

Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der ^{115}In -Knightshift im flüssigen In-Mn-System

I. Senel* und D. Quitmann

Institut für Atom- und Festkörperphysik, Freie Universität Berlin, Berlin 33

Z. Naturforsch. **45a**, 851–856 (1990); received April 10, 1990

NMR measurements of the ^{115}In -Knightshift and the linewidth in liquid In-Mn are reported. They were carried out in an external magnetic field of about 4.0 T at concentrations 0, 3, and 6 at.% Mn at temperatures from 400 K to 1300 K. According to our experimental results there are no localized magnetic moments in the liquid In-Mn-system. The experimental results are discussed in the framework of theories on metallic alloys.

1. Einleitung

Bei flüssigen Legierungen von einfachen Metallen mit Übergangsmetallen, wie z. B. Mn, Ni, Fe, die dadurch gekennzeichnet sind, daß ihre Atome eine unvollständige 3d-Schale besitzen, ist noch nicht generell bekannt, wann sich die nur teilweise gefüllte 3d-Schale magnetisch durch lokalisierte Momente bemerkbar macht. Bekannt ist jedoch, daß für die Kopplung der einzelnen atomaren magnetischen Momente untereinander die Leitungselektronen entscheidenden Einfluß haben. Um diese Frage zu klären, ist es deshalb sinnvoll, 3d-Elemente mit nichtmagnetischen Metallen zu legieren und die Wechselwirkung von eventuell vorhandenen lokalisierten magnetischen Momenten mit den Leitungselektronen auf dem Wirtsmetall zu studieren. Solche Untersuchungen sind an verschiedenen Legierungen durchgeführt worden. Sie werden in der vorliegenden Arbeit durch Mn erweitert, das normalerweise mit der halbvollen 3d-Schale ($3d^5$) auftritt. Die Anwesenheit der magnetischen Momente in der flüssigen Legierung beeinflusst sowohl die Knightshift als auch die Relaxationszeit der untersuchten Kerne [1, 2]. Außerdem beeinflussen sie sehr wesentlich die magnetische Suszeptibilität und die elektrische Leitfähigkeit [3–5].

2. Experiment

2.1 NMR-System

Die Messungen am ^{115}In erfolgten in einem CW-Hochtemperatur-Hochfeld-NMR-Spektrometer bei

* Jetzt Ondokuz Mayis University, Samsun, Turkey.

Sonderdruckanforderungen bitte richten an Prof. Dr. D. Quitmann, Institut für Atom- und Festkörperphysik, FU Berlin, Arnimallee 14, D-1000 Berlin 33, FRG.

37 MHz. Das externe Magnetfeld (4 Tesla) wurde durch einen supraleitenden Magneten erzeugt und mit einer Deuteriumsonde geeicht. Dem NMR-Nachweis diente ein Autodyndetektor, dessen Frequenz durch einen Synchronizer stabilisiert und mit einem Frequenzzähler gemessen wurde. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurde ein Lock-In-Verstärker verwendet. Dessen Ausgang wurde über einen Analog-Digital-Wandler in einen kleinen Rechner, der die Funktion des Aufsummierens übernimmt, eingespeist und weiter verarbeitet.

2.2 Probenherstellung

Die untersuchten Proben sind Indium-Mangan-Legierungen mit 3 und 6 at.% Mn. Sie wurden aus 99,999% reinem Indium und 99,99% reinem Mangan (Firma Alpha Ventron) hergestellt. Nach mehreren Versuchen führte folgendes Verfahren zu guten Proben. Mangan wurde durch HNO_3 geätzt. Zur Legierungspräparation wurden die Metalle (ca. 5 g In) auf 5 mg genau abgewogen und in einen in einer Quarzampulle stehenden Al_2O_3 -Tiegel gegeben. Die Ampulle wurde dann auf 4×10^{-6} Torr evakuiert, entgast und anschließend zugeschmolzen. Die Proben wurden in einem Induktionsofen erschmolzen und rasch abgekühlt. Die entstandene Legierung wurde zerkleinert und bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff gemörsert. Durch Aussieben wurde ein Teilchendurchmesser $D \approx 40 \mu\text{m}$ für die Proben erreicht. Dieses Metallpulver wurde mit 70 Volumprozent Al_2O_3 -Pulver (Korngröße $15 \mu\text{m}$) zwecks elektrischer Isolation gemischt und in einer Quarzampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Die Temperatur an der Probe wurde mit einem Pt/PtRh-Thermoelement auf $\pm 0,5\%$ genau gemessen.

0932-0784 / 90 / 0700-0851 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

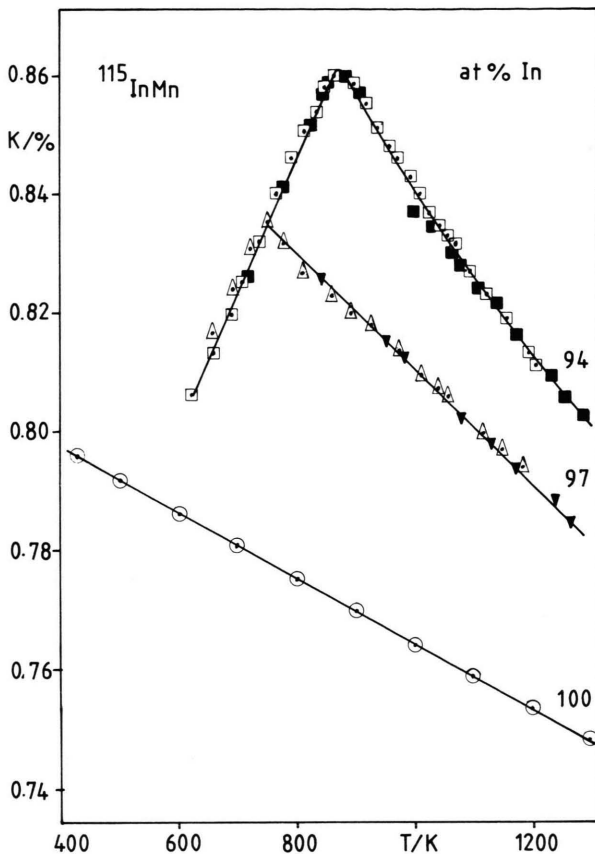


Fig. 1. Die Temperaturabhängigkeit der ^{115}In -Knightshift im flüssigen InMn-System mit der Indiumkonzentration als Parameter. Offene Symbole sind die beim Erwärmen, ausgefüllte Symbole die beim Abkühlen aufgenommenen Punkte.

3. Experimentelle Ergebnisse

Die ^{115}In -Knightshift in den flüssigen In-Mn-Legierungen für den Temperaturbereich von 400 K bis 1300 K ist in Fig. 1 dargestellt. Mit einer durchschnittlichen Meßzeit von 10 Stunden pro Meßpunkt wurde ein Signal-Rausch-Verhältnis von etwa 10:1 erreicht. Die Knightshift des ^{115}In in den Legierungen nimmt oberhalb des Schmelzpunktes mit steigender Temperatur linear ab.

In dieser Arbeit wurden auch unterhalb der Schmelztemperatur die NMR-Signale beobachtet und aufgenommen. Bekanntlich ist es schwer, NMR an Indium im festen Zustand zu beobachten; die Hauptursache liegt in einer starken, durch Quadrupolwechselwirkung bedingten inhomogenen Verbreiterung der

Linie. Daß in diesen Messungen die In-Linie zu beobachten war, läßt sich dadurch erklären, daß die Legierung unterhalb der Liquidustemperatur T_L aus zwei Systemen besteht: aus flüssigem In mit gelöstem Mn und aus einer im Gleichgewicht existierenden festen InMn_3 -Legierung.

Wie auch in anderen flüssigen Legierungen beobachtet [6–8], führt diese Abnahme des paramagnetischen Anteils in der flüssigen Phase zu einem „Knick“ in der Temperaturabhängigkeit. Im vorliegenden Fall ist es die mit sinkender Temperatur zunehmende Ausscheidung von InMn_3 ; im Prinzip läßt sich daraus die Mn-Konzentration an der Liquidus-Linie bestimmen, doch wurde diese Möglichkeit hier nicht verfolgt. Die Abnahme der Knightshift oberhalb T_L wird in Abschnitt 4.3 diskutiert.

Figur 2 zeigt die Linienbreite der ^{115}In -Linie.

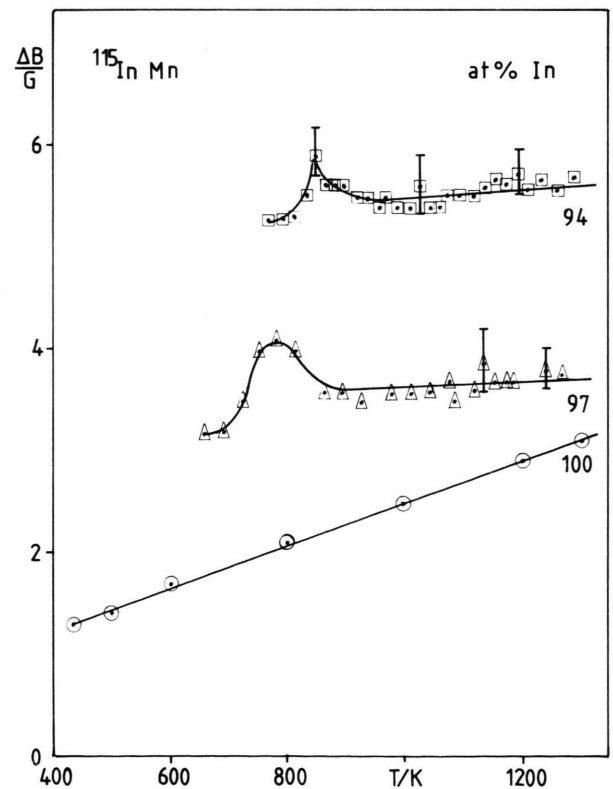


Fig. 2. Die NMR-Linienbreite von ^{115}In im flüssigen InMn-System in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Indiumkonzentration als Parameter.

4. Diskussion

4.1 Reines Metall

Bei den einfachen Metallen wird die Verschiebung der Kernresonanz (Knightshift) durch die direkte Fermikontakt-Wechselwirkung beschrieben [9].

$$K_s = \frac{8\pi}{3} \chi_s \Omega P_s, \quad P_s = \langle |\psi(0)|^2 \rangle_{E_F}. \quad (1)$$

χ_s ist die Pauli-Spinsuszeptibilität der Leitungselektronen mit s-Charakter, Ω das Atomvolumen, und P_s ist der Mittelwert der Wahrscheinlichkeitsdichte am Kernort für s-ähnliche Elektronen an der Fermi-Fläche.

Über den experimentellen Wert der Knightshift von ¹¹⁵In für flüssiges Indiummetall am Schmelzpunkt ist von mehreren Autoren berichtet worden. Es besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den anderen Werten und den durch unser Experiment ermittelten:

$$K_{In} = (0,786 \pm 0,005)\% [10],$$

$$K_{In} = (0,796 \pm 0,002)\% [11],$$

$$K_{In} = (0,796 \pm 0,002)\% \text{ vorliegende Arbeit.}$$

Damit ist der Vergleich zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten von besonderem Interesse.

Heighway und Seymour berechneten für eine Reihe von flüssigen Metallen mit Hilfe einer Pseudopotentialnäherung nullter Ordnung den Wert ΩP_s [12]. Sie geben zwei Werte für die Indium-Knightshift an, $K_{In}(1) = 0,76\%$ und $K_{In}(2) = 0,90\%$, entsprechend zwei verschiedenen Werten für χ_s , die sie für ihre Berechnung benutzten. Für $K_{In}(1)$ setzten sie den Wert χ_s ein, der von Rice [13] unter Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung berechnet worden ist, und für $K_{In}(2)$ einen Wert χ_s , der mit Hilfe von Messungen der Gesamtsuszeptibilität [14] ermittelt worden ist. Die Indium-Knightshift $K_{In}(1) = 0,76\%$ liegt etwa um 4,5% von K unterhalb unseres experimentellen Wertes, während der andere Wert $K_{In}(2)$ über 13% höher liegt.

Styles und Tranfield berechneten mit Hilfe einer nichtlokalen Pseudopotentialmethode im Rahmen des Fast-freien-Elektronen-Modells die Kontaktdichte ΩP_s [15]. Sie erhalten dann für $K_{In} = 0,697\%$. Der Wert für χ_p , den sie für ihre Berechnung von K benutzten, ist der von Dupree und Geldart [14], die χ_p nach dem FE-Modell unter Berücksichtigung einer Korrektur für die Austauschvergrößerung berechne-

ten. Die Knightshift ist etwa 12,5% geringer als der gemessene Wert.

Der Vergleich zwischen unserem gemessenen Wert für K und den berechneten Werten zeigt also, daß der beste theoretische Wert für K von Heighway und Seymour (mit dem χ_p -Wert von Rice) stammt. Eine erneute theoretische Behandlung erscheint aber angebracht, weil die neueren Photoelektronenspektren von Oelhafen et al. [16] an flüssigen p-Metallen auf einen erheblichen p-Charakter bei E_F hinweisen. Andererseits sind die Kontaktdichten $|\psi(0)|^2$ der atomaren p-Elektronen keineswegs klein [17].

4.2 Temperaturabhängigkeit für In

Der Temperaturkoeffizient der Knightshift für flüssiges Indium ist im Temperaturbereich von 430 K bis 1334 K negativ und konstant. Wir finden

$$\kappa_{In} = \frac{1}{K_0} \frac{dK}{dT} = -7,2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}, \quad (2)$$

wobei K_0 der Wert der Knightshift am Schmelzpunkt ist. Dieser Wert für κ_{In} stimmt sehr gut mit den früheren experimentellen Ergebnissen [10, 11] überein. Die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Knightshift sind praktisch bei konstantem Druck durchgeführt. Das bedeutet, daß in dieser Temperaturabhängigkeit auch die Volumenabhängigkeit der Knightshift enthalten sind. Es gilt

$$\frac{dK}{dT} \approx \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_\Omega + \left(\frac{\partial K}{\partial \Omega} \right)_T \cdot \alpha \Omega, \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_p,$$

wobei α der thermische Ausdehnungskoeffizient ist. Wir wenden die Berechnung von Stoner [18] für χ_s von s-Elektronen im Rahmen des FE-Modells an, wonach

$$\chi_s(T) = \mu_B^2 \cdot N(E_F) \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{k_B^2 T^2}{E_F^2} \right). \quad (4a)$$

Dabei ist μ_B das magnetische Moment des Elektrons und $N(E_F)$ die Zustandsdichte bei der Fermi-Energie. Für freie Elektronen ist die Zustandsdichte gegeben durch

$$N(E_F) = \frac{M}{\pi^2 \hbar^2} \left(3 \pi^2 \frac{N}{\Omega} \right)^{1/3}. \quad (4b)$$

Aus diesen Gleichungen kann man mit der Annahme, das Produkt ΩP_S sei konstant, die einzelnen Teile von $\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_p$ ableiten und für In auswerten:

$$\frac{1}{K_0} \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_\Omega = -\frac{\pi^2}{6} \frac{k_B^2 T}{E_F^2} = -0,02 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad [19], \quad (5a)$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial \Omega}\right)_T = -\frac{1}{3} \frac{K_0}{\Omega}, \quad (5b)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_0} \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_p &= \frac{1}{\chi_p} \left(\frac{\partial \chi_p}{\partial T}\right)_p = -\frac{\pi^2}{6} \frac{k_B^2 T}{E_F^2} - \frac{1}{3} \alpha \\ &= -4,02 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \end{aligned} \quad (5c)$$

mit $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [20].

Der so berechnete Indiumwert im Rahmen des FE-Modells beträgt also 44% weniger als unser gemessener Indiumwert (2). Diese Differenz zwischen dem experimentell ermittelten Wert und dem berechneten Indiumwert (im Rahmen des FE-Modells) ergibt für den Temperaturkoeffizienten des Produkts (ΩP_S) den Wert

$$\frac{1}{\Omega P_S} \left(\frac{\partial (\Omega P_S)}{\partial T}\right)_p = -3,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}, \quad (6)$$

so daß die Temperaturabhängigkeit der Knightshift in vergleichbarem Maße durch die Pauli-Suszeptibilität und durch den lokalen Faktor ΩP_S verursacht wird.

Der Ansatz (1) für die Knightshift und die freie Elektronen-Näherung haben sich für reine flüssige s-p-Metalle bewährt. Die darauf basierende einfache Diskussion der Temperaturabhängigkeit, die hier behandelt ist, könnte dadurch überholt werden, daß eine der zahlreichen in der Literatur vorgeschlagenen Korrekturen zu (1) und dem freien Elektronenmodell (s. z. B. [21]) einbezogen wird und deren Temperaturabhängigkeit berechnet wird.

4.3 Legierung In-Mn

NMR-Untersuchungen sind an flüssigen Legierungen von Übergangsmetallen mit einfachen Metallen durchgeführt, z. B. CuMn, CuNi [22], AlMn [23], InNi [24], BiNi [6], CuGaMn [25], SbFe, SbCo, SbNi [26], CuAlMn, AuAlMn [27]. Die Ergebnisse dieser Arbeiten zeigen, daß Mn und Fe als Verunreinigung in einfachen Metallen aufgelöst, im wesentlichen ihren magnetischen Charakter in der Legierung beibehalten und ein von der Elektronenstruktur des Wirtsmetalls

abhängiges lokalisiertes magnetisches Moment bilden [4] mit Curie-Temperaturabhängigkeit.

Dementsprechend zeigt sich bei der Knightshift in der flüssigen Phase, d. h. oberhalb T_L , daß der vom Mn induzierte Zuwachs (über den reinen In-Wert) mit der Temperatur deutlich abnimmt. Bei der 6%-Mn-Legierung ist die Curie-artige Nichtlinearität in Fig. 1 bereits deutlich zu erkennen.

Bei 3 at.% Mn ist die relative Änderung der ²⁰⁹Bi Knightshift $\Delta K/K_{Bi} = (K_{Leg} - K_{Bi})/K_{Bi} = 33\%$ [1], während die relative Änderung der ¹¹⁵In-Knightshift bei 3 at.% Mn, $T = 1000 \text{ K}$ nur $\Delta K/K_{In} = 6\%$ beträgt. Diese Ergebnisse zeigen, daß die ¹¹⁵In-Knightshift in der In-Mn-Legierung nicht so stark von den Manganatomen beeinflußt wird wie die des Bi vom gelösten Mangan in der Bi-Mn-Legierung. Die Ursache ist, daß das gelöste Mn im Wismutmetall ein lokales und großes magnetisches Moment besitzt. Diese Annahme wird untermauert dadurch, daß die Bi-Mn-Legierung den Kondoeffekt zeigt mit einer Kondotemperatur $T = 50 \text{ K}$ [1].

Nach dem Kriterium der relativen Änderung der Knightshift existieren also in den flüssigen In-Mn-Legierungen im untersuchten Konzentrationsbereich *keine* starken lokalen magnetischen Momente wie etwa in der Bi-Mn-Legierung. Die Diskussion für In-Mn wird also im Sinne kleiner Störungen des fast freien Elektronenmodells geführt werden.

Eine weitere Ursache des Unterschiedes zwischen In-Mn und Bi-Mn ist wahrscheinlich, daß die Wechselwirkungsstärke zwischen der Matrix Bi oder In und Mangan in beiden Legierungen unterschiedlich ist. Sie hängt von der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Mn und dem Wirtsmetall ab. Nach Cotton und Wilkinson [28] ist die Elektronegativität von Mn (1,6) etwas größer als diejenige von Indium (1,49). Die Elektronegativitätsdifferenz hat das umgekehrte Vorzeichen gegenüber Wismut, das Elektronegativität 1,7 hat. Daher ist das 3d-Band von Mangan durch Elektronentransfer vermutlich den Bi-Zuständen in der Bi-Mn-Legierung zugemischt, nicht (oder deutlich schwächer) jedoch den In-Zuständen in der In-Mn-Legierung.

Eine alternative Betrachtungsweise ist das Auffüllen des 3d-Bandes von Mangan, das entsprechend der größeren Elektronenzahl des Bi (5) dort stärker ist als im In (3). Dies gibt z. B. für InMn-Legierungen eine Erklärung des elektrischen Widerstandes [5].

Die Störung der Leitungselektronenspin-dichte $\Delta S_{ij}(r)$ durch das 3d-Atom i in der Entfernung $r = |r_{ij}|$

vom Aufatom j steht mit der Störung des Hyperfeinfeldes $\Delta B_{\text{hf}}(r)$ der Wirtsatome im Zusammenhang [29],

$$\frac{\Delta S_{ij}(r)}{S_p} = \frac{\Delta B_{\text{hf}}}{B_K}. \quad (7a)$$

Dabei ist $S_p = \chi_s \Omega P_s$ die Pauli-Spindichte und B_K das Kontakthyperfeinfeld des ungestörten freien Elektronengases.

Wir können unter der Voraussetzung, daß nur die Kontaktwechselwirkung berücksichtigt wird, aus der Knightshiftänderung direkt auf die mittlere Leitungselektronenspindichtepolarisation am Kern j , hier In, schließen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die wirkliche Spindichte oder nur die Pseudowellenspindichte gemeint ist, weil sich der Verstärkungsfaktor herauskürzt [30]. Somit wird

$$\frac{\Delta K_j}{K_j} = \frac{S_i - S_p}{S_p} = \frac{\Delta S_j}{S_p}, \quad \Delta S_j = \langle \Delta S_{ij}(r_{ij}) \rangle_i. \quad (7b)$$

Dabei ist K_j die Knightshift für den Kern j in dem reinen Wirtsmetall, ΔS_j die über i gemittelte induzierte Spindichte am Kern j und S_p die konstante Pauli-Spindichte. Nun ist es günstig, die Größe Γ einzuführen,

$$\Gamma_{ij} = \frac{1}{c_i} \frac{\Delta K_j}{K_j}, \quad (7c)$$

dabei ist ΔK_j die Änderung der Knightshift für den Kern j der Wirtslegierung und c_i die Konzentration der 3d-Atome. Nach [25, 27] läßt sich die Funktion Γ_{ij} für die Verunreinigung i , gemessen am Ort des Kerns j einer Legierung, durch die Spindichtepolarisation $\Delta S_{ij}(r)$ in der Entfernung r von der Verunreinigung i ausdrücken:

$$\Gamma_{ij} = \int \frac{\Delta S_{ij}(r)}{S_p} \frac{P_{ij}(r)}{P_j} d^3r.$$

Dabei ist $P_{ij}(r)$ die Wahrscheinlichkeit, einen Kern in der Entfernung r von der Verunreinigung i zu finden und P_j die mittlere Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen des Kerns j in der gegebenen Legierung. Damit hängt Γ_{ij} von der Radialverteilungsfunktion (RDF) $P_{ij}(r)/P_j$ für den Kern j ab.

Die Entfernung r_{ij} des nächsten Nachbarn, bei der die RDF einen scharfen Peak hat, spielt dabei eine besondere Rolle. Da ΔS_{ij} mit wachsendem r abnimmt und gleichzeitig oszilliert, vernachlässigen wir zunächst alle Beiträge außerhalb des ersten Peaks und

nähern P_{ij} durch eine δ -Funktion an der Stelle r_{ij} an. Für eine Flüssigkeit, bei der die Atomradien der Verunreinigung und der Wirtsatome ungefähr dieselbe Größe haben, ist das Gewicht der δ -Funktion etwa 12, also gleich der Anzahl der nächsten Nachbarn im fcc-Gitter.

Aus der obigen Gleichung wird in dieser Näherung

$$\Gamma_{ij} = \frac{12 \Delta S_{ij}(r_{ij})}{S_p} \quad (8)$$

Mit diesem Ausdruck aber läßt sich die gemittelte Spindichtepolarisation bezogen auf S_p in der Entfernung r_{ij} aus der gemessenen Größe Γ_{ij} berechnen. Die Spindichtepolarisation am Indiumkern mit 3 at. % Mn ist positiv,

$$(\Delta S_{ij})/S_p = 0,14. \quad (9)$$

Positive Spindichtepolarisation für In und Bi haben wir auch in den flüssigen In-Ni-, Bi-Ni- und In-Bi-Ni-Legierungen gefunden, die Werte für Ni sind jedoch nur höchstens halb so groß wie für Mn [7].

Im Rahmen der benutzten Näherungen bedeutet die positive Spindichtepolarisation ein positives Hyperfeinfeld ΔB_{hf} , (7a), auf In.

4.4 Linienbreite

Die Fig. 2 zeigt den Einfluß der Mn-Atome auf die In-NMR-Linienbreite in der flüssigen In-Mn-Legierung. Das magnetische Hyperfeinfeld am Ort des Indiumkernes hängt von der momentanen Position der Wirtskerne relativ zu den Manganatomen in der Nähe und von der Orientierung des Spins der Manganatome ab. Fluktuationen dieser Hyperfeinfeldern haben eine mittlere Rate, die größer als die Larmorfrequenz des Kerns ist und liefern Beiträge zur Linienbreite. Ein Feld, dessen Fluktuationen den Betrag B_z und die Zeitkonstante τ hat, führt zu einer transversalen Relaxationszeit T_2 [31], die im Fall $\gamma \Delta B_z \tau \ll 1$ den Wert

$$1/T_2 = \gamma^2 \Delta B_z^2 \tau \quad (10)$$

hat. Die Modulation des Feldes, ΔB_z , entsteht z.B. dadurch, daß sich resonante Kerne relativ zu ihren Nachbarn, vor allem aber relativ zu Manganatomen, durch Diffusion mit der Korrelationszeit τ_D bewegen und daß die Orientierung der paramagnetischen Zentren fluktuiert („Spin-flip“). In den betrachteten verdünnten Legierungen überlagern sich die Hyperfein-

felder am In-Kern, welche durch die Mn-Verunreinigungen verursacht werden, linear; dabei wird die Wechselwirkung der Verunreinigungen untereinander vernachlässigt. Somit steigt die Linienbreite mit der Konzentration an. Für die Bi-Co-Legierungen konnten Dupree, Walstedt und di Salvo [1] die Bi-Linienbreite quantitativ analysieren, weil auch die Relaxation des Co gemessen worden war; trotz erheblichen Aufwandes wurde aber keine wirklich konsistente Interpretation erreicht (s. Kap. IIIC in [1]). Eine quantitative Analyse der Linienbreiten im In-Mn-System erscheint im Moment nicht möglich, auch wegen der Möglichkeit, daß es auch noch einen quadrupolen Beitrag zur Linienbreite gibt [32].

In der Nähe der Liquidus-Temperatur wird eine zusätzliche Erhöhung beobachtet, welche bei der 3%-Probe außerhalb der Fehlergrenzen liegt. Der Effekt

ist – unseres Wissens – durch keine weitere publizierte Messung gesichert, doch wurde er auch in flüssigen $\text{Bi}_{1-x}\text{Te}_x$ -Legierungen beobachtet [33] ($x = 0,10$, $T_L \dots T_L + 200$ K; $x = 0,20$, $T_L \dots T_L + 100$ K); dies spricht gegen eine magnetische Wechselwirkung als Ursache. Jedoch könnte man in Anbetracht der attraktiven Bi-Te- und In-Mn-Wechselwirkung in der flüssigen Legierung Fluktuationen, deren Grundlage heterogene Nukleation nahe der Liquidus-Temperatur ist, zusammen mit einer Quadrupolwechselwirkung in Betracht ziehen.

Für die Probenpräparation sind wir Herrn Prof. Dr. H. R. Khan vom Institut für Edelmetalle und Metallchemie in Schwäbisch Gmünd zu Dank verpflichtet. Herrn Dipl.-Phys. Recep Tapramaz danken wir für die Anfertigung der Zeichnungen.

- [1] R. Dupree, R. E. Walstedt, u. F. J. DiSalvo, Phys. Rev. **B19**, 4444 (1979).
- [2] R. E. Walstedt u. L. R. Walker, Phys. Rev. **B11**, 3280 (1975).
- [3] S. Tamaki u. S. Takeuchi, J. Phys. Soc. Japan **22**, 1042 (1967).
- [4] S. Ohno, J. Phys. Soc. Japan **53**, 1459 (1984); J. Non Cryst. Sol. **61** + **62**, 1341 (1984). – W. O. Kopp, O. Romer u. E. Wachtel, Z. Metallkde. **59**, 917 (1968).
- [5] J. G. Gasser u. R. Kleim, Inst. Phys. Conf. Ser. No. **30**, 352 (1977).
- [6] D. Ploumbidis u. R. Bucklisch, Z. Naturforsch., **36a**, 1299 (1981).
- [7] I. Senel, D. Ploumbidis u. D. Quitmann, J. Phys. Condens. Matter **1**, 4223 (1989).
- [8] A. Panbasi u. E. Wachtel, Ber. Bunsenges. **80**, 760 (1976).
- [9] C. H. Townes, C. Herring u. W. D. Knight, Phys. Rev. **77**, 852 (1950).
- [10] W. W. Warren u. W. G. Clark, Phys. Rev. **177**, 600 (1969).
- [11] D. Ploumbidis u. T. Sutter, Phys. Stat. Sol. **91b**, 185 (1979).
- [12] J. Heighway u. E. F. W. Seymour, Phys. Kondens. Materie **13**, 1 (1971).
- [13] T. M. Rice, Phys. Rev. **175**, 858 (1968).
- [14] R. Dupree u. D. J. W. Geldart, Solid St. Commun. **9**, 145 (1971).
- [15] G. A. Styles u. G. Tranfield, J. Phys. Metal Phys. **F8**, 2035 (1978).
- [16] P. Oelhafen, G. Indlekofer u. H. J. Güntherodt, Z. Phys. Chem. NF **157**, 465 (1988).
- [17] A. K. Koh u. D. J. Miller, Atomic Data and Nucl. Data Tab. **33**, 235 (1985).
- [18] E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. London **A 152**, 672 (1935).
- [19] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg Verlag, München 1980.
- [20] T. F. Faber, Theory of Liquid Metals, University Press, Cambridge 1972.
- [21] H. Ebert, H. Winter u. J. Voigtländer, J. Phys. **F16**, 1133 (1986); – B. Mishra, L. K. Das, T. Sahu, G. S. Tripathi u. P. K. Misra, Phys. Lett. **106A**, 81 (1984); – P. Heitjans, A. Coker, T. Lee u. T. P. Das, J. de Physique **41**, C8–403 (1980); – C. J. Ford u. G. A. Styles, Proc. 2nd. Int. Conf. Liq. Metals, Taylor and Francis, London 1973, p. 189; – J. P. Timbie u. R. M. White, Phys. Rev. **B1**, 2409 (1970) und J. P. Perdew u. J. W. Wilkins, Solid St. Comm. **1970**, 2041 (1970).
- [22] J. A. Gardner u. C. P. Flynn, Phil. Mag. **15**, 1233 (1967).
- [23] C. P. Flynn, D. A. Rigney u. J. A. Gardner, Phil. Mag. **15**, 1255 (1967).
- [24] I. Senel u. D. Ploumbidis, Z. Naturforsch. **39a**, 203 (1984).
- [25] R. Zollner, S. Sotier, Ch. Holzhey u. E. Lüscher, Z. Naturforsch. **30a**, 1250 (1975).
- [26] R. Bucklisch, Verhandl. DPG VI **19**, 238 (1984) und unveröffentlicht.
- [27] S. Sotier, R. C. Odle u. J. A. Gardner, Phys. Rev. **6B**, 923 (1972); – S. Sotier, Dissertation TU München, 1973, unveröffentlicht.
- [28] F. A. Cotton u. G. Wilkinson, Basic Inorganic Chemistry, John Wiley Sons, New York 1976.
- [29] Y. Yafet u. V. Jaccarino, Phys. Rev. **133A**, 1630 (1964).
- [30] R. Odle and C. P. Flynn, Phil. Mag. **13**, 699 (1964).
- [31] C. P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Springer Verlag, Berlin 1980.
- [32] K. Ott, M. Haghani, C. A. Paulick u. D. Quitmann, Progr. NMR Spectroscopy, Vol. 21, pp. 203–235 (1989).
- [33] M. Haghani, Diplomarbeit, F.U. Berlin, 1983, unveröffentlicht.