu(4)- und Cu(5)-Plätze ein negatives Vorzeichen berechnet, für die Cu(3)- und Cu(2)-Plätze ein positives. Beim Cu(1,6)-Platz findet sich sogar ein Vorzeichenwechsel. Dieser ist wohl aber den kleinen Werten der Kopplungskonstanten geschuldet, die alle nahe 0 liegen.

### 7.3 Knight-Shift

Um die temperaturunabhängige Knight-Shift zu erhalten werden die y-Achsenabschnitte des Fits aus dem Jaccarino-Clogston-Plot (siehe Abschn. 7.2) verwendet. Für die Linien, die zu den Quadrupol-Resonanzen gehören, muss noch die jeweilige relative Quadrupolaufspaltung abgezogen werden. Durch diese Differenzbildung wird zum Teil der Fehler aufgrund der Addition der Fehler beider Grössen so hoch, dass die meisten Werte der anderen Plätze ebenfalls in diesem Intervall zu finden sind.

Im Mittel liegen die Werte für die unterschiedlichen Verbindungen in der Grössenordnung der Knight-Shift von metallischem Cu (+0.232%). Die Werte werden mit steigender Golddotierung kleiner und variieren damit auch stärker bis hin zu negativen Werten für  $\text{CeCu}_5\text{Au}_1$ . Durch die teilweise grossen Fehler können keine weiteren verlässlichen Aussagen über die Knight-Shift gemacht werden. Um die Knight-Shift genauer bestimmen zu können, müsste diese bei hohen Temperaturen (oberhalb Raumtemperatur) gemessen werden, um den temperaturabhängigen Anteil des transferierten Hyperfeinfeldes zu minimieren. Allerdings sind bei Raumtemperatur nur noch die Linien der  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ -Übergänge zu detektieren. Da viele Resonanzen oberhalb von 100K schwächer werden, würde auch eine Messung in einem Feld

Cu-Platz	$\alpha_c^{exp}(\text{kOe}/\mu_B)$			$\alpha_c^{dip}(\text{kOe}/\mu_B)$
	x = 0	0.1	1	
Cu(1,6)	+0.34(11)	+0.40(26)	+0.07(6)	+0.29
Cu(2)	+1.34(22)	+1.53(39)	-	+0.30
Cu(3)	+1.31(13)	+1.57(42)	+0.73(18)	+0.46
Cu(4)	-2.92(33)	-3.20(69)	-2.22(44)	-0.58
Cu(5)	-3.18(39)	-3.52(73)	-2.54(49)	-0.78

Cu-Platz	$\alpha_c^{THF}(\text{kOe}/\mu_B)$		
	x = 0	0.1	1
Cu(1,6)	+0.05(11)	+0.11(26)	-0.22(6)
Cu(2)	+1.04(22)	+1.23(39)	-
Cu(3)	+0.85(13)	+1.11(42)	+0.27(18)
Cu(4)	-2.34(33)	-2.62(69)	-1.64(44)
Cu(5)	-2.40(39)	-2.74(79)	-1.76(48)

Tabelle 7.2: Kopplungskonstanten der drei Verbindungen  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  für  $x = 0, 0.1, 1$ ; in Klammern die gewichtet quadratisch gemittelte Abweichung vom Mittelwert

	CeCu <sub>6</sub>	CeCu <sub>5.9</sub> Au <sub>0.1</sub>	CeCu <sub>5</sub> Au <sub>1</sub>
Cu(1,6)	+0.275(24)	+0.223(62)	+0.383
Cu(2)	+0.327(51)	+0.305(116)	-
Cu(3)	+0.258(66)	+0.222(120)	+0.409(52)
Cu(4)	+0.250(108)	+0.242(195)	-0.097(214)
Cu(5)	+0.184(136)	+0.209(178)	-0.011(115)
Mittel	+0.262(80)	+0.237(132)	+0.213(111)

Tabelle 7.3: Knight-Shift in Prozent der drei Verbindungen CeCu<sub>6-x</sub>Au<sub>x</sub> für x = 0, 0.1, 1; in Klammern die grösste Abweichung vom Mittelwert

von 15 T den Boltzmannfaktor für die Besetzungsunterschiede nicht in den gewünschten Bereich bringen.

## 7.4 'Ab initio' -Berechnung der Kopplungskonstanten

Mittels Bandstrukturrechnungen<sup>1</sup> wurden von M.S.S. Brooks<sup>2</sup> die Anzahl der Elektronen in der Summe beider Spin-Orientierungen und das magnetische Moment der unterschiedlichen (s,p,d) Elektronen des Cu für CeCu<sub>6</sub> bestimmt. Die magnetischen Momente wurden so normiert, dass das 4f-Moment des Ce  $1\mu_B$  beträgt (siehe Tab. 7.4).

Mit Hilfe der Relation

$$\alpha = a_S(\mu_s - 0.1(\mu_p + \mu_d))/\mu_B$$

und der Konstanten  $a_S = 2.4 \text{ MOe}/\mu_B$  können die Kopplungskonstanten  $\alpha$  berechnet werden.

Wie im Experiment erhält man auch hier für die Cu(4)- und Cu(5)-Plätze negative Kopplungskonstanten und für den Cu(3)-Platz eine positive Kopplungskonstante. Die Kopplungskonstante für den Cu(2)-Platz wird hier allerdings negativ berechnet. Eine ungenaue Berechnung der Cu(2)-Platzes hat

<sup>1</sup>Linear Muffin Tin Orbital method in atomic sphere approximation und Potentialen aus der local spin density approximation

<sup>2</sup>damals Commission of the European Communities, Joint Research Center, Institut for Transuranium Elements, Karlsruhe, jetzt Universität Uppsala, Schweden

	$n_s$	$\mu_s(10^{-3}\mu_B)$	$n_p$	$\mu_p(10^{-3}\mu_B)$
Ce	0.457	5.5	0.524	8.8
Cu(1,6)	0.747	2.85	0.726	8.2
Cu(2)	0.758	0.1	0.585	10.2
Cu(3)	0.753	2.0	0.709	11.6
Cu(4)	0.799	1.2	0.629	14.2
Cu(5)	0.768	0.8	0.671	10.9
	$n_d$	$\mu_d(10^{-3}\mu_B)$	$\alpha(\text{kOe}/\mu_B)$	
Ce	1.686	52.5	-	
Cu(1,6)	9.472	6.25	+3.80	
Cu(2)	9.559	1.7	-2.94	
Cu(3)	9.480	2.2	+1.67	
Cu(4)	9.496	-0.3	-0.51	
Cu(5)	9.475	-0.2	-0.73	

Tabelle 7.4: Zahl der Elektronen  $n_i$  und magnetische Momente  $\mu_i$  der  $i = s, p, d$  Elektronen für die Cu-Plätze in  $\text{CeCu}_6$  bei einem Ce-Moment in  $c$ -Richtung sowie die daraus resultierenden Hyperfeinkopplungskonstanten  $\alpha$

sich allerdings auch schon bei den Rechnungen mit dem WIEN2k Programm gezeigt. Für den Cu(1,6)-Platz wird eine positive Kopplungskonstante berechnet, die allerdings deutlich grösser ist, als die gemessene, wohingegen die Werte für die Cu(3)-, Cu(4)- und Cu(5)-Plätze deutlich näher an den gemessenen liegen. Betrachtet man die unterschiedlichen Beiträge von den verschiedenen Elektronen (s,p,d) so stellt man fest, dass man den Beitrag der d-Elektronen bei allen Plätzen bis auf den Cu(1,6)-Platz vernachlässigen kann, da er im Vergleich zu dem Beitrag der p-Elektronen eine Grössenordnung kleiner ist, ebenso gegenüber dem Beitrag der s-Elektronen. Im Gegensatz zu den üblichen intermetallischen Verbindungen sind hier die Beiträge der p-Elektronen ähnlich gross wie die der s-Elektronen. Dies liegt an den zum Teil 10-fach grösseren magnetischen Momenten der p-Elektronen gegenüber

den s-Elektronen. Obwohl die p-Elektronen nur mit einem Faktor schwächer 0.1 zu den Kopplungskonstanten beitragen, findet man daher ein konkurrierendes Verhalten der p- und s-Elektronen. Die Kopplungskonstanten selbst mögen eher klein sein, die Beiträge der s- und p-Elektronen sind eher gross, kompensieren sich aber zum grössten Teil. So kann auch durch eine nur kleine Änderung der magnetischen Momente der s-,p- und d-artigen Cu-Elektronen eine grosse Änderung der Kopplungskonstanten herrühren und auch der Wechsel der Vorzeichen zwischen den verschiedenen Cu-Plätzen und Golddotierungen lässt sich damit erklären.

## 7.5 Korrelationen und Anisotropie der Kopplungskonstanten

Betrachtet man den mittleren Abstand der Cu-Plätze zu den nächsten drei oder vier Ce-Atomen und vergleicht diesen Wert mit den tabellierten Radien der reinen Metalle Ce und Cu, so findet man, dass für die Cu(4)- und Cu(5)-Plätze der Abstand vom Cu-Atom zum nächsten Ce-Atom kleiner ist als der tabellierte Wert [20]. Hier scheinen sich also die Orbitale besonders stark zu überlappen. Für die anderen 3 Cu-Plätze ist dies nicht der Fall. Dies ist nun aber auch mit den Kopplungskonstanten korreliert, da es gerade der Cu(4)- und Cu(5)-Platz sind, die im Gegensatz zu den restlichen eine negative Kopplungskonstante haben.

Cu-Platz	Cu(1,6)	Cu(2)	Cu(3)	Cu(4)	Cu(5)
$\bar{d}_{Ce} / \text{Å}$	3.207	3.283	3.236	2.951	2.948
$r_{Ce} / \text{Å}$	1.82				
$r_{Cu} / \text{Å}$	1.27				
$r_{Ce} + r_{Cu} / \text{Å}$	3.09				

Tabelle 7.5: Mittlerer Abstand der Cu-Atome zu den jeweils nächsten 3 bzw. 4 Ce-Atomen [1]

Vergleicht man die Kopplungskonstanten des transferierten Hyperfeinfeldes  $\alpha^{THF}$  mit denen des Dipolarfeldes  $\alpha^{dip}$  so findet man, dass diese sich hinsichtlich des Vorzeichens gleich verhalten und auch vom Betrage her ähnlich sind (siehe Abb. 7.4). Dies deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung mit dem transferierten Hyperfeinfeld pseudo-dipolaren Charakter hat und man die Kopplungskonstante des transferierten Hyperfeinfeldes in eine isotrope Komponente  $\alpha_{iso}$  und eine dipolare Komponente  $\alpha_{dip}$  aufspalten kann, wobei

Orientierung:	a	c
$\alpha^{THF}$ in kOe/ $\mu_B$ :	+2.22(34)	-2.40(39)

Tabelle 7.6: Kopplungskonstanten des Cu(5)-Platzes bei unterschiedlicher Orientierung des Cer-Moments

die dipolare Komponente die grössere ist und als pseudo-dipolarer Beitrag  $f^{pd}$  bezeichnet wird:

$$\alpha^{exp} = \alpha^{dip} + \alpha^{THF}$$

$$\alpha^{exp} = \alpha^{dip} + \alpha_{pseudo-dip}^{THF} + \alpha_{iso}^{THF}$$

$$\alpha^{exp} = (1 + f^{pd}) \cdot \alpha^{dip} + \alpha_{iso}^{THF}$$

Um die Grösse der beobachteten Kopplungskonstanten des transferierten Hyperfeinfeldes mit denen des Dipolarfeldes zu vergleichen muss man allerdings noch berücksichtigen, dass die Ankopplung des Dipolfeldes mit  $g \cdot \langle J_z \rangle$  skaliert und für das transferierte Hyperfeinfeld bei einer s-f Spinaustausch-Kopplung mit  $(g-1) \cdot \langle J_z \rangle$ . Da das Ce hier den Grundzustand  $^2F_{5/2}$  hat, hat man einen Landé-Faktor  $g$  von  $\frac{6}{7}$ . Damit wird die Spinaustausch-Wechselwirkung um den Faktor 6 ( $\frac{-1}{7}/\frac{6}{7}$ ) unterdrückt. Dies erklärt, warum  $\alpha^{THF}$  nicht viel grösser als  $\alpha^{dip}$  ist.

Aus Messungen an einer polykristallinen Probe von CeCu<sub>6</sub> findet man eine Resonanzlinie, die nach der Simulation mit WIEN2k dem Cu(5)-Platz bei einer Orientierung in kristallographischer a-Richtung zugeordnet werden kann, was bei einem Polykristall durchaus möglich ist[5]. Allerdings zeigt diese Linie eine positive Kopplungskonstante im Gegensatz zur Kopplungskonstante in c-Richtung, die negativ ist (siehe Tab. 7.6).

Auch in der a-Richtung hat der Dipolbeitrag ( $\alpha^{dip} = +0.26$  kOe/ $\mu_B$ ) dasselbe Vorzeichen wie die Kopplungskonstante  $\alpha^{THF}$ . Auch ist der Betrag der Kopplungskonstanten in beiden Richtungen so gross, dass man die Vorzeichenänderung nicht einfach von einer kleinen Variation der s- und p-Beiträge erklären kann, wie es beim Cu(1,6)-Platz zwischen CeCu<sub>6</sub> und CeCu<sub>5</sub>Au<sub>1</sub> der Fall war. Hier gibt es also eine echte Anisotropie für die Kopplungskonstante. Für weitere Plätze konnten keine derartigen Überlegungen angestellt werden, da bei der Messung der polykristallinen Probe für die Resonanzlinien anderer Plätze keine zweifelsfreie Zuordnung der Linien zu einem kristallographischen Cu-Platz bei einer Orientierung in a-Richtung möglich war.

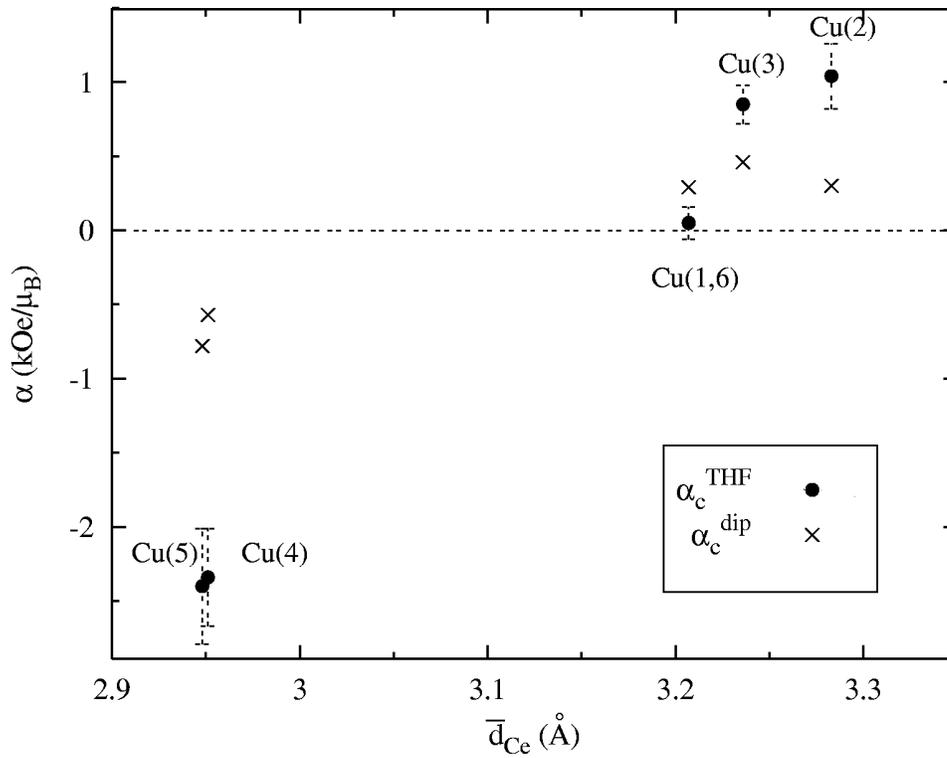


Abbildung 7.4: Vergleich der Kopplungskonstanten der transferierten Hyperfeinfeldes  $\alpha^{\text{THF}}$  und der Dipolwechselwirkung  $\alpha^{\text{dip}}$  der verschiedenen Cu-Plätze in Abhängigkeit des mittleren Abstandes zu den nächsten Ce-Atomen

Inzwischen konnte aber Gerda Fischer die Kernspinresonanzlinie für den Cu(5)-Platz an einem Einkristallplättchen von  $\text{CeCu}_6$  auch für die noch fehlende b-Orientierung messen[21]. Mit dem daraus gewonnenen Wert der Kopplungskonstanten  $\alpha^{THF}(b) = +2.88(31) \text{ kOe}/\mu_B$  liess sich aus der Definitionsgleichung (mit  $\alpha_b^{dip} = +0.52 \text{ kOe}/\mu_B$ )

$$f^{pd}(5) = 4.01(72)$$

und

$$\alpha_{iso}^{THF} = +0.90(35) \text{ kOe}/\mu_B$$

berechnen. Der Beweis der Anisotropie der transferierten Hyperfeinwechselwirkung ist also erhärtet. Obendrein liegt der isotrope Anteil nun in dem Bereich, der als Hochtemperatur-Pulvermittelwert bereits vor 32 Jahren berichtet worden war[22].

## Kapitel 8

# Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die NMR-Spektren der intermetallischen Verbindung  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  für  $x = 0, 0.1$  und  $1$  im Temperaturbereich von  $5\text{K}$  bis  $100\text{K}$  gemessen. Weiterhin wurden zu den einzelnen Proben noch NQR-Spektren im Temperaturbereich von  $5\text{K}$  aufgenommen. Alle aufgetretenen Resonanzfrequenzen konnten einem der kristallographisch inäquivalenten und somit auch sich in ihrem effektiven Feld am Kernort unterscheidenden Cu-Plätze zugeordnet werden.

Die einzelnen Resonanzfrequenzen konnten aufgrund ihres temperaturabhängigen Verhaltens zusammengefasst werden. Diese Resonanzen mit gleichem temperaturabhängigen Verhalten wurden dann demselben Cu-Platz zugeordnet, da die Temperaturabhängigkeit der Resonanzen platzspezifisch ist. Damit erhält man ein konsistentes Bild, in dem alle Resonanzen berücksichtigt werden. Über ihre Quadrupolaufspaltung konnten nun diese zusammengefassten Resonanzfrequenzen einem bestimmten kristallographischen Cu-Platz zugeordnet werden, da die Feldgradienten der Cu-Plätze mittels des WIEN2k-Programmes berechnet und somit die Spektren, ohne weitere Einflüsse zu beachten, simuliert werden konnten. Ein Vergleich von gemessenem und simuliertem Spektrum ergab zwangsläufig eine eindeutige Zuordnung (siehe Abb. 7.1).

Aus dem temperaturabhängigen Verhalten der Resonanzfrequenzen konnten die Kopplungskonstanten des von den  $4f$ -Momenten des Ce zu den Cu-Atomen transferierten Hyperfeinfeldes berechnet werden. Diese unterscheiden sich für die unterschiedlichen Cu-Plätze nicht nur im Betrag, sondern auch im Vorzeichen. Da die Resonanzfrequenzen nun den kristallographischen Cu-Plätzen zugeordnet werden konnten, wurden weiterführende Analysen möglich. Rechnungen zeigten, dass diese Änderung im Vorzeichen durch von Cu-Platz zu Cu-Platz variierende Momente der konkurrierenden  $s$ - und  $p$ -Elektronen der Cu-Atome erklärt werden kann. Aufgrund der Art des Experiments (orientierte Pulverproben hergestellt aus einkristallinen Proben) konnte an den einkristallinen Proben nur die Variation der Kopplungs-

konstante in kristallographischer  $c$ -Richtung gezeigt werden. Beim Vergleich mit einer früheren Messung an einer polykristallinen Probe konnte für den Cu(5)-Platz gezeigt werden, dass die Kopplungskonstante sich ebenso mit der räumlichen Orientierung der Kristallite ändert. Dies erklärt dann auch frühere Messungen, bei denen die Kopplungskonstante im Mittel über alle Plätze bei beliebiger Orientierung gemessen wurde, da eine Mittelung über alle Plätze in  $c$ -Richtung nicht annähernd den dort gemessenen Wert ergab. Weiterhin wurde gezeigt, dass sich Kopplungskonstanten des transferierten Hyperfeinfeldes ähnlich verhalten wie die Kopplungskonstanten der Dipolarwechselwirkung. Damit wurde es plausibel, die Kopplungskonstanten des transferierten Hyperfeinfeldes in einen isotropen und einen anisotropen, pseudodipolaren Anteil aufzuspalten.

Die gemessenen NQR-Spektren bestätigen frühere Messungen, zeigen aber eine bessere Auflösung, so dass damit die Zuordnung der Resonanzfrequenzen zu den kristallographischen Cu-Plätzen gestützt werden konnte.

Damit wurde zum einen gezeigt, dass mittels Kernspinresonanz auch lokale Eigenschaften des Elektronensystems sichtbar gemacht werden können und es somit auch gerechtfertigt ist, diese Messmethode an elektronisch auffälligen Systemen zu verwenden. Im weiteren wurde gezeigt, dass sich die einzelnen Cu-Plätze signifikant unterscheiden und somit Messungen, die über alle Cu-Plätze gemittelt messen, nur bedingt eine Aussage über das wirkliche Verhalten der gemessenen Grössen machen, da sie nur einen Mittelwert über möglicherweise stark variierende Werte ergeben.

Der im Vergleich zu anderen bekannten intermetallischen Verbindungen mit Lanthaniden [8] grosse Beitrag der  $p$ -Elektronen zur Kopplungskonstante dürfte vor allem auch bei der Interpretation von Relaxationszeitmessungen eine grosse Rolle spielen.

Dass die Kopplungskonstanten räumlich anisotrop sind, überrascht nicht, da die räumliche Anisotropie auch von anderen Grössen (Suszeptibilität, thermische Ausdehnung, elektrischer Widerstand (siehe Abschn. 3.2)) bereits bekannt ist.

Durch die Zuordnung der Resonanzfrequenzen zu den kristallographischen Plätzen sowohl für NMR- als auch für NQR-Messungen können bisherige wie zukünftige Messungen nun besser mit theoretischen Modellen verglichen werden. Bisher sind solche Vergleiche nicht möglich gewesen, da bisherige Zuordnungen wenig aussagekräftig waren.

# Literaturverzeichnis

- [1] D.T. Cromer A.C. Larson and R.B. Roof jr. The crystal structure of CeCu<sub>6</sub>. *Acta Cryst.*, 13:913–918, 1960.
- [2] G.R. Stewart Z. Fisk and M.S. Wire. New Ce heavy-fermion system: CeCu<sub>6</sub>. *Phys. Rev. B*, 30:482–484, 1984.
- [3] K. Kumagai I. Watanabe H. Nakajima Y. Onuki and T. Komatsubara. NMR and PQR Studies on Magnetic Properties of RCu<sub>6</sub> (R=Ce, Nd and Sm). *Jap. J. Appl. Phys.*, 26 Suppl. 26-3:533–534, 1987.
- [4] E. Kerscher M.T. Kelemen K.H. Diefenbach O. Stockert H.v. Löhneysen and E. Dormann. Single-crystal like NMR spectra of CeCu<sub>5</sub>Au<sub>1</sub> powder samples. *Eur. Phys. J. B*, 19:241–247, 2001.
- [5] M. Winkelmann G. Fischer B. Pilawa and E. Dormann. Competing polarization mechanisms in the heavy-fermion paramagnet CeCu<sub>6</sub>. *Eur. Phys. J. B*, 26:199–209, 2002.
- [6] C.P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. 3. Auflage. Springer Verlag Heidelberg, 1989.
- [7] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, 1961.
- [8] L.R. Eyring K.A. Geschneidner, editor. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, volume 14. North Holland, 1991.
- [9] Bruker analytische Messtechnik GmbH. *Bruker Almanac*, 2002.
- [10] P. Blaha K. Schwarz G.K.H. Madsen D. Kvasnicka and J. Luitz. *WIEN2k An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. ISBN 2-9501031-1-2, 2001.
- [11] I. Pop M. Coldea and V. Niculescu. NMR and magnetic susceptibility of CeCu<sub>6</sub>. *Czech. J. Phys. B*, 24:1398, 1974.
- [12] G. Oomi Y. Onuki and T. Komatsubara. Anisotropic thermal expansion of heavy-fermion material CeCu<sub>6</sub>. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 59:803–806, 1990.

- [13] H. v.Löhneysen A. Neubert T. Pietrus A. Schröder O. Stockert U. Tutsch M. Loewenhaupt A. Rosch and P. Wölfle. Magnetic order and transport in the heavy-fermion system  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ . *Eur. Phys. J. B*, 5:447–455, 1998.
- [14] H. Asano M. Umino Y. Onuki T. Komatsubara F. Izumi and N. Watanabe. Neutron diffraction study on the low-temperature monoclinic form of  $\text{CeCu}_6$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 55:454–456, 1986.
- [15] T. Suzuki T. Goto A. Tamaki T. Fujimura Y. Onuki and T. Komatsubara. Elastic Soft Mode and Crystalline Field Effect of Kondo Lattice Substance  $\text{CeCu}_6$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 24:2367–2370, 1985.
- [16] M. Ruck G. Portisch H.G. Schlager M. Sieck and H.v. Löhneysen. Structure and electrical resistivity of the heavy fermion compound  $\text{CeCu}_5\text{Au}_1$ . *Acta Cryst.*, B49:936–941, 1993.
- [17] H. Tsujii E. Tanaka Y. Ode T. Kato T. Mamiya S. Araki R. Settai and Y. Onuki. Magnetic Order in the Heavy-Fermion Compound  $\text{CeCu}_6$  at mK temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, 84:5407–5410, 2000.
- [18] H.v. Löhneysen T. Pietrus G. Portisch H.G. Schlager A. Schröder M. Sieck and T. Trappmann. Non-Fermi-Liquid behaviour in a Heavy-Fermion Alloy at a magnetic instability. *Phys. Rev. Lett.*, pages 3262–3265, 1994.
- [19] M. Winkelmann B. Pilawa G. Fischer and E. Dormann. Isoelectronically substituted heavy-fermion compounds  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  studied by local probe an electronic band structure calculation. *Phys. Rev. B*, 73:165107–1–11, 2006.
- [20] S. Koritnig. Ionen- und Atomradien in Kristallen. In K.H. Hellwege, editor, *Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen*, volume I/4, page 529. Springer-Berlin, 1955.
- [21] G. Fischer B. Pilawa M. Winkelmann and E. Dormann. Anisotropic transferred hyperfine interaction in a heavy-fermion compound: Paramagnetic NMR line shift in a  $\text{CeCu}_6$  single crystal. *J. Low. Temp. Phys*, angenommen.
- [22] M. Coldea I. Pop. Nuclear magnetic resonance of lanthanide-copper compounds with  $\text{CeCu}_6$  structure. *Acta Phy. Pol. A*, 48:359, 1975.

# Danke!

Zum Schluss möchte ich mich noch bei allen bedanken, die in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere den folgenden Personen:

- Herrn Prof. Dormann möchte ich für die Betreuung dieser Arbeit danken, vor allem auch dafür, dass er stets Zeit fand, meine Fragen zu beantworten und über Probleme zu diskutieren.
- Herrn Prof. v.Löhneysen möchte ich für die freundliche Übernahme des Korreferates danken.
- Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Dormann und Pilawa möchte ich für die hilfreichen Gespräche, Diskussionen und einfach auch für die angenehme Arbeitsatmosphäre in Büro und Labor danken.
- Oliver Stockert danke ich für die Bereitstellung des Probenmaterials.
- Den Herren Bieringer, Saschin und Hermann gilt mein Dank für die Bereitstellung von Helium.
- Sandra und meiner Familie sowie meinen Freunden danke ich für die Unterstützung, die sie mir immer zuteil werden liessen, wenn ich sie benötigte.