



Doctoral Thesis

Temperatur- und Orientierungsabhängigkeit der Knightshift eines leichten Wasserstoffisotopes (des positiven Muons) in den Hexagonalen, schwach diamagnetischen Metallen Cd, Zn und Be

Author(s):

Studer, Walter

Publication Date:

1983

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000307968> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 7328 und Bericht des Instituts für Mittelenergiephysik
der ETH Zürich

TEMPERATUR- UND ORIENTIERUNGSABHÄNGIGKEIT DER KNIGHTSHIFT EINES
LEICHTEN WASSERSTOFFISOTOPES (DES POSITIVEN MUONS) IN DEN
HEXAGONALEN, SCHWACH DIAMAGNETISCHEN METALLEN Cd, Zn UND Be

A B H A N D L U N G
zur Erlangung des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der

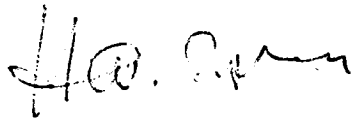
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von
WALTER STUDER
dipl. Physiker ETH
geboren den 9. März 1954
von Grafenried, Kanton Bern

angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H.-C. Siegmann

Referent



PD. Dr. A. Schenck

Korreferent

29. Juni 1983

Teile dieser Arbeit finden sich publiziert in: Phys.Rev.Lett. 51,505 (1983).
Eine weitere Veröffentlichung war während der Drucklegung in Vorbereitung.

A B S T R A C T

=====

In this experimental work we investigate the hyperfine properties (Knight shift K_{μ}) of a light hydrogen isotope (the positive muon) as a function of temperature and crystal orientation in the hexagonal metals Cd, Zn and Be. Each of these metals is known to absorb virtually no hydrogen. Of particular interest are the strongly anisotropic metals Cd and Zn because they exhibit peculiarities in their electronic properties brought about by the large c/a ratio and the effect of spin-orbit coupling. In Cd, the isotropic muon Knight shift shows an extraordinary increase with temperature by more than 100 % between $T = 0$ K and the melting point (593 K), a very unusual feature for a weakly diamagnetic metal. The increase even exceeds the equally unusual increase of the nuclear Knight shift with temperature. As in the case of the nuclear Knight shift we interpret the strong temperature dependence of K_{μ} as the implicit effect of the electron-phonon interaction on K_{μ} . Upon melting the nuclear Knight shift undergoes a 33 % change which is attributed to a change of the total density of states at the Fermi surface. In contrast, K_{μ} remains unchanged upon melting. This could be the first experimental evidence that K_{μ} in a simple metal does not necessarily scale with the bulk spin susceptibility as is always assumed. At 110 K a sharp cusplike anomaly shows up in K_{μ} . The anomaly can be correlated with the electronic properties of Cd and implies a subtle band structure effect in K_{μ} ('Lifshitz or electronic phase transition' due to a change of the topology of the Fermi surface). K_{μ} reflects essentially spin densities and spin susceptibilities of conduction electrons. The absence of a similar phenomenon in the nuclear Knight shift of Cd can be understood on the basis of the localization at a regular lattice site. This demonstrates the usefulness of an interstitial probe such as the positive muon. In single crystals of Cd we observe an angular dependence of the form $K_{\mu} = K_{iso} + K_{ax} \cdot (3 \cdot \cos^2 \theta - 1) / 2$. The axial part K_{ax} depends strongly on temperature and changes sign at roughly 110 K. A similar change in sign, between 40 K and 70 K however, is also observed in the nuclear Knight shift. In the framework of dipolar hyperfine coupling K_{ax} implies a substantial p-character of the screening electrons. Generally it is believed that the strong Coulomb potential of a hydrogen isotope in metals is essentially screened by s-electrons. On the other hand, it is probably more likely that we could indirectly probe with K_{ax} the anisotropic g-factor of the relevant s-conduction electrons or alternatively their anisotropic spin susceptibility. In this case the dominant interaction for the muons is the Fermi contact interaction which is

isotropic by its nature. In zinc, a metal with almost identical structural and electronic properties, the muon Knight shift increases only very little and linearly with the temperature. Compared with Cd it demonstrates that the origin of K_{μ} in largely identical simple metals can differ quite remarkably. The weak temperature dependence of K_{μ} in Zn does also not support the presumption that the nuclear Knight shift of Zn might depend strongly on T as it does in Cd. So far, the temperature dependence of the nuclear Knight shift in Zn has not been measured. In a zinc single crystal below 30 K an angular dependence of K_{μ} is observed involving 4th order direction cosines of the external field. This can be understood as a 1st order dipolar hyperfine contribution if the hyperfine coupling is modified by spin-orbit coupling or an anisotropic g-factor of the relevant conduction electrons, respectively. Nuclear Knight shift measurements in heavy cubic metals have searched for this effect with contradictory results. However, it cannot completely ruled out that the (isotropic) Fermi contact interaction and a large anisotropic g-factor of the relevant electrons accounts for the 4th order angular dependence. Above 100 K an unusual temperature dependence of K_{μ} and the stroboscopic linewidth is observed in the same single crystal. This temperature dependence is excellently described by a two state model based on the strong collision formalism. The model incorporates a random walk of the muon between two hyperfine fields at two different sites of residence with temperature activated stochastic transitions. The quantitative analysis allows one for the first time the determination of the intrinsic muon activation energy by means of Knight shift measurements, in a hexagonal metal with virtually no line broadening by nuclear dipolar fields. Measurements of K_{μ} in quenched zinc samples confirm the identification of the 2nd site of residence with a structural defect or clusters of vacancies respectively. The two state model also allows the extraction of a muon binding energy for the defect which is in good agreement with corresponding proton/deuteron binding energies. In addition a Knight shift constant associated with a structural defect could be determined for the first time. In a single crystal of beryllium we observe also an angular dependence of K_{μ} at T = 293 K. The small and negative isotropic part is in good agreement with cluster calculations. The negative axial part indicates a substantial non-s-character of the relevant screening electrons. Because of its low atomic number spin-orbit coupling is not important in Be.

In summary the present work has revealed new aspects in the Knight shift and the problem of the local electronic structure of a hydrogen isotope in simple metals. In addition the results allow one to discuss certain solid state properties of the metals under investigation.

ZUSAMMENFASSUNG

=====

In der vorliegenden experimentellen Arbeit sind die Hyperfeineigenschaften (Knightshift K_{μ}) eines leichten Wasserstoffisotopes (des positiven Muons) in den hexagonalen Metallen Cd, Zn und Be auf ihre Orientierungs- und Temperaturabhaengigkeit hin untersucht worden. Alle genannten Metalle weisen virtuell keine Wasserstoffloeslichkeit auf. Unter den drei Metallen zeichnen sich besonders die stark anisotropen Metalle Cd und Zn aus durch Besonderheiten ihrer elektronischen Eigenschaften, die mit dem grossen c/a-Verhaeltnis und der Wirkung der Spin-Bahn-Kopplung zusammenhaengen. Die isotrope Muon-Knightshift in Cd zeigt eine fuer ein schwach diamagnetisches Metall aeusserst ungewoehnliche Zunahme mit der Temperatur um mehr als 100 % zwischen T=0 K und dem Schmelzpunkt. Sie uebertrifft damit selbst die entsprechend ungewoehnliche Temperaturabhaengigkeit der Cd-Kern-Knightshift. In Analogie zur Kern-Knightshift wird die Temperaturabhaengigkeit der Muon-Knightshift dem impliziten Effekt der Elektron-Phonon-Wechselwirkung zugeschrieben. Beim Uebergang zur Schmelze aendert sich K_{μ} nicht, waehrend die Kern-Knightshift einen Sprung von 33% aufweist. Dieser Sprung wird einem Sprung der totalen Zustandsdichte zugeschrieben und impliziert u.a. einen experimentellen Hinweis, dass moeglicherweise die Muon-Knightshift nicht mit der Bulk-Spinsuszeptibilitaet skalieren muss, wie immer angenommen wird. Bei 110 K zeigt die Muon-Knightshift in Cd eine singulaere Anomalie in der Form einer sehr scharfen Spitze. Korreliert mit den elektronischen Eigenschaften, deutet die Anomalie einen subtilen Bandstruktur-Effekt ('Lifshitz-Phasenuebergang' oder 'elektronischer Phasenuebergang' auf Grund einer Aenderung der Topologie der Fermioberflaeche) an, welcher seinen Niederschlag in der Muon-Knightshift findet, die Spindichten und Spinsuszeptibilitaeten von Leitungselektronen reflektiert. Die Abwesenheit eines aehnlichen Phaenomens in der Kern-Knightshift kann auf Grund der Lokalisation am regulaeren Gitterplatz verstanden werden. Dies deutet den Vorteil der Verwendung einer interstitiellen Probe wie des positiven Muons an. In Cd-Einkristallen wird eine Winkelabhaengigkeit der Form $K_{\mu} = K_{jso} + K_{ax} (3 \cdot \cos^2 \Theta - 1) / 2$ gemessen. Der axiale Anteil haengt stark von der Temperatur ab mit einem Vorzeichenwechsel bei rund 110 K aehnlich wie ihn die Kern-Knightshift, allerdings zwischen 40 K und 70 K, zeigt. Im Rahmen der dipolaren Hyperfeinkopplung wuerde er auf einen betraechlichen p-Anteil der Abschirm-Elektronen hinweisen im Gegensatz zur verbreiteten Annahme, dass das starke Coulomb-Potential massgebend von s-Elektronen abgeschirmt wird. Wahrscheinlicher ist allerdings, dass mit

der beobachteten Winkelabhaengigkeit indirekt der anisotrope g -Faktor der massgebenden s -Leitungselektronen und damit deren anisotrope Spin-Suszeptibilitaet gemessen werden konnte. In diesem Fall ist die dominierende Wechselwirkung fuer die Muonen die ihrem Wesen nach isotrope Fermi-Kontaktwechselwirkung. Die Muon-Knightshift-Resultate koennen verglichen werden mit berechneten Spinsuszeptibilitaeten. Die isotrope Muon-Knightshift in Zn weist nur eine sehr schwache Temperaturabhaengigkeit auf. Der Vergleich mit Cd zeigt, dass in Metallen mit weitgehend gleichen strukturellen und elektronischen Eigenschaften die Knightshift eines Wasserstoffisotopes sehr unterschiedlich ausfallen kann. Die Vermutung, dass die bisher nicht nachgewiesene Temperaturabhaengigkeit der Kern-Knightshift in Zn ebenso ausgepraegt wie in Cd ausfallen sollte, wird durch die Muon-Knightshift-Messungen nicht gestuetzt. In einem Zink-Einkristall unterhalb 30K werden Winkelabhaengigkeiten von K_{μ} nachgewiesen, die Terme 4.Ordnung in den Richtungskosinussen enthalten. Als Beitrag 1.Ordnung im Hyperfeinhamiltonoperator kann dies verstanden werden, wenn die dipolare Kopplung durch die Spin-Bahn-Kopplung dh. einen anisotropen g -Faktor der Leitungselektronen modifiziert wird. Nach einem solchen Effekt ist in der Kern-Knightshift kubischer Metalle hoher Ordnungszahl mit widerspruechlichem Erfolg gesucht worden. Nicht auszuschliessen als Ursache ist jedoch auch die (isotrope) Fermi-Kontaktwechselwirkung zusammen mit einem grossen anisotropen g -Faktor der massgebenden Elektronen. Oberhalb 100 K wird in diesem Einkristall eine ungewoehnliche Temperaturabhaengigkeit der Knightshift und der Linienbreite beobachtet. Diese kann im Rahmen eines Zweizustandsmodells, welches temperaturaktivierte, stochastische Uebergaenge zwischen zwei Hyperfeinfeldern an unterschiedlichen Lokalisationsorten beinhaltet, erklart werden. Die quantitative Analyse erlaubt zum ersten Mal die Bestimmung einer Aktivierungsenergie fuer die intrinsische Muon-Diffusion in einem hcp-Metall mit virtuell nicht vorhandener Kernspinrelaxation mittels Knightshift-Messungen. Messungen in gequenchten Zink-Proben legen nahe, die Haftstelle sehr wahrscheinlich mit Clustern von Leerstellen zu identifizieren. Das beschriebene Modell erlaubt die Angabe einer Bindungsenergie an diesen strukturellen Effekt, die in guter Uebereinstimmung mit entsprechenden Proton/Deuteron-Bindungsenergien ist, sowie die Angabe einer mit der Defektstruktur verknuepften Knightshift. In einem Be-Einkristall bei $T=293K$ wurde ebenfalls eine Orientierungsabhaengigkeit der Muon-Knightshift nachgewiesen. Der negative isotrope Anteil ist in sehr guter Uebereinstimmung mit einer Clusterrechnung. Der negative axiale Anteil weist auf einen substantiellen Nicht- s -Anteil der Abschirmelektronen hin, da in Be der kleinen Ordnungszahl wegen Spin-Bahn-Kopplung keine Rolle spielt. Zusammenfassend sind in dieser experimentellen Arbeit zur Muon-Knightshift in Cd, Zn und Be qualitativ neue Aspekte in

der Knightshift eines leichten Wasserstoffisotopes in Metallen und dem Problem der lokalen Elektronenstruktur beobachtet worden, die zudem erlauben, auch das Verhalten gewisser Eigenschaften der untersuchten Festkoerper zu diskutieren.