

Messungen der Knight-shift in flüssigen Cu-Ga-Legierungen mit Mn-Verunreinigungen

R. Zollner, S. Sotier, Ch. Holzhey und E. Lüscher

Physik Department der Technischen Universität München, Garching, West-Germany

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1250–1255 [1975]; eingegangen am 6. August 1975)

Knight-Shift in Liquid Cu-Ga Alloys with Mn Impurities

In a series of liquid Cu-Ga alloys, the ^{63}Cu and ^{71}Ga Knight-shift K was measured in a high temperature NMR-Spectrometer from 400 to 1200 °C. Alloying the Cu-Ga host with 2% Mn causes a strong change in K which comes mainly from nuclei in the nearest neighborhood (l.n.n.) of Mn. This gives a first estimate of the conduction electron spin polarisation close to Mn. The data are compared to previous results in the Cu-Al-Mn system.

1. Einleitung

Löst man Übergangselemente als Verunreinigungen in Normalmetallen auf, so behalten sie etwas von ihrem magnetischen Charakter und bilden abhängig von der Elektronenstruktur des Wirtsmetalls lokalisierte magnetische Momente, die sich durch Besonderheiten in den makroskopischen Eigenschaften wie magnetische Suszeptibilität, spezifische Wärmekapazität, elektrische Leitfähigkeit abzeichnen. In der Vergangenheit wurden so z. B. die 3d-Elemente Mn, Fe, Cr, Co in vielen Wirtsmetallen wie Cu, Ag, Au, Zn, Al, usw. untersucht¹. Weitergehende Informationen über die Verunreinigung und ihre Wechselwirkung mit den Nachbaratomen des Wirtsmetalls erhält man über mikroskopische Meßmethoden z. B. die magnetische Kernresonanz NMR. Diese hat den Vorteil, daß das Elektronensystem durch die Messung nur eine geringe Störung erfährt.

Bei tiefen Temperaturen beobachtet man am Wirtsmetall z. B. Cu eine breite Hauptlinie. Diese rührt von Wirtsmetallkernen außerhalb eines bestimmten „wipe-out“-Radius um die Verunreinigung her. Aus der Form und der Temperaturabhängigkeit dieser Linie können Rückschlüsse auf das lokalisierte Moment und die Polarisation der Leitungselektronen in größerer Entfernung von der Verunreinigung gezogen werden^{2,3}. In Cu-Legierungen wurde auch die Lage der Hauptlinie sehr genau gemessen⁴; es zeigt sich eine geringfügige diamagnetische Verschiebung des Linienschwerpunktes.

Eine direkte Auskunft über die Beeinflussung der allernächsten Umgebung durch die Verunreinigung

erhielt Launois⁵, als er in Al-Mn neben der Al-Hauptlinie Satellitenlinien fand, die von den wenigen Kernen der unmittelbaren Nachbarschaft des Mn-Atoms herrührten. Analoge Untersuchungen von Lang, Boyce und Slichter zuerst an Cu-Co und Cu-Ni^{6,7} und schließlich an dem besonders interessanten System Cu-Fe⁸ folgten. In der temperaturabhängigen Lage der Satellitenlinien spiegeln sich die oszillierende Spindichte und das Temperaturverhalten der Verunreinigungssuszeptibilität wider. Im System Cu-Mn, das Gardner untersucht hat⁹, ist die Störung des Elektronensystems so stark, daß die Satellitenlinie des ersten nächsten Nachbarn (l. n. N.) nicht gefunden werden konnte; die übrigen Linien weisen auf eine Verunreinigungssuszeptibilität $\chi_i \sim 1/T$ hin. Das steht auch im Einklang mit der sehr kleinen ($< 10^{-2}$ K) Kondotemperatur von CuMn¹. Leider ist es jedoch bis jetzt nicht möglich die Elektronendichte des Wirtsmetalls zu verändern; denn das Zulegieren von mehrwertigen Metallen stößt auf beträchtliche metallurgische Schwierigkeiten, Hochdruckexperimente wurden bei den Satellitenmessungen noch nicht gemacht. Einen gewissen Ausweg bieten flüssige Wirtslegierungen aus folgenden Gründen:

a) Die hier betrachteten Metalle sind im flüssigen Zustand beliebig miteinander mischbar, so daß die Elektronendichte (und damit auch die Fermi-Energie) kontinuierlich verändert werden kann. Auch ist eine gleichmäßige Verteilung der Verunreinigungsatome wahrscheinlicher als im festen Zustand.

b) Das freie Elektronenmodell (FEM), das in den meisten theoretischen Überlegungen angenommen wird, ist in flüssigen Metallen gut erfüllt, wie viele Messungen zeigen. Das ist insbesondere in Hinblick auf Ga wichtig, dessen orthorhombische Kristall-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Lüscher, Physik-Department der Technischen Universität München, D-8046 Garching.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

struktur im festen Zustand Knight-shift-messungen unmöglich macht.

c) Die beim Festkörper durch Spin-Spin-Wechselwirkung und Quadrupoleffekt stark verbreiterten NMR-Linien sind durch „motional narrowing“ sehr schmal, so daß Verschiebungen gut meßbar werden. Typische Diffusionsprungzeiten liegen in der Größenordnung von $\tau_d \approx 10^{-12}$ s, während die Larmorperioden etwa $\tau_L \approx 10^{-7}$ s dauern. Man mißt daher nicht die räumliche Verteilung der Hyperfeinfelder um die Verunreinigung (Satelliten), sondern einen Mittelwert, in den die nächste Nachbarschaft allerdings mit ganz besonderem Gewicht eingeht. Man kann daher die Spinpolarisation in der unmittelbaren Umgebung der Verunreinigung messen.

Während über Cu-Mn viele Informationen vorliegen, ist über den Charakter des lokalisierten Momentes von Mn in Ga-Mn nichts bekannt. Wir haben deshalb analog zu einer früheren Untersuchung an Cu-Al-Mn¹⁰ die Knight-shift K von ^{63}Cu und ^{71}Ga in Cu-Ga Legierungen mit 2 at-% Mn-Verunreinigungen gemessen.

2. Experiment

2.1. NMR-System

Die Messungen wurden in einem selbstgebauten C-W-Breitlinienspektrometer bei einer festen Frequenz von 13,5 MHz gemacht. Der Hochtemperaturofen, in dem Temperaturen von etwa 1200 °C erreicht werden konnten, bestand aus einem Al_2O_3 -Rohr mit einer Mo-Draht-Heizwicklung, die durch Vakuum und Mo-Blech-Strahlungsschilde thermisch von dem wassergekühlten Außenmantel isoliert war. Die Hochfrequenz-Spule mit 10 Windungen wurde aus Pt oder Rh-Draht hergestellt, der auf einen Al_2O_3 -Keramikkörper aufgewickelt war. Das jeweilige Feld wurde mit einem Varian-Fluxmeter über die Deuteronresonanz gemessen. Die mittlere Lage des Maximums der Cu- bzw. Ga-Resonanz wurde durch etwa 10maliges Auf- und Abfahren der Linie bestimmt.

2.2. Probenstellung

Die Legierungen wurden aus den hochreinen Komponenten Cu (99,999%), Ga (99,999%) und Mn (99,9%) in einem „Kalten Tiegel“ unter Argon Schutzgas in einem Induktionsofen erschmolzen. Nach Säuberung der Oberfläche wurden sie zu Pulver von der Korngröße $< 71 \mu\text{m}$ (wegen Skineffekt) zerfeilt, mit Al_2O_3 -Pulver als Dispersionsmittel gemischt und zusammen mit Ta-Draht als Getter in

Quarzkapseln eingeschmolzen. (Probenvolumen ungefähr 1 cm^3 .) Bei den Ga-reichen Legierungen mit 80% und 60% Ga war es nötig die Proben beim Feilen mit flüssigem N_2 zu kühlen, die reinen Ga-Proben wurden über dem Schmelzpunkt mit Ultraschall zerstäubt.

3. Ergebnisse, Diskussion

3.1. Cu-Ga-System

Abbildung 1 zeigt den Verlauf der ^{63}Cu - und ^{71}Ga -Knight-shift in flüssigen Legierungen vom reinen Cu zum reinen Ga bei 1100 °C. Zum Vergleich wurde auch die Knight-shift der Cu-Resonanz von Cu-Al¹⁰ eingetragen.

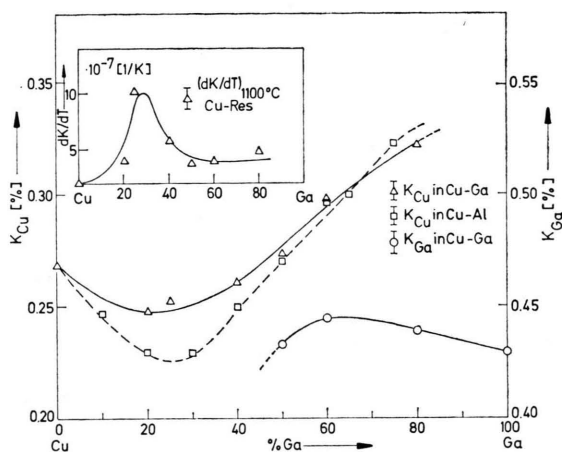


Abb. 1. Knight-shift von Cu^{63} und Ga^{71} in flüssigen Cu-Ga- bzw. Cu-Al-Legierungen bei 1100 °C. Oben: Temperaturabhängigkeit dK/dT der Cu-Knight-Shift in Cu-Ga bei 1100 °C.

Qualitativ erkennt man folgendes:

1. Trotz einer recht beachtlichen Änderung der Elektronenzahl von 1 auf 3 pro Atom ändert sich die Knight-shift nur um etwa 30% vom Cu zum Ga.
2. Ga- und Cu-Resonanz laufen in denselben Legierungen in keiner Weise parallel; während die Ga-Resonanz von 50% bis 100% Ga fast unverändert bleibt, steigt die Cu-Knight-shift ziemlich gleichmäßig in diesem Bereich an, ein Verhalten, das mit dem bei Cu-Al gut übereinstimmt.
3. Bei etwa 20–30 at-% Ga tritt (wie in Cu-Al) ein ausgeprägtes Minimum von K_{Cu} auf, das von einem Maximum in der Temperaturabhängigkeit dK/dT begleitet ist.

Zunächst versuchen wir eine Deutung mit dem Fermi-Kontakterm, der bei fast allen Systemen den entscheidenden Beitrag liefert und zur bekannten Beziehung für die Knight-shift K führt:

$$K = \frac{8}{3} \pi \chi_p \Omega P_f. \quad (1)$$

Hierbei bedeutet P_f die Elektronendichte am Kernort für Elektronen an der Fermi-Kante, Ω das Atomvolumen und χ_p die Pauli-Spinsuszeptibilität.

Berechnet man χ_p nach dem freien Elektronenmodell, so findet man einen gleichmäßigen Anstieg von $0,93 \cdot 10^{-6}$ cgs/cm³ für reines Cu auf $1,15 \cdot 10^{-6}$ cgs/cm³ für reines Ga mit den entsprechenden Werten für die Dichte ρ von CuGa bei 1100 °C.

$\chi_p \Omega$, die Suszeptibilität pro Atom, ist proportional zu

$$\chi_{\text{mol}} = \chi_p \Omega N_L. \quad (2)$$

χ_{mol} steigt von $7,4 \cdot 10^{-6}$ cgs/mol (Cu) gleichmäßig auf $14,7 \cdot 10^{-6}$ cgs/mol (Ga) an. Einen ganz ähnlichen Anstieg um nahezu den Faktor 2 erhält man, wenn man aus den experimentellen Werten für die Gesamtsuszeptibilität χ , die von Uemura und Takeuchi¹¹ gemessen wurde, den paramagnetischen Elektronenbeitrag χ_p herausholt; es gilt:

$$\chi = \chi_p + \chi_i + \chi_d + \chi_0. \quad (3)$$

χ_i ist dabei die diamagnetische Suszeptibilität der Ionenrümpfe; χ_d kommt vom Diamagnetismus der Leitungselektronen und ist in erster Näherung $\chi_d = -\frac{1}{3} \chi_p$; χ_0 , der Bahnbeitrag zur Suszeptibilität ist sehr klein und kann vernachlässigt werden.

Damit steigt χ_p (exp.) global von $13 \cdot 10^{-6}$ cgs/mol (Cu) auf $22 \cdot 10^{-6}$ cgs/mol (Ga) an. Dazwischen aber durchläuft χ_p , wie aus Abbildung 2 hervorgeht, ein ausgeprägtes Minimum bei einer Ga-Konzentration von 30%, wie es auch in der Knight-shift K_{Cu} beobachtet wird*.

Nimmt man eine Variation von $\chi_p \Omega$ um etwa den Faktor 2 als gegeben an, so bleibt nur der Schluß, daß P_f trotz steigender Elektronenzahl pro Atom vom Cu zum Ga hin abnimmt; das könnte damit zusammenhängen, daß die atomare Struktur von Cu ($4s^1$), die von Ga ($4s^2, 4p^1$) ist und somit auch in der Legierung am Ga-reichen Ende, für die Elektronen an der Fermikante p-Charakter vorherrscht, der in P_f nicht eingeht. Eine Rechnung nach der Pseudopotentialmethode könnte hier etwas mehr Klarheit bringen. Daß schließlich P_f für Cu- und Ga-Kerne in

denselben Legierungen nicht parallel verläuft, wird aus dem Vorgehenden verständlicher.

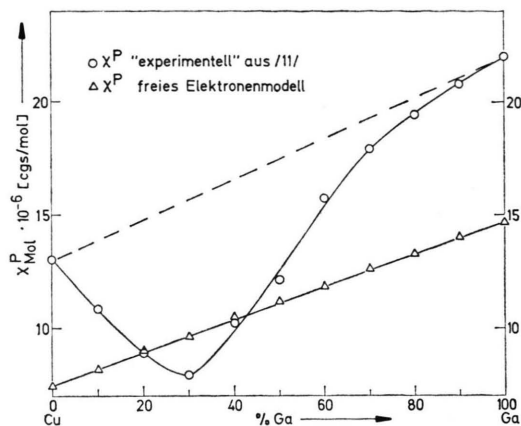


Abb. 2. Vergleich der paramagnetischen Molsuszeptibilität in flüssigem Cu-Ga nach dem freien Elektronenmodell und „experimentellen“ Werten.

Ein weiteres Problem ist die Temperaturabhängigkeit dK/dT (Abbildung 1). Geht man von Gl. (1) aus, so findet man nach dem freien Elektronenmodell eine Abhängigkeit implizit durch Vergrößerung des Volumens von der Form:

$$K \sim \Omega^{-1/3}, \quad (4)$$

da $\chi_p \sim \Omega^{-1/3}$ ist und für ein freies Elektronengas $\Omega P_f = 1$ gilt. Das bedeutet, K müßte mit steigender Temperatur abnehmen. Erstaunlicherweise wird dieses Verhalten bei der Ga-Resonanz am Ga-reichen Ende gefunden und dK/dT läßt sich größenordnungsmäßig mit dem Volumenausdehnungskoeffizienten erklären. In denselben Legierungen jedoch zeigt die Cu-Resonanz eine Zunahme von K_{Cu} mit steigender Temperatur, was darauf hindeutet, daß ΩP_f nicht konstant ist, sondern daß die $\Omega^{-1/3}$ -Abhängigkeit überkompensiert wird. Wenn P_f als lokale Größe unabhängig vom Volumen betrachtet wird, besteht eine Abhängigkeit

$$K \sim \Omega^{2/3}. \quad (5)$$

Damit kann in groben Zügen die Cu-Resonanz am Cu-reichen Ende erklärt werden. Wenn auch dK/dT für die beiden Grenzfälle Cu und Ga unterschiedliches Vorzeichen aufweist, läßt sich jedoch die Größenordnung von dK/dT mit dem Volumenausdehnungskoeffizienten verstehen. Analoges gilt für das Cu-Al-Legierungssystem¹⁰. Stark aus dem Rahmen fällt jedoch der Bereich um 70% bis 80% Cu sowohl

* Vorläufige Messungen deuten auch ein Minimum von K_{Ga} an.

beim Cu-Ga als auch beim Cu-Al. Während K hier ein Minimum durchläuft, nimmt dK/dT fast um eine Größenordnung zu. Bei CuAl ändert sich aber der Ausdehnungskoeffizient in dem betrachteten Intervall nicht¹²; dasselbe Verhalten wurde auch an der Al-Resonanz im flüssigen Ag-Al und Au-Al beobachtet¹².

Für eine qualitative Deutung dieser Besonderheit betrachten wir die Phasendiagramme von Cu-Ga und Cu-Al, die beide in dem fraglichen Konzentrationsbereich eine erst bei höheren Temperaturen stabile β -Phase aufweisen. Da es sich um die Umgebung der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Cu}_3\text{-Ga}$ bzw. $\text{Cu}_3\text{-Al}$ handelt, könnte auch in der Flüssigkeit eine Nahordnung mit $\text{Cu}_3\text{-Ga}$ - bzw. $\text{Cu}_3\text{-Al}$ -Atomgruppen oder Quasimolekülen erhalten bleiben, die erst bei höherer Temperatur verschwindet. Man kann durch Extrapolation abschätzen, daß die $\text{Cu}_3\text{-Ga}$ -cluster bei etwa 1500°C vollständig aufgelöst sind. Für eine solche Deutung spricht auch, daß an ähnlichen Legierungssystemen CuIn, CuSn, CuGe besonders große Mischungsenthalpien gefunden werden¹³, die von den Autoren mit der Bildung von Pseudomolekülen Cu_3In , Cu_4Sn , Cu_4Ge in Verbindung gebracht werden. Im Bereich, in dem sich die Quasimoleküle auflösen, erwartet man natürlich eine starke Temperaturabhängigkeit der Knight-shift K , die für cluster wesentlich kleiner ist (Minimum). Eine quantitative Analyse ist hier noch nötig. Obige Effekte haben jedoch keinen entscheidenden Einfluß auf die weitere Diskussion, bei der die bisher betrachteten K -Werte nur als Basislinie dienen, von der aus Änderungen der Knight-shift beim Zulegieren von Mn als Verunreinigung gemessen werden.

3.2. Cu-Ga-Mn-Legierungen

Die Meßergebnisse der Cu-Ga-Legierungen mit Mn-Verunreinigungen sind in den Abb. 3 und 4 dargestellt. Dabei wurde die Größe

$$\Gamma = \frac{1}{c} \left(\frac{\Delta K}{K_L} \right) = \frac{1}{c} \frac{K_{\text{LMn}} - K_L}{K_L} \quad (6)$$

eingeführt; c bedeutet die Verunreinigungskonzentration von Mn (~ 2 at-%); K_L die Knightshift der GaCu-Wirtslegierung. Eine Rechtfertigung für die Einführung von Γ ergibt sich aus der Tatsache, daß in allen bisher untersuchten Systemen^{10, 14} bis zu Konzentrationen c von mehr als 5% innerhalb der experimentellen Genauigkeit ΔK proportional zu c ist, so daß Γ konzentrationsunabhängig wird. Das

ist auch der Grund, warum wir uns auf $c \approx 2$ at-% beschränken konnten.

Die Störung des Leitungselektronenspinsystems $\Delta s_z(r)$ durch eine Verunreinigung steht mit der Störung des Hyperfeinfeldes $H_{\text{hf}}(r)$ der Wirtslegierung im Zusammenhang:

$$\Delta s_z(r)/s_p = \Delta H_{\text{hf}}(r)/H_K \quad (7)$$

mit der konstanten Pauli-Spindichte s_p und dem Kontakt-Hyperfeinfeld $H_K = K H_0$.

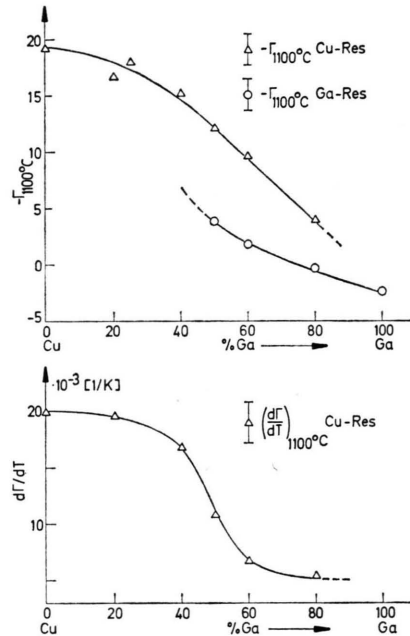


Abb. 3. Oben: „Differenzielle“ Knight-Shift $\Gamma = 1/c (\Delta K/K)$ von Cu und Ga in flüssigem Cu-Ga bei 2% Mn-Verunreinigung. Unten: Temperaturabhängigkeit von Γ_{Cu} bei 1100°C .

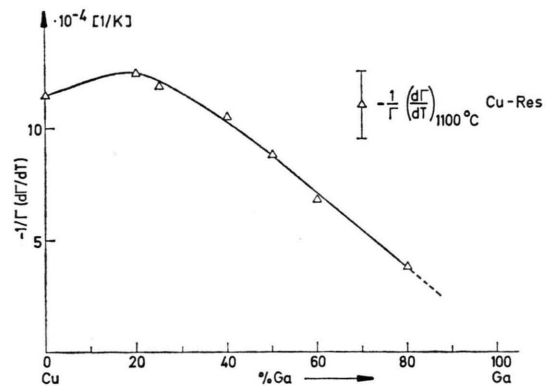


Abb. 4. $-(1/\Gamma) (d\Gamma/dT)$ der Cu-Resonanz in Cu-Ga Legierungen bei 1100°C .

Da die Knight-shift durch das von den Elektronen am Kernort erzeugte Hyperfeinfeld zustande kommt, können wir unter der Voraussetzung, daß nur die Kontaktwechselwirkung berücksichtigt werden muß, aus der Knight-shift-änderung direkt auf die Spindichtepolarisation am Kern i (Cu oder Ga) in der Entfernung r schließen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die wirkliche Spindichte oder nur die Pseudowellenspindichte in (7) gemeint ist, weil sich der „enhancement“-Faktor herauskürzt¹⁵.

Somit wird:

$$\Delta K_i(r)/K_{Li} = \Delta s_z(r)/s_p \quad (8)$$

und daraus folgt für die Flüssigkeit

$$T_i(T) = \int d^3r \frac{\Delta s_z(r, T)}{s_p} \cdot \frac{W_i(r, T)}{\bar{W}_i}, \quad (9)$$

$W_i(r, T)$ ist die Wahrscheinlichkeit, den Kern i in der Entfernung r von der Verunreinigung zu finden und \bar{W}_i die mittlere Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen des Kernes i in der Legierung. Damit hängt T_i von der Radialverteilungsfunktion (RDF) $W_i(r, T)/\bar{W}_i$ für den Kern i ab. Die Entfernung r_1^i des ersten nächsten Nachbarn (l. n. N.) von Mn, bei der die RDF einen scharfen Peak hat, spielt dabei eine besondere Rolle, denn schon ab dem 2. Maximum der RDF, das bei $2r_1^i$ liegt, ist die RDF zum Kontinuum verwischt. Da Δs_z schnell mit r abnimmt und gleichzeitig oszilliert, vernachlässigen wir zunächst alle Beiträge außerhalb des ersten Peaks und nähern $W_i(r)$ durch eine δ -Funktion an der Stelle r_1^i an. Für eine Flüssigkeit, bei der die Atome statistisch verteilt sind und die Atomradien von Verunreinigung und Wirtsatomen ungefähr dieselbe Größe haben, ist das Gewicht der δ -Funktion etwa 12, also gleich der Anzahl der nächsten Nachbarn im fcc-Gitter¹⁶.

In dieser Näherung wird aus der obigen Gleichung:

$$T_i \approx 12 \frac{\Delta s_z(r_1^i)}{s_p}. \quad (10)$$

Für Systeme, bei denen Satellitenlinien gefunden wurden, die von den nächsten Nachbarn der Verunreinigung herrühren, also Al-Mn⁵, Cu-Fe, Cu-Co, Cu-Ni⁶⁻⁸, kann man abschätzen, welchen Fehler man bei Vernachlässigung der Beiträge von Kernen außerhalb der ersten nächsten Nachbarnschale (l. n. N.) begeht. Trotz dieser Vernachlässigung wird der Fehler kleiner als 15%, was auch der Genauigkeit der Gl. (10) entspricht.

Somit läßt sich aus Abb. 3 die Spinpolarisation in der Entfernung r_1^i abschätzen. In Tab. 1 sind die entsprechenden Werte zusammengefaßt. Aus Röntgen- bzw. Neutronenstreuuntersuchungen im flüssigen Cu¹⁷ und Ga^{18, 19} findet man $r_1^{\text{Cu}} = 2,6 \text{ \AA}$ und $r_1^{\text{Ga}} = 2,8 \text{ \AA}$.

Man erkennt aus Tab. 1 zunächst deutlich, daß die Spinpolarisation am Cu-Ort negativ ist und daß sie von Cu hin zum Ga absolut abnimmt. Für die weiter entfernten Ga-Kerne ist die Spinpolarisation jeweils geringer, am Ga-Ende kehrt sich sogar ihr Vorzeichen um. Versucht man, dieses Verhalten nach dem einfachen s-d-Austauschmodell mit konstantem, also nicht q -abhängigen, Austauschparameter J zu erklären, was für das Cu-reiche Ende z. B. zur Deutung des Kondoeffektes herangezogen wird, so stößt man auf folgende Schwierigkeit: Die aus dem s-d-Modell folgende RKKY-Spinpolarisation hat genau entgegengesetztes Vorzeichen gegenüber der beobachteten, und zwar auch für die Ga-Kerne am Ga-Ende, abgesehen vom Vorzeichen ist es in sich konsistent, daß bei zunehmendem Ga-Gehalt ein Knoten in der Spinpolarisation am Ga-Ort durchlaufen wird.

Daß die Spinpolarisation in der Nähe der Verunreinigung nicht richtig durch RKKY beschrieben wird, ja daß sich sogar entgegengesetztes Vorzeichen ergeben kann, haben Jena und Geldart²⁰ und auch Alloul²¹ gezeigt, was insofern einleuchtend ist, als in der Nähe der Störstelle die q -Abhängigkeit von J eine große Rolle spielt.

Tab. 1. Spinpolarisation in Ga-Cu-Legierungen um Mn-Verunreinigungen am Ort des Cu- und Ga-Kerns bei 1100 °C.

Legierung	Cu	Cu80Ga20	Cu60Ga40	Cu50Ga50	Cu40Ga60	Ca20Ga80	Ga
$\frac{\Delta s}{s_p} (r_{\text{Mn-Cu}})$	-1,6	-1,47	-1,18	-0,99	-0,78	-0,35	—
$\frac{s}{s_p} (r_{\text{Mn-Cu}})$	—	—	—	-0,22	-0,13	+0,01	+0,2

Temperaturabhängigkeit $\Gamma(T)$

Dadurch, daß die RDF in (9) selbst temperaturabhängig ist — und das möglicherweise noch für Cu und Ga in derselben Legierung in unterschiedlicher Weise — darüber liegen noch keine Messungen vor — wird die Diskussion von $d\Gamma/dT$ erschwert. Die stärkste Änderung von Γ mit T kommt jedoch sicher dadurch herein, daß die Spinpolarisation $\Delta s_z/s_p$ proportional zum Verunreinigungsspinn (S_z) ist, der wiederum mit der Verunreinigungssuszeptibilität χ_{Mn} zusammenhängt. Letztere ist von Gardner¹⁴ in Cu-Mn und von Peters und Flynn²² in Ga-Mn annähernd durch eine Curie-Weißform mit positivem Θ

$$\Gamma \sim \langle S_z \rangle \sim \chi_{Mn} 1/(T + \Theta) \quad (11)$$

beschrieben worden, wobei Θ für GaMn wesentlich größer als für CuMn ist. Aus diesem Grund haben wir in Abb. 4 den relativen Temperatur-Koeffizienten $-1/\Gamma(d\Gamma/dT)$ aufgetragen, der nach dieser einfachen Interpretation

$$-1/\Gamma(d\Gamma/dT) = 1/(T + \Theta) \quad (12)$$

sein sollte. Wenn auch keine quantitative Übereinstimmung gefunden wird, weil eben auch die RDF temperaturabhängig ist, so zeigt sich doch auch hier die Tendenz, daß das magnetische Moment der Verunreinigung mit steigender Elektronenkonzentration (zum Ga hin) abnimmt. Ähnliches wurde bereits im System Cu-Al-Mn¹⁰ beobachtet; daß es sich dabei um einen Effekt handelt, der nicht von der Wahl der speziellen Wirtsmatrix abhängt, geht aus der

Abb. 5 hervor, in der als Parameter die Elektronendichte bzw. die damit zusammenhängende Fermienergie E_F aufgetragen wurde. Dabei zeigt sich im Rahmen der Genauigkeit für das gemeinsame Gebiet von Cu-Ga-Mn und Cu-Al-Mn gute Übereinstimmung.

Eine genauere Analyse soll vorgenommen werden, wenn die von Gardner begonnenen χ_{Mn} -Messungen abgeschlossen sind²³.

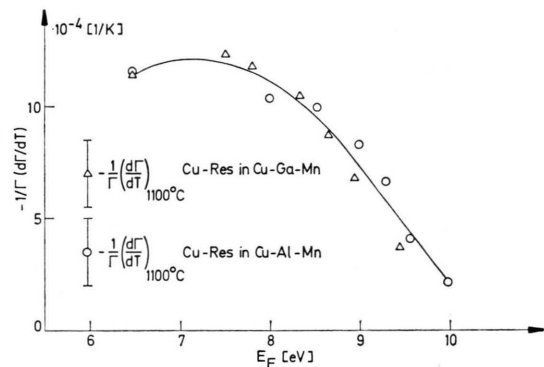


Abb. 5. Vergleich von $-(1/\Gamma)(d\Gamma/dT)$ der Cu-Resonanz in Cu-Ga- und Cu-Al-Legierungen, aufgetragen gegenüber der Fermi-Energie.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es über den Umweg der flüssigen Legierungen möglich war, die Spinpolarisation in der Nähe von Mn-Verunreinigungen abzuschätzen und über deren Temperaturabhängigkeit die Abnahme des lokalisierten Momentes mit steigender Elektronendichte zu verfolgen.

¹ A. Heeger, in Sol. State Phys., Vol. 23, F. Seitz, D. Turnbull u. H. Ehrenreich, Academic Press, New York 1969.

² R. E. Behringer, J. Phys. Chem. Solids **2**, 209 [1957].

³ H. Alloul, J. Darville u. P. Bernier, J. Phys. F. Metal Phys. **4**, 2050 [1974].

⁴ H. Takenaka, Y. Oda u. K. Asayama, J. Phys. Soc. Japan **37**, 961 [1974].

⁵ H. Launois, J. Appl. Phys. **41**, 923 [1970].

⁶ D. Lang, J. Boyce, D. Lo u. Ch. Slichter, Phys. Rev. Lett. **29**, 776 [1972].

⁷ D. Lang, D. Lo, J. Boyce u. Ch. Slichter, Phys. Rev. **B 9**, 3077 [1974].

⁸ J. Boyce u. Ch. Slichter, Phys. Rev. Lett. **32**, 61 [1974].

⁹ N. Karnezos u. J. Gardner, Phys. Rev. **B 9**, 3106 [1974].

¹⁰ S. Sotier, R. L. Odle u. J. A. Gardner, Phys. Rev. **B 6**, 923 [1972].

¹¹ O. Uemura u. S. Takeuchi, Trans. Jap. Inst. Met. **37**, 252 [1973].

¹² S. Sotier, Dissertation TU München 1973.

¹³ S. Takeuchi, O. Uemura u. S. Ikeda, Proc. of Second Int. Conf. on the Prop. of Liquid Metals 489 [1973].

¹⁴ J. Gardner u. C. Flynn, Phys. Rev. Lett. **17**, 579 [1966].

¹⁵ R. Odle, C. Flynn, Phil. Mag. **13**, 699 [1964].

¹⁶ H. Richter u. G. Breitling, Fortschritte der Physik **14**, 71 [1966].

¹⁷ C. Wagner, H. Ocken u. M. L. Joshi, Z. Naturforsch. **20 a**, 325 [1965].

¹⁸ A. Narten, J. Chem. Phys. **56**, 1185 [1972].

¹⁹ P. Ascarelli, Phys. Rev. **143**, 36 [1966].

²⁰ P. Jena u. D. Geldart, Phys. Rev. **B 7**, 439 [1973].

²¹ H. Alloul, J. Phys. F. Metal Phys. **4**, 1501 [1974].

²² J. Peters u. C. Flynn, Phys. Rev. **B 6**, 3343 [1972].

²³ J. Gardner, R. Zollner u. S. Sotier, wird veröffentlicht.