

## Festkörper-NMR und -NQR

Michael Baenitz, Frank Haarmann, Jürgen Haase, Hussain Mohammad, Annegrit Rabis, Andreij Gippius\* und Elena Morozowa\*

Für NMR-Untersuchungen an Festkörpern wurde zusätzlich zum bereits vorhandenen hochauflösenden NMR-Spektrometer ( $B_0 = 7,05$  Tesla, MSL 300, Bruker) ein weiteres "wide-bore" Spektrometer mit erheblich höherer Magnetfeldstärke ( $B_0 = 11,74$  Tesla, ADVANCE 500, Bruker) beschafft. Durch die größere Feldstärke ergeben sich zahlreiche Vorteile wie ein deutlicher Intensitätsgewinn (Intensität  $\propto B^2$ ) und eine größere Auflösung. Letztere resultiert aus dem linearen Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und Magnetfeldstärke, sowie einer Reduktion der quadrupolaren Wechselwirkung zweiter Ordnung ( $\propto 1/B$ ). Zudem ermöglicht die höhere Feldstärke NMR-Unter-

suchungen an Kernspins mit geringem gyromagnetischen Verhältnis, wie sie häufig in intermetallischen Verbindungen vorkommen (z.B.  $^{99,101}\text{Ru}$ ). Zur Aufnahme hochauflösender Spektren steht nun auch ein 4 mm MAS- ("Magic Angle Spinning") Probenkopf zur Verfügung, der temperaturabhängige Untersuchungen im Bereich von 130 K bis 420 K bei Rotationsfrequenzen von bis zu 15 kHz erlaubt. Für Tieftemperaturuntersuchungen ( $\geq 4,2$  K) nutzen wir ein statisches Kryostatensystem mit variablem Austauschgas, welches im Vergleich zu dem bereits für das MSL 300 vorhandene System eine Variation des Innendrucks des Probenraums erlaubt. Dies ermöglicht den Einsatz von

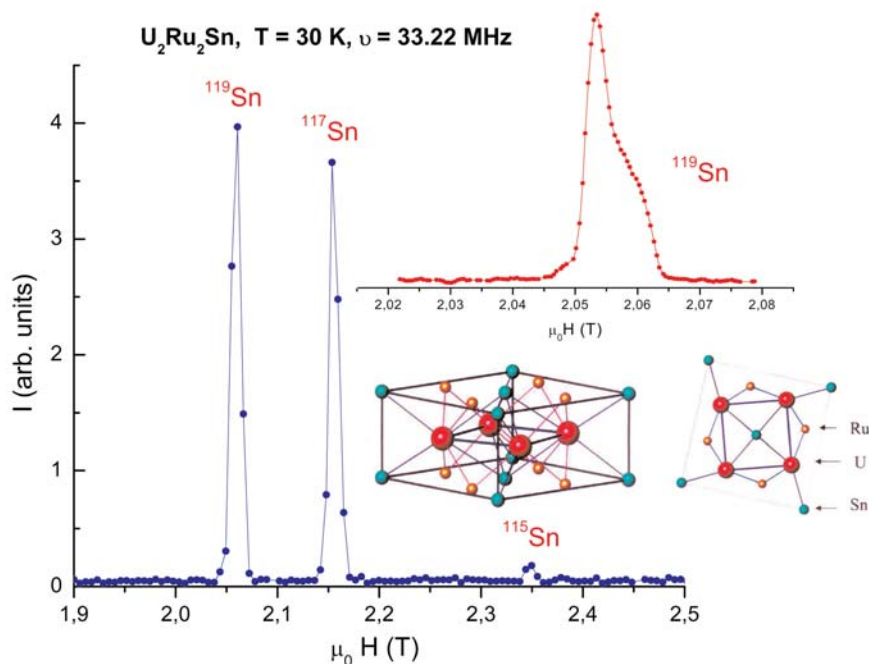


Abb. 1: "Field sweep" - NMR-Spektrum einer polykristallinen  $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$  Probe bei  $T = 30$  K (Spektrometerfrequenz 33,22 MHz). Alle drei Sn-Isotope konnten bei dieser Messung aufgelöst werden ( $^{115}\text{Sn}$ ,  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{119}\text{Sn}$ , alle mit Kernspin  $I = 1/2$ ). Die Intensitätsverhältnisse entsprechen den Verhältnissen der natürlichen Häufigkeiten der Isotope (0,35 % für  $^{115}\text{Sn}$ , 7,63 % für  $^{117}\text{Sn}$  und 8,58 für  $^{119}\text{Sn}$ , woraus ein Intensitätsverhältnis von 0,16:3,65:4,00 folgt). Die Linienverschiebung von  $\Delta B/B_0 \dagger 1,5$  % entspricht den Resultaten aus Messungen an der gleichen Probe (siehe "The Kondo Insulator  $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$ ") bei festem Magnetfeld ( $B = 7,05$  T im Bruker MSL 300 Spektrometer).

Fig. 1: Field sweep NMR spectra of  $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$  (polycrystalline sample) measured at  $T = 30$  K (spectrometer frequency 33.22 MHz). All three Sn Isotopes ( $^{115}\text{Sn}$ ,  $^{117}\text{Sn}$  and  $^{119}\text{Sn}$ , all with nuclear spin  $I = 1/2$ ) could be detected and the intensities scale nicely with the natural abundance (0.35 % for  $^{115}\text{Sn}$ , 7.63 % for  $^{117}\text{Sn}$  and 8.58 for  $^{119}\text{Sn}$  gives an intensity ratio of 0.16:3.65:4.00). The inset shows the high resolution (point spacing of 10 Oe) field sweep  $^{119}\text{Sn}$ -NMR spectra. The shift of  $\Delta B/B_0 \dagger 1.5$  % is in good agreement with results obtained by using the Bruker MSL 300 (with fixed field of 7.05 T) spectrometer (see "The Kondo Insulator  $\text{U}_2\text{Ru}_2\text{Sn}$ ").

## Solid State NMR and NQR

Michael Baenitz, Frank Haarmann, Jürgen Haase, Hussain Mohammad, Annegrit Rabis, Andreij Gippius\* and Elena Morozowa\*

NMR/NQR facilities are expanded in different ways. In addition to the wide-bore high-resolution NMR spectrometer ( $B_0 = 7.05$  Tesla, MSL 300, Bruker) we ordered a second wide bore spectrometer with much higher magnetic field ( $B_0 = 11.74$  Tesla, ADVANCE 500, Bruker). This spectrometer will be in operation starting in 2003. In comparison with the MSL 300 we expect a strong increase in signal intensity ( $\propto B^2$ ) and an improved resolution. This is caused by the linear relation between chemical shift and magnetic field strength and the reduction of quadrupole interaction of the second order with increasing field ( $\propto 1/B$ ). Furthermore, nuclei with low gyromagnetic ratio (like  $^{99,101}\text{Ru}$ ) become suitable NMR probes in high magnetic fields. In order to detect high resolution spectra a 4 mm MAS („magic angle spinning“) probe was purchased. Temperature-dependent investigations between 130 K – 420 K are possible with spinning frequencies up to 15 kHz. For low temperature investigations (down to 4.2 K) a static He-cryostat

is used. The advantage is a variable adjustment of the heat exchange gas pressure in the sample chamber. This allows the use of NMR probes with very high power (1 kW instead of 0.3 kW used at the MSL 300) and short pulses. These short pulses are required to detect broad NMR lines typical for magnetic solids.

The temperature range for MAS experiments at the MSL 300 is expanded to very high temperatures. For the 4 mm (15 kHz) and the 7 mm (7 kHz) MAS probes experiments in the range from 130 K to 600 K can now be performed. This allows investigations of dynamic processes at high temperatures.

In addition to both commercially available NMR spectrometers a NQR spectrometer with two probes was designed and successfully tested (frequency range: 10 MHz – 130 MHz). Fast NQR investigations at 4.2 K (77 K) could be performed directly in the Helium (Nitrogen) vessel. Temperature dependent studies between 1.3 K and 330 K



Fig. 2.: Installation of the  $B_0 = 11.74$  T magnet (left) and a view onto the console during the first experiments of the new 500 MHz NMR spectrometer (right).

Abb. 2: Installation des  $B_0 = 11.74$  T Magneten (links) sowie ein Blick auf die Steuerkonsole während der ersten Experimente des neuen 500 MHz NMR Spektrometers.

Probenköpfen mit erhöhter Leistungsaufnahme (bis zu 1 kW statt 0,3 kW), so dass eine Aufnahme breiter Spektren realisiert werden kann.

Für das MSL-300-Spektrometer wurde für die 4 mm (15 kHz) und 7 mm (7 kHz) MAS Probenköpfe eine neue Temperiereinheit implementiert, welche MAS-Experimente im erweiterten Temperaturbereich von etwa 130 K bis 600 K zulassen. Dies ermöglicht die Analyse von dynamischen Prozessen in Festkörpern im Hochtemperaturbereich.

Neben den beiden kommerziellen NMR-Spektrometern wurde ein NQR-Spektrometer (Frequenzbereich: 10 MHz – 130 MHz) im Eigenbau realisiert und optimiert. NQR-Untersuchungen bei 4,2 K können direkt in der He-Transportkanne durchgeführt werden. Temperaturabhängige Untersuchungen werden in einem kleinen VTI-Kryostat durchgeführt (1,3 K – 330 K). Die NQR-Spektroskopie ist eine wichtige Methode zur Untersuchung der lokalen Ladungsverteilungen am Kernort. Magnetische Wechselwirkungen lassen

sich infolge der Zeeman-Aufspaltung der NQR-Niveaus ebenfalls untersuchen. Erste Versuche, den NQR-Aufbau zu NMR-Untersuchungen bei variablem Feld (und konstanter Frequenz) mit Hilfe eines implementierten inhomogenen ( $10^{-4}$ ) Magneten (8 T) zu nutzen, wurden erfolgreich durchgeführt (z.B. an CuO, Cu<sub>2</sub>O, CuSiO<sub>3</sub>, U<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>Sn). Diese Methode ("field sweep NMR") ist zum Auffinden breiter Linien mit starker Verschiebung (meist aufgrund magnetischer Wechselwirkungen) unverzichtbar.

Der für 2003 geplante Aufbau eines solchen hochauflösenden "variable field / field sweep" NMR-Spektrometers (9 T) für Festkörperuntersuchungen komplettiert somit die vorhandene NMR-Ausstattung. Durch Kombination der zur Verfügung stehenden Techniken sind in Zukunft interessante Beiträge aus der magnetischen Resonanz zu erwarten.

\* Moscow State University, RU

are performed by using a small (15 liter He) VTI cryostat from Oxford Instruments. NQR spectroscopy is a powerful method to probe the local charge distribution around the nuclei. Furthermore, internal magnetic structures and magnetic correlations are also probed by the splitting of the pure NQR levels due to additional Zeeman interaction. First experience with field sweep NMR was made by using the NQR setup and the inhomogeneous 8 T magnet (homogeneity  $10^{-4}$ ) of the VTI. This technique is required for magnetic solids with quadrupole broadened NMR lines involving large anisotropic hyperfine shifts. The advantage is that the resonance frequency is fixed and the field is

changed slowly during the measurement. This allows to record the complete spectrum (including satellites) and determination of the exact line position (shift) of the nuclei as well as the parameters of quadrupole interaction. First investigations on CuO, Cu<sub>2</sub>O, CuSiO<sub>3</sub> and U<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>Sn are very promising. Therefore, we plan to complete our NMR facilities in 2003 with a new variable-field/field-sweep NMR spectrometer with a high-resolution 9.4 T magnet and a large VTI cryostat. With this powerful combination of NMR techniques we expect to contribute to almost all research topics at our institute.

---

\* Moscow State University, RU