KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

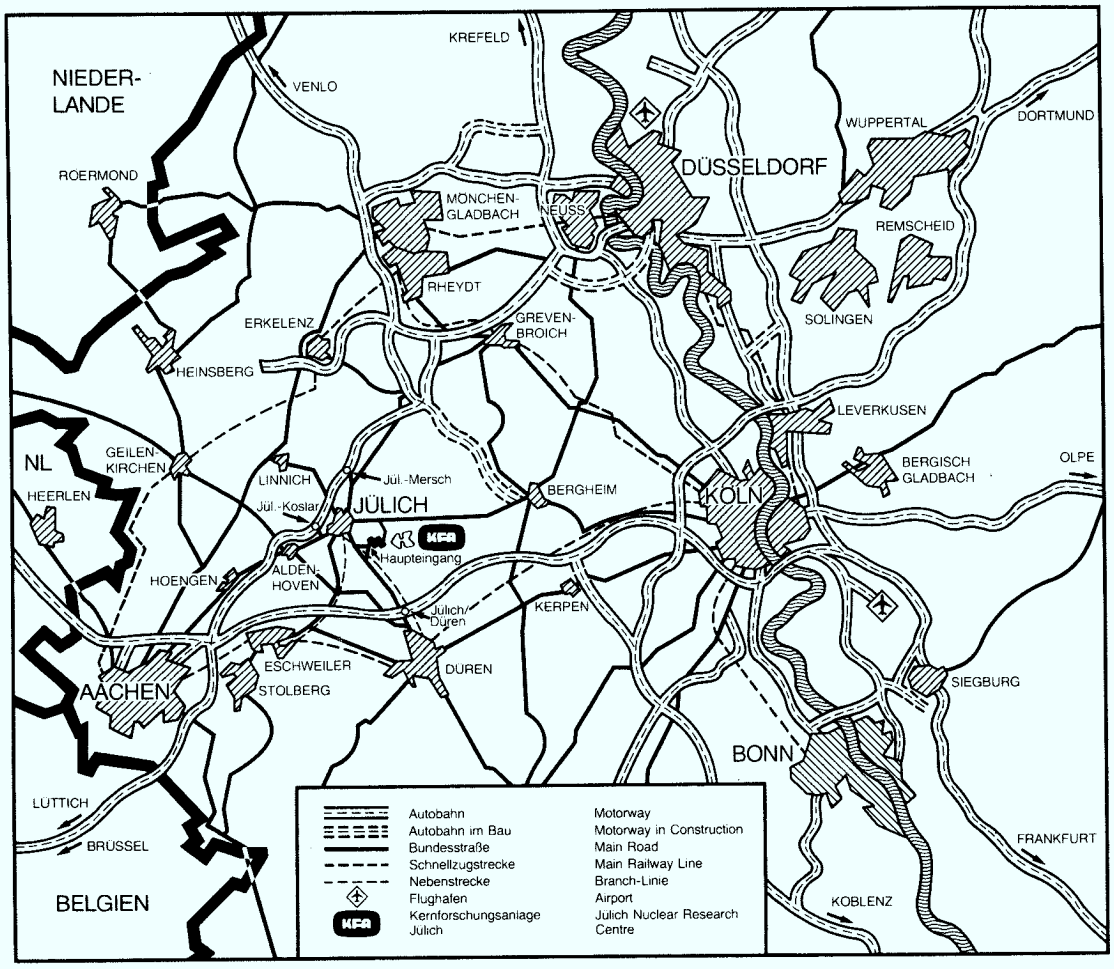
Institut für Festkörperforschung

Anisotrope Hyperfeinwechselwirkungen in magnetischen Kobalt-Metalloidverbindungen

von

Martin Wilhelm Pieper

Jül - 2128
Mai 1987
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2128

Institut für Festkörperforschung Jül – 2128

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Anisotrope Hyperfeinwechselwirkungen in magnetischen Kobalt-Metalloidverbindungen

von

Martin Wilhelm Pieper

D 38 (Diss. Uni. Köln)

ABSTRACT

The NMR-spectra of Co in amorphous and crystalline magnetic $Co_{1-x}(P,B)_x$ are influenced by anisotropic, magnetic hyperfine fields (HFF) and electric field gradients (EFG). A nuclear magnetic double resonance technique is introduced in order to measure the distribution of both fields and their correlation.

Using this technique the full HFF- and EFG-tensors of Co in c-Co_2B were determined in full agreement with the data given by Kasaya et al.[28]. The asymmetry of both tensors is large and nearly equal, the ratio of their maximum eigenvalues is similar to that known from hcp-Co. In c-Co_3B only three eigenvalues of the two different Co-sites could be measured. The anisotropy of the HFF is larger than proposed in earlier studies on this material.

The shape of the Co-spectra in a-$Co_{1-x}(P,B)_x$ depends only on the HFF-distribution, the EFG being smaller by more than an order of magnitude. In contrast to the crystalline samples no correlation between HFF and EFG was found in the amorphous metals and the EFG-distributions do not depend on the metalloid atom. The EFG in Co containing many lattice defects has the same order of magnitude. The EFG in these amorphous metals thus seems to originate from topological rather than from chemical disorder.

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG

Die Kernspinresonanz dient in magnetisch geordneten Materialien der Untersuchung kristallografischer Strukturen und der Analyse von dynamischen Eigenschaften dieser Systeme. Die wichtigsten Größen zur Strukturbestimmung sind das magnetische Hyperfeinfeld (HFF) und der Gradient des elektrischen Feldes (EFG) am Kernort, während die dynamischen Eigenschaften in die Spin-Gitter- und Spin-Spin-Relaxationszeiten T_1 und T_2 eingehen.

Strukturuntersuchungen mit der NMR beruhen ähnlich wie Mößbauerexperimente oder PACS (Perturbed Angular Correlation Spectroscopy) darauf, daß die Hyperfeinwechselwirkungen sehr empfindlich für die Umgebung des Aufatoms sind. Die lokalen elektrischen und magnetischen Felder sind eine wichtige komplementäre Information zu Streuexperimenten. Dies gilt insbesondere für den EFG in amorphen Strukturen, da er höhere Korrelationen der Ortsverteilung der Atome enthält, als die mit diesen Experimenten zugänglichen Paarkorrelationen. Andererseits ist die Interpretation von Hyperfeinfeldern häufig erheblich schwieriger als die von Streuexperimenten, da diese die Strukturparameter sehr viel direkter messen. Messungen der Hyperfeinparameter und Streuexperimente ergänzen sich daher weitgehend.

Für die lokalen magnetischen Momente und Hyperfeinfelder in kubischen 3d-Übergangsmetallen (Fe, Co, Ni) mit geringer Dotierung durch 3d-, 4d- oder sp-Elemente existieren erst seit jüngster Zeit selbstkonsistente, spinaufgelöste Bandberechnungen[1,2,3], die die experimentellen Ergebnisse erfolgreich beschreiben können. Weitaus weniger gut sind die Theorien bei nichtkubischen Systemen, insbesondere bei konzentrierten, amorphen Legierungen entwickelt, so daß man hier auf phänomenologische Ansätze und den Vergleich mit Referenz-

substanzen angewiesen ist. Bei den Übergangsmetallegierungen haben Anfang der achtziger Jahre die sogenannte Band-Gap - Theory[4,5] und das etwas detailliertere Hybridisierungsmodell[6] als erste Näherung zur Beschreibung des Magnetismus die älteren Rigid-Band Vorstellungen abgelöst. Legt man diese zugrunde, so kann aus der Verteilung der lokalen magnetischen Momente Information über Koordinationszahlen in amorphen Metallen gewonnen werden.

Theoretische Vorhersagen des EFG in Metallen aus Bandstrukturberechnungen stellen dagegen bislang ein weitestgehend ungelöstes Problem dar. Auch hier liegen erste Ansätze für den Fall von Fremdatomen in kubischen 3d- Übergangsmetallen vor[7], die aber nicht so ausgereift erscheinen wie die entsprechenden Rechnungen für Hyperfeinfelder. In allen anderen Fällen ist man auch hier wiederum auf phänomenologische Theorien und den Vergleich mit Referenzsubstanzen angewiesen. Die Interpretation des EFG in amorphen Metallen wird sehr durch das Fehlen einer guten ersten Näherung erschwert. Die naheliegende Zerlegung des EFG in Gitterbeiträge und einen Rumpfanteil führt zu unbefriedigenden Ergebnissen[8]. Die besonderen Probleme einer solchen Näherung werden durch neue Bandstrukturberechnungen des EFG nach Art der Hyperfeinfelder deutlich, die zeigen, daß ca. 90% des EFG durch die Ladungsverteilung innerhalb der Wigner-Seitz-Zelle des Aufatoms erzeugt wird[9].

Das Punktladungsmodell, bei dem das elektrische Feld der Struktur durch Punktladungen auf dem Gitter erzeugt wird, kann ohne Berücksichtigung der Bandelektronen nicht einmal das Vorzeichen in reinen hcp-Metallen richtig vorhersagen[10]. Dies konnte durch Bodenstedt et.al. verbessert werden, indem die anisotrope räumliche Umverteilung dieser Elektronen im elektrischen Feld der Ladungsverteilung in geeigneter Weise berücksichtigt wurde. Dieses Modell ist bislang nur auf reine hcp- Metalle angewendet worden, dort aber mit guten Ergebnis-

sen[11]. Schon früher haben Watson et.al. untersucht, wie die Umverteilung der Bandelektronen nahe der Fermikante im Bereich des Aufatoms den EFG beeinflußt. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß dies besonders in Übergangsmetallverbindungen eine wichtige Rolle spielen sollte[12]. Schließlich haben Raghavan et.al. 1976 einen einfachen experimentellen Zusammenhang zwischen dem Gitteranteil des EFG aus dem Punktladungsmodell und dem Beitrag aus der Hülle des Aufatoms angegeben[13]. Da für die Gittersummen in geordneten Strukturen schnelle Rechenverfahren existieren[14] und die Summen in amorphen Strukturen wegen der fehlenden Kohärenz ebenfalls schnell konvergieren[15], konnte man damit zu einer einfachen Näherung des EFG gelangen. Inzwischen ist anhand einer vergrößerten Datenbasis die Beziehung von Raghavan in reinen hcp-Übergangsmetallen und in modifizierter Form auch bei Seltenen Erden bestätigt worden. Sobald allerdings Fremdatome in die Struktur eingelagert werden, bricht die Näherung schnell zusammen[16].

Die Quadrupolaufspaltung in amorphen Metallen wird daher allgemein durch Vergleich mit kristallinen Referenzsubstanzen bekannter Struktur analysiert. Zusätzlich bietet sich noch der Vergleich mit dem Modell von Czjzek et.al. an, das die Form der EFG-Verteilung ausschließlich aus Symmetriebetrachtungen für ein Zufallsnetzwerk berechnet[17] und somit für die Beschreibung amorpher Strukturen ohne Einflüsse durch Nahordnung geeignet ist. Diese Verteilung des EFG entspricht derjenigen einer dichten Zufallspackung aus harten Kugeln, wie sie von Bernal zur Beschreibung der amorphen Struktur vorgeschlagen wurde[18]. Auch die verbesserten Modelle dieses Typs, etwa mit verschiedenen Kugelradien unterschiedlicher Atomsorten und mit Strukturrelaxation in isotropen Wechselwirkungspotentialen liefern in Kombination mit dem Punktladungsmodell solche Verteilungen. Abweichungen davon sind ein deutlicher Hinweis auf eine anisotrope Nahordnung um das Auf-

atom und sind bislang in der Hauptsache mit Mößbauerunter-suchungen nachgewiesen worden.

Den statistischen Kugelpackungen steht ein besonders in Über-gangsmetall-Metalloid Gläsern erfolgversprechendes Struktur-modell von Dubois et.al. gegenüber, das die amorphe Struktur durch Zwillingsbildung einer geeigneten Elementarzelle mit etwa 10 Atomen in zufälligen Ebenen erzeugt[19]. Für dieses sogenannte Chemical-Twinning Modell erwartet man aufgrund der kurzen Reichweite des EFG in Metallen ähnliche Verteilungen wie im kristallinen Referenzmaterial mit der Elementarzelle, die zur Erzeugung der amorphen Struktur benutzt wurde. Neben den oben erwähnten Mößbauerexperimenten zeigen NMR-Messungen des EFG an ^{11}B im amorphen $Ni_{1-x}B_x$ von Panissod et.al die Existenz von Bausteinen dieser Art in der amorphen Struktur[20]. Durch Vergleich mit den verschiedenen kristal-linen Ni-B Phasen konnten die zugehörigen Umgebungen des B-Atoms auch als die trigonalen Prismen identifiziert werden, die nach Gaskell dieser Klasse von amorphen Metallen zugrunde liegen sollten[21].

Die Mehrzahl der oben erwähnten Experimente zur Messung des EFG in amorphen Metallen sind in paramagnetischen Substanzen durchgeführt worden, wo die Wechselwirkung des Kernquadrupol-moments mit dem EFG dominiert. In amorphen Ferromagneten ist der EFG dagegen i.A. nur eine kleine Störung der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung und führt in Störungstheorie erster Ordnung zu einer Aufspaltung des Zeemanüberganges im Spektrum. Sobald die Energien der magnetischen Hyperfein-wechselwirkung über einen breiteren Bereich als diese Auf-spaltung verteilt sind, verschwindet die Information über den EFG in einer breiten Linie[22]. Kopcewicz schlug daher 1983 vor, die magnetische Hyperfeinkopplung in Mößbauerexperimen-ten durch Einstrahlung einer geeigneten Hochfrequenz zu Null zu mitteln und so die Quadrupolaufspaltung auch in magnetisch

geordneten Materialien wieder als dominanten Term zu behalten[23].

Mit Hilfe einer speziellen Doppelresonanzmethode kann diese Information auch mit der NMR gewonnen werden. Wichtige Anwendungen auch in kristallinen magnetischen Systemen ergeben sich einerseits aus der Möglichkeit festzustellen, ob eine Struktur im Spektrum durch eine zugehörige Quadrupolaufspaltung verursacht wird. Hierfür wurde die Doppelresonanz erstmals von Itoh und Akai benutzt[24]. Zusätzlich ermöglicht das Verfahren weitgehend unabhängig von der Form der Hyperfeinfeldverteilung auch eine direkte Messung der Korrelation zwischen EFG und Hyperfeinfeld.

Da in amorphen Metallen auch heute noch das Problem der Nahordnung im Vordergrund steht, werden die Fragen der Dynamik in diesen Systemen in dieser Arbeit nicht weiter behandelt. Die Beschränkung auf binäre Legierungen erleichtert das Verständnis der Struktur, während die Wahl von Kobalt als Träger des Magnetismus durch seine besonders günstigen Eigenschaften in der NMR begründet ist. Sowohl bei CoP als auch bei CoB sind seit längerem geeignete Herstellungsverfahren für die amorphen Legierungen bekannt, so daß gut charakterisierte Proben zur Verfügung stehen. Als kristalline Vergleichsubstanzen bieten sich Co_2B und Co_3B an, da Co_2P als einzige Phosphorverbindung vergleichbarer Konzentration bei Raumtemperatur bereits paramagnetisch ist und keinerlei Angaben über den Magnetismus bei tiefen Temperaturen vorliegen.

1. Das NMR Spin-Echo Spektrometer

Die ^{59}Co-NMR Messungen wurden an einem Spektrometer durchgeführt, dessen Aufbau in Abb. 1.1 dargestellt ist. Typisch für Experimente an magnetisch geordneten Systemen ist der breitbandige Aufbau für Frequenzen im Bereich 12-400 MHz, da die Meßfrequenz im wesentlichen durch den Magnetismus der Proben bestimmt wird. Die Messungen werden üblicherweise bei tiefen Temperaturen durchgeführt (in dieser Arbeit 4.2 K, wenn nicht explizit anders angegeben), um den Boltzmann-Faktor der Intensität zu nutzen. Schließlich ist die Möglichkeit, ein statisches äußeres Feld beliebiger Größe (hier 0-7.0 T) anlegen zu können, bei der Untersuchung magnetischer Strukturen von großem Nutzen.

Zur Steuerung des Experiments, der Datenerfassung und der Auswertung dient ein IBM-PC AT02. Die Ansteuerung der Geräte erfolgt über einen IEEE-488 Bus (GPIB-Bus), an den ein CAMAC Bus angeschlossen ist. Die für das Experiment benötigten Hochfrequenzen werden mit vier Synthesizern erzeugt, deren Frequenzen durch zwei CAMAC Output-Register festgelegt werden. Eine Gruppe mit drei phasenstarr gekoppelten Synthesizern erzeugt zum einen die auf jeden Fall benötigte Meßfrequenz f_m, zum anderen eine manuell wählbare Zwischenfrequenz f_z (ca. 40 MHz) und die Summenfrequenz f_m+f_z, falls diese vom Empfangssystem benötigt werden. Der vierte Synthesizer erzeugt die Frequenz f_p des Präparations- oder Störimpulses in Doppelresonanzexperimenten und wird nur für diese Messungen benötigt (vgl. Kap.3.5). Statt eines Synthesizers mit fester Frequenz könnte hier auch ein Sweep-Generator eingesetzt werden, um ein definiertes Frequenzband einzustrahlen.

Die zeitliche Abfolge der NMR-Pulssequenz wird mit einem Pulsgenerator im CAMAC-CRATE gesteuert. Dieser erzeugt einen Triggerimpuls und bis zu drei TTL-Impulse mit programmier

barem Abstand und Dauer. Diese steuern einen HF-Pulsmodulator, an dem mit einer Schaltermatrix festgelegt wird, welcher TTL-Puls welche Eingangsfrequenz auf den Ausgang des Modulators durchschalten kann. Die so erzeugte HF-Impulsfolge wird zunächst in einem breitbandigen Leistungsverstärker verstärkt und danach mit einem computergesteuerten Abschwächer auf die gewünschte Amplitude gedämpft. Diese Hochfrequenz wird dann über einen Richtkoppler in einen abstimmbaren LC-Schwingkreis im Kryostaten eingekoppelt, dessen Probengeometrie an anderer Stelle näher beschrieben ist[25].

Die Abstimmung des Resonanzkreises auf die Meßfrequenz erfolgt mit Hilfe eines Sweep-Generators, dessen breitbandiges HF-Signal über einen 50Ω-Abschluß in den Probenkreis eingekoppelt wird.

Die Auskopplung des NMR-Signals erfolgt über einen Richtkoppler je nach Meßfrequenz entweder in einen breitbandigen Vorverstärker ($12 \leq f_m \leq 125$ MHz) der Firma Bruker oder in einen Verstärker mit Mischer, der das Signal auf f_z heruntermischt ($80 \leq f_m \leq 400$ MHz). Vor der Empfängerstufe eines konventionellen Bruker CXP-Spektrometers mit phasenempfindlicher Gleichrichtung befindet sich ein weiterer Abschwächer, mit dem die Empfindlichkeit optimiert wird. Die phasenempfindliche Gleichrichtung erfolgt in zwei getrennten und um 90° verschobenen Kanälen. Die Signale werden anschließend in zwei Transientenrecordern digitalisiert. Deren Daten werden über die GPIB-Schnittstelle als Real- und Imaginärteil in den Experimentrechner eingelesen und dort zur Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses über mehrere Sequenzen gemittelt.Das Ergebnis kann sofort einer komplexen Fast-Fourier Transformation unterzogen werden und bei Bedarf zur weiteren Verarbeitung in das KFA-Großrechnersystem eingelesen werden.

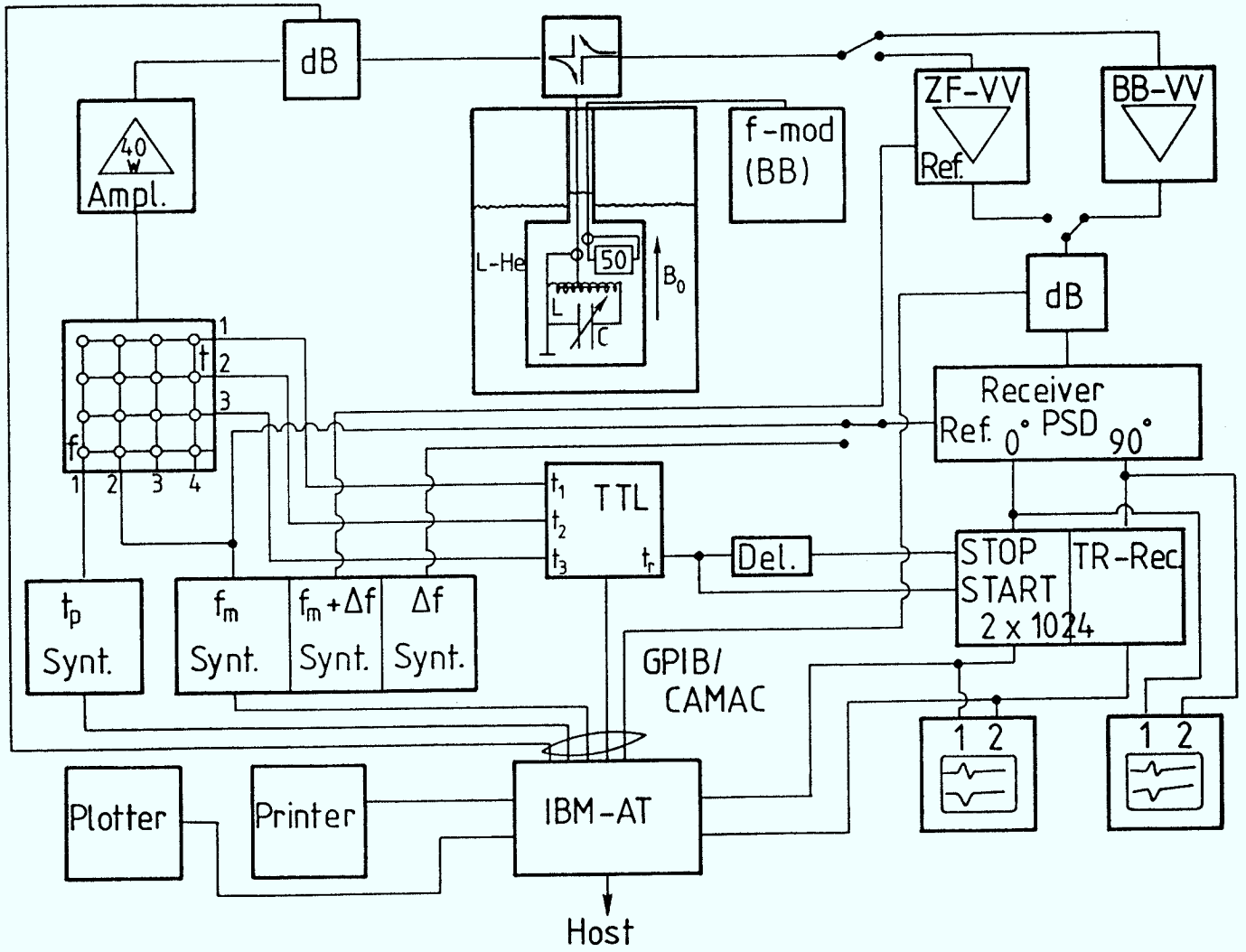


Abb. 1.1 : Blockschaltbild des NMR- Spektrometers

2. Co- Hyperfeinfeldverteilungen

In Kap. 2.1 und 2.2 werden zunächst die Strukturdaten und die Ergebnisse der Hyperfeinfeldmessungen an kristallinen Co-B Phasen zusammengestellt. Diese werden dann im Kap. 2.3 mit den Messungen an amorphen Metallen verglichen.

2.1 Kristallines Co_2B

2.1.1 Kristallstruktur von Co_2B

Die Struktur von Co_2B gehört zur tetragonalen Raumgruppe I4/- mcm[26], in der auch Fe_2B, Ni_2B und $CoSn_2$ [27] kristallisieren. In Abb. 2.1 ist eine Projektion der Elementarzelle auf die Ebene senkrecht zur vierzähligen c-Achse gezeigt. Der

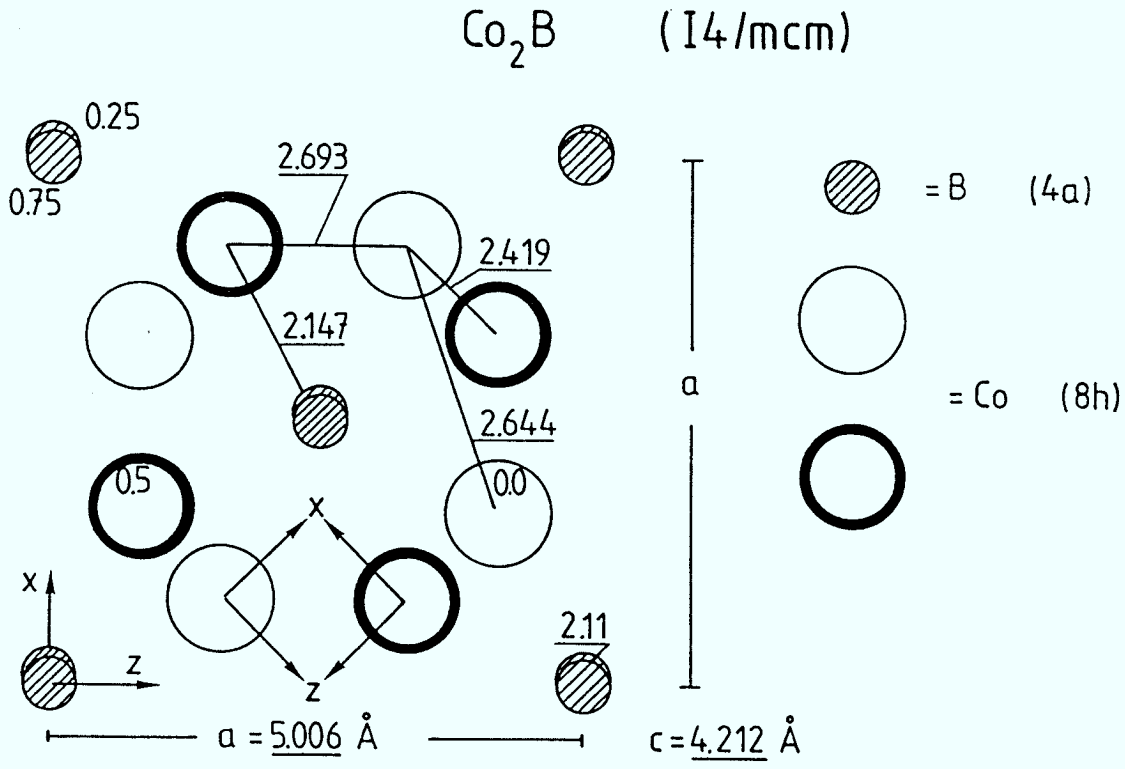


Abb. 2.1 : Projektion der Co_2B- Elementarzelle auf die c-Ebene. c- Komponenten in Gittereinheiten, Abstände unterstrichen in Å.

linke untere Eckpunkt der Zeichnung liegt im Ursprung, die c-Komponente der Position ist an je einem Platz in Gittereinheiten angegeben. Die Werte für die Abmessungen der Elementarzelle differieren bei verschiedenen Autoren geringfügig, für die unterstrichen eingetragenen Abstände wurden die Werte aus der ausführlichen NMR-Untersuchung von Kasaya et.al.[28] benutzt.

Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten und damit 8 Co-Atome (große Kreise), die auf den h-Plätzen des Gitters liegen. Für die lokalen Symmetrieachsen y,x,z der Punktsymmetrie m2m der Co- Atome entlang [001], [1$\bar{1}$0] und [110] (vgl. Abb.2.1) wurde die Bezeichnung von Kasaya in dieser Reihenfolge übernommen. Die zwei unterschiedlichen Orientierungen der lokalen x-und z-Achse in der c-Ebene führen dazu, daß zwei verschiedene magnetische Untergitter existieren (dick bzw. dünn eingezeichnete Kreise), die bei vorgegebener Richtung der Magnetisierung unterschiedliche NMR-Frequenzen haben können. Die Co-Positionen der zwei Untergitter bilden die Ecken von zwei Quadraten, die gegeneinander verdreht und um die halbe c-Achse verschoben sind.

Die Zentren dieser Gruppierung bilden die vom Bor besetzten a-Plätze mit der höchsten lokalen Symmetrie (422) in dieser Raumgruppe. Von den vier B-Atomen der Elementarzelle liegen je zwei in dieser Projektion hintereinander, die sechs zusätzlich auf den Ecken eingetragenen B- Atome gehören zu den angrenzenden Elementarzellen. In dieser Anordnung hat also jedes B-Atom zwei nächste B-Nachbarn entlang der c-Achse, im Unterschied zu der Situation in amorphen Metallen, wo Metalloid-Metalloidnachbarn vermieden werden. Die 8 Co-Atome befinden sich fast im gleichen Abstand vom Bor. Direkte chemische B-B-Wechselwirkungen sind allerdings wegen der kleinen Atomradien erst bei kleineren Abständen deutlich unter 2 Å zu erwarten, wie sie etwa in FeB gefunden werden[29].

Die Richtungen von lokalen Symmetrieachsen legen auch die Orientierung der Hauptachsen für den Hyperfeinfeldtensor und den EFG fest. Auf dem Co-Platz liegen die Hauptachsen beider Tensoren also in den eingezeichneten Orientierungen, auf dem B-Platz, den Co im $CoSn_2$ besetzt, sind zusätzlich die Eigenwerte entlang der x- und z-Richtung gleich (η=0 für den EFG).

2.1.2 Röntgenaufnahmen mit Textur

Abb. 2.2 zeigt zwei verschiedene Röntgendiffraktogramme des hier verwendeten Co_2B-Pulvers. Die Aufnahmen wurden bei Raumtemperatur nach der Bragg-Brentano Methode mit Cu-K_α-Strahlung und einem Graphitmonochromator vor dem Detektor hergestellt. Letzterer dient der Unterdrückung der Co-Röntgenfluoreszenz. Sämtliche auftretenden Bragg-Reflexe lassen

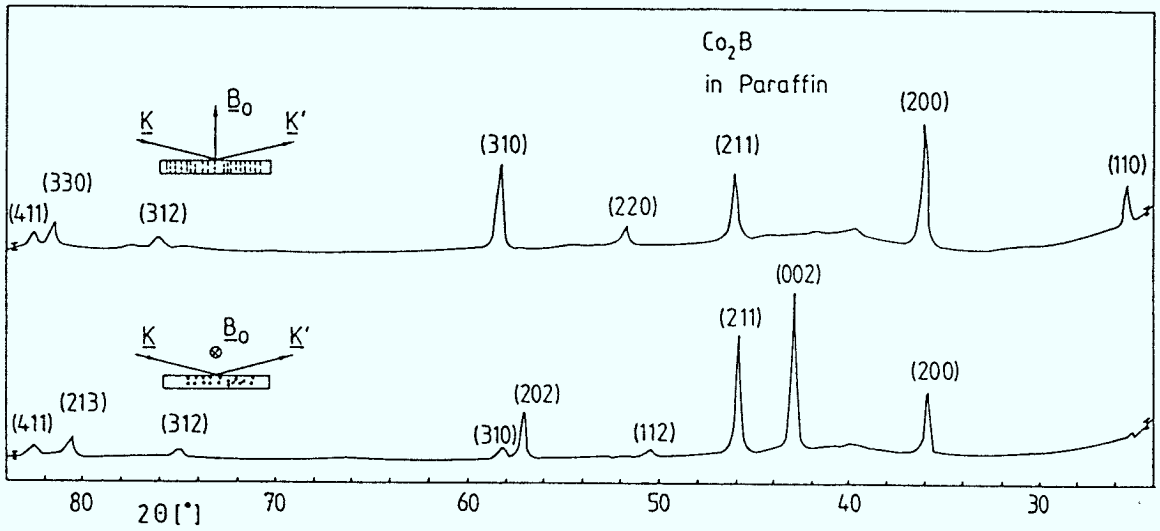


Abb. 2.2 : Röntgenbeugungsaufnahmen von Co_2B- Pulvern unterschiedlicher Textur. Die Balken am Rand sind Rauschamplituden.

sich in Übereinstimmung mit tabellierten Werten in der angegebenen Weise indizieren. Demnach ist das Pulver frei von kristallinem Co und Co_3B, was auch die NMR-Untersuchungen weiter unten bestätigen.

Co_2B ist nach Iga[30] bei Raumtemperatur ein easy-plane Ferromagnet mit der c-Achse als schwerer Achse. Bei etwa 68 K wechselt die Anisotropiekonstante das Vorzeichen und die c-Achse wird zur leichten Richtung. Auch hcp-Co zeigt einen Übergang in der magnetischen Anisotropie, allerdings bei erheblich höheren Temperaturen (≈580K)[31].

Um die magnetische Anisotropie von Co_2B bei Raumtemperatur mit einem einfachen Versuch zu verifizieren, wurden die Diffraktogramme von zwei verschiedenen Proben aufgenommen. Dazu wurde das Pulver in einem dünnen Film aus warmem Paraffinwachs (≈60°C) mit einem Magnetfeld B_o orientiert und in diesem Zustand abgekühlt. Für die Probe a (obere Messung) wurde B_o senkrecht zur Schichtebene angelegt, für Probe b in der Ebene des Paraffinfilms. Die Orientierung der Körner im äußeren Feld kann zum einen aufgrund der magnetischen Formanisotropie, zum anderen durch die Kristallanisotropie erfolgen. Unter dem Lichtmikroskop waren an den unregelmäßig geformten Körnern keine auffälligen Spaltflächen zu erkennen, so daß die entstandene Textur der Röntgenaufnahmen der magnetischen Kristallanisotropie zugeschrieben wird.

Für eine solche Textur folgt aus der Bragg-Bedingung unmittelbar, daß bei Probe a diejenigen Reflexe gegenüber einem nicht orientierten Pulver erhöhte Intensität aufweisen müssen, die zu leichten Richtungen der Magnetisierung gehören. Umgekehrt erwartet man für die Geometrie von Probe b, daß die schweren Richtungen hervortreten.

Beim Vergleich fällt auf, daß in der ersten Orientierung alle Reflexe der Form ($hk0$) gegenüber der zweiten stark hervorgehoben sind, während insbesondere der intensive (002)-Reflex der Probe b bei a völlig unterdrückt wird. Dies läßt den Schluß zu, daß die c-Achse senkrecht zu den leichten Richtungen von $\underline{M}$ steht. Da die zweite Messung im wesentlichen die für statistische Pulver tabellierten relativen Linienintensitäten aufweist, lassen sich mit diesem einfachen Experiment innerhalb der c-Ebene keine Vorzugsrichtungen ausmachen.

Eine solche Textur beeinfluß auch das NMR-Signal bei tiefen Temperaturen: Wird die Probe durch das äußere Feld B_0 parallel zum orientierenden Feld B_o magnetisch gesättigt, so liegt das Hyperfeinfeld in allen Körnern in der c-Ebene und nur die Komponenten des Hyperfeinfeldtensors werden gemessen. Im Fall B_0 senkrecht B_o sollte sich das Spektrum dagegen nicht vor dem eines Pulvers ohne Textur unterscheiden.

2.1.3 Diskussion der Hyperfeinfeldanisotropie von Co_2B

In Abb 2.4 sind die NMR Spin-Echo Amplituden ohne äußeres Feld (Kreuze) und in einem äußeren Feld B_0 =2,0 T gegen die Frequenz aufgetragen. Analog zuden Röntgenaufnahmen wurde einmal mit $B_0 \parallel B_o$, einmal mit $B_0 \perp B_o$ gemessen. In beiden Fällen stand das Hochfrequenzfeld B_1 senkrecht zum äußeren Feld B_0. Auf Messungen unterhalb 60 MHz wurde hier verzichtet, da relative Intensitäten über einen so großen Frequenzbereich mit dem vorhandenen Spektrometer nur sehr ungenau bestimmt werden können (vgl. Kap. 2.3).

Das Nullfeldspektrum zeigt in einem breiten Bereich zwischen 45 und 135 MHz Spin-Echos mit einem scharfen Maximum bei

84,0 MHz und einem schwachen bei 124,5 MHz. Die cw-Spektren von Kasaya zeigen ein weiteres schwaches Maximum bei 54,3 MHz. Wird die Probe durch ein äußeres Feld $B_0 \parallel B_o$ in der c-Ebene gesättigt, so ergibt sich ein Spektrum mit einem deutlich ausgeprägten Maximum bei 102,0 MHz und einem breiten Sockel zwischen 68 und 88 MHz. Liegt das Feld dagegen senkrecht zur Pulverorientierung an ($B_0 \perp B_o$), so ergeben sich zwei zu hohen Frequenzen asymmetrische Maxima. Beide Spektren setzen sich zu tiefen Frequenzen fort.

Im folgenden soll die Ursache für ein so breites Spektrum im kristallinen Material kurz erläutert werden. Nach Bloom ergibt sich die Spin-Echo Intensität bei der anregenden Frequenz f_m aus[32]

$$I(f_m) = K(f_m)\cdot N(f_m)\cdot \eta \cdot \sin(\eta\gamma B_1 t_1)\cdot \sin^2(\eta\gamma B_1 t_3/2) \qquad 2.1$$

$K(f_m)$ = Apparaturempfindlichkeit,

$N(f_m)$ = Zahl der Kerne

η=Verstärkungsfaktor, $\gamma/2\pi$=10,103MHz/T für Co

B_1=HF-Amplitude, $t_{1,3}$=Länge der Impulse

Die Lamorfrequenz der Kerne ist durch das effektive Feld am Kernort B_e gegeben

$$\nu_L = (\gamma/2\pi)\cdot B_e \qquad 2.2$$

Setzt man konstante Anregungsbedingungen voraus, so ergibt sich die Verteilung der lokalen Magnetfelder direkt aus der Echointensität und dem Verstärkungsfaktor. Letzterer ist in einer Domänenwand eine komplizierte Funktion der Position des Kernes in der Wand, deren Beweglichkeit, Dicke und Form. Im magnetisch gesättigten Zustand gehen die Anisotropiefelder des Materials und deren Orientierung gegenüber B_0 und B_1 ein.

Die Intensitäten der drei Spektren können daher nicht miteinander verglichen werden und auch innerhalb eines Spektrums sind die relativen Intensitäten schwierig zu interpretieren.

Das effektive Feld ist eine Vektorsumme aus mehreren Einzelbeiträgen

$$\underline{B}_e = \underline{B}_0 + \underline{B}_N + \underline{B}_L + \underline{B}_d + \underline{B}_{HF} \qquad 2.3$$

Das Entmagnetisierungsfeld $\underline{B}_N$ der Probe entsteht durch die freien Pole an der Oberfläche und ist der Magnetisierung $\underline{M}$ entgegengesetzt

$$\underline{B}_N = -\mu_0 \cdot N \cdot \underline{M} \qquad 2.4$$

Das Lorentzfeld ist das Feld in einem kugelförmigen Hohlraum im magnetischen Material und zeigt in Richtung der Magnetisierung

$$\underline{B}_L = \mu_0 \cdot \underline{M} / 3 \qquad 2.5$$

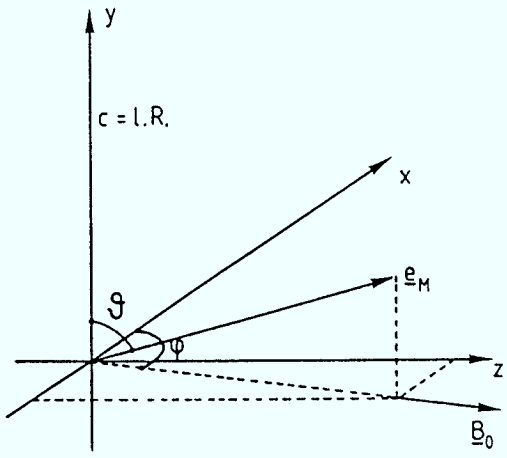


Abb. 2.3 : Orientierung von Magnetisierung $\underline{e}_M$, äußerem Feld B_0 und magnetisch leichter Achse l.R. im lokalen Co- Koordinatensystem von Co_2B.

Für eine homogen magnetisierte, kugelförmige Probe heben sich diese beiden Terme gerade auf. Aus den oben angegebenen Gitterkonstanten ergibt sich eine Dichte von 8,03 g/cm^3 und damit bei 0,77 μ_B/Co [30] eine Sättigungsmagnetisierung von $5{,}37 \cdot 10^5$ A/m. Dies führt auf ein Lorentzfeld von 0,22 T und ein Entmagnetisierungsfeld ähnlicher Größe. Die Dipolfelder durch die nächsten Co-Nachbarn liegen noch etwas niedriger und werden im folgenden vernachlässigt.

Da strukturelle Unordnung nach den Röntgenaufnahmen als Ursache für die große Linienbreite nicht in Frage kommt, bleibt die von Kasaya angenommene Anisotropie des Hyperfeinfeldes. Deren phänomenologische Beschreibung erfolgt analog zum EFG durch eine symmetrische 3×3- Matrix $\mathcal{B}_{HF}$. Ist $\underline{e}_M$ der Einheitsvektor in Richtung der Magnetisierung, so berechnet sich das Hyperfeinfeld aus

$$\underline{B}_{HF} = \mathcal{B}_{HF} \cdot \underline{e}_M \qquad 2.6$$

Unter Vernachlässigung der dipolaren Beiträge kann man die Spektren der Probe in einem äußeren Feld berechnen. Die Geometrie für diese Rechnung ist in Abb. 2.3 dargestellt. Die Eigenbasis von $\mathcal{B}_{HF}$ fällt aus Symmetriegründen mit den lokalen Symmetrieachsen x,y,z zusammen und es gilt

$$\mathcal{B}_{HF} = \begin{bmatrix} B_x & 0 & 0 \\ 0 & B_y & 0 \\ 0 & 0 & B_z \end{bmatrix}, \quad \underline{e}_M = \begin{bmatrix} \sin\varphi \cdot \sin\vartheta \\ \cos\vartheta \\ \cos\varphi \cdot \sin\vartheta \end{bmatrix}, \quad \underline{B}_0 = B_0 \cdot \begin{bmatrix} \sin\varphi \\ 0 \\ \cos\varphi \end{bmatrix} \qquad 2.7$$

daraus ergibt sich die Resonanzfrequenz durch Vektoraddition nach Gl.2.2,2.3

$$\nu_L = (\alpha \cdot \cos^2\varphi + \beta)^{1/2} \qquad \beta \leq \nu_L^2 \leq (\beta + \alpha) \qquad 2.8$$

$$\alpha = (\gamma/2\pi)^2 \cdot [\ (B_z \cdot \sin\vartheta + B_0)^2 - (B_x \cdot \sin\vartheta + B_0)^2\ ]$$

$$\beta = (\gamma/2\pi)^2 \cdot [\ (B_x \cdot \sin\vartheta + B_0)^2 + B_y^2 \cdot \cos^2\vartheta\ ]$$

Der Winkel ϑ ist entweder durch das Verhältnis von Kristallanisotropiefeld zu äußerem Feld oder in einer Blochwand durch den Abstand zur Wandmitte gegeben. Für festes ϑ und eine Verteilung $P(\varphi)$ für φ ergeben sich die folgenden zweidimensionalen Pulverspektren $P(\nu_L,\vartheta)$

$$P(\nu_L) = c\cdot P(\varphi)\cdot\left(\frac{\partial\nu}{\partial\varphi}\right)^{-1}$$
$$= (1/2\pi)\cdot P(\varphi)\cdot\nu_L/[(\nu_L^2-\beta)\cdot(\alpha+\beta-\nu_L^2)]^{1/2} \qquad 2.9$$

In einem Ferromagneten mit uniaxialer Anisotropie kommen alle Richtungen der lokalen Magnetisierung im Kristall vor und man erwartet daher ein ähnliches Spektrum wie im magnetischen gesättigten Pulver ohne Textur.

Die Singularitäten und damit die Maxima der Spektren liegen ohne äußeres Feld (ϑ=0) bei $\nu_L=(\gamma/2\pi)\cdot B_y$ und im gesättigten Zustand (ϑ=90) bei $\nu_L=(\gamma/2\pi)\cdot(B_z+B_0)$, $(\gamma/2\pi)\cdot(B_x+B_0)$. Aus dem Maximum bei 84,0 MHz im Nullfeld ergibt sich unmittelbar B_y, die beiden anderen Extrema gehören zu B_x und B_y und kommen von Kernen in der Mitte einer 180°-Wand. Gegenüber anderen Positionen in der Wand sind diese durch einen besonders hohen Verstärkungsfaktor ausgezeichnet. Da dieser in cw-Experimenten quadratisch (statt linear, Gl. 2.1) in die Signalamplitude eingeht, konnten die Werte von Kasaya sehr gut gemessen werden.

Der Unterschied zwischen den Messungen $B_0 \parallel B_o$ und $B_0 \perp B_o$ kann durch die Textur erklärt werden. Im ersten Fall wird die Magnetisierung durch das Feld senkrecht zur leichten Achse gedreht und der Eigenwert B_y tritt im Spektrum nicht mehr auf. Der zweite Fall dagegen entspricht dem statistischen

Pulver, da Co_2B bei Raumtemperatur eine leichte Ebene hat. Hier tritt der Wert B_y daher genau wie die beiden anderen Eigenwerte des Hyperfeinfeldtensors auf.

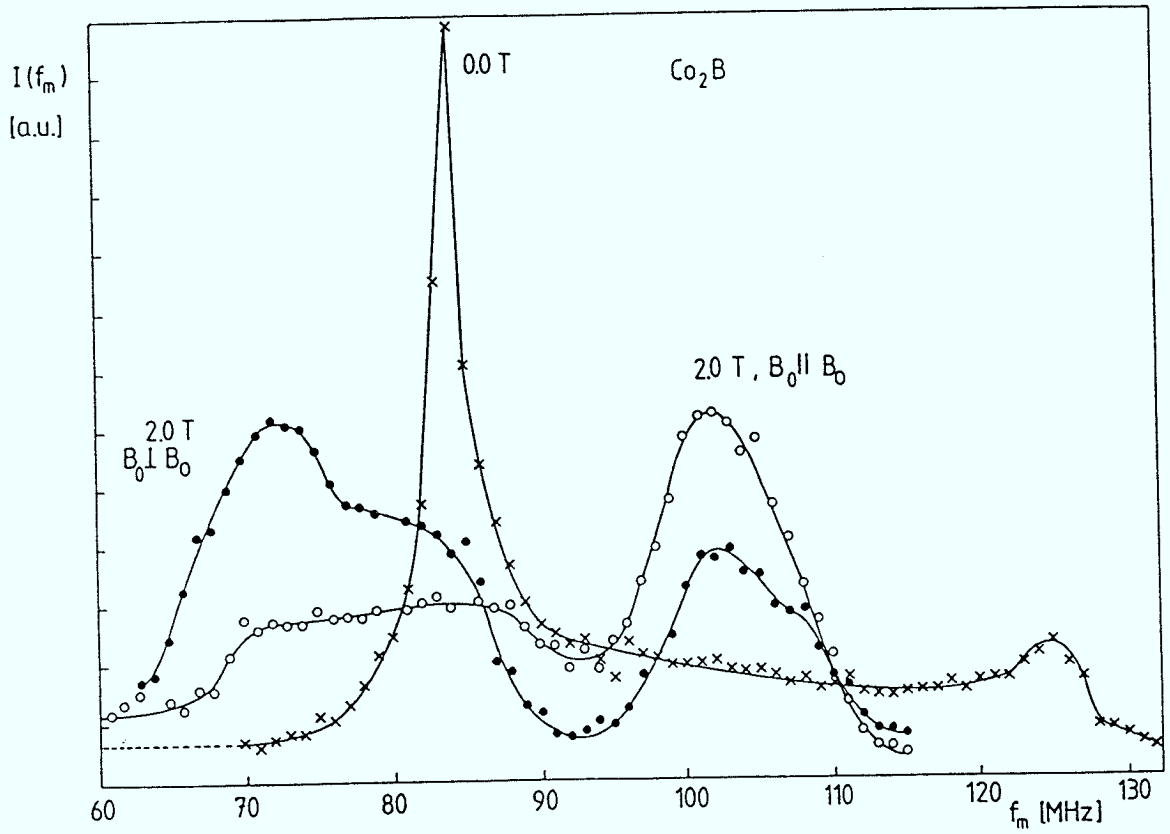


Abb. 2.4 : Co Spin- Echo Spektren in Co_2B ohne Feld (x) und bei 2,0 T senkrecht zur leichten Achse (o) bzw. statistisch (•) (vgl. Text).

Aus der Sättigungsmagnetisierung und der Anisotropiekonstanten ($K_{u(T=0)}=2{,}53\cdot 10^5$ Jm^3)[30] läßt sich das Anisotropiefeld berechnen

$$B_a = 2K_u/M_s = 0{,}94 \text{ T} \qquad 2.10$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen aus dem Frequenzgang der Maxima mit dem Feld B_0, allerdings deutlich über dem Wert von Lemius et.al ($\approx$0,3 T)[33]. Die Messung mit $B_0 \parallel B_o$ bei 2,0 T zeigt durch die starke Unterdrückung der Anteile, die entlang B_y erwartet werden, daß die c- Achse wie oben erwähnt bei tiefen Temperaturen die leichte Richtung ist. Das Maximum bei 102,0 MHz gehört zu B_z+B_0 , das entsprechende bei etwa 33 MHz ist durch den sehr kleinen Verstärkungsfaktor und die niedrige Frequenz nur sehr schwer zu beobachten.

Die Eigenwerte des Hyperfeinfeldtensors sind also in Übereinstimmung mit Kasaya

$$B_x = -5{,}38 \pm 0{,}1 \text{ T} \;,\; B_y = -8{,}31 \pm 0{,}2 \text{ T} \;,\; B_z = -12{,}36 \pm 0{,}25 \text{ T}$$

mit einem isotropen Anteil von -8,68 T. Daraus ergibt sich eine Hyperfeinkopplungskonstante $\alpha=B_{HF}/\mu$ von 11,28 T/μ_B.

Der derzeitige Stand der theoretischen Beschreibung von Hyperfeinfeldern in Übergangsmetallen wird in der bereits eingangs zitierten Arbeit von Blügel et.al.[1] dargelegt. Der Beitrag durch die Polarisation der s-Elektronen ist mit deren Spin i.a. antiparallel zum äußeren Feld und durch die Fermi-Kontaktwechselwirkung $(8\pi/3)\cdot\mu_B\cdot m_{av}$ gegeben. m_{av} ist die Spindichte der Elektronen, integriert über ein Volumen um den Kern mit etwa dem zehnfachen Kernradius. So nahe am Kern

haben die s-Elektronen bei weitem die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit, alle anderen werden daher für diesen Beitrag vernachlässigt. Der Dipolbeitrag eines Elektronenspins zum Feld am Kernort ist $\mu_B \cdot (r^2 \underline{s} - 3(\underline{r} \cdot \underline{s}) \cdot \underline{r})/r^5$ und schließlich ergibt sich noch ein Beitrag $-(e/mc) \cdot \underline{L}/r^3$ durch das Bahnmoment $\underline{L}$ der Elektronen. Dies kann besonders bei Seltenen Erden der dominierende Anteil sein und ist parallel zur Magnetisierung der Elektronen.

Nach Perlow et.al. können alle drei Beiträge zu B_{HF} von der Richtung der Magnetisierung im Gitter abhängen[34]. Beim Dipol- und Bahnmomentbeitrag geschieht dies direkt über die Anisotropie der 3d-Wellenfunktionen. Da das Fermi-Kontaktfeld durch s-Elektronen verursacht wird, ergibt sich dessen Anisotropie indirekt über deren unterschiedliche Polarisation durch die 3d-Momente und wird normalerweise vernachlässigt. Wie sich die Hyperfeinanisotropie aus dem Bahnmoment und dem Dipolbeitrag zusammensetzt, ist schwer abzuschätzen. Einige Gründe sprechen im vorliegenden Fall dafür, daß der Dipolbeitrag dominiert:

- Die Hyperfeinkopplungskonstante ist gegenüber reinem (fcc-) Co (12,4 T/μ_B) nur wenig abgesenkt. Da der Bahndrehimpuls parallel zum äußeren Feld steht, erwartet man bei höherem Bahnanteil kleinere Hyperfeinkopplungskonstanten, wie sie auch z.B. von Streever in Seltenen Erd-Co_5-Magneten gefunden werden ($YCo_5 \approx 8,5$ T/μ_B)[35].
- Die Kristallanisotropie in Co_2B wird von Iga sehr erfolgreich mit einem Paarmodell beschrieben, bei dem die Anisotropieenergie durch die Dipol-Dipolwechselwirkung erzeugt wird[30]. Im YCo_5 dagegen ist das Einzelionenmodell erfolgreich[36] und Streever kann aus der Hyperfeinanisotropie den ungequenchten Anteil des Bahndrehimpulses abschätzen. Daraus wiederum ergibt sich die richtige Größenordnung für die Kristallanisotropieenergie E_a.

- Schließlich haben der EFG und der Dipolbeitrag zur Hyperfeinanisotropie die gleiche mathematische Struktur. Solange sich die Ladungs- und Spindichteverteilung in einem Material nicht stark unterscheiden, sollte daher dieser Beitrag zum Hyperfeinfeld proportional der Quadrupolaufspaltung sein. Dieses Verhalten wird tatsächlich beobachtet (vgl. unten) und ändert sich auch nicht beim Übergang vom easy- axis zum easy-plane Verhalten[28].

2.2 Kristallines Co_3B

2.2.1 Kristallstruktur von Co_3B

Co_3B kristallisiert in der orthorombischen Zementitstruktur Pbnm (Herrmann-Mauguin Standard Pnma) , isomorph zu Fe_3C oder Ni_3B. Die Projektion der Elementarzelle auf die b-Ebene ist in Abb. 2.5 dargestellt. Der Ursprung der Zeichnung links unten ist (0,0,0), die b-Komponenten sind in Gittereinheiten in die Co-Positionen bzw. an den B-Atomen (kleine Kreise)

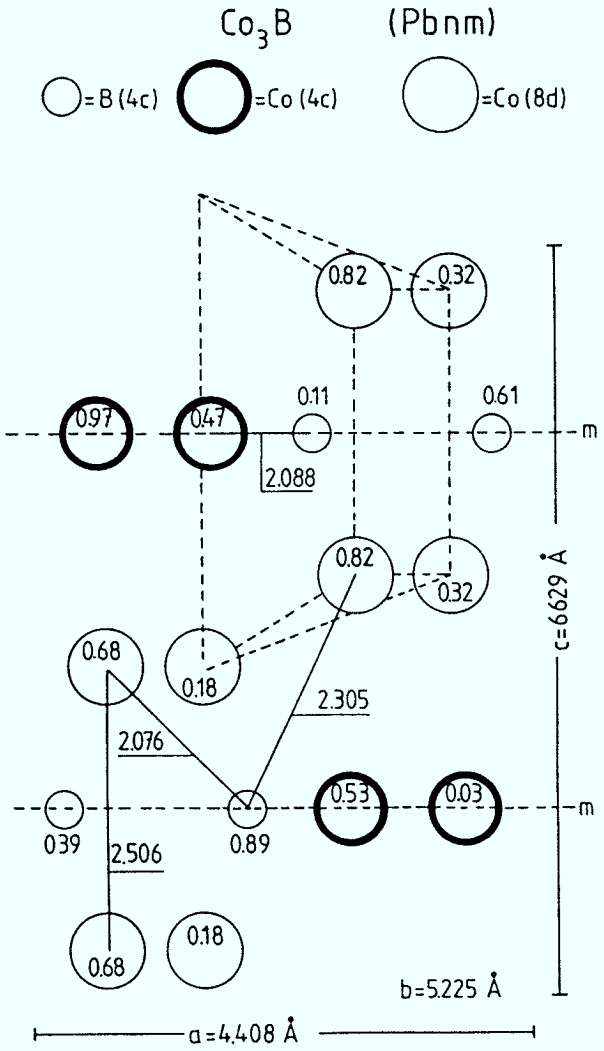


Abb. 2.5 : Projektion der Co_3B- Elementarzelle auf die b-Ebene. b- Komponenten in Gittereinheiten, Abstände unterstrichen in Å. Gestrichelt sind die beiden Spiegelebenen m durch die c- Plätze und das Prisma um das B- Atom bei 0,11·b eingetragen.

eingetragen. Da über die Parameter der Positionen in der Struktur keine Angaben vorliegen wurden, die von Wyckoff[26] für Ni_3B angegebenen verwendet. Die Dimensionen der Elementarzelle sind der gleichen Arbeit entnommen und liegen den unterstrichen eingetragenen Atomabständen zugrunde.

Wie in Co_2B enthält die Elementarzelle vier Formeleinheiten, die 12 Co-Atome besetzen aber zwei kristallografisch verschiedene Positionen. Die 8 d-Plätze haben die niedrigste Punktsymmetrie (1), so daß dort keine Einschränkungen für die Orientierung der Hyperfeinanisotropien aus Symmetriebetrachtungen heraus möglich sind. Die je 4 c-Plätze der Co- und B-Atome dagegen liegen in der eingetragenen Spiegelebene (senkrecht zur c-Achse). Für diese liegt somit eine Hauptrichtung entlang der c-Achse.

Die Umgebung der B-Positionen in dieser Struktur ist durch die bekannten trigonalen Prismen charakterisiert, die von Gaskell auch zur Beschreibung der amorphen Übergangsmetall-Metalloidgläser verwendet wurde[21]. Die sechs Co-Atome, die zum Prisma gehören (gestrichelt verbunden) besetzen d-Plätze. Nur drei sind in der eingezeichneten Elementarzelle enthalten, zwei weitere liegen bei b=-0,18 unter den bei b = 0.82 gezeigten, eines ist oben angedeutet. Die drei sogenannten Capping Atome liegen auf c-Plätzen in der gleichen Spiegelebene wie das Aufatom. Zwei von ihnen haben mit 2.09 Å nur einen kleinen Abstand zum Bor, dafür sind zwei der Prismenatome von der Spiegelebene abgerückt.

Die Co-Atome haben auf c- und d-Positionen 12 bzw 11 Co-nächste Nachbarn in einem Abstand bis 2,8 Å, die keine besonders auffällige Struktur um das Aufatom bilden. Die beiden Plätze unterscheiden sich in ihrer B-Umgebung. Am c-Platz zeichnen zwei B-Atome, die sich bei einem Abstand von je 2,09 Å fast gegenüber liegen, eine Achse in der c-Ebene aus, ein drittes B-Atom liegt bei 2.8 Å, am Rand der ersten Ko-

ordinationsschale. Am d-Platz ist der Abstand des dritten B-Atoms kleiner (≈2,4 Å) und alle B-Atome liegen mit dem Co-Atom in einer Ebene.

2.2.2 Röntgenaufnahmen mit Textur

Abb. 2.6 zeigt die zu Abb. 2.2 analogen Beugungsaufnahmen an

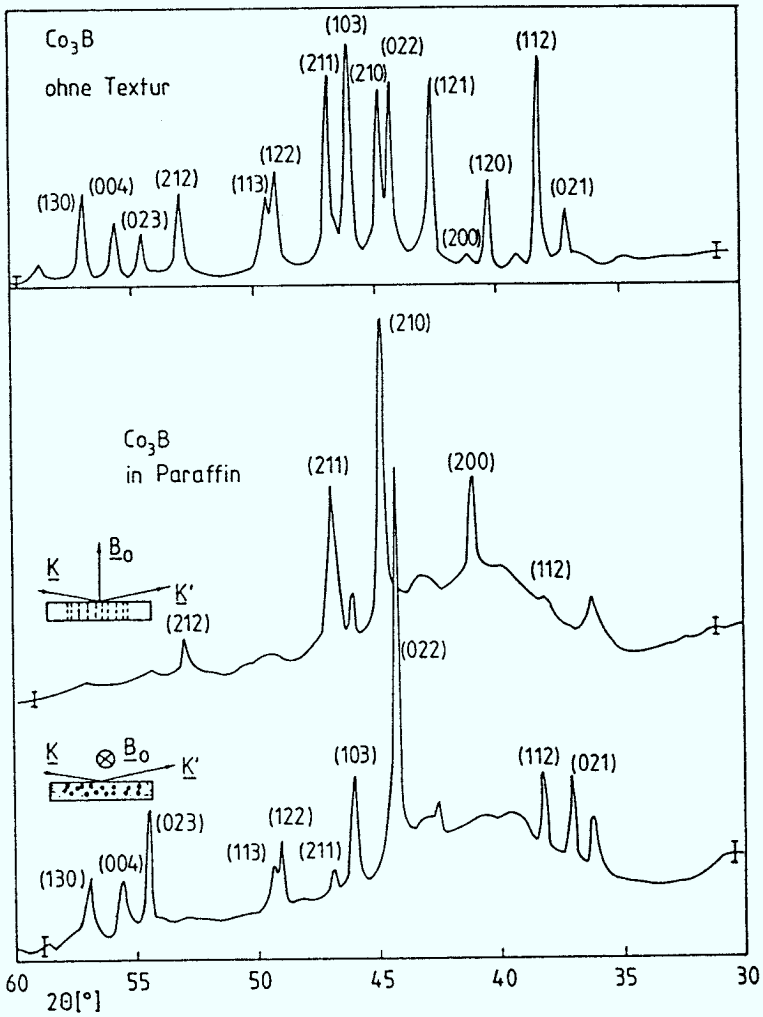


Abb. 2.6 : Röntgenbeugungsaufnahmen von Co_3B- Pulvern ohne Textur (oben) und mit Textur in Paraffin (unten). Die Balken am Rand geben Rauschamplituden an.

orientierten Pulvern. Darüber ist zusätzlich eine Aufnahme für das Pulver ohne Textur eingezeichnet. Die Aufnahmen ergeben keinen Hinweis auf unerwünschte Co-Fremdphasen. Durch das schlechtere Signal/Rausch Verhältnis tritt bei den orientierten Proben aber der Paraffinuntergrund im Bereich $48^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ erheblich deutlicher hervor als in Abb. 2.2.

Im Gegensatz zu Co_2B zeigt sich hier in beiden Orientierungen ein deutlicher Textureffekt. Wie bei Abb. 2.2 sollten in der ersten Aufnahme Reflexe, die zu einer leichten Richtung der Magnetisierung gehören, hervorgehoben sein, während solche aus schweren Richtungen unterdrückt werden. Diese Bedingung verringert die Zahl der Reflexe offensichtlich drastisch. Der sonst sehr schwache (200)-Reflex, der von B-Atomen herrührt, wird stark angehoben, alle Reflexe mit starken Anteilen in b- oder c-Richtung werden völlig unterdrückt. Somit sollte die a Achse die leichte Richtung bei Raumtemperatur sein. Nur die (200)-Linie und die Reflexe der Struktur (21ℓ) bleiben erhalten. Da letztere ohne Textur eine hohe Intensität haben und großе Komponenten in a-Richtung enthalten, können von diesen Linien schon bei geringer Fehlorientierung hohe Linienintensitäten auftreten. Im unteren Bild sind entsprechend die $(0k\ell)$-Reflexe senkrecht dazu hervorgehoben, während die Linien aus allen anderen Richtungen zu kleineren Intensitäten führen. Einkristallmessungen der magnetischen Anisotropie von Co_3B (insbesondere bei tiefen Temperaturen) sind nicht bekannt. Magnetisierungsmessungen und NMR-Ergebnisse bei tiefen Temperaturen legen aber den Schluß nahe, daß die a-Achse bei tiefen Temperaturen nicht mehr die leichte Richtung ist. Ferner berichtet T. Shinohara, daß die cw-Spektren unterhalb ≈80 K eine zusätzliche Linie aufweisen[37].

2.2.3 NMR-Spektren von Co_3B

Abb. 2.7 zeigt die Spin-Echo Spektren von Co_3B für verschiedene äußere Felder. Das Nullfeldspektrum hängt in diesem Material extrem stark von den Anregungsbedingungen[38] und vermutlich auch der Probenpräparation ab. Die veröffentlichten Werte für die Linienlagen sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

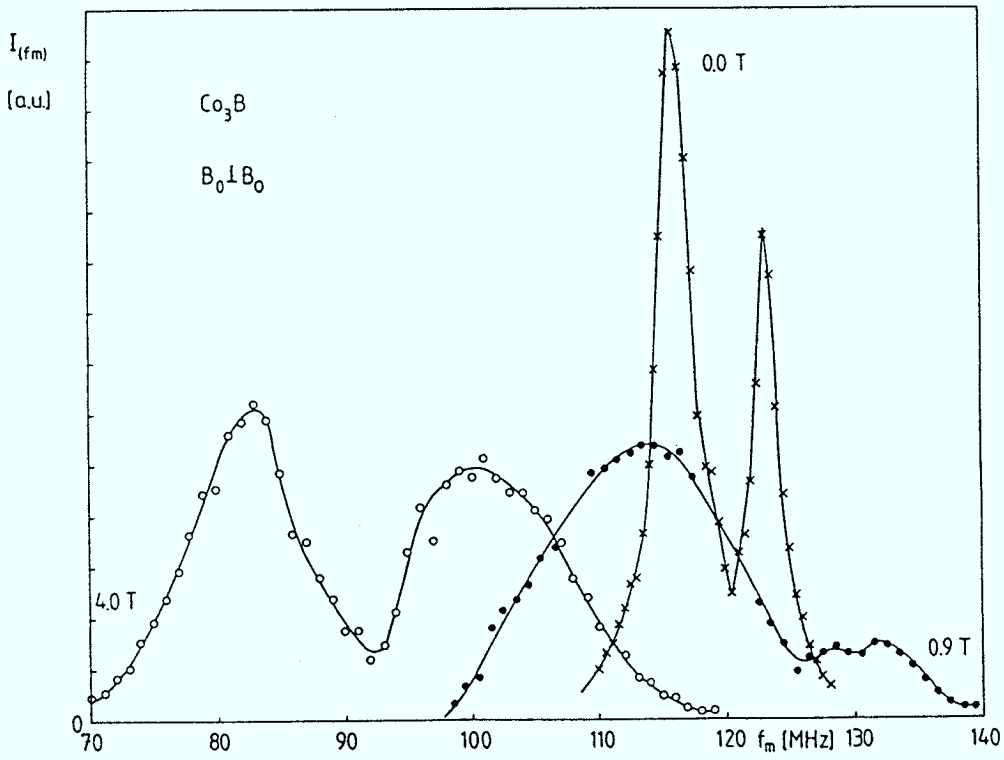


Abb. 2.7 : Co Spin- Echo Spektren in Co_3B ohne Feld (x), bei 0,9 T und bei 4,0 T (•) bzw (o) senkrecht zum Feld, mit dem die Pulvertextur erzeugt wurde.

$B_e = \nu_L/(\gamma/2\pi) + B_0$ [T]			
d- Platz	c- Platz	B_0 [T]	Bemerkung
11,2 ; 12,0	13,0 ; 13,9	0	39
11,5 ; 12,3	13,9 ; 14,0	1,0	
11,5	13,7	0	40, Mittelwerte
11,23 ; 11,63	13,62 ; 13,67 13,79	0	37
11, 12.5	12.0;12.8-13.7	0	41
11,48	12,19	0	38, Abb.2.7
12,22	14,10	4,0	Abb.2.7

Tab. 2.1 : Co-Hyperfeinfelder in Co_3B. Tritt mehr als ein Maximum auf, so sind die Positionen durch ; getrennt.

Bei einem Moment von 1,12 μ_B/Co [40] liegen die dipolaren Beiträge zu B_e in der gleichen Größenordnung wie bei Co_2B und können bei den beobachteten Linienbreiten vernachlässigt werden.

Ein großer Teil der Differenzen zwischen den Messungen wird offensichtlich durch den komplizierten und in den einzelnen Experimenten verschiedenen Einfluß des Wandverstärkungsfaktors verursacht. Außerdem läßt die niedrige lokale Symmetrie der Co-Plätze bei Anwesenheit einer Hyperfeinfeldanisotropie komplizierte Spektren auch im magnetisch gesättigten Zustand zu. Zunächst erwartet man für das Domänensignal ohne äußeres Feld zwei Maxima im Spektrum, entsprechend den Komponenten der Hyperfeinfeldtensoren auf den beiden Plätzen in Richtung der leichten Achse der Magnetisierung (Gl. 2.10). Das entsprechende Spektrum in Abb. 2.7 ist mit langen Impulsen (5μs-10μs) hoher Amplitude ($\approx$5 Oe) aufgenommen und entspricht

dem Domänensignal. Verringert man die HF-Leistung, so verbreitern sich die Spektren dramatisch[38] und je nach Anregungsbedingungen werden zwischen 112 und 118 MHz (d-Platz) oder 123 und 140 MHz (c-Platz) Linien gefunden. Da auf dem d-Platz das dritte B-Atom der ersten Koordinationsschale näher am Co liegt als auf dem c-Platz werden die niedrigen Frequenzen im allgemeinen den 8 d-Positionen zugeordnet. Dies wird auch durch die Intensitätsverhältnisse in Abb. 2.7 unterstützt.

Bei dieser Zuordnung haben die integrierten Linienintensitäten sowohl ohne äußeres Feld als auch im gesättigten Zustand allerdings etwa das umgekehrte Verhältnis wie die Zahl der Co-Atome auf den zugehörigen Positionen. Das mittlere Hyperfeinfeld ist bei dieser Zuordnung im gesättigten Zustand -12,2 T (d-Platz) bzw. -14.1 T (c-Platz). Berücksichtigt man das Entmagnetisierungsfeld von etwa 0,35 T, so ist dies in vernünftiger Übereinstimmung mit den Nullfeldwerten der anderen Autoren. Neuere Ergebnisse von M. Wojcik et al.[41] und die Messungen des EFG im Kap. 4.2 zeigen aber, daß diese einfache Zuordnung der Linien zu den Plätzen nicht korrekt ist.

2.3 Amorphes $Co_{1-x}P_x$

2.3.1 Hyperfeinfeldverteilungen

Die amorphen $Co_{1-x}P_x$ -Proben wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dietz in Köln mit dem von Brenner[42] angegebenen elektrolytischen Verfahren in einem Konzentrationsbereich von $0{,}14 \leq x \leq 0{,}22$ hergestellt. Die P-Konzentration wurde anhand des magnetischen Moments der Proben nach der von K Hüller angegebenen Eichkurve ermittelt[43]. Alle Proben haben die für amorphe Metalle typischen kleinen Koerzitiv- und Anisotropiefelder. Da diese magnetischen Parameter kristallines hcp-Co mit seiner großen Anisotropie sehr empfindlich anzeigen[43], wurde auf Röntgenaufnahmen zur Bestätigung der amorphen Struktur verzichtet.

Die ^{59}Co-Hyperfeinfelder in a-$Co_{1-x}P_x$ zeigen extrem breite Verteilungen, die zu Signalen im Frequenzbereich ≈30-230 MHz führen. Bei Spektren dieser Breite ist die Bestimmung der Hyperfeinfeldverteilung aus der Frequenzabhängigkeit der Echoamplitude ein sehr unsicheres Verfahren, da anschließend auf den Frequenzgang der Spektrometerempfindlichkeit korrigiert werden muß. Für den Fall einer konstanten Empfindlichkeit im gesamten Frequenzbereich ist der Faktor $K(f_m)$ in Gl. 2.1 proportional zu f_m^2 , da sowohl die in die Empfangsspule induzierte Spannung als auch die Besetzungszahldifferenzen zwischen den Kernniveaus proportional zur Frequenz wachsen. Der Verstärkungsfaktor ist ebenfalls proportional zum Hyperfeinfeld, woraus sich die Korrekturen auf f_m^3 ergeben, die üblicherweise an den Hyperfeinfeldverteilungen vorgenommen werden. Wird die Probe durch ein Magnetfeld gesättigt, so kann der Einfluß des Verstärkungsfaktors der Domänen $\bar{\eta}_D$ durch die Beziehung

$$\bar{\eta}_D = (B_{HF}-B_0)/B_0 \qquad 2.11$$

berücksichtigt werden. Gl. 2.11 gilt nur für Felder B_0, die groß gegen die Anisotropiefelder der Probe sind. Andernfalls muß $\bar{\eta}_D$ aus der Änderung der Wechselfeldkomponente von B_{HF} parallel zum Wechselfeld B_1 berechnet werden, indem die

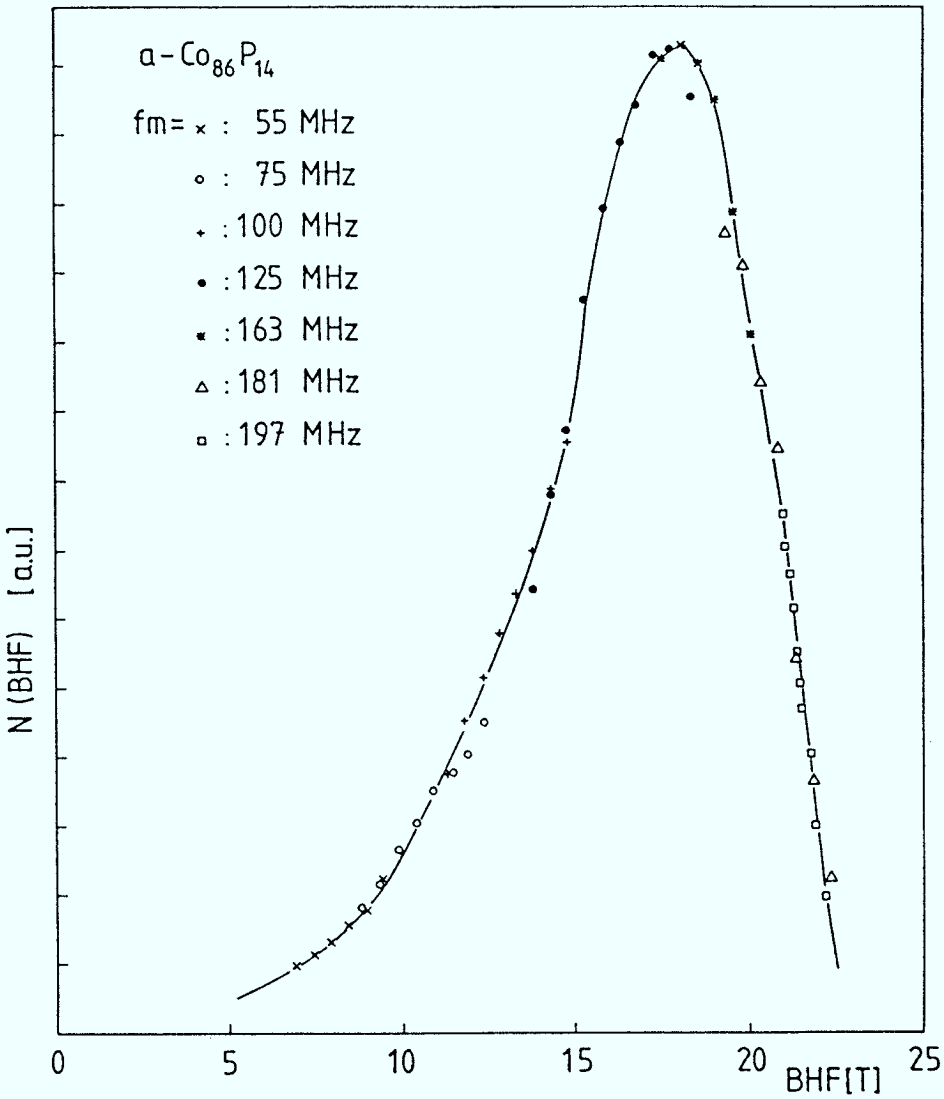


Abb. 2.8 : Hyperfeinfeldverteilung von $Co_{86}P_{14}$ nach dem Feldsweepverfahren. Die Messfrequenzen der verschiedenen Teilstücke sind im Bild angegeben.

Gleichgewichtslage der elektronischen Magnetisierung für die jeweilige Probenkonfiguration bestimmt wird. Liegt das äußere Feld parallel zu einer leichten Achse, so addieren sich B_a (nach Gl. 2.10) und B_0 im Nenner von Gl. 2.11 gerade. Allgemein unterdrückt das Anisotropiefeld die Divergenz des Domänenverstärkungsfaktors bei verschwindendem Feld B_0.

Wenn das Signal einer Probe im gesättigten Zustand ausreichend groß ist, kann die Hyperfeinfeldverteilung auch unabhängig vom Frequenzgang der Empfängerempfindlichkeit bestimmt werden[44]. Hierzu wird bei fester Frequenz f_m die Signalamplitude als Funktion des äußeren Feldes bei optimaler Anregungsamplitude B_1 gemessen. Ist das Hyperfeinfeld entgegen dem äußeren Feld gerichtet (antiparallel zur Magnetisierung), so erfüllen nach Gl. 2.2 und 2.3 gerade die Kerne mit einem Feld

$$B_{HF} = f_m/(\gamma/2\pi) + B_0 \qquad 2.12$$

die Resonanzbedingung bei $\nu_L = f_m$. Mit Feldstärken im Bereich $1{,}0 \leq B_0 \leq 6{,}0$ T kann so bei fester Frequenz ein Bereich der Verteilung ausgemessen werden, der etwa 50 MHz entspricht. Innerhalb eines solchen Teilstücks wird die Amplitude nach Gl. 2.11 auf den Verstärkungsfaktor korrigiert. Die gesamte Hyperfeinfeldverteilung wird aus bis zu zehn solcner Teilspektren aneinandergesetzt, die mit ausreichendem Überlapp bei verschiedenen Frequenzen f_m gemessen werden. Dies ist in Abb. 2.8 am Beispiel a-$Co_{86}P_{14}$ demonstriert. Zeigt das Hyperfeinfeld parallel zur Magnetisierung, so muß in Gl. 2.12 die Differenz gebildet werden und es wäre in dieser Verteilung nicht möglich, die Einzelstücke glatt aneinanderzusetzen. Für Messungen unterhalb $B_0 \approx 1{,}0$ T ist die Korrektur der Signalamplitude nach Gl. 2.11 für CoP nicht mehr korrekt, die lokalen Anisotropiefelder sind also nicht mehr klein ge-

gen das äußere Feld. Dies macht sich durch zu kleine Intensitäten am Anfang eines Teilspektrums bemerkbar, da der Verstärkungsfaktor dort etwa bei B_{HF}/B_a sättigt statt nach Gl. 2.11 weiter anzuwachsen. Dadurch wird eine zu große Korrektur an den Werten angebracht und die Steigung der Teilstücke stimmt im Überlappbereich nicht mehr überein. Die Messungen von Boehner et.al.[38] nach dieser Methode an $Co_{1-x}B_x$ konnten bei Feldern von 0,5 T begonnen werden, was auf erheblich geringere lokale Anisotropien hinweist.

Abb. 2.9 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der so gewonnenen Hyperfeinfeldverteilungen. Die Kurven sind auf die Fläche 1 normiert, geben also die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Co- Hyperfeinfelder wieder. In Tabelle 2.2 sind die wichtigsten Daten der amorphen Proben denen der kristallinen Referenzsubstanzen gegenübergestellt.

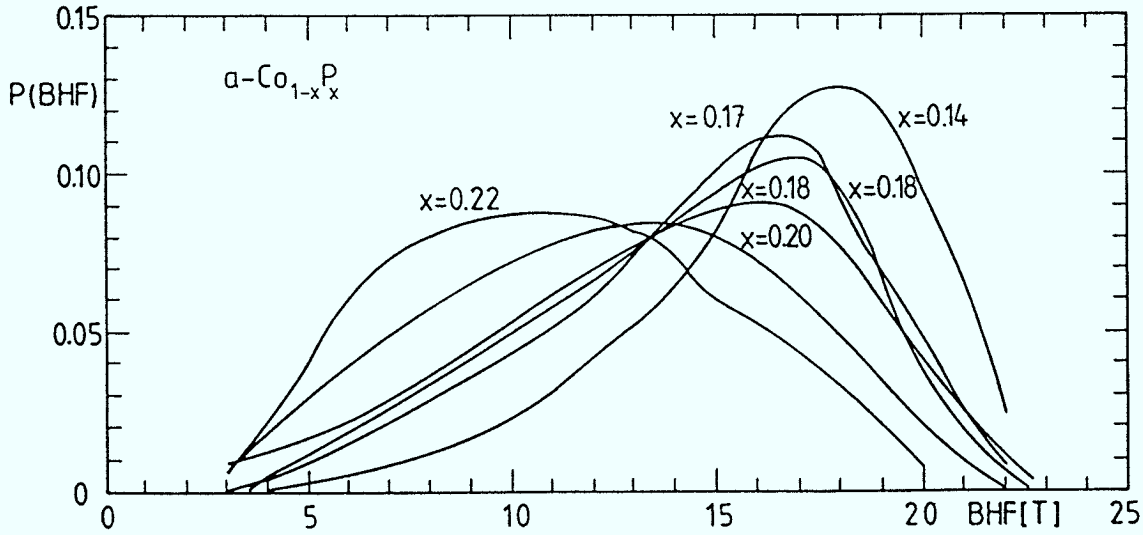


Abb. 2.9 : Normierte Hyperfeinfeldverteilungen in amorphem $Co_{1-x}P_x$.

Probe	x	Moment [μ_B/Co]	$< B_{HF} >$ [T]	σ_B [T]	α [T/μ_B]
$Co_{1-x}P_x$	0,22	0,80	11,1	3,9	13,8
	0,21	0,92	12,3	4,1	13,4
	0,18	1,07	13,9	4,2	13,0
	0,18	1,09	14,3	3,9	13,1
	0,17	1,13	14,6	3,8	12,9
	0,14	1,26	16,3	3,5	12,9
$Co_{1-x}B_x$	0,18	1,35	15,2	3,5	11,3
	0,20	1,29	13,9	3,2	10,8
	0,25	1,12	11,9	2,8	10,6
	0,30	0,90	9,6	2,6	10,7
Co_2B[30]	0,33	0,77	8,68	--	11,3
Co_3B[39]	0,25	1,12	12,2 ; 14,1	--	≈11,3
Co hcp[45]	0,0	1,72	22,6[57]	--	13,1
Co fcc[46]	0,0	1,75	21,7[47]	--	12,4
Co bcc[48]	0,0	1,50	--	--	--

Tab. 2.2 : Konzentrationsverlauf des magnetischen Moments pro Co-Atom, des mittleren Hyperfeinfeldes $< B_{HF} >$ und der Hyperfeinkopplungskonstanten $\alpha = < B_{HF} >/\mu$. Die Reihe $Co_{1-x}B_x$ ist der Diplomarbeit von W. Boehner entnommen (vgl. auch 38).

Die drei CoP- Proben mit annähernd gleicher Konzentration (x≈0,18) entstammen unterschiedlichen Chargen und wurden mit verschiedenen Abscheideraten hergestellt. Dies führt zu unterschiedlichen Mikrostrukturen[49]. Der Einfluß auf das NMR-Signal ist nur gering. Die Hyperfeinfeldverteilung ist bei der Probe geringster Abscheiderate geringfügig breiter, was aber ohne ausführliche Meßreihe nicht signifikant ist. Dage-

gen ist der Domänenverstärkungsfaktor bei kleinen äußeren Feldern etwa 30% kleiner als bei den Proben, die mit hoher Abscheiderate hergestellt wurden. Die lokalen Anisotropien (Gl. 2.11) sind also bei der groben Mikrostruktur etwas größer.

Bei keiner Konzentration konnten im Spektrum irgendwelche auffälligen Strukturen gefunden werden, insbesondere zeigte auch die Probe mit der kleinsten P-Konzentration keinerlei Hinweise auf kristallines fcc- oder hcp-Co, wie sie bei $Co_{82}B_{18}$ gefunden wurden[38]. Die Mittelwerte der Verteilungen sinken mit wachsender Konzentration ebenso wie das mittlere Moment, die Breite bleibt dabei im Rahmen der Fehler mit Ausnahme der Probe kleinster Konzentration konstant. Im Vergleich sind die Verteilungen in a-$Co_{1-x}B_x$ etwas schmaler (< 3,5 T) und ihre Breite nimmt mit wachsendem B-Gehalt deutlich ab. Dieses Verhalten ist zu erwarten, wenn man berücksichtigt, daß Metalloid-Metalloid nächste Nachbarn in der amorphen Struktur vermieden werden[38]. Wird dies streng befolgt, so können um ein Co-Atom nur etwa 4 B-Atome plaziert werden. Dies entspricht einer Konzentration $x \approx 0{,}25$ und die Verteilungen sollten um die entsprechenden Werte des Hyperfeinfeldes wieder schmal werden. Für entsprechende P-Konzentrationen wäre dies bei etwa 2,7 T zu erwarten (s.u.), deutlich niedriger als der Mittelwert von B_{HF} bei der höchsten gemessenen Konzentration. Die Verschiebung des Maximums der Verteilung von Feldern oberhalb des Mittelwertes bei kleinen Konzentrationen unter den Mittelwert bei hohen Konzentrationen deutet dieses Verhalten auch bei CoP an. Da Co-Atome ohne lokales Moment in diesen Verteilungen nicht enthalten sind, kann dies aber auch mit dem Zusammenbruch des Magnetismus in diesem Konzentrationsbereich zusammenhängen. Der Anstieg in der Hyperfeinkopplungskonstanten α (Tab. 2.2) kann mit der Anwesenheit paramagnetischer Co-Atome erklärt

werden. Diese werden im mittleren Hyperfeinfeld (Zähler von α) nicht mehr berücksichtigt, aber das mittlere Moment pro Co (Nenner) sinkt weiter ab.

2.3.2 Modelle für die lokalen Momente

Ein einfaches Modell zur Interpretation der Hyperfeinfeldverteilungen [38] nach einem Vorschlag von Dubois geht davon aus, daß das Feld eines Co-Atoms linear von der Zahl der Metalloidatome in der ersten Koordinationsschale abhängt

$$B_{HF} = B^{o}_{HF} - \Delta B_M \cdot n_{T-M} \qquad 2.13$$

n_{i-j}=j-Koordinationszahl eines Atoms i

ΔB_M= Hyperfeinfeldabsenkung/Metalloid-nN

B^{o}_{HF}= Co-Hyperfeinfeld ohne Metalloidnachbarn

Offensichtlich gilt

$$N_T \cdot \langle n_{T-M} \rangle = \text{Zahl der T-M- Paare} = N_M \cdot \langle n_{M-T} \rangle \qquad 2.14$$

N_T= Zahl der Metallatome $=N\cdot(1-x)$

N_M= Zahl der Metalloidatome $=N\cdot x$

Damit kann das mittlere Hyperfeinfeld aus der Absenkung ΔB_M und der mittleren Metallkonfigurationszahl eines Metalloidatoms berechnet werden :

$$\langle B_{HF} \rangle = B^{o}_{HF} - \Delta B_M \cdot \langle n_{M-T} \rangle \cdot x/(1-x) \qquad 2.15$$

Da Metalloidatome nur Metallatome als nächste Nachbarn haben sollen, ist $\langle n_{M-T} \rangle$ auch direkt die mittlere Koordinationszahl eines Metalloidatoms.

In Abb. 2.10 ist $\langle B_{HF} \rangle$ gegen $x/(1-x)$ aufgetragen. Die ange-

paßte Gerade führt auf

$$B^{o}_{HF} = 23{,}6\ T \qquad \Delta B_P \cdot \langle n_{P-Co} \rangle = 44{,}0\ T$$

Damit ist B^{o}_{HF} deutlich größer als das Hyperfeinfeld von hcp-Co (Kreis). Für $Co_{1-x}B_x$ ergibt sich[38] :

$$B^{o}_{HF} = 20{,}7\ T \qquad \Delta B_B \cdot \langle n_{B-Co} \rangle = 26{,}0\ T$$

und damit ein kleinerer Wert von B^{o}_{HF}.

Um das Produkt im zweiten Parameter aufzulösen muß ein Faktor unabhängig bestimmt werden. Sadoc und Dixmier finden mit Neutronenstreuung [50] $\langle n_{P-Co} \rangle = 8{,}9$, woraus sich $\Delta B_P = 4{,}87$ T errechnet. Für die CoB-Legierungen existieren verschiedene Angabe2 der Metalloidkoordinationszahl, $\langle n_{B-Co} \rangle = 6{,}6$ [51] und 8,45 [52]. Dies ergibt $\Delta B_B = 3{,}94$ bzw. 3,01 T, in beiden Fällen deutlich weniger als bei P.

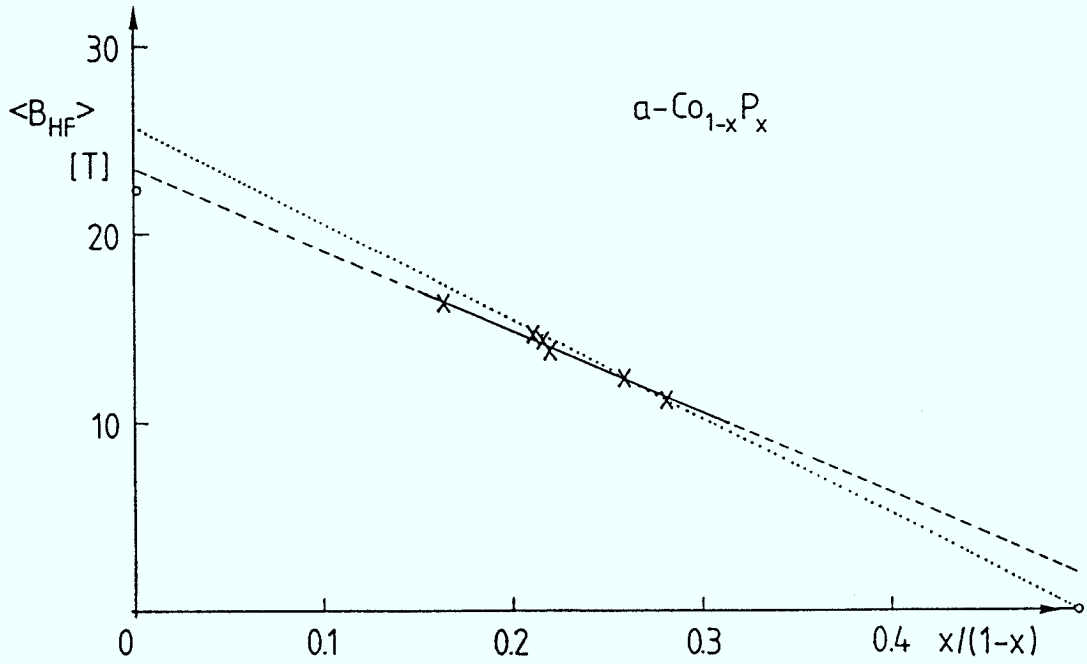


Abb. 2.10 : Mittleres Hyperfeinfeld $\langle B_{HF} \rangle$ gegen x/(1-x). Die Kreise entsprechen hcp- Co bzw. Co_2P. Die Gerade folgt aus der Anpassung nach Gl. 2.15, die punktierte Linie aus 2.19.

Der Vergleich mit Co_2B und Co_3B legt den Wert $\langle n_{B-Co}\rangle=8,5$ nahe[38], ist aber nicht unproblematisch. Im Co_3B ist offen, bis zu welchem Abstand Co-Atome als nächste Nachbarn gezählt werden müssen. O'Handley et.al.[53] geben nur die 6 Atome im Abstand ≈2,08 Å an (vgl. Kap. 2.2). Andere Autoren zählen auch die zwei Co-Atome des Prismas bei ≈2,3 Å und eventuell das dritte Capping-Atom (≈2,8 Å) mit und erhalten so Werte zwischen 8 und 9 [38,40]. Im Co_2B gilt sicher $\langle n_{B-Co}\rangle=8$, aber dort gibt es die oben erwähnten B-B-Nachbarn, die in Streuexperimenten an amorphen Proben wenigstens bei der Konzentration x=0,2 nicht gefunden werden. Außerdem konnte die entsprechende B-Umgebung im eng verwandten, paramagnetischen $Ni_{1-x}B_x$ mit ^{11}B-NMR bei keiner Konzentration nachgewiesen werden[20].

Das Produkt $\Delta B_M \cdot \langle n_{M-Co}\rangle$ kann auch aus zwei verschiedenen Modellen für den Magnetismus dieser Legierungen gewonnen werden. Da diese Modelle nur die magnetischen Momente vorhersagen, geht als Zusatzvoraussetzung ein, daß sich die Hyperfeinkopplungskonstante α in einer Legierungsreihe nicht ändert. Prinzipiell kann jede Hyperfeinfeldverteilung statt einer Verteilung der lokalen Momente auch eine Verteilung in α wiedergeben. Da α für das mittlere Hyperfeinfeld weitgehend konstant ist wird aber angenommen, daß nur das lokale Moment empfindlich auf die Umgebung des Aufatoms ist.

O'Handley et.al.[53,6] orientieren sich in ihrem Hybridisierungsmodell an der lokalen Struktur und geben für das mittlere Moment eines Co-Atoms

$$\mu_{Co} = \mu^{o}_{Co} - \langle n_{M-Co}\rangle \cdot (\mu^{o}_{Co}/5) \cdot x/(1-x) \qquad 2.16$$

an. Diese Gleichung erhalten sie durch Abzählen der bindenden

p-d-Hybridorbitale in einem Cluster von Co-Atomen mit einem B-(oder P-) Atom im Zentrum. Im einfachsten Fall trägt jedes Co-Atom ein d-Orbital zur Hybridisierung bei, es werden also n_{M-Co} Hybridzustände gebildet. Drei davon sind σ(p-d)-Zustände, die anderen n_{M-Co} - 3 sind schwächer bindende σ(d)-Zustände. Wird ein Orbital für die Hybridisierung gebraucht, so geht 1/5 der Löcher im d-Band verloren. Da Co ein starker Ferromagnet ist (das Majoritätsband ist voll) und die Hybridzustände kein Moment beitragen, senken die $N_M \cdot n_{M-Co}$ Bindungen das mittlere Moment $N_T \cdot \mu^o_{Co}$ vom reinen Co um $N_M \cdot n_{M-Co} \cdot \mu^o_{Co}/5$. Teilt man durch die Zahl der Co-Atome und ersetzt (Gl. 2.14) N_T und N_M, so folgt Gl. 2.16. Mit α=12,9 T/μ_B (Tab. 2.2) in $Co_{1-x}P_x$ und durch Vergleich mit Gl. 2.15 erhält man B^o_{HF}=22,7 T, ΔB_P=4,54 T und $\langle n_{P-Co}\rangle$=9,7 , was in befriedigender Weise mit dem Streuexperiment übereinstimmt. Die entsprechenden Werte für CoB sind (α=11,0 T/μ_B) B^o_{HF}=19,36 T, ΔB_B=3,87 T und $\langle n_{B-Co}\rangle$=6,72. Dies stimmt sehr gut mit dem Wert von Lamparter überein. Im Falle von Co_2B scheitert diese vereinfachte Beschreibung der Hybridisierung allerdings, da dort mit $\langle n_{B-Co}\rangle$=8 das isotrope Hyperfeinfeld mit 4,54 T weit unterschätzt wird.

Malozemoff et.al. haben mit der Band-Gap Theorie einen völlig anderen Weg eingeschlagen, um die magnetischen Eigenschaften von Übergangsmetallegierungen zu beschreiben[4]. Sie gehen davon aus, daß die mittlere Valenz $\langle Z \rangle$ einer Legierung durch die Summe, das mittlere magnetische Moment $\langle \mu \rangle$ durch die Differenz der Valenzelektronen mit Majoritäts- ($N^{\uparrow}$) bzw. Minoritätsspins ($N^{\downarrow}$) gegeben ist. Daher läßt sich $\langle \mu \rangle$ durch die mittlere Valenz und die Zahl der Majoritätsträger ausdrücken :

$$< \mu > = 2 \cdot N_{sp}^{\uparrow} + 2 \cdot N_{d}^{\uparrow} - < Z > \qquad 2.17$$
$$= 2 \cdot N_{sp}^{\uparrow} + < Z_m >$$

wobei von Malozemoff zur Abkürzung die "magnetische Valenz" Z_m eines Atoms eingeführt wurde. Diese ist für das Atom der Sorte i durch $Z_{mi} = 2N_d^{\uparrow} - Z_i$ gegeben, wo Z_i die (elektronische) Valenz ist ($Z_{mCo}=1$, $Z_{mP}=-5$, $Z_{mB}=-3$). Der Mittelwert ist in binären TM-M- Legierungen durch

$$< Z_m > = (1-x) \cdot Z_{mT} + x \cdot Z_{mM} \qquad 2.18$$

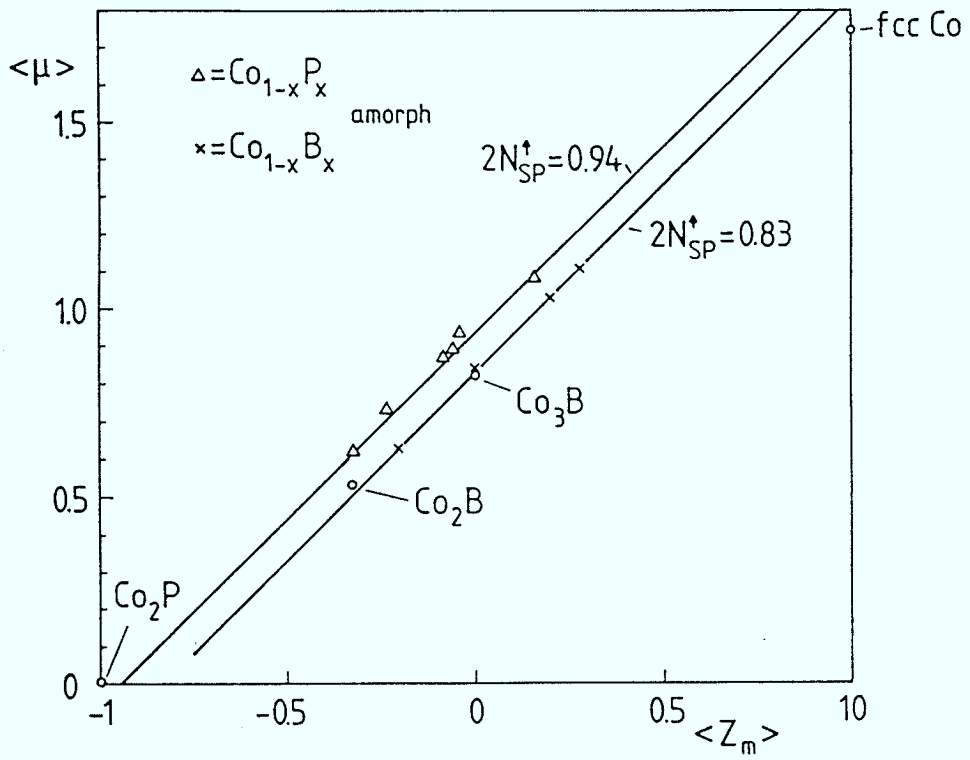


Abb. 2.11 : Verallgemeinerte Slater- Pauling Kurve (Gl. 2.17) für $Co_{1-x}P_x$ (Δ) und $Co_{1-x}B_x$ (x) im Vergleich mit den kristallinen Proben.

gegeben (analog $< \mu >$ und $< Z >$). Die Größe Z_m ist nur sinnvoll, wenn $N_d^{\uparrow}$ nicht von der Konzentration abhängt, solange das Material also ein starker Ferromagnet im obigen Sinne ist. Die übliche Rigid-Band Theorie setzt weiter voraus, daß zusätzlich auch noch $N_{sp}^{\uparrow}$ konstant ist. In der Band-Gap Theorie wird gezeigt, daß dieses Verhalten näherungsweise dann erfüllt ist, wenn die Fermienergie in einem Minimum der paramagnetischen Zustandsdichte liegt. Dieses Verhalten findet sich auch in detaillierten Bandstrukturberechnungen wieder[54,2]. Nach Malozemoff hängt $N_{sp}^{\uparrow}$ nur schwach von der Struktur des Materials ab und wächst in fcc- (dicht gepackten) Strukturen von ≈0,6 für kleine Konzentrationen auf 1,0 im Bereich der Metalloidkonzentrationen an, wo die amorphen TM-M-Legierungen typischerweise hergestellt werden können.

In Abb. 2.11 ist das mittlere Moment der amorphen $Co_{1-x}P_x$ Proben nach Gl. 2.17 gegen $< Z_m >$ aufgetragen. Zusätzlich sind die Werte von Boehner et.al. für $Co_{1-x}B_x$ und die der kristallinen Vergleichssubstanzen eingezeichnet. Beide Legierungsreihen werden sehr gut durch Gl. 2.17 beschrieben, die Werte für $2N_{sp}^{\uparrow}$ sind mit 0,94 bzw. 0,83 für CoP bzw CoB unterschiedlich, liegen aber im geforderten Bereich. Das Moment des reinen Kobalt wird in beiden Fällen deutlich überschätzt, was die oben erwähnte Strukturabhängigkeit der Größe $2N_{sp}^{\uparrow}$ zeigt. Ersetzt man in Gl 2.17 $< \mu >$ durch das mittlere Moment pro Co -Atom und $2N_{sp}^{\uparrow} \approx 1 = Z_{mCo}$ so folgt für das mittlere Hyperfeinfeld als Funktion der Konzentration :

$$< B_{HF} > = \alpha \cdot [2 + x \cdot (Z_{mM} - 1)/(1-x)] \qquad 2.19$$

Die entsprechende Kurve ist für $\alpha = 12{,}9\ T/\mu_B$ in Abb. 2.10

punktiert eingezeichnet. Im gesamten zugänglichen Konzentrationsbereich entspricht sie der Geraden mit B^{o}_{HF}=25,8 T, $\Delta B_P \cdot \langle n_{P-Co} \rangle$=52,0 T und erst bei x≥0,6 ergeben sich merkliche Abweichungen vom linearen Verhalten in dieser Auftragung. Aus diesem Modell läßt sich ohne weitere Annahmen kein Wert für n_{M-Co} abschätzen, da Strukturparameter nicht eingehen.

Das Hybridisierungsmodell und die Band-Gap-Theorie beschreiben den Magnetismus der TM-M-Legierungen also auf völlig verschiedene Weise. Erstere führt das makroskopische Verhalten vollständig auf die lokale Struktur um das Metalloidatom zurück und ist eine Näherung zur Beschreibung der exakten Wellenfunktion in einem entsprechenden Atomcluster. Die Valenz des Metalloidatoms spielt hierbei überhaupt keine Rolle (vgl. Gl. 2.16). Die Band-Gap Theorie gibt dagegen eine Näherung für die exakte Berechnung der Bandstruktur von ferromagnetischen Systemen wieder. Hier geht die Struktur fast überhaupt nicht ein und das gesamte Verhalten einer Legierungsreihe wird auf die Valenz der Legierungspartner zurückgeführt.

Ist die Absenkung des Hyperfeinfeldes durch ein Metalloidatom bekannt, so können die einzelnen Hyperfeinfeldverteilungen verschiedener Konzentration durch eine Überlagerung aus gaußförmigen Linien von Co-Atomen mit n_{Co-P}=0,...,4 P-Atomen als nächsten Nachbarn angepaßt werden. Dies ist in Abb. 2.12 für $Co_{80}P_{20}$ dargestellt. Die Anpassung der 5 Gaußkurven erfolgt mit sechs freien Parametern : Einer Linienbreite, die für alle gleich ist und fünf Amplituden. Die Positionen sind durch das Feld für reines Kobalt (B^{o}_{HF}=22,3 T in dieser Anpassung) und die Absenkung ΔB_P pro P-Atom (4,9 T) festgelegt. Die relativen Linienintensitäten im Fit sind ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Co-Atom n_{Co-P} nächste P-Nach-

barn hat. Die Breiten der Einzellinien ergeben sich für alle Konzentrationen mit 5,5 ±0,4 T etwa gleich, was für die Konsistenz der Anpassung spricht. Diese Breiten liegen in der gleichen Größenordnung wie die Hyperfeinfeldanisotropien in den kristallinen Substanzen.

Abb. 2.13 zeigt die resultierende Verteilung von n_{Co-P} bei vier Konzentrationen. Die Mittelwerte der Verteilungen sind ebenfalls eingetragen und können direkt mit Werten aus Streuexperimenten verglichen werden. Sadoc und Dixmier finden in ihrer oben erwähnten Arbeit[50] für x=0,20 $< n_{Co-P}>=2,09$, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit 2.05 für die entsprechende Konzentration dieser Messung. Die Verteilungen enthalten mehrere Unsicherheiten und sollten entsprechend vorsichtig interpretiert werden :

- Die Breiten der Einzellinien sind etwas größer als die

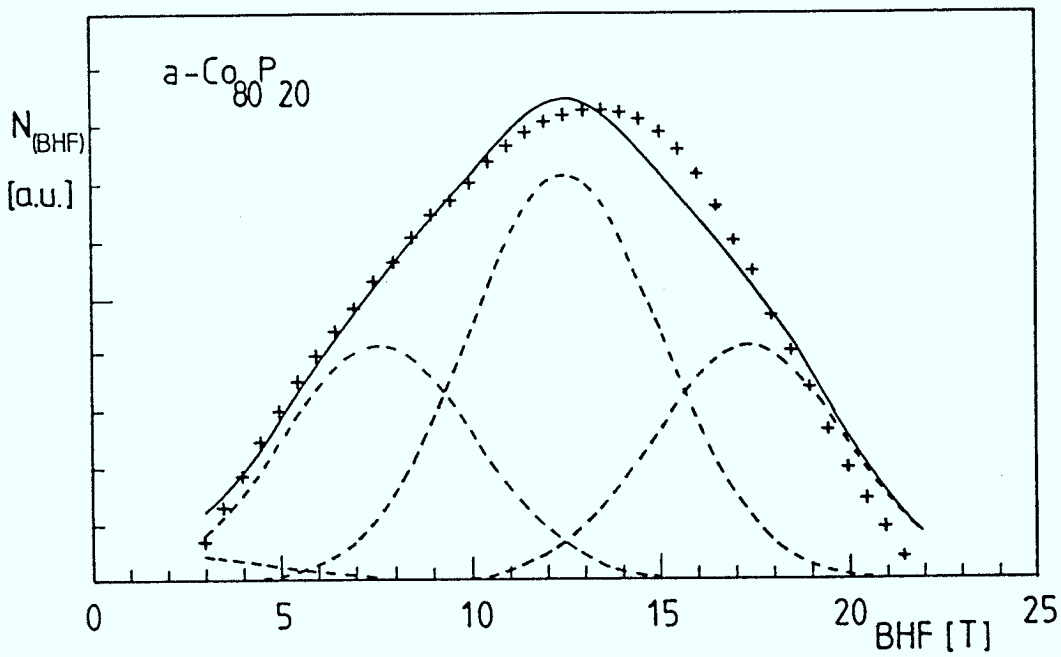


Abb. 2.12 : Anpassung der Hyperfeinfeldverteilungen durch Gaußkurven für Beiträge von Co mit null, ein, zwei oder drei P- Nachbarn am Beispiel $Co_{80}P_{20}$. Die Positionen folgen aus Gl. 2.15, die Breiten sind gleich.

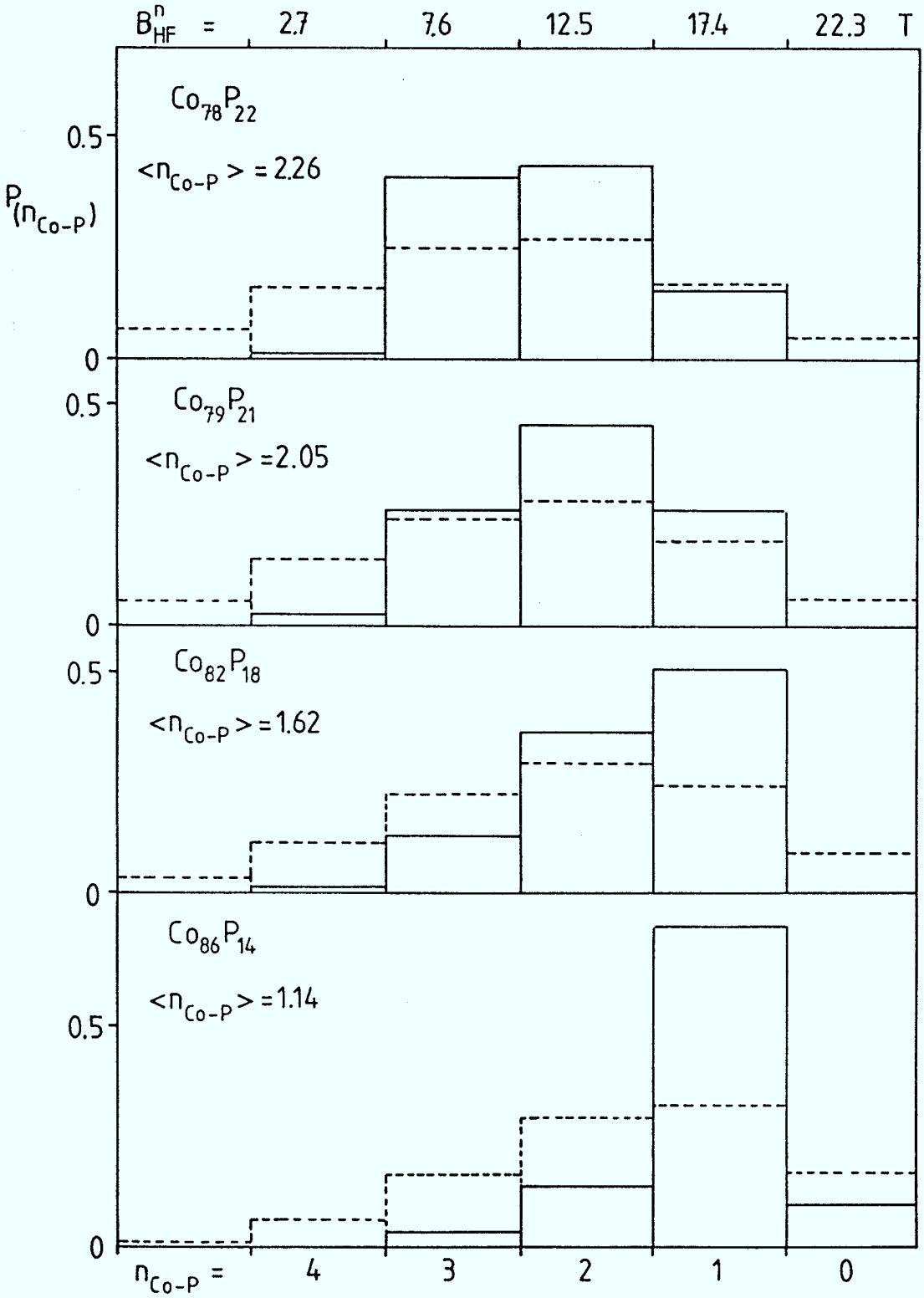


Abb. 2.13 : Verteilung der P- Koordinationszahl von Co (untere Skala, von rechts nach links) nach den Hyperfeinfeldverteilungen (obere Skala, Hyperfeinfeld eines Co mit n P-Nachbarn). Gestrichelt die Binomialverteilung auf 12 Plätzen am Co- Atom.

Linienabstände, daher ist die Klassifizierung der Hyperfeinfelder nach der Anzahl der P-Nachbarn nicht eindeutig.
- Die Position der Linie für reines Co hat deutlichen Einfluß auf die Form der Verteilungen. Allgemein ergeben sich mit dem Wert B^{o}_{HF}=23,6 aus Abb. 2.10 oder noch höheren Werten aber schlechtere Fitergebnisse.
- Die Koordinationszahl n_{P-Co} und damit ΔB_P ist nicht notwendig im gesamten Konzentrationsbereich konstant. Im stark verdünnten Bereich gilt n_{P-Co}=12 und dies sinkt bei höheren Konzentrationen auf die beobachteten Werte ab.
- Die Hyperfeinkopplungskonstante α hängt von der Konzentration ab (vgl. Tab. 2.2). Dies beeinflußt den Zusammenhang zwischen dem Co-Moment, das mit einem Modell berechnet wird, und dem gemessenen Hyperfeinfeld. Dieses Problem stellt sich bei $Co_{1-x}B_x$ nicht.
- Co-Atome mit vier oder fünf P-Nachbarn haben nur noch ein sehr schwaches oder gar kein Moment mehr, können daher auch nicht in diese Verteilungen eingehen. Welchen Einfluß der Verlust des Moments auf die Form der gemessenen Verteilung am linken Rand hat, ist nicht abzuschätzen.
Abweichungen von den gestrichelt eingetragenen Werten der Binomialverteilung auf 12 Plätzen ergeben sich besonders bei 0 und vier nächsten Nachbarn. Die gemessenen Verteilungen sind in jedem Falle erheblich schmaler als die Binomialverteilung, was auf den Ausschluß von P-P- nächsten Nachbarn deutet.

Ein Vergleich zu Bandstrukturrechnungen des Hyperfeinfeldes von Zeller et.al[2] für das sehr ähnliche Ni mit verschiedenen Verunreinigungen zeigt einige ermutigende Übereinstimmungen :
- Am Ni ergibt sich ein Verhältnis $\Delta B_P/\Delta B_B$=1,59, ähnlich wie hier am Co, 1,88.
- Die Absenkung ΔB_B in Co kann auch absolut abgeschätzt werden, indem man das Hyperfeinfeld in einen Corebeitrag und

einen transferierten Beitrag aufspaltet. Die Änderung am Corebeitrag wird für Ni und Co ähnlich sein, die Änderung der transferierten Beiträge skaliert mit dem höheren Moment des Co. Dies ergibt $\Delta B_B \approx 1{,}8$ T für sehr kleine Konzentrationen. Da in diesem Bereich in Gl. 2.15 mit 12 Co-Nachbarn am B gerechnet werden muß, ergibt das Experiment $\Delta B_B \approx 2{,}17$ T was in Anbetracht der Näherung ausgezeichnet ist.

- Die Hyperfeinkopplungskonstante α hängt auch in den Rechnungen vom Legierungsatom ab. Für ein Ni-Atom mit einem B- bzw P-Nachbarn ergibt die Rechnung 15,7 bzw 16,6 T/μ_B, gegenüber nur 14,6 T/μ_B für reines Ni. Auch hier ergibt sich also mit P- Nachbarn ein größerer Wert als mit Bor.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Theorie der Hyperfeinfelder weit genug fortgeschritten ist, um bei geeigneter Präparation kubischer Co-Phasen einen direkten Vergleich mit Messungen zu erlauben.

3. Theorie der Quadrupolwechselwirkung

3.1 Berechnung von NMR- Signalen mit Quadrupolaufspaltung

Im 2. Kapitel wurde die Gesamtbreite der Hyperfeinfeldverteilungen in amorphen Ferromagneten auf die strukturelle Unordnung und die Breite der Einzelbeiträge zu unterschiedlicher Metalloidkoordination zusätzlich auf die Hyperfeinfeldanisotropie zurückgeführt. Ähnliche Linienbreiten können aber auch durch die elektrostatische Wechselwirkung der Kernladungsverteilung mit dem elektrischen Feld im Kristall verursacht werden. Eine Methode, mit der diese Energien gemessen werden können, ist daher zum einen wichtig für die Interpretation der NMR-Spektren , zum anderen enthalten die elektrischen Felder selbst wichtige Strukturinformationen.
Die Energie einer Kernladungsverteilung $\rho(\underline{r})$ im elektrischen Potential $V(\underline{r})$ des Festkörpers ist proportional zum Produkt $\rho(\underline{r})\cdot V(\underline{r})$, integriert über das Kernvolumen. Der zugehörige Hamiltonoperator läßt sich in mehreren Schritten stark vereinfachen[55]. In sehr guter Näherung wird die Energie durch die Wechselwirkung des Quadrupolmomentes der Kernladungsverteilung eQ mit dem Gradienten des elektrischen Feldes am Kernort (EFG) $V_{ij}=\partial^2 V/\partial x_i \partial x_j$ beschrieben. Aus Symmetriegründen verschwindet für einen Kernspin I<1 das Quadrupolmoment und damit diese Wechselwirkung. In Mößbauerexperimenten führt die Ladungsdichte im Kernvolumen zur Isomerieverschiebung, da der Kern beim Mößbauerübergang seine Form ändert. In der NMR bleibt die Form des Kerns erhalten und diese Ladungsdichte hat keinen messbaren Einfluß. Daher kann man für die Laplace-Gleichung des Potentials $\Delta V = 4\pi\rho = 0$ schreiben, d.h. die Spur des Tensors V_{ij} verschwindet. Aus diesem Grund verschwindet bei kubischer Symmetrie der EFG am Kernort ($V_{xx}=V_{yy}=V_{zz}$) und der Beitrag der Quadrupolwechselwirkung. Konventionsgemäß werden die Eigenwerte V_x, V_y, V_z von V_{ij} in

aufsteigender Reihenfolge sortiert ($|V_z| \geq |V_y| \geq |V_x|$) und man gibt nur V_z und den Asymmetrieparameter η an.

$$eQ = V_z \quad , \quad \eta = |(V_x - V_y)|/V_z \qquad 3.1$$

Für den Asymmetrieparameter gilt also $0 \leq \eta \leq 1$. Der vollständige EFG wird mit dieser Konvention durch eq, η und die drei Euler-Winkel angegeben, die die Eigenbasis von V_{ij} mit dem Laborsystem oder dem Kristallgitter verknüpfen. Der Hamiltonoperator $\mathcal{H}_Q$ der Quadrupolwechselwirkung hat eine besonders einfache Form, wenn das Magnetfeld entlang der z-Richtung der Eigenbasis des EFG liegt :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}[3\mathcal{I}_z^2 - \mathcal{I}^2 + \eta(\mathcal{I}_+^2 + \mathcal{I}_-^2)/2] \qquad 3.2$$

Die transversalen Komponenten des Kernspinoperators $\mathcal{I}$, $\mathcal{I}_\pm = \mathcal{I}_x \pm i\mathcal{I}_y$, enthalten die Außerdiadgonalelemente von $\langle m'|\mathcal{H}_Q|m\rangle$. Falls die z-Achsen von Laborsystem und Eigenbasis nicht aufeinanderfallen, muß $\mathcal{H}_Q$ um die entsprechenden Winkel ϑ, φ um die z- bzw x-Achse gedreht werden und nimmt komplizierte Formen an. Im folgenden wird der Einfluß von $\mathcal{H}_Q$ auf den Hamiltonoperator $\mathcal{H}_0$ des Magnetfeldes nur in Störungstheorie erster Ordnung behandelt, die Außerdiagonalanteile in Gl. 3.2 werden vernachlässigt. In diesem Fall vertauscht $\mathcal{H}_Q$ mit den Drehungen und es genügt, die Komponente der Matrix V_{ij} in Richtung des äußeren Feldes (0,0,1) zu berechnen. Auf dieses Verfahren wird weiter unten noch explizit zurückgegriffen. Für die Frequenz des Übergangs $|m\rangle \rightarrow |m-1\rangle$ ergibt die Störungsrechnung[55]:

$$\nu = \nu_L + (m-1/2)\cdot\nu_Q\cdot[3\cdot\cos^2\vartheta - 1 - \eta\cdot\sin\vartheta\cdot\cos 2\varphi]/2 \qquad 3.3$$

Bei halbzahligem Kernspin bleibt der Übergang 1/2 → -1/2 in erster Näherung unbeeinflußt, alle anderen werden je nach Orientierung des Magnetfeldes (der z-Achse) in der Eigenbasis des EFG-Tensors verschoben. Das Spektrum spaltet also in 2I äquidistante Linien auf, wobei der Schwerpunkt erhalten bleibt (Spur $\mathcal{H}_Q=0$). Der größtmögliche Linienabstand ist durch die Quadrupolaufspaltung ν_Q gegeben :

$$\nu_Q = 3e^2qQ/[2hI(2I-1)] \qquad 3.4$$

Bei bekanntem Kernquadrupolmoment eQ kann aus der Orientierungsabhängigkeit dieser Aufspaltung die Matrix V_{ij} bestimmt werden, allerdings nur bis auf die Vorzeichen von V_z, da $\mathcal{I}_z$ quadratisch eingeht. Selbst in Einkristallen ist die Bestimmung aller fünf Komponenten in der allgemeinen Orientierung aber nicht trivial[55].

Betrag und Phasenlage des NMR-Signals sind durch den zeitlichen Verlauf der mittleren, transversalen Kernmagnetisierung gegeben. Deren Komponenten sind proportional zu den thermischen Erwartungswerten $\langle\mathcal{I}_\pm\rangle(t)$, die sich aus der Lösung der Liouville-Gleichung

$$\dot{\rho} = i[\ \rho\ ,\ \mathcal{H}\ ] \qquad 3.5$$

für die Dichtematrix ρ des Systems ergeben[56]. Für einen zeitunabhängigen Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ ist die Lösung

$$\rho(t) = \exp[-i\mathcal{H}t]\cdot\rho(0)\cdot\exp[i\mathcal{H}t] \qquad 3.6$$

und die Erwartungswerte können allgemein mit

$$\begin{aligned}\langle\mathcal{I}_\pm\rangle(t) &= \mathrm{Spur}\{\ \mathcal{I}_\pm\cdot\rho(t)\} \\ &= \mathrm{Spur}\{\ \mathcal{I}'_\pm\cdot\exp[-i\Omega t]\cdot\mathcal{I}'_z\cdot\exp[i\Omega t]\}\end{aligned} \qquad 3.7$$

berechnet werden. Hierbei wurde die Hochtemperaturnäherung $\rho(0) \approx \mathcal{I}_z$ eingesetzt und die Operatoren wurden in die Eigenbasis von $\mathcal{H}$ transformiert :

$$\Omega = \delta_{ij} \cdot \omega_i = U^{+} \cdot \mathcal{H} \cdot U \qquad 3.8$$

Ω ist also die Diagonalmatrix, die die Eigenwerte von $\mathcal{H}$ enthält. Für die Dauer eines Impulses enthält der Hamiltonoperator noch eine zeitabhängige Komponente :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_1(t) \\ \mathcal{H}_1(t) &= -2 \cdot \omega_1 \cdot \mathcal{I}_x \cdot \cos\omega t \\ \omega_1 &= \gamma \cdot B_1 \end{aligned} \qquad 3.9$$

Zur Lösung muß Gl. 3.5 nun in ein Koordinatensystem transformiert werden, in dem $\mathcal{H}_1(t)$ wieder stationär ist, dieses System rotiert also mit der Frequenz ω der Hochfrequenz um die z-Achse. Eine solche Transformation wird durch

$$\mathcal{R} = \exp[i\omega \mathcal{I}_z t] \qquad 3.10$$

vermittelt. Wird ρ, $\dot{\rho}$ und $\mathcal{H}$ in dieses Koordinatensystem transformiert und die gegenläufige Komponente des Wechselfeldes vernachlässigt, so ergibt sich

$$\dot{\rho}_R = i[\ \rho_R\ ,\ (\omega-\omega_0) \cdot \mathcal{I}_z + \omega_Q \cdot (3\mathcal{I}_z^2 - \mathcal{I}^2) - \omega_1 \mathcal{I}_x\ ] \qquad 3.11$$

Der Hamiltonoperator im mitrotierenden System ist also wiederum von der Zeit unabhängig und Gl. 3.7 ist anwendbar.

Die Berechnung der Matrix $\rho(t_{n+1})$ nach dem letzten Impuls der

Länge t_n erfolgt also durch Diagonalisierung des Hamilton-operators in Gl. 3.11 und Berechnung des Matrizenproduktes

$$\rho(t_{n+1}) = \exp[-i\mathcal{H}_R t_{n+1}]\cdot\exp[i\omega\mathcal{I}_z t_n]\cdot U\cdot\exp[-i\Omega t_n]\cdot U^+\cdot \rho(t_{n-1})\cdot U\cdot\exp[i\Omega t_n]\cdot U^+\cdot\exp[-i\omega\mathcal{I}_z t_n]\cdot\exp[i\mathcal{H}_R t_{n+1}] \quad 3.12$$

Die Zeiten t_n laufen in den Zeitabschnitten, wo $\mathcal{H}$ sich nicht ändert : t_1, t_3,... während der Impulse, t_2, t_4,... in den Zeiten dazwischen.

Um den Einfluß der Impulsphasen φ zu berechnen wird in Gl. 3.11 das Wechselfeld durch $-\omega_1(\mathcal{I}_x\cos\varphi + \mathcal{I}_y\sin\varphi)$ eingeführt. Die Spur des Produktes aus Gl. 3.12 und $\mathcal{I}_\pm$ ergibt nach Gl. 3.7 gerade die transversalen Komponenten der Magnetisierung.

3.2 Beschreibung des NMR- Simulationsprogramms

Das FORTRAN- Simulationsprogramm für die NMR-Signale arbeitet auf dem Großrechnersystem der KFA. Das Produkt 3.12 wird für bis zu 5000 Kernspins ausgerechnet, die durch je ein Wertepaar (ω_0, ω_Q) für die Lamorfrequenz und die Quadrupolauf-

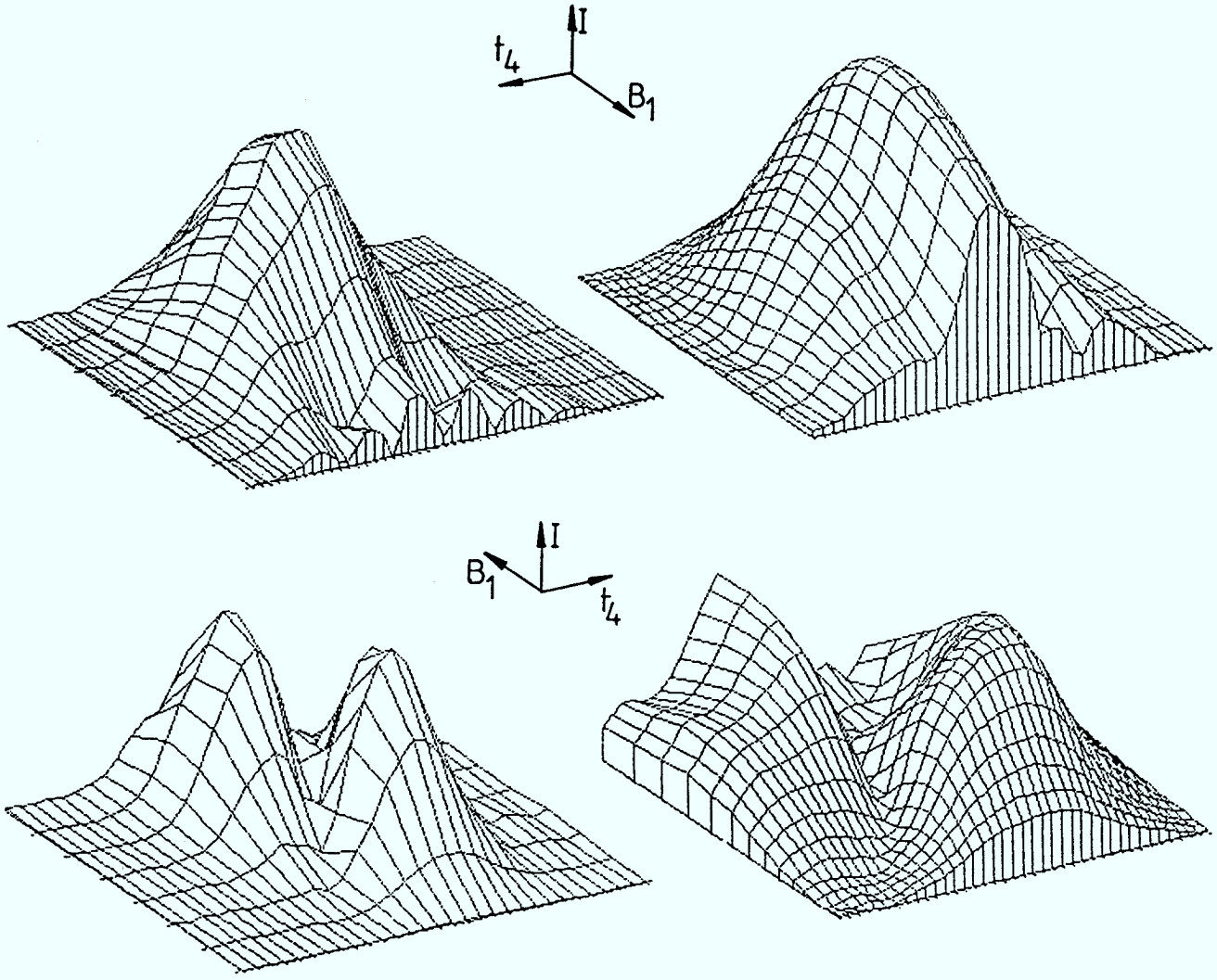


Abb. 3.1 : Vergleich der Echoform als Funktion der Anregungsamplitude B_1 zwischen Simulation (links) und und Experiment (rechts) bei einer 1:2- (oben) bzw 1:1- Impulsfolge (unten). Beachte die unterschiedlichen Achsenorientierungen oben und unten.

spaltung gekennzeichnet sind. Die Impulsfolge mit bis zu drei Impulsen unterschiedlicher Dauer und Frequenz, die Messfrequenz und der Kernspin sind für alle Kerne gleich. Die Diagonalisierung des Hamiltonoperators erfolgt mit der IMSL-Routine EIGCH. Die Verteilung der Hyperfeinparameter ω_0 und ω_Q kann einer beliebigen Funktion folgen, da die Werte aus einem Datensatz eingelesen werden können. Im Prinzip sind Rechnungen mit Kernspins bis I=9/2 möglich, aber da die Rechenzeit mit zunehmender Größe der Matrizen drastisch ansteigt und die wesentlichen Parameter häufig schon mit I=3/2 studiert werden können, wurde auf Rechnungen mit höherem Kernspin weitgehend verzichtet.

Abb. 3.1 zeigt als Beispiel für eine solche Rechnung mit Kernspin 1/2 die Abhängigkeit der Echoform von der Impulsamplitude für eine 1:2-Folge (t1:t3=1:2) und eine 1:1-Folge im Falle eines breiten Spektrums. Daneben ist jeweils zum Vergleich das experimentelle Verhalten von $Co_{78}P_{22}$ gezeichnet. Entlang der x-Achse ist die Zeit nach dem zweiten Impuls, entlang der y-Achse die Impulsamplitude eingetragen. Um die Echoformen in diesem Reliefbild besser darstellen zu können sind die Koordinatensysteme für die beiden oberen Darstellungen gegenüber den unteren um die z-Achse gedreht worden. Oben liegen kleine Zeiten und Wechselfelder in der rechten hinteren, unten in der linken vorderen Ecke. Die Simulation zeigt in Übereinstimmung mit dem Experiment, daß bei der 1:2-Folge die Wechselfeldamplitude keinen Einfluß auf die Echoposition hat, während bei der 1:1-Folge das Echo bei kürzeren Abständen erscheint, wenn die Impulsamplitude wächst. Im Falle von 1:2-Folgen ist im Gegensatz zur 1:1-Folge auch die Echoform weitgehend unabhängig von B_1. Bei einer breiten Verteilung von Verstärkungsfaktoren kann dies dazu führen, daß man mit 1:1-Folgen für keine Wechselfeldamplitude einfache Echoformen erhält, da immer ein Teil der Kernspins mit großem Drehwinkel angeregt wird. Die Form der

Echos im Experiment ist abgerundeter als in der Simulation, was aber nicht mit dem höheren Kernspin von Co sondern mit der Verteilung in B_1 zusammenhängt.

Mit diesem Programm lassen sich die Einflüsse der wichtigsten statischen Hyperfeinparameter auf die NMR in magnetisch geordneten Systemen nachbilden, was ein nützliches Hilfsmittel bei der Interpretation verschiedener Messergebnisse ist.

3.3 Messverfahren von Quadrupolaufspaltungen

In Metallen wird die NMR häufig an Pulvern durchgeführt, da der Skin-Effekt eine Anregung aller Kerne verhindert, die je nach Leitfähigkeit und Permeabilität mehr als 10 - 100μm von der Oberfläche entfernt sind. Dadurch wird der Füllfaktor der Empfangsspule bei Einkristallen schlecht und die Signalintensität sinkt gegenüber der in Pulvern um Größenordnungen. Gleichzeitig entstehen hohe Anforderung an die Präparation der Oberflächen, so daß Messungen an Metall-Einkristallen wie die am hcp-Co selten sind[57].

Messungen an Pulvern liefern aber auf der anderen Seite erheblich weniger Information über die Hyperfeinanisotropien. Wird die Magnetisierung durch ein äußeres Feld in eine feste Richtung gedreht, so sind die Orientierungen der Hauptachsen für den EFG-Tensor (oder den Hyperfeinfeldtensor) statistisch im gesamten Raumwinkel verteilt. Die Winkel ϑ und φ in Gl. 3.3 unterliegen Verteilungen und alle Linien im Spektrum, die durch die Quadrupolaufspaltung entstehen, erhalten eine charakteristische Form. Eine ähnliche Situation ergibt sich

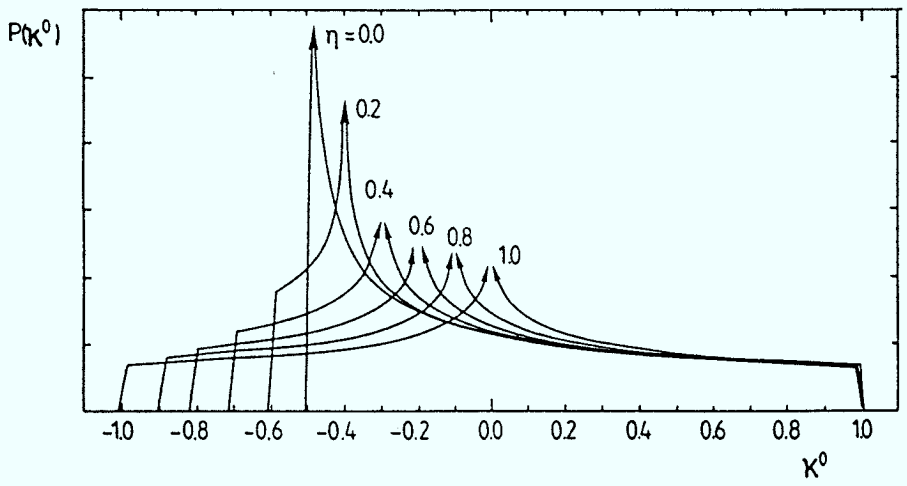


Abb. 3.2 : Verteilung der auf ν_Q normierten Quadrupolaufspaltungen in Pulverspektren mit unterschiedlichem Asymmetrieparameter[54].

für das Wandsignal, wo die Orientierung der Magnetisierung im Gitter ebenfalls einer Verteilung unterliegt. Bei isotropen Verteilungen in ϑ und φ können günstigstenfalles noch die Eigenwerte des EFG-Tensors bestimmt werden.

Die Form solcher Pulverspektren wurde für den allgemeinen Fall $\eta \neq 0$ schon 1953 von Bloembergen und Rowland[56] berechnet. Ihre Rechnung bezieht sich auf den Knight-Shift Tensor, die Formeln können aber bei Umbenennung der Variablen direkt für den EFG-Tensor übernommen werden. Voraussetzung dabei ist, daß das Hyperfeinfeld nicht von der Orientierung der Magnetisierung im Kristall abhängt. Die im Kapitel 2.1 eingeführte Hyperfeinfeldanisotropie muß getrennt berücksichtigt werden.

In beiden Fällen muß die Verteilung der Komponente einer 3x3-Matrix entlang der z-Richtung berechnet werden, wenn deren Orientierung einer vorgegebenen Verteilung folgt. Da die Spur einer Matrix unabhängig von der Orientierung ist, genügt es auch beim Knight-Shift Tensor, den anisotropen Anteil zu betrachten. Statt die Orientierung der Matrix zu variieren, kann man die beobachtete Quadrupolaufspaltung κ offenbar auch aus der Projektion ihrer Diagonalform auf eine beliebige Richtung berechnen :

$$\kappa = \cdot \begin{bmatrix} \cos\varphi \cdot \sin\vartheta \\ \sin\varphi \cdot \sin\vartheta \\ \cos\vartheta \end{bmatrix}^T \cdot \begin{bmatrix} V_x & 0 & 0 \\ 0 & V_y & 0 \\ 0 & 0 & V_z \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos\varphi \cdot \sin\vartheta \\ \sin\varphi \cdot \sin\vartheta \\ \cos\vartheta \end{bmatrix} \quad 3.13$$

V_x, V_y, und V_z sind ab hier in Frequenzeinheiten einzusetzen.

Der wesentliche Unterschied zu Kap. 2.1, wo das effektive Magnetfeld am Kernort ähnlich berechnet wurde liegt darin, daß dort die Länge des transformierten Einheitsvektors berechnet werden mußte. Dies stimmt mit der Projektion in Gl. 3.13 nur überein, wenn die Matrix den Vektor nicht wesentlich dreht. In diesem Sinne ist Gl. 3.13 eine Näherung, die da-

durch gerechtfertigt ist, daß der EFG und die Knight-Shift hier nur als kleine Störungen der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung betrachtet werden. Mit Gl. 3.13 und 2.9 haben Bloembergen und Rowland die Pulverspektren für festen Winkel ϑ, $P(\kappa,\vartheta)$, bestimmt. Integration über den gesamten Raumwinkel ergibt dann die Verteilung $P(\kappa)$ der Quadrupolaufspaltungen im Pulver.

$$P(\kappa,\vartheta) = c\cdot P(\varphi)/ \{[\kappa-V_z+(V_z-V_y)\sin^2\vartheta]\cdot[V_z-\nu_Q+(V_x-V_z)\sin^2\vartheta]\}^{1/2} \qquad 3.14$$

$$P(\kappa) = c\cdot\int_0^{\pi/2} P\ (\kappa,\vartheta)\sin\vartheta\ d\vartheta \qquad 3.15$$

$P(\varphi)$ gibt wie in Gl. 2.9 die Verteilung des Winkels φ an. Die explizite Form von $P(\kappa)$ enthält ein vollständiges elliptisches Integral mit einer logarithmischen Divergenz bei Differenzfrequenzen zum Zentralübergang von[56]

$$\kappa = \nu_Q\cdot(\eta-1)\cdot(m-1/2)/2 \qquad 3.16$$

Die entsprechende Verteilungen der Aufspaltungen sind für verschiedene Asymmetrieparameter in Abb. 3.3 dargestellt.

In analoger Weise kann man auch die Verteilung der Quadrupolaufspaltung berechnen, wenn die Hyperfeinfeldanisotropie eine wesentliche Rolle spielt. Mit einer Geometrie wie in Abb. 2.3 ($B_0 \perp B_a \parallel y$, $\mathfrak{B}_{HF}$ diagonal) und der Zusatzvoraussetzung, daß $\mathfrak{B}_{HF}$ und V_{ij} die gleichen Orientierungen der Hauptachsen haben (der EFG-Tensor ist diagonal) ergibt sich :

$$\kappa = V_x\cdot e_x^2+V_y\cdot e_y^2+V_z\cdot e_z^2 = (\delta\cdot\cos^2\varphi\ +\epsilon)/(\alpha\cdot\cos^2\varphi\ +\beta) \qquad 3.17$$

$$\underline{e} = (\gamma/2\pi)\cdot(\mathfrak{H}_{HF}\cdot\underline{e}_M+\underline{B}_0)/\nu_L = \text{Einheitsvektor zu } \underline{B}_e$$

$$\delta = (\gamma/2\pi)^2[V_z(B_z\cdot\sin\vartheta+B_0)^2-V_x(B_x\sin\vartheta+B_0)^2] \quad 3.18$$

$$\epsilon = (\gamma/2\pi)^2[V_y\cdot B^2_y\cdot\cos^2\vartheta + V_x(B_x\sin\vartheta+B_0)^2]$$

α,β vgl. Gl. 2.8

Durch Ableitung nach dem Winkel φ kann nach Gl. 2.9 wiederum das Pulverspektrum für festen Winkel ϑ berechnet werden :

$$P(\kappa,\vartheta) = [c\cdot P(\varphi)\cdot(\alpha\cdot\epsilon-\beta\cdot\delta)]/ \quad 3.19$$
$$[(\epsilon-\beta\cdot\kappa)^{1/2}\cdot((\alpha+\beta)\cdot\kappa-(\delta+\epsilon))^{1/2}\cdot(\alpha\cdot\kappa-\delta)]$$

Im Gegensatz zu der Verteilung der Lamorfrequenzen ist dies nicht proportional zur Frequenz selbst (vgl. Gl. 2.9), die Singularitäten aus den Wurzeln sind daher gleichgewichtet. Die dritte Singularität bei $\kappa = \delta/\alpha$ tritt nur auf, wenn der Hyperfeinfeldtensor nicht zylindersymmetrisch um die leichte Richtung der Magnetisierung ist ($\alpha \neq 0$). Falls $\eta = 0$ gilt, hängt die Aufspaltung nicht von φ ab, und $P(\kappa)$ wird direkt aus der Ableitung $d\kappa/d\vartheta$ bestimmt.

Aus Gl. 3.17 ergibt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Lamorfrequenz ν_L und der Quadrupolaufspaltung κ. Aus der Orientierung der Magnetisierung im Kristall ergibt sich auch im Fall einer allgemeinen Orientierung des EFG-Tensors in der Eigenbasis von $\mathfrak{H}_{HF}$ eine Funktion $\kappa(\nu_L)$. Aus diesem Zusammenhang zwischen beiden Frequenzen sollte sich dann auf die relative Orientierung der Tensoren schließen lassen. Experimentell scheint aber zunächst nur die Bestimmung der Eigenwerte bei bekannter Orientierung möglich zu sein.

Eine solche Messung erfordert ein Verfahren, mit dem innerhalb eines breiten Spektrums bei jeder Messfrequenz die Quadrupolaufspaltung gemessen werden kann. Gl. 3.17 ergibt

für κ als Funktion der Lamorfrequenz Kurven zwischen den Punkten $[\sqrt{\beta}, \epsilon/\beta]$ und $[\sqrt{\alpha+\beta}, (\delta+\epsilon)/(\alpha+\beta)]$. Für das Domänensignal erwartet man Quadrupolaufspaltungen, die durch diese Funktion gegeben sind. Beim Wandsignal ist der Winkel ϑ durch den Abstand zur Wandmitte gegeben. Für jeden Abstand ergeben sich nach Gl. 2.9 zwei Lamorfrequenzen, bei denen die Verteilung im Winkel φ zu Singularitäten führt, nämlich $\sqrt{\beta}$ und $\sqrt{\alpha+\beta}$. Kerne, bei denen die Magnetisierung diese Orientierung hat, sollten den wesentlichen Signalanteil bei der entsprechenden Frequenzen beitragen. Die Quadrupolaufspaltungen des Wandsignals gehören dann gerade zu diesen Orientierungen.

Hier sei noch einmal daran erinnert, daß Gl. 3.18 nur dann gilt, wenn die Hauptachsen des anisotropen HFF-Tensors und des EFG-Tensors zusammenfallen. Bei allgemeiner Orientierung der Hauptachsen können zu jeder Lamorfrequenz mehrere Quadrupolaufspaltungen gehören und umgekehrt. Ursache hierfür ist, daß die beiden Frequenzen nur in jeweils einem Oktanden des Raumwinkels eindeutig durch die beiden Winkel ϑ und φ gegeben sind. Richtungen aus anderen Oktanden, die bei einem der beiden Tensoren zur gleichen Frequenz führen, tun dies nur dann für den anderen auch, wenn die Achsen gleich orientiert sind.

In kristallinen Pulvern kann die Verteilung in ϑ und φ in einigen Fällen durch eine Textur beeinflußt werden, so daß die zweidimensionalen Pulverspektren 3.19 für die Beschreibung ausreichen.

3.4 Quadrupolaufspaltungen in amorphen Metallen

In amorphen Metallen muß nicht nur Gl. 3.14 über alle Polarwinkel ϑ integriert werden, zusätzlich unterliegen dort auch die Eigenwerte des EFG-Tensors einer Verteilung. Nach Czjzek et.al.→17, 59 läßt diese Verteilung sich in Strukturen, denen höchstens eine lokale Symmetrie mit statistischen Störungen zugrundeliegt, durch zwei Parameter σ und β charakterisieren:

$$P_{(V_z,\eta)}=\frac{V_z\cdot\eta}{\sqrt{2\pi}\cdot\sigma^5}\cdot(1-\eta^2/9)\cdot\exp[-V_z^2\cdot(1+\eta/3)^2/2\sigma^2]\cdot$$
$$\cdot[1+\beta\cdot V_z^3\cdot(1-\eta^2)/\sigma^2] \qquad 3.20$$

σ enthält hier die Information über Mittelwert und Breite der Verteilung von V_z, β charakterisiert die Asymmetrie der Verteilung bezogen auf die Achse $\eta=0$.

Unglücklicherweise hat es sich als sehr schwierig erwiesen, die freien Parameter σ und β direkt mit Strukturmodellen zu verknüpfen, da keine Methode bekannt ist, den EFG einer beliebigen Struktur mit zwei Atomsorten vorherzusagen. Die einzigen verfügbaren Ansätze bestehen in Modifikationen des Punktladungsmodells, das in Ionenkristallen erfolgreich ist. Hier wird das elektrische Potential des Gitters $V_{g(r)}$ durch Punktladungen q_n auf den Gitterplätzen erzeugt.

$$V_{g(r)}=(1/4\pi\epsilon_0)\cdot\sum_n(q_n/r_n) \qquad 3.21$$

Die Abschirmung dieser Ladungen durch die eigene Hülle wird i.a. durch den Sternheimer-Faktor $(1-\gamma_\infty)$ des freien Atoms berücksichtigt[60]. Ohne geeignete Berücksichtigung der Bandelektronen kann dieses Modell aber nicht einmal das Vorzeichen von V_z in hcp-Metallen richtig vorhersagen.

Eine phänomenologische Beziehung zwischen dem Beitrag der Bandelektronen V_{ez} und dem des Gitters aus dem Punktladungsmodell V_{gz} , $V_{ez}=V_{gz}\cdot K$, wobei K konstant etwa -3 sein sollte, wurde von Rhagavan vorgeschlagen[13]. Diese läßt sich aber entgegen den Erwartungen nur in reinen hcp-Strukturen anwenden[16]. Watson et.al haben schon 1965 versucht, den Einfluß der Bandelektronen in Übergangsmetallverbindungen abzuschätzen[12]. Ohne detaillierte Kenntnis der Bandstruktur auch weit unterhalb der Fermikante kann der EFG-Tensor aber nicht berechnet werden. Die Autoren erwarten bei Übergangsmetallen wegen der hohen Zustandsdichte an der Fermikante aber einen hohen Beitrag dieser Elektronen. Der Beitrag sollte proportional zur Zustandsdichte an der Fermikante und zum Gitterbeitrag des EFG aus dem Punktladungsmodell sein, da er auf der Umgruppierung der Elektronen im Gitterpotential beruht. Diese Umordnung kann dazu führen, daß der Beitrag des Gitters mehr als nur abgeschirmt wird (Overshielding).

Bodenstedt et.al. haben zwei verschiedene Wege vorgeschlagen, den Beitrag der Bandelektronen zu berücksichtigen[10]. Im einfachen Modell werden die Ladungen der Elektronen auf den Verbindungen zwischen nächsten Nachbarn plaziert. Daraus ergeben sich bei geeigneter Wahl der Ladungen die asymmetrischen Ladungsverteilungen, die zur Beschreibung der Abhängigkeit des EFG vom Verhältniss c/a in hcp-Metallen notwendig sind. In einem zweiten Modell versuchen diese Autoren, die Bandelektronen so in das positiv geladene Gitter "einzufüllen", daß sich ihre Ladungsverteilung nach Art des Thomas-Fermi-Ansatzes selbstkonsistent der Gesamtladungsverteilung anpasst.

In amorphen Metallen schlagen Scholte et.al. als erste Näherung in dieser Richtung vor, für die Ladungsverteilung des Gitters nach dem Punktladungsmodell direkt die Thomas-Fermi-Abschirmung einer lokalisierten Ladung im Metall einzusetzen[61]. Da die Abschirmlänge im Thomas-Fermi-Potential

umgekehrt proportional zur Wurzel der Zustandsdichte an der Fermikante ist, ergibt sich auch bei diesem einfachen Ansatz eine starke Änderung im EFG-Tensor, wenn diese Zustandsdichte sich ändert. Wesentliche Änderungen des EFG können daher nicht nur auf einen Wechsel in der lokalen Struktur hindeuten, in Metallen hat auch die lokale Zustandsdichte für das Aufatom einen wichtigen Einfluß.

Abweichungen des EFG-Tensors vom statistischen Verhalten nach Gl. 3.20 sind besonders deutlich, wenn zur Beschreibung der Quadrupolaufspaltung zwei getrennte Gebiete im Parameterraum (V_z,η) notwendig sind[59]. Ist dies nicht der Fall, so kann die zugrundeliegende Struktur und evt. ihre Störungen nur dann angegeben werden, wenn η und das Vorzeichen von V_z gemessen werden. NMR-Messungen sind zwar auch in Pulvern noch empfindlich auf den Asymmetrieparameter, aber das Vorzeichen der Quadrupolaufspaltung kann nicht bestimmt werden. Daher ist es nur in günstigen Fällen durch Vergleich mit einem geeigneten Referenzmaterial möglich, die Strukturen zu identifizieren, die einer Verteilung zugrundeliegen. In Mößbauer-untersuchungen an Kernen mit Spin > 3/2 in einem der beteiligten Zustände läßt sich dagegen das Vorzeichen von V_z und der Asymmetrieparameter empfindlich bestimmen.

Dies ist leider in der Mehrzahl der amorphen Übergangsmetalle nicht möglich, da diese auf Fe (I=3/2, 1/2) basieren. Zusätzlich muß neben der Verteilung in der Quadrupolaufspaltung in den ferromagnetischen Materialien auch noch die der Hyperfeinfelder an die Spektren angepasst werden. Kopcewicz et.al. haben ein Verfahren angegeben, wie man durch Einstrahlen von Hochfrequenz hoher Leistung erreichen kann, daß alle Hyperfeinfeldaufspaltungen zu Null gemittelt werden[62]. Die verbleibende Aufspaltung im Mößbauerspektrum wird durch die Quadrupolaufspaltung und die Isomerieverschiebung verursacht, deren Verteilung so gemessen werden kann, ohne die Faltung mit der breiten Verteilung der Hyperfeinfelder zusätzlich anpassen zu müssen.

3.5 Beschreibung des Doppelresonanzverfahrens

Die Messung von Verteilungen in der Quadrupolaufspaltung in Fällen, wo ν_Q kleiner als die inhomogene Linienbreite ist, war mit der NMR bislang nicht möglich. Mit Hilfe einer geeigneten Impulsfolge kann aber die Quadrupolaufspaltung bei jeder Messfrequenz in einer breiten Verteilung gemessen werden. Daraus ergibt sich direkt zusätzliche Information über die Korrelation zwischen dem Hyperfeinfeld und dem EFG-Tensor. Statt das Integral über alle Aufspaltungen zu messen, die zu verschiedenen Frequenzen des Zentralübergangs gehören, soll also die Abhängigkeit der Resonanzfrequenzen von der Feldrichtung (oder der lokalen Umgebung) benutzt werden, um bestimmte Orientierungen (Umgebungen) auszuwählen. Das Verfahren soll am Beispiel einer scharfen Quadrupolaufspaltung zu einem scharfen Hyperfeinfeld erläutert werden.

In einem solchen Spektrum soll auf dem Zentralübergang ein Echo der Frequenz f_m beobachtet werden (Abb. 3.3). Die Inten-

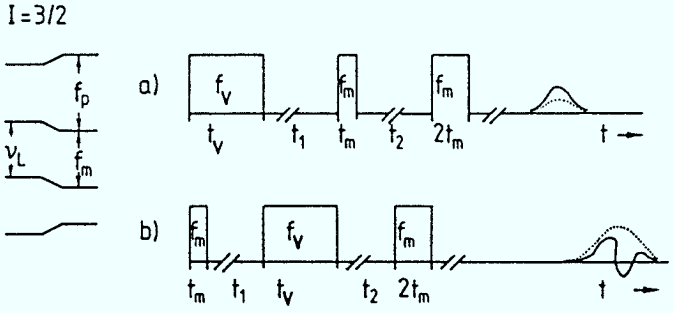


Abb. 3.3 : Prinzip des Doppelresonanzverfahrens zum Nachweis verbundener Übergänge im Energieschema (links) am Beispiel I=3/2 mit Quadrupolaufspaltung. Ein Impuls der Frequenz $f_V=f_p$ vergrößert oder verkleinert die Echoamplitude je nach Stellung in der Impulsfolge.

sität ist proportional zur Besetzungszahldifferenz der beteiligten Niveaus und diese ist in der Hochtemperaturnäherung proportional zur Aufspaltung. Die Besetzungszahldifferenz kann durch einen Hochfrequenzimpuls der Frequenz f_v gezielt beeinflußt werden, wenn dieser mit einem Übergang in Resonanz ist, der mit dem beobachteten ein Niveau gemeinsam hat ($f_p=f_v$ in Abb. 3.3). Dies kann auf zwei Arten geschehen, die sich durch die zeitliche Position von diesem Zusatzimpuls unterscheiden.

- Der Impuls befindet sich vor der Echofolge. Der zeitliche Abstand zum ersten Impuls der Echofolge muß dabei möglichst klein gegen die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 sein, damit das Kernspinsystem nicht wieder ins thermische Gleichgewicht gelangen kann. Falls der Präparationsimpuls genau eine Besetzungszahlinversion zwischen den Übergängen erzeugt (180°-Impuls), verdoppelt sich die Besetzungszahldifferenz der beobachteten Niveaus und damit die Echoamplitude.
- Der Impuls mit der Frequenz f_p befindet sich zwischen den Echoimpulsen oder zwischen der Echofolge und dem Echo. Ein solcher Impuls zerstört die Phasenkohärenz der transversalen Kernmagnetisierung zwischen den beobachteten Übergängen und schafft stattdessen eine Kohärenz für einen $\Delta m=2$ Übergang. Diese wird aber nicht refokussiert, das Echo wird also um so kleiner, je besser der Zusatzimpuls eine Besetzungszahlinversion auf dem zweiten Übergang erzeugt. In Praxis ergeben sich stark deformierte Echoformen, deren Fourierkomponente bei der anregenden Frequenz verschwindet.

In Abb. 3.4 ist ein Beispiel für ein Experiment des zweiten Typs am Cr (I=3/2)-NMR-Signal in einem $YCrO_3$-Einkristall ohne äußeres Feld gezeigt. Am Spin-Reorientierungsübergang im äußeren Feld für diesen leicht verkanteten Antiferromagneten[63] wurde die Doppelresonanzmethode zunächst getestet[64], da die Ergebnisse dort leicht mit bekannten Daten verglichen werden können. Die Linien in Abb. 3.4 sind das Ergebnis

einer Simulationsrechnung für den Echobetrag (oben) und die Signalphase (unten) zu einer festen Zeit hinter dem 3. Impuls. Die Impulsparameter der Simulation sind die gleichen wie in der Messung, nur die Hyperfeinparameter wurden angepasst. An dieser Messung lassen sich die wesentlichen Eigenschaften der Methode erläutern :

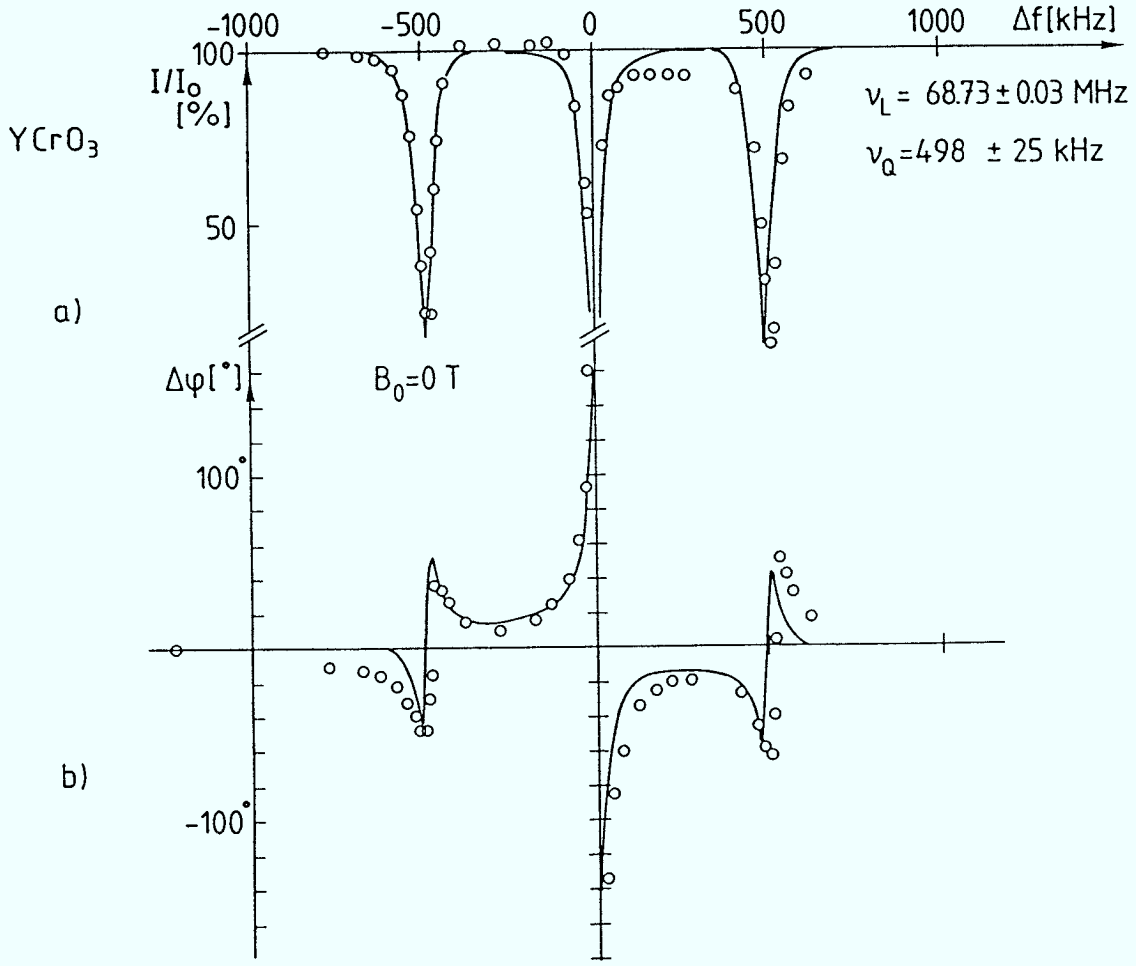


Abb. 3.4 : Amplitude (oben) und Phase (unten) der Zentralkomponente der Cr- Resonanz in $YCrO_3$ in einem Doppelresonanzexperiment nach dem zweiten Verfahren. Die Linien ergeben sich aus einer Simulation des Experiments.

- Sie liefert die Frequenzen von Übergängen, die im Energieschema ein gemeinsames Niveau mit dem beobachteten Übergang haben. Die Empfangsbandbreite des Systems spielt dabei keine Rolle.
- Die relative Änderung der Signalamplitude ist proportional zum Verhältnis

$$\frac{\text{Zahl der Kerne mit Übergängen bei } f_p \text{ und } f_m}{\text{Zahl der Kerne mit einem Übergang bei } f_m}$$

Damit sind Messungen auch von komplizierten Verteilungen der Quadrupolaufspaltung möglich.
- Da die Quadrupolaufspaltung äquidistante Linien erzeugt (Gl. 3.3) und stets nur die benachbarten Übergänge einander beeinflussen können, ergeben sich auch bei hohen Kernspins noch leicht interpretierbare Muster. Bei halbzahligem Spin spielt der Übergang $1/2 \rightarrow -1/2$ eine besondere Rolle, da er scharf bleibt und daher einen starken Einfluß auf die benachbarten 3/2- Niveaus hat.
- Ein Frequenzbereich um die Messfrequenz f_m mit etwa der doppelten Anregungsbandbreite des Impulses t_p ($\approx 2/t_p$) ist der Messung nicht zugänglich, da der beobachtete Übergang direkt gestört wird.
- Die Pulsfolge benötigt eine Zeit $\approx 5 \cdot t_p$, die kleiner als T_2 (auf jeden Fall als T_1) sein sollte. Zusammen mit der vorausgegangenen Bedingung ergibt sich, daß $\kappa \geq 10/T_2$ sein muß, um mit dieser Methode meßbar zu sein. Bei $T_2 = 100\mu s$ ergibt dies ≈ 100 kHz als untere Grenze für beobachtbare Aufspaltungen.
- In breiten Verteilungen der Quadrupolaufspaltung kann die Auflösung um f_m nicht ohne weiteres durch einfaches Verlängern des Präparationsimpulses t_p verbessert werden. Je länger t_p ist, desto kleiner die relative Änderung der Signalamplitude (Punkt 2) und desto höher demnach die Anforderung an das Signal/Rauschverhältnis der Messung. In amor-

phen Proben zeigten Experimente mit kleineren Anregungsbandbreiten $1/t_p$ als ca. 5% der Verteilung der Aufspaltungen daher keinen Erfolg.
- Die zweite Methode zeigt den stärkeren Messeffekt, insbesondere bei kurzen Relaxationszeiten. Da eine Dämpfung der Signalamplitude aber leicht auch durch andere Einflüße verursacht werden kann (z.B. Wandbewegungen bei Wandsignalen) wurde bei den Co-Legierungen durchweg das erste Verfahren benutzt.
Damit bietet sich die Doppelresonanz als Messmethode an, wenn Quadrupolaufspaltungen unbekannter Verteilung aber oberhalb etwa 100 kHz erwartet werden, besonders wenn diese in einer großen statischen Linienbreite nicht aufgelöst sind.

Als einzige Alternative steht in diesen Fällen die von Abe et.al.[65] entwickelte Methode zur Verfügung, den EFG durch die Oszillationen der Echoamplitude mit dem Impulsabstand zu bestimmen. Diese Oszillationen entstehen durch Schwebungen des NMR-Signals von verschiedenen Übergängen im Energieschema. Die Frequenz der Oszillation ist also gerade ein Vielfaches der Quadrupolaufspaltung. Eine obere Grenze von etwa 1 MHz für die Aufspaltung ergibt sich bei diesem Verfahren aus der Sende- und Empfangsbandbreite, da die Frequenzen von wenigstens zwei Übergängen gleichzeitig angeregt und detektiert werden müssen. Die kleinste nachweisbare Aufspaltung liegt in der Größenordnung $1/T_2$($\approx$10 kHz), also deutlich niedriger als für das Doppelresonanzverfahren. Da die Dämpfung der Oszillationen proportional zur Breite der Verteilung der Quadrupolaufspaltung ist, können Verteilungen mit diesem Verfahren nicht gemessen werden.

4. Experimentelle Ergebnisse der Doppelresonanz

4.1 Der elektrische Feldgradient in Co_2B

In Co_2B sorgt die extrem große Hyperfeinfeldanisotropie für eine gute Auflösung bei der Zuordnung zwischen Richtung der Magnetisierung im Kristallgitter und der Resonanzfrequenz.

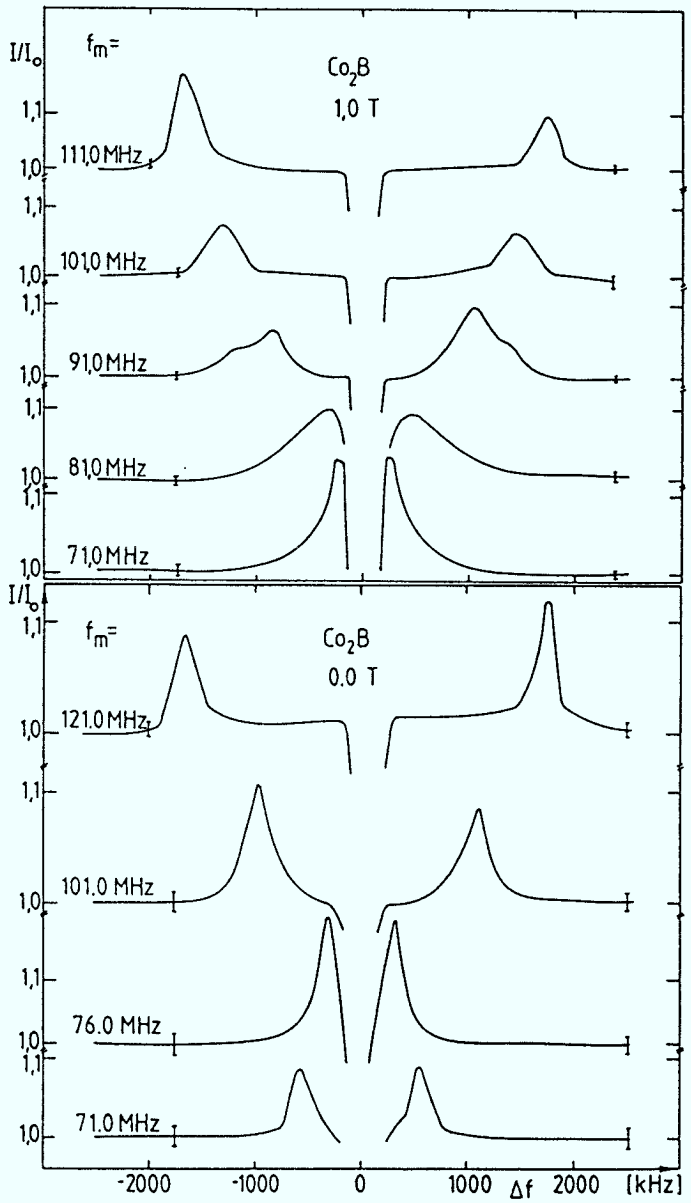


Abb. 4.1 : Relative Signalvergrößerung im Co_2B mit (oben) und ohne äußeres Feld (unten) für verschiedene Messfrequenzen. Die Balken am Rand geben die Rauschamplituden an.

Wegen der Punktsymmetrie (Kap. 2.1) fallen die Hauptachsen des anisotropen HFF-Tensors mit denen des EFG-Tensors zusammen und Gl. 3.17 gibt den Zusammenhang zwischen Lamorfrequenz und Quadrupolaufspaltung wieder.

In Abb. 4.1 sind die Ergebnisse der Doppelresonanz ohne (unten) und in einem äußeren Feld von 1,0 T (oben, $\approx B_a$) gezeigt. Die relative Amplitudenänderung durch den Präparationsimpuls beträgt in allen Fällen um 10% im Maximum. Im Wandsignal sinkt die Quadrupolaufspaltung von etwa 1800 kHz bei hohen Hyperfeinfeldern senkrecht zur c-Achse (Kap. 2.1) auf Werte um 0 kHz in Richtung der c-Achse (bei 83,1 MHz) ab. Bei tieferen Frequenzen wächst die Aufspaltung wieder an.

Die Linienbreiten der Doppelresonanz sind in diesem Frequenzbereich weitgehend konstant ($\approx$ 250 kHz). Erst bei den höchsten Frequenzen sinkt sie etwas ab. Dies liegt daran, daß am

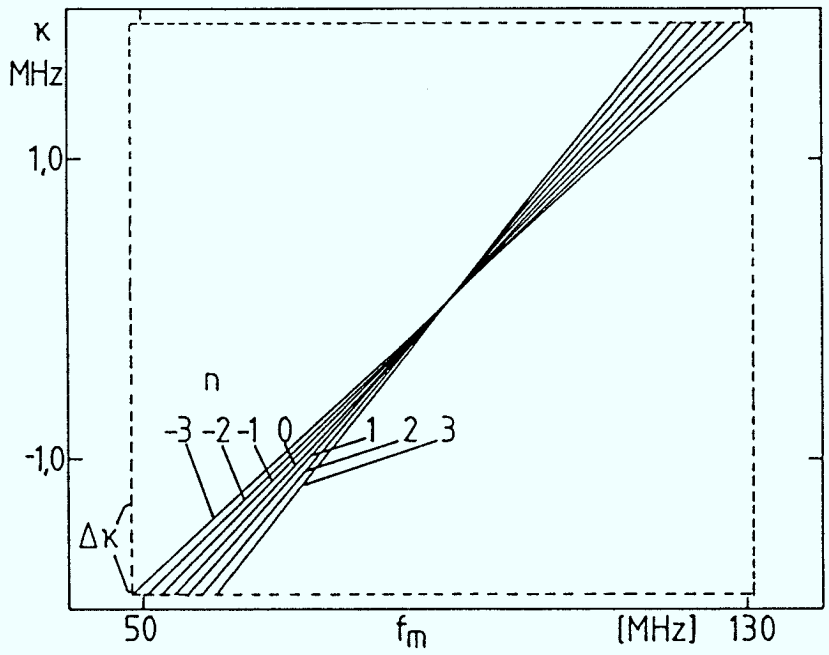


Abb. 4.2 : Quadrupolaufspaltung κ als Funktion der Messfrequenz f_m für die 7 Übergänge von Co bei einem linearen Zusammenhang zwischen ν_L und κ , der den Verhältnissen in Co_2B ähnelt.

oberen und unteren Rand des Spektrums nur noch die Satelliten von Kernen mit extremalem Hyperfeinfeld zum Signal beitragen können, deren Aufspaltung sehr scharf definiert ist. Bei anderen Frequenzen tragen auch Satellitenübergänge zum Signal bei, deren Zentralübergang $n \cdot \kappa$ MHz ($n=-3,\ldots,3$ für ^{59}Co mit $I=7/2$) von der Messfrequenz entfernt ist. Um ihren Einfluß abzuschätzen, nähert man Gl. 3.17 durch einen linearen Zusammenhang zwischen Quadrupolaufspaltung und Lamorfrequenz Unter diesen Umständen reicht die Vorgabe von κ, um das vollständige Linienseptett eines Co-Kernes zu bestimmen. Ist z.B. $\kappa=-1{,}8$ MHz, so ergibt sich aus Abb. 4.2 zwischen 47 und 59,6 MHz ein Spektrum auf der Achse f_m. Umgekehrt tragen nach diesem Bild zwischen 60 und 120 MHz bei jeder Frequenz f_m die Satellitenübergänge zum Signal bei. Die Differenz ihrer Quadrupolaufspaltungen entspricht der Linienbreite der Doppelresonanz. Die maximalen Linienbreiten liegen also bei $f_m=60$ und 120 MHz und die Projektion auf die κ-Achse ergibt $\Delta\kappa \approx 450$ kHz. Dies ist etwas größer als die beobachtete Linienbreite, was aber durch die geringere Steigung der Funktion $\kappa(\nu_L)$ im untersuchten Bereich erklärt werden kann.

Die Breite der Doppelresonanzlinie muß nach Abb. 4.2 proportional zur Steigung der Funktion $\kappa(\nu_L)$ sein. Bei Orientierungen nahe der Hauptachsen von $\mathcal{B}_{HF}$ ist ν_L aber konstant. Wenn der EFG-Tensor dort auch gerade eine Hauptachse hat, κ also ebenfalls konstant ist, bleibt die Steigung endlich. Haben beide Tensoren verschiedene Hauptachsen (wie vermutlich in Co_3B), so divergieren die Linienbreiten der Doppelresonanz entlang den Hauptachsen von $\mathcal{B}_{HF}$.

Die Ergebnisse bei 1,0 T äußerem Feld zeigen einen ähnlichen Frequenzgang wie die Nullfeldmessungen. Bei Messungen im Bereich $85 < f_m < 100$ MHz ergeben sich zwei Maxima im Doppelresonanzspektrum. Die Linienbreiten sind mit denen im Nullfeld ähnlich.

In Abb. 4.3 ist der Verlauf der Quadrupolaufspaltung in Co_2B als Funktion der Messfrequenz ohne äußeres Feld (x) und im äußeren Feld 1,0 T (o) dargestellt. Die eingezeichneten Linien ergeben sich aus Gl. 3.17 mit den Hyperfeinfeldern aus Kap. 2.1 und einem EFG-Tensor mit den Eigenwerten

$V_x = -1{,}77 \pm 0{,}03$, $V_y = 0{,}04 \pm 0{,}05$, $V_z = 1{,}73 \pm 0{,}04$ MHz.

Diese Werte stimmen ausgezeichnet mit denen von Kasaya et.al. überein (□ in Abb. 4.3)[28]. Die Kurve für das Wandsignal ist, wie in Kap. 3.2 diskutiert, durch Variation von ϑ bei $\varphi=90^\circ$ und $\varphi=0^\circ$ entstanden, da an diesen Stellen die Singularitäten der Pulverspektren (Gl. 2.9) liegen. Die cw-Messungen von

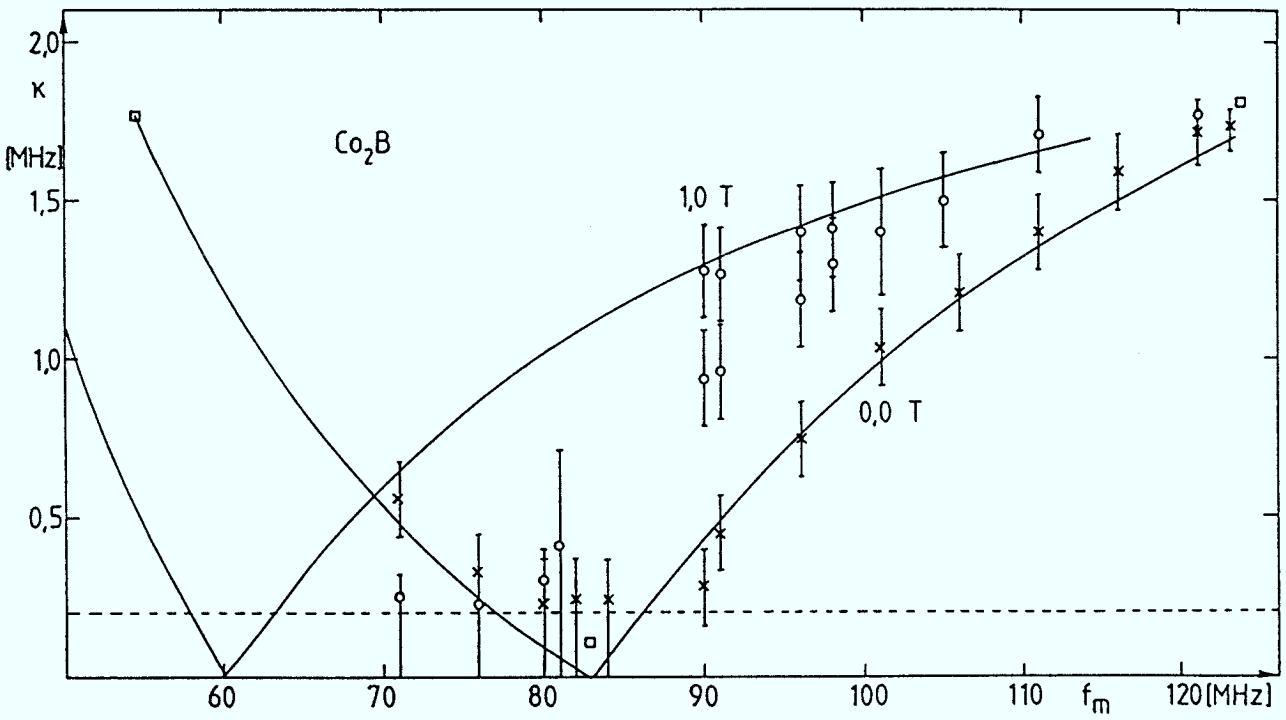


Abb. 4.3 : Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von der Messfrequenz f_m beim Wandsignal (x) und im äußeren Feld (1,0 T, o). Die Symbole geben die Maxima, die Balken die Positionen halber Amplitude der Signalvergrößerung. Die Linien sind nach Gl. 3.17 berechnet.

Kasaya et.al. liefern nur bei den extremalen Eigenwerten des HFF- und EFG-Tensors aufgelöste Quadrupolaufspaltungen, da dort die Werte von ν_L und κ nicht stark von der Orientierung abhängen und die Signalintensitäten groß sind (vgl. Kap. 2.1). Die Balken an den Punkten in Abb. 4.3 entsprechen den Punkten halber Intensität der Doppelresonanzlinien. Die gestrichelte Linie bei 200 kHz entspricht der Auflösungsgrenze ($2/t_1$), im Bereich $75 < f_m < 90$ MHz kann also nur der äußere Teil einer Verteilung in κ gemessen werden.

Die Messung im Feld wurde an einer Probe ohne Textur durchgeführt, so daß bei 1,0 T im Bereich um 95 MHz zwei Linien im Doppelresonanzspektrum auftreten können. Die obere paßt gut zum Verhalten von Körnern, deren leichte Achse gerade senkrecht zum Feld steht und die sich daher durch Gl. 3.17 beschreiben lassen (Linie). Diese Orientierung hat die höchste Wahrscheinlichkeit, trotzdem kann die Linie nur beobachtet werden, solange κ und ν_L nicht stark von der Orientierung abhängen. Die untere Linie in der Doppelresonanz kann mit einem Maximum der Verteilung in ϑ bei $\approx 70^\circ$ erklärt werden.

Wie schon im zweiten Kapitel angedeutet, sind der anisotrope Anteil des Hyperfeinfeldes und der EFG-Tensor weitgehend proportional zueinander. Der Asymmetrieparameter des HFF-Tensors ist 0,8, der des EFG-Tensors im Rahmen des Fehlers 1,0, die Abweichung beträgt also etwa 20% von der direkten Proportionalität der beiden Tensoren. Dies ist deutlich über der Fehlergrenze aus den Eigenwerten, andererseits ist die Abweichung so gering, daß die Messung mit den in Kap. 2.1 angeführten Argumenten für einen hauptsächlich dipolaren Ursprung der Hyperfeinfeldanisotropie spricht.

Das Verhältnis der beiden maximalen Hauptwerte der Tensoren ist 3,68/1,77 = 2,08 T/MHz. In hcp-Co verschwindet η aus Symmetriegründen, und das Verhältnis der anisotropen Beiträge

entlang der c-Achse ist[57] 0,573/0,1691 = 3,39 T/MHz. In Anbetracht der um eine Größenordnung höheren Anisotropien in Co_2B sind die beiden Werte sehr ähnlich, was für einen ähnlichen Ursprung spricht.

4.2 Der elektrische Feldgradient in Co_3B

Das Verhalten von Co_3B ist wegen der zwei verschiedenen Co-Plätze erheblich komplizierter. In Abb. 4.4 ist die Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von der Messfrequenz in Co_3B bei B_0 = 0 und 1,0 T (links) und vom äußeren Feld bei f_m = 106 und 123 MHz (rechts) dargestellt. Die Ergebnisse hängen bis zu Feldern von 2,0 T von den Anregungsbedingungen ab. In Abb. 4.4 sind daher Werte zu gleichen Anregungsbedingungen verbunden. Leider lassen sich nur einige Details interpretieren :

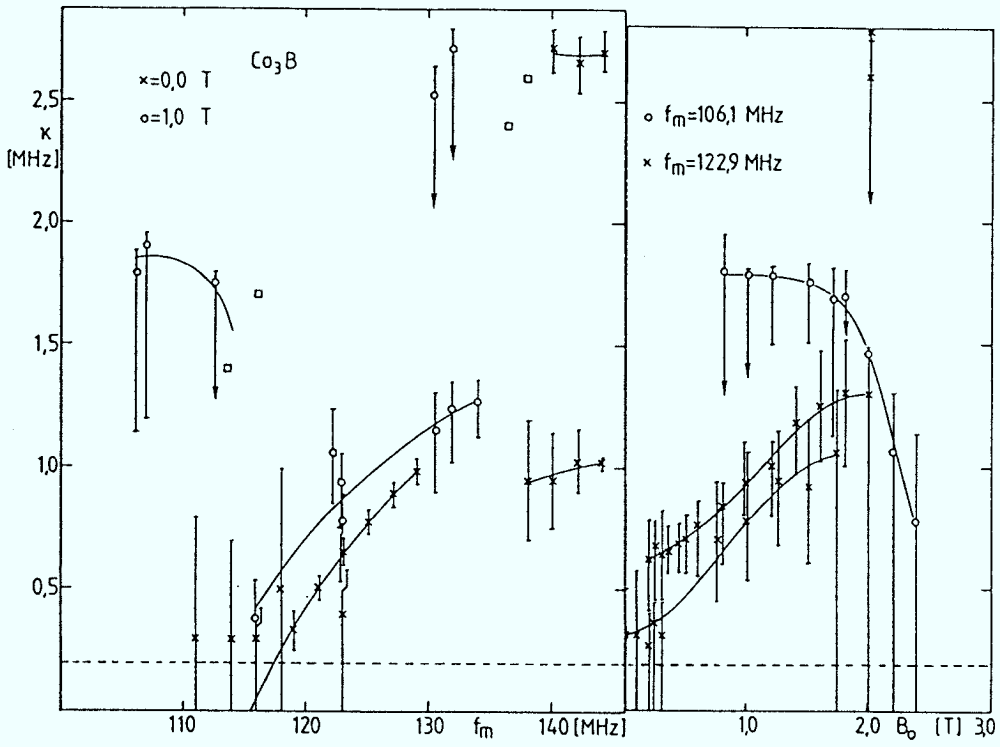


Abb. 4.4 : Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von f_m (links) und vom Feld (rechts) in Co_3B. Linien verbinden hier zusammenhängende Werte mit konstanten Anregungsbedingungen. Gestrichelt die kleinste meßbare Aufspaltung. ▫ = Werte von T. Shinohara[37].

- Die Domänensignale bei 116 und 123 MHz (Abb. 2.7) zeigen relativ breite Verteilungen in κ, die in beiden Fällen bis in die untere Messgrenze (≈100 kHz) hineinreichen und bei Werten von 400 bzw. 600 kHz aufhören. Dies spricht dafür, daß diese Signale aus dem Randbereich der Domänenwand stammen, wo die Magnetisierung schon leicht dreht. Die leichte Richtung der Magnetisierung zeigt für beide Co-Plätze etwa entlang einer Nullstelle der Quadrupolaufspaltung, wie es auch schon im Co_2B beobachtet wurde.
- Zwischen 119 und 129 MHz findet sich im Wandsignal ein Bereich, wo der Verlauf von κ dem in Co_2B ähnelt. Die Tatsache, daß hier ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Lamorfrequenz und Quadrupolaufspaltung besteht spricht dafür, daß auch hier beide Tensoren gleiche Orientierung der Hauptachsen haben. Die Kurve verläuft durch den Nulldurchgang bei 116 MHz, nach Kap. 2.2 gehört diese Orientierung der Tensoren also zum d-Platz. Im Gegensatz zu Co_2B verläuft die Kurve aber nicht notwendig zwischen Eigenwerten der zugörigen Tensoren, da deren relative Orientierung zur leichten Achse der Magnetisierung nicht bekannt ist. Die Hyperfeinfeldanisotropie auf dem d-Platz muß in Anbetracht dieser Messung aber mindestens 1,3 T (≈13 MHz), vermutlich mehr als 1,8 T betragen, da auch noch die Wandsignale bis 110 MHz im Nullfeld diesem Platz zugeschrieben werden.
- Oberhalb 140 MHz finden sich bis zum Ende des Spektrums zu jeder Messfrequenz zwei scharfe Werte für die Quadrupolaufspaltung. Eine mögliche Ursache ist, daß hier beide Co-Plätze zum NMR-Signal beitragen. Dies würde aber für den d-Platz eine sehr hohe HFF-Anisotropie (≈4,0 T) bedeuten. Wahrscheinlicher erscheint, daß auf dem c-Platz die Hauptachsen der beiden Tensoren nicht aufeinanderliegen, was nach Kap. 3.2 zum gleichen Effekt führen kann. Bei ≈135 und 146 MHz lassen sich im Nullfeldspektrum keine scharfen Aufspaltungen finden. Nach der Diskussion der Linienbreiten in der Doppelresonanz aus Kap. 4.1 deutet dies zusätzlich

darauf, daß hier gerade die Eigenwerte von $\mathcal{B}_{HF}$ liegen und der EFG-Tensor nicht die gleichen Hauptachsen hat.

- Zwischen Feldern von 1,0 und 2,5 T finden sich am oberen und unteren Rand des Spektrums (≈130 MHz bzw. ≈106 MHz) stark asymmetrische Verteilungen in κ, deren Form sehr gut denen der Pulverspektren nach Gl. 3.14 entspricht (Abb. 4.4 rechts). Dies läßt sich am einfachsten erklären, wenn die Magnetisierung hier in einer Ebene liegt, in der nur κ, nicht aber ν_L von φ abhängt. Da zu verschiedenen äußeren Feldern oder Messfrequenzen unterschiedliche Ebenen dieser Art gehören, sollten die maximalen Aufspaltungen, die hier auftreten, zu Eigenwerten des EFG-Tensors gehören. Dies ergibt 1800 kHz (±50) am oberen und 2800 kHz (±50) am unteren Ende des Spektrums für den d- bzw. c-Platz. Ein dritter Wert 1300 kHz (±100) kann auf diese Weise bei 1,0 T, 134 MHz bestimmt werden. Vergleichbare Werte findet bei anderen Frequenzen im Nullfeld auch T. Shinohara im cw-Spektrum[37].
- Für den d-Platz besteht mit Eigenwerten von etwa 1,8 MHz und Hyperfeinanisotropien über 1,8 T eventuell ebenfalls ein Faktor 2 - 3 zwischen HFF- und EFG-Tensor. Für die Aufspaltung 2,8 MHz kann dies aber auf keinen Fall gelten.

Die Messungen reichen nicht aus, um die Tensoren eindeutig festzulegen oder auch nur die Eigenwerte zuverlässig zu bestimmen. Dazu müßten die Pulverpräparation und die Textur wesentlich verbessert werden, ferner müßte wenigstens die magnetische leichte Achse bei tiefen Temperaturen bekannt sein. Erst danach könnte sich mit besser orientierten Proben ein klareres Bild der Hyperfeinanisotropien von Co_3B ergeben.

4.3 Elektrischer Feldgradient und Hyperfeinfeld in amorphen Metallen

Mit dem Doppelresonanzverfahren lassen sich auch in den amorphen Metallen die Quadrupolaufspaltungen am Co nach dem Hyperfeinfeld auflösen. Damit wurde sowohl in $Co_{1-x}P_x$ als auch in $Co_{1-x}B_x$ nach Korrelationen zwischen EFG und HFF gesucht.

In Abb. 4.5 sind repräsentativ drei Ergebnisse einander gegenübergestellt. Um das Signal/Rauschverhältnis zu verbessern wurde hier über Werte mit gleichem Abstand von der Messfrequenz gemittelt und die Signalvergrößerung gegen den Frequenzabstand aufgetragen. Die normalerweise benutzte Impulsfolge (10-30-3-40-6μs) mit 10μs für den Präparationsimpuls

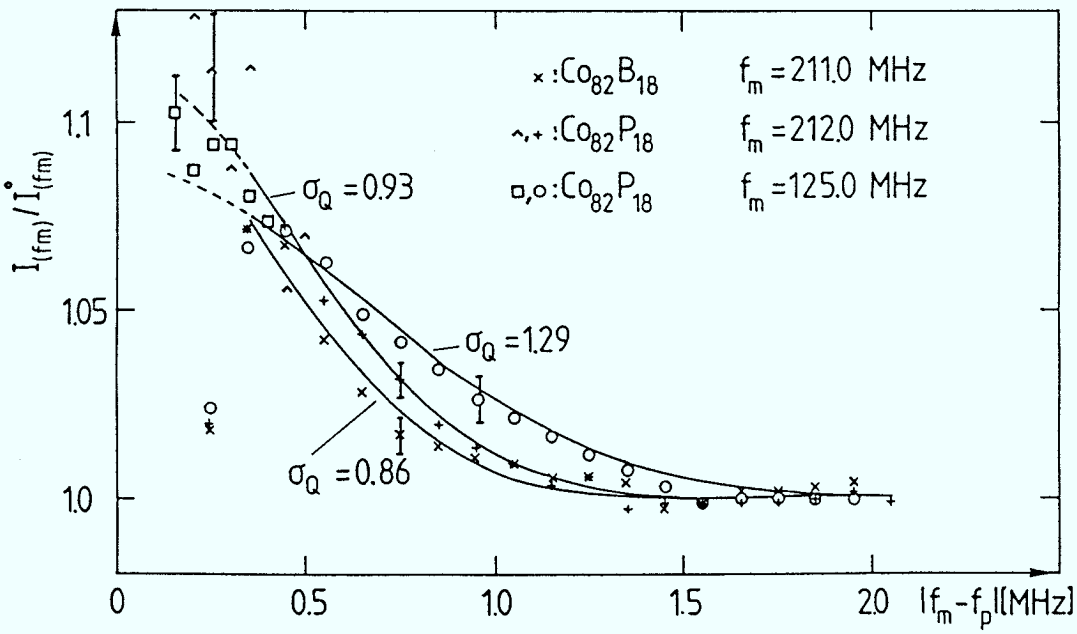


Abb. 4.5 : Vergleich der Doppelresonanzergebnisse an $Co_{82}P_{18}$ (+,^) für große Hyperfeinfelder mit $Co_{82}B_{18}$ (x) und mit kleinen Hyperfeinfelder bei der gleichen Probe (o,□). ^ bzw.□ sind umskalierte Werte aus anderen Impulsfolgen (vgl. Text). Zur Breite σ_Q der Gaußkurven (Linien) vgl. Text.

und 3 bzw. 6μs für die Echofolge liefert nur bis $\kappa \geq 400$ kHz die Verteilung der Quadrupolaufspaltung. In einigen Fällen wurde mit einer Folge t_1=20μs und 10-20μs für das Echo die Messung wiederholt, wodurch die Verteilung bis etwa 150 kHz verfolgt werden konnte. Hierbei verschlechtert sich aber das Signal/Rauschverhältnis drastisch. Die Ergebnisse dieser Messung müssen wegen der geänderten Impulsfolge anders skaliert werden, wenn sie mit denen der kürzeren Impulse verglichen werden sollen, da die Signalerhöhung bei dem längeren Präparationsimpuls erheblich geringer ist. Bei den angegebenen Folgen ergibt sich ein um den Faktor 2,8 ±0,2 geringerer Effekt. Die Werte in Abb. 4.5 sind um diesen Faktor korrigiert.

Die Unterschiede zwischen den Verteilungen sind offenbar im zugänglichen Bereich minimal. Alle Messungen liefern Verteilungen von κ, die bei Werten $\leq$ 1600 kHz aufhören, das Maximum der Verteilung liegt immer unter der erreichbaren Mindestfrequenz von ≈150 kHz. Im Bereich oberhalb etwa 500 kHz lassen die Verteilungen sich alle gut durch Gaussverteilungen um 0 anpassen (Linien in Abb. 4.5). Die Fläche unter diesen Gausskurven variiert bei den Fits um weniger als 20%, unabhängig von der Probe oder der Messfrequenz. Dies spricht dafür, daß auch im unzugänglichen Bereich um κ=0 keine drastischen Veränderungen der Verteilungen stattfinden.

Aus Simulationen ergibt sich eine ähnliche Amplitude der Signalvergrößerung bei dieser Impulsfolge. Die Form der Verteilung läßt sich aber etwas besser wiedergeben, wenn bei kleinen Aufspaltungen größere Wahrscheinlichkeiten angenommen werden, als dies den Gausskurven entspricht. Dies zeigt sich besonders bei hohen Hyperfeinfeldern in den Messungen mit der besseren Auflösung bei kleinen Frequenzdifferenzen. Aus diesen Rechnungen ergibt sich, daß je nach Impulsfolge etwa 40 - 70% der Verteilung gemessen werden kann, der Rest liegt im Bereich um 0. Bei großen Aufspaltungen gehen also auch

keine wesentlichen Anteile der Verteilung von κ durch eine großе Linienbreite verloren. Die einfachste Erklärung für eine derartige Form der Verteilungen sind großе Werte des Asymmetrieparameters η, da die Pulverspektren sonst zu hohen Intensitäten in den Flanken der Verteilungen führen (vgl. Abb. 3.4).

Der wichtigste Parameter aus diesen Messungen ist die Breite σ_Q der Gausskurven, die oberhalb 500 kHz angepasst wurden. Die Ergebnisse aller Messungen aus verschiedenen Proben sind in Abb. 4.6 gegen das Hyperfeinfeld aufgetragen. Zusätzlich sind die Werte aus entsprechenden Messungen an mikrokristallinen, aufgedampften Co- Schichten und der für ein Pulvermittel des EFG- Tensors von hcp-Co eingetragen[57].

Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigt die Probenpräparation keinen Einfluß. Die Werte der Probe $Co_{80}P_{20}$ (Δ) mit grober Mikrostruktur liegen im Mittel nur geringfügig über denen der anderen CoP-Proben. Ebensowenig konnte eine Temperaturabhängigkeit des Parameters σ_Q festgestellt werden. Da die Messungen aus Intensitätsgründen auf den Bereich unterhalb 77 K beschränkt sind, ist dies auch nicht zu erwarten. Extrapoliert man das $T^{3/2}$-Verhalten, das Deppe und Rosenberg in FeMoB bei hohen Temperaturen angeben[66] in diesen Bereich, so ergeben sich nur Änderungen der Größenordnung 1% zwischen 1 und 100 K.

Aufspaltungen um 1,8 MHz oder sogar 2,8 MHz, wie sie in Co_2B oder Co_3B vorkommen, kommen in den amorphen Metallen sehr selten oder gar nicht vor. Dies spricht dafür, daß die Symmetrie des c-Platzes in Co_3B, die zu den höchsten Aufspaltungen führt, im amorphen Metall vermieden wird. Dagegen sind die Eigenwerte V_z um 1,8 MHz, wie sie in Co_2B gefunden wurden mit den Daten der amorphen Metalle verträglich, vorausgesetzt der Asymmetrieparameter bleibt auch etwa 1,0.

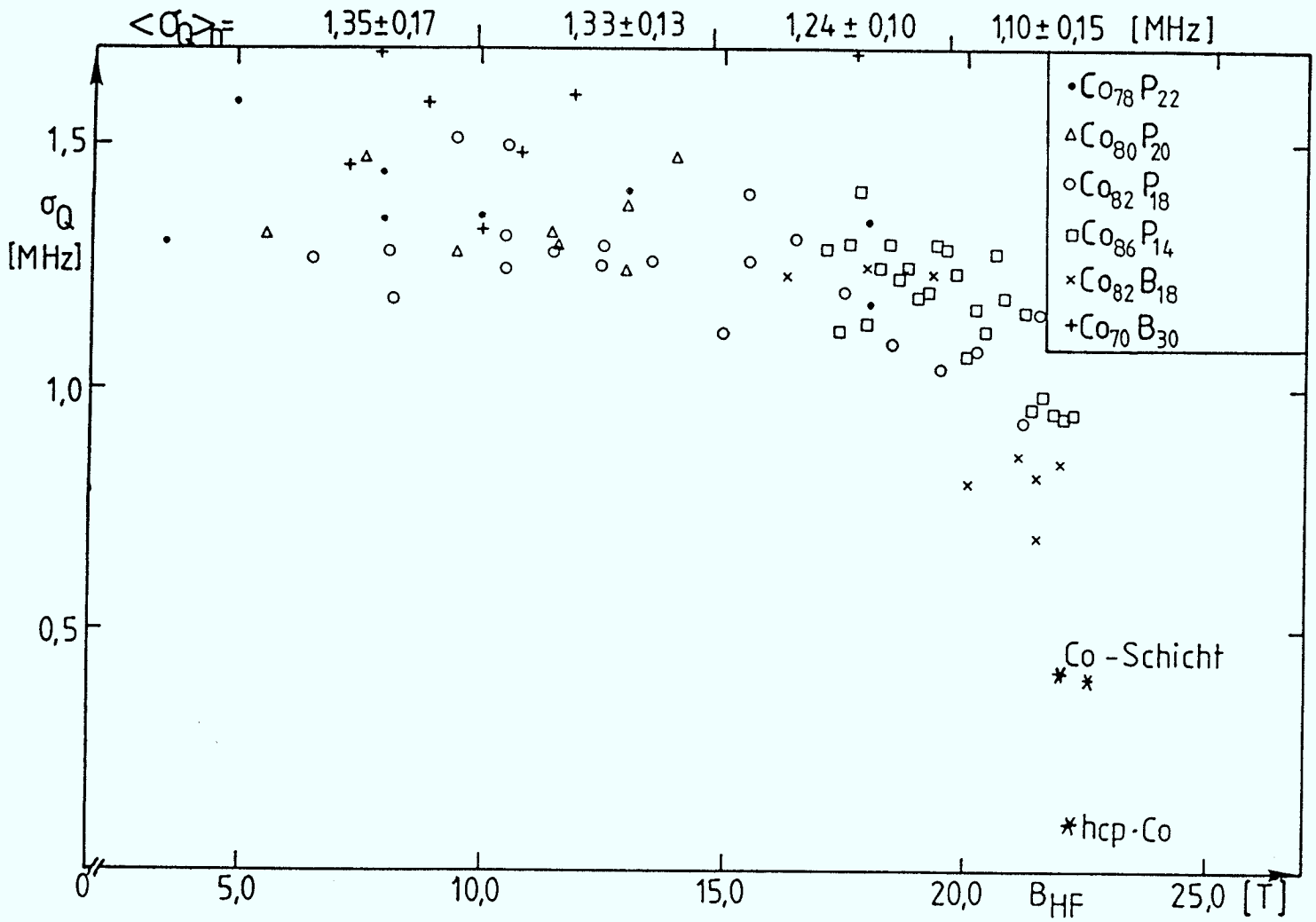


Abb. 4.6 : Breite σ_Q der Quadrupolverteilung (vgl. Text) als Funtion vom Hyperfeinfeld (untere Skala) in a- CoP, a- CoB, Co- Schichten und hcp- Co Pulver53. Obere Skala : Mittelwerte der CoP- Messungen in den Hyperfeinfeldbereichen mit n=0,1,2 und mehr als 2 P- Nachbarn (vgl. Kap. 2.3).

Unterschiede zwischen amorphem CoP und CoB lassen sich im Rahmen der Messgenauigkeit am Co-Kern nicht nachweisen. Dagegen finden Kopcewicz et.al. mit der oben erwähnten Mößbauermethode in amorphen FeSiB-Metallen einen Unterschied von 10% in der mittleren Quadrupolaufspaltung zwischen Proben mit bzw. ohne Si[62]. Ein Effekt dieser Größe liegt aber im Moment noch etwas unterhalb der Nachweisgrenze der Doppelresonanzmethode. Deutlichere Effekte würde man beim Legieren mit anderen Metallatomen erwarten, wo die Co-Symmetrie in der entsprechenden kristallinen Verbindung deutlich verschieden ist (z.B. Sn). Für sehr geringe Metalloidkonzentrationen finden diese Autoren eine Absenkung der mittleren Aufspaltung, was mit dem hier beobachteten lokalen Verhalten bei den höchsten Messfrequenzen übereinstimmt.

Der geringe Einfluß der Valenz des Metalloidatoms auf den EFG spricht gegen das ältere Rigid-Band-Modell, das die magnetischen Eigenschaften der TM-M-Verbindungen durch einfaches Auffüllen des d-Minoritätsbandes mit den Valenzelektronen des Metalloidatoms erklärt (Kap.2.3). Die unterschiedlichen Ladungen von P (+5) und B (+3) in der Struktur nach einem solchen Modell sind mit dem sehr ähnlichen EFG am benachbarten Co-Atom kaum vereinbar. Dies ist auch konsistent mit den in Kap. 2.3 erwähnten Bandstrukturrechnungen, nach denen der Charge-Transfer höchstens 10% der Valenz beträgt.

Die Mittelwerte der Aufspaltung am Fe in TM-M-Gläsern betragen nach Mößbauerexperimenten etwa $e^2qQ=0,5$ mm/s. Bei gleichem Sternheimer-Faktor bedeutet dies mit Gl. 3.4 etwa $\nu_Q=2,1$ MHz für die NMR am Co- Kern ($eQ=0,082$ [67] bzw. $0,42 \cdot 10^{-24} cm^2$ für Fe bzw Co). Sie sind damit vergleichbar mit den Werten, die in dieser Arbeit gefunden wurden.

Die Breite der Verteilungen von κ hängt im Bereich $f_m \leq 180$ MHz nur sehr schwach vom Hyperfeinfeld ab. Benutzt

man die Umrechnung zwischen Hyperfeinfeld und Metalloidkoordinationszahl des Co aus Kap. 2.3, so kann die mittlere Breite $\langle\sigma_Q\rangle_n$ von Co-Atomen mit n P-Nachbarn gebildet werden. Diese Werte sind in Abb. 4.6 am oberen Rand angegeben. Demnach führt schon allein die strukturelle Unordnung fast zu den vollen Werten der Quadrupolaufspaltung. Die P- oder B-Nachbarn vergrößern diese Aufspaltung nur noch um etwa 30%, wobei wiederum schon ein Metalloidatom in der ersten Schale nahezu die volle Breite der Verteilung erzeugt. Drastische Änderungen in den Eigenwerten des EFG-Tensors treten mit großer Wahrscheinlichkeit nicht mehr auf, da sie sich in η und damit in der Form der Verteilungen niederschlagen müßten.

Im Bereich oberhalb $f_m \approx$ 190 MHz wird die Verteilung in den amorphen Proben deutlich schmaler. Nach Kap. 2.3 werden bei diesen Frequenzen die Quadrupolaufspaltungen von Kernen mit reiner Co-Umgebung gemessen. Der Unterschied zum EFG in hcp-Co beträgt rund eine Größenordnung und zeigt den großen Einfluß der Struktur um das Aufatom. Das nahezu ideale c/a-Verhältnis in hcp-Co führt dort zu einem sehr kleinen EFG im Vergleich zu Werten in anderen hcp-Metallen[16]. Schon die Strukturdefekte in den mikrokristallinen Schichten führen nach Abb. 4.6 zu Feldgradienten, die etwa einen Faktor 4 größer sind. Die Werte der Probe $Co_{82}B_{18}$ bei diesen Frequenzen stellen $\sigma_Q \approx 0{,}8$ MHz die Verbindung zum amorphen Bereich ab 1,0 MHz her. Bei diesen Hyperfeinfeldern zeigt sich in dieser Probe ein schwaches Nebenmaximum in der Hyperfeinfeldverteilung, das mit Röntgenkleinwinkelstreuung Co-Ausscheidungen mit etwa 50 Å Durchmesser zugeordnet werden konnte[38]. Hier werden schon Quadrupolaufspaltungen gefunden, die denen im Co_2B nahekommen.

Zusammenfassung

Die NMR-Signale in magnetisch geordneten Materialien werden durch zwei anisotrope Hyperfeinwechselwirkungen beeinflußt, die Hyperfeinfeldanisotropie und den Gradienten des elektrischen Feldes (EFG). Ursache eines anisotropen Hyperfeinfeldes (HFF) kann ein ungequenchtes Bahnmoment oder das Dipolfeld der lokalen Spindichteverteilung sein. Der EFG wird durch die lokale Ladungsdichteverteilung erzeugt. Daher enthalten beide Größen sowohl in kristallinen wie auch in amorphen Substanzen wichtige Informationen über die lokale Struktur am Aufatom.

Experimentell lassen sich beide Tensoren an verschiedenen Kernen und Systemen mit unterschiedlichen Methoden messen, die sich weitgehend ergänzen. Das in magnetischen Materialien häufige Co eignet sich gut für NMR-Untersuchungen und so existiert eine Vielzahl von NMR-Spektren in diesen Systemen. Häufig ist es aber schwierig, aus der Form der Spektren den Einfluß der Hyperfeinfeldverteilungen von dem der Quadrupolaufspaltung zu separieren. Hierbei kann das in dieser Arbeit vorgestellte Doppelresonanzverfahren eine wertvolle Hilfe sein.

Mit diesem Verfahren kann der EFG und seine Korrelation zum Hyperfeinfeld erstmals auch dann bestimmt werden, wenn beide Größen einer Verteilung unterliegen. Dies konnte an kristallinen und amorphen, ferromagnetischen Metallverbindungen demonstriert werden.

Im Co_2B erzeugt die große Hyperfeinfeldanisotropie gut aufgelöste Doppelresonanzlinien. Die daraus bestimmten Eigenwerte des HFF- und EFG-Tensors stimmen sehr gut mit den von Kasaya gemessenen Werten überein. Die Orientierung beider Tensoren im Kristall ist aus Symmetriegründen gleich, aber auch die Asymmetrieparameter sind sehr ähnlich. Weiter ist

das Verhältnis ihrer maximalen Hauptwerte vergleichbar mit dem in reinem hcp-Co. Dies führt zu der Vermutung, daß die Hyperfeinfeldanisotropie in Co_2B im wesentlichen auf dem Dipolfeld der Spindichteverteilung beruht.

Im Co_3B ließen sich die Eigenwerte der beiden Tensoren auf den beiden Gitterplätzen nicht eindeutig bestimmen. Aus den Doppelresonanzmessungen ergeben sich aber auch hier wesentliche Einschränkungen für die Anisotropien. Drei Eigenwerte der EFG-Tensoren (2,8 MHz, 1,8 MHz und 1,3 MHz) konnten bestimmt werden, ferner fallen auf einem der beiden Plätze die Hauptachsen von HFF- und EFG-Tensor zusammen. Genauere Messungen in diesem System setzen eine verbesserte Probenpräparation und die Kenntnis der magnetischen Anisotropie bei tiefen Temperaturen voraus.

In den amorphen Co-Metalloid Gläsern wird die Form der Spektren durch die magnetische Hyperfeinwechselwirkung bestimmt. Mit der Doppelresonanz konnte gezeigt werden, daß die Quadrupolaufspaltungen bei allen Hyperfeinfeldern klein gegen die Linienbreite sind. Mit maximal 1,8 MHz sind die Aufspaltungen geringfügig kleiner als die Werte, die mit Mößbauerexperimenten am Fe gefunden werden. Der Vergleich mit Co-Schichten zeigt, daß der wesentliche Beitrag zum EFG am Co-Kern durch die strukturelle Unordnung geleistet wird, die Art und Zahl der Metalloidnachbarn spielt die geringere Rolle. Die größten Aufspaltungen von 2,8 MHz im kristallinen Co_3B treten im amorphen Metall nicht auf, die entsprechende lokale Symmetrie wird demnach vermieden. Schließlich deutet die Form der Verteilungen der Quadrupolaufspaltung besonders bei hohen Hyperfeinfeldern auf einen stark asymmetrischen EFG-Tensor hin.

Die NMR kann in magnetisch geordneten Systemen besonders über die anisotropen Hyperfeinwechselwirkungen eine Vielzahl von Strukturinformationen geben. Das Doppelresonanzverfahren ver-

größert die Zahl der Materialien, in denen diese Werte gemessen werden können. Die jüngsten Erfolge bei der Berechnung von Hyperfeinfeldern in Übergangsmetallen lassen hoffen, daß diese Informationen in Zukunft auch direkt mit der Bandstruktur der Metalle verknüpft werden können.

Literaturverzeichnis

1. S. Blügel, H. Akai, R. Zeller, P.H. Dederichs, Phys. Rev. B35, Nr. 7, S. 3271-3283, 1987.
2. N. Stefanou, A. Oswald, R. Zeller, P.H. Dederichs Phys. Rev. B, im Druck.
3. M. Akai, H. Akai, J. Kanamori Jour. Phys. Soc. Japan, 54, Nr. 11, S. 4246, 1985.
4. A.P. Malozemoff, A.R. Williams, V.L. Moruzzi Phys. Rev. B29, Nr. 4, S. 1620, 1984.
5. A.R. Williams, V.L. Moruzzi, A.P. Malozemoff, K. Terakura IEEE Trans. Mag. MAG-19 Nr. 5, S. 1983, 1983.
6. B. W. Corb, R. O'Handley, N.J. Grant Phys. Rev. B27, S. 636, 1983.
7. S. Prakash Hyp. Int. 24-26, S. 491, 1985.
8. K.W. Lodge, C.A. Sholl Jour. Phsy. F4, S. 2073, 1974.
9. P.H. Dederichs, KFA Jülich, priv. Mitt.
10. E. Bodenstedt Hyp. Int. 24-26, S. 521, 1985.
11. E. Bodenstedt, B. Perscheid, Hyp. Int. 5, S. 291, 1978. und 10
12. R.E. Watson, A.C. Gossard, Y. Yafet, Phys. Rev. 140, Nr. 1A, S. A375, 1965.
13. P. Raghavan, E.N. Kaufmann, R.S. Raghavan, E.J. Ansaldo, R.A. Naumann, Phys. Rev. B13, Nr. 7, S. 2835, 1976.
14. F.W. De Wette, Phys. Rev. 123, Nr. 1, S. 103, 1961.
15. M. Maurer, J.M.Friedt, Hyp. Int. 27, S. 135, 1986.
16. R. Vianden, Hyp. Int. 15/16, S. 189, 1983.
17. G. Czjzek, J. Fink, F. Götz, H. Schmidt, J.M.D. Coey, J.-P. Rebouillat, A. Lienard, Phys. Rev. B23, Nr. 6, S. 2513, 1981.
18. J.D. Bernal, Proc. Roy. Soc. 280A, S. 299, 1964.
19. J.M. Dubois, G. Le Caer, Journ. de Phys. C9 43, Nr. 12, S. 67, 1982.

20. P. Panissod, I. Bakonyi, R. Hasegawa, Phys. Rev. B28, Nr. 5, S. 2374, 1983.
21. P.H. Gaskell, Jour. Non-Cryst. Sol. 32, S. 207, 1979.
22. P. Panissod, Hyp. Int. 24-26, S. 607, 1985.
23. M. Kopcewicz, Phys. stat. sol. a46, S. 675, 1978.
24. M. Aiga, J. Itoh, Jour. Phys. Soc. Japan 37, Nr. 4, S. 967, 1974.
25. M.W. Pieper, H. Lütgemeier, W. Zinn, Sol. State Comm. 50, Nr. 2, S. 125, 1984.
26. R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures Vol. 1, Sec. Ed., S. 363, Florida 1982.
27. G. Le Caer, B. Malaman, G. Venturini, D. Furchart, B. Roques, Jour. Phys. F15, S. 1813, 1985.
28. M. Kasaya, T. Hihara, Y. Koi, Jour. Phys. Soc. Japan, 34, Nr. 1, S. 63, 1973.
29. vgl. 26, S. 362.
30. A. Iga, Journ. Phys. Soc., Japan 21, S. 1464, 1966.
31. M. Kawakami, T. Hihara, Y. Koi, T. Wakiyama, Jour. Phys. Soc. Japan, 33, Nr. 6, S. 1591, 1972.
32. A.L. Bloom, Phys. Rev. 98, Nr. 4, S. 1105, 1955.
33. B. Lemius, R. Kuentzler, Sol. State Comm. 16, S. 639, 1975.
34. G.J. Perlow, C.E. Johnson, W. Marshall, Phys. Rev. 140, Nr. 3A, S. A875, 1965.
35. R.L. Streever, Phys. Letters 65A, Nr. 4, S. 360, 1978.
36. S. Chikkazumi, Physics of Magnetism, S. 147 ff, New York, 1964.
37. T. Shinohara, H. Watanabe, Jour. Phys. Soc. Japan 20, S. 2020, 1965.

38. W. Boehner, H. Lütgemeier, W. Zinn, Jour. Mag. Mag. Mat., J. Mag.Mag.Mat., 62, S. 152-158, 1986.
39. J. Durand, B. Lemius, R. Hasegawa, D. Aliaga-Guerra, P. Panissod, Jour. Mag. Mag. Mat. 15-18, S. 1373, 1980.
40. K. Raj, J. Durand, J.I. Budnick, S. Skalski, Jour. Appl. Phys. 49, Nr. 3, S. 1671, 1978.
41. M. Wojcik, E. Jedryka, K. Nesteruk, M.Rosenberg, J.D. Livingstone, Jour. Appl. Phys., im Druck, 1987.
42. A. Brenner, D.E. Couch, E.R. Williams, Jour. Res. Nat. Bur. Stand., 44, S. 109, 1950.
43. K. Hüller, Dissertation, Köln 1984.
44. M.W. Pieper, H. Lütgemeier, W. Zinn, IEEE Trans. Mag. MAG-20, Nr. 5, S. 1361, 1984.
45. H.P. Meyers, W. Sucksmith, Proc. Roy. Soc. A207, S. 427, 1951.
46. J. Crangle Phil. Mag. 46, S. 499, 1955.
47. G.N. Rao, Hyp. Int. 24-26, S. 1146, 1985.
48. G.A. Prinz, Phys. Rev. Lett. 54, S. 1054, 1985.
49. H. Bestgen, Dissertation, Köln 1984.
50. J.F. Sadoc, J. Dixmier, Mat. Sci. Engin. 23, S. 187, 1976.
51. P. Lamparter, E. Nold, Zeit. Naturf. 36a, S. 165, 1981.
52. Z. Xianyu, Y. Ishikawa, T. Fukunaga, N. Watanabe, Jour. Phys. F15, S. 1799, 1985.
53. B.W. Corb, R. O'Handley, N.J. Grant, Jour. Appl. Phys. 53, S. 7728, 1982.
54. K. Terakura, Jour. Phys. F6, Nr. 7, S. 1385, 1976.
55. M.H. Cohen, F. Reif, Solid State Physics, F. Seitz, D. Turnbull (Hrsg.), Bd. 5, S. 321 ff., New York, 1957.
56. A. Abragam, The principles of nuclear magntism, Oxford at the Clarendon Press, S. 24 ff., 1961.
57. D. Fekete, H. Boasson, A. Grayevski, V. Zevin, N. Kaplan, Phys. Rev. B17, Nr. 1, S. 347, 1978.
58. N. Bloembergen, T.J. Rowland, Acta Metll. 1, S. 731, 1953.

59. G. Czjzek, Hyp. Int. 24-26, S. 667, 1985.
60. R.M. Sternheimer, Phys. Rev. B146, Nr. 1, S. 140, 1966.
61. R.L.M.O. Scholte, M. Tegze, F. v. d. Woude, K.H.J. Buschow, I. Vincze, Hyp. Int. 27, S. 437, 1986.
62. M. Kopcewicz, H.G. Wagner, U. Gonser, Hyp. Int. 27, S. 413, 1986.
63. S.C. Bhargava, Hyp. Int. 24-26, S. 435, 1985.
64. M.W. Pieper, H. Lütgemeier, W. Zinn, Zeit. Phys. B63, S. 369, 1986.
65. H. Abe, H. Yasuoka, A. Hirai, Jour. Phys. Soc. Japan, 21, Nr. 1, S. 77, 1966.
66. P.Deppe, M. Rosenberg, Hyp. Int. 15/16, S. 735, 1983.
67. K.J. Duff, K.C. Mishra, T,P. Das, Phys. Rev. Letters 46, Nr. 25, S. 1611, 1981.

Herrn Prof. Dr. W. Zinn danke ich für viele hilfreiche Diskussionen und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit an seinem Institut.

Herrn Dr. H. Lütgemeier danke ich besonders für die vielen klärenden Gespräche und Anregungen, die an vielen Stellen in diese Arbeit eingefloßen sind.

Herrn Prof. Dr. G. Dietz und seinen Mitarbeitern im II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln danke ich für die Präparation der amorphen CoP-Proben und die stets erfreuliche Zusammenarbeit.

Die ergänzenden Magnetisierungsmessungen von Herrn Dr. U. Köbler und die Röntgenuntersuchungen von Herrn Dr. Freiburg waren eine wertvolle Hilfe.

Allen Mitarbeitern des Magnetismus-Instituts möchte ich für das gute Arbeitsklima danken.