

Kernspinresonanz-Analyse der magnetischen Spiral-Strukturen von Mangan-Verbindungen des Typs $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Jens Schnelzer
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung : 20. Juli 2007
Referent : Prof. Dr. E. Dormann
Korreferent : Prof. Dr. H. v. Löhneysen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Die Proben	7
2.1	Kristallstruktur und Herstellung	7
2.2	Probeneigenschaften	12
2.2.1	LuMn ₆ Ge ₆	13
2.2.2	LuMn ₆ Ge _{5,6} Ga _{0,4}	15
2.2.3	LuMn ₆ Ge _{5,3} Ga _{0,7}	19
2.2.4	LuMn ₆ Ge ₅ Ga ₁	21
2.2.5	Verwandte Verbindungen	22
2.2.6	Tabellarischer Proben-Überblick	24
2.3	Erwartungen bezüglich der Kernspinresonanz	24
2.3.1	⁵⁵ Mn	25
2.3.2	⁷³ Ge	26
2.3.3	^{69,(71)} Ga	26
2.3.4	¹⁷⁵ Lu	26
3	Experimenteller Aufbau und Meßprinzip	29
3.1	Kernspinresonanzmessungen und NMR-Spektrometer	29
3.2	Probenköpfe und Temperierung	30
3.3	Magnetometer	31
3.4	Meßmethode	31
3.5	Klassische Bewegungsgleichung	32
3.6	Gepulste NMR	33
3.7	Hahnsches Spin-Echo	34
3.7.1	Messung und Auswertung	35
4	Kernresonanz an magnetisch geordneten Proben	39
4.1	Magnetische Eigenschaften aufgrund der Elektronenkonfiguration	39
4.1.1	4f-Elektronen-Schalen	39
4.1.2	3d-Elektronen-Schalen	40
4.2	Das effektive Feld am Kern	40
4.2.1	Nullfeld NMR	41
4.2.2	Anisotrope Hyperfeinwechselwirkung	42

4.3	Die Quadrupolwechselwirkung	42
4.3.1	Zeeman-Wechselwirkung mit Quadrupolaufspaltung	43
4.3.2	Quadrupolwechselwirkung mit Zeeman-Aufspaltung	44
4.4	Verstärkungsmechanismen in Blochwänden und Domänen	46
4.4.1	Verstärkung innerhalb von Weißschen Bezirken	47
4.4.2	Verstärkungsmechanismen in Blochwänden	48
4.5	Spiralstrukturen	49
4.5.1	Bedingung für die Ausbildung von Spiralstrukturen	50
4.6	Anisotropieenergie und Spiralstrukturen	51
5	Ergebnisse der Kernspinresonanz	55
5.1	Vorgehen zur Suche nach unbekanntem Resonanzpositionen	55
5.2	Nullfeld-NMR an LuMn_6Ge_6	56
5.2.1	Variation der Anregung	57
5.3	Nullfeld-NMR an $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$	58
5.3.1	^{73}Ge -Resonanzen	58
5.3.2	$^{69,(71)}\text{Ga}$ -Resonanzen	65
5.3.3	^{55}Mn -Resonanzen	71
5.3.4	^{175}Lu -Resonanzen	73
6	Auswertung und Interpretation	77
6.1	Analyse von LuMn_6Ge_6	77
6.1.1	Berechnung der elektrischen Feldgradienten	77
6.1.2	Analyse der ^{73}Ge -Nullfeldspektren	78
6.1.3	Analyse der ^{175}Lu -Nullfeldspektren	81
6.2	^{73}Ge -Resonanz-Analyse in $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$	85
6.2.1	Winkelabhängigkeiten der Spektren	85
6.2.2	Simulationen der ^{73}Ge -Spektren	90
6.3	$^{69,(71)}\text{Ga}$ -Resonanz-Analyse in $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$	99
6.3.1	Simulation der $^{69,(71)}\text{Ga}$ -Spektren	99
6.4	Analyse der x-Abhängigkeit der ^{55}Mn -Spektren	106
6.5	Analyse der x-Abhängigkeit der ^{175}Lu -Spektren	107
7	Zusammenfassung	113
A	Anhang A	117
B	Anhang B	121
	Literaturverzeichnis	123

Kapitel 1

Einleitung

Seit jeher ist man bestrebt „maßgeschneiderte“ magnetische Materialien zu erforschen und schließlich zu entwickeln. Selten-Erd-Mangan-Verbindungen fanden in den vergangenen Jahren reges Interesse, weil sie eine verblüffende Vielzahl von magnetischen Eigenschaften zeigen. Bei kleinen atomaren Volumina verschwindet das lokalisierte Mn-Moment [8, 50], sonst aber führt es zu den unterschiedlichsten magnetischen Strukturen. Die Änderungen, die die magnetische Strukturen durch Temperatur, Magnetfelder oder durch Druck erfahren, machen sie für industrielle Zwecke so wertvoll. Selten-Erd-Verbindungen RMn_6Ge_6 , die alle in der HfFe_6Ge_6 -Struktur kristallisieren sind hervorragend geeignet mit ihnen die lokalen Verhältnisse an den Gitterplätzen der Struktur zu untersuchen. Die meisten dieser Verbindungen ordnen im Bereich zwischen 400-500 K magnetisch. In Abhängigkeit von der Temperatur und auch vom Selten-Erd-Element R zeigen sich verschiedene magnetische Ordnungstypen. In Verbindungen mit diamagnetischem R, kommt es zu Übergängen von antiferromagnetischer zu helikaler Ordnung und von helikaler zu ferromagnetischer Ordnung. Verbindungen mit paramagnetischem R-Element zeigen Spin-Reorientierungs-Prozesse bei tiefen Temperaturen und sehr große magnetokristalline Anisotropien. Für nicht-magnetische Selten-Erd-Elemente R, wie Lu (dort ist die 4f-Schale vollständig gefüllt) sind die für die magnetische Ordnung verantwortlichen Wechselwirkungen stark reduziert. Somit eignen sich pseudo-ternäre intermetallische Verbindungen des Typs $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 1,0$) sehr gut um die Veränderungen der langreichweitigen Wechselwirkung zu untersuchen. Durch den sukzessiven Ersatz von Ge durch Ga sind antiferromagnetische ($x=0$), helikale ($x=0,4$ und $x=0,7$) und ferromagnetische ($x=1$) Ordnungen möglich, dabei wird der Reihe nach die Gitterkonstante c vergrößert. Die HfFe_6Ge_6 -Struktur zeichnet sich durch drei magnetisch wie auch kristallographisch inäquivalente Ge-Plätze aus, die hexagonal geordnet sind. Aus Neutronenbeugungsmessungen ist bekannt, daß die Mn-Ebenen, die schichtweise senkrecht zur c -Achse in Kagomé-Netzen, mit orthorhombischer Mn-Platz-Symmetrie angeordnet sind, in sich immer ferromagnetisch ordnen. Die Kopplung zwischen verschiedenen benachbarten Mn-Ebenen kann ferromagnetisch, wie auch antiferromagnetisch sein.

Mittels der Kernspinresonanz (NMR), die die Kerne als lokale Sonden gebraucht und die Verhältnisse an den Kernen abbildet, soll nun die Fragestellung untersucht werden, welche Auswirkungen die konkurrierenden langreichweitigen und kurzreichweitigen Wechselwirkungen, die für die Ausbildung der magnetischen Struktur verantwortlich sind, am Kernort auf die effektiven Hyperfeinfelder haben. Um das Auftreten der helikalen Spin-Struktur zu erklären, muß man die magnetische Anisotropie in den Strukturen untersuchen. Durch die helikalen magnetischen Strukturen der Mn-Momente sowie die nicht-axiale Symmetrie des Mn-Platzes selbst, werden die Spektren durch ausgeprägte Anisotropie des transferierten Hyperfeinfeldes gekennzeichnet sein. Das an den drei Ge-Plätzen vorherrschende effektive Feld beruht auf dem transferierten Hyperfeinfeld der nächsten Mn-Ebenen. ^{73}Ge wurde in ähnlichen Verbindungen schon gemessen [26, 24] und zeigte Spektren, die sich über sehr große Frequenzbereiche erstrecken. Die drei Ge-Plätze haben unterschiedliche Abstände zu ihren, jeweils für das transferierte Hyperfeinfeld verantwortlichen, nächsten Mn-Nachbarn. Die Auswirkungen dieser Abstände auf die effektiven Felder an den Ge-Plätzen und somit auch auf die ^{73}Ge -Spektren ist von besonderem Interesse, da Ge kein eigenes magnetisches Moment trägt, und somit als „neutrale“ Sonde die lokalen Verhältnisse abbildet.

Ga, das sich auf den Ge-Plätzen absetzt, wurde bisher noch nie in diesen Verbindungen mittels der NMR gemessen. Aus der Neutronenbeugung ist, allerdings recht unverlässlich, vorgeschlagen worden, daß sich Ga hauptsächlich auf den Ge(2)-evt. auch auf dem Ge(3)-Plätzen wiederfindet. Um die Änderung dieses nicht isoelektronischen Austausches von Ge durch Ga an den Kernen zu untersuchen, ist es natürlich notwendig, die Ge- wie auch die Ga-Spektren zu detektieren und zu trennen. Dabei sind im besonderen die elektrischen Feldgradienten, die die Ladungsverteilung charakterisieren, wie auch die Hyperfeinfelder bzw. deren Anisotropie von Interesse. Desweiteren stellt sich natürlich auch die Frage ob es möglich sein wird, die Platzbesetzung des Ga zu lösen.

Naturgemäß ist es auch von besonders großem Interesse zu erfahren, ob die Änderungen der magnetischen Struktur, die auftreten wenn in $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ der Ga-Gehalt verändert wird, durch die NMR sichtbar gemacht werden können, und ob es sogar möglich ist, anhand des Spektrums auf die magnetische Ordnung zurückzuschließen.

Lu, welches in der HfFe_6Ge_6 -Struktur einen hexagonalen Gitterplatz einnimmt, wurde ebenfalls noch in keiner NMR-Untersuchung an der RMn_6Ge_6 -Verbindungsreihe erwähnt. Aus Messungen an GdMn_6Ge_6 -Systemen ist bekannt, daß am R-Platz in der Struktur ein sehr großer elektrischer Feldgradient vorherrscht. Dies ist zusammen mit den für NMR-Untersuchungen an Lu ungünstigen NMR-Parametern des ^{175}Lu -Kerns eine Herausforderung, mehr über das Verhalten von ^{175}Lu in dieser Ver-

bindung in Erfahrung zu bringen.

Das Mn ist mit nicht-axialer Symmetrie im Kagomé-Netz angeordnet und läßt eine komplizierte Struktur der Spektren erwarten, da die volle Anisotropie auf diesem Gitterplatz zur Entfaltung kommt. Das Mn-Moment in vielen Verbindungen ist mit dem Hyperfeinfeld über die Korrelation $\nu_{0,Mn}=108\text{MHz}/\mu_B \cdot \mu_{Mn}$ verbunden [24]. Das Mn-Moment liegt in verwandten Verbindungen meist im Bereich von $\mu_{Mn}=2\mu_B$. Die NMR-Untersuchung eignet sich natürlich sehr gut, um in den mit Ga dotierten Proben den Verlauf des Mn-Moments im Vergleich zur undotierten Probe mit $x=0$ zu untersuchen.

Im nächsten Kapitel werden die Proben charakterisiert und bekannte Eigenschaften vermittelt. Die Magnetisierungsmessungen am SQUID/Foner-Magnetometer runden das Kapitel ab.

Im 3. Kapitel werden kurz die apparativen Rahmenbedingungen aufgezeigt und prinzipielle Grundlagen der Kernspinresonanz-Methode erklärt.

Im 4. Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zum Verständnis dieser Arbeit aufgezeigt.

Das 5. Kapitel zeigt die Ergebnisse der Nullfeld-NMR-Untersuchungen an den ^{73}Ge , $^{69,(71)}\text{Ga}$, ^{55}Mn und ^{175}Lu in $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($0,4 \leq x \leq 1,0$).

Im 6. Kapitel wird die Auswertung und Deutung der im 5. Kapitel gezeigten Messungen gegeben.

Das 7. Kapitel fasst noch einmal kurz die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammen.

Kapitel 2

Die Proben

In dem folgenden Kapitel sollen die in der vorliegenden Arbeit untersuchten und charakterisierten Proben vorgestellt werden. Es wird die Kristallstruktur mit ihren Auswirkungen auf die NMR-Untersuchungen sowie die Herstellung und Probenaufbereitung skizziert. Der Bezug auf verwandte Substanzen und die Erwartungen bezüglich der Kernspinresonanz, welche aus den zu untersuchenden Sonden resultiert, runden dieses Kapitel ab.

2.1 Kristallstruktur und Herstellung

Alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten pseudoternären Proben kristallisieren hexagonal in der HfFe_6Ge_6 -Struktur, welche sich durch schichtweisen Aufbau der Kristallstruktur auszeichnen. Die entsprechende Raumgruppe stellt sich als $P6/mmm$ dar, also einer primitiven Zelle mit sechszähliger Achse. Die Herstellung der nicht mit Gallium dotierten LuMn_6Ge_6 -Probe erfolgte im Philips Research Laboratory in Eindhoven, durch Lichtbogenschmelzen der hochreinen Ausgangsmaterialien [10], [11]. Anschließend wurde die Probe in Tantal-Folie gewickelt und bei etwa 1073 Kelvin eine Woche lang getempert. Röntgendiffraktometriemessungen stellten die Einphasigkeit der entstandenen Proben sicher. Herr Buschow stellte uns freundlicherweise die so hergestellte Probe zur Verfügung.

Die mit Gallium dotierten $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ -Verbindungen ($\text{R}=\text{Lu}$, Rare Earth; $x=0,4; 0,7; 1,0$) wurde im Laboratoire de Chimie du Solide Minéral in Nancy hergestellt und von G. Venturini zur Verfügung gestellt. Diese Proben wurden stöchiometrisch aus den reinen Proben LuMn_6Ge_6 und LuMn_6Ga_6 gewonnen, welche davor in einem Induktionsofen aus den reinen Elementen produziert wurden. Diese stöchiometrische Mischung der reinen Proben wurde zu Pellets komprimiert und unter Argon-Atmosphäre in Quarzröhrchen eingebracht, worin sie bei 1073 K über einen Zeitraum von zwei Wochen getempert wurde [12]. Die Reinheit der Proben wurde mittels Röntgendiffraktometrie überprüft.



Abbildung 2.1: Abgeschmolzene NMR-Probe. Die Pulverproben wurden in Suprasilglas eingebracht, das Glasröhrchen wurde abgepumpt und durch den Glasbläser verschlossen. Die Röhrchen haben eine Gesamtlänge zwischen 2,2cm und 2,8cm und einen Durchmesser von 0,6cm. Die Einwaage beträgt zwischen 582mg und 748mg.

In der magnetischen Resonanz müssen die Proben in die Erreger- und Detektionsspule eingebracht werden. Dabei sollte neben einer luftdichten Ummantelung auch auf einen möglichst großen Füllfaktor geachtet werden, um das Resonanzsignal in dieser Hinsicht optimal angeregt messen zu können. Aus diesem Grunde wurden die Proben, welche ausschließlich in feiner Pulverform vorlagen, in Suprasilglas eingebracht und abgeschmolzen (siehe Abb. 2.1). Die Außendurchmesser dieser Probenröhrchen betragen 0,6cm (0,1cm Wandstärke) und deren Längen zwischen 2,2cm und 2,8cm. Die Einwaagen betragen $582\text{mg} \pm 12\text{mg}$ ($\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Ga}_{0,4}$), $636\text{mg} \pm 13\text{mg}$ ($\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,3}\text{Ga}_{0,7}$) beziehungsweise $748\text{mg} \pm 15\text{mg}$ ($\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$).

Die HfFe_6Ge_6 -Strukturen zeichnen sich durch einen schichtweisen Aufbau von abwechselnd Mangan und das Selten-Erd-Atom (R) beinhaltenden (001)-Schichten aus, siehe Abbildung 2.2. Diese sind entlang der hexagonalen c-Achse angeordnet. Jeweils zu beiden Seiten der hexagonal geordneten R-Ebene liegt eine Mangan-Schicht mit orthorhombischer Symmetrie, die im sehr seltenen Kagomé-Netz angeordnet erscheint, siehe Abb. 2.3. Dieses Netz besteht aus Sechsecken, die unter Einschluß eines Dreiecks zusammengesetzt sind.

Eine erste wichtige Erkenntnis, die aus den Neutronenbeugungsmessungen gewonnen werden konnte, ist die jeweilige ferromagnetische Ordnung innerhalb der (001)-Schichten. Wie man der Kristallstruktur in Abbildung 2.2 entnehmen kann, existieren drei kristallographisch, sowie magnetisch inäquivalente Germanium-Plätze, die mit Ge(1), Ge(2) und Ge(3) bezeichnet werden. Diese Plätze werden in der vorliegenden Arbeit durchweg konsequent einheitlich bezeichnet. Vorsicht ist bei Vergleichen mit Literaturangaben geboten, dort werden die drei Ge-Plätze zum Teil untereinander nicht deckungsgleich verwendet. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Lage des Ge(1)-Platzes. Er liegt in der Ebene der Selten-Erd-Atome und genau mittig zwischen zwei benachbarten Mangan-Ebenen. Betrachtet man die Kristallstruktur entlang der c-Achse, siehe Abb. 2.3 (links), so kann man erkennen, daß die Ge(1)-Plätze alle auf einer Geraden durch die Schwerpunkte eines Dreiecks aus Mangan-Atomen liegen. Die Ge(2)-Plätze liegen auf den Kanten der Struktur über

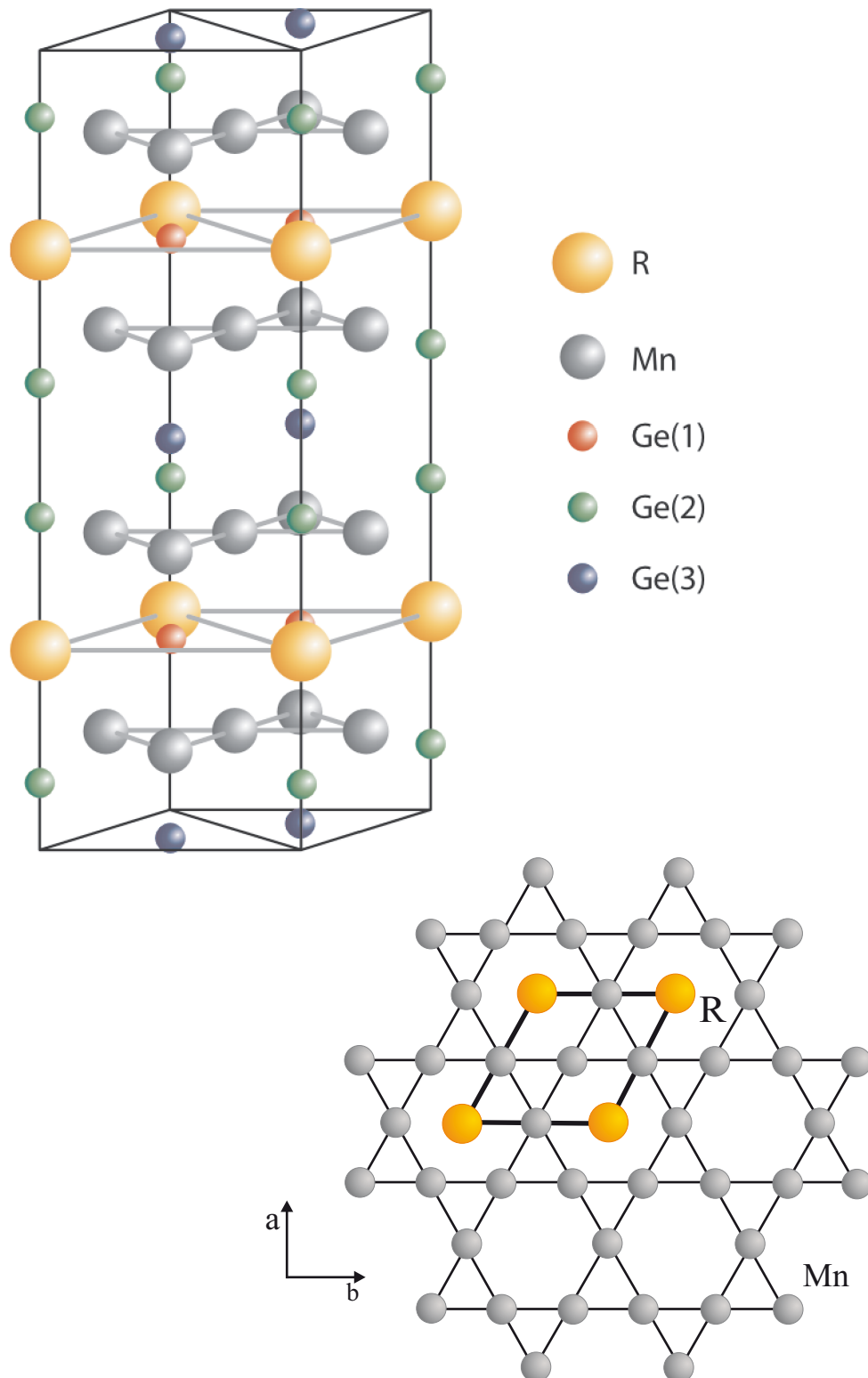


Abbildung 2.2: HfFe_6Ge_6 -Kristallstruktur. Gezeigt sind zwei Elementarzellen der Struktur. Deutlich werden die drei inäquivalenten Ge-Plätze mit hexagonaler Symmetrie. Die Ga-Atome in den dotierten Verbindungen besetzen ebenfalls die Ge-Plätze, vorzugsweise aber die Ge(2). In [43] wird anhand von Neutronenbeugungsuntersuchungen an Ga-reichen Verbindungen $\text{ScMn}_6\text{Ge}_{4,42}\text{Ga}_{1,58}$ sowie $\text{ErMn}_6\text{Ge}_{5,1}\text{Ga}_{0,9}$ darauf hingewiesen, daß der Ge(3)-Platz zu dem, für das Ga, bevorzugtesten Ge-Platz zählt. Im unteren Bereich ist ein Kagomé-Netz mit orthorhombischer Symmetrie der Mn-Plätze (Blickrichtung ist entlang der c-Achse) über mehrere Elementarzellen gezeichnet.

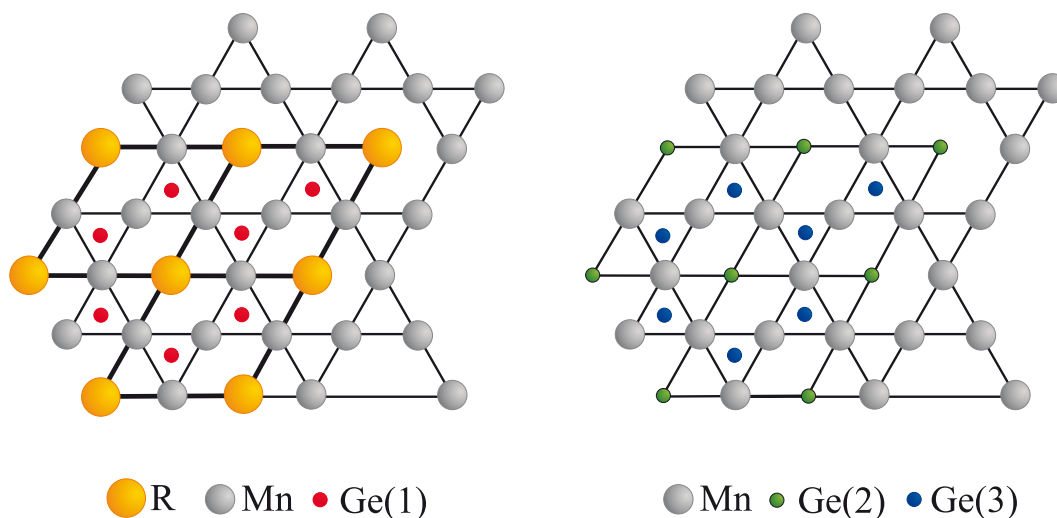


Abbildung 2.3: Links: Kagomé-Anordnung der Mn-Atome sowie die R- und Ge(1)-Schichten des Mn-(R,Ge(1))-Mn-Blockes. Rechts: Mn-Ge(2)-Ge(3)-Ge(2)-Mn-Block. Beide Bilder sind mit der Blickrichtung entlang der c-Achse dargestellt.

und unter den R-Plätzen und zudem genau in der Mitte eines aus Mangan-Atomen gebildeten Sechseckes, siehe Abb. 2.3 (links). Die Ge(3)-Plätze liegen, siehe Abb. 2.3 (rechts), auf einer Geraden mit den Ge(1)-Plätzen und genau mittig in der Mn-Ge(2)-Ge(3)-Ge(2)-Mn-Sequenz. Legt man den Koordinatenursprung in ein R-Atom so lautet die Schichtfolge: R/Ge(1)-Mn-Ge(2)-Ge(3)-Ge(2)-Mn-R/Ge(1). Die Germanium-Plätze, wie auch die Plätze der Selten-Erd-Atome befinden sich auf Gitterpositionen mit hexagonaler Symmetrie. Zur Übersichtlichkeit werden die verschiedenen Gitterplätze, deren Symmetrie und die Koordinaten in der Tabelle 2.1, dargestellt.

In der Tabelle 2.3 sind für die untersuchten Proben, die jeweiligen Abstände der drei verschiedenen Ge-Plätze Ge(x) zu den nächsten 6 Mn-Nachbarn angegeben. Dabei zeigt sich, daß für alle vier Proben der Reihe $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($x=0; 0,4; 0,7; 1,0$), die Ge(1)-Plätze die kleinsten Abstände zu ihren nächsten Mn-Nachbarn besitzen. Die Ge(3) Plätze folgen mit einem Abstand der mit 1,5% nur unwesentlich größer ist. Die Ge(2)-Plätze besitzen den deutlich größten Abstand zu ihren 6 Mn-Nachbarn. Diese Reihenfolge der Abstände $\text{Ge}(1) \leq \text{Ge}(3) \ll \text{Ge}(2)$ ist keineswegs für alle Proben identisch. Der Ge(1)- und Ge(3)-Platz tauschen, je nachdem welches Element der Selten-Erd-Reihe eingebaut wird, die Reihenfolge [17]. Der Ge(2)-Platz hingegen bleibt immer der am weitesten entfernte Platz bezüglich der Mn-Nachbarn. Die Abstände der Mn-Atome innerhalb einer Kagomé-Ebene sind dagegen wesentlich kleiner und unterscheiden sich nur unwesentlich zwischen den verschiedenen Proben: $2,597\text{\AA}$ ($x=0$); $2,592\text{\AA}$ ($x=0,4$); $2,589\text{\AA}$ ($x=0,7$) und $2,588\text{\AA}$ ($x=1,0$).

Im Hinblick auf Untersuchungen dieser hier vorgestellter Proben mittels der NMR,

Platz	Symmetrie /Position		Koordinaten		
			a	b	c
R	6/mmm	1(b)	0	0	1/2
Mn	2mm	6(i)	1/2	0	$\approx 0,252$
Ge(1)	$\bar{6}m2$	2(d)	1/3	2/3	1/2
Ge(2)	6mm	2(e)	0	0	$\approx 0,158$
Ge(3)	$\bar{6}m2$	2(c)	1/3	2/3	0

Tabelle 2.1: *Symmetrien und Koordinaten der Gitterplätze in der $HfFe_6Ge_6$ -Struktur aus Abb. 2.2. Es gilt bei Vergleichen mit der Literatur stets die uneinheitlichen Angaben der Germanium-Plätze zu beachten (z.B. [14]). In dieser Arbeit wird die Nomenklatur dieser Tabelle einheitlich verwendet. Die Angabe für die z-Position von Mn und Ge(2) ändert sich je nachdem welcher Vertreter der Seltenen-Erden eingebracht wird, sowie mit der Ga-Konzentration.*

Verbindung	a [Å]	c [Å]	Molmasse [g/mol]	V [Å ³]	Dichte [g/cm ³]
$LuMn_6Ge_6$	5,195	8,108	940,14	189,5	8,238
$LuMn_6Ge_{5,6}Ga_{0,4}$	5,185	8,128	938,99	189,24	8,239
$LuMn_6Ge_{5,3}Ga_{0,7}$	5,179	8,136	938,13	188,99	8,243
$LuMn_6Ge_5Ga_1$	5,178	8,153	937,27	189,31	8,221

Tabelle 2.2: *Strukturelle Eigenschaften der in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden $LuMn_6Ge_{6-x}Ga_x$ -Verbindungen. Die Gitterkonstanten wurden [15] und [16] entnommen und gelten für $T = 2$ K. Messungen durch Mikroanalyse-Untersuchungen [43] ergaben für die Ga-Konzentrationen $x_{ma}=0,3$ (0,4), $x_{ma}=0,55$ (0,7) und $x_{ma}=0,84$ (1,0).*

kann man anhand der Kristallstruktur und den Symmetrien der Gitterplätze Erwartungen formulieren: Die Elemente der Seltenen-Erden (dazu zählt man die Elemente des Periodensystems mit den Ordnungszahlen 57 bis 71, also Lanthan bis Lutetium. Yttrium und Scandium zählen streng genommen nicht dazu, werden allerdings oft wegen ihrer ähnlichen Eigenschaften den Seltenen-Erden zugeschrieben) leiten ihre charakteristischen und durchaus vielfältigen magnetischen Eigenschaften von den 4f-Schalen ab, die pro Element, bis auf wenige Ausnahmen, der Reihe nach um ein 4f-Elektron weiter gefüllt werden. Dabei bleibt die Anzahl der Valenzelektronen unberührt. Die 4f Elektronen sind stark lokalisiert und spielen in der chemischen Bindung nur eine untergeordnete Rolle. Wegen der großen Bahnmomente der 4f-Elektronen und der damit möglichen Kopplung an das Kristallfeld sind komplexe magnetische Strukturen zu erwarten. Lutetium hat eine mit 14 Elektronen vollständig gefüllte 4f-Schale und ist damit unmagnetisch. Die magnetischen

Verbindung	Abstand Mn-Ge(1)	Abstand Mn-Ge(2)	Abstand Mn-Ge(3)
LuMn_6Ge_6	2,508	2,711	2,535
$\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Ga}_{0,4}$	2,516	2,700	2,530
$\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,3}\text{Ga}_{0,7}$	2,517	2,694	2,530
$\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$	2,514	2,697	2,540

Tabelle 2.3: Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben wesentlichen Abstände der drei Germanium-Plätze zu ihren jeweils sechs nächsten Mangan-Nachbarn. Die zur Bestimmung der Abstände verwendeten Gitterparameter finden sich in Tabelle 2.2 wieder. Alle Abstände sind in Ångström angegeben.

Wechselwirkungen in den Lutetium-Systemen sind aufgrund dessen stark eingeschränkt. Aufgrund der orthorhombischen Gittersymmetrie der Mangan-Plätze in der HfFe_6Ge_6 -Struktur sind damit die ^{55}Mn -Spektren natürlich anfällig für anisotrope Hyperfeinfelder bzw. elektrische Feldgradienten. Somit sind diese Spektren im Vergleich mit denen, die ihren Ursprung in den hexagonalen Ge(x)- oder Lu-Plätzen haben, von komplexerer Form und schwieriger zu beschreiben. Durch die Existenz von drei inäquivalenten Ge-Plätzen mit axialsymmetrischer Umgebung werden sich damit auch drei Spektren jedes untersuchten Kerns zeigen. Durch den Einbau von Gallium für das Germanium vergrößert sich die Gitterkonstante c für wachsenden Ga-Gehalt, während sie in a -Richtung minimal abnimmt [18]. Somit ändert sich natürlich auch der Abstand (siehe Tabelle 2.3) der Germanium-Atome von den für das transferierte Hyperfeinfeld verantwortlichen Mangan-Atomen. Diese Veränderung in den Abständen wirkt sich im einfachsten Falle der kollinearen Spinstrukturen durch Spektren aus, deren Resonanzpositionen im Frequenzraum durch die Feldänderung verschoben erscheinen.

2.2 Probeneigenschaften

Eine der wichtigsten Erkenntnisse aus den Neutronenbeugungsmessungen, für die alle Proben geeignet erscheinen, ist die schon erwähnte ferromagnetische Ordnung der Mn-Ebenen. Damit ist es möglich die Struktur in Untergitter zu zerlegen. Ein Beispiel soll mit der antiferromagnetisch ordnenden LuMn_6Ge_6 -Probe erwähnt sein. Dort beschreibt man die Ordnung durch ferromagnetische Mn-Ge(2)-Ge(3)-Ge(2)-Mn-Schichtpaketen sowie durch antiferromagnetische Mn-Lu/Ge(1)-Mn-Schichtpakete.

2.2.1 LuMn₆Ge₆

Die Untersuchung der LuMn₆Ge₆-Probe, also der Probe mit $x=0$, ermöglicht es uns ausgehend von einer relativ einfachen magnetischen Struktur, die Auswirkungen die der Ersatz des Ge durch Ga mit sich bringt zu untersuchen und zu verstehen. Aus der Neutronenbeugung ist bekannt, daß alle Verbindungen der Art RMn₆X₆ mit den diamagnetischen Selten-Erd-Elementen R=Sc, Lu, Y charakterisiert sind durch antiferromagnetische Ordnung der Mn-Ebenen mit Néel-Temperaturen T_N zwischen 384 K und 333 K für stannide und zwischen 516 K und 473 K für germanide Verbindungen.

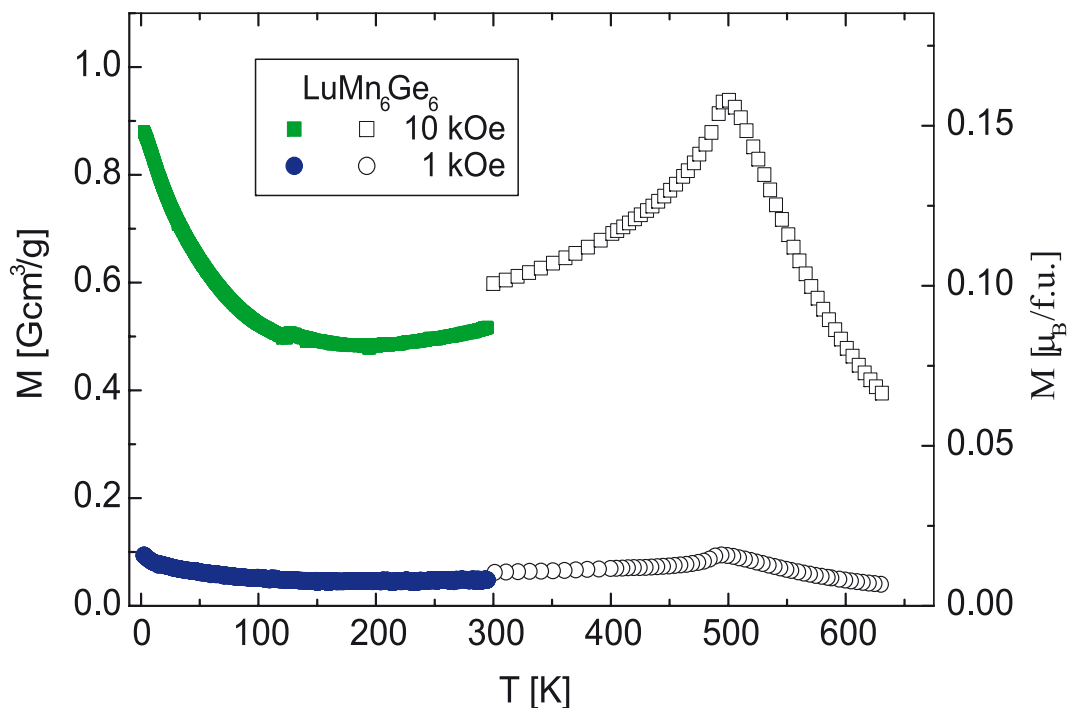


Abbildung 2.4: Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments der LuMn₆Ge₆-Probe bei 1 kOe und 10 kOe. Die Messungen wurden von G. Fischer am SQUID-Magnetometer der Arbeitsgruppe (nicht ausgefüllte Symbole) gemacht. Die eingefärbten Kurven wurden von M. Uhlarz am Foner-Magnetometer mit einem anderen Teil der Probe gemessen.

LuMn₆Ge₆ zeigt sich in der Neutronenbeugung antiferromagnetisch geordnet mit einer Übergangstemperatur von $T_N=509$ K. Dabei bildet sich aufgrund des Wechselspiels der Austauschkonstanten A_1 , A_2 und A_3 (siehe Kapitel 4.5.1) eine A-A-B-B-Struktur der Mangan-Ebenen in dieser Verbindung aus. Die Mn-Lu/Ge(1)-Mn-Schichten sind so angeordnet, daß jeweils die Mn-Ebenen oberhalb und unterhalb der Selten-Erd-Schicht (wie auch die Ge(1)-Ebene) schwach antiferromagnetisch gekoppelt sind. Diese Kopplung wird in der Molekularfeldtheorie (siehe 4.5.1) mit der

Austauschkonstanten A_3 beschrieben. In [19] wird schon darauf hingewiesen, daß der Antiferromagnetismus nicht von streng kollinear Form sein wird, sondern, daß sich eine doppelkonische Struktur der beteiligten Mangan-Ebenen ausbilden könnte. Bei 2 K beträgt der Öffnungswinkel des Konus etwa 6° . Diese Beobachtung wurde auch schon bei YMn_6Ge_6 gemacht. Dort findet sich direkt unterhalb der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur kollinear antiferromagnetisches Verhalten der (001) Mn-Ebenen, dabei liegen die Momente parallel zur kristallographischen c-Achse, unterhalb von etwa 80 K zeigt sich die Bildung einer doppelkonischen Anordnung der Mn-Momente. Bei 2 K ergibt sich ein Öffnungswinkel des Konus zu 11° [19]. Die Schichtfolge Mn-Ge(2)-Ge(3)-Ge(2)-Mn, also die Schichten, die sich zwischen zwei benachbarten Selten-Erd-Ebenen befinden, sind stark ferromagnetisch gekoppelt. Die entsprechenden Kopplungskonstanten werden mit A_1 (beschreibt die Kopplung zwischen den Mangan-Schichten) und A_2 (Kopplung innerhalb der jeweiligen Mangan-Ebene) beschrieben. In Abbildung 2.6 ist die dem Bild der Neutronenbeugung entsprechende magnetische Struktur von LuMn_6Ge_6 gezeigt. Im Hinblick auf die Kernresonanzexperimente an dieser Probe wird man aufgrund der antiferromagnetischen Struktur feststellen müssen, daß sich das effektiv resultierende Feld am Ort der Ge(1)-Plätze zu etwa Null ergibt. Das magnetische Moment des Mangans wurde bei 2 K zu $\mu_{Mn} = 2,12\mu_B$ bestimmt, bei Raumtemperatur beträgt das Moment $\mu_{Mn} = 1,86\mu_B$, was in Übereinstimmung mit den Werten aus der RMn_6Ge_6 -Reihe ist.

In Abb. 2.4 bzw. 2.5 sind die Temperaturabhängigkeiten des magnetischen Moments bzw. der molaren Suszeptibilität der LuMn_6Ge_6 -Probe bei 1kOe und 10 kOe gezeigt. Die farbigen Anteile der Kurven mußten, anstatt mit dem SQUID-Magnetometer der Arbeitsgruppe, mit einem Foner-Magnetometer am Physikalischen Institut gemessen werden. Die Messungen wurden im Temperaturbereich zwischen 2 K und 630 K aufgenommen. Da dies nur mit einem zusätzlichen Ofen möglich war, der nicht unter 300 K einsetzbar ist, war es notwendig, daß die Messungen in zwei getrennten Schritten aufgenommen wurden. Um mögliche Verunreinigungen zu vermeiden sind beide Messungen mit zwei verschiedenen Teilen der selben Probe aufgenommen worden. Die Messung zeigt das schon aus der Neutronenbeugung erwartete antiferromagnetische Verhalten, mit einer Néel-Temperatur von etwa 500 K und darüber ein Curie-Weiss-artiges Verhalten. Die nur sehr kleinen magnetischen Momente unterstützen diese Aussage. Unterhalb von etwa 200 K jedoch weicht das Verhalten dieser Probe stark von einem einfachen kollinearen Antiferromagneten ab. Die Magnetisierung zeigt einen ausgeprägten Anstieg. Eine mögliche Erklärung dieser „Anomalie“ bei tiefen Temperaturen wären paramagnetische Verunreinigungen der Probe, verursacht bei der Vorbereitung der Messung, oder der Apparatur selbst. Eine andere Erklärung, die wie sich zeigen wird, durch die NMR zweifelsfrei bewiesen werden konnte (siehe Kapitel 6.1.2), ist das Auftreten einer doppelkonischen Anordnung der Mangan-Atome.

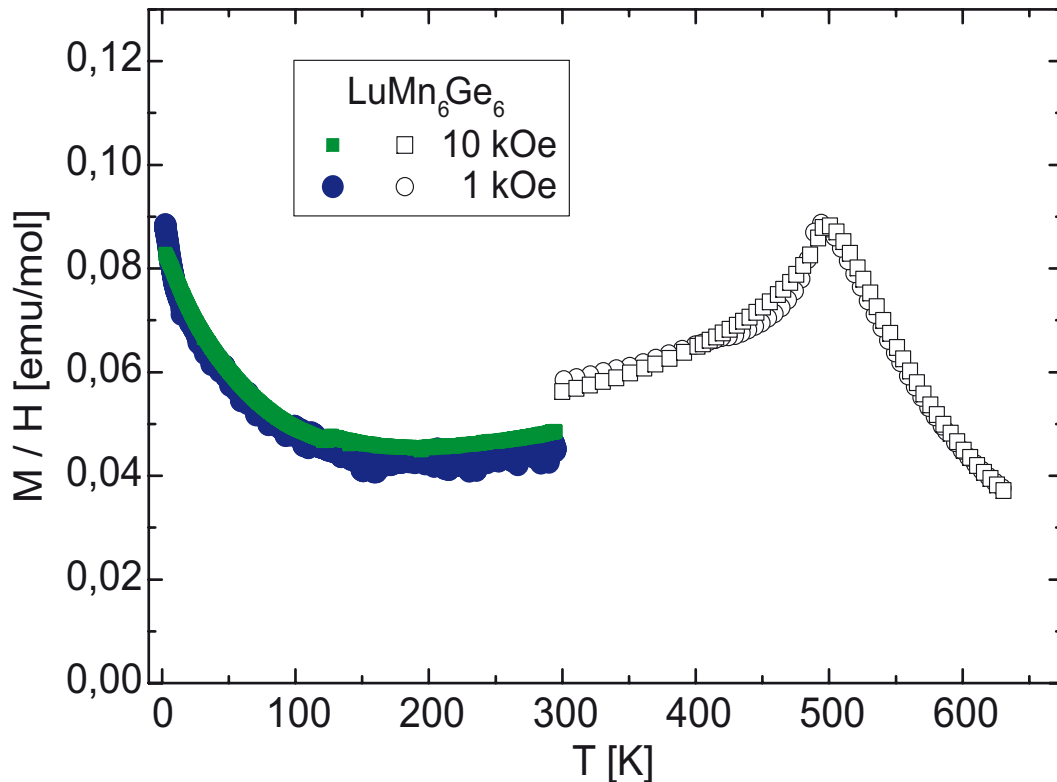


Abbildung 2.5: Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität der LuMn_6Ge_6 -Probe bei 1 kOe und 10 kOe (siehe auch Abb. 2.4).

2.2.2 $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Ga}_{0,4}$

Von den Verbindungen des Typs $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($\text{R}=\text{Sc}, \text{Y}$ und Lu) ist bekannt, daß durch den teilweisen Ersatz von Germanium durch Gallium in erster Linie die antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Mn-Ebenen reduziert und für genügend große Ga-Konzentrationen zu Gunsten von ferromagnetischen Ordnungen aufgegeben werden. Zusätzlich zu diesen konzentrationsabhängigen Phasenübergängen werden temperaturabhängige Umwandlungen für Verbindungen mit diamagnetischen Vertretern der Seltenen-Erden gefunden, in der Form, daß es zu Umwandlungen von antiferromagnetischen Strukturen hin zu helikalen Spinanordnungen oder von helikaler Anordnung zu ferromagnetischen Phasen kommt. Andererseits zeigen sich in Verbindungen mit paramagnetischen Vertretern R, Spinreorientierungsprozesse bei niedrigen Temperaturen [54, 22]. Die hier vorliegenden Substanzen $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ eignen sich aufgrund der stark verminderten Zahl von Wechselwirkungen durch die unmagnetische Seltene Erde Lutetium natürlich besonders gut, die Verhältnisse aufzuklären, die durch den Einbau des Ga für das Ge entstehen. In der Neutronenbeugung wurde für $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Ga}_{0,4}$ eine Néel-Temperatur T_N von 451 K gefunden. Über 290 K ist die Verbindung kollinear antiferromagne-

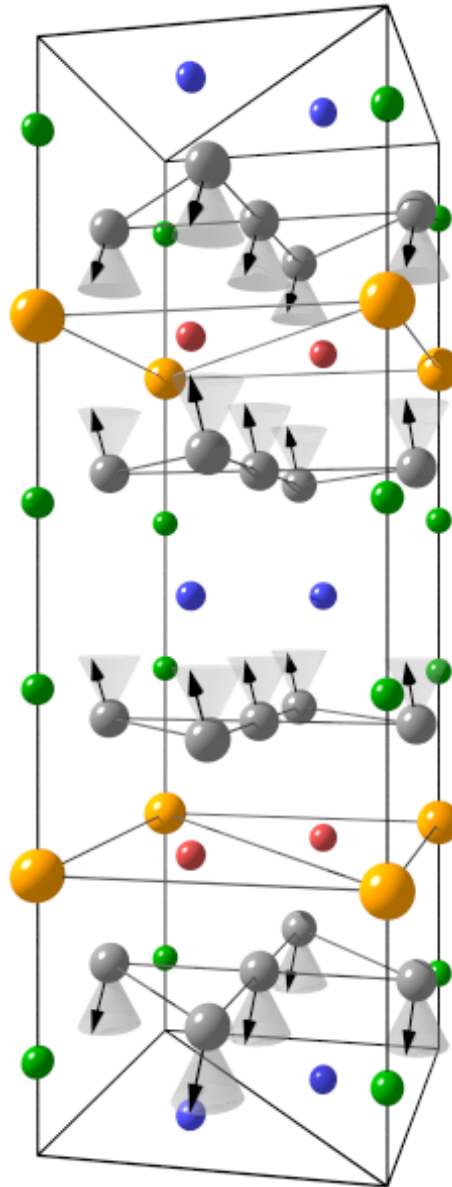


Abbildung 2.6: Magnetische Struktur der LuMn_6Ge_6 -Probe bei $T=2\text{ K}$. Charakteristisch für diese Struktur, die durch die Neutronenbeugung, die Messungen im SQUID/VSM-Magnetometer und schließlich auch durch die NMR-Untersuchung [siehe Kapitel 6.1.2] manifestiert wurde, ist der schichtweise A-A-B-B-Aufbau mit der doppelkonisch antiferromagnetischen Anordnung der Mangan-Atome in dem Mn-Lu/Ge(1)-Mn-Schichtpaket. Dabei ist, wie durch die NMR-Untersuchung ebenfalls eindeutig bewiesen werden konnte, besonders die phasengleiche Orientierung der korrespondierenden Mn-Kegel zu beachten, die für das kleine resultierende, in der a-b-Ebene liegende Zeeman-Feld, notwendig ist.

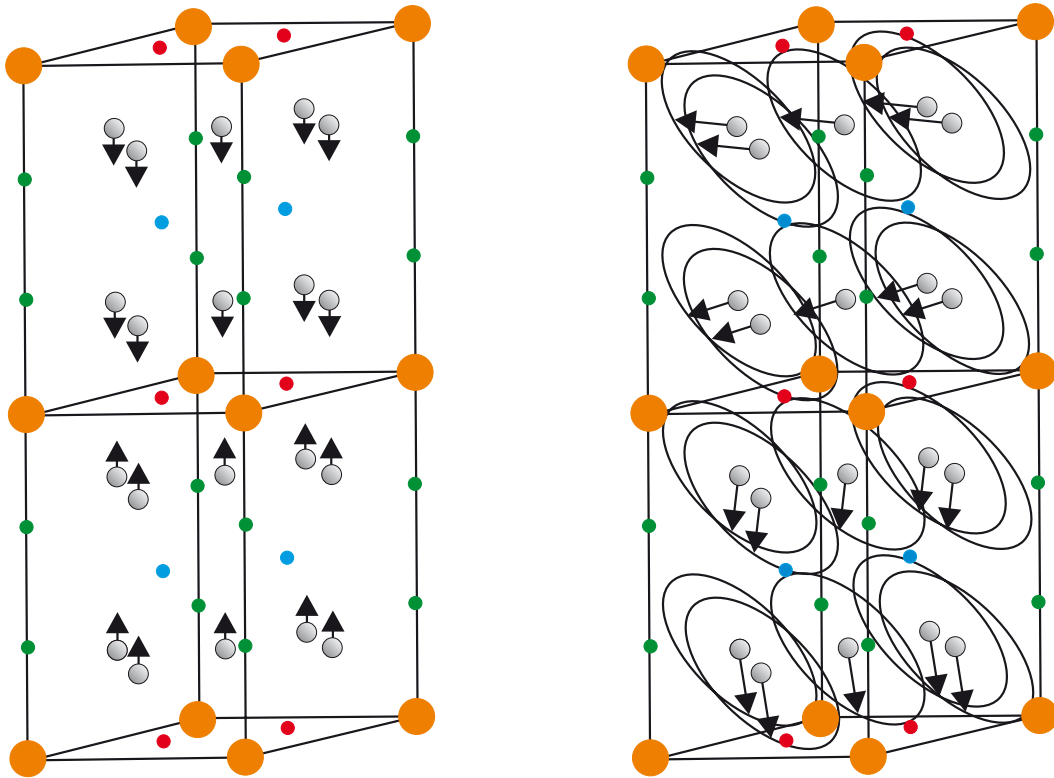


Abbildung 2.7: Magnetische Strukturen der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Ga}_{0,4}$ -Probe. Links: Antiferromagnetische Anordnung wie sie bei Temperaturen über 290 K vorliegt. Rechts: Helikale Spin Ordnung für Temperaturen unter 230 K. Der Phasenunterschied der zu der Mn-Lu/Ge(1)-Mn gehörenden Mn-Ebenen-Paaren beträgt 66° , die des Paares der Mn-Ge(2)-Ge(3)-Ge(2)-Mn Ebenen dagegen nur 9° . Gegenüber Abbildung 2.2 ist die Struktur der Übersichtlichkeit wegen um $\frac{c}{2}$ verschoben gezeichnet.

tisch, mit Momenten parallel zur c-Achse des Kristalls. Unter 230 K wird die Struktur helimagnetisch (oder auch helikal genannt). Damit ist eine Struktur gemeint, in der die Mangan-Atome sich in einer (geneigten) Ebene befinden und sich von Ebene zu Ebene um einen gewissen Phasenwinkel drehen, der allerdings nicht für alle Ebenen gleich sein muß. Diese Anordnung von Momenten kann man als „Schraube“ ansehen, die gemäß eines Propagationsvektors \vec{q} durch den Kristall verläuft. In Schaubild 2.7 sind die entsprechenden Strukturen für die $x=0,4$ (links: Antiferromagnetismus für $T \geq 290$ K. Rechts: helikale Struktur für $T \leq 230$ K) Probe gezeigt. Die helikale Ebene (Normale zur Ebene) schließt bei 2 K mit der c-Achse des Kristalls einen Winkel von 42 Grad ein ($\vec{q}=(0,0,0.208)$ [r.l.u.]). Auffällig ist der große Phasenwinkel von 66 Grad für das Mn-Lu/Ge(1)-Mn Ebenen-Paar im Vergleich zu 9 Grad Unterschied zwischen den Mn-Paaren der Mn-Ge(2)-Ge(3)-Ge(2)-Mn-Schichten. Das magnetische Moment des Mangans wurde bei 2 K zu $\mu_{\text{Mn}} = 2,24\mu_B$ bestimmt, bei

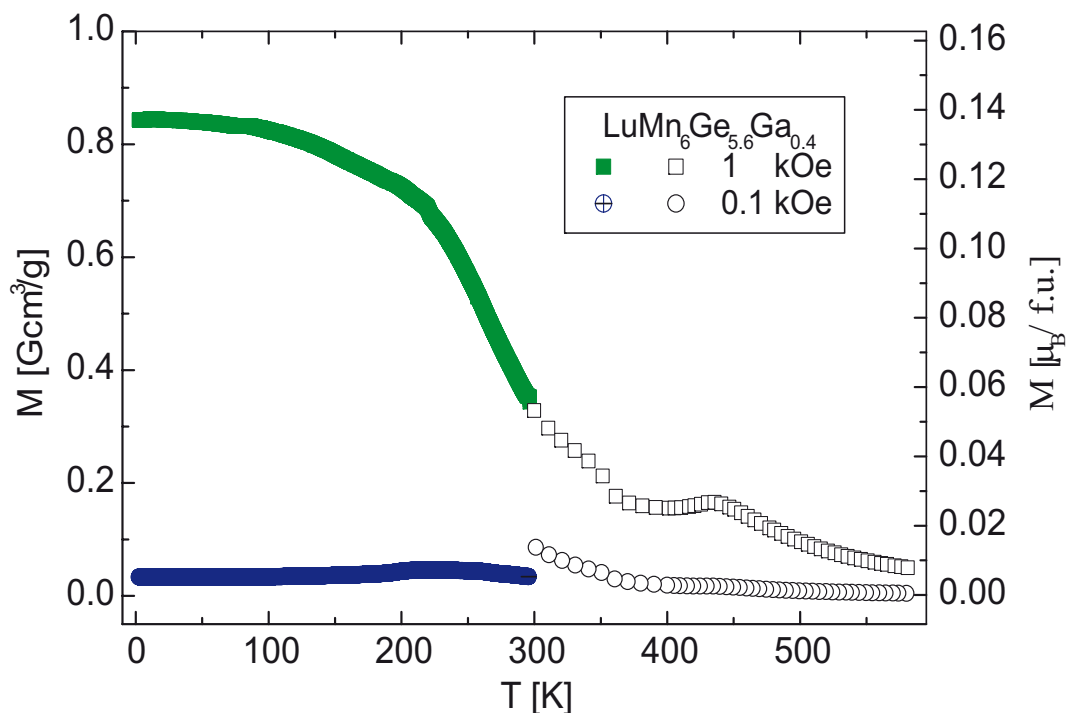


Abbildung 2.8: Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Ga}_{0,4}$ -Probe bei 0,1 kOe und 1 kOe. Die Messungen wurden am SQUID-Magnetometer der Arbeitsgruppe (nicht ausgefüllte Symbole) gemacht. Die eingefärbten Kurven wurden am Foner Magnetometer gemessen.

Raumtemperatur beträgt das Moment $\mu_{Mn} = 1,63\mu_B$.

In den Schaubildern 2.8 und 2.9 ist die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments bzw. der molaren Suszeptibilität der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Ga}_{0,4}$ Probe bei 0,1 kOe und 1 kOe gezeigt. Der antiferromagnetische Charakter bei größeren Temperaturen dieser Probe ist deutlich erkennbar, die Néel-Temperatur T_N wurde zu 430 K bestimmt. Unterhalb der Néel-Temperatur wird die Abweichung vom reinen Antiferromagnetismus erkennbar durch ein starkes Ansteigen des magnetischen Moments, welches hervorgerufen wird durch eine deutliche Verkantung der Spins. Bei 230 K sieht man einen weiteren Übergang der mit einer Sättigung der Magnetisierung einhergeht. Die einsetzende Verkantung der Spins unterhalb der antiferromagnetischen Phase wird zudem deutlich, wenn man sich Schaubild 2.9 vergegenwärtigt. Dort sieht man ein feldabhängiges Verhalten der Kurven, welches seinen Ursprung in der Verkantung (Helix) der Momente findet.

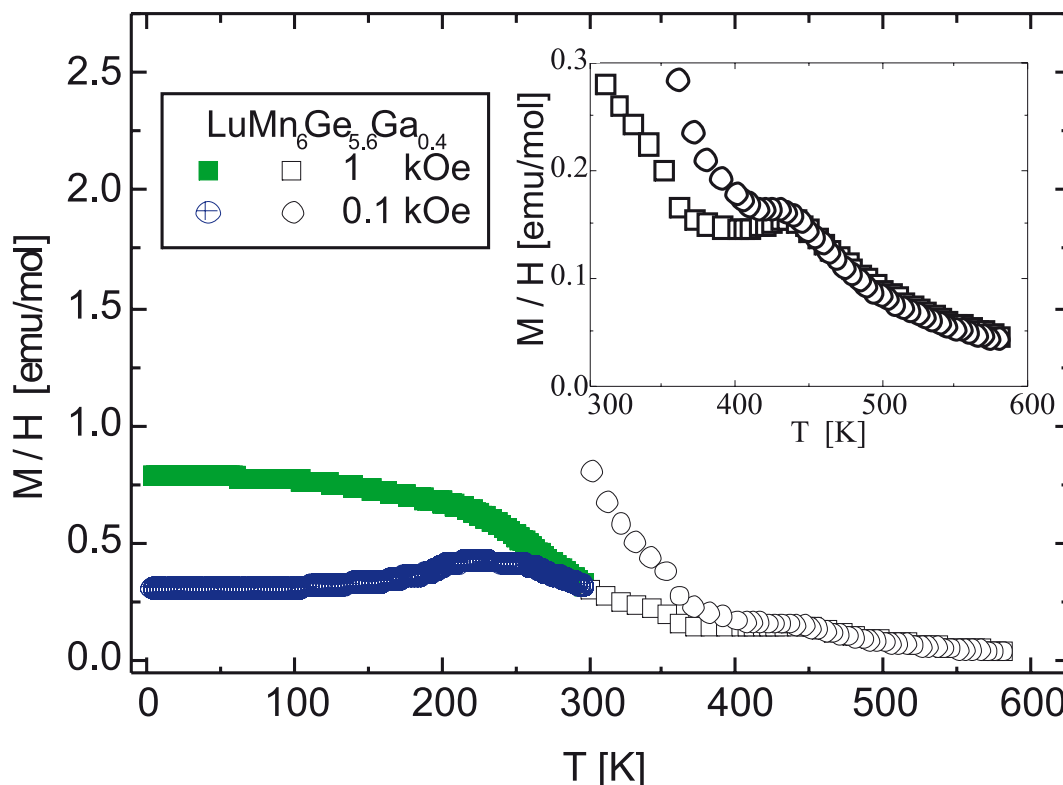


Abbildung 2.9: Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Ga}_{0,4}$ -Probe bei 0,1 kOe und 1 kOe.

2.2.3 $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,3}\text{Ga}_{0,7}$

Die $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,3}\text{Ga}_{0,7}$ -Probe ist ebenso helikal geordnet wie die Probe mit $x=0,4$, allerdings über den gesamten untersuchten Temperaturbereich von 2-300 K, der durch die Neutronenbeugung abgedeckt wurde [16]. Die Néel-Temperatur liegt bei $T_N=372$ K. Bei 2 K findet sich zwischen der Normalen auf die helikale Ebene und der c -Achse des Kristalls ein Winkel Θ_\perp von 45° , also nur um 3 Grad gegenüber der Probe mit $x=0,4$ verändert. Allerdings zeigt sich der Phasenwinkel zwischen den Mangan-Spins der Mn-Lu/Ge(1)-Mn-Doppelschicht mit 31° stark verändert. Zwischen den Spins der Mn-Ge(2)-Ge(3)-Ge(2)-Mn Ebenen stellt sich ein Unterschied von 7° ein. Der Propagationsvektor \vec{q} ist bei 2 K [Raumtemperatur] $(0,0,0.1067)$ $[(0,0,0.1975)]$. Das magnetische Moment des Mangans konnte zu $\mu_{Mn} = 2,36\mu_B$ bei 2 K und $\mu_{Mn} = 1,84\mu_B$ bei Raumtemperatur bestimmt werden. In der zur Verfügung stehenden Proben-Reihe besitzt die Probe mit $x=0,7$ das größte Mangan-Moment.

Durch die in den Proben mit $x=0,4$ und $x=0,7$ vorhandenen geneigten Spiralstruktur bei 2 K, und das ist der für diese Arbeit relevante Temperaturbereich, ergeben sich in Hinblick auf die NMR-Untersuchungen, wichtige Aspekte. Bei einem

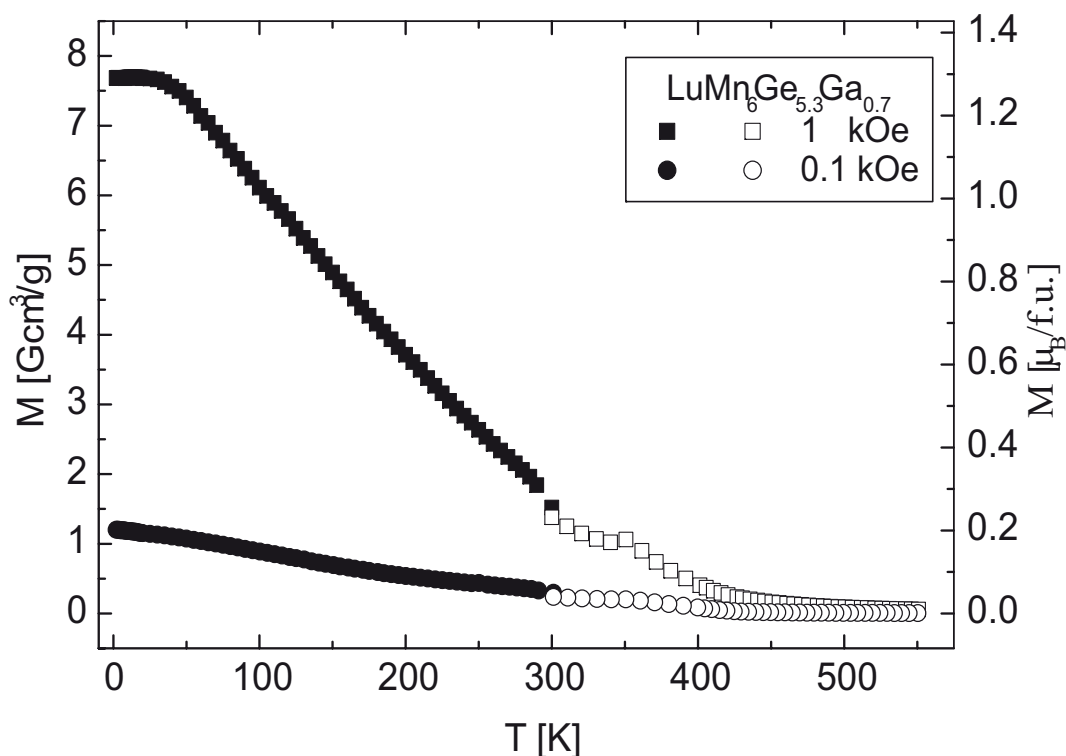


Abbildung 2.10: Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5.3}\text{Ga}_{0.7}$ -Probe bei 0,1 kOe und 1 kOe. Die Messungen wurden am SQUID-Magnetometer der Arbeitsgruppe gemacht.

bestimmten Winkel Θ_{\perp} , können, wenn man sich die direkten Winkel Θ zwischen magnetischem Moment und z-Achse des Hauptachsensystems (also in diesem Falle die c-Richtung) betrachtet, nur die Winkel zwischen $90^{\circ}-\Theta_{\perp}$ und $90^{\circ}+\Theta_{\perp}$ existieren. Bei der Beschreibung der für diese Strukturen charakteristischen Spektren wird neben der Winkelverteilung (siehe dazu Kapitel 6.2.1) auch die anisotrope Verbreiterung (siehe dazu Kapitel 4.2.2) eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen.

Die Schaubilder 2.10 und 2.11 zeigen das temperaturabhängige Verhalten der magnetischen Momente und der molaren Suszeptibilität. Zu erkennen sind zwei Phasenübergänge: die Néel-Temperatur liegt bei $T_N=350$ K, aber schon bei etwa 435 K wird die paramagnetische Phase dieser Probe zerstört, wie man anhand des kleinen Ausschnittes in Abb. 2.11 sehen kann. Unterhalb von T_N entsteht in der Probe eine helikale Spinordnung. Das magnetische Moment ist im Vergleich zu der $x=0,4$ Probe wesentlich vergrößert, selbst bei dem kleineren angelegten Feld. Das Moment nimmt mit fallender Temperatur zu und für das angelegte Feld mit 1 kOe ist eine Sättigung des Moments festzustellen.

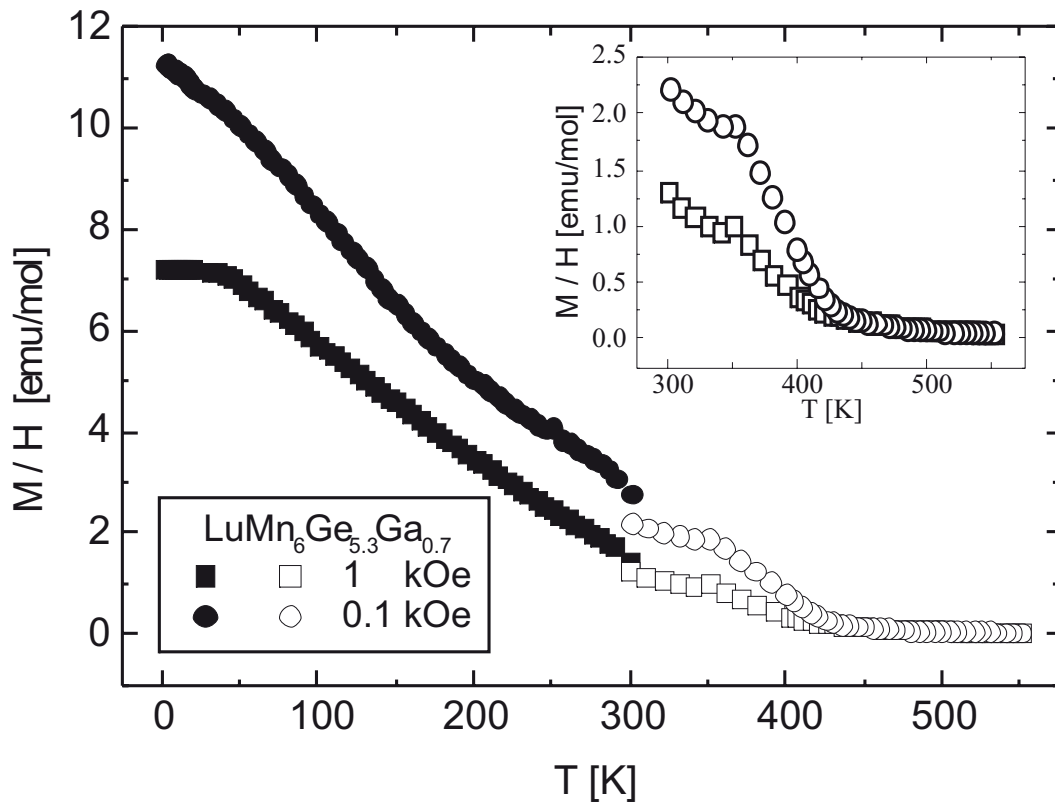


Abbildung 2.11: Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,3}\text{Ga}_{0,7}$ -Probe bei 0,1 kOe und 1 kOe.

2.2.4 $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$

Diese mit der höchsten Gallium-Konzentration versehene Probe verhält sich im ganzen geordneten Bereich ferromagnetisch. Die Curie-Temperatur wurde in der Neutronenbeugung zu $T_C=352$ K bestimmt (Abb 2.12). In unseren Messungen (siehe Abb. 2.13) konnte die ferromagnetische Struktur bestätigt werden, zudem zeigte sich die Curie-Temperatur leicht feldabhängig. Bei kleinen angelegten Feldern (0,1 kOe und 1 kOe) liegt T_C bei 335 K und bei etwa 365 K für das größte Feld von 30 kOe. Das magnetische Moment des Mangans μ_{Mn} liegt bei 2 K (Raumtemperatur) bei $\mu_{Mn} = 2,02\mu_B$ ($\mu_{Mn} = 1,48\mu_B$) und ist damit das kleinste Moment in der Reihe der untersuchten Substanzen. Messungen an $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ -Einkristallproben ergaben ein magnetisches Moment von $\mu_{Mn} = 1,86\mu_B$ [44]. Die magnetische Suszeptibilität (kleines Schaubild in 2.13) zeigt einen Verlust der paramagnetischen Phase unterhalb von 495 K. Bei dieser Probe zeigte sich in unseren Messungen der auch schon bei $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,3}\text{Ga}_{0,7}$ gefundene Sachverhalt, daß die Abweichung der magnetischen Suszeptibilität vom feldunabhängigen Verlauf schon früher einsetzt, als in der Literatur angegeben. Zusammengefaßt läßt sich feststellen, daß in allen 4 untersuchten

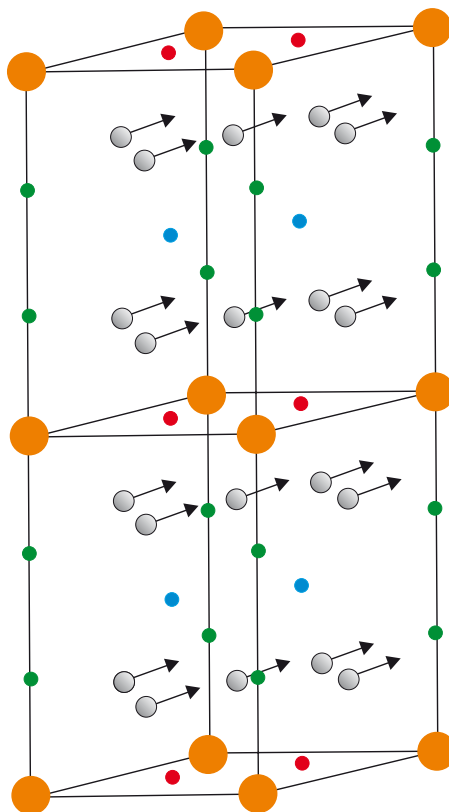


Abbildung 2.12: Magnetische Struktur der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ -Probe. Die Struktur ist über den gesamten geordneten Bereich ferromagnetisch. Die Curie-Temperatur ist feldabhängig und liegt zwischen 335 K und 365 K. Die magnetischen Momente sind gegenüber der c-Achse um 55 Grad Richtung a-b-Ebene geneigt. Das magnetische Moment des Mangans ist das kleinste der untersuchten Proben. Untersuchungen an Einkristallproben ergaben eine easy-plane-Anisotropie für $x_{\text{ma}}=1$, d.h. $\theta_{\text{Mn}}=90^\circ$.

Proben die magnetischen Korrelationen sowie kurz- und langreichweitige antiferromagnetische Ordnungsvorgänge zwischen 430 und 500 K zu wirken beginnen. Unterhalb von 350 K kommt es zu verkanteten antiferromagnetischen Spinstrukturen, sowie zu magnetischen Spiralstrukturen und Ferromagnetismus.

2.2.5 Verwandte Verbindungen

$\text{LuMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$

Auch die $\text{LuMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ -Verbindungen kristallisieren in der HfFe_6Ge_6 -Struktur. Die mit Indium niedrig dotierten Proben ($x_{\text{In}} \leq 0,6$) ordnen antiferromagnetisch mit Néel-Temperaturen zwischen 380 K für $x=0,2$ und 282 K für $x=0,6$. Die In-reichen Verbindungen ($1,2 \leq x_{\text{In}} \leq 2,0$) zeigen ferromagnetische Ordnung im ganzen geord-

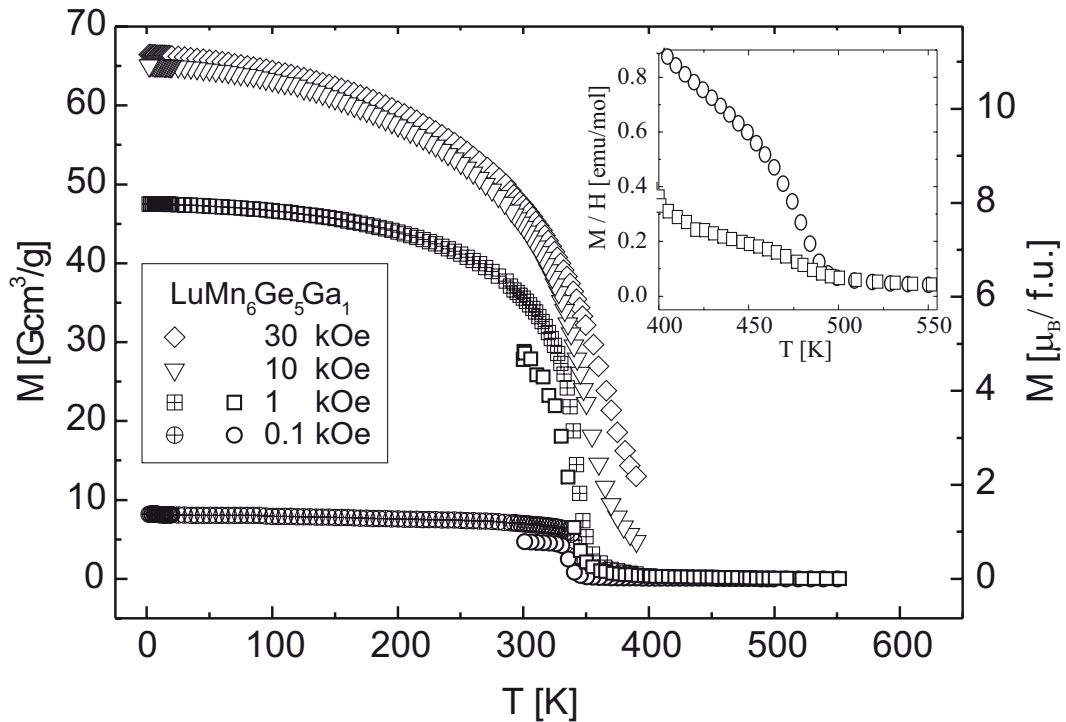


Abbildung 2.13: Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ -Probe bei Feldern zwischen 0,1 kOe und 30 kOe. Für die Curie-Temperatur zeigt sich ein feldabhängiger Verlauf und liegt zwischen 335 K und 365 K. Im Inset zeigt sich vergrößert dargestellt der Bereich, ab dem die Probe das paramagnetischen Verhalten verliert und sich magnetisch zu ordnen beginnt.

neten Bereich. Dabei nimmt die Curie-Temperatur von 263 K für $x=1,2$ ab bis 221 K für $x=2$. Die Verbindungen mittlerer In-Konzentration ($x=0,8$ und $1,0$) ordnen ferromagnetisch ($T_c=280$ K und 278 K) und werden antiferromagnetisch bei tieferen Temperaturen ($T_t=248$ K und 151 K) [29].

$\text{ScMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$ und $\text{YMn}_6\text{Sn}_{6-x}\text{In}_x$

Beide Verbindungen kristallisieren in der HfFe_6Ge_6 -Struktur. Die Verbindungen mit kleinem In-Gehalt ($\text{ScMn}_6\text{Sn}_{5,88}\text{In}_{0,12}$, $\text{YMn}_6\text{Sn}_{5,89}\text{In}_{0,11}$) ordnen antiferromagnetisch ($T_N=381$ K und 334 K). Die In-reichen Verbindungen mit $x \geq 0,61$ sind in der ganzen geordneten Phase ferromagnetisch ($297 \leq T_C \leq 359$ K). Die Proben mit mittlerem In-Gehalt sind über Raumtemperatur ferromagnetisch geordnet und werden beim Abkühlen antiferromagnetisch [30].

$\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ (R=Er,Tm,Ho)

Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine Vielzahl von temperaturabhängigen magnetischen Übergängen aus. Die Verbindungen mit kleinerem Ga-Gehalt sind antiferromagnetisch geordnet, mit Ordnungstemperaturen zwischen 379 K und 460 K. Mit tiefer werdenden Temperaturen schließt sich dann eine helikal geordnete Phase an, die den Temperaturbereich zwischen etwa 250 K und 300 K dominiert. Bei noch tieferen Temperaturen kommt es dann zum Teil zu Ferrimagnetismus (Tm: $x=0,6$;Ho: 0,4;Er: 0.2-0,4), konischen Strukturen (Tm: 0,4;Ho: 0,4) und bei Ho ($x=0,4$) wieder zu Ferrimagnetismus. Die Verbindungen mit hohem Ga-Gehalt ($x=1$) sind im ganzen geordneten Bereich ferrimagnetisch, und es kommt teilweise zu Reorientierungsprozessen der Momente (Tm: 0,8 & 1,0 ; Er: 1,0) [31],[32],[33].

2.2.6 Tabellarischer Proben-Überblick

$x(x_{ma})$	T_N, T_c [K]	Magn. Ordnung	q_z [r.l.u.]	μ_{Mn} [μ_B]	Θ_{Mn}	$\Theta_{\perp, Mn}$
0	509,527	antiferromagn.	0,5	2,12	0°	–
0,4(0,3)	451	helikal	0,2082	2,24	48°-132°	42°
0,7(0,55)	372	helikal	0,1067	2,36	45°-135°	45°
1,0(0,84)	352	ferromagn.	0	†2,02	‡55°	–

Tabelle 2.4: Zusammenfassung der bekannten Daten der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ -Verbindungen. [19],[18],[34]. Die Daten sind gültig für die in dieser Arbeit relevante Temperatur von $T=2$ K. Θ_{Mn} bezeichnet den Winkel zwischen Mn-Moment und der c-Achse des Kristalls. $\Theta_{\perp, Mn}$ bezeichnet den Winkel zwischen c-Achse und der Normalen auf die helikale Ebene. †: $\mu_{Mn}=1,86\mu_B$ aus der Einkristallmessung. ‡: Messungen an einem Einkristall, mit $x_{ma}=1,0$, ergaben easy-plane-Anisotropie und damit $\Theta_{Mn}=90^\circ$.

2.3 Erwartungen bezüglich der Kernspinresonanz

Mit Hilfe der in diesem Kapitel aufgelisteten Kerne und der für die Kernspinresonanzexperimente wesentlichen Kenndaten, soll es möglich sein, gewisse Eigenschaften der Spektren zu formulieren, oder aber wenigstens die möglichen Erwartungen zu umreißen. In der Tabelle 2.5 sind alle charakteristischen Merkmale der in den untersuchten Proben vorkommenden und detektierbaren Kerne aufgezeigt. Die natürliche Häufigkeit ist direkt proportional zur NMR-Intensität. Da alle Kerne einen Kernspin von $I \geq \frac{3}{2}$ und ein Quadrupolmoment besitzen, ist davon auszugehen, daß quadrupolar aufgespaltene Spektren zu erwarten sind. Über das Verhältnis der gyromagnetischen Verhältnisse und der Quadrupolmomente läßt sich für die aus den beiden Gallium-Isotope hervorgehenden Spektren eindeutig die Herkunft und die

jeweilige Resonanzposition der Isotope beweisen. Für $^{69,(71)}\text{Ga}$ gilt:

$$\frac{^{71}\gamma}{^{69}\gamma} = 1,271 \qquad \frac{^{71}Q}{^{69}Q} = 0,626 \qquad (2.1)$$

Isotop	Nat. Häufigkeit	Kernspin	$\frac{\gamma}{2\pi} [\frac{\text{MHz}}{\text{T}}]$	Q [10^{-28}m^2]
^{55}Mn	100 %	5/2	10,501	0,33
^{69}Ga	60,2%	3/2	10,248	0,171
^{71}Ga	39,8%	3/2	13,021	0,107
^{73}Ge	7,6%	9/2	1,490	-0,196
^{175}Lu	97,4%	7/2	4,863	3,49

Tabelle 2.5: Bezüglich der Kernspinresonanz wichtige Eigenschaften der untersuchten Sonden. γ bezeichnet hierbei das gyromagnetische Verhältnis und Q das Quadrupolmoment des Kerns. Die Daten wurden [8],[20],[21] entnommen.

2.3.1 ^{55}Mn

Mangan besitzt laut Tabelle 2.5 einen Kernspin von 5/2 und zeigt damit bei aufgelösten Quadrupolspektren in erster Näherung fünf Linien. Dies konnte beispielsweise in der Verbindung GdMn_6Ge_6 [22],[23] nachgewiesen werden. Dort zeigte sich eine Quadrupolaufspaltung von $\Delta\nu_Q = (5,0 \pm 0,3)\text{MHz}$. Allerdings, wie schon in Abb. 2.2 und 2.3 gezeigt, belegt Mangan im Unterschied zu Germanium/Gallium und Lutetium durch die Anordnung im Kagomé-Netz in der HfFe_6Ge_6 -Struktur einen nicht axialen Gitterplatz, d.h. das Vorhandensein von magnetischen Spiralstrukturen, und der damit in Verbindung stehenden Winkelmittelungen, führt zu anisotropen Magnetfeldern und Feldgradienten. Aus der Analyse der Hyperfeinfelder in Mn-Verbindungen [24] ist für die Resonanzfrequenz von ^{55}Mn bekannt:

$$\nu_{0,\text{Mn}} = 108 \frac{\text{MHz}}{\mu_B} \mu_{\text{Mn}}. \qquad (2.2)$$

Mit Hilfe dieser Relation aus Hyperfeinfeld und magnetischem Moment des Mangans ist es möglich, die zu erwartenden Resonanzfrequenzen der NMR- ^{55}Mn -Positionen vorherzusagen. Dies konnte zum Beispiel in [1] an einer $\text{Mn}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ -Verbindung oder aber auch an den RMn_6Ge_6 -Verbindungen [25], [26] nachgewiesen werden. Dort fand man die ^{55}Mn -Resonanzen im Bereich zwischen 180 MHz und 250 MHz, was mit einem magnetischen Moment von etwa $2\mu_B$ in Übereinstimmung zu bringen ist.

2.3.2 ^{73}Ge

Ge trägt im Unterschied zu Mn kein eigenes magnetisches Moment und dient daher als unmagnetische Sonde, die Verhältnisse an den drei zur Verfügung stehenden Gitterplätzen zu untersuchen. Dabei ist im besonderen der Beitrag des Mangans am transferierten Hyperfeinfeld von Interesse. Mit einem Kernspin von $9/2$ besitzt Ge von allen in den Proben vorhandenen Isotopen den größten Kernspin, und führt bei aufgelöster Quadrupolaufspaltung zu neun Linien im Spektrum, ansonsten zu einem merklich verbreiterten Spektrum. Die Tatsache, daß es drei verschiedene Ge-Plätze in der Kristallstruktur gibt führt damit zu drei verschiedenen Zeeman- wie auch Quadrupolfrequenzen. Vergleicht man die gyromagnetischen Verhältnisse von Ge mit denen von Mn und Ga, zeigt sich für Ge ein sehr viel kleineres γ , und entsprechend damit auch kleinere Resonanzfrequenzen. Diese Vorhersage konnte in [23],[26] und [27] anhand der NMR-Messungen an $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Mn}_6\text{Ge}_6$ bestätigt werden. Dort fand man tatsächlich drei Ge-Spektren im Frequenzbereich zwischen 5 MHz und 35 MHz und Quadrupolaufspaltungen zwischen 1,1MHz und 3,22 MHz.

2.3.3 $^{69,(71)}\text{Ga}$

Die beiden Ga-Isotope tragen jeweils einen Kernspin von $3/2$, was bei aufgelöster Quadrupolaufspaltung zu 3 Linien im Spektrum führen sollte. Die gyromagnetischen Verhältnisse sind in der Größenordnung von denen des Mangans, aber untereinander etwa 27% verschieden. Die Quadrupolmomente weisen einen signifikanten Unterschied von etwa 60% auf. Damit sollten sich beide Isotope anhand der Spektren leicht trennen lassen und bei relativ hohen Frequenzen auftreten. Anhand der natürlichen Häufigkeit sollte man einen weiteren Anhaltspunkt zur Identifikation der beiden Ga-Isotope finden, da deren Verhältnis (welches sich in der NMR-Signalintensität widerspiegelt) etwa 1,5: 1 ist. Da man bisher in den $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ -Verbindungen noch nie an Ga gemessen hat, sind keine Vergleiche mit bisherigen Ergebnissen möglich.

2.3.4 ^{175}Lu

^{175}Lu trägt einen Kernspin von $7/2$. Bei aufgelöster Quadrupolaufspaltung würde das zu 7 Linien im Spektrum führen. Aufgrund der großen elektrischen Feldgradienten die in [23] und [28] am R-Platz der RMn_6Ge_6 -Verbindung gefunden wurden, und der damit verbundenen quadrupolaren Aufspaltung von 47 MHz für ^{155}Gd wird es aufgrund des sehr großen Quadrupolmoments von Lu, besonders in den helikal geordneten Verbindungen, sehr schwer sein Lu-NMR-Signale zu identifizieren. Höchstwahrscheinlich werden die Lutetiumspektren in den helikalen Verbindungen durch ihre vermutlich immense Breite von den Ge-, Ga- und Mn-Spektren überlagert werden. Für die LuMn_6Ge_6 -Verbindung, könnte durch die antiferromagnetische Ordnung der Mn-Atome, ein reines NQR-Spektrum des Lutetiums zu erwarten sein,

da Lu in einer Ebene mit dem Ge(1) Platz liegt, und damit in der Mitte zweier antiferromagnetisch geordneter Mn-Ebenen.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau und Meßprinzip

Im nachfolgenden Kapitel wird der in dieser Arbeit eingesetzte apparative Aufbau sowie die prinzipielle Meßmethode eingeführt und beschrieben.

3.1 Kernspinresonanzmessungen und NMR-Spektrometer

Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Kernspinresonanzexperimente wurden an drei verschiedenen NMR-Spektrometern durchgeführt (Bruker CXP-200, Bruker MSL-300 sowie der Tecmag Apollo-Konsole). In Abbildung 3.1 ist ein prinzipieller Aufbau am Beispiel des Bruker MSL-300 Spektrometers gezeigt. Die Erklärungen sollen der Übersichtlichkeit wegen an diesem Beispiel gezeigt werden, der Aufbau der anderen Spektrometer ist aber, bis auf wenige Ausnahmen und technischen Details, identisch. Maßgebliche Unterschiede werden erwähnt. Die Abbildung 3.1 zeigt das Blockdiagramm, in dem alle wesentlichen Komponenten des NMR-Spektrometers MSL¹-300 aufgeführt sind.

Über das Herzstück des Spektrometers, dem Aspect 3000 Prozessrechner, hat der Experimentator die Möglichkeit das gesamte Spektrometer anzusteuern. Der Aspect übergibt die eingegebenen Parameter an den Prozeß-Controller. Dieser steuert wiederum die Automationsprozesse sowie die Generation der Hochfrequenzpulse. Desweiteren spricht der Prozeß-Controller den Frequenzsynthesizer an, der die gewünschte Sendefrequenz bereitstellt und an die beiden Hochspannungssender (Breitbandsystem: 3.5 - 125MHz, Protonensender MSL: 300MHz, CXP: 200MHz entsprechend den vorhandenen Supraleitungsmagneten von 7.04 T und 4.7 T). Die beiden Sendeeinheiten liefern laut Herstellerangaben eine maximale Ausgangsleistung von 1kW (Apollo-Konsole: keine eigene Hochspannungseinheit, der externe emv-Verstärker

¹MSL: Multipurpose Solid and Liquid.

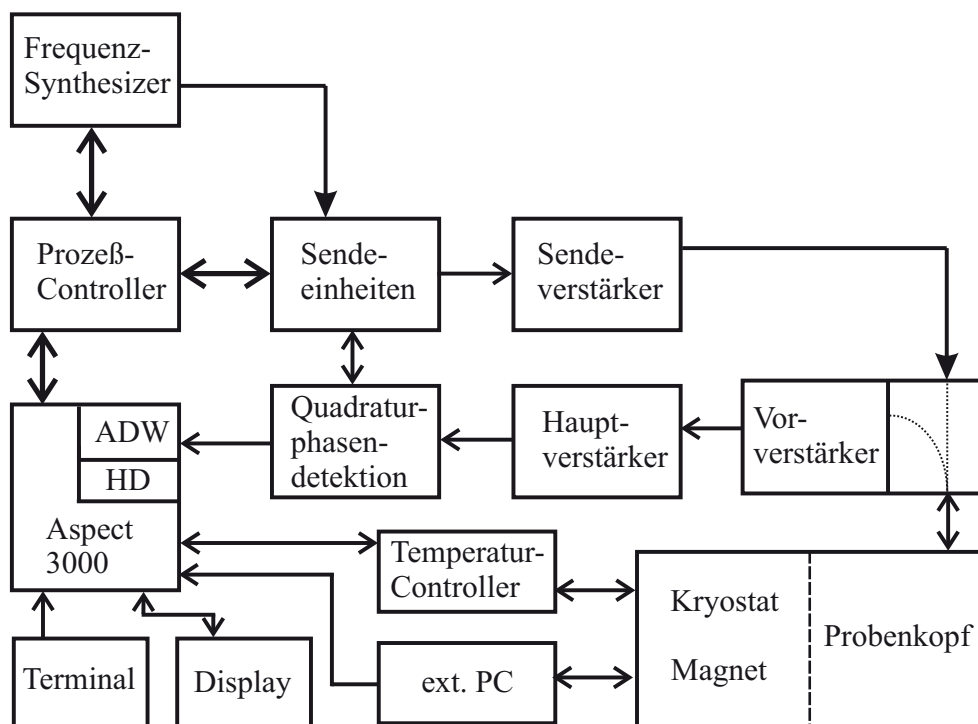


Abbildung 3.1: Blockschaltbild des MSL-300 Spektrometers.

leistet 30-50 W, der Kalmus-Verstärker etwa 150 W). Mittels Einschüben, die in überlappenden Frequenzbereichen unterteilt sind, läßt sich eine Variation der Sendefrequenz im Breitbandsystem verwirklichen (Apollo-Spektrometer: durchgehend nutzbarer Frequenzbereich von 5-450MHz, und nur durch periphere Geräte auf den Bereich über 50 MHz beschränkt). Mit Hilfe einer Reihe von Automatisierungssequenzen ist es möglich nahezu alle Meßparameter (Apollo-Spektrometer: auch mittels Visual Basic Scripte) sowie externe Geräte wie z.B. Temperaturcontroller vollautomatisch zu regeln. Die von der im Probenkopf befindlichen Probe herrührenden Signale werden digitalisiert und auf der Festplatte des Spektrometers (Apollo-Spektrometer: externer Meßcomputer) gespeichert. Für weitere Beschreibungen sei auf [1] verwiesen.

3.2 Probenköpfe und Temperierung

NMR-Untersuchungen an magnetisch geordneten Substanzen haben den Vorteil, daß wegen der in Kapitel 4.4 beschriebenen Verstärkungsmechanismen, auf einen sonst üblicher Schwingkreis am Probenkopf, bestehend aus regelbaren Kondensatoren und der Meß-/Detektionsspule, verzichtet werden kann. Verwendet man automatisierte Meßzyklen, die den Frequenzraum Schritt für Schritt durchfahren, wie es bei ma-

gnetisch geordneten Proben mit mehreren MHz breiten Resonanzen und anfangs nicht bekannten Resonanzpositionen notwendig ist, ist es gar nicht anders möglich, als auf einen Probenkopf zurückzugreifen, der lediglich aus einer Meßspule und ggf. einer Koppelspule (als Antenne genutzt, meist eine Windung) besteht. Die Zuleitungen bestehen aus einer Kupfer-Beryllium-Legierung, die von einem unmagnetischen Edelstahl-Außenmantel gekapselt ist. Dieser nicht abstimmbare Probenkopf wurde so konzipiert, daß mit ihm Messungen direkt im Heliumvorratsbehälter, also bei 4,2 K und feldfrei, durchführbar sind. Will man nun schon bekannte, einzelne Resonanzlinien, zwecks besserem Signal-zu-Rausch-Verhältnisses abgestimmt messen, stehen weitere selbst entworfene Probenköpfe zur Verfügung. Diese sind auf die gewünschte Resonanzposition, wie auf den Leitungswiderstand von 50Ω abstimmbare (siehe dazu [2]). Eine Temperierung der Probe ist mit Hilfe dynamischer (Oxford CT 1200 Kryostat), statischer Durchflußkryostaten oder mit einem Oxford Variox-System (Badkryostat bis 1,6 K abkühlbar, und einem von mir eigens hierfür entwickelten und gebauten abstimmbaren Probenkopf) möglich. Magnetfeldabhängige Messungen könnten in zwei Elektromagneten (0-1,4 T[Bruker] und 0-1,9 T[Varian]), sowie in zwei supraleitenden Magneten (4,7 T und 7,04 T) durchgeführt werden.

3.3 Magnetometer

Die Magnetisierungsmessungen wurden größtenteils mit einem SQUID-Magnetometer der Firma Quantum Design, Inc. von Dr. Gerda Fischer durchgeführt. Mit ihm sind magnetische Momente im Bereich von 10^{-11} bis $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Am}^2$ meßbar. Eine detaillierte Beschreibung der Apparatur findet sich in [38] sowie in [39, 40]. In Kapitel 2.2.1 und 2.2.2 sind wegen eines vorübergehenden Defektes am SQUID-Magnetometer zwei Teilmessungen an einem MagLab^{VSM} Vibrating-Sample-Magnetometer der Firma Oxford Instruments gezeigt, die von S. Drotziger und Dr. M. Uhlarz durchgeführt werden. Bezüglich der Geräte Spezifikation sei auf [41, 42] verwiesen.

3.4 Meßmethode

Bevor im nächsten Kapitel ausgewählte Themen der Theorie zur Kernspinresonanz diskutiert werden, sollen hier grundlegende und allgemeine Bedingungen der NMR angeführt werden und Beispiele für deren Anwendung an einer Pulssequenz aufgezeigt werden.

Verfügt ein Atomkern über einen nicht verschwindenden Drehimpuls $\hbar\vec{I}$, besitzt er damit ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = \hbar\gamma\vec{I}. \quad (3.1)$$

dabei ist γ das charakteristische gyromagnetische Verhältnis des Kerns. Durch Anlegen eines magnetischen Feldes \vec{H}_0 in die willkürlich gewählte z-Richtung resultiert

eine äquidistante Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus:

$$E = -\gamma\hbar H_0 m \quad m = I, I-1, \dots -I \quad (3.2)$$

dabei definiert man den dimensionslosen Operator \vec{I} mit $\vec{J} = \hbar\vec{I}$. Im Kernspinresonanzexperiment werden durch elektromagnetische Strahlung magnetische Übergänge zwischen den Energieniveaus der Kernspinsysteme angeregt. Aufgrund der Auswahlregel für solche magnetischen Übergänge $\Delta m = \pm 1$ folgt für den Energieunterschied zweier Niveaus:

$$\Delta E = \hbar\omega_{res} = \gamma\hbar H_0, \quad (3.3)$$

oder für die entsprechende Resonanzfrequenz:

$$\omega_{res} = \gamma H_0. \quad (3.4)$$

Bei der Temperatur T im thermischen Gleichgewicht ergibt sich für die relative Besetzungswahrscheinlichkeit P_{mn} der Niveaus n und m , die Boltzmann-Verteilung:

$$P_{mn} = \frac{P_m}{P_n} = e^{-\frac{(E_m - E_n)}{k_B T}} = e^{-\frac{(m-n)\hbar\omega}{k_B T}}. \quad (3.5)$$

Hierdurch entsteht eine Polarisation des Kernspinsystems und damit resultiert eine mittlere Gleichgewichtsmagnetisierung \vec{M}_0 entlang der vorgegebenen Richtung eines externen Magnetfeldes oder aber entlang einer ausgezeichneten Richtung, die aus der Kristallsymmetrie hervorgeht. In der Beschreibung der Kernspinresonanzexperimente ist es üblich, aber nicht notwendig, das äußere Feld in die z-Richtung zu legen.

3.5 Klassische Bewegungsgleichung

Auf das in Gleichung 3.1 eingeführte magnetische Moment wirkt unter dem Einfluß eines magnetischen Feldes (extern oder auch ein sog. internes Feld, siehe dazu Kapitel 4.2) ein Drehmoment, was zu einer Präzessionsbewegung um die Richtung des Feldes führt (Larmor-Präzession):

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{\mu} \times \vec{H} \quad (3.6)$$

Streng genommen wechselwirken diese Kernmomente untereinander und es ist nicht möglich, die Änderung der Gesamtmagnetisierung als Summe der Änderungen der Einzelmagnetisierungen zu berechnen. Dennoch läßt sich vielfach eine phänomenologische Gleichung angeben, die dem Problem Rechnung trägt. F. Bloch hat 1946 eine Gleichung vorgeschlagen [3], die die Bewegung oftmals richtig beschreibt:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma\vec{\mu} \times \vec{H} - \frac{M_x\vec{e}_x + M_y\vec{e}_y}{T_2} - \frac{(M_z - M_0)\vec{e}_z}{T_1} \quad (3.7)$$

Dabei beschreibt M_0 die Gleichgewichtsmagnetisierung in z -Richtung, T_1 die longitudinale Relaxationszeit und T_2 die transversale Relaxationszeit. Ein Kernspinsystem, welches durch einen Puls (siehe Kapitel 3.7) senkrecht zur Ausgangsmagnetisierung gebracht wurde, entspricht nicht der Gleichgewichtslage des Systems. Dieses damit verbundene Zurückrelaxieren, wird durch den 3. Term in Gleichung 3.7 beschrieben, der alle Prozesse beinhaltet, die die Energie des Kernspinsystems ändern können. Im einfachsten Fall beschreibt man dies durch eine Exponentialfunktion, in der Regel ist aber eine Summe von Exponentialfunktionen für die vollständige Beschreibung nötig. Der Verlust der Phasenkohärenz in der $x'y'$ -Ebene (siehe Kapitel 3.6) wird durch die T_2 -Zeit (2. Term in Gleichung 3.7) beschrieben. Damit besteht für das System kein Grund mehr, die kurz nach dem Puls entstandene hohe Ordnung aufrecht zu erhalten. Es stellt sich maximale Unordnung (Entropie) ein, damit verschwindet auch das in der Detektionsspule induzierte Meßsignal, da sich die Beiträge jetzt zu Null addieren. Die Energie des Spinsystems bleibt hierdurch unverändert. Die T_2 -Zeit ist oftmals viel kürzer als die T_1 -Zeit.

3.6 Gepulste NMR

In der gepulsten Kernspinresonanz werden, senkrecht zum äußeren Feld \vec{H}_0 kurze Radiofrequenzpulse (Rf-Pulse)

$$H_1(t) = 2H_1 \cos(\omega t) \vec{e}_x \quad (3.8)$$

mit der Larmor-Frequenz eingestrahlt.

In der Rechnung begibt man sich in ein mit der Larmor-Frequenz rotierendes Koordinatensystem ($x', y', z'=z$), welches die Anschauung stark vereinfacht. Im rotierenden Koordinatensystem wird \vec{H}_0 durch das effektive Feld

$$\vec{H}_{eff} = (H_0 - \frac{\omega}{\gamma}) \hat{e}_{z'} + H_1 \hat{e}_{x'} \quad (3.9)$$

ersetzt.

Dies hat aber zur Folge, daß die Magnetisierung, bei geeigneter Wahl der Pulslänge t_P und der Pulsleistung (d.h. der Amplitude), um beliebige Winkel φ gedreht werden kann:

$$\varphi = \eta \gamma t_P H_1. \quad (3.10)$$

Man spricht von einem π -Puls (oder 180° -Puls), wenn die Pulslänge t_p so gewählt wird, daß die Magnetisierung damit um 180° gedreht wird. η beschreibt den Verstärkungsfaktor, er tritt bei magnetisch geordneten Substanzen auf (siehe Kapitel 4.4) und führt dazu, daß mitunter Pulsleistungen für die Anregung benötigt werden, die um mehrere Größenordnungen kleiner ausfallen, als ohne Verstärkung. Für die Verstärkung des Proben Signals gilt die gleiche Argumentation.

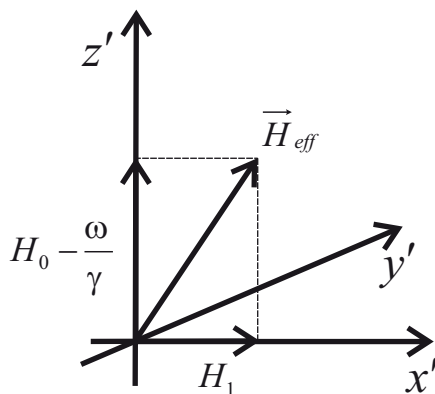


Abbildung 3.2: Wird im rotierenden Koordinatensystem zusätzlich zum äußeren Magnetfeld H_0 (entlang der z -Achse) ein magnetisches Wechselfeld H_1 angelegt, (entlang der x' -Richtung) resultiert ein effektives Magnetfeld H_{eff} .

3.7 Hahnsches Spin-Echo

Die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Spektren wurden mit der von Erwin Hahn [4] beschriebenen Methode der Spin-Echos aufgenommen. Abbildung 3.3 zeigt schematisch die entsprechende Pulssequenz und ihren Einfluß auf das sich anfangs im Gleichgewicht befindliche Magnetisierungssystem (Abb. 3.4).

Durch Anwenden der Echo-Sequenz kann man die Kernspinresonanz auch in inhomogenen aber zeitlich konstanten Magnetfeldern durchführern, zudem sind störende Ausschwinger des Probenkopfes nicht mehr relevant. Das Spin-Echo-Verfahren macht von der Tatsache Gebrauch, daß zu den oben erwähnten irreversiblen Prozessen auch reversible Phänomene, wie zum Beispiel Inhomogenitäten des magnetischen Feldes, zum Verlust der Phasenkohärenz führen. Dies verursacht eine Verteilung von Präzessionsfrequenzen. Der erste Puls einer solchen Hahnschen Sequenz (hier in x' -Richtung) dreht die Magnetisierung in die $x'y'$ -Ebene. Dort beginnen die einzelnen magnetischen Momente wegen der beschriebenen lokal variierenden Felder und der damit unterschiedlichen Präzessionsfrequenzen zu dephasieren. Würde man nun das Signal detektieren, wäre ein FID² zu beobachten. Ein nach der variablen Wartezeit τ eingestrahelter 2. Puls dreht die Magnetisierung (im Bild um die $-x'$ -Richtung) um 180° , so daß die schnelleren Komponenten von den Langsameren wieder eingeholt werden, und zum Zeitpunkt 2τ nach dem ersten Puls ein Spin-Echo resultiert. Das heißt, zum Echozeitpunkt heben sich alle reversiblen Prozesse auf und es resultiert eine erneute Phasenkohärenz. In Abbildung 3.5 ist ein Hahnsches Echo, bestehend aus Real- und Imaginärteil gezeigt. Aus der Fouriertransformation der zweiten Echohälfte läßt sich das Kernresonanzspektrum gewinnen. Diese beschriebene Sequenz wird mit variablem Abstand τ zur Bestimmung von T_2 verwendet. Denn durch die veränder-

²FID: Free Induction Decay

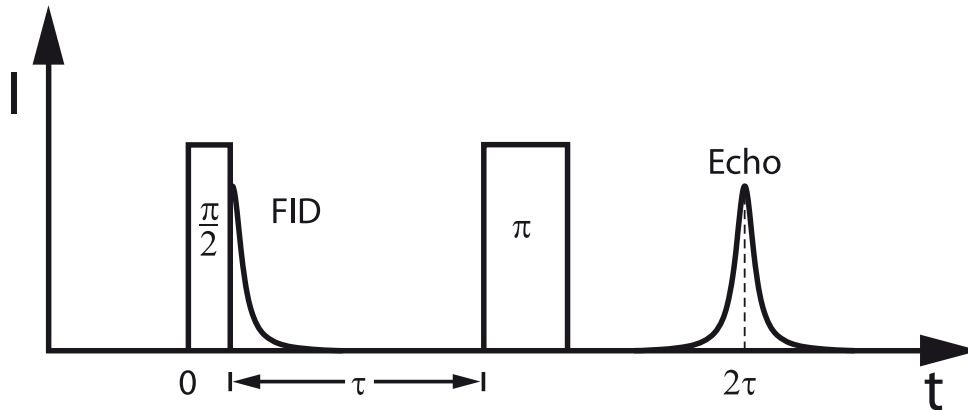


Abbildung 3.3: Pulsfolge zur Erzeugung eines Spin-Echos. Nach 2τ erscheint das Echo. I bezeichnet die Signalintensität. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Pulslängen nicht maßstabsgerecht gezeichnet. Im Experiment sollten sie vernachlässigbar lang sein.

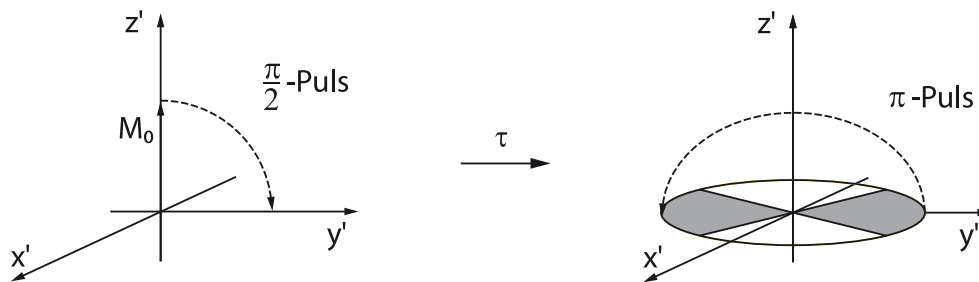


Abbildung 3.4: Links: Nach dem $\pi/2$ -Puls wird die Magnetisierung in die $x'y'$ -Ebene geklappt. Rechts: Der π -Puls dreht, bei gleichbleibender „Umlaufrichtung“, die dephasierte Magnetisierung um 180° , was nach 2τ zu einem Echo führt.

liche Wartezeit τ nimmt die Echoamplitude ab, da die Pulsfolge keine Einflüsse auf irreversible Prozesse ausüben kann, und es läßt sich damit der reversible vom irreversiblen Teil trennen.

3.7.1 Messung und Auswertung

Alle in der vorliegenden Arbeit gezeigten Kernspinresonanzexperimente wurden bei $T=4,2$ K und im Nullfeld aufgenommen. Dies konnte entweder direkt in den Heliumtransportbehältnissen unabgestimmt oder in einem Kryostaten mit abgestimmten Probenköpfen geschehen. Der Vorteil der abgestimmten Messungen war das aufgrund der Güte $Q>1$ bessere Signal-zu-Rausch-Verhältnis, allerdings war diese Methode mit einem immens größeren Zeitaufwand verbunden.

Aus der Entwicklung der Boltzmann-Verteilung (Gl. 3.5) folgt generell für die NMR-

Experimente die Tendenz, daß sich das NMR-Signal proportional zum Inversen der Meßtemperatur verhält. Ebenso erhält man aus Gl. 3.5, daß das erhaltene Meßsignal (in erster Näherung) auch proportional zur Resonanzfrequenz ν ist. In den meisten Fällen genügt es in der NMR selten, aufgrund des zu schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, Aussagen aus Einzelschußexperimenten zu gewinnen. Deshalb ist es notwendig, viele (zum Teil einige Tausend) Aufnahmen zu addieren. Dabei ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis direkt proportional zur Quadratwurzel der Anzahl der Aufnahmen. Die Wiederholzeit W , also die Zeit zwischen zwei Scans, muß so gewählt sein, daß das Spinsystem wieder in sein thermisches Gleichgewicht zurückrelaxieren kann. Als Faustformel dient hierbei, daß $5 \cdot T_1 < W$ sein sollte. Ein weiterer wichtiger Punkt der bei der NMR-Messung zu beachten ist, dies gilt insbesondere für Proben mit großem Verstärkungsfaktor oder für Proben mit großer Zahl an „wirksamen“ Kernspins, ist die genaue Kontrolle der eingestrahlten Rf-Leistung. Dies ist z.B. über eine Koppelspule mit einer Windung möglich. Ist die Leistung zu groß, so ist es möglich die Magnetisierung zu „überdrehen“, somit ist das entstandene Meßsignal wenig aussagekräftig.

Die Spektren in den Kapiteln 5 und 6 wurden auf zwei Arten ausgewertet. In Abb. 3.5 ist ein Beispiel für ein typisches NMR-Spin-Echo gezeigt. Dieses besteht aus einem Real- und Imaginär-Teil. Das Signal wird nach einer Baseline-Korrektur bis zur Echomitte abgeschnitten und anschließend fouriertransformiert. Das jetzt im Frequenzraum vorliegende Signal wird um die Anregungsbreite ausgeschnitten. Jetzt ist es möglich, die dabei entstandenen Fourier-Signale über den Meßfrequenzen aufzutragen. Die meisten Ge-Spektren wurden auf diese Art ausgewertet um auch kleinste Strukturen im Spektrum sichtbar zu machen. Eine andere Möglichkeit der Auswertung ist eine zusätzliche Integration nach der Fouriertransformation. Damit erhält man zu jeder Meßfrequenz einen Meß-Punkt, dessen Signalamplitude proportional zur Echofläche ist. Viele der Ga- und Mn-Spektren wurden mit dieser Methode ausgewertet.

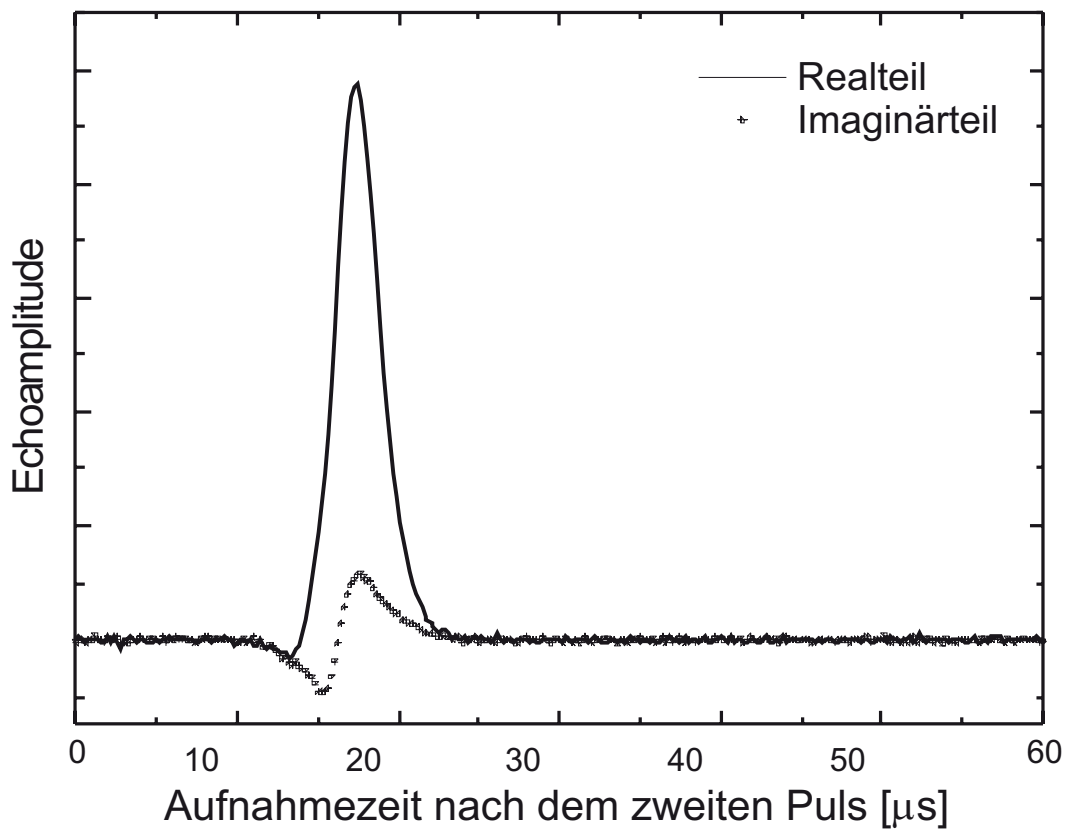


Abbildung 3.5: Summation über 2000 Echo-Scans an ^{73}Ge (20,6MHz) mit einem abgestimmten Probenkopf am MSL-Spektrometer im Nullfeld bei 4,2K. Aufgenommen wurde mit Pulslängen von $1\mu\text{s}$ und $2\mu\text{s}$ und einem Abstand τ von $30\mu\text{s}$. Um mögliche Ausschwin-ger nicht zu detektieren wird nach dem zweiten Puls eine gewisse Zeitspanne (Totzeit) nicht aufgenommen. Die Zeitachse beginnt somit nach dem Ende der Totzeit.

Kapitel 4

Kernresonanz an magnetisch geordneten Proben

Im Gegensatz zum Thema des letzten Kapitels sollen nun spezielle Anforderungen dieser Arbeit erläutert werden. Dazu zählen die Messungen an magnetisch geordneten Systemen, die u.a. durch Verstärkungsfaktoren oder die Möglichkeit der Nullfeld-NMR, im Vergleich zur konventionellen NMR, eine „Sonderstellung“ einnehmen.

4.1 Magnetische Eigenschaften aufgrund der Elektronenkonfiguration

Betrachtet man die Ionen der Reihe der Seltenen-Erden, so stellt man eine beeindruckende Vielfalt der magnetischen Eigenschaften fest. Die chemischen Eigenschaften der dreiwertigen Ionen sind einander sehr ähnlich, da die äußersten e^- -Schalen die abgeschlossene Xenon Konfiguration $5s^25p^6$ zeigen. Lanthan, das erste Element der Selten-Erd-Reihe zeigt eine völlig leere 4f-Schale (La^0 oder La^{3+}), Cer, das folgende Element der Reihe, besitzt ein 4f-Elektron (Ce^{3+}) [oder aber Ce^0 mit $4f^26s^2$ -Konfiguration] und deren Anzahl steigt bis zum Lutetium mit $4f^{14}$ womit die 4f Schale vollständig gefüllt ist. Somit zeigen die teilweise gefüllten 4f- oder 3d- Schalen in intermetallischen Verbindungen magnetische Momente $\vec{\mu}_{4f}$ bzw. $\vec{\mu}_{3d}$, die äußeren s -oder p-Bänder spielen hingegen für das magnetische Moment nur eine unbedeutende Rolle. Diese Elektronenmomente sind etwa drei Größenordnungen größer als die Kernmomente und durch die NMR-Experimente nicht direkt zugänglich, sind aber für die Vielfalt der magnetischen Eigenschaften verantwortlich.

4.1.1 4f-Elektronen-Schalen

Die 4f-Schale liegt tief im Innern des Atoms und wird durch die außen liegenden Elektronenschalen weitgehend abgeschirmt [5]. Dadurch sind, mit wenigen Ausnahmen

wie beispielsweise des Cers, die magnetischen Momente der Seltenen-Erden lokalisiert und deren Größe durch den Gesamtdrehimpuls des Grundzustandes gegeben. Dieser läßt sich gemäß den Hund'schen Regeln berechnen. Der Radius einer 4f-Schale ($\approx 0,05nm$) ist viel kleiner als der typische interionische Abstand ($\approx 0,35nm$) wodurch eine direkte Wechselwirkung zweier R-Atome nicht stattfindet, statt dessen kommt es zur indirekten Wechselwirkung der R-Atome über die 6sp - und 5d Leitungselektronen.

4.1.2 3d-Elektronen-Schalen

Im Gegensatz zu den 4f-Schalen liegen die 3d-Schalen weiter außen, und damit findet keine Abschirmung dieser statt. Zusätzlich findet man eine größere räumliche Ausdehnung der 3d-Wellenfunktion im Vergleich zu den 4f-Wellenfunktionen. Somit ist die Tendenz zur Lokalisierung größer. Bei Mangan, dem hier behandelten Übergangsmetall, zeigt sich bei großem Abstand der Mn-Atome eine Tendenz zur Lokalisierung, bei Überlapp der Wellenfunktionen, bei kleinem Mn-Mn-Abstand bilden sich jedoch breite 3d-Bänder aus. Damit verschwindet das magnetische Moment völlig.

4.2 Das effektive Feld am Kern

In Kapitel 3.4 wurde die Resonanzbedingung $\omega_{res} = \gamma H_0$ genannt. An dieser Stelle soll näher auf den Term H_0 eingegangen werden, der im folgenden als \vec{H}_{eff} bezeichnet wird. Die effektive magnetische Flußdichte am Kern \vec{H}_{eff} ist für magnetisch geordnete Proben nicht direkt proportional zum von außen angelegten Feld \vec{H}_{ext} , wie es bei magnetisch ungeordneten Proben der Fall ist. Das effektive Feld am Ort des Kerns setzt sich zusammen aus dem (wenn vorhanden) externen Feld, dem Lorentz-Feld, dem Entmagnetisierungsfeld, dem Dipolfeld und dem Hyperfeinfeld:

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{ext} + \vec{H}_L + \vec{H}_{ent} + \vec{H}_D + \vec{H}_{hf}, \quad (4.1)$$

$\vec{H}_L = \frac{4}{3}\pi\vec{M}_s$ nennt man das Lorentz-Feld. M_S ist die spontane Magnetisierung. $\vec{H}_{ent} = -\mathbf{D}\vec{M}$ bezeichnet das Entmagnetisierungsfeld, welches von der Probengeometrie und der \vec{M} -Richtung abhängt. Dabei ist \mathbf{D} der Entmagnetisierungstensor und \vec{M} die Probenmagnetisierung. Innerhalb der Lorentzkugel wird das Dipolarfeld \vec{H}_D berechnet [13]:

$$\vec{H}_D = \sum_i \frac{3(\vec{\mu}_i \vec{r}_i) \vec{r}_i - \vec{r}_i \vec{r}_i \vec{\mu}_i}{r_i^5} \quad (4.2)$$

Den letzten Beitrag zu Gleichung 4.1 \vec{H}_{hf} nennt man das Hyperfeinfeld. Unter der Hyperfeinwechselwirkung versteht man im Allgemeinen die magnetische Wechselwirkung des Kerns mit den ihn umgebenden Elektronen. Und dementsprechend gehen die Hyperfeinfelder aus der Wechselwirkung der magnetischen Momente des

Kerns und der Spin- und Bahnmomente der Elektronen hervor. Über die Fermi-Kontaktwechselwirkung können nur die s-Elektronen, die eine nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern aufweisen, direkt mit dem Kern wechselwirken. Der Hyperfeinanteil des effektiven Feldes \vec{H}_{eff} läßt sich in Selten Erd-Mangan-Verbindungen für nichtmagnetische Plätze (wie Ge und Ga) schreiben als:

$$\vec{H}_{hf} = \vec{H}_{N,R} + \vec{H}_{N,Mn} + \vec{H}_D \quad (4.3)$$

dabei beschreibt $\vec{H}_{N,R}$ den Anteil des Feldes, der von den Momenten der Seltenen-Erden polarisierten s- und p-artigen Leitungselektronen herrührt. Der Anteil der Polarisation, der von den Mangan-Momenten stammt ist $\vec{H}_{N,Mn}$. Beide Beiträge überlagern sich. Auch für Selten-Erd-Metalle mit $L=0$ und $S \neq 0$ sind polarisierte Elektronen die Hauptursache für das Vorhandensein eines effektiven Feldes am Kern. Betrachtet man sich das Hyperfeinfeld am Manganplatz für $R=Lu$, also einen nichtmagnetischen ($\vec{H}_{N,R}$ fällt aus) Vertreter mit vollbesetzter 4f Schale, so wird \vec{H}_{hf} zu:

$$\vec{H}_{hf} = \vec{H}_{cp} + \vec{H}_s + \vec{H}_{orb} + \vec{H}_{N,Mn} + \vec{H}_D \quad (4.4)$$

\vec{H}_{cp} bezeichnet man als Core-Polarisation (Rumpfpolarisation). Sie wird verursacht, durch die Polarisation kernnaher Elektronen durch die nicht abgeschlossenen 3d-Elektronenschalen, die dann einen Beitrag zum Hyperfeinfeld liefern. Die Eigenpolarisation \vec{H}_s beschreibt den Anteil am Hyperfeinfeld, den die eigenen 3d-Elektronen durch Polarisation von Leitungselektronen verursachen. \vec{H}_{orb} ist der Anteil am Hyperfeinfeld, der von nicht ausgelöschten Bahnanteilen des Mangans beigetragen wird, und ist zusammen mit dem Dipolfeld verantwortlich für die Anisotropie des Hyperfeinfeldes. $\vec{H}_{N,Mn}$ ist das transferierte Hyperfeinfeld. Darunter versteht man den Anteil, den 3d Elektronen benachbarter Mn-Atome über die Polarisation von s-artigen Leitungselektronen liefern.

4.2.1 Nullfeld NMR

Für magnetisch geordnete Proben ist es möglich, ohne ein von außen angelegtes Feld, NMR-Experimente durchzuführen. Eine solche Probe, die aus mehreren Domänen besteht, besitzt ohne äußeres Feld keine makroskopische Magnetisierung und somit entfällt das Entmagnetisierungsfeld. Aus Gl. 4.1 wird:

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{hf} + \frac{4\pi}{3}M. \quad (4.5)$$

Das Vorhandensein dieses Terms ermöglicht die NMR im Nullfeld, die dabei entstehenden internen Felder können mehrere 100 T groß werden [5]. Ein experimenteller Vorteil der Nullfeld NMR besteht darin, daß Messungen bei 4,2 K direkt in den Helium-Transportbehältnissen durchgeführt werden können, und somit langwierige Einkühlprozesse vermieden werden können.

4.2.2 Anisotrope Hyperfeinwechselwirkung

Wie oben schon erwähnt führt das Dipolarfeld \vec{H}_D , hervorgerufen durch die 3d Momente, sowie die Anteile am Feld, die durch die nicht ausgelöschten Bahn-Momente der 3d Elektronen verursacht werden, zu einem anisotropen Hyperfeinfeld. D.h. die Zeeman-Frequenz im Nullfeld hängt von der Orientierung der magnetischen Momente relativ zu den Achsen des Hyperfeinfeldtensors ab. Wird eine hexagonale Struktur vorausgesetzt, so kann man für das anisotrope Hyperfeinfeld ansetzen:

$$\vec{H}_{hf} = \vec{H}_{iso} + \frac{1}{2}\vec{H}_{an}(3\cos^2\theta - 1) \quad (4.6)$$

dabei beschreibt θ wieder den Winkel zwischen dem Moment und in diesem Falle der c-Achse des Kristalls. Für die daraus resultierende, anisotrope Zeeman-Frequenz folgt:

$$\nu(\theta) = \nu_{iso} + \frac{1}{2}\nu_{an}(3\cos^2\theta - 1). \quad (4.7)$$

Über die Kenntnis der Anisotropie des Hyperfeinfeldes (oder auch der Quadrupolwechselwirkung) ist es möglich, Aussagen über die Spinpolarisation (Ladungsverteilung) in der untersuchten Probe zu tätigen.

4.3 Die Quadrupolwechselwirkung

Die bisherigen Betrachtungen (siehe Kapitel 3.4) beschäftigen sich mit der magnetischen Wechselwirkung am Kern und den Effekten bezüglich der Kernspinresonanz. In diesem Abschnitt soll die Wirkung eines elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort untersucht werden, wie er für Kerne mit $I > \frac{1}{2}$ auftritt und zu einer teilweisen Beseitigung der m_I -Entartung führt. Im folgenden sollen nur Wechselwirkungen des elektrischen Kernquadrupolmoments Q mit dem Feldgradienten ∇E , der durch die ihn umgebenden Ladungsverteilung entsteht, berücksichtigt werden. Ein elektrisches Dipolmoment existiert für Kerne nicht. Der entsprechende Hamilton-Operator lautet [6]:

$$\mathcal{H}_q = \mathbf{Q} \cdot \nabla \mathbf{E} = \sum_{\mathbf{m}} \mathbf{Q}_2^{\mathbf{m}} (\nabla \mathbf{E})_2^{-\mathbf{m}} \quad (4.8)$$

wobei der Tensor \mathbf{Q} den Quadrupolanteil der Ladungsverteilung im Kern beschreibt. Seine irreduziblen Komponenten in kartesischer Nomenklatur schreibt man als:

$$\begin{aligned} Q_2^0 &= \frac{eQ}{2I(2I-1)}(3I_z^2 - I^2) \\ Q_2^{\pm 1} &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} \frac{\sqrt{6}}{2} [I_z(I_x \pm iI_y) + (I_x \pm iI_y)I_z] \\ Q_2^{\pm 2} &= \frac{\sqrt{6}eQ}{4I(2I-1)}(I_x \pm iI_y)^2. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Der elektrische Feldgradient, definiert über den Tensor ∇E , schreibt sich in kartesischen Koordinaten:

$$\begin{aligned}(\nabla E')_0 &= \frac{1}{2}V_{zz} \\(\nabla E')_{\pm 1} &= -\frac{1}{\sqrt{6}}(V_{xz} \pm iV_{yz}) \\(\nabla E')_{\pm 2} &= \frac{1}{2\sqrt{6}}(V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}).\end{aligned}\tag{4.10}$$

Dabei setzt man voraus, daß das elektrostatische Potential nur durch Ladungen außerhalb des Kerns hervorgerufen wird, und somit die Laplace-Gleichung $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ Gültigkeit besitzt. In Gleichung (4.8) verschwinden unter der Summe alle Terme mit $n = \pm 1$, wenn man die z-Achse in die ausgezeichnete Richtung der Hauptachse des Tensors \mathbf{Q} legt, da in diesem Hauptachsensystem natürlich alle Diagonalelemente von V_{ij} identisch Null sind.

Der Hamilton-Operator vereinfacht sich für eine axialsymmetrische Anordnung (d.h. $V_{xx} = V_{yy}$, $(\nabla E)_2^{\pm 2} \equiv 0$) zu folgendem Ausdruck:

$$\mathcal{H}_q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar^2}(3I_z^2 - I^2)\tag{4.11}$$

mit den Energieeigenwerten:

$$E_m = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}[3m^2 - I(I+1)]\tag{4.12}$$

und den daraus resultierenden Übergangsfrequenzen [9]:

$$\nu_{m+1,m} = \frac{E_{m+1} - E_m}{h} = \frac{3eQV_{zz}}{2I(2I-1)h}(|m| + \frac{1}{2}) = \nu_q(|m| + \frac{1}{2})\tag{4.13}$$

ν_q bezeichnet man als Quadrupolfrequenz. In der NMR zeigt sich ν_q als Abstand der beiden ersten Satelliten, oder der halbe Abstand zwischen den beiden nächsten Satelliten usw. Für einen halbzahligen Spin erwartet man $I - \frac{1}{2}$ Übergangsfrequenzen, für einen ganzzahligen Spin I verschiedene Übergangsfrequenzen.

4.3.1 Zeeman-Wechselwirkung mit Quadrupolaufspaltung

Für ein System in dem gilt $\nu_z > \nu_q$, in dem also die Zeeman-Wechselwirkung gegenüber der Quadrupolwechselwirkung dominiert, bietet sich eine Transformation des Feldgradiententensors in das Koordinatensystem an, in dem \vec{H}_{eff} die z-Achse stellt. Wählt man die Konvention $|V_{xx}| < |V_{yy}| < |V_{zz}|$ so gilt für den Asymmetrieparameter η , der die Abweichung von der axialen Symmetrie angibt:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \quad (4.14)$$

Das System läßt sich nun mit dem Gesamthamiltonoperator:

$$\mathcal{H}_{ges} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_q \quad (4.15)$$

beschreiben, der sich aus der Summe der Zeeman- und Quadrupol-Terme darstellt. Die Energieniveaus lassen sich gemäß Störungstheorie 2. Ordnung entwickeln ($E_m = E_m^0 + E_m^1 + E_m^2$) und man erhält für die Übergangsfrequenzen [7]:

$$\begin{aligned} \nu_{m,m-1} = & \nu_z + \frac{\nu_q}{2} \left(m - \frac{1}{2}\right) \left[(3\mu^2 - 1) - \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi \right] \\ & + \frac{\nu_q^2}{32\nu_z} (1 - \mu^2) \left[\{102 m(m-1) - 18 I(I+1) + 39\} \mu^2 \left(1 + \frac{2\eta}{3} \cos 2\phi\right) \right. \\ & \quad \left. - \{6 m(m-1) - 2I(I+1) + 3\} \left(1 - \frac{2\eta}{3} \cos 2\phi\right) \right] \\ & + \frac{\eta^2 \nu_q^2}{72\nu_z} \left[24 m(m-1) - 4 I(I+1) + 9 \right. \\ & \quad \left. - \{30 m(m-1) - 2 I(I+1) + 12\} \mu^2 \right. \\ & \quad \left. - \left\{ \frac{51}{2} m(m-1) - \frac{9}{4} I(I+1) + \frac{39}{4} \right\} \cos^2 2\phi (\mu^2 - 1)^2 \right] \end{aligned} \quad (4.16)$$

mit $\mu = \cos \theta$.

Der EFG am Kern kann somit durch ν_q, η, θ und ϕ charakterisiert werden. Hierbei ist θ der Winkel zwischen der z-Achse des Hauptachsensystems und der Richtung des Magnetfeldes und ϕ der entsprechende Winkel in der xy-Ebene. Betrachtet man sich nur die erste Ordnung, wird der Zentralübergang ($-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$) durch die Quadrupol-Wechselwirkung nicht verschoben. Die Satelliten liegen dann symmetrisch dazu. In zweiter Ordnung beobachtet man auch eine Verschiebung des Zentralübergangs. Gleichung (4.16) zeigt die Abhängigkeit der Resonanzverschiebung von der Winkeleinstellung zwischen Magnetfeld und der z-Achse des Hauptachsensystems. Bei Pulverproben wird sich natürlich eine Winkelverteilung einstellen und somit ein gemittelttes Pulverspektrum, dessen Breite auch von ν_q abhängt. Damit ist eine Kenntnis von Stärke und Orientierung des elektrischen Feldgradienten für Untersuchungen bezüglich Breite und Form des Spektrums unerlässlich.

4.3.2 Quadrupolwechselwirkung mit Zeeman-Aufspaltung

Liegt eine dominante Quadrupol-Wechselwirkung im Vergleich zur Zeeman-Wechselwirkung, (d.h. $\nu_q > \nu_z$) vor, so transformiert man zweckmäßig das Magnetfeld in das Hauptachsensystem des elektrischen Feldgradienten-Tensors. Der Gesamthamiltonoperator ist dabei gegeben:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_q + \mathcal{H}_z \quad (4.17)$$

wobei \mathcal{H}_q durch 4.11 gegeben ist.

$$\mathcal{H}_z = -\hbar\Omega(I_z \cos\theta + I_x \sin\theta \cos\phi + I_y \sin\theta \sin\phi) \quad (4.18)$$

oder:

$$\mathcal{H}_z = -2\pi\nu_z \left[\frac{1}{2} \sin\theta (I_+ e^{-i\phi} + I_- e^{i\phi} + I_z \cos\theta) \right] \quad (4.19)$$

hierbei ist $\Omega = \gamma H_{eff}$, wobei H_{eff} das am Kern effektiv wirksame magnetische Feld darstellt. Im resultierenden charakteristischen Zeeman-Polynom kommt der azimuthale Winkel ϕ nicht mehr vor, und ist damit für die Energieeigenwerte nicht von Bedeutung. Fehlt H_{eff} so gibt es, wie bereits erwähnt, $I + \frac{1}{2}$ (halbzahlige Spins) oder $I+1$ (ganzzahlige Spins) zweifach entartete Energieniveaus. Das Zeeman-Feld sorgt für eine Aufhebung dieser Entartung und für $m > \frac{1}{2}$ folgt:

$$E_{\pm m} = A[3m^3 - I(I+1)] \mp m\hbar\Omega \cos\theta \quad (4.20)$$

mit $A = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)}$.

Aufgrund der I_x und I_y Terme in Gl. (4.18) kommt es zu Mischzuständen benachbarter Wellenfunktionen (Ψ_m, Ψ_{m-1}), die aber vernachlässigbar sind. Nicht so im Falle von $\Psi_{\pm\frac{1}{2}}$ wo es in $\langle \frac{1}{2} | \mathcal{H}_m | -\frac{1}{2} \rangle$ Nichtdiagonalelemente gibt, die von Null verschieden sind und nach entarteter Störungsrechnung zu Mischzuständen in 0. Ordnung kommt. Das heißt, die Mischung der Zustände $\Psi_{\frac{1}{2}}$ und $\Psi_{-\frac{1}{2}}$ führt zu den neuen Zuständen Ψ_- und Ψ_+ , deren Energie durch

$$E_{\pm m} = A \left[\frac{3}{4} - I(I+1) \right] \mp \frac{f}{2} \hbar\Omega \cos\Theta \quad (4.21)$$

gegeben ist, mit

$$f = \left[1 + \left(I + \frac{1}{2} \right)^2 \tan^2\Theta \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.22)$$

und

$$\begin{aligned} \Psi_+ &= \Psi_{+\frac{1}{2}} \sin\alpha + \psi_{-\frac{1}{2}} \cos\alpha \\ \Psi_- &= \Psi_{-\frac{1}{2}} \sin\alpha - \psi_{+\frac{1}{2}} \cos\alpha \end{aligned} \quad (4.23)$$

mit

$$\tan\alpha = \sqrt{\frac{f+1}{f-1}}. \quad (4.24)$$

Für einen Kernspin mit $I = \frac{3}{2}$ erwartet man damit im Falle axialsymmetrischer ($\eta=0$) Aufspaltung 4 Linien:

$$\begin{aligned} \left| \frac{3}{2} \right\rangle &\rightarrow |+\rangle \\ \left| -\frac{3}{2} \right\rangle &\rightarrow |-\rangle \\ \left| -\frac{1}{2} \right\rangle &\rightarrow |+\rangle \\ \left| \frac{1}{2} \right\rangle &\rightarrow |-\rangle \end{aligned} \quad (4.25)$$

Der niederfrequente Übergang $|+\rangle \rightarrow |-\rangle$ besitzt die Frequenz

$$\omega = f\gamma H \cos \Theta = \gamma H [\cos^2 \Theta + (I + \frac{1}{2})^2 \sin^2 \Theta]^{\frac{1}{2}} \quad (4.26)$$

und läßt im Falle $\Theta = 90^\circ$ eine Beschreibung der Zeeman-Aufspaltung mit $\gamma(I + \frac{1}{2})H$ zu.

Betrachtet man den Spezialfall, daß das Zeeman-Feld senkrecht auf die Symmetrieachse steht, d.h. $\theta = 90^\circ$, so fällt die Aufspaltung der $\pm \frac{3}{2}$ Niveaus aus und man beobachtet nur noch ein Paar von Linien:

$$\begin{aligned} |\pm \frac{3}{2}\rangle &\rightarrow |+\rangle \\ |\pm \frac{3}{2}\rangle &\rightarrow |-\rangle \end{aligned} \quad (4.27)$$

Für einen Kernspin von $\frac{7}{2}$, wie ihn beispielsweise Lu trägt, erwartet man damit im Falle von $\Theta = 90^\circ$ und $\eta = 0$ vier Linien: $|\frac{7}{2}\rangle \rightarrow |\frac{5}{2}\rangle$, $|\frac{5}{2}\rangle \rightarrow |\frac{3}{2}\rangle$, $|\frac{3}{2}\rangle \rightarrow |+\rangle$, $|\frac{3}{2}\rangle \rightarrow |-\rangle$ sowie theoretisch den Übergang $|+\rangle \rightarrow |-\rangle$.

Für $\eta \neq 0$ oder zumindest für nicht sehr kleine η werden zwischen entarteten Zuständen wie $|\pm \frac{7}{2}\rangle$ und $|\pm \frac{5}{2}\rangle$ zwei Linienpaare erwartet.

Bei $m > \frac{1}{2}$ ($\Delta m = \pm 1$) kommt es zwischen $\pm m$ und $\pm(m+1)$ zu zwei Übergangsfrequenzen ω_m^+ und ω_m^- welche die Frequenz ω_m , die man in der puren Quadrupolresonanz erhält, ersetzen:

$$\omega_m^\pm = \frac{3A}{\hbar} (2|m| + 1) \pm \Omega \cos \theta. \quad (4.28)$$

Für Spins mit $I > \frac{3}{2}$ zeigt sich also ein Maximum der Zeeman-Aufspaltung 2Ω (für $\theta = 0$), wohingegen sie bei $\theta = 90^\circ$ völlig verschwindet.

4.4 Verstärkungsmechanismen in Blochwänden und Domänen

Magnetisch geordnete Proben zeigen bei der NMR-Analyse sowohl eine Verstärkung der Radiofrequenzamplitude \vec{H}_1 , wie auch eine Verstärkung des NMR-Probensignals selbst. Dieser Verstärkungsfaktor η kann in einer Bloch-Wand zwischen 100 und 10000 liegen, in Weißschen Bezirken zwischen 10 und 1000 [8]. Verantwortlich für die zum Teil immensen Verstärkungsfaktoren ist das etwa drei Größenordnungen größere Elektronenmoment, im Vergleich zum Kernmoment, und dessen, über die Hyperfein-Wechselwirkung ausgeübte „Hebelmoment“ auf das Kernmoment. Somit ist es möglich mit relativ kleinen \vec{H}_1 -Amplituden die Magnetisierung z.B. um 90° ($\frac{\pi}{2}$ -Puls) zu klappen. Allerdings muß man sich bei der Analyse eines so entstandenen Spektrums über die Schwierigkeiten im Klaren sein, die die Verstärkungsfaktoren

prinzipiell auch liefern. Eine Resonanzlinie kann sowohl aus einer Domäne wie auch aus einer Blochwand, und dort wiederum aus deren Mitte oder Randbereich, stammen. In der Mitte einer Wand ist η am größten, somit können wenige Spins aus diesem Bereich eine ähnliche Signalamplitude, wie viele Spins aus dem Randbereich, erzeugen.

4.4.1 Verstärkung innerhalb von Weißschen Bezirken

Betrachtet man, der Einfachheit wegen, eine ferromagnetische Domäne, so liegt das magnetische Moment des betrachteten Ions $\sim g < \vec{J} >$, und damit das Hyperfeinfeld \vec{H}_{hf} am Kern kollinear mit der elektronischen Magnetisierung \vec{M} . Wird nun ein hochfrequentes Wechselfeld $\vec{H}_1(t)$ senkrecht zur elektronischen Gleichgewichtsmagnetisierung \vec{M} angelegt, so wird eine transversale Komponente $\vec{M}_1(t)$ der Magnetisierung erzeugt. Diese oszilliert synchron mit \vec{H}_1 . Ebenso erhält das Hyperfeinfeld \vec{H}_{hf} , welches ja parallel zu $< \vec{J} >$ und damit zu \vec{M} ist, auch eine transversale Komponente $\vec{H}_{hf,t}$:

$$\vec{H}_{hf,t} = \alpha \mu_0 \vec{M}_1 \quad (4.29)$$

dabei ist $\alpha = \frac{H_{hf}}{\mu_0 M}$ eine dimensionslose Konstante für die jeweilige Kernsorte. M ist der Betrag von \vec{M} . Das effektiv am Kern vorhandene Feld \vec{H}_{eff} bewirkt eine präzedierende Komponente \vec{m}_1 der Kern-Magnetisierung. Diese erzeugt ein Gegenfeld \vec{H}_K , das über das Hyperfeinfeld auf die elektr. Magnetisierung wirkt. Es gilt:

$$\vec{H}_K = \alpha \mu_0 \vec{m}_1. \quad (4.30)$$

Führt man eine skalare transversale Suszeptibilität $\chi_e(\omega)$ ein, folgt:

$$\mu_0 \vec{M}_1 = \chi_e (\vec{H}_1 + \vec{H}_K). \quad (4.31)$$

Da \vec{H}_K viel kleiner als \vec{H}_1 approximiert wird, kann man

$$\vec{H}_{hf,t} \approx \eta \vec{H}_1 \quad (4.32)$$

mit dem dimensionslosen Parameter $\eta = \alpha \chi_e$ schreiben. Damit folgt für das effektive Feld am Kernort:

$$\vec{H}_{1,eff} = \vec{H}_1 + \vec{H}_{hf,t} \approx (1 + \eta) \vec{H}_1. \quad (4.33)$$

Gleichphasig mit dem eingestrahlten Wechselfeld wirkt nun auch $\vec{H}_{hf,t}$ am Kernort. η ist der Verstärkungsfaktor. Über das Anisotropiefeld \vec{H}_A gelangt man zu einer Abschätzung für η :

$$\eta = \frac{\vec{H}_{hf}}{\vec{H}_A}. \quad (4.34)$$

4.4.2 Verstärkungsmechanismen in Blochwänden

Betrachtet man eine 180° -Blochwand (siehe Abbildung 4.1), so sorgt ein parallel zu

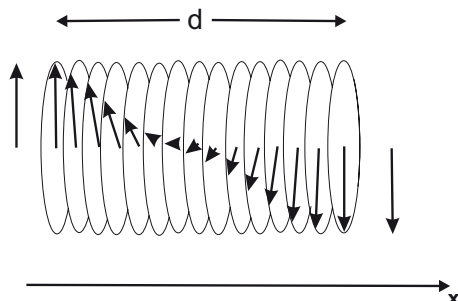


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Spinorientierung in einer 180° -Blochwand.

der Nachbandomänen-Magnetisierung eingestrahltes \vec{H}_1 -Feld dafür, daß die Probe magnetisiert wird. Die Bereiche günstiger Magnetisierung (parallel zu \vec{H}_1) wachsen zu Lasten der Bereiche ungünstiger Magnetisierung (antiparallel zu \vec{H}_1). Es resultiert eine periodische Wandverschiebung dx . Damit geht eine Vergrößerung der mittleren Magnetisierung der Teilchen einher:

$$\delta\bar{M} = \frac{2AM\delta x}{V} = \bar{\chi}_e H_1 \quad (4.35)$$

mit der Fläche A der Blochwand und dem Probenvolumen V . Die Wandverschiebung dx dreht die lokale Magnetisierung innerhalb der Blochwand um den Winkel

$$\delta\varphi = \frac{d\varphi}{dx}\delta x. \quad (4.36)$$

Da sich das Hyperfeinfeld auch um $\delta\varphi$ drehen muß, erfahren die Kerne somit ein hochfrequentes Transversalfeld $\vec{H}_{hf,t}$. Für die Verstärkung gilt :

$$\eta = \frac{\vec{H}_{hf,t}}{\vec{H}_1} \sim \frac{d\varphi}{dx}. \quad (4.37)$$

Das Hyperfeinfeld kann in Blochwänden während einer Periode des eingestrahlten Wechselfeldes wesentlich weiter rotieren, als im Bereichsinnern, was den wie bereits erwähnten größeren Verstärkungsfaktor zur Folge hat [5]. Wie gesehen, folgt das Moment der Elektronen auch der Präzessionsbewegung der Kernmomente nach einem Puls. Somit wird auch die NMR-Signalstärke in gleichem Maße wie der Rf-Puls verstärkt.

Durch die Variation der Anregungsbedingung, d.h. der \vec{H}_1 -Feldstärke, ist es möglich, die Bereichssignale von denen aus der Wand zu trennen. Durch kleine \vec{H}_1 -Amplituden

werden zunächst die in der Wandmitte lokalisierten Kerne angeregt, da hier auch η am größten ist. Die sicherste Aussage läßt sich durch Anlegen eines äußeren Feldes machen, weil es oberhalb der technischen Sättigung keine Signale aus den Wänden mehr gibt. Dann kann η nach [8] auf:

$$\eta(H_0 > H_s) = \frac{H_{hf}}{H_0 + H_A} \quad (4.38)$$

abgeschätzt werden.

4.5 Spiralstrukturen

Die ungeheure Vielfalt an magnetischen Strukturen, speziell in Selten-Erd-Verbindungen, gehen in letzter Konsequenz auf zwei Arten von Wechselwirkungen am Ort der lokalisierten Selten-Erd-Ionen zurück [35]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{iso} + \mathcal{H}_{orb} \quad (4.39)$$

Der erste Ausdruck in Gl. 4.39 geht auf die langreichweitigen oszillativen Austauschwechselwirkungen nach Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida zurück und man kann in erster Näherung schreiben:

$$\mathcal{H}_{iso} = - \sum_{i \neq j} j(\vec{R}_i - \vec{R}_j) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (4.40)$$

Sie hängt also nur vom Skalar-Produkt der Gesamtspins beider beteiligter Ionen ab. Der zweite Term in Gl. 4.39 beschreibt die Bahn-Anteile des Ionen-Moments, welche in charakteristischer Art anisotrop bezüglich z.B. der Kristallachsen sind.

$$\mathcal{H}_{orb} = \mathcal{H}_{cf} + \mathcal{H}_{mc}. \quad (4.41)$$

\mathcal{H}_{cf} beschreibt die (Kristall-Feld)-Anisotropieenergie, welche aus der Wechselwirkung des elektrischen Feldes des Kristalls mit der 4f-Verteilung resultiert. Die Anisotropieenergie kann man klassisch ausdrücken als:

$$\mathcal{H}_{cf} = K_2^0 Y_2^0(\theta) + K_4^0 Y_4^0(\theta) + K_6^0 Y_6^0(\theta) + K_6^6 \sin\theta \cos 6\phi \quad (4.42)$$

dabei sind Y_n^0 die Legendre-Polynome n.-Ordnung. θ und ϕ sind polare Winkel des Drehimpulses \vec{J}_i bezüglich der c- und a-Achse. Wenn die Kristallfeldanisotropie der dominierende Term ist, dann bestimmt sich die Richtung der magnetischen Momente durch die Minima von \mathcal{H}_{cf} . In der Nähe der Néel-Temperatur ist nur der führende Term K_2^0 von Bedeutung.

4.5.1 Bedingung für die Ausbildung von Spiralstrukturen

Betrachten wir N äquidistante Ebenen, welche in sich ferromagnetisch gekoppelt sind. Die Austauschkopplungskonstante zwischen benachbarten Ebenen ist B_1 , die zwischen übernächsten B_2 usw. Zunächst nehmen wir an, daß die Spins in einer Ebene gehalten werden, was eine genügend große Anisotropieenergie voraussetzt. Bezeichnet man mit θ_n den Winkel zwischen Spin-Vektor der n -Ebene und dem Feld und μ als das magnetische Moment jeder Ebene, so schreibt man für die Energie (zur besseren Unterscheidung wird im folgenden allgemeinen Fall für die Kopplung J geschrieben, die Kopplungen B und J sind aber als identisch zu werten):

$$\begin{aligned} E = & - J_1 \sum_n \cos(\theta_{n+1} - \theta_n) - J_2 \sum_n \cos(\theta_{n+2} - \theta_n) \\ & - J_3 \sum_n \cos(\theta_{n+3} - \theta_n) - \dots - \mu H \sum_n \cos(\theta_n). \end{aligned} \quad (4.43)$$

Mit der Randbedingung $\theta_n = \theta_0$ ergibt sich als Lösung des Minimierungs-Problems

$$\theta_{n+1} - \theta_n = q_0 = \text{const} \quad (4.44)$$

wobei man q_0 durch die Minimierung von

$$\frac{E}{N} = -J_1 \cos(q_0) - J_2 \cos(2q_0) - J_3 \cos(3q_0) - \dots \quad (4.45)$$

bestimmt.

Die Minimierung von $\frac{E}{N}$ ergibt

$$\sin(q_0) = 0 \quad \text{oder} \quad q_0 = \pi \quad (4.46)$$

oder:

$$J_1 + 4J_2 \cos(q_0) + 3J_3(4\cos^2(q_0)) + \dots = 0. \quad (4.47)$$

Dabei repräsentiert Gl. 4.46 die ferromagnetische ($q_0 = 0$) oder die antiferromagnetische ($q_0 = \pi$) Lösung und die entsprechende Energie ist:

$$\frac{E}{N} = \mp J_1 - J_2 \mp J_3 - \dots = -\frac{1}{2}J(0) \quad \text{oder} \quad -\frac{1}{2}J(\pi). \quad (4.48)$$

Gl. 4.47 ergibt allerdings eine Schraubenstruktur wenn es, betrachtet man nur B_1 und B_2 , ein q_0 gibt für das gilt [36]:

$$\cos(q_0) = -\frac{B_1}{4B_2} \quad \text{mit} \quad \left| \frac{B_1}{4B_2} \right| < 1. \quad (4.49)$$

In Abb. 4.3 ist die LuMn_6Ge_6 -Struktur in Ebenen-Form dargestellt. Verantwortlich für das Entstehen der antiferromagnetischen Ordnung in dieser Verbindung ist das

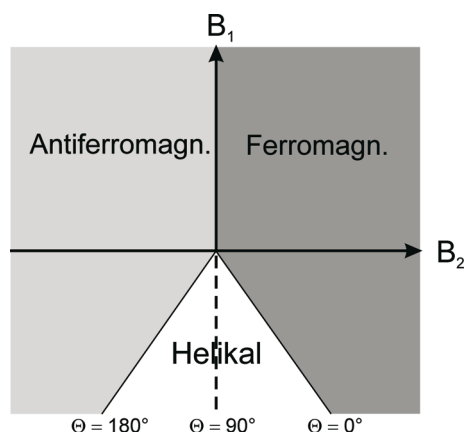


Abbildung 4.2: Über die Kopplungskonstanten $B_{1,2}$ sind gemäß 4.46 und 4.49 ferromagnetische, antiferromagnetische und helikale magnetische Ordnungen „einstellbar“.

Wirken konkurrierender magnetischer Wechselwirkungen. Auf der einen Seite findet sich eine sehr schwache antiferromagnetische Kopplung A_3 zwischen benachbarten Mn-Atomen des Mn-Kagomé-Netzes, die über und unterhalb der Ge(1)/Lu-Ebene liegen. In YMn_6Ge_6 -Verbindungen wurden für $A_3 = -12,2$ K gefunden [24]. Andererseits sind die Kagomé-Ebenen in sich stark ferromagnetisch geordnet. Diese Tatsache konnte bisher in jeder Verbindung des Typs RMn_6Ge_6 nachgewiesen werden. Zudem sind benachbarte Mn-Ebenen ohne eine R-Schicht dazwischen über A_2 (Mn-Ge(2)-Ge(3)-Ge(2)-Mn) stark ferromagnetisch gekoppelt. Die Stärke der ferromagnetischen Kopplung konnte zu $6A_1 + A_2 = 325$ K bestimmt werden.

Betrachtet man sich Gl. 4.49 so zeigt sich der für die Ausbildung einer magnetischen Struktur wesentliche Charakter der langreichweitigen Kopplungskonstanten B_x . Diese für helikale magnetische Ordnung notwendige Bedingung der Austauschkonstanten B_1 und B_2 , wird offensichtlich in den Proben mit $x=0,4$ und $x=0,7$ erfüllt, dort fanden sich in der Neutronenbeugung schon helikale Ordnung der Mn-Momente. Für YMn_6Ge_6 wurde $B_1 = 4,84$ K bestimmt, B_2 zu $-2,16$ K [54].

4.6 Anisotropieenergie und Spiralstrukturen

Mit der in Kapitel 4.5.1 eingeführten Bedingung 4.49 hat man die Möglichkeit anhand der Austauschkonstanten B_x die möglichen Spin-Konfigurationen einer Probe vorherzusagen. Allerdings lassen sich in Bezug auf den Helimagnetismus nur „flache“ Spiralstrukturen beschreiben. Liegen wie in dieser Arbeit z.B. bezüglich der c-Achse geneigte Spiralstrukturen vor ($x=0,4$ und $x=0,7$), so muß man zur Erklärung auf die Anisotropieenergie E_A (4.42) zurückgreifen. Im Allgemeinen ist die Anisotropie bei Selten-Erd-Verbindungen durch den Einfluß des Kristallfeldes auf die

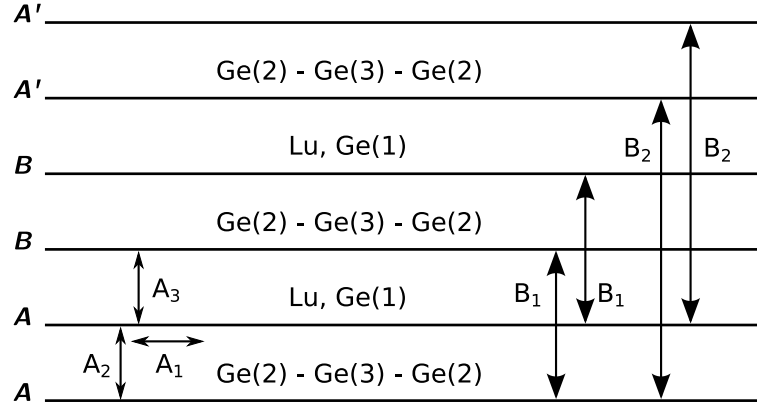


Abbildung 4.3: Gezeigt sind drei Einheitszellen von LuMn_6Ge_6 mit den Austauschkonstanten, die zu der A-A-B-B Struktur führen. Die starken ferromagnetischen Kopplungen A_1 (innerhalb einer Mn-Kagomé-Ebene) bzw. A_2 (Kopplung zwischen zwei benachbarten Mn-Ebenen, zwischen denen keine Selten-Erd-Ebene liegt). Dagegen sind die Mangan-Ebenen ober- und unterhalb der Ge(1)/R-Ebene sehr schwach antiferromagnetisch über A_3 gekoppelt. Die Kopplungskonstanten B entsprechen den langreichweitigen Kopplungen über mehrere Ebenen hinweg, und sind für die Ausbildung der spiralförmigen magnetischen Ordnung im Raum wesentlich.

4f-Elektronen recht ausgeprägt. Für hexagonale Symmetrien kann man die Anisotropieenergie schreiben als [37]:

$$\mathcal{H}_{cf} = -e \sum_i V_{krist}(r_i) \quad (4.50)$$

mit

$$V_{krist} = \sum_l \sum_{m=-l}^l K_{lm} r^l P_l^{|m|}(\cos\theta_i) e^{im\varphi} \quad (4.51)$$

$$\mathcal{H}_{cf} = V_{20} + V_{40} + V_{60} + V_{66} \quad (4.52)$$

mit den Operatoräquivalenten:

$$\begin{aligned} V_{20} &= \alpha K_{00} \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)] \\ V_{40} &= \beta K_{40} \langle r^4 \rangle [35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 3J^2(J+1)^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1)] \\ V_{60} &= \gamma K_{60} \langle r^6 \rangle [231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 105J^2(J+1)^2 J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 \\ &\quad + 735J_z^4 - 525J(J+1)J_z^2 + 40J^2(J+1)^2 + 294J_z^2 - 60J(J+1)] \\ V_{66} &= \gamma K_{66} \langle r^6 \rangle \frac{1}{2} [(J_x + iJ_y)^6 + (J_x - iJ_y)^6] \end{aligned} \quad (4.53)$$

und den Stevens Koeffizienten α, β und γ , die von J, L, S und l abhängig sind. Allerdings ist im Fall der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ -Verbindungen das Selten-Erd-Ion nicht-magnetisch und trägt nicht zur magnetischen Anisotropie bei. Die Anisotropie wird also nur von den 3d-Momenten des Mangan verursacht; daher tragen nur Koeffizienten bis zur vierten Ordnung bei.

Das Kristallfeld kann, wenn es im Vergleich zur Austauschwechselwirkung klein ist, als Störung behandelt werden. Die Anisotropie wird im hexagonalen Fall dann zu:

$$E_A = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (4.54)$$

dabei sind K_1 und K_2 Anisotropiekonstanten und θ der Winkel zwischen der Magnetisierung und der Stapelrichtung der hexagonalen Ebene. Wird nun die Anisotropieenergie als klein gegen die Austauschenergie (der Ebene) so kommt es zur Ausbildung von Spiralstrukturen, in der die Spins gleichförmig in der Ebene rotieren. Allerdings sind diese nun gegen die c-Achse geneigt. Minimiert man Gl. 4.54, so erhält man den Neigungswinkel

$$\cos^2 \theta = -\frac{K_1}{K_2} \quad (4.55)$$

wobei θ wieder der Winkel zwischen c-Achse und der Normalen auf die helikale Ebene darstellt.

Ist dagegen die Anisotropieenergie groß im Vergleich zur Austauschenergie und q_0 klein, so kommen die Momente auf einem Konus um die c Achse zu liegen.

Abb. 4.4 zeigt die Anisotropieenergie E_A aus Gl. 4.54, für den Fall $|K_1| \approx |K_2|$ wie es für die helikale Ordnung der Proben mit $x=0,4$ und $x=0,7$ der Fall ist. Denn die in beiden Proben vorkommende Spiralstruktur läßt sich in erster Näherung jeweils mit $\theta \approx 45^\circ$ beschreiben. Hierfür besitzt dann die Anisotropieenergie das notwendige Minimum. Die in dieser Arbeit, untersuchten Proben und deren magnetische Struktur lassen sich für steigenden Gallium-Gehalt (d.h. anwachsendem x), mit betragsmäßig kleiner werdenden Anisotropiefaktor K_2 beschreiben. Für die Probe mit $x=1$ ($x_{ma}=0,84$), die ferromagnetisch ordnet mit Momenten die gegen die c-Achse um 55° geneigt sind, folgt damit $K_2/K_1 \approx -0,75$. Im Schaubild ist die Anisotropieenergie für diese Verhältnis gezeigt, wie man der Kurve entnehmen kann ist hierbei die Anisotropieenergie für $\theta=90^\circ$ niedriger als für $\theta=0^\circ$, somit ist bewiesen, daß die Blochwandmitte nicht wie auch möglich, ihre Mitte bei $\theta=0^\circ$ hat, sondern bei $\theta=90^\circ$. Also besitzt die ferromagnetische Probe mit $x=1$ Blochwände, deren Winkel zwischen 55° und 125° variieren. Jüngste Untersuchungen an $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ -Einkristallen ($x_{ma}=1$) zeigen ein Verhältnis $K_2/K_1=-0,21$ bei $T=10$ K, dies führt zu einem abgeflachten Minimum der Anisotropieenergie bei $\theta=90^\circ$.

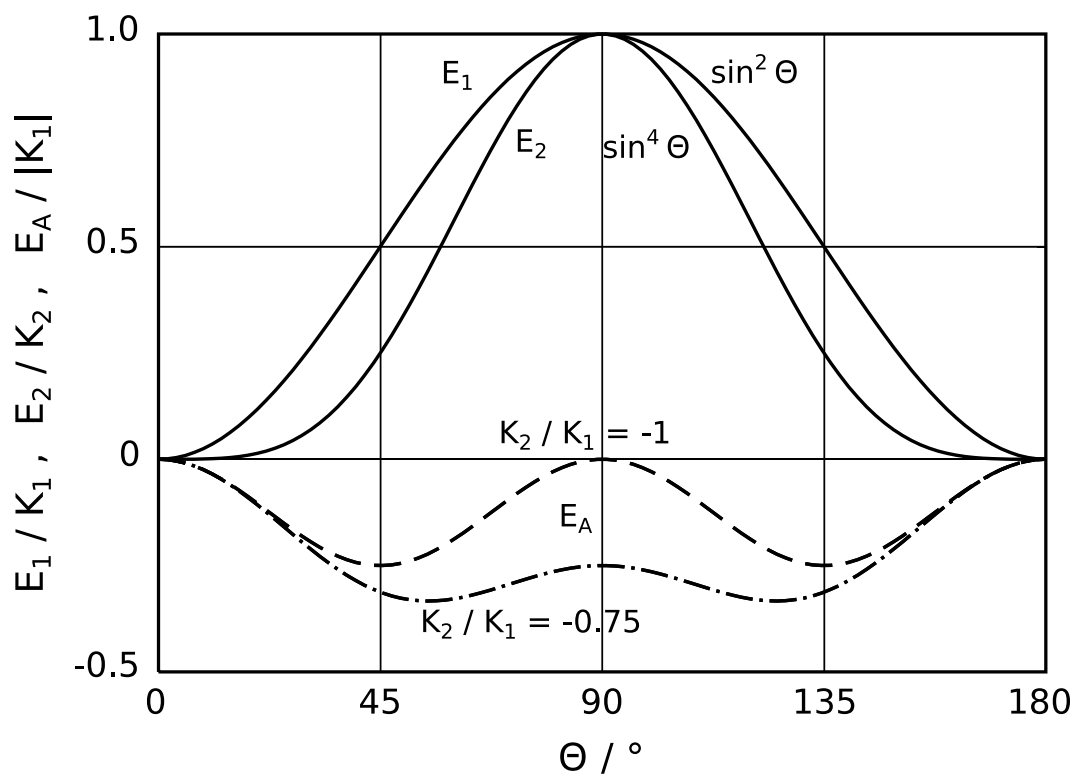


Abbildung 4.4: Rechnung der Anisotropieenergie E_A (Gl. 4.54) und ihrer Beiträge E_1 , E_2 . Die geneigten Spiralstrukturen der $x=0,4$ und $x=0,7$ Proben ($\theta \approx 45^\circ$) lassen sich mit $K_1 < 0 < K_2$ und $|K_1| \approx |K_2|$ beschreiben.

Kapitel 5

Ergebnisse der Kernspinresonanz

Im nun folgenden Kapitel sollen die Ergebnisse der Kernspinresonanzexperimente vorgestellt werden. Das Kapitel ist so gegliedert, daß zuerst die Ergebnisse der LuMn_6Ge_6 -Probe gezeigt werden, weil an ihr viele neue Erkenntnisse gewonnen worden sind, auch im Hinblick auf die Interpretation der mit Ga dotierten Proben. Anschließend werden die Resultate der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ -Proben dargestellt. Dabei werden die Ergebnisse getrennt nach den jeweils untersuchten Kernen aufgezeigt und jeweils die Ergebnisse identischer Ge/Ga-Plätze miteinander verglichen. Alle vorgestellten Messungen wurden mittels der Hahnschen-Echo-Methode (siehe Kap. 3.7) durchgeführt. Für die Pulssequenz mit den Pulsdauern t_x und der Zeit zwischen den Pulsen τ wird die Konvention (t_1) - (τ) - (t_2) verwendet. Einige Spektren sind auch im Anhang A dokumentiert, Beispiele für die Messung der transversalen Relaxation im Anhang B.

5.1 Vorgehen zur Suche nach unbekanntem Resonanzpositionen

Bei NMR-Untersuchungen an magnetisch geordneten Substanzen finden sich oftmals Spektren, die einerseits über einen sehr großen Frequenzbereich „verstreut“ erscheinen und zum anderen zeigen sich nicht selten überlappende Spektren.

Auf der Suche nach diesen Frequenzpositionen kann man natürlich auf die Erwartungen zurückgreifen, die sich aus den strukturellen Daten der Substanz und den Eigenheiten der Kerne ergeben, siehe Kap. 2.3. Selbstverständlich bietet sich auch der Vergleich mit schon bekannten Messungen an physikalisch ähnlichen Systemen an, um die Position grob abschätzen zu können. Um die Resonanzpositionen aber exakt feststellen zu können muß der Frequenzraum Punkt für Punkt untersucht werden, ob und wo Resonanz vorliegt. Nach dieser ersten Untersuchung müssen leistungsabhängige Messungen zur Optimierung, oder gar zur Vervollständigung des Spektrums, durchgeführt werden. Das heißt, daß versucht werden muß, die als optimal

ermittelte Rf-Leistung an jedem Meßpunkt bereitzustellen. Die LuMn_6Ge_6 -Probe ist antiferromagnetisch, dadurch konnte kein Verstärkungsmechanismus erwartet werden, deshalb mußte mit einem abstimmbaren Probenkopf gearbeitet werden. Diese haben aufgrund ihrer verwendeten Kapazitäten und Induktivitäten allerdings nur (zumindest bei kleinen Frequenzen) einen kleinen Frequenzbereich, der gleichbleibende Leistung ermöglicht. So war es notwendig, das Spektrum in viele kleine Frequenzbereiche zu unterteilen, die jeweils, optimal angeregt, zu messen waren.

5.2 Nullfeld-NMR an LuMn_6Ge_6

^{73}Ge trägt selbst kein eigenes magnetisches Moment, wodurch es sich hervorragend eignet um die magnetische Struktur der Probe, auch im Hinblick auf die Gitterordnung zu untersuchen.

In Abbildung 5.1 ist das Nullfeld-Spektrum der LuMn_6Ge_6 bei 4,2 K zwischen 5 MHz und 50 MHz gezeigt. Anhand des Vergleichs mit Messungen aus [24, 26] war schon zu Beginn der Messung an diesem Spektrum klar, daß es sich höchstwahrscheinlich um ^{73}Ge -Resonanzen handeln wird. Dort war im Frequenzbereich zwischen 5 MHz und 32 MHz schon ^{73}Ge nachgewiesen worden. Ungewöhnlich in diesem Zusammenhang erscheint hier die Resonanz bei 48,5 MHz, die klar außerhalb der Ge-Bereiche erscheint und auf den ersten Blick auch mit den Aufspaltungen der anderen Linien nicht zusammen zupassen scheint. Ein weiterer Punkt, der Schwierigkeiten in der Auswertung dieses Spektrums bereitet hat, ist das Auftreten von zwei ausgeprägten Doppelpeakstrukturen zwischen 12,8 MHz und 14,5 MHz und eine weitere zwischen 31,1 MHz und 33,1 MHz. Auch bei diesen Linien wäre eine alleinige Zuordnung zum Germanium, aufgrund der zu stark abweichenden Aufspaltung im Vergleich mit vielen der anderen Linien, nicht plausibel. Die aus der antiferromagnetischen Ordnung der Mangan-Atome in dieser Probe geschlossene Vermutung, daß der in der Lu/Ge(1)-Ebene liegende Ge(1)-Platz ausfallen könnte, kann durch dieses Spektrum verifiziert werden. ^{73}Ge besitzt einen Kernspin von $I=9/2$. Die 27 Linien, die notwendig wären um alle 3 Plätze zu erklären, sind eindeutig nicht vollständig sichtbar. Allerdings sind auch mehr als 18 Linien erkennbar, was zu der Schlußfolgerung führen wird, daß die beiden Ge-Spektren mit dem NMR/NQR¹-Spektrum des ^{175}Lu -Kernspins überlagert erscheinen. Um die eingangs erwähnte interessante Untersuchung der magnetischen Struktur zu unternehmen, ist allerdings eine Zuordnung der gefundenen Resonanzlinien zu ihren jeweiligen Gitterplätzen unumgänglich. Diese Zuordnung ist mit den Mitteln der NMR leider alleine nicht möglich, und es wurde nötig (Kapitel 6.1.1) aus dem Vergleich der gerechneten elektrischen Feldgradienten mit den experimentell erhaltenen Werten die Zuordnung der Frequenzbereiche an die entsprechenden Ge-Plätze vorzunehmen (Tabelle 6.1).

¹Nuclear Quadrupole Resonance

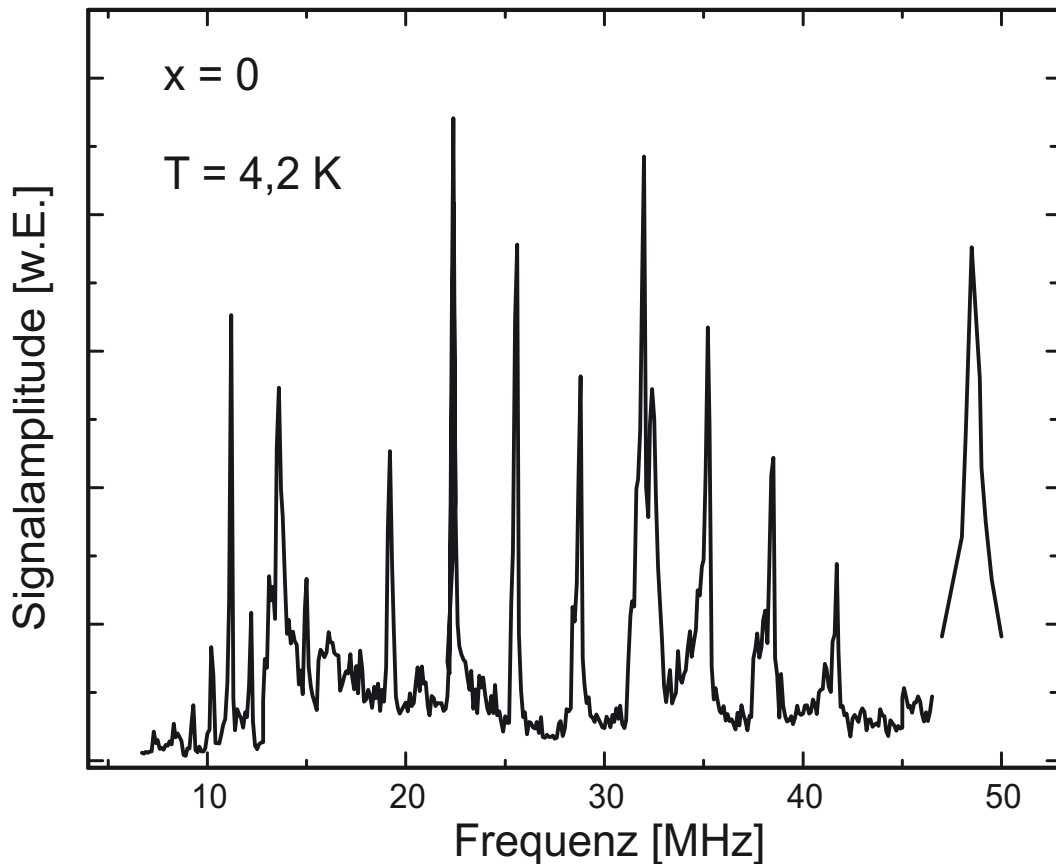


Abbildung 5.1: $^{73}\text{Ge}/^{175}\text{Lu}$ -Spektrum der LuMn_6Ge_6 -Probe aufgenommen bei 4,2 K mit einem abgestimmten Probenkopf. Das Ge-Spektrum setzt sich aus zwei Frequenzbereichen zusammen, die zwei unterschiedlichen Ge-Plätzen entsprechen. Die Messung wurde mit einer Pulssequenz ($1\mu\text{s}$)-($40\mu\text{s}$)-($2\mu\text{s}$) und 4000 Mittelungen am MSL-Spektrometer gemacht, dabei wurde unter optimalen Anregungsbedingungen gemessen. Aufgetragen ist die Fläche unter den Spinechos.

5.2.1 Variation der Anregung

Wie in der Einleitung dieses Kapitels schon erwähnt, ist es bei magnetisch geordneten Substanzen besonders wichtig auf definierte Anregungsbedingungen zu achten. Dazu wurde mittels einer Koppelpule am Probenkopf die in die Probe eingestrahlte Leistung kontrolliert. Bei antiferromagnetischen Proben erwartet man einen im Vergleich sehr kleinen Verstärkungsfaktor. In Abbildung 5.2 ist die Leistungsabhängigkeit der Echoamplitude einer ^{73}Ge -Nullfeldresonanz bei $\nu=25,6$ MHz gezeigt. Aufgetragen sind im Schaubild die Flächen unter den Spinechos. Das Verhalten ist typisch für das oben Erwähnte. Mit kleinen Leistungen ist es äußerst mühsam Resonanzsignale zu detektieren. Mit anwachsender eingestrahler Leistung wird das Echosignal intensiver und gipfelt bei 48 dBm (63 W) in einem Maximum. Damit sind, wie in der

Magnetisierungsmessung (Abb. 2.4) schon beschrieben, ferromagnetische oder Spiralstrukturen durch diese ersten NMR-Untersuchungen schon ausgeschlossen und eine antiferromagnetische Ordnung sehr wahrscheinlich. Aufgenommen wurde diese Messung mit den gleichen Parametern und Pulssequenzen wie schon in Abb. 5.1 erwähnt. Um bei jedem Meßpunkt die identischen Ausgangssituationen herzustellen, wurde nach jedem Meßpunkt der Probenkopf neu abgestimmt.

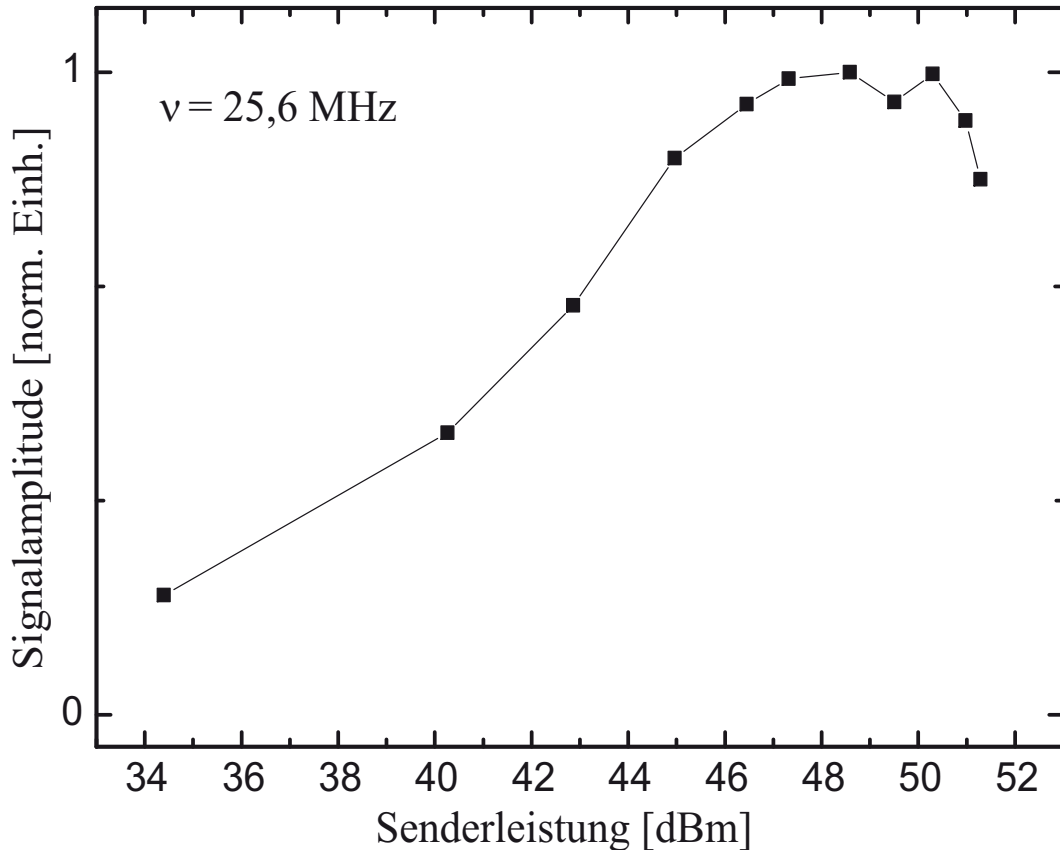


Abbildung 5.2: LuMn_6Ge_6 : Abhängigkeit der Echoamplitude der ^{73}Ge -Nullfeldresonanz $\nu=25,6$ MHz bei 4,2 K von der eingestrahlten Senderleistung des MSL-Spektrometers. Optimale Anregung ergibt sich für 48 dBm, was etwa 63 W entspricht.

5.3 Nullfeld-NMR an $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$

5.3.1 ^{73}Ge -Resonanzen

In diesem Abschnitt werden die ^{73}Ge -Resonanzen der mit Ga dotierten Proben ($x[\text{nominell}]=0,4; 0,7; 1,0$) vorgestellt. Es wird sich zeigen, daß auch hier im Frequenzbereich zwischen 5 MHz und etwa 35 MHz NMR-Resonanzen gefunden wur-

den, die dem Ge zugeordnet werden können. Vor den Spektren wird das leistungsabhängige Verhalten der drei Proben aufgezeigt.

Variation der Anregung

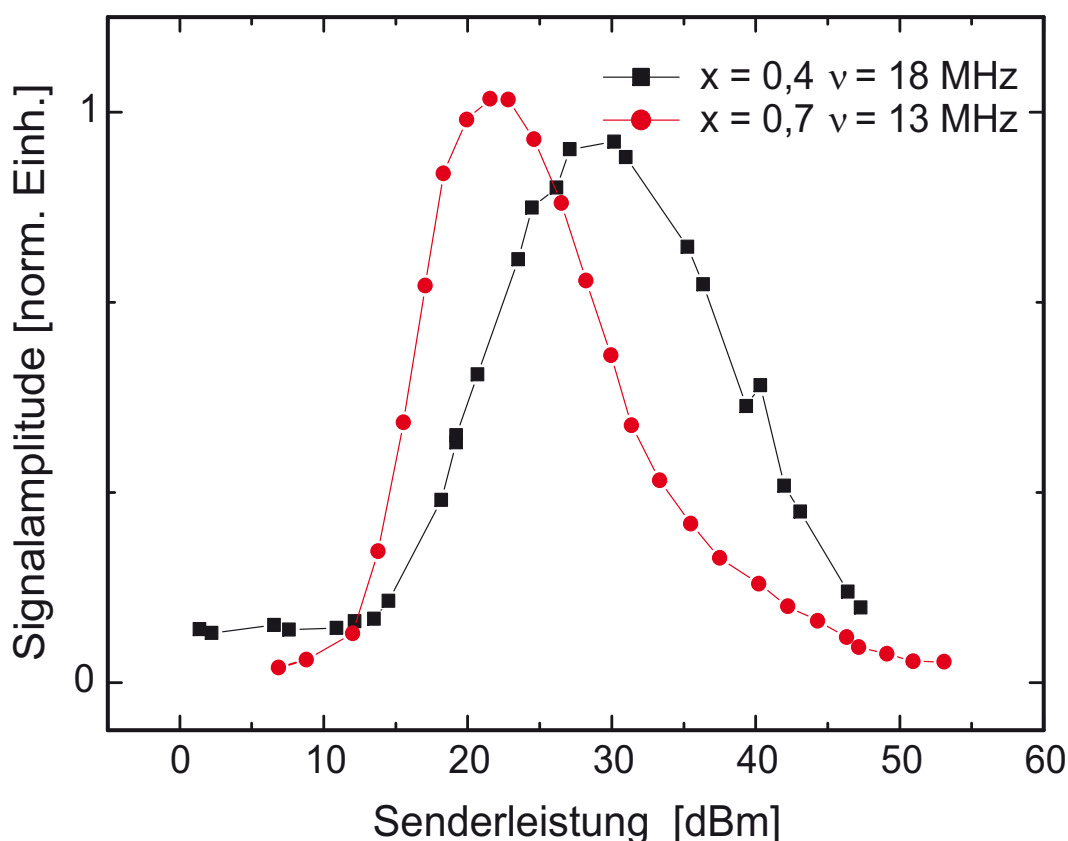


Abbildung 5.3: Abhängigkeit der Echoamplituden der ^{73}Ge -Nullfeldresonanzen $\nu=18\text{ MHz}$ von $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Ga}_{0,4}$ und $\nu=13\text{ MHz}$ bei $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,3}\text{Ga}_{0,7}$ von der eingestrahlten Senderleistung des MSL-Spektrometers. Die Messungen wurden bei $T=4,2\text{ K}$ aufgenommen. Die Verbindungslinien zwischen den Meßpunkten dienen der besseren Übersicht.

In Abbildung 5.3 ist das Verhalten der beiden helikalen Proben mit $x=0,4$ und $x=0,7$ bezüglich der eingestrahlten Rf-Leistung dargestellt. Aufgenommen wurden diese Messungen bei $T=4,2\text{ K}$ im Nullfeld mittels einer Hahnschen-Echo-Sequenz. Dargestellt sind die Integrale über die Fläche unter den Spinechos. Auffällig bei beiden Proben ist das sehr ähnliche Verhalten beider Kurven, wenngleich auch die jeweiligen Maxima bei unterschiedlichen Leistungen auftreten. Das hier gezeigte Verhalten, mit dem relativ steilen Anstieg, der in einem wohldefiniertes Maximum mündet, und anschließend wieder stark abfällt, ist typisch für NMR-Resonanzen, deren Signale rein wandartiger bzw. rein domänenartiger Art sind [45]. Die Verschiebung

des Maximums der Echoamplitude mit der Rf-Leistung weist auf unterschiedliche Verstärkungsfaktoren η in beiden helikalen Strukturen hin (Kapitel 4.4). Um deren Betrag abschätzen zu können, wurden mittels „schneller“ Protonen die Meßspulen des Probenkopfes geeicht. Den Protonen wurde über paramagnetische Elektronenspins einen schnelleren Relaxationspfad bereitgestellt. Dies wurde bei Wasser durch den Zusatz von Cu-Sulfat verwirklicht, und damit die Spuleneichung vorgenommen. Bei fester Frequenz wurde die Probe gemessen, bei der der Verstärkungsfaktor zu bestimmen war, und dabei das Koppelspulensignal aufgenommen. Anschließend wurde mit dem selben Probenkopf und der selben Frequenz die Protonenresonanz im Elektromagneten aufgenommen. Zudem wurde die Amplitude des Koppelspulensignals bestimmt, die einer Anregungsflußdichte von 3,91mT entspricht, dann ist ein $\pi/2$ Puls bei Protonen gerade $1,5\mu\text{s}$ lang. Vergleicht man nun die Koppelspulenamplituden der optimal angeregten ^{73}Ge -Resonanzen mit denen der Protonen, so war die Bestimmung der Verstärkungsfaktoren bei allen drei Ga dotierten Proben möglich. Für die Probe mit $x=0,4$ wurde auf diese Weise ein Verstärkungsfaktor von $\eta \approx 900$ bestimmt. Bei der Probe mit $x=0,7$ waren es $\eta \approx 4000$.

In Abb. 5.4 ist das Verhalten der ferromagnetischen $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ -Probe bezüglich der Leistungseinstrahlung am Probenort gezeigt. Die Aufnahme geschah mit den Einstellungen und Parametern, wie schon bei den oben beschriebenen Kurven. Bemerkenswert sind bei dieser Probe zwei Tatsachen. Beim Vergleich des Verhaltens dieser Probe mit den beiden helikal geordneten Proben fällt der noch größere Verstärkungsfaktor η auf. Er konnte mittels der oben beschriebenen Spuleneichung mit Protonen auf etwa 4500 abgeschätzt werden. Damit zeigt er von allen vier untersuchten Proben erwartungsgemäß den größten Verstärkungsfaktor. Der zweite, insbesondere für die spätere Auswertung und Interpretation der Spektren dieser Probe mit $x=1$, wichtige Punkt, ist das „zweigeteilte“ Verhalten bezüglich der eingestrahlten Leistung. Die Echoamplitude der Resonanz von $\nu=18,8$ MHz geht schon bei relativ geringen Leistungen steil nach oben und zeigt bei 14 dBm ein schön definiertes Maximum. Anschließend fällt die Amplitude wieder stark ab. Bei 14 MHz zeigt sich nach anfänglichem Signalzuwachs dann ein Abfallen der Amplitude und bei großen Leistungen wieder ein starkes Anwachsen auf das Niveau des Maximums der 18,6 MHz-Kurve. Erklärbar ist dieses Verhalten durch unterschiedliche Herkunft der Resonanzen. Das steil ansteigende Verhalten zu Beginn spricht für ein reines Signal aus der Wandmitte (siehe Kapitel 4.4.2). Dort herrscht generell der größte Verstärkungsmechanismus vor. Das Wiederansteigen der Kurve bei der kleineren Frequenz spricht dagegen für ein Signal aus den Rändern der Wände, dort sind die Verstärkungsfaktoren im Vergleich zur Wandmitte erheblich abgefallen, oder aber für Domänensignale. Auch eine Mischung beider „Sorten“ scheint möglich. Bei der Auswertung ist dann zu beachten, daß die beiden unterschiedlichen Bereiche (Wandmitte oder Wandrand/Domäne) im resultierenden Spektrum entsprechend den Winkelverteilungen der Blochwände, oder aber der Spinstellung der Domänen, richtig zugeordnet werden müssen.

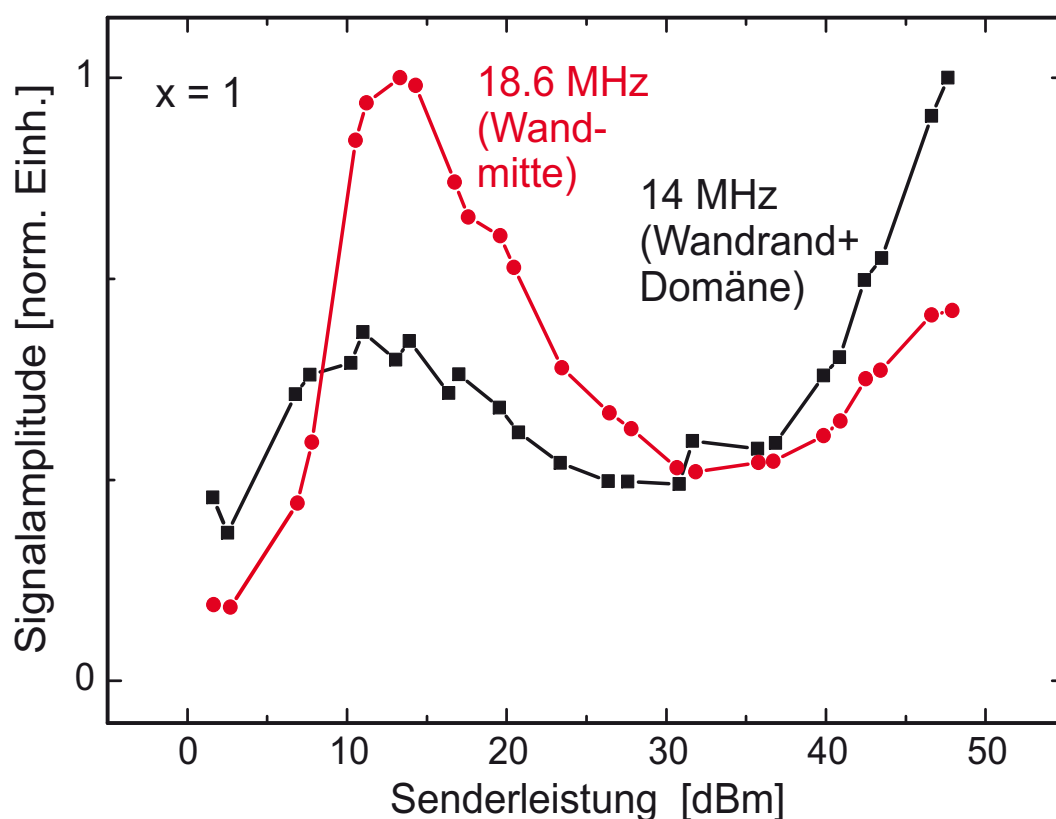


Abbildung 5.4: Abhängigkeit der Echoamplitude der ^{73}Ge -Nullfeldresonanz $\nu=14\text{ MHz}$ und $\nu=18,6\text{ MHz}$ der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ -Verbindung bei $4,2\text{ K}$ von der eingestrahltten Senderleistung des MSL-Spektrometers. Deutlich sichtbar sind die verschiedenen magnetischen Bereiche der Probe, die durch die Variation der Leistung zugänglich sind.

^{73}Ge -Spektren

Wie schon in Kapitel 2.2.2 angesprochen, ist es möglich über den Ga-Gehalt verschiedenste magnetische Ordnungsphänomene in den Verbindungen einzustellen. Die Vielzahl der dabei im Allgemeinen beteiligten (langreichweitigen) Wechselwirkungen können durch einen nicht-magnetischen Vertreter der Seltenen-Erden, wie es zum Beispiel beim Lutetium der Fall ist, stark herabgesetzt werden. Die Kernspinresonanz bietet sich natürlich hervorragend zur Untersuchung der Verhältnisse an den Orten der zu untersuchenden Kerne an.

In den Schaubildern 5.5 sowie 5.6 sind die ^{73}Ge -Nullfeldresonanzspektren der drei Proben mit unterschiedlichem Ga-Gehalt verglichen. Ursprünglich wurde versucht die Spektren bei $4,2\text{ K}$ mittels automatisierter Messungen unabgestimmt am CXP-Spektrometer durchzuführen. Die dabei erhaltenen Spektren waren sehr hilfreich bei der Optimierung der Anregungsleistung, waren aber zu einer genaueren Auswertung noch nicht brauchbar. Durch den nicht abstimmbaren Probenkopf in Verbin-

dung mit dem unvermeidlichen Frequenzgang der Leistungseinheit des Spektrometers waren, wie sich später herausgestellt hat, wesentliche Merkmale der Spektren entweder kaum oder überhaupt nicht sichtbar. Somit wurden die dargestellten Spektren in äußerst zeitintensiven Einzelmessungen nach und nach am MSL-Spektrometer, welches zumindest im Bereich kleiner Frequenzen sensitiver in der Detektion ist, gemessen. Für die Messungen kleiner Frequenzen (siehe Abb 5.5) wurde der Probenkopf, den man mit zwei Drehkondensatoren auf eine Resonanzüberhöhung an der gewünschten Frequenz, sowie auf den Leitungswiderstand von 50Ω , trimmen kann, mit einem zusätzlichen hochspannungsfesten Kondensator versehen. Dieser machte die Abstimmung auf kleine Frequenzen unterhalb 10 MHz möglich. Mit diesem Aufbau wurde bei jeder Frequenz die Abstimmung des Probenkopfes neu justiert, sowie die Ausgangsleistung des Spektrometers an die optimale Leistung angepaßt. Die Pulssequenz $(1\mu s)-(40\mu s)-(2\mu s)$ ermöglichte es, wegen der in diesem Frequenzbereich problematischen langen Ausschwinger erforderlichen langen Totzeit, trotzdem zu messen. Um die Strukturen der Spektren noch besser herausarbeiten zu können, ist bei der Auftragung der Ge-Spektren die Fouriertransformierte der Spin-Echos gezeigt. Abb. 5.5 zeigt den Niederfrequenzbereich des Germaniums. Auffällig sind hierbei bei allen drei Ga-Konzentrationen die relativ breiten Spektren zusammen mit der sehr unstrukturierten Form der Kurven, die insbesondere im Spektrum der ferromagnetischen $x=1$ Probe zu sehen ist. Offensichtlich verursacht dort das Entmagnetisierungsfeld, über das man zu einer abgeschätzten Linienbreite von etwa 3 MHz kommt, diese breite, strukturlose Form.

Abb. 5.6 zeigt die Überlagerung zweier Spektren verschiedenen Ursprungs. Die Aufnahmen wurden, wie oben bereits erklärt, erstellt. Im linken Bereich der Abbildung sieht man ein ähnliches Verhalten wie schon in Abb 5.5: Die Spektren sind breit und relativ unstrukturiert, wobei hier z.B. im oberen Teil des Bildes Linien bei $\nu=18\text{MHz}$, $\nu=20,3\text{ MHz}$ und $\nu=22,4\text{MHz}$ hervortreten. Der rechte Bereich des Spektrums zeigt deutliche Struktur. Das Spektrum erscheint aufgespalten, wenn auch inäquidistant, und teilweise mit dem niederfrequenten, zweiten Spektrum überlagert. Zusammenfassend läßt sich jetzt schon sagen, daß die Spektren, ausgenommen die Ge(3)-Spektren, anisotropes Verhalten der Hyperfeinfelder zeigen. Dabei erscheint der isotrope Anteil der Zeeman-Frequenz bei allen drei Proben nahezu konzentrationsunabhängig, was an dem jeweils fast identischen Frequenzbereich festzumachen ist. Dem gegenüber scheint der anisotrope Teil zumindest auf dem Ge(1)- und Ge(2)-Platz, aufgrund der fehlenden Struktur und der großen Breite, bei allen Proben deutlich ausgeprägt.

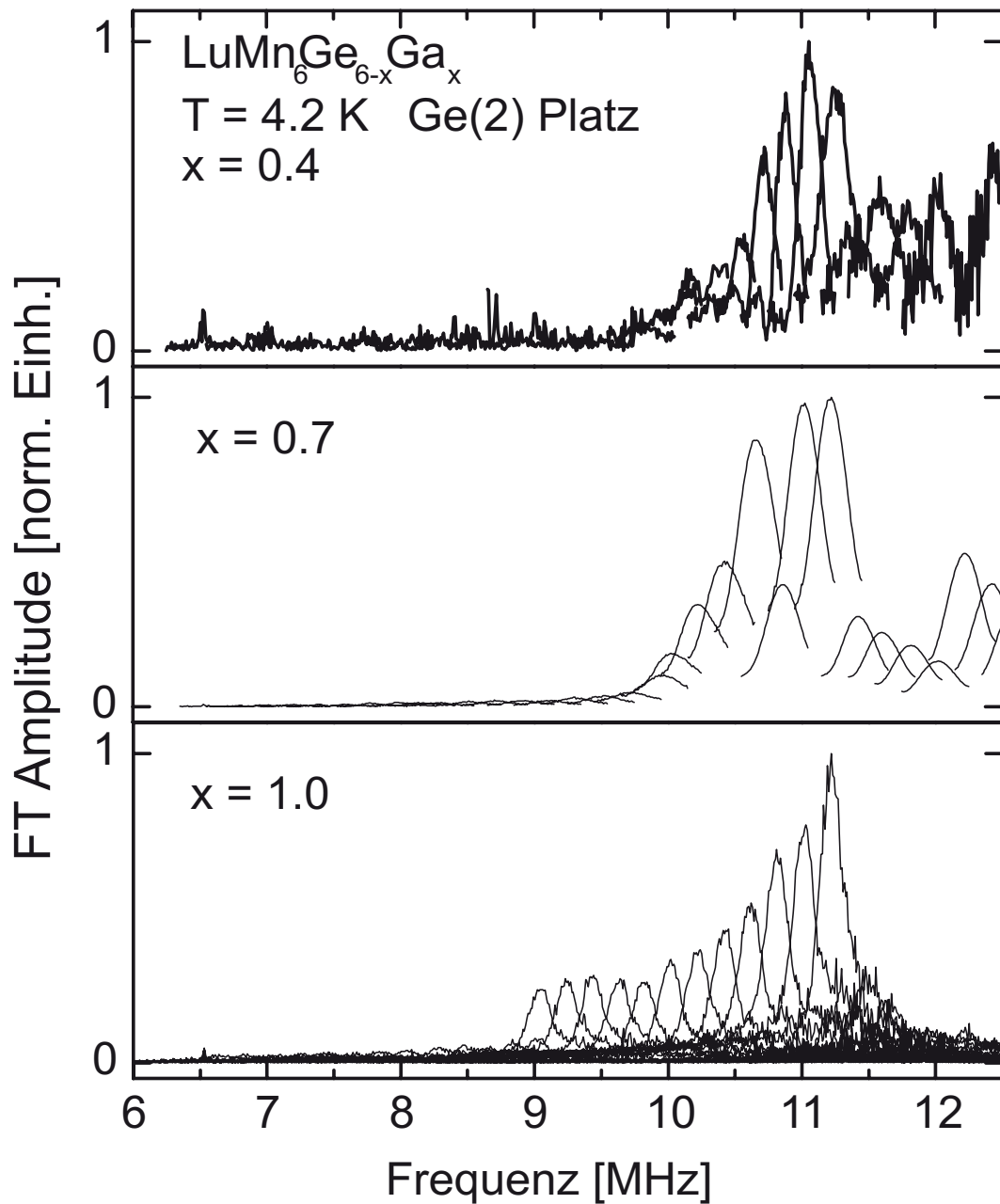


Abbildung 5.5: Mit jeweils konstanter aber optimierter Anregungsfeldstärke gemessene ^{73}Ge -Nullfeldresonanzspektren der drei mit $x=0,4$; $0,7$ und $x=1$ dotierten Verbindungen bei $4,2\text{ K}$. Alle drei Kurven wurden mit der Pulsfolge $(1\mu\text{s})-(40\mu\text{s})-(2\mu\text{s})$ und einem abstimmbaren Probenkopf gemessen. Aufgetragen wurden die fouriertransformierten Spinechos. Die Signalamplituden wurden jeweils durch die Anregungsfrequenz geteilt, um den linearen Verlauf des Induktionsgesetzes herauszukorrigieren. Die Platzzuordnung ist hier angegeben, deren Erklärung ist mit dieser Messung allerdings nicht möglich und erfolgt in Kapitel 6.1.1.

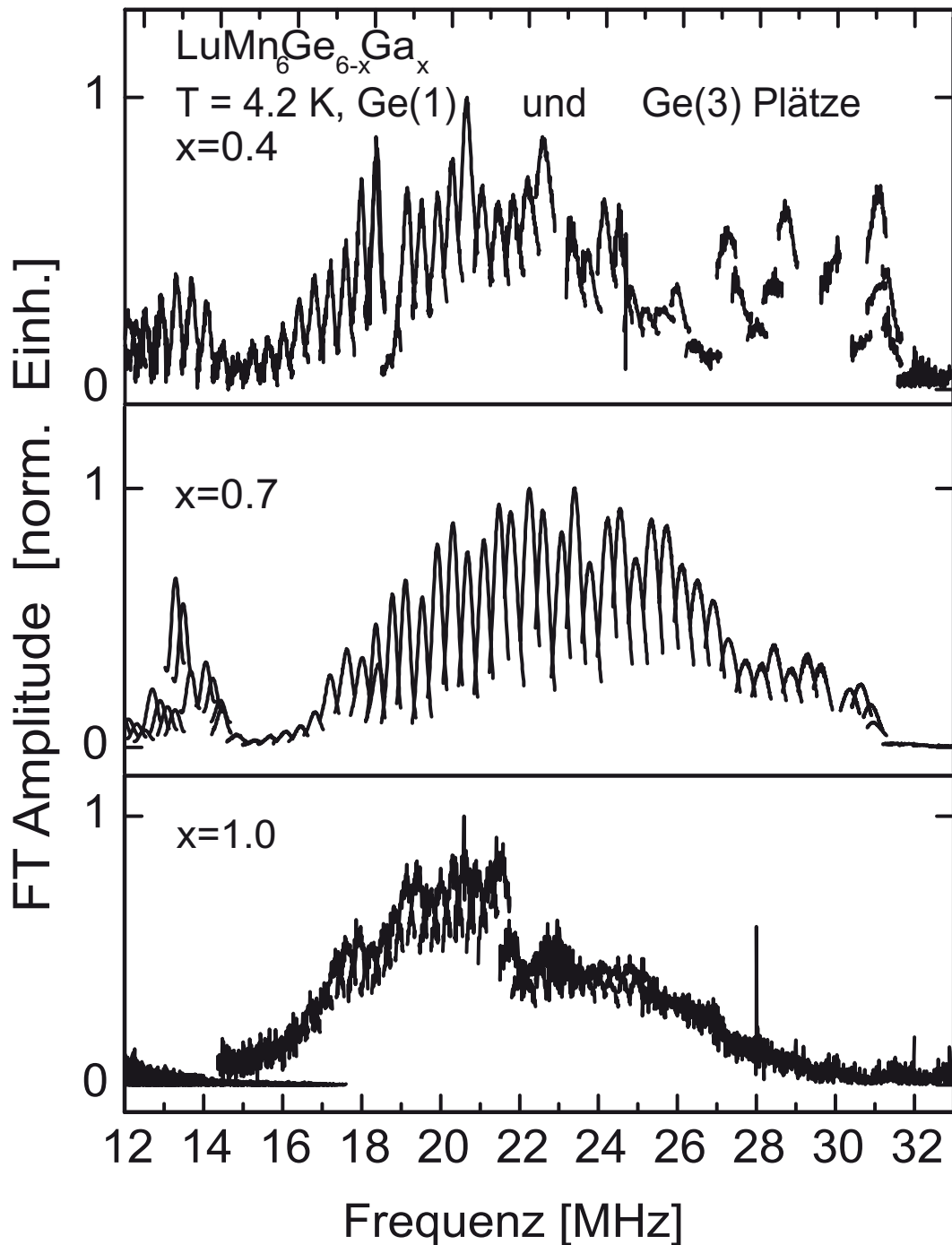


Abbildung 5.6: ^{73}Ge -Nullfeldresonanzspektren der drei Proben bei $T=4,2 \text{ K}$. In dem Frequenzbereich zwischen etwa 12 MHz und 32 MHz sind jeweils zwei ^{73}Ge -Spektren aus zwei unterschiedlichen Ge-Plätzen einander überlagert. Die Anteile der Kurven mit kleineren Frequenzen werden den Ge(1)-Plätzen, die größeren Frequenzen den der Ge(3)-Plätze zugeordnet. Alle drei Kurven wurden mit der Pulsfolge $(1\mu\text{s})-(40\mu\text{s})-(2\mu\text{s})$ und einem abstimmbaren Probenkopf gemessen. Aufgetragen sind wieder die Fouriertransformierten der Spin-Echos dividiert durch die Frequenz der Anregung.

5.3.2 $^{69,(71)}\text{Ga}$ -Resonanzen

Ga nimmt ebenso wie Ge in der Kristallstruktur die Ge(x)-Plätze ein. Allerdings bevorzugt Ga den Ge(2)-Platz und sehr wahrscheinlich auch den Ge(3)-Platz. Zudem besitzt Ga zwei Isotope, die beide stabil und der NMR zugänglich sind. Damit sind bei dieser Sonde pro Probe bis zu 3x2 Spektren zu erwarten.

In den Schaubildern 5.7, 5.8 und 5.9 sind die $^{69,(71)}\text{Ga}$ -Nullfeldresonanzspektren von $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ mit $x=0,4$; $0,7$; $1,0$ gezeigt. Zudem findet sich in Abb. 5.10 die Leistungsabhängigkeit der Signalamplitude für ausgewählte Frequenzen der drei Proben. Das ^{71}Ga -Isotop liegt aufgrund des größeren gyromagnetischen Verhältnisses verglichen mit dem ^{69}Ga -Isotop (siehe Tabelle 2.5) immer bei größeren Frequenzen im Spektrum. Die Spektren wurden alle bei 4,2 K im Nullfeld aufgenommen. Aufgrund der Möglichkeit eine bessere Auflösung zu erhalten, wurden die Messungen im Frequenzbereich zwischen 40 MHz und 125 MHz mit einem abgestimmten Probenkopf am MSL-Spektrometer durchgeführt. Auffällig an den Spektren des Ge(2)-Platzes im Vergleich zu denen des Ge(3)-Platzes ist das Fehlen von drei separierten Linien jedes Isotops, wie es bei einem Kernspin von $I=3/2$ bei aufgelöster Quadrupolaufspaltung typischerweise auftritt. Diese Beobachtung ist allerdings konsistent mit der aus den Ge-Spektren dieses Platzes, auch dort waren breite Spektren mit wenig oder keiner Struktur zu sehen. Offensichtlich zeichnet sich hier schon ein Verhalten der Hyperfeinfeld-Anisotropie ab, die durch den Ersatz von Ge durch Ga nicht oder nur wenig beeinflussbar erscheint. Betrachtet man sich z. B. das Schaubild der $x=0,4$ Messung. So fallen dort 5 Linien auf, diese, so zeigt sich in Kapitel 6.3 können dem Ga (Linien über 65 MHz) und dem Lu ($\nu < 65$ MHz) zugeordnet werden. Aufgrund der schon gezeigten Verhältnisse der γ beider Ga-Isotope, und der damit resultierenden festen Frequenzbeziehung, war es möglich, nur die oberen drei der fünf Linien dem Ga zuzuordnen. Ein weiterer unumstößlicher Beweis dieser Zuordnung bildet das Verhältnis beider Quadrupolmomente, über die man aus der Anpassung der Linien (siehe Kapitel 6) die relative Quadrupolaufspaltung festlegen kann. Auch hierbei war es eindeutig möglich, den Frequenzbereich unter 65 MHz für das Ga auszuschließen.

Abb. 5.8 zeigt das für die $x=1$ Probe resultierende Spektrum des Ga(1)-Platzes. Wie schon erwähnt ist der Ga(1)-Platz der durch Ga am geringsten besetzte Platz (die Besetzung liegt bei etwa 14 %) und zeigt damit, trotz der höheren Frequenz im Vergleich zum Ga(2), ein sehr schlecht aufgelöstes Spektrum. Die $x=1$ Probe besitzt aufgrund ihrer ferromagnetischen Ordnung den größten Verstärkungsfaktor aller Proben, und war damit auch die einzige Probe an der ein, mit Einschränkungen, aufgelöstes Ga-Spektrum zu identifizieren war. Ein weiteres Handicap dieses Platzes war der bauartbedingte Leistungsverlust am Apollo-Spektrometer bei $(10 \cdot n \pm 2,5)$ MHz. In leistungsempfindlichen Regionen des Spektrums, oder wenn das Signal durch schwache Besetzung der Plätze nicht sehr kräftig erscheint, wirkt sich ein

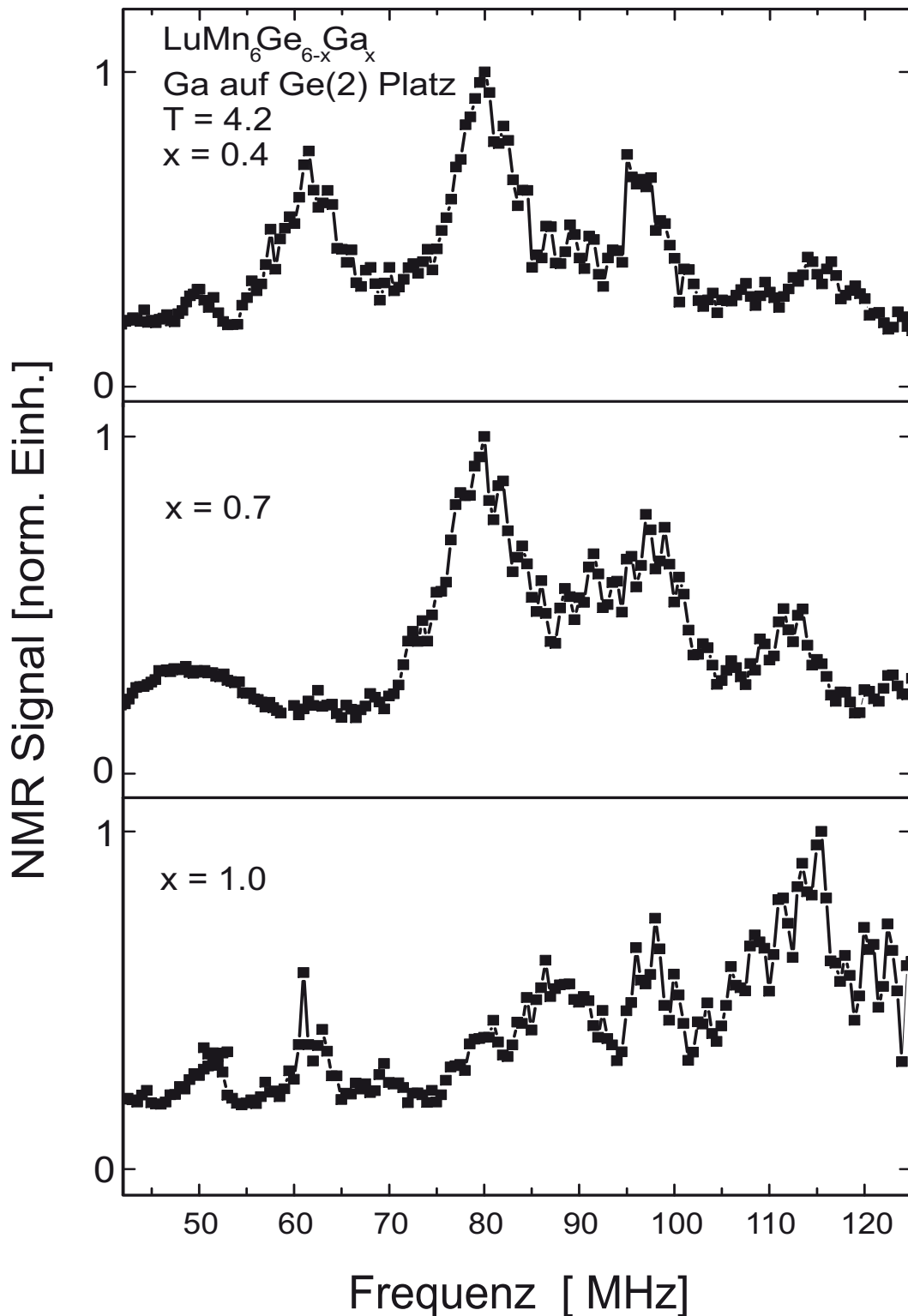


Abbildung 5.7: $^{69,71}\text{Ga}$ -Nullfeldresonanzspektren von $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ mit $x=0,4; 0,7; 1,0$ des Ga(2)-Platzes bei 4,2 K. Die ^{71}Ga -Anteile des Spektrums befinden sich auf der höherfrequenten Seite des Spektrums. Die Frequenzbereiche unter etwa 65 MHz werden dem Lu zugeschrieben. Gemessen wurde mit einer Pulsfolge $(1\mu\text{s})-(40\mu\text{s})-(2\mu\text{s})$ und abgestimmten Probenkopf. Aufgetragen sind die über die Anregungsbreite integrierten Fourier-transformierten der Spin-Echos.

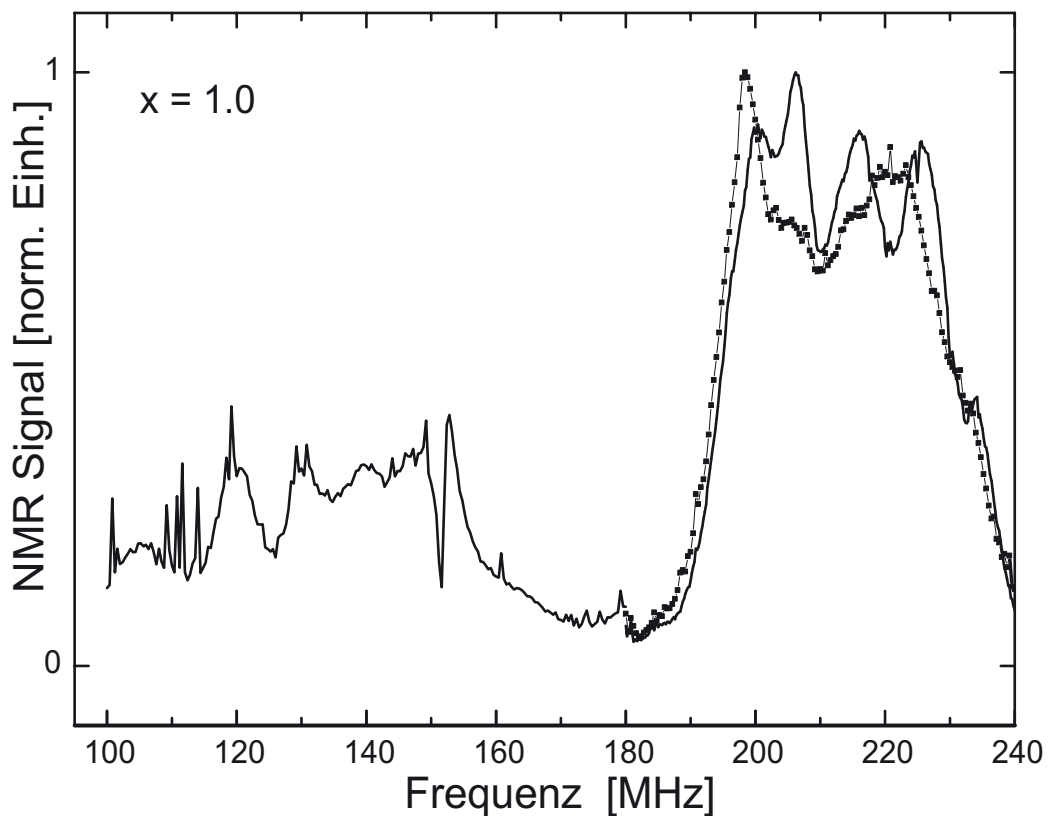


Abbildung 5.8: $^{69,71}\text{Ga}$ -Nullfeldresonanzspektrum von $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ mit $x=1$ des $\text{Ga}(1)$ -Platzes bei 4,2 K. Der höherfrequente Bereich des ^{71}Ga -Spektrums wird ab etwa 220 MHz mit dem ^{55}Mn -Spektrum überlagert. Deutlich zu erkennen ist das durch die niedrigste Besetzung des $\text{Ga}(1)$ -Platzes resultierende schlecht aufgelöste Ga -Spektrum beider Isotope. Die Meßparameter sind identisch mit denen in Abb. 5.7 beschrieben. Der spektrale Einbruch bei etwa 150 MHz hat apparative Gründe (siehe Text) [55].

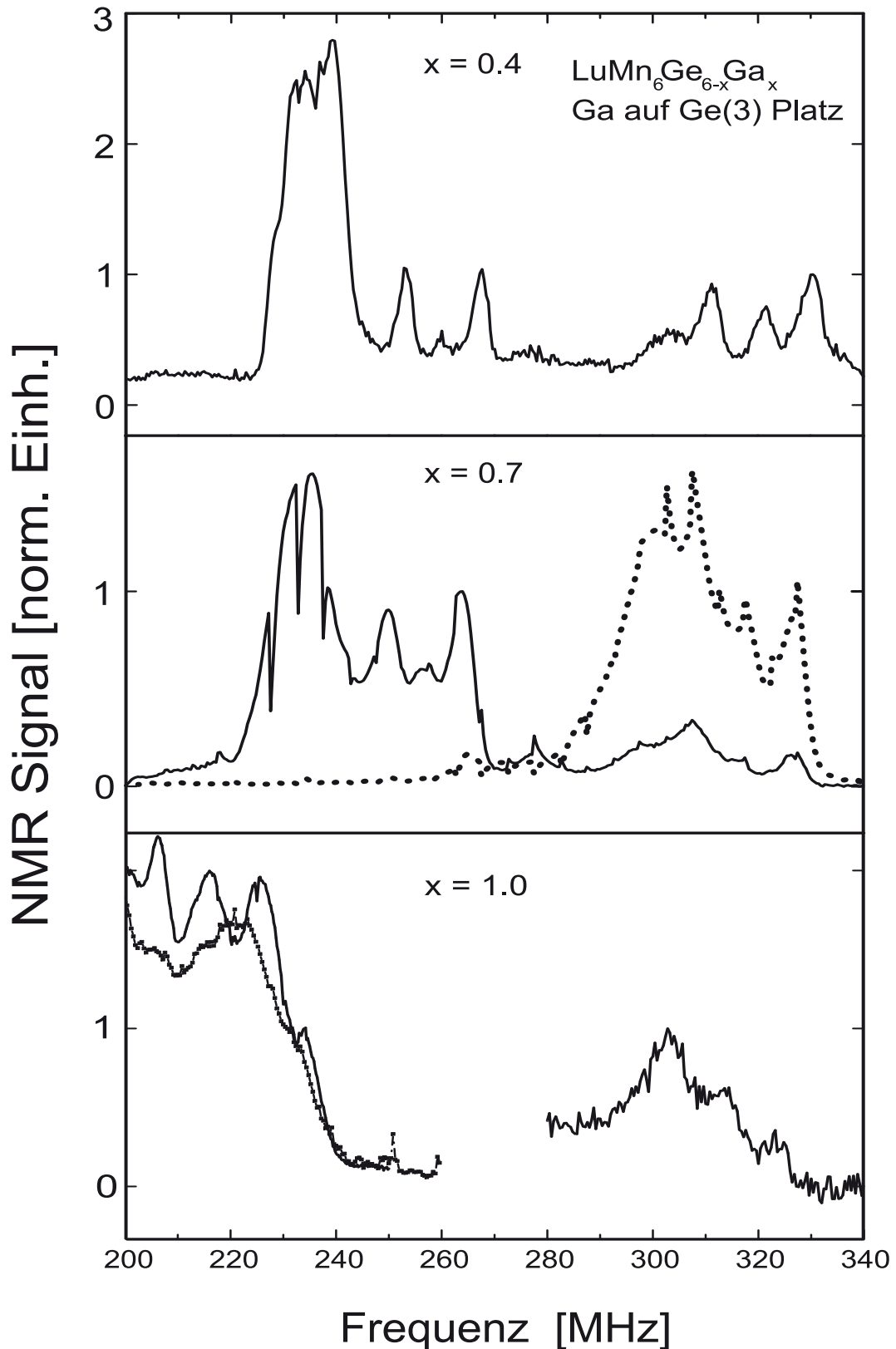


Abbildung 5.9: $^{69,71}\text{Ga}$ -Nullfeldresonanzspektren von $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ mit $x=0,4$; $0,7$; $1,0$ des Ga(3) Platzes bei $4,2\text{ K}$. Die niederfrequenten Anteile ($220\text{-}240\text{ MHz}$) der gezeigten Spektren sind jeweils hauptsächlich den ^{55}Mn -Kernen zuzuordnen. Bei der $x=0,7$ Probe sind zwei unterschiedliche Anregungsbedingungen gezeigt. Die Punktlinie entspricht sehr wenig Leistung, das mit durchgezogener Linie gezeigte Spektrum entspricht der maximal eingesetzten Leistung (29 dBm). Die Einbrüche im Spektrum bei $(10n \pm 2,5)\text{ MHz}$ sind unvermeidlichen apparativen Ursachen geschuldet [55].

Abfallen der eingestrahlten Leistung außerordentlich dramatisch aus. So zeigen sich „unnatürliche“ Einbrüche im Spektrum, wie z.B. bei $\nu \approx 150$ MHz in Abb. 5.8, aufgrund dieser Leistungsschwankungen. Der Frequenzbereich zwischen $200 \text{ MHz} \leq \nu \leq 250 \text{ MHz}$ resultiert aus einer Überlagerung mehrerer Spektren: Der linke Teil wird dem ^{71}Ga -Anteil (Ga(1)-Platz) zugeschrieben, der äußere rechte Teil dem ^{69}Ga des Ga(3)-Platzes und die mittleren Frequenzen werden vom ^{55}Mn dominiert.

Die Abb. 5.9 zeigt die Spektren des Ga(3)-Platzes. Wie man den Spektren der $x=0,4$ und $x=0,7$ Proben entnehmen kann, zeigt sich hierbei ein schön aufgelöstes Spektrum mit den drei Quadrupollinien des Ga mit $I=3/2$. Die Identifikation war auch hier mittels der Verhältnisse der Quadrupolmomente und der gyromagnetischen Verhältnisse zweifelsfrei möglich. Die niederfrequenten Anteile der Spektren der ^{69}Ga -Isotope sind überlagert mit den aus dem Mn stammenden Spektren (siehe Abb. 5.11). Im mittleren Schaubild von Abb. 5.9 ist das Verhalten der Spektren bezüglich der eingestrahlten Leistung aufgezeigt (siehe auch Abb. 5.10). Die punktierte Kurve wurde mit minimaler Leistung gewonnen, die durchgezogene dagegen mit der maximal zur Verfügung stehenden Leistung. Dieses Verhalten beweist für die Ga-Anregung einen wesentlich größeren Verstärkungsfaktor als für das Mangan. Die Messungen wurden mit Hilfe des Apollo-Spektrometers unabgestimmt direkt im Helium-Transportbehälter durchgeführt. Dabei war es möglich, die sehr großen zu untersuchenden Frequenzbereiche automatisiert zu durchfahren. Aufgetragen ist das Integral der über die Anregungsbreite ausgeschnittenen Fouriertransformierten des Echos. Die Abhängigkeit von der Verstärkerleistung wurde davor punktwise untersucht und damit die für eine optimale Anregung notwendige Leistung zur Messung eingestellt.

Variation der Leistung

Im Schaubild 5.10 ist die Leistungsabhängigkeit bei ausgewählten Frequenzen dargestellt. Diese Messungen wurden mit dem Apollo-Spektrometer und einer Hahnschen-Echo-Sequenz ($1\mu\text{s}$)-(30 μs)-(2 μs) aufgenommen. Für die Leistungsverstärkung standen der emv-Leistungsverstärker mit etwa 50 W und ein Kalmus-Verstärker mit etwa 150 W zur Verfügung. Die Leistungsvariation wurden mit Hilfe von programmgesteuerten Leistungsabschwächern durchgeführt. Auch in dieser Messung zeigt sich wieder der Verlauf der Verstärkungsfaktoren wie schon oben beschrieben. Der Verstärkungsfaktor nimmt beginnend mit der $x=0,4$ Probe für die Gallium-Resonanzen (die roten Kurven im Schaubild) stark zu. Allerdings zeigt der Vergleich, daß man für die Anregung der ^{55}Mn -Kerne wesentlich mehr Leistung benötigt, wenn sich auch hier der Trend zur größeren Verstärkung bei größeren Ga-Konzentrationen fortsetzt.

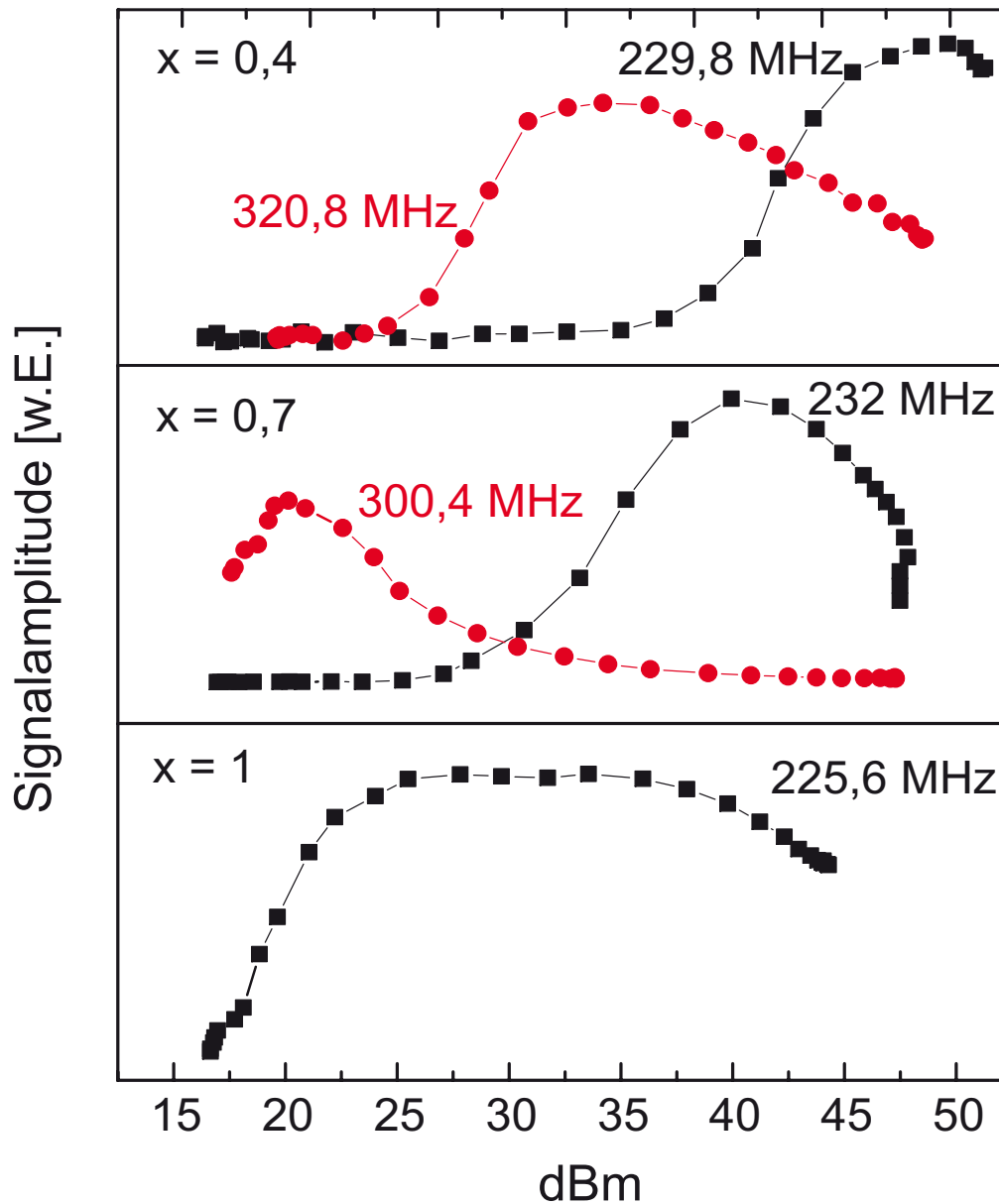


Abbildung 5.10: Abhängigkeit der Signalamplitude bei verschiedenen Resonanzpositionen von der eingestrahlten Verstärkerleistung. Aufgenommen wurden die Kurven bei $T=4,2$ K und identischen Meßparametern wie bei den obigen Spektren angegeben. Deutlich wird, daß die Signale bei kleineren Frequenzen, die dem Mangan zugeschrieben werden, deutlich mehr Leistung benötigen, um ein optimal angeregtes Signal zu liefern, als die Ga-Anteile des Spektrums.

5.3.3 ^{55}Mn -Resonanzen

Mangan nimmt in der Kristallstruktur einen orthorhombischen Gitterplatz ein. Damit werden Hyperfeinfelder oder elektrische Feldgradienten prinzipiell dreiaxig anisotrope Größen. Diese Tatsache vergrößert die mit den Spiralstrukturen einhergehende Komplexität am Mangan-Platz erheblich. Die in den Neutronenbeugungsexperimenten gefundenen magnetischen Momente für das Mangan lagen alle im Bereich zwischen $2,0 - 2,36\mu_B$. Daraus resultiert mittels Beziehung 2.2 für den Bereich der möglichen Mn-Resonanzen etwa 216-255 MHz.

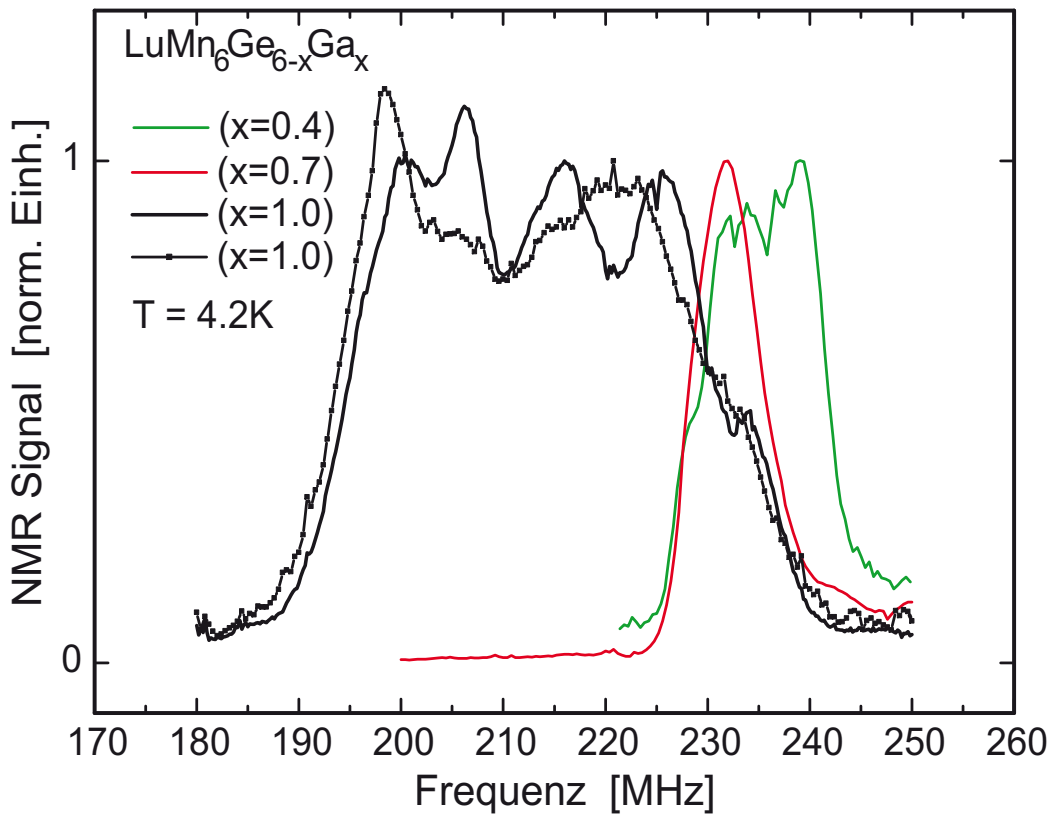


Abbildung 5.11: ^{55}Mn -Nullfeldresonanzspektren von $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ mit $x=0,4; 0,7; 1,0$ bei $4,2\text{ K}$ [55]. Verwendet wurde eine $(1\mu\text{s})-(30\mu\text{s})-(2\mu\text{s})$ Echopulsfolge, bei der $x=1$ Messung mit der niedrigeren Leistung (durchgezogene Linie, 29dBm) wurde die Pulssequenz $(2\mu\text{s})-(30\mu\text{s})-(4\mu\text{s})$ verwendet. Aufgetragen wurden die Integrale über die Anregungsbreite der ausgeschnittenen Fouriertransformierten der Echos. Die linke Seite des Spektrums für $x=1$ wird überlagert mit Resonanzen des ^{71}Ga (Platz $\text{Ga}(1)$). Der hochfrequente Flügel des Spektrums, erkennbar an der Schulter bei etwa 233 MHz , wird mit dem Spektrum des ^{69}Ga (Platz $\text{Ga}(3)$) überlagert.

Abb. 5.11 zeigt die „vermeintlichen“ ^{55}Mn -Resonanzen. Alle Messungen wurden mit dem Apollo-Spektrometer bei 4,2 K im Nullfeld aufgenommen. Bis auf die Messung mit der kleineren Leistung bei der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ -Probe wurde die Pulssequenz $(1\mu\text{s})$ - $(30\mu\text{s})$ - $(2\mu\text{s})$ genutzt, bei der $x=1$ Probe wurde die Sequenz $(2\mu\text{s})$ - $(30\mu\text{s})$ - $(4\mu\text{s})$ eingesetzt. Auffällig am Spektrum der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ -Probe ist die im Vergleich zu den $x=0,4$ und $x=0,7$ Proben große Breite der Linie. Die Quadrupolaufspaltung dieser Linie würde mit etwa 8 MHz erstaunlich groß ausfallen. Aus [24] ist bekannt, daß die Quadrupolaufspaltung in der Kagomé-Ebene zwischen $\Delta\nu_Q = 5$ MHz und -4 MHz variiert und -1 MHz senkrecht dazu. Somit liegt die bei der $x=1$ Probe gefundene Aufspaltung klar außerhalb der für diese Verbindungen am Mn-Platz gefundenen Werte. Die Auswertung der Ga-Spektren in Kapitel 6.3 zeigt uns, daß das Mn-Spektrum an der linken Flanke vom ^{71}Ga des Ga(1)-Platzes überlagert wird und am rechten Flügel vom ^{69}Ga des Ga(3)-Platzes. Deutlich wird dies am rechten Rand durch die kleine Schulter im Spektrum bei 233 MHz, die ihre Ursache in dieser Überlagerung mehrerer Linien hat. Damit dominiert das Mn nur noch den mittleren Bereich dieser breiten Linie um etwa 221 MHz. Die experimentelle Herausforderung war, die Mangan-Resonanzen von denen der anderen Beiträge zu trennen. Über die Variation und Kontrolle der eingestrahlten Verstärkerleistung war dies sehr gut möglich. Wie schon im Spektrum 5.9 der $x=0,7$ Probe und der Leistungsabhängigkeit einzelner Punkte in Abb. 5.10 gezeigt, wird zur Anregung der Mangan-Resonanzen deutlich mehr Leistung gefordert. In Abb. 5.9 wird dies im mittleren Schaubild sehr deutlich. Bei niedriger Leistung (20 dBm) zeigt sich im Bereich unter 240 MHz kein Resonanzsignal, während der Frequenzbereich über 280 MHz, der dem Ga zugesprochen wird, optimal angeregt erscheint. Erhöht man die Leistung, so wird der höherfrequente Anteil des Spektrums signalschwächer, dort „überdreht“ man die Momente. Das Mangan-Spektrum hingegen wächst erst dann richtig aus dem Untergrund heraus, die hierzu benötigte Leistung war etwa 36 dBm. Die $x=1$ Probe zeigt ähnliches Verhalten bezüglich der Leistungsabhängigkeit. Die durchgezogene Kurve in Schaubild 5.11 wurde mit 29 dBm aufgenommen und zeigt deutlich die kleine Schulter bei 233 MHz. Erhöht man die Leistung des Verstärkers (≈ 20 W) ist die vom Gallium herrührende Schulter nicht mehr sichtbar, dafür tritt der mittlere Teil des Spektrums deutlicher zu Tage. Für die Separation der Mn-Resonanzen der $x=0,4$ Probe war wiederum deutlich mehr Leistung erforderlich (50 dBm). Damit zeigte sich auch bei Mn die Tendenz der Vergrößerung des Verstärkungsfaktors mit wachsendem Ga-Gehalt, wobei insgesamt mehr Leistung notwendig war, als zur optimalen Anregung der Ga-Resonanzen.

^{55}Mn -Resonanzen aus Verunreinigungen

Schon in der Dissertation von P. Rösch [26] zeigten sich in GdMn_6Ge_6 und YMn_6Ge_6 im Bereich von 440 MHz bis 480 MHz Resonanzsignale, die aufgrund ihres leistungsabhängig fast identischen Verhaltens dem Mn zugeordnet wurden. Wie in Abb. 5.12 dargestellt, zeigen sich diese Resonanzen auch in $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ exemplarisch für

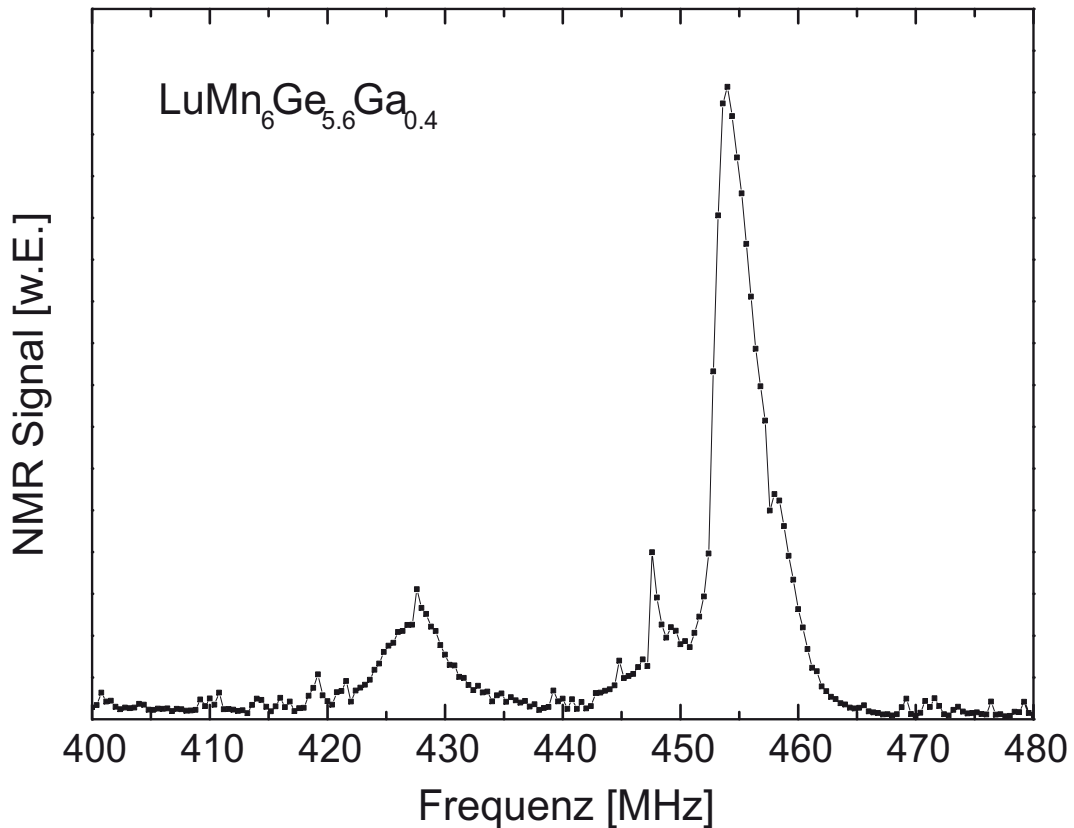


Abbildung 5.12: ^{55}Mn -Spektrum von vermutlich oxidischen Verunreinigungen des $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Ga}_{0,4}$ oberhalb von 400 MHz, gemessen bei 4,2 K im Nullfeld mit einer Pulssequenz $(1\mu\text{s})-(30\mu\text{s})-(2\mu\text{s})$.

die $x=0,4$ Probe abgebildet. Bei den Verunreinigungen könnte es sich z.B. um Hausmannit (Mn_3O_4) handeln, also ein Manganoxid, das evt. beim Abschmelzen der Probe an der Oberfläche entstanden sein könnte.

5.3.4 ^{175}Lu -Resonanzen

Wie aus [23] bekannt ist herrscht am Selten-Erd-Platz in der HfFe_6Ge_6 -Struktur ein sehr großer elektrischer Feldgradient vor. Dieser führt bei GdMn_6Ge_6 -Verbindungen zu Quadrupolaufspaltungen von $^{155}\Delta\nu_Q \approx 47$ MHz. Aufgrund des sehr großen Feldgradienten und dem relativ großen Quadrupolmoment des ^{175}Lu von $Q=3,49 \cdot 10^{28} \text{m}^2$ (Tabelle 2.5) resultieren speziell in helikal geordneten Verbindungen komplizierte Spektren. Lu trägt einen Kernspin von $I=7/2$, d.h. die Spektren werden auch über einen großen Frequenzbereich auftreten. Da in den vorliegenden helikalen Verbindungen das Germanium wie auch das Gallium, die sich aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften viel besser als NMR-Sonde eignen, auch über große Frequenzbereiche

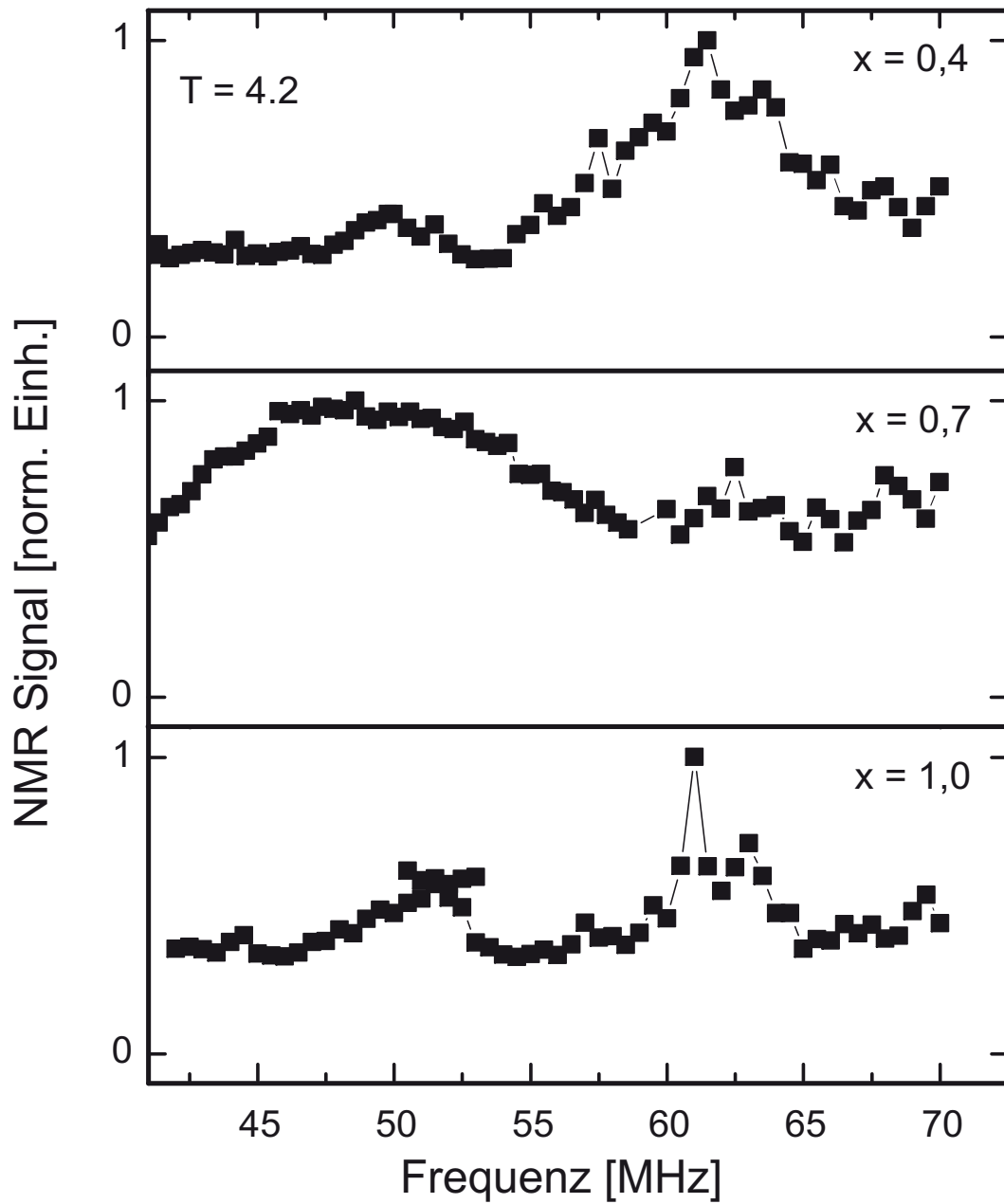


Abbildung 5.13: ^{175}Lu -Nullfeldresonanzspektren von $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ mit $x=0,4; 0,7; 1,0$ bei 4,2 K. Gemessen wurde mit einer Pulsfolge $(1\mu\text{s})-(40\mu\text{s})-(2\mu\text{s})$ und abgestimmten Probenkopf. Aufgetragen sind die über die Anregungsbreite integrierten Fouriertransformierten der Spin-Echos.

erstrecken, wird das Lu in einem Großteil seiner spektralen Breite von den Ge/Ga-Spektren überlagert. Damit ist es nicht möglich in diesen Verbindungen „vollständige“ Lu-Spektren zu detektieren. Allerdings, wie schon in Kapitel 5.3.2 angedeutet, war es möglich im Ga(2)-Spektrum den Frequenzbereich unter 65 MHz dem Lu zuzuordnen. Dieser Frequenzbereich ist in Abb. 5.13 noch einmal größer dargestellt. Die Meßparameter sind identisch mit denen im oben erwähnten Kapitel beschrieben. Die Lu-Spektren der $x=0,4$ und der $x=1$ Probe ähneln sich in der Form, beide zeigen zwei isolierte Linien, die im Vergleich zu den Ga-Resonanzen allerdings an Intensität abnehmen. Die $x=0,7$ Probe hingegen zeigt nur eine einzelne breite Linie, und sonst keine Struktur. Es wird sich in Kapitel 6.5 zeigen, daß zumindest qualitativ eine Beschreibung der Lu-Teilspektren mit zwei Übergängen möglich sein wird.

Kapitel 6

Auswertung und Interpretation

Die im vorangegangenen Kapitel gezeigten Ergebnisse der Kernspinresonanzuntersuchung an den $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ -Proben ($x=0; 0,4; 0,7; 1,0$) sollen in diesem nun folgenden Kapitel analysiert werden. Aufgrund des großen Kenntniserwartungs soll die Probe mit $x=0$ zuerst untersucht werden, im Anschluß folgen dann die mit Ga dotierten Proben aufgeschlüsselt nach dem jeweils untersuchten Kern und dem Platz in der Kristallstruktur.

6.1 Analyse von LuMn_6Ge_6

6.1.1 Berechnung der elektrischen Feldgradienten

Mittels der NMR-Untersuchungen war es alleine nicht möglich, den im letzten Kapitel vorgestellten Spektren ihre Plätze in der Kristallstruktur zuzuordnen. Über die konzentrationsabhängige Besetzung der einzelnen Plätze mit Ga und der daraus resultierenden Änderung der NMR-Signalamplitude, wäre es natürlich prinzipiell möglich, bei bekannter Verteilung der Ga-Atome im Kristall auf die Plätze zurückzuschließen. Dabei wäre es aber unabdingbar gewesen, z.B. mittels Protonen die Meßspulen zu eichen. Bei den vorliegenden Messungen war allerdings der zu untersuchende Frequenzbereich so groß, daß eine Eichung mittels Protonen mangels geeigneter Magnetfelder ausschied. Eine andere Möglichkeit, die Spektren den Ge-Plätzen zuzuordnen, ist die Berechnung der elektrischen Feldgradienten, um dann durch Vergleich mit den experimentellen Daten die Zuordnung der Plätze zu treffen. Die elektrischen Feldgradienten wurden von B. Pilawa [46] mit dem WIEN2k Programmpaket, mittels der LAPW-Methode ohne Berücksichtigung von Abschirmkorrekturen [47, 48] für die drei Ge-Plätze der LuMn_6Ge_6 -Struktur gerechnet, siehe Tabelle 6.1. Die Umrechnung der Feldgradienten in Quadrupolfrequenzen, wurde mittels Gl. 4.13 berechnet.

LuMn ₆ Ge ₆	Ge(1)	Ge(2)	Ge(3)
V _{zz} [10 ²¹ V/m ²]	-10,48	-4,77	-13,84
Δν _Q [MHz]	2,069	0,941	2,733

Tabelle 6.1: Mittels der LAPW-Methode mit dem WIEN2k-Programmpaket berechnete elektrische Feldgradienten an den Ge(x)-Plätzen in LuMn₆Ge₆ und die daraus errechneten Quadrupolfrequenzen.

Aus [26] ist für die GdMn₆Ge₆ Verbindung bekannt (Tabelle 6.2):

GdMn ₆ Ge ₆	Ge(1)	Ge(2) [†]	Ge(3) [†]
Δν _Q [MHz]	2,10(1)	1,14(2)	3,22(3)
ν _{0,⊥c} [MHz]	19,68(2)	7,80(1)	25,04(4)

Tabelle 6.2: Für GdMn₆Ge₆ ermittelte Parameter für die Zeeman-Frequenz ν_{0,⊥c} sowie, die Quadrupolaufspaltung Δν_Q [26]. In dieser Verbindung stehen die Mangan-Momente senkrecht auf der Achse des Feldgradienten und liegen in der a-b-Ebene.[†]:Die Zuordnung der Parameter zu den Ge(2)- und Ge(3)-Plätzen mußte gegenüber [26] vertauscht werden.

Der Vergleich der in dieser Arbeit berechneten Quadrupolaufspaltung Δν_Q für LuMn₆Ge₆ mit den in [26] erhaltenen Ergebnissen für GdMn₆Ge₆ aus der Tabelle 6.2 zeigt eindeutig die gute Übereinstimmung der Parameter und damit der Zuordnung der Ge-Plätze. Allerdings mußte anhand der Analyse unserer Rechnung die frühere Zuordnung der Ge(2)- und Ge(3)-Plätze vertauscht werden. Die Erklärung der dort für Gd_xY_{1-x}Mn₆Ge₆ erhaltenen Spektren, mit dem Ausfall der Spektren des Ge(1)-Platzes für kleiner werdende Gd Konzentrationen, ist jetzt einfach möglich: Der Ge(1)-Platz liegt genau in der R=Gd/Y Ebene und die daraus resultierenden Spektren sind nur für die Konzentrationen x=1 bis x=0,8 detektierbar, der Ge(3)-Platz, der den größten Abstand zur R-Ebene besitzt, bleibt mit seinem Spektrum bis zu der kleinsten x-Konzentration erhalten.

6.1.2 Analyse der ⁷³Ge-Nullfeldspektren

Das in Abb. 5.1 abgebildete Spektrum zwischen 5 MHz und 50 MHz mit seinen 22 Linien weist, wie im letzten Kapitel schon angedeutet auf die Überlagerung der Spektren zweier verschiedener Ge-Plätze hin. Allerdings wären bei einem solchen Spektrum nur 18 Linien zu erwarten. Die erste Aufgabe war nun die einzelnen Linien jeweils ihren zugehörigen Plätzen zuzuordnen und die Herkunft der restlichen 4

identifizierten Linien zu klären. Auffällig im Spektrum ist die größere Aufspaltung der Linien im Bereich von $16 \text{ MHz} \leq \Delta\nu_Q \leq 42 \text{ MHz}$, sowie die kleinere Aufspaltung im Niederfrequenzbereich, dort allerdings finden sich zwischen etwa 12,6 MHz und 15,6 MHz Linien, die aufgrund der dort auftretenden Doppelpeakstruktur zwischen 13 MHz und 14,5 MHz, nicht mehr eindeutig anpaßbar sind. Setzt man in Gl. 4.16 $I=9/2$ und wegen der axialsymmetrischen Ge-Gitterplätze $\eta=0$, so folgt:

$$\begin{aligned} \nu_{m,m-1} = & \nu_z \pm \frac{\nu_q}{2} \left(m - \frac{1}{2}\right) (3\mu^2 - 1) \\ & + \frac{\nu_q^2}{\Theta 2\nu_z} (1 - \mu^2) \left[\left\{ 102m(m-1) - \frac{813}{2} \right\} \mu^2 - \left\{ 6m(m-1) - \frac{93}{2} \right\} \right] \end{aligned} \quad (6.1)$$

mit $\mu = \cos \theta$.

Wie Abb. 6.1 beweist, ist es eindeutig möglich die 9 Linien des Ge(3)-Platzes zu identifizieren und die Parameter $\Delta\nu_Q$, ν_z und θ mit Hilfe von 6.1 sehr gut anzupassen. In der Tabelle 6.3 sind die Ergebnisse angegeben. Der relativ große Fehler des Winkels θ resultiert aus der Unempfindlichkeit der Anpassung gegenüber Änderungen in diesem Winkelbereich. Aus dem Vergleich mit den über die Rechnung der elektrischen Feldgradienten erhaltenen Quadrupolaufspaltungen und den Aufspaltungen aus dem Experiment, ergibt sich auch hier eine sehr gute Übereinstimmung. Zusätzlich ist es damit gelungen, die Ge-Plätze im Spektrum zu identifizieren. Im unteren Frequenzbereich des Spektrums ist die Situation komplizierter. Dort war es nur möglich 6 der 9 Linien anzupassen. Die auftretende Doppelpeakstruktur und das in diesem Bereich undeutlich strukturierte Spektrum, ließ keine andere Wahl, als eine Anpassung mit nur 6 Linien. Wie aber Abb 6.1 zeigt war es auch hier möglich eine perfekte Übereinstimmung von Experiment und Rechnung zu erhalten. Zudem war es möglich die Resonanzposition der drei fehlenden Linien vorherzusagen. Die gefundenen Parameter sind in der Tabelle 6.3 zusammengefaßt. Auch am nun identifizierten zweiten Ge-Platz, dem Ge(2)-Platz war die Übereinstimmung mit der aus der Rechnung erhaltenen Quadrupolaufspaltung optimal.

Um die in der Anpassung nach Gl. 6.1 schon vorhergesagten Positionen der drei nicht identifizierten Linien letztendlich abzusichern, wurde es notwendig, die Spektren zu berechnen. Dazu wurde mittels eines Fortran-Programms der Hamilton-Operator exakt diagonalisiert und die resultierenden Spektren ausgegeben. In Abb.6.2 ist für $\Delta\nu_Q=0,97 \text{ MHz}$, $\nu_z=11,2 \text{ MHz}$ und $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ gezeigt, wie sich die Linienpositionen der einzelnen Übergänge mit der Variation des Winkels θ ändern. Die durchgezogenen Linien zeigen das Ergebnis wie es gemäß Gl. 6.1 zustande kommt. Die Symbole repräsentieren die Linienposition, wie man sie nach der Diagonalisierung des Hamilton-Operators erhält. Schön zu sehen ist, daß sich beide Rechnungen nur minimal unterscheiden, die größten Abweichungen sind bei $\pm 20^\circ$ um den magischen Winkel zu sehen.

Schaubild 6.3 zeigt das ^{73}Ge -Nullfeldresonanzspektrum von LuMn_6Ge_6 mit den für die beiden Ge-Plätze Ge(2) und Ge(3) berechneten Spektren. Das Spektrum wurde

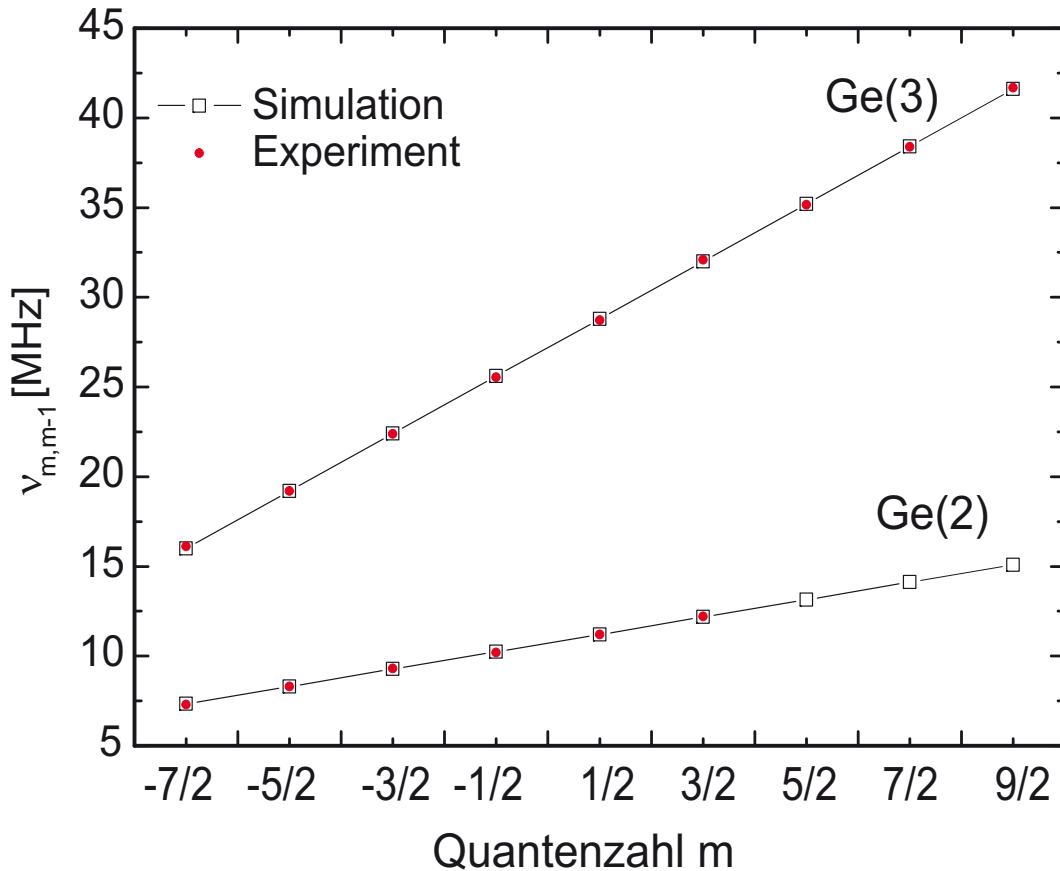


Abbildung 6.1: Anpassung der gemessenen ^{73}Ge -NMR-Resonanzfrequenzen an Gl. 6.1. Die gerechneten Werte folgen aus den in Tabelle 6.3 angegebenen Daten für die Zeemanfrequenz ν_z und die Quadrupolfrequenz $\Delta\nu_Q$ mit den Quantenzahlen aus dem Schaubild für $\theta = 0^\circ$ und für den Asymmetrieparameter $\eta = 0$.

für die Parameter $\Delta\nu_Q = 3,2$ MHz und $\nu_z = 28,8$ MHz und den Winkel $\theta = 0^\circ$ gerechnet. Der höherfrequente Teil des Spektrums, der seinen Ursprung im Ge(3)-Platz hat, wird durch die Rechnung wiedergegeben und bestätigt gut die bereits zuvor gemachte Anpassung in zweiter Ordnung. Insbesondere konnte eine Linie der Doppelppeakstruktur bei etwa 32,2 MHz, das ^{73}Ge betreffend, geklärt werden. Sowohl die Rechnung in zweiter Ordnung wie auch die exakte Rechnung beweisen, daß der linke Teil bei 32 MHz dem Ge(3)-Platz zuzuordnen ist. Mittels einer weiteren Messung, bei der die Zeit zwischen beiden Anregungspulsen der Sequenz verändert wurde, konnte eindeutig ausgeschlossen werden, daß im Bereich der Doppelppeakstruktur Quadrupoloszillationen stattfinden. Allerdings wurde mit der Rechnung nun auch bewiesen, daß das gezeigte Spektrum nicht ausschließlich durch Ge begründet werden kann. Das Spektrum des Ge(2)-Platzes konnte ebenfalls berechnet werden. Die „fehlenden“ drei Resonanzlinien wurden identifiziert. Die breite, nicht aufgelöste

LuMn_6Ge_6	Ge(1)	Ge(2)	Ge(3)
$\Delta\nu_Q$ [MHz]	--	0,97(2)	3,2(2)
$\nu_{0,\parallel c}$ [MHz]	--	11,20(2)	28,80(2)
θ	--	$(0 \pm 5)^\circ$	$(0 \pm 5)^\circ$

Tabelle 6.3: Für die aus der Nullfeldmessung bei $T = 4,2$ K an LuMn_6Ge_6 stammenden Meßwerte angepaßte Parameter an Gl. 6.1. Die Zuordnung der Ge-Plätze erfolgt durch Vergleich mit der Quadrupolaufspaltung aus Tabelle 6.1. Der Ge(1)-Platz fällt wie erwartet wegen der antiferromagnetischen A-A-B-B-Struktur und dem daraus resultierenden effektiven Feld von 0 aus.

Linie zwischen 13 MHz und 14,5 MHz wird durch zwei Ge-Linien verursacht, denen allerdings noch eine dritte, nicht dem Ge zuschreibbare Linie, überlagert sein muß, wie man dem Spektrum entnehmen kann (siehe Kapitel 6.1.3). Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die beiden Ge-Spektren mit den in Tabelle 6.3 angegebenen Parametern beschreibbar sind. Der Winkel θ zwischen dem Feldgradienten an den Ge-Plätzen, dessen Hauptachse liegt bei vorliegender axialsymmetrischer Symmetrie entlang der c-Achse des Kristalls, und dem effektiv vorherrschenden Feld, beträgt immer 0° , wobei eine kleine Abweichung vom kollinear antiferromagnetischen Zustand durch die Fehlergrenzen möglich ist. Der Betrag des Hyperfeinfeldes am jeweiligen Ge-Platz ist abhängig von der Entfernung zu den nächsten Mn-Nachbarn, die in erster Linie verantwortlich für das transferierte Hyperfeinfeld am Ort des Ge sind. Der Ge(2)-Platz, der den größten Abstand besitzt, erfährt das kleinste Feld. Am Ge(3)-Platz, der sehr viel näher am Mn liegt, herrscht auch ein größeres Feld vor. Vergleicht man die Ergebnisse, die aus der LuMn_6Ge_6 ($\nu_0 = \nu_{iso} + \nu_{an}$) Verbindung gewonnen wurden, mit denen aus GdMn_6Ge_6 ($\nu_0 = \nu_{iso} - \frac{1}{2}\nu_{an}$), siehe Tabelle 6.2 so zeigt sich eine nahezu unveränderte Quadrupolaufspaltung in beiden Verbindungen. Allerdings zeigt der Vergleich eine ausgeprägte Anisotropie der Hyperfeinfeldes von etwa 25% am Ge(2)-Platz und 10% am Ge(3)-Platz.

6.1.3 Analyse der ^{175}Lu -Nullfeldspektren

Im letzten Kapitel wurden die beiden aus den unterschiedlichen Ge-Plätzen herrührenden Nullfeldspektren erklärt. Allerdings war es damit nicht möglich die beiden Doppelpeakstrukturen restlos zu klären, ebenso wenig konnten mit Hilfe des Ge die beiden Resonanzlinien bei $\nu = 20,7$ MHz wie auch bei $\nu = 48,5$ MHz geklärt werden. Wie schon erwähnt, würde die in LuMn_6Ge_6 vorherrschende kollinear antiferromagnetische Ordnung mit A-A-B-B-Folge in der Ge(1)/Lu-Ebene ein resultierendes Feld von 0 Oe liefern. Man erwartet also ein reines NQR-Spektrum des Lu. Dieses müßte aus drei Linien, entsprechend den drei Übergängen $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, $\pm 3/2 \leftrightarrow$

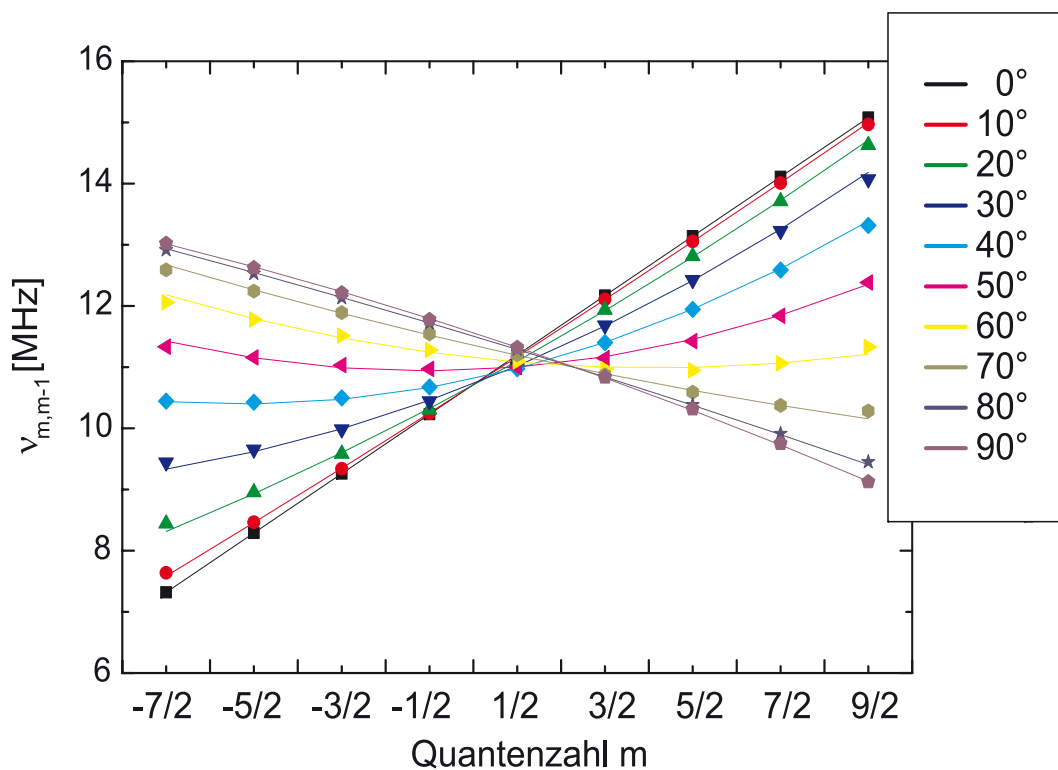


Abbildung 6.2: Vergleich zwischen exakter Diagonalisierung und Rechnung der 2. Ordnung Störungstheorie nach Gl. 6.1. Gezeigt ist, wie sich die Aufspaltung der ^{73}Ge -Linien des $\text{Ge}(2)$ -Platzes winkelabhängig verhält. $\Delta\nu_Q=0,97$ MHz und $\nu_z=11,2$ MHz sowie $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die Rechnung nach Gl. 6.1 wie man sie aus der 2. Ordnung Störungstheorie erhält, die Symbole geben die Ergebnisse der exakten Diagonalisierung des Hamilton Operators wieder.

$\pm 5/2$, und $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$ bei $\Delta\nu_Q$, $2 \cdot \Delta\nu_Q$ und $3 \cdot \Delta\nu_Q$ bestehen. Aus [24] ist aus den Gd-Resonanzen in GdMn_6Ge_6 für die Quadrupolaufspaltung $^{155}\Delta\nu_Q=47,0$ MHz bekannt. Mit der Quadrupolaufspaltung von Gd ($Q=1,27 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$) ist es mittels Gl. 4.13 möglich, die Aufspaltung des Lu-Spektrums abzuschätzen. Die so erhaltene Aufspaltung $\Delta\nu_Q=18,45$ MHz liegt sehr dicht an der im Spektrum gefundenen Linie bei etwa $3 \cdot \Delta\nu_Q$.

Die im Spektrum durch das Ge unberücksichtigten Linien bei 20,7 MHz und bei 48,5 MHz sowie die beiden Doppelpeakstrukturen deuten darauf hin, daß es sich bei dem Lu-Spektrum um kein reines NQR-Spektrum handelt, sondern, daß mindestens eine entartete Linie durch einen kleinen Zeeman-Term in der a-b-Ebene aufgespalten sein muß. In Schaubild 6.4 und 6.5 ist das aus der exakten Diagonalisierung folgende ^{175}Lu -Spektrum für $\theta=90^\circ$ zu sehen. Die Rechnung liefert $\Delta\nu_Q=16,20(5)$ MHz und $\nu_0(90^\circ)=1,66$ MHz, also eine kleine Zeeman-Komponente senkrecht zur c-Achse. Durch die Rechnung werden die beiden oben erwähnten Linien eindeutig dem ^{175}Lu

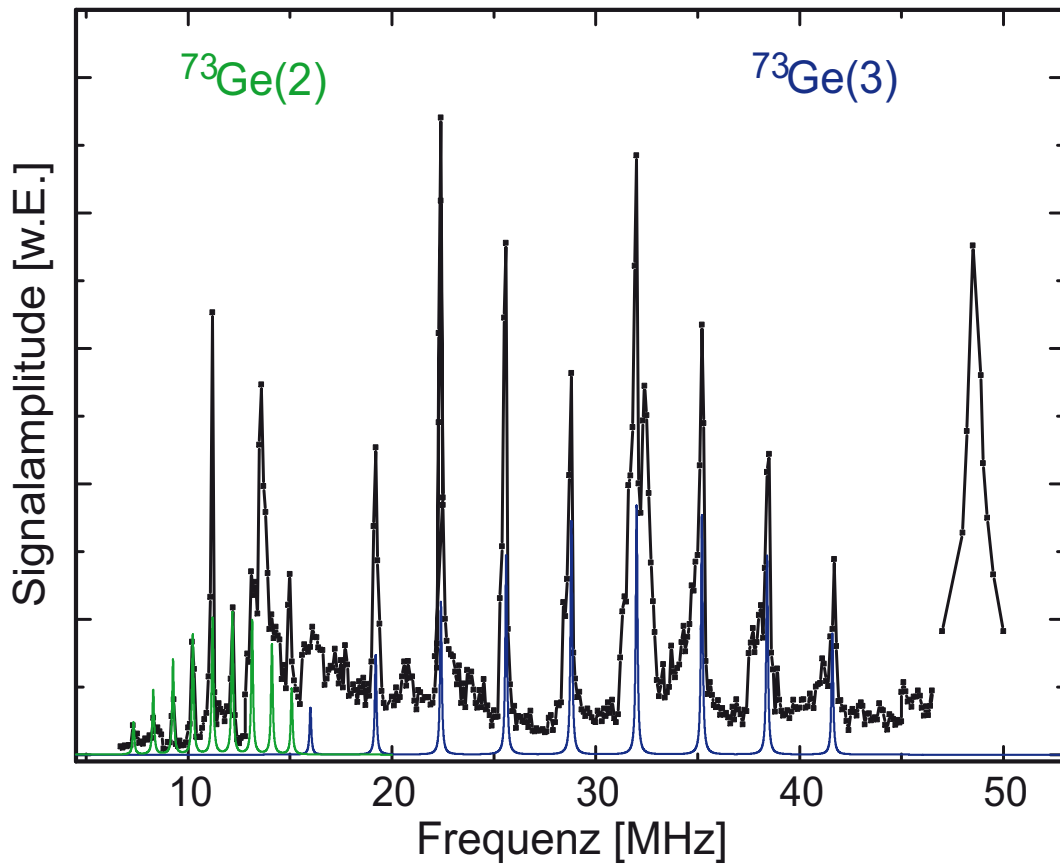


Abbildung 6.3: LuMn_6Ge_6 : Ergebnis der exakten Diagonalisierung für die ^{73}Ge -Nullfeldresonanzspektren der Ge-Plätze Ge(2) und Ge(3). Die schon angepaßten Linieneigenschaften für beide Ge-Plätze werden exakt wiedergegeben, die vorhergesagten Linien des Ge(2)-Platzes werden bestätigt. Die Rechnung liefert $\Delta\nu_Q=0,97$ MHz und $\nu_z=11,2$ MHz für den Ge(2)-Platz und wurde für $\theta=0^\circ$ durchgeführt. Die Berechnungen des Ge(3)-Platzes lieferten $\Delta\nu_Q=3,2$ MHz und $\nu_z=28,8$ MHz und wurden ebenfalls für den Winkel $\theta=0^\circ$ berechnet.

zugeordnet. Zudem ist es nun möglich die Doppelpeakstruktur bei etwa 32 MHz aus einer Überlagerung einer Linie aus dem Ge(3)-Spektrum mit zwei Linien des Lu-Spektrums zu beschreiben. Der $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ Übergang spaltet durch das kleine Zeeman-Feld leicht auf und es kommt zur Ausbildung einer Doppellinie im Spektrum. Die Doppelpeakstruktur zwischen 13 MHz und 14,5 MHz wird ebenso durch eine Überlagerung von Ge- und Lu-Linien verursacht. Dort liegen zwei benachbarte Ge(2)-Linien und eine Lu-Linie, die durch die Aufspaltung des $\pm 1/2$ -Übergangs durch den Zeeman-Term verursacht wird, übereinander und bilden diese breite und im Vergleich zur Zentrallinie sehr intensitätsstarke Linie aus.

Das verschwindende resultierende Feld, das zum Ausfall des Ge(1)-Spektrum führt,

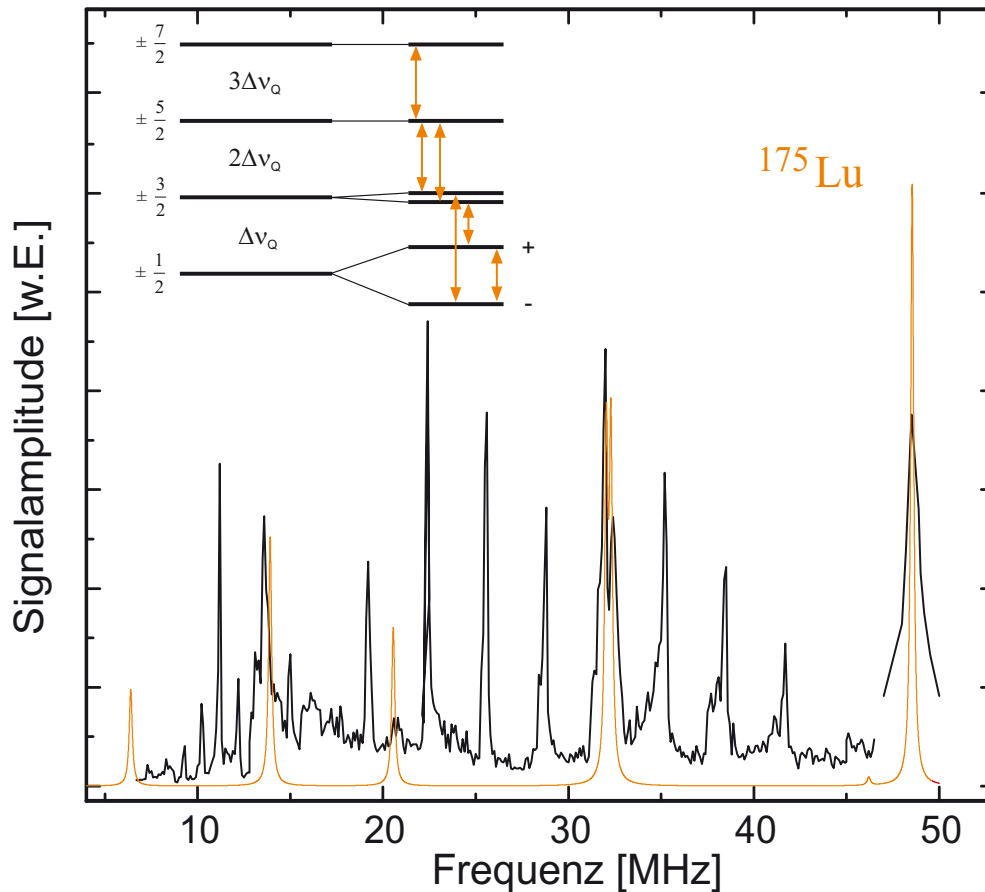


Abbildung 6.4: LuMn_6Ge_6 : Exakt berechnetes NQR/NMR-Spektrum von ^{175}Lu . Vier der fünf Linien konnten durch die Messung nachgewiesen werden. Der Übergang $|+\rangle \rightarrow |-\rangle$ konnte aufgrund technischer Gründe nicht gemessen werden. Die Rechnung ergibt $\Delta\nu_Q = 16,20(5)$ MHz und $\nu_0(90^\circ) = 1,66$ MHz. Im Inset sind die gerechneten Übergänge schematisch gezeigt für den Fall $\theta = 90^\circ$ und $\nu_Q \gg \nu_z$. Zu beachten ist die nicht maßstabgetreue Skizze, der Übergang $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$ sollte bei $3 \cdot \Delta\nu_Q$ liegen, der von $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ bei $2 \cdot \Delta\nu_Q$, dies ist in der Zeichnung angedeutet.

zusammen mit dem nachgewiesenen kleinen Zeeman-Feld in der a-b-Ebene der Kristallstruktur kann nur durch eine doppelkonische Anordnung der Mn-Momente in der A-A-B-B-Struktur erklärt werden (siehe Abb. 2.6). Die Momente bewegen sich auf einem Konus um die c-Achse als Drehachse. Dabei müssen alle vier Konen der A- und B-Schichten phasengleich laufen, wobei A und B antiferromagnetisch gekoppelt sind. Eine Abweichung der Phasengleichheit aller Konen würde in einer Auslöschung des resultierenden Feldes in der Ebene senkrecht zur c-Achse führen, und der $\pm 1/2$ -Übergang könnte nicht (so stark) aufspalten.

In [24] konnte der Anteil des vom Mn transferierten Hyperfeinfelds an den Ort des Gd auf $H_{Mn \rightarrow Gd}^T = 33$ kOe bestimmt werden. Berücksichtigt man die Hyperfeinkopplungskonstanten von Lu (4,8 MOe/s-e⁻, [49]) und Gd (3,9 MOe/s-e⁻, [24]), so läßt sich das vom Mn auf das Lu transferierte Hyperfeinfeld $H_{Mn \rightarrow Lu}^T$ zu 4,06 T bestimmen. Damit erhält man für das die maximale Frequenz $\nu_{max}(90^\circ) = 19,75$ MHz. GdMn_6Ge_6 ist ferrimagnetisch geordnet und die Mangan-Momente der einzelnen Ebenen stehen alle parallel. Für LuMn_6Ge_6 läßt sich anhand des Vergleichs mit der GdMn_6Ge_6 -Probe durch das Verhältnis 1,66MHz/19,75MHz die geringe Abweichung von der streng kollinearen Ordnung der Mn-Momente parallel zur c-Richtung beweisen. Der Öffnungswinkel des Konus, der für solch eine Abweichung sorgt, kann zu $4,8^\circ$ bestimmt werden.

Dieser kleine Konus, den die Mn-Momente in der Verbindung beschreiben, ist auch für die Ausbildung der „Flügel“ verantwortlich bei 24 MHz und auch bei 34 MHz, durch eine minimale Winkelsuperposition von θ . In Abb. 6.5 ist noch einmal das gesamte Spektrum der Probe LuMn_6Ge_6 , mit den beiden gerechneten ^{73}Ge -Spektren wie auch dem ^{175}Lu -Spektrum, gezeigt.

6.2 ^{73}Ge -Resonanz-Analyse in $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$

Im Unterschied zu der im letzten Kapitel vorgestellten Probe mit fast kollinearere Spinstruktur, zeichnen sich die Ga-haltigen Proben durch komplexere helimagnetische ($x=0,4$ u. $x=0,7$) oder durch ferromagnetische Ordnung ($x=1$) aus, deren Momente gegen die c-Achse geneigt sind. Beiden magnetischen Ordnungen gemein ist die Notwendigkeit, bei der Auswertung der Spektren Winkelverteilungen zu berücksichtigen, die einerseits aus der geneigten helikalen Ebene resultiert, andererseits aber aus den ferromagnetischen Blochwänden hervorgehen.

6.2.1 Winkelabhängigkeiten der Spektren

Spektren aus helikalen Strukturen

Die $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Ga}_{0,4}$ -Probe zeichnet sich durch eine geneigte Spiralstruktur aus, deren Rotationsebene (Normale auf die Ebene) gegenüber der c-Achse um $\theta_n = 42^\circ$ geneigt ist. Damit schließen die Mn-Momente in einer solchen Spiralebene bezüglich der c-Achse den Winkelbereich $90^\circ - 42^\circ \leq \theta \leq 90^\circ + 42^\circ$, also $48^\circ \leq \theta \leq 132^\circ$, ein. Der Winkel θ_{hel} beschreibt die Orientierung der magnetischen Momente in der Rotationsebene, d.h. jedem θ_{hel} (zwischen 0° und 180°) ist ein θ zugeordnet.

Um die aus den Spiralstrukturen resultierenden anisotropen Spektren zu analysieren ist es notwendig, die oben erwähnte Winkelverteilung zu berücksichtigen. Die Beschreibung folgt dem Vorgehen für die Probe mit $x=0,4$. Die zweite helikale Struktur bedarf natürlich einer ähnlichen Betrachtung, aber durch den kleinen

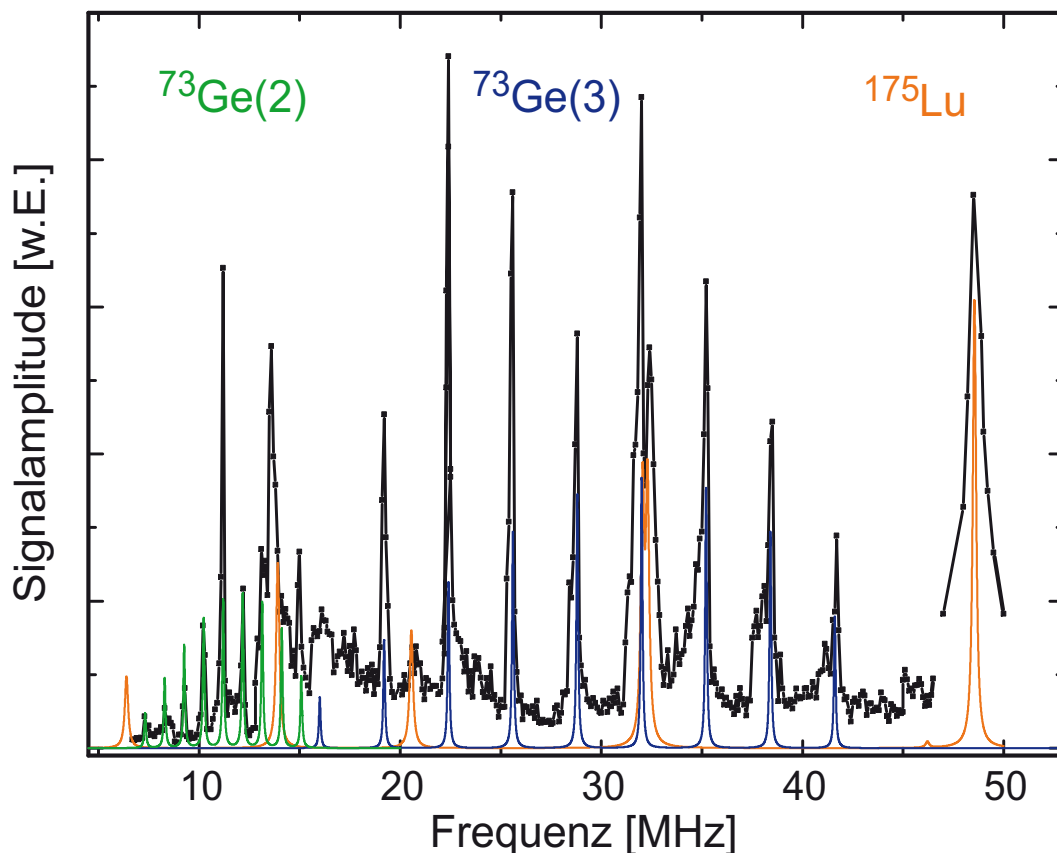


Abbildung 6.5: LuMn_6Ge_6 : Berechnete ^{73}Ge -Spektren des Ge(2) und des Ge(3)-Platzes sowie das NMR/NQR-Spektrum von ^{175}Lu .

Unterschied im Kippwinkel der Rotationsebene beider Proben, ist die resultierende Wichtung fast identisch zu der der Probe mit $x=0,4$. Das obere Schaubild in Abb. 6.6 zeigt die anisotropen Anteile der Quadrupolaufspaltung (Gl. 4.16) wie auch der Zeeman-Frequenz (Gl. 4.6), im Bereich der durch die geneigte Spirale vorkommenden Winkel θ . Die Kurve besitzt bei den beiden Anschlagswinkeln $\theta_{min,max}$ eine nicht-verschwindende Komponente von $3\cos^2\theta-1=0,343$. Beim „Magischen Winkel“ ($3\cos^2\theta=1$, d.h. $\theta=54,74^\circ$) besitzt die Kurve einen Nulldurchgang. Dies bedeutet, daß dort die Quadrupolaufspaltung zu $\Delta\nu_Q=0$ MHz wird. Bei 90° wird $3\cos^2\theta-1=-1$.

Um die relative Häufigkeit der vorkommenden Winkel θ zu erhalten (unteres Schaubild in Abb. 6.6), wurde $(d\theta/\theta_{hel})^{-1}$ berechnet. Dort zeigen sich bei den beiden Anschlagswinkeln $\theta_{min,max}$ zwei ausgeprägte Maxima der Häufigkeit. Die Häufigkeit im Winkelbereich um 90° ist nahezu konstant.

Um die relative spektrale Wichtung der jeweiligen Winkel θ zu erhalten, wurden

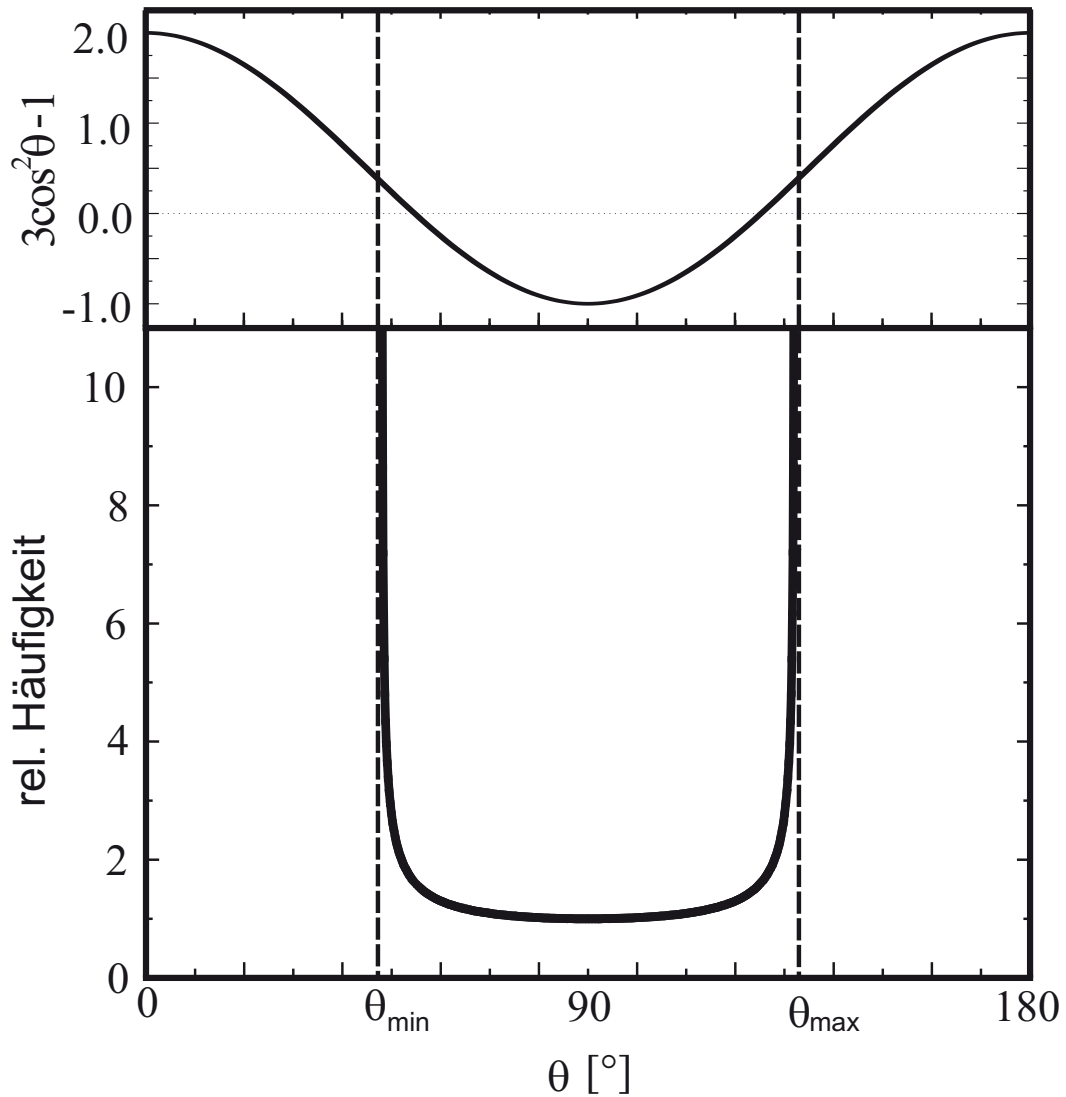


Abbildung 6.6: Oben: Winkelabhängigkeit der anisotropen Terme der Quadrupolaufspaltung (Gl. 4.16) sowie der Zeeman-Frequenz (Gl. 4.6). Unten: relative Häufigkeit der für die $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Ga}_{0,4}$ -Probe auftretenden Winkel θ . θ_{\min} und θ_{\max} bezeichnen die Anschlagswinkel, die durch die geneigte Spiralstruktur möglich sind.

die Winkelabhängigkeit der Zeeman-Frequenz und der Quadrupolaufspaltung mit der relativen Häufigkeit der entsprechenden Winkeln gefaltet (siehe Abb. 6.7). Das Schaubild zeigt bei den beiden Anschlagswinkeln, durch die sehr hohe Häufigkeit dieser Winkel, das größte Gewicht. $\theta=90^\circ$ wird durch die geringe θ -Abhängigkeit von $3\cos^2\theta-1$ in diesem Winkelbereich entsprechend stark gewichtet. Die Spektren, die aus den in den Proben vorkommenden magnetischen Spiralstrukturen hervorgehen, sind also durch zwei stark betonte Winkel charakterisiert. Bei der Simulation der

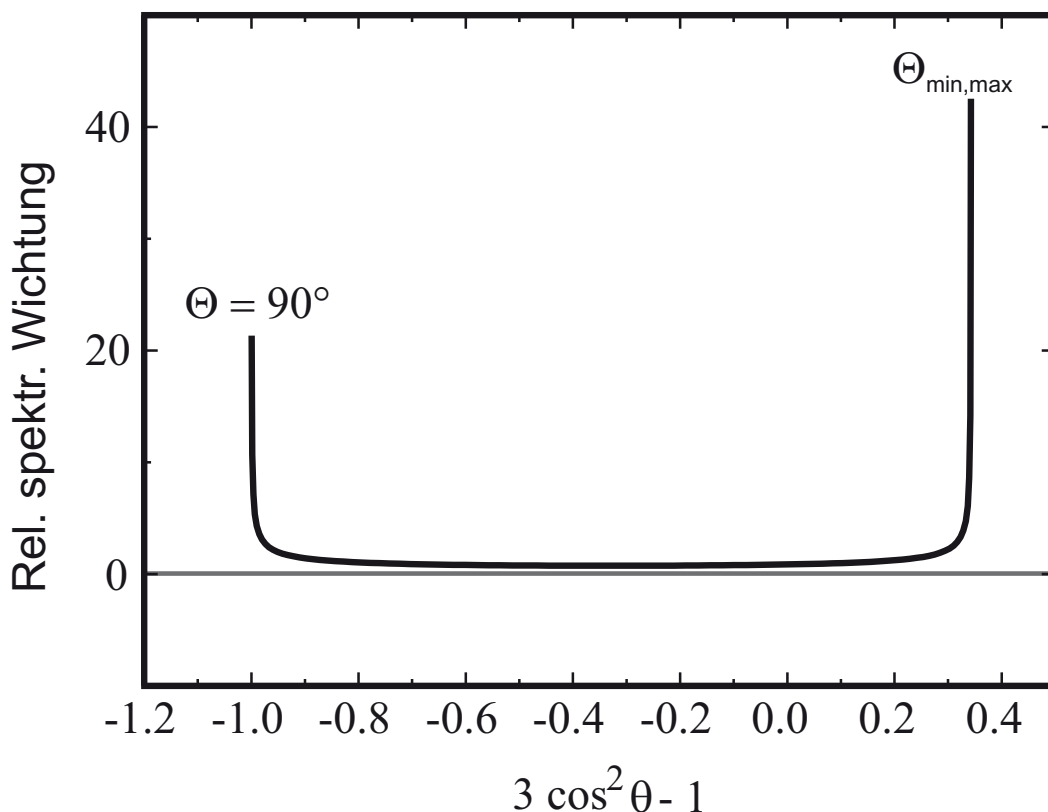


Abbildung 6.7: Spektrale Wichtung der möglichen Werte von $(3\cos^2\theta-1)$ in der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Ga}_{0,4}$ -Verbindung. Die spektrale Wichtung erhält man durch die Faltung der beiden Kurven in Gl. 6.6. Die größte Wichtung tritt bei $3\cos^2\theta-1=-1$, d.h. $\theta=90^\circ$ und $\theta_{\min,\max}$ ($3\cos^2\theta-1=0,343$) auf.

Spektren muß dieser gewichteten Verteilung von Winkeln θ (Winkel zwischen der c-Achse und dem lokalen Feld) Rechnung getragen werden. In Abb. 6.8 ist das Vorgehen bei der Simulation einer Spiralstruktur erläutert:

Für den Fall der ^{73}Ge (für die Probe mit $x=0,7$ ist das Vorgehen identisch), die wie oben erklärt, durch den Winkelbereich zwischen 48° und 132° zu beschreiben sind, ist es notwendig, die Spektren zwischen 48° und 90° einzeln zu berechnen. In der Abbildung sind einige Spektren beispielhaft gezeigt. Die Spektren zeigen das winkelabhängige Verhalten für einen Kernspin mit $I=9/2$. Die Rechnungen wurden mit typischen Parametern des Ge(2)-Platzes durchgeführt: $\nu_{\text{iso}}=11$ MHz, $\nu_{\text{an}}=3$ MHz, $\Delta\nu_Q=1$ MHz und $T=4,2$ K. Bei 0° zeigt das Spektrum die größte quadrupolare Aufspaltung mit den charakteristischen 9 Linien. Die größte Linie wurde zur besseren Vergleichbarkeit der θ -abhängigen Spektren bei $\theta=0^\circ$ auf 100 normiert. Mit größer werdenden Winkel θ wird die Aufspaltung geringer und die zunehmende Abweichung von einer Äquidistanz der einzelnen Spektrallinien fällt auf. Hat man den Magischen Winkel überschritten, wird die Aufspaltung wieder größer und erreicht bei 90° ge-

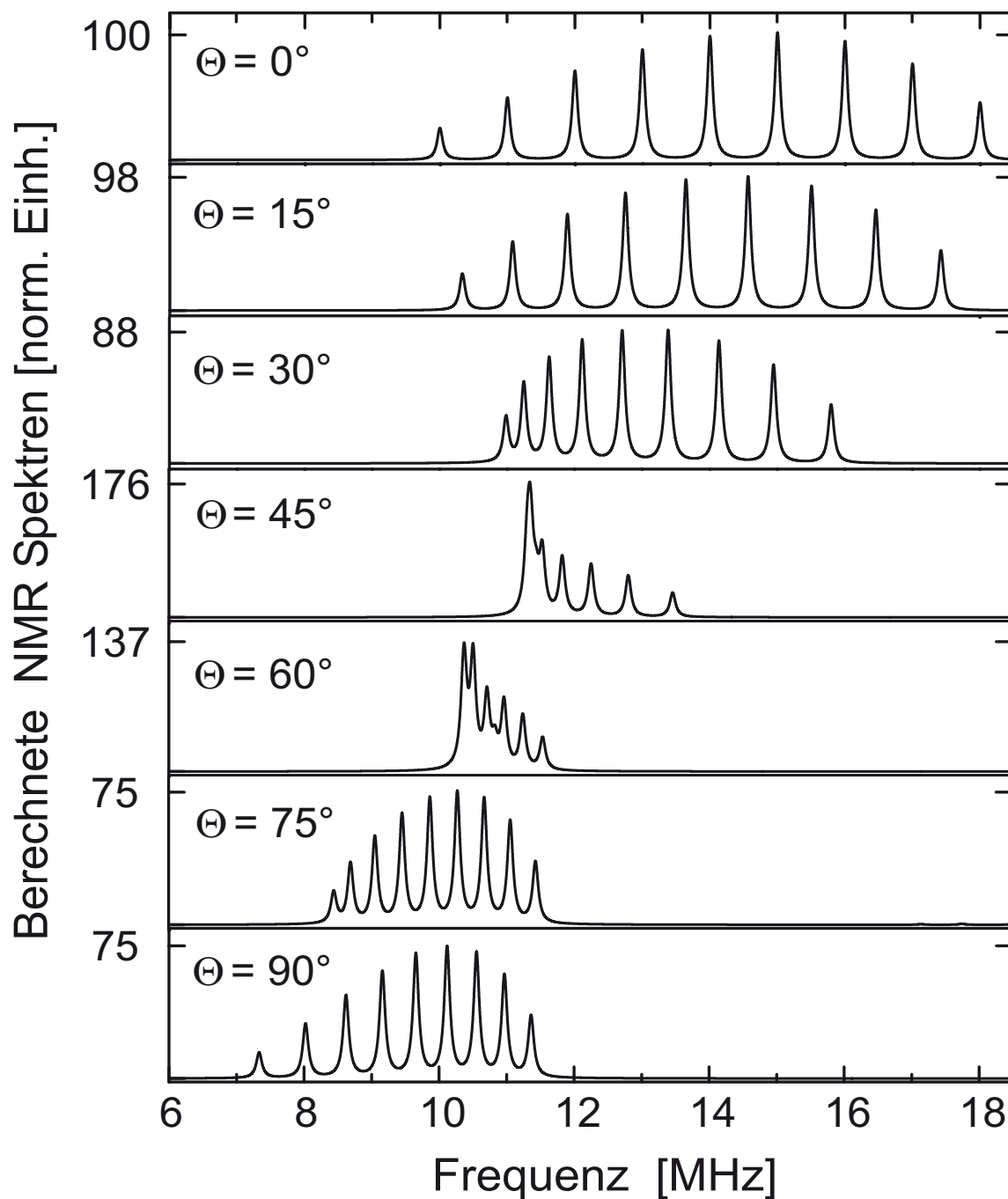


Abbildung 6.8: Winkelabhängige Berechnung eines ^{73}Ge -Spektrums für den Ge(2)-Platz ($\nu_{\text{iso}}=11\text{ MHz}$, $\nu_{\text{an}}=3\text{ MHz}$, $\Delta\nu_{\text{Q}}=1\text{ MHz}$ und $T=4,2\text{ K}$). Die Rechnung erfolgte durch exakte Diagonalisierung, die halbe Linienbreite auf halber Höhe wurde mit 50 kHz gerechnet. Die Ordinate wurden auf das Maximum des Spektrums mit $\theta=0^\circ$ zu 100 normiert.

nau die Hälfte derer bei 0° . Um das Spektrum, das die gewichtete Winkelverteilung berücksichtigt, zu erhalten, ist es erforderlich, die Spektren jedes einzelnen Winkels θ zu berechnen und mit dem entsprechenden Gewicht zu werten (Abb. 6.7). Die damit gewonnenen Spektren müssen anschließend zu einem gewichteten winkelverteilten Spektrum superponiert werden. Alle ^{73}Ge - wie auch $^{69,(71)}\text{Ga}$ -Spektren der Proben mit $x=0,4$ und $x=0,7$ wurden auf diese Art analysiert.

Verstärkungsfaktor in $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$

Die im letzten Abschnitt behandelte Winkelverteilung in den helikalen Anordnungen der Mn-Momente in Proben mit $x=0,4$ und $x=0,7$ führte zu einer Superposition von vielen einzeln gewichteten Spektren. Die Probe mit $x=1$ ist ferromagnetisch und besitzt Blochwände, also Übergangsbereiche zwischen Domänen unterschiedlicher Orientierung der Momente. Wie in Kapitel 4.6 gezeigt, finden sich in der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ -Verbindung Blochwände, die eine Winkelverteilung zwischen 55° und 125° aufweisen.

Für den Verlauf der Magnetisierung in einer solchen Blochwand kann man schreiben:

$$\Theta = 0,78 \cdot \arctanh(x) + \pi/2. \quad (6.2)$$

Im oberen Teil des Schaubildes 6.9 ist die Winkelverteilung in einer wie oben beschriebenen Blochwand nach Gl. 6.2 dargestellt. Den NMR-Verstärkungsfaktor η erhält man durch $d\Theta/dx$, er ist im unteren Teil des Schaubildes gezeigt. Für die Mitte der Blochwand ist der Verstärkungsfaktor am größten und fällt zum Wandrand hin deutlich in der Intensität ab. Wie im Kapitel 5.3.1, Abb. 5.4 gezeigt, hängt das Spektrum der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_5$ -Probe entscheidend von der eingestrahelten Leistung ab. Für kleine eingestrahelte Rf-Leistungen detektiert man nur Signale aus den Wänden, und dort, wie gerade gesehen, wird das Signal maximal für $\theta=90^\circ$. Für große Rf-Leistungen hingegen werden hauptsächlich die Signale aus den Domänen und den Wandrändern ($\theta=55^\circ$), aufgrund der großen Zahl der Spins dort, detektiert. Um der jeweiligen Anregung gerecht zu werden, müssen bei der Berechnung der Spektren die entsprechenden Verstärkungsfaktoren aus Abb. 6.9 berücksichtigt werden. Dabei ist das Vorgehen identisch zu dem bei den helikalen Strukturen mit der Ausnahme, daß jetzt jedes Spektrum eines festen Winkels mit einer gewissen Verstärkung des NMR-Signals gewichtet wird. Alle so erhaltenen Einzel-Winkel-Spektren werden anschließend zu einem superponierten Spektrum zusammengefaßt.

6.2.2 Simulationen der ^{73}Ge -Spektren

Die in 5.5 und 5.6 gezeigten Verläufe der ^{73}Ge -Spektren der Ge(2)- bzw Ge(1)/Ge(3)-Plätze müssen, um an Informationen bezüglich der Quadrupolaufspaltung und der Hyperfeinfelder zu gelangen, berechnet werden. In den Schaubildern 6.10 und 6.11 sind die Ergebnisse dieser umfangreichen Rechnungen gezeigt. Die Simulationen

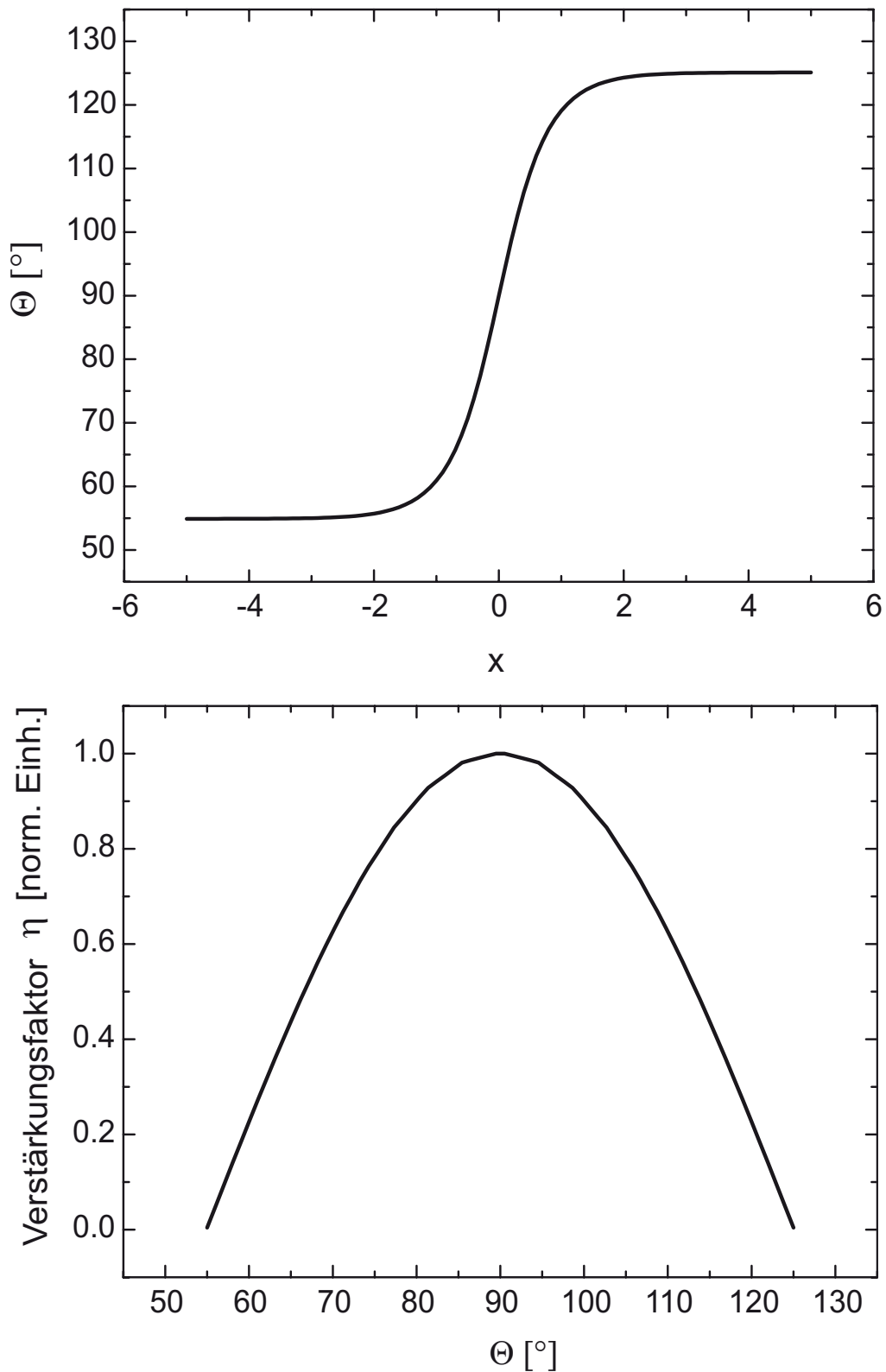


Abbildung 6.9: Oben: Verlauf der Magnetisierung in einem für die Probe mit $x=1$ typischen Winkelbereich zwischen 55° und 125° . Unten: Über $d\Theta/dx$ berechneter NMR-Verstärkungsfaktor $\eta(\theta)$. Die maximale Verstärkung findet in der Blochwandmitte bei $\theta=90^\circ$ statt. Dagegen nimmt die Häufigkeit für das Auftreten eines Winkelbereichs $\theta - \theta + \Delta\theta$ zu den Wandrändern hin zu.

müssen natürlich die vorliegenden Linienformen aller Spektren wiedergeben und dabei die Meßbedingungen berücksichtigen. Damit ist die Wahl der Anregungsstärke gemeint, die wie in Abb. 5.4 geschildert, deutlichen Einfluß auf das „Aussehen“ des Spektrums haben kann. Ein weiterer wichtiger Punkt, den die Simulationen hervorbringen müssen, ist eine in sich geschlossene Argumentationskette, ohne dabei weitere Annahmen, als die aus dem Experiment vorgegebenen, einfließen zu lassen. Damit ist z.B. gemeint, daß ein berechneter Datensatz für ein Ga-Isotop auch zur Beschreibung des zweiten Ga-Isotops verwendet werden muß und dabei die harten physikalischen Fakten, wie die Verhältnisse der gyromagnetischen Verhältnisse oder auch der Quadrupolmomente, „automatisch“ liefern muß.

Ge(2)-Platz	ν_{iso} [MHz]	ν_{an} [MHz]	$\Delta\nu_Q$ [MHz]
x=0,4	10,88(8)	2,72(8)	1,00(3)
x=0,7	10,72(8)	2,68(8)	1,00(3)
x=1,0	11,12(8)	2,78(8)	0,95(3)

Tabelle 6.4: Berechnete ^{73}Ge -NMR-Parameter des Ge(2)-Platzes für alle mit Ga dotierten $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ -Proben. Die Parameter wurden durch exakte Diagonalisierung erhalten. Die Zahlen in Klammern bedeuten die Fehler, bezogen auf die letzte Ziffer.

In Abb. 6.10 sind die gemessenen wie auch simulierten Spektren des ^{73}Ge (2)-Platzes gezeigt. Die Ergebnisse der Rechnung sind für diesen Platz in Tabelle 6.4 zusammengestellt. Auf den ersten Blick scheinen die Simulationen in diesem niedrigen Frequenzbereich im Vergleich zur Messung ein viel zu breites Spektrum zu liefern. Allerdings zeigen die Messungen der Proben mit $x=0,4$ und $x=0,7$ ($x=1$) im Frequenzbereich zwischen 6,5 MHz und 10 MHz (6,5 MHz und 9 MHz) deutlich nachweisbare Spinecho-Signale, die allerdings im Vergleich zu den darüber liegenden Frequenzbereichen viel intensitätsschwächer erscheinen. Die NMR-Untersuchungen bei sehr tiefen Frequenzen sind von der apparativen Seite sehr anspruchsvoll und die Signalamplitude deshalb auch nicht so deutlich. Der Boltzmann-Faktor, der linear mit der Frequenz die Signalamplitude beeinflusst, wurde durch die Simulation berücksichtigt. Mögliche Relaxationszeit-begründete Spektren wie sie in [50] beschrieben werden, konnten durch Messung der transversalen Relaxationszeiten T_2 ausgeschlossen werden (siehe Anhang B). Die beiden helikal geordneten Proben wurden mit einer halben Linienbreite auf halber Höhe (HLHH) von 100 kHz gerechnet. Durch die Entmagnetisierung der ferromagnetischen Probe mußte HLHH=200 kHz gesetzt werden, was in einer unstrukturierten, aber der Messung entsprechenden Form des

Spektrums resultiert. Prinzipiell wurde aber bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen HLHH absichtlich klein gehalten, damit noch zu erkennen ist, welche Spektren unter den breiten experimentell gewonnenen spektralen Verteilungen verborgen liegen. Grundsätzlich hätte man aber durch Erhöhung von HLHH sämtliche Strukturen wie im Experiment „verwischen“ können. Alle Rechnungen wurden mit Hilfe der im letzten Kapitel beschriebenen Wichtung der Winkel, sowohl der Winkelverteilung der Rotationsebene wie auch der Winkelverteilung mit entsprechenden Verstärkungsfaktoren in der Blochwand, durchgeführt. Das ferromagnetische Spektrum der Probe mit $x=1$ resultiert, aufgrund der bei der Anregung gewählten hohen Radiofrequenzwechselfeldstärke, von einer hohen Anzahl an Spins in den Domänen oder den Wandrändern, wo der Verstärkungsfaktor (siehe Abb. 6.9) zwar schon geringer ist, aber die Anzahl an beitragenden Spins hoch ist. Um dieser Tatsache gerecht zu werden, wurden die Winkel an den Rändern der Blochwand mit einer größeren Wichtung versehen. Die Simulation gibt die Messung sehr gut wieder, die steile Flanke am rechten Teil des Spektrums, wie auch der ausgedehnte Schwanz hin zu kleinen Frequenzen wird korrekt wiedergegeben. Diese Analyse unterstützt damit die Aussage aus der Neutronenbeugung nach einer ferromagnetischen Ordnung der Probe mit nominell $x=1,0$ und laut Mikroanalyse $x_{ma}=0,84$, welche um $\theta=55^\circ$ geneigt zur c-Achse erscheint. Eine easy-plane-Ordnung mit $\theta=90^\circ$, wie sie aus der magnetischen Analyse eines Einkristalls, der laut Mikroanalyse eine höhere Ga-Konzentration von $x_{ma}=1,0$ hatte, vorgeschlagen wurde ($x_{ma}=0,84$), scheint damit unwahrscheinlich, denn ein $\theta=90^\circ$ Spektrum wäre wie man in Abb. 6.8 oder auch in den Messungen an GdMn_6Ge_6 [51] gesehen hat, deutlich aufgelöst dargestellt.

In der Abb. 6.11 sind die gemessenen ^{73}Ge -Spektren der Ge(1) (niederfrequente Teil des Spektrums, Simulation rot) sowie Ge(3) (höherfrequenter Teil, Simulation blau) den Ergebnissen der Simulationen gegenübergestellt. Die NMR-Parameter, die aus diesen Rechnungen gewonnen werden konnten, sind in Tabelle 6.5 dargestellt. Zusammenfassend läßt sich auch hier berichten, daß alle Spektren erfolgreich durch die exakte Simulation berechnet werden konnten. Die Spektren der helikal geordneten Proben wurden wieder durch die in Kapitel 6.2.1 beschriebene Wichtung der Winkel berechnet ($45^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$). Die ferromagnetische Probe, die in diesem Frequenzbereich NMR-Signale aus der Wandmitte ($\theta=90^\circ$) zeigt, wurde mit einer höheren Wichtung der 90° -Einstellung berechnet.

Der Vergleich der NMR-Parameter zeigt zumindest qualitativ den Zusammenhang zwischen dem Abstand, der für das transferierte Hyperfeinfeld am Ge-Platz sorgenden nächsten Mn-Nachbarn und den Ge-Plätzen. Die Ge(2)-Plätze besitzen in allen Proben den größten Abstand (2,694 Å bis 2,7 Å) von den nächsten Mn-Nachbarn einer Ebene. Das beobachtete transferierte Hyperfeinfeld an diesen Plätzen ist das kleinste aller gefundenen Felder und die NMR-Resonanz-Frequenzen damit am kleinsten. Die Ge(1)- und Ge(3)-Plätze, die beide zwischen zwei unterschiedlichen Mn-Ebenen liegen, haben fast identische Abstände zu ihren jeweils 6 nächsten Nachbarn

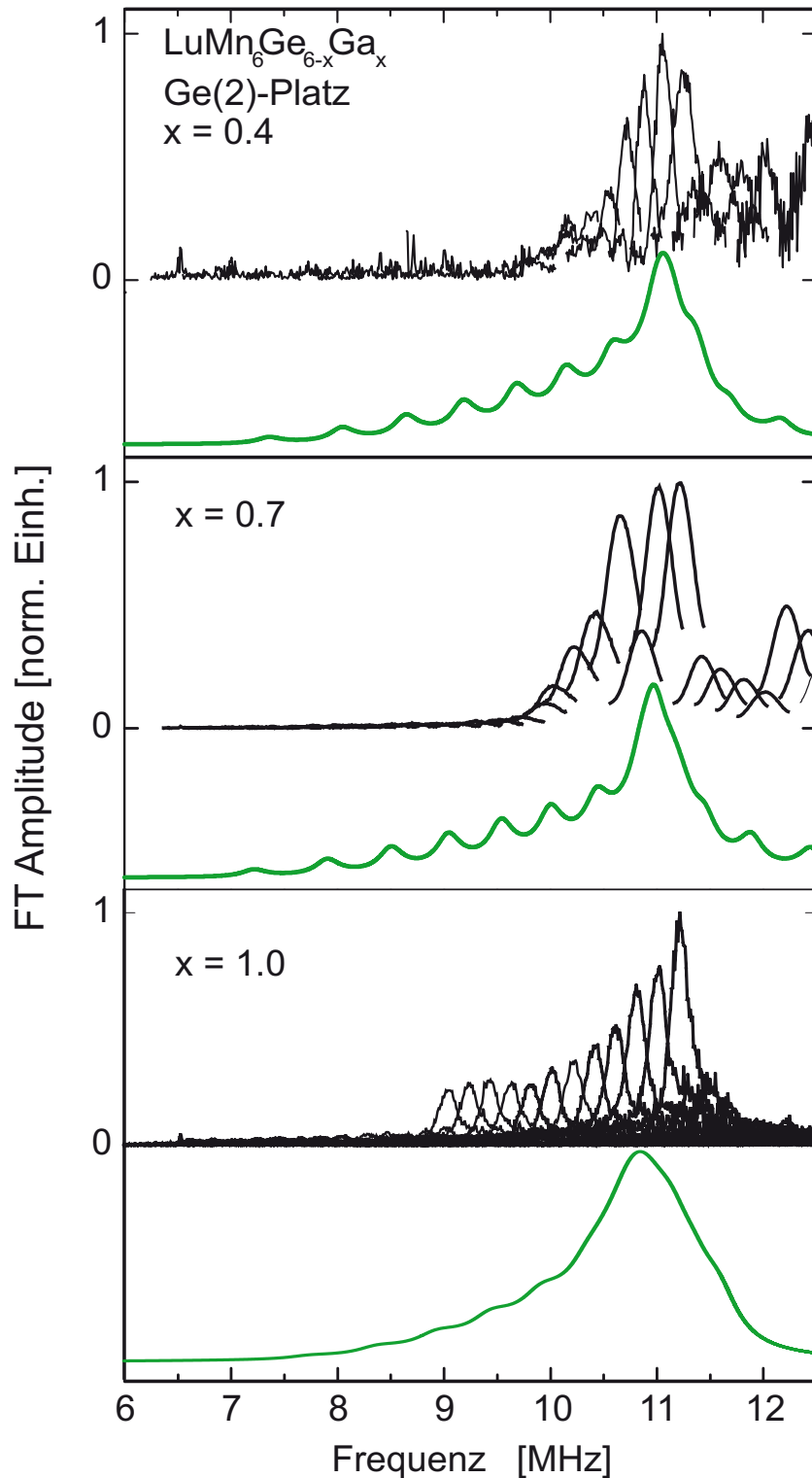


Abbildung 6.10: ^{73}Ge -Spektren des Ge(2)-Platzes der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ -Verbindungen. In grün sind die simulierten Spektren aufgetragen. Die beiden Spektren der Proben mit $x=0,4$ und $x=0,7$ wurden mit einer halben Linienbreite auf halber Höhe (HLHH) von 100kHz gerechnet, für die ferromagnetische Probe mit $x=1$ wegen ihrer durch die Entmagnetisierung größeren Linienbreite mit $\text{HLHH}=200\text{kHz}$.

(Ge(1): 2,514Å- 2,517Å; Ge(3): 2,53Å- 2,54Å), aber eine um etwa 7 % kleinere Entfernung als der Mn-Ge(2)-Abstand. Das transferierte Hyperfeinfeld an diesen beiden Ge-Plätzen ist damit folgerichtig auch größer. Der Abstand vom Ge(3)-Platz zu seinen 2x3 nächsten Mn-Nachbarn und der vom Ge(1) zu seinen 2x3 nächsten Mn-Nachbarn unterscheidet sich um etwa 1%. Das transferierte Hyperfeinfeld am Ge(3)-Platz hingegen ist um etwa 38% größer als am Ge(1)-Platz. Diese starke Abweichung der ermittelten Felder, trotz des nahezu identischen Abstands der beiden Ge-Plätze zu den Mn-Nachbarn, ist auf die unterschiedliche Kopplung der Mn-Kagomé-Ebenen zurückzuführen. Ge(3) liegt in der sehr stark ferromagnetisch gekoppelten (siehe Kapitel 4.5.1) Mn-Ge(2)-Ge(3)-Ge(2)-Mn-Schicht, wohingegen der Ge(1)-Platz in der Mn-Lu/Ge(1)-Mn-Schichtfolge liegt. Das Austauschintegral zwischen den Mn-Ebenen in dieser Schichtfolge ist negativ, und im Vergleich zu den ferromagnetischen Kopplungen sehr klein, was in Abhängigkeit des Ga-Gehaltes x zu Verkantungen der Momente und zu antiferromagnetischer Ordnung führen kann.

Der Ge(1)-Platz reagiert am empfindlichsten auf Veränderungen in der Ordnung der Mn-Momente in den Kagomé-Doppelschichten. Die leicht verkantete (Doppelkonus) antiferromagnetische Ordnung in der LuMn_6Ge_6 -Verbindung führt zu Übergangsfrequenzen, die weit unterhalb der von uns detektierbaren Grenze liegt. Mit den helikalen Ordnungen steigen die Resonanzfrequenzen an diesem Platz und besitzen für die Probe mit $x=0,7$ ihr Maximum. Ein weiteres Ansteigen der Frequenz wird für $x=1$ nicht beobachtet, dies ist sehr wahrscheinlich auf das Abfallen des magnetischen Mn-Moments dieser Verbindung (siehe Tabelle 2.4, und Kapitel 6.4) im Vergleich zu den helimagnetischen Mn-Momenten der Proben mit $x=0,4$ und $x=0,7$ zurückzuführen.

Vergleicht man die Spektren der drei Ge-Plätze, so war schon ohne Rechnung zu erkennen, daß die Ge(1) und Ge(2)-Plätze eine im Vergleich zum Ge(3)-Platz sehr viel größere Hyperfeinfeldanisotropie aufweisen müssen. Der Ge(3)-Platz zeigt Spektren, die einzelne separierte Linien zeigen, die auch durch die Simulation perfekt wiedergegeben werden konnten. Die Spektren der beiden anderen Plätze sind relativ breit und unstrukturiert. Diese Tatsache wird auch in der Simulation wiedergefunden. Die durch die Rechnungen gefundene Anisotropie am Ge(3)-Platz ν_{an}/ν_{iso} beträgt nur etwa 0,7%. Dem gegenüber steht am Ge(2)-Platz eine anisotrope Komponente der Zeeman-Frequenz, die 25% der isotropen beträgt. Am Ge(1)-Platz ist die Anisotropie am größten und wechselt sogar das Vorzeichen ($\nu_{an}/\nu_{iso} \approx -64\%$). Auffällig an der Stärke der anisotropen Hyperfeinwechselwirkung ist ihre Korrelation mit dem Abstand zur Selten-Erd-Ebene. Je näher ein Ge-Platz an der R-Ebene liegt (Ge(1) liegt sogar in dieser Ebene) desto größer ist die Hyperfeinfeld-Anisotropie an diesem Platz. Über die Kontrolle der Anisotropie am Ge(1)-Platz, der die Verhältnisse in der Mn-Lu/Ge(1)-Mn-Doppellebene wiedergibt, ist es möglich, die Tendenz der Kippwinkel der Mn-Momente bezüglich der c-Achse zu beschreiben. Die minimale Spinpolarisation in der R/Ge(1)-Ebene wird gefunden, wenn das Moment $\parallel c$

steht; dies geschieht für $x=0$ und führt zu der antiferromagnetischen Ordnung. Die maximale Spinpolarisation ergibt sich dagegen für Orientierungen der Mn-Momente senkrecht zu c ; dann wird ($x \rightarrow 1$) offensichtlich die ferromagnetische Kopplung in der Mn-R/Ge(1)-Mn-Doppelschicht begünstigt. Damit ist es auf diesem Wege möglich, den Verlauf der langreichweitigen Austauschkopplungen B_x zu verfolgen. Um die antiferromagnetische Kopplung zwischen den Mn-Lu/Ge(1)-Mn zu überwinden und ferromagnetische oder helikale Ordnungen zu ermöglichen, müssen die Kopplungen B_1 und im Besonderen B_2 anwachsen. Dies konnte in der vorliegenden Analyse bestätigt werden.

Ge(1)-Platz	ν_{iso} [MHz]	ν_{an} [MHz]	$\Delta\nu_Q$ [MHz]
x=0,4	14,59(15)	-9,22(15)	2,1(1)
x=0,7	15,89(15)	-10,22(15)	2,2(1)
x=1,0	14,59(15)	-9,22(15)	1,9(1)
Ge(3)-Platz			
x=0,4	25,26(8)	0,18(4)	3,29(4)
x=0,7	24,62(8)	0,17(4)	3,27(4)
x=1,0	23,77(17)	0,17(8)	3,19(7)

Tabelle 6.5: Berechnete ^{73}Ge -NMR-Parameter der Ge(1)- und der Ge(3)-Plätze für die drei mit Ga dotierten Proben.

Neben den Hyperfeinfeldern, die an den einzelnen Gitterplätzen vorherrschen, ist auch die Wechselwirkung des elektrischen Feldgradienten mit dem Kernquadrupolmoment von Interesse, und die entsprechenden quadrupolaren Frequenzen charakteristisch für ein zu beschreibendes Spektrum. In den Tabellen 6.4 und 6.5 sind die Quadrupolaufspaltungen, die durch die Simulation der Spektren ermittelt werden konnten, aller drei Ge-Plätze aufgeführt. Tendenziell zeigen alle Plätze, im Vergleich zu den aus den Rechnungen der elektrischen Feldgradienten und den Analysen von GdMn_6Ge_6 erhaltenen Aufspaltungen, eine sehr ähnliche Entwicklung. Damit ist natürlich auch in den $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ -Verbindungen ($x=0,4; 0,7; 1,0$) eine eindeutige Zuordnung der Spektren zu den einzelnen Ge(x)-Plätzen möglich. Auffällig ist bei dem nicht isoelektronischen Austausch des Ge durch das Ga, die relative Konstanz der Quadrupolaufspaltung aller Plätze. Trotz der Zugabe von Ga ändert sich

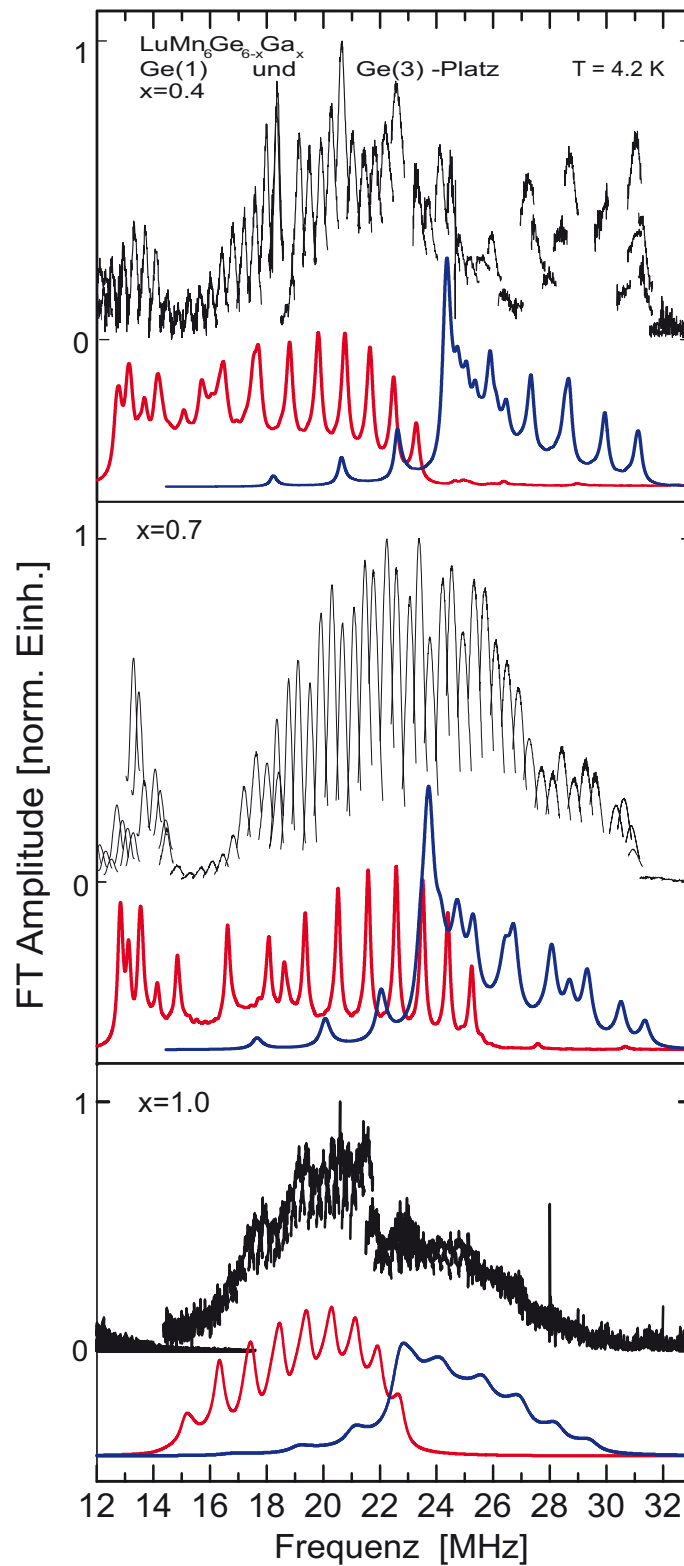


Abbildung 6.11: ^{73}Ge -Spektren der Ge(1)- und Ge(3)-Plätze der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ -Verbindungen. Die rote Kurve zeigt die exakte Rechnung der Spektren aus den Ge(1)-Plätzen, die blaue Kurve, die der Ge(3)-Plätze. Die HLHH betrug 200kHz. Deutlich zu sehen ist die geringere Hyperfeinfeldanisotropie am Ge(3)-Platz (siehe Text), zu erkennen an der aufgelösten quadrupolaren Struktur im Spektrum.

die Quadrupolaufspaltung an allen drei Ge-Plätzen jeweils nur minimal. Offensichtlich ist die Ladungsverteilung durch den Austausch von Ge durch Ga nur wenig verändert. Damit ist jeder der Ge-Plätze, unabhängig von der magnetischen Struktur, durch einen eigenen Wert des Feldgradienten charakterisiert. Damit scheidet ein magnetisch induzierter Feldgradient ([52] oder [53]) aus.

6.3 $^{69,(71)}\text{Ga}$ -Resonanz-Analyse in $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$

Im folgenden Kapitel ist die Auswertung und Analyse der von den beiden $^{69,(71)}\text{Ga}$ Isotopen herrührenden NMR-Nullfeld-Spektren beschrieben. Da Ga in der Kristallstruktur die drei Ge-Plätze belegt, vorzugsweise aber den Ge(2)-Platz und wie unten gezeigt auch den Ge(3)-Platz, gelten für die Auswertung der Spektren die gleichen Randbedingungen, wie schon bei der Analyse der ^{73}Ge -Linien erklärt. Damit sind insbesondere die gewichteten winkelveilten Rechnungen der Spektren gemeint. Die Schwierigkeiten zu Beginn der Ga-Analysen waren die bis dahin unbekanntenen Linienpositionen der Ga-Resonanzen in $\text{RMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$.

6.3.1 Simulation der $^{69,(71)}\text{Ga}$ -Spektren

Die NMR-Spektren der $^{69,(71)}\text{Ga}$ -Isotope sind in den Schaubildern 6.12, 6.13 und 6.14 zusammen mit den berechneten Spektren abgebildet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 6.6 zusammengetragen. Wie oben angedeutet ist über das spektrale Verhalten des Ga in diesen Verbindungen bisher noch nichts bekannt, deswegen ist es sehr hilfreich, ausgehend von den NMR-Parametern des Germaniums auf die erwarteten Parameter des Galliums umzurechnen. Vernachlässigt man die Reduktion um ein 4p-Elektron bei der Ersetzung des Ge durch Ga und vergleicht sowohl die gyromagnetischen Verhältnisse γ wie auch die Hyperfeinkopplungskonstanten A_{4s} von Ge und Ga:

$$^{69,(71)}\nu_0 = ^{73}\nu_0 \cdot \frac{^{69,(71)}\gamma}{^{73}\gamma} \cdot \frac{A_{4s,\text{Ga}}}{A_{4s,\text{Ge}}} \quad (6.3)$$

wobei $A_{4s,\text{Ga}}=4,5$ MOe/Spin und $A_{4s,\text{Ge}}=5,7$ MOe/Spin [8].

Damit ergibt sich für ^{69}Ga eine 5,4- und für ^{71}Ga eine 6,9-fach größere Resonanzfrequenz im Vergleich zu den ^{73}Ge -Resonanzen. Unter der Annahme, daß sich die elektrischen Feldgradienten am Ort des Ga nicht ändern, ist es ebenso möglich die Quadrupolaufspaltung der Ga-Spektren abzuschätzen:

$$^{69,(71)}\Delta\nu_Q = ^{73}\Delta\nu_Q \cdot 12 \cdot \frac{^{69,(71)}Q}{^{73}Q} = 10,5(6,6) \cdot ^{73}\Delta\nu_Q \quad (6.4)$$

dabei gilt: $\Delta\nu_Q = 3e^2qQ/2hI(2I - 1)$.

Im letzten Kapitel wurde für die Ge(3)-Spektren die mit Abstand kleinste Hyperfeinfieldanisotropie aller Ge-Plätze gezeigt. Diese Beobachtung findet sich auch eindeutig bei den Ga-Spektren auf diesem Platz wieder. Wie Abb. 6.14 beweist, ist das Ga-Spektrum aus dem Ge(3)-Platz, zumindest für die Proben mit $x=0,4$ und $x=0,7$ qua-

drupolar aufgelöst und von beträchtlicher Signalstärke. Wie der NMR-Signalstärke zweifellos zu entnehmen ist, konnte auch für $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ -Verbindungen die Tendenz nachgewiesen werden, den Ge(3)-Platz verstärkt zu besetzen. Dieser Trend wurde für Ga auch in den $\text{ScMn}_6\text{Ge}_{4,42}\text{Ga}_{1,58}$ - sowie $\text{ErMn}_6\text{Ge}_{5,1}\text{Ga}_{0,9}$ -Verbindungen vermutet. Der Übergang mit der kleinsten Frequenz überlappt mit dem ^{55}Mn -Spektrum. Anhand der Simulation der ^{71}Ga -Resonanzen war es über den Gewinn der NMR-Parameter dann auch möglich den unteren Teil der ^{69}Ga -Resonanzen von denen des ^{55}Mn zu trennen. Die gemessenen Spektren in Abb. 6.14 konnten durch die Simulationen perfekt wiedergegeben werden. Die aufgelösten Linien der Probe mit $x=0,4$ konnte exakt beschrieben werden, die Schulter im oberen Spektrum bei etwa 300 MHz wird durch den Anteil der Anschlagswinkel $\theta_{min,max}$ der Winkelverteilung verursacht. Bei der ferromagnetischen Probe mit $x=1$ zeigt sich diese Dominanz der Anschlagswinkel noch deutlicher, die Spektren beider Ga-Isotope bestehen aus einer auf der linken Seite des Spektrums stark ansteigenden Flanke, welche in diesem Falle durch die Winkel $\theta=55^\circ$ und $\theta=125^\circ$ verursacht werden. Anschließend fällt die Linie steil ab, dieser wenig strukturierte Bereich hat seine Ursache in der Winkelverteilung um 90° , die wegen der relativ hohen eingestrahlten Leistung von 24 dBm unterdrückt erscheint. Bei der Probe mit $x=1$ wird durch das ^{69}Ga -Spektrum der Randbereich des nach unten angrenzenden Mn-Spektrums überlagert. Dies wird an der Schulter, die durch die angesprochene Variation der eingestrahlten Leistung in der Messung isoliert werden konnte, sichtbar. Die beiden ^{69}Ga -Spektren der helikalen Proben sind im unteren Bereich mit denen des ^{55}Mn überlagert. Damit ist der im Vergleich große Anstieg der Signalamplitude in diesem Frequenzbereich nachvollziehbar.

Das Verhältnis der gefundenen NMR-Parameter beider Isotope ($^{69}\Delta\nu_Q/^{71}\Delta\nu_Q$; $^{71}\nu_{iso,an}/^{69}\nu_{iso,an}$) stimmen mit den tabellierten Verhältnissen $^{69}Q/^{71}Q$ und $^{71}\gamma/^{69}\gamma$ im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Diese Übereinstimmung der Simulation mit der Messung ist ein weiterer eindrucksvoller Beweis für die Qualität der Rechnungen, die ohne weitere freie Parameter auskamen. Vergleicht man die Quadrupolaufspaltungen des Ge(3)-Platzes mit der Vorhersage aus Gl. 6.4, so zeigt sich mit einer Abweichung von nur 10%, was im Rahmen der Meßgenauigkeit dieser Untersuchung liegt, eine sehr gute Bestätigung der Vermutung. Der elektrische Feldgradient ist auch bei der Ersetzung von Ge durch Ga in erster Näherung konzentrationsunabhängig. Die ermittelte Anisotropie der Hyperfeinfelder auf dem Ge(3)-Platz ist, was durch das deutlich dargestellte Spektrum eindeutig klar wird, relativ gering. Ein Vergleich mit der Anisotropie aus den Ge-Analysen zeigt allerdings einen Unterschied von etwa einer Größenordnung, sie hat zudem das Vorzeichen getauscht. Eine klare Abweichung von der durch Gl. 6.3 gemachten Aussage ist bei der Größe der Hyperfeinfelder zu sehen. Der Unterschied zwischen den ermittelten Werten und den von den Ge-Parametern umgerechneten Werten beträgt zwischen 78% und 81%. Durch den Ersatz von Ga für das Ge konnte durch diese Analyse somit ein Anstieg der Größe der Spin-Polarisation durch Leitungs- oder Bindungselektronen am Ort des Ga bewiesen werden.

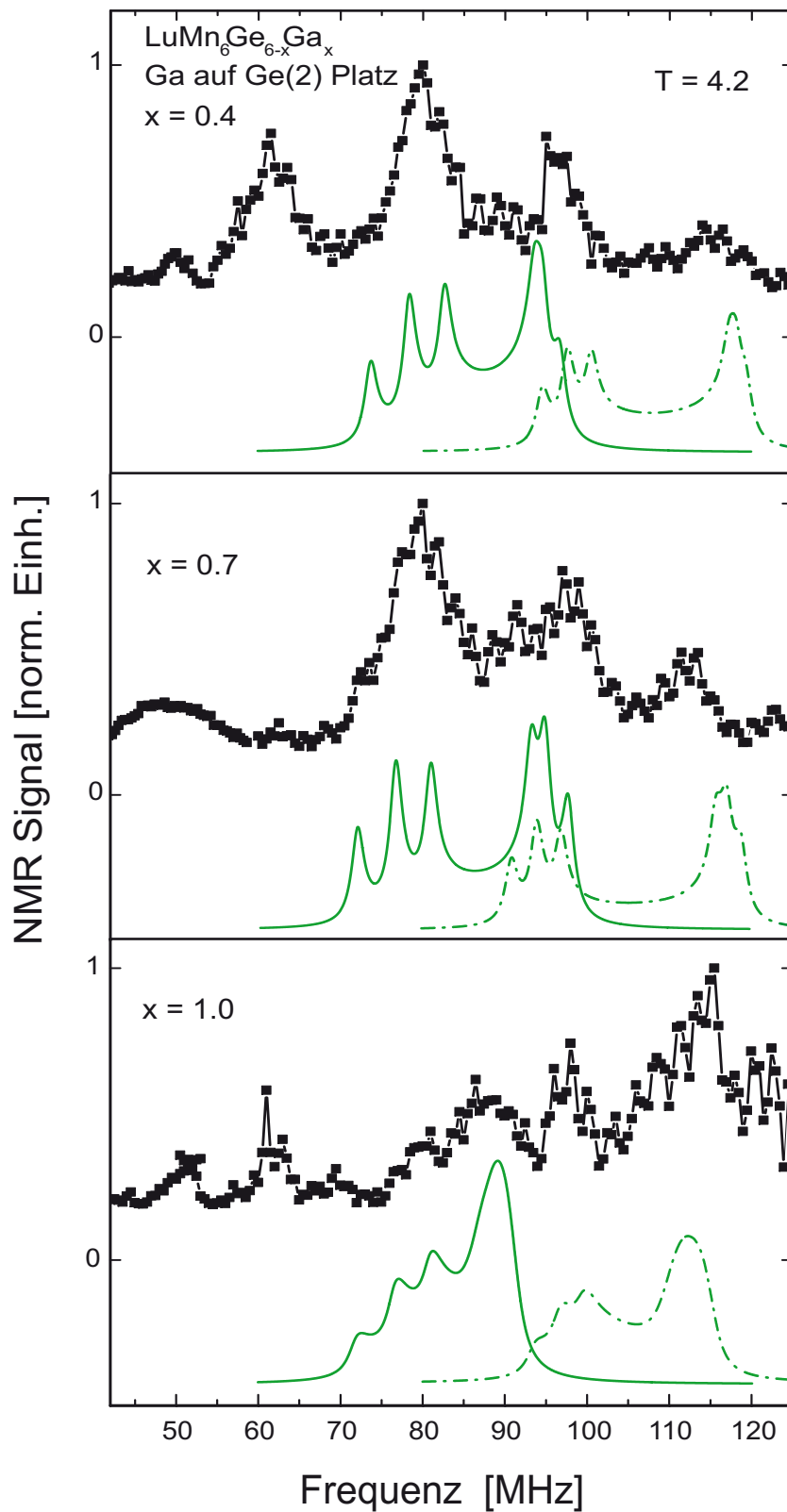


Abbildung 6.12: $^{69,71}\text{Ga}$ -Spektren des Ga(2)-Platzes der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ -Verbindungen ($x=0,4; 0,7; 1,0$). In grün sind die simulierten Spektren aufgetragen. Die durchgezogene Linie bei kleineren Frequenzen beschreibt die ^{69}Ga -Spektren ($HLHH=0,9\text{MHz}$), die bei höheren Frequenzen liegenden Spektren werden gepunktet dargestellt und stammen von ^{71}Ga ($HLHH=1,1\text{MHz}$). Die Beschreibung der Lu-Spektren im unteren Frequenzbereich der Spektren erfolgt in Kapitel 6.5 und im Anhang A.

In Abb. 6.12 sind die $^{69,(71)}\text{Ga}$ -Spektren und die entsprechenden Simulationen des Ga(2)-Platzes abgebildet. Auch an diesen Spektren ist, wie auch schon bei den Ge-Spektren dieses Platzes gesehen, die Anisotropie im Vergleich zum Ge(3)-Platz größer. Sie erscheinen demzufolge nicht mehr aufgelöst. Die gemessenen Spektren konnten auch auf diesem Platz mittels der Simulationen gut angepaßt werden, sie erscheinen bei allen drei Konzentrationen x dreigeteilt. Wobei die mittlere Linie eine Überlagerung von Anteilen darstellt, welche sich einerseits aus dem $\theta=90^\circ$ dominierten Teil des ^{71}Ga -Spektrums und dem Teil des ^{69}Ga -Spektrums, welcher von den Anschlagswinkeln $\theta_{min,max}$ herrührt, zusammensetzt. Die Simulationen der beiden helikalen Strukturen wurde, wie in Abschnitt 6.2.1 erklärt, durchgeführt. D.h. die Anschlagswinkel $\theta_{min,max}$ sowie der Winkel $\theta=90^\circ$ sind stark gewichtet. Dies wird in der Simulation deutlich. Betrachtet man sich die Rechnung für eines der Isotope, so fällt ein Spektrum auf, welches bei kleinen Frequenzen eine Gruppe von Signalen zeigt und bei größeren Frequenzen erneut. Dazwischen zeigt sich wenig Intensität. Dieses Verhalten ist typisch für die oben beschriebene Wichtung, dabei dominieren die Anschlagswinkel die größeren Frequenzen, die 90° -Richtung die kleineren Frequenzen. Das dabei entstehende Tal in der Mitte könnte man durch ein größeres Gewicht der „Zwischenwinkel“ beseitigen. Würde man dagegen die Anisotropie vergrößern, wäre damit auch das Tal vergrößert worden. Eine Verkleinerung der Anisotropie führte zu einer Schließung des Tals.

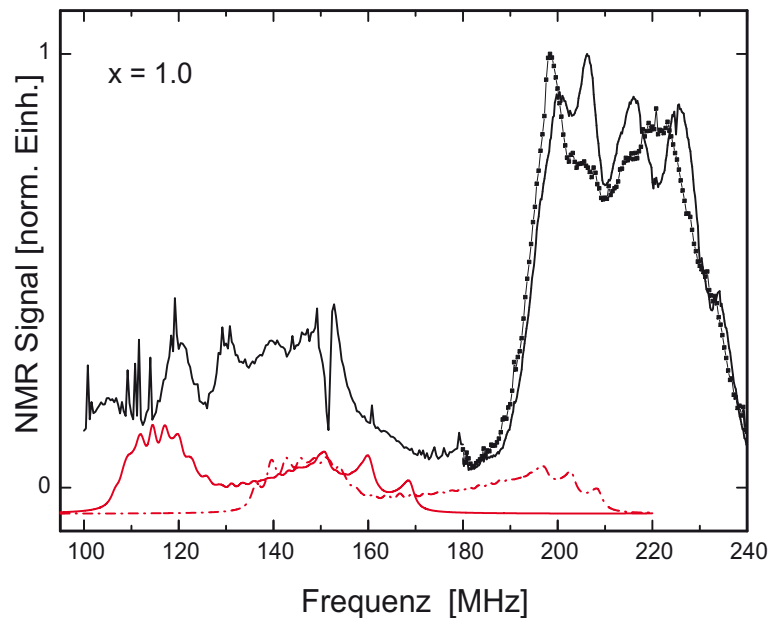


Abbildung 6.13: $^{69,(71)}\text{Ga}$ -Wand-Spektrum des Ga(1)-Platzes der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ -Verbindung. Die Simulationen (rot) wurden mit $\text{HLHH}=0,2$ MHz durchgeführt. Der höherfrequente Teil des Spektrums wird durch eine Überlagerung des ^{69}Ga -Spektrums (Ga(3)) und des ^{55}Mn -Spektrums verursacht.

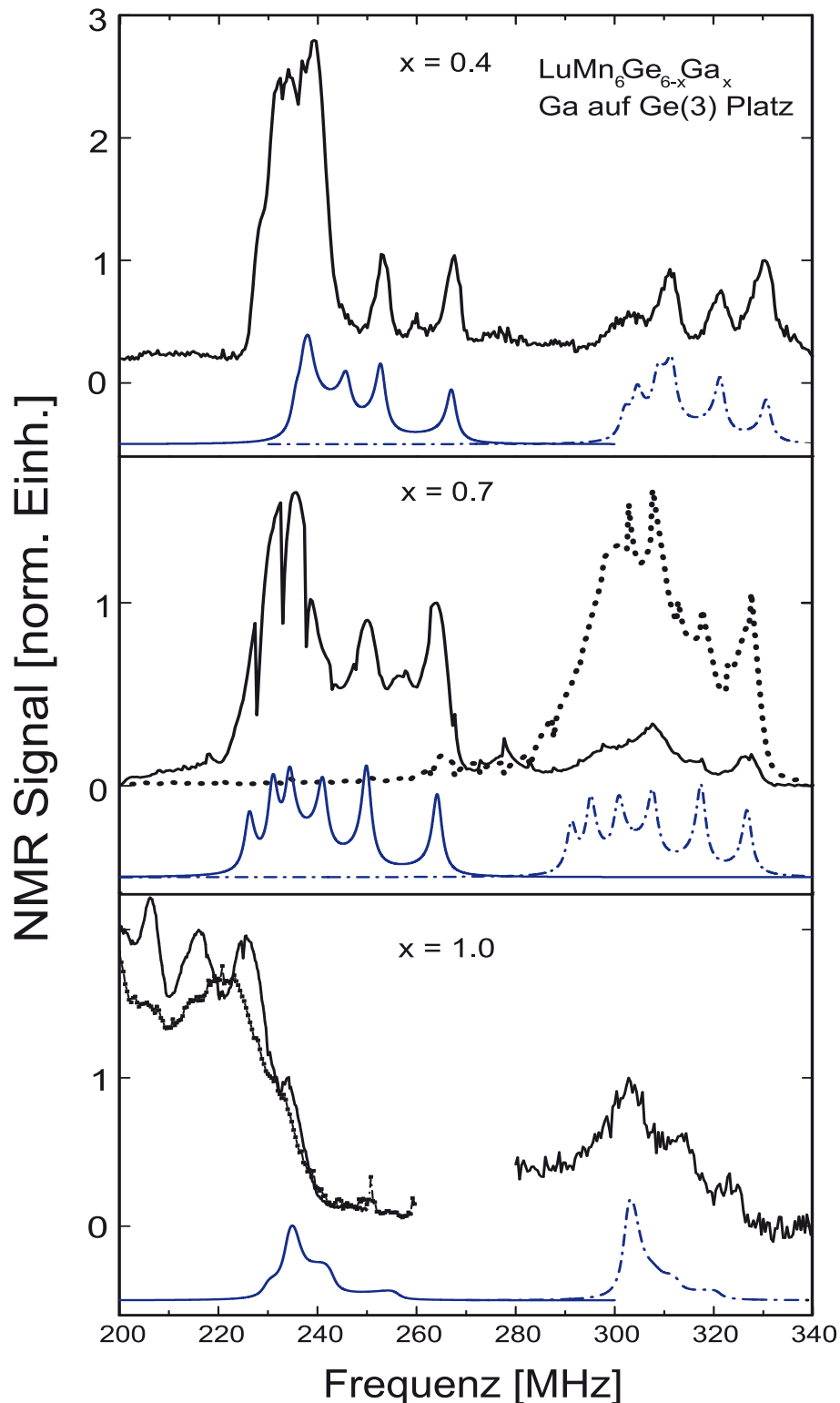


Abbildung 6.14: $^{69,71}\text{Ga}$ -Spektren des Ga(3)-Platzes der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ -Verbindungen ($x=0,4; 0,7; 1,0$). Die durch exakte Rechnungen ($\text{HLHH}=1,1$ MHz) gewonnenen Simulationen der Spektren sind in blau dargestellt (durchgängige Linie: ^{69}Ga , gestrichelte Linie: ^{71}Ga). In den Abbildungen der Proben mit $x=0,7$ und $x=1,0$ sind Spektren unterschiedlicher Anregung gezeigt (siehe Kapitel 5.3.2).

	Ge(1)	Ge(2)	Ge(3)
x = 0.4			
$^{69}\Delta\nu_Q$ [MHz]		9.0(5)	30.0(5)
$^{69}\nu_{iso}$ [MHz]		90.7(4)	242.6(10)
$^{69}\nu_{an}$ [MHz]		24.8(4)	-19.1(10)
$^{71}\Delta\nu_Q$ [MHz]		6.0(5)	19.1(5)
$^{71}\nu_{iso}$ [MHz]		113.0(4)	309.1(15)
$^{71}\nu_{an}$ [MHz]		31.0(4)	-24.3(15)
x = 0.7			
$^{69}\Delta\nu_Q$ [MHz]		9.0(5)	30.0(5)
$^{69}\nu_{iso}$ [MHz]		88.9(4)	237.8(10)
$^{69}\nu_{an}$ [MHz]		25.1(4)	-22.8(10)
$^{71}\Delta\nu_Q$ [MHz]		6.0(5)	19.1(5)
$^{71}\nu_{iso}$ [MHz]		109.2(4)	302.8(15)
$^{71}\nu_{an}$ [MHz]		30.8(4)	-29.0(15)
x = 1.0			
$^{69}\Delta\nu_Q$ [MHz]	18.0(16)	9.0(5)	30.0(5)
$^{69}\nu_{is}$ [MHz]	106.7(13)	91.2(4)	234.4(20)
$^{69}\nu_{an}$ [MHz]	-106.7(13)	29.9(4)	-18.4(20)
$^{71}\Delta\nu_Q$ [MHz]	11.4(10)	6.0(5)	19.1(5)
$^{71}\nu_{is}$ [MHz]	135.3(17)	115.3(4)	302.0(15)
$^{71}\nu_{an}$ [MHz]	-135.3(17)	37.7(4)	-23.7(15)

Tabelle 6.6: Berechnete $^{69,(71)}$ Ga-NMR-Parameter der Ga-Plätze in $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ bei $T = 4,2$ K. Aufgrund der kleinsten Besetzungswahrscheinlichkeit des Ga auf dem Ge/Ga(1)-Platz war es nur sinnvoll die Spektren der Probe mit $x=1$ anzupassen. Diese besitzt den größten Verstärkungsfaktor.

Die Rechnungen der Probe mit $x=1$, wurden mit einer geringeren Wichtung der $\theta=90^\circ$ -Orientierung durchgeführt. Im Spektrum ist das durch die ansteigenden Flanken beginnend bei 70 MHz (90 MHz) zu sehen. Der durch die positive Anisotropie folgende Teil des Spektrums (kleineren Frequenzen), der durch die 90° -Beiträge dominiert wird, ist deutlich intensitätsschwächer. Eine ansteigende Flanke ist die Folge. Das gerechnete Spektrum beschreibt die Messungen sehr gut, damit ist folglich klar, daß die Linien der Probe mit $x=1$ durch die Domänen und die Wandränder charakterisiert sind.

Vergleicht man wieder die zuvor aus den Ge-Parametern umgerechneten Quadrupolaufspaltungen mit den aus den gemessenen Spektren ermittelten Werten zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Die Aufspaltungen für ^{69}Ga sind in der Tat 9- bis 9,5-fach so groß (6- bis 6,3-fach für ^{71}Ga). Damit liegen die Erwartungen im Bereich der Genauigkeit der NMR-Untersuchungen. Die um ein Elektron verringerte Elektronenkonfiguration des Ga sorgt aber auch auf diesem Platz für eine Zunahme des Hyperfeinfeldes. Das Verhältnis $^{69}\nu/^{73}\nu$ beträgt 8,2. Das von $^{71}\nu/^{73}\nu$ zwischen 10,2 und 10,4. Somit konnte durch diese Untersuchungen eine Zunahme des Hyperfeinfeldes am Ge(2) um etwa 50% nachgewiesen werden.

In Abb. 6.13 ist das Spektrum der Probe mit $x=1$ auf dem Ge(1)-Platz gezeigt. Wegen der geringen Besetzungswahrscheinlichkeit von nur 14% sind die Signale dieses Platzes nicht sehr ausgeprägt. Eine sorgfältige Analyse war deshalb nur für die Probe mit dem größten Verstärkungsfaktor sinnvoll. Die Spektren der helikalen Proben finden sich im Anhang A. Im Bereich zwischen etwa 180 MHz und 230 MHz zeigt sich eine Überlagerung des ^{71}Ga -Spektrums, welches dem $\theta=90^\circ$ -Bereich des Spektrums entstammt, und dem ^{55}Mn -Spektrum. Der mittlere Teil des Spektrums (135 MHz bis 170 MHz) konnte durch eine Überlagerung aus 90° dominiertem Anteil des ^{69}Ga und dem von den Anschlagswinkeln $\theta_{min}=55^\circ$ und $\theta_{max}=125^\circ$ des ^{71}Ga hervorgehenden Spektrum beschrieben werden. Die gefundene Anisotropie des Hyperfeinfeldes auf diesem Platz ist in Übereinstimmung mit der auf die Analyse des Ge(1) erwartungsgemäß groß, im Vergleich mit den beim Ge gefundenen Werten aber nochmal deutlich größer.

Wie auch schon bei der Betrachtung der Hyperfeinfeldanisotropie bei den Ge-Resonanzen, variiert deren Größe mit dem Abstand zu der Selten-Erd-Ebene. Die Stärke des elektrischen Feldgradienten ist aber nicht mit der relativen Größe der Hyperfeinfeldanisotropie verknüpft, denn auf allen drei Ge-Plätzen ist die Anisotropie des Hyperfeinfeldes für die Ga-Kerne größer als für die Ge-Kerne.

Durch den Ersatz des Ge durch das Ga werden in den $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ -Verbindungen die langreichweitigen Kopplungskonstanten B_1 und B_2 derart verändert, während gleichzeitig die Gitterkonstante c leicht zunimmt, daß die schwache antiferromagnetische Kopplung A_3 überwunden wird. Es bilden sich vorzugsweise helimagnetische

oder ferromagnetische Strukturen aus, wenn der Ga-Gehalt x von 0 bis 1 anwächst. Betrachtet man sich die durch diese Substitution veränderten Gegebenheiten an den Ge- und Ga-Kernen so zeigte sich in dieser Analyse, daß die Ladungsverteilung nur sehr wenig mit der Ga-Konzentration geändert wird. Dies ließe sich an den elektrischen Feldgradienten, die für Ge und Ga innerhalb von 10% identisch waren, festmachen. Durch die Untersuchung des Hyperfeinfeldes von $^{69,(71)}\text{Ga}$ an den drei Ge(x)-Plätzen konnte ein starkes Anwachsen, der durch die Leitungs- oder Bindungselektronen verursachten Spinpolarisation am Ga-Platz gegenüber den Ge-Plätzen, bewiesen werden. Dieses Anwachsen betrug zwischen 35% und 80%! Diese starke Vergrößerung ist das deutlichste Charakteristikum, welches durch den Austausch des Ge durch das Ga in den untersuchten $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ -Verbindungen gefunden wird. Vermutlich wird diese Zunahme der Spinpolarisation und der Anisotropie durch die Änderung der magnetischen Struktur hervorgebracht, die mit der Zunahme des Ga-Gehaltes in der Verbindung einhergeht.

6.4 Analyse der x -Abhängigkeit der ^{55}Mn -Spektren

Aufgrund ihrer orthorhombischen Symmetrie im Kagomé-Gitter entziehen sich die ^{55}Mn -Spektren einer Simulation wie in den letzten Kapiteln gezeigt. Den Abb. 5.10 und 5.11 kann man entnehmen, daß die Mn-Spektren und die Ga-Spektren beider Isotope in unterschiedlicher Art auf die Variation der Anregung reagieren (siehe auch Anhang A). Die Mn-Resonanzen zeigen einen wesentlich kleineren Verstärkungsfaktor als Gallium. Diese Tatsache konnte genutzt werden um die überlappenden Spektren des Mangans und des Galliums zu separieren.

In [24] wurde bereits über die ^{55}Mn -Resonanzen in LuMn_6Ge_6 berichtet. Die antiferromagnetische Ordnung der LuMn_6Ge_6 -Verbindung zeigte nur sehr geringe NMR-Verstärkungsfaktoren, und die Messungen mußten mit sehr viel Leistung in St. Andrews¹ aufgenommen werden. Maximale Signalintensität wurde bei 231,3 MHz gefunden, d.h. eine kleinere Frequenz wie bei GdMn_6Ge_6 (241,4 MHz, [25]). Über Gl. 2.2 läßt sich das Mn-Moment in LuMn_6Ge_6 zu etwa $2,14\mu_B$ bestimmen, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der Neutronenbeugung erhaltenen Wert $\mu_{Mn}=2,12\mu_B$ (siehe Tabelle 2.4) ist.

Die Leistungsabhängigkeit der ^{55}Mn -Resonanzen zeigt ein mit dem Ga-Gehalt x variiierendes Verhalten. Mit ansteigendem x -Gehalt steigt der Verstärkungsfaktor, und damit sinkt die zur optimalen Anregung benötigte Rf-Leistung. Das Leistungsverhalten der Probe mit $x=1$ (unteres Schaubild in Abb. 5.10, zeigt den für ferromagnetische Proben typischen Verlauf. Schon bei relativ geringen Leistungen steigt die Signalintensität stark an und besitzt ein ausgeprägtes Plateau zwischen 25 dBm und 35 dBm. Anschließend fällt die Signalstärke wieder ab. Dieser Verlauf spricht

¹University of St. Andrews

für Signale, die aus den Blochwandmitten und Blochwandrändern kommen. Wobei die Blochwandränder dabei für die Signale bei höheren Leistungen verantwortlich sind. Bei der Probe mit $x=0,7$ zeigt der Vergleich mit der ferromagnetischen Probe ein ähnliches Verhalten bei höheren Leistungen.

Über die Leistungsabhängigkeit war die Separation von den Ga-Signalen möglich. Aus den gefundenen Zentralfrequenzen $\nu_{Mn,z}=236(4)$ MHz ($x=0,4$), $\nu_{Mn,z}=232(1)$ MHz und $\nu_{Mn,z}=221(5)$ MHz war es über Gl. 2.2 möglich die Mn-Momente zu bestimmen: $\mu_{Mn}=2,19(4)\mu_B$, $\mu_{Mn}=2,15(1)\mu_B$ sowie $\mu_{Mn}=2,05(4)\mu_B$. Vergleicht man die in der NMR gefundenen Mn-Momente mit denen aus Tabelle 2.4 so zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Die Abweichungen von maximal 9% sind nicht überzubewerten. Der in Gl. 4.4 eingeführte orbitale Beitrag \vec{H}_{orb} sorgt bei GdMn_6Ge_6 für eine Variation des Hyperfeinfeldes um etwa $\pm 10\%$. Die durch Gl. 2.2 ausgedrückte Korrelation zwischen Mn-Hyperfeinfeld und Mn-Moment wird aber durch die Beiträge $\vec{H}_{cp} + \vec{H}_s$ erklärt. Zusammenfassend läßt sich bezüglich der ^{55}Mn -Resonanz feststellen, daß das Mn-Moment nur sehr geringfügig mit dem Ga-Gehalt x variiert. Ausgehend vom Moment der LuMn_6Ge_6 -Probe ändert sich das Moment um weniger als $\pm 4\%$. Diese Feststellung wird weiter durch die ebenso kleine Änderung des isotropen Teils des Hyperfeinfeldes der Ge- und Ga-Resonanzen untermauert. Dort findet sich auf den Ge(2) und auf den Ge(3)-Plätzen eine Änderung, die maximal 6% beträgt.

Die in Kapitel 5.3.3 angesprochene ungewöhnlich große Quadrupolaufspaltung des ^{55}Mn -Spektrums der Probe mit $x=1$ konnte durch die vorliegende Analyse geklärt werden. Das strukturierte Spektrum, das ursprünglich als ein ^{55}Mn -Spektrum angesehen werden konnte, wurde als Überlagerung von Mn- und $^{69,(71)}\text{Ga}$ -Spektren geklärt.

6.5 Analyse der x-Abhängigkeit der ^{175}Lu -Spektren

Wie schon in Kapitel 5.3.4 erwähnt wurde, ist das Kernresonanzspektrum des ^{175}Lu aufgrund der großen Feldgradienten und der ungünstigen NMR-Parameter über einen großen spektralen Bereich verteilt und relativ intensitätsschwach. Dies erschwert eine eindeutige Simulation der ^{175}Lu -Spektren für $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ für $x \neq 0$. Aus diesem Grunde wird die Beschreibung der ^{175}Lu -Spektren auf den Frequenzbereich beschränkt bleiben, in dem die Übergänge liegen, die in Abb. 5.13 gezeigt wurden, und die sonst gut sichtbar aber ungelöst bleiben würden.

In Kapitel 6.1.3 wurde das Spektrum von ^{175}Lu in der LuMn_6Ge_6 -Probe analysiert. In dieser antiferromagnetisch geordneten Probe lag der $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$ -Übergang bei etwa 48,5 MHz. Dieser Übergang liegt in den $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ -Proben, in denen das Hyperfeinfeld auch eine Komponente $\parallel c$ und damit parallel zum elektrischen Feldgradienten hat, im Bereich von etwa 61 MHz. In Abb. 6.15 sind abhängig von der

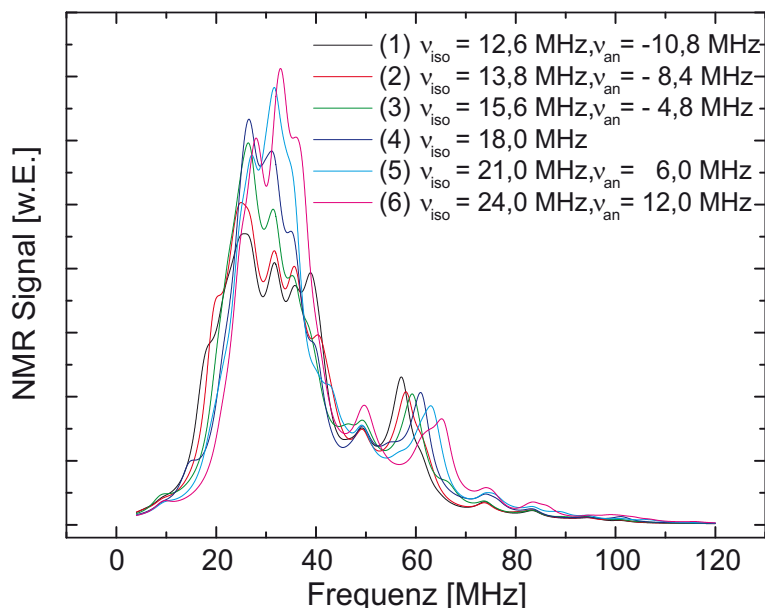


Abbildung 6.15: Berechnete ^{175}Lu -Spektren in Abhängigkeit der Anisotropie. Die NMR-Parameter waren $\Delta\nu_Q=17$ MHz und $HLHH=2$ MHz. Der spektrale Bereich unter 40 MHz, konnte aufgrund der ungünstigen NMR-Eigenschaften des Lu in der Messung nicht separiert werden und wird nicht weiter verfolgt. Die Winkelverteilung ist gemäß der für die Probe mit $x=0,4$ notwendigen Winkelwichtungen von Kapitel 6.2.1 durchgeführt worden. Die Probe mit $x=0,7$ läßt sich aufgrund der fast identischen Winkelverteilung auch mit diesem Parametersatz und der Winkelverteilung beschreiben.

Hyperfeinfeld-Anisotropie die exakt berechneten ^{175}Lu -Spektren gezeigt. Die Berechnungen wurden mit einer festen Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q=17$ MHz und $HLHH=2$ MHz durchgeführt. In Abb. 6.16 sind die Spektren für $\nu_{iso}=15,6$ MHz und $\nu_{an}=-4,8$ MHz in Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$ berechnet. Wie sich zeigen läßt, reagiert der Übergang bei etwa 60 MHz besonders sensitiv auf die Variation der Anisotropie, wohingegen der Übergang bei etwa 50 MHz unverändert bleibt. Durch die Variation der Quadrupolaufspaltung ist es möglich, die Übergänge bei fester Anisotropie spektral zu verschieben.

In Abb. 6.17 ist das ^{175}Lu -Spektrum der Probe mit $x=0,4$ zusammen mit dem berechneten Spektrum gezeigt. Durch die Berechnung der Energieniveaus konnte gezeigt werden, daß die Linie bei 62 MHz aus dem $+5/2 \leftrightarrow +7/2$ -Übergang hervorgeht, die Linie bei 51,5 MHz aus dem $+3/2 \leftrightarrow -7/2$ -Übergang. Dieser Übergang erscheint durch die Subtraktion des Zeeman-Terms bei dieser tiefen Frequenz. Die Simulationen wurden, wie schon in den letzten Kapiteln erläutert, durchgeführt. Es wurde aufgrund der Winkelverteilung in der Spiralstruktur wieder nötig, eine Wichtung der Winkel und eine Superposition der so erhaltenen Einzelspektren durchzuführen. Dabei wurden die Anschlagswinkel $\theta_{min,max}$ gleichermaßen gewichtet. Die resultie-

renden Spektren konnten, wie man der Abbildung entnehmen kann, sehr gut durch die Rechnungen wiedergegeben werden. In der Tabelle 6.7 sind die aus der Simulation folgenden NMR-Parameter angegeben.

Das Schaubild 6.18 zeigt das ^{175}Lu -Spektrum der Probe mit $x=1,0$ und das simulierte Spektrum. Die erhaltenen Parameter sind ebenfalls in Tabelle 6.7 gezeigt. Der Rechnung lagen die oben beschriebenen Verstärkungsmechanismen in einer Domänenwand zugrunde. Die Winkel, die die Ränder der Wand repräsentieren ($\theta=55^\circ$ und $\theta=125^\circ$) wurden im Vergleich zu der Wandmitte im Verhältnis 3,2:1 gewichtet. Die angepasste Quadrupolaufspaltung von $\Delta\nu_Q=18$ MHz ist für diese um 55 Grad geneigte ferromagnetische Struktur im Einklang mit den Aufspaltungen in anderen untersuchten Verbindungen des Typs RMn_6Ge_6 : In der antiferromagnetischen Struktur des LuMn_6Ge_6 , in der die Momente fast kollinear zur c -Richtung stehen (siehe Kapitel 6.1.3), fand man für die Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q=16,20$ MHz, in der ferromagnetischen Struktur GdMn_6Ge_6 (dort liegen die Momente mit $\theta=90^\circ$ in der a - b -Ebene) konnte (siehe Kap. 6.1.3) für die Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q=18,45$ MHz abgeschätzt werden. Die Probe mit $x=0,7$ zeigt ein höchstwahrscheinlich durch die Verteilung von Hyperfeinfeldern und Feldgradienten stark verbreitertes Teil-Spektrum (Abb. 6.12). In diesem sind keinerlei Strukturen oder Linien erkennbar. Prinzipiell ist eine Anpassung des Spektrums über die oben erklärte Methode (Abb. 6.15 und 6.16) möglich, aber aufgrund der breiten Struktur nur äußerst ungenau und wird deshalb nicht weiter verfolgt.

$\text{LuMn}_6\text{Ga}_{6-x}\text{Ga}_x$	ν_{iso} [MHz]	ν_{an} [MHz]	$\Delta\nu_Q$
$x=0,4$	15,6(4)	- 4,8(4)	17,0(5)
$x=1,0$	19,0(4)		18,0(5)

Tabelle 6.7: Berechneten ^{175}Lu -NMR-Parameter der $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Ga}_{0,4}$ - und $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ -Verbindungen. Für die Probe mit $x=1$ erscheint das Hyperfeinfeld isotrop.

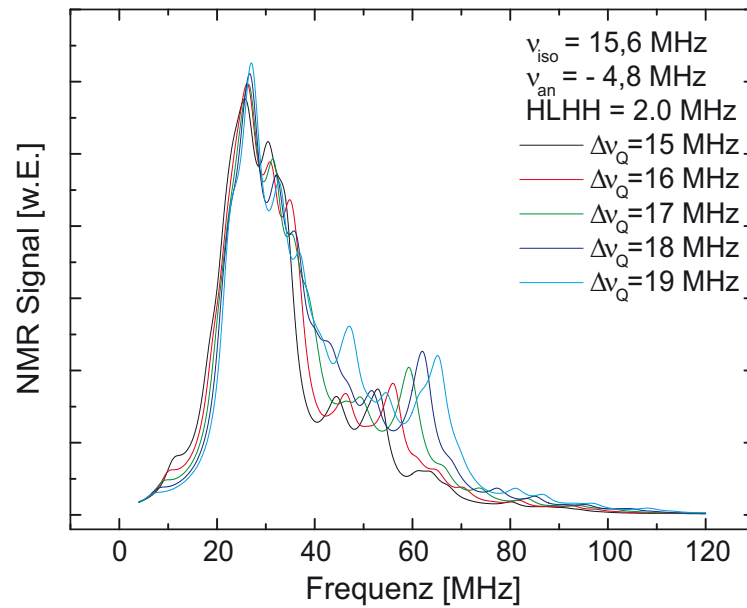


Abbildung 6.16: Für eine festgelegte Anisotropie des Hyperfeinfeldes (siehe Abb. 6.15) berechnete ^{175}Lu -Spektren in Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$. Die gewichtete Winkelverteilung ist ebenso wie in Abb. 6.15 erklärt gerechnet.

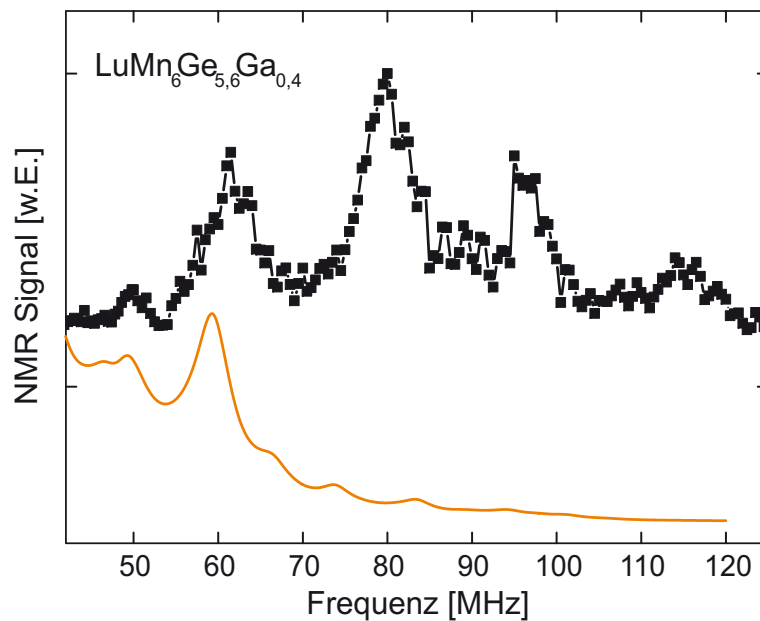


Abbildung 6.17: Simulation des ^{175}Lu -Spektrums für die $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Ga}_{0,4}$ -Probe. Die Rechnung ergibt für die NMR-Parameter: $\Delta\nu_Q = 17 \text{ MHz}$, $\nu_{\text{iso}} = 15,6 \text{ MHz}$, $\nu_{\text{an}} = -4,8 \text{ MHz}$. Die Signale oberhalb 70 MHz wurden in Abb. 6.12 bereits mit $^{69,(71)}\text{Ga}(2)$ gelöst.

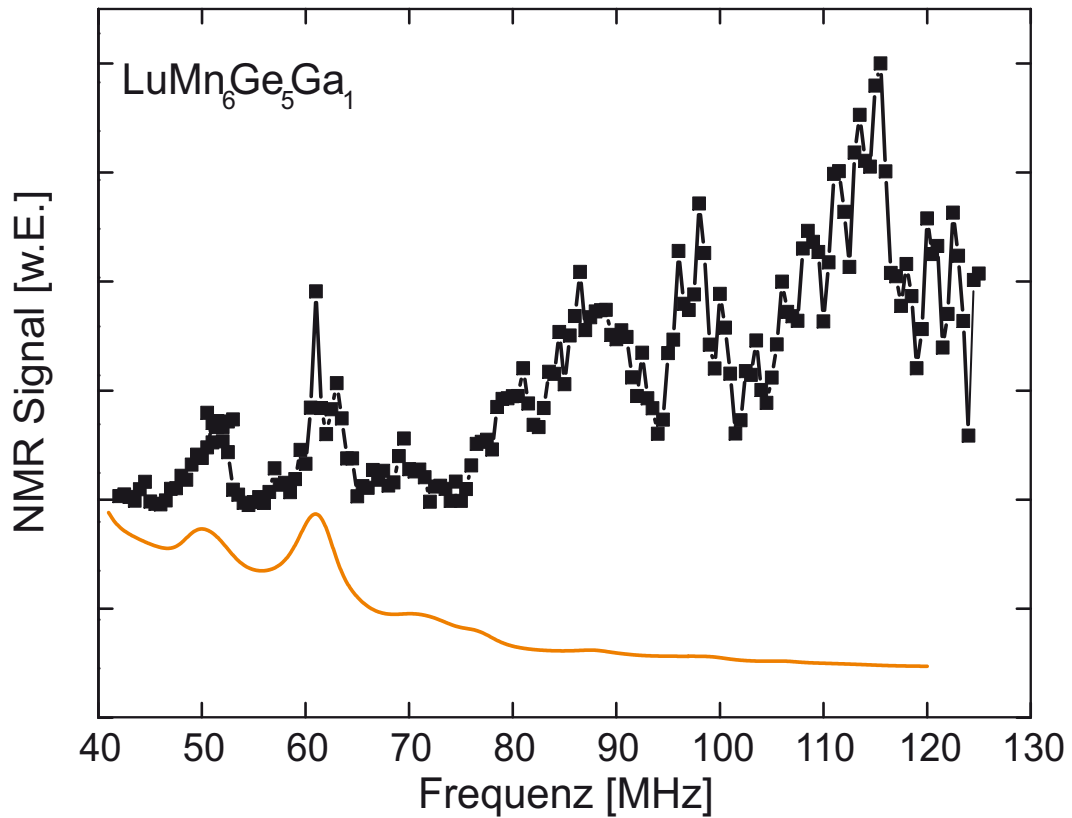


Abbildung 6.18: Simulation des ^{175}Lu -Spektrums für die $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ -Probe. Die Rechnung ergibt für die NMR-Parameter: $\Delta\nu_Q = 18\text{ MHz}$, $\nu_{iso} = 19\text{ MHz}$. Die Rechnung wurde mit einem Verstärkungsfaktor gemäß Kapitel 6.2.1 berechnet. Dabei wurden die Wandränder ($\theta = 55^\circ$ und $\theta = 125^\circ$) etwa im Verhältnis 3,2 stärker gewichtet als die Wandmitte ($\theta = 90^\circ$). Die Signale oberhalb von 70 MHz stammen von $^{69,(71)}\text{Ga}(2)$ (Abb. 6.12).

Kapitel 7

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden aufwendige Kernspinresonanzexperimente an verschiedenen pseudo-ternären Verbindungen $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ ($x=0; 0,4; 0,7; 1,0$) durchgeführt. Abgerundet wurden die Analysen durch Magnetisierungsmessungen am SQUID- und Foner-Magnetometer.

Es gelang, und das ist bei dieser Art von NMR-Untersuchung durchaus nicht selbstverständlich, alle in den Proben vorkommende Sonden zu detektieren und zu beschreiben, dazu zählen insbesondere, die in diesen Verbindungen noch nie gemessenen $^{69,(71)}\text{Ga}$ - und ^{175}Lu -Kerne. Durch die Berechnung des elektrischen Feldgradienten war es möglich, allen in der NMR gefundenen Spektren, sowie beiden Isotopen des Galliums, die entsprechenden Gitterplätzen in der HfFe_6Ge_6 -Struktur eindeutig zuzuordnen. Durch exakte Diagonalisierung des entsprechenden Hamilton-Operators war es sehr gut möglich, ohne weitere freie Parameter, alle Spektren zu beschreiben.

$\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ eignet sich aufgrund des unmagnetischen Lutetiums hervorragend, um den Einfluß der magnetisch langreichweitigen Wechselwirkung (B_1 und B_2) zwischen den ferromagnetisch gekoppelten Mn-Ebenen, sowie die kurzreichweitigen Wechselwirkungen (A) zwischen antiferromagnetisch oder ferromagnetisch gekoppelten Kagomé-Netzen zu untersuchen. Dazu wurden magnetisch sehr gut bestimmte Proben genutzt, die antiferromagnetisch ($x=0$, Doppelkonus), helikal ($x=0,4$ und $x=0,7$) und ferromagnetisch ($x=1$) geordnet sind.

Mit steigendem Ga-Gehalt x , wächst die Gitterkonstante c , begleitet wird dies von einer Änderung der magnetischen Struktur von antiferromagnetisch ($x=0$) über helikal ($x=0,4$ und $x=0,7$) bis zu ferromagnetisch ($x=1$). Damit konnte der Beweis geführt werden, daß $|B_2|$ größer wird als $|B_1/4|$, und dabei die antiferromagnetische Kopplung A_3 überwindet. Durch die Berücksichtigung der magnetischen Anisotropie gelingt die Beschreibung der geneigten Spiralstrukturen. Aus der helikalen Probe mit $x=0,4$ und $x=0,7$ mit $\theta_{\perp} \approx 45^\circ$ folgt für die Anisotropiekonstanten $|K_1| \approx |K_2|$ mit $K_1 < 0 < K_2$. Der geneigte Ferromagnetismus in der Probe mit $x=1$ ist be-

schreibbar durch ein Abfallen des Parameters K_2 (bei steigendem x-Gehalt, d.h. $K_2/K_1 \approx -0,75$). Die Anisotropieenergie ist dann für $\theta=90^\circ$ geringer als für $\theta=0^\circ$, ein Beweis dafür, daß die Blochwand-Mitte bei 90° liegt, die NMR-Untersuchung an $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ untermauert dies eindrucksvoll.

Anhand der ^{175}Lu -NMR/NQR-Analyse der LuMn_6Ge_6 -Probe konnte erstmals zweifellos eine doppelkonische Struktur der Mangan-Momente mit einem Öffnungswinkel von $4,8^\circ$ bewiesen werden. Diese Tatsache stützt somit auch die Anisotropie-Analyse, die, wenn man auf $x=0$ extrapoliert, ebenfalls eine kleine Neigung der Mn-Momente gegen die c-Achse vorhersagt.

Durch die Simulationen der gefundenen Spektren war eine Analyse der Hyperfeinfeld-Anisotropie an den Ge- und Ga-Plätzen durch die NMR möglich. Die Anisotropie dort zeigt eine Abhängigkeit zum Abstand der Ge/Ga-Plätze zu der Selten-Erd-Ebene. Am Ge(3) [Ga(3)]-Platz beträgt der Anteil ν_{an} nur $0,7\%$ [-8%] des isotropen Teils der Zeeman-Frequenz ν_{iso} . Am Ge(2) [Ga(2)]-Platz steigt dieses Verhältnis auf 25% [29%] und am Ge(1) [Ga(1)]-Platz sogar auf -64% [-100%]. An allen drei Ge-Plätzen ist die rel. Anisotropie des Hyperfeinfeldes für Ga größer als für Ge. Damit konnte gezeigt werden, daß der EFG und die rel. Hyperfeinfeld-Anisotropie nicht korreliert sind.

Durch die ^{55}Mn -Resonanz-Analyse konnte gezeigt werden, daß das Hyperfeinfeld am Mn-Ort nur marginal mit dem Ga-Gehalt variiert. Die Mn-Momente konnten zu $\mu_{Mn}=2,14\mu_B$ ($x=0$), $\mu_{Mn}=2,19\mu_B$ ($x=0,4$), $\mu_{Mn}=2,15\mu_B$ ($x=0,7$) und $\mu_{Mn}=2,05\mu_B$ ($x=1,0$) bestimmt werden. Die rel. kleine Änderung des isotropen Anteils des ^{73}Ge - sowie $^{69,(71)}\text{Ga}$ -Hyperfeinfeldes an den Ge(2) und Ge(3)-Plätzen mit dem x-Gehalt unterstützen diese Aussage.

Die Untersuchungen zeigen, daß der Ge(1)-Platz am empfindlichsten auf die veränderte Mn-Orientierung im Kagomé-Netz reagiert. Für die antiferromagnetische Verbindung mit $x=0$ liegen die Resonanzfrequenzen weit unterhalb unseres Meß-Bereichs. Der größte Wert des isotropen Hyperfeinfeld-Anteils zeigt sich für die helikale $x=0,7$ -Probe. Aufgrund des wieder abnehmenden Mn-Moments bei der $x=1$ -Probe, im Vergleich zu der antiferromagnetischen Probe oder den helikal geordneten Proben, zeigt sich für die $x=1$ Probe kein Anstieg von ν_{iso} mehr. Ein weiterer Beleg für die hervorragende Eignung der NMR zur Untersuchung der lokalen Gegebenheiten am Kern ist die Bestätigung der aus den Neutronenbeugungs-Untersuchungen folgenden Vermutung, daß Ga bevorzugt auf dem Ge(2)-Platz zu finden ist. Es konnte die bevorzugte aber nicht alleinige Besetzung des Ge(2)-Platzes gezeigt werden, der Ge(3)-Platz wird im Vergleich zum schwach besetzten Ge(1)-Platz ebenfalls relativ stark besetzt.

Aus der Simulation der NMR-Spektren konnte eine Korrelation zwischen Mn-Ge-

Abstand und dem Hyperfeinfeld gezeigt werden. Ge(2) besitzt den größten Abstand zu den nächsten 6 Mn-Nachbarn. An diesem Platz zeigt sich für ^{73}Ge , wie auch für die beiden Ga-Isotope $^{69,(71)}\text{Ga}$ das kleinste transferierte Hyperfeinfeld. Ge(1) und Ge(3), deren Abstände zu den nächsten 2×3 Mn-Atomen fast identisch sind, aber deutlich kleiner wie der Abstand des Ge(2)-Platzes, zeigen auch ein größeres transferierte Hyperfeinfeld. Ge(3) liegt in Mitten des ferromagnetisch stark gekoppelten Mn-Ge(2)-Ge(3)-Ge(2)-Mn-Schichtpakets, wohingegen die Kopplung der Mn-Lu/Ge(1)-Mn-Ebenen nur sehr schwach ist. Dies erklärt, warum das transferierte Hyperfeinfeld am Ge(3) größer als das am Ge(1)-Platz trotz eines minimal größeren Abstandes zu Mn ist.

Durch die NMR gelang ebenfalls eine detaillierte Untersuchung der lokalen Unterschiede an den Ge- und Ga-Atomen aller drei Plätze. Es zeigte sich dabei eine bis auf 10% identische Ladungsverteilung am Ge und Ga, unabhängig von der Ga-Konzentration. Ebenso zeigte sich auch, daß die durch Leitungs- und Bindungselektronen verursachte Spin-Polarisation am Ga-Platz im Vergleich zum Ge-Platz um 35%-80% größer ist. Diesen auffälligsten Unterschied, der durch die Ersetzung des Ge durch Ga zu beobachten war, führt man auf die Änderung der magnetischen Struktur, der durch den Zuwachs an Ga in $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$ verursacht wird, zurück. Durch die Untersuchung der Spin-Polarisation und der Anisotropie des Hyperfeinfeldes am Ge(1)-Platz sind wir in der Lage, Aussagen über den Zusammenhang zwischen der Stärke der Kopplung innerhalb des Mn-R/Ge(1)-Mn-Schichtpakets und der Orientierung der Mn-Momente zu machen. Die kleinsten Werte zeigen sich für die Mn-Momente parallel zur c-Achse, die größten Werte für Momente, die in der Ebene ($\theta = 90^\circ$) liegen.

A

Anhang A

NMR-Spektren von $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{6-x}\text{Ga}_x$

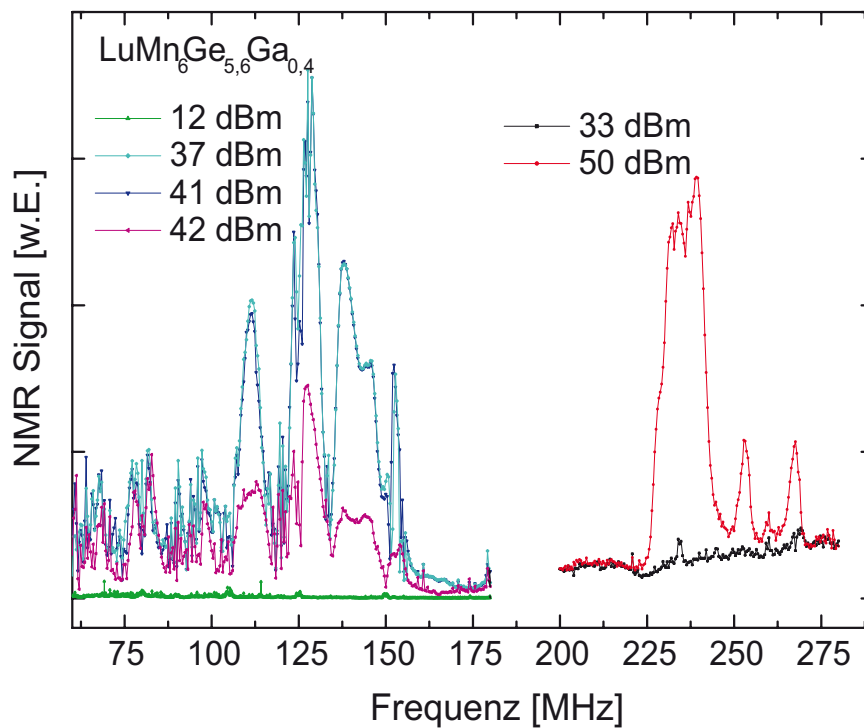


Abbildung A.1: Nullfeld-NMR-Messungen an $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,6}\text{Ga}_{0,4}$ bei $T = 4,2$ K in Abhängigkeit der eingestrahlten Rf-Leistung. Die Messungen wurden mit der Pulsfolge $(1\mu\text{s})-(30\mu\text{s})-(2\mu\text{s})$ aufgenommen. Aufgetragen ist die Fläche unter den Spin-Echos. Die Messungen wurden mit einem nicht abgestimmten Probenkopf im Helium-Vorratsbehälter am Apollo-Spektrometer durchgeführt.

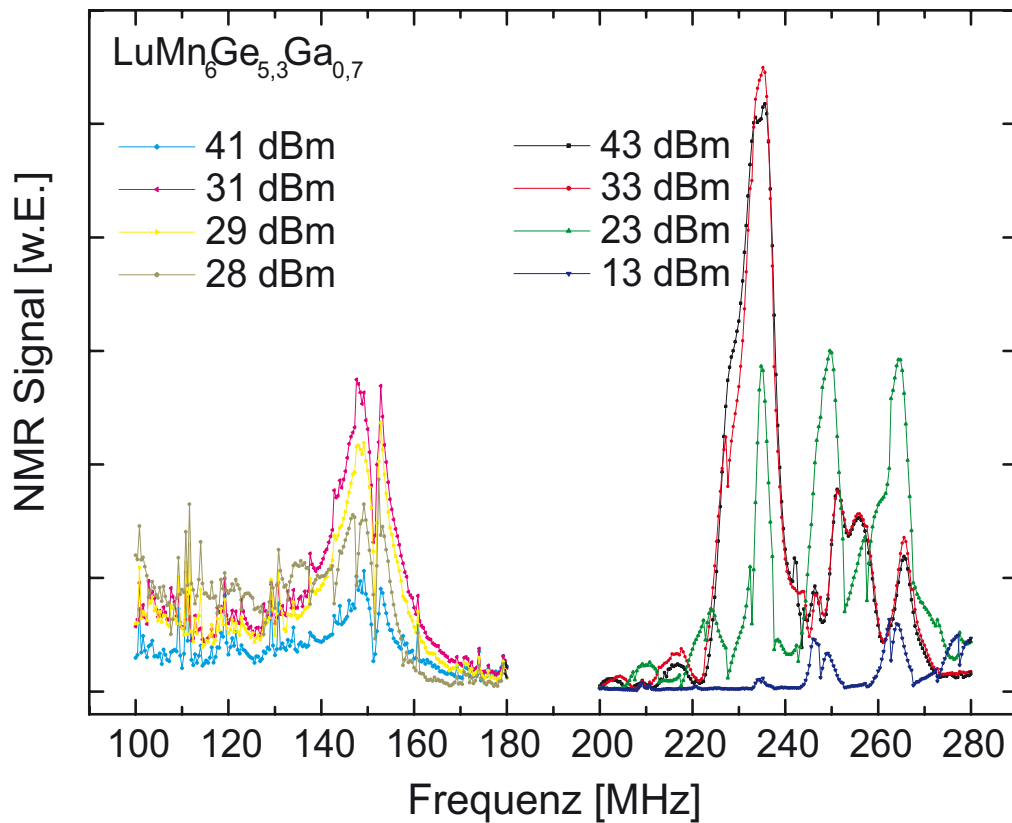


Abbildung A.2: Nullfeld-NMR-Messungen an $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5.3}\text{Ga}_{0.7}$ bei $T = 4,2 \text{ K}$ in Abhängigkeit der eingestrahlten Rf-Leistung. Die Messungen wurden mit der Pulsfolge $(1\mu\text{s})-(30\mu\text{s})-(2\mu\text{s})$ aufgenommen. Aufgetragen ist die Fläche unter den Spin-Echos. Die Messungen wurden mit einem nicht abgestimmten Probenkopf im Helium-Vorratsbehälter am Apollo-Spektrometer durchgeführt.

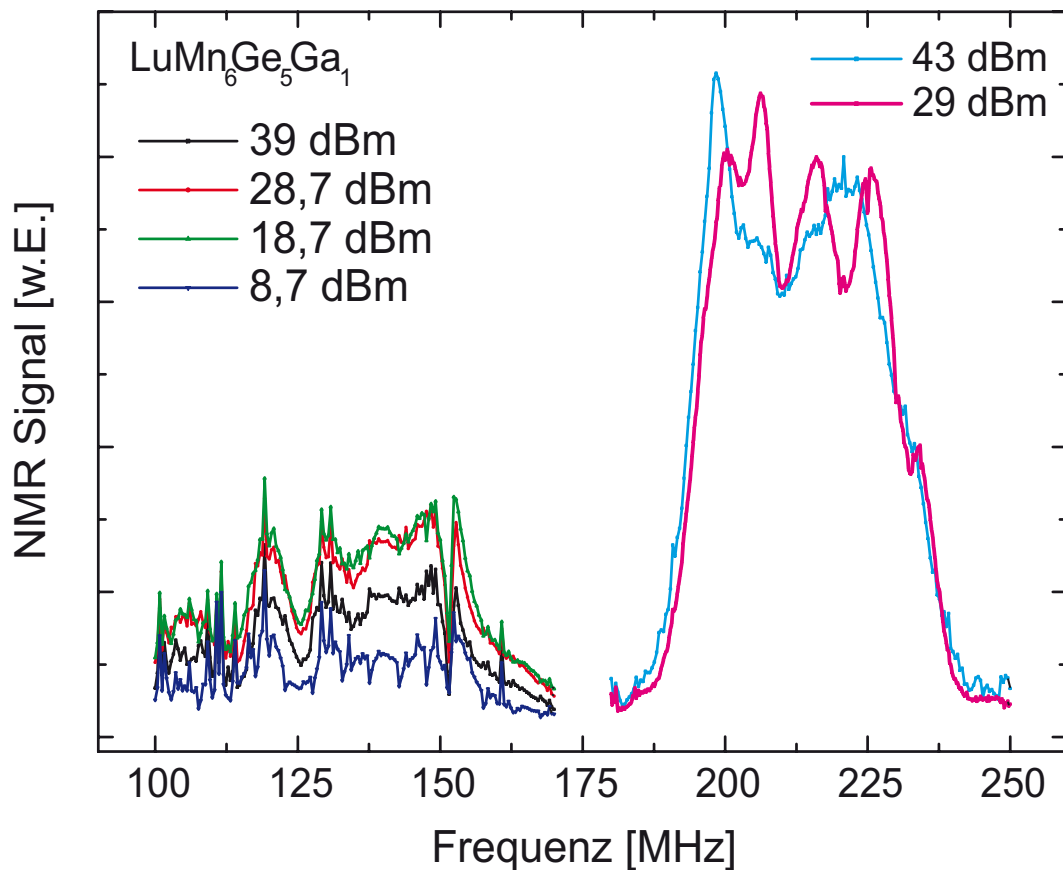


Abbildung A.3: Nullfeld-NMR-Messungen an $\text{LuMn}_6\text{Ge}_5\text{Ga}_1$ bei $T = 4,2 \text{ K}$ in Abhängigkeit der eingestrahlteten Rf-Leistung. Die Messungen unter 180 MHz wurden mit der Pulsfolge $(1\mu\text{s})-(30\mu\text{s})-(2\mu\text{s})$ aufgenommen, die darüber mit der Pulsfolge $(1\mu\text{s})-(30\mu\text{s})-(2\mu\text{s})$ [29dBm] bzw. $(2\mu\text{s})-(30\mu\text{s})-(4\mu\text{s})$ [43dBm]. Aufgetragen ist die Fläche unter den Spin-Echos. Die Messungen wurden mit einem nicht abgestimmten Probenkopf im Helium-Vorratsbehälter am Apollo-Spektrometer durchgeführt.

B

Anhang B

Relaxationsmessungen an $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,3}\text{Ga}_{0,7}$

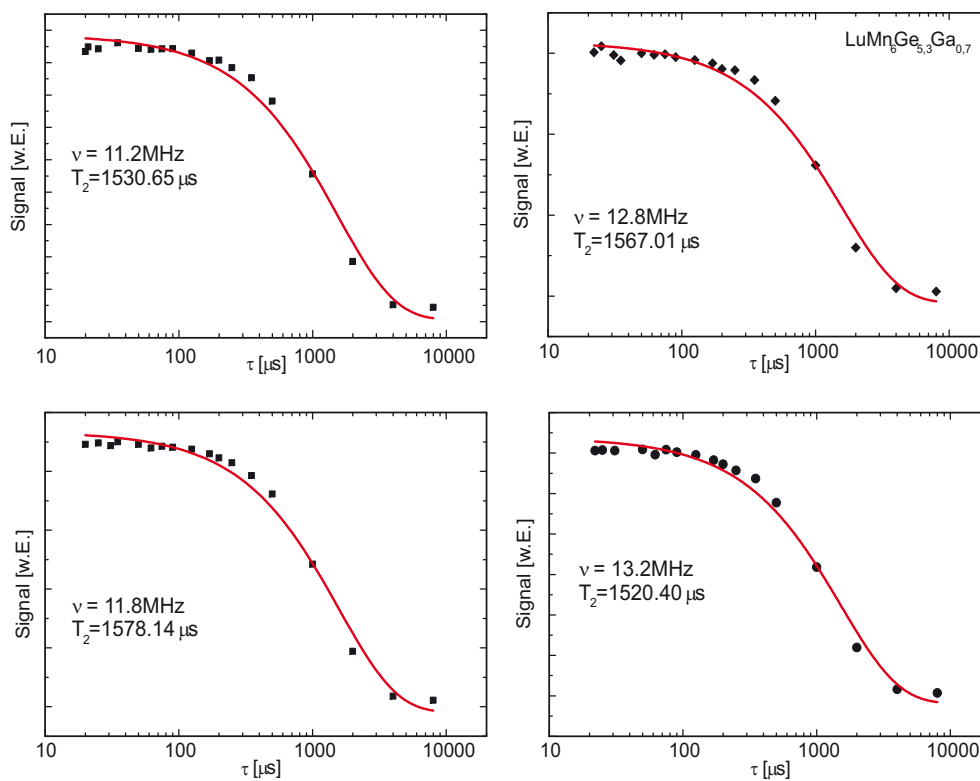


Abbildung B.1: Messung der transversalen Relaxationszeit T_2 an $\text{LuMn}_6\text{Ge}_{5,3}\text{Ga}_{0,7}$ bei $T = 4,2$ K. Die Messung fand mit einem abgestimmten Probenkopf mittels der Pulssequenz $(1\mu\text{s})-(\tau)-(2\mu\text{s})$ bei optimaler Anregung am MSL-Spektrometer statt.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Schnelzer; *Kernspinresonanz an magnetisch geordneten $Mn_5Si_3C_x$ -Proben*, Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH), (2002).
- [2] J. Weizenecker; *Kernspinresonanz am Singulett-Grundzustandssystem TmD_x* , Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH), (1994).
- [3] F. Bloch, W. W. Hansen; *Nuclear induction*, Phys. Rev. **69** 127 (1946).
- [4] E. L. Hahn; *Spin Echos*, Phys. Rev., **80** 4 580 (1950).
- [5] M. A. H. McCausland, I. S. Mackenzie; *Nuclear magnetic resonance in rare earth metals*, Advances in Physics, **28**, No. 3 305 (1979).
- [6] T. P. Das, E. L. Hahn; *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy*, In: F. Seitz and D. Turnbull (ed.): Solid State Physics, Supplement 1. Academic Press, New York, 1958.
- [7] G. C. Carter, L. H. Bennett, D. J. Kahan, *Metallic Shifts in NMR* In: B. Chalmers, J. W. Christian and T. B. Massalski (ed.): Progress in Materials Science, **20**, Pergamon Press, 1977.
- [8] E. Dormann; *NMR in Intermetallic Compounds*, Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths, Band 14 K. A. Gschneider, L. Eyring; North Holland, S. 63ff (1991).
- [9] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford at the Clarendon Press (1961).
- [10] J. H. V. J. Brabers, V. H. M. Duijn, F. R. de Boer, K. H. J. Buschow; *Magnetic properties of rare-earth manganese compounds of the RMn_6Ge_6 type* J. Alloys Compounds **198** 127 (1993).
- [11] M. W. Dirken, R. C. Thiel, J. H. V. J. Brabers, F. R. de Boer, K. H. J. Buschow; *^{155}Gd Mössbauer effect and magnetic properties of $GdMn_6Sn_6$* , J. Alloys Compounds **177** L11 (1991).

-
- [12] G. Venturini, A. Vernière, B. Malaman; *A neutron diffraction study of HfFe₆Ge₆-type LuMn₆Ge_{6-x}Ga_x compounds (x=0.4, 0.7, and 1.0)*, J. Alloys Compounds **319** 22 (2001).
- [13] C. Slichter; *Principles of Magnetic Resonance*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg (1966).
- [14] G. Venturini, R. Welter, B. Malaman; *Magnetic structure of YMn₆Ge₆ and room temperature magnetic structure of LuMn₆Sn₆*, J. Alloys Compounds **200** 51 (1993).
- [15] T. Mazet, R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman; *Neutron diffraction study of the ZrMn₆Ge₆, LuMn₆Ge₆ and ScMn₆Ge₆ compounds*, Sol. State Comm. **110** 407 (1999).
- [16] G. Venturini, A. Vernière, B. Malaman; *A neutron diffraction study of HfFe₆Ge₆-type LuMn₆Ge_{6-x}Ga_x compounds (x=0.4, 0.7, and 1.0)*, J. Alloys Compounds **319** 22 (2001).
- [17] C. Lefevre, G. Venturini, B. Malaman; *X-Ray single crystal refinement of RMn₆X_{6-x}X'_x (R=Tb, Er, Tm, Yb; X=Ge, Sn; X'=Ga, In; 0≤x≤2.6) and YMn_{6-x}Ti_xSn₆*, J. Alloys Compounds **354** 47 (2003).
- [18] G. Venturini, A. Vernière, B. Malaman; *A neutron diffraction study of HfFe₆Ge₆-type LuMn₆Ge_{6-x}Ga_x compounds (x=0.4, 0.7, and 1.0)*, J. Alloys Compounds **319** 22 (2001).
- [19] T. Mazet, R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman; *Neutron diffraction study of the ZrMn₆Ge₆, LuMn₆Ge₆ and ScMn₆Ge₆ compounds*, Sol. State Comm. **110** 407 (1999).
- [20] P. Pyykkö; *Spectroscopic nuclear quadrupole moments*, Mol. Phys. **19** 1617 (2001).
- [21] Bruker AG; *Bruker Almanach*, Karlsruhe (2000).
- [22] M.T. Kelemen, Ch. Sürgers, E. Dormann; *Manganese hyperfine interaction in intermetallic Mn compounds*, J. Magn. Mater. **226-230** 1188 (2001).
- [23] P. Rösch, M.T. Kelemen, E. Dormann, G. Tomka, P. C. Riedi; *Magnetic structures of GdMn₆Ge₆ - a nuclear magnetic resonance analysis*, J. Phys.:Cond. Mat. **12** 1065 2000
- [24] M. T. Kelemen; *Magnetische Ordnung und Hyperfeinwechselwirkung in ternären Seltenerd-Mangan-Germanium-Verbindungen*, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), (1999).

- [25] M.T. Kelemen, P. Rösch, E. Dormann; *Anisotropy of manganese hyperfine interaction in the intermetallic compound $GdMn_6Ge_6$* , Phys. Let. A., **279** 275 (2001).
- [26] P. Rösch; *Analyse der magnetischen Eigenschaften von $GdMn_6Ge_6$ mittels Kernspinresonanz sowie Aufbau eines dafür geeigneten Spektrometers*, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), (1997).
- [27] M.T. Kelemen, P. Rösch, E. Dormann, K. H. J. Buschow; *The magnetic phase diagram of $Gd_xY_{1-x}Mn_6Ge_6$* , J. Magn. Magn. Mater., **188** 195 (1998).
- [28] M.T. Kelemen, P. Rösch, N. Kaplan, E. Dormann; *The contribution of Gd and Mn neighbours to the Gd hyperfine field in $GdMn_6Ge_6$* , Eur. Phys. J. B. **18** 435 (2000).
- [29] C. Lefevre, G. Venturini, A. Vernière, B. Malaman; *Magnetic properties of $HfFe_6Ge_6$ -type $LuMn_6Sn_{6-x}In_x$ compounds ($0.1 \leq x \leq 2.0$)*, J. Alloys Compounds **334** 53 (2002).
- [30] C. Lefevre, G. Venturini, A. Vernière, B. Malaman; *Magnetic properties of $HfFe_6Ge_6$ -type $ScMn_6Sn_{6-x}In_x$ and $YMn_6Sn_{6-x}In_x$* , J. Alloys Compounds **345** 36 (2002).
- [31] C. Lefevre, G. Venturini, B. Malaman; *A neutron diffraction study of $HfFe_6Ge_6$ -type $ErMn_6Ge_{6-x}Ga_x$ compounds ($x=0.2, 0.4$ and 1.0)*, J. Alloys Compounds **335** 26 (2002).
- [32] G. Venturini, A. Vernière, B. Malaman; *Multi spin-reorientation process in $HfFe_6Ge_6$ -type $HoMn_6Ge_{6-x}Ga_x$ compounds ($x=0.2, 0.4, 1.0$)*, J. Alloys Compounds **320** 46 (2001).
- [33] G. Venturini, A. Vernière, B. Malaman; *A neutron diffraction study of $HfFe_6Ge_6$ -type $TmMn_6Ge_{6-x}Ga_x$ compounds ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ and 1.0)*, J. Alloys Compounds **319** 50 (2001).
- [34] M. Koyama, Y. Marumi, S. Yoshii, K. Kindo, L. Zhang, E. Brück, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, C. Lefevre, G. Venturini; *Magnetic study on single crystals of YMn_6Ge_6 and $LuMn_6Ge_6$* , J. Alloys Compounds **408-412** 161 (2006).
- [35] R. J. Elliot; *Magnetic properties of rare earth metals*, Plenum Press, London/New York (1972).
- [36] T. Nagamiya, K. Nagata, Y. Kitano; *Magnetization process of a screw spin system*, Progr. Theo. Phys. **27** 6 1253 (1962).

- [37] K. Yosida; *Theory of magnetism*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg (1996).
- [38] H. Winter; *Charakterisierung magnetischer Materialeigenschaften unter Benutzung lokaler und integraler Meßmethoden*, Dissertation Universität Bayreuth, (1991).
- [39] Quantum Design, Inc; *Magnetic Properties Measurement System - MPMS Software Reference Manual*.
- [40] Quantum Design, Inc; *Magnetic Properties Measurement System - MPMS Hardware Reference Manual*.
- [41] Oxford Instruments; *Product Range Specification Data Sheet*, (1998).
- [42] Oxford Instruments; *A buyers's guide to magnetometer specifications*, (1998)
- [43] C. Lefevre, G. Venturini, B. Malaman; *A neutron diffraction study of HfFe₆Ge_{6-x}Ga_x-type ScMn₆Ge_{6-x}Ga_x and YMn₆Ge_{6-x}Ga_x*, J. Alloys Compounds **343** 38 (2002).
- [44] L. Zhang, J. C. P. Klaase, E. Brück, K. H. J. Buschow, F. R. de Boer, S. Yoshii, K. Kindo, C. Lefevre, G. Venturini; *Magnetization studies of RMn₆Ge_{6-x}Ga_x single crystals (R=Sc, Y, Gd-Lu; 0.63 ≤ x ≤ 1.00)*, Phys. Rev. B **70** 224425-1 (2004).
- [45] I. S. Oliveira, A. P. Guimarães; *A model for domain and domain wall NMR signals in magnetic materials*, J. Magn. Mat. **170** 277 (1997).
- [46] B. Pilawa ; *Persönliche Mitteilung von HD Dr. B. Pilawa, Physikalisches Institut, Universität Karlsruhe (TH)* (2006).
- [47] P. Blaha, K. Schwarz, P. H. Dederichs; *First principles calculation of the electric-field gradient in hcp metals*, Phys. Rev. B **37** 6 2792 (1988).
- [48] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz; *WIEN2k, An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties*, Karl-Heinz Schwarz, Tech. Universität Wien (2001).
- [49] I. A. Campbell; *Hyperfine fields on impurities in ferromagnetic metals*, J. Phys. C. **2** (1969).
- [50] H. Nakamura, M. Shiga; *NMR and neutron scattering of the frustrated metallic compound YMn₂*, J. Alloys Compounds **326** 157 (2001).

-
- [51] P. Rösch, M.T. Kelemen, B. Pilawa, E. Dormann; *NMR analysis and the magnetic properties of $GdMn_6Ge_6$* , J. Magn. Magn. Mater., **164** 175 (1996).
- [52] E. Dormann, U. Dressel, H. Kropp, H. H. J. Buschow; *Quadrupolar Interaction of Gadolinium Nuclei at the Cubic Sites of Ferromagnetic $GdAl_2$* , J. Magn. Magn. Mater., **45** 207 (1984).
- [53] J. Degani, N. Kaplan; *Transferred Magnetically Induced A^{27} Quadrupole Interaction in $GdAl_2$* , Phys. Rev. B, **7** Nr.5, 2132 (1973).
- [54] M.T. Kelemen, P. Rösch, E. Dormann, H. H. J. Buschow; *Spiral spin structures of RMn_6Ge_6 ($R=Gd, Tb, Dy$)*, J. Magn. Magn. Mater., **223**, 253, (2001).
- [55] R. Montbrun, *Mangan- und Gallium-Hyperfeinwechselwirkung in magnetisch geordnetem $LuMn_6Ge_{6-x}Ga_x$* , Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH), (2006).

Danksagung

Abschließend möchte ich mich noch bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

An erster Stelle bedanke ich mich bei Prof. Dr. E. Dormann für die interessante Aufgabenstellung und die exzellente Betreuung. Er war jederzeit bereit sein schon legendäres Wissen mit mir zu teilen und anstehende Fragestellungen und Probleme zu diskutieren. Es hat sehr viel Spaß gemacht mit Elmar Dormann zusammenzuarbeiten.

Herrn Prof. Dr. H. v. Löhneysen danke ich für die freundliche und unkomplizierte Übernahme des Korreferates.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen eines Graduiertenkolleg-Stipendiums des GRK 284 „Kollektive Phänomene im Festkörper“.

Herrn Prof. Dr. K. H. J. Buschow und Herrn Dr. G. Venturini danke ich für die Versorgung mit Proben.

Herrn Saschin danke ich für die ausgezeichnete Versorgung mit flüssigen Kühlmitteln.

HD Dr. Bernd Pilawa danke ich für seine Hilfe beim Programmieren und die vielen Diskussionen über physikalische Themen sowie Themen abseits der Physik.

Dr. Gerda Fischer danke ich für die SQUID-Messungen, Sandra Drotziger und Dr. Marc Uhlarz für die Messungen am VSM.

Richard Montbrun danke ich für die Unterstützung im Rahmen seiner Diplomarbeit.

Wolfgang Löffler, Andreas Grau, Robert Hauschild, Heiko Priller und Bénédicte Dal Don danke ich für die institutsübergreifende, gute Zusammenarbeit.

Max Winkelmann, Roland Leppin, Gerda Fischer, Bernd Pilawa, Silvia Domingo Köhler, David Saez de Jauregui und Lars Schnelzer danke ich für die tolle Atmo-

sphäre. Bei den „Ehemaligen“ der Arbeitsgruppe Dormann/Pilawa möchte ich mich ebenso bedanken.

Erik Herrling, Alexander Kaiser, David Saez de Jauregui und Stephan Leyer danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit und die Diskussionsbereitschaft.

Meinen Freunden außerhalb des Physikhochhauses danke ich für die Ablenkung von der Physik. Gerade in der heißen Phase vor der Prüfung haben sie mich sehr stark unterstützt.

Bei meinem Bruder Lars möchte ich mich für die Hilfe ganz besonders bedanken.

Schließlich bedanke ich mich bei meiner Mutter und meinem Vater († 2002), die mich immer unterstützt haben und ohne deren Hilfe mein Studium nicht möglich gewesen wäre.

Vielen Dank !