

Herstellung metastabiler einphasiger
Silber - Kupfer - Legierungen
und Untersuchung der
magnetischen Suszeptibilität und der
Kernspinresonanzeigenschaften

Diplomarbeit
vorgelegt dem
Prüfungsausschuß für die Diplom-Physiker-Prüfungen
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

John Banhart

21.8.1985

Mein Dank gilt :

Herrn Prof. Dr. J. Voitländer für die Überlassung des Themas
und seine wohlwollende Unterstützung

Herrn Dipl. Phys. H. Ebert für seinen unermüdlichen Einsatz,
zahlreiche Diskussionen und viele Anregungen

Herrn Dr. I. Bakonyi für Hilfestellungen bei der Arbeit und
zahlreiche Gespräche

Herrn Dipl. Chem. W. Socher für seine Unterstützung u.a. beim
Umgang mit Computern

Herrn T. Basché für allerlei Hilfe bei praktischen Problemen
der Firma Degussa für die Bereitstellung der Legierungs -
proben.

Inhaltsverzeichnis :

1.	<u>Einleitung</u>	Seite	1
2.	<u>Herstellung einphasiger Silber - Kupfer - Legierungen</u>		2
2.1.	Theoretische Grundlagen der Rapidabschreckung		2
2.1.1.	Das Phasendiagramm von AgCu		2
2.1.2.	Bedingungen für die Bildung metastabiler Phasen		7
2.1.3.	Kristallisationskinetik		9
2.1.4.	Amorphe Phase		14
2.1.5.	Stabilität der einphasigen Legierungen		14
2.1.6.	Einfluß des Drucks		16
2.2.	Die Rapidabschreckungsapparatur		17
2.2.1.	Funktion der Apparatur		17
2.2.2.	Aufbau der Apparatur		17
2.3.	Experimente zur Rapidabschreckung		21
2.3.1.	Vorbereitung der Proben		21
2.3.2.	Herstellung der Splats		21
2.3.3.	Röntgenographische Untersuchungen		22
2.3.4.	Einfluß der Versuchsparameter		22
2.3.5.	Charakterisierung der hergestellten Legierungen		26
3.	<u>Magnetische Untersuchungen an den AgCu - Legierungen</u>		34
3.1.	Theoretische Grundlagen		34
3.1.1.	Elektronische Struktur von Ag, Cu und AgCu		34
3.1.2.	Suszeptibilität		38
3.1.3.	Kernspinresonanz		46
3.2.	Suszeptibilitätsmessungen		62
3.2.1.	Prinzip der Messung		62
3.2.2.	Die Apparatur zur Messung der Suszeptibilität		63
3.2.3.	Vorgehensweise bei den Messungen		65
3.2.4.	Auswertung der Messungen		66
3.2.5.	Ergebnisse der Messungen		68

3.3.	Kernspinresonanzmessungen	70
3.3.1.	Prinzip der gepulsten Kernspinresonanz (NMR)	70
3.3.2.	Aufbau des NMR - Spektrometers	78
3.3.3.	Vorgehensweise bei den NMR - Messungen	84
3.3.4.	Ergebnisse der Messungen	87
3.4.	Interpretation der Ergebnisse	92
3.4.1.	Suszeptibilitätsmessungen	92
3.4.2.	Kernspinresonanzmessungen	94
4.	<u>Zusammenfassung</u>	98
5.	<u>Anhang</u>	99
5.1.	Magnetische Einheiten im Si - und cgs - System	99
5.2.	Programm zur Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität	100
5.3.	Programm zur Auswertung von T_1 - Messungen	101
5.4.	Verzeichnis der verwendeten Symbole	102
6.	<u>Literatur</u>	103

Verzeichnis der Tabellen:

1	Gemessene Gitterkonstanten von AgCu	32
2	Zustandsdichten an der Fermikante für Ag und Cu	36
3	Beiträge zur Spinsuszeptibilität von Ag und Cu	43
4	Beiträge zur Suszeptibilität von Ag und Cu	45
5	Eigenschaften einiger Cu- und Ag-Kerne	59
6	Hyperfeinfelder von Ag und Cu	60
7	Beiträge zur Knight - Verschiebung von Ag und Cu	60
8	Beiträge zur Spin - Gitter - Relaxationszeit von Ag und Cu	61
9	Meßergebnisse für die Suszeptibilität von AgCu	69
10	Ergebnisse der NMR - Messungen an ^{63}Cu in AgCu	91
11	Magnetische Einheiten im SI- und cgs-System	99

1. Einleitung

Das Legierungssystem Silber - Kupfer (AgCu) ist im Gegensatz zu den beiden anderen Edelmetall - Edelmetall - Legierungen AgAu und AuCu hinsichtlich seiner magnetischen Eigenschaften noch nicht untersucht worden. Grund dafür ist, daß Ag und Cu unter Gleichgewichtsbedingungen praktisch nicht mischbar sind.

Einphasige AgCu - Legierungen waren vor 1960 nur für einen beschränkten Zusammensetzungsbereich bekannt (Lit.1,2). 1960 zeigten Duwez et al. (Lit.3) die Existenz einphasiger kristalliner AgCu - Legierungen über den ganzen Zusammensetzungsbereich und stellten Proben durch Abschreckung aus der flüssigen Phase her (Splat - Cooling, Liquid Quenching).

Mader et al. (Lit.4,5) zeigten die Existenz einer amorphen Phase von AgCu und stellten Proben durch Kondensation aus der Gasphase her (Vapour Quenching). Detailliertere Untersuchungen anderer Autoren (Lit.6, 24) wiesen das Auftreten weiterer Phasen von AgCu nach.

Um die magnetischen Eigenschaften von AgCu untersuchen zu können, wurden von einer Reihe von Legierungen verschiedener Zusammensetzung durch Abschrecken aus der flüssigen Phase einphasige Proben hergestellt. Dabei mußten Versuchsreihen zur Ermittlung optimaler Versuchsbedingungen durchgeführt werden, um so eine vollständige oder teilweise Entmischung bei der Abschreckung zu vermeiden.

Die hergestellten Legierungsproben wurden auf der magnetischen Waage und mit der Kernspinresonanz untersucht, um die Suszeptibilität, die Knight - Verschiebung und die Spin - Gitter - Relaxationszeit zu bestimmen.

2. Herstellung einphasiger Silber - Kupfer - Legierungen

2.1. Theoretische Grundlagen der Rapidabschreckung

2.1.1. Das Phasendiagramm von AgCu

Die Legierung AgCu bildet ein eutektisches System. Ihr Phasendiagramm hat folgendes Aussehen:

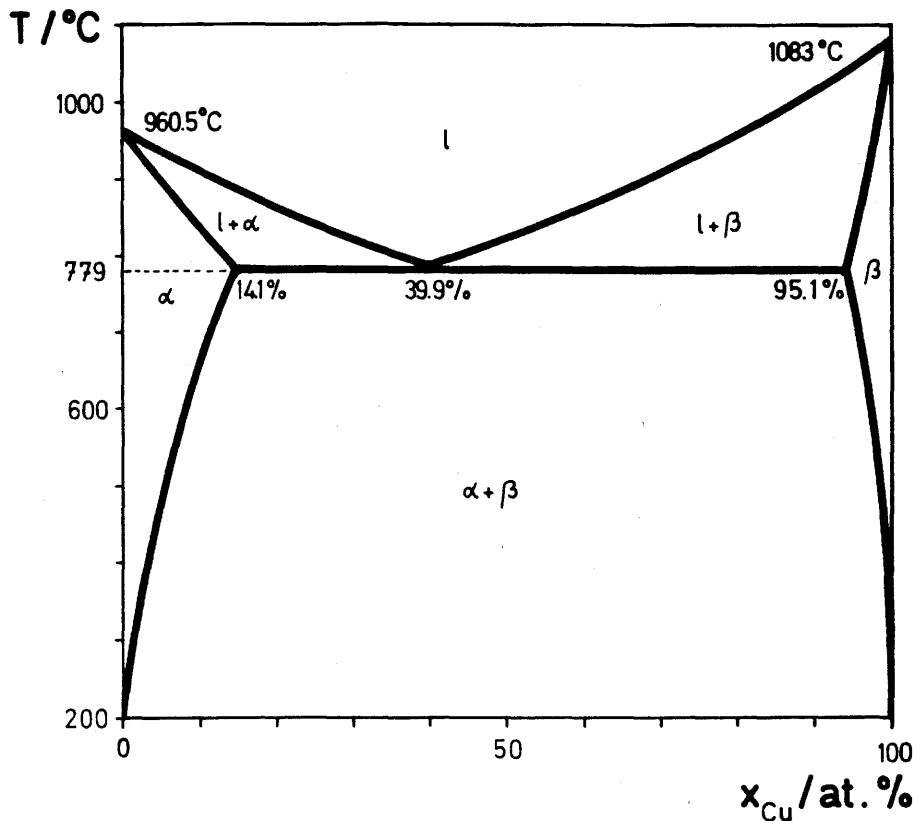


Abb.1 : Phasendiagramm von AgCu (Lit.7)

Das Phasendiagramm zeigt drei Einphasengebiete (α , β , l) und drei Zweiphasengebiete ($l+\alpha$, $l+\beta$, $\alpha+\beta$). Besonders im Bereich der festen Phasen tritt eine breite Mischungslücke auf. Bei Raumtemperatur ist die Löslichkeit von Cu in Ag kleiner als 0,35 at.%, die von Ag in Cu kleiner als 0,1 at.% (Lit.7).

Ein Abkühlvorgang aus der Schmelze läuft bei kleinen Abkühlraten, die das System über eine Folge von Quasigleichgewichtszuständen führen, wie folgt ab: (Abb.2)

Fall 1: Zusammensetzung x_1 . In (1) bildet sich aus der Schmelze ein Zweiphasengemisch ($l+\alpha$), bei (2) kristallisiert eine einheitliche Phase aus (Mischkristall) und bei (3) zerfällt die feste Phase in ein Zweiphasengemisch ($\alpha+\beta$).

Fall 2: Zusammensetzung x_2 . In (4) bildet sich aus der Schmelze das Zweiphasengemisch ($l+\alpha$), das in (5) bei der eutektischen Temperatur T_{eu} in ein Zweiphasengemisch ($\alpha+\beta$) zerfällt.

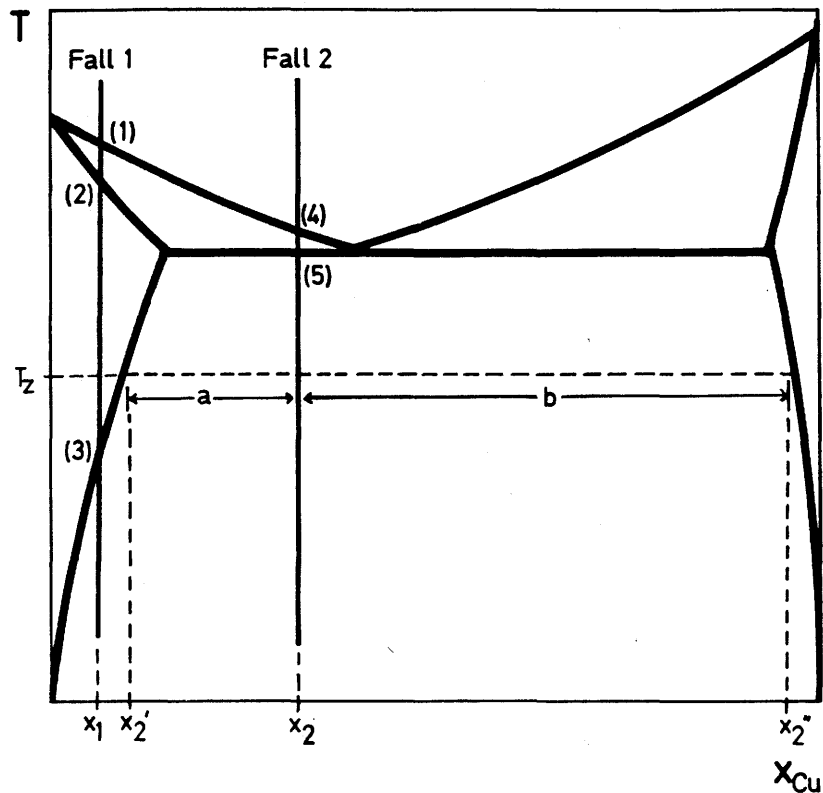


Abb.2 : Phasenübergänge bei AgCu

Die jeweiligen Zusammensetzungen der Bestandteile sind durch die Schnittpunkte der Konodenlinien ($T=\text{konst.}$) mit den Phasengrenzen zu ermitteln. Zum Beispiel zerfällt in Abb.2 die Legierung mit der Zusammensetzung x_2 in zwei Phasen der Zusammensetzungen x_2' und x_2'' bei der Temperatur T_z . Die molaren Anteile n' und n'' der entstandenen Phasen sind durch die Hebelregel gegeben: (Lit.8)

$$\frac{n'}{n''} = \frac{b}{a} \quad (1)$$

Phasendiagramme als Existenzbereiche der Gleichgewichtsphasen können aus dem Verlauf der freien Enthalpien G_i der einzelnen Phasen abgeleitet werden. Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung für ein System aus P Phasen und K Komponenten im heterogenen Phasengleichgewicht ist:

$$\sum_i G_i \longrightarrow \text{Minimum} \quad (p, T = \text{konst.}) \quad (2)$$

Die Gleichgewichtsbedingung kann durch die chemischen Potentiale μ_i^k ausgedrückt werden: (Lit.9)

$$\mu_i^k(x_i^k) = \mu_j^k(x_j^k) \quad \forall (k=1\dots K, i=1\dots P, j=1\dots P) \quad (3)$$

wobei gilt:

$$\mu_i^k = \left(\frac{\partial G_i}{\partial x_i^k} \right)_{p, T, x_i^l} \quad \forall (k=1\dots K, l=1\dots K, i=1\dots P) \quad (4)$$

Im Fall von zwei Komponenten und zwei Phasen vereinfacht sich Gl.(3) zu:

$$\begin{aligned} \mu_1^1(x_1^1) &= \mu_2^1(x_2^1) =: \mu^1 \\ \mu_1^2(x_1^2) &= \mu_2^2(x_2^2) =: \mu^2 \end{aligned} \quad (5)$$

Aus Gl.(5) läßt sich die sogenannte Tangentenregel ableiten: (Lit.8)

$$\left(\frac{\partial G_1(x)}{\partial x} \right) \Big|_{x=x_1} = \left(\frac{\partial G_2(x)}{\partial x} \right) \Big|_{x=x_2} \quad (6)$$

Abb.3 zeigt die Verhältnisse und Notationen für ein heterogenes Zweistoffsystem:

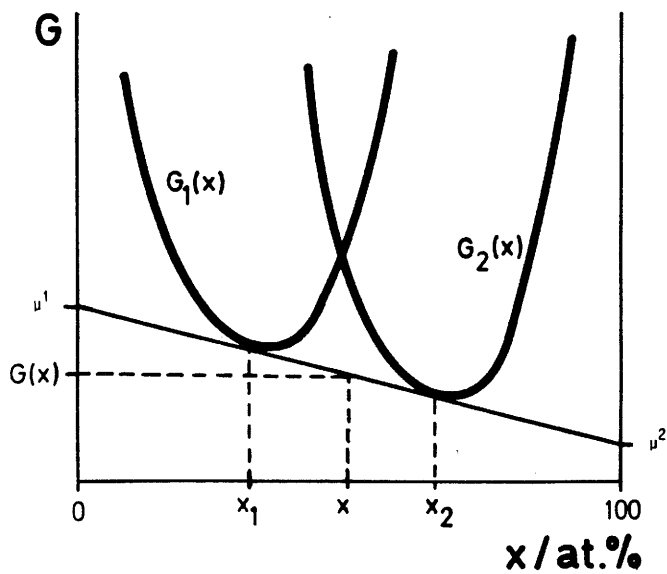


Abb.3 : Freie Enthalpie für ein heterogenes Zweistoffsystem

Die freie Enthalpie wird minimal, wenn das System mit der Zusammensetzung x in zwei Phasen der Zusammensetzungen x_1 und x_2 zerfällt, die den Berührungspunkten der gemeinsamen Tangente beider Kurven entsprechen. Das System nimmt dann die (minimale) freie Enthalpie $G(x)$ an (Abb.3).

Sind die Kurven für die freien Enthalpien der einzelnen Phasen bei allen Temperaturen gegeben, so läßt sich daraus ein $T-x$ -Phasendiagramm konstruieren. In Abb.4 ist dies am Beispiel eines eutektischen Systems verdeutlicht:

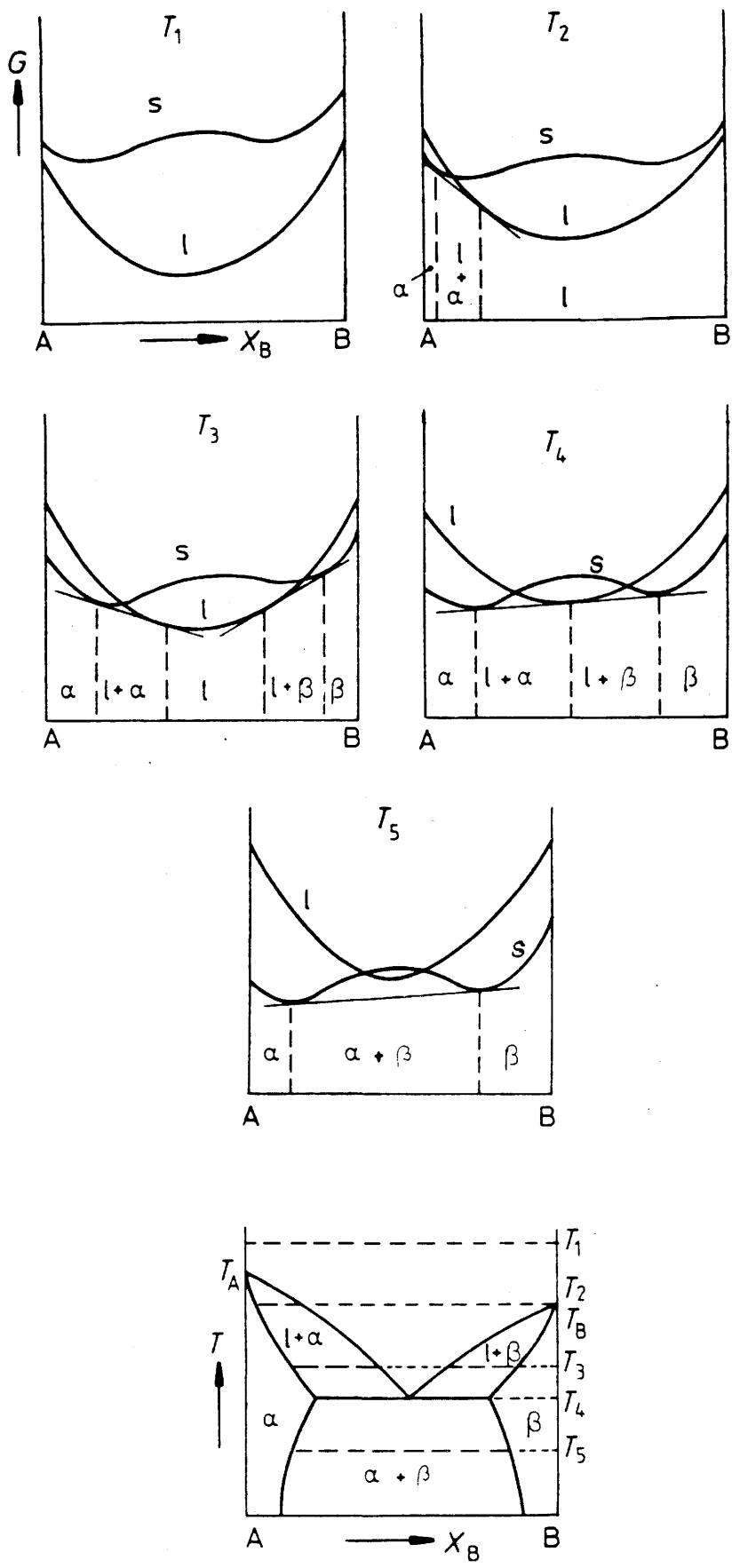


Abb.4 : Freie Enthalpie bei verschiedenen Temperaturen und Phasendiagramm für ein eutektisches System. (Lit.10)

2.1.2. Bedingungen für die Bildung metastabiler Phasen

Notwendige Bedingung für die Bildung einer einzigen metastabilen Phase, die die Zusammensetzung der Schmelze hat, ist, daß ihre Bildung mit einer Erniedrigung der freien Enthalpie G des Systems verbunden ist. Abb.5 zeigt für drei verschiedene Temperaturen den Verlauf von G für die flüssige (l) und die feste (s) Phase. Die metastabile Phase ist mit dem üblichen Symbol γ' bezeichnet.

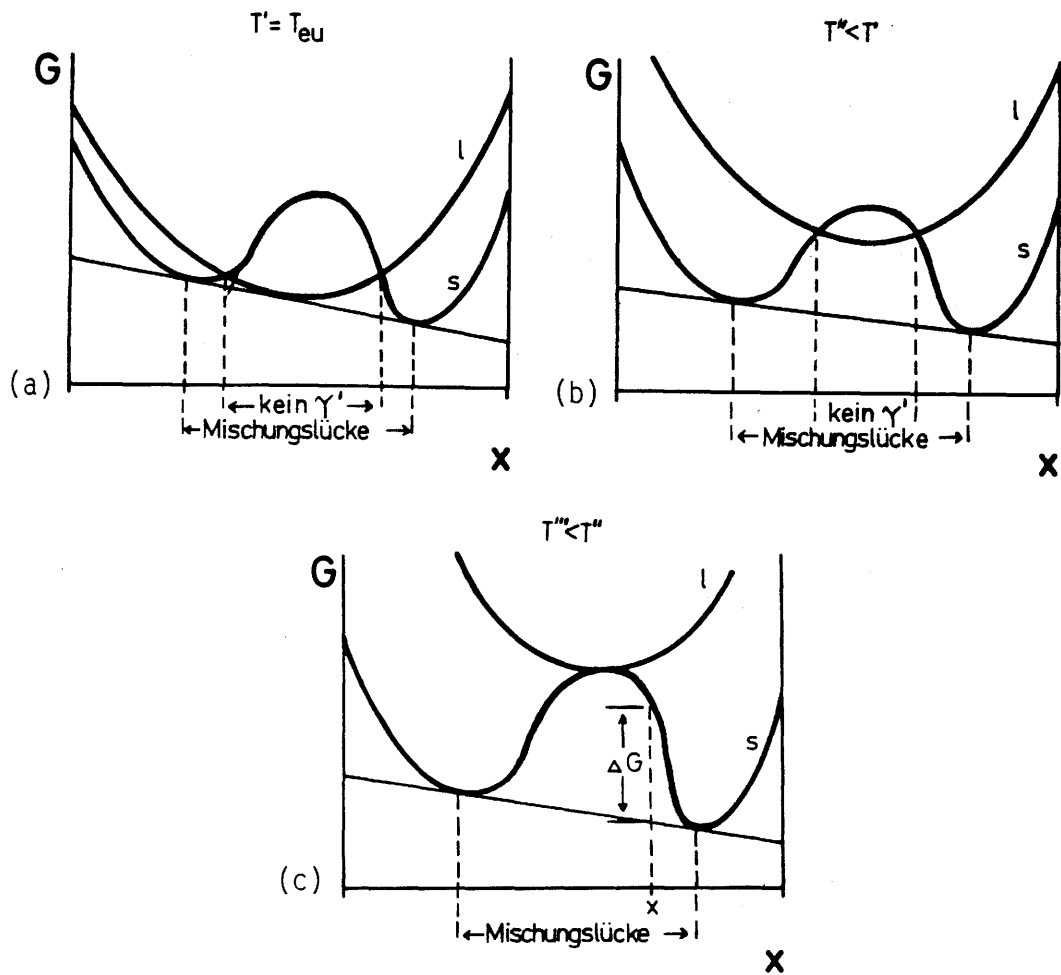


Abb.5 Freie Enthalpie für die feste und flüssige Phase eines eutektischen Systems bei verschiedenen Temperaturen.

Bei einer gegebenen Temperatur $T > T_0$ ist die Bildung von γ' nur außerhalb eines Bereiches möglich, der durch die Schnittpunkte der s- mit der l-Kurve begrenzt ist. Erst für $T \leq T_0$ ist die Bildung von γ' über den ganzen Zusammensetzungsbereich möglich.

Werden die Grenzzusammensetzungen gegen T aufgetragen, so ist im Phasendiagramm eine Kurve für die Grenztemperatur $T_0(x)$ zu sehen, oberhalb derer die Bildung von γ' nicht möglich ist. Die Schmelze muß also mindestens auf $T_0(x)$ abgekühlt werden, um die Bildung von γ' zu ermöglichen. Abb.6 zeigt den Verlauf von $T_0(x)$ wie er von Massalski und Bienvenu berechnet wurde (Lit.11). Berechnungen anderer Autoren (Lit.26,27) ergaben einen ähnlichen Verlauf.

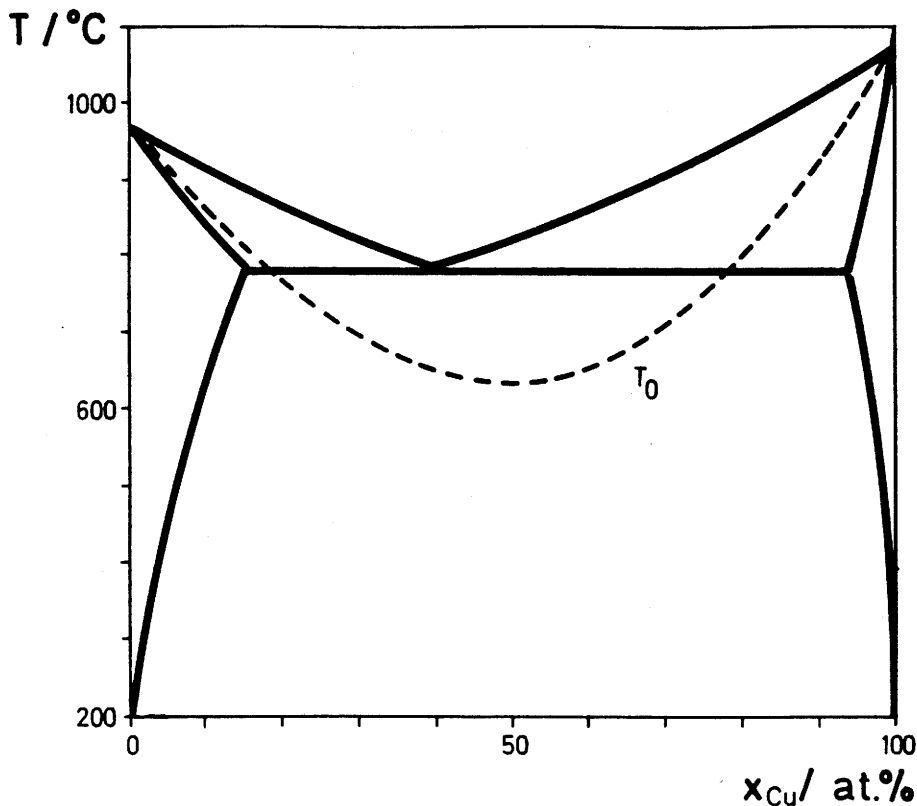


Abb.6 : Phasendiagramm von AgCu mit Mindesttemperatur $T_0(x)$ (Lit.11).

Für alle Zusammensetzungen innerhalb der Mischungslücke ist die Abnahme von G bei der Bildung von stabilen Phasen ($\alpha+\beta$) größer, als bei der Bildung von γ' , z.B. beträgt der Unterschied von G zwischen stabilen und metastabilen Phasen bei der Zusammensetzung x und der Temperatur T''' immer noch ΔG . (Abb. 5c)

Unter Gleichgewichtsbedingungen wird sich innerhalb der Mischungslücke also niemals die γ' -Phase bilden.

Im Falle von Nichtgleichgewichtsbedingungen, etwa bei sehr rascher Abkühlung, könnte die Bildung von γ' jedoch möglich sein. Die Frage, unter welchen Umständen sich die metastabile Phase bildet, kann nicht einfach beantwortet werden. Die Regeln von Hume - Rothery sagen die Mischbarkeit zweier Metalle voraus, falls sie die selbe Kristallstruktur, eine kleine Elektronegativitätsdifferenz und eine Radiendifferenz von weniger als 13% haben. Demnach müßte die Legierung AgCu vollständig mischbar sein. Leider sind diese Regeln nur ein notwendiges aber kein hinreichendes Kriterium, wie auch das Beispiel CdZn zeigt (Lit.12).

In den nächsten Abschnitten sollen deshalb die Umstände, unter denen sich die γ' -Phase bilden könnte, genauer geklärt werden.

2.1.3. Kristallisationskinetik

Beim Erstarren einer Schmelze bilden sich zunächst Kristallisationskeime. Diese entstehen entweder, wenn sich Atome der Schmelze zufällig in einer Anordnung, die der festen Kristallstruktur entspricht, befinden (homogene Keimbildung), oder durch Anlagerung von Atomen aus der Schmelze an Verunreinigungen in der Form von Fremdatomen oder an die Gefäßwände (heterogene Keimbildung).

In der Praxis treten beide Prozesse gleichzeitig auf. Nach Jones (Lit.13) wird die Keimbildung beim Rapidabschrecken hauptsächlich durch die homogene Keimbildung bestimmt. Die folgenden Überlegungen gehen daher von einer homogenen Keimbildung aus.

2.1.3.1. Homogene Keimbildung ohne Änderung der Zusammensetzung

Bei der Erstarrung eines kleinen Volumens in der Schmelze nimmt die freie Enthalpie pro Volumen g_V bei einer kleinen Unterkühlung ΔT um Δg_V ab. Näherungsweise gilt:

$$\Delta g_V = -\frac{\Delta T}{T} \Delta h_V \quad (7)$$

h_V : Schmelzenthalpie pro Volumen

Die Bildung einer Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase führt zu einem positiven Beitrag der freien Enthalpie pro Fläche aufgrund der Oberflächenspannung an der Grenzfläche. Dieser Beitrag ist nur schwach temperaturabhängig (Lit.14).

Die gesamte Änderung der freien Enthalpie bei der Bildung eines kugelförmigen Keimes vom Radius r ist dann (Lit.14)

$$\begin{aligned} \Delta G(r, T) &= \Delta G_V + \Delta G_S = \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \Delta g_S \\ &= \frac{4\pi}{3} r^3 \frac{\Delta T}{T} \Delta h_V + 4\pi r^2 \Delta g_S \end{aligned} \quad (8)$$

Abb.7 zeigt den Verlauf von ΔG , ΔG_V und ΔG_S bei Temperaturen über, beim und unter dem Schmelzpunkt T_S .

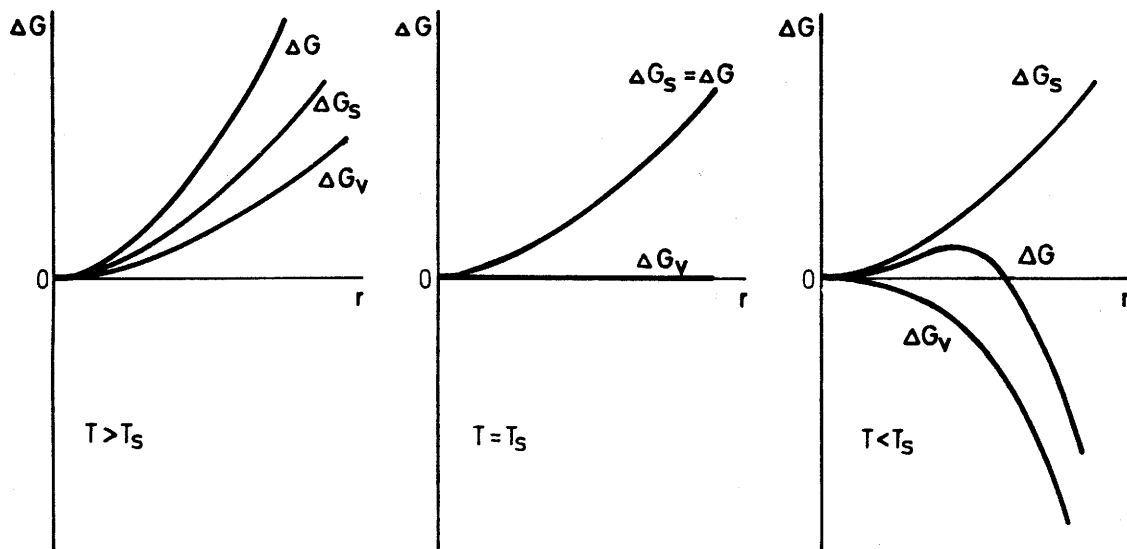


Abb.7 : ΔG_V , ΔG_S und ΔG für kugelförmige Keime in Abhängigkeit vom Kugelradius

Die Keimbildung ist nur für $T < T_S$ mit einer Abnahme der freien Enthalpie verbunden. ΔG besitzt dann ein Maximum bei $r = r^*$ mit:

$$r^* = - \frac{2\Delta g_S}{\Delta g_V} = \frac{2\Delta g_S T_S}{\Delta h_V} \cdot \frac{1}{\Delta T} \quad (9)$$

$$\Delta G(r^*) = \frac{16\pi\Delta g_S^3}{3\Delta g_V^2} \quad (10)$$

Keime mit $r < r^*$ heißen Embryos, Keime mit $r \geq r^*$ Nuclei.

Nuclei können unter Abnahme der freien Enthalpie spontan wachsen, Embryonen hingegen entstehen und vergehen nur aufgrund von statistischen Schwankungen der freien Enthalpie.

Die Zahl der Embryonen ist daher:

$$N(r) = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G(r, T)}{kT}\right) \quad (11)$$

N_0 ist die Teilchenzahl des Systems.

Da nach Gl.(8) bei konstanter Temperatur mit wachsendem r ΔG stark ansteigt, fällt $N(r)$ mit wachsendem r sehr stark ab, so daß es ein r_{\max} gibt, für das die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Embryo mit einem Radius von r oder größer bildet, verschwindet. Dieses r_{\max} steigt mit der Unterkühlung monoton an. In Abb.8 ist der Verlauf von r_{\max} und von r^* in Abhängigkeit von ΔT dargestellt.

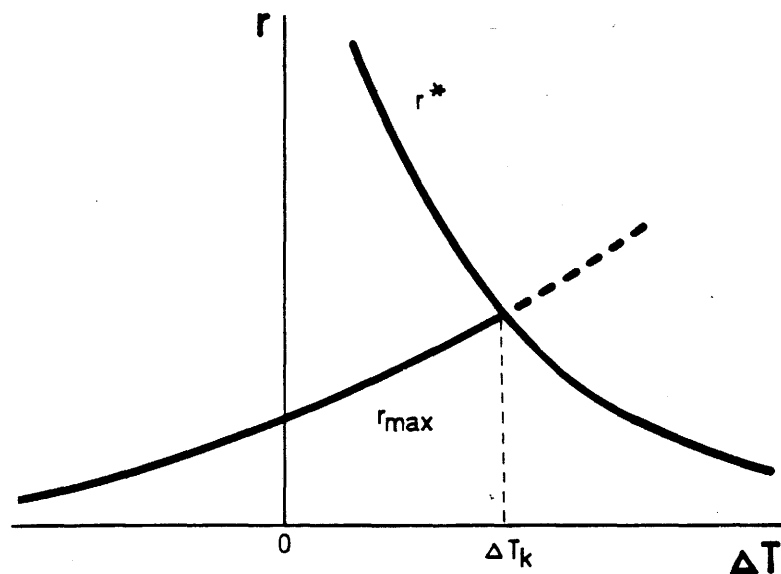


Abb.8 : Verlauf von r_{\max} und r^* in Abhängigkeit von T (Lit.14)

Bei einer bestimmten kritischen Unterkühlung ΔT_k erreichen Embryonen den kritischen Radius r^* und wachsen spontan weiter. Die Kristallisation beginnt.

Die Keimbildungsrate $\dot{N}(r, T)$ ist proportional zu $N(r)$. Entscheidend ist die Rate, mit der Nuclei entstehen ($r \geq r^*$). Aus Gl.(7), (10) und (11) folgt die Beziehung:

$$\dot{N}(r^*, T) = f_0 N_0 \exp\left(-\frac{\text{konst.}}{(\Delta T)^2 T}\right) \quad (12)$$

f_0 : materialspezifische Konstante

Der quadratische ΔT - Term im Exponenten bewirkt einen sehr steilen Anstieg von \dot{N} bei ΔT_k . Dieser Verlauf ist aus Abb.9 ersichtlich:

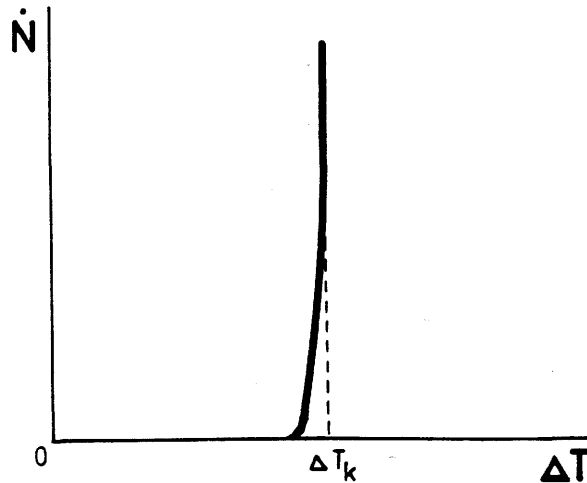


Abb.9 : Kristallisationsrate in Abhängigkeit von ΔT (Lit.14)

Die in Abb.6 dargestellte Grenztemperatur zur Bildung der metastabilen Phase muß also um mindestens ΔT_k unterschritten werden, um die Aktivierungsschwelle $\Delta G(r^*, T)$ für die Kristallisation ohne Änderung der Zusammensetzung zu überwinden.

Da in Wirklichkeit neben dem homogenen Keimbildungsmechanismus auch der heterogene einen Beitrag liefert, wird die erforderliche Mindestunterkühlung etwas reduziert.

2.1.3.2. Homogene Keimbildung mit Änderung der Zusammensetzung

Im allgemeinen treten bei der Erstarrung von mehrkomponentigen Legierungen Endphasen verschiedener Zusammensetzungen auf. Die Situation ist hier analog zur Keimbildung ohne Änderung der Zusammensetzung, mit dem Unterschied, daß sich Keime verschiedener Zusammensetzungen bilden können.

Es gibt nun zwei Faktoren, die die Entstehung von Keimen verschiedener Zusammensetzungen begünstigen. Diese Einflüsse sind entscheidend für die Herausbildung metastabiler Phasen.

Einfluß der Diffusion:

Falls sich Keime bilden, deren Zusammensetzung von der der homogenen Schmelze abweicht, muß bei der Keimbildung zur Einstellung der richtigen Zusammensetzung der Keime in einem endlichen Volumen ein Stofftransport mittels Diffusion längs des Konzentrationsgradienten parallel zur Oberflächennormale des Keimes erfolgen. Bei sehr schneller Abkühlung kann die Transportgeschwindigkeit der Diffusion zu klein werden. Es sind dann Keime bevorzugt, bei denen die Zusammensetzung nicht oder nur wenig von der der Schmelze abweicht. Dies begünstigt die Entstehung von Keimen der metastabiler Phase ohne Änderung der Zusammensetzung.

Einfluß der Aktivierungsschwelle:

Die Aktivierungsschwelle zur Bildung eines wachstumsfähigen Nucleus ist nach Gl.(10) $\Delta G(r^*, T)$. Die Aktivierungsenergie wird durch statistische Schwankungen von G mit einer Wahrscheinlichkeit von $\exp(-\Delta G(r^*, T) / kT)$ aufgebracht (Gl.(11)).

$\Delta G(r^*, T)$ hängt auch von der Zusammensetzung des Keimes ab. Mit Gl.(8) gilt also:

$$\Delta G(r^*, T, x) = \Delta G_V(r^*, T, x) + \Delta G_S(r^*, T, x) \quad (13)$$

Der Term ΔG_V hat nach den Überlegungen von Abschnitt 2.1.2. den minimalen Wert für die stabile Phase.

Der Term ΔG_S hängt von der Strukturdivergenz der angrenzenden Phasen, von der Form und Orientierung der Phasengrenze (z.B. bei Abweichungen von der Kugelform) und von eventuell auftretenden Gitterverzerrungen ab. Es ist möglich, daß durch eine engere strukturelle Verwandtschaft zwischen der flüssigen und der metastabilen Phase (etwa durch eine Nahordnung in der Schmelze), ein Term ΔG_S zugunsten der metastabilen Phase auftritt (Lit.16).

Es ist nicht möglich, die beiden Einflüsse explizit anzugeben. Fest steht nur, daß der kombinierte Beitrag von beiden die metastabile Phase ermöglichen muß.

2.1.4. Amorphe Phase

Bei Abkühlungen, die noch erheblich unter die kritische Unterkühlung ΔT_k führen, ist eine Abnahme der Keimbildungsrate zu erwarten, da zwar die treibende Kraft der Keimbildung, die Erniedrigung der freien Enthalpie, verstärkt wird, aber durch die weitgehende Unterdrückung der Diffusion die Wanderung von Metallatomen selbst auf nahe Gitterplätze unmöglich wird (Lit.6). Die Struktur der Flüssigkeit wird gewissermaßen eingefroren, die Legierung wird amorph.

Die Diffusion in vielen Metallen ist in der Schmelze jedoch so effektiv, daß durch Abschreckung aus der flüssigen Phase die erforderlichen Abschreckraten nicht erreicht werden. In diesem Falle entstehen amorphe Phasen nur durch andere Verfahren, wie z.B. durch Kondensation aus der Gasphase oder durch Mischung mit anderen Stoffen wie Phosphor oder Magnesium (Lit.99).

2.1.5. Stabilität der einphasigen Legierungen

Da die typische Nutzzeit der Legierungen für Messungen in der Größenordnung von Jahren ist, besteht die Forderung, daß sich die metastabilen Legierungen nicht unter Verringerung der freien Enthalpie spontan in die stabilen Phasen umwandeln. Die Umwandlung von metastabilen, einphasigen AgCu-Legierungen in die Gleichgewichtsphasen α und β wurde bereits quantitativ untersucht (Lit.5,17). Abb.10 zeigt den zeitlichen Umwandlungsprozess bei drei verschiedenen Temperaturen für die Legierung Ag₆₀Cu₄₀. Δ ist der Anteil der Phase γ' , der sich bereits in die stabilen Phasen umgewandelt hat.

Für niedrigere Temperaturen verläuft die Umwandlung wesentlich langsamer. Die Zeitabhängigkeit der Umwandlung hat nach (Lit.17) folgende Form:

$$\Delta \sim 1 - \exp \left(- \frac{t}{f(T)} \right)^n \quad (14)$$

n ist eine Konstante und $f(T)$ eine empirische Funktion.

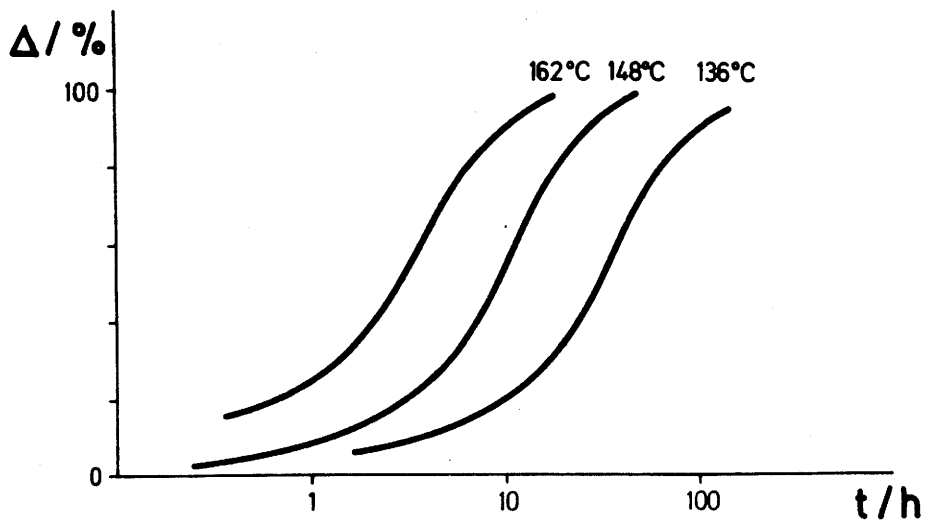


Abb.10 : Zeitlicher Verlauf der Umwandlung von $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$ (Lit.17)

Abb.11 zeigt die Halbwertszeit zweier Legierungen AgCu in Abhängigkeit von der Temperatur. Offensichtlich sind für eine fünfzigprozentige Umwandlung bei Raumtemperatur weit mehr als 10 Jahre nötig. Stoering et al. (Lit.6) berichten, daß nach vier Monaten Lagerung bei Raumtemperatur keine Änderungen der Phasenzusammensetzung feststellbar waren. Andere Autoren berichten gleichlautend (Lit.22).

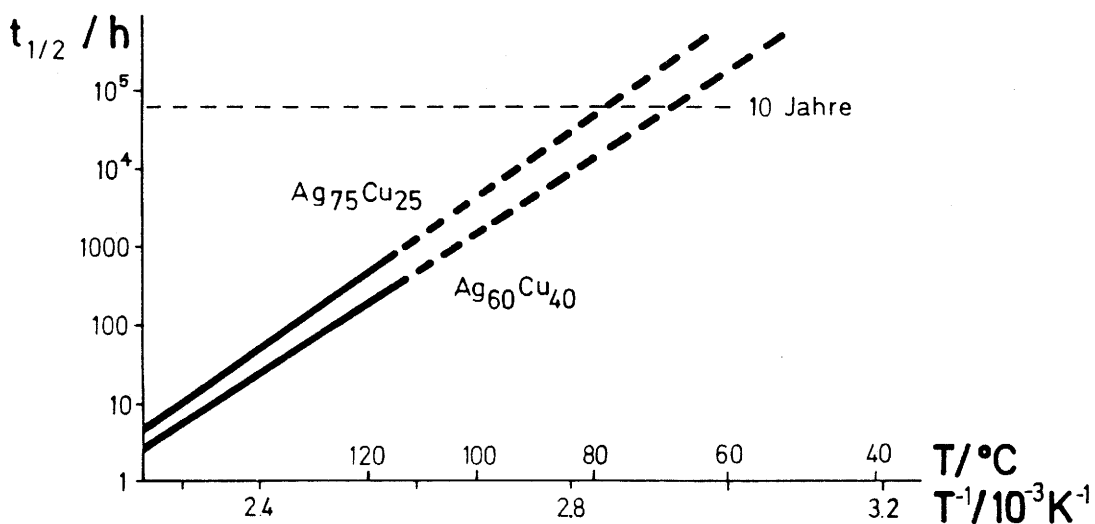


Abb.11 : Halbwertszeit für zwei AgCu - Legierungen
 durchgezogene Linie: (Lit.17) gebrochene Linie: extrapoliert

2.1.6. Einfluß des Druckes

Die obigen Überlegungen setzen einen konstanten Druck bei der Rapidabschreckung voraus. In Wirklichkeit wird bei der Herstellung von Proben mit der Rapidabschreckungsanlage der Druck im Augenblick des Aufpralls des flüssigen Metalls auf dem Auffänger erhöht. Die Tröpfchen haben bei einem Beschleunigungsdruck von ca. 70 bar eine Endgeschwindigkeit von 150 bis 300 m/s, abhängig von der Tiegelgeometrie (Lit.15).

Beim Aufprall auf den Auffänger erhöht sich der Druck um: (Lit.13)

$$\Delta p = v \cdot c \cdot \rho = 18000 \text{ bis } 36000 \text{ bar} \quad (15)$$

v: Aufprallgeschwindigkeit ; c: Schallgeschwindigkeit ; ρ : Dichte

Dadurch ändert sich der Schmelzpunkt der Probe nach der Clapeyron-Gleichung um:

$$\Delta T = \frac{\Delta V T}{\Delta H} \Delta p \quad (16)$$

Die Berücksichtigung der Druckerhöhung bewirkt effektiv eine größere Unterkühlung.

2.2. Die Rapidabschreckungsapparatur

2.2.1. Funktion der Apparatur

Die Anlage hat die Aufgabe, flüssige Metallproben mit einer sehr hohen Abschreckrate zur Erstarrung zu bringen. Im Hinblick auf die an den Proben vorzunehmenden NMR-Messungen sollten die Probenpartikel eine Dicke in der Größenordnung von ca. 10 bis 50 μm haben. Die verwendete Rapidabschreckungsanlage (Splat-Cooling-Anlage) nach der Gun-Methode erfüllt diese Anforderungen.

Die Probe wird bei diesem Verfahren in einem Tiegel induktiv aufgeheizt und auf eine Temperatur über den Schmelzpunkt gebracht. Durch eine Gasdruckwelle wird dann die Probe mit hoher Geschwindigkeit durch ein Loch im Tiegel gepresst. Dabei zerstäubt sie in kleine Tröpfchen, die auf einen gekühlten Auffänger aus Kupferblech prallen und es entstehen dünne, kleine Plättchen (Splats). Im Augenblick des Aufpralls ist der thermische Kontakt sehr gut, so daß hohe Abschreckraten erzielt werden. Für die Abschreckrate sind verschiedene Faktoren wie Dicke der Splats, Wärmekontakt zum Auffänger und Ausgangstemperatur von Bedeutung.

Duwez (Lit.15) gibt als Faustformel für die Abschreckrate an:

$$\text{Abkühlrate} \left[\text{K s}^{-1} \right] = 1000 * \text{Ausgangstemperatur} \left[^\circ\text{C} \right] \quad (17)$$

Für die bei den Versuchen an AgCu eingestellten Versuchsparameter ergibt das eine Abschreckrate von $1.5 \cdot 10^6 \text{ K s}^{-1}$.

Predecki et al. (Lit.18) schätzen für Splat-Cooling-Anlagen 10^6 bis 10^7 K s^{-1} , während Ruhl (Lit.25) etwas niedrigere Werte angibt.

2.2.2. Aufbau der Apparatur

Die Anlage wurde von J.Abart im Rahmen einer Doktorarbeit aufgebaut (Lit.19).

Herzstück ist die Vakuumkammer, wie sie in Abb.12b zu sehen ist. Sie enthält den Schmelztiegel (1), die Heizspule (2) und das Auffangblech (3). Die Heizspule besteht aus einer Windung wassergekühltem Kupferrohr. Um die anfänglich häufig aufgetretenen

elektrischen Überschläge beim Aufheizen auszuschalten, wurde das Kupferrohr der Heizspule mit einer ca. 4 mm dicken Schicht aus Keramikmasse iberzogen. Der Schmelztiegel ist aus Keramik und wird von einem Graphitmantel (5) umhüllt. Dieser wird durch die induzierten Wirbelströme ebenso wie die metallische Probe im Tiegel aufgeheizt. Zwischen Tiegel und Auffänger ist ein schwenkbares Hitzeschild (4) angebracht, um eine Erwärmung des Auffängers während des Aufheizens zu verhindern. Das Auffangblech ist als gekrümmt "Rutschbahn" ausgebildet und an die Wasserkühlung angeschlossen (6). Die Druckkammer zur Erzeugung der Gasdruckwelle (Helium) befindet sich am Oberteil der Vakuumkammer (7), wie im Detail in Abb. 12a gezeigt. Sie nimmt die Platzmembrane aus Mylarfolie auf (8), deren Stärke so gewählt ist, daß sie zwar dem Vordruck von ca. 40 bar standhält, bei einem Druck von ca. 70 bar jedoch platzt und eine definierte reproduzierbare Stoßwelle aus Heliumgas freisetzt. Zum Einlegen der Mylarfolien läßt sich die Druckkammer von oben öffnen (9). Nach unten ist sie durch ein Tantalrohr (10) mit dem Tiegel verbunden. Die Vakuumkammer kann an zwei Stellen (schwenkbare Sichtfenster) geöffnet werden (11).

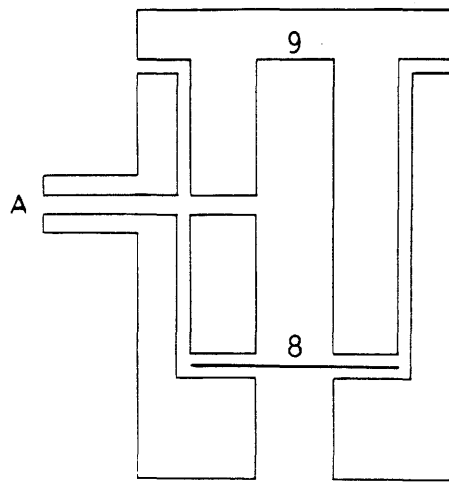
Die Vakuumkammer ist an vier Stellen mit den anderen Komponenten der Anlage verbunden (Abb.13):

A: Die Druckkammer wird über eine Druckgasleitung von der Heliumflasche (6) versorgt. In die Druckleitung ist ein Magnetventil (10) geschaltet, das für ein an der Ventilsteuerung vorwahlbares Zeitintervall auf Tastendruck (11) geöffnet werden kann.

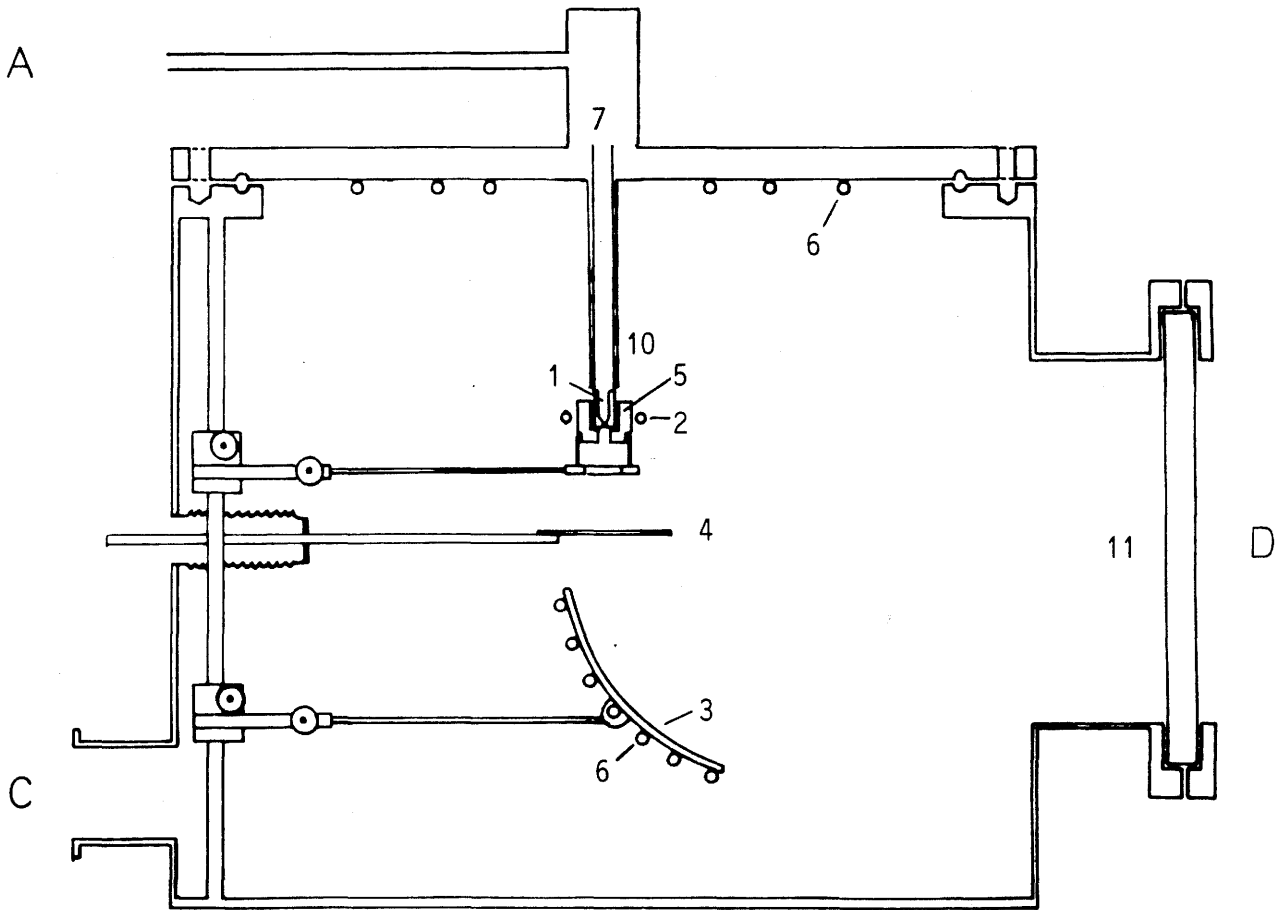
B: Die Heizspule wird über eine Hochfrequenzdurchföhrung in der Vakuumkammer (in Abb.12b nicht eingezeichnet) mit Hochfrequenz versorgt. Dazu steht ein Generator mit 15kW Ausgangsleistung bei 800 kHz zur Verfögun. Zur Impedanzanpassung ist ein Transformator zwischen Spule und Generator geschaltet.

C: Die Vakuumkammer kann mit der Pumpe (5) evakuiert und dann mit Argon aus der Druckgasflasche (1) geflutet werden. Außerdem besteht die Mdglichkeit die Kammer zu belüften (3).

D: Mit Hilfe eines elektronischen Pyrometers kann durch eines der Sichtfenster die Temperatur des Tiegels ohne direkten mechanischen Kontakt gemessen und abgelesen werden (12).



(a)



(b)

Abb.12 : a. Druckkammer der Rapidabschreckungsapparatur
b. Vakuumkammer der Rapidabschreckungsapparatur

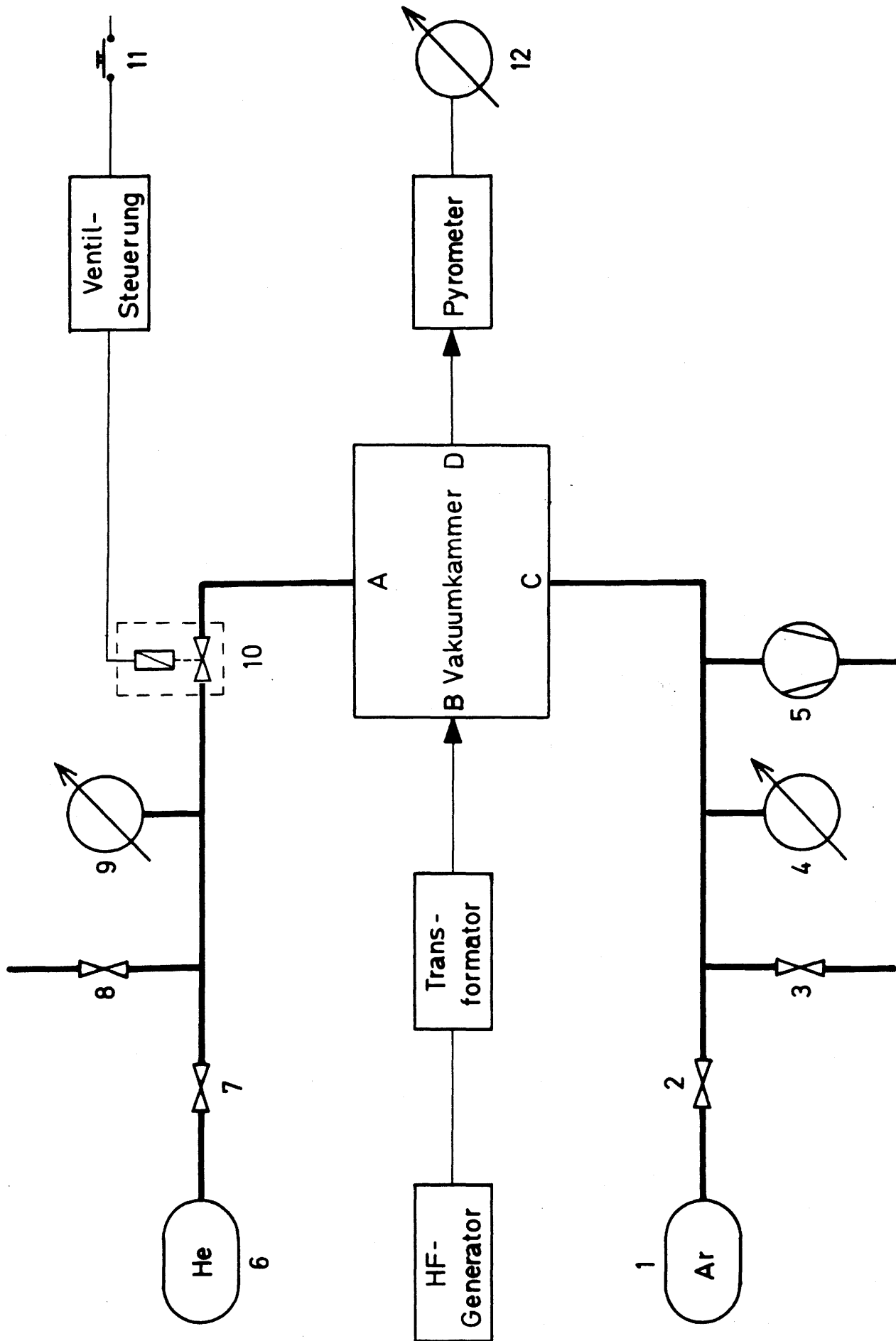


Abb.13 : Rapidabschreckungsapparatur (Gesamtsicht im Schema)

2.3. Experimente zur Rapidabschreckung

2.3.1. Vorbereitung der Proben

Als Grundmaterial für die Experimente wurden AgCu - Legierungen verwendet, die von der Fa. Degussa aus Silber der Reinheit 99.995% und aus Kupfer der Reinheit 99.999% mit einem Silbergehalt von 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 und 90 at.% hergestellt worden waren.

Die gelieferten Materialien hatten Bolzenform. Zunächst wurde der Außendurchmesser um ca. 1mm abgedreht, anschließend wurden mit einem Bolzenschneider Stücke mit einer Masse von ca. 200 g abgetrennt.

Um Verunreinigungen der Oberfläche, die bei der Zerkleinerung entstehen, zu entfernen, wurden die Proben in einem Ätzbad kurz angeätzt und anschließend in Trichlorethen gereinigt. Das Ätzbad bestand aus je einem Teil H_2O_2 (3%) und NH_4OH (gesättigt) und 80 Teilen H_2O . Die Proben wurden 30 Sekunden geätzt und dann an der Luft getrocknet.

2.3.2. Herstellung der Splats

Die Durchführung eines Rapidabschreckungsexperiments erfolgte in folgenden Schritten:

1. Das Probenmaterial wurde durch die Druckkammer in den Tiegel ein-
geworfen und die Platzmembrane eingesetzt (90 μ m starke Mylarfolie)
2. Das Auffangblech wurde mit Schmirgelpapier, HNO_3 (10%) und
Ethanol gereinigt.
3. Die Kammer wurde evakuiert und mit Argon auf 700 mbar geflutet.
4. An der Membrane wurde ein Vordruck von 40 bar eingestellt, am
Magnetventil der Platzdruck von 70 bar.
5. Die Probe wurde induktiv auf $1500^{\circ}C$ aufgeheizt.
6. Das Hitzeschild wurde weggeschwenkt und das Magnetventil ge-
öffnet, so daß die Stoßwelle ausgelöst wurde.
7. Die Splats wurden nach Abkühlung der Apparatur vom Auffänger
abgekratzt.

Die oben angegebenen Versuchsparameter für Druck und Temperatur sind typische Werte. Sie wurden im Verlauf der Experimente alle variiert.

2.3.3. Röntgenographische Untersuchungen

Um die Phasenzusammensetzung der hergestellten Splats beurteilen zu können, wurden an ihnen röntgenographische Untersuchungen vorgenommen.

Verwendet wurde ein Röntgendiffraktometer "Siemens Kristalloflex 4" in Goniometerkonfiguration. Gemessen wurde mit $\text{Cu K}\alpha$ - Strahlung, wobei das Dublett α_1 und α_2 nur bei sehr scharfen Reflexen aufgelöst werden konnte. Es wurde deshalb das gewichtete Mittel beider Wellenlängen des Dubletts, 0.1540567 nm verwendet. Als Detektor diente ein wassergekühlter Szintillationszähler, dessen Impulse über einen Diskriminator und einen Zeitintegrator dem Impulszähler zugeführt wurden.

Die zu untersuchenden Splats wurden mit der Pinzette auf eine mit Vaselline beschichtete Glasplatte aufgelegt und in das Diffraktometer eingesetzt (ca. 1 cm² Probenoberfläche). Aufgenommen wurde ein Winkelbereich von $2\theta = 37^\circ$ bis 44° . Das entspricht beim (111) - Reflex einem Gitterkonstantenbereich von 0.36 bis 0.41 nm, was dem Unterschied der Gitterkonstanten der reinen Metalle Ag und Cu entspricht. Je nach Zusammensetzung der Proben wurden ein bis drei Braggreflexe gemessen, wobei jeder Reflex einer Phase entspricht.

2.3.4. Einfluß der Versuchsparameter

Da zu Beginn der Experimente zur Rapidabschreckung die hergestellten Splats häufig neben der γ' - Phase noch die beiden stabilen Phasen enthielten (häufig mit größeren Anteilen), wurde der Einfluß der verschiedenen Versuchsparameter auf die Phasenzusammensetzung der Splats genau untersucht. Auch Duwez (Lit.15) berichtet von Schwierigkeiten bei der Abschreckung von AgCu und bezeichnet AgCu als eines der am schwersten in den einphasigen Zustand überzuführenden Systeme. Bei Abschreckexperimenten mit der Hammer- und Amboßmethode konnten bei AgCu die stabilen Phasen nicht unterdrückt werden, was darauf hindeutet, daß bei diesem System besonders hohe Abschreckraten erforderlich sind.

Um ein quantitatives Maß für den Anteil der γ' -Phase in einem Splat zu haben wurde die Einphasigkeit definiert:

$$E = \frac{m_{\gamma'}}{m_{\alpha} + m_{\beta} + m_{\gamma'}} \quad (18)$$

m : molarer Anteil einer Phase in einer Probe ermittelt aus dem Verhältnis der Intensität der Röntgenlinien der einzelnen Phasen. Dabei wurde die verschiedene Streukraft der Cu- und Ag-Atome berücksichtigt.

Variierte Versuchsparameter:

Vordruck und Platzdruck:

Der Vordruck p wurde von 20 bis 60 bar variiert, wobei mit verschiedenen Stärken der Mylarfolie gearbeitet wurde. Der Platzdruck wurde auf das Doppelte des Vordruckes eingestellt. Abb.14 zeigt das Ergebnis einer solchen Versuchsreihe an $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$ mit konstanter Ausgangstemperatur von 1500°C .

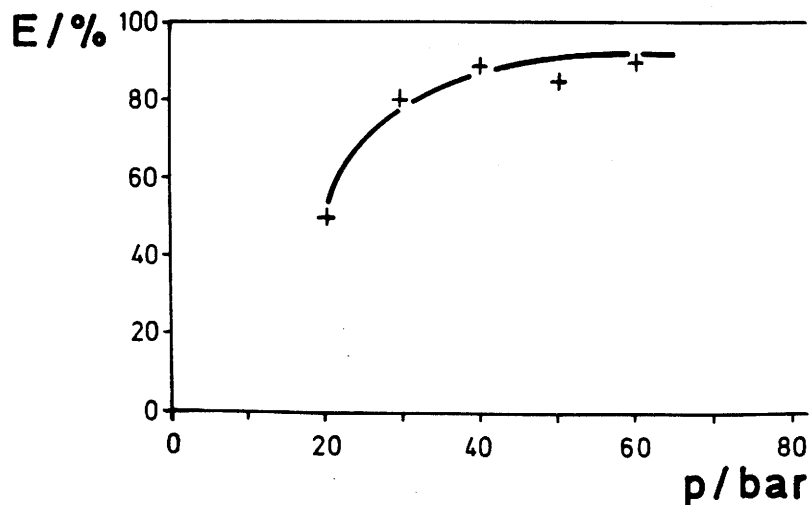


Abb.14 : Abhängigkeit der Einphasigkeit E vom Druck

Es ist zu erkennen, daß die Einphasigkeit E im Niederdruckbereich bis ca.40 bar zunimmt und dann den Wert von etwa $E = 90\%$ erreicht, der auch bei weiterer Druckzunahme nicht mehr erhöht werden konnte.

Der Einfluß des Vor- und Platzdruckes auf die Phasenzusammensetzung der Splats ist darauf zurückzuführen, daß zum einen die Abschreckrate durch den besseren Wärmekontakt zum Auffänger verbessert wird,

zum anderen ein Druck beim Aufprall in der Probe erzeugt wird, der nach den Überlegungen von 2.1.6 die γ' -Phase begünstigt. Ebert fand bei seinen Untersuchungen an AgPt, daß der Druck ein wesentlicher Faktor für das Gelingen der Rapidabschreckungsexperimente war (Lit.29).

Ausgangstemperatur der Probe beim Aufheizen:

Die Einstellung der richtigen Ausgangstemperatur erwies sich als entscheidend. Bei ersten Versuchen wurde nur auf ca. 50 K über den Schmelzpunkt aufgeheizt. Dies hatte zur Folge, daß die Einphasigkeit zu gering war. Eine systematische Untersuchung der Einphasigkeit in Abhängigkeit von der Ausgangstemperatur ergab einen Verlauf, wie er in Abb.15 dargestellt ist. Hierbei wurde die Einphasigkeit für verschiedene Partikelgrößen gemessen, was drei verschiedene Kurven ergab, die alle ein flaches Maximum haben.

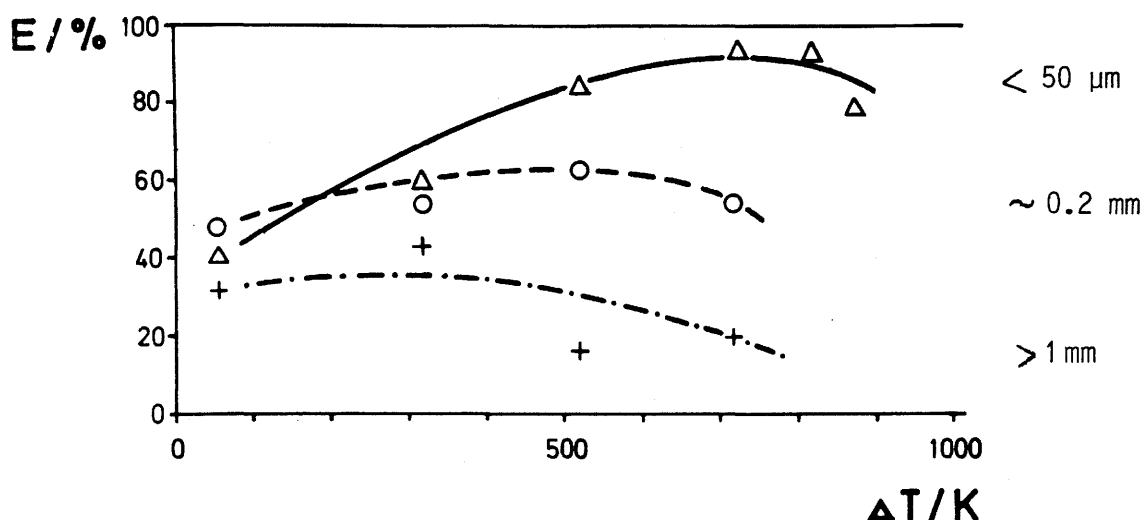


Abb.15: Abhängigkeit der Einphasigkeit von $Ag_{60}Cu_{40}$ von der Ausgangstemperatur (ΔT über dem Schmelzpunkt $780^{\circ}C$) für verschiedene Splatgrößen und einen Druck von 40 bar.

Dieses Verhalten kann folgendermaßen erklärt werden:

- Bei Ausgangstemperaturen knapp über dem Schmelzpunkt der Probe findet keine gute Durchmischung statt. Außerdem könnten Reste einer unerwünschten Nahordnung in der Schmelze vorkommen. Das erklärt einen Anstieg von E mit steigendem T für alle Partikelgrößen

- Bei niedrigen Ausgangstemperaturen erkalten die Partikel der Probe auf ihrem Flug vom Tiegel zum Auffänger durch die Argonatmosphäre. Vor allem kleine Partikel unterliegen diesem Einfluß, was den steileren Anstieg von E zu höheren Temperaturen für kleine Partikel erklärt.
- Hohe Temperaturen führen zu einer Verringerung der Abschreckrate, da sich der Auffänger erwärmt, während das überhitzte Metall der Probe noch flüssig ist. Für die Abkühlung vom Schmelzpunkt bis zur kritischen Unterkühlung steht daher ein kleinerer Temperaturgradient zur Verfügung, die Abschreckung dauert länger. Dieser Effekt wirkt sich am stärksten auf große Partikel aus, was erklärt, daß das aus den gegenläufigen Effekten resultierende Maximum von E für große Partikel bei niedrigeren Temperaturen zu beobachten ist.

Das aus den Versuchen ermittelte Optimum für die Herstellung der Splats ist eine Ausgangstemperatur von 1500°C und eine Ausdehnung der Splats mit weniger als $50\mu\text{m}$ Durchmesser.

Sonstige Einflüsse:

Es wurde noch der Einfluß des Neigungswinkels des Auffängers gegen die Horizontale untersucht. Es ergab sich eine unwesentliche Abhängigkeit von E. Das Optimum schien eine mittlere Neigung zu sein (Tangente in der Mitte des Auffängers um 45° geneigt). Der Einfluß der eingefüllten Probenmenge auf die Phasenzusammensetzung war gering, solange nur so wenig Material eingefüllt wurde, daß die Splats auf dem Auffänger nicht aufeinander zu liegen kamen.

Unter Berücksichtigung aller Faktoren konnten von jeder Zusammensetzung mit jeweils ca. 30 Abschreckexperimenten 0.6 bis 0.9 g Splatmaterial hergestellt werden.

2.3.5. Charakterisierung der hergestellten Legierungen

Auf den Seiten 27 bis 32 sind Diffraktometeraufnahmen aller neun Legierungszusammensetzungen und der reinen Metalle abgebildet. Von jeder Legierung wurden Aufnahmen von Spänen nicht abgeschreckter Legierungen und Aufnahmen von Splats gemacht.

Späne:

Bei den Proben mit $x_{\text{Ag}} = 10\%$ bis 70% sind zwei Reflexe zu sehen. Ihre Position entspricht in etwa der der Gleichgewichtsphasen ($\alpha + \beta$). Bei $x_{\text{Ag}} = 50\%$ ist schwach die metastabile Phase γ' zu sehen, die sich von $x_{\text{Ag}} = 60\%$ bis 90% zunehmend in Form einer Verbreiterung des Reflexes der silberreichen Phase bemerkbar macht.

Der Grund für das Auftreten einer metastabilen Phase ist, daß die Proben bei der Herstellung in Kupferkokillen abgegossen wurden und somit auch schon mit einer, wenn auch geringen Abschreckrate, abgeschreckt worden waren.

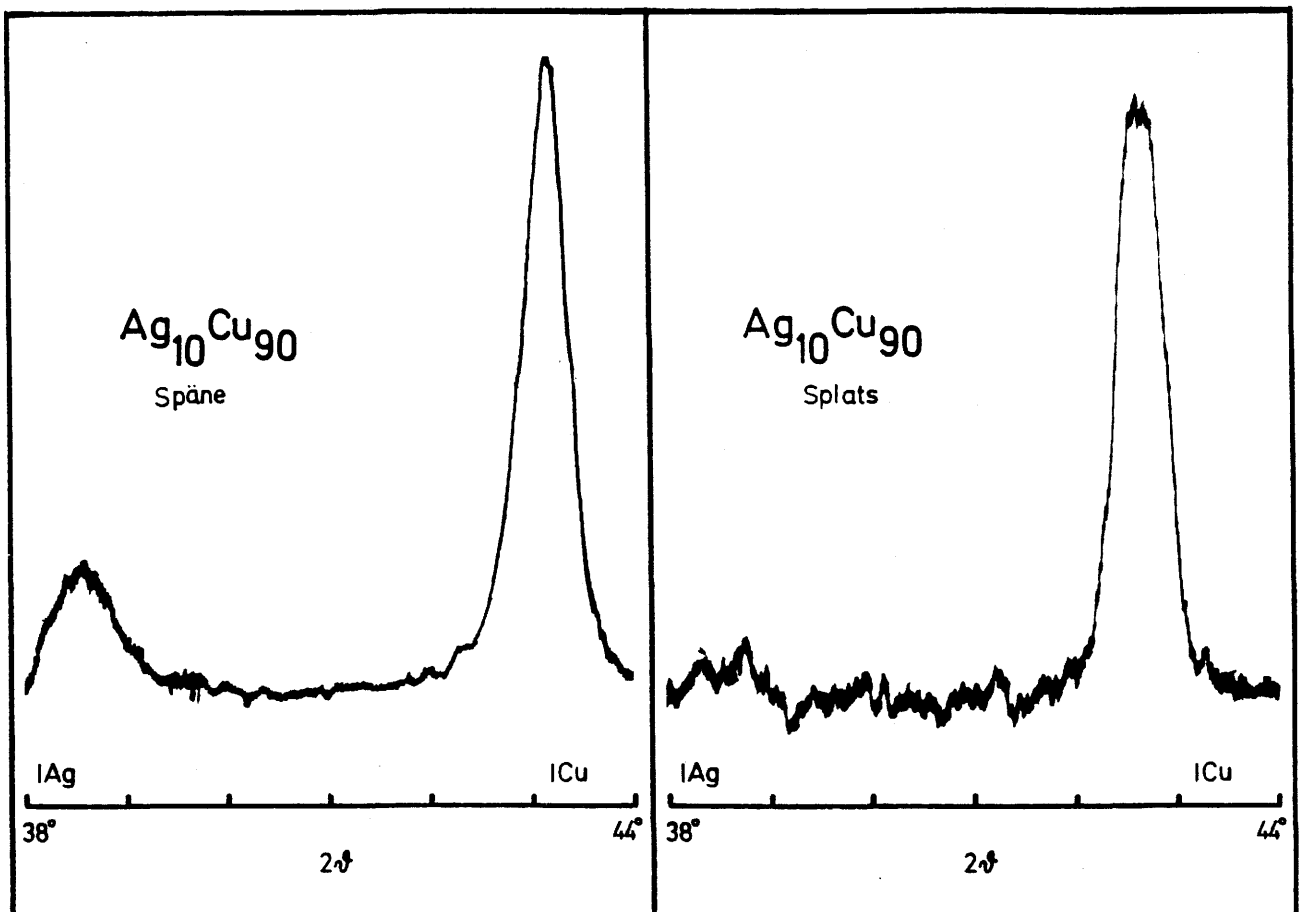
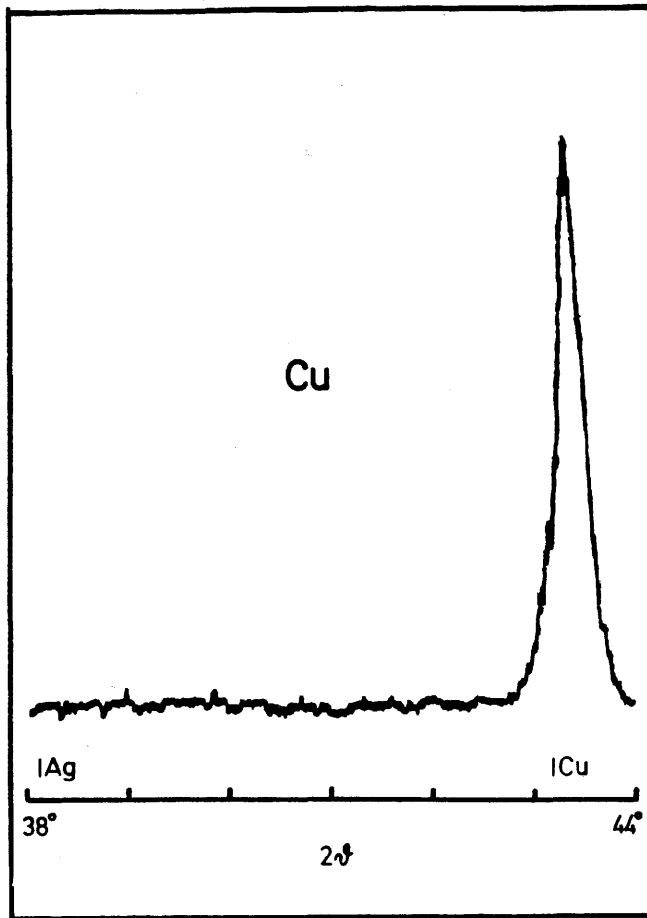
Splats:

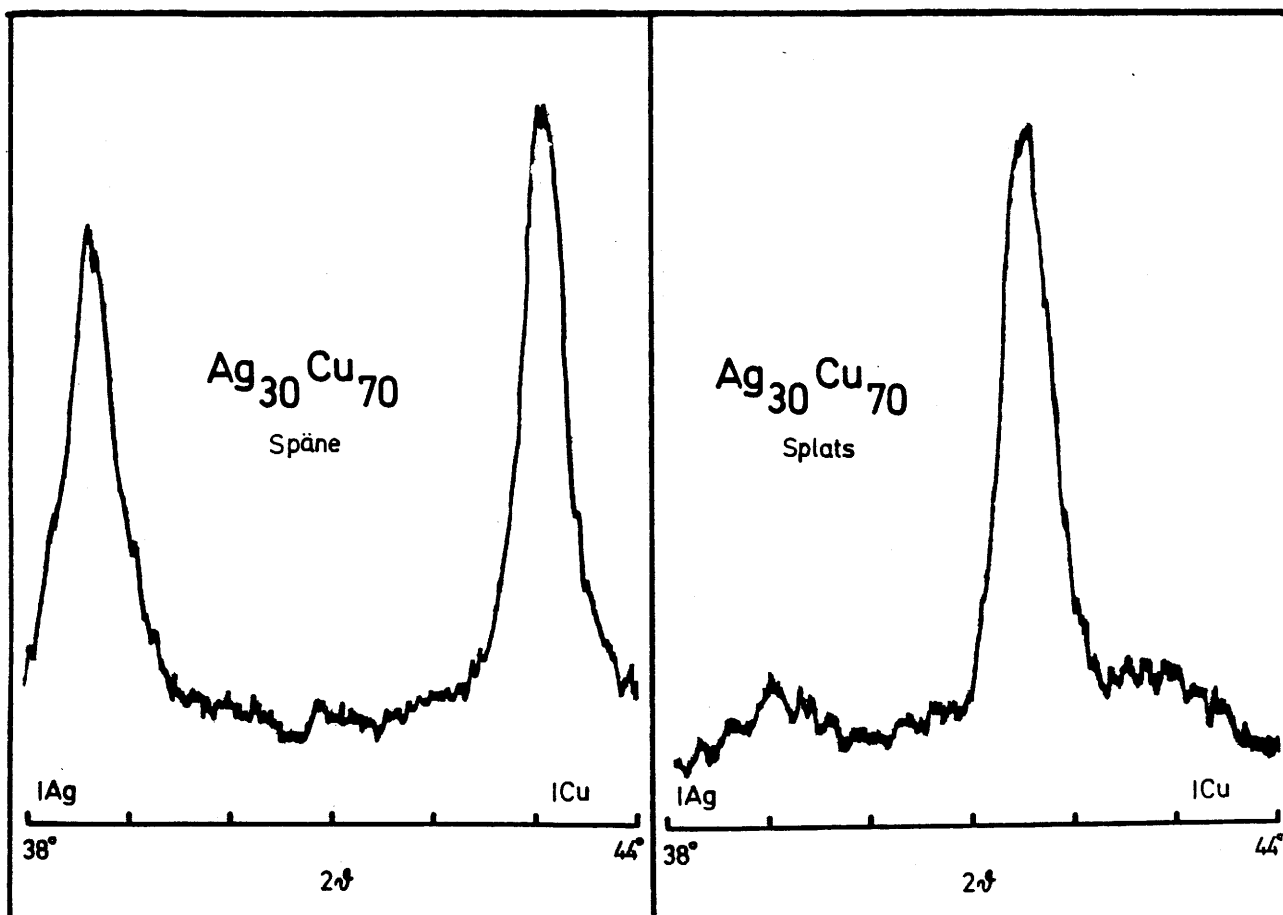
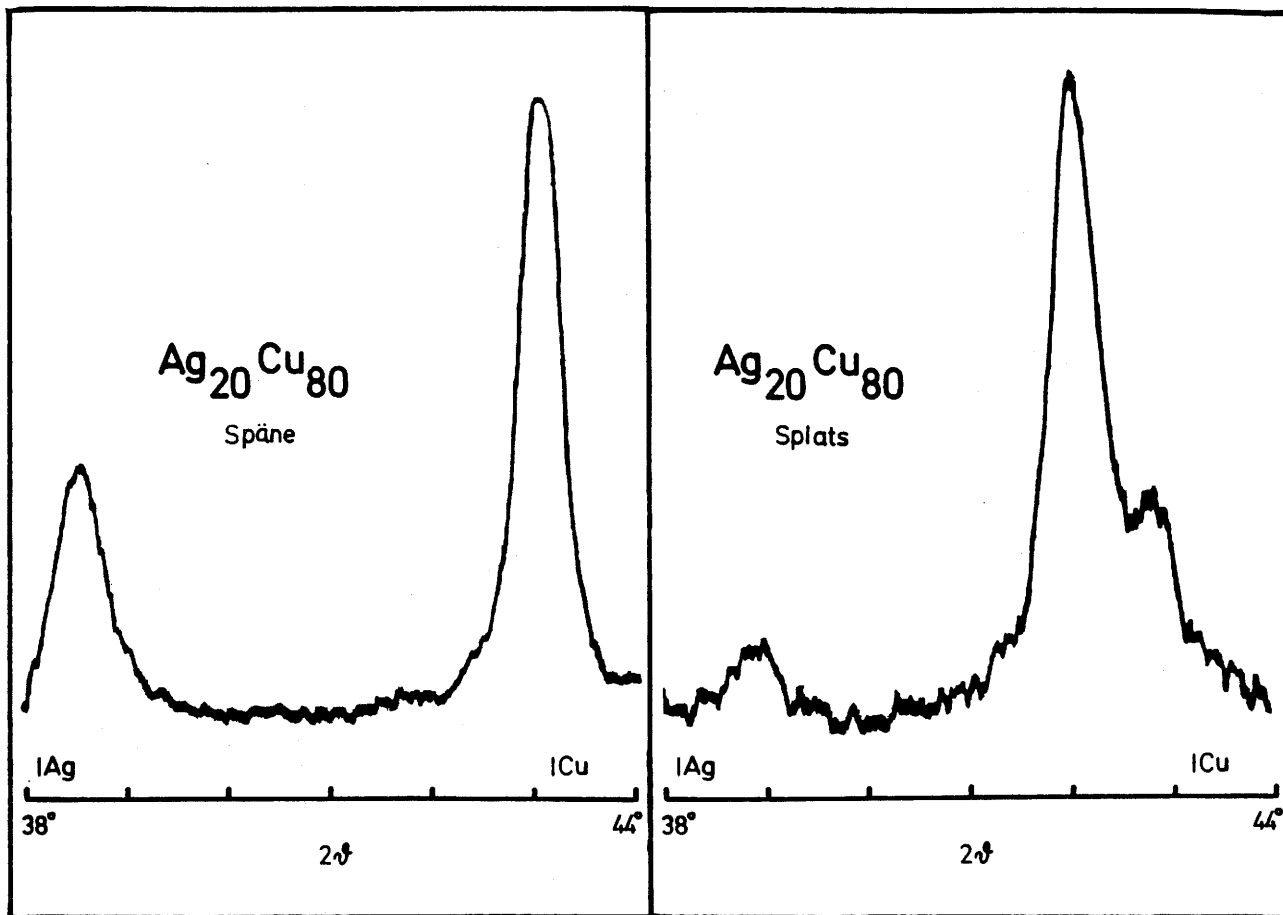
Hier ist bei allen Zusammensetzungen der Reflex der metastabilen Phase dominant. Die Herstellung von Legierungen ganz ohne schwache Anteile der Gleichgewichtsphasen war schwierig und bei einigen Zusammensetzungen nicht möglich.

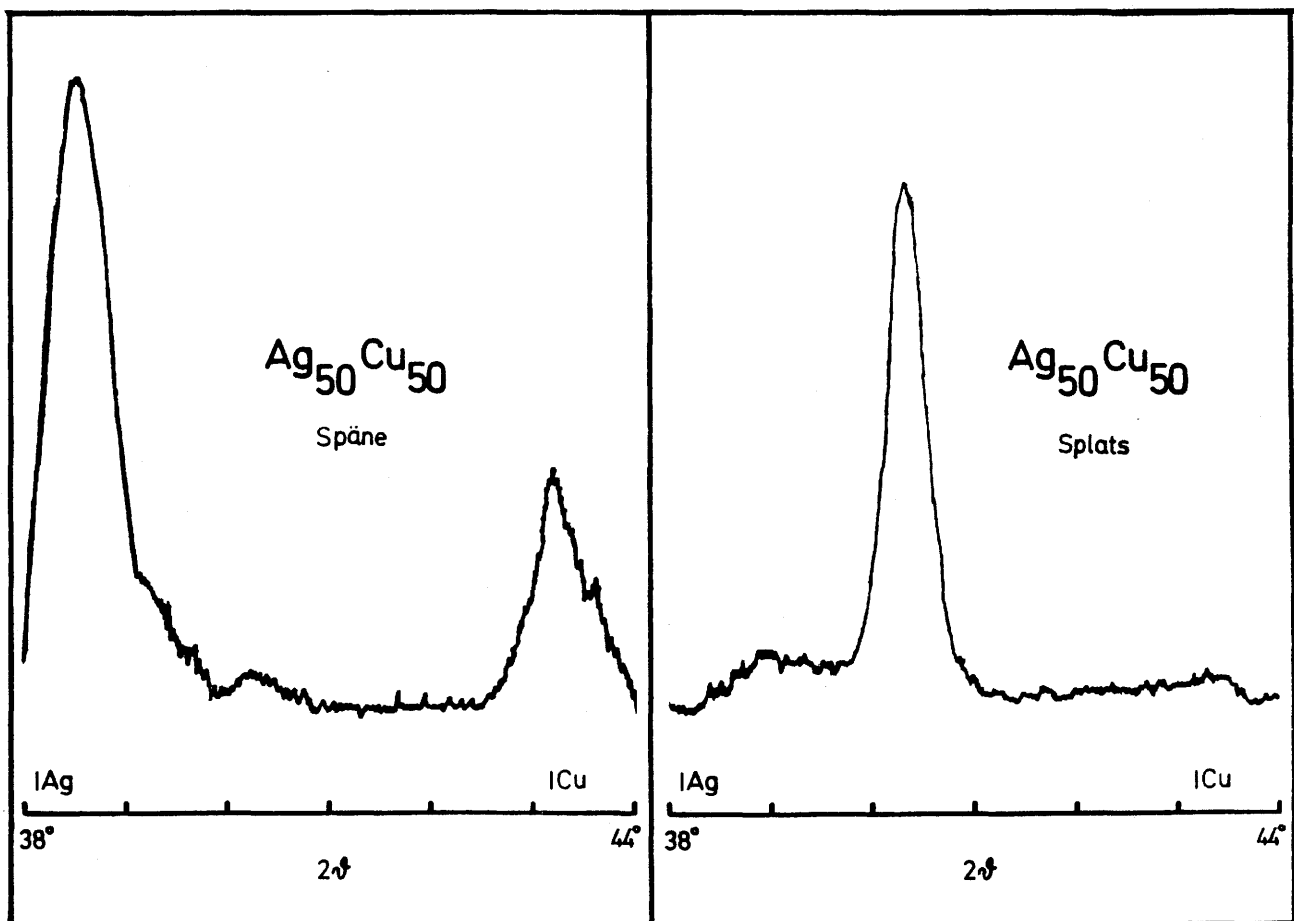
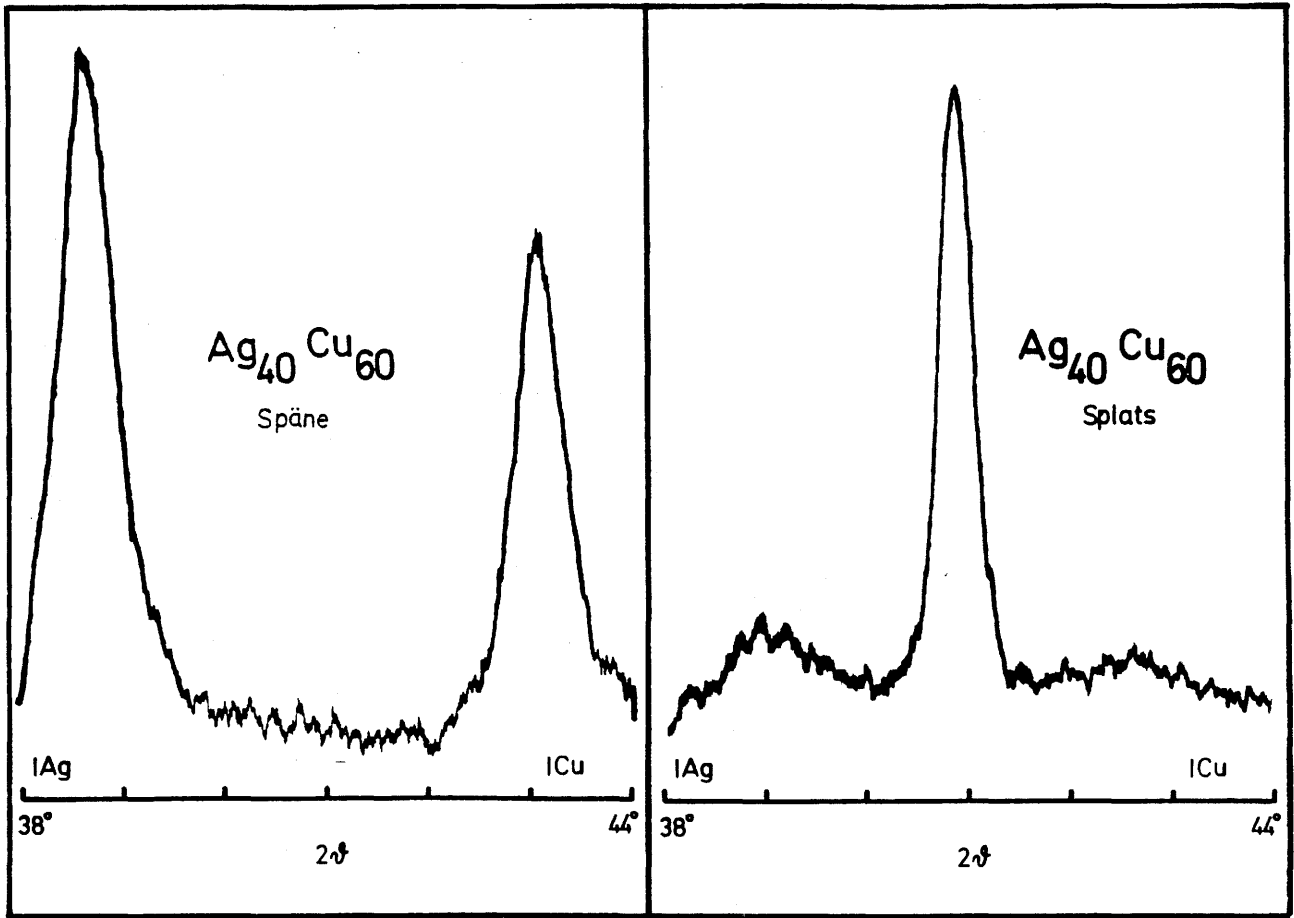
Mit den Röntgenaufnahmen konnten die Gitterkonstanten für die neun Legierungen und die reinen Metalle bestimmt werden. In Abb.17 und Tabelle 1 sind die gemessenen Werte zusammen mit Werten anderer Autoren zu sehen.

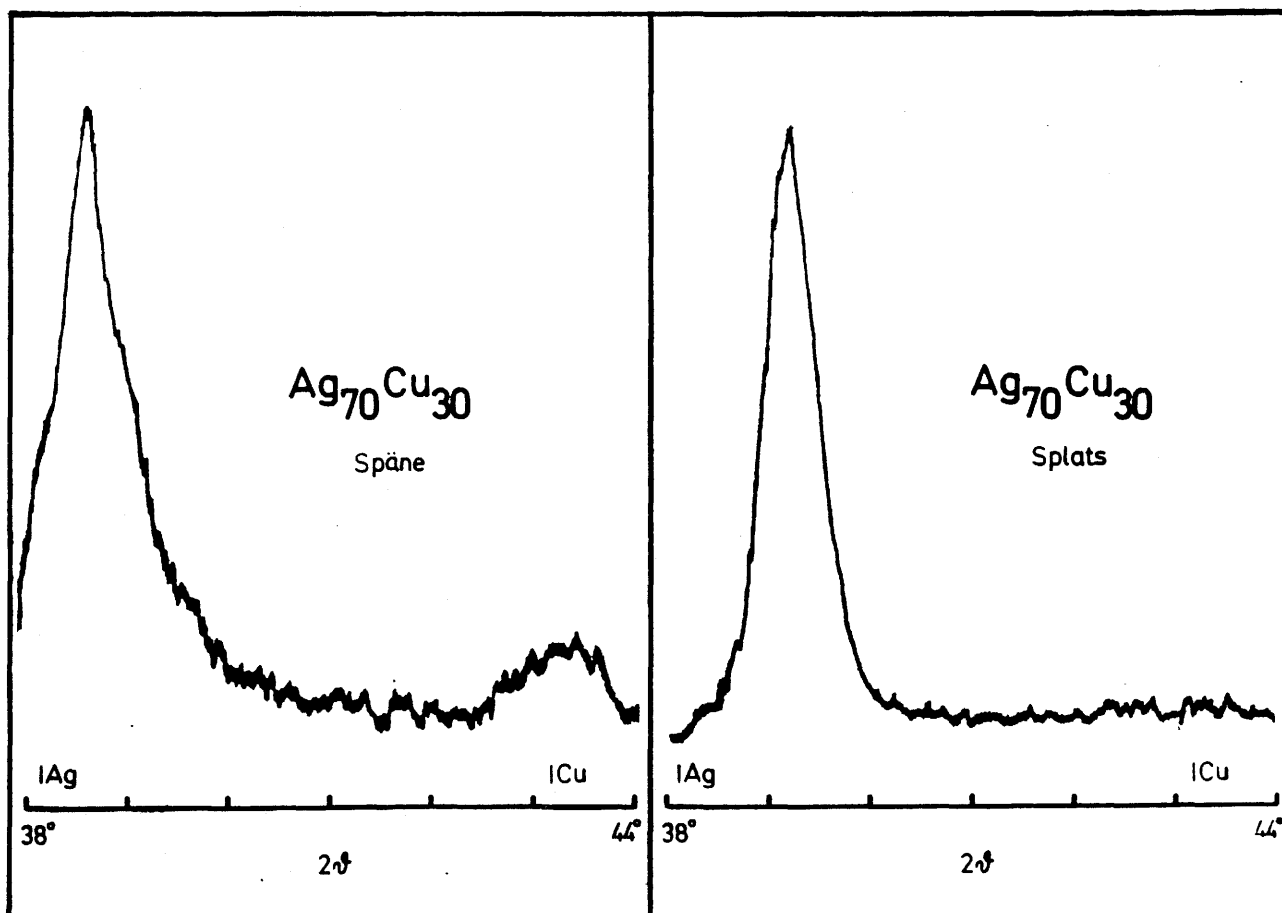
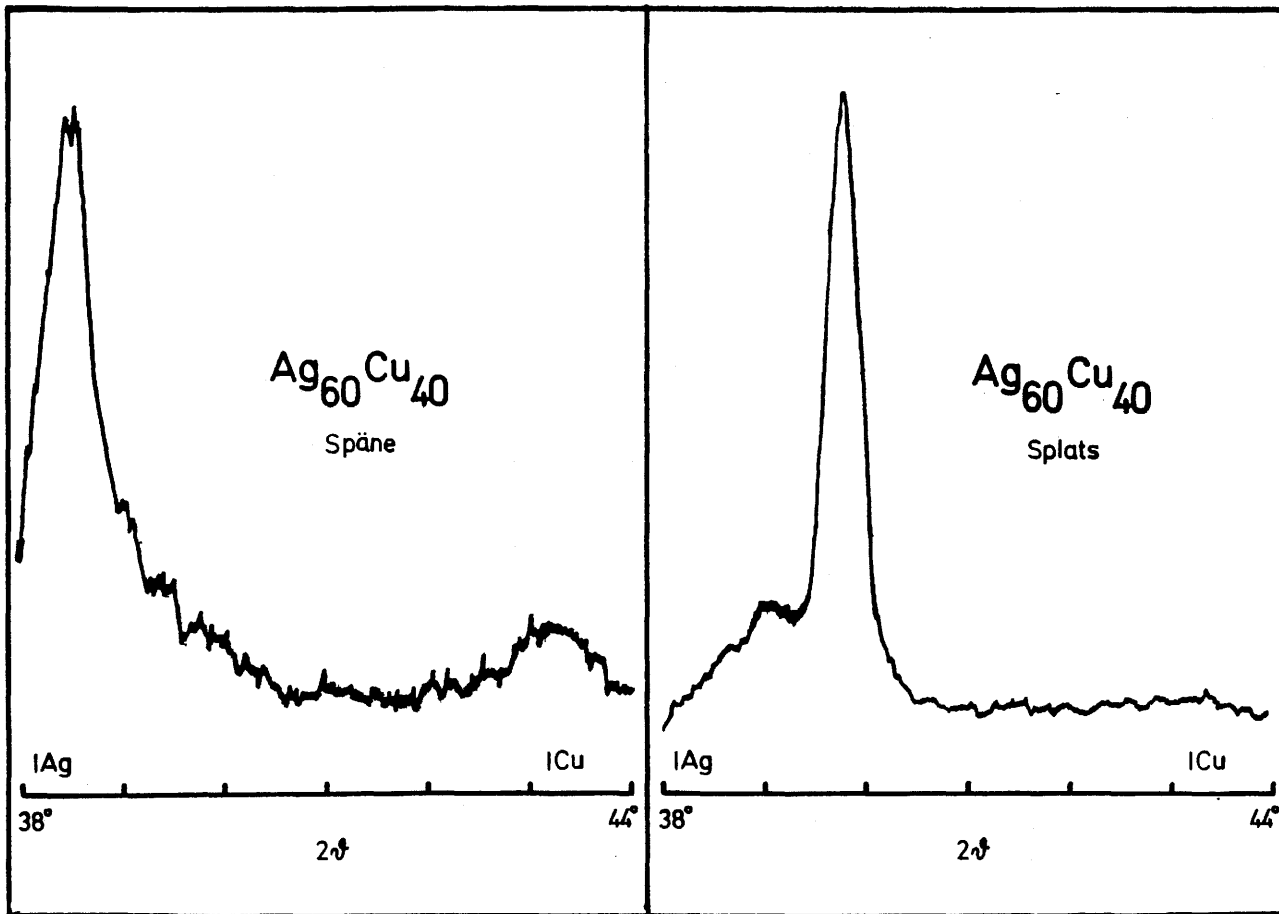
Bemerkung:

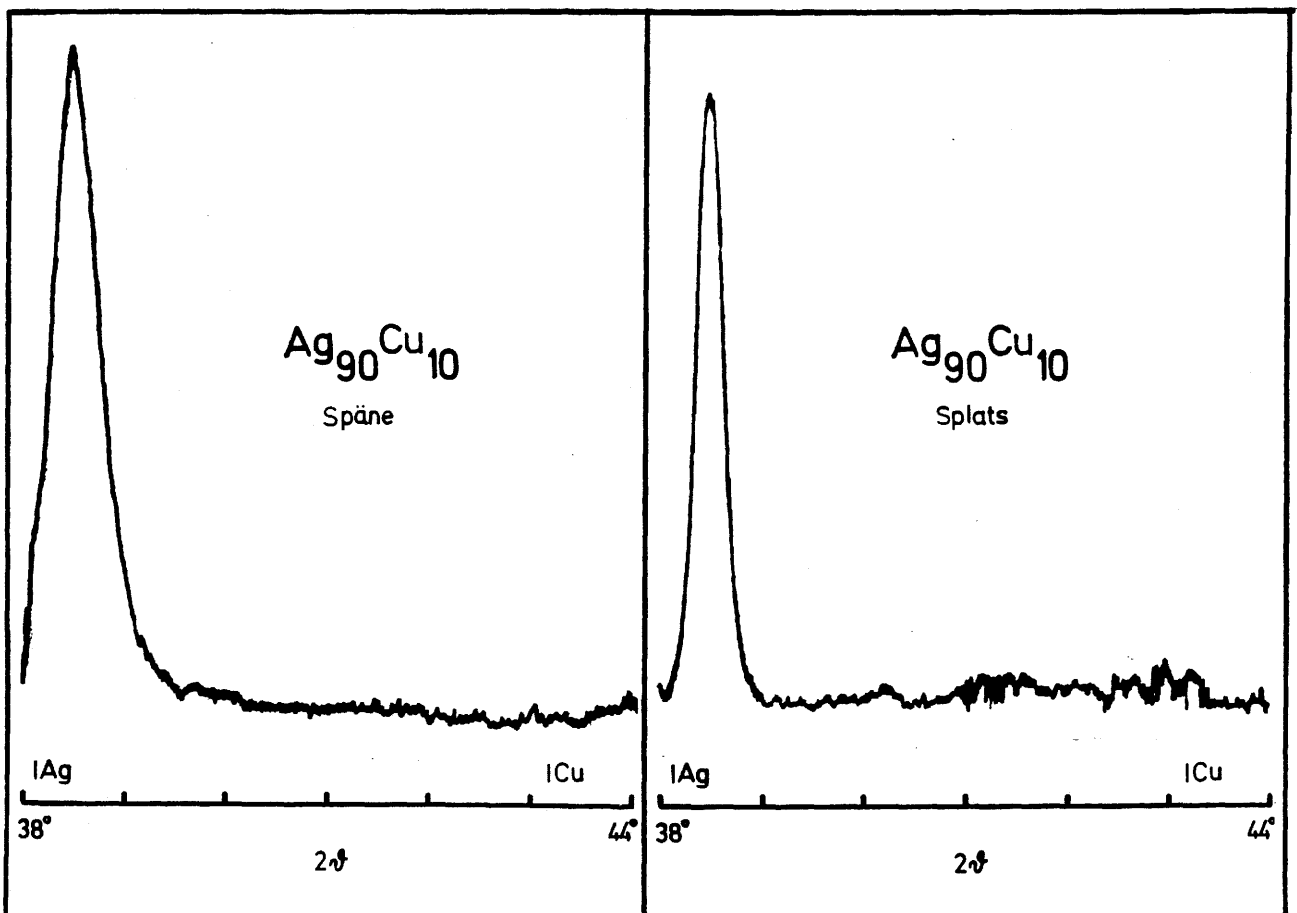
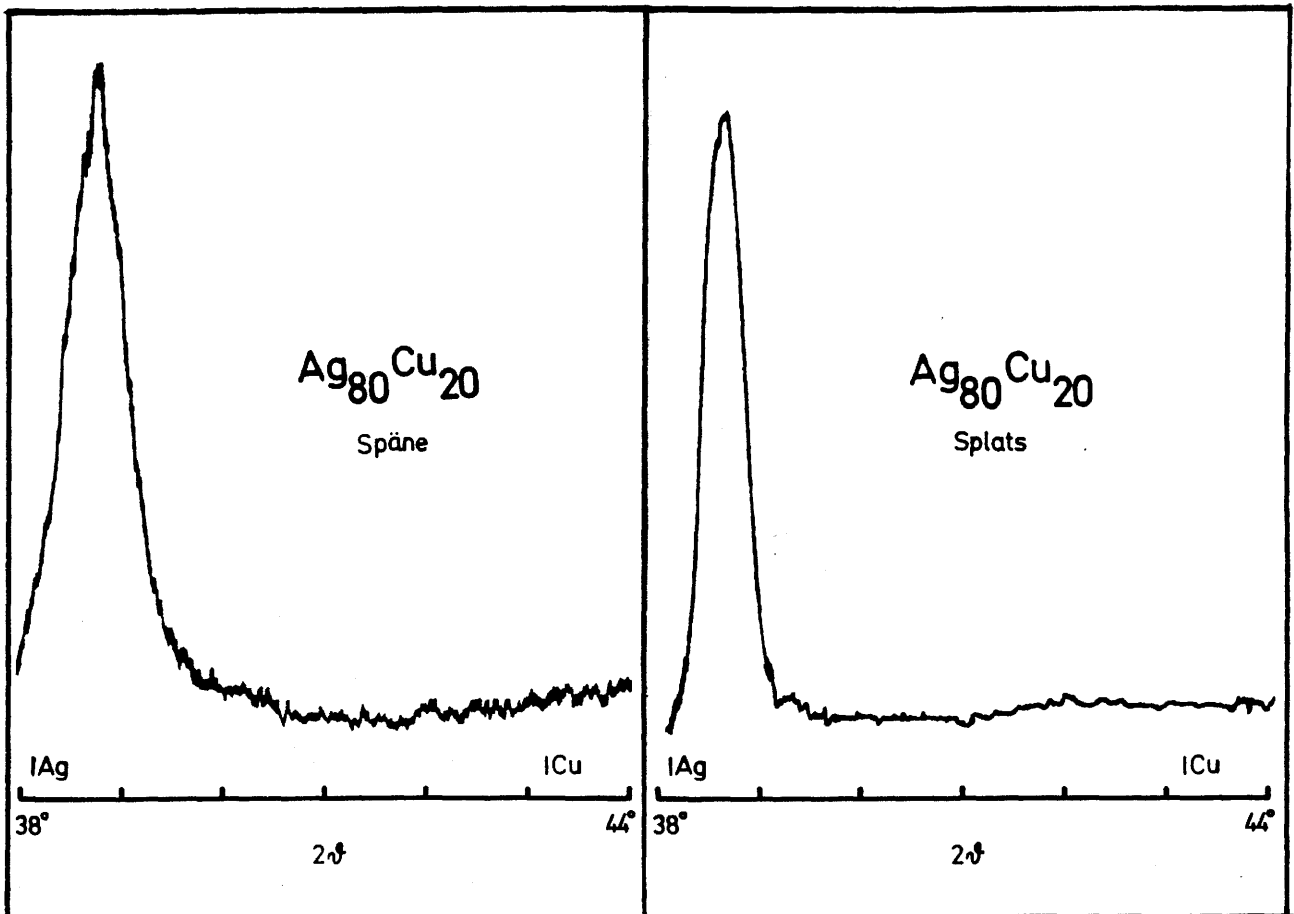
Die genaue Struktur der metastabilen Phasen ist noch nicht völlig geklärt. Besonders die Frage, ob es sich um eine völlig ungeordnete substitutionelle Legierung handelt, oder um eine Struktur mit einer gewissen Nahordnung, muß eingehender untersucht werden (Lit.15).











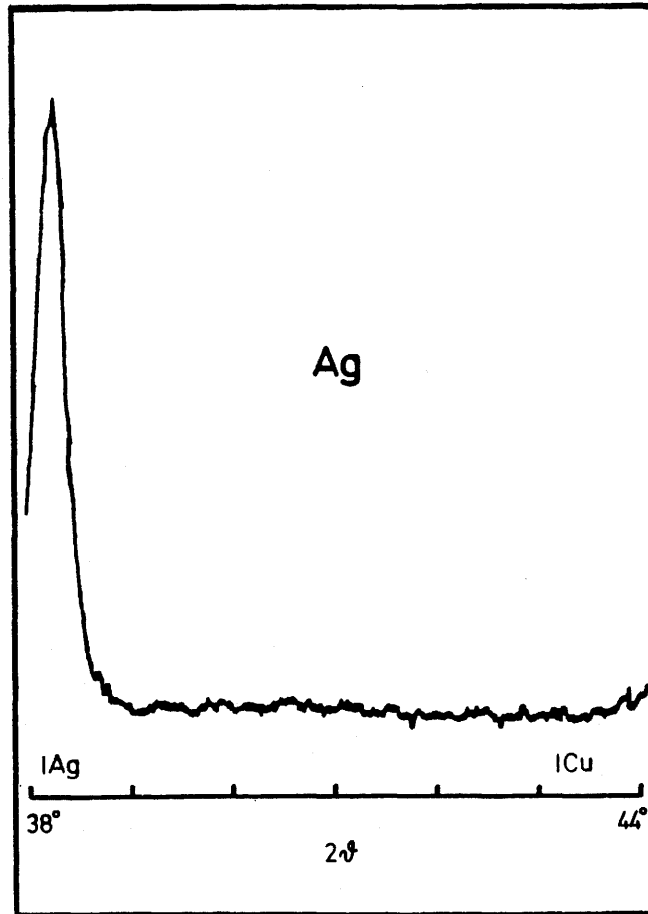


Abb 16 (20 Teile) : Röntgenaufnahmen von Splats und Spänen aller AgCu-Legierungen und von Ag und Cu

x_{Ag}	d / nm	Fehler / \pm nm
0	0.36149	0.00003
10	0.36646	0.00030
20	0.37199	0.00030
30	0.37770	0.00040
40	0.38280	0.00020
50	0.38721	0.00020
60	0.39256	0.00020
70	0.39693	0.00020
80	0.40130	0.00020
90	0.40462	0.00020
100	0.40864	0.00006

Tabelle 1 : Gemessene Gitterkonstanten von AgCu

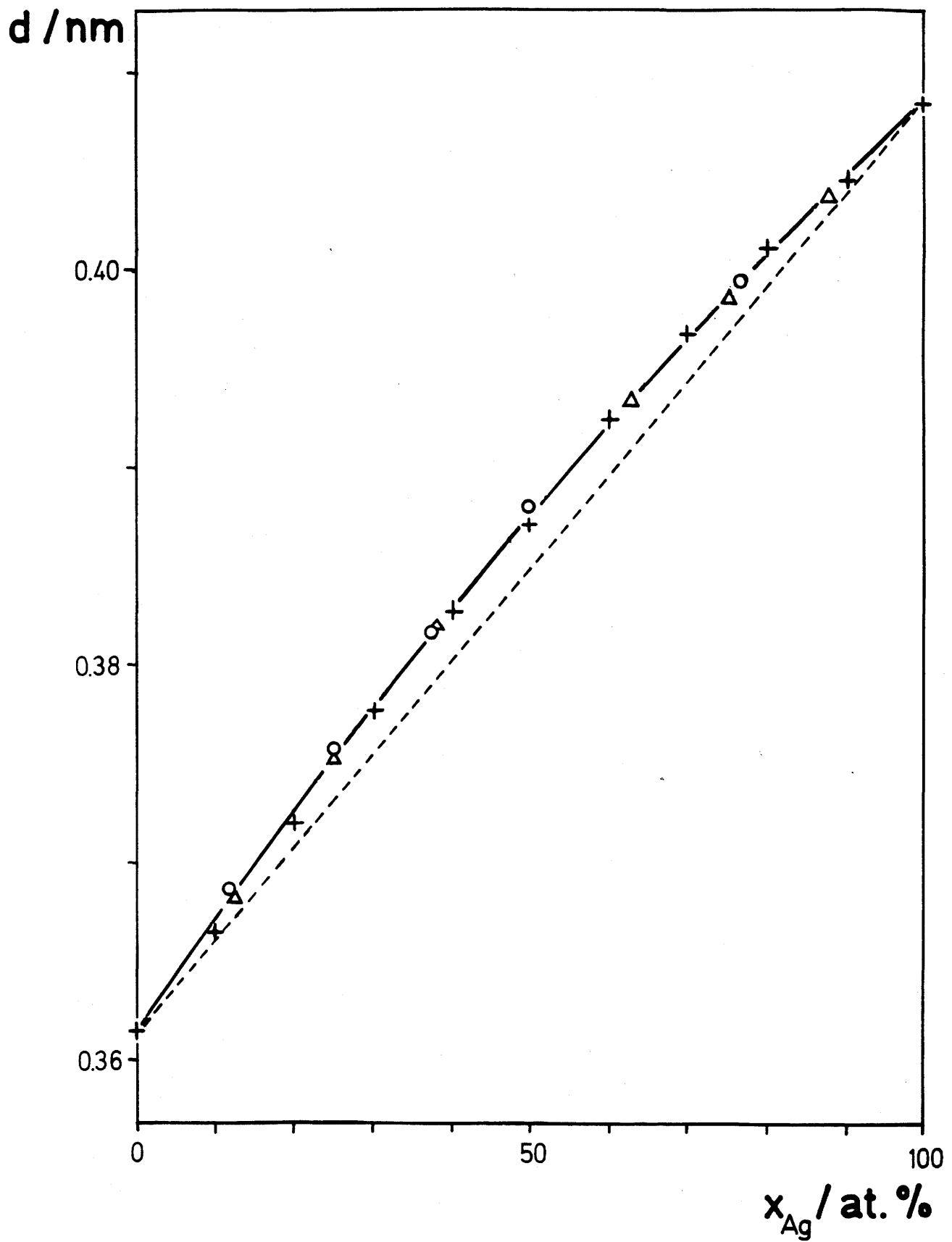


Abb.15 : Gitterkonstanten von AgCu

- + eigene Messung
- O Klement (Lit.23)
- Δ Linde (Lit.21)

3. Magnetische Untersuchungen an den AgCu - Legierungen

3.1. Theoretische Grundlagen

3.1.1. Elektronische Struktur von Ag, Cu und AgCu

Die elektronische Struktur der Metalle Ag und Cu wird im wesentlichen durch die 11 Außenelektronen bestimmt, die in den freien Atomen der Konfiguration $d^{10} s^1$ entsprechen. Sie bilden das Leitungsband.

Ein Teil der Bandstruktur ist in Abb.18 zu sehen. Aufgrund von Hybridisierungseffekten überlappen sich die einzelnen Drehimpulsanteile in der Bandstruktur. Die mit "f" markierten Teile verhalten sich noch am ehesten wie freie Elektronen, sind also s-artig.

Der Fermikörper der Edelmetalle ist fast sphärisch mit Ausnahme von 8 "Hälsen" in den (111) - Richtungen. In Abb.19 ist ein Schnitt durch den Fermikörper von Cu zu sehen.

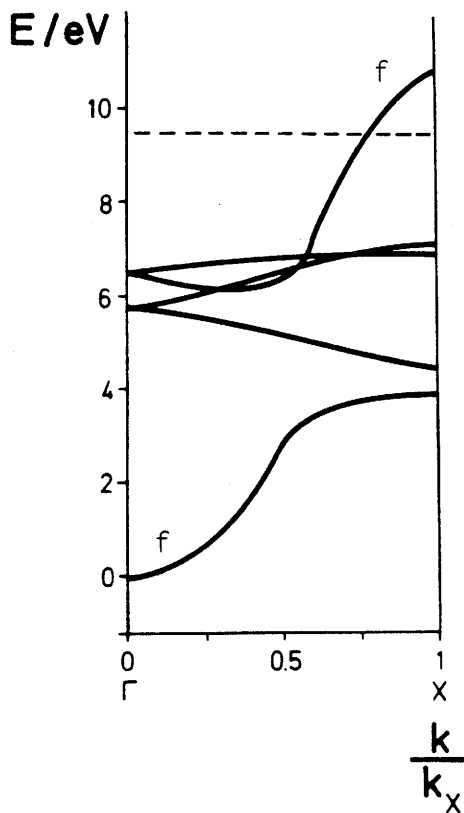


Abb. 18 : Bandstruktur von Cu (Lit.30,31)

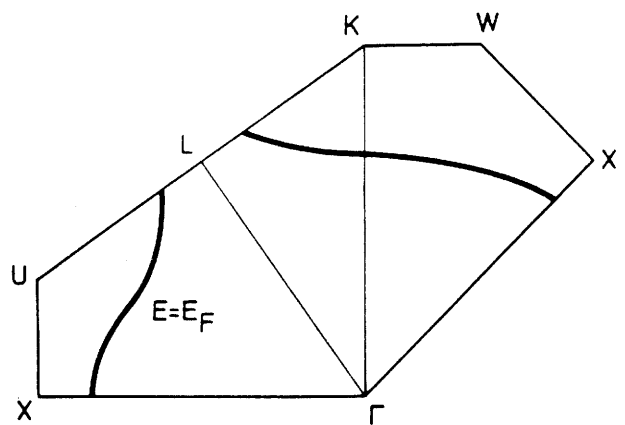


Abb.19 : Schnitt durch den Fermikörper von Cu (Lit.32)

Die für die Suszeptibilität und die NMR-Eigenschaften relevante Größe ist die Zustandsdichte an der Fermikante. Abb.20 und 21 zeigen die Zustandsdichten von Ag und Cu, wie sie aus Bandstrukturrechnungen gewonnen wurden (Lit.32). Experimentelle Meßergebnisse aus der winkelaufgelösten Photoemission bestätigen diese Rechnungen (Lit.33-36).

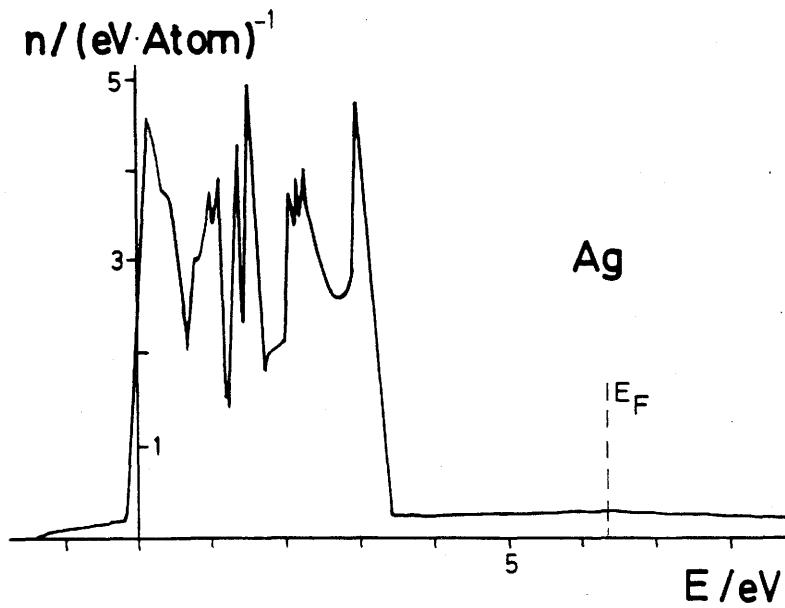


Abb. 20 : Zustandsdichte von Ag (Lit.32)

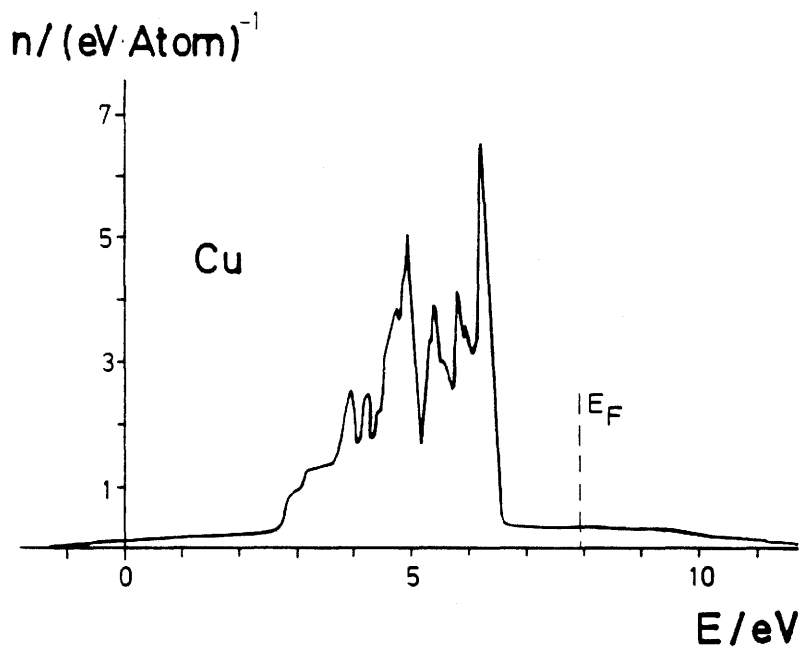


Abb. 21 : Zustandsdichte von Cu (Lit.32)

In beiden Zustandsdichten sieht man ein vollbesetztes Band, das überwiegend aus Elektronen mit d - Charakter besteht. Es liegt bei Cu ca. 2 eV, bei Ag ca. 3 eV unter der Fermikante. An der Fermikante liegt eine relativ niedrige Zustandsdichte vor, die zudem im Bereich der Fermikante fast konstant ist.

In Tabelle 2 sind die Zustandsdichten von Ag und Cu nach den einzelnen Drehimpulsanteilen aufgeschlüsselt gezeigt, wie sie von Asada et al. (Lit.37) aus LMT0 - Bandstrukturrechnungen gewonnen wurden.

Metall	$n_s(E_F)$	$n_p(E_F)$	$n_d(E_F)$	$n(E_F)$
Ag	0.053	0.138	0.071	0.261
Cu	0.040	0.110	0.143	0.293

Tabelle 2 : Zustandsdichten an der Fermikante von Ag und Cu (Lit.37)
(in Zustände / atom eV)

Für die Bandstruktur von AgCu vermittelt folgende Überlegung eine intuitive Vorstellung von der Zustandsdichte:

Beim Zusammenlegieren von Ag und Cu bilden sich neue Bänder. Da die beiden reinen Metalle Ag und Cu ein steiles d - Band unter der Fermikante haben, wird das d - Band der Legierung auf der Energieskala ebenfalls weit unter der Fermikante liegen. Die flachen Ausläufer der Zustandsdichte oberhalb des d-Bandes sind für beide reinen Metalle fast gleich und werden deshalb auch in der Legierung diese Form haben. Die Zustandsdichte an der Fermikante, für die beiden reinen Metalle fast gleich, wird mit der Zusammensetzung geringfügig variieren.

Diese Vorstellung wird durch Photoemissionsmessungen an AgCu bestätigt (Lit.38-40).

Kürzlich angestellte vorläufige KKR - CPA - Rechnungen von H. Ebert (Lit.41) ergaben die in Abb.22 gezeigten Zustandsdichten. Man sieht die d-Bänder der beiden Komponenten deutlich unter der Fermikante gelegen und den selben flachen Ausläufer wie bei den reinen Metallen. Die d-Bänder überlappen sich nicht, was in Übereinstimmung mit dem Experiment steht (Lit.39).

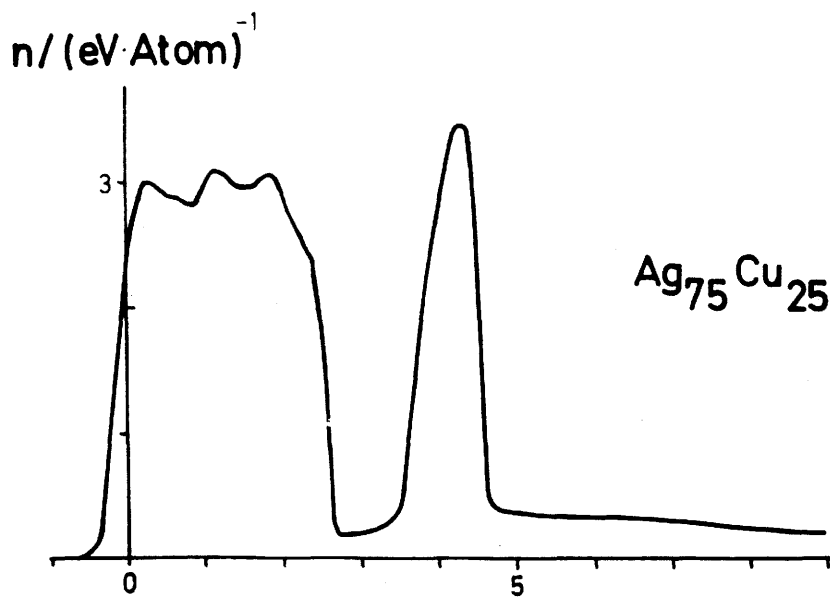
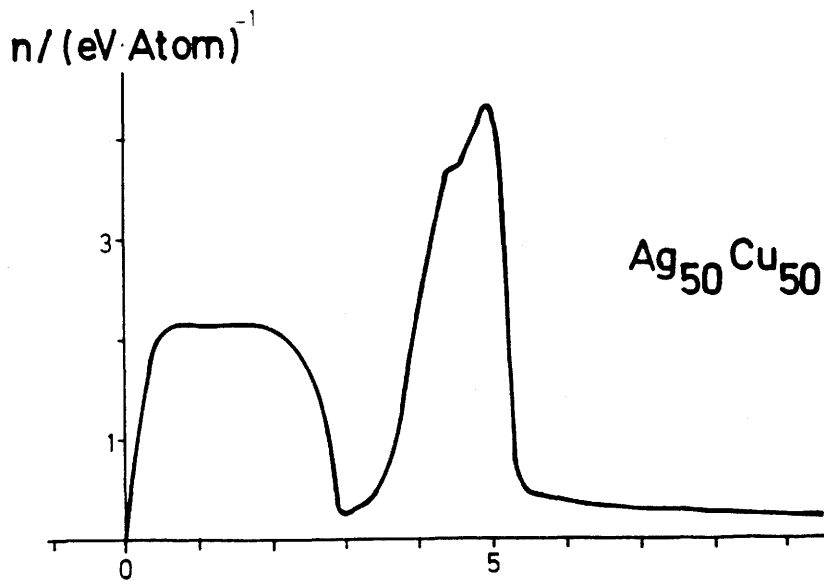
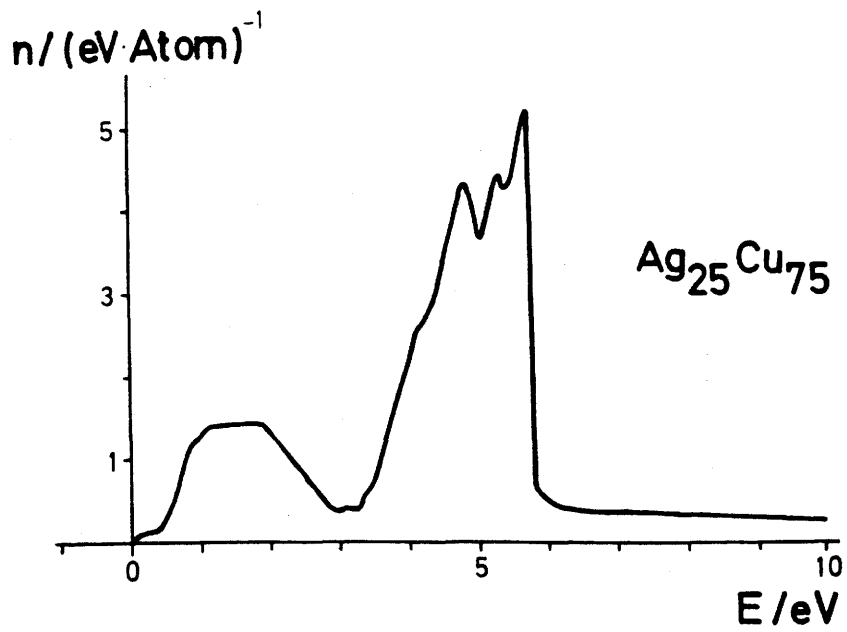


Abb. 22 : Zustandsdichten von AgCu - Legierungen (Lit.41)

3.1.2. Suszeptibilität

3.1.2.1. Definition der Suszeptibilität

Bringt man Materie in ein Magnetfeld, so wird sie im Feld magnetisiert. Die Magnetisierung ist definiert als: (Lit.42)

$$M = - \frac{1}{\mu_0} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial F}{\partial H} \quad (19)$$

F : freie Energie V : Volumen der Probe

Die Volumensuszeptibilität χ_V definiert man als dimensionslose Größe:

$$\chi_V = \frac{\partial M}{\partial H} = - \frac{1}{\mu_0} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \quad (20)$$

Die Massen- und Molsuszeptibilitäten sind so definiert:

$$\chi_m = \frac{\chi_V}{\rho} \quad \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right] \quad \chi_{\text{mol}} = \chi_m \cdot \mu \quad \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right] \quad (21)$$

ρ : Dichte in kg/m^3

μ : Molmasse in kg/mol

In dieser Arbeit wird, soweit nicht ausdrücklich darauf hingewiesen, grundsätzlich mit Molsuszeptibilitäten gearbeitet. Es werden außerdem durchgängig SI-Einheiten verwendet und nur in manchen Fällen in Klammern die Größen in cgs-Einheiten angegeben (siehe 5.1.).

3.1.2.2. Die Suszeptibilität von Metallen

Die Suszeptibilität von Metallen besteht aus einer Reihe von Beiträgen, die verschiedenen Ursprungs sind. In der Literatur herrschen sowohl über die Aufteilung der Suszeptibilität in Einzelterme, als auch über ihre Bezeichnung unterschiedliche Auffassungen. Hier wird die Aufteilung und Bezeichnungsweise von Benkowitsch und Winter (Lit.43-45) übernommen.

Bei Metallen ohne lokalisierte Momente läßt sich die Suszeptibilität in einen Beitrag der Elektronenspins und einen Beitrag, der vom Orbitaldrehimpuls der Elektronen herrührt, aufteilen.

$$X = X_{\text{spin}} + X_{\text{orb}} \quad (22)$$

Dabei wird die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt.

Die Spinsuszeptibilität kann in genäherter Weise durch die Zustandsdichte an der Fermikante ausgedrückt werden, während für den Orbitalbeitrag kein einfacher Zusammenhang mit der Zustandsdichte besteht. Orbitalbeiträge können jedoch aus Bandstrukturrechnungen ermittelt werden (Lit.43-45).

Spinsuszeptibilität:

Die Ursache der Spinsuszeptibilität ist eine durch das äußere Magnetfeld induzierte Spinpolarisation der Leitungselektronen und der Kernspins.

Der Beitrag der Kernspins ist sehr klein und von der Form einer Curiesuszeptibilität wie bei paramagnetischen Salzen:

$$\chi_N = \mu_0 N_A \gamma_N^2 h^2 \frac{I(I+1)}{3kT} \quad (23)$$

γ_N : gyromagnetisches Verhältnis der Kerne; I: Kernspin

Trotz der geringen Größe des Terms konnte er bei einer Suszeptibilitätsmessung an hochreinem Kupfer nachgewiesen werden (Lit.46).

Die Spinsuszeptibilität der Leitungselektronen ist um Größenordnungen größer als die Kernsuszeptibilität und soll hier als die eigentliche Spinsuszeptibilität gelten.

Durch ein äußeres Magnetfeld werden die Energieniveaus der beiden Spinrichtungen um jeweils $\Delta E = \mu_B \cdot B$ verschoben. Da die Fermienergie für beide Spinrichtungen gleich ist, ergibt sich ein Besetzungsunterschied und damit eine Magnetisierung in Feldrichtung (Abb.23):

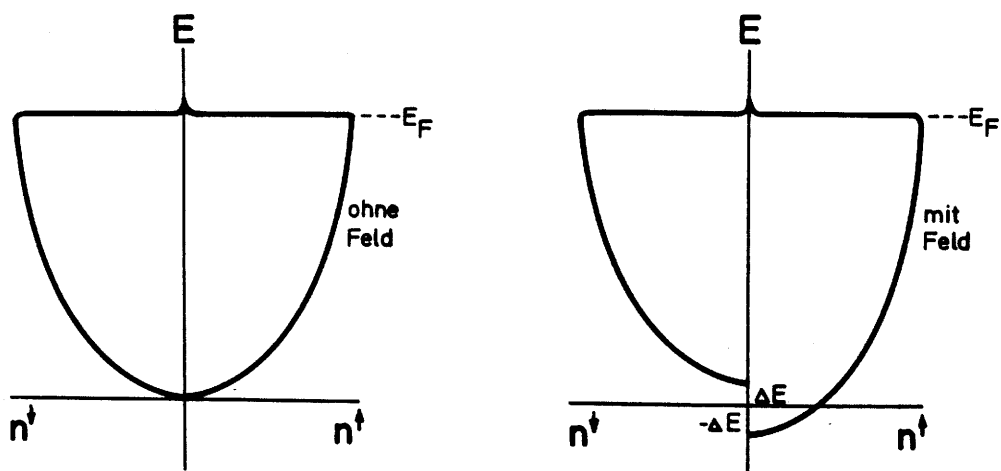


Abb.23 : Spinpolarisation in einem Magnetfeld

In guter Näherung gilt für die Spinsuszeptibilität die Pauliformel:

$$\chi_{\text{spin}}^{\text{pauli}} =: \chi_{\text{spin}} = \mu_0 \mu_B^2 n(E_F) \quad (T=0) \quad (24)$$

Diese Gleichung berücksichtigt keine Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Durch diese wird nämlich ein internes Austauschfeld aufgebaut, das eine erhöhte Polarisation der Spins zur Folge hat. Diese Verstärkung der Suszeptibilität läßt sich durch einen Austauschwechselwirkungsparameter I_A beschreiben. Für die verstärkte Suszeptibilität gilt dann (Lit.47):

$$\chi_{\text{spin}} = \frac{\chi_{\text{spin}}^{\circ}}{1 - I_A \cdot n(E_F)} = S \cdot \chi_{\text{spin}}^{\circ} \quad (25)$$

$\chi_{\text{spin}}^{\circ}$ ist die unverstärkte Spinsuszeptibilität ; S: Stonerfaktor

Der Stonerfaktor kann für Metalle mit ausgeprägtem d-Charakter der Zustandsdichte an der Fermikante Werte bis zu 10 annehmen. Eine Vorstellung von der Temperaturabhängigkeit der Spinsuszeptibilität erhält man, wenn man den Ausdruck (24) nach der Temperatur entwickelt (Sommerfeldentwicklung): (Lit.42,47)

$$\chi_{\text{spin}}(T) = \chi_{\text{spin}}(0) \left[1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{n''}{n} - \frac{n'^2}{n^2} \right) (kT)^2 \right] \quad (26)$$

n' , n'' : Ableitungen von $n(E)$ nach der Energie

Die Spinsuszeptibilität eines Metalle ist also dann stark von der Temperatur abhängig, wenn in der Nähe der Fermikante die Zustandsdichte stark strukturiert ist, temperaturunabhängig, wenn die Zustandsdichte flach verläuft.

Oberhalb der Entartungstemperatur zeigen einige Metalle eine Pseudo-Curieabhängigkeit der Suszeptibilität. Sänger und Voitländer (Lit.48) haben dafür Erklärungen entwickelt.

Orbitalsuszeptibilität:

Es gibt dazu drei Beiträge:

Der erste ist die diamagnetische Suszeptibilität χ_{dia} . Sie ist immer negativ und besteht aus einem Anteil, der dem Larmor-Langevin-Diamagnetismus in Isolatoren entspricht (Wechselwirkung des Feldes mit den Rumpfelektronen) und einem Anteil, der durch Wechselwirkung des Feldes mit den Leitungselektronen entsteht. Nach

Benkowitsch und Winter (Lit.45) haben beide Anteile die gleiche Form:

$$\chi_{\text{dia}} = -\frac{\mu_0 e^2}{6m_e} N_A \sum_i \langle r_i^2 \rangle \quad (27)$$

$\langle r^2 \rangle$: Mittelwert über r^2 des i -ten Elektrons der Wigner-Seitz-Zelle

Der zweite Beitrag ist ein Analogon zur VanVleck - Suszeptibilität bei Isolatoren. Da der Bahndrehimpuls der Leitungselektronen aufgrund ihrer Translationsbewegung im Kristall unterdrückt (gequenched) ist, existiert in Metallen nur ein Effekt zweiter Ordnung in Anwesenheit eines äußeren Feldes. In der Tight - Binding - Näherung gilt die Kubo - Obata - Formel (Lit.49):

$$\chi_{\text{VV}} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 N_A}{(2\pi)^3 \hbar^2} \int d^3k \sum_{n \neq m} \frac{f(E_{n\vec{k}}) - f(E_{m\vec{k}})}{E_{m\vec{k}} - E_{n\vec{k}}} \left| \langle n\vec{k} | \hat{L} | m\vec{k} \rangle \right|^2 \quad (28)$$

$f(E)$: Fermiverteilungsfunktion ; n, m : Bandindizes

Für diesen Beitrag kommen p- und d-Elektronen in Frage. Er beruht auf einer Absenkung der Energie der Valenzzustände durch die Störung $-\gamma_e \vec{L} \cdot \vec{B}$ (Lit.50). Die Schwierigkeit bei der Berechnung dieses Beitrages liegt darin, daß auch Zustände, die unter der Fermienergie liegen, einen Beitrag leisten. Um χ_{VV} abschätzen zu können, behilft man sich folgender Überlegung (Lit.51) : der Integrand von (28) verschwindet nur dann nicht, wenn $|n\vec{k}\rangle$ und $|m\vec{k}\rangle$ beide nicht besetzt oder beide besetzt sind. Man erhält:

$$\chi_{\text{VV}} = 2 \mu_0 \mu_B^2 N_A \cdot \frac{n_+ \cdot n_-}{n_+ + n_-} \cdot \frac{1}{\Delta E} \quad (29)$$

n_+ : Zahl der besetzten Zustände n_- : Zahl der unbesetzten Zustände
 ΔE : mittlerer Abstand zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen

Man erwartet also, daß χ_{VV} dann maximal ist, wenn die Fermikante ein Band in der Mitte schneidet, minimal, wenn das Band ganz besetzt oder ganz unbesetzt oder relativ breit ist. Dieser Sachverhalt wurde auch explizit durch Rechnungen erhärtet (Lit.52).

Der dritte Beitrag entspricht dem Landaudiamagnetismus bei freien Elektronen. Für solche gilt der Zusammenhang:

$$\chi_L = -\frac{1}{3} \cdot \chi_{\text{spin}} \quad (30)$$

Schon bei Alkalimetallen trifft dieser Zusammenhang nicht zu und man muß sich mit einer Modifikation behelfen: (Lit.53,54)

$$\chi_L = -\frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \chi_{\text{spin}} \quad (31)$$

m^* : effektive Masse des Elektrons

Da für d-Elektronen m^* sehr groß ist, ist ihr Beitrag zu χ_L recht klein verglichen mit dem der s-Elektronen ($m^* \sim 1$)

Im allgemeinen sind schon in einfachen Metallen wie Al die Abweichungen vom Landauschen Wert sehr groß (Lit.43-45). Oft gilt nicht einmal mehr ein Zusammenhang nach (31). χ_L kann positiv und betragsmäßig größer als χ_{spin} werden (z.B. bei Nb).

Die gesamte Orbital susceptibilität ist also:

$$\chi_{\text{orb}} = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{VV}} + \chi_L \quad (32)$$

Alle Beiträge zur Orbital susceptibilität sind nicht oder nur sehr schwach von der Temperatur abhängig.

3.1.2.3. Die Suszeptibilität von Ag und Cu

In diesem Abschnitt sollen die Überlegungen des vorangegangenen Abschnittes auf die Edelmetalle Ag und Cu angewandt werden und Werte für die einzelnen Beiträge berechnet bzw. aus der Literatur zusammengestellt werden. (im Klammern jeweils in $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$)

Gesamtsuszeptibilität:

Cu : Nach Bowers (Lit.46) beträgt $\chi_{\text{exp}} = -0.663 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol}$ (-5.27)
Er konnte zwischen 1.45 K und 300 K keine Temperaturabhängigkeit entdecken.

Ag : Nach Hurd (Lit.55) ist $\chi_{\text{exp}} = -2.475 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol}$ (-19.7). Der Anstieg der Suszeptibilität zwischen 5 K und 300 K ist etwa 1%.

Spinsuszeptibilität:

Aus den in 3.1.1. angegebenen Zustandsdichten läßt sich mit Gl.(25) die Spinsuszeptibilität bestimmen. Nach Moruzzi et al. (Lit.56) ist für beide Metalle $S=1.12$ unabhängig vom Drehimpuls der Elektronen. In Tabelle 3 sind die Spinsuszeptibilitäten nach Drehimpulsbeiträgen aufgeschlüsselt aufgeführt:

Metall	$\chi_{\text{spin,s}}$	$\chi_{\text{spin,p}}$	$\chi_{\text{spin,d}}$	χ_{spin}
Cu	0.182	0.501	0.651	1.32
Ag	0.241	0.628	0.323	1.18

Tabelle 3 : Beiträge zur Spinsuszeptibilität von Ag und Cu
(in $10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol}$)

Janak (Lit.57) gibt für χ_{spin} übereinstimmende Werte an.

Orbitalsuszeptibilität:

Den größten Beitrag zur Orbitalsuszeptibilität liefert χ_{dia} . In der Vergangenheit wurden wiederholt Werte, die durch Hartree - Fock - Rechnungen für einfachpositive Ionen erhalten wurden, für χ_{dia} eingesetzt. So gilt für Cu^+ und Ag^+ : (Lit.58)

$$\text{Cu} : \chi_{\text{dia}} = -1.86 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol} \quad (-14.8)$$

$$\text{Ag} : \chi_{\text{dia}} = -3.42 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol} \quad (-27.2)$$

Diese Rechnungen sind insofern problematisch, als daß sie stark von der elektronischen Umgebung des Ions abhängen und kleine Ladungsverschiebungen schon große Änderungen von χ_{dia} hervorrufen können. Da das Atom im Metall eine andere elektronische Umgebung hat als freie Ionen, sind Abweichungen zu erwarten.

Nun kann χ_{dia} nach Gl.(27) berechnet werden, falls die erforderlichen Daten durch Bandstrukturrechnungen bereitgestellt werden. Moruzzi et al. (Lit.56) geben die elektronische Ladungsdichte tabelliert an (128 Stützstellen in der Muffin-Tin-Kugel).

Es gilt:

$$\sum_i \langle r_i^2 \rangle = \int_{\text{WS}} \rho(\vec{r}) r^2 dV \quad (33)$$

Dieses Integral wurde mit einem FORTRAN - V - Programm numerisch berechnet. Details sind aus Abschnitt 5.2. zu ersehen.

Die Resultate sind:

$$\text{Cu} : X_{\text{dia}} = -1.99 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol} \quad (-15.8)$$

$$\text{Ag} : X_{\text{dia}} = -3.56 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol} \quad (-28.3)$$

Die Übereinstimmung zwischen den Werten, die mit den beiden Methoden berechnet wurden, ist in diesem Fall befriedigend.

Experimentelle Werte für X_{dia} liegen im selben Bereich. So ergaben optische Messungen (Lit.59):

$$\text{Ag} : X_{\text{dia}} = -3.13 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol} \quad (-24.9)$$

und magnetochemische Messungen an Ionen in Lösung ergaben (Lit.60):

$$\text{Cu}^+ : X_{\text{dia}} = -1.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol} \quad (-12)$$

$$\text{Ag}^+ : X_{\text{dia}} = -3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol} \quad (-23.8)$$

Für den VanVleck - Term X_{VV} kann man mit Gl.(29) eine Abschätzung gewinnen. Man erhält mit $n_+ = 9.73$ und $n_- = 0.27$ (Lit.61), wenn man die Bandbreiten für Cu mit 8 eV , für Ag mit 4 eV abschätzt (Lit.62):

$$\text{Cu} : X_{\text{VV}} = +0.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol} \quad (+4)$$

$$\text{Ag} : X_{\text{VV}} = +0.25 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol} \quad (+2)$$

Für den Landauterm X_{L} gibt es ein Meßergebnis, aufgrund magneto-optischer Studien von Stern (Lit.63) . Es beruht auf einem Zusammenhang zwischen dem polaren Drehwinkel aufgrund des Faraday-effekts bei der Reflexion und dem Landaubbeitrag der Suszeptibilität:

$$\text{Ag} : X_{\text{L}} = -0.47 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol} \quad (-3.8)$$

Für Kupfer liegt kein Meßergebnis vor. Nimmt man jedoch an, daß des Verhältnis zwischen X_{spin} und X_{L} für Ag und Cu dasselbe ist, so kann für Cu ein Wert berechnet werden. Es gilt: $X_{\text{spin}} / X_{\text{L}} = -2.5$ für Ag (vergleiche: freie Elektronen: -3, Gl.(30)). Also ist für Cu:

$$\text{Cu} : X_{\text{L}} = -0.52 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol} \quad (-4.1)$$

Tabelle 4 faßt alle erörterten Einzelbeiträge zusammen. Für χ_{dia} wurde der nach Gl.(27) berechnete Wert verwendet.

Metall	χ_{spin}	χ_{dia}	χ_{w}	χ_{L}	χ	χ_{exp}
Cu	+1.32	-1.99	+0.50	-0.52	-0.69	-0.66
Ag	+1.18	-3.56	+0.25	-0.47	-2.60	-2.48

Tabelle 4 : Beiträge zur Suszeptibilität von Ag und Cu
(in $10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol}$)

Die aus den Einzelbeiträgen berechnete Summe ist gegenüber dem experimentellen Wert für die Gesamtsuszeptibilität in beiden Fällen um etwa 5% bis 6% betragsmäßig größer. Die Diskrepanz beruht wahrscheinlich darauf, daß die mit der Abschätzung von Gl.(29) gewonnene VanVleck - Suszeptibilität etwas zu klein ist. Die geringe Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität beider Metalle erklärt sich aus der Tatsache, daß die Zustandsdichte an der Fermikante in beiden Fällen in der Nähe der Fermienergie flach verläuft, und die Größen n' und n'' in Gl.(26) sehr klein sind.

3.1.2.4. Die Suszeptibilität von Legierungen

Beim Legieren zweier Metalle entsteht die Bandstruktur der Legierung. Die verschiedenen Beiträge zur Suszeptibilität werden daher durch die Bandstruktur der Legierung bestimmt. Ohne Kenntnis der Bandstruktur sind deshalb nur qualitative Aussagen über das Verhalten der Suszeptibilität möglich. Für die (unverstärkte) Spinsuszeptibilität ist in Gl.(24) jetzt die Zustandsdichte an der Fermikante der Legierung einzusetzen. Über das Verhalten der Orbitalterme, die keinen einfachen Zusammenhang mit der Zustandsdichte haben, kann a priori nichts gesagt werden. Bei der Auswertung der Meßergebnisse (siehe 3.4.) werden deshalb vereinfachende Annahmen gemacht.

3.1.3. Kernspinresonanz (NMR)

3.1.3.1. Prinzip der Kernspinresonanz

Die Meßmethode der Kernspinresonanz beruht u.a. auf der Tatsache, daß das durch den Gesamtdrehimpuls des Kernes erzeugte magnetische Moment in einem Magnetfeld verschiedene Einstellungen annehmen kann, die verschiedenen Energien entsprechen. Der Hamiltonoperator eines Kernmomentes $\vec{\mu}$ im Magnetfeld $\vec{B} \parallel \vec{e}_z$ ist :

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\gamma_N \vec{I} \cdot \vec{B} = -\gamma_N I_z B = -\gamma_N m_I \hbar \cdot B \quad (m_I = -I \dots I) \quad (34)$$

\vec{I} : Gesamtdrehimpuls des Kernes, kurz als Kern "spin" bezeichnet
 I, m_I : zu \vec{I} gehörige Quantenzahlen

Für Übergänge mit $\Delta m_I = \pm 1$ ergeben sich Übergangsfrequenzen von:

$$\Delta \nu = \frac{|\Delta E|}{2\pi\hbar} = \frac{\gamma}{2\pi} B = \frac{\omega_L}{2\pi} \quad (35)$$

wobei ω_L die klassische Larmorfrequenz eines präzedierenden Kreisels ist.

\vec{B} in Gl.(34) ist das effektiv am Kernort wirkende Magnetfeld und setzt sich aus dem von außen angelegten Laborfeld \vec{B}_{ext} und den in der Substanz durch diverse Wechselwirkungen verursachten inneren Magnetfeldern \vec{B}_{int}^i zusammen:

$$\vec{B} = \vec{B}_{\text{ext}} + \sum_i \vec{B}_{\text{int}}^i \quad (36)$$

3.1.3.2. Wechselwirkungen bei der Kernspinresonanz an Metallen

Die NMR-Eigenschaften in Metallen werden durch die äußeren Wechselwirkungen des Metalls mit dem Magnetfeld, sowie durch die inneren Wechselwirkungen der Kerne, gebundenen Elektronen, Leitungselektronen und inneren elektrischen und magnetischen Feldern untereinander bestimmt. Im folgenden sollen die einzelnen Terme benannt werden. Da monopolare elektrische Beiträge nicht zur NMR beitragen und Kerne aus Paritätsgründen keine elektrischen Dipolmomente besitzen, kommen hier nur dipolare magnetische und quadrupolare elektrische Wechselwirkungen in Betracht.

Wechselwirkung der Kernmomente mit dem äußeren Magnetfeld:

Diese Wechselwirkung bewirkt die Kernzeemannaufspaltung und ist der "eigentliche" NMR-Term. Sein Hamiltonoperator ist :

$$\hat{H}_{N,B} = -\gamma_N \vec{I} \cdot \vec{B}_{\text{ext}} \quad (37)$$

(siehe Gl.(34-36))

Wechselwirkung der Kerne untereinander:

Es gibt eine dipolare magnetische Wechselwirkung zwischen den Kernmomenten $\vec{\mu} = \gamma_N \vec{I}$: (Lit.64,65)

$$\hat{H}_{N,N} = \mu_0 \sum_i \sum_{j>i} \left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] \quad (38)$$

i, k : Kernindizes ; \vec{r}_{ik} : Radiusvektor zwischen den Kernen

Dieser Term verursacht bei der NMR eine Verbreiterung der Resonanzlinien und liefert bei nichtstarrten Gittern einen Beitrag zur Relaxation (Lit.64).

Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen:

Die Kernmomente können mit den Spin- und Orbitalmomenten der Elektronen wechselwirken. Bei der Wechselwirkung mit den Spinmomenten der Elektronen unterscheidet man zwischen Beiträgen der Elektronen, die am Kern eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen (also s-Elektronen) und den übrigen Elektronen, obwohl die Wechselwirkung in beiden Fällen eine dipolare ist. s-artige, durch das äußere Feld spinpolarisierte Elektronen wechselwirken mit den Kernen über einen Hyperfeinkontaktwechselwirkungsterm:

(Lit.51)

$$\hat{H}_k = \frac{2}{3} \mu_0 \cdot \gamma_e \cdot \gamma_N \cdot \vec{I} \cdot \sum_{i \in \{s\}} |\psi_i(0)|^2 \cdot \vec{S}_i \quad (39)$$

\vec{S}_i : Elektronenspins $\{s\}$: Menge der s-artigen - Elektronen

Zu diesem Term können auch innere, abgeschlossene s-Elektronenschalen und Leitungselektronen unter der Fermienergie beitragen, wenn sie durch äußere nichtgepaarte Elektronen polarisiert werden. Die Polarisation der inneren Schalen heißt Corepolarisation. Ursache ist die Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen.

Nichtgepaarte Spinmomente von nicht-s-Elektronen wechselwirken mit den Kernmomenten über einen magnetischen dipolaren Wechselwirkungsterm analog zu Gl.(38) (Lit.54):

$$\hat{H}_{\text{dip}} = \mu_0 \cdot \gamma_e \cdot \gamma_N \sum_{i \in \{\text{pdf}\}} \left[\frac{\vec{S}_i \cdot \vec{I}}{r_i^3} - 3 \frac{(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_i)(\vec{I} \cdot \vec{r}_i)}{r_i^5} \right] \quad (40)$$

\vec{r}_i : Radiusvektor Kern-Elektron ; $\{\text{pdf}\}$: Menge der nicht-s-Elektronen

Dieser Term verschwindet, wenn die Kerne auf Gitterplätzen mit kubischer Symmetrie sitzen. (Lit.65)

Die Wechselwirkung mit dem Bahnmoment hat folgenden Hamiltonoperator : (Lit.67)

$$\hat{H}_{\text{orb}} = \mu_0 \cdot \gamma_e \cdot \gamma_N \sum_{i \in \{\text{pdf}\}} \left[\frac{\vec{L}_i \cdot \vec{I}}{r_i^3} \right] \quad (41)$$

Der Gesamthamiltonoperator für die Wechselwirkung der Kernmomente mit den Momenten der Leitungselektronen lautet also :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{L,N} &= (\gamma_N \vec{I}) \gamma_e \mu_0 \left[\frac{2}{3} \sum_{\{s\}} |\psi_i(0)| \vec{S}_i + \sum_{\{\text{pdf}\}} \frac{1}{r_i^3} (\vec{L}_i - \vec{S}_i + 3 \frac{\vec{r}_i}{r_i^2} (\vec{S}_i \cdot \vec{r}_i)) \right] \\ &= \vec{\mu}_N \vec{B}_{\text{eff}} \end{aligned} \quad (42)$$

B_{eff} wird als effektives magnetisches Gesamthyperfelfeld bezeichnet und ist im wesentlichen das interne Feld B_{int} von Gl.(36).

Zusätzlich zu den schon genannten Wechselwirkungen existiert eine dipolare Wechselwirkung zwischen den Kernen, die über induzierte Störungen in der Ladungsverteilung der Elektronen vermittelt wird (indirekte Kern-Kern-Kopplung). Sie bewirkt u.a. eine Linienverbreiterung. Der Teil der indirekten Kern-Kern-Kopplung, der über die Leitungselektronen vermittelt wird, heißt Rudermann-Kittel-Wechselwirkung.

Wechselwirkung zwischen Kernquadrupolmoment und elektrischen Feldern:

In einem Kristall vorhandene elektrische Felder, die ihren Ursprung in den im Kristall vorhandenen Ladungen oder in von außen angelegten Feldern haben, können in Wechselwirkung mit der Ladungsverteilung des Kernes treten. Entwickelt man den Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie zwischen einer Kernladungsverteilung $\rho_N(\vec{r})$ und einem elektrostatischen Potential $V(\vec{r})$ nach \vec{r} um den Kernort, so erhält man neben dem für die NMR uninteressanten monopolen Term einen Quadrupolterm:

$$\hat{H}_Q = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{r=0} \int x_i x_j \rho_N(\vec{r}) d^3x \quad (43)$$

Nach Umformung durch das Wigner - Eckart Theorem kann man schreiben:

$$\hat{H}_Q = \frac{e Q}{6I(2I-1)} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{r=0} \frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i - \delta_{ij} I(I+1)) \quad (44)$$

Q: Quadrupolmoment des Kernes ; e : Elementarladung

Dieser Term hängt nicht von der Orientierung des Kernes ab und verschwindet, wenn $I = 1/2$ oder wenn die Kerne an Gitterplätzen mit kubischer Symmetrie sitzen. In Metallen haben die Feldgradienten ihren Ursprung sowohl in der Existenz von Rumpf- als auch von Leitungselektronen. Bei den gebundenen Elektronen tragen abgeschlossene Schalen nicht direkt zu den Feldgradienten bei. Nur die nicht-abgeschlossenen Schalen liefern einen direkten Beitrag. Es ist jedoch wesentlich, daß innen liegende Schalen durch den Einfluß

weiter außen liegender nichtabgeschlossener Elektronenschalen und der Leitungselektronen Ladungsverschiebungen erleiden, die Feldgradienten erzeugen. Da der Abstand der inneren Schalen zum Kern so gering ist, sind diese indirekten Beiträge erheblich. Näherungsweise kann man schreiben (Lit.65):

$$V''_{\text{eff}} = V''_g (1 + \lambda) + V''_l (1 - R) \quad (45)$$

V'' : Feldgradienten g, l : Indizes der gebundenen-, Leitungselektronen
 λ : Antishieldingfaktor R : Korrekturfaktor für Leitungselektronen

Typischerweise ist λ in der Größenordnung von 10 - 100 , R von ca. 0.2 (Lit.65,66). Für Cu^+ ist $\lambda = 9$.

3.1.3.3. Knight - Verschiebung

Unter der Knight - Verschiebung versteht man die Verschiebung der magnetischen Kernresonanz aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Kernmomenten und den Momenten der Leitungselektronen. Es gilt:

$$K = \frac{B_{\text{ref}} - B_{\text{met}}}{B_{\text{met}}} \quad \text{falls } \omega = \text{konst.} \quad (45)$$

B_{met} : Feld bei der Resonanz im Metall

B_{ref} : Feld bei der Resonanz in einem geeigneten diamagnetischen Salz

Die Knight - Verschiebung setzt sich aus einer Reihe von Beiträgen zusammen, die den in Gl.(42) aufgeführten Termen von $\hat{H}_{L,N}$ entsprechen.

$$K = K_k + K_{\text{orb}} = K_k^S + K_k^{\text{CP}} + K_{\text{VV}} + K_{\text{dia}} \quad (46)$$

K_k^S : Aufgrund der Hyperfeinkontaktwechselwirkung der spinpolarisierten s - Elektronen mit dem Kern entsteht am Kernort ein magnetisches Hyperfeinfeld, das die Resonanzfrequenz verschiebt (Lit.51):

$$K_k^S = \frac{\chi_{\text{spin},s} B_s^{\text{HF}}}{\mu_0 \mu_B N_A} \quad (47)$$

B_S^{HF} ist das s - Hyperfeinfeld pro Bohrsches Magneton am Kernort und es gilt:

$$B_S^{\text{HF}} = \frac{2}{3} \mu_0 \mu_B \left\langle |\psi_s(0)|^2 \right\rangle_{E = E_F} \quad (48)$$

$\left\langle |\psi_s(0)|^2 \right\rangle$: Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen an der Fermikante am Kernort (gemittelt).

Der Term K_k^S ist immer positiv und besitzt eine Temperaturabhängigkeit, die von $X_{\text{spin},s}$ herrührt.

K_k^{CP} : Werden gepaarte s - Elektronen und s-artige Elektronen unter der Fermienergie von äußeren ungepaarten Elektronen polarisiert, so können sie über die Hyperfeinkontaktwechselwirkung einen Beitrag zur Knight - Verschiebung liefern. Die spinpolarisierten inneren s - Zustände entstehen durch Konfigurationswechselwirkung mit den ungepaarten Leitungselektronen. Im Fall, daß die ungepaarten Leitungselektronen s - artig sind, ist die Corepolarisation positiv, d.h. das induzierte Corepolarisationsfeld ist parallel zum von außen angelegten Feld. In diesem Fall wirkt die Corepolarisation einfach als Verstärkung des direkten Terms (47). Im Fall, daß die ungepaarten Leitungselektronen nicht - s - Charakter haben, kann die Corepolarisation auch negativ sein und hat die Form (Lit.51):

$$K_k^{\text{CP}} = \frac{X_{\text{spin},p,d} \cdot B_{p,d}^{\text{HF}}}{\mu_0 \cdot \mu_B \cdot N_A} \quad (49)$$

$B_{\text{CP}}^{\text{HF}}$ ist das Corepolarisations-Hyperfeinfeld am Kernort und es gilt:

$$B_{p,d}^{\text{HF}} = \frac{2}{3} \mu_0 \mu_B \left\langle |\phi_{\text{CP}}(0)|^2 \right\rangle \quad (50)$$

ϕ_{CP} beschreibt den Corepolarisationseffekt.

Dieser Term bezieht seine Temperaturabhängigkeit aus $X_{\text{spin},p,d}$.

Die dipolare magnetische Wechselwirkung \hat{H}_{dip} Gl.(40) liefert in Systemen, in denen die Kerne auf Gitterplätzen mit einer niedrigeren als kubischen Symmetrie sitzen, einen anisotropen Beitrag zur Knight-Verschiebung, während in kubischen Systemen kein dipolarer Beitrag existiert. p- und d-artige Elektronen nehmen in kubischen Systemen also nur über die Corepolarisation einen Einfluß auf die Knight-Verschiebung (Lit.68).

Schließlich muß noch der Beitrag, der der Wechselwirkung der Kernmomente mit den Bahnmomenten der Elektronen entspringt, berücksichtigt werden. Obwohl der Orbitaldrehimpuls der Leitungselektronen im Kristall gequenched ist (Lit.66), werden durch äußere Magnetfelder Ströme induziert, die einen Orbitalterm zweiter Ordnung hervorbringen. Der Beitrag entspricht der VanVleck - Suszeptibilität und ist wie diese nahezu temperaturunabhängig. Es gilt (Lit.51):

$$K_{\text{VV}} = \frac{2 \mu_0 \mu_B^2}{(2\pi)^3 \hbar^2} \int d^3k \sum_{m \neq n} \frac{f(E_{mk}) - f(E_{nk})}{E_{mk} - E_{nk}} \langle nk | \vec{L} | mk \rangle \langle mk | \frac{\vec{L}}{r^3} | nk \rangle \quad (51)$$

f : Fermiverteilungsfunktion ; n, m : Bandindizes

E_{nk} : Energie zum Zustand $|nk\rangle$ des Elektrons

Vergleicht man diesen Ausdruck mit mit Gl.(28), so kann unter der Voraussetzung, daß die Radialteile von $|nk\rangle$ und $|mk\rangle$ gleich sind, geschrieben werden: (Lit.51)

$$K_{\text{VV}} = \frac{\chi_{\text{VV}} B_{\text{orb}}^{\text{HF}}}{\mu_0 \mu_B N_A} \quad (52)$$

$B_{\text{orb}}^{\text{HF}}$ ist das orbitale Hyperfeinfeld am Kernort und es gilt:

$$B_{\text{orb}}^{\text{HF}} = \frac{\mu_0 \mu_B}{2\pi} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \quad (53)$$

Es existiert noch ein weiterer Beitrag zur Knight - Verschiebung, der der diamagnetischen Suszeptibilität entspricht. Er kann allerdings nicht als Funktion von χ_{dia} geschrieben werden und besitzt auch kein korrespondierendes Hyperfeinfeld. Es gilt (Lit.68):

$$K_{\text{dia}} = -\frac{1}{3} \frac{\mu_0 e^2}{m} \sum_i \left\langle \frac{1}{r_i} \right\rangle \quad (54)$$

Die Summation geht hier über alle Elektronen. Der Term ist sehr klein, und soll hier nicht berücksichtigt werden. (Lit.68)

Manche Autoren (Lit.54,67) führen einen Beitrag zur orbitalen Knight - Verschiebung ein, der der Landaususzeptibilität proportional sein soll. Die Existenz dieses Termes ist aber zweifelhaft, wie H.Ebert et al. zeigt (Lit.69).

Einfluß der Quadrupolwechselwirkung auf die Knight - Verschiebung :

Hier soll die Quadrupolwechselwirkung als klein gegenüber den magnetischen Wechselwirkungen betrachtet werden und mit der Störungstheorie erster Ordnung behandelt werden. Bei Hinzunahme der Quadrupolwechselwirkung zu den magnetischen Energieniveaus $E_{m_I}^{\circ}$ erhält man (Lit.65):

$$E_{m_I} = E_{m_I}^{\circ} + \frac{eQ}{8I(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} (3 \cos \vartheta - 1) (3 m_I^2 - I(I+1)) \quad (55)$$

Dabei ist axiale Symmetrie der elektrischen Feldgradienten vorausgesetzt. ϑ ist der Winkel zwischen dem Koordinatensystem, in dem $\vec{B} \parallel \vec{e}_z$ ist und dem Koordinatensystem, das ein Hauptachsensystem der

Feldgradienten ist, wo also $\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j$ diagonal ist.

Für die Energien der Übergänge mit $\Delta m_I = \pm 1$ gilt dann:

$$\Delta E_{m_I} = \Delta E^{\circ} + \frac{eQ}{8I(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} (3 \cos \vartheta - 1) (2 m_I - 1) \quad (56)$$

Die Resonanz spaltet in 1. Ordnung in $2I$ äquidistante Energieniveaus auf, wobei die Zentrallinie (Übergang $1/2 \longleftrightarrow -1/2$) unverschoben bleibt. Bestimmt man die Knight - Verschiebung aus der Position der Zentrallinie, so liefert die Quadrupolwechselwirkung keinen Beitrag. Die Quadrupolwechselwirkung hat jedoch analog zur dipolaren

einen Einfluß auf Breite und Form der Resonanzlinie. Abb.24 zeigt ein Spin-Echo-Profil von ^{63}Cu eines getragenen Kupferkatalysators. Das Kupfer wurde als $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ auf den Träger gebracht und durch H_2 -Reduktion in metallisches Kupfer übergeführt. Deutlich sind die Zentrallinie und die beiden Satelliten (Übergänge $\pm 3/2 \longleftrightarrow \pm 1/2$) zu sehen. Bemerkenswert ist eine sehr kleine Knight-Verschiebung von ca. 30 ppm.

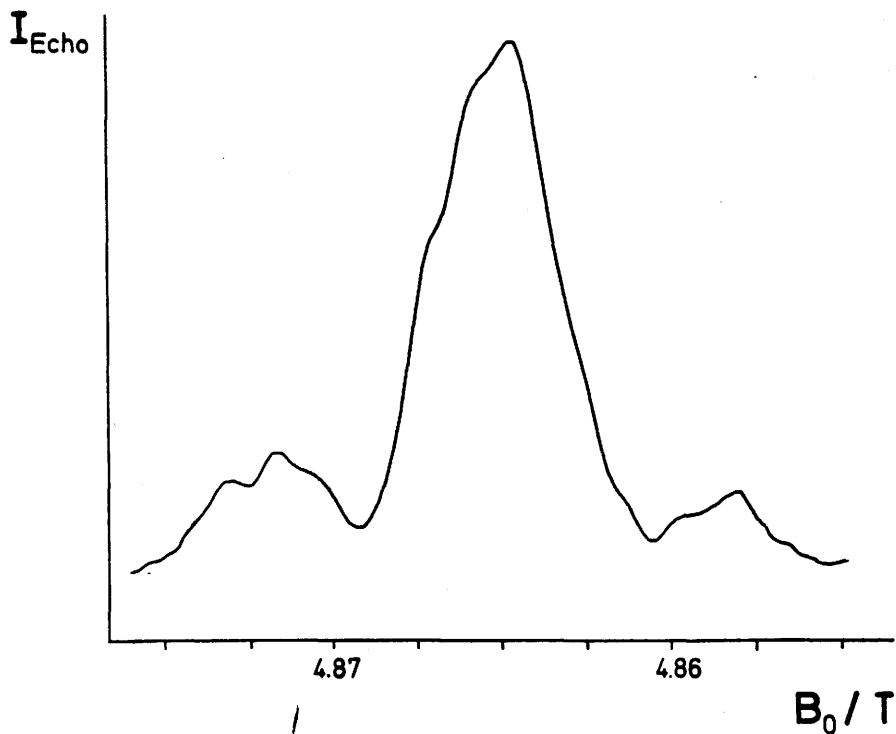


Abb.24 : Quadrupolgestörtes Spektrum eines getragenen Kupferkatalysators. (Spin-Echo-Profil bei 55.087 MHz)

3.1.3.4. Relaxation

Befindet sich ein System von magnetischen Kernmomenten in einem statischen Magnetfeld, so sind die Besetzungszahlen der einzelnen Niveaus durch eine Boltzmannverteilung gegeben. Das Niveau i mit dem magnetischen Moment μ_z^i hat im magnetischen Feld $\vec{B} \parallel \vec{e}_z$ eine Besetzungszahl N_i :

$$N_i \sim \exp \left(- \frac{\mu_z^i B}{kT} \right) \quad (57)$$

Wird diese Verteilung von außen gestört, so relaxiert das System

durch Umklapp-Prozesse der Spins, die durch die Kopplung zwischen dem Spinsystem und anderen Freiheitsgraden des Gitters ("Wärmebad") vermittelt werden, wieder in seinen ursprünglichen Zustand. Dieser Relaxationsmechanismus heißt longitudinale- oder Spin-Gitter-Relaxation.

Im Gleichgewichtszustand existiert in einer Probe im Magnetfeld keine transversale Magnetisierung. Eine solche kann durch einen äußeren Hochfrequenzpuls präpariert werden. Im klassischen Bild entspricht eine transversale Magnetisierung einer Phasenbeziehung zwischen den einzelnen, mit der Larmorfrequenz rotierenden magnetischen Spinmomenten. Unter anderem aufgrund von Kopplungen innerhalb des Spinsystems geht diese Phasenbeziehung und damit die transversale Magnetisierung verloren. Dieser Vorgang heißt transversale- oder Spin-Spin-Relaxation.

Falls die Energieniveaus der Kerne im Magnetfeld äquidistant sind, läßt sich die Relaxation durch die phänomenologischen Blochgleichungen beschreiben:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = (\vec{M} \times \vec{B}) - \left(\frac{\vec{M}_x}{T_2}, \frac{\vec{M}_y}{T_2}, \frac{\vec{M}_z - \vec{M}_0}{T_1} \right) \quad (58)$$

M: Magnetisierung der Probe $\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i$ V: Volumen
 T_1 : Spin-Gitter-Relaxationszeit
 T_2 : Spin-Spin-Relaxationszeit

Die Gleichungen führen zu exponentiellen Relaxationsgesetzen. Für M_z gilt beispielsweise:

$$M_z(t) = M_z(\infty) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right) + M_z(0) \quad (59)$$

In Systemen, bei denen die Energieniveaus, z.B. aufgrund der Quadrupolwechselwirkung alle nicht äquidistant sind, gilt ein einfaches Relaxationsgesetz wie Gl.(59) nicht mehr. Es wird im allgemeinen so viele verschiedene Beiträge zum zeitlichen Relaxationsgesetz geben, wie es Übergänge zwischen den Energieniveaus gibt. liegen (Lit.70,71).

Spin - Gitter - Relaxation in Metallen :

In Metallen setzt sich die Spin - Gitter - Relaxationszeit analog zur Knight - Verschiebung aus mehreren Termen zusammen. Es gilt für den Gesamtbeitrag (Lit.37,64,72):

$$(T_1^{-1}) = (T_1^{-1})_{N,N} + (T_1^{-1})_k + (T_1^{-1})_{orb} + (T_1^{-1})_{dip} + (T_1^{-1})_Q \quad (60)$$

$(T_1^{-1})_{N,N}$: Der Hamiltonoperator für die dipolare Wechselwirkung der Kernmomente (Gl.(38)) enthält eine nichtsäkulare Komponente mit nichtverschwindenden Matrixelementen für $\Delta m_I = \pm 1, 2$. Aufgrund von Gitterschwingungen werden die Dipolfelder zeitabhängig und in ihrem Spektrum sind auch Terme mit der Resonanzfrequenz des Kernspins enthalten, wodurch Übergänge induziert werden können. Der Prozess kann als inelastische Streuung eines Gitterphonons am Kern verstanden werden. $(T_1^{-1})_{N,N}$ ist mindestens eine Größenordnung kleiner als die anderen Beiträge (Lit.64)

$(T_1^{-1})_k$: Dieser Term hat seinen Ursprung in der Hyperfeinkontaktwechselwirkung der s - artigen Elektronen mit dem Kernmoment am Kernort. Der Mechanismus kann als inelastische Streuung eines Elektrons am Kern verstanden werden, wobei das Elektron die Übergangsenergie zwischen zwei Kernzeemanniveaus aufnimmt oder abgibt. Es gilt:

$$(T_1^{-1})_k^S = \frac{\pi k}{\hbar} (\hbar \gamma_N B_S^{HF} n_S(E_F))^2 \quad (61)$$

B_S^{HF} : wie in Gl.(48).

Analog zur Knight - Verschiebung können auch nicht - s - Elektronen über die Corepolarisation einen Beitrag zur Hyperfeinkontaktwechselwirkung und damit zur Relaxation leisten. $(T_1^{-1})_k$ setzt sich also aus zwei Termen $(T_1^{-1})_k^S$ und $(T_1^{-1})_k^{CP}$ zusammen.

Aus Gl.(61),(47) und (24) läßt sich die Korringabeziehung gewinnen, die allerdings nur für freie Elektronen erfüllt ist:

$$(T_1 T) K^2 = \frac{\hbar}{4\pi k} \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_N} \right)^2 = \zeta \quad (62)$$

Für reale Elektronen ist diese Beziehung nicht mehr erfüllt. Der Korringafaktor s beschreibt die Abweichung vom Verhalten des freien Elektronengases:

$$s = \frac{(T_1^{-1}) K^2}{\zeta} \quad (63)$$

Nach Pines (Lit.73) gilt:

$$s = \frac{n_f(E_F)}{n_r(E_F)} \frac{\chi_{\text{spin}}^r}{\chi_{\text{spin}}^f} \quad (64)$$

f : Index für freie Elektronen ; r : Index für reale Elektronen

Darüber hinaus wurde der Einfluß der Elektron-Elektron-Wechselwirkung untersucht (Lit.74). Sie hat keinen nennenswerten Einfluß auf die Größe von s .

$(T_1^{-1})_{\text{orb}}$: Dieser Term ist durch die Kopplung der Kernmomente mit den Orbitalmomenten der Elektronen verursacht, analog zur orbitalen Knight-Verschiebung. Die Beiträge der p- und der d-Elektronen haben verschiedene Form (Lit.37):

$$\begin{aligned} (T_1^{-1})_{\text{orb,p}} &= \frac{2}{9} \frac{\pi kT}{\hbar} (\hbar \gamma_N B_{\text{orb,p}}^{\text{HF}} n_p(E_F))^2 \\ (T_1^{-1})_{\text{orb,d}} &= \frac{2}{3} \frac{\pi kT}{\hbar} (\hbar \gamma_N B_{\text{orb,d}}^{\text{HF}} n_d(E_F))^2 f \left(2 - \frac{5}{3} f \right) \end{aligned} \quad (65)$$

f : Anteil der Elektronen mit t_{2g} - Symmetrie an $n_d(E_F)$

$(T_1^{-1})_{\text{dip}}$: Dieser Term hat in kubischen Systemen kein Analogon zur Knight-Verschiebung, da dort die dipolare Wechselwirkung zwischen den p- und d-artigen Elektronen und den Kernmomenten keinen Beitrag zu K , wohl aber zu T_1 liefert. Es gilt (Lit.37):

$$\begin{aligned} (T_1^{-1})_{\text{dip,p}} &= \frac{3}{10} (T_1^{-1})_{\text{orb,p}} \\ (T_1^{-1})_{\text{dip,d}} &= \frac{1}{49} \frac{\pi kT}{\hbar} (\hbar \gamma_N B_{\text{orb,d}}^{\text{HF}} n_d(E_F))^2 \left(\frac{5}{3} f^2 - 2f - 2 \right) \end{aligned} \quad (66)$$

$(T_1^{-1})_Q$: Auch die Quadrupolwechselwirkung liefert einen Beitrag zur Spin-Gitter-Relaxation. Ursache ist eine zeitlich fluktuierende Komponente der Quadrupolwechselwirkung, die der statischen überlagert ist und die durch zeitabhängige Gitterverzerrungen entsteht. In Metallen spielt nur der Teil der Quadrupolwechselwirkung für die Relaxation eine Rolle, der durch die von den Leitungselektronen erzeugten Feldgradienten entsteht. Es gilt (Lit.72) :

$$\begin{aligned} (T_1^{-1})_{Q,p} &= \frac{3}{10} \frac{4\pi^3 kT}{\hbar \mu_B^2} \left(\frac{e^2 c^2 Q}{I} \right)^2 \frac{2I+3}{2I-1} (n_p(E_F) B_{\text{orb,p}}^{\text{HF}})^2 \frac{3}{5} \\ (T_1^{-1})_{Q,d} &= \frac{3}{10} \frac{4\pi^3 kT}{\hbar \mu_B^2} \left(\frac{e^2 c^2 Q}{I} \right)^2 \frac{2I+3}{2I-1} (n_d(E_F) B_{\text{orb,d}}^{\text{HF}})^2 \frac{50}{49} \left(\frac{5}{6} f^2 - f + 1 \right) \end{aligned} \quad (67)$$

Im Vergleich zur dipolaren Relaxation nach Gl.(66) ist die Quadrupolrelaxation recht schwach. Es gilt die Abschätzung: (Lit.72)

$$\frac{(T_1^{-1})_Q}{(T_1^{-1})_{\text{dip}}} = \left(\frac{e^2 c^2 Q}{\gamma_e \gamma_N \hbar^2 I} \right)^2 \frac{3}{10} \frac{2I+1}{2I-1} \quad (68)$$

Für viele Metalle ist die Quadrupolrelaxation um mindestens eine Größenordnung schwächer als die ohnehin oft schwache dipolare Relaxation und wird deshalb vernachlässigt. Selbst in amorphen Metallen wie z.B. CuNiP, in denen die Quadrupolwechselwirkung erheblich zur Linienbreite beiträgt, ist kein Quadrupolbeitrag zur Relaxation erkennbar (Lit.98).

3.1.3.5. NMR in Legierungen

Beim Einlegieren von Fremdatomen in ein Wirtsgitter wird in diesem die Translationsinvarianz aufgehoben, also die Symmetrie erniedrigt. Das hat mehrere Folgen. Zum einen sind nicht mehr alle Gitterplätze gleichberechtigt und die einzelnen Kerne erfahren nicht mehr alle die selben magnetischen Wechselwirkungen. Aus der einzigen Resonanzfrequenz oder Resonanzfeldstärke im reinen Metall wird eine Verteilung von Resonanzfrequenzen oder Feldstärken. Das führt zusätzlich zur schon behandelten Verbreiterung im reinen Metall zu einer inhomogenen Verbreiterung und eventuell zu einer Verschiebung des Resonanzübergangs. Zum andern können starke Quadrupoleffekte auftreten, falls die NMR-untersuchten Kerne ein Quadrupolmoment haben. Aufspaltung, Verbreiterung und Verschiebung der Resonanzlinien können die Folge sein (Lit.64,65).

3.1.3.6. NMR - Eigenschaften von Ag und Cu

In Tabelle 5 sind die Eigenschaften der NMR - aktiven Isotope von Ag und Cu sowie deren NMR - Empfindlichkeiten aufgeführt.

Kern	$\frac{\gamma}{2\pi} / \frac{\text{MHz}}{\text{T}}$	relative Empfindlichkeit	Spin	$Q / 10^{-28} \text{ m}^2$	natürliche Häufigkeit
^{63}Cu	11.287	$9.31 \cdot 10^{-2}$	$\frac{3}{2}$	-0.155	69.09 %
^{65}Cu	11.939	$1.14 \cdot 10^{-1}$	$\frac{3}{2}$	-0.145	30.91 %
^{107}Ag	1.720	$6.62 \cdot 10^{-5}$	$\frac{1}{2}$	0	51.35 %
^{109}Ag	1.982	$1.01 \cdot 10^{-4}$	$\frac{1}{2}$	0	48.65 %

Tabelle 5: Eigenschaften einiger Cu- und Ag-Kerne (Lit.75)

Die relative Empfindlichkeit ist auf eine gleiche Zahl von Protonen bei konstantem Feld bezogen.

Tabelle 6 enthält die verschiedenen Hyperfeinfelder, die in Ag und Cu von Bedeutung sind. Dem Wert des s-Hyperfeinfeldes liegt eine Berechnung von H. Ebert zugrunde (Lit.76), die anderen Werte sind von Asada et al. (Lit.37) übernommen.

Kern	B_s^{HF}	$B_{orb,p}^{HF}$	$B_{orb,d}^{HF}$
^{63}Cu	656.0	102.0	118.3
^{109}Ag	1148	162.7	136.4

Tabelle 6 : Hyperfeinfelder von Ag und Cu (Lit.37,76)
(in T)

In Tabelle 7 sind die verschiedenen Beiträge zur Knight - Verschiebung von Ag und Cu aufgeführt.

Kern	K_k^S	K_{VV}	K_k^{CP}	K_Σ	K_{exp}
^{63}Cu	0.151	0.069	0.004	0.224	0.238
^{109}Ag	0.350	0.048		0.398	0.520

Tabelle 7: Beiträge zur Knight - Verschiebung von Ag und Cu.
(in %)

K_k^S wurde aus Gl.(47) bestimmt mit B_s^{HF} aus Tabelle 6

K_{VV} wurde aus Gl.(52) mit X_{VV} aus Tabelle 3 und B_{orb}^{HF} aus Tabelle 6 berechnet.

K_k^{CP} ist (Lit.77) entnommen. Es werden von einigen Autoren auch höhere Werte angeführt, z.B. $K_k^{CP} = +0.03\%$ (Lit.78), was jedoch in Widerspruch zu anderen Abschätzungen steht (Lit.37,76).

Zumindest für Cu stimmt die Summe aus den berechneten Einzelbeiträgen gut mit dem experimentellen Wert überein.

In Tabelle 8 sind die wichtigsten Beiträge zur Spin - Gitter -Relaxation von Ag und Cu aufgeführt.

Kern	$(T_1^{-1})_k^s$	$(T_1^{-1})_{orb}$		$(T_1^{-1})_{dip}$		$(T_1^{-1})_k^{cp}$	$(T_1^{-1})_Q$	$(T_1^{-1})_{\Sigma}$	$(T_1^{-1})_{exp}$
		p	d	p	d				
^{63}Cu	0.612	0.025	0.104	0.007	0.007	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0.787	0.756
^{109}Ag	0.101	0.003	0.001	0.001	0.0001			0.104	0.1059

Tabelle 8: Beiträge zu $(T_1 T)^{-1}$ von ^{63}Cu und ^{109}Ag in Cu und Ag
(in $\text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$)

Die k-, orb- und dip-Beiträge sind aus Gl.(65-67) unter Benützung der Hyperfeinfelder aus Tabelle 6 und der Zustandsdichten aus Tabelle 2 berechnet. Der Faktor f in Gl.(66,67) beträgt 0.62 für beide Metalle (Lit.37). Der Corepolarisationswert ist eine Abschätzung von El-Hanany (Lit.77) und der Quadrupolterm wurde von Obata (Lit.72) abgeschätzt.

Für den Korringafaktor s aus Gl.(63) gibt Narath (Lit.79) an:

$$\text{Cu} : s = 1.83 \pm 0.15$$

$$\text{Ag} : s = 2.16 \pm 0.13$$

Die Temperaturabhängigkeiten von K und T_1 von Cu und Ag wurden von El-Hanani (Lit.77,80) untersucht.

Für Cu ist die Temperaturabhängigkeit sehr gering:

$$\text{Cu} : \frac{dK}{dT} \sim 10^{-5} \quad \frac{d(T_1 T)}{dT} \sim 1.4 \cdot 10^{-4} \quad \text{bei } T = 300 \text{ K}$$

Bei niedrigeren Temperaturen ist die Temperaturabhängigkeit noch kleiner. Sie ist wohl auf die Gitteraufweitung bei Erwärmung zurückzuführen analog zur Suszeptibilität in Gl.(26).

Bei Silber ist die Temperaturabhängigkeit um den Faktor 2.5 stärker.

3.2. Suszeptibilitätsmessungen

3.2.1. Prinzip der Messung

Die Suszeptibilitäten der Proben wurden mit einer von J. Abart aufgebauten und von W. Socher und I. Kain automatisierten Meßapparatur gemessen (Lit.81-83). Die Apparatur arbeitet nach der Faraday-Methode. Ein Elektromagnet mit zwei speziell geformten Polschuhen erzeugt ein Magnetfeld, das nur in Richtung der Verbindungsachse x der Polschuhe eine nennenswerte Komponente hat, in einer Richtung y senkrecht dazu jedoch inhomogen ist.

Die Probe mit dem Volumen V erfährt im Magnetfeld eine Magnetisierung, die durch die Summe der einzelnen orientierten atomaren magnetischen Momente $\vec{\mu}_i$ hervorgerufen wird. Es gilt

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i = \chi_V \frac{\vec{B}}{\mu_0} \quad (69)$$

M: Magnetisierung χ_V : Volumensuszeptibilität. V: Volumen

Die Kraft auf die Probe ist also:

$$\vec{F} = -\text{grad } E = \text{grad} (\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = \mu_x \frac{d}{dy} B_x \vec{e}_y = \frac{V}{\mu_0} \chi_V B_x \frac{d}{dy} B_x \vec{e}_y \quad (70)$$

E: Energie der Probe im Magnetfeld

Die für die Messung entscheidende Größe $B_x \frac{dB_x}{dy}$ ist ortsabhängig.

Sind die Proben hinreichend klein und wird der Probenort fixiert, so kann man sie als konstant betrachten und es gibt eine direkte Proportionalität zwischen χ_V und F und damit zwischen χ_{mol} und F:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{\mu}{\rho} \frac{\mu_0}{V \cdot B_x \cdot \frac{d}{dy} B_x} F = K \cdot F \quad (71)$$

K: Gerätekonstante ; μ : Molmasse ; ρ : Dichte

K muß dann während einer Meßreihe nur einmal bestimmt werden.

3.2.2. Die Apparatur zur Messung der Suszeptibilität

Kryostat:

Der Kryostat (Fa.Oxford) steht mit seinem unteren Ende zwischen den Polschuhen des Magneten. An seinem oberen Ende ist die Waage angebracht, an der die Probe (4) an einem langen Faden aus Nylon und Quarz hängt. Der innere Probenraum des Kryostaten kann mit der Pumpe (12) evakuiert und aus der Heliumflasche (9) über das Ventil (5) geflutet werden. Über das Ventil (6) kann der Probenraum auch mit der Diffusionspumpe (13) evakuiert werden. Diese Pumpe hat die Aufgabe, das Isoliervakuum aufrecht zu erhalten. Zwischen Isoliervakuum und Probenraum befinden sich Kühlschlangen, die den Kryostaten, der nach dem Prinzip des Durchflußkryostaten arbeitet, mit flüssigem Stickstoff oder Helium versorgen.

Waage:

Die Waage (Fa.Sartorius) hat drei Meßbereiche: 1.4, 14 und 140 mg mit den Genauigkeiten 0.1, 1 und 10 µg. Die Waage ist elektrisch kompensiert und kann auf Null tariert werden. Sie wird über eine externe Digitalanzeige (14) abgelesen.

Magnet:

Der wassergekühlte Elektromagnet (Varian) kann zusammen mit der Stromversorgung ein maximales Feld von 0.9 T erzeugen. Die Regelung des Feldes übernimmt der Feldstärkeregler, der den eingestellten Sollwert mit dem mit der Hallsonde (3) gemessenen Wert vergleicht und die Stromversorgung dementsprechend ansteuert.

Temperaturregelung:

Die Temperatur wird mit dem Thermoelement (1) gemessen und wird in der Temperaturregeleinheit angezeigt. Die Pumpe (11) pumpt über ein einstellbares Ventil (7) kaltes Helium aus (8) durch die Kühlschlangen des Kryostaten. Durch Heizung des Heizelementes (2) hält die Regeleinheit die voreingestellte Temperatur bis auf 0.1 K genau konstant.

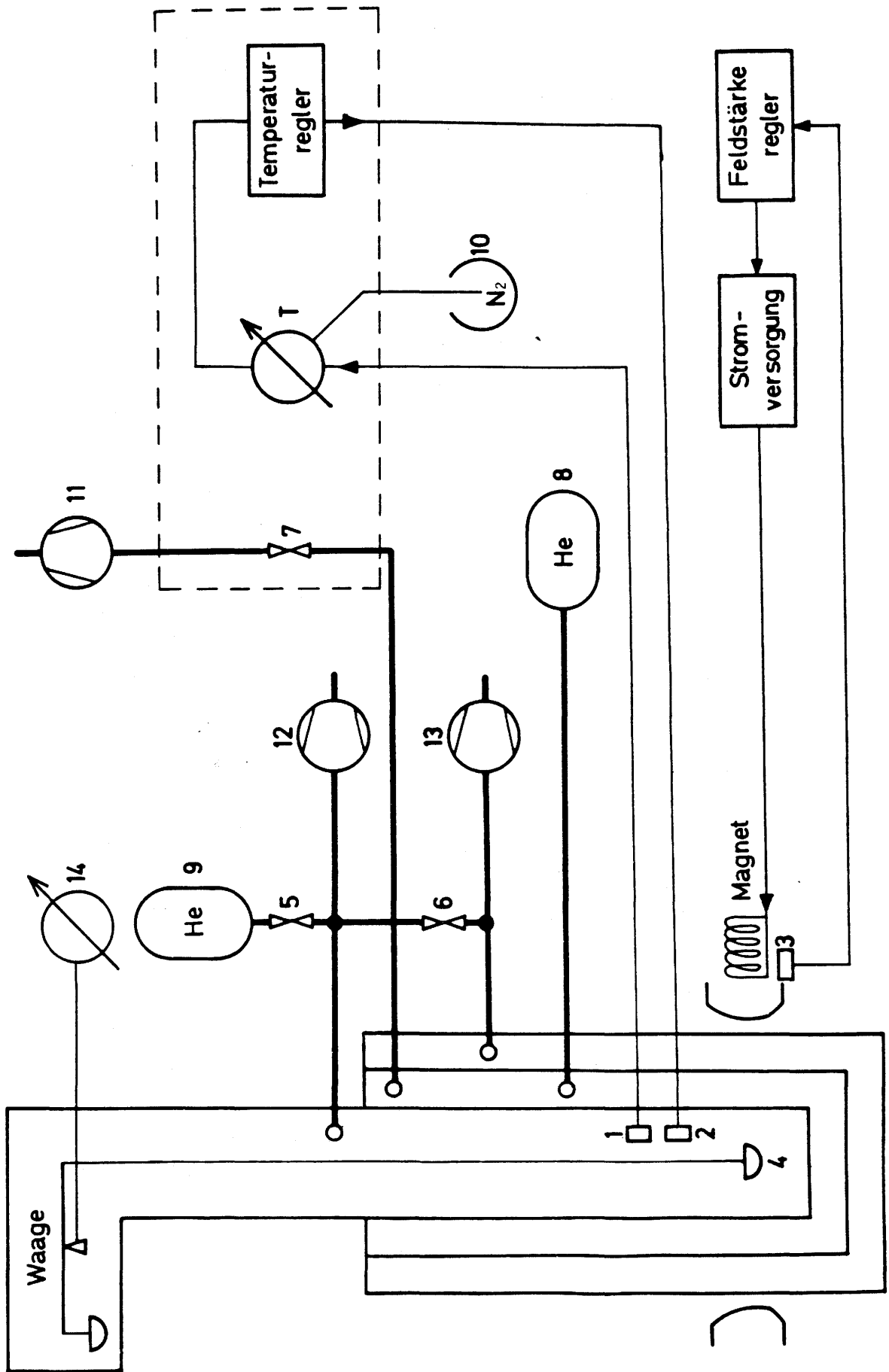


Abb.25 : Apparatur zur Messung der Suszeptibilität (Schema)

3.2.3. Vorgehensweise bei den Messungen

Alle neun Zusammensetzungen der AgCu-Legierungen sowie reines Silber wurden vermessen. Für jede Probe wurden die Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Feldstärke gemessen. Die Temperaturen wurden auf 295, 250, 200, 150, 120, 100, 80 und 40 K eingestellt, die Feldstärken wurden zwischen 0.4 und 0.9 T in Schritten von 50 mT variiert. Niedrigere Temperaturen als 40 K konnten mit dem derzeit zur Verfügung stehenden Kryostaten nicht erzielt werden.

Die Proben wurden vor dem Einhängen in den Kryostaten in Trichloräthylen gereinigt und in ein Quarzgefäß von ca. 50 mg Masse eingefüllt. Für das leere Gefäß wurde ebenfalls eine Meßreihe gemacht. Um Abdampferscheinungen auf der Probe zu minimieren, die bei der sehr hohen Empfindlichkeit der Waage zu unkontrollierbaren Schwankungen des Gewichts führen können, wurden die Proben schon 24 Stunden vor der Messung in die Apparatur eingehängt. Dann wurde der Probenraum dreimal evakuiert und mit Helium geflutet, schließlich auf 10^{-4} mbar evakuiert.

Bei den Messungen wurde vor jedem Temperaturwechsel der Probenraum mit Heliumgas auf ca. 1 mbar aufgefüllt, um Wärmeleitung zwischen den Kühlschlangen und der Probe zu ermöglichen. Nach ca. 30 Minuten Wartezeit wurde der Probenraum dann wieder evakuiert. Die Gewichtsdrift konnte mit diesen Maßnahmen auf 0.2 µg begrenzt werden.

Um die Restdrift zu kompensieren, wurde ein Korrekturverfahren angewandt. Der Zeitpunkt der Ablesung jedes Gewichtswertes wurde gemessen und die nach Ende einer Meßserie (11 Feldstärkewerte) noch verbliebene Drift unter Annahme der Zeitlinearität der Drift auf die einzelnen abgelesenen Gewichtswerte angerechnet.

Zur Bestimmung der Gerätekonstante K in Gl.(71) wurde eine Messung an einer Referenzprobe mit genau bekannter Suszeptibilität gemacht.

Als Referenz diente die Substanz $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ mit einer Massensuszeptibilität von $2.067 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{kg}$ ($= 16.45 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$) (Lit.84).

Die Suszeptibilität der Probe berechnet sich dann wie folgt:

$$\chi_x = \frac{m_{\text{ref}} \chi_{\text{ref}}}{F_{\text{ref}} - F_{\text{leer}}} \frac{F_x - F_{\text{leer}}}{m_x} \quad (72)$$

F : Kraft auf die Proben ; m : Massen der Proben ;

x, ref, leer : Indizes der Probe, der Referenz und des Leergefäßes

3.2.4. Auswertung der Messungen

Gl.(72) liefert für jede Probe eine Schar von feld- und temperaturabhängigen Meßwerten $\chi_x(B, T)$.

Die Feldabhängigkeit der Meßwerte ist durch ferromagnetische Verunreinigungen (z.B. Fe-Cluster) verursacht, die im Probenmaterial enthalten sind. Die Magnetisierung der ferromagnetischen Verunreinigungen steigt mit dem Feld an und erreicht bei einer Sättigungsfeldstärke B_S einen Höchstwert, die Sättigungsmagnetisierung M_S . Für $B \ll B_S$ gilt:

$$M = M_{dp} + M_{ferro}(B) \quad (73)$$

M_{dp}, M_{ferro} : Magnetisierungen der feldunabhängigen dia- und paramagnetischen und der ferromagnetischen Anteile in der Probe.

Für $B \gg B_S$ ist $M_{ferro}(B) = M_S = \text{konst.}$ und es gilt:

$$\chi_x = \frac{M}{B} = \chi_{dp} + \frac{M_S}{B} \quad (74)$$

Wird χ_x gegen B^{-1} aufgetragen, so ergeben sich für Feldstärken oberhalb der Sättigungsmagnetisierung Geraden. Der Ordinatenabschnitt auf der X-Achse ist dann χ_{dp} . In Abb.26 ist eine solche Auftragung für eine Messung an $Ag_{50}Cu_{50}$ zu sehen:

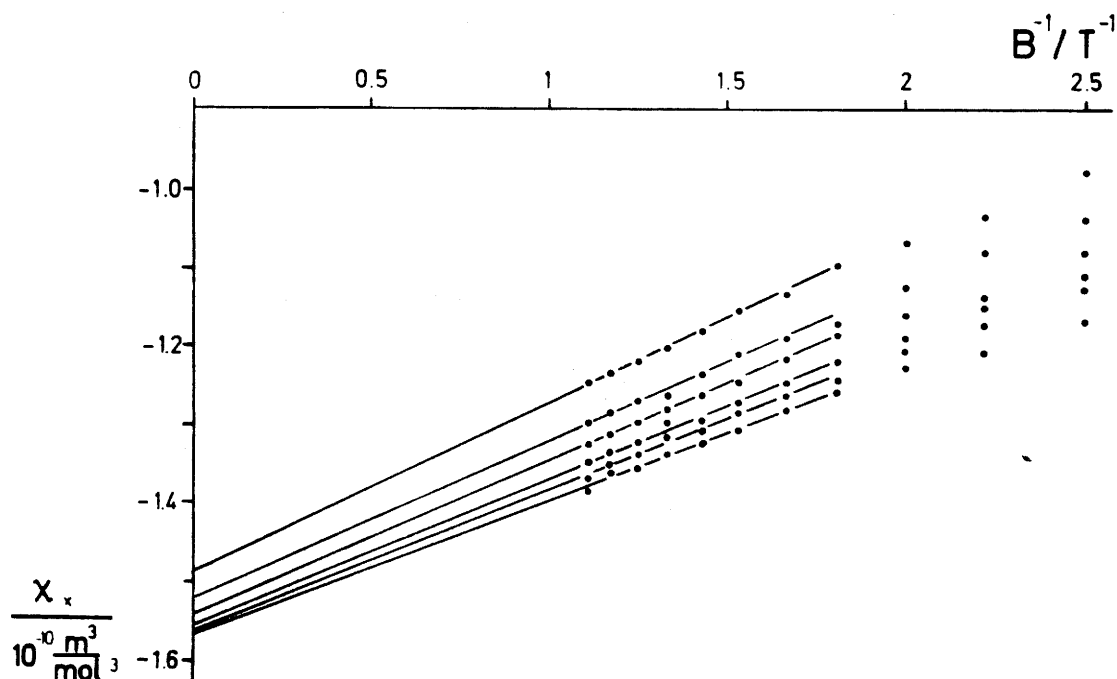


Abb.26: Abhängigkeit von χ_x von B^{-1} bei verschiedenen Temperaturen (von oben: 80, 120, 160, 200, 250, 295 K)

Nach der Eliminierung von Verfälschungen durch ferromagnetische Verunreinigungen enthält X_{dp} nur noch feldunabhängige Beiträge. Es können auf diese Weise auch ferromagnetische Verunreinigungseffekte korrigiert werden, die um ein Vielfaches größer sind, als die eigentliche Metallsuszeptibilität. Einige Proben wiesen bei allen Feldstärken eine positive Suszeptibilität auf, während die Metallsuszeptibilität durchweg negativ ist. Bei allen Proben bis auf eine ($Ag_{40}Cu_{60}$) war die Restsuszeptibilität nach der Korrektur negativ.

Die Temperaturabhängigkeit von X_{dp} ist auf zwei verschiedene Einflüsse zurückzuführen:

- Die Temperaturabhängigkeit der Legierung selbst macht sich bemerkbar. Es tritt ein quadratischer Temperaturterm auf (siehe Gl.(26)).
- In der Probe vorhandene paramagnetische Verunreinigungen wie z.B. isolierte Eisenatome tragen einen Curie-term zur Suszeptibilität bei.

Der Meßwert hat also die Form

$$X_{dp} = X + X_p = X(0)(1 + a T^2) + \frac{C}{T} \quad (75)$$

X : Suszeptibilität der Legierung

X_p : Suszeptibilität der paramagnetischen Verunreinigungen

C, a : Curiekonstante und Temperaturkoeffizient

Eine Möglichkeit, die drei Größen $X(0)$, a und C zu bestimmen besteht darin, die gemessenen Werte im Funktionenraum $L(1; T^2, \frac{1}{T})$ diskret

zu approximieren (etwa in der $\| \cdot \|_2$ -Norm). Diese Aufgabe ist universell und eindeutig lösbar (Lit.85). H. Ebert hat diese Methode auf Messungen an Legierungen des Systems AgPt angewandt (Lit.29).

In diesem Fall verspricht diese Methode jedoch keinen Erfolg da

- aufgrund der zu geringen Leistungsfähigkeit des derzeit verfügbaren Kryostaten keine Meßwerte für den Tieftemperaturbereich ($T \leq 40$ K), in dem sich X_p stark ändert, zu erhalten waren.
- der Temperaturkoeffizient a von X in AgCu sehr klein ist.

Deshalb können zwar $X(0)$ und C mit einiger Genauigkeit bestimmt werden, nicht aber a . Es mußte deshalb auf die Bestimmung von a

verzichtet und $a=0$ angenommen werden. Die Suszeptibilität $X(0)$ wurde graphisch bestimmt. Abb.27 zeigt die Auftragung der Werte X_{dp} aus Abb.26 gegen T^{-1} . Wie aus Gl.(75) ersichtlich, ist der Achsenabschnitt auf der X-Achse dann die gesuchte Suszeptibilität $X(0)$. Diese Auswertung führte für alle Zusammensetzungen von AgCu bis auf zwei ($Ag_{20}Cu_{80}$ und $Ag_{70}Cu_{30}$) zu befriedigenden Ergebnissen.

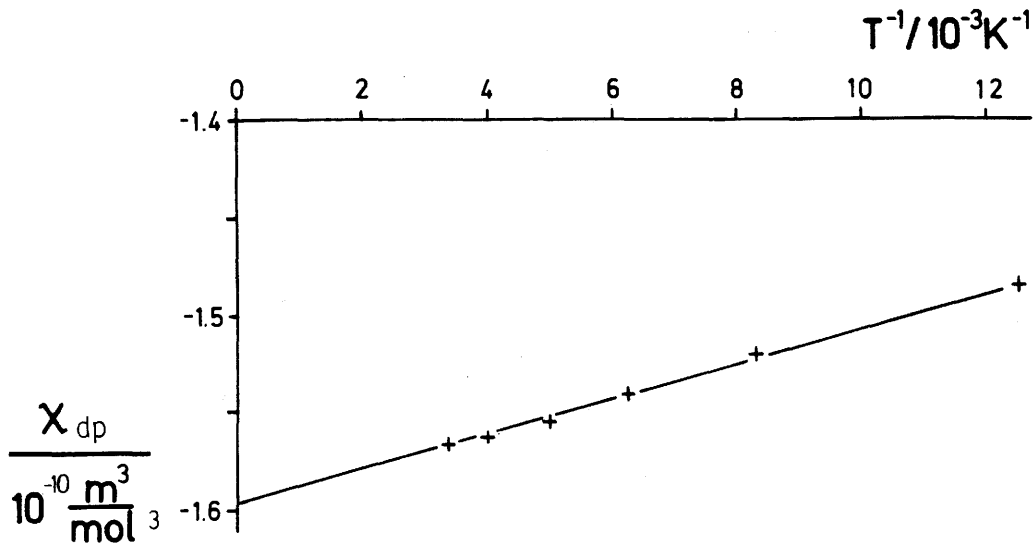
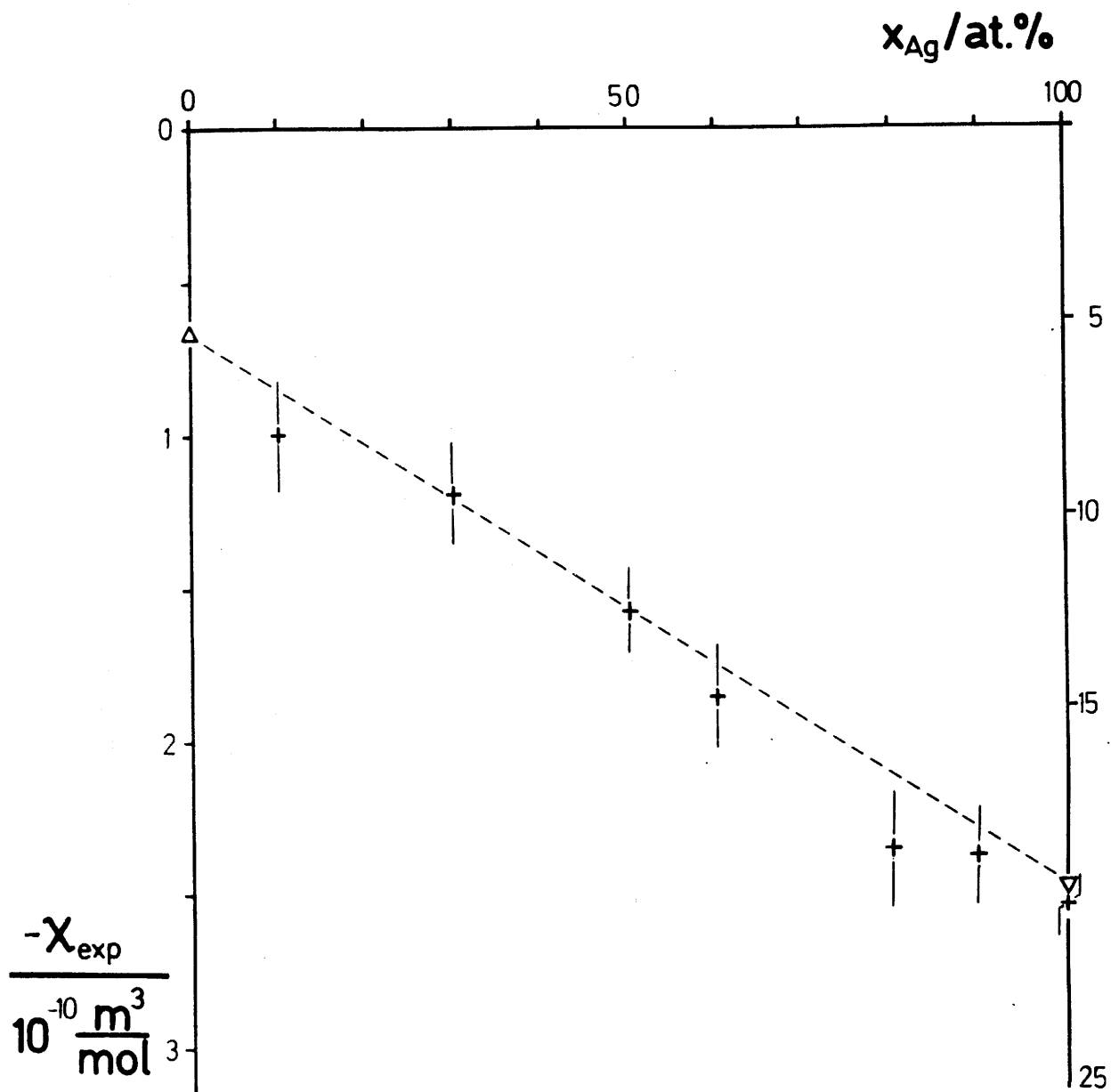


Abb. 27 : Temperaturabhängigkeit von X_{dp} von $Ag_{50}Cu_{50}$

3.2.5. Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen

In Abb.28 sind die Endergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen für alle Legierungen eingezeichnet und in Tabelle 8 noch einmal zusammengestellt.

Um den Fehler abschätzen zu können, wurden von $Ag_{50}Cu_{50}$ drei und von reinem Silber zwei Messungen gemacht. Der Vergleich der Messung an Silber mit dem Literaturwert (Lit.55) zeigte, daß kein systematischer Fehler vorliegt. Der Fehler wurde also aus der Streuung der Messung bestimmt.



$x_{\text{Ag}} / \%$	$\chi_{\text{exp}} / 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol}$	Fehler \pm	Autor	
0	-0.663	0.006	Lit.46	Δ
10	-0.99	0.17	} eigene Messung	+
30	-1.20	0.16		
50	-1.58	0.13		
60	-1.86	0.17		
80	-2.36	0.19		
90	-2.39	0.16		
100	-2.55	0.09	Lit.55	∇
100	-2.48	0.007		

Abb.28 und Tabelle 9 : Meßergebnisse für die Suszeptibilität von AgCu (rechts: $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$)

3.3. Kernspinresonanzmessungen

3.3.1. Prinzip der gepulsten Kernspinresonanz (NMR)

3.3.1.1. Grundlagen

Um die Wirkungsweise der gepulsten NMR besser verstehen zu können, führt man das Konzept des rotierenden Koordinatensystems ein. Im folgenden soll klassisch argumentiert werden, was, wie man zeigen kann, zu den gleichen Ergebnissen führt wie eine strenge quantenmechanische Betrachtung (Lit.75).

Im Laborsystem S lautet die ungestörte Bewegungsgleichung einer Magnetisierung \vec{M} im Magnetfeld $\vec{B}_0 \parallel \vec{e}_z$:

$$\frac{d}{dt} \vec{M} = \gamma (\vec{M} \times \vec{B}_0) \quad (76)$$

Transformiert man in ein System, das um \vec{e}_z rotiert, so folgt mit der Operatoridentität (Lit.86) :

$$\left(\frac{d}{dt} \right) = \left(\frac{d}{dt} \right)' + \vec{\omega} \times \cdot \quad (77)$$

die Gleichung:

$$\frac{d}{dt} \vec{M}' = \gamma (\vec{M}' \times \vec{B}_{\text{eff}}) \quad , \quad \vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \quad (78)$$

Gestrichene Größen beziehen sich auf das rotierende System S'. Rotiert S' mit der Larmorfrequenz ω_L (im richtigen Drehsinn), so wird $\vec{B}_{\text{eff}} = 0$ und \vec{M}' stationär.

Detektion einer Magnetisierung \vec{M}' vom Laborsystem aus:

Existiert im System S', das mit ω_L rotiert, eine Magnetisierung $\vec{M}' = (M'_x, M'_y, M'_z) = \text{konst.}$, so erhält man im Laborsystem eine nichtkonstante, zeitabhängige Magnetisierung \vec{M} , die in der (x,y)-Ebene um die z-Achse rotiert:

$$\begin{aligned} M_z &= M'_z \\ M_y &= (M_x'^2 + M_y'^2)^{1/2} \sin(\omega_L t + \alpha) \\ M_x &= (M_x'^2 + M_y'^2)^{1/2} \cos(\omega_L t + \alpha) \end{aligned} \quad (79)$$

Diese Situation ist in Abb.29 dargestellt:

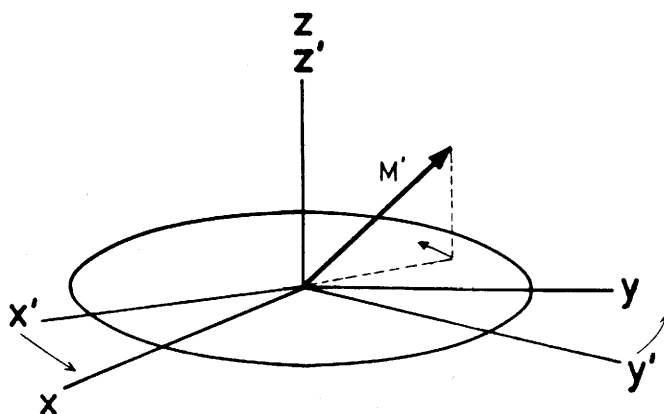


Abb. 29 : Detektion einer Magnetisierung

In einer Spule mit Achse in x-Richtung wird diese zirkular polarisierte Magnetisierung ein Wechselfeld induzieren, das ausgewertet werden kann. Auf diese Weise können nur transversale Magnetisierungen nachgewiesen werden.

Aufbau und Veränderung einer Magnetisierung vom Laborsystem aus:

Erzeugt man durch ein zeitlich veränderliches Wechselfeld in einer Spule mit Achse in x-Richtung im Laborsystem eine zeitlich veränderliche magnetische Induktion der Form:

$$\vec{B}_1(t) = B_x \vec{e}_x \sin(\omega_L t + \alpha) \quad (80)$$

so enthält diese neben einer uninteressanten Komponente, die im entgegengesetzten Sinne rotiert wie S' , eine Komponente, die im selben Drehsinn rotiert wie S' . Im rotierenden System S' ($\omega = \omega_L$) ist \vec{B}_1' dann ein stationärer Vektor in der (x', y') -Ebene mit dem Winkel α zur x' -Achse. Im Resonanzfall lautet die Bewegungsgleichung einer Magnetisierung M' in S' :

$$\frac{d}{dt} \vec{M}' = \gamma (\vec{M}' \times \vec{B}_{\text{eff}}) = \gamma (\vec{M}' \times \vec{B}_1') \quad (81)$$

Sei z.B. $M'(0) = M_z'(0)$ und $\alpha=0$ in Gl.(80). Dann dreht sich M' unter dem Einfluß von B_1' aus der z' -Richtung in die y' -Richtung, dann

weiter in die $-z'$ - Richtung usw. Der Drehwinkel φ ist dabei:

$$\varphi(t) = \omega_1 t = \gamma B_1 t \quad (82)$$

Wird nach einer Drehung um den Winkel φ das B_1 - Feld abgeschaltet, so ändert der M' -Vektor seine Richtung nicht. Ist $\varphi = \pi/2$ (π), so spricht man von einem $\pi/2$ (π) - Puls. In Abb.30 ist die Wirkung von Pulsen mit $\varphi < \pi/2$, $\varphi = \pi/2$ und $\varphi = \pi$ veranschaulicht:

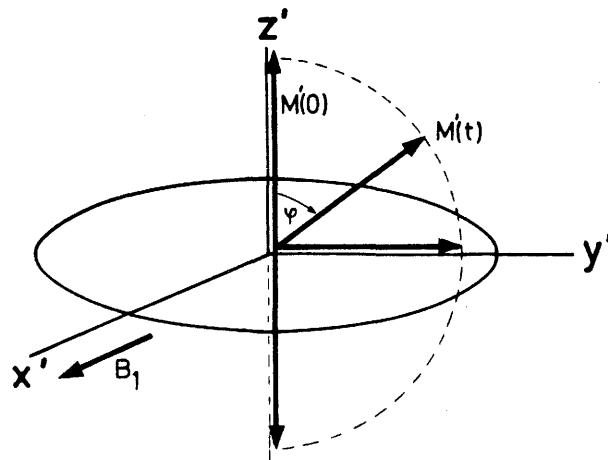


Abb. 30 : Präparierung einer Magnetisierung

Setzt man in Gl.(80) $\alpha = \pi/2, \pi, 3\pi/2$, so dreht sich die Magnetisierung in die anderen Koordinatenrichtungen, und es kann jede gewünschte Magnetisierung präpariert werden.

3.3.1.2. Freier Induktionszerfall und Spin - Echo

Wirkt auf eine Probe mit der Gleichgewichtsmagnetisierung $\vec{M}' \parallel \vec{e}_z$ ein $\pi/2$ -Puls, so wird \vec{M}' in die (x', y') - Ebene gedreht. (Abb.31a) Die so entstandene transversale Magnetisierung ist jedoch nicht stabil. Feldinhomogenitäten und die Spin - Spin - Relaxation bewirken einen allmählichen Abbau der transversalen Magnetisierung, wobei der erste Einfluß reversibel, der zweite irreversibel ist. Der Abbau macht sich durch ein Auffächern der einzelnen Spinmagnetisierungsvektoren bemerkbar (Abb.31b). Die in der Empfängerspule in x' -Richtung induzierte Spannung nimmt ab. Dieses abklingende Signal heißt freier Induktionszerfall (FID). Nach dem ersten Puls in Abb.32 ist ein FID zu sehen.

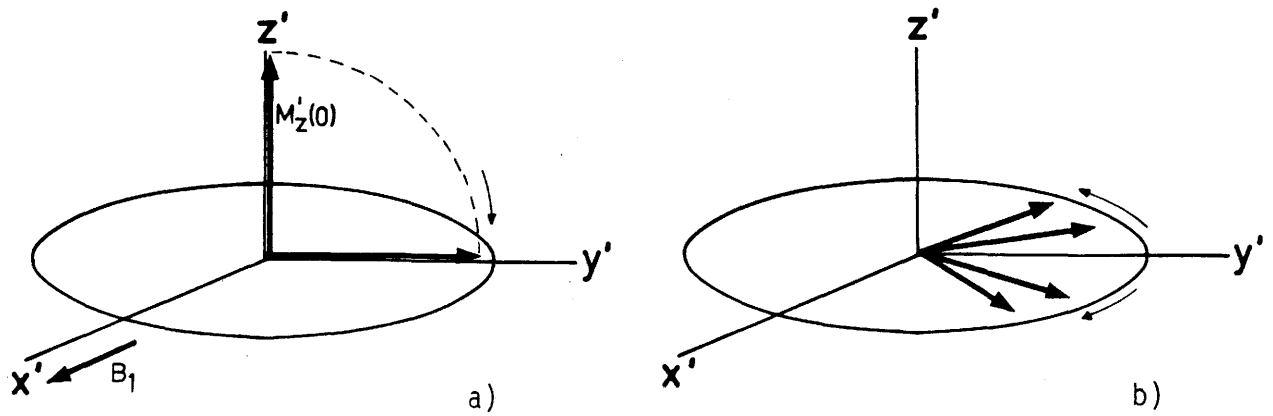


Abb. 31 : Magnetisierungsvektoren beim FID

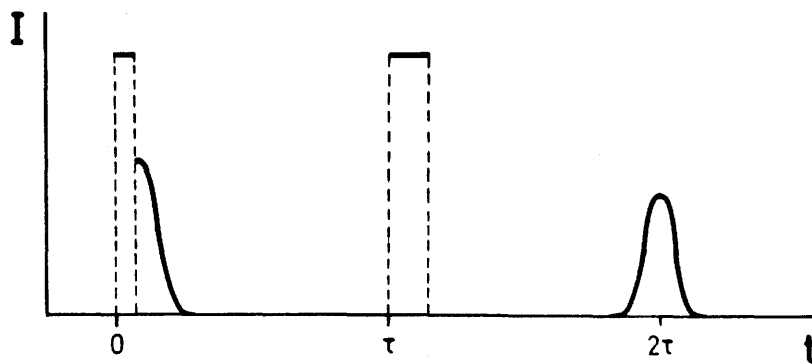


Abb.32 : FID und Spin - Echo (Schema)

Bei schnell abklingenden FID-Signalen ist die Totzeit des Empfängers oft zu lang und das Signal kann nicht beobachtet werden. Um trotzdem ein Signal aufnehmen zu können, kann nach einer Zeit τ ein π -Puls an das System angelegt werden. Durch diesen werden die sich auffächernden einzelnen Magnetisierungsvektoren um 180° so gedreht, daß sie wieder in der (x',y') -Ebene liegen, jetzt aber wieder zusammenlaufen (Abb.33a). Nach einer Zeit τ nach dem zweiten Puls ist der reversible Teil der Defokussierung wieder rückgängig gemacht, und eine Magnetisierung in $-y'$ -Richtung kann beobachtet werden (Abb.33b). Das dadurch induzierte Signal heißt Spin-Echo. Der zeitliche Verlauf des Vorgangs ist in Abb.32 zu sehen. Das Spin-Echo besteht aus zwei FID, die Rücken an Rücken aneinandergestellt sind. Die Amplitude des Echos nimmt ab, wenn die Zeit τ vergrößert wird, da die Spin-Spin-Relaxation für einen zunehmenden irreversiblen Abbau der transversalen Magnetisierung sorgt.

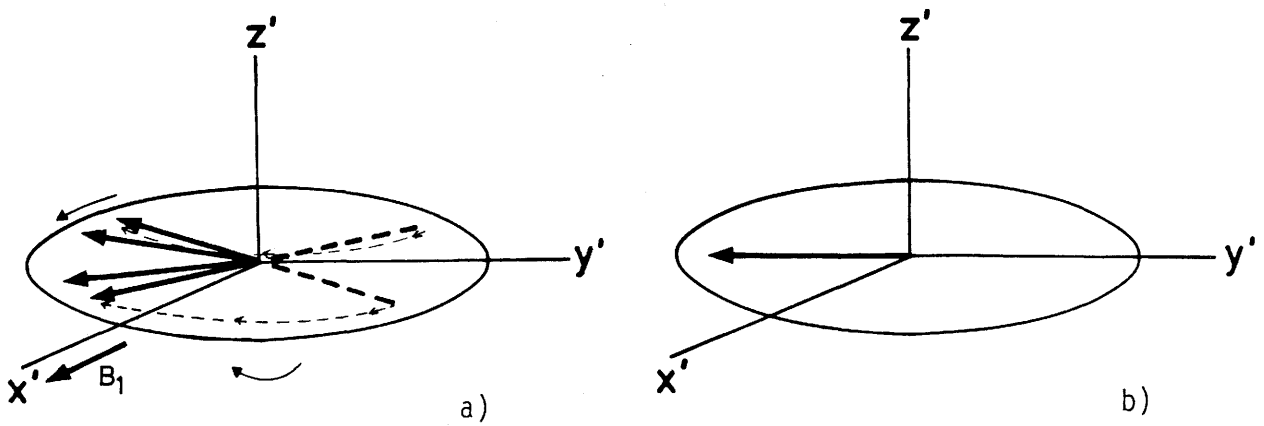


Abb. 33 : Magnetisierungsvektoren beim Spin - Echo

Abb. 34 zeigt einen FID, der an ^{63}Cu in $\text{Ag}_{10}\text{Cu}_{90}$ bei einer Frequenz von 55.11 MHz und einer Feldstärke von 4.8707 T beobachtet wurde. Es wurde knapp neben der Resonanz gemessen, so daß im FID Schwebungen zu sehen sind:

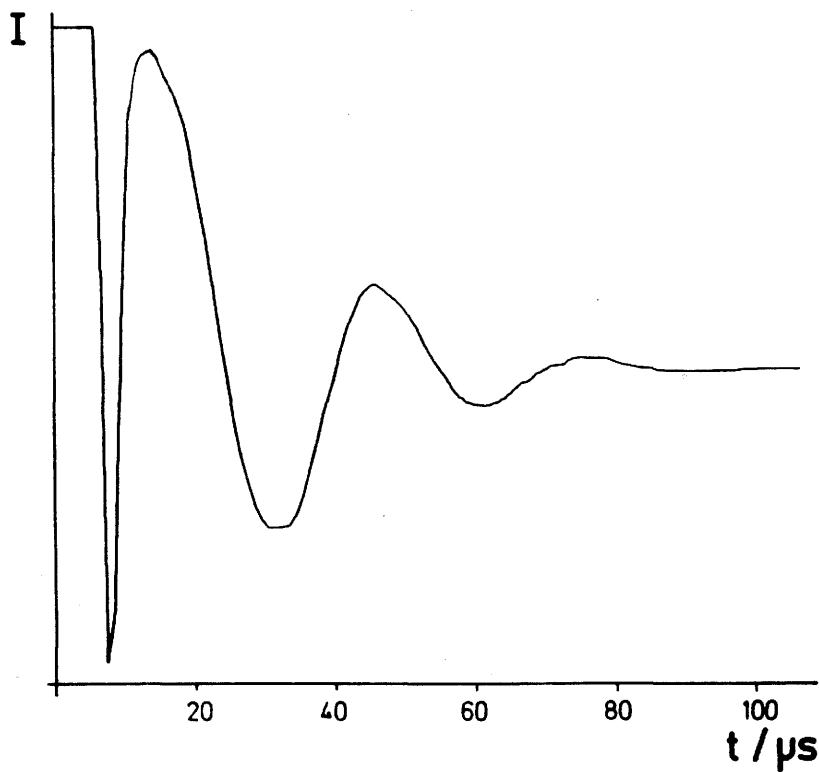


Abb. 34 : FID an ^{63}Cu in $\text{Ag}_{10}\text{Cu}_{90}$ (20 Akkumulationen)
t: Zeit nach dem Pulsanfang (Pulslänge 6 μs)
I: Intensität des Signals

Abb.35 zeigt ein Spin-Echo, das an ^{63}Cu in $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$ bei einer Frequenz von 55.1 MHz und einer Feldstärke von $B_0 = 4.8705 \text{ T}$ beobachtet wurde:

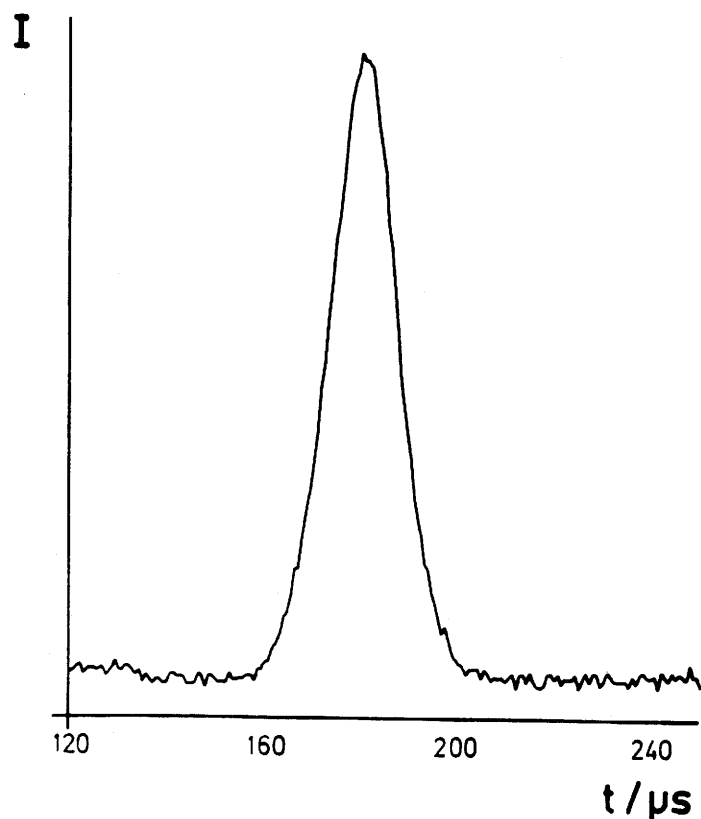


Abb. 35 : Spin - Echo an ^{63}Cu in $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$ (10 Akkumulationen)
t : Zeit nach dem π - Puls
I : Echointensität (Integral)

3.3.1.3. Messung der Knight - Verschiebung

Es wurden zwei verschiedene Methoden angewandt, um die Knight - Verschiebung zu bestimmen:

Die eine Methode besteht darin, die Schwebungsfrequenz eines FID oder eines Spin - Echos für Frequenzen, die von der Resonanzfrequenz abweichen, zu bestimmen und daraus die Resonanzfrequenz zu berechnen (bei konstanter Feldstärke). Es ist zweckmäßig, zur Steigerung der Genauigkeit für eine Reihe von verschiedenen Frequenzen die Schwebungsfrequenzen und daraus die Resonanzfrequenzen zu bestimmen und den Mittelwert zu bilden.

Bei der anderen Methode wird ein Spin-Echo-Profil aufgenommen. Dabei wird mit einer Hahnsequenz ($\pi/2 - \pi$ - Pulsfolge) aus der Gleichgewichtsmagnetisierung ein Spin-Echo erzeugt. Im Resonanzfall ist das Echo maximal. Beim Verlassen der Resonanzbedingung fällt die Intensität des Spin-Echos ab. Die Form der Resonanzlinie hängt dabei von vielen Faktoren ab. Im einfachsten Fall ($I = 1/2$) gilt nach der Rabigleichung (Lit.87) eine lorentzförmige Feldabhängigkeit.

Um ein genaues Maß für die Intensität des Echos zu bekommen, wurde das Integral über das Echo gebildet. Zu beachten war außerdem noch, daß nach einer Pulsfolge genügend Zeit zur Verfügung stehen muß, damit sich die Gleichgewichtsmagnetisierung wieder einstellen konnte. Gemessene Spin-Echo-Profile sind in Abb.24 und 43 zu sehen.

3.3.1.4. Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit

Zur Bestimmung der T_1 -Zeit in Metallen kommen die einfachen Pulsfolgen, wie sie bei der NMR an schmalen Linien angewendet werden (z.B. die $\pi - \pi/2$ - Pulsfolge) nicht in Betracht, da wegen der großen Linienbreite eine vollständige Sättigung mit einem Puls nicht zu erreichen ist. Bei den sehr breiten Linien quadrupolgestörter Linien ist eine Sättigung noch schwerer zu erreichen. Zur Einstellung eines Anfangszustands $M_z \sim 0$ wurde deshalb ein Sättigungskamm aus ca. 50 Pulsen verwendet, die einen Abstand von einem Mehrfachen der T_2 - Zeit hatten. Ein Sättigungskamm baut durch wiederholtes Umklappen der Magnetisierung in die (x, y) - Ebene die Gleichgewichtsmagnetisierung schrittweise bis auf einen unvermeidlichen Rest ab. Nach dem letzten Puls des Sättigungskamms beginnt sich die Magnetisierung wieder aufzubauen. Die Zeitkonstante dieses Aufbaus ist die T_1 - Zeit. Eine nach der Verzögerungszeit t_d wirkende Hahnsequenz erzeugt dann ein Spin-Echo, dessen Intensität proportional zu $M_z(t_d)$ ist. Durch Variation von t_d erhält man den zeitlichen Verlauf von $M_z(t)$. Abb.36 zeigt den zeitlichen Verlauf einer Pulsfolge zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 , Abb.37 das Ergebnis einer T_1 - Messung an $\text{Ag}_{20}\text{Cu}_{80}$.

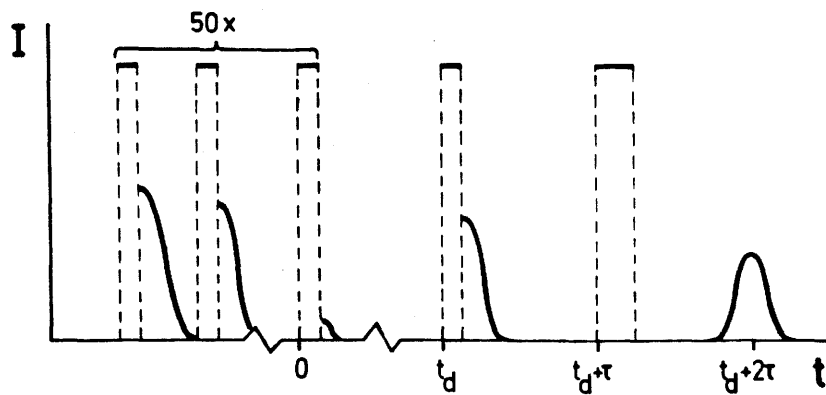


Abb.36 : T_1 - Messung im Schema

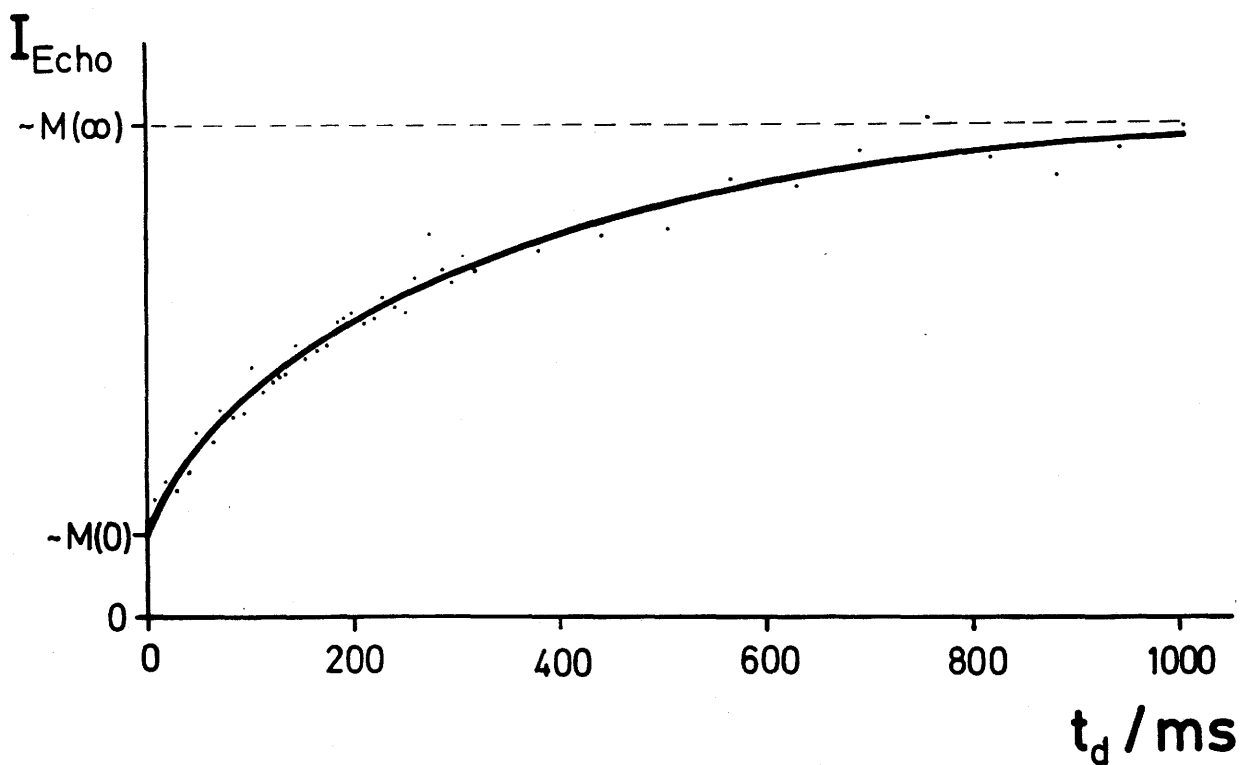


Abb. 37 : T_1 - Messung an ^{63}Cu in $\text{Ag}_{20}\text{Cu}_{80}$ (55.18 MHz , 4.8765 T)

Punkte : Meßwerte ; ausgezogene Linie : Fitkurve

t_d : Verzögerungszeit nach dem letzten Sättigungspuls

3.3.2. Aufbau des NMR - Spektrometers

Im Zentrum der Anlage steht der Heliumkryostat, der die Supraleitungsspulen des Magneten (3) und den Probenkopf mit der B_1 - Feldspule (2) und der Probe (1) aufnimmt (Abb.38).

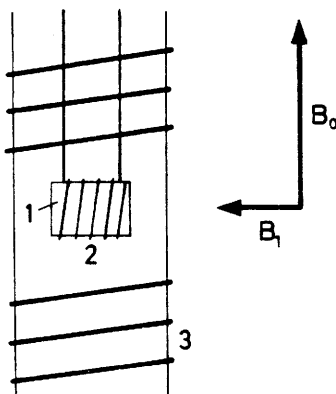


Abb. 38 : Lage der B_0 - und B_1 -Spulen

Beschreibung der einzelnen Einheiten des Spektrometers:

Magneteinheit: (Abb.39)

Der Magnet, dessen Spulen durch die Kühlung mit Helium supraleitend sind, kann Magnetfelder bis zu einer maximalen Induktion von 5.2T erzeugen. (Fa.Oxford). Gespeist werden die Spulen vom Stromversorgungsaggregat, das einen Konstantstrom von max. 40 A mit einer Stabilität von 10^{-5} erzeugen kann. Da das eingestellte Feld proportional zum Strom ist, kann die Feldstärke direkt an einem Digitalvoltmeter abgelesen werden, das den Spannungsabfall an einem in die Stromversorgungsleitung geschalteten Widerstand (2 mOhm) mißt. Die Werte des Digitalvoltmeters werden über das Interface der Digitaleinheit direkt dem Rechner zugänglich gemacht. Die Einstellung des Stromes und seine kontinuierliche Veränderung wird von einem Sweepgenerator übernommen (Konstruktion von H.Herberg (Lit.88)). Er ermöglicht kontinuierliche Feldänderungen mit Raten von 90 bis 1800 $\mu\text{T/s}$.

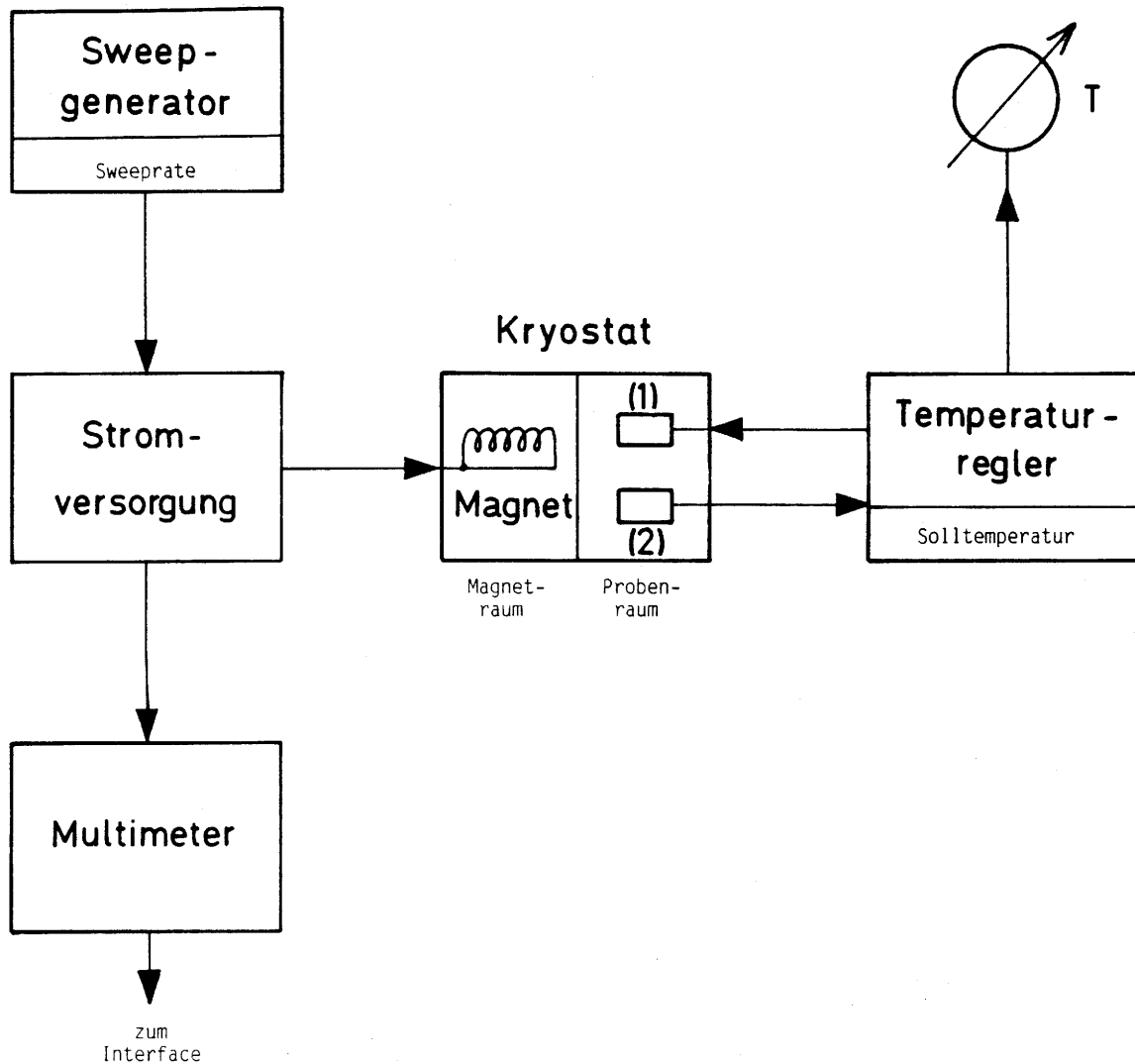
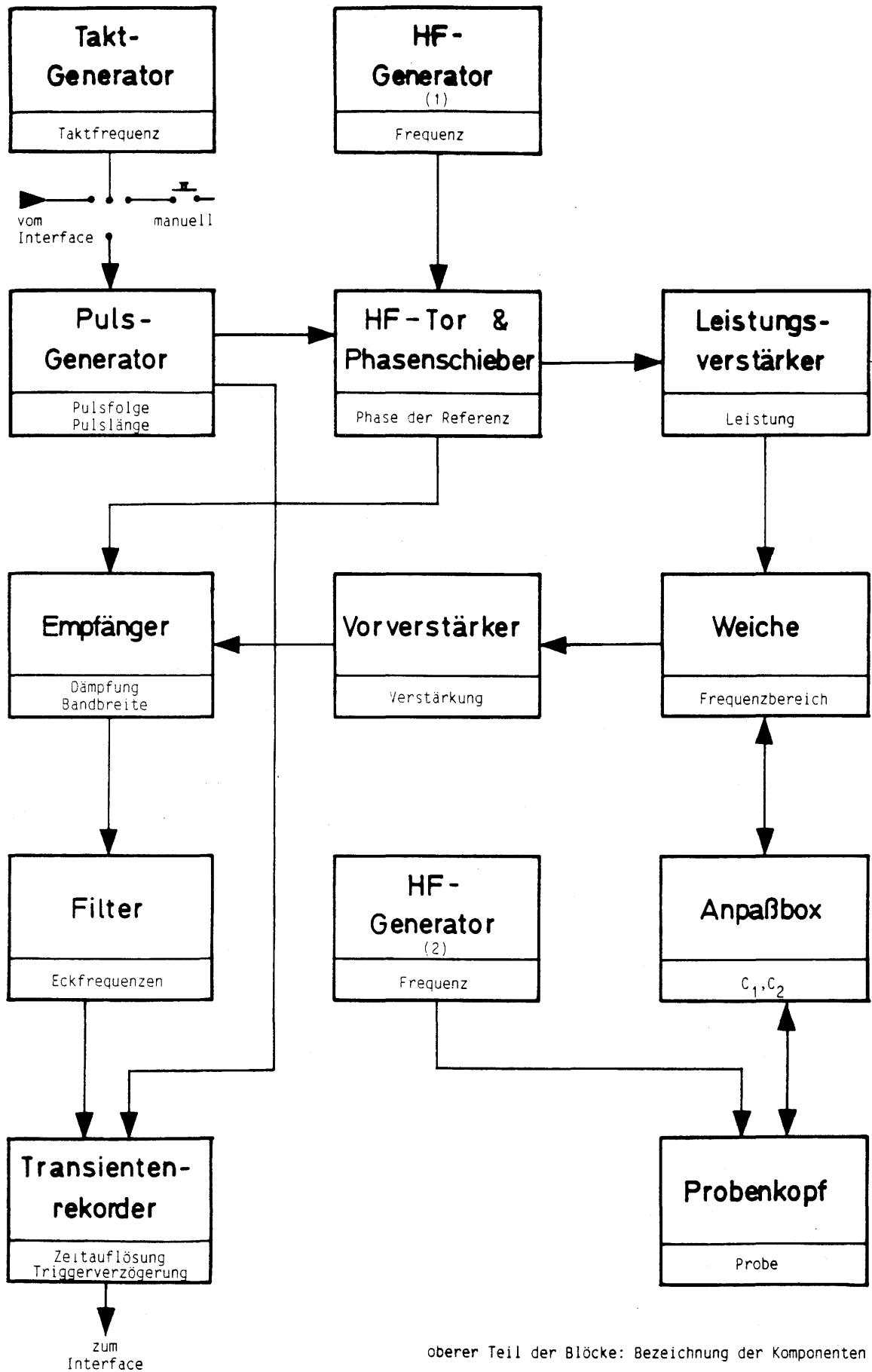


Abb. 39 : Magneteinheit des NMR - Spektrometers

Zur Regelung der Temperatur im Probenraum steht ein Temperaturregler zur Verfügung, der eine eingestellte Solltemperatur konstant hält, indem er die gemessene Isttemperatur (2) durch Heizen gegen die Heliumkühlung mit dem Heizelement (1) korrigiert.

Analogeinheit: (Abb.40)

Die erwünschte Pulsfolge kann mit dem Pulsgenerator eingestellt werden (Lit.88). Sowohl Länge als auch Abstand der Pulse lassen sich in weitem Rahmen frei einstellen. Die Wiederholrate der Pulsfolge wird am Taktgenerator eingestellt, vom Rechner oder manuell bestimmt. Die Signale des Pulsgenerators steuern eine Torschaltung an, die die vom HF - Generator (1) (8 - stufige



oberer Teil der Blöcke: Bezeichnung der Komponenten
unterer Teil der Blöcke: variable Größen der Komponenten

Abb.40 : Analogieinheit des NMR - Spektrometers

Frequenzdekade 1 Hz - 100 MHz) erzeugte Hochfrequenz an den Leistungsverstärker (Fa.Bruker) durchschaltet. Der Leistungsverstärker (4 - 100 MHz, max. 3kW) gibt das verstärkte Signal über ein Paar gekreuzte Schutzdioden auf die Probenspule im Probenraum. Sie bildet mit den zwei Drehkondensatoren C_1 und C_2 der Anpaßbox einen Schwingkreis, der auf die Meßfrequenz abgestimmt wird. Zur Abstimmung steht ein zweiter HF-Generator zur Verfügung, dessen Signal über eine zweite Spule L_a in die Probenspule L_p eingestrahlt wird.

Das NMR-Signal wird von der Probenspule L_p empfangen und über ein π -Glied und ein Paar gekreuzte Dioden auf den Vorverstärker gegeben (Fa.Bruker, 4 - 100 MHz, 50dB Verstärkung). Das verstärkte Signal wird im Empfänger phasen- oder wahlweise nur amplitudenempfindlich detektiert. Die phasempfindliche Detektion verwendet ein Referenzsignal, das vom Phasenschieber erzeugt wird. Der Empfänger besitzt eine 2-stufige Dämpfungsdekade, die Dämpfungen von 0 bis 60 dB in 1dB-Schritten erlaubt.

Vom Empfänger wird das Signal über ein Filter auf den Transientenrekorder gegeben, der das Signal digitalisiert (8 bit) und auf maximal 2048 Kanäle mit einer Zeitauflösung von max. 50 ns/Punkt abspeichert (Fa.Datalab). Da der Bildschirm nur eine Kapazität von 1024 Punkten hat, werden im Betrieb nur 1024 Bit des Transientenrekorders angesteuert. Die Information des Transientenrekorders wird schließlich in das Interface der Digitaleinheit überschrieben und vom Rechner verarbeitet.

Abb.41 zeigt detailliert die Schaltung der Weiche, der Anpaßbox und des Probenkopfes:

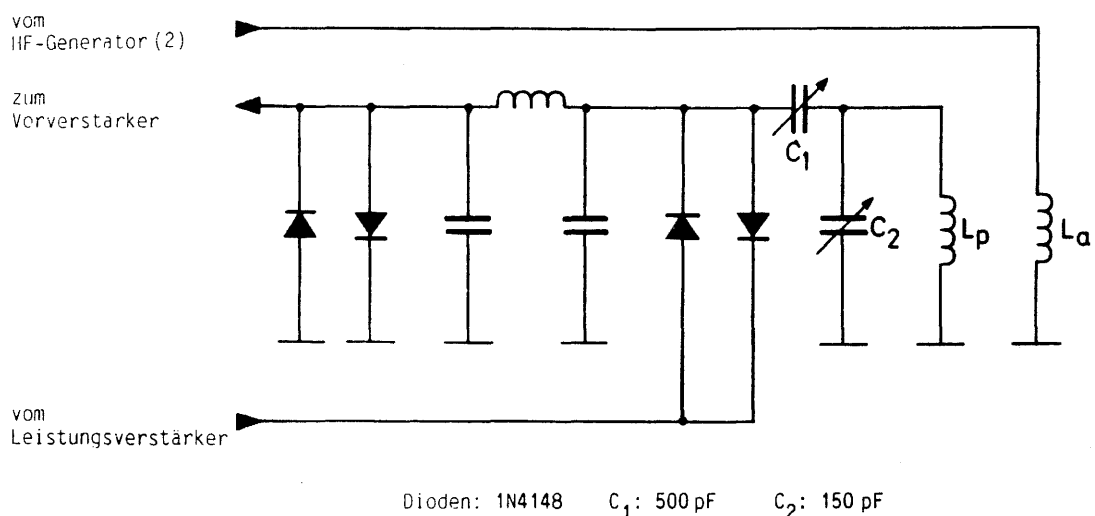


Abb. 41 : Schaltung der HF - Kreise

Die Dimensionierung des π -Gliedes ist frequenzabhängig. Es gibt für die verschiedenen Frequenzbereiche austauschbare Anpaßboxen. Bei den Messungen bei 55 MHz hatte L_p folgende Abmessungen:

6 Windungen Silberdraht, Querschnitt: 2 mm^2 , Durchmesser: 10 mm
Länge: 25 mm, Trägermaterial Quarz mit Uhu-Plus aufklebt.

Die Abstimmspule L_a hatte 20 Windungen Kupferdraht.

Digitaleinheit: (Abb.42)

Herzstück der Digitaleinheit ist der DEC-Rechner PDP-11, der über das Interface an die Analog- und Magnet-einheit angekoppelt ist. Eine Teletype ermöglicht die Kommunikation mit dem Rechner, ein Bildschirm und ein Plotter dienen der Ausgabe von Daten.

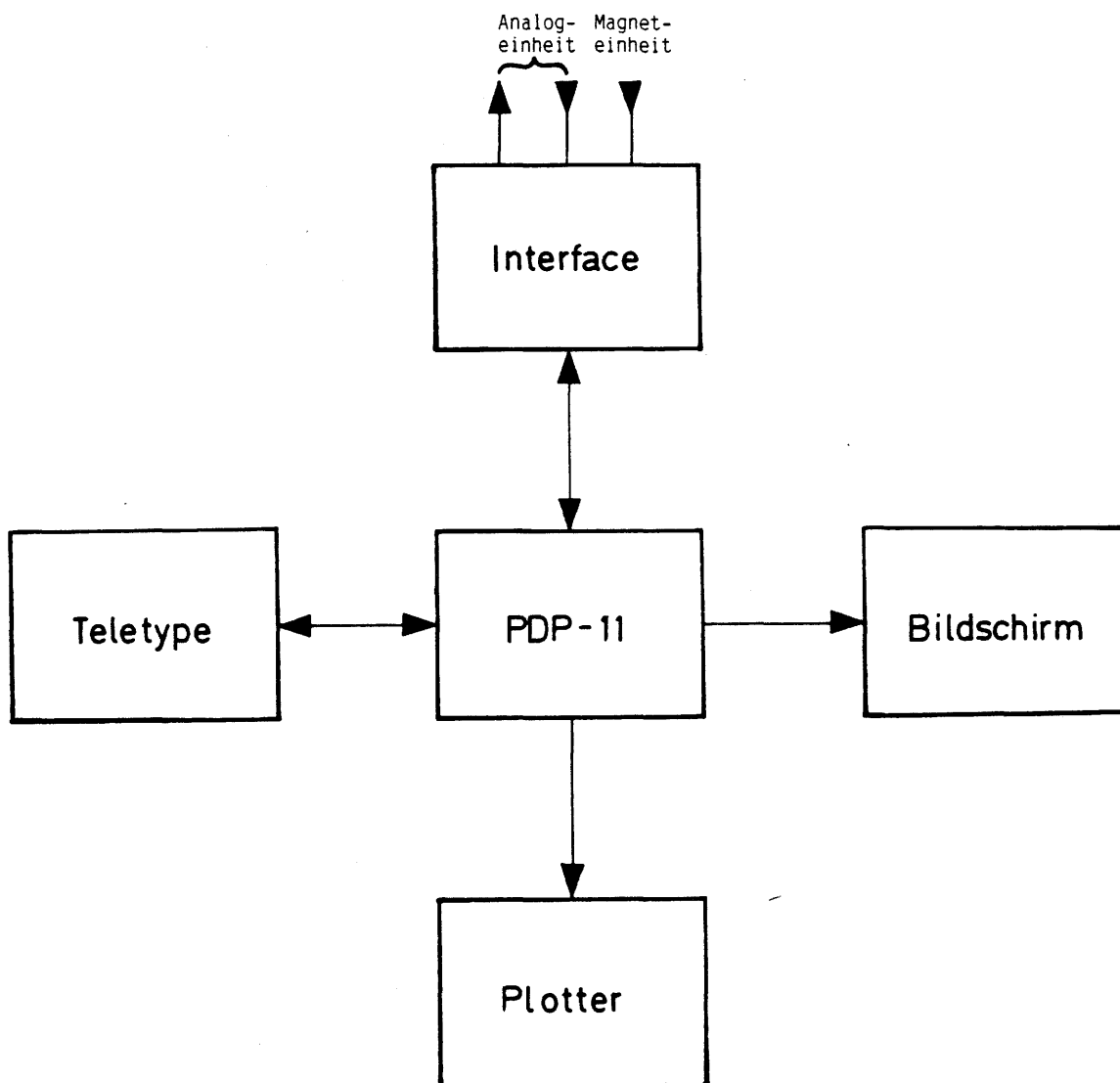


Abb. 42 : Digitaleinheit des NMR-Spektrometers

Die Software, die im System zur Verwendung kommt, baut auf das PDP - 11 Programm "Sparta" auf. Es wurde von W. Socher (Lit.89) um wesentliche Optionen erweitert und erlaubt die bequeme Durchführung von Messungen der T_1 - Zeit und die Aufnahme von Spin - Echo - Profilen. "Sparta" - Routinen zur Verwaltung aufgenommener Daten (Speicherung, Plotten, Bildschirmanzeige, Glätten etc.) unterstützen die Verarbeitung der Meßdaten.

Die wichtigsten Meßprogramme sind:

"INX": Dieses Programm erlaubt die direkte Anzeige von Meßsignalen auf dem Bildschirm. Ein Unterprogramm dient zur Aufnahme von Spin - Echo - Profilen. Über ein vorwählbares Feldintervall wird das Spin - Echo aufgenommen, integriert und die Funktion des Integrals über die Feldstärke auf dem Bildschirm angezeigt.

"TEI": Dieses Programm erlaubt die vollautomatische Durchführung einer T_1 - Messung nach der in 3.3.1.4. beschriebenen Methode. Für Verzögerungszeiten $t_d = (n/2^N) t_{\max}$ ($n=1 \dots N$) wobei N und t_{\max} vorwählbar sind, werden Spin - Echos akkumuliert (Zahl vorwählbar) und das Integral darüber berechnet. Die Auftragung Integral gegen Verzögerungszeit t_d ist auf dem Bildschirm angezeigt und stellt die zeitliche Relaxationskurve dar.

3.3.3. Vorgehensweise bei den NMR-Messungen

3.3.3.1. Vorbereitung der Proben

Metallische Proben müssen wegen des Skineffekts bei der NMR in ein isolierendes Medium eingebettet werden. Die Partikelgröße der einzelnen Teilchen sollte je nach Leitfähigkeit 10 bis 50 μm nicht überschreiten. Die Dicken der hergestellten Splatproben liegen in diesem Bereich und erfüllen deshalb diese Anforderung. Zur elektrischen Isolation wurden die Splats mit Paraffin zu einem 20 mm langen und 8 mm starken Bolzen vergossen. Dieses leicht handzuhabende Verfahren gewährleistet gute elektrische Eigenschaften und praktische Vorteile durch einen bequem durchzuführenden Probenwechsel.

Um die elektrischen Eigenschaften des eingegossenen Materials zu testen, wurde der Probenschwingkreis auf die Meßfrequenz abgestimmt und seine Güte bestimmt. Dazu wurde mit dem Vektorimpedanzmeter der komplexe Widerstand des Kreises gemessen. Dann wurde die Frequenz soweit geändert, bis sich die Phase des komplexen Widerstandes um 45° geändert hatte. Die so ermittelte Resonanzbreite des Schwingkreises wurde mit der Resonanzbreite des Schwingkreises mit Probe verglichen. Es ergab sich, daß sich die Resonanzfrequenz praktisch nicht änderte, während die Resonanzbreite um ca. 30% anstieg.

3.3.3.2. Eichmessungen

Zur Eichung des Magnetfeldes, d.h. zur Bestimmung der Proportionalitätskonstante zwischen der Multimeteranzeige und dem wahren B_0 -Feld, wurde ein Spin-Echo-Profil von ^{27}Al in einer Aluminiumpulverprobe aufgenommen. Aus den bekannten Daten für Aluminiummetall ($\gamma/2\pi = 11.096 \text{ MHz}$, $K = 0.161$) konnte die Konstante bestimmt werden. Da das Signal recht intensiv war, war auch die Genauigkeit befriedigend.

Eine Eichmessung mit einer Kupferchloridprobe führte zur selben Proportionalitätskonstante, allerdings mit einer geringeren Genauigkeit. Eine Eichung mit einer reinen metallischen Kupferprobe (in diesem Fall eigentlich die beste denkbare Referenz) wurde nicht gemacht, um nicht über eventuell auftretende Quadrupoleffekte 2. Ordnung oder mögliche Linienasymmetrien Fehler in die Eichung zu bringen.

3.3.3.3. Messungen am Kern ^{63}Cu

Alle Messungen an Cu wurden bei ca. 55 MHz gemacht. Die Feldstärke betrug dabei ca. 4.8 T. Bei allen Legierungen konnte ein NMR-Signal gefunden werden, wobei bei optimaler Einstellung aller Geräteparameter das Spin-Echo bei allen Legierungen mit einem Puls sichtbar war.

Messungen der Knight-Verschiebung :

Für alle Legierungszusammensetzungen wurden Spin-Echo-Profile aufgenommen. Die Zahl der Akkumulationen bewegte sich dabei zwischen 3 und 6. Bei zwei Zusammensetzungen ($x_{\text{Ag}} = 10\%$, 30%) wurden Schwebungen im Spin-Echo und im FID mit ausreichender Intensität beobachtet und aufgenommen. Bei den anderen Zusammensetzungen (außer $x_{\text{Ag}} = 80,90\%$) wurden ebenfalls schwache Schwebungen registriert. Alle Messungen wurden zwischen 4.2 und 5 K gemacht. Zusätzlich wurde von $\text{Ag}_{30}\text{Cu}_{70}$ ein Spin-Echo-Profil bei 8.5 K gemessen. Von allen Zusammensetzungen wurden zwei unabhängige Spin-Echo-Profil-Messungen gemacht (d.h. mit Neueinstellung der Versuchsparameter) von zwei Zusammensetzungen ($x_{\text{Ag}} = 80\%$, 90%) mit schwachen Signalen drei. Abb.43 zeigt ein Spin-Echo-Profil von $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$.

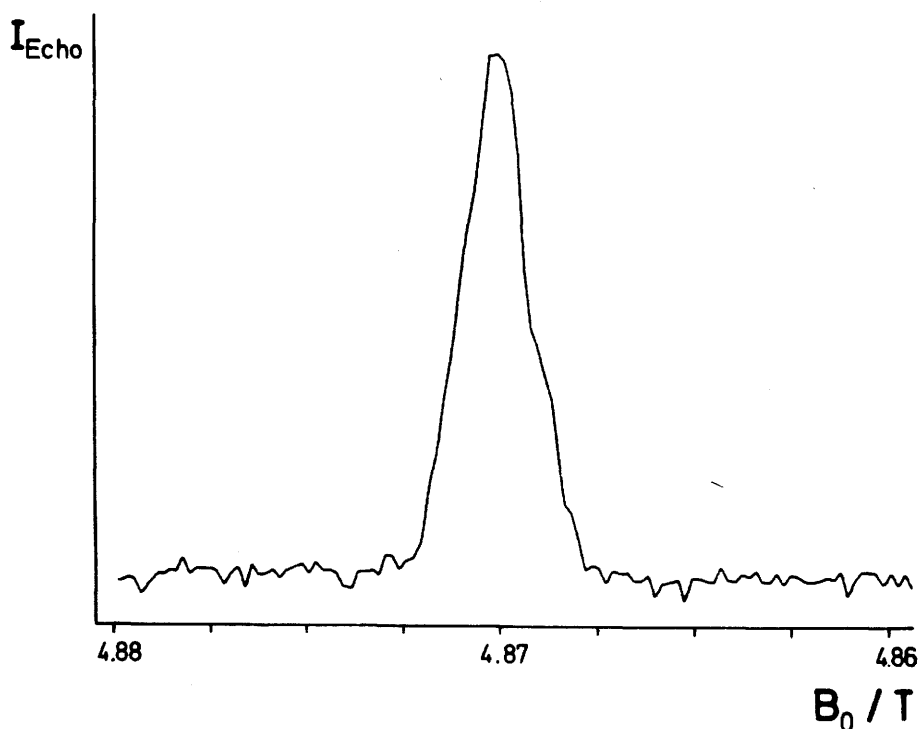


Abb.43 : Spin-Echo-Profil von ^{63}Cu in $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$ (55.1 MHz)

T_1 - Messungen:

Für alle Zusammensetzungen der Legierung wurden T_1 - Messungen gemacht. Da aufgrund des Quadrupolmoments von ^{63}Cu Schwierigkeiten erwartet wurden, wurden jeweils zwei (von $\text{Ag}_{20}\text{Cu}_{80}$ und $\text{Ag}_{30}\text{Cu}_{70}$ je drei) unabhängige Messungen mit etwas verschiedenen Einstellungen am Pulsgenerator vorgenommen. Jede Messung setzte sich aus zwei oder drei Teilmessungen mit verschiedenen maximalen Verzögerungszeiten zusammen. Jede Teilmessung umfasste zwischen 16 und 64 verschiedene Verzögerungszeiten, wobei jeweils 20 bis 50 Spin - Echos akkumuliert wurden.

Die anfallenden Meßdaten wurden ausgedruckt und am LRZ - Daten - verarbeitungssystem zur Verarbeitung eingegeben (siehe 5.3).

Alle T_1 - Messungen wurden zwischen 4.2 und 4.5 K ausgeführt. Große Sorgfalt mußte der Konstanthaltung der Temperatur während der Messung zugewandt werden, um eine Verfälschung der Relaxationskurve zu verhindern. Insbesondere durfte die Pulsfolge nicht zu schnell wiederholt werden, um eine Erwärmung der Probe durch die langen Pulsfolgen zu vermeiden (typische Wiederholzeit: 3 s).

In Abb.37 ist eine T_1 - Messung an $\text{Ag}_{20}\text{Cu}_{80}$ gezeigt. Die vom Computer ermittelte Relaxationskurve ist eingezeichnet (siehe.3.3.4.).

Anmerkung:

Aufgrund bis zur schriftlichen Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht behebbarer apparativer Schwierigkeiten konnten NMR - Signale des Kerns ^{109}Ag in AgCu nicht aufgezeichnet werden. Das gyromagnetische Verhältnis von Ag ist wesentlich kleiner als das von Cu (siehe Tabelle 5). Deshalb sollte die Resonanzfrequenz von Ag bei 5 T ca.10 MHz betragen. Es stellte sich heraus, daß bei dieser Frequenz der Vorverstärker und/oder der Empfänger unkontrollierbare Schwingungen produzierten, die das (ohnehin schwache) NMR - Signal verdeckten, da sie um Größenordnungen stärker waren. Experimente mit verschiedenen Spulen (14, 20, 26, 30, 35 Windungen) ergaben, daß die störenden Schwingungen nicht vom Schwingkreis verursacht wurden. Es muß daher entweder die Reparatur der benützten Geräte oder der endgültige Anschluß des bereits vorhandenen neuen Vorverstärkers und Empfängers abgewartet werden, bevor erneut die Detektion der Ag - Signale versucht wird. Da an der selben Apparatur in der Vergangenheit schon des öfteren Ag - Signale in Legierungen gefunden wurden (AgPd, AgPt), sollten die derzeitigen Schwierigkeiten behebbare sein.

3.3.4. Ergebnisse der NMR-Messungen

Beschreibung der Spin-Echo-Profile:

Die von den neun verschiedenen AgCu-Legierungen aufgenommenen Spin-Echo-Profile wiesen keine signifikante Asymmetrie auf, d.h. Asymmetrien wie in Abb.43 sind sicher zufällig. Aus den verschiedenen Spektren der selben Zusammensetzung konnten problemlos die Linienpositionen und die Linienbreiten bestimmt werden. Abb.44 zeigt die Breite der gemessenen Spin-Echo-Profile und Werte anderer Autoren:

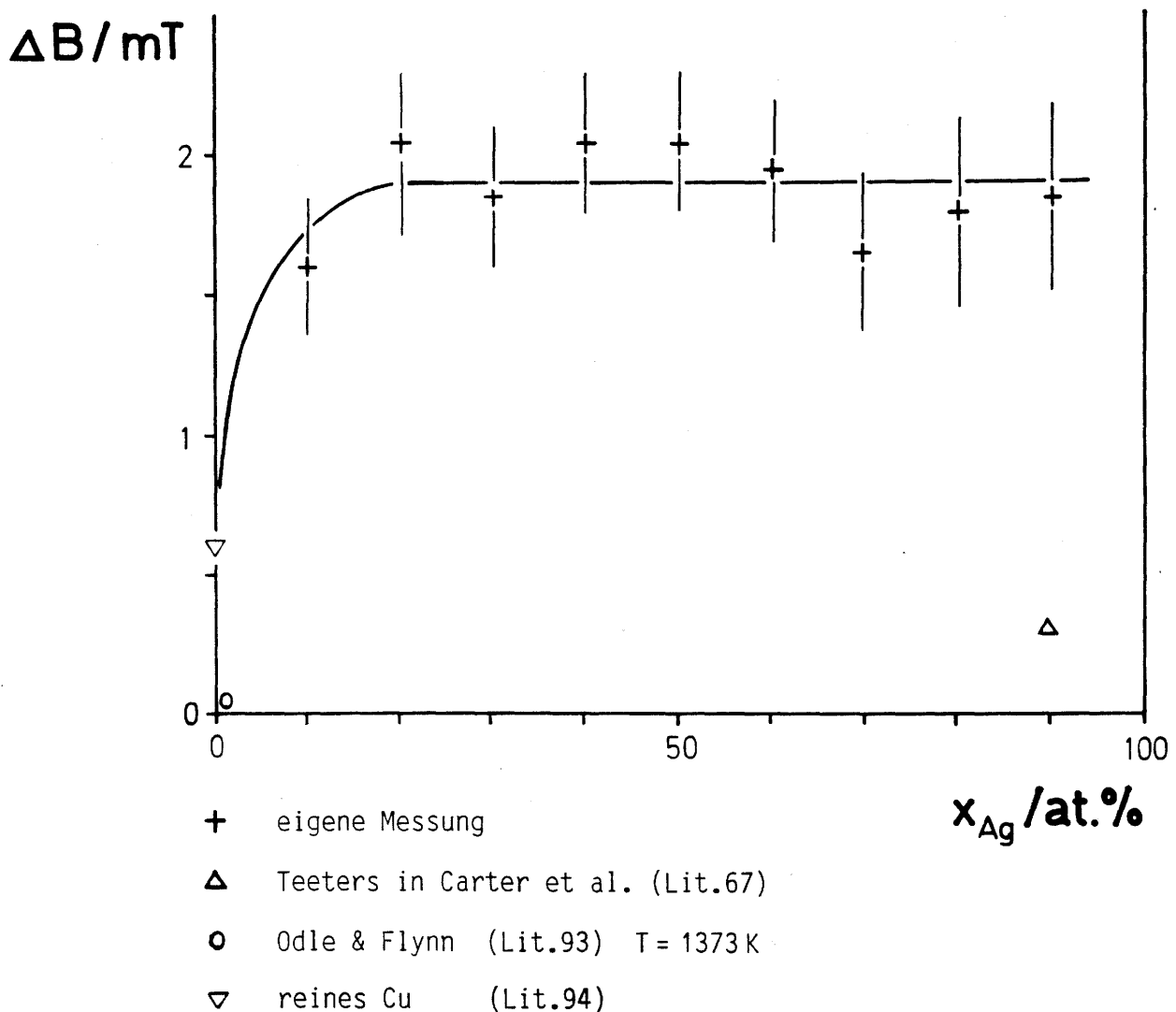


Abb.44 : Linienbreite der ^{63}Cu Resonanz in AgCu ($B_0 = 4.88\text{T}$; $T = 4.2$ bis 5K)

Zur Bestimmung der Linienbreiten wurden die Feldwerte bestimmt, bei denen die Spin - Echo - Intensität vom Maximum ausgehend auf die Hälfte abgefallen war (bezüglich der Grundlinie).

Bestimmung der Knight - Verschiebung :

Aus den Feldwerten der Resonanzstellen konnte mit den bekannten Referenzwerten für Kupfer in diamagnetischen Salzen die Knight - Verschiebung bestimmt werden. Für die zwei Zusammensetzungen, für die auch Schwebungen aufgenommen worden waren, wurde die Knight - Verschiebung auch auf diese Weise bestimmt. Die Streuung der Meßwerte für die selbe Probe lieferte einen Wert für den statistischen Fehler. In Abb.45 sind die Werte für die Knight - Verschiebung zu sehen, wobei aus Meßwerten von gleichen Proben der Mittelwert gebildet wurde. Da bei den Cu - reichen Zusammensetzungen die Signalintensität größer war, sind bei diesen die Fehlergrenzen kleiner.

Bestimmung der T_1 - Zeit :

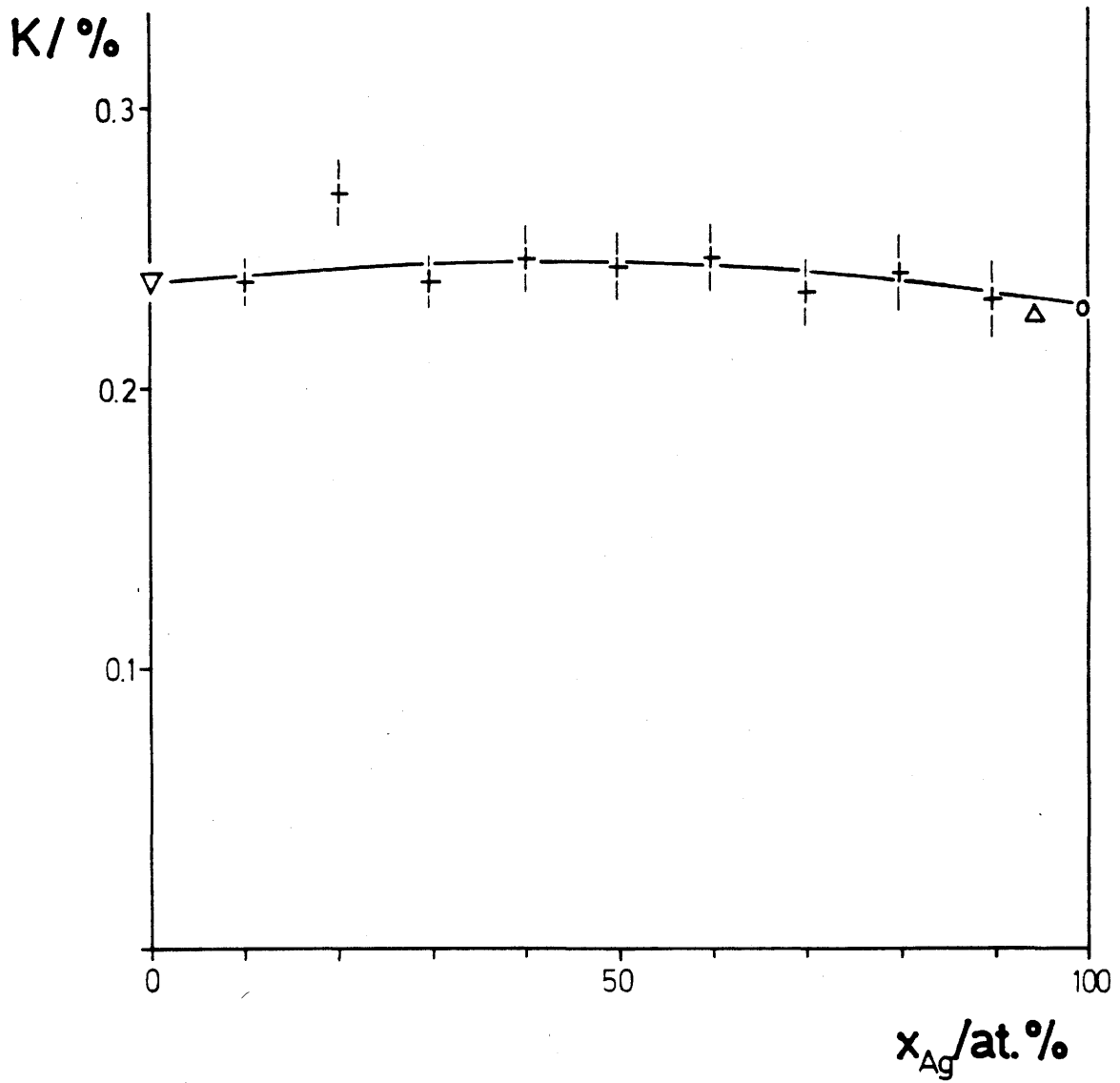
Zur Auswertung der T_1 - Messungen wurde ein FORTRAN - V Programm geschrieben (siehe 5.3.). Wie schon in 3.1.3.4. erwähnt, folgt die zeitliche Relaxation bei Kernen mit $2I + 1$ nicht äquidistanten Energieniveaus im allgemeinen $2I$ verschiedenen Relaxationsgesetzen. Der Kern ^{63}Cu mit einem Spin von $3/2$ weist aufgrund der Quadrupolstörung 3 verschiedene Übergänge auf. Für solche Kerne wurde das Relaxationsverhalten theoretisch berechnet (Lit.70). Im Fall von vollständiger Sättigung der Zentrallinie ist die Relaxationskurve hier die Summe zweier Exponentialfunktionen. Es gilt:

$$M_z(t) \sim 1 - \left[a \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + b \exp\left(-\frac{6t}{T_1}\right) \right] \quad (83)$$

a,b : Konstanten. Nach Lit.70 ist $a=0.4$ und $b=0.6$

Es wurde hier in Rechnung gestellt, daß auch nach den Sättigungspulsen eine Restmagnetisierung in z-Richtung vorliegt. Der Ansatz, nach dem die Meßdaten ausgewertet wurde hatte daher die Form:

$$M_z(t) = M_z(0) + (M_z(\infty) - M_z(0)) \left[1 - \left(a \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + b \exp\left(-\frac{6t}{T_1}\right) \right) \right] \quad (84)$$



- $+$ eigene Messung
- Δ Matzkanin et al. (Lit.90)
- o Rowland, Borsa (Lit.91)
- ∇ reines Kupfer (Lit.77)

Abb.45 : Meßwerte für die Knight - Verschiebung von ^{63}Cu in AgCu

Die drei Parameter $M_z(0)$, $M_z(\infty)$ und T_1 wurden nun so bestimmt, daß die Relaxationskurve nach Gl.(84) die Meßpunkte optimal wiedergab. Eine so gefundene Relaxationskurve wurde als "gut" bezeichnet, wenn die mittlere Abweichung der Meßpunkte von der Kurve kleiner als $0.05 (M_z(\infty) - M(0))$ war und wenn die Kurve die Meßpunkte gleichmäßig approximiert, d.h. wenn die Meßpunkte an keinem Abschnitt der Kurve gehäuft über oder unter der Kurve lagen. Abb.37 gibt ein Beispiel einer "guten" Approximation. Traf dies nicht zu, wurde die Approximation als "schlecht" bezeichnet.

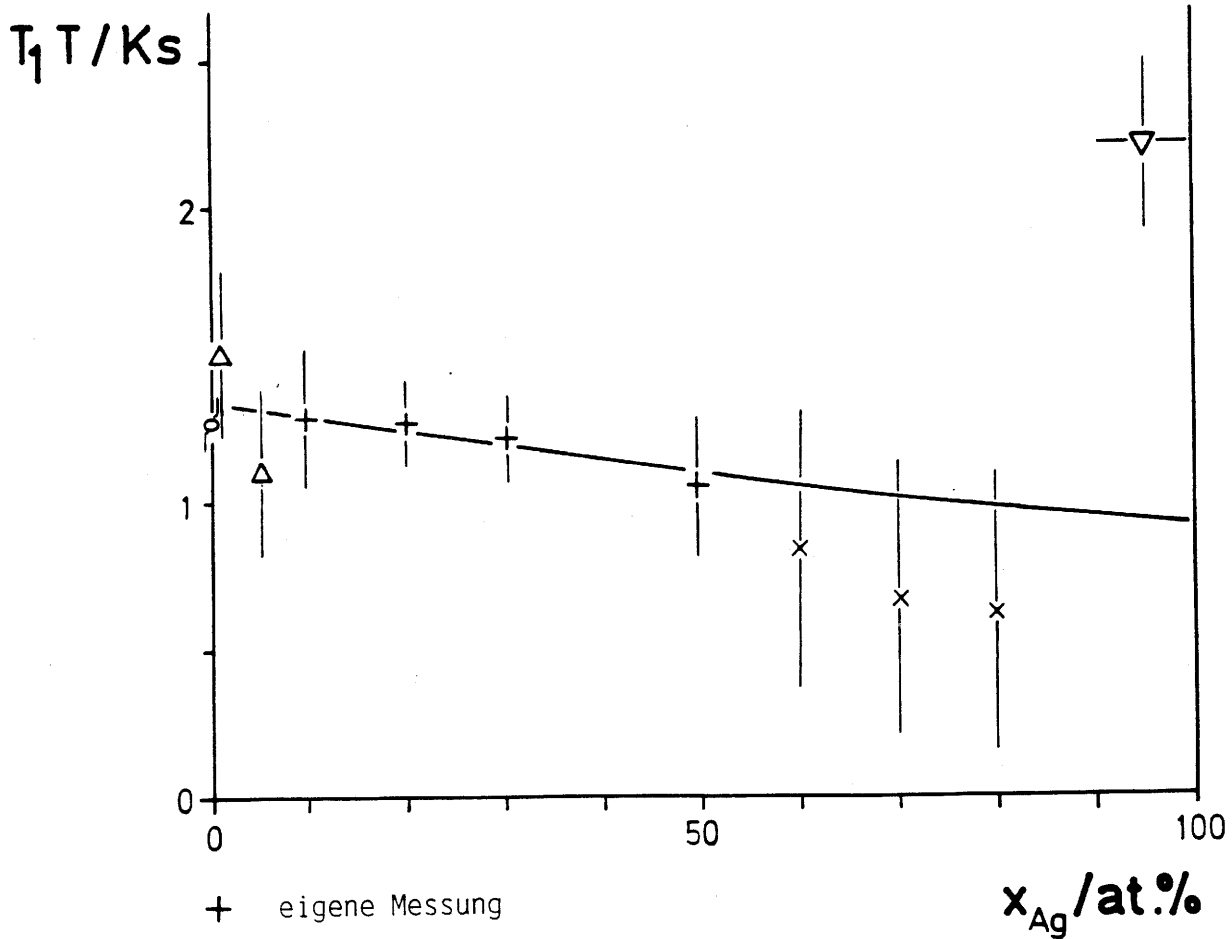
Für die Legierungen mit $x_{Ag} = 10, 20, 30$ und 50% konnten "gute" Approximationen erhalten werden. Die einzelnen unabhängigen Messungen an gleichen Proben stimmten gut überein. Aus der Streuung konnte der statistische Fehler abgeschätzt werden.

Für drei weitere Zusammensetzungen ($x_{Ag} = 60, 70$ und 80%) konnten keine "guten" Approximationen erhalten werden. Da die Abweichungen aber nicht zu groß waren, wurden sie unter Vorbehalt mit den "guten" Meßwerten zusammen in Abb.46 aufgenommen.

Für zwei Legierungen ($x_{Ag} = 40$ und 90%) konnte keine sinnvolle Auswertung des Meßsignals vorgenommen werden. Im ersten Fall ergab sich eine negative Sättigungsmagnetisierung, im zweiten Fall war das Signal so schwach, daß die Streuung der Meßwerte für die Spin - Echo - Intensitäten zu groß war.

Schließlich wurden alle Daten so ausgewertet, daß neben den drei zu variierenden Parametern $M_z(0)$, $M_z(\infty)$ und T_1 auch noch die Konstanten a und b in Gl.(84) variiert wurden, wobei $a + b = 1$. Bei den "guten" Messungen ergaben sich Werte für a zwischen 0.3 und 0.5 . Das zeigt, daß die Relaxation in ihrem zeitlichen Verhalten tatsächlich dem biexponentiellen Gesetz von Gl.(84) folgt. Bei den "schlechten" Meßwerten hingegen ergaben sich Werte für a zwischen 0.1 und 0.8 , was zeigt, daß Gl.(84) die Relaxationsmeßwerte dieser Proben nicht gut wiedergibt. Dieser Test wurde also auch zur Qualitätsbeurteilung der Meßwerte eingesetzt.

In Tabelle 10 sind alle Ergebnisse der NMR - Messungen aufgeführt.



+ eigene Messung

x eigene Messung (Anpassung problematisch)

▽ Matzkanin et al. (Lit.90)

△ Fromhold (Lit.92)

○ reines Kupfer (Lit.77)

Abb.46 : Meßwerte für die T_1 - Zeit von ^{63}Cu in AgCu

$x_{\text{Ag}} / \%$	K / %	T / K	$\Delta B / \text{mT}$	$T_1 T / \text{Ks}$
10	0.238	4.3	1.60	1.28
20	0.27	4.7	2.05	1.27
30	0.239	4.6	1.85	1.21
	0.240	8.5	2.10	
40	0.248	4.2	2.05	
50	0.243	4.9	2.05	1.05
60	0.247	4.2	1.95	0.81
70	0.236	5.0	1.65	0.67
80	0.242	4.9	1.80	0.62
90	0.233	4.4	1.85	

Tabelle 10: Ergebnisse der NMR - Messungen an ^{63}Cu in AgCu

3.4. Interpretation der Ergebnisse

3.4.1. Suszeptibilitätsmessungen

Um Aussagen über den Beitrag der Leitungselektronen zur Gesamtsuszeptibilität machen zu können, ist es zweckmäßig, von den Meßwerten (Abb.28 ,Tabelle 9) die diamagnetischen Suszeptibilitäten abzuziehen. Die resultierenden Werte enthalten dann außer dem Diamagnetismus der Leitungselektronen alle von den Leitungselektronen verursachten Beiträge zur Suszeptibilität.

Es soll angenommen werden, daß sich die diamagnetische Suszeptibilität linear mit der Zusammensetzung ändert. Es gilt also:

$$X_{\text{dia}} = X_{\text{dia}}^{\text{Cu}} + x_{\text{Ag}} (X_{\text{dia}}^{\text{Ag}} - X_{\text{dia}}^{\text{Cu}}) \quad (85)$$

$X_{\text{dia}}^{\text{Ag}}$ und $X_{\text{dia}}^{\text{Cu}}$ sind die Eckwerte für X_{dia} aus Tabelle 4.

Der Beitrag der Leitungselektronen ist:

$$X_{\text{LE}} := X_{\text{exp}} - X_{\text{dia}} = X_{\text{spin}} + X_{\text{VV}} + X_{\text{L}} \quad (85a)$$

Die aus den Meßwerten gewonnenen Resultate für X_{LE} sind in Abb.47 zu sehen. Die Werte bilden eine von Cu nach Ag leicht abfallende nur leicht gekrümmte Kurve. Daraus lassen sich zwei Schlußfolgerungen ziehen:

- Für eine zweiphasige Legierung aus Silber und Kupfer würde man einen linearen Verlauf von X_{LE} (ebenso von X_{exp}) mit der Zusammensetzung zwischen den Eckwerten von Ag und Cu erwarten. Aus Abb.47 ist zu sehen, daß der Verlauf von X_{LE} für einphasige AgCu-Legierungen nur gering vom linearen Verlauf von zweiphasigen abweicht. Beim Zusammenlegieren von Ag und Cu scheinen sich also die für X_{LE} maßgeblichen Größen (z.B. Zustandsdichte an der Fermikante) nach der Zusammensetzung gewichtet aus den Einzelbeiträgen von Ag und Cu zusammensetzen.
- Da X_{LE} im wesentlichen von X_{spin} bestimmt wird und damit die Gesamtzustandsdichte an der Fermikante wiedergibt, ist das Meßergebnis konsistent mit den theoretischen Werten von Tabelle 2 für $n(E_{\text{F}})$, die auf einen leichten Abfall der Zustandsdichte an der Fermikante von Cu nach Ag hinweisen.

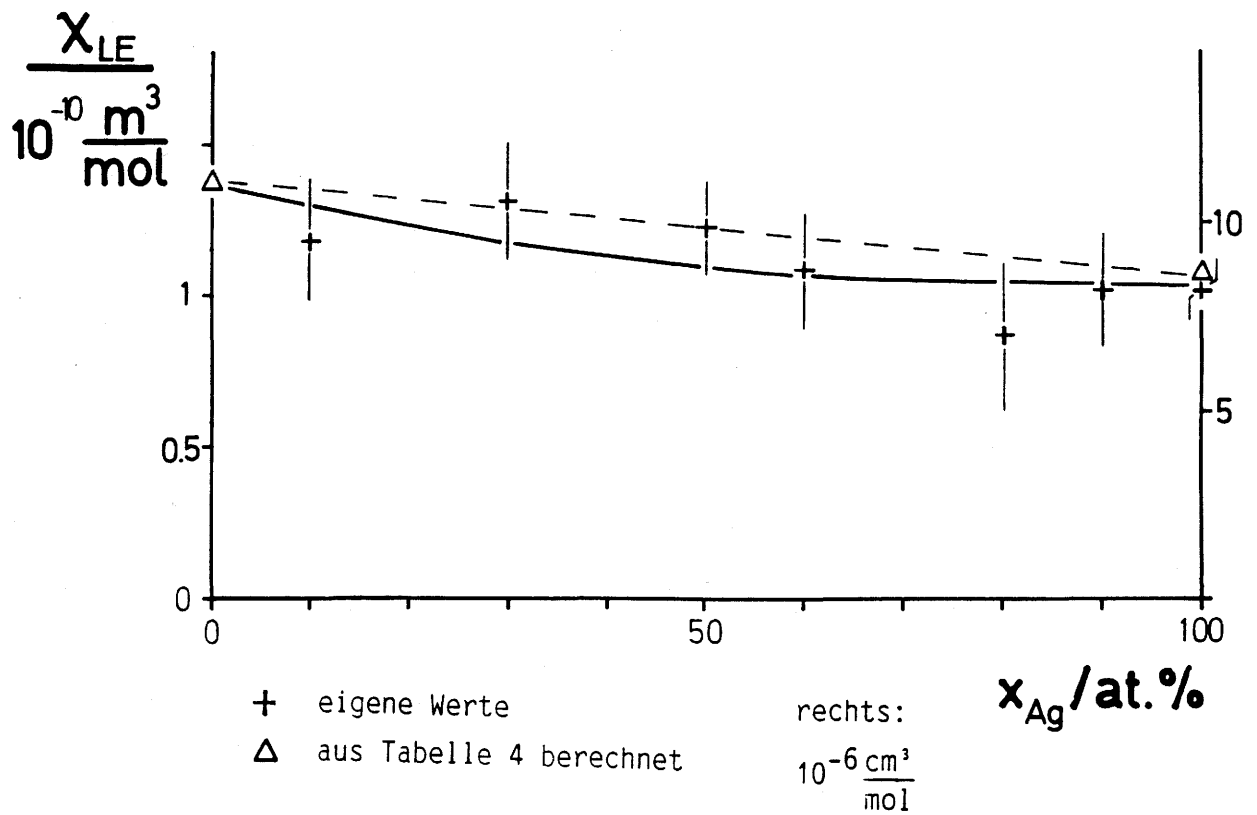


Abb.47 : X_{LE} aus den Werten für X_{exp} berechnet.

3.4.2. NMR - Messungen

3.4.2.1. Linienbreite (siehe Abb.44)

In keiner der untersuchten AgCu - Legierungen konnten Quadrupolsatelliten beobachtet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkung, die in einer ungeordneten Legierung die einzelnen Atome verspüren, das Spektrum stark inhomogen verbreitert ist und die Struktur der Quadrupolsatelliten darunter verborgen ist.

Die Linienbreite steigt von reinem Cu, in dem die Quadrupolwechselwirkung wegen der kubischen Symmetrie keine Aufspaltung oder Linienverbreiterung bewirken kann, zu Silber steil an, da beim Einbau von Silberatomen die kubische Symmetrie zerstört wird. Die Linienbreite erreicht schon bei $\text{Ag}_{10}\text{Cu}_{90}$ einen Wert von 1.6mT und ändert sich bei zunehmendem Silbergehalt nicht mehr wesentlich. Die kubische Symmetrie ist also schon bei geringen Silberkonzentrationen aufgehoben. Teeters (in Carter Lit.67) gibt für $\text{Ag}_{90}\text{Cu}_{10}$ eine Linienbreite von 0.3mT an, was definitiv den Ergebnissen dieser Arbeit widerspricht. Eine Erklärung für den Meßwert von Teeters könnte sein, daß sich in der von ihm verwendeten Probe Kupfer ausgeschieden hat und so die viel kleinere Linienbreite von Kupfer gemessen wurde.

3.4.2.2. Knight - Verschiebung von ^{63}Cu

Die gemessene Knight - Verschiebung weist einen von der Zusammensetzung fast unabhängigen Verlauf auf. Innerhalb von 0.01% behält die Knight - Verschiebung über den ganzen Konzentrationsbereich den Wert des Kupfers. In der Mitte des Zusammensetzungsbereiches scheint ein ganz leichter Anstieg vorzuliegen.

Geht man davon aus, daß die Knight - Verschiebung von AgCu wie die von Cu nur von zwei Termen bestimmt ist (siehe Tabelle 7), so scheinen sich in diesem Bild eventuelle Abhängigkeiten von der Zusammensetzung in den Einzelbeiträgen zur Knight - Verschiebung gerade zu kompensieren.

Es ist interessant, den Fall von unendlich verdünntem Cu in Ag (als $\text{Ag}(\text{Cu})$ bezeichnet, Resonanzkern unterstrichen) zu betrachten.

Innerhalb der Genauigkeit der Messung gilt:

$$K(\underline{\text{Cu}}) = K(\text{Ag}(\underline{\text{Cu}})) \quad (87)$$

Mit der obigen Annahme gilt also unter Verwendung von Gl.(47),(52):

$$\begin{aligned} B_s(\underline{\text{Cu}}) X_s(\text{Cu}) + B_{\text{orb}}(\underline{\text{Cu}}) X_{\text{VV}}(\text{Cu}) = \\ B_s(\text{Ag}(\underline{\text{Cu}})) X_s(\text{Ag}) + B_{\text{orb}}(\text{Ag}(\underline{\text{Cu}})) X_{\text{VV}}(\text{Ag}) \end{aligned} \quad (88)$$

$$X_s := X_{\text{spin},s} \quad B_s, B_{\text{orb}} := B_s^{\text{HF}}, B_{\text{orb},p,d}^{\text{HF}} \text{ (gemittelt aus p und d)}$$

Alle Größen bis auf die Hyperfeinfelder in $\text{Ag}(\underline{\text{Cu}})$ sind bekannt. Aus Gl.(88) kann ein Zusammenhang zwischen den relativen Änderungen der s- und orb-Hyperfeinfelder hergeleitet werden. Er ist linear und hat für die Werte aus den Tabellen 3, 4 und 7 einen Verlauf, wie er in Abb.48 zu sehen ist (Kurve 1). Für das System $\underline{\text{Cu}}\text{Pd}$ ist zum Vergleich der Punkt eingezeichnet, der der Abnahme der Hyperfeinfelder in $(\underline{\text{Cu}})\text{Pd}$ im Vergleich zu Cu entspricht (Lit.76,extrapoliert)

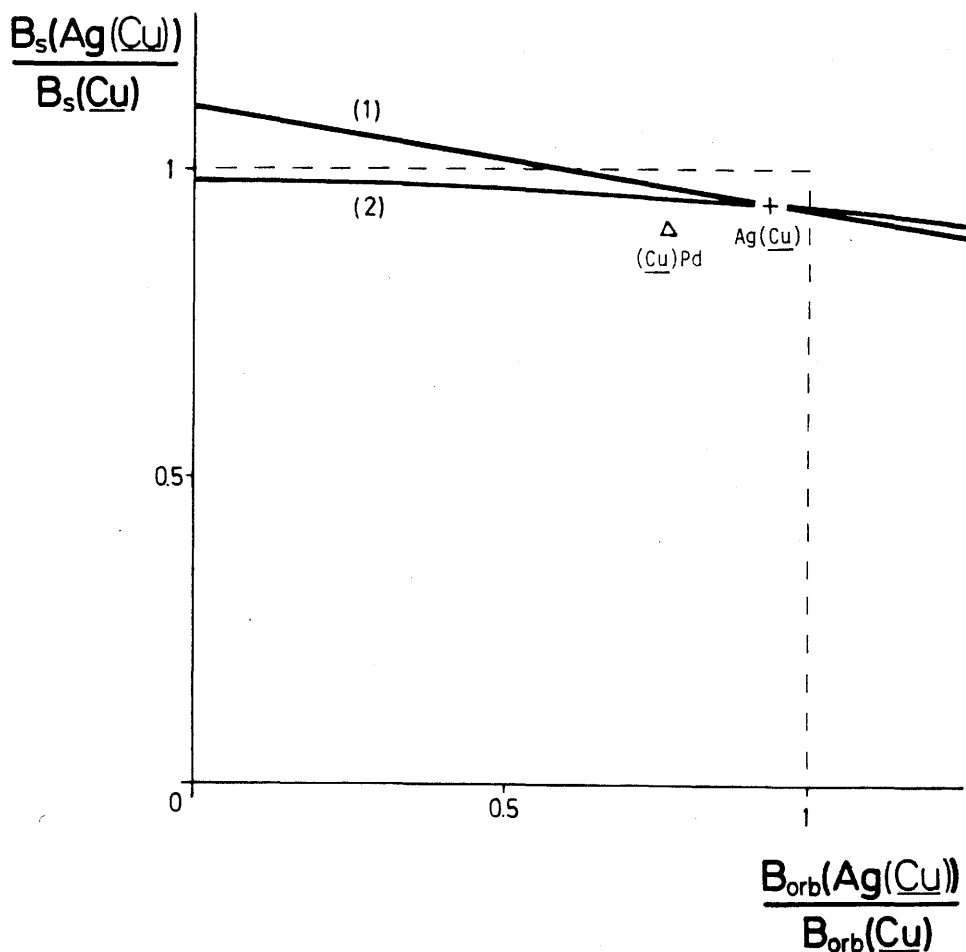


Abb.48 : Relative Änderung der s- und orb - Hyperfeinfelder

3.4.2.3. Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 von ^{63}Cu :

Im Bereich $0 \leq x_{\text{Ag}} \leq 50\%$ fügen sich die vier Meßpunkte gut in einen fast linearen, zu steigenden Silberkonzentrationen leicht abfallenden Verlauf von T_1 (Abb.46). Der Verlauf ist voll im Einklang mit Werten anderer Autoren für kupferreiche Legierungen.

Im Bereich $60\% \leq x_{\text{Ag}} \leq 100\%$ suggerieren die drei (unsicheren) Meßwerte raschere Abnahmen von T_1 als für den Bereich bis 50%. Die großen Fehlergrenzen der drei Meßwerte lassen auch die Interpretation zu, daß sich die im Bereich $0 \leq x_{\text{Ag}} \leq 50\%$ abzeichnende Tendenz weiter fortsetzt. Dieser Standpunkt soll hier eingenommen werden.

Nach Gl.(61),(65) und (66) kann die Spin-Gitter-Relaxation auf verschiedene Einzelbeiträge zurückgeführt werden, die die Hyperfeinfelder und die verschiedenen Zustandsdichten an der Fermikante enthalten. Es gilt:

$$(T_1^{-1}) = a B_s^2 n_s^2 + b B_{\text{orb},p}^2 n_p^2 + c B_{\text{orb},d}^2 n_d^2 \quad (89)$$

a,b,c : Konstanten aus Gl.(61),(65) und (66) zusammengefaßt ;

n_s, n_p, n_d : Zustandsdichten an der Fermikante (s-,p-,d-Anteil)

Um Gl.(89) zu vereinfachen, soll ein mittleres Hyperfeinfeld \bar{B}_{orb} eingeführt werden mit $\bar{B}_{\text{orb}} = 1/2 (B_{\text{orb},p} + B_{\text{orb},d})$. Dies ist ein zulässiger Schritt, da sich die beiden Orbitalhyperfeinfelder ohnehin kaum unterscheiden und hier nur Tendenzen diskutiert werden sollen.

Für den Grenzfall unendlich verdünnten Kupfers in Silber gilt:

$$k \cdot (T_1^{-1})(\text{Cu}) = (T_1^{-1})(\text{Ag}(\text{Cu})) \quad (90)$$

k : ist aus Abb.46 zu bestimmen.

Es kann nun analog zu Gl.(88) geschrieben werden:

$$\begin{aligned} & k (a B_s^2(\text{Cu}) n_s^2(\text{Cu}) + \bar{B}_{\text{orb}}(\text{Cu})(b n_p^2(\text{Cu}) + c n_d^2(\text{Cu})) \\ & = a B_s^2(\text{Ag}(\text{Cu})) n_s^2(\text{Ag}) + \bar{B}_{\text{orb}}(\text{Ag}(\text{Cu}))(b n_p^2(\text{Ag}) + c n_d^2(\text{Ag})) \end{aligned} \quad (91)$$

In Gl.(91) sind wieder alle Größen bis auf die Hyperfeinfelder in

Ag(Cu) bekannt. Wie bei der Auswertung der Knight - Verschiebung kann ein Zusammenhang zwischen den relativen Änderungen der Hyperfeinfelder abgeleitet werden. Der Verlauf ist eine Parabel und mit den Werten aus Tabelle 2 und 6 berechnet in Abb.48 eingetragen (Kurve 2).

3.4.2.4. Gesamtbetrachtung

Aus der Lage des Schnittpunktes in Abb.48 kann die Änderung des s- und Orbitalhyperfeinfeldes beim Übergang von reinem Kupfer zu unendlich verdünntem Kupfer in Silber bestimmt werden. Da sich die Kurven unter einem sehr spitzen Winkel schneiden, ist das Ergebnis recht empfindlich gegenüber Meßfehlern. Es sollte deshalb nur als Abschätzung der Größenordnung verstanden werden. Es stützt jedoch theoretische Ergebnisse dahingehend, daß Hyperfeinfelder bei Aufweitung des Gitters abnehmen (vergleiche CuPd, AgPd (Lit.76)). Mit den Werten für die Hyperfeinfelder in Cu (Tabelle 6) lauten die Hyperfeinfelder in Ag(Cu):

$$B_s(\text{Ag}(\underline{\text{Cu}})) = (630 \pm 15)T$$

$$B_{\text{orb}}(\text{Ag}(\underline{\text{Cu}})) = (99 \pm 8)T$$

Die nahezu von der Zusammensetzung unabhängigen Werte der Knight - Verschiebung und der leichte Abfall der T_1 - Zeit sind also konsistent mit der oben bestimmten Änderung der Hyperfeinfelder von Cu nach Ag(Cu), wenn angenommen wird, daß deren Änderung stetig und monoton mit der Zusammensetzung verläuft.

Wie am Beispiel Au(Cu) zu erkennen ist, sind die von der Zusammensetzung nahezu unabhängigen Werte der Knight - Verschiebung bei Ag(Cu) nicht selbstverständlich. Bei Au Cu nimmt die Knight - Verschiebung von 0.238% bei Cu auf 0.17% bei Au(Cu) ab (Lit.67). In AgCu scheint die von der Zusammensetzung nahezu unabhängige Knight - Verschiebung auf einer Kompensation zweier von der Zusammensetzung abhängiger Einzelbeiträge zu beruhen.

4. Zusammenfassung

Es wurden durch Rapidabschreckung aus der Schmelze metastabile, einphasige AgCu-Legierungen über den ganzen Zusammensetzungsbereich gewonnen. Zur Überprüfung der Einphasigkeit und zur Messung der Gitterkonstanten wurden Röntgenuntersuchungen durchgeführt. Der Einfluß der Ausgangstemperatur der Schmelze und des Drucks der Stoßwelle wurden quantitativ untersucht. Die optimale Einstellung der Versuchsparameter konnte dadurch festgestellt werden.

Die Suszeptibilitäten der AgCu-Legierungen zeigten einen von Cu zu Ag monoton und fast linear in der Zusammensetzung sich ändernden Verlauf. Nach Abzug der diamagnetischen Suszeptibilität blieb ein Beitrag übrig, der bis auf den Diamagnetismus der Leitungselektronen alle Beiträge der Leitungselektronen enthält und sich von Cu zu Ag monoton und fast linear in der Zusammensetzung ändert. Dieses Ergebnis ist konsistent mit dem Bild einer fast konstanten Gesamtzustandsdichte an der Fermikante von AgCu.

Die Knight-Verschiebung von ^{63}Cu in AgCu erwies sich als nahezu unabhängig von der Zusammensetzung, was mit Abnahme der s- und Orbitalhyperfeinfelder des Kupfers durch Zulegieren von Silber erklärt werden konnte.

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 konnte unter Berücksichtigung des Einflusses der Quadrupolwechselwirkung für einige Zusammensetzungen von AgCu bestimmt werden. Es ergaben sich von Cu zu Ag leicht abfallende Werte von T_1 , die ebenso mit der Abnahme der Hyperfeinfelder des Kupfers mit zunehmender Silberkonzentration erklärt werden konnten.

Die Quadrupolwechselwirkung machte sich außer im Einfluß auf das Relaxationsverhalten durch eine Verbreiterung der NMR-Linien in AgCu bemerkbar. Die Resonanzsignale waren jedoch symmetrisch und erfuhren keine Verschiebung durch die Quadrupolwechselwirkung.

Eine Extrapolation der Meßwerte für die Knight-Verschiebung und die Spin-Gitter-Relaxationszeit auf eine "unendlich" verdünnte Legierung von Cu in Ag ergab ein s-Hyperfeinfeld von $(630 \pm 15) \text{ T}$ und ein Orbitalhyperfeinfeld von $(99 \pm 8) \text{ T}$, Werte, die nur wenig kleiner als die des reinen Metalls Cu sind.

5. Anhang

5.1. Magnetische Einheiten im SI- und cgs - System und ihre Konversion

Obwohl die Verwendung von SI-Einheiten notwendig, sinnvoll und gesetzlich vorgeschrieben ist, werden im Bereich des Magnetismus nach wie vor meist cgs-Einheiten verwendet. In dieser Arbeit wurden ausschließlich SI-Einheiten verwendet und nur bei Angabe von Suszeptibilitäten die cgs-Einheiten in Klammern dazu angegeben. Folgende Tabelle 11 gibt für die beiden Einheitensysteme die Einheiten der wichtigsten magnetischen Größen und den Umrechnungsfaktor an. (Lit.96)

Um eine Größe, die in cgs-Einheiten gegeben ist, in SI-Einheiten umzurechnen, muß mit f multipliziert werden. Weitere Hinweise zur Umrechnung der Maßsysteme sind bei Jackson (Lit.100) zu finden.

Größe	Symbol	SI	cgs	f
Magnetische Induktion	B	T = Vs/m ²	G	10 ⁻⁴
Magnetische Feldstärke	H	A/m	Oe	10 ³ / 4π
Volumensuszeptibilität	χ_v	1	1	4π
Massensuszeptibilität	χ_m	m ³ /kg	cm ³ /g	4π · 10 ⁻³
Molsuszeptibilität	χ_{mol}	m ³ /mol	cm ³ /mol	4π · 10 ⁻⁶

Tabelle 11 : Magnetische Einheiten im SI- und cgs - System

5.2. Programm zur Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität

Um die diamagnetische Suszeptibilität nach Gl.(27) berechnen zu können, muß die Summe der Erwartungswerte von r^2 berechnet werden. Mit den von Moruzzi et al. (Lit.56) berechneten Werten für $\rho(r) r^2$ war dies möglich.

$\rho(r) r^2$ ist für 128 Punkte innerhalb der Muffin-Tin-Kugel gegeben, wobei ein quadratisches Raster für r gewählt worden war. Außerhalb der Muffin-Tin-Kugel muß die Ladungsdichte bis zum Rand der Wigner-Seitz-Zelle als konstant angenommen werden, was mit sehr guter Näherung auch zulässig ist. Es gilt

$$\sum_i \langle r_i^2 \rangle = \int_{WS} \rho(r) r^2 dV = 4\pi \int_{WS} \rho(r) r^4 dr \quad (92)$$

(da das Muffin-Potential nach Definition kugelsymmetrisch)

$$= 4\pi \left[\int_{MTK} \rho(r) r^4 dr + \int_{WS \setminus MTK} \bar{\rho} r^4 dr \right] \quad (93)$$

$$= 4\pi \left[\int_{MTK} \rho(r) r^4 dr + \frac{1}{5} \bar{\rho} \left[r_{WS}^5 - r_{MTK}^5 \right] \right] \quad (94)$$

WS, MTK : Wigner-Seitz-Zelle bzw. Muffin-Tin-Kugel

$\bar{\rho}$: Mittlere Ladungsdichte im Raum $WS \setminus MTK$

Da die Elementarzelle im fcc-Gitter 4 Atome enthält, ist $V_{WS} = \frac{a^3}{4}$ wobei a die Gitterkonstante ist, und folglich:

$$r_{WS} = \left(\frac{3a^3}{16} \right)^{1/3} \quad (95)$$

Moruzzi et al. geben auch die Gesamtladung im Raum $WS \setminus MTK$ an (Ze). Damit folgt für die mittlere Ladungsdichte in diesem Raum:

$$\bar{\rho} = \frac{Ze}{V_{WS} - V_{MTK}} \quad (96)$$

Das verbleibende Integral in Gl.(94) wurde mit einem Trapezalgorithmus numerisch gelöst.

5.3. Programm zur Auswertung von T_1 - Messungen

Um die Meßdaten, die bei T_1 - Messungen mit dem PDP - 11 - Meßprogramm TEI (siehe 3.3.2.) gewonnen werden auch an komplizierte Relaxationsgesetze, wie sie bei quadrupolgestörten Kernen vorkommen, anpassen zu können, wurde das FORTRAN - V - Programm "TONE" geschrieben.

Es wird ein Relaxationsgesetz vorausgesetzt, das folgende Form hat:

$$M_Z(t) = M_Z(0) + (M_Z(\infty) - M_Z(0)) \left[1 - \sum_{i=1}^R \alpha_i \exp\left(-\frac{t}{T_1} f_i\right) \right] \quad (97)$$

$M_Z(\infty)$: Gleichgewichtsmagnetisierung

$M_Z(0)$: Sättigungsrestmagnetisierung

R : Zahl der Relaxationsgesetze

α_i : Gewichte der einzelnen Relaxationsgesetze $\sum \alpha_i = 1$

f_i : Exponentialfaktoren

Zur Eingabe kommen Datensätze, wie sie vom Programm TEI geliefert werden: M Datenblöcke. Jeder Datenblock besteht aus N_j , $j=1, \dots, M$ Meßpunkten. Jeder Datenpunkt liegt in einem regelmäßigen Zeitraster. Jeder Datenblock hat eine maximale Verzögerungszeit t_{\max}^j . (98)

$$\text{Daten} = \left\{ (t, M_Z(t) \mid t \in T) \right\} \quad \text{mit } T = \left\{ \frac{i}{N_j} \cdot t_{\max}^j \mid i=1 \dots N_j, j=1 \dots M \right\}$$

Das Programm variiert eine Menge von vorwählbaren Parametern in (97). und setzt sie so, daß die Summe der Fehlerquadrate:

$$\sum_{t \in T} \left| M_Z^m(t) - M_Z^a(t) \right|^2 \quad (99)$$

m : Meßpunkte ; a : Fitwerte

minimal wird. Dabei wird auf das LRZ - Programm "E04CGF" zurückgegriffen (Lit.97).

Abb.37 zeigt das Ergebnis einer solchen Approximation. In diesem Fall wurden $M_Z(0)$, $M_Z(\infty)$ und T_1 variiert, und die anderen Parameter waren: $R=2$, $\alpha_1=0.4$, $\alpha_2=0.6$, $f_1=1$, $f_2=6$.

5.4. Verzeichnis der verwendeten Symbole

α	Kupferreiche Phase	K	Knight - Verschiebung
B	Magnetische Induktion	\vec{L}	Bahndrehimpuls
B^{HF}	Hyperfeinfelder	λ	Antishieldingfaktor
β	Silberreiche Phase	m_e	Elektronenmasse ($9.10953 \cdot 10^{-31}$ kg)
X	Suszeptibilitäten	\vec{M}	Magnetisierung
Δ	Anteil zerfallende Phase	MTK	Muffin - Tin - Kugel
e	Elementarladung (= $1.602189 \cdot 10^{-19}$ As)	μ	Chemisches Potential Magnetisches Moment
\vec{e}	Einheitsvektor	μ_0	Permeabilitätskonstante (= $4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/Am)
E	Energie Einphasigkeit	μ_B	Bohr'sches Magneton (= $9.27408 \cdot 10^{-24}$ J/T)
f	Fermifunktion Anteil der t_{2g} -Elektronen	$n(E_F)$	Zustandsdichte an der Fermi- kante
\vec{F}	Kraft	N_A	Avogadrokonstante (= $6.02205 \cdot 10^{23}$ mol $^{-1}$)
F	Freie Energie	ω_L	Larmorfrequenz
g_V	Freie Enthalpie pro Volumen	Q	Quadrupolmoment
G	Freie Enthalpie	p	Druck
γ_N	Gyromagnetische Verhältnisse der Kerne	R	Leitungselektronen-Korrektur- faktor
γ_e	Gyromagnetisches Verhältnis des Elektrons (= $2\mu_B/\hbar$)	ρ	Ladungsdichte Massendichte
γ'	Metastabile Phase in AgCu	s	Korringafaktor
H	Enthalpie Magnetische Feldstärke	S	Stonerfaktor
\hat{H}	Hamiltonoperator	\vec{S}	Elektronenspin
\hbar	Planck'sche Konstante (= $1.054589 \cdot 10^{-34}$ Js)	T	Temperatur
\vec{I}	Kernspin	T_1, T_2	Relaxationszeiten
I	Kernspinquantenzahl	V	Elektrisches Potential
I_A	Austauschwechselwirkungs- parameter	WS	Wigner - Seitz - Zelle
k	Boltzmannkonstante (= $1.38066 \cdot 10^{-23}$ J/K)	x	Zusammensetzung
		ζ	Korringaverhältnis

6. Literatur

- 1 N. Ageew , G. Sachs
Z. Physik 63, 293 , (1930)
- 2 N. Ageew , M. Hansen , G. Sachs
Z. Physik 66, 350 , (1930)
- 3 P. Duwez , R.H. Willens , W. Klement
J. Appl. Phys. 31, 1136 , (1960)
- 4 S. Mader
J. Vac. Sci. Tech. 2, 35 , (1965)
- 5 S. Mader , A.S. Nowick , H. Widmer
Acta Met. 15, 203 , (1967)
- 6 R. Stoering , H. Conrad
Acta Met. 17, 933 , (1969)
- 7 M. Hansen , K. Anderko
Constitution of Binary Alloys
McGraw Hill , New York , (1958)
- 8 P. Paufler
Phasendiagramme
Akademie Verlag , Berlin , (1981)
- 9 A. Prince
Alloy Phase Equilibria
Elsevier Publ. Co. , Amsterdam , (1966)
- 10 A.H. Cottrell
Theoretical Structural Metallurgy
Edward Arnold , London , (1955)
- 11 T.B. Massalski , Y. Bienvenu
Rapidly Quenched Metals, 2. International Conference, 1, 95 , (1975)
Hrsg: N.J. Grant , B.C. Giessen
- 12 P. Duwez
Alloying Behaviour and Effects in Concentrated Solid Solutions , 420
Hrsg: T.B. Massalski
Gordon & Breach , New York , (1965)

- 13 H. Jones
Rep. Prog. Phys. 36 , 1425 , (1973)
- 14 D.A. Porter , K.E. Easterling
Phase Transformations in Metals and Alloys
Van Nostrand Reinhold Co. , New York , (1981)
- 15 P. Duwez
Progress in Solid State Chemistry 3 , 377 , (1966)
Hrsg: H. Reiss
Pergamon Press , Oxford
- 16 B. Predel
Heterogene Phasengleichgewichte
Steinkopff , Darmstadt , (1982)
- 17 R.K. Linde
Trans. Met. Soc. AIME 236 , 58 , (1966)
- 18 P. Predecki , A.W. Mullendore , N.J. Grant
Trans. Met. Soc. AIME 233 , 1581 , (1965)
- 19 J. Abart
Dissertation , Universität München
München , (1982)
- 20 G. Petzow
Metallographisches Ätzen
Gebr. Bornträger Verl. , Berlin , (1976)
- 21 R.K. Linde
J. Appl. Phys 37 , 934 , (1966)
- 22 S. Nagakura , S. Tomaya , S. Oketani
Acta Met. 14 , 73 , (1966)
- 23 W. Klement
Dissertation , California Institute of Technology
Pasadena , (1962)
- 24 B. Predel , G. Schluckebier
Z. Metallkunde 63 , 782 , (1982)

- 25 R.C. Ruhl
Mat. Sci. Eng. 1, 313, (1966)
- 26 K.N. Ishihara , P.H. Shingu
Sripta Met. 16, 837, (1982)
- 27 P.G. Boswell , C.A. Chadwick
J. Mater. Sci. 12, 1879, (1977)
- 28 B. Cantor , R.W. Cahn
Scripta Met. 10, 381, (1976)
- 29 H. Ebert
Diplomarbeit, Universität München
München, (1981)
- 30 H. Eckart , L. Fritsche , J. Noffke
J. Phys. F : Met. Phys. 14, 97, (1984)
- 31 G.A. Burdick
Phys. Rev. 129, 138, (1963)
- 32 A.H. MacDonald , J.M. Daams , S.H. Vosko , D.D. Koelling
Phys. Rev. B 25, 713, (1982)
- 33 R. Courths
Sol. State Comm. 38, 887, (1981)
- 34 D.E. Eastman , F.J. Himpsel
Physics of Transition Metals, 115, (1980)
Hrsg: P. Rhodes
Inst. Phys., London
- 35 R. Courths
Sol. State Comm. 40, 529, (1981)
- 36 S. Hufner , G.K. Wertheim , D.N.E. Buchanan
Sol. State Comm. 14, 1183, (1974)
- 37 T. Asada , K. Terakura , T. Jarlborg
J. Phys. F : Met. Phys. 11, 1847, (1981)
J. Phys. F : Met. Phys. 14, 1989, (1984) Corrigendum

- 38 P.O. Nielsson , G. Forsell
J. Phys. , Paris 35 Suppl., C4-57 , (1974)
- 39 J. Rivory
Phys. Rev. B 15 , 3119 , (1977)
- 40 N.J. Shevchik , A. Goldman
J. Elect. Spec. Rel. Phen. 5 , 631 , (1974)
- 41 H. Ebert
Institut für Physikalische Chemie , Universität München
Private Mitteilung
- 42 N.W. Ashcroft , J.S. Mermin
Solid State Physics
Holt - Saunders , Tokyo , (1981)
- 43 J. Benkowitsch
Bericht 3323 des Kernforschungszentrums Karlsruhe
Karlsruhe , (1982)
- 44 J. Benkowitsch , H. Winter
J. Phys. F : Met. Phys. 13 , 991 , (1983)
- 45 J. Benkowitsch , H. Winter
Z. Phys. 50 , 217 , (1983)
- 46 R. Bowers
Phys. Rev. 102 , 1486 , (1956)
- 47 M. Shimizu
Rep. Prog. Phys. 44 , 329 , (1981)
- 48 W. Sängler , J. Voitländer
Z. Physik B 30 , 13 , (1978)
- 49 A. Kubo , Y. Obata
J. Phys. Soc. Japan 11 , 547 , (1956)
- 50 V. Jaccarino
Proc. Coll. Ampère 13 , 22 , (1964)

- 51 V. Jaccarino
Theory of Magnetism in Transition Metals
Proc. Int. School Phys. "Enrico Fermi", 335 , (1967)
Acad. Press , New York
- 52 C.M. Place , P. Rhodes
J. Appl. Phys. 39 , 1282 , (1968)
- 53 R.M. White
Quantum Theory of Magnetism
McGraw Hill , (1970)
- 54 L.H. Bennett , R.E. Watson , G.C. Carter
Research Nat. Bur. Standards 74A , 569 , (1970)
- 55 C.M. Hurd
J. Phys. Chem. Sol. 27 , 1371 , (1966)
- 56 V.L. Moruzzi , J.F. Janak , A.R. Williams
Calculated Electronic Properties of Metals
Pergamon Press , New York , (1978)
- 57 J.F. Janak
Phys. Rev. B 16 , 255 , (1977)
- 58 L.B. Mendelsohn , F. Biggs , J.B. Mann
Phys. Rev. A 2 , 1130 , (1970)
- 59 C.L. Foiles
Phys. Rev. B 13 , 5606 , (1976)
- 60 P.W. Selwood
Magnetochemistry
Interscience Publ. , New York , (1956)
- 61 L. Hodges , H. Ehrenreich , N.D. Lang
Phys. Rev. 152 , 505 , (1966)
- 62 R.E. Walstedt , Y. Yafet
Sol. State Comm. 15 , 1855 , (1974)

- 63 E.A. Stern
Charge Transfer / Electronic Structure of Alloys , (1974)
Hrsg: L.H. Bennett , R.H. Willens
- 64 I. Ebert , G. Seifert
Kernresonanz im Festkörper
Geest & Portig , Leipzig , (1966)
- 65 J. Winter
Magnetic Resonance in Metals
Oxford University Press , London , (1971)
- 66 C.P.Slichter
Principles of Magnetic Resonance
Springer Verlag , Berlin , (1980)
- 67 G.C. Carter , L.H. Bennett , D.J. Kahan
Prog. Mat. Sci. 20 , 1 , (1977)
- 68 A.M. Clogston , V.Jaccarino , Y. Yafet
Phys. Rev. 134A , 650 , (1964)
- 69 H. Ebert , J. Voitländer et al.
in Vorbereitung
- 70 E.R. Andrew , D.P. Tunstall
Proc. Phys. Soc. 78 , 1 , (1961)
- 71 W.W. Simmons , W.J. O'Sullivan , W.A. Robinson
Phys. Rev. 127 , 1168 , (1962)
- 72 Y. Obata
J. Phys. Soc. Japan 19 , 2348 , (1964)
- 73 D. Pines
Solid State Physics , 1 , 367
Hrsg: F. Seitz , D. Turnbull
Acad. Press Inc. , New York , (1956)
- 74 T. Moriya
J. Phys. Soc. Japan 18 , 516 , (1963)

- 75 D. Michel
Kernmagnetische Resonanz
Akademie Verlag, Berlin, (1981)
- 76 H. Ebert, H. Winter, J. Voitländer
J. Phys. F: Met. Phys. 14, 2433, (1984)
- 77 U. El-Hanany, D. Zamir
Phys. Rev. B 5, 30, (1972)
- 78 S. Abati, E. Borchini, P.G. Coppi, S. de Gennaro
Phys. Stat. Sol. (b) 63, 669, (1974)
- 79 A. Narath
Phys. Rev. 163, 232, (1967)
- 80 U. El-Hanany, M. Shaham, D. Zamir
Phys. Rev. B 10, 2343, (1974)
- 81 J. Abart
Diplomarbeit, Universität München
München, (1976)
- 82 W. Socher
Dissertation, Universität München
in Vorbereitung
- 83 I. Kain
Diplomarbeit, FH München
München, (1984)
- 84 H.S. Råde
J. Phys. Chem. 77, 424, (1973)
- 85 G. Hämmerlin
Numerische Mathematik
Bibliographisches Inst., Mannheim, (1978)
- 86 H. Goldstein
Klassische Mechanik
Akad. Verlagsges., Wiesbaden, (1978)

- 87 C. Cohen-Tannoudji , B. Diu , F. Laloë
Quantum Mechanics I, II
Hermann , Paris , (1977)

- 88 H. Herberg
Dissertation , Universität München
München , (1979)

- 89 W. Socher
Diplomarbeit , Universität München
München , (1981)

- 90 G.A. Matzkanin , J.J. Spokas , C.H. Sowers , D.O. vanOstenburg
Phys. Rev. 181, 559 , (1969)

- 91 T.J. Rowland , F. Borsa
Phys. Rev. 134A , 743 , (1964)

- 92 A.T. Fromhold Jr.
J. Chem. Phys. 52 , 2871 , (1970)

- 93 R.L. Odle , C.P. Flynn
Phil. Mag. 13 , 699 , (1966)

- 94 N. Bloembergen
Physica , 15 , 588 , (1949)

- 95 U. Mizutani , K. Yoshino
J. Phys. F : Met. Phys. 14 , 1179 , (1984)

- 96 L.H. Bennett , C.H. Page , L.J. Schwartzendruber
Research Nat. Bur. Standards 83 , 9 , (1978)

- 97 LRZ - Programmbeschreibung
NAGFLIB , 1439/0 , (1977)

- 98 K. Tompa , I. Bakonyi , P. Bánki , L. Takács
Proc. Conf. Metallic Glasses
Central Research Inst. , Budapest , (1981)

- 99 U. Mizutani , K. Ushiro
J. Phys. F: Met. Phys. 14 , 1179 , (1984)

100 J.D. Jackson
Classical Electrodynamics
Wiley, New York, (1975)