

Physik

Malte Drescher

# Ortsaufgelöste Elektronenspinresonanz



Cuvillier Verlag Göttingen

# Ortsaufgelöste Elektronenspinresonanz

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
von der Fakultät für Physik  
der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Malte Drescher  
aus Kiel

Tag der mündlichen Prüfung : 13. Mai 2005  
Referent : Prof. Dr. Elmar Dormann  
Korreferent : Prof. Dr. Thomas Schimmel

### **Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2005  
Zugl.: Karlsruhe, Univ., Diss., 2005  
ISBN 3-86537-543-X

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2005  
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen  
Telefon: 0551-54724-0  
Telefax: 0551-54724-21  
[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2005  
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-543-X

# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                                                    |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                                                  | <b>3</b>  |
| <b>2</b> | <b>ESR-Bildgebung</b>                                                              | <b>5</b>  |
| 2.1      | Grundlegendes Konzept der ESR-Bildgebung . . . . .                                 | 5         |
| 2.2      | Fourier-Imaging . . . . .                                                          | 7         |
| 2.3      | Projektionsrekonstruktion . . . . .                                                | 10        |
| 2.4      | Vergleichende Betrachtung . . . . .                                                | 11        |
| <b>3</b> | <b>Experimentelle Details</b>                                                      | <b>13</b> |
| 3.1      | Gepulste Elektronenspinresonanz . . . . .                                          | 13        |
| 3.2      | Gradienten . . . . .                                                               | 15        |
| 3.3      | Auswertung . . . . .                                                               | 17        |
| <b>4</b> | <b>Quasi-eindimensionale organische Leiter: Radikalkationensalze</b>               | <b>19</b> |
| 4.1      | Herstellung und Kristallstruktur . . . . .                                         | 19        |
| 4.2      | Elektronenspindiffusion . . . . .                                                  | 21        |
| 4.3      | Peierlsübergang . . . . .                                                          | 24        |
| 4.4      | Weitere wichtige Eigenschaften . . . . .                                           | 26        |
| <b>5</b> | <b>Wahl der Bildgebungsmethode</b>                                                 | <b>27</b> |
| 5.1      | Fourier-Imaging . . . . .                                                          | 27        |
| 5.2      | Projektionsrekonstruktion . . . . .                                                | 29        |
| 5.3      | Erweiterung auf dreidimensionale Bildgebung . . . . .                              | 30        |
| <b>6</b> | <b>Hochauflösende und funktionale ESR-Bildgebung mit Projektionsrekonstruktion</b> | <b>33</b> |
| 6.1      | Winkeltreue . . . . .                                                              | 33        |
| 6.2      | Skineffekt . . . . .                                                               | 35        |
| 6.3      | Auflösung . . . . .                                                                | 37        |
| 6.4      | Funktionale Bildgebung . . . . .                                                   | 41        |
| 6.5      | Künftige Anwendungen . . . . .                                                     | 45        |
| <b>7</b> | <b>Projekt Zebra: Mikrostrukturierter eindimensionaler organischer Leiter</b>      | <b>47</b> |
| 7.1      | Präparation . . . . .                                                              | 47        |
| 7.2      | Kristall mit modulierter Defektkonzentration . . . . .                             | 48        |

|          |                                                                        |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 7.3      | Relaxation und Diffusion . . . . .                                     | 54        |
| 7.4      | Peierlsübergang . . . . .                                              | 56        |
| 7.5      | Zusammenfassung . . . . .                                              | 59        |
| <b>8</b> | <b>Nachweis von elektronischem Strom</b>                               | <b>61</b> |
| 8.1      | Abbildung von Strömen mittels magnetischer Resonanz . . . . .          | 61        |
| 8.2      | Prinzip . . . . .                                                      | 62        |
| 8.3      | Experimentelle Details zum Nachweis von elektronischem Strom . . . . . | 66        |
| 8.4      | Ergebnisse . . . . .                                                   | 68        |
| 8.5      | Zusammenfassung . . . . .                                              | 72        |
| <b>9</b> | <b>Zusammenfassung der Ergebnisse</b>                                  | <b>75</b> |
| <b>A</b> | <b>ESR-Bildgebung an pyrolytischem Kohlenstoff</b>                     | <b>77</b> |

# Kapitel 1

## Einleitung

Im Jahre 2003 erhielten Prof. Paul C. Lauterbur und Sir Peter Mansfield für ihre bahnbrechenden Arbeiten, in denen sie 1973 unabhängig voneinander vorschlugen, Kernspinresonanz für ein bildgebendes Verfahren zu nutzen [1] [2], den Nobelpreis. Inzwischen ist die NMR-Bildgebung nicht nur auf medizinische Anwendungen beschränkt, sondern mit einer hohen Ortsauflösung in Chemie, Biochemie und Materialwissenschaften etabliert.

Um elektronische Eigenschaften orts aufgelöst abbilden zu können, kann die konzeptionell identische Elektronenspinresonanz eingesetzt werden. Während jedoch die in der NMR-Bildgebung detektierten Protonen Relaxationszeiten im Sekundenbereich aufweisen, liegen die Relaxationszeiten der Elektronen im Mikrosekundenbereich. Dies ist der Grund, warum ESR-Bildgebung technisch anspruchsvoll und deshalb viel weniger weit entwickelt ist.

Nur wenige Gruppen betreiben ESR-Bildgebung, dennoch steigt die Anzahl der Anwendungen ständig. Dazu zählen beispielsweise funktionales Imaging biologischer Objekte oder orts aufgelöster Nachweis chemischer Reaktionen [3] [4] [5] [6] [7]. Auch die *in vivo* Untersuchung von Mäusen mit Hilfe eines Kontrastmittels gelang [8]. Dabei kommen vor allem continuos-wave (CW)-Experimente zum Einsatz.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit berichtet diese Arbeit ausschließlich über die Bildgebung an Radikalkationensalzen, die sich aufgrund ihrer relativ langen Spin-Spin-Relaxation besonders für gepulste ESR-Bildgebung eignen. Sogar gepulste ESR an Leitungselektronen ist bei ihnen möglich.

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten über ESR-Bildgebung im Radiofrequenzbereich [9] oder mittels continuos-wave (cw) ESR [5] [10] behandelt vorliegende Arbeit Bildgebung mit gepulster ESR im X-Band. Damit steht einerseits ein aufgrund des Boltzmann-Faktors besseres Signal-Rausch-Verhältnis zur Verfügung, darüber hinaus eröffnet die gepulste ESR-Bildgebung die Möglichkeit zu dynamischem Imaging, indem sie es gestattet, über Variation der Abstände in den Pulssequenzen zeitabhängige Effekte zu beobachten. Die Kombination von zeit- und temperaturabhängigem ESR-Imaging erlaubt den Zugang zur funktionalen Bildgebung, mit deren Hilfe physikalische Eigenschaften orts aufgelöst dargestellt werden können [11].

Radikalkationensalze wie (Fluoranthen)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> und (Pyren)<sub>12</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>7</sub> sind quasi-eindimensio-

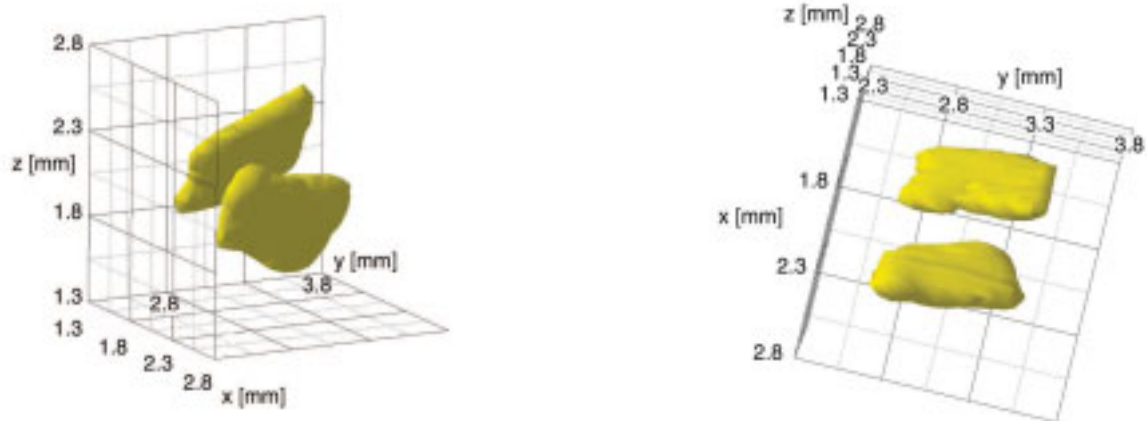


Abbildung 1.1: Dreidimensionale ESR-Bildgebung im X-Band an Schichten aus pyrolytischem Kohlenstoff ermöglicht die zerstörungsfreie Analyse von Anomalien in der Textur dieses High-Tech-Werkstoffs. (Siehe Anhang A)

nale, organische Leiter, die nicht nur hervorragende Testkandidaten für Bildgebungsexperimente sind, sie bieten außerdem interessante elektronische Eigenschaften, die mittels ESR-Bildgebung besonders effektiv untersucht werden können. Ein Beispiel dafür ist der Einfluß paramagnetischer Defekte auf Elektronenspindiffusion oder Peierlsübergang (Kapitel 7). Dennoch ist ESR-Bildgebung im X-Band keineswegs auf diese Modellsysteme beschränkt, auch anwendungsorientiertere Experimente wie die Bildgebung an Schichten aus pyrolytischem Kohlenstoff, wurden durchgeführt. Solche Schichten können über Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition, CVD) hergestellt werden. Da ESR hervorragend zur Charakterisierung der Mikrostruktur von pyrolytischem Kohlenstoff eingesetzt werden kann, wurde ESR-Bildgebung genutzt, um die Homogenität der Gasphase über die abgeschiedenen pyrolytischen Kohlenstoff-Schichten abzubilden. Dabei entstanden dreidimensionale Bilder der ESR-Signalintensität mit einer Voxelgröße von  $(60\mu\text{m})^3$  (Abb. 1.1), mit deren Hilfe lokale Anomalien in der Mikrostruktur zerstörungsfrei analysiert werden konnten. Der an Details zu diesen Experimenten interessierte Leser sei auf den Anhang verwiesen.

Um die Analogie zur NMR-Bildgebung weiterzutreiben, könnten mit ESR-Bildgebung auch Strömungen abgebildet werden. Eine besonders faszinierende Vision ist dabei die Magnetresonanzabbildung von *elektrischem* Strom in einem organischen Leiter. Die Möglichkeit, ESR-Bildgebung auf Leitungselektronen anwenden zu können, stützt diese Vorstellung, allerdings war das dafür notwendige, grundlegende Experiment, der experimentell diffizile Nachweis einer Elektronenspinbewegung, bisher nicht gelungen. Der Nachweis der elektronischen Driftgeschwindigkeit mittels ESR konnte im Rahmen dieser Arbeit erbracht werden und wird in Kapitel 8 präsentiert.

# Kapitel 2

## ESR-Bildgebung

### 2.1 Grundlegendes Konzept der ESR-Bildgebung

Das Konzept der ESR-Bildgebung ist eng mit dem der hauptsächlich aus den medizinischen Anwendungen bekannten NMR-Bildgebung [12] verwandt. Beide Verfahren detektieren Spins in einem magnetischen Feld, wobei die Ortsinformation über magnetische Feldgradienten aufgeprägt wird. Dennoch ist die ESR-Bildgebung aufgrund der deutlich schnelleren Relaxation der Elektronen technisch wesentlich anspruchsvoller. Typische Relaxationszeiten der Protonen in der NMR-Bildgebung liegen in der Größenordnung Sekunde, während es für die Elektronen wenige Mikrosekunden oder weniger sind. Aufgrund dieser Schwierigkeiten ist die technische Entwicklung der ESR-Bildgebung bei weitem nicht so fortgeschritten.

In der vorliegenden Arbeit werden Bildgebungsexperimente mit gepulster X-Band-ESR vorgestellt (einen Überblick über die Frequenzbereiche gibt Abb. 2.1). Durch Verwenden des Mikrowellenfrequenzbereichs (X-Band:  $\nu \approx 9,5\text{GHz}$ <sup>1</sup>) konnte im Vergleich zu früheren Arbeiten mit Radiofrequenz-ESR ( $\nu = 300\text{MHz}$ ) [9] das Signal-Rausch-Verhältnis, das direkt mit der Auflösung verknüpft ist, deutlich erhöht werden.

| Bezeichnung des Bandes | Typische ESR-Frequenz [GHz] | Typisches ESR-Feld $B_0$ [G] für $g=2$ |
|------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|
| L                      | 1,5                         | 540                                    |
| S                      | 3,0                         | 1100                                   |
| X                      | 9,5                         | 3400                                   |
| Q                      | 36                          | 13000                                  |
| W                      | 95                          | 34000                                  |

Abbildung 2.1: Mikrowellenfrequenzbänder und zugehörige Magnetfelder für  $g = 2$

---

<sup>1</sup>Spektrometer für gepulste ESR im X-Band sind seit 1982 erhältlich [13]

Auch wird nicht von cw-ESR-Bildgebungsexperimenten [5] [10] berichtet, vielmehr sollen die Vorteile dynamischer Bildgebung aufgezeigt werden. Es ist damit möglich, zeitabhängige Effekte zu beobachten, da bei gepulster ESR der Pulsabstand  $\tau$  in den Pulssequenzen variiert werden kann, beispielsweise in der Standardpulssequenz  $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi - \tau$ -Echo zum Erzeugen des Hahnschen Spinechos [14], die in Abb. 2.2 skizziert ist.

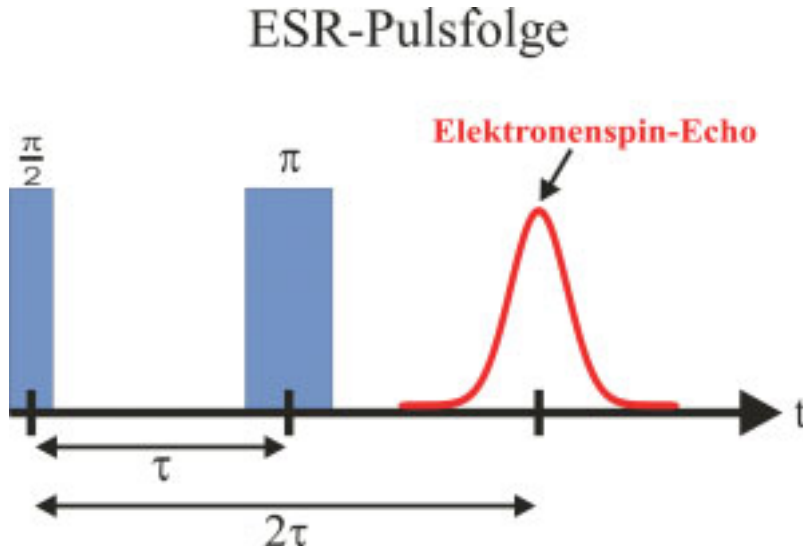


Abbildung 2.2: Standardpulssequenz  $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi - \tau$ -Echo zum Erzeugen des Hahnschen Spinechos. Durch Variieren des Pulsabstands  $\tau$  ist die Beobachtung zeitabhängiger Phänomene wie Relaxation oder Diffusion möglich.

Einen Überblick über gepulste ESR gibt [15].

Die Ortskodierung, die essentiell für die ESR-Bildgebung ist, wird mittels Magnetfeldgradienten erzielt. Diese führen zu einem ortsabhängigen Magnetfeld

$$B(\vec{r}) = B_0 + \vec{G}\vec{r} \quad (2.1)$$

und damit zu einer ortsabhängigen Larmorfrequenz für die Präzisionsbewegung der Magnetisierung

$$\omega_L(\vec{r}) = \gamma B_0 + \gamma \vec{G}\vec{r}. \quad (2.2)$$

Unter Vernachlässigung von Relaxations- und Diffusionseffekten und bei der Annahme, daß die Spindichte  $\rho(\vec{r})$  im Volumenelement  $dV$  einen Beitrag zum ESR-Signal liefert, der proportional zur Größe des Volumenelements und zur Spindichte ist, erhält man unter Berücksichtigung der nach Gl. 2.2 ortsabhängigen Larmorfrequenz folgenden Ausdruck für Zeitabhängigkeit dieses Beitrags:

$$dS(\vec{G}, t) \sim \rho(\vec{r}) dV e^{i\omega_L(\vec{r})t}. \quad (2.3)$$

Das ESR-Signal der gesamten Probe kann als

$$S(\vec{G}, t) \sim \int \int \int \rho(\vec{r}) e^{(i\gamma B_0 + i\gamma \vec{G}\vec{r})t} d\vec{r} \quad (2.4)$$

oder, vernachlässigt man den Proportionalitätsfaktor, als

$$S(\vec{G}, t) = \int \int \int \rho(\vec{r}) e^{(i\gamma \vec{G}\vec{r})t} d\vec{r} \quad (2.5)$$

geschrieben werden. Gemäß des Konzepts des reziproken oder  $\vec{k}$ -Raums [16] definiert man

$$\vec{k} \equiv \frac{1}{2\pi} \gamma \vec{G} t \quad (2.6)$$

und schreibt Gl. 2.5 um in

$$S(\vec{k}) = \int \int \int \rho(\vec{r}) e^{i2\pi \vec{k}\vec{r}} d\vec{r}. \quad (2.7)$$

Damit ist offensichtlich, daß das Signal  $S(\vec{k})$  und die Spindichte  $\rho(\vec{r})$  über die Fouriertransformation miteinander verknüpft sind:

$$S(\vec{k}) = \int \int \int \rho(\vec{r}) e^{i2\pi \vec{k}\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.8)$$

$$\rho(\vec{r}) = \int \int \int S(\vec{k}) e^{-i2\pi \vec{k}\vec{r}} d\vec{k}. \quad (2.9)$$

Voraussetzung für die Erzeugung eines Magnetresonanzbildes  $\rho(\vec{r})$  ist demnach das Abtasten des  $\vec{k}$ -Raums. Je nach experimenteller Umsetzung dieses Ab tastens unterscheidet man die beiden in dieser Arbeit für ESR-Bildgebung benutzten Methoden, die in den nun folgenden Kapiteln der Übersichtlichkeit wegen auf den zweidimensionalen Fall beschränkt vorgestellt werden. Es handelt sich um das Fourier-Imaging und die Projektionsrekonstruktion. Die Definition des verwendeten kartesischen Koordinatensystems basiert auf der Geometrie des dielektrischen Resonators und wird in Kapitel 3 erläutert.

## 2.2 Fourier-Imaging

Die erste Bildgebungsmethode, die vorgestellt werden soll, wird als Fourier-Imaging oder Spin-Warp-Imaging bezeichnet. Die Pulssequenz, die dem Fourier-Imaging zugrunde liegt, ist in Abb. 2.3 gezeigt. Neben den Mikrowellenpulsen zur Erzeugung des Spinechos sind zwei Gradienten, ein statischer Gradient sowie ein gepulster Gradient, der nur zwischen den beiden Mikrowellenpulsen geschaltet wird, in der Detektionsphase jedoch nicht angelegt ist, wesentlicher Bestandteil. Da das ESR-Signal aufgenommen wird, während der statische Gradient anliegt, wird dieser als Lesegradient bezeichnet. Durch die Detektion des Signals in Abhängigkeit von der Zeit werden nach Gl. 2.10 Punkte entlang einer  $\vec{k}$ -Raum-Zeile abgetastet (Abb. 2.5). Die Richtung dieser Zeile ist parallel zum Lesegradienten und hier identisch mit der der  $x$ -Achse. Die Spinechomitte entspricht dabei per definitionem  $t = 0$

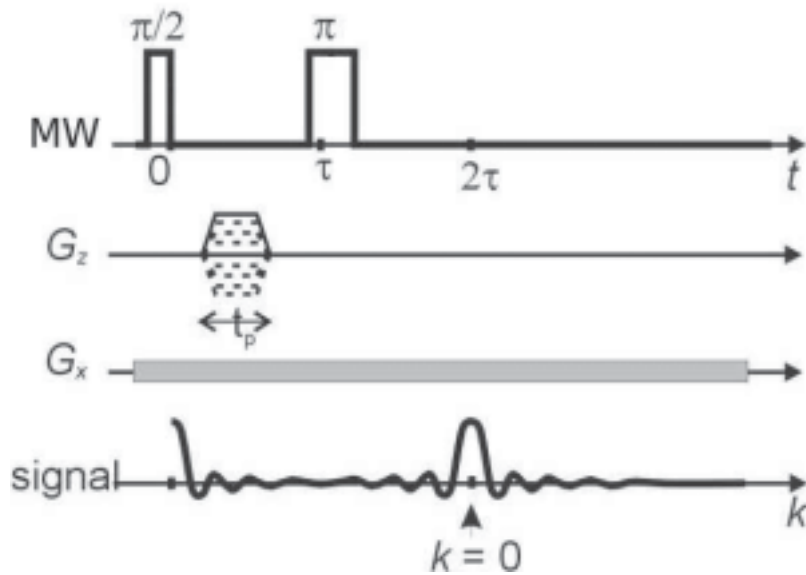


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Pulssequenz für das Fourierimaging. Neben einem statischen Lesegradienten (hier in  $x$ -Richtung) wird ein in der Amplitude variabler Gradientenpuls der Länge  $t_p$  als Phasenkodiergradient gesetzt. Das Signal zum Echozeitpunkt wird  $k = 0$  zugeordnet.

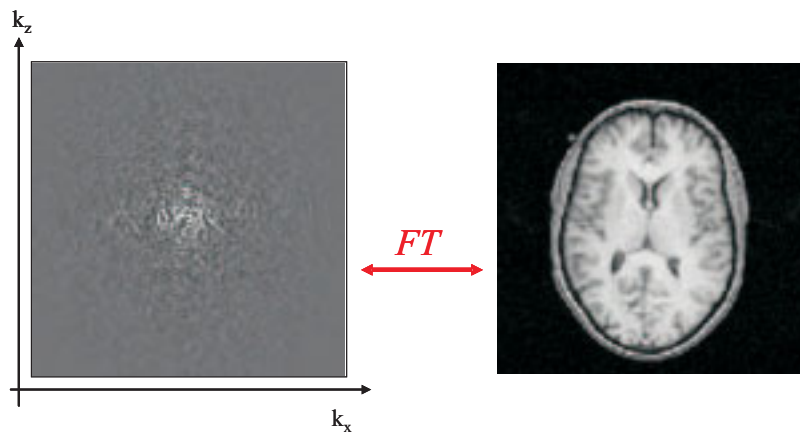


Abbildung 2.4: Beispiel aus der NMR-Bildgebung für das Prinzip des Fourierimaging: Wurde der  $\vec{k}$ -Raum in einem zweidimensionalen, kartesischen Raster abgetastet, führt eine zweidimensionale Fouriertransformation nach Gl. 2.9 zur Abbildung der Spindichte. Das zweidimensionale NMR-Bild zeigt einen menschlichen Schädel.

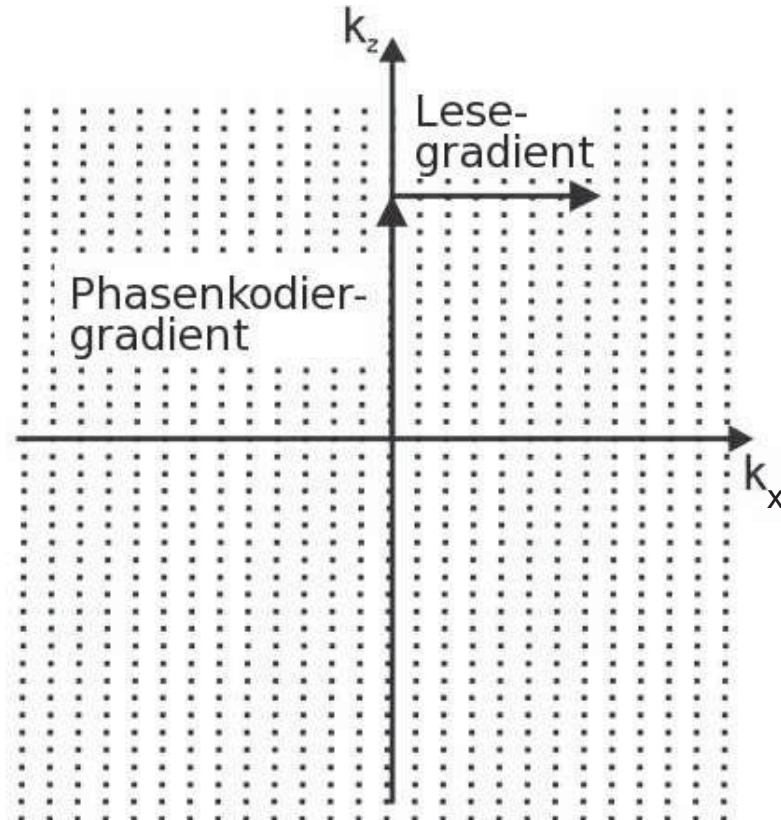


Abbildung 2.5: Beim Fourier-imaging wird der  $\vec{k}$ -Raum zeilenweise abgetastet, die Amplitude des gepulsten Phasenkodiergradienten bestimmt nach Gl. 2.11 den  $k_z$ -Wert der Zeile, mit der Zeit  $t$  wird der  $\vec{k}$ -Raum in Richtung des Lesegradienten durchlaufen (Gl. 2.10).

und damit  $k_x = 0$ . Die Signale, die auf der Zeitachse vor der Echomitte liegen, werden negativen Zeiten zugeordnet und liefern negative  $k_x$ -Werte.

Der Wechsel zu einer anderen  $\vec{k}$ -Raum-Zeile mit unterschiedlichem  $k_z$ -Wert kann durch Anlegen des gepulsten Gradienten (Phasenkodiergradient) für die Zeit  $t_P$  in  $z$ -Richtung erfolgen. Für die Koordinaten im  $\vec{k}$ -Raum ergibt sich

$$k_x = \frac{1}{2\pi} \gamma G_x t \quad (2.10)$$

$$k_z = \frac{1}{2\pi} \gamma \int_0^{t_P} G_z(t) dt, \quad (2.11)$$

so daß die Ansteuerung der  $\vec{k}$ -Raum-Zeile über die Amplitude des gepulsten Gradienten  $G_z(t)$  gesteuert werden kann. Durch Invertieren des Phasenkodiergradienten werden negative  $k_z$ -Werte im  $\vec{k}$ -Raum angesteuert. Somit ist es möglich, den gesamten  $\vec{k}$ -Raum abzutasten, eine zweidimensionale Fouriertransformation analog zu G. 2.9 liefert die Abbildung der Spindichte. Das in Abb. 2.4 gezeigte Beispiel stammt aus der NMR-Bildgebung in

der Medizintechnik und soll die Verknüpfung von  $S(\vec{k})$  und  $\rho(\vec{r})$  über eine zweidimensionale Fouriertransformation verdeutlichen.

## 2.3 Projektionsrekonstruktion

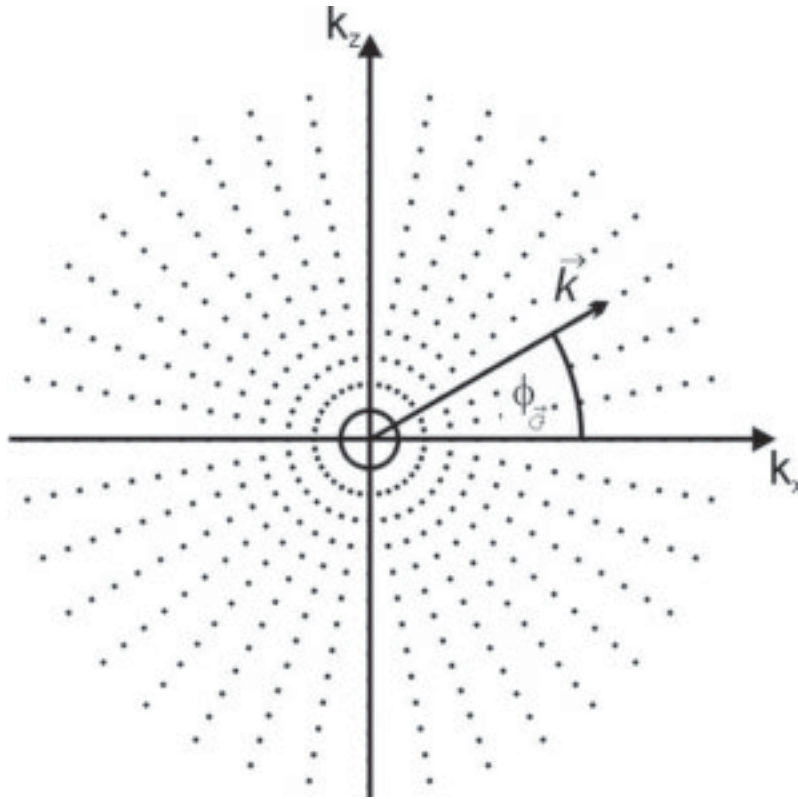


Abbildung 2.6: Projektionsrekonstruktion: Das Abtasten des  $\vec{k}$ -Raums durch Rotieren von Gradient oder Probe führt zu einer inhomogenen Datenpunktdichte, die einen Interpolationsprozess zur Darstellung in kartesischen Koordinaten unumgänglich macht.

Wird das Spinecho aufgenommen, während ein Lesegradient in eine beliebige Richtung angelegt ist, erhält man Datenpunkte entlang einer radialen Linie im  $\vec{k}$ -Raum. Ändert man die Ausrichtung des Lesegradients, kann der  $\vec{k}$ -Raum in einem polaren Raster, wie in Abb. 2.6 dargestellt, abgetastet werden. Diese Methode wird als Projektionsrekonstruktion bezeichnet, da das zwei- oder dreidimensionale Bild aus jeweils eindimensionalen Projektionen zusammengesetzt wird. Ihr Vorteil liegt darin, daß experimentell schwierig zu handhabende Gradientenpulse vermieden werden. Darüber hinaus kann sogar ein statischer Gradient mit fester Richtung realisiert werden, wenn statt des Gradienten die abzubildende Probe rotiert wird. Die Vereinfachung der experimentellen Durchführung bedingt jedoch

eine aufwendigere Bildberechnung. Da die Punkte im  $\vec{k}$ -Raum in einem Polarkoordinatenraster vorliegen, zur Darstellung des ESR-Bildes mit üblichen Medien dieses jedoch in kartesischen Koordinaten vorliegen muß, ist eine Interpolation der Daten unumgänglich. Prinzipiell ist diese Interpolation sowohl vor als auch nach der Transformation in den Ortsraum möglich, um jedoch Artefakte zu vermeiden [12], erhielt die zweite Variante den Vorzug. Um die Bildrekonstruktion formal darzustellen, wird die inverse Fouriertransformation aus Gl. 2.9 in Polarkoordinaten umgeschrieben

$$\rho(x, y) = \int_0^\pi \left\{ \int_{-\infty}^\infty S(k, \varphi) e^{-i2\pi \vec{k} \vec{r}} |\vec{k}| dk \right\} d\varphi. \quad (2.12)$$

Das innere Integral

$$\rho_\varphi(r) = \int_{-\infty}^\infty S(k, \varphi) e^{-i2\pi k r} |k| dk \quad (2.13)$$

wird in Anlehnung an die historische Terminologie der Röntgentomographie als *gefiltertes Profil* bezeichnet, wobei  $r$  den radialen Abstand in Gradientenrichtung angibt. Tatsächlich entspricht die sogenannte Filterung, die Multiplikation mit einer  $|\vec{k}|$ -Rampe, lediglich einer korrekten Anwendung des polaren Koordinatensystems.  $\rho_\varphi(r)$  ist allen Bildpunkten  $(x, z)$ , die der Gleichung

$$r = (x \cos \varphi + z \sin \varphi) \quad (2.14)$$

genügen, zugeordnet. Durch Drehen des Gradienten oder der Probe wird  $\varphi$  variiert, bei jeder Position wird das gefilterte Profil  $\rho_\varphi(r)$  berechnet. Für jeden Punkt  $(x, z)$  der Bildmatrix wird der nächste erreichbare Wert von  $\rho_\varphi(r)$  herangezogen, diese Werte werden für alle Winkel  $\varphi$  aufaddiert. Eine sinnvolle Pixelgröße hängt bei einem Projektionsrekonstruktionsverfahren naturgemäß von der Anzahl der Einzelprojektionen ab. Nach dem Crowther-Theorem [17] gilt für die Anzahl der benötigten Projektionen  $m$  bei der Abbildung eines Objekts mit Durchmesser  $D$  und Auflösung von  $d$

$$m \approx \frac{\pi D}{d}. \quad (2.15)$$

Bei einem typischen Kristall mit Durchmesser  $D = 0,5 \text{ mm}$  schätzt man für eine zu erzielende Auflösung  $d = 10 \mu\text{m}$  eine Anzahl von  $m \approx 180$  für die benötigten Projektionen ab. Detektiert man das ganze Spinecho, kann man wiederum negative  $k$ -Werte nutzen und es genügt,  $\varphi$  über zwei Quadranten zu variieren. Diese *Projektionsrekonstruktion* liefert das ESR-Bild.

## 2.4 Vergleichende Betrachtung

Der Vorteil der Projektionsrekonstruktion liegt in der einfacheren experimentellen Umsetzung, da nur statische Gradienten benötigt werden. Allerdings ist der Rekonstruktionsalgorithmus aufwendiger, darüber hinaus bietet das Fourier-Imaging den Vorteil, bei Proben mit stark anisotropem Diffusionstensor (Kap. 4) den störenden Einfluß der Diffusion zu

minimieren. Deshalb ist zunächst nicht vorhersehbar, welche Methode bei vernünftigem experimentellen Aufwand die bessere Bildqualität liefert. Aus diesem Grund wurden beide Verfahren implementiert und einem experimentellen Vergleich unterzogen, dessen Ergebnis in Kapitel 5 vorgestellt wird.

# Kapitel 3

## Experimentelle Details

### 3.1 Gepulste Elektronenspinresonanz

Um die in dieser Arbeit vorgestellten Bildgebungsexperimente mit gepulster ESR im X-Band durchführen zu können, wurde im Magnetlabor der Arbeitsgruppe ein Bruker Elexsys E580 FT/CW X-Band Spektrometer installiert. Es arbeitet bei einer Mikrowellenfrequenz von  $\nu \approx 9,5\text{GHz}$ , die für Elektronen einem Resonanzfeld von  $B_0 \approx 3500\text{G} = 0,35\text{T}$  entspricht, das durch einen Elektromagneten erzeugt wird.

Die für die Bildgebungsexperimente erforderliche zeitliche Konstanz des Feldes wird durch eine Hallsonde erzielt, deren Temperaturgang durch eine elektronische Temperierung eliminiert wird. Auf die Verwendung eines Feld-Frequenz-Locks wurde verzichtet, da die gepulsten Magnetfeldgradienten die Frequenzkorrektur beeinträchtigen [18]. In einem Stabilitätstest, bei dem die Variation des Feldes über die Verschiebung des ESR-Signals eines Standards bestimmt wurde, wurden über den Zeitraum von einer Stunde Abweichungen von weniger als  $\Delta B = 10\text{mG} = 10^{-6}\text{T}$  festgestellt, was einem relativen Fehler von etwa  $3 \cdot 10^{-6}$  entspricht (Abb. 3.1).

Die zur Anregung verwendeten Mikrowellenpulse können in einem 4ns-Raster gesetzt werden, die Länge eines  $\frac{\pi}{2}$ -Pulses beträgt typischerweise 12ns, die kürzesten Pulsabstände liegen bei  $\tau \approx 500\text{ns}$ . Die Mikrowellenpulse werden mit einem TWT-Verstärker bis zu einer Leistung von 1kW verstärkt. Die Detektion des Signals erfolgt mit einer *dwelt time* von 4ns, das heißt, alle 4ns wird ein Datenpunkt aufgezeichnet, und bei einer Detektionsbandbreite von 200 MHz. Um die empfindliche Detektionselektronik, die darauf ausgelegt ist, sehr kleine Signale nachzuweisen, vor den leistungsstarken Mikrowellenpulsen zu schützen, gibt eine sogenannte Defense-Diode die Detektion erst einige Zeit nach dem Mikrowellenpuls frei. Bei den Experimenten zu vorliegender Arbeit wurde eine Defense-Pulslänge von 200ns gewählt, dadurch wird gleichzeitig die Totzeit des Spektrometers bestimmt. Um multiple Spinechos und freie Induktionszerfälle nach den Mikrowellenpulsen zu unterdrücken und gleichzeitig einen eventuellen Signaluntergrund sowie einen Phasenfehler in der Detektion zu eliminieren, wurden die Experimente mit einem sechzehnfachen Phasenzyklus

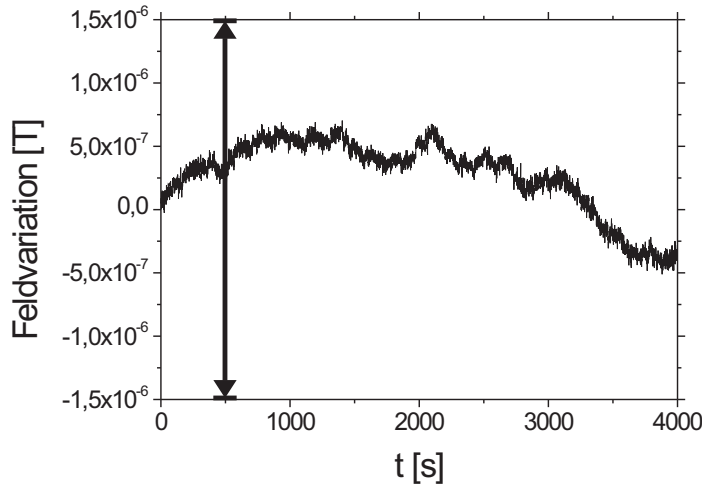


Abbildung 3.1: Felddrift des Elektromagneten in einem Stabilitätstest, detektiert über die Verschiebung der Resonanzposition einer Standardprobe. Zum Vergleich ist die Linienbreite eines  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalls (30mG FWHM bei  $T = 250\text{K}$ ) als vertikaler Pfeil eingetragen.

durchgeführt [12].

Während der Messung befinden sich die Proben in einem EG 4118X-MD-4 Probenkopf, einem dielektrischen TE 011 Resonator [19], dessen Güte bei kritischer Ankopplung  $Q \approx 6000$  beträgt. Damit ist die Apparatur bei cw-Experimenten empfindlich für kleinste Signale, um jedoch die für gepulste ESR notwendigen kurzen Pulszeiten realisieren zu können, wird die Güte durch Überkoppeln auf 100 reduziert.

Die in dieser Arbeit verwendete Definition eines Laborsystems bezieht sich auf die Geometrie des dielektrischen Resonators und ist an [12] angelehnt. Dementsprechend wird -wie in der Magnetischen Resonanz allgemein üblich - die Richtung des statischen Magnetfelds  $\vec{B}_0$  als  $z$ -, die Zugangsrichtung des Resonators, die der Probenstabachse entspricht, als  $y$ - und die verbleibende Raumrichtung als  $x$ -Achse bezeichnet.

Die Proben werden auf Probenträgern aus Teflon innerhalb eines Quarzglasröhrchens in den Resonator eingebracht. Der zu Verfügung stehende zylindrische Probenraum weist einen Durchmesser von 4 und eine Höhe von etwa 6mm auf. Der gesamte Resonator befindet sich innerhalb eines metallischen *Oxford* Helium-Durchflußkryostaten (CF935A) mit Innendurchmesser 43mm, denn Probentemperaturierung ist für die funktionale Bildgebung wesentlich. Die Temperaturregelung zwischen 4 und 300 K erfolgt über ein automatisches Steuergerät *Oxford ITC4*.

Die Triggerung externer Geräte wie Gradientenpulstreiber, Netzgeräte oder Oszilloskop

wurde über den Einbau zusätzlicher Einschubkarten *E585-C* mit je 4 Kanälen realisiert.

## 3.2 Gradienten

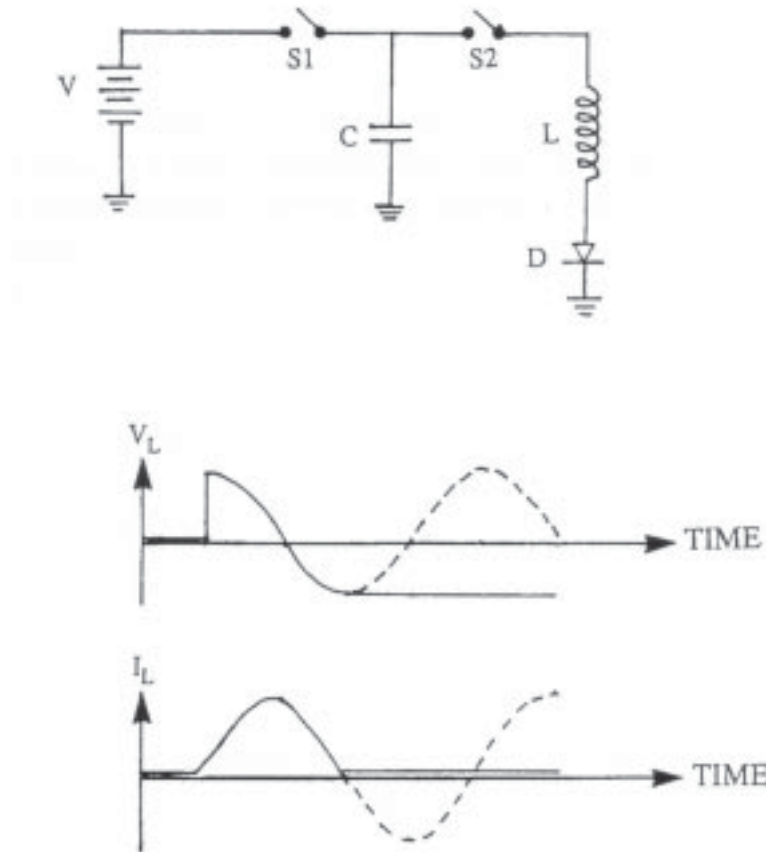


Abbildung 3.2: Prinzip des Treibers für kurze Gradientenpulse. Nach dem Laden der Kapazität  $C$  wird diese in einen  $LC$ -Schwingkreis mit der Gradientenspule  $L$  geschaltet, über die Diode  $D$  wird die resultierende Schwingung nach der ersten Sinushalbwelle gekappt. [20]

Um sowohl gepulste als auch quasistatische Gradienten in Feldrichtung erzeugen zu können, die auch invertierbar sind, wurde in den Resonator eine Sattelspule [21] ( $L = 2,7\mu H$ ,  $R = 1,2\Omega$ ,  $\frac{G_z}{I} = 0,66\frac{T}{m\cdot A}$ ) eingebaut. Dadurch reduziert sich die Güte des kritisch angekoppelten Resonators auf  $Q \approx 2500$ . Da diese Güte für gepulste Experimente jedoch auf  $Q < 100$  reduziert wird, ist dies keine experimentelle Einschränkung. Um möglichst kurze Gradientenpulse zu generieren, wurde ein Pulstreiber auf dem Prinzip eines modifizierten  $LC$ -Schwingkreises [20] eingesetzt. Ein Prinzipschaltplan kann Abb. 3.2 entnommen

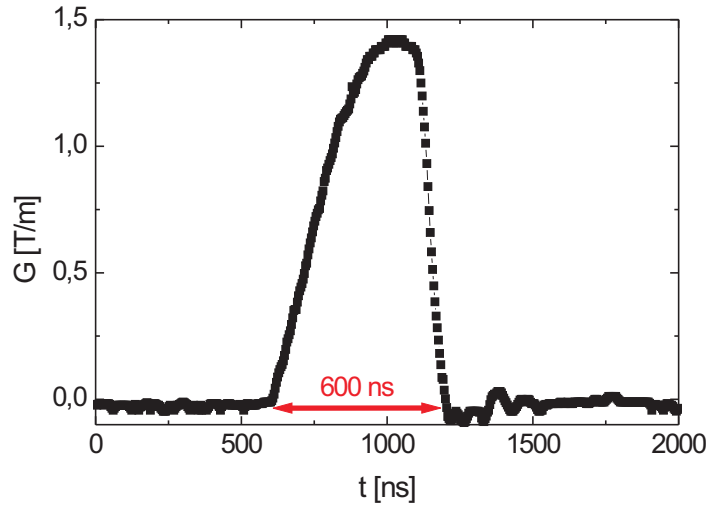


Abbildung 3.3: 600ns langer Gradientenpuls, erzeugt mit dem in Abb. 3.2 gezeigten Pulser. Der Strom durch die Spule wurde mit einem Oszilloskop aufgenommen, für den Gradienten wurde  $\frac{G_z}{I} = 0,66 \frac{T}{m \cdot A}$  bestimmt.

werden. Durch Entladen der Kapazität  $C \approx 15\text{nF}$  über den mit der Gradientenspule  $L$  gebildeten LC-Schwingkreis (Schalter  $S1$ ) können durch Kappen der Schwingung nach der ersten Sinushalbwelle mittels der Diode  $D$  Gradientenpulse der Dauer  $t_P = \pi\sqrt{LC}$  erzeugt werden. Ein solcher Gradientenpuls ist in Abb. 3.3 gezeigt. Mit einer Länge von  $t_P \approx 600\text{ns}$  sind die Pulse kurz genug, um trotz der schnellen elektronischen Relaxationszeiten die Anwendung von Fourier-Imaging-Pulssequenzen zu erlauben. Eine numerische Integration des Oszilloskop-Signals ergibt nach  $k_z = \int_0^{t_P} G_z(t) dt$  den Wert für  $k_z$  (Gl. 2.11). Die extrem kurzen Pulse bei hohen Stromstärken sind experimentell schwierig zu handhaben, da bereits kleinste Induktivitäten Auswirkungen haben.

Die Lesegradien in der ESR-Bildgebung sind statische Gradienten. Deshalb ist man nicht auf eine Erzeugung der Gradienten durch eine Spule angewiesen, sondern es können Alternativen entwickelt werden. Da die Linearität der Magnetfeldgradienten von entscheidender Bedeutung für die ESR-Bildgebung ist, wurden für die Erzeugung dieser statischen Gradienten Weicheisenkeile, die auf die Polschuhe des Magneten aufgebracht wurden, benutzt. Mit derartigen Keilen können starke Gradienten in  $x$ - und  $z$ -Richtung realisiert werden, wie eine Simulation der Feldverteilung für die beiden verwendeten Anordnungen verdeutlicht (Abb. 3.4).

Diese Gradienten ( $G = 0,4 - 2,1 \frac{T}{m}$ ) zeichnen sich durch ihre große Linearität und geringe Fehlgradienten in unerwünschte Richtungen aus. Dies konnte durch Ausmessen der

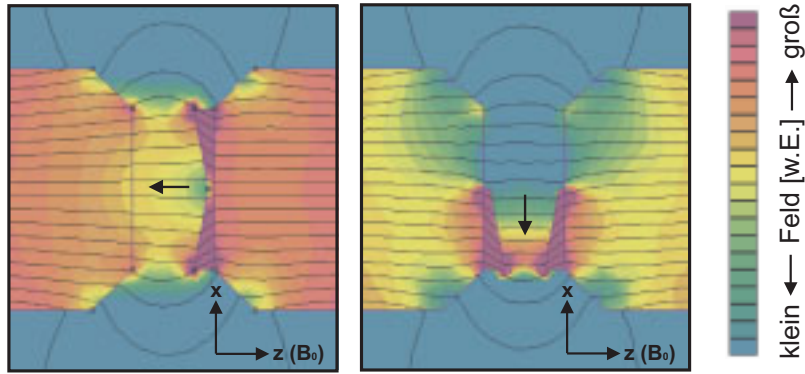


Abbildung 3.4: Numerische Simulation der Feldverteilung: Durch das Anbringen von Weicheisenkeilen auf den Polkappen des Elektromagneten werden Gradienten in  $z$ - bzw.  $x$ -Richtung (Pfeile) erzielt, die sich durch große Linearität auszeichnen [22].

räumlichen Feldverteilung bestätigt werden.

Die Rotation der Probe bezüglich des Gradienten (und damit auch bezüglich  $\vec{B}_0$ ) um die  $y$ -Achse erfolgt mittels eines Standardgoniometers (Bruker ER218G1). Um die Probe um beliebige Achsen drehen zu können, wurde ein Zwei-Achs-Goniometer für den Einsatz im Resonator mit lediglich 4mm Innendurchmesser entwickelt (Abb. 3.5). Die Kippwinkel wurden mit einem Justierlaser kalibriert.

### 3.3 Auswertung

Die Software für die Bildrekonstruktion wurde in C programmiert, der Algorithmus [23] [24] orientiert sich an [12] und enthält eine Phasen- und Bandbreitenkorrektur sowie eine *optimale Filterung* [25].

Die Darstellung der rekonstruierten Bilder erfolgt mit *Origin 6.0*<sup>1</sup> und *AVS express*<sup>2</sup>. Ein Farbcode von rot(niedrig) über gelb und grün zu blau(hoch) spiegelt dabei die Signalintensität wieder. Dieser wurde so gewählt, daß Signalanteile unterhalb eines Schwellwertes in der Hintergrundfarbe abgebildet werden, um Rauschen zu unterdrücken. Der jeweilige Schwellwert ist relativ zum Maximalsignal angegeben.

Setzt man  $\rho(\vec{r})$  als real voraus, ist es möglich, entweder durch eine Phasenkorrektur den gesamten Signalteil des Bildes im Realteil oder stattdessen den Betrag des komplexen Signals abzubilden. Für die Darstellungen in vorliegender Arbeit wurde die zweite Alternative gewählt.

<sup>1</sup>Microcal Software Inc., Northampton, USA

<sup>2</sup>Advanced Visual Systems Inc., Waltham, USA



Abbildung 3.5: Goniometer zur Rotation um beliebige Achsen, einsetzbar im Resonator mit Innendurchmesser von 4mm im Temperaturbereich von 4-300K. Den Hintergrund bildet ein Millimeterraster.

# Kapitel 4

## Quasi-eindimensionale organische Leiter: Radikalkationensalze

Quasi-eindimensionale organische Leiter, genauer Radikalkationensalze wie (Fluoranthen)<sub>2</sub>-PF<sub>6</sub> oder (Pyren)<sub>12</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>7</sub> sind aus verschiedenen Gründen unsere bevorzugten Testproben für ESR-Bildgebungsexperimente. Zum einen ist gepulste Leitungselektronen-ESR möglich, da die Spin-Bahnkopplung der Leitungselektronen nur schwach ist [26][27]. Die vergleichsweise lange  $T_2$ -Zeitkonstante (Faktor 100 länger als bei üblichen ESR-Magnetfeld-Frequenzstandards [28]) liegt in der Größenordnung von Mikrosekunden, die daraus resultierende, besonders bei (Fluoranthene)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> sehr schmale ESR-Linie eignet sich hervorragend für orts aufgelöste Experimente. Darüber hinaus zeigen diese Spezies eine faszinierende Elektronenspindynamik.

### 4.1 Herstellung und Kristallstruktur

Die für vorliegende Arbeit verwendeten (Fluoranthen)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub><sup>1</sup> oder (Pyren)<sub>12</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>7</sub>-Kristalle<sup>2</sup> wurden durch Elektrokristallisation nach bekannten Verfahren [29][30] als schwarze, glänzende Nadeln oder Plättchen (Abb. 4.1 und 4.2) gezüchtet. Besonders (Pyren)<sub>12</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>7</sub>-Kristalle weisen gelegentlich unregelmäßige Formen auf.

Als gemeinsames Strukturprinzip der Arenradikalkationensalze gilt, daß die planaren aromatischen Kohlenwasserstoffe (hier Fluoranthen und Pyren) mit ihren delokalisierten  $\pi$ -Elektronen eindimensionale Stapel bilden, in denen sie in kleinen Abständen (3,1-3,5 Å) flach übereinander entlang der  $a$ -Achse angeordnet sind. Dadurch wird der  $\pi$ -Elektronenüberlapp in Stapelrichtung begünstigt und führt unter geeigneten Bedingungen zu einem eindimensionalen Leitungsband in Stapelrichtung.

Die Anionenoktaeder (hier PF<sub>6</sub> und SbF<sub>6</sub>) bilden von den Arenkationen räumlich getrennte Stapel. Sie sind stabil einfach geladen, der mittlere Ladungsübertrag pro Donatormolekül

---

<sup>1</sup>hergestellt von J. Gmeiner, Bayreuther Institut für Makromolekülforschung (BIMF), Universität Bayreuth

<sup>2</sup>hergestellt von I. Odenwald, Kristall- und Materiallabor, Universität Karlsruhe (TH)

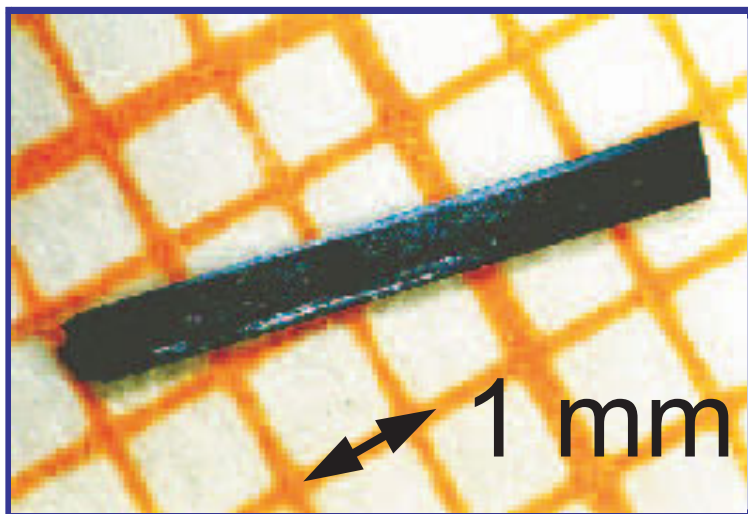


Abbildung 4.1: Mikroskopische Photographie eines (Fluoranthene)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>-Kristalls auf einem Millimeterraster.



Abbildung 4.2: Mikroskopische Photographie eines (Pyrene)<sub>12</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>7</sub>-Kristalls auf einem Millimeterraster. Im oberen Bereich ist die Negativform der Stabanode an der Kristallform zu erkennen.

ist bei  $(\text{Fluoranthen})_2\text{PF}_6$  eine halbe Elektronenladung (z. Bsp. Abb. 4.4).

Die genaue Struktur von  $(\text{Fluoranthen})_2\text{PF}_6$  konnte mit einer Röntgenstrukturbestim-

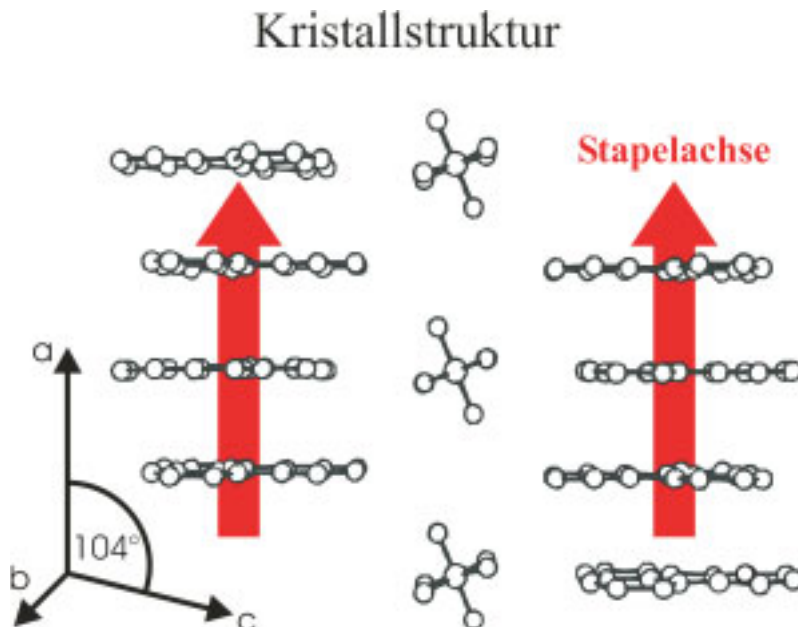


Abbildung 4.3: Für  $(\text{Fluoranthen})_2\text{PF}_6$  schematisch dargestellte Kristallstruktur. Die planaren Fluoranthenmoleküle bilden eindimensionale Stapel, in denen sich eindimensionale Leitungsbänder ausbilden können.

mung ermittelt werden [31]. Der Winkel zwischen  $a$ - und  $c$ -Achse beträgt  $\beta = 104^\circ$  (Abb. 4.3). Aufeinanderfolgende Moleküle sind um  $180^\circ$  gegeneinander verdreht und bereits bei Raumtemperatur liegt eine leichte Dimerisierung (Gesamtzellenlänge  $a$ ) entlang der Stapelachse vor. Bei  $T_{St} \approx 200\text{K}$  findet ein struktureller Phasenübergang statt, Untergitter von FA- und  $\text{PF}_6$ -Stapeln beginnen sich zu tieferen Temperaturen hin gegeneinander zu verdrehen [32][33].

Im Gegensatz dazu konnte die genaue Kristallstruktur von  $(\text{Pyren})_{12}(\text{SbF}_6)_7$  noch nicht bestimmt werden, die 12:7-Stöchiometrie wurde aus einer chemischen Elementanalyse geschlossen. Bekannt ist jedoch, daß die Pyrenmoleküle in gleicher Orientierung in Stapeln parallel übereinander liegen und keine neutralen Pyrenmoleküle außerhalb der Stapel angeordnet sind [30] [34].

## 4.2 Elektronenspindiffusion

Gepulste ESR mit angelegten Magnetfeldgradienten ist das Mittel der Wahl, um den Elektronenspindiffusionstensor der Radikalkationensalze auszumessen [26] [36] [37]. Die

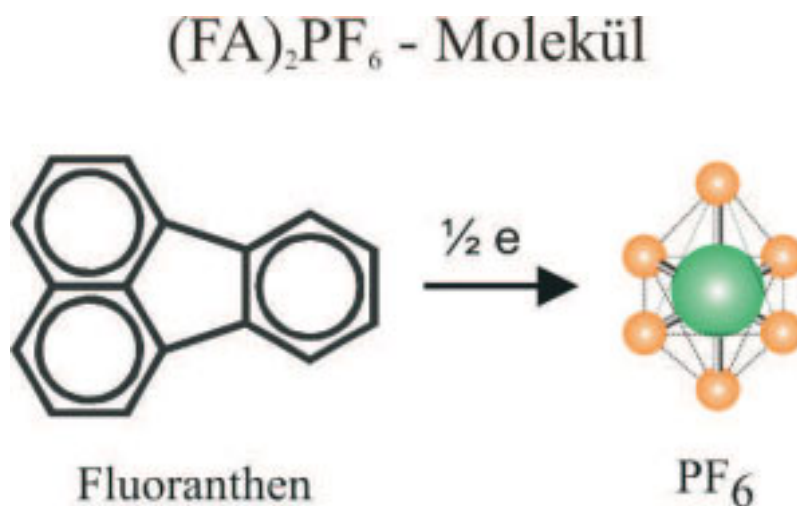


Abbildung 4.4: Ein typisches Radikalkationensalz:  $(\text{Fluoranthen})_2\text{PF}_6$  ist aus dem planaren, aromatischen Fluoranthen-Molekül und dem zentrosymmetrischen  $\text{PF}_6$  als Gegenion aufgebaut, der mittlere Ladungsübertrag pro Fluoranthen-Molekül ist eine halbe Elementarladung.

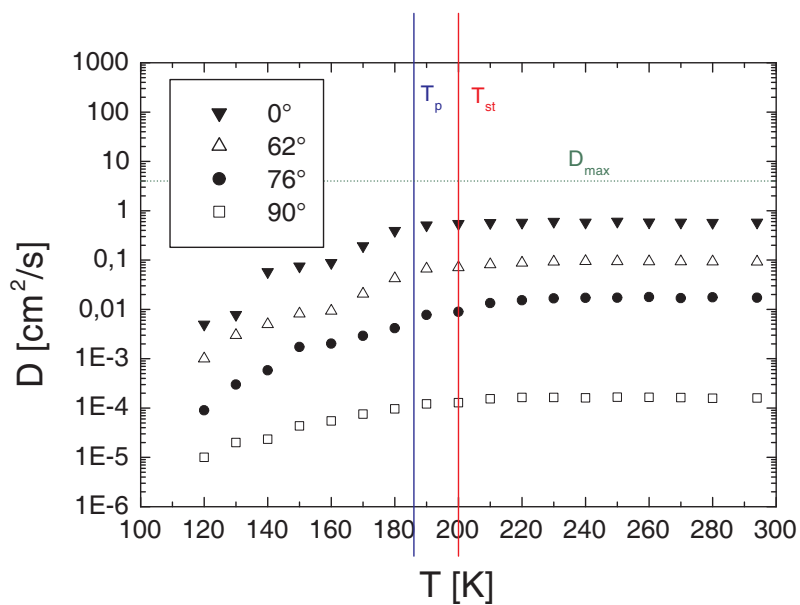
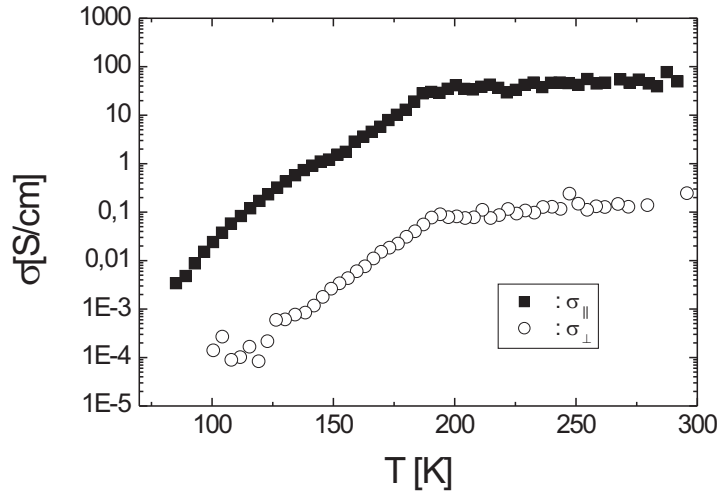


Abbildung 4.5: Temperatur- und Orientierungsabhängigkeit des Elektronenspindiffusionskoeffizienten von  $(\text{Fluoranthen})_2\text{PF}_6$  [35]



Abbildungung 4.6: Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit an  $(\text{Fluoranthren})_2\text{PF}_6$  zeigt den eindimensionalen Charakter dieses Radikalkationensalzes. Bei Raumtemperatur beträgt die Anisotropie  $\frac{\sigma_{||}}{\sigma_{\perp}} \approx 2500$ .

Ergebnisse einer temperatur- und orientierungsabhängigen Messung [35] an einem  $(\text{Fluoranthren})_2\text{PF}_6$ -Kristall zeigt Abb. 4.5. In der Hochtemperaturphase oberhalb von  $T = 210\text{K}$  belegt das Verhältnis  $\frac{D_{||}}{D_{\perp}} \approx 3600$  die große Anisotropie und den quasi-eindimensionalen Charakter von  $(\text{Fluoranthren})_2\text{PF}_6$ . Dabei ist freie Diffusion für die Elektronenspins von einem Ende des Kristalls zum anderen möglich [9]. Die Elektronenspindiffusion ist probenabhängig und Alterungseinflüssen unterworfen (siehe [38] und Kapitel 7), der größte bisher gemessene Wert  $D_{max} \approx 4 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$  [23] ist ebenfalls in Abb. 4.5 eingetragen.

Eine Analyse der in Abb. 4.5 gezeigten Temperaturabhängigkeit ergibt, daß der Diffusionskoeffizient oberhalb  $T = 210\text{K}$  nahezu konstant bleibt, während der Einfluss des strukturellen Phasenübergangs bei  $T_{St}$ , der für verschiedene Radikalkationenkristalle nachgewiesen wurde [22][39], zu einem Absinken der Längsdiffusion führt. Im Gegensatz dazu hat jedoch der Peierlsübergang (Kap. 4.3) auf die Temperaturabhängigkeit des Spindiffusionskoeffizienten keinen Einfluß [22][39].

$(\text{Pyren})_{12}(\text{SbF}_6)_7$  ist das Radikalkationensalz mit der bisher größten gefundenen Anisotropie in der elektrischen Leitfähigkeit [40].  $(\text{Pyren})_{12}(\text{SbF}_6)_7$  weist ebenfalls eine stark anisotrope Diffusion ( $\frac{D_{||}}{D_{\perp}} \geq 10^4$ ) auf. Allerdings sind Defekte zahlreicher vorhanden als in  $(\text{Fluoranthren})_2\text{PF}_6$ , was sich in einem kleineren  $D_{||} \approx 0,4 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$  widerspiegelt [23]. Darüber hinaus ist auch eine freie Diffusion über die gesamte Kristalllänge nicht mehr möglich, vielmehr kann das Diffusionsverhalten mit dem Neuman-Modell [41] und einer Verteilung von Kettenlängen mit einer mittleren Länge  $\bar{l} \approx 23\mu\text{m}$  in Stapelrichtung beschrieben werden.

Die elektrische Leitfähigkeit, die für das Beispiel (Fluoranthen)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> [35] in Abb. 4.6 gezeigt ist, entspricht mit ihrer Anisotropie dem eindimensionalen Charakter der Radikalkationensalze. Bei Raumtemperatur beträgt die Anisotropie  $\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} \approx 2500$ . Der Ladungstransport ist bei Radikalkationensalzen direkt mit dem Spintransport verknüpft [42]. Die Temperaturabhängigkeit  $\sigma(T)$  weicht jedoch von  $D(T)$  ab [39], denn während die Spindiffusion nach  $\mu = \frac{eD}{k_B T}$  nur von der Beweglichkeit  $\mu$  abhängt, spielt für die Leitfähigkeit  $\sigma = ne\mu$  auch die Ladungsträgerkonzentration  $n(T)$  eine Rolle.

### 4.3 Peierlsübergang

Radikalkationensalze mit ihren teilweise gefüllten, eindimensionalen Bändern durchlaufen einen Phasenübergang zweiter Ordnung von metallischem Verhalten in der Hochtemperaturphase zu einer halbleitenden Peierlsphase unterhalb  $T_P$ , die geprägt ist von einer Gitterverzerrung (bei (Fluoranthen)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> mit Periodizität  $2a$ ) mit daraus resultierender eindimensionaler Ladungsdichtewelle (charge density wave CDW) [43].

In echt eindimensionalen Systemen zerstören phononengekoppelte Ladungsdichtewellenfluktuationen langreichweitige Ordnung und verhindern deshalb einen Peierlsübergang oberhalb von  $T = 0$ . Die Peierlsübergangstemperaturen der Radikalkationensalze jedoch liegen aufgrund der dreidimensionalen Coulombwechselwirkung, die die Fluktuationen unterdrückt, und unter entscheidender Mitwirkung der Gegenionen (wie PF<sub>6</sub>) bei bis zu 200K [26][44][45]. Der Übergang wird vor allem mittels elektrischer Leitfähigkeit und magnetischer Suszeptibilität nachgewiesen [46] [47].

Abb. 4.7 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität für das Beispiel (Fluoranthen)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>. Der temperaturunabhängige diamagnetische Beitrag der Atomrümpfe spielt für die ESR-Messungen keine Rolle. Der Beitrag der Leitungselektronen oberhalb  $T_P = 186\text{K}$  ist nicht temperaturunabhängig wie der Pauliparamagnetismus dreidimensionaler Metalle. Er zeigt eine Abhängigkeit, die durch die Fluktuationen, die dem Peierlsübergang vorangehen, bewirkt wird. Lee, Rice und Anderson berechneten die Leitungselektronensuszeptibilität für solch ein fluktuierendes System (Abb. 4.8) [48], die nicht analytisch vorliegende Abhängigkeit wurde für vorliegende Arbeit parametrisiert. Die für (Fluoranthen)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> experimentell bestimmten Suszeptibilitätsdaten aus Abb. 4.7 können durch das Lee-Rice-Anderson-(LRA-)Modell beschrieben werden, wenn die Mean-Field-Temperatur auf  $T_{MF} \approx 425\text{K}$  angepasst wird. Die Mean-Field-Temperatur erhält man als Phasenübergangstemperatur, wenn man bei der Rechnung die Fluktuationen nicht berücksichtigt. Da diese damit deutlich oberhalb von  $T_P$  liegt, sind Fluktuationen in den Temperaturbereichen, bei denen die Stabilität der Kristalle einen experimentellen Zugang erlaubt, vorhanden und zwingen dazu, auch die Pauliususzeptibilität aus dem LRA-Modell zu gewinnen ( $\chi_0 = 1,325 \cdot 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$ ). Unterhalb von  $T_P$  bestimmt eine sich öffnende Energielücke die Suszeptibilität, sie kann durch ein Modell *thermisch aktivierten Paramagnetismus* pa-

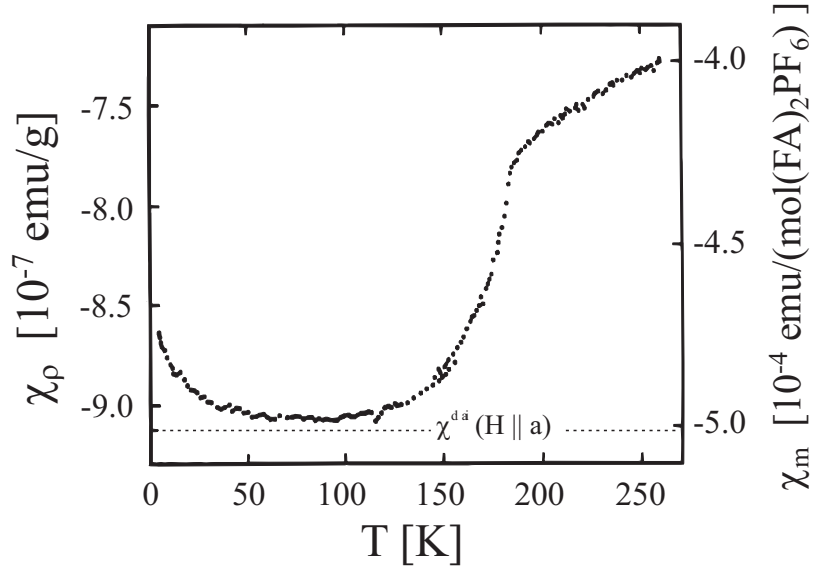


Abbildung 4.7: Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von (Fluoranthen)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> kann in drei Bereiche eingeteilt werden: Im Bereich oberhalb  $T_P = 186\text{K}$  wird die Leitungselektronenssuszeptibilität durch das LRA-Modell beschrieben, unterhalb  $T_P$  öffnet sich eine Energielücke, die Suszeptibilität sinkt mit sinkender Temperatur, um im Tieftemperaturbereich ( $T < 50\text{K}$ ) gemäß eines Curie-Weiss-Gesetzes aufgrund lokalisierte Defekte wieder anzusteigen.[47]

rametrisiert werden [47]:

$$\chi^{t.a.P.} = \frac{c}{T} e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}}. \quad (4.1)$$

Bei tiefen Temperaturen dominiert ein Curie-Weiss-Gesetz entsprechend der Anteil der Defekte, der aus der Curie-Konstanten auch quantitativ bestimmt werden kann. Der aus den Daten aus Abb. 4.7 berechnete Defektanteil beträgt  $x \approx 0,05\%$  (Curiespins pro Formeleinheit). Dies weist auf die exzellente Qualität des Kristalls hin, sie entspricht der in dieser Arbeit verwendeten (Fluoranthen)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>-Kristalle. Aus dem  $\frac{1}{T}$ -Verhalten der Tieftemperatursuszeptibilität kann geschlossen werden, daß die Wechselwirkung zwischen den Defektspins vernachlässigbar klein ist. Im Gegensatz dazu wurde bei Untersuchungen an Kristallen geringerer Qualität ein  $T^{-0,75}$ -Gesetz gefunden [49].

Für die (Pyren)<sub>12</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>7</sub>-Kristalle gilt ganz analog  $T_P = 116\text{K}$  und  $T_{MF} = 290\text{K}$ , die Defektkonzentration ist  $x > 1\%$  [40][30].

Die beschriebene Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der Radikalkationensalze ermöglicht es, für die ESR-Bildgebung über temperaturabhängige Experimente beliebig zwischen den Spinsystemen der Leitungselektronen und der Defekte zu wechseln.

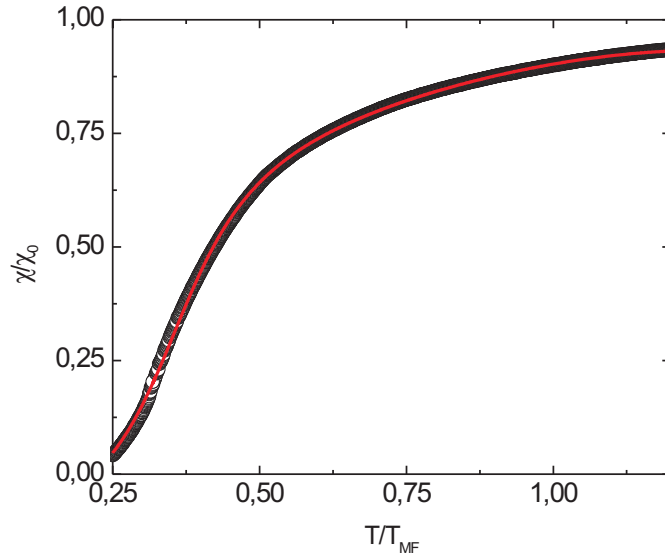


Abbildung 4.8: Leitungselektronenssuszeptibilität bei CDW-Fluktuationen [48] (kreisförmige Symbole), die analytisch nicht vorliegende Modellierung wurde für vorliegende Arbeit parametrisiert (Linie)

## 4.4 Weitere wichtige Eigenschaften

Der anisotrope Elektronenspindiffusionskoeffizient sowie der Peierlsübergang dominieren die Elektronenspindynamik der Radikalkationensalze. Besonders wichtig für ESR-Experimente ist jedoch, daß gepulste Leitungselektronenspin-Resonanz möglich ist, da die Spin-Bahn-Kopplung nur schwach ist. Die verhältnismäßig lange Spin-Spin-Relaxationszeitkonstante  $T_2$  in der Größenordnung von Mikrosekunden führt zu einer sehr schmalen, einzelnen Lorentzlinie, wobei aufgrund der immer noch schnellen Hüpfbewegung senkrecht zur Stapelrichtung bei Vernachlässigung der Leitungselektronen-Defekt-Wechselwirkung und der daraus resultierenden Winkelabhängigkeit frequenzunabhängig  $T_1 \approx T_2$  gilt [28][26][27].

Besonders (Fluoranthen)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> mit einer ESR-Linienbreite von nur 15mG (halbe Breite auf halber Höhe) bei  $T = 250\text{K}$  avancierte, nachdem es gelang, chemisch relativ stabile Kristalle zu züchten, zu einem Modellsystem für Methoden der magnetischen Resonanz [26] [36][50][51][52]. Leider ist (Fluoranthen)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> auch besonders gesundheitsgefährdend [53]. Darüber hinaus bieten Radikalkationensalze aufgrund ihrer strukturellen Sensitivität auf Strahlung die Möglichkeit, gezielt Defekte einzubauen [54] [55] und damit deren Einfluß auf physikalische Eigenschaften wie den Elektronenspindiffusionskoeffizienten  $D$  oder die Peierlsübergangstemperatur  $T_P$  zu untersuchen (Kapitel 7).

# Kapitel 5

## Wahl der Bildgebungsmethode

Da, wie in Kapitel 2 beschrieben, es nicht a priori offensichtlich ist, ob für gepulste X-Band-ESR-Bildgebung die Projektionsrekonstruktion oder das Fourierimaging bessere Ergebnisse liefert, wurden beide Verfahren realisiert und miteinander verglichen.

### 5.1 Fourier-Imaging

Bei der Implementierung eines ESR-Bildgebungsverfahrens gebietet die Übernahme der NMR-Bildgebungskonzepte die Anwendung des dort weit verbreiteten Fourier-Imagings. Ein Vorteil der Methode besteht darin, daß die als Proben verwendeten quasi-eindimensionalen Leiter, die einen ausgeprägt anisotropen Diffusionstensor aufweisen, mit ihrer Hauptdiffusionsrichtung senkrecht zum Lesegradienten orientiert werden können. Da der gepulste Phasenkodiergradient nur während der ersten Hälfte der Pulssequenz angelegt ist, kann der Einfluß der Diffusion so reduziert und Artefakte unterdrückt werden [56]. Außerdem kann auf eine Interpolation der Daten im Gegensatz zur Projektionsrekonstruktion verzichtet werden.

Abb. 5.1 zeigt ein Fourierimaging-ESR-Bild zweier  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle, die einen Abstand von ca. 0,3mm zueinander aufweisen. Die  $x$ -Achse entspricht der Richtung des Lesegradienten ( $G_x = 0,64 \frac{\text{T}}{\text{m}}$ ), in  $z$ -Richtung wurde die Amplitude des gepulsten Phasenkodiergradienten variiert. Seine Länge ( $t_P = 600\text{ns}$ ) bestimmt den minimal möglichen Pulsabstand  $\tau = 2\mu\text{s}$ . Da der Bildrekonstruktion nach Gl. 2.9 eine zweidimensionale Fouriertransformation zugrunde liegt, sind die Kantenlängen der Pixel in die jeweiligen Richtungen als

$$\Delta r_i = \frac{1}{2k_{\max}} \quad (5.1)$$

gegeben. Während deshalb in Richtung des statischen Gradientens allein die Meßzeit nach der Pulssequenz die  $x$ -Ausdehnung der Pixel bestimmt, wird deren Kantenlänge in  $z$ -Richtung durch die Stärke des Gradientenpulses beschränkt. Da technische Gründe, vor allem Spannungsüberschläge im Resonator und Wirbelströme in der metallischen Kryostatenwand die Amplitude der Gradientenpulse begrenzen, konnte der Wert von  $k_{z,\max} =$

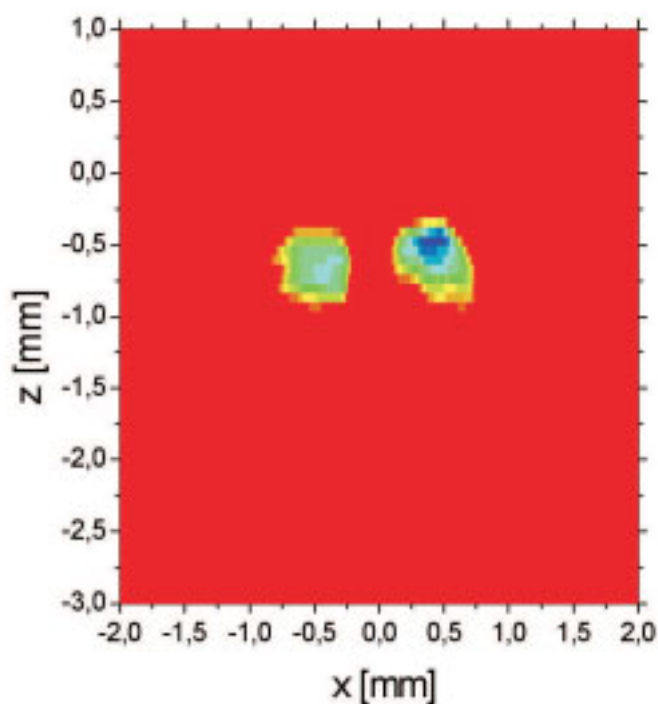


Abbildung 5.1: *Fourier-Imaging: ESR-Bild zweier  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle, die in einem Abstand von etwa 0,3mm zueinander angeordnet sind. Die  $x$ -Achse entspricht der Richtung des Lesegradienten, die Kantenlänge der Pixel in dieser Richtung beträgt  $3,25\ \mu\text{m}$ . Die  $z$ -Richtung wird durch gepulste Phasenkodiergradienten aufgelöst, die entsprechende Pixelkantenlänge beträgt  $37,62\ \mu\text{m}$  ( $t_P = 600\text{ns}$ ,  $\tau = 2\ \mu\text{s}$ , Schwellwert 40%).*

$8372 \frac{1}{m}$  nicht überschritten werden. Somit sind die Pixel in Abb. 5.1 nicht quadratisch, sondern haben die Größe  $3,25\mu m \cdot 37,62\mu m$ . Dennoch ist es möglich, die Umrisse der Kristalle grob zu identifizieren, der exakte Kantenverlauf bleibt jedoch auch aufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses verborgen. Ein Verringern des Pulsabstandes  $\tau$  führte zu einer Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses, ist aber aufgrund der Minimallänge von  $t_P$  ausgeschlossen.

## 5.2 Projektionsrekonstruktion

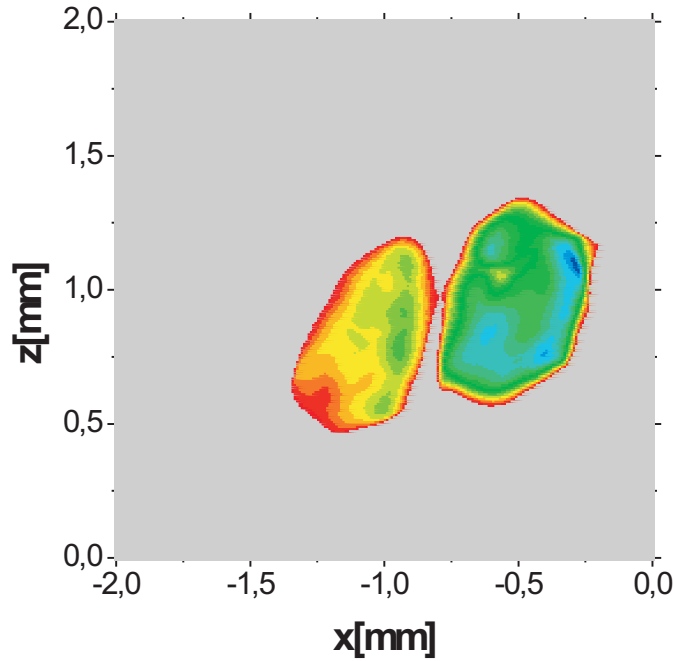


Abbildung 5.2: Magnetresonanzbild ( $500 \cdot 500$  Pixel  $a(8,6\mu m)^2$ ) zweier  $(FA)_2PF_6$ -Kristalle, Projektionsrekonstruktion aus 90 Projektionen,  $T = 250K$ ,  $\tau = 500ns$ ,  $G = 0,44 \frac{T}{m}$  (Schwellwert 38%).

Das in Abb. 5.2 gezeigte ESR-Bild belegt eindrucksvoll die Überlegenheit der Projektionsrekonstruktion gegenüber dem Fourier-Imaging unter vorliegenden Rahmenbedingungen. Wiederum handelt es sich dabei um ein ESR-Bild zweier  $(FA)_2PF_6$ -Kristalle; um den Einfluß der Diffusion so gering wie möglich zu halten, wurden die Kristalle so orientiert, daß sie mit der Hauptdiffusionsrichtung senkrecht zur Abbildungsebene, das heißt stets senkrecht

zum statischen Gradienten ausgerichtet sind. Der Lesegradient  $G = 0,44 \frac{T}{m}$ , implementiert durch Eisenkeile auf den Polschuhen, ist parallel zum statischen  $B_0$ -Feld, die Probe wurde mittels des Goniometers in  $\Delta\varphi = 2^\circ$ -Schritten um die  $y$ -Achse gedreht.

Das ESR-Bild mit  $500 \cdot 500$  Pixeln weist ein exzellentes Signal-Rausch-Verhältnis auf, die Struktur beider Kristalle wird deutlich abgebildet, selbst kleine Details können analysiert werden.

Der Pulsabstand für dieses Bild beträgt  $\tau = 500\text{ns}$  bei einer  $\frac{\pi}{2}$ -Pulslänge von  $8\text{ns}$  und liegt damit deutlich unter dem niedrigsten für Fourier-Imaging erreichten Pulsabstand  $\tau_{FI} = 2\mu\text{s}$ , was eben auch zu einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis führt.

Es soll betont werden, daß auch dieses ESR-Bild mit realistischem experimentellen Zeitaufwand gemessen wurde. Die 90 Projektionen wurden mit jeweils 1024 Datenpunkten mit einem sechzehnfachen Phasenzyklus und 200 Mittelungen pro Phase aufgenommen, so daß die Gesamtmesszeit etwa 20 Minuten betrug.

Auch ein Vergleich zwischen Projektionsrekonstruktion und Fourier-Imaging im Radiofrequenzbereich führte zu dem Ergebnis, daß für vorliegende Rahmenbedingungen die Projektionsrekonstruktion die besseren Ergebnisse liefert, selbst für den Fall, daß die Hauptdiffusionsrichtung der eindimensionalen Leiter in der Abbildungsebene liegt (Kapitel 6.1). Deshalb wurde für alle weiteren ESR-Abbildungen der vorliegenden Arbeit die Projektionsrekonstruktion als bildgebende Technik genutzt. In Kapitel 6 werden weitere Belege für die damit erzielte exzellente Bildqualität angeführt.

### 5.3 Erweiterung auf dreidimensionale Bildgebung

Prinzipiell lassen sich beide bisher beschriebenen Varianten der ESR-Bildgebung problemlos auf den dreidimensionalen Fall erweitern. Für das Fourier-Imaging wird ein weiterer gepulster Phasenkodiergradient benötigt, der senkrecht sowohl auf dem ersten Phasenkodiergradienten als auch dem Lesegradienten steht. Somit läßt sich der  $\vec{k}$ -Raum in dreidimensionalen kartesischen Koordinaten abtasten. Mit dieser Methode wurde erfolgreich in der Radiofrequenz-ESR-Bildgebung experimentiert [57].

Um dreidimensionale Projektionsrekonstruktion durchzuführen, muß der dreidimensionale  $\vec{k}$ -Raum radial in Kugelkoordinaten abgetastet werden. Ganz analog zur zweidimensionalen Vorgehensweise kann dies durch Drehen der Probe oder des Gradienten um zwei Achsen erreicht werden. Der zeitliche Aufwand steigt deutlich, es kann abgeschätzt werden, daß für ein zweidimensionales Bild mit  $N^2$  Pixeln  $N$ , für ein dreidimensionales Bild mit  $N^3$  Bildpunkten bereits  $N^2$  Einzelprojektionen benötigt werden [58]. Projektionsrekonstruktion mit rotierter Gradientenrichtung wurde zur Abbildung von Schichten aus pyrolytischem Kohlenstoff gewählt (siehe A). Dazu wurde ein dreidimensionales Gradientensystem<sup>1</sup>, das für die cw-ESR-Bildgebung im L-Band entwickelt wurde, für die X-Band-Experimente adaptiert. Allerdings ist durch die Gradientenspulen der Strom und damit die maximale Gradientenstärke auf  $G = 0,5 \frac{T}{m}$  begrenzt. Eine dreidimensionale Probenrotation kann mit Hilfe des Zweiachs-Goniometers (Abb. 3.5) durchgeführt werden, dabei ist aber nicht zu

---

<sup>1</sup>Bruker E540 GCR

vermeiden, daß die beiden Rotationsachsen einen Abstand im Mikrometerbereich aufweisen, der dazu führt, daß zusätzlich zur Rotation unerwünschte Translationen der Probe auftreten. Die so gewonnenen Daten können nur mit aufwendigen Korrekturalgorithmen für die Bildgebung verwendet werden [59].

Gleichzeitig zeigen die Erfahrungen in der zweidimensionalen Bildgebung mit gepulster X-Band-ESR, daß das Fourier-Imaging aufgrund der Gradientenpulse in einem metallischen Kryostaten in Bezug auf die Auflösung der Projektionsrekonstruktion unterlegen ist. Methode der Wahl ist deshalb eine innovative Mischform beider Verfahren, bei der der  $\vec{k}$ -Raum in Zylinderkoordinaten abgetastet wird.

Dazu werden die Radikalkationensalze mit ihrer Stapelachse und damit Hauptdiffusionsrichtung in  $y$ -Richtung orientiert, da hier die Auflösung aufgrund der Diffusion von vornherein eingeschränkt ist. Durch einen statischen Gradienten in  $z$ -Richtung als Lesegradienten und Rotation der Probe um die Probenstabachse ( $y$ -Achse) nutzt man in zwei Dimensionen die Vorteile der Projektionsrekonstruktion und löst die  $y$ -Richtung durch einen gepulsten Gradienten auf. Die resultierenden Voxel (wie üblicherweise die dreidimensionalen Pixel bezeichnet werden) sind nicht würfelförmig, da die Auflösung in  $y$ -Richtung die der Projektionsrekonstruktionsebenen aufgrund der angesprochenen technischen Schwierigkeiten nicht erreicht. Die Ergebnisse der Experimente zu dreidimensionaler Bildgebung mit gepulster ESR im X-Band werden detailliert in Michael Glieds Diplomarbeit präsentiert werden [60].



# Kapitel 6

## Hochauflösende und funktionale ESR-Bildgebung mit Projektionsrekonstruktion

### 6.1 Winkeltreue

Um die Winkeltreue der mit Projektionsrekonstruktion berechneten Magnetresonanzbilder zu überprüfen, bietet sich ein Vergleich mit optischen Abbildungen an. Ein Beispiel für einen solchen Vergleich zeigt Abb. 6.1, hierfür wurde ein  $\text{Pyren}_{12}(\text{SbF}_6)_7$ -Kristall mit besonders interessantem Habitus gewählt.

Um subjektive Kriterien, beispielsweise bei der Definition von Kanten, auszuschließen, wurde eine automatisierte Formanalyse mit Hilfe momentenbasierter Formparameter durchgeführt [61] [62].

Ausgangsdaten sind dafür diskrete Binärbilder, die durch Schwellwertbildung aus digital vorliegenden optischen Aufnahmen durch ein Stereomikroskop bzw. aus Magnetresonanzbildern gewonnen wurden. Die Formanalyse erfordert die Berücksichtigung der Zentralen Momente zweiter Ordnung. Analog zur Berechnung des Trägheitstensors in der klassischen Mechanik werden die Bildpunkte des Objekts mit dem Quadrat ihrer Entfernung zum Schwerpunkt gewichtet und damit der Momententensor bestimmt. Um die Orientierung eines Objekts zu bestimmen, wird zunächst ein translatorischer Lageausgleich durchgeführt, so daß der Schwerpunkt des Objekts den Ursprung des transformierten Koordinatensystems bildet. Das transformierte Koordinatensystem wird um den Rotationswinkel  $\phi$  gedreht, bis das Objekt im sogenannten Hauptachsensystem die minimale Trägheit besitzt.  $\phi$  stellt ein Maß für die Lage des Objekts dar, mit dessen Hilfe Winkel in optischen und Magnetresonanzbildern miteinander verglichen werden können.

Im Hauptachsensystem besitzt der Momententensor  $\mathcal{J}$  die Form

$$\mathcal{J}_{\mathbf{HA}} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}. \quad (6.1)$$

Ein weiterer Parameter für die Beurteilung der Abbildungstreue ist die Exzentrizität, die

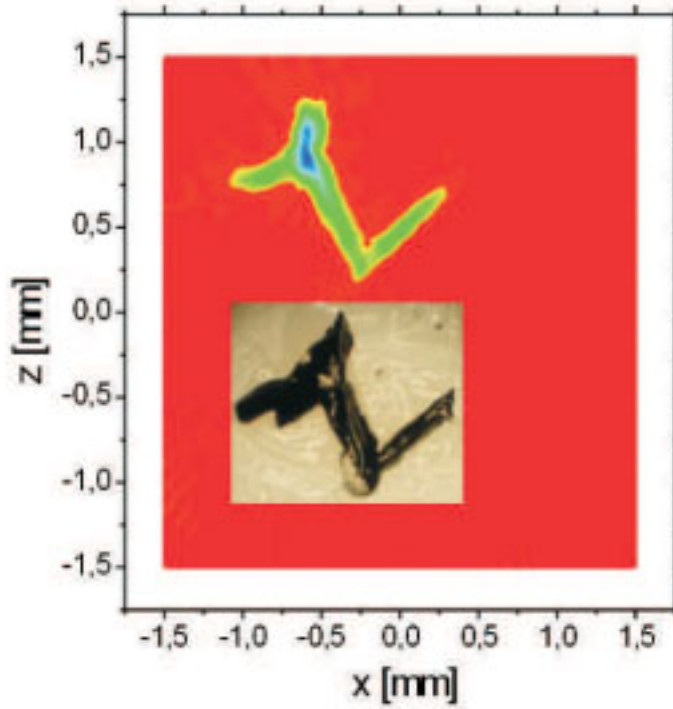


Abbildung 6.1: ESR-Bild eines  $(\text{Pyren})_{12}(\text{SbF}_6)_7$ -Kristalls im Vergleich mit einer optischen Aufnahme durch ein Stereomikroskop als typische Datengrundlage für die Durchführung der automatisierten Formanalyse (Schwellwert 4%).

die Abweichung der Kristallform von einem linienförmigen Objekt beschreibt. Eine mögliche, sich aus  $\mathcal{J}_{HA}$  ergebende Definition der Exzentrizität  $\epsilon$  ist

$$\epsilon = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2}. \quad (6.2)$$

$\epsilon$  nimmt Werte zwischen 0 (rundes Objekt ohne ausgeprägte Orientierung) bis 1 (linienhaftes Objekt) an, das korrekte Wiedergeben der Exzentrizität in einem Magnetresonanzbild kann ebenfalls als Kriterium zur Beurteilung der Bildqualität herangezogen werden.

Bei der Abbildung quasi-eindimensionaler Leiter mit Projektionsrekonstruktion stellt die starke Anisotropie des Elektronenspindiffusionskoeffizienten im Hinblick auf die Winkeltreue das größte Hindernis dar, da immer dann, wenn Stapelachse und Magnetfeldgradient parallel zueinander stehen, das ESR-Signal aufgrund der großen Diffusion rascher abnimmt (quantitativ wird der Effekt der Diffusion mit Gl. 7.3 eingeführt), als wenn die Probe senkrecht dazu orientiert ist. Um daraus entstehende Abbildungsfehler zu analysieren, wurden

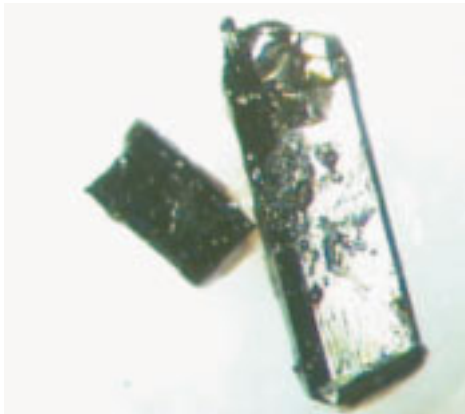


Abbildung 6.2: Stereomikroskopische Photographie. Die beiden dargestellten Objekte sind zwei  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle.



Abbildung 6.3: Aus Abb. 6.2 berechnetes Binärbild als Grundlage zur automatisierten Formanalyse.

auch Magnetresonanzbilder, bei denen die Hauptdiffusionsrichtung des abgebildeten quasi-eindimensionalen organischen Leiters in der Bild- und damit Drehebene liegt, ausgewertet. Eine stereomikroskopische Photographie einer solchen Probe (Abb. 6.2) bzw. das daraus berechnete Binärbild (Abb. 6.3) verdeutlichen die Ausgangsdatensätze der automatisierten Formanalyse. Bei sämtlichen Abbildungsanalysen, auch bei solchen, bei denen die Hauptdiffusionsrichtung der abgebildeten Radikalkationensalze in der Projektionsebene liegt, traten Winkelabweichungen von maximal  $5^\circ$  auf. Die höchste aufgetretene Abweichung in der Exzentrizität beträgt 4,3%.

## 6.2 Skineffekt

Um ein möglichst großes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen, wurden die ESR-Bildgebungsexperimente im X-Band durchgeführt. Dies soll durch den Vergleich mit einem ESR-Bild, das im Radiofrequenzbereich aufgenommen wurde, belegt werden. Bei  $\nu \approx 370\text{MHz}$  ist das Resonanzfeld um Faktor 25 kleiner als im X-Band, ebenso die Magnetfeldgradienten mit  $G_{rf} \approx 0,04 \frac{T}{m}$  statt  $G_X \approx 0,75 \frac{T}{m}$ . Abb. 6.4 zeigt ein ESR-Bild aus dem Radiofrequenzbereich, bei dem Auflösung und Signal-Rausch-Verhältnis nicht an die Bilder aus dem X-Band heranreichen, wenn auch der abgebildete  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristall deutlich erkannt werden kann.

Durch die hohe Frequenz der Mikrowellenpulse im X-Band ist es jedoch möglich, daß bei besonders leitfähigen, räumlich ausgedehnten Proben die begrenzte Eindringtiefe  $\delta$  verhindert, daß das gesamte Probenvolumen angeregt wird. Über die typische Längsleitfähigkeit  $\sigma_{\parallel} \approx 300 \frac{S}{cm}$  und die Anisotropie  $\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} \approx 100$  für  $(\text{Fluoranthen})_2\text{PF}_6$  kann man die Eindringtiefe der Mikrowelle ( $\nu = 9,5\text{ GHz}$ ) auf  $\delta \approx 300\mu m$  abschätzen [63]. Der Skineffekt kann deshalb nur an besonders breiten  $(\text{Fluoranthen})_2\text{PF}_6$ -Kristallen nachgewiesen werden. Da

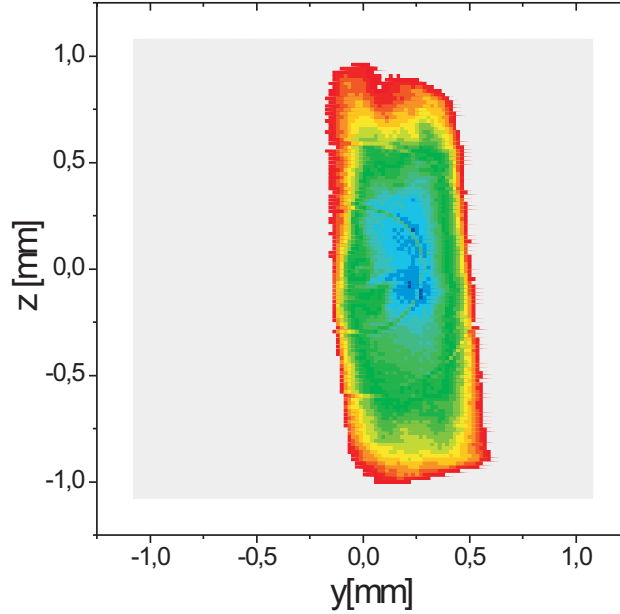


Abbildung 6.4: Projektionsrekonstruktions-Bild eines (Fluoranthene)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>-Kristalls, aufgenommen im Radiofrequenzbereich bei einer Frequenz von  $\nu \approx 370\text{ MHz}$ ,  $T = 250\text{ K}$  (Schwellwert 15%)[24].

die Eindringtiefe mit abnehmender Frequenz mit  $\delta \sim \frac{1}{\sqrt{\nu}}$  ansteigt, soll das Radiofrequenz-ESR-Bild aus Abb. 6.4 zum Vergleich herangezogen werden. Im Innern des Kristalls zeigt sich ein Bereich hoher ESR-Intensität.

Abb. 6.5 zeigt ein ESR-Bild dieses Kristalls, das im X-Band gemessen wurde. Zum Vergleich ist ein weiterer, kleinerer (Fluoranthene)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>-Kristall abgebildet. Der größere der beiden Kristalle zeigt im Innern Intensitätsminima, die, wie der Vergleich mit Abb. 6.4 belegt, einen Effekt der begrenzten Eindringtiefe der Mikrowelle darstellen. Gleichzeitig wurde das Volumen des kleineren Vergleichskristalls komplett abgebildet.

Im Gegensatz zu durch den Skineffekt entstandenen Artefakten wurden auch echte Inhomogenitäten der Spindichte abgebildet, wie es am Beispiel eines hohlen (Fluoranthene)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>-Kristalls in Abb. 6.6 gezeigt ist. Durch einen Vergleich mit der mikroskopischen Photographie (Abb. 6.7 und 6.8) wird sowohl der Hohlraum im Innern des Kristalls wie auch noch einmal die ausgezeichnete Flächen- und Winkeltrue der ESR-Bildgebung mit Projektionsrekonstruktion belegt.

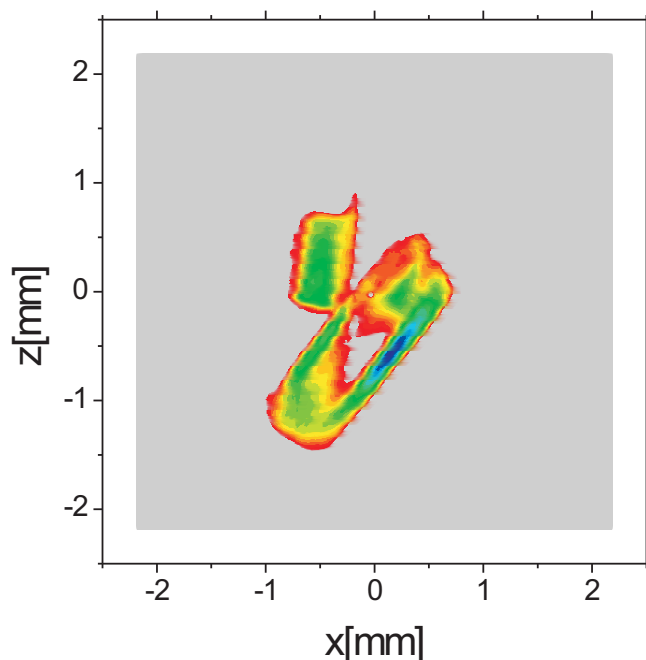


Abbildung 6.5: ESR-Bild des Kristalls aus Abb. 6.4, aufgenommen im X-Band ( $\nu \approx 9,5\text{GHz}$ ,  $T = 250\text{K}$ ), zusätzlich ist ein schmalerer (Fluoranthen) $_2\text{PF}_6$ -Kristall abgebildet. Der Einfluß der begrenzten Eindringtiefe der Mikrowelle läßt sich an den Intensitätsminima im Innern des größeren Kristalls ablesen (Schwellwert 16%).

## 6.3 Auflösung

Jedes bildgebende Verfahren muss sich an seiner Auflösung messen lassen. In der zur ESR-Bildgebung konzeptionell nahezu identischen NMR-Bildgebung lassen sich in Festkörpern Auflösungen von ca.  $(150\mu\text{m})^3$  erreichen [64]. Die Auflösung wird durch die angelegten Gradienten bestimmt. Starke Magnetfeldgradienten verbreitern das Spektrum, so daß deren Stärke zum einen durch die Detektionsbandbreite, zum anderen durch die Anforderungen an das Signal-Rausch-Verhältnis begrenzt wird. In der ESR-Bildgebung ist es aufgrund des größeren gyromagnetischen Verhältnisses der Elektronen ( $|\frac{\gamma_e}{\gamma_p}| \approx 600$ ) und des daraus resultierenden besseren Signal-Rausch-Verhältnisses möglich, bessere Auflösungen zu erreichen [65].

Unter der Annahme perfekter Bedingungen liegt die theoretische, untere Grenze für die erreichbare Auflösung bei der Abbildung im X-Band aufgrund von Spindiffusion und tech-

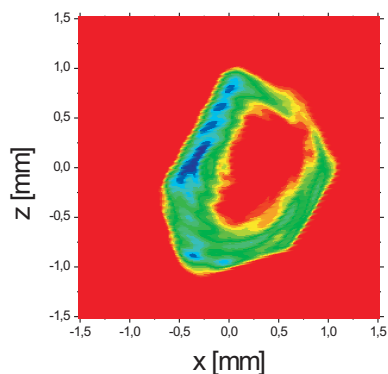


Abbildung 6.6: Kein Skineffektartefakt: X-Band-ESR-Bild eines hohlen (Fluoranthen)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>-Kristalls (Schwellwert 20%).

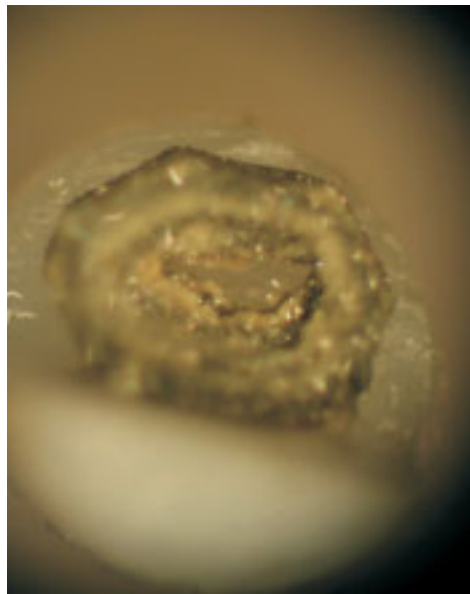


Abbildung 6.7: Mikroskopische Photographie des in Abb. 6.6 gezeigten, hohlen Kristalls. Der Umriss erscheint gespiegelt, da die Blickrichtung in Bezug auf das ESR-Bild von unten gewählt ist. Der Probenträger aus Teflon erscheint weiß im Hintergrund.

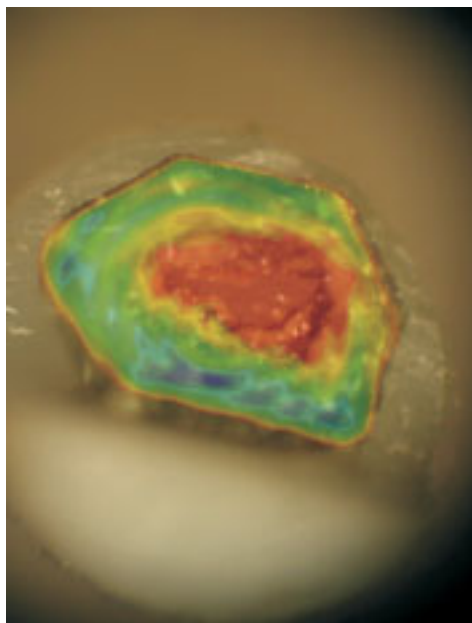


Abbildung 6.8: Die Kombination aus Photographie und entsprechend gespiegelm und gedrehtem ESR-Bild belegt die Abbildungstreue der Projektionsrekonstruktion.

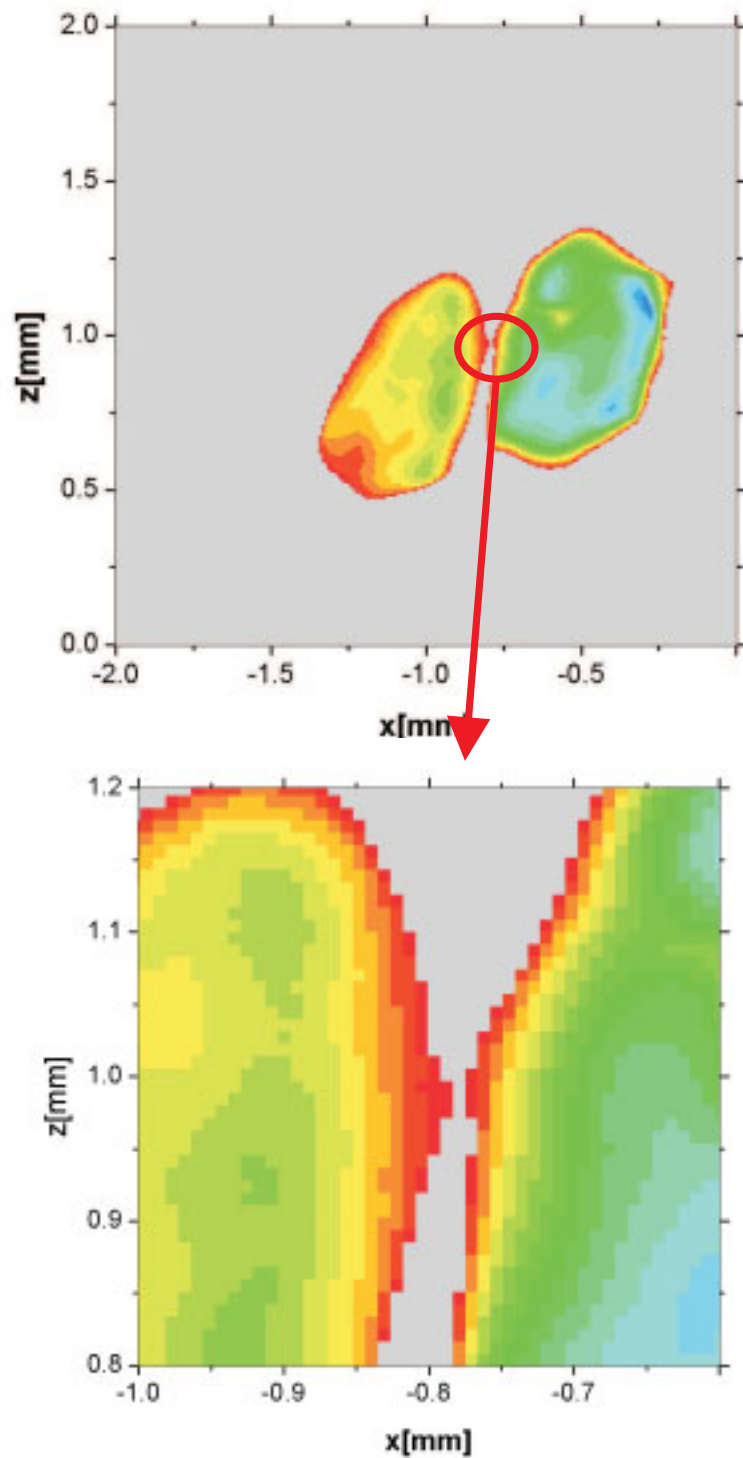


Abbildung 6.9: Ausschnitt aus Abb. 5.2: Die beiden Kristalle sind durch einen Abstandshalter der Dicke  $10\text{ }\mu\text{m}$  getrennt. Die Abbildung (Pixelgröße  $(8,6\text{ }\mu\text{m})^2$ ) weist nach, daß dieser Abstand aufgelöst werden kann (Schwellwert 38%).

nischen Einschränkungen in der Größenordnung von Mikrometern [12]. Die tatsächlich erreichte physikalische Auflösung anzugeben, ist nicht unmittelbar möglich, weil aufgrund der Interpolation der in Polarkoordinaten vorliegenden Messdaten auf ein kartesisches Raster die Pixelgröße beliebig gewählt werden kann. Um das Leistungsvermögen des verwendeten experimentellen Projektionsrekonstruktions-Aufbaus im X-Band bezüglich des Auflösungsvermögens nachzuweisen, wurde ein Phantom bestehend aus zwei (Fluoranthren)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>- Kristallen präpariert. Ein ESR-Bild dieser Probe wurde bereits in Abb. 5.2 präsentiert. Die Länge der Kristalle, die der Ausdehnung senkrecht zur Bildebene entspricht, beträgt 2,2 bzw. 1,6mm. Die beiden Kristalle haben keinen Kontakt zueinander, sondern sind durch eine Mylarfolie<sup>1</sup> der Dicke  $d = 10\mu m$  voneinander getrennt, die Folie zeigt kein ESR-Signal. Um das Optimum von Linienbreite und Suszeptibilität nutzen zu können, wurde das Bildgebungsexperiment bei  $T = 250K$  durchgeführt und nach Gl. 2.15 180 Einzelprojektionen in Abständen von  $\Delta\varphi = 2^\circ$  aufgenommen. Das aus der Projektion auf ein kartesisches Grid mit  $500 \cdot 500$  Bildpunkten resultierende Bild (Abb. 5.2) weist eine Pixelgröße von  $(8,6\mu m)^2$  auf, Abb. 6.9 zeigt einen Detailausschnitt. Die durch die Folie als Abstandshalter definierte Entfernung zwischen den Kristallen kann im ESR-Bild deutlich aufgelöst werden. Somit ist ein Auflösungsvermögen von  $10\mu m$  nachgewiesen.

Wie bereits oben erwähnt, wurde dieses Auflösungsvermögen innerhalb einer Messzeit von nur etwa 20 Minuten erzielt. Die Verbesserung der Auflösung im Vergleich zu früheren Experimenten in der ESR-Bildgebung wird durch die äußerst homogenen Magnetfeldgradienten, die durch die Weicheisenkeile auf den Polschuhen erzeugt werden (Kapitel 3), ermöglicht. Vor allem jedoch ergibt die technisch anspruchsvolle Nutzung des X-Bands ein aufgrund des Boltzmann-Faktors verbessertes Signal-Rausch-Verhältnisses, so daß deutlich stärkere Gradienten verwendet und somit die bei Experimenten mit Radiofrequenzbildgebung erzielten Auflösungen von  $30\mu m$  noch einmal unterboten werden konnten.

---

<sup>1</sup>PETP-Film, Firma Goodfellow Cambridge Limited

## 6.4 Funktionale Bildgebung

Das Verfahren der Projektionsrekonstruktion erlaubt auch funktionale Bildgebung, also die orts aufgelöste Darstellung temperaturabhängiger und dynamischer Effekte wie Relaxation, Diffusion oder Phasenübergänge.

Um das Prinzip und das Potential der funktionalen ESR-Bildgebung zu verdeutlichen, wurde eine spezielle Probenanordnung präpariert, deren ESR-Bild Abb. 6.10 zeigt. Sie besteht aus zwei Kristallkrümeln, einer davon ist (Fluoranthren)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> ((FA)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>), der andere (Pyren)<sub>12</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>7</sub> ((Py)<sub>12</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>7</sub>), beides Radikalkationensalze wie in Kapitel 4 beschrieben. Ihre unterschiedlichen Eigenschaften in Bezug auf Peierlsübergangstemperatur  $T_P$  und Spin-Spin-Relaxationszeitkonstante  $T_2$  sollen dazu genutzt werden, einen Kontrast in den ESR-Bildern zu erzeugen.

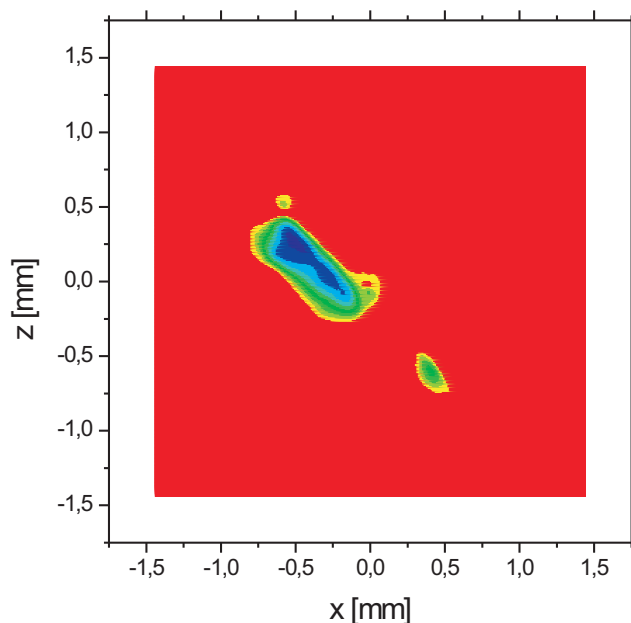


Abbildung 6.10:  $\tau = 500\text{ns}$ ,  $T = 250\text{K}$ : ESR-Bild zweier Kristalle, der größere ist (Fluoranthren)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> ( $T_2 = 14\mu\text{s}$ ,  $T_P = 186\text{K}$ ), der kleinere (Pyren)<sub>12</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>7</sub> ( $T_2 = 2\mu\text{s}$ ,  $T_P = 116\text{K}$ ). (300 · 300 Pixel, Schwellwert 20%)

Für (FA)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> sind  $T_2(T = 250\text{K}) = 14\mu\text{s}$  und  $T_P = 186\text{K}$ , für (Py)<sub>12</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>7</sub>  $T_2(T = 250\text{K}) = 2\mu\text{s}$  und  $T_P = 116\text{K}$  bekannt [40][30][9][39][47].

Bei  $T = 250\text{K}$  befinden sich beide Kristalle in ihrer metallischen Phase oberhalb  $T_P$ . Bei die-

ser Temperatur wurden beide Kristalle für kurze Pulsabstände  $\tau = 500\text{ns}$  in Abb. 6.10 abgebildet. Aufgrund der schnelleren Spin-Spin-Relaxation des  $(\text{Py})_{12}(\text{SbF}_6)_7$  ist es möglich, dessen Signal durch Erhöhen des Pulsabstands zu unterdrücken (Abb. 6.11,  $\tau = 7,5\mu\text{s}$ ).

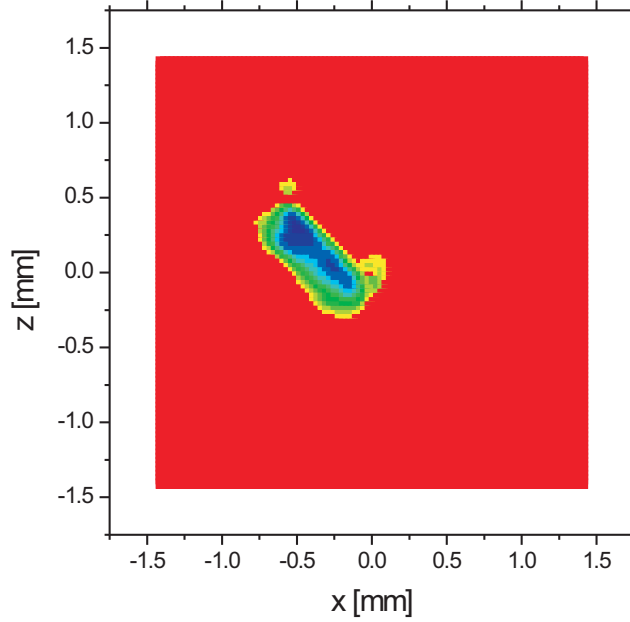


Abbildung 6.11:  $\tau = 7,5\mu\text{s}$ ,  $T = 250\text{K}$ : Aufgrund der schnelleren  $T_2$ -Relaxation kann durch Erhöhen des Pulsabstands  $\tau$  das  $(\text{Py})_{12}(\text{SbF}_6)_7$ -Signal unterdrückt werden.

Um im Gegensatz dazu das ESR-Signal von  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$  zu unterdrücken und das des  $(\text{Pyren})_{12}(\text{SbF}_6)_7$  getrennt zu analysieren, wird die Probe auf  $T = 130\text{K}$  abgekühlt. Bei dieser Temperatur bleibt  $(\text{Py})_{12}(\text{SbF}_6)_7$  in seiner metallischen Phase, während das Signal von  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$  unterhalb seines Peierlsübergangs zurückgeht. Der Temperaturverlauf der Suszeptibilität für  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$  kann Abb. 4.7 entnommen werden. Abb. 6.12 zeigt das ESR-Bild bei  $T = 130\text{K}$ , bei dem durch die Wahl der Temperatur der  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristall ausgeblendet werden konnte.

Durch Analyse dieses Experiments ist es beispielsweise möglich, den zusätzlichen kleinen Kristallkrümel (Bildkoordinaten etwa  $x \approx -0,5\text{mm}$ ,  $z \approx 0,7\text{mm}$ ) als  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$  zu identifizieren.

Ebenfalls an dieser Probe soll die Möglichkeit gezeigt werden, physikalische Eigenschaften nicht nur als Kontrast zu nutzen, sondern quantitativ zu bestimmen und abzubil-

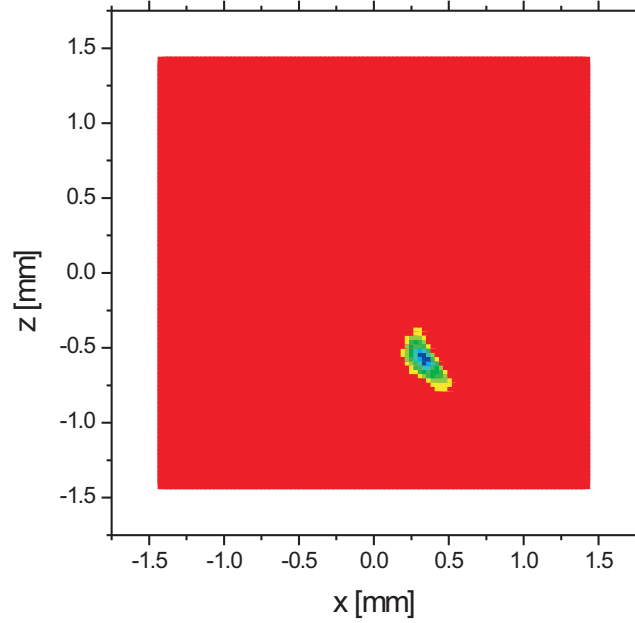


Abbildung 6.12:  $\tau = 500 \text{ ns}$ ,  $T = 130 \text{ K}$ : In der Peierlsphase geht die ESR-Suszeptibilität des -dementsprechend nicht abgebildeten-  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$  zurück, somit kann diese Spezies ausgeblendet werden. Im Gegensatz dazu befindet sich  $(\text{Py})_{12}(\text{SbF}_6)_7$  oberhalb seines Peierlsübergangs.

den. Dazu wurde bei  $T = 250 \text{ K}$  eine Serie von Bildern mit variablem Pulsabstand  $\tau = 0, 5; 1, 5; \dots 19, 5 \mu\text{s}$  erzeugt. Somit ist es möglich, für jedes einzelne Pixel eine  $\tau$ -Abhängigkeit anzupassen und damit  $T_2$  zu bestimmen. Für die  $\tau$ -Abhängigkeit der Magnetisierung eines Pixels  $\mathcal{M}_{i,j}$  wurde ein exponentieller  $T_2$ -Zerfall mit einem individuellen Offset

$$\mathcal{M}_{i,j}(\tau) = \mathcal{M}_{i,j}(0) \cdot e^{\frac{2\tau}{T_{2,i,j}}} + c_{i,j} \quad (6.3)$$

angepasst. Damit ist es möglich,  $T_2$  orts aufgelöst darzustellen (Abb. 6.13).

Die Darstellung der  $T_2$ -Daten ist etwas trickreich, da für jeden Punkt des Bildes, auch für solche, an denen keine Spindichte vorhanden ist, ein rechnerischer  $T_2$ -Wert resultiert. Um zu verhindern, daß aus dem Untergrund gewonnene  $T_{2,i,j}$ -Werte den visuellen Eindruck erschweren, oder mit anderen Worten, um  $T_2$  nur an den Stellen darzustellen, an denen ein Kristall vorhanden ist, werden nur diejenigen  $T_{2,i,j}$ -Werte dargestellt, bei denen  $\mathcal{M}_{i,j}(0)$  die Grenze zu einem relevanten Wert übersteigt.

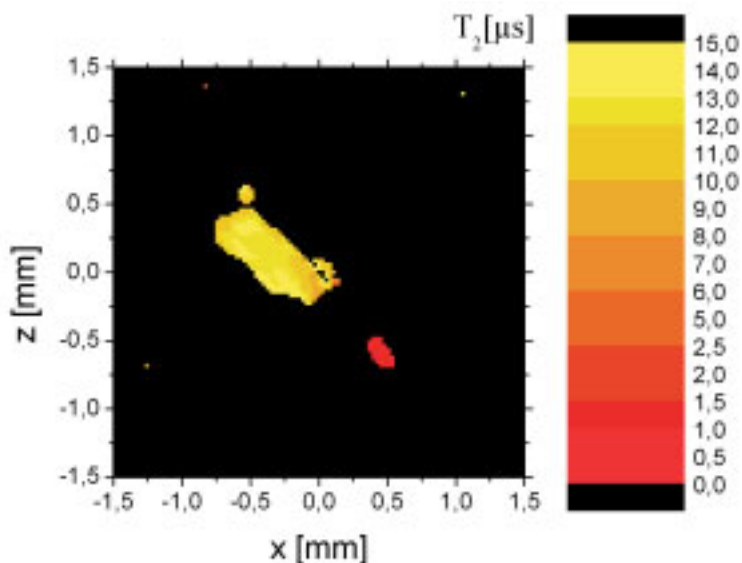


Abbildung 6.13:  $T_2$ -Darstellung, Farbskala siehe Abbildung. Für die Probe, die in Abb. 6.10 gezeigt ist, wurde für jedes der  $100 \cdot 100$  Pixel die  $\tau$ -Abhängigkeit der individuellen ESR-Signalintensität für 20  $\tau$ -Schritte zwischen  $\tau = 500\text{ns}$  und  $\tau = 19,5\mu\text{s}$  mit Gl. 6.3 ausgewertet und damit  $T_2$  ortsauflöst bestimmt.

Diese selektive Darstellung kann nicht verhindern, daß Ausreißer in den Anpassungen dazu führen, daß der relevante Wert auch an einzelnen Bildpunkten, an denen keine Spindichte vorhanden ist, überschritten wird. Deshalb werden isolierte Pixel mit ausreichender Signalstärke ebenfalls unterdrückt. Die freie Wahl der Pixelgröße bei der Projektionsrekonstruktion ermöglichte die Optimierung des Rechenaufwands für diese Analyse, indem die Pixelzahl von  $300 \cdot 300$  in Abb. 6.10 für Abb. 6.11 bis 6.13 auf  $100 \cdot 100$  reduziert wurde. Abb. 6.13 deckt mit den aufgetragenen  $T_2$ -Zeitkonstanten den Unterschied von annähernd einer Größenordnung zwischen den beiden Kristallen ab.

Experimente, bei denen ganz analog die Abhängigkeit der individuellen Pixelsignalabhängigkeit von Pulsabstand  $\tau$  oder Temperatur  $T$  analysiert wurden, konnten beispielsweise zur Bestimmung des Elektronenspindiffusionskoeffizienten  $D$  oder auch der Konzentration paramagnetischer Defekte durchgeführt werden. Sie sind in Kapitel 7 erläutert. Eine Methode, räumliche Unterschiede in der Spin-Gitter-Relaxation als Kontrast zu verwenden, ist in Kapitel 7.3 als  $T_1$ -Filterung in Abb. 7.12 gezeigt. Dazu wird die sogenannte *shot repetition time*, die Wiederholzeit der ESR-Pulssequenz, soweit reduziert, daß die Signalanteile mit langsamer Spin-Gitter-Relaxation bereits unterdrückt werden. Um die  $T_1$ -Zeitkonstanten quantitativ zu messen, wurde eine echodetektierte *inversion-recovery*-Sequenz [66] mit der Methodik der Ortsauflösung verknüpft (Abb. 7.11).

## 6.5 Künftige Anwendungen

Die Magnetresonanzbildgebung hat ihren hohen Bekanntheitsgrad vor allem durch die außerordentlichen Erfolge bei Anwendungen der NMR-Bildgebung in der medizinischen Diagnostik erreicht. Insofern ist die Frage naheliegend, ob auch ESR-Bildgebung sinnvoll in diesem Bereich eingesetzt werden kann. Da ungepaarte Elektronen notwendige Voraussetzung für ESR-Bildgebung sind, solche freien Radikale im Körper aber schädlich sind, scheint dies nicht möglich. Dennoch sind medizinische ESR-Untersuchungen mit Kontrastmittel wie einer modifizierten Variante von  $N@C_{60}$  denkbar.

Bei diesem Endofulleren ist atomarer Stickstoff mit einem Elektronenspin  $S = \frac{3}{2}$  durch den umgebenden Kohlenstoffkäfig von der Umgebung abgekapselt. Aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung mit dem Kernspin  $I = 1$  ist das ESR-Signal in drei sehr schmale Linien aufgespalten. Die Linienbreite liegt bei etwa 15mG. Aufgrund dieser Eigenschaft ist es als ESR-Kontrastmittel zum Beispiel in Blut geeignet. Damit wäre es beispielsweise auch möglich, Sauerstoffkonzentrationen abzubilden, da diese sich auf die Relaxationszeit auswirken [67] [68]. Auch Strömungen können quantitativ abgebildet werden (Kap. 8). Aufgrund des höheren elektronischen gyromagnetischen Verhältnisses könnte auf supraleitende Magnete verzichtet werden, deren Einschränkungen die größten Nachteile der medizinischen NMR-Bildgebung bedingen.



# Kapitel 7

## Projekt Zebra: Mikrostrukturierter eindimensionaler organischer Leiter

Radikalkationensalze sind nicht nur ideale Testkandidaten für die ESR-Bildgebung, sondern auch Systeme physikalischen Interesses. Dabei ist gerade der Einfluß von Defekten in solch quasi-eindimensionalen Leitern seit den ersten Untersuchungen von Ladungsdichtewellen (CDW: charge density waves) und des Peierlsübergangs Gegenstand der Forschung [48][69][70]. Dazu kann die strukturelle Empfindlichkeit der Radikalkationensalze auf Strahlung und die daraus resultierende Möglichkeit, gezielt Defekte einzubringen, genutzt werden [54] [55]. Leider sind die interessierenden Eigenschaften proben- und alterungsabhängig. Durch Kombination von gezielter Bestrahlung und orts aufgelöster ESR-Spektroskopie kann dieses Problem elegant umgangen werden. Dazu wurden  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Einkristalle einerseits homogen, zum anderen aber auch gezielt derartig bestrahlt, daß Bereiche verschiedener Defektkonzentration entstanden.

Neuere theoretische Rechnungen sagen vorher, daß eine erhöhte Defektkonzentration den Peierlsübergang unterdrückt [71] [72] [73] [74]. Insbesondere diese Vorhersage soll durch orts aufgelöste ESR an einem Kristall mit Bereichen unterschiedlicher Defektkonzentration experimentell verifiziert werden.

### 7.1 Präparation

$(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle wurden mit hochenergetischen Protonen bestrahlt, dabei sollen die Schädigungen über die ganze Dicke des Kristalls konstant sein. Simulationen ergaben, daß Protonen mit  $E_P = 25\text{MeV}$  im Kristall eine Eindringtiefe aufweisen, die eine Größenordnung über dessen Dicke liegt [75]. Dadurch ist eine statistische Verteilung der Defekte über die gesamte Kristalldicke gewährleistet.  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle wurden mit Protonen dieser Energie bestrahlt.

Ein  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Einkristall sehr guter Qualität (Defektkonzentration  $\approx 0,05\%$ ) mit einer Länge von 1,5mm wurde für eine gezielt orts aufgelöste Bestrahlung ausgewählt. Um an diesem einen Kristall gleichzeitig den Einfluß verschiedener Defektkonzentrationen unter-

suchen zu können, wurde die Protonenbestrahlung durch ein Messinggitter vorgenommen (Abb. 7.1). Im Kristall wechseln deshalb -entsprechend dem verwendeten Gitter- alle  $100\mu\text{m}$  bestrahlte und nicht bestrahlte Bereiche entlang der Stapelachse ab. Die Lamellen des Gitters sind mit 2mm Dicke ausreichend dimensioniert, um bei einer Reichweite von Protonen der gewählten Energie in Messing (1,3mm) die entsprechenden Probenbereiche abzuschirmen [75]. Eine Photographie des Kristalls nach der Bestrahlung zeigt Abb. 7.2, Abb. 7.3

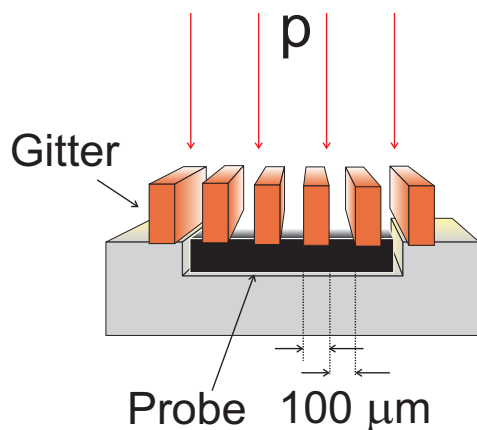


Abbildung 7.1: Prinzipskizze der Bestrahlung mit hochenergetischen Protonen ( $E_P = 25\text{MeV}$ ,  $I_P = 0,1\mu\text{A}$ ,  $t = 45\text{min}$ ).

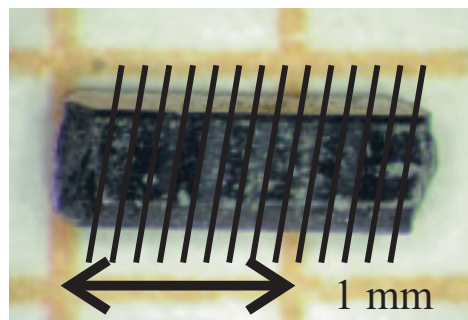


Abbildung 7.2: Optische Photographie des bestrahlten  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Einkristalls. Die Linien deuten die alternierende Abfolge von bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen an.

gibt ein ESR-Bild des bestrahlten Kristalls bei einer Temperatur von  $T = 250\text{K}$  und einem Pulsabstand von  $\tau = 1,5\mu\text{s}$  wieder. Sowohl Photographie als auch ESR-Bild weisen streifenförmige Strukturen auf, die die mikrostrukturierende Bestrahlung widerspiegeln. Die interne Bezeichnung *Projekt Zebra* entstand (Abb. 7.4) [76].

Nach den ersten Messungen direkt nach der Bestrahlung wurden die Kristalle über 30 Monate bei  $T \approx 250\text{K}$  eingelagert, um Alterungseinflüsse zu untersuchen.

## 7.2 Kristall mit modulierter Defektkonzentration

Während der ESR-Messungen des mikrostrukturierten  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Einkristalls wurde ein statischer Gradient  $G = 0,73\text{ T/m}$  parallel zum statischen Magnetfeld in  $z$ -Richtung angelegt, wobei der Kristall mit seiner Stapelachse parallel zum Gradienten ausgerichtet wurde, um eine Ortsauflösung entlang der Stapelachse und gleichzeitig eine Messung des Diffusionskoeffizienten in Hauptdiffusionsrichtung zu ermöglichen. Aufgrund des Magnetfeldgradienten ist die Larmorfrequenz abhängig von  $z$ :

$$\omega(z) = \gamma B_0 + \gamma G z. \quad (7.1)$$

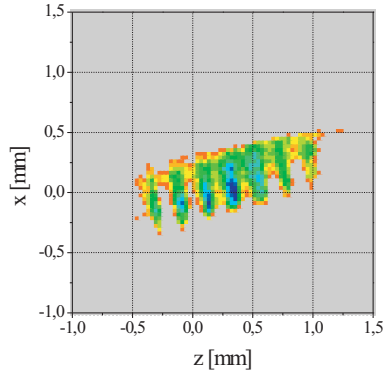


Abbildung 7.3: ESR-Bild des mikrostrukturierten Kristalls unmittelbar nach der Bestrahlung,  $T = 250\text{K}$ ,  $\tau = 1,5\mu\text{s}$ .



Abbildung 7.4: Die streifenförmigen Strukturen der gezielten Bestrahlung führten zur internen Bezeichnung *Projekt Zebra*.

Auch für dieses Experiment wurde eine Hahnsche Spinechosequenz ( $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi - \tau$ -Echo) mit einer  $\frac{\pi}{2}$ -Pulslänge von 12ns und einer Detektionsbandbreite von 200MHz verwendet. Wiederum nutzt man das Konzept des reziproken Raums mit  $\vec{k} = \frac{1}{2\pi}\gamma\vec{G}t$ , um die Ortsauflösung über eine hier eindimensionale Fouriertransformation zu erhalten:

$$\mathcal{M}(z, 2\tau) = \int S(k) e^{-i2\pi k z} dk. \quad (7.2)$$

Damit wird es möglich, das Gesamtsignal, das die Gesamtlänge des Kristalls von 1,5 mm repräsentiert, in 62 individuelle z-Scheiben (sogenannte slices) aufzulösen.

Um die Ortsabhängigkeit der ESR-Suszeptibilität unbeeinflusst von Relaxation oder Diffusion angeben zu können, ist es notwendig, die individuelle  $\tau$ -Abhängigkeit des ESR-Signals  $\mathcal{M}_i(2\tau)$  für jeden z-Slice  $i$  auf den Pulsabstand  $\tau = 0$  zu extrapolieren.

Unter der Annahme, daß das Signal aus einem Anteil  $a$  lokalisierter und einem Anteil  $1 - a$  frei diffundierender, delocalisierter Elektronenspins mit unterschiedlicher Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_{2,loc}$  bzw.  $T_{2,del}$  zusammengesetzt ist, kann man die  $\tau$ -Abhängigkeit des Signals  $\mathcal{M}_i(2\tau)$  eines einzelnen z-Slice für kurze  $\tau$ -Werte wie folgt parametrisieren:

$$\mathcal{M}_i(2\tau) = \mathcal{M}_i(0) \left[ a \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2,loc}}\right) + (1 - a) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2,del}} - \frac{2}{3}\gamma^2 G^2 D \tau^3\right) \right]. \quad (7.3)$$

Die Anpassung der experimentellen Daten nach Gl. 7.3 im Bereich von  $200\text{ns} < \tau < 10\mu\text{s}$  ermöglicht das Extrapolieren auf  $\mathcal{M}_i(\tau = 0)$  - individuell je nach Temperatur und z-Position -, Abb. 7.5 zeigt dies an einem exemplarisch ausgewählten Datensatz auf. Es wird deutlich, daß das Modell frei diffundierender und festsitzender Elektronenspins die experimentellen Daten (offene Kreissymbole) gut beschreibt. Die beiden Beiträge der

Summe aus Gl. 7.3 sind zur Veranschaulichung im Diagramm eingetragen, sie können anschaulich aufgrund der Abweichung des Signalanteils der frei diffundierenden Elektronen von einem einfachen exponentiellen Abklingen voneinander unterschieden werden.

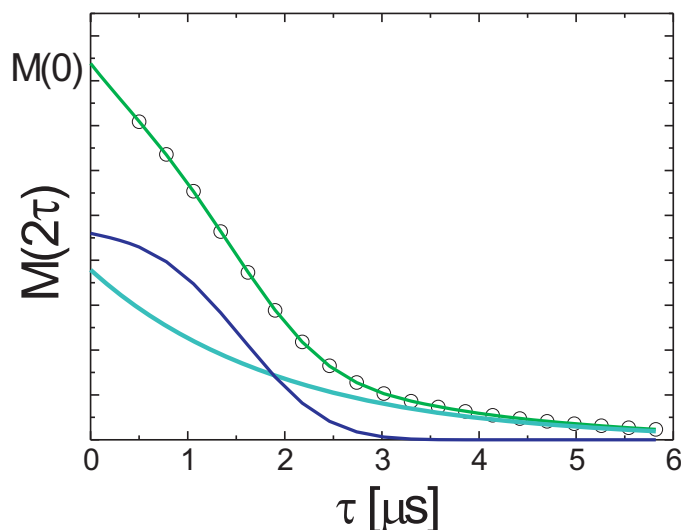


Abbildung 7.5: Beispiel für die Anpassung der individuellen  $\tau$ -Abhängigkeit des ESR-Signals  $\mathcal{M}_i(2\tau)$  eines  $z$ -slices mit einem Modell frei diffundierender und festsitzender Spins (Gl. 7.3). Die beiden Beiträge zu diesem Modell sind zur Verdeutlichung zusätzlich separat eingezeichnet, der einfache exponentielle Abfall entspricht dem Beitrag festsitzender Spins, der Beitrag der frei diffundierenden Spins hat einen zusätzlichen, von  $\tau^3$  abhängigen Exponentialterm.

Die auf diese Art und Weise berechneten ESR-Suszeptibilitäten  $\mathcal{M}_i(0)$  können als eindimensionale Projektionen aufgetragen werden. Abb. 7.6 zeigt für  $T = 250\text{K}$  den Vergleich der individuellen, normierten ESR-Suszeptibilitäten der slices des mikrostrukturierten  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Einkristalls sowohl direkt nach der Bestrahlung (runde Symbole) als auch nach 30-monatigem Alterungsprozess (quadratische Symbole). Es läßt sich ablesen, daß nicht die Bestrahlung allein, sondern nur mit der anschließenden Alterung zusammen eine Auswirkung auf die Suszeptibilität hat. Wie gezeigt werden wird, ist dies in einer anwachsenden Defektkonzentration begründet. Daß der Kristall überhaupt über einen solch langen Zeitraum gelagert werden konnte, ohne sich völlig zu zersetzen, belegt die hervorragende Kristallqualität.

Die ESR-Suszeptibilität wird durch zwei miteinander konkurrierende Spinsysteme bestimmt: Zum einen durch die Defektspins, deren Suszeptibilität einem Curie-Weiss-Gesetz folgt, außerdem durch das Leitungselektronenspinsystem. Aufgrund der unterschiedlichen Tem-

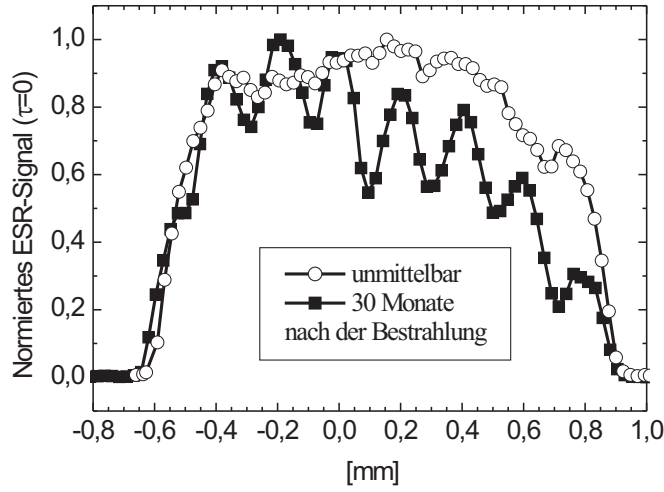


Abbildung 7.6: Die ESR-Suszeptibilität des mikrostrukturierten  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Einkristalls bei  $T = 250\text{K}$  unmittelbar und 30 Monate nach der Bestrahlung. Die Gesamtlänge des Kristalls von 1,5 mm wird hier durch 62 Slice-Datenpunkte widerspiegelt. Nur der gemeinsame Einfluß von Bestrahlung und Altern bewirkt die räumliche Variation.

peraturabhängigkeit beider Beiträge ist es möglich, durch Temperierung einen Wechsel des dominierenden Spinsystems zu erreichen (Abb. 7.7). Im Tieftemperaturbereich liefern die Curie-Defekte das ESR-Signal, während bei Temperaturen oberhalb der Peierlsübergangstemperatur  $T_P$  das Leitungselektronensystem den tragenden Anteil des ESR-Signals beiträgt. Bestrahlte Bereiche des Kristalls zeigen ein im Tieftemperaturbereich drastisch erhöhtes Signal, so daß man dort von einer erhöhten Defektkonzentration ausgehen kann. Das der Bestrahlung zugrunde liegende  $100\mu\text{m}$ -Raster kann dabei außerordentlich akkurat identifiziert werden. Eine umfassende Analyse dieses Wechselspiels beider Spinsysteme ermöglicht es darüber hinaus, die Ortsauflösung der Defektkonzentration quantitativ darzustellen, wie im folgenden gezeigt wird.

Die ESR-Suszeptibilität jedes z-Slice kann durch

$$\chi_{\text{ESR}} = \chi_{\text{Curie}} + \chi_{\text{c.e.}} \quad (7.4)$$

ausgedrückt werden.

Für die Leitungselektronenssuszeptibilität  $\chi_{\text{c.e.}}$  beschreibt oberhalb der Peierlsübergangstemperatur  $T_P$  das Lee-Rice-Anderson (LRA)-Modell die CDW-Fluktuationen, die den eigentlichen Übergang ankündigen [48]. Da die Funktion, die das Verhalten der Leitungselektronenssuszeptibilität wiedergibt, nicht analytisch vorliegt, wurde sie durch die Summe

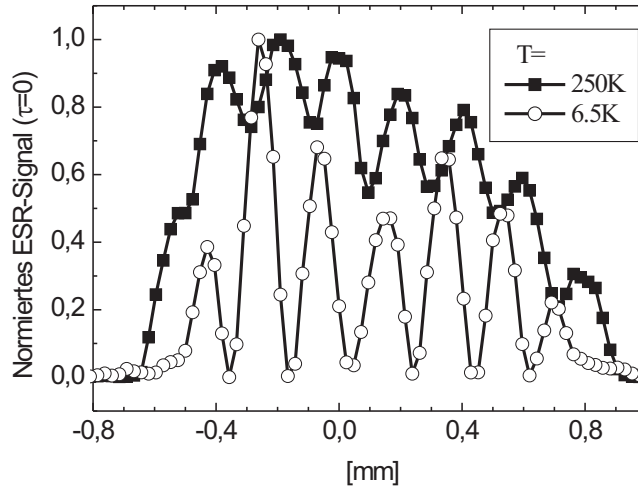


Abbildung 7.7: Das ESR-Signal gibt das  $100\mu\text{m}$ -Raster wieder. Ein Wechsel des dominierenden Spinsystems (Curie-Defekte oder Leitungselektronen) kann durch entsprechende Temperierung vorgenommen werden und bewirkt eine Kontrastumkehr. Bestrahlte Bereiche zeigen ein starkes ESR-Signal im Tieftemperaturbereich.

einer Arkustangensfunktion und eines Polynoms parametrisiert (Abb. 4.8). Durch Wahl der freien Parameter Mean-field-Temperatur  $T_{MF}$  und Pauli-Suszeptibilität  $\chi_{Pauli}$  wird das LRA-Modell an die experimentellen Daten angepasst.

Die sich unterhalb von  $T_P$  öffnende Energielücke kann für  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$  mit ausreichender Genauigkeit durch ein Modell thermisch aktivierten Paramagnetismus (Gl. 4.1) beschrieben werden[47].

Die Modelle für die Leitungselektronenssuszeptibilität in den unterschiedlichen Temperaturbereichen werden an der Stelle  $T_P$  verknüpft, somit ergibt sich:

$$\chi_{ESR} = \begin{cases} \frac{C}{T-\Theta} + \chi_{LRA}(T) & : T \geq T_P \\ \frac{C}{T-\Theta} + \chi_{LRA}(T_P) \frac{T_P}{T} \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B}\left(\frac{1}{T_P} - \frac{1}{T}\right)\right) & : T \leq T_P \end{cases} \quad (7.5)$$

Die relative Temperaturabhängigkeit von  $\chi_{LRA}$  wurde durch Anpassen der Mean-Field-Temperatur auf  $T_{MF} \approx 400\text{K}$  justiert. Die effektive Energielücke im Modell des thermisch aktivierten Paramagnetismus, das  $\chi_{ESR}(T)$  für  $T \leq T_P$  beschreibt, jedoch nicht mit der tatsächlichen Tieftemperatur-Energielücke verwechselt werden sollte, wurde zu  $\frac{\Delta E}{k_B} \approx 1000$  K bestimmt. Die Curie-Weiss-Temperatur, die die Abweichung von einem echten Curie-Gesetz angibt, liegt mit  $\Theta \approx 1,5$  K innerhalb der Unsicherheit in der Temperaturmessung. Skaliert man den aus Gl. 7.5 gewonnenen Betrag der im LRA-Modell enthaltenen Pauli-Suszeptibilität auf den für  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$  bekannten Wert von  $\chi_{Pauli} = 132,5 \times 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$  [47],

kann auch der Absolutwert der Curie-Konstante

$$C = \frac{N\gamma^2\hbar^2 S(S+1)}{3k_B} \quad (7.6)$$

bestimmt werden. Diese Prozedur wurde für jeden z-Slice separat durchgeführt und somit die räumliche Verteilung der Defektkonzentration lokalisierter Elektronenspins mit  $S = \frac{1}{2}$  und gyromagnetischem Verhältnis  $\gamma$  bestimmt. Während die mittlere Defektkonzentration durch die Bestrahlung von 0,05% sofort auf 1% anstieg, erhöhte der 30-monatige Alterungsprozess diese auf 2%. Die räumliche Verteilung der Defekte entnimmt man Abb. 7.8, im Vergleich zu den unbestrahlten Bereichen weisen die bestrahlten Streifen die dreifache Defektkonzentration auf.

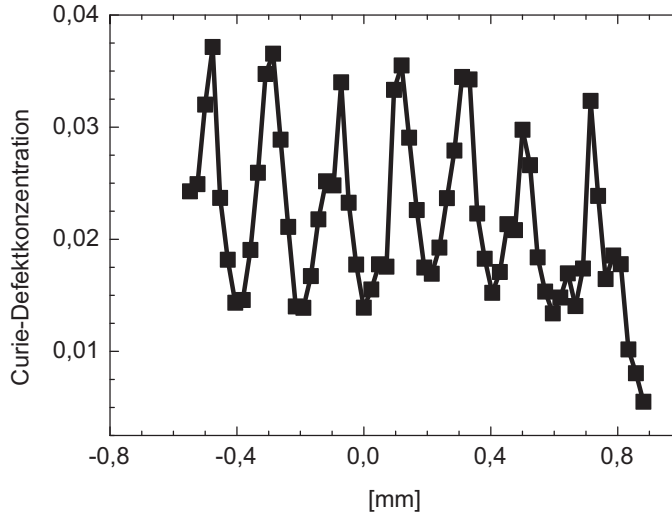


Abbildung 7.8: Ortsaufgelöste Defektkonzentration pro Formeleinheit, berechnet aus der Curie-konstanten und der Pauliususzeptibilität, Gl. 7.5 und 7.6. Die bestrahlten Bereiche weisen eine dreifach erhöhte Defektkonzentration auf.

Trotz der erhöhten Defektkonzentration konnte kein Abweichen von einem  $\frac{C}{T-\theta}$ -Gesetz der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität festgestellt werden. Würden Triplettlinien gekoppelter Spins eines Stapels zum ESR-Defektsignal beitragen, würde die ortsaufgelöste Defektkonzentration verfälscht werden, da der Abstand der Triplet-Seitenlinien  $\Delta B$  bei  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$  für  $a \parallel B_0$  maximal ist ( $T = 40\text{K} : \Delta B = 32\text{G}$ ) [37]. Um dies auszuschließen, wurde eine sorgfältige cw-ESR-Analyse bei tiefen Temperaturen durchgeführt, bei der die Existenz von Tripletsignalen ausgeschlossen werden konnte.

Die chemischen Eigenschaften von Strahlungsdefekten in organischen Leitern wurde untersucht, ist aber für  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$  nicht bekannt [55]. Als Ergebnis aus ESR-Analysen folgt, daß die detektierten lokalisierten Defekte innerhalb des Stapels Arenradikalkationen mit einer sogar längeren Relaxationszeit als die delokalisierten Elektronen sind. Gleichzeitig wird bei ihnen der bekannte  $g$ -Tensor von  $(\text{FA})_2^+\bullet$  gemessen. Im Gegensatz zu frühen Studien an Defekten [69] erhöhen die hier untersuchten Defekte die Relaxation der Leitungselektronen durch Spin-Bahn-Streuung nicht. Die Defekte, vermutlich Störungen in der Stöchiometrie, wirken sich jeweils über etwa zehn Fluoranthenmoleküle aus. Möglicherweise schlagen die Protonen während der Bestrahlung ein Fluoratom aus einigen  $\text{PF}_6$ -Ionen, das verbleibende, gasförmige  $\text{PF}_5$  diffundiert aus dem Kristall.

Eine Untersuchung mit der Messung der Overhauserschiebung als Doppelresonanzmethode könnte helfen, die elektronische Wellenfunktion der Defekte aufzuklären [77].

Zusammenfassend kann mit Abb. 7.8 festgehalten werden, daß es gelungen ist, eine Probe zu präparieren, an der an ein und demselben Kristall die Auswirkungen unterschiedlicher Defektkonzentrationen untersucht werden kann.

### 7.3 Relaxation und Diffusion

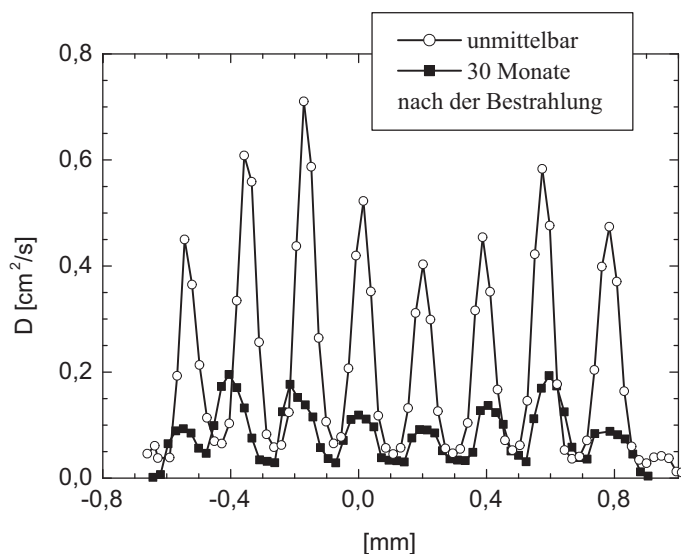


Abbildung 7.9: Die Diffusion  $D_{\parallel}$  der Elektronenspins (aus Gl. 7.3) wird durch Defekte drastisch eingeschränkt. Sowohl die räumliche als auch die zeitabhängige Erhöhung der Defektkonzentration verringert den Diffusionskoeffizienten. Somit steht diese Abbildung in voller qualitativer Übereinstimmung mit den Erwartungen, die sich aus Abb. 7.8 ergeben.

Die aufgrund der Kristallstruktur stark ausgeprägte Anisotropie der Diffusion von  $\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} > 3600$  wurde durch die Protonenbestrahlung auf unter 100 reduziert [35] [75]. Der entscheidende Einfluss der Defekte auf  $D_{\parallel}$  kann durch die Kombination von Abb. 7.8 mit Abb. 7.9 abgelesen werden. Abb. 7.9 zeigt die Diffusion in Längsrichtung orts aufgelöst in der metallischen Phase bei  $T = 250K$ , die Werte wurden durch Anpassen der individuellen  $\tau$ -Abhängigkeit der einzelnen Slices mit Gl. 7.3 ermittelt. Der Anstieg der Defektkonzentration zum einen direkt nach der Protonenbestrahlung sowie durch den Alterungsprozess schränken die Diffusion und damit die Beweglichkeit der Leitungselektronen effektiv ein, wobei neben der zeitlichen auch die räumliche Variation beobachtet werden kann. Selbst nach 30-monatigem Altern ist der Unterschied in  $D_{\parallel}$  zwischen geschädigten und ungeschädigten Regionen etwa ein Faktor 4. Da die Spins, um einen Defekt zu umgehen, den Molekülstapel mit dem eindimensionalen Leitungsband wechseln müssen, sinkt folglich die Diffusion bei erhöhter Defektkonzentration.

Die durch den Zwang für die Spins, eine wachsende Zahl von Defekte umgehen zu müssen, entstehende Verringerung der Eindimensionalität kann auch im Relaxationsverhalten beobachtet werden [54]. Unter Berücksichtigung von Hyperfeinwechselwirkung und Elliotmechanismus ergibt sich ein Minimum der Relaxationsrate über der Konzentration der Defektspins, welches auch experimentell gefunden wurde [78] [79]. Aufgrund der Quasi-Eindimensionalität des organischen Leiters  $(FA)_2PF_6$  ist der Elliotmechanismus nicht effektiv. Die vorliegenden Defektkonzentrationen übersteigen den Betrag, für den das Minimum der Spin-Spin-Relaxationsrate gefunden wurde. In den bestrahlten Bereichen des Kristalls wurden dementsprechend aufgrund der erwähnten dreidimensionalen Verknüpfung und der darausfolgenden Verstärkung des Elliotmechanismus um 40% kürzere  $T_2$ -Zeitkonstanten gemessen.

Da der Kristall mit seiner Stapelachse parallel zum statischen Magnetfeld  $B_0$  orientiert war, ist der Einfluß der Defekte auf  $T_2$  der Leitungselektronen maximal, wirkt sich jedoch nicht auf deren  $T_1$  aus [80].

Um aufzuklären, ob der erhöhte Grad der Dreidimensionalität einen Einfluß auf die Spin-Gitter-Relaxation der Defekte hat, wurden orts aufgelöste  $T_1$ -Messungen mit einem *inversion-recovery*-Experiment, also mit einer  $\pi - \tau - \frac{\pi}{2} - \delta - \pi - \delta$ -Echo-Sequenz durchgeführt [15].  $20\mu s \leq \tau \leq 2ms$  nach der Invertierung der Magnetisierung wurde diese mit einer Echofolge mit  $\delta = 500ns$  abgefragt. Statt eine Phasenkorrektur durchzuführen, die aufgrund der Ortsauflösung nicht zu befriedigenden Ergebnissen führt, wurde der Betrag des komplexen ESR-Signals ausgewertet.

Im Temperaturbereich unterhalb von  $T = 80K$ , der durch die Curie-Defekte dominiert wird, wurden zwei ESR-Signale, die anhand ihrer  $T_1$ -Relaxationszeiten unterschieden werden konnten, beobachtet, in Abb. 7.10 ist eine typische  $\tau$ -Abhängigkeit des ESR-Signals für einen z-Slice bei diesem Inversion-Recovery-Experiment aufgetragen. Die Daten können mit

$$|\mathcal{M}_i(\tau)| = \left| \mathcal{M}_i(0) \left[ 1 - 2 \left( A \exp\left(\frac{\tau}{T_{1,A}}\right) + (1 - A) \exp\left(\frac{\tau}{T_{1,B}}\right) \right) \right] \right| \quad (7.7)$$

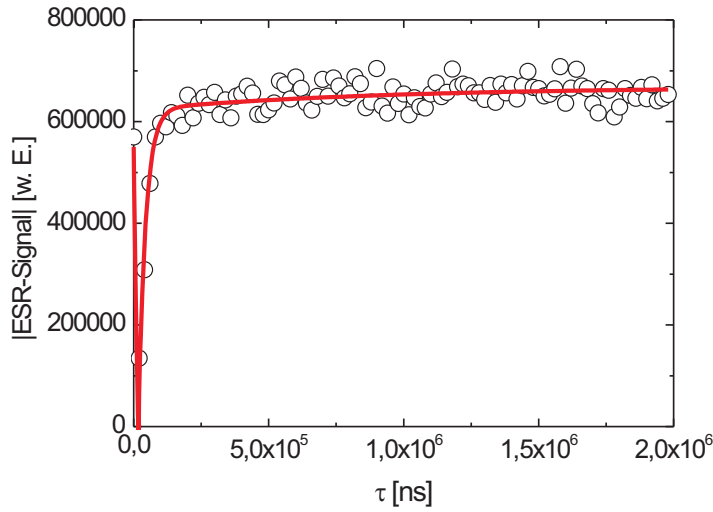


Abbildung 7.10:  $\tau$ -Abhängigkeit des Inversion-Recovery-Signals an einem exemplarisch ausgewählten  $z$ -Slice (angepasst ist der Betrag des Signals mit Gl. 7.7). Die beiden ESR-Signale mit unterschiedlichen  $T_1$ -Zeitkonstanten können verschiedenen Defekttypen zugeordnet werden.

beschrieben werden, die beiden ESR-Linien können delokalisierten Defektspins ( $T_1 \approx 30\mu s$ ) bzw. lokalisierten Bruch- und Alterungsdefekten mit einem sehr langen  $T_1$  zugeordnet werden [80]. Eine orts aufgelöste Auswertung der letztgenannten langen  $T_1$ -Zeitkonstante kann Abb. 7.11 entnommen werden. Die Differenz zwischen  $T_1^{lok} \approx 0,7$  ms und  $T_1^{lok} \approx 1,4$  ms für die Bruch- und Alterungsdefektspins in den unbestrahlten bzw. bestrahlten Bereichen weist auf eine effektivere Spin-Gitter-Relaxation in Gebieten hoher Defektkonzentration hin.

Eine Probe, die eine derartige räumliche  $T_1$ -Variation aufweist, ist hervorragend geeignet, das aus der NMR bekannte Verfahren der  $T_1$ -Filterung über die Wiederholrate auch in der ESR zu demonstrieren [12]. Abb. 7.12 verdeutlicht, daß die  $T_1$ -Filterung (kreisförmige Symbole) durch eine Wiederholzeit von  $T_R = 510\mu s$  (statt 100 ms (quadratische Symbole)) wie erwartet das Curie-Defektsignal nur in Bereichen niedriger Defektkonzentration vollständig eliminieren kann, so daß ein  $T_1$ -Kontrast erzielt werden kann.

## 7.4 Peierlsübergang

Quasi-eindimensionale Leiter mit Ladungsdichtewellen-Fluktuationen zeigen aufgrund dreidimensionaler Wechselwirkungen den Übergang zur nichtmetallischen Peierlsphase bei endlichen Temperaturen  $T_P$ . Neuere theoretische Modelle, die auf Monte-Carlo-Simulationen,

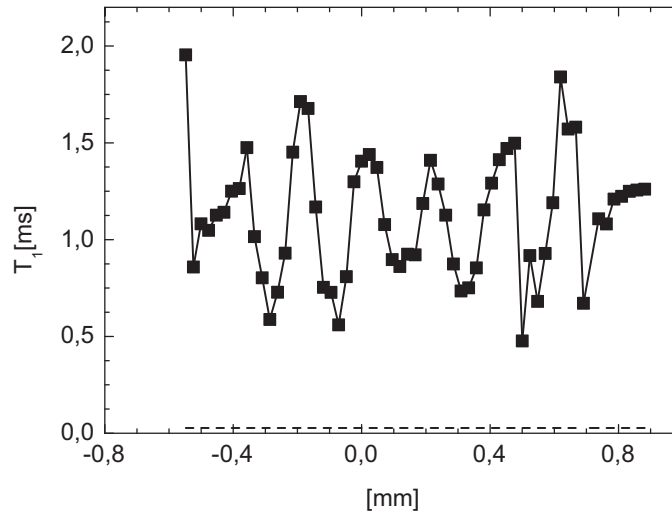


Abbildung 7.11:  $T_1$ -Relaxation bei  $T = 80\text{K}$ . Die schnelle Spin-Gitter-Relaxation für die nicht-lokalisierten Defekte ( $T_1 \approx 30\mu\text{s}$ ) ist als gestrichelte Linie angedeutet. Für die lokalisierten Defekte gilt: Bereiche hoher Defektkonzentration weisen eine effektivere Spin-Gitter-Relaxation auf als solche niedriger Konzentration.

exakter Diagonalisierung und semi-numerischen Ansätzen basieren, sagen voraus, daß  $T_P$  durch eine erhöhte Defektkonzentration erniedrigt wird [71] [72] [73] [74].

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist für bestrahlte, defektreiche (quadratische Symbole) und unbestrahlte Bereiche mit niedriger Defektkonzentration (runde Symbole) in Abb. 7.13 abgebildet. Sie wird wesentlich von einem strukturellen Verdrehübergang mit  $T_{St} \approx 200\text{K} > T_P$  und nicht durch den Peierlsübergang selbst geprägt, wie am Absinken des Diffusionskoeffizienten in den unbestrahlten Bereichen bereits oberhalb von  $T_P$  deutlich wird [39][22]. Das entsprechende Absinken des Diffusionskoeffizienten in den bestrahlten Bereichen erst unterhalb von  $T \leq 170\text{K}$  weist darauf hin, daß dieser strukturelle Phasenübergang zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Da im Gegensatz zum Peierlsübergang der strukturelle Phasenübergang nicht in der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit abzulesen ist, muß eine röntgenographische Untersuchung an Kristallen unterschiedlicher, aber homogener Defektkonzentration dies abschließend klären.

Um den Einfluß der Defekte auf den Peierlsübergang analysieren zu können, ist die Temperaturabhängigkeit der normierten ESR-Suszeptibilität individueller Slices des Kristalls in Abb. 7.14 gezeigt. Dieses Bild bildet in Zusammenhang mit Abb. 7.8 den experimentellen Nachweis der oben angeführten theoretischen Modelle. Die Kurven mit den kreisförmigen

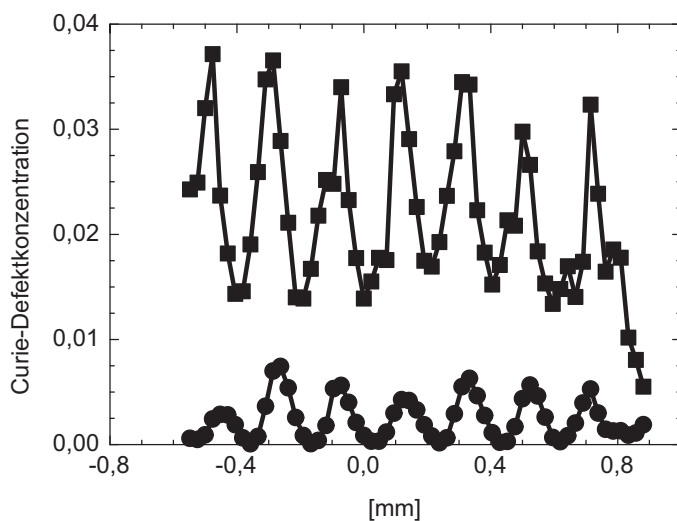


Abbildung 7.12: Gesamte und  $T_1$ -gefilterte (quadratische und kreisförmige Symbole) Konzentration der Curie-artigen Defekte ( $SRT=100\text{ms}$  bzw.  $510\mu\text{s}$ ).

gen Symbolen zeigen für fünf exemplarisch ausgewählte Slices das Verhalten der nicht bestrahlten Bereiche, die einen geringen Defektanteil aufweisen. Der Peierlsübergang mit dem einhergehenden Abfall der ESR-Intensität ist deutlich sichtbar. Die Anpassung eines Datensatzes nach Gl. 7.5 ist als dicke, durchgezogene Linie ebenfalls eingetragen.

Im Gegensatz dazu zeigen die Bereiche mit hoher Defektkonzentration im Bereich von  $T_P$  eine nahezu konstante ESR-Suszeptibilität, wie die Kurven mit den quadratischen Symbolen für fünf z-Slices mit hoher Defektkonzentration belegen.

Im Gegensatz zum strukturellen Phasenübergang kann der Peierlsübergang über die Messung der Leitfähigkeit nachgewiesen werden. Um das ESR-Ergebnis, daß probenunabhängig durch eine orts aufgelöste ESR-Analyse an einem mikrostrukturierten Kristall erzielt werden konnte, abzusichern, wurde dies an einer homogen bestrahlten  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Probe (Curie-Defektgehalt 1%) genutzt. Dazu wurde die Temperaturabhängigkeit der Mikrowellenleitfähigkeit in Stapelrichtung (Abb. 7.15) genutzt, die bei einer Frequenz von  $\nu = 10,2\text{ GHz}$  mit der Störkörpermethode gemessen wurde. Eine Beschreibung des experimentellen Aufbaus findet sich in [81], die Auftragung der Daten zur Analyse nach [46] ist in Abb. 7.16 gezeigt. So konnte nachgewiesen werden, daß die Peierlsübergangstemperatur um über 50 K auf  $T_P = 131\text{ K}$  herabgesetzt ist.

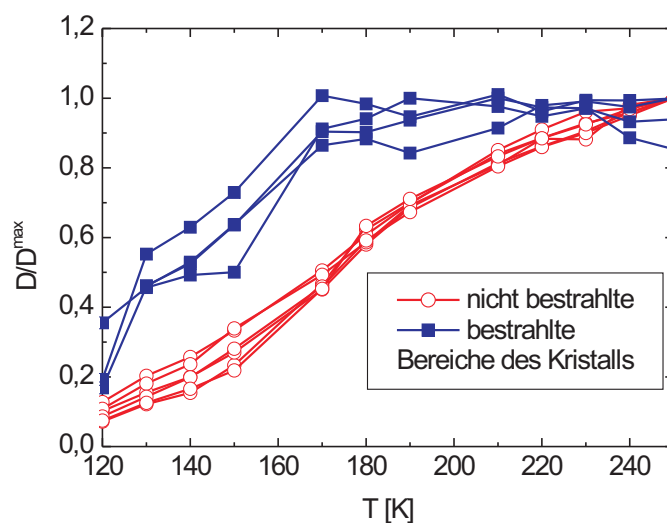


Abbildung 7.13: Temperaturabhängigkeit des normierten Elektronenspin-Diffusionskoeffizienten für exemplarisch dargestellte bestrahlte (quadratische Symbole) und unbestrahlte (runde Symbole) Bereiche. Der Verlauf könnte ein Hinweis für die Verschiebung des strukturellen Phasenübergangs zu tiefen Temperaturen hin aufgrund erhöhter Defektkonzentration sein.

## 7.5 Zusammenfassung

Die Defektkonzentration eines  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalls konnte durch Protonenbestrahlung durch ein Raster und anschließendes Altern so eingestellt werden, daß sich ein streifenförmiges Muster der Defektkonzentration mit einer Streifenbreite von  $100\mu\text{m}$  ergibt, wie mit orts aufgelöster ESR nachgewiesen werden konnte. In Kombination mit dieser Probe mit räumlich modulierter Defektkonzentration ermöglichte eindimensionale ESR-Bildgebung, die Defektabhängigkeit von Elektronenspindiffusionskoeffizienten, Spin-Gitter-Relaxationszeit und Spin-Spin-Relaxationszeit zu untersuchen. Darüber hinaus konnte erstmalig in einem temperaturabhängigen, orts aufgelösten ESR-Experiment die theoretische Vorhersage, daß der Peierlsübergang durch erhöhte Defektkonzentration unterdrückt wird, bestätigt werden. Somit ist der Nachweis erbracht, daß Spin-Diffusion und Peierlsübergang in einem organischen Leiter über die Defektkonzentration gezielt manipuliert werden können.

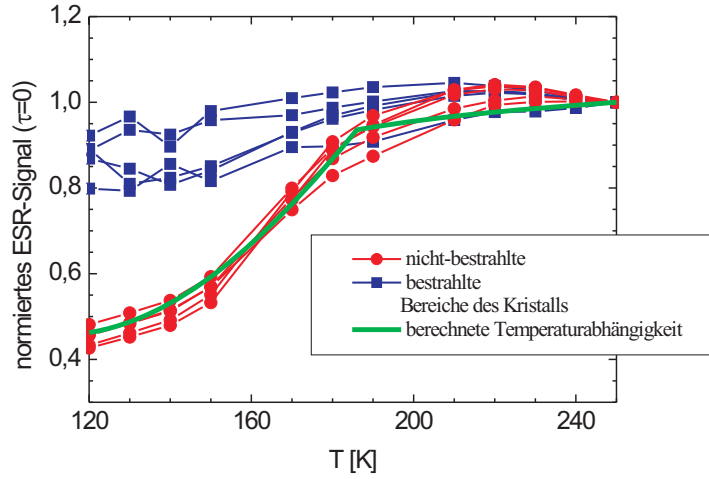


Abbildung 7.14: Dieses Diagramm dient in Kombination mit Abb. 7.8 zur experimentellen Bestätigung der Unterdrückung des Peierlsübergangs durch erhöhte Defektkonzentrationen. Durch Vergleich der Temperaturabhängigkeit der normierten ESR-Suszeptibilität zwischen bestrahlten und unbestrahlten Bereichen wird die Unterdrückung des Peierlsübergangs durch einen hohen Defektanteil deutlich. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung eines Datensatzes mit Gl. 7.5.

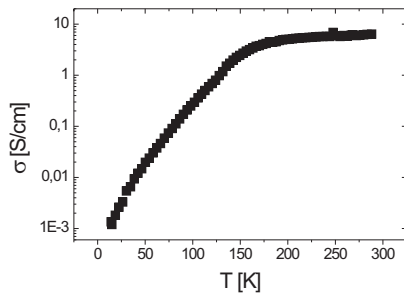


Abbildung 7.15: Temperaturabhängigkeit der Mikrowellenleitfähigkeit eines homogen bestrahlten  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalls in Stapelrichtung ( $\nu = 10,2$  GHz, Defektkonzentration 1% pro Formeleinheit)

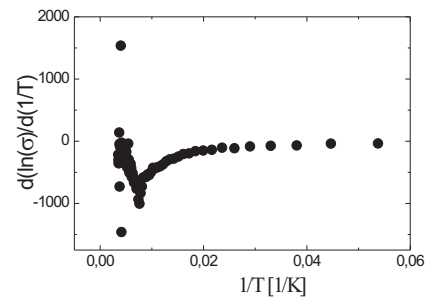


Abbildung 7.16: Eine sorgfältige Analyse der Daten nach [46] zeigt, daß  $T_P$  auf 131K abgesenkt ist.

# Kapitel 8

## Nachweis von elektronischem Strom

### 8.1 Abbildung von Strömen mittels magnetischer Resonanz

In der medizinischen Bildgebung und anderen Anwendungen der Kernspinresonanztomographie ist die Abbildung von Strömungen eine wichtige Methode [82] [83]. Als Beispiel dienen Abb. 8.1 und 8.2, die den Strom des menschlichen Blutes darstellen. Bereits 1951, also lange vor der Entwicklung der NMR-Bildgebung wurde der Einfluß von Strömungen auf das NMR-Signal beschrieben [84], die Phasenverschiebung, die die Bewegung von Spins entlang eines Magnetfeldgradienten bewirkt, wurde durch Hahn 1960 nachgewiesen [85]. Methoden, die diese Phasenverschiebung zur Detektion von Strömungen nutzen, werden in der NMR-Bildgebung eingesetzt [86] [87]. Den mittels NMR abgebildeten Strömungen ist gemein, daß die detektierten Spins, in der Regel Protonen, sich konvektiv mit einer Flüssigkeit bewegen.

Im Gegensatz dazu soll, begünstigt durch die geringe Spin-Bahnkopplung und die daraus resultierende verhältnismäßig langsame Relaxation der Leitungselektronen in  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$  elektrischer oder besser elektronischer *Leitungselektronenstrom* mittels ESR nachgewiesen werden.  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle wurden im Resonator kontaktiert, um den Leitungselektronen während der ESR-Experimente einen zu detektierenden Driftstrom aufzuprägen.

Die effektive Ladungsträgerkonzentration von  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$  beträgt  $n(T = 250\text{K}) = 3 \cdot 10^{25} \frac{1}{\text{m}^3}$ , die Beweglichkeit der Leitungselektronen bei  $T = 250\text{K}$   $\mu \approx 10^{-2} \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$  [89]. Beim Kontaktieren der Kristalle traten Widerstände der Größenordnung  $R \approx 60\Omega$  für Kristalle der Länge  $l \approx 2\text{mm}$  auf.

Die experimentelle Bestimmung der elektronischen Driftgeschwindigkeit soll zu einer umfassenden Analyse des Systems der Leitungselektronen auch mit Hilfe der Diffusionskoeffizienten parallel und senkrecht zur Hauptdiffusionsrichtung beitragen. Dieses soll in der Dissertation von D. Saez de Jauregui<sup>1</sup> vorgestellt werden. Aufgrund der messtechnischen Schwierigkeiten bei der Erfassung der Querdiffusion wird dafür ein experimenteller Ansatz

---

<sup>1</sup>Physikalisches Institut, Universität Karlsruhe (TH)



Abbildung 8.1: NMR-Bild eines drei Wochen alten Kindes. Die verwendete Pulssequenz erzeugt einen zusätzlichen Kontrast aufgrund der Blutbewegung, so daß der Aortenbogen (siehe Pfeil) identifiziert werden kann.

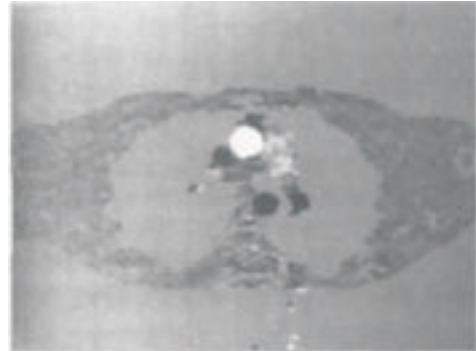


Abbildung 8.2: Horizontaler Schnitt durch den Aortenbogen aus Abb. 8.3 mit quantitativer Darstellung der Bewegung, detektiert über eine Phasenverschiebung des NMR-Signals. Gewebe ohne Bewegung ist in einer mittleren Graustufe dargestellt, Bewegung in die eine (andere) Richtung ist durch hellere (dunklere) Grautöne angedeutet, so daß *aorta ascendens* und *aorta descendens* unterschieden werden können. Aus [88]

gewählt, bei dem die Defektkonzentration in den Kristallen künstlich erhöht (siehe Kap. 7) und dadurch die Querdiffusion verstärkt wird, so daß eine Extrapolation auf Defektkonzentration null möglich ist.

## 8.2 Prinzip

Das Detektieren von Strömungen in der magnetischen Resonanz über die Phasenverschiebung ist über bipolare, strömungskodierende Gradienten möglich und in der NMR etabliert [87]. Für die ESR an Leitungselektronen war der Nachweis bis jetzt noch nicht gelungen, basiert aber auf einem identischen Konzept. Dieses Prinzip der bipolaren Gradienten ist in Abb. 8.3 gezeigt. Unter der Annahme sich nicht bewegendes Spins führt der erste Gradientenpuls zu einem Dephasieren, das jedoch durch den nach der Zeit  $t'$  folgenden invertierten Gradientenpuls wieder aufgehoben wird. Ist den Spins jedoch ein Driftstrom mit einer Geschwindigkeitskomponente  $v$  parallel zum Gradienten aufgeprägt, variieren Ort und damit Magnetfeldstärke sowie Larmorfrequenz der Spins, so daß eine Phasenverschiebung  $\Delta\phi$  proportional zur Ortsänderung in Gradientenrichtung  $d = v(t' + T)$  sowie zu Amplitude  $G$

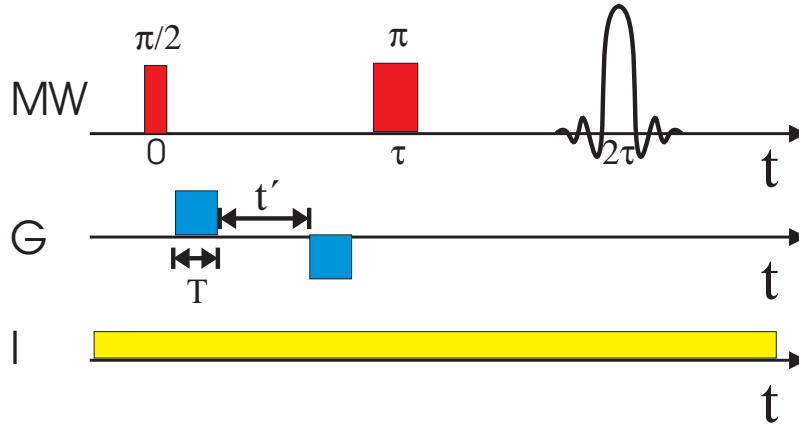


Abbildung 8.3: Schematische Darstellung der Pulssequenz mit bipolaren Gradientenpulsen. Dadurch resultiert eine Phasenverschiebung des Hahnschen Echos nur bei Bewegung der Spins (siehe Text).

und Dauer  $T$  des Gradienten auftritt, man erhält also

$$\Delta\phi(2\tau) = -\gamma v(t' + T)GT. \quad (8.1)$$

Diese Pulsfolge mit bipolaren Gradientenpulsen nach [87] ist Grundlage der weiteren Überlegungen, die in enger Zusammenarbeit mit Noam Kaplan<sup>2</sup> durchgeführt wurden. Wesentliches Problem beim Detektieren von elektrischem Strom mittels des beschriebenen Verfahrens sind die aufgrund des Stroms in Kristall und Zuleitung entstehenden zusätzlichen Magnetfeldgradienten. Der Einfluß dieser Gradienten ist so groß, daß Versuche, über ihren Einfluß auf das NMR-Signal von Protonen Stromverteilungen in wasserhaltigen Proben nachzuweisen, unternommen werden [90].

Für den direkten Nachweis des Leitungselektronenstroms mit ESR sind diese zusätzlichen Gradienten, die nicht bekannt und deshalb einer nachträglichen Korrektur nicht zugänglich sind, jedoch unerwünscht. Um diese deshalb zu eliminieren, bietet sich ein Differenzexperiment an, dessen Pulsfolge in Abb. 8.4 prinzipiell skizziert ist. Zusätzlich zur bereits beschriebenen Vorgehensweise wird dabei im Anschluß das Experiment mit einem Vorzeichenwechsel der Gradientenpulse wiederholt. In beiden Experimenten wird jeweils eine Phasenverschiebung  $\Delta\phi^+$  bzw.  $\Delta\phi^-$  detektiert. Da die unerwünschten Gradienten aufgrund des Stroms durch den Vorzeichenwechsel der bipolaren Gradientenpulse nicht verändert werden, wird in der Differenz

$$\Delta\phi^+ - \Delta\phi^- = -2\gamma v(t' + T)GT \quad (8.2)$$

ihr Einfluß auf die Phasenverschiebung aufgehoben.

Folgende Überlegungen erleichtern die experimentelle Umsetzung der Pulssequenz bei gleich-

<sup>2</sup>Racah Institute of Physics, Hebrew University, Jerusalem, Israel

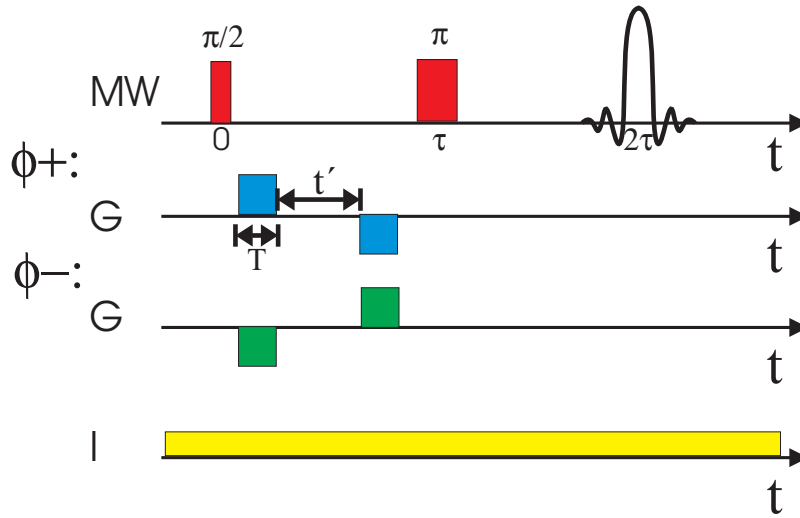


Abbildung 8.4: Schema der Pulssequenz eines Differenzexperiments. Ein solches ist notwendig, da durch den Leitungselektronenstrom, der nachgewiesen werden soll, unbekannte Gradienten entstehen, die durch die Differenzbildung eliminiert werden.

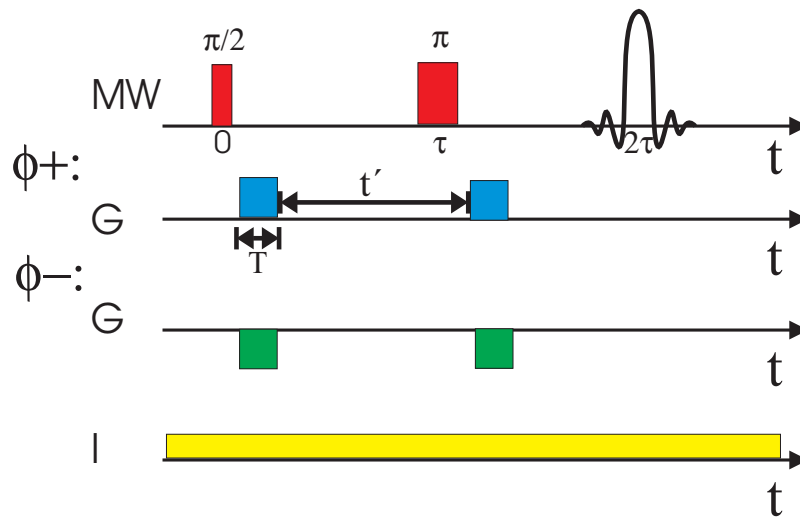


Abbildung 8.5: Im Vergleich zu Abb. 8.4 modifizierte Pulssequenz. Durch das Verschieben des zweiten Gradientenpulses in die Refokussierphase nach dem  $\pi$ -Puls kann dieser ohne Invertierung gesetzt werden.

zeitiger Minimierung des Pulsabstands  $\tau$ : Legt man den zweiten strömungskodierenden Gradienten erst nach dem  $\pi$ -Puls an, wird der refokussierende Effekt ohne eine Invertierung innerhalb der Pulssequenz erzielt (Abb. 8.5). Da auf eine Temperierung der Probe und damit auf einen Metallkryostaten nicht verzichtet werden kann, bietet es sich an, soweit möglich auf kurze, gepulste Gradienten zu verzichten. Deshalb wurde für den Nachweis elektrischer Ströme mittels der Methode der Phasenverschiebung die Pulssequenz wie in Abb. 8.6 modifiziert, und statt zweier Gradientenpulse statische Gradienten gewählt. Die resultierende Phasenverschiebung erhält man aus folgender Überlegung:

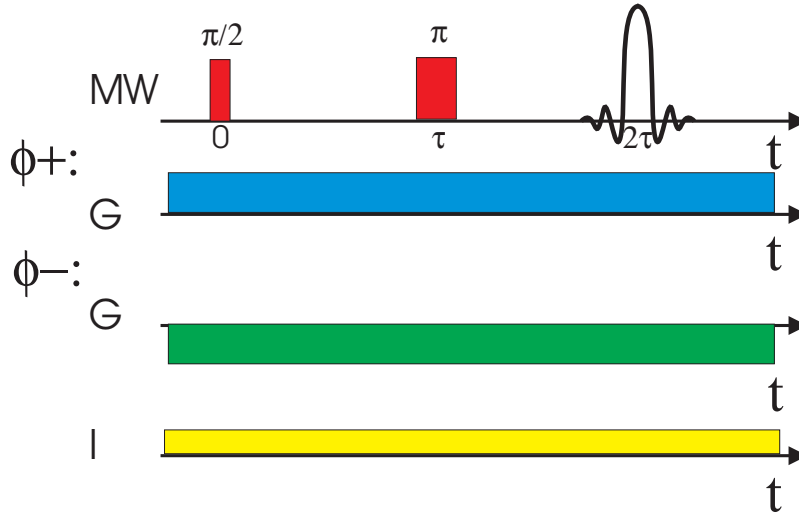


Abbildung 8.6: Schematische Darstellung der Pulssequenz des Differenzexperiments, das zum Nachweis der Leitungselektronendriftgeschwindigkeit führte. Im Vergleich zu Abb. 8.5 sind die stromkodierenden Gradienten während des Experiments statisch.

Ignoriert man zunächst die unerwünschten Zusatzgradienten aufgrund des elektrischen Stroms, führt der während des Experiments statische Strömungskodiergradient zu einem orts- und damit aufgrund der Driftbewegung für einen Elektronenspin zeitabhängigen Magnetfeld (o. B. d. A. gelte  $z(t=0) = 0$ )

$$B(z(t)) = B_0 + vtG \quad (8.3)$$

und einer entsprechenden Larmorfrequenz

$$\omega(t) = \omega_0 + \gamma vtG. \quad (8.4)$$

Der daraus resultierende Frequenzunterschied zur Zeit  $t$

$$\Delta\omega(t) = \omega(t) - \omega_0 = \gamma vtG \quad (8.5)$$

führt bis zum  $\pi$ -Puls bei  $t = \tau$  zu einer Phasenverschiebung

$$\Delta\phi(\tau) = \int_0^\tau \gamma v G t dt = \frac{1}{2} \gamma v G \tau^2. \quad (8.6)$$

Für  $t \geq \tau$ , also in der Refokussierungsphase, müssen die Beiträge der Phasenverschiebung mit dem entgegengesetzten Vorzeichen berücksichtigt werden:

$$\Delta\phi(t) = \frac{1}{2} \gamma v G \tau^2 - \int_\tau^t \gamma G v t' dt' \quad (8.7)$$

$$\text{und damit } \Delta\phi(2\tau) = -\gamma G v \tau^2, \quad (8.8)$$

so daß für das Differenzexperiment gilt

$$\Delta\Phi \equiv \Delta\phi^+(2\tau) - \Delta\phi^-(2\tau) = -2\gamma G v \tau^2. \quad (8.9)$$

Da die Phase in einem ESR-Experiment fest, aber beliebig gewählt wird, wird für  $I = 0$   $\Delta\Phi \equiv 0$  festgelegt.

Die experimentellen Details zur Detektion dieser Phasenverschiebung sind im nächsten Abschnitt beschrieben.

### 8.3 Experimentelle Details zum Nachweis von elektronischem Strom

Die Gradienten zur Stromkodierung werden durch die im dielektrischen Resonator befindliche Gradientenspule erzeugt. Eine schematische Skizze des verwendeten Probenkopfs ist in Abb. 8.7 abgebildet. Die zu untersuchenden Kristalle werden mit Vakuumfett auf dem drei Millimeter breiten Plättchen fixiert. Die Geometrie ist bestimmt durch den im dielektrischen Resonator zur Verfügung stehenden Raum. Die Zuleitungen zur Kontaktierung sind durch Kupferleiterbahnen direkt auf dem Probenträger aufgebracht. So werden Vibrationen der stromführenden Teile minimiert und die damit verbundenen Zusatzgradienten reproduzierbar, damit die in Kap. 8.2 erläuterte Differenzmessung gelingen kann. Die eigentliche Kontaktierung an die  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle erfolgt über  $25\mu\text{m}$  starke Golddrähte [91]. Diese Drähte werden mit *Dotite Paint*<sup>3</sup> an den Stirnflächen des Kristalls befestigt, einem Graphitkleber, dem 2-Butoxylethylacetat als Lösungsmittel beigemischt und - um den Kristall nicht zu schädigen - direkt nach dem eigentlichen Klebevorgang durch Evakuieren auf 0,2 bar wieder entzogen wurde. Die ESR-Experimente wurden in Heliumatmosphäre durchgeführt. Um optimale Kontaktierungsergebnisse zu erzielen, wurde die Oberfläche der Kristalle vor dem Kontaktieren mit Essigsäureethylester abgewaschen, der durch Überblasen mit trockenem Stickstoff wieder entfernt wurde.

Um die thermische Belastung der Kristalle aufgrund des Stroms so gering wie möglich zu halten, wurden die Experimente bei  $T = 250$  K durchgeführt. Aus dem gleichen Grund

---

<sup>3</sup>Dotite Paint, XC 12 Carbon, Firma Jeol, Jeol Part No. 423002970



Abbildung 8.7: *Prinzipskizze des Probenträgers zum Nachweis elektrischen Stroms. Der Kristall befindet sich auf einer länglichen, 3mm schmalen Platine, auf der die Zuleitungen durch Kupferleiterbahnen starr realisiert sind. Die eigentliche Kontaktierung erfolgt über 25 $\mu$ m Golddrähtchen, die mit Graphitpaste an die Stirnflächen des Kristall angeklebt wurden.*

wurde der Strom durch den Kristall nur gepulst für jeweils 200 $\mu$ s etwa alle 20 ms angelegt (Abb. 8.8). Dazu wurde ein bipolarer Verstärker<sup>4</sup> verwendet. Das Oszilloskopbild zeigt gleichzeitig den Zeitverlauf des invertierbaren Gradienten, der ebenfalls in Pulsen zu 200 $\mu$ s Länge geschaltet wurde. Diese Zeitspanne ist aber auf die Länge des eigentlichen ESR-Experiments ( $\tau = 500$  ns) bezogen als quasistatisch zu bezeichnen. Für die verwendeten quasistatischen Gradienten gilt  $G = 0,2 - 0,7 \frac{T}{m}$ . Die für das schnelle Schalten von Strömen durch Induktivitäten charakteristischen An- und Abklingflanken konnten durch Verwendung einer dynamischen Spannungsoptimierung<sup>5</sup> weitgehend unterdrückt werden, sie sind in Ansätzen in Abb. 8.8 zu erkennen, haben aber keinen Einfluß auf die eigentliche Messung. Der Strom durch den Kristall wurde über die an einem seriell geschalteten Widerstand ( $R = 5\Omega$ ) abfallende Spannung, der Strom durch die Gradientenspule über ein induktives Messsignal ( $1mV \cong 2mA$ ) bestimmt.

Das Einbringen der stromführenden Zuleitungen reduzierte die Güte des abgestimmten Resonators auf  $Q \approx 500$ , da für gepulste ESR-Experimente die Güte jedoch ohnehin künstlich herabgesetzt wird, ist dies keine experimentelle Einschränkung. Verwendet wurde die in Abb. 8.6 skizzierte Pulssequenz mit einem Pulsabstand von  $\tau = 500$  ns und einer  $\frac{\pi}{2}$ -Pulslänge von 16ns.

<sup>4</sup>HP6825A Power Amplifier

<sup>5</sup>Toellner TOE8515

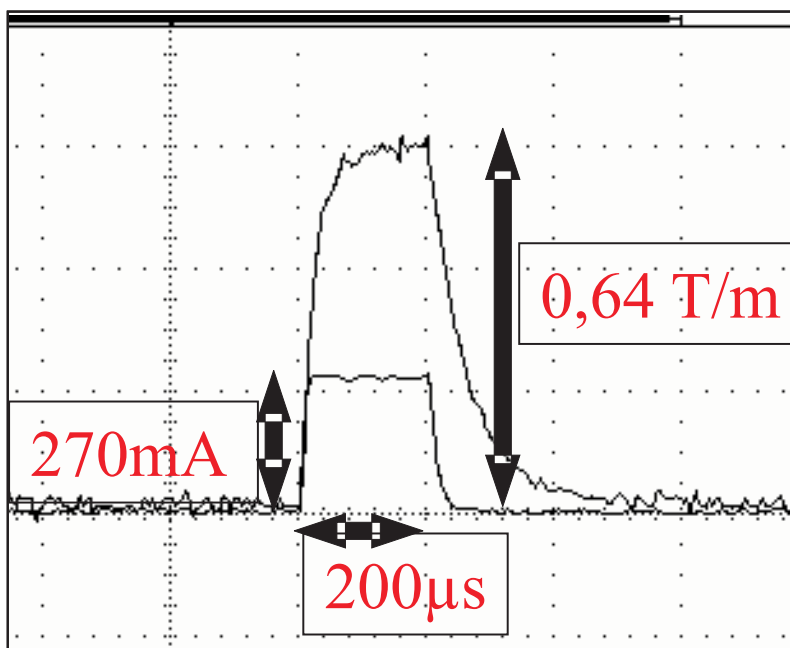


Abbildung 8.8: Oszilloskop-Darstellung. Kanal 1 zeigt den Strom durch den Kristall, der hier 270mA beträgt, Kanal 2 den Strom durch die Gradientenspule, dessen Maximum hier einem Gradienten von  $G = 0,64 \frac{T}{m}$  entspricht. Beide Ströme wurden, um thermische Überlastung von Kristall und Gradientenspule zu verhindern, in Pulsen mit jeweils 200 $\mu$ s Länge geschaltet.

## 8.4 Ergebnisse

Allein das Kontaktieren der Kristalle mit der Graphitpaste ohne Stromfluß zeigt keine Auswirkung auf das ESR-Bild. Der Graphitkleber schirmt das eingestrahlte Wechselfeld nicht ab. Auch kommt es innerhalb des relevanten Zeitraums von 72h nach dem Kontaktieren nicht zu Beeinträchtigungen des ESR-Signals aufgrund etwaiger chemischer Reaktionen. Nach dem Kontaktieren der Kristalle wurden typische Kontaktwiderstände von  $R \approx 60\Omega$  gemessen. Bei Anlegen eines elektrischen Stroms, beispielsweise auch für die Widerstandsmessung, ordnet sich die Graphitpaste derart um, daß weitere Molekülstapel als Leitungskanäle des Kristalls kontaktiert werden und der Widerstand häufig noch etwas absinkt. Die Kontakte blieben über mehrere Tage und bei Stromstärken bis  $I \approx 270\text{mA}$  stabil. Bei Überschreiten einer kritischen Stromstärke wurde ein sprunghafter Anstieg des Kontaktwiderstandes auf einige  $k\Omega$  beobachtet.

Zur Demonstration dieses Effekts dient ein Projektionsrekonstruktions-ESR-Bild eines  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalls nach Überschreiten der kritischen Stromstärke (Abb. 8.9). Der Kontaktwiderstand stieg sprunghaft von  $R = 60\Omega$  auf  $R = 2,4k\Omega$  an.

Das ESR-Bild belegt, daß der Kristall dabei an den Stellen der Kontaktierung so geschädigt wurde, daß von dort kein Leitungselektronen-Signal mehr detektiert werden konnte. Der

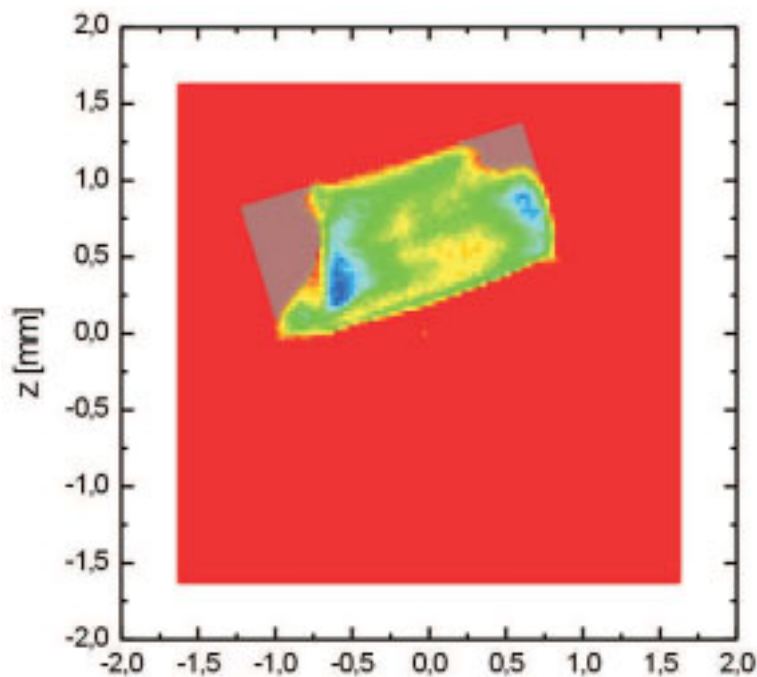
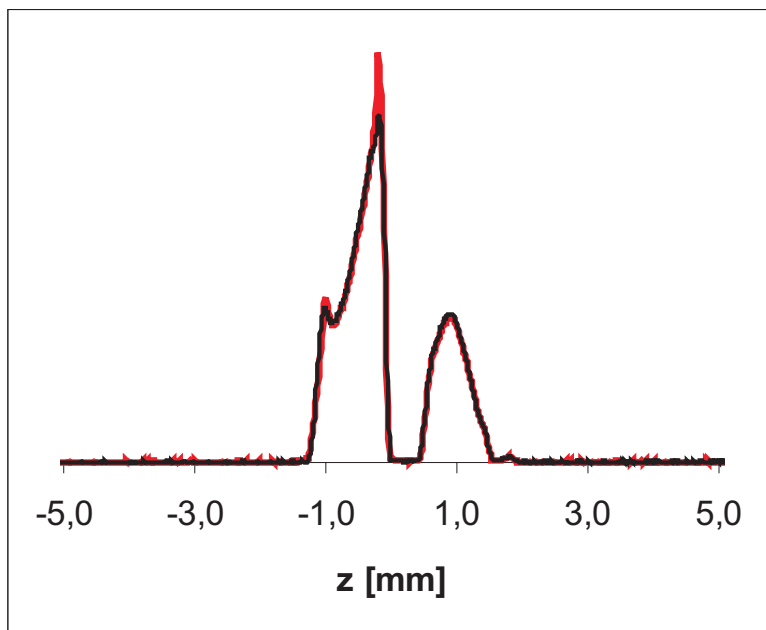


Abbildung 8.9: ESR-Bild eines  $(FA)_2PF_6$ -Kristalls bei Raumtemperatur nach Überschreiten einer kritischen Stromstärke ( $I = 270\text{mA}$ ). Der Umriß des Kristalls wird durch die beiden grau hinterlegten Bereiche komplettiert. An diesen Stellen wurde der Kristall mit Graphitkleber kontaktiert und durch den Strom derartig geschädigt, daß von dort kein ESR-Signal mehr detektiert werden kann.

ursprüngliche Umriß des Kristalls ist grau hinterlegt.

Um den Effekt der Phasenverschiebung nach Gl. 8.9 nachzuweisen, wurde eine Probe aus zwei  $(FA)_2PF_6$ -Kristallen derart präpariert, daß nur einer der beiden Kristalle stromdurchflossen ist, in der eindimensionalen Spindichteprojektion der Anordnung (Abb. 8.10) ist dies der rechte Kristall. An diesem Diagramm kann auch abgelesen werden, daß der Strom ( $I = 40,9\text{ mA}$ ) in Zuleitungen und (dem rechten!) Kristall zusätzliche Gradienten bewirkt, die zu einer Verzerrung der Spindichteprojektion führen. Allerdings ist diese Verzerrung nicht zu groß, als daß man die Signalanteile beider Kristalle nicht trennen könnte. Deshalb war es möglich, die Phasenverschiebung durch eine rudimentäre Ortsauflösung für beide Kristalle separat zu bestimmen. Dazu wurde das Zeitsignal des Spinechos in den Frequenzraum transformiert, die Signalanteile gemäß Abb. 8.10 getrennt und separat rücktransformiert. Für das Signal beider Kristalle wurde die Phasenverschiebung zum Zeitpunkt  $t = 2\tau$  und daraus nach Gl. 8.9 die Driftgeschwindigkeit bestimmt.

Durch die Aufspaltung des Signals in zwei Anteile war es möglich, festzustellen, daß die Phasenverschiebung tatsächlich aus dem Signalanteil des stromführenden Kristalls stammt.



Abbildungung 8.10: Eindimensionale Spindichteprojektion zweier  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle (schwarz), nur der rechte ist stromdurchflossen ( $I = 40,9\text{mA}$ ). Der Strom durch Zuleitungen und den rechten Kristall bewirkt Zusatzgradienten und deshalb kleine Verzerrungen in der Projektion (rot) ( $G = 0,66\text{ T/m}$ ,  $T = 250\text{K}$ ).

Über die - nicht zu erwartende - gemessene Phasenverschiebung des Signals des linken Kristalls ( $0,37^\circ$ ) kann der Fehler der orts aufgelösten bestimmten Phasendifferenz abgeschätzt werden. Für einen Stromfluß von  $I = 40,9\text{mA}$  ergibt sich eine Phasenverschiebung des Signals des stromdurchflossenen Kristalls von  $\Delta\Phi = 1,82^\circ \pm 0,37^\circ$  mit einem Fehler von etwa 20 %. Diese Phasenverschiebung rührt von einer elektronischen Driftgeschwindigkeit von  $v_D = 0,5\frac{\text{m}}{\text{s}}$  her. Abb. 8.11 stellt dieses Ergebnis graphisch dar und zeigt, daß das Experiment, Leitungselektronenstrom über die Phasenverschiebung des ESR-Signals nachzuweisen, gelungen ist.

Um die Genauigkeit für eine stromabhängige Serie von Messungen zu erhöhen, wurde die Driftgeschwindigkeit der Leitungselektronen des in Abb. 8.9 gezeigten  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristall *integral* bestimmt. Die Auswertung der integralen Messung verzichtet zum einen auf die Fourieranalyse, zum anderen ermöglicht das kleinere Probenvolumen - ein statt zwei Kristalle - das Verwenden eines größeren Gradienten (hier  $G = 0,96\frac{\text{T}}{\text{m}}$ ).

In Abb. 8.12 ist die Phasenverschiebung über der Stromstärke aufgetragen, Abb. 8.13 zeigt die zugehörigen Driftgeschwindigkeiten, der Datenpunkt nahe Null beruht auf einer tatsächlichen Messung.

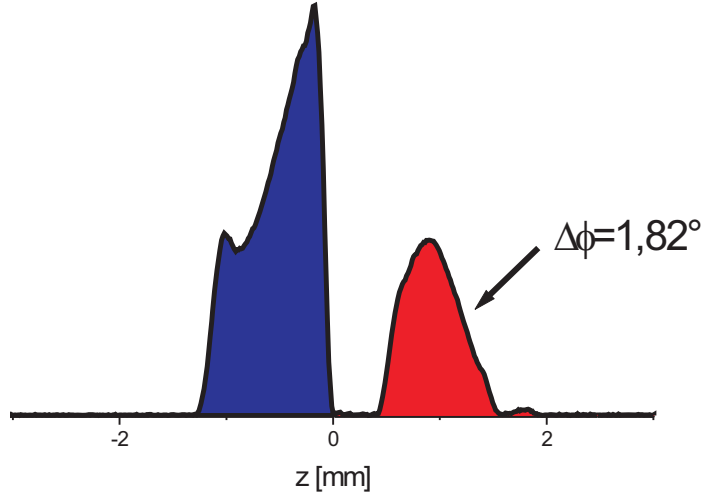


Abbildung 8.11: Eindimensionale Spindichteprojektion der  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle aus Abb. 8.10, rot eingefärbt ist die nur im rechten, stromdurchflossenen Kristall gemessene Phasenverschiebungsdifferenz von  $\Delta\Phi = 1,82^\circ$ , die einer Driftgeschwindigkeit von  $v_D = 0,5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  entspricht. ( $I = 40,9 \text{ mA}$ ,  $T = 250 \text{ K}$ ,  $G = 0,66 \frac{\text{T}}{\text{m}}$ ,  $\tau = 500 \text{ ns}$ )

Die Stromabhängigkeit der Driftgeschwindigkeit zeigt - auch bei Stromumkehr - das erwartete Ohmsche Gesetz mit einer Steigung von  $s = 1,2 \frac{\text{m}}{\text{sA}}$ . Aufgrund der bekannten effektiven Ladungsträgerkonzentration in  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$  von  $n(T = 250 \text{ K}) = 3 \cdot 10^{25} \frac{1}{\text{m}^3}$  kann die effektive Fläche  $A$  berechnet werden, durch die der Leitungselektronenstrom fließt, es gilt

$$A = \frac{I}{vne} = \frac{1}{sne}. \quad (8.10)$$

Für diesen Kristall ergibt sich eine effektive Fläche von  $A = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$ , das entspricht einer Kreisfläche mit Durchmesser  $D = 460 \mu\text{m}$ .

Die Größe der effektiven Fläche, die die Anzahl der kontaktierten Leitungskanäle im Kristall widerspiegelt, sollte sich auch auf den Kontaktwiderstand auswirken. Dies soll anhand der beiden Punkte in Abb. 8.13 für  $I = 113,6$  und  $153,4 \text{ mA}$ , bei denen die Driftgeschwindigkeit über der eingezeichneten Ausgleichsgeraden für das Ohmsche Gesetz liegt, erläutert werden. Wie oben beschrieben, sinkt der Widerstand bei Anlegen eines Stroms zunächst ab. Deshalb wurde nach Messung eines jeden Datenpunktes aus Abb. 8.13 der Widerstand erfasst. Er lag im Mittel bei  $R = 62,8 \Omega$ . Für die beiden herausgegriffenen Datenpunkte, die chronologisch die ersten der Meßreihe sind, wurden jedoch mit  $R(I = 113,6 \text{ mA}) = 68,8 \Omega$  und  $R(I = 153,4 \text{ mA}) = 68,4 \Omega$  die beiden maximalen Werte gemessen. Schließt man daraus auf eine

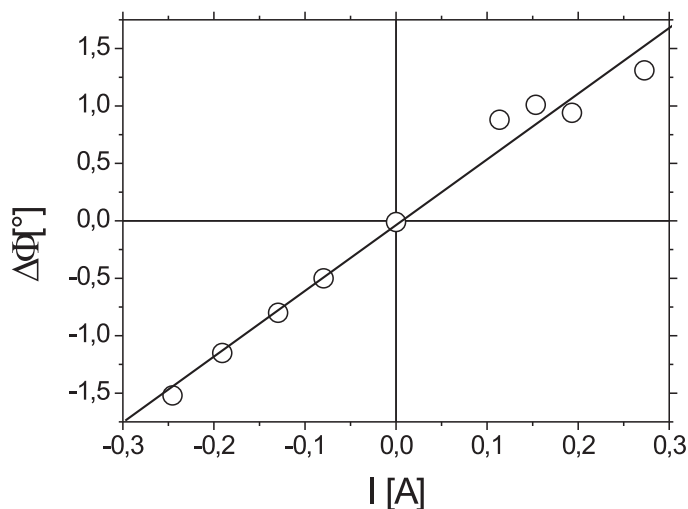


Abbildung 8.12: Stromabhängigkeit der Phasenverschiebung  $\Delta\Phi$  des ESR-Signals hervorgerufen durch einen Leitungselektronenstrom durch einen  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristall (Abb. 8.9). ( $T = 250\text{K}$ ,  $G = 0,96\frac{\text{T}}{\text{m}}$ )

reduzierte, zur Leitung beitragenden effektiven Fläche, bestätigt Gl. 8.10 die gemessene erhöhte Driftgeschwindigkeit.

## 8.5 Zusammenfassung

Der experimentelle Nachweis von Leitungselektronenstrom mittels Phasenverschiebung des ESR-Signals ist erstmals gelungen. Dazu wurden  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristalle kontaktiert und bei  $T = 250\text{K}$  Ströme bis  $I = 270\text{mA}$  angelegt. Eine aus der NMR-Bildgebung adaptierte Pulsfolge wurde so modifiziert, daß durch ein Differenzexperiment mit Vorzeichenwechsel der Gradientenpulse die durch den Strom erzeugten, zusätzliche Magnetfeldgradienten eliminiert wurden.

Für die Driftgeschwindigkeit der Leitungselektronen, die in  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$  bei dieser Temperatur eine Beweglichkeit von  $\mu \approx 10^{-2}\frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$  aufweisen, wurde der lineare Zusammenhang mit der Stromstärke über einen Bereich von über  $0,5\text{A}$  gezeigt (Abb. 8.13). Dabei wurden Driftgeschwindigkeiten von mehr als  $v = 0,3\frac{\text{m}}{\text{s}}$  gemessen. Das ESR-Bild des Kristalls zeigt Abb. 8.9.

In einem weiteren Experiment konnte die Phasenverschiebung des Gesamtsignals einer Probe bestehend aus zwei Kristallen dem stromdurchflossenen zugeordnet werden (Abb. 8.11). Damit gelang auch eine einfache Ortsauflösung des Leitungsstromnachweises.

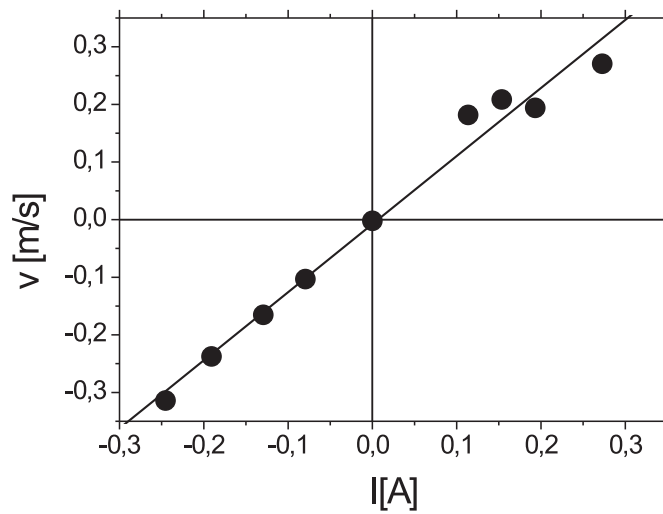


Abbildung 8.13: Elektronische Driftgeschwindigkeit  $v_D$  in einem  $(\text{FA})_2\text{PF}_6$ -Kristall, berechnet nach Gl. 8.9 aus den Daten der Abb. 8.12. Das Ohmsche Gesetz ist erfüllt, Abweichungen können durch eine reduzierte effektive Fläche erklärt werden. Der Datenpunkt nahe Null repräsentiert eine tatsächliche Messung.

Mit diesem Experiment ist die Grundlage für eine Abbildung elektronischen Stroms mittels ESR geschaffen.



# Kapitel 9

## Zusammenfassung der Ergebnisse

Unter Verwendung an die NMR-Bildgebung angelehnter Konzepte ist auch Elektronenspinresonanzbildgebung möglich. Dabei ist ESR-Bildgebung keineswegs auf Modellsysteme beschränkt. Der Bericht von einer anwendungsorientierten Arbeit über Bildgebung an Schichten pyrolytischen Kohlenstoffs findet sich im Anhang.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde über Bildgebung mit gepulster ESR im X-Band an Radikalkationensalzen wie (Fluoranthren)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> und (Pyren)<sub>12</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>7</sub> berichtet. Diese quasi-eindimensionalen, organischen Leiter eigneten sich aufgrund ihrer schmalen ESR-Linie hervorragend zu Bildgebungsexperimenten und gepulster ESR sogar an Leitungselektronen.

Über temperatur- und zeitabhängiges, sogenanntes funktionales Imaging war es nicht nur möglich, ESR-Signalintensitätsabbildungen zu erhalten, es konnten auch physikalische Eigenschaften wie Elektronenspinrelaxationszeiten, ESR-Suszeptibilität, Konzentration paramagnetischer Defekte, Peierlsübergangstemperatur oder Elektronenspindiffusionskoeffizient orts aufgelöst abgebildet werden. Solche unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften verschiedener Kristalle wurden in der Bildgebung auch zur Kontrasterzielung genutzt. Um die für das funktionale Imaging notwendige Temperierung zu ermöglichen, wurden die Experimente in einem metallischen Kryostaten durchgeführt. Dabei erwies sich das in der medizintechnischen NMR-Bildgebung übliche Fourier-Imaging als wenig geeignet. Es gelang, die dafür notwendigen Gradientenpulse mit einer Länge von 600ns zu erzeugen, allerdings blieb die Bildqualität aufgrund induzierter Wirbelströme in der Kryostatenwand unter den Erwartungen. Die stattdessen eingesetzte Projektionsrekonstruktion erwies sich unter den gegebenen Randbedingungen dem Fourier-Imaging deutlich überlegen, da hierfür statische Gradienten verwendet werden konnten.

Die mit Projektionsrekonstruktion erzielte Abbildungstreue konnte mit einer automatisierten Formanalyse mit momentenbasierten Formparametern im Vergleich mit mikroskopischen optischen Aufnahmen belegt werden. Während in der Festkörper-NMR-Bildgebung Auflösungen von etwa 150  $\mu\text{m}$  möglich sind und in der Radiofrequenz-ESR-Bildgebung bereits 30  $\mu\text{m}$  erzielt wurden, gelang es nun, mit gepulster ESR im X-Band das Auflösungsvermögen auf die neue Bestmarke von 10  $\mu\text{m}$  zu optimieren.

Die Radikalkationensalze sind nicht nur optimale Testkandidaten für das ESR-Imaging, besonders elegant konnte an ihnen der Einfluß von Defekten in quasi-eindimensionalen, organischen Leitern untersucht werden. Dazu wurden mittels hochenergetischer Protonenbestrahlung Defekte in (Fluoranthren)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>-Kristalle eingebracht. Da gerade die Transporteigenschaften der Radikalkationensalze proben- und alterungsabhängig sind, wurde ein (Fluoranthren)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>-Einkristall so gezielt bestrahlt, daß eine in einem 100µm-Raster räumlich modulierte Defektkonzentration in ein und demselben Kristall entstand.

Durch temperaturabhängige, dynamische Magnetresonanzbildgebung und mit einem Modell freier und festsitzender Spins konnte die ESR-Suszeptibilität, transversale und longitudinale Relaxationszeiten und der Elektronenspindiffusionskoeffizient orts aufgelöst und damit in Abhängigkeit der Defektkonzentration bestimmt und der Einfluß einer Langzeitalterung des Kristalls beobachtet werden.

Während direkt nach der Bestrahlung kein Einfluß auf die ESR-Suszeptibilität festgestellt werden konnte, wurde nach einem 30-monatigen Alterungsprozess eine räumlich stark modulierte Spindichte beobachtet. Dieser Alterungseffekt beruht auf einer bestrahlungsbedingt ansteigenden Defektkonzentration.

In der metallischen Phase oberhalb des Peierlsübergangs konnte die künstlich erzeugte Modulation der Beweglichkeit der Leitungselektronen über den Diffusionskoeffizienten in Hauptdiffusionsrichtung gezeigt werden.

In den defektarmen Bereichen des Kristalls findet der Peierlsübergang bei  $T_P = 186\text{K}$  statt. In den defektreichen Bereichen dieses Kristalls hingegen ist der Peierlsübergang in einem Temperaturfenster bis hinunter zu  $T = 100\text{K}$  unterdrückt. Somit gelang es erstmals, mit einem temperaturabhängigen, orts aufgelösten ESR-Experiment an einem mikrostrukturierten (Fluoranthren)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>-Kristall, die theoretischen Rechnungen, die dieses Verhalten aufgrund von Defekten vorhersagten, experimentell zu bestätigen.

Damit ist die Möglichkeit eröffnet, ortsabhängig die Leitungselektronenbeweglichkeit und Metall-Halbleiter-Übergänge in organischen Leitern maßzuschneidern und experimentell zu bestätigen.

In der NMR-Bildgebung ist die Abbildung von Strömungen über die Detektion der Phasenverschiebung aufgrund sich mitbewegender Spins etabliert. Elektrischer Strom in (Fluoranthren)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> geht mit einer Driftbewegung der Leitungselektronen einher. Da (Fluoranthren)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> die Möglichkeit zur ESR an Leitungselektronen bietet, ist es prinzipiell möglich, die Driftbewegung mittels ESR zu detektieren. Dieses für eine Abbildung des Leitungselektronenstroms grundlegende Experiment ist mit vorliegender Arbeit erstmals gelungen. Dazu wurden (Fluoranthren)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>-Kristalle im Resonator kontaktiert. Ein experimentelles Problem stellt der Einfluß unerwünschter und unbekannter Gradienten, die aufgrund des zu detektierenden Stroms induziert werden, dar. Dies konnte über einen geeigneten Vorzeichenzyklus gelöst werden. Damit war es möglich, über einen Bereich von mehr als 0,5A das Ohmsche Gesetz der elektronischen Driftgeschwindigkeit nachzuweisen. Der entscheidende Schritt auf dem Weg der Abbildung von elektrischem Strom im Innern eines Kristalls ist damit getan.

## Anhang A

### ESR-Bildgebung an pyrolytischem Kohlenstoff

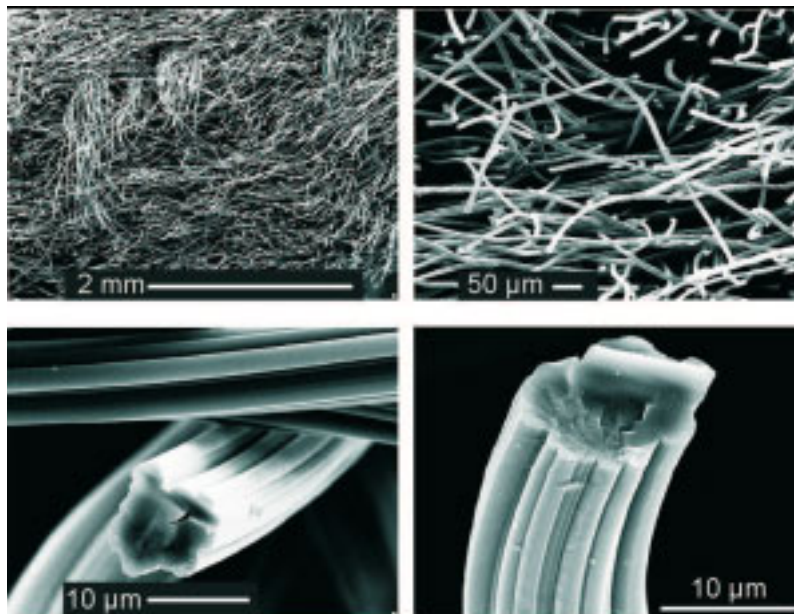


Abbildung A.1: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen kommerzieller Kohlenstoffasergefilze für die Infiltration von pyrolytischem Kohlenstoff zur Herstellung kohlenstoffaserverstärkten Kohlenstoffs [92].

Vorliegende Arbeit behandelte aus Gründen der Übersichtlichkeit ausschließlich ESR-Bildgebung an Radikalkationensalzen. Als Beispiel für anwendungsorientierte Experimente sei anhand einer eigenen Arbeit [10] im folgenden die ESR-Bildgebung an pyrolytischem Kohlenstoff angeführt.

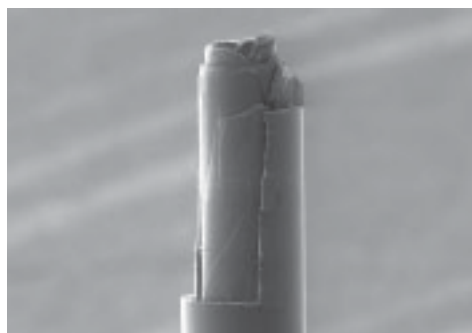


Abbildung A.2: Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer mit pyrolytischem Kohlenstoff umhüllten Kohlenstofffaser, Gesamtdurchmesser  $190\mu\text{m}$  [67].

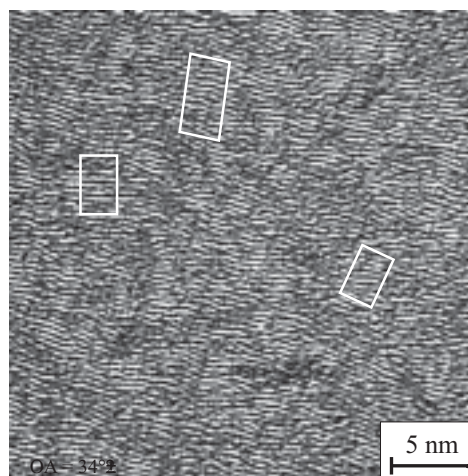


Abbildung A.3: Hochauflösende Elektronenmikroskopaufnahme von hochtexturiertem pyrolytischem Kohlenstoff. Einige graphitartige Domänen sind zur Verdeutlichung mit einem weißen Rechteck markiert [93].

Pyrolytischer Kohlenstoff ist eine graphitähnliche Kohlenstoffmodifikation, die in High-tech-Bereichen als hochleitfähige Beschichtung oder als Matrix in Kohlenstoffaserverstärktem Kohlenstoff (CFC) eingesetzt werden kann. CFC wird durch chemische Gasphaseninfiltration in Filze aus Kohlenstoffasern (Abb. A.1) hergestellt. Die auf den Kohlenstoffasern abgeschiedenen Schichten aus pyrolytischem Kohlenstoff (Abb. A.2) entsprechen dabei den hier untersuchten Schichten [92].

Die Eigenschaften von CFC werden dabei durch den Orientierungsgrad der graphitartigen Domänen (Abb. A.3) bestimmt [94], für dessen Charakterisierung ESR an einer graphitähnlichen Struktur aus lokalisierten Defekten und Leitungselektronen gut geeignet ist. Dabei spiegelt besonders die ESR Linienbreite die Textur wider, beispielsweise übersteigt die Linienbreite von mittelstark texturiertem pyrolytischem Kohlenstoff die des hochtexturierten um den Faktor 100. Daß die ESR-Linie von hochtexturiertem pyrolytischem Kohlenstoff verhältnismäßig schmal ist, liegt an der aufgrund der geringeren Zahl eingebauter Protonen reduzierten Hyperfeinwechselwirkung, Bewegungsverschmälerung aufgrund elektrischer Leitfähigkeit und Austauschwechselwirkung zwischen Defekten benachbarter graphitähnlicher Domänen. Eine quantitative Beschreibung der Temperatur- und Orientierungsabhängigkeit von g-Faktor, Linienbreite und ESR-Signalintensität gelang [92] [95] [96].

Die bei diesem Experiment verwendeten Schichten von pyrolytischem Kohlenstoff wurden durch chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition, CVD) in einem Reaktor bei  $T \approx 1100^\circ\text{C}$  mit reinem Methan als Ausgangsgas hergestellt, dabei wurden die

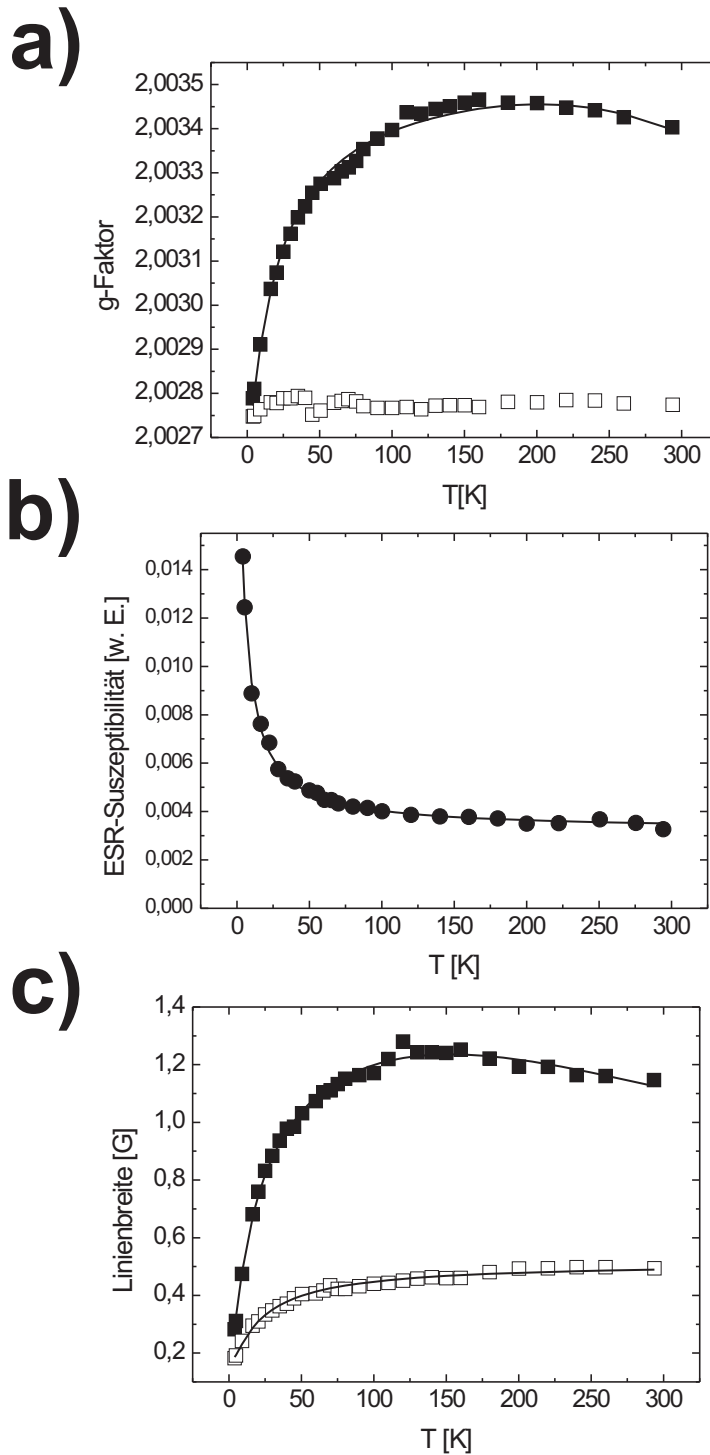


Abbildung A.4: ESR-Parameter für hochtexturierten pyrolytischen Kohlenstoff. Diese Daten wurden aus der Anpassung integraler cw-ESR-Messungen gewonnen. Die ESR-Suszeptibilität (b)) ist mit Gl. A.1 angepasst, die anisotropen Werte von  $g$ -Faktor (a)) und Linienbreite (c)) mit einem Modell gekoppelter Spinsysteme. Dabei entsprechen ausgefüllte (offene) Symbole der senkrechten (parallelen) Orientierung von Substratoberfläche und statischem Magnetfeld.

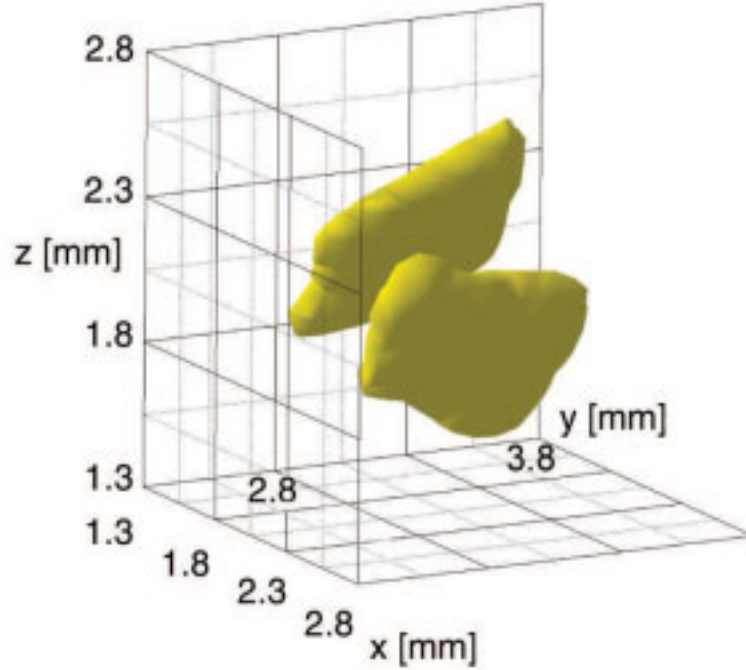


Abbildung A.5: X-Band cw-ESR-Bildgebung an zwei Schichten aus pyrolytischem Kohlenstoff, die durch ein Substrat aus pyrolytischem Bornitrid (Dicke 1mm, kein ESR-Signal) getrennt sind. Flächen konstanter ESR-Intensität sind in ein dreidimensionales Koordinatensystem gezeichnet. (Projektionsrekonstruktion,  $G = 50 \frac{G}{cm}$ ,  $T = 10K$ )

Parameter sorgfältig so gewählt, daß hochtexturierter pyrolytischer Kohlenstoff beidseitig auf ein Substrat aus pyrolytischem Bornitrid abgeschieden wurde [93]. Die verschiedenen Proben ( $1 \times 1 \times 1 mm^3$ ) wurden aus dem beschichteten Substrat am Reaktorein- bzw. ausgang entnommen.

Aufgrund der vergleichsweise kurzen Relaxationszeiten von hochtexturiertem Kohlenstoff mit  $T_1 \approx T_2 \approx 200ns$  (bei  $T = 4K$ ) bietet sich continuos-wave-ESR-Bildgebung an und wurde im X-Band bei  $\nu \approx 9,5GHz$  in einem Resonator der Güte  $Q \approx 2500$  durchgeführt. Zwei Elektronenspinsysteme tragen zur ESR-Suszeptibilität (Abb. A.4 b)) bei, lokalisierte Defekte, deren Suszeptibilität einem Curie-Weiss-Gesetz folgt, und Leitungselektronen mit temperaturunabhängigem Pauliparamagnetismus:

$$\chi(T) = \chi_{lok}(T) + \chi_{Pauli} = \frac{C}{T - \theta} + \chi_{Pauli}. \quad (A.1)$$

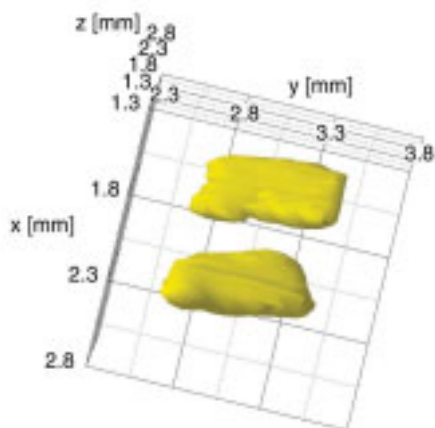


Abbildung A.6: Darstellung der beiden pyrolytischen Kohlenstoffschichten berechnet aus dem gleichen Datensatz wie in Abb. A.5, diesmal entlang des Substrats gesehen.

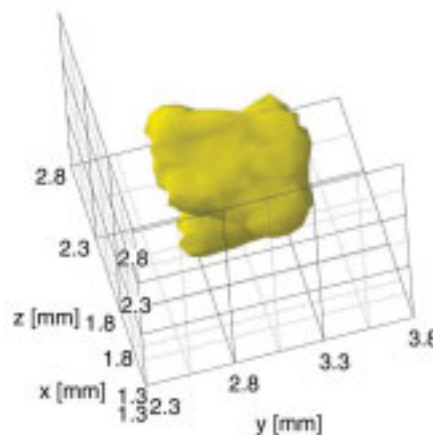


Abbildung A.7: Darstellung der beiden pyrolytischen Kohlenstoffschichten berechnet aus dem gleichen Datensatz wie in Abb. A.5, diesmal senkrecht zum Substrat gesehen.

Der g-Faktor und die Linienbreite  $\Delta B_{\frac{1}{2}}$  (volle Breite auf halber Höhe) (Abb. A.4 a), c)) wurden durch Anpassen der Daten mit einer abgeleiteten Lorentzlinie mit Dispersionsanteil gewonnen. Offene (gefüllte) Symbole entsprechen einer Orientierung der Substratoberfläche senkrecht (parallel) zum statischen Magnetfeld. Die Temperaturabhängigkeit kann mit einem Modell zweier gekoppelter Spinsysteme beschrieben werden [97], die Kopplung ist jedoch schwach [92].

Um die bestmögliche Auflösung und Signal-Rauschverhältnis zu erzielen, sollte bei geringster Linienbreite und höchster Suszeptibilität gemessen werden. Deshalb wurden die Bildgebungsmessungen bei  $T \leq 10\text{K}$  durchgeführt, Temperaturen, bei denen auch die g-Faktoranisotropie vernachlässigbar ist.

Eine dreidimensionale Verteilung der ESR-Signalintensität wurde mittels Projektionsrekonstruktion gewonnen, dazu wurde ein für L-Band-Imaging konstruiertes 3-Achs-Gradientenspulensystem<sup>1</sup> für die X-Band-Messungen adaptiert und Magnetfeldgradienten bis  $G = 50 \frac{\text{G}}{\text{cm}}$  angelegt.

Aus bis zu 196 Einzelprojektionen wurden mit dreidimensionaler Projektionsrekonstruktion Bilder mit bis zu  $64 \times 64 \times 64 = 262144$  Voxel mit einer Kantenlänge von  $60\mu\text{m}$  berechnet, wobei die Auflösung durch Entfaltung der Projektionen mit dem Linienprofil optimiert wurde. Dargestellt sind die Flächen gleicher Intensität in den Abbildungen A.5 bis A.8 mit AVS express<sup>2</sup>. Das Substrat trägt nicht zum ESR-Signal bei, die Schichten zu beiden Seiten des Substrats sind im ESR-Bild mit einer homogenen Signalstärke sichtbar. Im für diese Darstellungen gewählten Koordinatensystem entspricht die y-Achse der Re-

<sup>1</sup>Bruker E540 GCR

<sup>2</sup>Advanced Visual Systems Inc., Waltham, USA

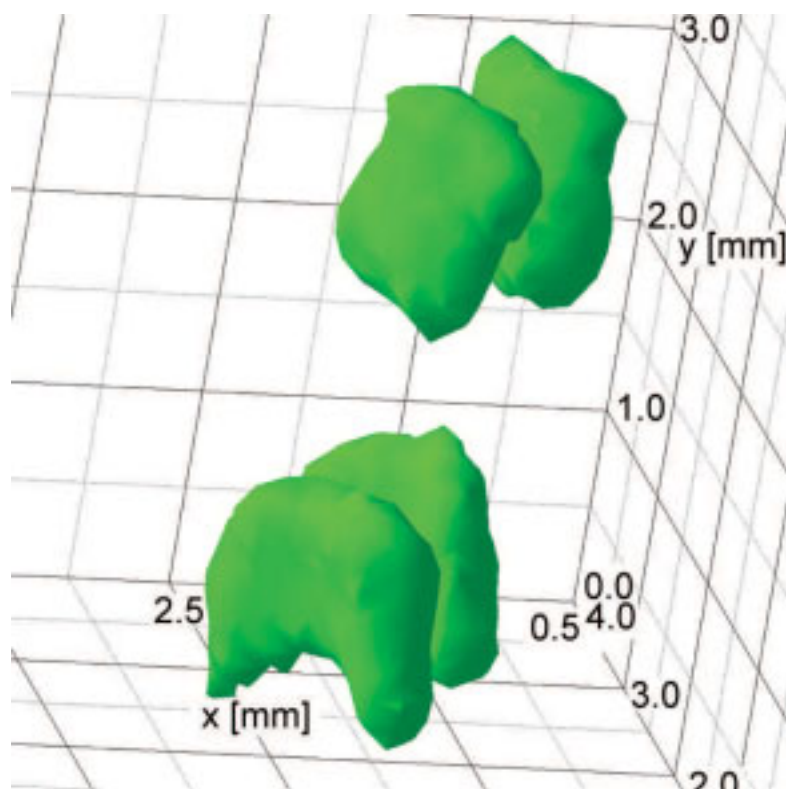


Abbildung A.8: Zusätzlich zu den beiden Schichten, die in Abb. A.5-A.7 gezeigt sind, ist ein zweites Paar pyrolytischer Kohlenstoffschichten gezeigt. Dabei gibt die  $y$ -Achse die Richtung des Gasstroms bei der chemischen Gasphasenabscheidung wieder. Eine lokale ESR-Linienverbreiterung aufgrund geringerer Textur des pyrolytischen Kohlenstoffs führt zu einer reduzierten Signalintensität im unteren Teil des unteren Paares, also am Reaktoreingang.

aktorachse, im unteren Bildbereich von Abb. A.8 ist zusätzlich ein weiteres Schichtenpaar gezeigt, das dementsprechend nahe dem Reaktoreingang entnommen wurde. In diesem Bild entspricht die dargestellte Fläche einer Intensität von 20 %. Während das obere Paar im Vergleich zu Abb. A.5-A.7 unverändert abgebildet wird, weist das untere Paar Bereiche auf, in denen die Signalintensität reduziert ist. Aufgrund lokal geringerer Textur des pyrolytischen Kohlenstoffs ist die Signalintensität dort so verringert, daß sie in diesem Bild unterdrückt ist. Diese dadurch belegte geringere Textur am Reaktoreingang wird häufig bei CVD-Experimenten beobachtet [98] [99].

Zusammenfassend wird festgehalten, daß mit ESR-Bildgebung im X-Band eine zerstörungsfreie Analyse von pyrolytischem Kohlenstoff ermöglicht wird. Es erscheint vielversprechend, diese Technik auch auf paramagnetische, organische Filme oder hochdotierte Halbleiter anzuwenden.

# Literaturverzeichnis

- [1] P. C. Lauterbur, *Nature* **242**, 190 (1973).
- [2] P. Mansfield und P. K. Grannel, *J. Phys.* **C 6**, L422 (1973).
- [3] G. R. Eaton, S. S. Eaton und K. Ohno, Herausgeber, *EPR Imaging and In Vivo EPR* (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991).
- [4] B. C. Gilbert, M. J. Davies und D. M. Murphy, Herausgeber, *Electron Paramagnetic Resonance* (RSC, London, 2002).
- [5] A. Blank, C. R. Dunnam, P. P. Borbat und J. Freed, *J. Magn. Reson.* **165**, 116 (2003).
- [6] W. Kockenberger, *Trends Plant Sci.* **6**, 286 (2001).
- [7] M. Lucarini, G. F. Pedulli, M. V. Motyakin und S. Schlick, *Prog. Polym. Sci.* **28**, 331 (2003).
- [8] H. Yokoyama, O. Itoh, M. Aoyama, H. Obara, H. Ohya und H. Kamada, *Magn. Reson. Imag.* **18**, 875 (2000).
- [9] G. Alexandrowicz, T. Tashma, A. Feintuch, A. Grayevsky, E. Dormann und N. Kaplan, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2973 (2000).
- [10] M. Drescher und E. Dormann, *Europhys. Lett.* **67**, 847 (2004).
- [11] M. Drescher, *Aust. J. Chem.* **58**, 26 (2005).
- [12] P. T. Callaghan, *Principles of nuclear magnetic resonance microscopy* (Oxford Science Publications, Oxford, 1995).
- [13] K. Holczer und D. Schmalbein, *Bruker Report* **1**, 22 (1987).
- [14] E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950).
- [15] A. Schweiger und G. Jeschke, *Principles of pulse electron paramagnetic resonance* (Oxford University Press, New York, 2001).
- [16] P. Mansfield und P. K. Grannell, *Phys. Rev. B* **12**, 3618 (1975).

- 
- [17] R. A. Crowther, D. J. D. Rosier und A. Klug, Proc. Roy. Soc. Lond. **A 317**, 319 (1970).
- [18] P. Höfer, private Mitteilung.
- [19] R. Biehl, Bruker Report **1**, 111 (1986).
- [20] M. S. Conradi, A. N. Garroway, D. G. Cory und J. B. Miller, Journal of Magnetic Resonance **94**, 370 (1991).
- [21] W. Bietsch und J. U. v. Schütz, Bruker Report **139**, 12 (1993).
- [22] A. Warth, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2004.
- [23] T. Wokrina, *Räumlich eingeschränkte Elektronen-Spindiffusion in quasi-eindimensionalen organischen Leitern*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2002.
- [24] M. Ulrich, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2004.
- [25] P. T. Callaghan und C. D. Eccles, Journal of Magnetic Resonance **71**, 426 (1986).
- [26] G. Sachs, W. Stöcklein, B. Bail, E. Dormann und M. Schwoerer, Chem. Phys. Lett. **89**, 179 (1982).
- [27] G. G. Maresch, A. Grupp, M. Mehring und J. U. von Schütz, Synth. Metals **16**, 161 (1986).
- [28] E. Dormann, Phys. Bl. **39**, 220 (1983).
- [29] C. Kröhnke, V. Enkelmann und G. Wegner, Angew. Chem **92**, 941 (1980).
- [30] B. Pongs und E. Dormann, Phys. Rev. B **65**, 144451 (2002).
- [31] V. Enkelmann, B. S. Morra, C. Kröhnke, G. Wegner und J. Heinze, J. Chem. Phys. **66**, 303 (1982).
- [32] V. Enkelmann und K. Göckelmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **91**, 950 (1987).
- [33] V. Ilakovac, S. Ravy, J. P. Pouget, W. Riess, W. Brütting und M. Schwoerer, J. Phys. (Paris) **IV**, 137 (1993).
- [34] A. Kaiser, B. Pongs, G. Fischer und E. Dormann, Phys. Lett. A **282**, 125 (2001).
- [35] M. Drescher, D. S. de Jauregui, S. Matejcek und E. Dormann, Synth. Met.: Proceedings of ICSM 2004 (angenommen).
- [36] G. G. Maresch, A. Grupp, M. Mehring, J. U. von Schütz und H. C. Wolf, J. Phys. (Paris) **46**, 461 (1985).

- 
- [37] G. G. Maresch, *Zeitaufgelöste Elektronenspinresonanz zur Untersuchung von Elektronen-Spindiffusion mit und ohne Ladungsträgertransport in organischen ein-dimensionalen Leitern*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1987.
- [38] T. Wokrina, J. Gmeiner, N. Kaplan und E. Dormann, Eur. Phys. J. B **35**, 191 (2003).
- [39] A. Feintuch, A. Grayevsky, C. Buschhaus, E. Dormann und N. Kaplan, Curr. Appl. Phys **4**, 373 (2004).
- [40] B. Pongs, S. Matejcek, M. T. Kelemen, C. Buschhaus und E. Dormann, Synth. Met. **120**, 839 (2001).
- [41] C. H. Neuman, J. Chem. Phys. **60**, 4508 (1974).
- [42] T. Tashma, G. Alexandrowicz, N. Kaplan, E. Dormann, A. Grayevsky und A. Gabay, Synth. Met. **106**, 151 (1999).
- [43] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, London, 1955).
- [44] B. Pongs, G. Fischer und E. Dormann, J. Phys.: Condes. Matter **14**, 8655 (2002).
- [45] C. Buschhaus, R. Moret, S. Ravy und E. Dormann, Synth. Met. **108**, 21 (2000).
- [46] T. Schimmel, W. Rieß, G. Denninger und M. Schwoerer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **91**, 901 (1987).
- [47] U. Köbler, J. Gmeiner und E. Dormann, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **69**, 189 (1987).
- [48] P. A. Lee, T. M. Rice und P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **31**, 462 (1973).
- [49] E. Dormann und U. Köbler, Solid State Commun. **54**, 1003 (1985).
- [50] W. Höptner, M. Mehring, J. U. v. Schütz, H. C. Wolf, B. S. Morra, V. Enkelmann und G. Wegner, Chem. Phys. **73**, 253 (1982).
- [51] M. Mehring und J. Spengler, Phys. Rev. Lett. **53**, 2441 (1984).
- [52] W. Stöcklein und G. Denninger, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **136**, 335 (1986).
- [53] W. H. Rastetter, R. B. Nachbar, S. Russo-Rodriguez, R. V. Wattley, W. G. Thilly, B. M. Andon, W. L. Jorgensen und M. Ibrahim, J. Org. Chem. **47**, 4873 (1982).
- [54] M. Sanquer, S. Bouffard und L. Forro, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **120**, 183 (1985).
- [55] N. Mermilliod und N. Sellier, Journal de Physique **44**, C3 1353 (1983).
- [56] A. Feintuch, G. Alexandrowicz, T. Tashma, Y. Basson, A. Grayevsky und N. Kaplan, J. Magn. Reson. **142**, 382 (2000).

- 
- [57] T. Tashma, A. Feintuch, A. Grayevsky, J. Gmeiner, A. Gabay, E. Dormann und N. Kaplan, *Synth. Met.* **132**, 161 (2003).
- [58] P. G. Morris, *Nuclear Magnetic Resonance Imaging in Medicine and Biology* (Oxford University Press, New York, 1986).
- [59] J. M. Plitzko, *Physik Journal* **4**, 29 (2005).
- [60] M. Glied, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), ca. Juli 2005.
- [61] B. Jähne, *Digitale Bildverarbeitung* (Springer-Verlag, Berlin, 1997).
- [62] A. K. Jain, *Fundamentals of Digital Image Processing* (Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1989).
- [63] W. Stöcklein, *Spinresonanz an Radikalkationensalzen des Fluoranthens*, Dissertation, Universität Bayreuth, 1985.
- [64] D. E. Demco und B. Blümich, *Solid-state nmr imaging methods* **12**, 188 (2000).
- [65] E. Dormann, *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper* (Steinkopf, Darmstadt, 1995), ed. von D. Haarer und H. W. Spiess.
- [66] R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein und D. E. Phelps, *J. Chem. Phys.* **48**, 383 (1968).
- [67] M. Drescher, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2001.
- [68] A. Lösche, *Kerninduktion* (VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1957).
- [69] B. R. Patton und L. J. Sham, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 638 (1974).
- [70] D. Jerome und H. Schulz, *Adv. Phys.* **31**, 299 (1982).
- [71] I. Baldea, H. Köppel und L. S. Cederbaum, *Journal of the Physical Society of Japan* **68**, 1954 (1999).
- [72] I. Baldea, H. Köppel und L. S. Cederbaum, *Eur. Phys. J. B* **3**, 507 (1998).
- [73] I. Baldea, H. Köppel und L. S. Cederbaum, *Solid State Commun.* **106**, 733 (1998).
- [74] I. Baldea, H. Köppel und L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. B* **55**, 1481 (1997).
- [75] T. Wokrina, J. Gmeiner, N. Kaplan und E. Dormann, *Phys. Rev. B* **67**, 054103 (2003).
- [76] M. Drescher, N. Kaplan und E. Dormann, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 016404 (2005).
- [77] A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **92**, 411 (1953).
- [78] R. J. Elliot, *Phys. Rev.* **96**, 266 (1954).

- 
- [79] J. M. Delrieu, M. Benguin und M. Sanquer, *Synthetic Metals* **19**, 361 (1987).
- [80] E. Dormann und G. Sachs, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91**, 879 (1987).
- [81] G. Schaumburg und H. W. Hellberg, *J. Phys. III France* **4**, 917 (1994).
- [82] C. L. Dumoulin, H. E. Cline, S. P. Souza, W. A. Wagle und M. F. Walker, *Magnetic Resonance in Medicine* **11**, 35 (1989).
- [83] R. Kimmich, *NMR: tomography, diffusometry, relaxometry* (Springer, Heidelberg, 1997).
- [84] G. Suryan, *Proc. Ind. Acad. Sci.* **33**, 107 (1951).
- [85] E. L. Hahn, *J. Geophys. Res.* **65**, 776 (1960).
- [86] P. R. Moran, *Magn. Reson. Imaging* **1**, 197 (1982).
- [87] C. L. Dumoulin, S. P. Souza, M. F. Walker und W. Wagle, *Magnetic Resonance in Medicine* **9**, 139 (1989).
- [88] M. A. Smith, *Clin. Phys. Physiol. Meas.* **11**, 101 (1990).
- [89] P. H. Nguyen, G. Paasch, W. Brütting und W. Riess, *Phys. Rev. B* **49**, 5172 (1994).
- [90] U. Mikac, F. Demsar, K. Beravs und I. Sersa, *Magnetic Resonance Imaging* **19**, 845 (2001).
- [91] T. Schimmel, *Der Ladungstransport in realen organischen Leitern*, Dissertation, Universität Bayreuth, 1989.
- [92] M. Drescher, K. J. Hüttinger und E. Dormann, *Carbon* **41**, 773 (2003).
- [93] V. D. Pauw, B. Reznik, S. Kalhöfer, D. Gerthsen, Z. J. Hu und K. J. Hüttinger, *Carbon* **41**, 71 (2003).
- [94] B. Reznik und K. J. Hüttinger, *Carbon* **40**, 621 (2002).
- [95] M. Drescher, M. Guellali, K. J. Hüttinger und E. Dormann, *Synth. Met.* **142**, 13 (2004).
- [96] C. Buschhaus und E. Dormann, *Phys. Rev. B* **66**, 195401 (2002).
- [97] F. Carmona, J. Amiell und P. Delhaes, *Carbon* **17**, 243 (1979).
- [98] Z. J. Hu, W. G. Zhang, K. J. Hüttinger, B. Reznik und D. Gerthsen, *Carbon* **41**, 749 (2003).
- [99] B. Reznik, D. Gerthsen, W. Zhang und K. J. Hüttinger, *Carbon* **41**, 376 (2003).



Ich bin vielen Personen für ihre freundliche Hilfe zu großem Dank verpflichtet. Die Formulierung *Ich danke meinem hochverehrten Doktorvater für sein Vertrauen, das er mir entgegenbrachte* mag dabei etwas verstaubt klingen. Dennoch möchte ich mit diesen Worten Elmar Dormann danken. Seine Unterstützung in sämtlichen Bereichen hat diese Arbeit (und mich) geprägt.

Thomas Schimmel hat nicht nur das Korreferat übernommen, sondern mir darüber hinaus seine stereomikroskopische Ausstattung zur Verfügung gestellt.

Für die ausgezeichnete Kooperation mit Noam Kaplan ein herzliches Dankeschön nach Israel. Marco Ulrich, Armin Warth und Michael Glied haben mit ihren Diplomarbeiten viele Erkenntnisse beigetragen, die in diese Arbeit eingeflossen sind. Bernd Pilawa weiß gar nicht, wieviel er über Physik weiß. Der Arbeitsgruppe, insbesondere meinen Kollegen Tim Wokrina, Stephan Leyer und David Saez de Jauregui danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen und die nette Zeit auch ohne Physik.

Bei der Entwicklung elektronischer Komponenten für den experimentellen Aufbau unterstütze mich Ulrich Opfer nach Kräften, bei besonders kniffligen Problemen halfen auch Heinz Hoffmann vom Institut für Angewandte Physik sowie Jan Allgeier vom Institut für Festkörperphysik am Forschungszentrum Karlsruhe, wofür ich mich bedanken möchte. Lars Behrens ganz herzlichen Dank für die Lösung der grafischen Spezialaufgaben. Joachim Katerbau vom Rechenzentrum Karlsruhe hat Software für die Darstellung mehrdimensionaler Daten bereitgestellt. Andreas Pfrang stand mir bei den mikroskopischen Aufnahmen zu Seite.

Uta Löw hat mit geschickten Händen für gute Kontakte gesorgt, vielen Dank.

Interessante Proben guter Qualität waren Voraussetzung für das Gelingen dieser Arbeit. Jürgen Gmeiner (Bayreuth), Klaus Hüttinger (Institut für Chemische Technik), Ilse Odenwald und Ingrid Walther haben solche Proben hergestellt und präpariert. Für die gute Zusammenarbeit mit Peter Höfer von der Firma Bruker, die zu interessanten Ergebnissen führte, bedanke ich mich herzlich.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat dieses Projekt sowohl im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 551 als auch im Einzelverfahren Do181/10 finanziell gefördert.

Brigitte, Detlef, Antje, Ole und Nils, danke für alles.

Katja werde ich heiraten.





