

**Hochdruckuntersuchungen zum Magnetismus in Eu(II)-
Chalcogeniden und metallischen Fe-Systemen mit nuklearer
Vorwärtsstreuung von Synchrotronstrahlung und
Mössbauerspektroskopie**

Der Fakultät für Naturwissenschaften der
Universität Paderborn
zur Erlangung des Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegte

Dissertation

von

Kirsten Rupprecht

Paderborn, im April 2004

Gutachter: Prof. Dr. G. Wortmann
Prof. Dr. W. B. Holzapfel

Tag der Einreichung: 20.04.2004
Tag der mündlichen Prüfung: 16.06.2004

INHALT

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung | 3 |
| 2. Physikalische Grundlagen | 6 |
| 2.1) Synchrotronstrahlung | 6 |
| 2.1.1) Entstehung | 6 |
| 2.1.2) Insertion Devices | 8 |
| 2.1.3) Eigenschaften | 10 |
| 2.2) Der Mössbauereffekt | 11 |
| 2.2.1) Debye-Waller Faktor | 12 |
| 2.2.2) Linienform | 13 |
| 2.2.3) Thermische Rotverschiebung | 14 |
| 2.2.4) Die Mössbauer-Isotope ^{151}Eu und ^{57}Fe | 15 |
| 2.3) Hyperfeinwechselwirkungen | 17 |
| 2.3.1) Elektrische Hyperfeinwechselwirkungen | 17 |
| 2.3.2) Magnetische Hyperfeinwechselwirkungen | 23 |
| 2.4) Magnetismus | 25 |
| 2.4.1) Paramagnetismus | 26 |
| 2.4.2) Heisenbergmodell | 29 |
| 2.4.3) Stoner-Modell | 34 |
| 3. Methodische Grundlagen | 40 |
| 3.1) Aufbau der Mössbauerapparatur | 40 |
| 3.2) Kernresonante Streuung von Synchrotronstrahlung | 41 |
| 3.2.1) Nukleare Vorwärtsstreuung | 42 |
| 3.2.1.1) Kollektiver Zerfall | 44 |
| 3.2.1.2) Quantum Beats | 45 |
| 3.2.1.3) Kohärenz | 47 |
| 3.2.1.4) Die Meßplatzaufbau | 49 |
| 3.2.1.5) Messen von Isomerieverschiebungen | 50 |
| 3.2.1.6) Einfluß externer Magnetfelder | 51 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.3) | Energiedispersive Röntgenbeugung | 55 |
| 3.3.1) | Messplatz F3 bei HASYLAB | 56 |
| 3.4) | Hochdruckmessungen | 56 |
| 4. | Europium(II)-Chalcogenide | 60 |
| 4.1) | Struktur und Magnetismus | 60 |
| 4.2) | Röntgenbeugung an EuTe, EuSe und EuS | 68 |
| 4.3) | Durchführung der NFS Experimente an EuX | 72 |
| 4.3.1) | EuTe | 73 |
| 4.3.2) | EuSe | 80 |
| 4.3.3) | EuS | 88 |
| 4.4) | Diskussion der Ergebnisse | 98 |
| 5. | Laves-Phasen RFe₂ | 105 |
| 5.1) | Eigenschaften | 105 |
| 5.2) | NFS an RFe ₂ | 110 |
| 5.3) | Ergebnisse und Diskussion | 115 |
| 6. | Fe₆₅Ni₃₅-Invar | 120 |
| 6.1) | Eigenschaften | 120 |
| 6.2) | Temperaturabhängige Messungen an Fe ₆₅ Ni ₃₅ | 122 |
| 6.3) | Druckabhängige Mössbauer- und NFS-Messungen an Fe ₆₅ Ni ₃₅ | 127 |
| 7. | Zusammenfassung | 134 |
| 8. | Anhang: Datentabellen | 136 |

1. Einleitung

Die Mössbauerspektroskopie stellt seit ihrer Entdeckung im Jahre 1958 durch R.L. Mößbauer [Mös58] eine vielseitige Methode zur Untersuchung von Festkörpern dar, mit Anwendungen in Physik, Chemie, Bio- bzw. Geophysik und vielen anderen Bereichen. So kam diese Methode zu Beginn dieses Jahres bei der amerikanischen Marsmission zum Einsatz, wobei durch das deutsche Mössbauer-Spektrometer MIMOS II [KBF02] erstmals die Analyse von Marsgestein gelang (siehe auch [www1, 2]).

1985 erlebte die Mössbauer-Methode eine neuartige Anwendung, als es erstmals gelang mit Synchrotronstrahlung (anstatt der herkömmlichen radioaktiven Quelle) ein dem Mössbauereffekt verwandtes Experiment an einem mit ^{57}Fe angereicherten Einkristall durchzuführen [GRW85]. 1991 kam dazu die Methode der (kohärenten) nuklearen Vorwärtsstreuung (NFS), mit der Hyperfeinwechselwirkungen sehr effektiv untersucht werden können [HSB91, BSH92]. 1995 wurde dann noch die Methode der (inkohärenten) inelastischen Kernstreuung (nuclear inelastic scattering, NIS) entwickelt, die eine sehr elegante Methode zur Phononenspektroskopie darstellt [SYK95, SK95]. Sowohl NFS als auch NIS erlauben die Verwendung polykristalliner Proben und sind wegen der speziellen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung und der Möglichkeit diese Strahlung zu fokussieren für Hochdruck-Experimente besonders geeignet. Die Paderborner Hochdruckgruppe führte mit beiden Methoden die ersten Hochdruck-Experimente mit der ^{57}Fe -Mössbauerresonanz durch, wobei durch den Einsatz von Diamant-Stempelzellen Drücke größer als 100 GPa (1 Mbar) erreicht wurden [LWG99, LGC00, MXS01]. In dieser Arbeit wird die NFS-Methode mit der ^{151}Eu -Resonanz zur Untersuchung der Europium(II)-Chalcogenide EuX ($X=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) angewandt. Dabei wurden erstmals die magnetischen Eigenschaften dieser Systeme in ihren CsCl-Hochdruckphasen bis fast 100 GPa untersucht. Zusätzlich wurden mit ^{57}Fe -NFS und normalem Mössbauereffekt die magnetischen Eigenschaften von ausgewählten metallischen Systemen, RFe_2 Laves-Phasen und $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Invar, unter hohem Druck und hohen bzw. tiefen Temperaturen vermessen.

Die Europium(II)-Chalcogenide gelten wegen ihrer einfachen NaCl-Struktur und des reinen Spinmagnetismus als Modellsysteme für Heisenbergmagnetismus. In den 70er und 80er Jahren gab es an diesen Systemen diverse Untersuchungsreihen, die das Zusammenspiel der den Magnetismus hervorrufenden Austauschmechanismen und deren Variationen bei Veränderung der interatomaren Abstände durch Druck klären sollten, wobei man jedoch im Druckbereich mit dem normalen ^{151}Eu -Mössbauereffekt erheblich eingeschränkt war. Erst die NFS-Methode ermöglichte nun systematische Untersuchungen der Eu(II)-Chalcogenide bis in den Mbar-Bereich. Die hier untersuchten Systeme EuS, EuSe und EuTe weisen dramatische Änderungen in ihren Hyperfeinparametern und in den magnetischen Ordnungstemperaturen beim Übergang zur CsCl-Hochdruckphase auf. So wurde beispielsweise eine Änderung der Curie-

Temperatur in EuS von 16.6 K in der NaCl-Struktur bei Normaldruck auf 290 K in der CsCl-Struktur bei 88 GPa beobachtet. Außerdem werden in der CsCl-Struktur für alle drei Systeme anomal kleine und unter Druck leicht abnehmende magnetische Hyperfeinfelder beobachtet, was auf eine Änderung der Austauschmechanismen beim Übergang zur CsCl-Phase hindeutet. Für EuS treten zusätzlich oberhalb von 50 GPa dramatische Änderungen in der Isomerieverschiebung, dem magnetischen Hyperfeinfeld und der Ordnungstemperatur auf, die auf einen neuartigen gemischt-valenten Zustand des Eu-Ions hinweisen.

Da die EuX-Systeme als potentielle Kandidaten für magnetische Halbleiterbauelemente gelten, z.B. als "CMR-Materialien" [STE02], als "Quanten-Punkte" [RLS02, SHP98] oder in magnetischen "Multilayer-Systemen" [HSS01] ist hier eine präzise Kenntnis des Magnetismus als Funktion der interatomaren Abstände sehr wichtig, da diese über die Gitterparameter der Substrate variiert werden können.

Bei Untersuchungen zum Magnetismus besteht oft ein besonderes Interesse an den magnetischen Ordnungstemperaturen der betrachteten Systeme. Am Beispiel der magnetischen Laves-Phasen LuFe_2 und ScFe_2 wird eine neue Methode vorgestellt, um schnell und effektiv magnetische Ordnungstemperaturen mit der ^{57}Fe -NFS bestimmen zu können. Die daraus ermittelten Ergebnisse zeigen einen ungewöhnlichen Verlauf der Ordnungstemperaturen als Funktion der interatomaren Fe-Fe Abstände, die nämlich zunächst ansteigen, obwohl das magnetische Moment des Eisens kontinuierlich abnimmt.

Seit ihrer Entdeckung vor über 100 Jahren besteht ein reges wissenschaftliches Interesse an den sog. Invar-Systemen. Diese zeigen über einen weiten Temperaturbereich eine anomal geringe thermische Expansion, und finden deshalb breite technische Anwendungen. Bis heute konnten die Grundlagen des Invar-Effekts jedoch noch nicht vollständig verstanden werden. Gegenstand unserer temperatur- und druckabhängigen Untersuchungen waren hier die magnetischen Eigenschaften des "klassischen" Invar-Systems $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$, in Ergänzung zu Messungen der Phononenzustandsdichte, die mit der NIS-Methode durchgeführt wurden [Gie04].

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

Zunächst erfolgt in Kapitel 2 und 3 eine Einführung in die physikalischen und methodischen Grundlagen, die zum Verständnis dieser Arbeit wichtig sind.

In Kapitel 4 wird zuerst ein Überblick über die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der Eu(II)-Chalcogenide gegeben, anschließend werden die an diesen Systemen durchgeführten Hochdruck-Experimente vorgestellt, deren Ergebnisse dann diskutiert werden.

Kapitel 5 behandelt die magnetischen Laves-Phasen, wobei auch hier nach einer Einführung in deren Eigenschaften die NFS-Experimente vorgestellt werden, anschließend erfolgt eine Diskussion der Ergebnisse.

In Kapitel 6 folgt nach einer kurzen Einleitung in die Invar-Systeme eine Betrachtung der temperatur- und druckabhängigen Variationen des Magnetismus in $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ durch ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopie und ^{57}Fe -NFS.

Kapitel 7 faßt die wichtigsten Ergebnisse nochmals zusammen, im Anhang finden sich Datentabellen.

2. Physikalische Grundlagen

2.1 Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung (synchrotron radiation, SR) entsteht bei der Beschleunigung geladener relativistischer Teilchen (e^- , e^+) senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung.

Im Weltall gibt es diverse intensive Synchrotronstrahlungsquellen, wie z.B. Neutronensterne, Pulsare, Quasare, etc. Auch die Höhenstrahlung liefert energiereiche Partikelstrahlung mit Energien bis 10^{15} eV.

Erstmals beobachtet wurde die SR 1947 am 70-MeV Synchrotron von General Electric in Schenectady (N.Y.) durch Elder et al. [EGL47]. Erwartet wurden eigentlich Radio- und Mikrowellenemissionen, da die relativistischen Korrekturen noch nicht verstanden waren, die den Spektralbereich und das Maximum der Strahlung über den sichtbaren Bereich hinaus bis in den harten Röntgenbereich verschieben.

Die ersten Anwendungen der SR waren eher parasitärer Natur an verschiedenen Teilchenbeschleunigern. Mitte der 70er Jahre wurden dann weltweit neue Strahlungsquellen auf der Basis von Elektronen- oder Positronen-Speicherringen geplant, die ausschließlich für die Produktion von SR eingesetzt werden sollten.

Heutzutage nutzen wir bereits die nachfolgende Generation an Strahlungsquellen, wobei spezielle Magnetstrukturen eingesetzt werden, um eine noch brillantere SR zu erhalten.

Für die Zukunft sind Undulator-Strahlungsquellen als sogenannte „Freie Elektronen Laser“ (FEL) geplant. Hierzu gehört z.B. das Projekt X-FEL bei DESY (Hamburg) [www3].

2.1.1 Elementares / Entstehung

Heutzutage wird SR an Speicherringen erzeugt, wo die relativistischen Teilchen bei konstanter Energie E gespeichert werden. Für die Bewegung eines solchen Teilchens auf einer Kreisbahn mit dem Radius R kann die totale Strahlungsleistung wie folgt angegeben werden [Jac82]:

$$P_s = \frac{e^2 c}{6\pi\epsilon_0 (m_0 c^2)^4} \frac{E^4}{R^2}, \quad (2.1)$$

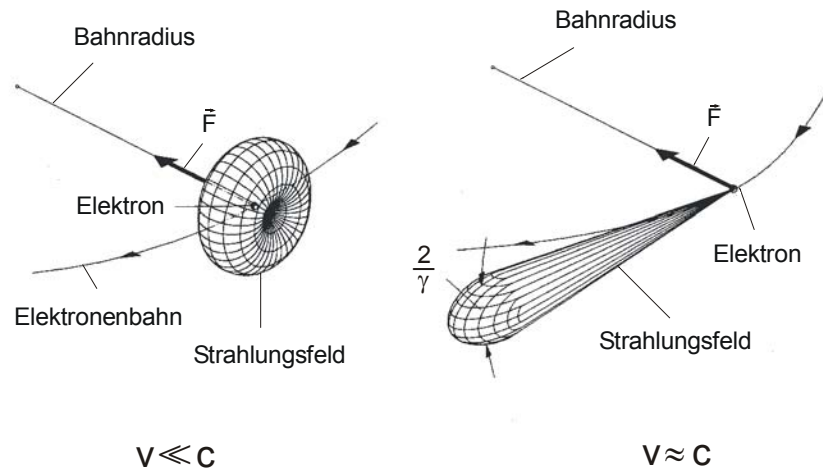


Abb.2.1: Abstrahlcharakteristik eines beschleunigten Elektrons für nicht-relativistische (links) und relativistische (rechts) Geschwindigkeiten [Wil96].

mit der Elementarladung e , der Ruhemasse m_0 , der Vakuum-Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 und der Lichtgeschwindigkeit c . Aufgrund des Faktors m_0^4 im Nenner der Formel (2.1) ist leicht einzusehen, daß für hohe Strahlungsleistungen leichte Teilchen benötigt werden. In den heutigen Speicherringen werden Elektronen oder Positronen verwendet. Es besteht folgender Zusammenhang zwischen der Energie E der beschleunigten Teilchen, den zur Ablenkung benötigten Magnetfeldern B und dem Radius der Kreisbahn R :

$$R[m] = 3.336 \frac{E[GeV]}{B[T]} \quad (2.2)$$

Der Energieverlust eines relativistischen Elektrons während eines Umlaufs beträgt:

$$\Delta E[keV] = 88.46 \frac{E^4[GeV]}{R[m]}, \quad (2.3)$$

wobei R der Radius der Kreisbahn der Elektronen im Ablenkmagneten ist. Für den Speicherring der ESRF mit $E = 6$ GeV und $R = 23.4$ m erhält man einen Energieverlust von 4.9 MeV pro Umlauf. Bei einem durchschnittlichem Strom von 100 mA im Speicherring ist die totale abgestrahlte Leistung etwa 490 kW.

In Abb.2.1 ist die Abstrahlcharakteristik radial beschleunigter Ladungen für nicht-relativistische ($v \ll c$) und für relativistische ($v \approx c$) Teilchen dargestellt. Die Winkelverteilung der emittierten Strahlung für den nicht-relativistischen Fall ist identisch mit der eines Hertz'schen Dipols. Für $v \approx c$ ist aufgrund relativistischer Effekte die Strahlungsverteilung in Richtung der Bahntangente konzentriert. Ein relativistisches Teilchen emittiert Strahlung innerhalb eines kleinen Kegels, dessen Öffnungswinkel θ von der Energie des Teilchens abhängt:

$$\theta \approx \frac{1}{\gamma} = \frac{m_0 c^2}{E} \quad (2.4)$$

Ein stationärer Beobachter nimmt also einen kurzen Strahlungspuls der Dauer Δt des vorbei fliegenden Elektrons wahr. Dies führt wiederum zu einem breitbandigen Energiespektrum. Die kritische Energie E_c ist so definiert, daß sie das Energiespektrum der SR in zwei Bereiche gleicher Strahlungsleistung aufteilt [IFF92]:

$$E_c = \hbar \left(\frac{3c}{2R} \gamma^3 \right) = 2.22 \text{keV} \frac{(E[\text{GeV}])^3}{R[\text{m}]} \quad (2.5)$$

Für einen Ablenkmagneten an der ESRF beträgt $E_c \approx 20.5 \text{ keV}$.

Intensität

Die Strahlqualität der SR Quellen wird über die Größen Brillanz, Leuchtdichte und Fluß definiert [IFF92]. Die spektrale Leuchtdichte gibt die Anzahl der Photonen pro Sekunde an, die im Energieintervall $\Delta E/E = 0.1\%$ innerhalb eines festen Winkels von 1 mrad^2 emittiert werden. Bei der Leuchtdichte wird die Winkeldivergenz des Strahls berücksichtigt. Wird die Leuchtdichte über den vertikalen Öffnungswinkel des Strahls integriert, erhält man den Fluß. Wird die Leuchtdichte auf den Querschnitt des Elektronenstrahls $[\text{mm}^2]$ normiert, ergibt sich die spektrale Brillanz:

$$\text{Brillanz} = \frac{\text{Photonen} / \text{s}}{\text{Winkel}[\text{mrad}^2] \cdot \text{Quellengröße}[\text{mm}^2] \cdot 0.1\% \text{Energiebandbreite}} \quad (2.6)$$

Die Brillanz gibt Auskunft über die räumliche Photonendichte und ist deshalb besonders für Hochdruck-Experimente mit kleinen Probedurchmessern von Bedeutung.

2.1.2 Insertion Devices

SR mit besonders hoher Brillanz liefern sog. "insertion devices", ID. Sie bestehen aus einer periodischen Anordnung von Magneten mit wechselnder Polarität, die in den geraden Abschnitten des Speicherrings eingebaut werden (Abb.2.2). Ihre Aufgabe besteht darin, die beschleunigten Teilchen auf eine sinusförmige Bahn abzulenken, und somit die emittierte Strahlungsleistung zu erhöhen, ohne die Bahn der umlaufenden Elektronen dadurch zu stören. Eine Charakterisierung dieser "insertion devices" erfolgt durch den Ablenkparameter K , welcher das Verhältnis des maximalen Ablenkwinkels α des Elektronenstrahls zum Öffnungswinkel θ der SR angibt [Wil96]:

$$K = \frac{\alpha}{\theta} = \frac{e \lambda_0 B_0}{2\pi \cdot m_e c} = 0.934 \cdot \lambda_0[\text{cm}] \cdot B_0[\text{T}] \quad (2.7)$$

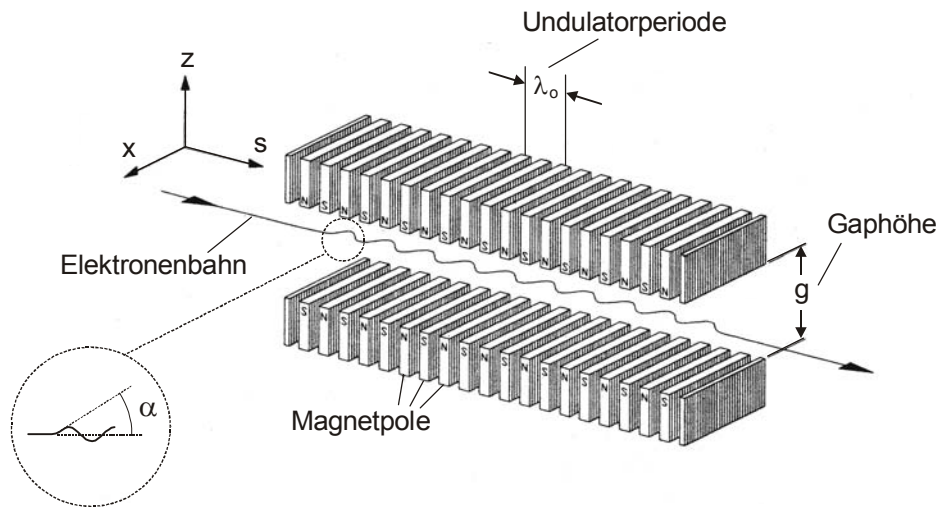


Abb.2.2: Schematische Darstellung eines Wigners oder Undulators nach [Wil96].

Hierbei ist λ_0 die Periodenlänge der Magnetstruktur und B_0 das maximale Magnetfeld. Mithilfe des Ablenkparameters K wird zwischen zwei verschiedenen Arten von "insertion devices" unterschieden: Wiggler und Undulatoren.

Wiggler besitzen einen Ablenkparameter $K > 1$. Sie zeichnen sich durch eine große Periodenlänge und entsprechend hohe Magnetfelder aus. Diese Anordnung führt zu einer starken Ablenkung der Teilchen, so daß sich die SR von den einzelnen Bahnpunkten inkohärent überlagert. Wiggler liefern ein breitbandiges Energiespektrum, wobei N Magnetperioden die Intensität der SR bei gleicher kritischer Energie E_c um einen Faktor $2N$ erhöhen.

Magnetstrukturen mit einem Ablenkparameter von $K < 1$ werden als **Undulatoren** bezeichnet. Wegen der geringen Ablenkung überlagert sich die SR von den einzelnen Bahnpunkten kohärent. Die spektrale Verteilung der kohärenten Strahlung enthält scharfe Linien mit einer hohen Intensität bei folgenden Wellenlängen:

$$\lambda_n = \frac{\lambda_0}{2n\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \phi^2 \right), \quad n=1,2,\dots \quad (2.8)$$

wobei ϕ den Winkel zwischen den abgestrahlten Photonen und der Undulatorachse bezeichnet. Durch den Einsatz von Undulatoren kann die emittierte spektrale Intensität in den Maxima um einen Faktor $(2N)^2$ erhöht werden. In der Undulatorachse ($\phi = 0$) werden nur die ungeraden Harmonischen beobachtet ($n = 1,3,\dots$) [MR99]. Die spektrale Breite der n -ten Harmonischen hängt von der Anzahl der Perioden N ab:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{1}{n \cdot N} \quad (2.9)$$

Die Photonenenergie der Harmonischen kann am Undulator eingestellt werden, indem der Abstand zwischen den Magnetpolen verändert wird. Eine Verkleinerung der "Gap-Höhe" hat wegen des größeren Magnetfeldes einen größeren Ablenkparameter zur Folge. Das führt zu einer Verschiebung der Harmonischen zu kleineren Energien.

Der Undulator liefert SR hoher spektraler Brillanz in den Harmonischen, die quadratisch von den Perioden N und der Elektronenenergie abhängt [IFF92].

2.1.3 Eigenschaften

Im Folgenden werden die für die betrachteten experimentellen Anwendungen wichtigsten Eigenschaften der SR zusammengefaßt:

- Definierte Zeitstruktur

Der Energieverlust der im Speicherring umlaufenden Teilchen wird durch hochfrequente Wechselfelder kompensiert. Da nur Teilchen mit der richtigen Phase relativ zur Hochfrequenz beschleunigt werden, bilden die umlaufenden Elektronen Pakete. Je nach Betriebsart des Speicherrings beträgt der Abstand zwischen zwei Elektronenpaketen (bunches) an der ESRF zwischen $2.8 \mu\text{s}$ (single bunch mode) und 2.8 ns für maximale Füllung. Für die Durchführung von Experimenten mit nuklearer Vorwärtsstreuung ("nuclear forward scattering", NFS) von SR ist eine definierte Zeitstruktur unerläßlich. Die in dieser Arbeit durchgeführten NFS-Experimente wurden an der ESRF im 16-bunch mode durchgeführt. Bei dieser Betriebsart kommt alle 176 ns ein SR-Puls mit einer Länge von ca. 20 ps für Ablenkmagneten, und $\approx 100 \text{ ps}$ für Wiggler oder Undulatoren [ESR92].

- Hohe Brillanz und geringe Divergenz

Wegen der hohen Brillanz und der guten Kollimation der SR ist diese besonders gut für Hochdruck-Experimente und den damit verbundenen geringen Probenvolumina geeignet.

- Polarisation

Die SR ist innerhalb der Ebene des Speicherrings zu 100% linear polarisiert und außerhalb dieser Ebene (bei Ablenkmagneten) elliptisch. Die Polarisations-eigenschaften der SR werden z.B. bei der spinabhängigen Absorptionsspektroskopie ("X-ray magnetic circular dichroism", XMCD) [SKE94], oder bei NFS-Experimenten mit festgelegten Hyperfeinfeldrichtungen genutzt (siehe auch Kapitel 3.2.1.6).

- Energiespektrum

Das Energiespektrum der SR besitzt eine hohe Intensität vom Infraroten bis zur harten Röntgenstrahlung. Damit ergibt sich ein weiter Bereich der am Undulator einstellbaren Energien (z.B. für verschiedene Kernresonanzen).

Eine Übersicht über Synchrotronstrahlungsquellen und ihre Anwendung zur Erforschung von kondensierter Materie findet man z.B. in [IFF92].

2.2 Der Mössbauereffekt

2.2.1 Methode

Als Mössbauereffekt¹ wird die rückstoßenergiefreie Kerngammaresonanzfluoreszenz bezeichnet, das heißt die rückstoßfreie Emission und Absorption von γ -Quanten durch Atomkerne. Dieser Effekt wird bei Resonanzexperimenten zur Bestimmung von Hyperfeinwechselwirkungen eingesetzt.

Das Prinzip des Mössbauereffekts ist in Abb. 2.3 dargestellt. Ein angeregter Atomkern geht unter Emission eines γ -Quants in den Grundzustand über. Das dabei freigesetzte γ -Quant kann von einem Atomkern des gleichen Isotops absorbiert werden, wenn die Energiedifferenz $E_a - E_g$ in Quelle und Absorber genau übereinstimmt.

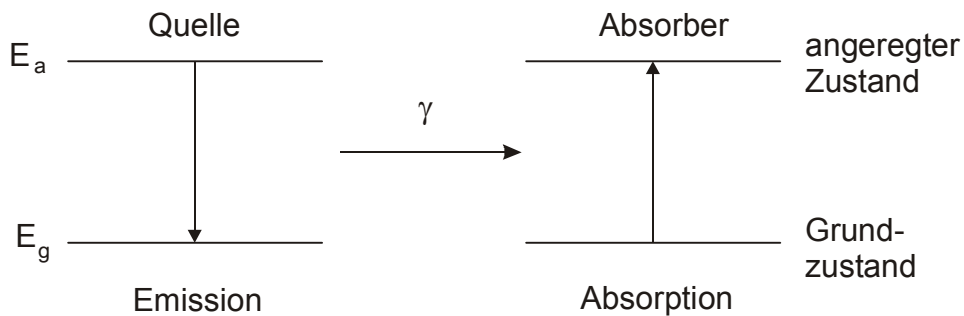


Abb.2.3: Schematische Darstellung der nuklearen Resonanzabsorption beim Mössbauereffekt nach [SW92].

Bei der Emission eines γ -Quants mit der Energie E_0 durch einen freien Atomkern wird laut Impulserhaltungssatz eine Rückstoßenergie

$$E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (2.10)$$

auf diesen übertragen. Sie wird der Energie des Übergangs entzogen. Dadurch wird die emittierte Strahlung zu geringeren Energien $E = E_0 - E_R$ verschoben. Die gleiche Energieverschiebung tritt bei der Absorption eines γ -Quants auf, so daß bei der Emission und Absorption von γ -Strahlung an freien Atomen die emittierten Quanten

¹ Nach R. L. Mößbauer, 1957, Doktorarbeit

eine Energieverschiebung um insgesamt $2 E_R$ erfahren. Wegen der geringen natürlichen Linienbreite Γ der emittierten Strahlung ist damit eine Resonanzabsorption wie in Abb. 2.3 dargestellt, nicht mehr möglich.

Rudolf Mößbauer [Mös58] beobachtete 1957, daß diese Energieverschiebung vermieden werden kann, wenn die emittierenden und absorbierenden Atome in ein Kristallgitter einbaut werden. In diesem Fall wird der Rückstoßimpuls auf den gesamten Kristall übertragen. Wegen dessen großer Masse findet praktisch kein Energieübertrag statt. Lediglich durch die Anregung von Phononen kann den γ -Quanten Energie entzogen werden. Beschreibt man die Gitterschwingungen mit dem Oszillator-Modell, so sind die Phononenenergien in Beträgen von $\hbar\omega$ gequantelt. Weil die Rückstoßenergie der γ -Quanten groß gegen $\hbar\omega$ ist, wird ein Teil der γ -Quanten Energie an das Phononensystem übertragen.

2.2.2 Debye-Waller-Faktor

Der Anteil der rückstoßfreien γ -Emissionen zu allen Emissionen wird als f -Faktor oder Debye-Waller-Faktor bezeichnet. In der Literatur wurde der f -Faktor ursprünglich als Lamb-Mössbauer-Faktor eingeführt, inzwischen wird aber allgemein der aus der Röntgenbeugung stammende Begriff Debye-Waller-Faktor verwendet.

Der f -Faktor ist abhängig von der Energie des Strahlungsübergangs und von der Gitterdynamik des Festkörpers:

$$f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle} \quad (2.11)$$

Dabei ist $k = E_0 / \hbar c$ der Wellenvektor des emittierten γ -Quants und $\langle x^2 \rangle$ das mittlere Auslenkungsquadrat der Atome im Kristall bei Gitterschwingungen. Um effektive Mössbauerexperimente durchführen zu können (d.h. f möglichst groß) sollte also einerseits die Energie des Strahlungsübergangs nicht zu groß sein und andererseits sollte die Amplitude der Gitterschwingungen möglichst klein sein, was einer hohen Debye-Temperatur des Festkörpers, bzw. einer möglichst niedrigen Temperatur der Probe entspricht. Mössbauerexperimente mit der ^{155}Gd -Resonanz sind beispielsweise nur bei Temperaturen unterhalb 70 K durchführbar.

Näherungsmodelle zur Beschreibung der Gitterdynamik im Festkörper sind unter anderem das Einstein- und das Debye-Modell. Beim Einstein-Modell wird nur eine Phononenfrequenz ω_E zugelassen. Nach dem Debye-Modell erhält man für die Phononen eine Zustandsdichte in Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz ω :

$$Z(\omega) = \frac{9N\hbar^3\omega^2}{k_B^3\Theta_D^3} \quad (2.12)$$

Θ_D ist die Debye-Temperatur des Festkörpers. Sie ist mit der maximalen Schwingungsfrequenz ω_D über folgenden Zusammenhang gekoppelt:

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_D \quad (2.13)$$

Nach dem Debye-Modell ergibt sich für $\langle x^2 \rangle$ ein temperaturabhängiger Ausdruck:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{4Mk_B \Theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \quad (2.14)$$

Für tiefe Temperaturen $T \ll \Theta_D$ folgt für $\langle x^2 \rangle$ eine quadratische Temperaturabhängigkeit:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{Mk_B \Theta_D} \left[\frac{1}{4} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \right] \quad (2.15)$$

Bei hoher Temperatur $T \gg \Theta_D$ erhält man den linearen Zusammenhang:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{Mk_B \Theta_D} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right) \quad (2.16)$$

2.2.3 Linienform

Der Zerfall des angeregten Zustandes ist ein statistischer Prozeß vieler einzelner Atomkerne, der mit zeitlich abnehmender Häufigkeit erfolgt. Durch Fouriertransformation des Zerfallsgesetzes läßt sich ein lorentzförmiges Energiespektrum $I(E)$ ableiten, welches durch die Breit-Wigner-Formel beschrieben wird:

$$I(E) \propto \frac{\Gamma_0/2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (2.17)$$

Hierbei ist Γ_0 die natürliche Linienbreite und E_0 die Energie des Übergangs. Gl.(2.17) gilt sowohl für den Emissions- als auch für den Absorptionsprozeß. Durch Faltung dieser beiden Lorentzlinien erhält man das Absorptionsprofil eines Mössbauer-spektrums. Dieses ist wiederum eine Lorentzlinie mit der Halbwertsbreite $W_0 = 2\Gamma_0$.

Die natürliche Linienbreite Γ_0 ist mit der mittleren Lebensdauer τ_N (oder Halbwertszeit $t_{1/2} = \tau_N \cdot \ln 2$) des angeregten Zustandes über die Heisenbergsche Unschärferelation gekoppelt:

$$\Gamma_0 \cdot \tau_N \geq \hbar \quad (2.18)$$

Da die natürlichen Linienbreiten der betrachteten Mössbauerisotope im Bereich 10^{-8} eV (Eu) bis 10^{-9} eV (Fe) liegen, ergeben sich relative Energieunschärfen von:

$$\Gamma_0 / E_0 \approx 3,3 \cdot 10^{-13} \text{ für } ^{57}\text{Fe und}$$

$$\Gamma_0 / E_0 \approx 2,2 \cdot 10^{-12} \text{ für } ^{151}\text{Eu}$$

Durch Beobachtung der Resonanzabsorption ist es möglich, Energiemessungen durchzuführen, die in ihrer Auflösung nur durch die natürliche Linienbreite begrenzt sind. Somit kann eine sehr hohe Genauigkeit erzielt werden.

Üblicherweise werden die Mössbauerexperimente in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Die Linienform der Spektren hängt in diesem Fall empfindlich von der Geometrie des Absorbers ab. Sättigungseffekte bei dicken (bzw. angereicherten) Absorbern führen zu Linienverbreiterungen und zu Abweichungen von der Lorentzform. Solche Spektren werden dann quantitativ mit dem sog. Transmissionsintegral angepaßt, wobei die Absorberdickeneffekte mitberücksichtigt werden [ME61].

2.2.4 Thermische Rotverschiebung

Die thermische Rotverschiebung, in der Literatur oft mit der englischen Bezeichnung „Second-Order-Doppler shift“ benannt (oder kurz SOD), ist ein Effekt, der sich aus der relativistischen Betrachtung der Emission und Absorption von Strahlung durch Atomkerne ergibt. Ein in einem Festkörper eingebautes angeregtes Atom führt während der Lebensdauer des emittierenden Niveaus viele Gitterschwingungen durch. Die Dauer einer Gitterschwingung mit $t_{\text{Gitter}} = 10^{-13}\text{s}$ liegt deutlich unter der Lebensdauer des angeregten Mössbauer-Kerne. Damit schwankt die Geschwindigkeit des Kerns um den Mittelwert von $v=0$. Die Gitterschwingungen führen über die relativistische Zeitdilatation zu einer Energieverschiebung der emittierten bzw. absorbierten γ -Strahlung hin zu kleineren Energien.

Es wird folgender Ausdruck für die Dopplerverschiebung erhalten:

$$E_{\text{SOD}} = -\frac{E_0}{2c^2} \langle v^2 \rangle \quad (2.19)$$

Im Mössbauerspektrum macht sich dieser Effekt bemerkbar, wenn sich für Quelle und Absorber die mittleren Geschwindigkeitsquadrate unterscheiden und sich somit eine relative Energieverschiebung ergibt. Das ist dann der Fall, wenn sie verschiedene chemische Umgebungen oder Temperaturen besitzen. Es ergibt sich:

$$\Delta E_{\text{SOD}} = -\frac{E_0}{2c^2} (\langle v_Q^2 \rangle - \langle v_A^2 \rangle) \quad (2.20)$$

Für hohe Temperaturen gilt folgende Näherung:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{M} \quad (2.21)$$

mit $M =$ Kernmasse.

Damit läßt sich die Energieverschiebung im Falle unterschiedlicher Temperaturen von Quelle und Absorber folgendermaßen ausdrücken:

$$\Delta E_{SOD} = -\frac{3k_B E_0}{2Mc^2} \cdot \Delta T \quad (2.22)$$

Da es in der Mössbauerspektroskopie üblich ist die Energie in Einheiten von mm/s anzugeben, ergibt sich die Energieverschiebung durch den quadratischen Dopplereffekt als:

$$\Delta S_{SOD} = -\frac{3k_B}{2Mc} \Delta T \quad (2.23)$$

Für die betrachteten Isotope beträgt die Verschiebung durch den SOD [Wie74]:

$$\Delta S_{SOD}({}^{57}\text{Fe}) / \Delta T = -7.25 \cdot 10^{-4} \text{ mm/s}$$

$$\Delta S_{SOD}({}^{151}\text{Eu}) / \Delta T = -2.7 \cdot 10^{-4} \text{ mm/s}$$

2.2.5 Die Mössbauerisotope ${}^{57}\text{Fe}$ und ${}^{151}\text{Eu}$

In Abb.2.4 ist das Energieniveauschema für den 14.4 keV Übergang in ${}^{57}\text{Fe}$ dargestellt. Als Mössbauer-Quelle dient ${}^{57}\text{Co}$, das über den Einfang eines Elektrons aus der K-Schale mit einer Halbwertszeit von 271 Tagen in einen angeregten ${}^{57}\text{Fe}$ -Kern zerfällt.

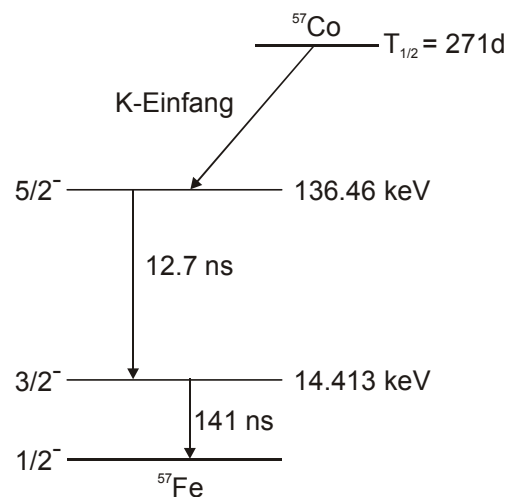


Abb.2.4: Termschema von ${}^{57}\text{Fe}$ nach [SW92].

Links in der Abbildung sind der Kernspin I und die Parität eingetragen und rechts steht die Energie der angeregten Zustände relativ zum Grundzustand und die jeweilige Lebensdauer τ_0 des angeregten Zustandes. Der Übergang vom 14.4 keV-Niveau in den Grundzustand erfolgt zu 89 % über die Emission von Konversionselektronen und nur zu 11 % über die Emission der 14.4 keV γ -Strahlung. Die natürliche Häufigkeit von ^{57}Fe beträgt 2 %. Zur Durchführung von Experimenten mit der 14.4 keV Kernresonanz an ^{57}Fe ist es besonders für Hochdruckexperimente (mit entsprechend kleinen Proben volumina) sinnvoll, die Proben mit ^{57}Fe anzureichern.

Bei Mössbauerexperimenten an ^{151}Eu wird als radioaktive Quelle ^{151}Sm mit einer Halbwertszeit von 90 Jahren benutzt. In diesem Isotop treten zwei verschiedene β^- -Zerfälle auf. Zu 99 % geht ^{151}Sm direkt in den Grundzustand von ^{151}Eu über, und nur 1 % der Zerfälle bevölkern den ersten angeregten Zustand von ^{151}Eu mit der Energie von 21.5 keV relativ zum Grundzustand und einer Lebensdauer von 14 ns. In Abb.2.5 ist das Zerfallschema des ^{151}Sm Kerns dargestellt. Links ist der Kernspin I und rechts die relative Energie zum Grundzustand, E_γ , und die entsprechende Lebensdauer τ_0 eingetragen. Die natürliche Häufigkeit von ^{151}Eu beträgt fast 48 %, deshalb ist es sogar für Hochdruckexperimente möglich, nichtangereicherte Proben zu verwenden.

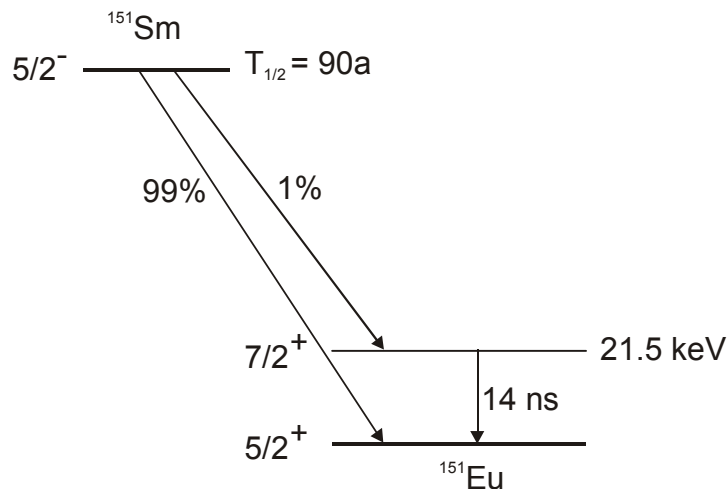


Abb.2.5: Zerfallschema von ^{151}Sm nach [SW92].

Die genaue Resonanzenergie eines Mössbauerisotops hängt von den Wechselwirkungen des Atomkerns mit seiner Elektronenhülle ab. Diese Wechselwirkungen führen entweder zur Verschiebung der Resonanzenergie und/oder zur Aufspaltung der Energieniveaus. Diese Hyperfeinaufspaltungen liegen in der Größenordnung von neV bis μeV . Wegen der schmalen Linienbreiten der γ -Strahlung ist es demnach möglich, Hyperfeinwechselwirkungen zu spektroskopieren.

In Tab.2.1 sind nochmal die wichtigsten Daten für die beiden Mössbauerisotope aufgelistet:

| Isotop | relative Häufigkeit | E_γ | τ_0 | Γ_0 |
|-------------------|---------------------|------------|----------|------------|
| ^{57}Fe | 2 % | 14.413 keV | 141 ns | 4.7 neV |
| ^{151}Eu | 47.8 % | 21.542 keV | 14 ns | 47 neV |

Tab.2.1: Eigenschaften der Mössbauerisotope ^{57}Fe und ^{151}Eu .

2.3 Hyperfeinwechselwirkungen

Wechselwirkungen des Atomkerns mit seiner Elektronenhülle werden als Hyperfeinwechselwirkungen bezeichnet. Sie bewirken Verschiebungen und Aufspaltungen der Kernniveaus und lassen sich durch den Hamiltonoperator

$$H = H_M + H_E \quad (2.24)$$

beschreiben. H_M gibt dabei die magnetische Dipolwechselwirkung des Spins der Hüllenelektronen mit dem Kernspin und H_E die elektrische Wechselwirkung der Kernladungsverteilung $\rho(r)$ mit dem von den umgebenden Elektronen erzeugten elektrischen Potential $\phi(r)$ an.

2.3.1 Elektrische Hyperfeinwechselwirkungen

Der Atomkern mit der Kernladungsverteilung $\rho(r)$ ist im Festkörper von elektrischen Ladungen umgeben, die am Kernort das Potential $\phi(r)$ erzeugen. Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen Potential und Kernladungsverteilung beträgt:

$$E_{el} = \int \rho(\vec{r})\phi(\vec{r})d^3r \quad (2.25)$$

Entwickelt man das Potential $\phi(r)$ in eine Taylorreihe um $r = 0$, so kann die elektrostatische Wechselwirkungsenergie als Summe ausgedrückt werden (eine genaue Herleitung findet man z.B. in [Weg66, SW92]):

$$E_{el} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (2.26)$$

Hierbei gibt $E^{(0)}$ die potentielle Energie der punktförmigen Kernladung im Potential des Gitters an. Sie liefert eine konstante Energieverschiebung für den Grundzustand und den angeregten Zustand und ist damit für die Hyperfeinwechselwirkungen nicht von Interesse.

$E^{(1)}$ stellt eine elektrische Dipolwechselwirkung des elektrischen Feldes am Kernort mit dem elektrischen Dipolmoment der Kernladungsverteilung dar. Quantenmechanisch betrachtet verschwindet der Erwartungswert des elektrischen Kerndipolmoments, da Kernzustände definierte Parität besitzen. Damit liefert auch $E^{(1)}$ keinen Beitrag zur elektrischen Energie.

Erst der dritte Term $E^{(2)}$ der Reihenentwicklung trägt zur elektrischen Hyperfeinwechselwirkung bei:

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) x_\alpha x_\beta d^3 r \quad (2.27)$$

Dabei ist

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right)_0 =: \Phi_{\alpha\beta} \quad (2.28)$$

eine symmetrische (3x3)-Matrix. Mit dem Übergang zum Hauptachsensystem des Potentials kann dieser Beitrag in einen isotropen und einen anisotropen Anteil zerlegt werden:

$$E^{(2)} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha} \phi_{\alpha\alpha} \int \rho(\vec{r}) r^2 d^3 r + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \phi_{\alpha\alpha} \int \rho(\vec{r}) \left(x_\alpha^2 - \frac{r^2}{3} \right) d^3 r \quad (2.29)$$

Das elektrostatische Potential genügt der Poisson-Gleichung. Am Kernort gilt:

$$(\Delta \phi)_0 = \sum_{\alpha} \phi_{\alpha\alpha} = \frac{e}{\epsilon_0} |\psi(0)|^2 \quad (2.30)$$

wobei $-e|\psi(0)|^2$ die Ladungsdichte und $|\psi(0)|^2$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am Kernort (s - Elektronen) angibt².

$E^{(2)}$ kann nun ausgedrückt werden als:

$$E^{(2)} = E_C + E_Q \quad (2.31)$$

² Bei relativistischer Betrachtung haben die 2p-5p Elektronen ebenfalls eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort und liefern somit auch einen Beitrag zur Isomerieverschiebung.

mit

$$E_C = \frac{1}{6\epsilon_0} e |\psi(0)|^2 \int \rho(\vec{r}) r^2 d^3r$$

$$E_Q = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \phi_{\alpha\alpha} \int \rho(\vec{r}) \left(x_{\alpha}^2 - \frac{r^2}{3} \right) d^3r$$
(2.32)

Der isotrope Anteil E_C wird als Monopolterm bezeichnet, der anisotrope Anteil E_Q als Quadrupolwechselwirkung.

Isomerieverschiebung

Der Monopolterm E_C ist ursächlich für das Zustandekommen der Isomerieverschiebung S . Er beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung des ausgedehnten Kerns mit der Elektronendichte am Kernort und hängt wegen

$$\langle r^2 \rangle := \frac{1}{Ze} \int \rho(\vec{r}) r^2 d^3r$$
(2.34)

vom mittleren quadratischen Kernradius ab. E_C bewirkt lediglich eine Verschiebung der Kernenergieniveaus gegenüber denen eines punktförmigen Kerns, aber keine Aufspaltung in Unterniveaus. Mit (2.9) wird der Monopolterm zu:

$$E_C = \frac{1}{6\epsilon_0} Ze^2 |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle$$
(2.35)

Die Isomerieverschiebung ist ein Ausdruck für die relative Energieverschiebung zwischen Quelle und Absorber, das heißt die Differenz zwischen E_C (Quelle) und E_C (Absorber). Sie tritt auf, wenn

1. die Kernradien für den angeregten und den Grundzustand unterschiedlich sind, und
2. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der s-Elektronen am Kernort für Quelle und Absorber verschieden ist.

Punkt 1 gilt sowohl für Quelle als auch für den Absorber und äußert sich nicht in der Isomerieverschiebung. Nur wenn aufgrund der chemischen Umgebung des Atoms eine unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der s-Elektronen am Kernort herrscht, führt das zu einer Isomerieverschiebung. Sie wird deshalb oft auch als „chemical shift“ bezeichnet.

Aus experimentellen Gründen wird beim Mössbauereffekt nicht die Energie, sondern die entsprechende Geschwindigkeit der Quelle als charakteristische Größe benutzt. Mit einfachen Umformungen und unter Berücksichtigung des Dopplereffekts ergibt sich folgender Ausdruck für die Isomerieverschiebung:

$$S = \frac{Ze^2c}{6\epsilon_0\hbar\omega_0} \left(|\psi_A(0)|^2 - |\psi_Q(0)|^2 \right) \left(\langle r_a^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle \right) \quad (2.36)$$

S entspricht genau der Geschwindigkeit der Quelle, bei welcher Resonanzabsorption auftritt. Die Vorzeichenkonvention ist derart, dass die Geschwindigkeit positiv ist, wenn sich die Quelle auf den Absorber zubewegt.

Im Mössbauer-Spektrum äußert sich S als eine konstante Verschiebung der Resonanzlinie. Besteht das Spektrum aus mehreren Linien, bezieht sich die Isomerieverschiebung auf den Schwerpunkt des Mössbauerspektrums. Quantitativ meßbar ist S nur im Vergleich mit einer definierten Bezugs-Isomerieverschiebung.

Die im Mössbauerspektrum sichtbare Verschiebung setzt sich additiv aus der eigentlichen Isomerieverschiebung und der Verschiebung durch den Second-Order-Doppler Shift (siehe Abschnitt 2.2.3) zusammen:

$$S := S_{IS} + S_{SOD} \quad (2.37)$$

Bei allen Mössbauerisotopen besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Isomerieverschiebung und der chemischen Wertigkeit, da diese Größe sehr sensitiv gegenüber Änderungen der Elektronenkonfiguration des Mössbauerisotops ist. Hinzufügen oder Entfernen eines p-, d- oder f-Elektrons bewirkt indirekt über eine Änderung der Abschirmung der s-Elektronen eine Änderung der Elektronendichte am Kernort.

In Abb.2.6 ist die Isomerieverschiebung für Europiumverbindungen verschiedener Wertigkeit dargestellt. Zweiwertige Europiumverbindungen (Eu^{2+}) nehmen Isomerieverschiebungen zwischen -13 und -7 mm/s gegenüber der Referenzprobe EuF_3 an, dreiwertige (Eu^{3+}) liegen im Bereich von 0 bis +3 mm/s. Die unterschiedliche Besetzung der 4f-Schale bewirkt also Änderungen in der Isomerieverschiebung um etwa 10 mm/s. Für die verschiedenen Wertigkeiten des Europiums kann deutlich zwischen ionischen und metallischen Systemen unterschieden werden. Die große Differenz in der Isomerieverschiebung ist mit der beim Strahlungsübergang verbundenen Radiusänderung von $\Delta\langle r^2 \rangle = \langle r_e^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle$ verknüpft.

Für ^{151}Eu ist $\Delta\langle r^2 \rangle = +18.5 \times 10^{-3} \text{ fm}^2$ deutlich größer als bei anderen Mössbauerisotopen der Lanthanide [BKN78].

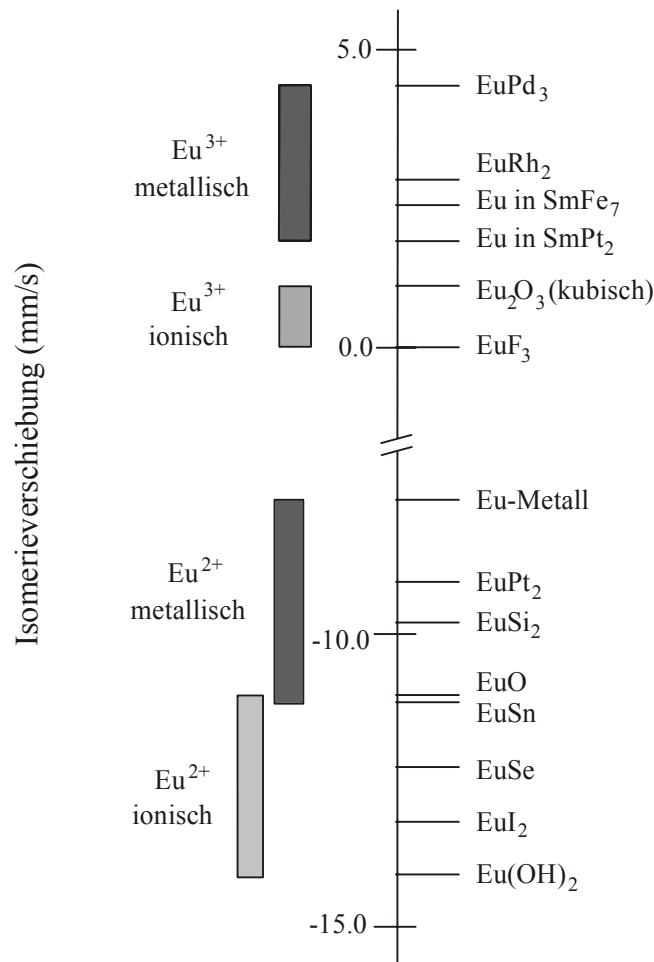


Abb.2.6: Isomerieverschiebungen einiger Europium Verbindungen gemessen an der ¹⁵¹Eu Resonanz mit einer SmF₃ Quelle [BKN78].

Quadrupolwechselwirkung

Die Quadrupolwechselwirkung bezeichnet die Wechselwirkung eines Kernquadrupolmoments mit einem am Kernort wirksamen elektrischen Feldgradienten EFG.

Das Quadrupolmoment eines Kerns kommt durch eine von der Kugelsymmetrie abweichende Ladungsverteilung zustande. Die klassische Definition für das Kernquadrupolmoment ist:

$$Q_{\alpha\alpha} = \frac{1}{e} \int \rho(r) (3x_{\alpha\alpha}^2 - r^2) d^3r \quad (2.38)$$

Damit wird (2.32) zu:

$$E_Q = \frac{e}{6} \sum_{\alpha} \phi_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha} \quad (2.39)$$

$\phi_{\alpha\alpha}$ läßt sich in zwei Beiträge aufteilen:

$$\phi_{\alpha\alpha} = V_{\alpha\alpha} + \frac{1}{3}(\Delta\phi)\delta_{\alpha\alpha} \quad (2.40)$$

dabei ist $V_{\alpha\alpha}$ definitionsgemäß eine spurfreie Matrix. Wird dieser Ausdruck in Gleichung (2.39) eingesetzt, trägt von (2.40) nur $V_{\alpha\alpha}$ zur Wechselwirkungsenergie E_Q bei, da auch $Q_{\alpha\alpha}$ spurfrei ist. Die Quadrupolwechselwirkungsenergie ergibt sich zu:

$$E_Q = \frac{e}{6} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha} \quad (2.41)$$

$V_{\alpha\alpha}$ ist der Tensor des elektrischen Feldgradienten. Er wird hervorgerufen durch Ladungen, die sich nicht am Kernort befinden. Bei einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung (s-Elektronen) gilt $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$. Wegen $\sum V_{\alpha\alpha} = 0$ verschwinden dann also alle Beiträge zum EFG, ebenso bei kubischer Symmetrie um das Mössbaueratom.

Durch eine geeignete Wahl des Hauptachsensystems läßt sich erreichen, daß $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ gilt. Der EFG kann nun vollständig durch V_{zz} und einen Asymmetrieparameter η beschrieben werden. η ist definiert durch:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.42)$$

Durch einige Umformungen und unter Zuhilfenahme der Tensoralgebra kann E_Q nun weiter berechnet werden und ergibt sich für $3/2 \rightarrow 1/2$ Übergänge zu:

$$E_Q = \frac{eQ \cdot V_{zz}}{4I(2I-1)} (3m^2 - I(I+1)) \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.43)$$

mit I = Kerndrehimpulsquantenzahl

m = magnetische Kernquantenzahl

Da die magnetische Quantenzahl mit der zweiten Potenz eingeht, bleiben Kernzustände mit gleicher Quantenzahl, aber unterschiedlichem Vorzeichen von m zweifach entartet. Kerne mit Drehimpuls $I=0$ oder $I=1/2$ sind kugelsymmetrisch und zeigen kein Quadrupolmoment. Deshalb ist im ^{57}Fe ($I=3/2$) nur das angeregte Niveau in zwei jeweils 2-fach entartete Zustände aufspalten, im Mössbauerspektrum zeigt sich die Quadrupolaufspaltung in Form zweier symmetrisch zu S liegender Linien.

In der ^{151}Eu Mössbauerspektroskopie spielt die Quadrupolaufspaltung eine eher untergeordnete Rolle. Die Quadrupolmomente für angeregten und Grundzustand sind

klein, weshalb diese Wechselwirkung lediglich zu einer geringfügigen Linienverbreiterung der Resonanzlinie führt.

2.3.2 Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Kerns und dem effektiven Magnetfeld am Kernort äußert sich in einer Aufspaltung des angeregten und des Grundzustandes des Kerns.

Analog zum Zeeman-Effekt für Spektren der Hüllenelektronen spricht man hier vom Kern - Zeeman-Effekt. Streng genommen handelt es sich um den anomalen Zeeman-Effekt, da die Energieniveaus im Grund- und angeregten Zustand unterschiedlich aufgespalten sind.

Die Wechselwirkungsenergie ist gegeben durch :

$$\begin{aligned}
 E_{Mag} &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \\
 &= -\mu_K g_K \cdot I \cdot B \cdot \cos(\vec{\mu}, \vec{B}) \\
 &= -\mu_K g_K \cdot I \cdot B \cdot \frac{m}{I} \\
 &= -\mu \cdot B \cdot \frac{m}{I}
 \end{aligned} \tag{2.44}$$

mit $\mu = \mu_K \cdot g_K \cdot I \equiv$ magnetisches Moment des Kerns

$\mu_K = 0.05 \cdot 10^{-27} \text{ Am}^2$, Kernmagneton; $g_K =$ Kern g-Faktor

$I =$ Kerndrehimpulsquantenzahl

$m =$ magnetische Kernquantenzahl, $m = -I, -I - 1, \dots, I - 1, +I$

$m_g =$ Grundzustand; $m_a =$ angeregter Zustand

Jedes Kernniveau spaltet in $(2I + 1)$ äquidistante Unterniveaus auf. Jedoch ist die Anzahl der Übergänge durch die Auswahlregeln für Multipolstrahlung eingeschränkt. Möglich sind nur Übergänge, bei denen sich die magnetische Kernquantenzahlen um höchstens die Ordnung der Multipolstrahlung unterscheiden. Bei magnetischer Dipolstrahlung darf daher Δm nur ± 1 oder 0 sein. Für die Resonanzenergien ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 E_{Res} &= \left(E_a - \mu_a \frac{m_a}{I_a} B \right) - \left(E_g - \mu_g \frac{m_g}{I_g} B \right) \\
 &= E_0 - \left(\mu_a \frac{m_a}{I_a} + \mu_g \frac{m_g}{I_g} \right) B
 \end{aligned} \tag{2.45}$$

Die Größe der Aufspaltung ist ein direktes Maß für das Magnetfeld am Kernort. Die Intensitäten der Resonanzlinien ergeben sich durch die jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten. Diese sind vom Winkel θ_B zwischen der Richtung des am Kernort wirksamen Magnetfelds und der γ -Strahlrichtung abhängig.

Das Magnetfeld am Kernort

Das am Kern wirksame Hyperfeinfeld B_{hf} wird durch die Elektronen der Atomhülle, die magnetischen Momente der Nachbaratome und durch von außen angelegte Magnetfelder B_{ext} bestimmt:

$$B_{hf} = B_F + B_D + B_L + B_{ext} \quad (2.46)$$

Dabei ist der Beitrag der nächsten Nachbarn im Kristallgitter sehr klein (B_D), bei kubischer Symmetrie heben sich die Dipolfelder vollständig auf. Auch der orbitale Wechselwirkungsbeitrag durch nicht abgeschlossene Schalen B_L ist (in den hier betrachteten Systemen) gering. Bei zweiwertigem Europium ist $L = 0$, weshalb dieser Beitrag vernachlässigt werden darf.

Den wesentlichen Anteil liefert das Fermi-Kontaktfeld B_F . Dabei kommt es durch die verbleibende elektronische Umgebung zu einer Spinpolarisation der Elektronen, die eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort besitzen [HW93].

Das Fermi-Kontaktfeld kann wiederum in zwei Beiträge aufgeteilt werden, die Core-Polarisation B_C und die transferierten Hyperfeinfelder B_{thf} (siehe auch Kapitel 4).

In reinem Eisen ergeben alle Beiträge zusammen ein Feld von -33.3 T bei Raumtemperatur. Diese Größe wird durch die Zeeman-Aufspaltung der Kernniveaus bestätigt. Das Minuszeichen weist auf die der Magnetisierung entgegengesetzte Richtung des Feldes hin [Weg66].

Sind am Kernort sowohl ein EFG als auch ein Magnetfeld vorhanden, kommt es zu einer **komplexen Hyperfeinwechselwirkung**.

Die magnetische Wechselwirkung bewirkt eine Aufspaltung in Zeeman-Niveaus. Durch Quadrupolwechselwirkung kommt es zusätzlich zu einer Verschiebung der Niveaus, die vom Vorzeichen des EFG und der magnetischen Quantenzahl abhängt. Die magnetisch aufgespaltenen Linien sind jetzt nicht mehr äquidistant, was zu einem asymmetrischen Mössbauerspektrum führt.

Die Quantisierungsachsen für magnetische (B_{hf}) und elektrische Wechselwirkung (V_{zz}) stehen im Winkel β zueinander. Bei einem nicht-axialsymmetrischen elektrischen Feldgradienten, d.h. $V_{yy} \neq V_{xx}$ gibt es einen Asymmetrieparameter $\eta \neq 0$ und einen Winkel α . α bezeichnet den Winkel zwischen V_{xx} und der Projektion von B_{hf} in die V_{xx}/V_{yy} -Ebene. Für $V_{xx} = V_{yy}$ ist α bedeutungslos. Durch die Winkel β , α und η wird die Form des Mössbauerspektrums stark beeinflusst [Ste99].

2.4 Magnetismus

Der Magnetismus in Festkörpern entsteht durch das von der Bahnbewegung und dem Spin der Kristallelektronen hervorgerufene magnetische Moment. Kollektiver Magnetismus liegt dann vor, wenn auch ohne ein äußeres Magnetfeld eine Ausrichtung der magnetischen Momente besteht, d.h. eine spontane Ausrichtung der magnetischen Momente unterhalb einer kritischen Temperatur. Ursache für diese spontane Magnetisierung ist eine Austauschwechselwirkung, die von elektrostatischen Coulomb-Kräften vermittelt wird. Es kann sich hierbei um eine direkte oder eine indirekte Kopplung handeln. Der Mechanismus der Austauschwechselwirkung hängt davon ab, ob die entsprechenden Elektronen lokalisiert an einen Atomrumpf gebunden bleiben (z.B. 4f-Elektronensysteme) oder ob es sich um delokalisierte Elektronen (z.B. 3d-Elektronen in Fe, Co, Ni) handelt.

Eine quantenmechanische Abhandlung über die Grundlagen und Modelle des Magnetismus findet sich beispielsweise in [Nol86a, b], eine praktischere Betrachtung liefern [Lue99, Jil98, IFF93].

Die Erscheinungsformen des Magnetismus lassen sich grob in drei große Klassen einteilen:

Diamagnetismus: Hier ist die magnetische Suszeptibilität¹ kleiner Null und für alle Temperaturen gleich:

$$\chi^{dia} < 0, \quad \chi^{dia} = konst. \quad (2.47)$$

Es handelt sich um einen Induktionseffekt. Ein äußeres Feld H induziert magnetische Dipole, diese sind nach der Lenz'schen Regel dem erregenden Feld entgegengerichtet, so daß χ^{dia} negativ ist. Der Diamagnetismus ist eine Eigenschaft aller Stoffe, jedoch spricht man gewöhnlich nur dann von Diamagnetismus, wenn zusätzlich nicht noch andere magnetische Eigenschaften vorliegen, die den relativ schwachen Diamagnetismus überdecken.

Paramagnetismus: Die paramagnetische Suszeptibilität ist positiv und temperaturabhängig:

$$\chi^{para} > 0, \quad \chi^{para} = \chi^{para}(T) \quad (2.48)$$

Entscheidende Voraussetzung ist die Existenz von permanenten magnetischen Dipolen, die von einem äußeren Feld H mehr oder weniger stark ausgerichtet werden, wobei die thermische Bewegung diese Ausrichtung behindert. Es handelt sich hierbei entweder um lokalisierte magnetische Momente (aus einer inneren, nur teilweise gefüllten

¹ Die magn. Suszeptibilität ist der Proportionalitätsfaktor zwischen magn. Polarisation und der Feldstärke, die diese hervorruft.

Elektronenschale) oder um itinerante Bandmomente (von quasifreien Leitungselektronen).

Kollektiver Magnetismus: Die Suszeptibilität ist hier i.a. eine komplizierte Funktion des Feldes und der Temperatur und oft auch noch von der „Vorgeschichte“ des Materials abhängig:

$$\chi^K = \chi^K(H, T, \dots) \quad (2.49)$$

Der Magnetismus resultiert aus einer charakteristischen, nur quantenmechanisch erklärbaren „Austausch-Wechselwirkung“ zwischen permanenten magnetischen Dipolen. Es existiert eine kritische Temperatur T_M , unterhalb der sich eine „spontane Magnetisierung“ einstellt. Oberhalb der kritischen Temperatur geht der kollektive Magnetismus in Paramagnetismus über. Auch hier können die permanenten magnetischen Momente lokalisiert oder itinerant sein. Erscheinungsformen des kollektiven Magnetismus sind Ferromagnetismus (die permanenten magnetischen Momente haben eine Vorzugsrichtung, bei $T=0$ sind alle parallel ausgerichtet: $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$), Ferrimagnetismus (es gibt zwei ferromagnetische Untergitter mit unterschiedlichen Magnetisierungen $M_a \neq M_b$: $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$) oder Antiferromagnetismus (ein Sonderfall des Ferrimagnetismus, wobei $M_a = M_b$ ist: $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$, die Gesamtmagnetisierung ist hierbei stets Null).

Bis zum heutigen Zeitpunkt gibt es keine abgeschlossene Theorie, die alle magnetischen Erscheinungen einheitlich beschreiben kann, deshalb ist man auf Modellvorstellungen angewiesen, welche in der Regel nur auf spezielle Situationen anwendbar sind. Es ist sinnvoll, eine Klassifizierung nach lokalisiertem Magnetismus und Bandmagnetismus vorzunehmen.

Nach einer kurzen Einführung in den Paramagnetismus werde ich mich auf die zur Beschreibung der untersuchten Systeme relevanten Modelle beschränken. Das ist zunächst das Heisenberg-Modell für lokalisierte magnetische Momente (z.B. 4f-Elektronensysteme) und zum anderen das Stoner-Modell zur Beschreibung des Band-Ferromagnetismus.

2.4.1 Paramagnetismus

Stoffe, die isolierte Zentren mit ungepaarten Elektronen aufweisen, besitzen positive, mit sinkender Temperatur stark fallende Suszeptibilitätswerte χ . Mit Hilfe von Kraftmessungen in einem inhomogenen Magnetfeld stellte Curie 1895 fest [Cur95], daß χ einiger paramagnetischer Substanzen in guter Näherung proportional zu $1/T$ ist:

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T} \quad (2.50)$$

Hierbei handelt es sich um das sog. Curie-Gesetz, wobei C die für eine Substanz charakteristische Curie-Konstante ist. Das Curie-Gesetz gilt allerdings nur bei einem nicht zu starkem Magnetfeld und bei nicht zu tiefer Temperatur, denn sonst strebt die Magnetisierung einer Sättigungsmagnetisierung M^∞ zu, bei welcher die Projektion aller Momente in Feldrichtung maximal ist.

Ohne ein äußeres Magnetfeld sind die magnetischen Dipole wegen des Temperatureinflusses regellos orientiert, es gibt also keine nach außen hin meßbare Magnetisierung. Wird ein äußeres Magnetfeld eingeschaltet, stellen die Dipole, soweit es die Temperatur erlaubt, ihre Moment-Achse in Feldrichtung ein, weil dieser Zustand energetisch begünstigt ist. Daraus resultiert eine makroskopische Magnetisierung parallel zum Feld, gegeben durch die über alle Teilchen pro Volumen summierten Projektionen ihres magnetischen Moments auf die Feldrichtung. Man erhält somit einen positiven Beitrag zur Suszeptibilität.

Langevin hat auf Grundlage der klassischen Boltzmann-Statistik folgenden Zusammenhang zwischen C und dem auf ein einzelnes Zentrum bezogenen magnetischen Moment μ abgeleitet:

$$\chi_{mol} = \mu_0 \frac{N_A \cdot \mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{mit} \quad C = \mu_0 \frac{N_A \cdot \mu^2}{3k_B} \quad (2.51)$$

Dieser klassisch hergeleitete Zusammenhang für isolierte Zentren mit Temperatur unabhängigem μ , schwachem Magnetfeld und bei nicht zu tiefen Temperaturen bleibt bei der quantenmechanischen Betrachtung formal bestehen. Der Wert für μ^2 läßt sich aus der Elektronenkonfiguration ableiten. Die Charakterisierung eines am Atom lokalisierten Elektrons erfolgt durch die vier Quantenzahlen n , l , m_l und m_s , diese müssen sich nach dem Pauli-Ausschließungsprinzip in mindestens einer unterscheiden. Weiterhin muß die gegenseitige Abstoßung der Elektronen berücksichtigt werden sowie die Tatsache, daß die beiden, mit Spin bzw. Bahndrehimpuls verknüpften magnetischen Momente der einzelnen Elektronen in Wechselwirkung treten (Spin-Bahn Kopplung). Diese Effekte führen in einem Atom mit N Elektronen zu einem System von $2N$ miteinander gekoppelten Drehimpulsen bzw. Moment-Vektoren. (Da das magnetische Moment der Kerne um ca. drei Größenordnungen kleiner ist, kann es in dieser Betrachtung vernachlässigt werden.)

Es wird unterschieden zwischen Kopplung der Spins untereinander (a), der Bahndrehimpulse untereinander (b) und der Kopplung von Bahndrehimpuls und Spin des gleichen Elektrons (c). Die Kopplung zwischen Bahndrehimpuls eines Elektrons und Spin eines anderen Elektrons ist wesentlich kleiner und wird hier ebenfalls vernachlässigt. Bei leichten Atomen ist (c) vergleichsweise schwach, so daß die Elektronen sowohl hinsichtlich ihres Spins, als auch ihrer Bahn nahezu ungestört koppeln können.

Je nach Kombination der einzelnen m_s und m_l Werte ergeben sich neue, energetisch unterschiedliche Zustände, die sich durch die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl L und die Gesamtspinquantenzahl S charakterisieren lassen. Der Einfluß der Spin-Bahn Wechselwirkung führt zur Kopplung von \vec{L} und \vec{S} zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} . Das Russell-Saunders-, oder LS -Kopplungsschema gilt für den Fall relativ schwacher Spin-Bahn Wechselwirkung. Damit ist es eine gute Näherung für leichte Elemente einschließlich der freien 3d-Ionen. Bei den Lanthaniden ist die Spin-Bahn Wechselwirkung mehr als eine kleine Störung. Es konnte aber gezeigt werden, daß bei den Grundzuständen, welche hier im wesentlichen die magnetischen Eigenschaften bestimmen, die Abweichungen gegenüber dem LS -Kopplungsschema gering sind.

Das magnetische Moment μ eines freien, dem Russel-Saunders Kopplungsschema folgenden Ions ist durch die Quantenzahlen S , L und J des Grundzustandes festgelegt. Die Quantenzahlen werden durch die Hund'schen Regeln bestimmt (S und L nehmen den nach dem Pauli-Ausschließungsprinzip größten erlaubten Wert an, J ist vor Halbbesetzung einer Schale möglichst klein, sonst möglichst groß).

Der durch L und S charakterisierte Russel-Saunders Term wird mit dem Termsymbol $^{2S+1}L_J$ gekennzeichnet. (z. B. Eu^{2+} [$4f^7$]: $S = 7/2$, $L = 0$, $J = 7/2 \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$).

Mit Hilfe der Theorie für freie Ionen im Magnetfeld und dem Russel-Saunders Kopplungsschema ergibt sich für die Curie-Konstante C :

$$C = \frac{\mu_0 N_A g_J^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B} = \frac{\mu_0 N_A \cdot \mu^2}{3k_B} \quad (2.52)$$

wobei g_J der Landé-Faktor ist:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.53)$$

g_J berücksichtigt die mit den Drehimpuls-Momenten von Spin und Bahnbewegung der Elektronen verknüpften, unterschiedlichen Beiträge des magnetischen Momentes. Bei reinem Spinmagnetismus ($L = 0$ und $J = S$) wird $g_J = 2$ und das magnetische Moment wird zu:

$$\mu^2 = g^2 S(S+1) \mu_B^2, \quad (2.54)$$

wobei μ_B das Bohr-Magneton ist. Eine klassische Ableitung des Curie-Gesetzes liefert die sog. Langevin-Funktion, die quantenmechanische Ableitung führt zur Brillouin-Funktion. Diese beschreiben den Zusammenhang zwischen Magnetisierung und Temperatur.

Da sich das magnetische Verhalten nur weniger Stoffe befriedigend durch das Curie-Gesetz beschreiben läßt, wurde beim Curie-Weiss-Gesetz die Temperatur durch den Parameter Θ_p korrigiert:

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T - \Theta_p} \quad (2.55)$$

Wird $1/\chi$ gegen T aufgetragen, so erhält man eine Gerade, welche die Temperatur-Achse in Θ_p schneidet. Dieser Zusammenhang gilt vielfach bei genügend hoher Temperatur für "magnetisch konzentrierte" Substanzen, in denen unterhalb einer kritischen Temperatur magnetische Ordnung auftritt.

2.4.2 Heisenbergmodell

Allen magnetischen Erscheinungen liegen elementare magnetische Momente, welche durch "Kreisströme" verursacht werden, zugrunde. Diese sind proportional zum Bahn-Moment für Bewegungen im Zentralfeld $\vec{m}_l = \mu_B \vec{l}$ und zum Spin-Moment für Eigendrehung $\vec{m}_s = 2\mu_B \vec{s}$. Innerhalb eines Atoms sind die Momente der einzelnen Atome nach den Hund'schen Regeln³ zueinander ausgerichtet. Daraus ergeben sich Gesamtspin \vec{S} , Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} und Gesamtdrehimpuls \vec{J} , woraus dann das magnetische Gesamtmoment $\vec{m}_J = g\mu_B \vec{J}$ folgt. Das magnetische Verhalten von Atomen ist also auf Pauliprinzip, Coulombwechselwirkung und Spin-Bahn Kopplung zurückzuführen.

Beim Einbau in Festkörper bleiben die atomaren Momente nicht als unabhängige Momente erhalten. Heisenberg [Hei28] und Dirac [Dir29] erkannten unabhängig voneinander, daß Austauschphänomene ausschlaggebend für kollektiven Magnetismus sind.

Betrachtet wird zunächst das H_2 -Molekül. Sein quantenmechanischer Zustand ist durch eine 4-Teilchen Schrödinger-Gleichung (2 Protonen, 2 Elektronen) festgelegt. In adiabatischer Näherung beschränkt sich das Problem auf eine Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktion zweier Elektronen $\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2)$ mit Orts- und Spin-Variablen. Der Hamiltonoperator enthält die kinetische Energie der beiden Elektronen mit den Impulsen p_1 und p_2 (H_K), die Coulombattraktion der Elektronen zu den beiden Protonen bei 0 und bei R (H_N) sowie die Coulombabstoßung der Elektronen und Protonen untereinander (H_Q):

$$H = H_K + H_N + H_Q \quad (2.56)$$

Für stationäre Zustände ergibt sich folgende Eigenwertaufgabe:

³ Siehe z.B. [HW93]

$$\begin{aligned}
 H\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) &= E\Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) \\
 \Psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) &= \Psi(\vec{r}_2, s_2, \vec{r}_1, s_1)
 \end{aligned}
 \tag{2.57}$$

Wobei die letzte Zeile das Pauliprinzip beinhaltet. Da der Hamiltonoperator den Spin der Elektronen nicht enthält, läßt sich die Wellenfunktion bezüglich Spin und Ort separieren. Man erhält also zwei getrennte Eigenwertaufgaben für Orts- bzw. Spin-Anteil des gesuchten Zustandes. Die Summe zweier vertauschbarer Spinsysteme hat drei Triplett-Zustände und einen Singulett-Zustand. Die Triplett-Zustände sind in den Spin-Variablen symmetrisch, ihre Ortsanteile müssen wegen des Pauliprinzips antisymmetrisch bezüglich Vertauschung der Orts-Variablen sein. Bei Singulett-Zuständen ist es genau umgekehrt. Da der Hamiltonoperator H symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktionen Ψ bzgl. der Energie unterscheidet, erzwingt das Pauliprinzip eine Abhängigkeit der Energie von der relativen Stellung der Elektronenspins. Man definiert die Austauschenergie $J = E_{\text{Singulett}} - E_{\text{Triplett}}$. Dabei sind jeweils die tiefsten Energiezustände des Hamiltonoperators zu nehmen, so daß ein positives J parallele Spinkopplung begünstigt, ein negatives J hingegen antiparallele Kopplung.

Das Ortsraumproblem erlaubt keine geschlossene analytische Lösung, in Näherungsverfahren nach Heitler und London oder Hund und Mullikan nutzt man den Umstand, daß die Grundzustandswellenfunktion den Hamiltonoperator minimalisiert. Betrachtet man den Grenzfall für $R \rightarrow \infty$ (getrennte Atome), sind Triplett- und Singulett-Zustand entartet (bei beliebig großem Abstand sind die Atome unabhängig voneinander und die Spins können sich beliebig einstellen).

Bei endlichen Abständen wird die Kugelsymmetrie der Grundfunktion jedoch nicht erhalten bleiben, die Basisfunktionen berücksichtigen dennoch die Spiegelsymmetrie bzgl. der Mittelebene der beiden Protonen. Diese Betrachtung führt zu den adiabatischen Bindungsenergien in Abhängigkeit des Atomabstandes $E(R)$. Der Singulett-Zustand besitzt ein Energieminimum bei $R = 1.4 a_B$ mit $E = -0.15 au$ ($4.1 eV$), der Triplett-Zustand ist antibindend und weist kein Minimum auf.

Der Überlapp der Basiswellenfunktionen verhindert also die Parallelstellung der Spins im H_2 -Molekül. Die Berechnungen ergeben weiterhin, daß unterhalb eines Protonen-Abstandes $R = 3a_B$ vorwiegend delokalisierte Elektronen vorliegen, oberhalb vorwiegend lokalisierte.

In großen Systemen bewirkt das Zusammenspiel von Coulombwechselwirkung und Pauliprinzip ein magnetisches Aufspalten des Energiespektrums der Elektronen. Eine exakte Bestimmung der Eigenzustände ist hier nicht möglich. Es ist sinnvoll, ein Modell zu suchen, das die relevanten Teile des elektronischen Spektrums korrekt beschreiben kann.

Die Betrachtung eines (hypotetischen) H_3 -Moleküls liefert einen Spin-(Heisenberg)-Hamiltonoperator H_S :

$$\begin{aligned}
 H_S &= -J_{1,2} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - J_{2,3} \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 - J_{3,1} \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_1 + E_0 \\
 E_0 &= \langle 1, 2, 3 | H | 1, 2, 3 \rangle - (J_{1,2} + J_{2,3} + J_{3,1}) / 4
 \end{aligned}
 \tag{2.58}$$

Hierbei läßt sich J als Kraft interpretieren, die je nach Vorzeichen zwei Spins parallel oder antiparallel zu stellen versucht. Dieser Hamiltonoperator enthält den Gesamtspin der Elektronen, hat also vier entartete Quartett-Zustände und zwei Duplett-Paare.

Wendet man das Heitler-London Verfahren auf größere Verbände beliebiger Atome an, lassen sich die Ergebnisse wie folgt zusammenfassen:

- In einem Verband von Atomen mit offenen Schalen bewirken Coulombwechselwirkung und Pauliprinzip eine Aufhebung der energetischen Entartung bzgl. der relativen Spinstellung freier Atome.
- Die Energieaufspaltung wird bis zu Termen zweiter Ordnung in den Überlappintegralen der atomaren Wellenfunktionen korrekt durch den Heisenbergoperator,

$$H_S = -1/2 \sum_{M,N} J_{M,N} \vec{S}_M \cdot \vec{S}_N
 \tag{2.58}$$

der die Atome durch ein System paarweise wechselwirkender Spins ersetzt, beschrieben.

Die erste Aussage beruht auf Symmetrieargumenten. Sie ist allgemeingültig, erlaubt aber keine Aussage über den physikalischen Inhalt des Systems (fm oder afm).

Die zweite Aussage gibt einen direkten Zugang zu den magnetischen Eigenschaften eines Systems, ist aber mathematisch nicht beweisbar. Für große Systeme ist eine exakte Bestimmung der Spektren weder durch H_S noch nach Heitler-London durchführbar.

Für praktische Anwendungen ist der allgemeine Fall von offenen atomaren Schalen mit mehr als einem Elektron ($S > 1/2$) bedeutend. Für kleine Systeme läßt sich hier ebenfalls das Heitler-London Verfahren anwenden. Dabei stellt man fest, daß die intraatomare Kopplung der Spins, beruhend auf intraatomaren Matrixelementen stärker ist als die auf Übergangsmatrixelementen beruhende Kopplung der Spins auf unterschiedlichen Plätzen. Im Heisenbergmodell wird nach der 1. Hund'schen Regel ein Gesamtspin S_M für das Atom am Platz M bestimmt. Diese allgemeine Form wurde 1945 erstmals von van Vleck eingeführt [IFF93].

Mit zunehmender Itineranz der die Momente tragenden Elektronen wird das magnetische Verhalten aber immer schlechter mit Gl. (2.58) beschrieben. D.h. für die klassischen Ferromagnete wie Fe, Co, Ni, wo der Magnetismus durch itinerante 3d-Elektronen hervorgerufen wird, kann dieses Modell nicht angewendet werden.

Es bleiben Systeme mit vorwiegend lokalisierten Elektronen wie z.B. Oxide und andere nichtleitende Verbindungen der Elemente der 3d-Reihe, sowie Elemente mit Teilbesetzung der 4f-Schale (Lanthanide) und ihre Verbindungen. Bei den 4f-Verbindungen hat man neben den für den Magnetismus verantwortlichen Elektronen andere Elektronen in vollbesetzten Valenzbändern, (oder auch teilweise besetzte Leitungsbänder bei metallischen Systemen) die indirekt am magnetischen Verhalten beteiligt sind. Sie werden von den lokalisierten Elektronen Spinpolarisiert und vermitteln so eine Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Plätzen (indirekte Austauschwechselwirkung). Die Ursache hierfür sind ebenfalls Pauliprinzip und Coulombwechselwirkung, diesmal zwischen lokalen und itineranten Elektronen. In den 4f-Materialien werden die Austauschparameter fast vollständig über diesen Effekt bestimmt, der direkte Überlapp von 4f-Wellenfunktionen an verschiedenen Plätzen ist sehr klein. Der Radius der seltenen Erden ist durch die wesentlich weiter ausgedehnten 5s- und 5p-Wellenfunktionen bestimmt (siehe auch Kapitel 4).

Als nächstes wird ein durch Gl.(2.58) beschriebenes Spin-System unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes H bei endlicher Temperatur T betrachtet. Unter der Wirkung von H wird sich an jedem Platz ein Mittelwert für den Spin $\langle S_z \rangle \neq 0$ in Richtung von H (z -Richtung) einstellen. In einem homogenen Material hat man an jedem Platz den gleichen Mittelwert. Werden Fluktuationen um diesen Mittelwert vernachlässigt (Molekularfeld-Näherung), hat man das Problem auf das Verhalten eines magnetischen Moments $g\mu_B \vec{S}$ im effektiven äußeren Feld zurückgeführt. Das effektive Magnetfeld setzt sich dann zusammen aus dem äußeren Magnetfeld H und einem inneren (Weiß'schen-) Feld, verursacht durch die Wechselwirkung der Spins untereinander.

$$H_{eff} = \frac{\bar{J} \langle S_z \rangle}{g\mu_B} + H = H_w + H = \lambda M + H \quad (2.59)$$

Mit $\lambda =$ Molekularfeld- oder Austauschkonstante, λ ist direkt proportional zur Anzahl der äquidistanten Nachbarn z multipliziert mit dem Austausch Parameter J . Die Magnetisierung entspricht der Summe über alle mittleren magnetischen Momente und kann mit Hilfe der Brillouin-Funktion beschrieben werden [Lue99]:

$$\frac{M_{mol}}{M_{mol}^\infty} = B_J(\alpha) \quad (2.60)$$

Wobei M_{mol}^∞ die maximal mögliche Magnetisierung bei $T = 0$ ist. Die Brillouin-Funktion $B_J(\alpha)$ ist gegeben durch:

$$B_J(\alpha) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} \cdot \alpha\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\alpha}{2J}\right) \quad (2.61)$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{\mu_0 g_J J \mu_B H_{\text{eff}}}{k_B T} \quad \text{und} \quad M_{\text{mol}}^\infty = N_A g_J J \mu_B$$

In *fm* Materialien tritt unterhalb einer kritischen Temperatur eine spontane Magnetisierung M auf, d.h. man hat bei $H = 0$ ein nicht verschwindendes, mittleres magnetisches Moment.

Im Fall von reinem Spinmagnetismus gilt $J = S$. Für Temperaturen nahe der kritischen Temperatur T_C (es gilt $\alpha \ll 1$) kann der *coth* in der Brillouin-Funktion in eine Reihe entwickelt werden:

$$B_S(\alpha) = \frac{S+1}{3S} \cdot \alpha - \frac{S+1}{3S} \cdot \frac{2S^2 + 2S + 1}{30S^2} \cdot \alpha^3 + \dots \quad (2.62)$$

Da beim Erreichen der Ordnungstemperatur T_C das innere Feld λM gegen Null geht, kann folgender Ausdruck für T_C angegeben werden:

$$T_C = \frac{z(g_J S \mu_B)^2}{k_B} \cdot \frac{\lambda(S+1)}{3S} \quad (2.63)$$

Erweitert man das Argument α der Brillouin Funktion mit T_C/T und setzt den Ausdruck für T_C ein, so erhält man eine Bestimmungsgleichung für die Magnetisierung, die selbstkonsistent gelöst werden kann:

$$\frac{M}{M^\infty} = \sigma = B_S\left(\frac{\sigma}{\tau} \cdot \frac{3S}{S+1}\right) \quad (2.64)$$

Mit der relativen Magnetisierung $M/M^\infty = \sigma$ und der relativen Temperatur $T/T_C = \tau$.

In Abb.2.7 ist der temperaturabhängige Verlauf der spontanen Magnetisierung für verschiedene Spins J dargestellt. Für $J \rightarrow \infty$ erhält man den Langevin-Paramagnetismus, bei dem die Richtungsquantelung der Drehimpulse nicht berücksichtigt wird. Bei $T \rightarrow 0$ wird die maximal mögliche Magnetisierung erreicht.

In der Molekularfeldnäherung werden die Ordnungstemperaturen in der Regel jedoch überschätzt, was man wegen der Vernachlässigung der Fluktuationen aber auch erwartet.

In Kapitel 4 werden die magnetischen Eigenschaften der Europium(II)-Chalkogenide mit Hilfe des Heisenbergmodells diskutiert.

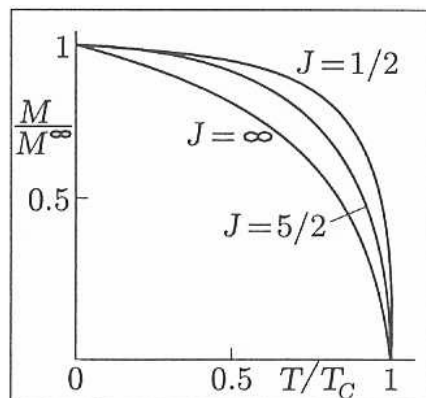


Abb.2.7: Brillouin-Funktion für ferromagnetische Systeme mit unterschiedlicher Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl J nach [Lue99]. Aufgetragen ist die relative spontane Magnetisierung als Funktion der relativen Temperatur.

2.4.3 Stoner-Modell

Die bisherigen Betrachtungen im Rahmen des Heisenbergmodells bezogen sich auf lokalisierte magnetische Momente. Mit Ausnahme der Lanthanide sind die für den Magnetismus verantwortlichen Elektronen jedoch die äußeren, wie bei den 3d-Übergangselementen Fe, Co und Ni. Um Aussagen über den Magnetismus in den 3d-Elementen und ihren intermetallischen Verbindungen machen zu können, benötigen wir also eine Theorie, die die Delokalisierung der Valenzelektronen in Rechnung stellt.

Die Elemente der Alkalimetalle zeigen temperaturunabhängigen Paramagnetismus, auch dieser kann nicht durch ein Modell lokalisierter magnetischer Momente beschrieben werden. In diesem Fall rührt der Paramagnetismus von den äußeren, als Elektronengas vorliegenden Elektronen her.

Eine geeignete Theorie des Bandmagnetismus sollte folgende Eigenschaften beschreiben können:

- Die Existenz einer spontanen Magnetisierung bei Fe, Co, Ni.
- Die nicht ganzzahligen Werte der atomaren Sättigungsmagnetisierung für Fe, Co, Ni und die Tatsache, daß der Bahnbeitrag sehr klein ist.
- Die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung.
- Die (hohen) Curie-Temperaturen.
- Das paramagnetische Verhalten oberhalb T_C .
- Die Variation der magnetischen Eigenschaften in Legierungen.
- Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme und des elektrischen Widerstandes.
- Die Resultate von Messungen "lokaler" Effekte“ mit Neutronenbeugung, ME,...

Zur Ausbildung einer spontanen Magnetisierung in diesen Systemen scheinen delokalisierte Valenzelektronen Voraussetzung zu sein. Um einen Einblick in die Physik eines Bandmagneten zu gewinnen, werden wir die einfachste Näherung, das Stoner-Modell, betrachten. Eine schöne Einführung findet sich z.B. in [Lue99, Jil98].

Die Konsequenzen von delokalisierten Elektronen führen zu einem Modell, das phänomenologisch die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung ($T < T_c$) und die der Suszeptibilität ($T > T_c$) beschreiben kann. Hierbei wird an das Modell des freien Elektronengases angeknüpft: Das Pauliprinzip sorgt im Metall dafür, daß sich Elektronen mit parallelem Spin, die dem selben Band angehören, nicht zu nahe kommen. Ihre Coulombabstoßung ist jedoch reduziert, d.h. gegenüber einer Anordnung mit antiparallelen Spins wird Energie gewonnen. Die Beobachtung, daß gewöhnlich (bei nicht-magnetischen Stoffen) die Spins der Leitungselektronen antiparallel stehen, rührt von der dadurch günstigeren kinetischen Energie her. Nur bei Stoffen mit geeigneter Bandstruktur überwiegt der Gewinn an potentieller Energie bei Parallelstellung gegenüber dem Verlust an kinetischer Energie.

Wir betrachten zunächst die Magnetisierung bei $T \rightarrow 0$: Die Verteilung der Zustandsdichte für ein 3d-Metall liefert ein energetisch breites 4s-Band mit geringer Zustandsdichte und ein energetisch schmales 3d-Band mit hoher Zustandsdichte, wie in Abb.2.8 schematisch dargestellt. Hierbei ist E_0 die Energiedifferenz zwischen der Fermi Energie E_F und der oberen 3d-Bandkante. Jedes Energieband kann in zwei Halbbänder unterteilt werden, eines für Leitungselektronen mit $m_s = +1/2$ und eines für $m_s = -1/2$.

Zu einer Verschiebung der Halbbänder gegeneinander und zum Umklappen einiger Spins kommt es im Modell einfacher Metalle erst durch ein äußeres Magnetfeld. Im Modell ferromagnetischer 3d-Metalle wird jedoch davon ausgegangen, daß die Halbbänder schon aufgrund einer Austauschwechselwirkung H_{ex} gegeneinander verschoben und deshalb nicht mehr mit der gleichen Anzahl von Elektronen besetzt

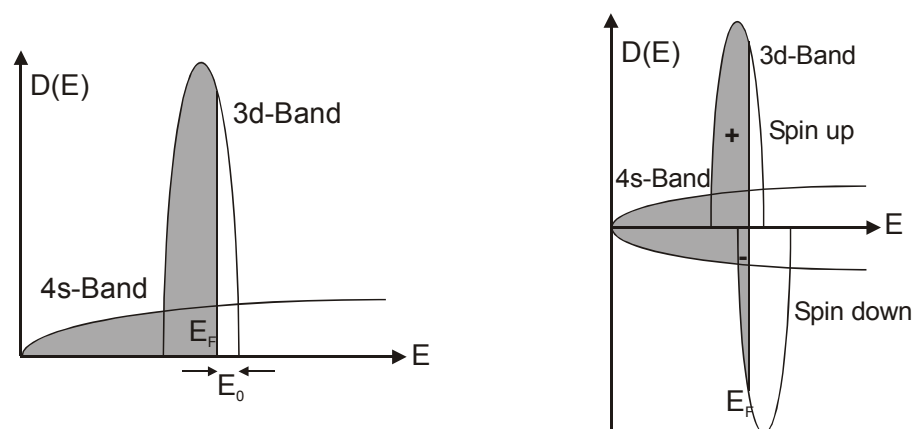


Abb.2.8: Links: Schematische Bandstruktur für ein 3d-Metall mit einem breitem 4s-Band mit geringer Zustandsdichte und einem schmalen 3d-Band mit großer Zustandsdichte. Rechts: Aufteilung der Energiebänder in zwei Halbbänder, eins für Elektronen mit Spin up (+) und eins für solche mit Spin down (-). In Anwesenheit einer Austauschwechselwirkung verschieben sich die Bänder relativ zueinander.

sind. Im Stoner-Modell ist diese Verschiebung im Rahmen der Molekularfeldnäherung proportional zur Magnetisierung. Kennen wir die Anzahl der Überschusselektronen n , also wieviel Elektronen mehr im (+)-Halbband sind, kann das Molekularfeld berechnet werden:

$$H_{MF} = \lambda_V M = \lambda_V n \mu_B \quad (2.65)$$

λ_V ist die auf die Volumenmagnetisierung bezogene Molekularfeldkonstante und M die Nettomagnetisierung pro Volumen. Beim Elektronenübergang vom (-) zum (+)-Band nimmt die Austauschenergie E_{ex} ab, die kinetische Energie dieser Elektronen jedoch zu. Aus dem Vergleich der beiden Beiträge erhält man eine Bedingung für das Auftreten spontaner Magnetisierung.

Zur Berechnung der Austauschenergie E_{ex} bei $T \rightarrow 0$ wird angenommen, daß sich zunächst $N/2$ Elektronen pro Halbband befinden und dann ein Elektron nach dem anderen vom (-) ins (+)-Band transportiert wird. Weil dabei die Zahl paralleler Spins zunimmt, sinkt die Austauschenergie E_{ex} . Der Energiegewinn berechnet sich folgendermaßen:

$$\begin{aligned} E_{ex} &= -\mu_0 \int_0^M H_{MF} dM = -\mu_0 \int_0^M \lambda_V M dM \\ &= -\frac{1}{2} \mu_0 \lambda_V M^2 = -\frac{1}{2} \mu_0 \lambda_V n^2 \mu_B^2 \end{aligned} \quad (2.66)$$

Außerdem kann die relative Verschiebung der Halbbänder angegeben werden, denn diese entspricht der Austauschenergie. Das (+) wird zu tieferer und das (-) zu höherer Energie um jeweils

$$\frac{1}{2} \mu_0 \lambda_V n \mu_B^2 \quad (2.67)$$

verschoben.

Um ein Kriterium für spontanen Bandmagnetismus aufzustellen, gehen wir zunächst davon aus, daß es in beiden Halbbändern dieselbe Anzahl Elektronen gibt und H_{ex} noch nicht eingeschaltet ist. Bei $T \rightarrow 0$ sind dann alle Zustände bis zur Fermi-Energie E_F besetzt, die Zustandsdichte in jedem Halbband beträgt $1/2 \cdot D(E_F)$. Unter dem Einfluß von H_{ex} tritt dann eine Verschiebung der Halbbänder auf. Der Transfer eines Elektrons pro Volumen vom (-) zum (+) reduziert die Austauschenergie wegen $n = 2$ um $\Delta E_{ex} = -2 \lambda_V \mu_B^2$, gleichzeitig nimmt die kinetische Energie des Elektrons um $\Delta E_{kin} \approx 2/D(E_F)$ zu. Daraus erhält man folgende Bedingung für Ferromagnetismus (fm):

$$|\Delta E_{ex}| > |\Delta E_{kin}| \quad \text{oder} \quad \lambda_V \mu_B^2 > \frac{1}{D(E_F)} \quad (2.68)$$

Ist dieser Umstand erfüllt, findet beim Transfer (-) \rightarrow (+) ein Energiegewinn statt und der Kristall ist spontan magnetisiert.

Dieses sog. Stoner-Kriterium folgt aus dem Pauli-Ausschließungsprinzip und der Molekularfeldnäherung. Eine wichtige Rolle spielt die Zustandsdichte. Hat man es mit einem breitem Band mit niedriger Zustandsdichte an der Fermikante zu tun, kann die spontane Magnetisierung ausbleiben, selbst wenn Austauschwechselwirkungen vorhanden sind. Aus diesem Grund tritt bei den Hauptgruppenmetallen kein Ferromagnetismus auf. Ist das Band schmal und die Zustandsdichte an der Fermikante groß, kann der ferromagnetische Zustand stabil sein, weil relativ viele Elektronen das Halbband wechseln können ohne eine allzugroße Zunahme an kinetischer Energie in Kauf zu nehmen.

Wenn das Kriterium erfüllt ist, werden Elektronen spontan von einem Halbband zum anderen transferiert, bis der Zustand niedrigster Energie erreicht ist. Man unterscheidet zwei Fälle: (a) das (+) ist voll und (-) ist teilweise besetzt, und (b) es gibt Löcher in beiden Halbbändern. Für den Fall (a) ergibt sich die spontane Magnetisierung zu:

$$M^S = (B - N)\mu_B \quad (2.69)$$

wobei $(B - N)$ die Anzahl unbesetzter Zustände ist. Da die Zustandsdichte $D(E)$ i.a. eine komplizierte Funktion der Elektronenenergie ist und zu nicht-ganzzahligen  berschu elektronen pro Atom führt, können somit auch die nicht-ganzzahligen Werte für die atomaren Momente erklärt werden.

Als nächstes wird die Magnetisierung bei $T > 0$ betrachtet:

Mit steigender Temperatur werden mehr Elektronen in höhere Zustände angeregt. Dadurch ist die Verteilung der Elektronen innerhalb eines Bereichs $k_B T$ um E_F gestört. Die temperaturabhängige Besetzungswahrscheinlichkeit $f(E)$, bei der es sich um die relative Wahrscheinlichkeit handelt, mit der ein Zustand i besetzt ist, ist für Elektronen durch die Fermi-Dirac-Statistik gegeben.

$$f(E)_i = \left[\exp\left(\frac{E_i - \eta}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} \quad (2.70)$$

Dabei gibt E_i die Gesamtenergie eines Elektrons im Zustand i an, η ist ein Term, der bei $T = 0$ der Fermi-Energie in Abwesenheit der Austauschwechselwirkung entspricht; η wird so gewählt, daß $\sum f(E)_i = N$, der Anzahl der Elektronen ist. Ist $E_F \gg k_B T$, wie z.B. bei Metallen mit großer Leitungselektronenkonzentration, dann weicht η nur geringfügig von E_F ab. Bei $T = 0$ ist $f(E) = 1$ für Energien $< E_F$ und $f(E) = 0$ für Energien $> E_F$.

Für Temperaturen > 0 findet man auch unterhalb der Fermi-Energie eine endliche Zahl unbesetzter Zustände und dieselbe Anzahl besetzter Zustände oberhalb der Fermi-

Energie. Für die Anzahl der Überschusselektronen im (+)-Halbband gilt (N ist die Anzahl der Elektronen pro Volumen):

$$n = N^+ - N^- = \int_0^{\infty} f(E^+)D(E^+)dE - \int_0^{\infty} f(E^-)D(E^-)dE \quad (2.71)$$

Daraus kann die Magnetisierung pro Volumen $M = n\mu_B$ bestimmt werden. Wirken gleichzeitig ein Molekularfeld und ein äußeres Magnetfeld, so muß dieser Einfluß bei der Bestimmung der Gesamtenergie der Elektronen berücksichtigt werden. Nach Stoner findet sich schließlich ein Ausdruck für die relative Magnetisierung, aus dem sich die Grenzfälle für Paramagnetismus ohne Wechselwirkungen, Paramagnetismus mit schwachen Wechselwirkungen und die spontane Magnetisierung für $T < T_C$ ableiten lassen.

In Abb.2.9 ist die relative Magnetisierung und die reziproke Suszeptibilität χ^{-1} für verschiedene Stoner-Parameter $k_B\theta'/E_0$ in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. θ' ist ein Wechselwirkungsparameter, der den Molekularfeldeinfluß berücksichtigt.

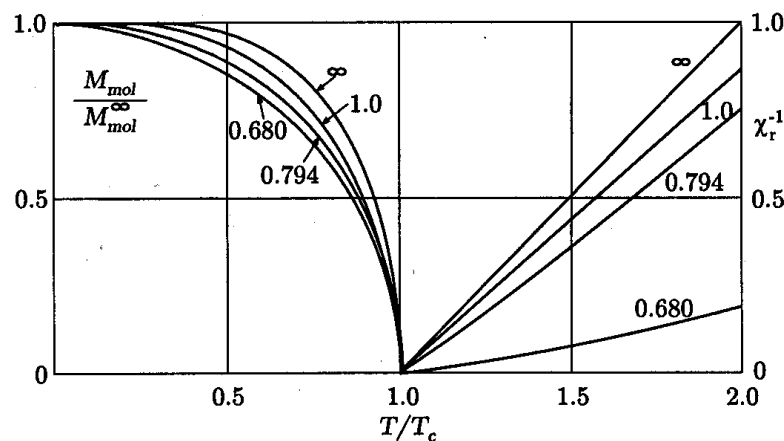


Abb.2.9: Relative Magnetisierung und reziproke Suszeptibilität als Funktion der relativen Temperatur für verschiedene Stonerparameter nach [Lue99].

Das Stoner Modell bildet die Basis für das Verständnis der magnetischen Eigenschaften der d-Metalle, in denen die Elektronen, die den Magnetismus hervorrufen, schmale Bänder bilden. Im Rahmen des Modells können gebrochene Zahlen an Bohr-Magnetonen beschrieben werden, und es erlaubt eine Einteilung der Metalle in ferromagnetische und in nicht-ferromagnetische anhand des Stoner-Kriteriums.

Dennoch hat das Stoner Modell gewisse Schwächen: z.B. wäre Nickel danach der stärkste Ferromagnet und Kobalt würde nicht magnetisch ordnen.

Es wird jedoch richtig vorhergesagt, daß bei den entsprechenden 4d- und 5d-Elementen die Zustandsdichten und der Stoner-Parameter zu klein sind, um ferromagnetische Ordnung hervorzurufen. Dort kommt es aber zu einer Verstärkung des

Paramagnetismus aufgrund positiver Austauschkopplung zwischen den Leitungselektronen.

In Kapitel 5 wird das magnetische Verhalten der RFe_2 Laves-Phasen mit Hilfe des Stoner-Modells und des Wohlfarth-Modells diskutiert.

3. Methodische Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die experimentellen Meßmethoden sowie über den Aufbau der entsprechenden Apparaturen, bzw. Meßplätze. Zunächst wird der prinzipielle Aufbau eines Mössbauerexperiments beschrieben, dann erfolgt ein Überblick über die Methode der kernresonanten Streuung von Synchrotronstrahlung mit ihren besonderen Eigenschaften und eine Beschreibung des Meßplatzaufbaus an der ESRF in Grenoble. Als nächstes wird kurz das Prinzip der energiedispersiven Röntgenbeugung erläutert, anschließend werden die zur Druckerzeugung verwendeten Hochdruckzellen vorgestellt.

3.1 Aufbau der Mössbauer Apparatur

Die Abb.3.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Mössbauerexperiments in Transmissionsgeometrie. Er besteht im wesentlichen aus einer beweglichen radioaktiven Quelle, einem Absorber, einem Detektor zum Nachweis der γ -Strahlung und der notwendigen Meßelektronik.

Im γ -Detektor wird die den Absorber durchdringende Strahlung registriert. Im Fall der Mössbauer-Resonanz herrscht maximale Absorption und es wird eine deutlich verringerte Zählrate gemessen. Die Hyperfeinaufspaltungen bewirken eine Verschiebung und / oder Aufspaltung der Resonanzlinien zwischen Quelle und Absorber. Um diese Änderungen zu messen, muß die Resonanzabsorption durchstimmbar sein. Dazu bedient man sich des Doppler-Effekts, wobei die Quelle relativ zum Absorber eine periodische Bewegung ausführt. Zur Erzeugung der Bewegung wird ein elektromagnetischer Antrieb benutzt, der nach dem Lautsprecherprinzip funktioniert. Dazu baut man die Quelle in ein schwingfähiges System ein, dem über eine Antriebsspule ein sinusförmiges Geschwindigkeitsprofil aufgeprägt wird.

Der Funktionsgenerator erzeugt das sinusförmige Geschwindigkeitsprofil und gibt es an den Regelverstärker weiter. Im Regelverstärker wird der Soll-Wert mit dem Ist-Wert der Abgriffsspule des Antriebs verglichen. Die Differenz zwischen Soll-Wert und Ist-Wert, das Fehlersignal, wird im Regelverstärker durch eine eingebaute Regelung minimiert. Somit kann erreicht werden, daß die Geschwindigkeit des Mössbauer-Antriebs dem Referenzsignal des Funktionsgenerators mit einer Genauigkeit von 0.1 % folgt. Als γ -Detektoren dienten für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an $^{65}\text{FeNi}_{35}$ Proportionalzählrohre mit Edelgasfüllung.

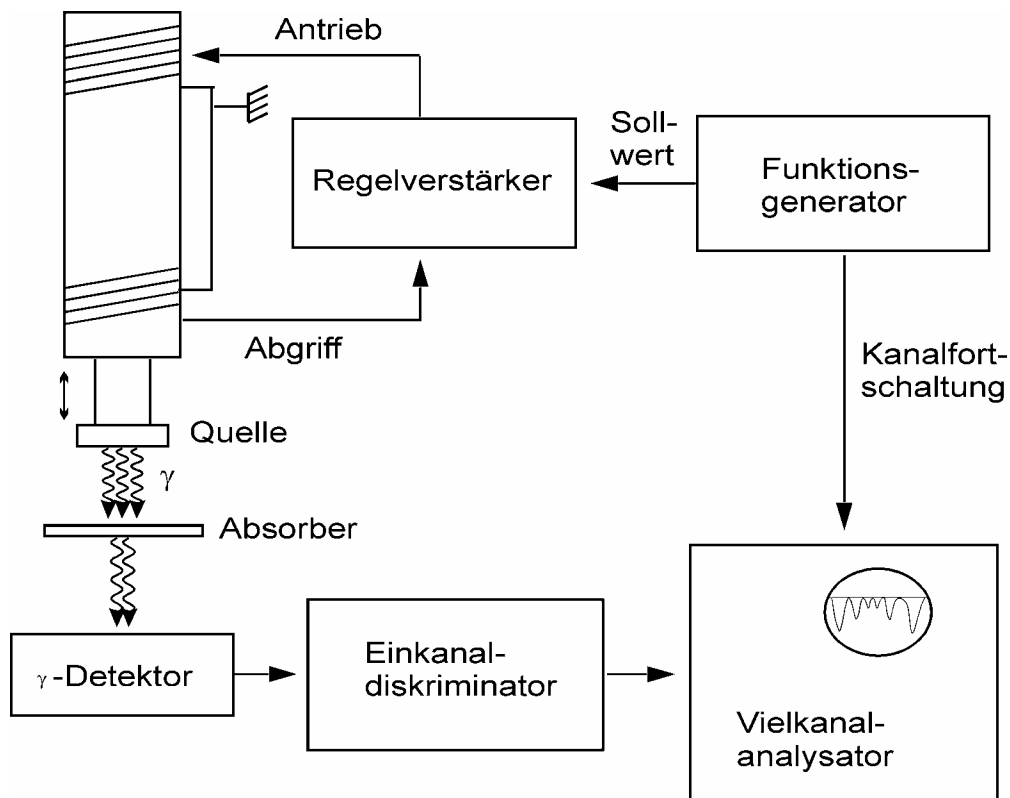


Abb.3.1: Blockschaltbild einer Mössbauer-Apparatur nach [SW92].

Das Impulshöhenspektrum einer $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ -Quelle, wie sie in dieser Arbeit benutzt wurde, zeigt neben der 14.4 keV Linie noch mehrere andere Linien. Die Mössbauer-Linie wird mit Hilfe des Einkanaldiskriminators ausgeblendet. Für jedes Ereignis, das in das eingestellte Impulshöhenfenster fällt, wird ein Signal an den Vielkanalanalysator weitergegeben. Dieser wird im Multizählerbetrieb betrieben. Die Kanalfortschaltung wird mit dem Signal des Funktionsgenerators synchronisiert. Während einer Periode der Sinusfunktion werden alle Kanäle einmal in gleichmäßigen Zeitabständen durchgeschaltet. Bei Beginn einer neuen Periode wird in den ersten Kanal zurückgeschaltet. Dadurch ist jeder Kanal einer bestimmten Geschwindigkeit des Mössbauerantriebs zugeordnet. Jedoch muß bei einem sinusförmigen Geschwindigkeitsprofil das Spektrum nachträglich entzerrt werden, um eine lineare Geschwindigkeitsskala zu erreichen [SW92].

3.2 Kernresonante Streuung von Synchrotronstrahlung

Bei der konventionellen Mössbauerspektroskopie werden radioaktive Quellen mit sehr schmalen Linienbreiten (neV) zur Durchführung der Kernresonanzabsorption eingesetzt. Von S. Ruby [Rub74] wurde bereits 1974 erstmals die Nutzung von SR zur Anregung von Kernniveaus vorgeschlagen. Das erste erfolgreiche Experiment von

resonanter Kernstreuung mit SR wurde von E. Gerdau et al. 1984 durchgeführt [GRW85]. Dabei wurde ein elektronisch verbotener Reflex eines Yttrium-Eisen-Granat Einkristalls genutzt, um nicht-resonante Ereignisse zu unterdrücken.

Der Einsatz hochauflösender Kristallmonochromatoren ermöglicht eine Monochromatisierung der Synchrotronstrahlung (SR) auf eine minimale Energiebreite in der Größenordnung von meV [RC96]. Ein Problem bei der Detektion der nuklearen Fluoreszenzstrahlung ist jedoch der hohe Anteil elektronischer, nicht-resonant gestreuter Strahlung, die durch den relativ zur Resonanzenergie sehr breiten SR Puls verursacht wird.

Eine Beobachtung der Kernresonanzabsorption mit SR in Transmissionsgeometrie wäre aufgrund des hohen Anteils an nicht-resonanter Strahlung nicht möglich. Dennoch läßt sich die vergleichsweise geringe kernresonant gestreute Intensität aufgrund der langen Lebensdauer der angeregten Kernzustände (ca. 10...100 ns) von der nicht-resonant gestreuten Strahlung (Pulsdauer ca. 100 ps) durch elektronische Mittel trennen. Die resonante Absorption durch SR kann nur durch eine Detektion der reemittierten Photonen nachgewiesen werden, wobei der f-Faktor den Anteil der rückstoßfrei absorbierten und emittierten γ -Quanten angibt. Nach [Smi96] kann dieser Vorgang als Streuprozeß betrachtet werden. Sind an den Streuprozessen viele Kerne beteiligt, erfolgt eine Superposition der einzelnen Streuantworten, dabei besteht eine starke Abhängigkeit von der Phasenbeziehung zwischen den verschiedenen Kernen. Besteht keine feste räumliche Phasenbeziehung zwischen den Kernen, kommt es zu inkohärenten Überlagerungen und die Streuung erfolgt in alle Raumrichtungen. Für elastisch gestreute Photonen (rückstoßfrei) wird Kohärenz zwischen den verschiedenen Kernen beobachtet, die entsprechende Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ hängt von der räumlichen Anordnung der Kerne und von der Streugeometrie ab. Konstruktive Interferenz erhält man für vorwärts gestreute Photonen mit $\Delta\varphi = 0$, und im Fall von Einkristallen für Photonen, die unter einem Bragg-Winkel gestreut werden mit $\Delta\varphi = n 2\pi$. Alle anderen Richtungen löschen sich aus.

In den 90er Jahren konnte durch den Einsatz hochauflösender Monochromatoren ($\Delta E \approx 5$ meV) und schneller Detektoren mit hinreichender Zeitauflösung (≈ 1 ns) und dynamischem Bereich ($> 10^5$) das erste NFS Spektrum (NFS: nuclear forward scattering) an einer polykristallinen Fe-Folie aufgenommen werden [HSB91].

3.2.1 Nukleare Vorwärtsstreuung von Synchrotronstrahlung

Der prinzipielle Aufbau eines Experiments zur nuklearen Vorwärtsstreuung ist in Abb.3.2 (a) dargestellt. Der auf die entsprechende Kernresonanz abgestimmte, monochromatisierte SR-Puls regt die in einer Probe enthaltenen Mössbaueratome (hier ^{151}Eu oder ^{57}Fe) an, welche mit einer der Lebensdauer der angeregten Zustände entsprechenden Zeitverzögerung wieder in den Grundzustand übergehen. Die in Vorwärtsrichtung gestreute Intensität wird als Funktion der Zeit vom Detektor erfaßt.

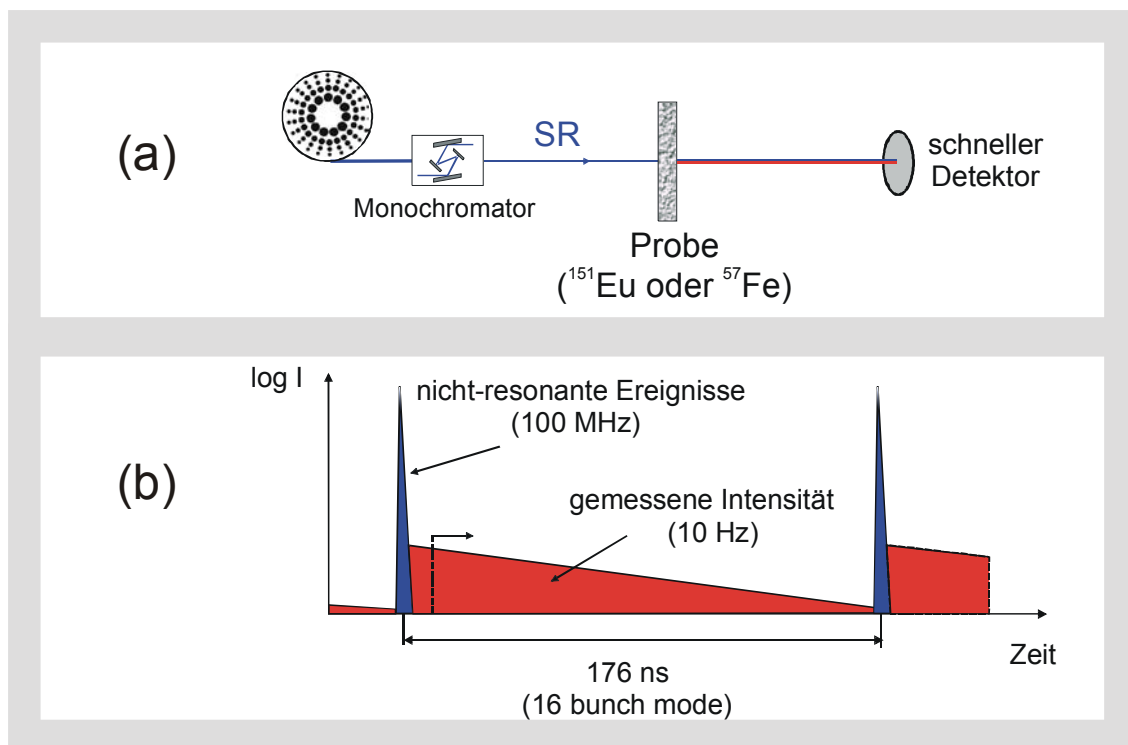


Abb.3.2: Prinzip der kernresonanten Streuung von Synchrotronstrahlung (SR) nach [Lüb00]. (a) Schematischer Aufbau eines NFS Experiments, (b) Separation der resonanten Ereignisse aufgrund der Zeitstruktur der (SR).

Die Durchführung der NFS-Experimente erfolgte im 16-bunch Mode des 6 GeV Speicherrings der ESRF. Bei dieser Betriebsart trifft alle 176 ns ein SR-Puls mit einer Pulslänge von ca. 100 ps auf die Probe. Im Zeitfenster zwischen den anregenden SR-Pulsen werden die zeitverzögert emittierten resonanten Photonen detektiert.

In Abb.3.2 (b) ist ein hypothetisches Zeitspektrum für einen isolierten Atomkern (^{151}Eu oder ^{57}Fe) dargestellt. Wenige ns nach den anregenden SR-Pulsen (Prompts), wenn alle elektronisch gestreuten Prozesse abgeklungen sind, wird ein exponentieller Abfall mit der mittleren Lebensdauer des angeregten Kernzustandes als Zeitkonstante beobachtet (Intensität $\propto \exp(-t/\tau_0)$). Man beachte in der Abbildung die logarithmische Auftragung der Intensität.

Da es sich bei der NFS jedoch um einen kollektiven Prozeß vieler Atomkerne handelt, wird das entsprechende Zeitspektrum aufgrund von Kohärenzeffekten moduliert.

Betrachtet man die NFS als eine Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie, so kann dieser Prozeß mit Hilfe des komplexen Brechungsindex beschrieben werden. Unter Berücksichtigung der Lösung für die Wellengleichung in einem dispersiven Medium ist die Amplitude der transmittierten Welle E_{tr} abhängig von der Amplitude der einfallenden Welle E_i , der durchstrahlten Dicke d , dem Wellenvektor k und dem komplexen Brechungsindex $n(\omega)$:

$$E_{tr}(\omega) = e^{-i \cdot n(\omega) \cdot k \cdot d} \cdot E_i(\omega) \quad (3.1)$$

Der komplexe Brechungsindex enthält die volle Information über die nukleare Streuamplitude f [Jac82]: Diese kann in einen nicht-resonanten Thompson-Term f_0 und in einen resonanten Beitrag $f' + if''$ mit Real- und Imaginärteil (anomale Streuung) aufgeteilt werden. Für nukleare Streuung ist der nicht-resonante Term klein und kann vernachlässigt werden [HT94]. Betrachtet man $f = f' + if''$ als die frequenzabhängige, vorwärtsgestreute Amplitude, folgt für die transmittierte Intensität [Smi99]:

$$I_{tr}(\omega) = |E_{tr}(\omega)|^2 = \exp\left(-\frac{\chi/4}{x^2 + 1/4}\right) \cdot I_i(\omega) \quad (3.2)$$

$$\chi = \eta_s d \sigma_0 f$$

$$x = \frac{\hbar(\omega - \omega_0)}{\Gamma_0}$$

Dabei wird χ als effektive Dicke bezeichnet, die von der Dicke der Probe d , der Dichte des elastischen Streuers η_s , von dessen f-Faktor und vom resonanten Streuquerschnitt σ_0 abhängt. Genau auf Resonanz ($x = 0$) ist $I_{tr}(\omega_0) = \exp(-\chi) \cdot I_i(\omega_0)$. Bei größeren Dicken tritt zusätzlich eine Verbreiterung der Lorentz-Linie $I(\omega)$ auf.

3.2.2 Kollektiver Zerfall

Betrachtet man die transmittierte Amplitude als Superposition der einfallenden und der vorwärtsgestreuten Amplitude, so kann $E_{tr}(\omega)$ folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$E_{tr}(\omega) = E_0 \cdot \exp(i(\omega t - kd)) \cdot \exp\left(i \frac{x \chi/4}{x^2 + 1/4}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\chi/8}{x^2 + 1/4}\right) = E_i(\omega) + E_{fs}(\omega) \quad (3.3)$$

Der Frequenzbereich der beiden Komponenten kann allerdings nicht explizit aufgelöst werden. Um eine zeitabhängige Darstellung der transmittierten Amplitude zu erhalten, muß über alle Frequenzkomponenten integriert werden. Eine Fourier-Transformation führt schließlich zur zeitabhängigen transmittierten Amplitude [KAK79]:

$$E_{tr}(\tau) \propto \left[\delta(\tau) - \exp\left(i\omega_0 \tau \tau_0 - \frac{\tau}{2}\right) \cdot \frac{\chi}{2} \frac{J_1(\sqrt{\chi \tau})}{\sqrt{\chi \tau}} \right] \quad (3.4)$$

Hierbei gibt τ die Zeit in Einheiten von τ_0 , der mittleren Lebensdauer der angeregten Kernniveaus an. J_1 bezeichnet die Bessel-Funktion erster Ordnung. Der Einfluß der einfallenden Amplitude wird durch eine δ -Funktion bei $\tau = 0$ dargestellt, welche nun

von der verzögerten nuklearen Streuung bei $\tau > 0$ separiert werden kann. Quadrieren der Gleichung (3.4) liefert die zeitabhängige Intensität für $\tau > 0$:

$$I_{rr}(\tau) \propto e^{-\tau} \cdot \frac{\chi}{\tau} \cdot J_1^2(\sqrt{\chi\tau}) \quad (3.5)$$

Für dünne Proben mit kleinem χ oder für kleine τ (kurz nach der nuklearen Anregung) gilt die folgende Näherung [BSH92]:

$$I_{rr}(\tau) \propto \chi^2 \cdot e^{-\left(1+\frac{\chi}{4}\right)\tau} \quad (3.6)$$

Diese Gleichung beschreibt einen exponentiellen Zerfall, dessen Zerfallsrate um den Faktor $\chi/4$ beschleunigt ist ("speed-up of the exponential decay"). Für dünne Absorber ist die zeitabhängige vorwärtsgestreuete Intensität proportional zu χ^2 .

Bei dicken Absorbieren treten in der Intensität Schwebungs-Strukturen gemäß der Bessel-Funktion 1. Ordnung im Zeitspektrum auf (siehe auch Abb.3.3 (a)).

3.2.3 Quantum Beats

Bei den bisherigen Betrachtungen handelte es sich immer um Ein-Linien-Absorber mit entarteten Zuständen. Treten Hyperfeinwechselwirkungen auf, gibt es mehrere Resonanzlinien mit leicht unterschiedlichen Energien. Gemäß der Art des nuklearen Übergangs (M1 bei ^{57}Fe und ^{151}Eu) haben die einzelnen Resonanzen verschiedene Polarisations-eigenschaften, und die nuklear gestreute Amplitude wird als Matrix dargestellt [Smi96]:

$$[f_{s,s'}(\omega)]_{s,s'} = \text{konst.} \cdot \sum_j \frac{\Gamma_0}{\hbar(\omega - \omega_{0,j}) - i \cdot \frac{\Gamma_0}{2}} \cdot G^2(m_g, m_e, j) \cdot P_{s,s'}(j) \quad (3.7)$$

Hierbei bezeichnet $\omega_{0,j}$ die Resonanzfrequenz des Übergangs j . Das Quadrat der Clebsch-Gordan Koeffizienten G gibt die Wahrscheinlichkeit für den einzelnen Übergang an, welche von den magnetischen Quantenzahlen m_g , m_e für Grund- und angeregten Zustand abhängen. $P_{s,s'}$ ist ein Faktor für die Polarisation der einfallenden (s) und der vorwärtsgestreueten Strahlung (s'). Wie von U. Bergmann gezeigt wurde, kann der Formalismus mit dem komplexen Brechungsindex auf Streuamplituden in Matrix-Form erweitert werden [Ber94].

Die einfachste Art von Hyperfeinaufspaltungen besteht aus zwei Resonanzlinien mit gleicher Wahrscheinlichkeit und Polarisation. Ist der Energieunterschied der beiden Linien $\Delta E = \hbar \Delta\omega$ groß im Vergleich zur Linienbreite, so wird das Zeitspektrum durch eine Multiplikation der beiden Ein-Linienstrukturen mit einem \cos^2 -Term, der die Interferenz der beiden Linien darstellt, gut beschrieben [Smi96]:

$$I_w(t) \propto e^{-t} \cdot \frac{\chi}{\tau} \cdot J_1^2\left(\sqrt{\frac{1}{2}} \cdot \chi \tau\right) \cos^2\left(\frac{\Delta\omega}{2} t + \frac{\chi \cdot \Gamma_0}{8 \cdot \Delta E}\right) \quad (3.8)$$

Dabei beschreibt der erste Term im Argument des \cos^2 die Modulation der Quantenschwebungen, die durch die Linienaufspaltung bestimmt werden. Die Schwebungsperiode ist gegeben durch:

$$T_{qb} = \frac{2\pi}{\Delta\omega} = \frac{880ns}{\Delta E_{hf}[\Gamma_0]} = \frac{86ns}{\Delta E_{hf}[mm/s]} \quad (3.9)$$

Der zweite Term berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen den beiden Übergängen. Diese hängt von χ und ΔE_{hf} ab und bewirkt im Spektrum eine geringe Verschiebung Δt_{qb} der Quantenschwebungen zu kleineren Zeiten:

$$\Delta t_{qb} = \frac{\chi}{(\Delta E_{hf}[\Gamma_0])^2} \cdot 35ns = \frac{\chi}{(\Delta E_{hf}[mm/s])^2} \cdot 0.34ns \quad (3.10)$$

Demnach ist das resultierende Zeitspektrum also eine Kombination aus "Bessel-Beats" und "Quantum-Beats", wobei die Modulation durch die effektive Dicke die Einhüllende um die Quantum-Beat Struktur bildet.

In Abb.3.3 sind berechnete Zeitspektren für eine Probe ohne Hyperfeinaufspaltungen (a) und mit einer Aufspaltung des angeregten Zustandes (b) dargestellt. In der oberen

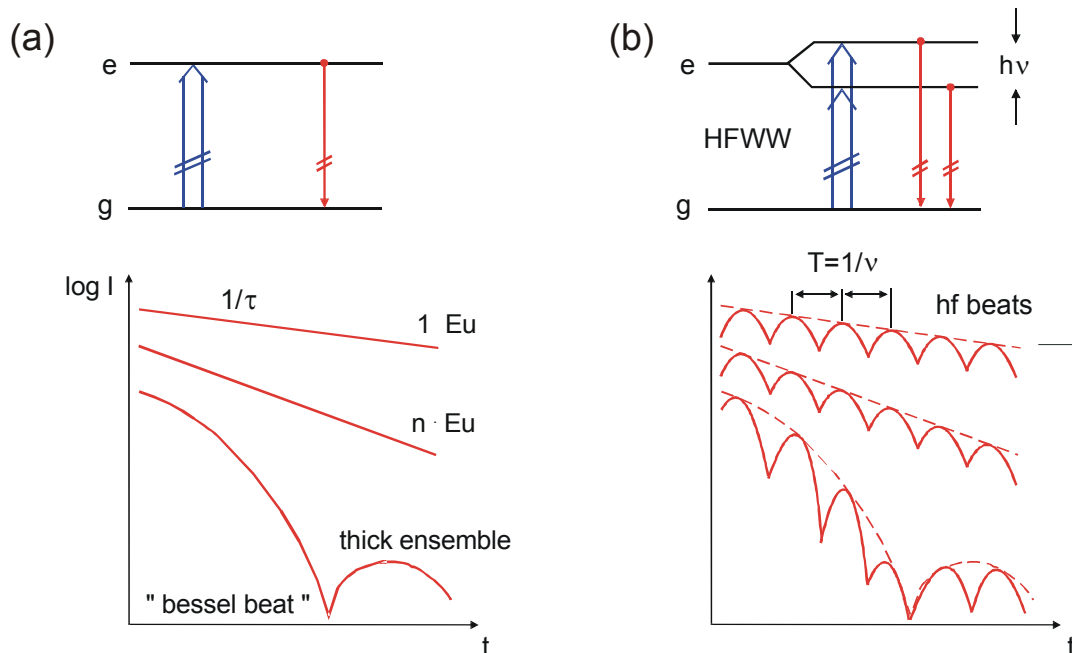


Abb.3.3: Berechnete Zeitspektren für Proben ohne Hyperfeinaufspaltung (a) und mit einer Aufspaltung des angeregten Zustandes (b). Die resultierenden NFS-Spektren sind für einen Mössbauerkern, viele Kerne (beschleunigter Zerfall) und für dicke Absorber ("Bessel-Beat") dargestellt [Lüb00].

Abbildung ist das entsprechende Kernniveauschema angedeutet. Im Fall (a) beobachtet man einen exponentiellen Zerfall mit $1/\tau$ als Zeitkonstante für einen isolierten Kern. Für mehrere Kerne ergibt sich ein beschleunigter Zerfall und für eine "dicke" Probe wird das Spektrum durch die Bessel-Funktion moduliert. Im Fall von zwei miteinander interferierenden Resonanzlinien (b) wird das Zeitspektrum durch die entsprechenden "Quantum-Beats" moduliert. Bei "dicken" Absorbern folgt die Einhüllende des Quantum-Beat Spektrums einer Bessel-Funktion.

3.2.4 Kohärenz

Die Interferenz der vorwärtsgestreuten Photonen von verschiedenen nuklearen Übergängen führt zu einer charakteristischen Modulation der vorwärtsgestreuten Amplitude im Zeitspektrum. Betrachtet man die kohärente Überlagerung von zwei verschiedenen nuklearen Übergängen A und B , so erhält man für die vorwärtsgestreute Intensität:

$$I = A^2 + B^2 + 2AB \cdot \cos(\Delta\omega - \Delta\varphi) \quad (3.11)$$

Kohärente Überlagerungen erhält man jedoch nur, wenn die Phasenbeziehung $\Delta\varphi$ räumlich und zeitlich konstant ist. Andernfalls kommt es zu inkohärenten Überlagerungen der Form $I = A^2 + B^2$.

Voraussetzung für zeitliche Kohärenz ist, daß die Dauer des SR Pulses t_{SR} klein ist verglichen mit der Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_0 und klein ist gegenüber der Schwebungsfrequenz T_{qb} . Diese Voraussetzungen sind für beide Isotope erfüllt ($t_{SR} \approx 100$ ps, τ_0 und $T_{qb} \approx$ ns).

Räumliche Kohärenz unterteilt man in longitudinale Kohärenz für hintereinander angeordnete Streuzentren und in transversale Kohärenz für senkrecht zur SR Richtung verteilte Streuzentren.

Ausschlaggebend für die longitudinale Kohärenz ist das Verhältnis der Wellenlänge der emittierten SR zur Bandbreite der Strahlung. Für kernresonante Streuung mit den entsprechenden schmalen Linienbreiten sind die Voraussetzungen für longitudinale Kohärenz in den betrachteten Experimenten immer gegeben.

Die transversale Kohärenz bezieht sich auf zwei senkrecht zur SR Richtung räumlich getrennte Streuzentren. Die geometrische Phasendifferenz $\Delta\varphi$ berechnet sich aus der Längendifferenz Δl zwischen den beiden Strahlengängen (siehe Abb.3.4).

Damit ändert sich die Phasendifferenz $\Delta\varphi = k \Delta l$ für verschiedene Quellen- und Detektor-Punkte. Eine Integration über die gesamte Quellen- und Detektorgröße führt demnach zu einer Verwischung der Schwebungsstrukturen im NFS Spektrum. Sind die betrachteten Phasendifferenzen größer als π , verschwinden die Schwebungsstrukturen und die vorwärtsgestreute Intensität überlagert sich inkohärent.

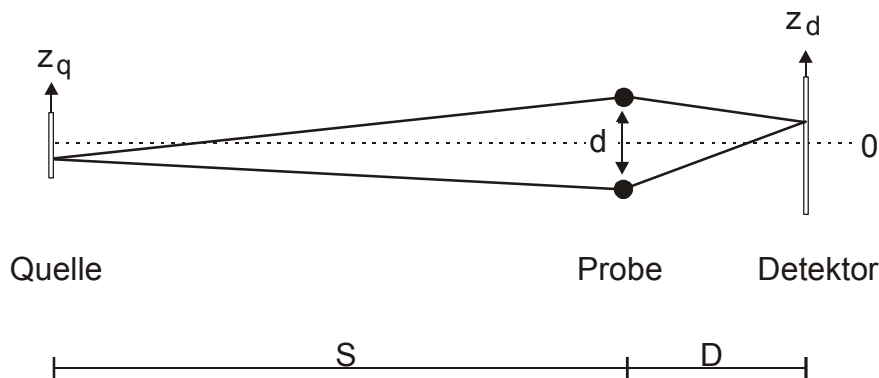


Abb.3.4: Messgeometrie und transversale Kohärenz am Beispiel von zwei räumlich durch den Abstand d getrennten Streuzentren nach [Lüb00].

Baron et al. berechneten die Phasendifferenz für eine gaußförmige Verteilung von Quelle (σ_0) und Detektor (σ_d). Dazu wurde eine effektive transversale Kohärenzlänge L_{tr} definiert, welche den Mindestabstand zwischen zwei Streuzentren angibt, damit sich ihre Streuantworten inkohärent überlagern [BCG96, Bar99]:

$$L_{tr} = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{1}{\sigma_t}, \quad \text{mit} \quad \sigma_t = \left(\frac{\sigma_0}{S} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_d}{D} \right)^2 \quad (3.12)$$

Für die an der ESRF durchgeführten Experimente mit $S \approx 40$ m, $D \approx 1$ m, $\sigma_0 \approx 50$ μm und $\sigma_d \approx 0.5$ mm liegt L_{tr} im Bereich von 10^{-8} m.

Betrachtet man die Effekte longitudinaler und transversaler Kohärenz, sollte beachtet werden, daß auch Inhomogenitäten im Absorber zu beachtlichen inkohärenten Überlagerungen führen können. Das ist dann der Fall, wenn der Absorber Anteile enthält, deren Ausdehnung etwa so groß ist wie die Dicke in Strahlrichtung, und außerdem von anderen Anteilen der Probe (mit anderen Eigenschaften) um mehr als L_{tr} senkrecht zum Strahl getrennt ist. Ein Beispiel für diese Art von inkohärenten Überlagerungen ist der α - ϵ Phasenübergang in Eisen unter Druck. Die kristallographisch unterschiedlichen Phasen treten räumlich getrennt auf und verursachen eine komplizierte Mischung kohärenter und inkohärenter Überlagerungen [Grü97].

Auch für die Europiummonochalcogenide unter Druck, vor allem im Bereich von strukturellen oder magnetischen Phasenübergängen treten z.T. inkohärente Überlagerungen auf (siehe Kapitel 4).

In fein gemörserten Pulverproben kann es aufgrund von Dickenverteilungen ebenfalls zu inkohärenten Effekten kommen. Die Dickenunterschiede sind hier gewöhnlich im Bereich der Korngröße (μm) und damit größer als L_{tr} . Eine ausführliche Diskussion über den Einfluß von Dickenverteilungen findet sich in [Lüb00].

3.2.5 Meßplatzaufbau

Der prinzipielle Aufbau für die Meßplätze ID18, bzw. ID22N an der ESRF ist in Abb.3.5 dargestellt. Die Undulatorstrahlung mit einer Energiebreite von über 300 eV wird durch eine Röntgenlinse aus Beryllium (Compound refractive lens, CRL) [SKS96] vorfokussiert und/oder kollimiert, um den Durchsatz und die Energieauflösung des Monochromators zu verbessern und außerdem um die SR Größe auf der Probe zu verkleinern. Der Vormonochromator (high heat-load Monochromator, HHLM) besteht aus zwei, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Si(111)-Einkristallen und liefert eine Energiebreite von einigen eV, abhängig von der Energie der SR. Der hochauflösende Monochromator (high resolution monochromator, HRM) nutzt zwei Si "channel-cut" Kristalle (d.h. gegenüberliegende Si-Kristalle wurden aus einem Silizium Stück herausgeschnitten) in einer ineinander geschachtelten Anordnung [IYI92]. Der fokussierende Monochromator (FM) verkleinert die Strahlgröße in horizontaler Richtung, er besteht aus zwei Si(111)-Einkristallen [FCF98]. Einer der Kristalle ist nur ca. 400 μm dick und wird zur Fokussierung leicht gekrümmt, um die SR Größe auf der Probe von $\approx 1\text{ mm}$ auf $\approx 200\ \mu\text{m}$ FWHM zu reduzieren. Mit dem aufgezeigten Aufbau kann eine SR Fokussierung von $\approx 200 \times 150\ \mu\text{m}^2$ erreicht werden. Der Magnet-Kryostat enthält supraleitende Magnetspulen, mit denen Magnetfelder bis 6 T in einem Temperaturbereich von $\approx 2\text{ K}$ - 400 K erreicht werden können. Der Kryostat enthält einen großen Probenraum mit einem Durchmesser von 48 mm, so daß auch Hochdruck-Zellen in dem Kryostaten plaziert werden können. Als schneller Detektor dient eine "avalanche photodiode" (APD) mit einer Zeitauflösung $< 1\text{ ns}$.

Die in Kapitel 5 beschriebenen NFS Experimente bei hohen Temperaturen wurden ebenfalls mit dem Aufbau aus Abb.3.5 durchgeführt, nur wurde statt des Magnet-Kryostaten ein Mini-Ofen eingesetzt. Dieser Mini-Ofen besteht aus einem Heizmantel, der um die DAC gelegt wird. Temperaturen von RT bis $\approx 700\text{ K}$ können mit einer solchen Anordnung erreicht werden. Alle Messungen erfolgten hier ohne externes Magnetfeld.

Mehr zur Fokussierung findet sich in [Toe00], zu schnellen Detektoren in [Bar95].

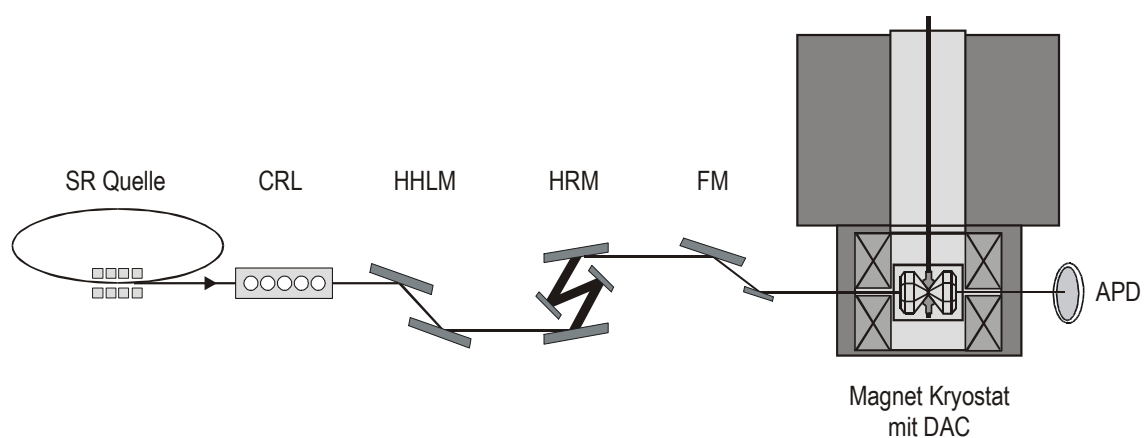


Abb.3.5: Experimenteller Aufbau für NFS-Experimente an der ESRF.

3.2.6 Messen von Isomerieverschiebungen

Mit der NFS Methode können nur Frequenzunterschiede zwischen verschiedenen nuklearen Übergängen gemessen werden, denn im Gegensatz zu einer radioaktiven Mössbauer-Quelle liefert die SR aufgrund ihrer energetischen Bandbreite keine Referenzenergie. Isomerieverschiebungen S_{IS} können jedoch bestimmt werden, wenn ein zusätzlicher Referenz-Absorber in den Synchrotronstrahl eingebracht wird.

Ein besonders großer Unterschied in der Isomerieverschiebung S_{IS} besteht zwischen zweiwertigem (Eu^{2+}) und dreiwertigem (Eu^{3+}) Europium, weshalb die ^{151}Eu -NFS besonders gut zur Analyse von Valenzänderungen oder gemischt valenten Zuständen geeignet ist [PLS99].

Für ^{151}Eu gelten zwei Verbindungen mit gut bekannter Isomerieverschiebung als Standard Referenz-Absorber: EuS (Eu^{2+}) und EuF_3 (Eu^{3+}).

In der Abb.3.6 sind Zeitspektren von (a) EuS , (c) EuF_3 und (b) einem "Sandwich" Absorber aus EuS und EuF_3 dargestellt.

Das NFS Spektrum für EuS (a) konnte durch einen einzelnen nuklearen Übergang ohne Hyperfein-Aufspaltungen angepaßt werden. Es wurde eine geringe Dickenverteilung angenommen, welche das Bessel Minimum ausschmiert.

Bei dem Spektrum der EuF_3 -Pulverprobe (c) war eine Anpassung durch nur eine Linie nicht möglich, das Bessel-Minimum ist zudem stark ausgeprägt und schließt deshalb große Dickenverteilungen aus. Die beste Anpassung erhält man, wenn man für den Grundzustand eine Quadrupol-Wechselwirkung $e \cdot Q_g \cdot V_{zz} \cdot \frac{1}{2} = (1.7 \pm 0.25) \text{ mm/s}$ (Q = Quadrupolmoment des Grundzustandes) und einen Asymmetrieparameter des EFG von $\eta = 0.8$ annimmt. Das Vorzeichen von V_{zz} , der Hauptachse der EFG konnte wegen des breiten Energiespektrums der anregenden SR nicht bestimmt werden. Eine andere Möglichkeit der Anpassung besteht in der Annahme von zwei Resonanzlinien im Verhältnis von 4 : 3 mit einem Energieunterschied $\Delta E \approx 0.7 \text{ mm/s}$ [Ple98]. In einem konventionellem Mössbauerspektrum mit einer SmF_3 -Quelle, kann diese Aufspaltung in EuF_3 aufgrund der unvermeidlichen Linienverbreiterungen der Mössbauer-Quelle nicht aufgelöst werden [Ple98].

Bei gleichzeitiger Messung von EuS und EuF_3 (b) zeigt das resultierende Zeitspektrum deutlich die große Differenz in der Isomerieverschiebung S_{IS} zwischen den beiden Absorbieren. Die schnelle Quantum-Beat Struktur hat eine Periodendauer von $\approx 5 \text{ ns}$, die Anpassung des Spektrums liefert $\Delta S_{IS} = (11.8 \pm 0.05) \text{ mm/s}$, was gleichbedeutend ist mit $\Delta E = 8.5 \times 10^{-7} \text{ eV} \Leftrightarrow 205 \text{ MHz}$ [LRW03]. Der Verlauf der transmittierten Intensität zeigt wegen unterschiedlicher Dicke kein Bessel-Minimum, an der Stelle des Minimums sind die Quanten-Beat Strukturen nur verwischt. Die gestrichelte Linie stellt einen idealen „Sandwich“-Absorber mit gleicher effektiver Dicke der beiden Proben dar.

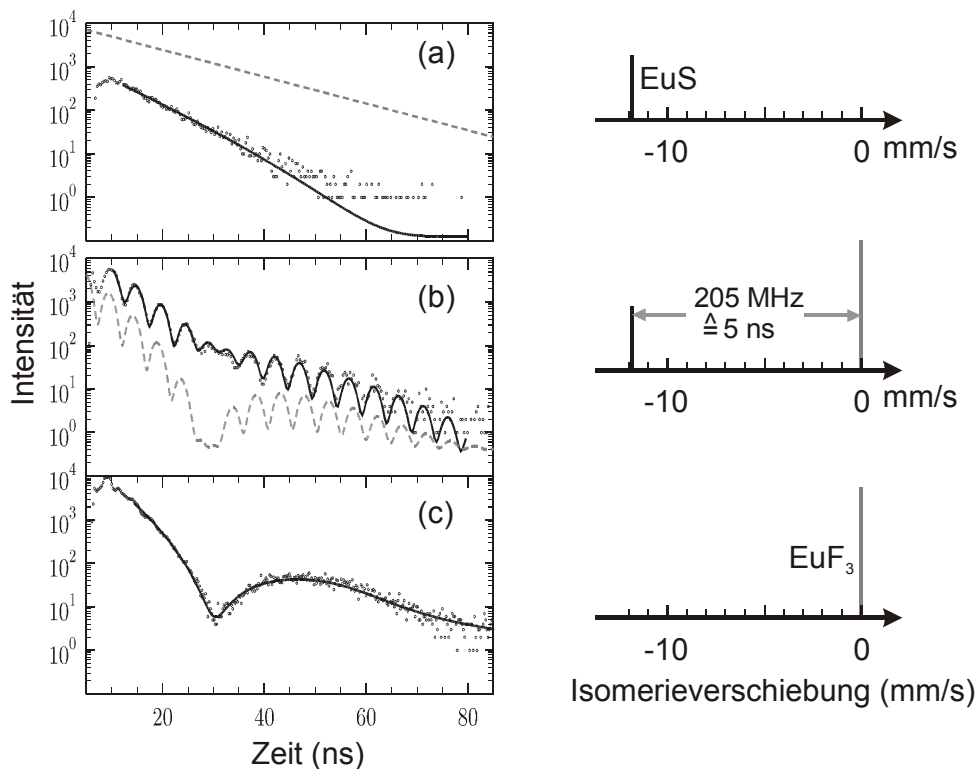


Abb.3.6: NFS Spektren von EuS (a), EuF₃ (c) sowie EuS und EuF₃ zusammen (b). Die Beatstruktur entspricht der Isomerieverschiebung, die im Balkendiagramm dargestellt ist, die gestrichelte Linie in (b) stellt einen idealen „Sandwich“-Absorber mit gleicher effektiver Dicke der beiden Absorber dar [LRW03].

3.2.7 Externe Magnetfelder

Die Anwendung externer Magnetfelder B_{ext} ermöglicht einerseits eine Charakterisierung des magnetischen Ordnungstyps und andererseits können die Zeitspektren magnetisch aufgespaltener Zustände erheblich vereinfacht werden. Zunächst soll das Isotop ^{57}Fe betrachtet werden:

In Abb.3.7 sind NFS Spektren einer magnetisierten ^{57}Fe Folie dargestellt. Der Kernspin I ändert sich bei dem magnetischen Dipolübergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand mit $I_e = 3/2 \rightarrow I_g = 1/2$. Die Anwesenheit magnetischer Hyperfeinwechselwirkung hebt die Entartung der nuklearen Energieniveaus vollständig auf. Die Auswahlregeln für Dipolstrahlung erlauben Übergänge mit $\Delta m = 0, \pm 1$, was in diesem Fall zu sechs verschiedenen Übergängen führt.

Die Zeitspektren in Abb.3.7 wurden bei 100 K in einem Helium-Badkryostaten aufgenommen. Die angelegten externen Magnetfelder B_{ext} betragen 1 T, wenn B_{ext} parallel zur Fe-Folie angelegt wurde (a und b) und 3 T für B_{ext} senkrecht zur Folie (c). Anhand der Spektren ist deutlich der Einfluß der Magnetfeldrichtung auf die Beatstruktur zu erkennen. Diese Abhängigkeit beruht zum einen auf der

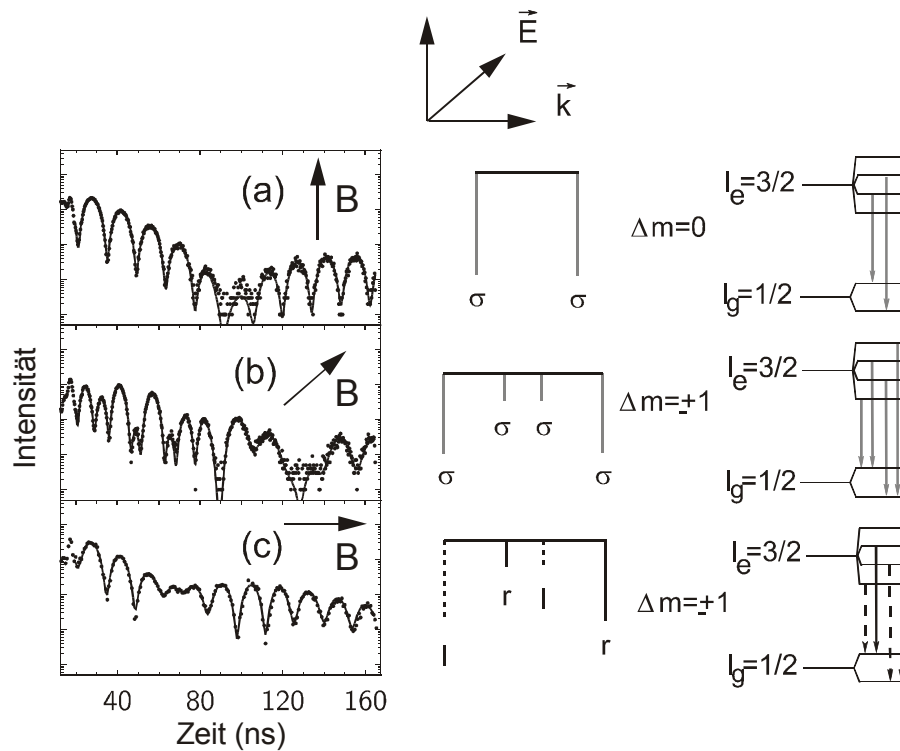


Abb.3.7: Fe-Folie im externen Magnetfeld [LRW03].

Abstrahlcharakteristik der Dipolübergänge und zum anderen auf der Polarisation der SR. Schwingt der E-Feld Vektor der Strahlung in der Speicherringebene, sprechen wir von σ -Polarisation. Rechts in Abb.3.7 sind die relevanten Übergänge, die zugehörigen Polarisations-Eigenzustände und die Änderungen der magnetischen Quantenzahl Δm dargestellt.

Im Spektrum (a) wurde B_{ext} senkrecht zur Speicherringebene angelegt. In diesem Fall sind nur σ -polarisierte Übergänge mit $\Delta m = 0$ erlaubt. Im Übergangsschema (rechts) sind die beiden möglichen Übergänge eingetragen, sie führen im NFS-Spektrum (links) zu einer schnellen Quanten-Beat Modulation, die mit einem Bessel-Beat überlagert ist.

Im Fall (b) wurde B_{ext} parallel zur Polarisationsrichtung der SR angelegt. Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ besitzen die passende Polarisation und können angeregt werden. Interferenz der vier möglichen Übergänge mit unterschiedlichen Amplituden führt zu einem komplizierteren NFS-Spektrum.

Wird B_{ext} parallel zur Ausbreitungsrichtung der SR angelegt (c), sind die Eigenpolarisationszustände der nuklearen Übergänge links- (+1) und rechtszirkular (-1) polarisiert. Daraus resultiert ein relativ einfaches Quanten-Beat Muster, weil Übergänge mit $\Delta m = +1$ nicht mit solchen mit $\Delta m = -1$ interferieren können. Außerdem ist die Energiedifferenz zwischen den Übergängen, die rechtszirkular polarisierte Strahlung erzeugen, gleich der Energiedifferenz der entsprechenden Übergänge, die linkszirkular polarisierte Strahlung erzeugen.

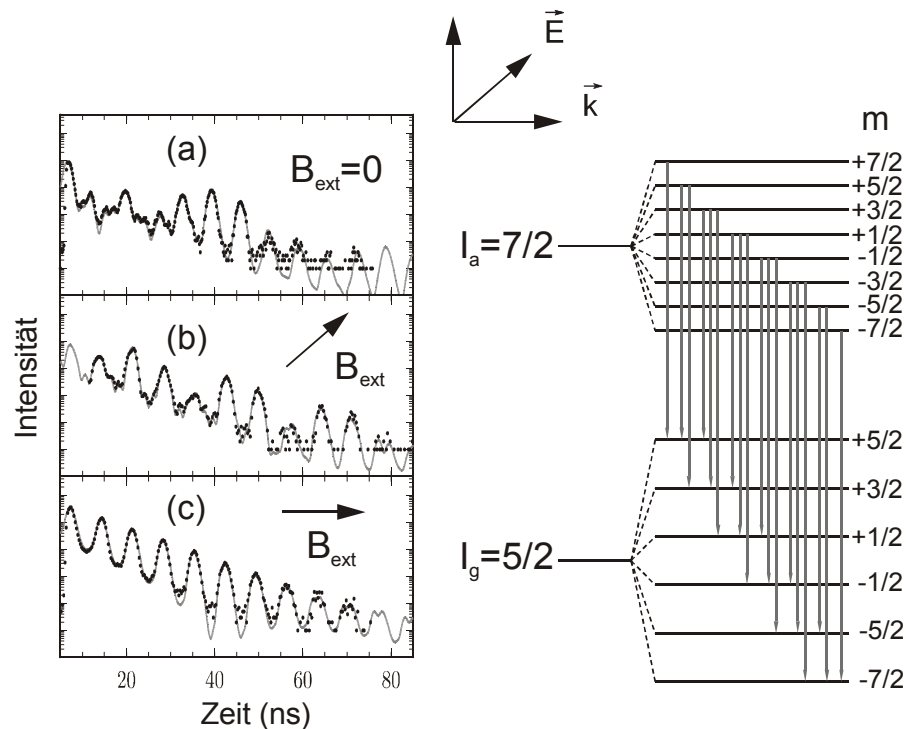


Abb.3.8: links: Zeitspektren einer EuS Pulver Probe. (a) $T = 4 \text{ K}$, $B_{\text{ext}} = 0$; (b) $T = 7 \text{ K}$, $B_{\text{ext}} = 3 \text{ T II E}$; (c) $T = 4 \text{ K}$, $B_{\text{ext}} = 3.66 \text{ T II k}$; rechts: Termschema und mögliche Übergänge für reine magnetische Hyperfeinwechselwirkung in ^{151}Eu , gestrichelte Linien kennzeichnen Übergänge mit $\Delta m = 0$, die durchgezogenen Linien solche mit $\Delta m = \pm 1$ nach [LRW03].

Die Fälle (a) und (b), wo B_{ext} senkrecht zur SR Ausbreitungsrichtung angelegt wurde, wären durch normale Mössbauerspektroskopie mit unpolarisierten radioaktiven Quellen nicht voneinander unterscheidbar. Mehr zur Anwendung polarisierter Mössbauerquellen findet sich z.B. in [GF81, SRD99, JRG99].

Im folgenden soll der Einfluß externer Magnetfelder auf ^{151}Eu betrachtet werden: Auch für ^{151}Eu ist der nukleare Übergang $I_e = 7/2 \rightarrow I_g = 5/2$ ein magnetischer Dipolübergang. Im Fall magnetischer Hyperfeinwechselwirkung kommt es zu 18 verschiedenen Übergängen. Die zahlreichen spektroskopischen Anwendungen dieser Resonanz profitieren von den zwei Valenzzuständen des Europiums (Eu^{2+} und Eu^{3+}), welche sich bezüglich ihrer Isomerieverschiebung S_{IS} und ihrer magnetischen Eigenschaften unterscheiden. Eu^{2+} ist magnetisch mit der Elektronenkonfiguration $4f^7$ (Termsymbol $^8S_{7/2}$) und ein gutes Beispiel für reinen Spinmagnetismus, Eu^{3+} ist unmagnetisch mit der Elektronenkonfiguration $4f^6$ (Termsymbol 7F_0).

In Abb.3.8 sind NFS Spektren von polykristallinen EuS dargestellt, welches unterhalb von $T_C = 16.5 \text{ K}$ ferromagnetisch (fm) ordnet. Bei fm Ordnung kann anhand der Richtung von B_{ext} zwischen Übergängen mit $\Delta m = 0$ und $\Delta m = \pm 1$ ausgewählt werden.

Das Spektrum (a) zeigt polykristallines EuS bei $T = 4 \text{ K}$ ohne externe Magnetfelder. In diesem Fall tragen alle 18 Übergänge zum Spektrum bei.

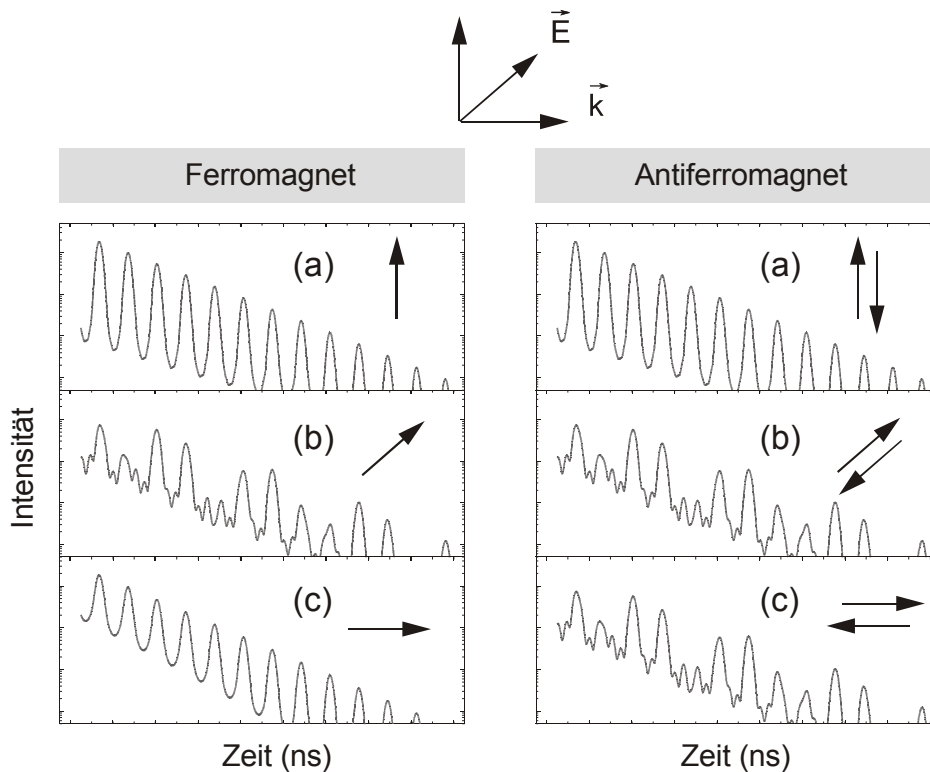


Abb.3.9: Berechnete ^{151}Eu NFS Spektren. Links: Magnetische Hyperfeinfelder mit unterschiedlichen Ausrichtungen. Rechts: Magnetische Hyperfeinfelder mit unterschiedlicher Ausrichtung, wobei zwei antiferromagnetisch gekoppelte Untergitter angenommen wurden [LRW03].

Im Fall (b) wurde ein externes Feld $B_{\text{ext}} = 3 \text{ T}$ parallel zur Polarisationsrichtung der SR angelegt, das Spektrum wurde bei $T = 7 \text{ K}$ aufgenommen. Alle $12 \Delta m = \pm 1$ Übergänge haben die selbe Polarisation und interferieren miteinander.

Das Spektrum (c) wurde bei $T = 4 \text{ K}$ in einem $B_{\text{ext}} = 3.66 \text{ T}$ parallel zur Ausbreitungsrichtung der SR aufgenommen. Hier sind die Eigenpolarisationszustände links- oder rechtszirkular, je nachdem ob $\Delta m = +1$ oder $\Delta m = -1$ ist. Wie im Fall des ^{57}Fe interferieren links- und rechtszirkular polarisierte γ -Quanten nicht miteinander und somit erscheint ein einfaches Quanten Beat Muster.

Die Unterschiede in den Zeitspektren für Verbindungen mit fm- oder afm-Kopplung und verschiedenen Hyperfeinfield-Ausrichtungen sind in Abb.3.9 für berechnete Zeitspektren dargestellt. Werden die magnetischen Hyperfeinfelder B_{hf} senkrecht zur Speicherringebene ausgerichtet, sind fm und afm Ordnung nicht voneinander unterscheidbar (a), ebenso bei einer Ausrichtung parallel zur Polarisationsrichtung der SR (b). Zur Unterscheidung zwischen fm und afm Ordnung wird B_{hf} parallel zur Ausbreitungsrichtung der SR ausgerichtet. Bei fm Ordnung ergibt sich das erwartete einfache Zeitspektrum, bei afm Ordnung bestehen aufgrund der zwei entgegengesetzten Hyperfeinfieldrichtungen ebenso viele Möglichkeiten zur Interferenz wie im Fall (b). Durch sehr starke externe Magnetfelder lässt sich in Antiferromagneten fm Ordnung induzieren (bei afm EuTe wird $B_{\text{ext}} \approx 10 \text{ T}$ benötigt [SZZ83]).

3.3 Energiedispersive Röntgenbeugung

Die Methode der Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction, XRD) gibt einen Einblick in die atomare Struktur von kondensierter Materie, sie beruht darauf, daß Röntgenstrahlen an den Elektronen der zu untersuchenden Probe gestreut werden. In bestimmten Raumrichtungen entstehen durch Interferenzeffekte Beugungsmaxima. Die entsprechenden Beugungswinkel dieser Reflexe geben Auskunft über die Gitterparameter und die Einheitszelle der Probe.

Konstruktive Interferenz bei der elastischen Streuung von Röntgenstrahlen an Festkörpern tritt auf, wenn die Wellenvektoränderung $\Delta\vec{k} = \vec{k}_0 - \vec{k}_s$ zwischen einfallender Welle \vec{k}_0 und gestreuter Welle \vec{k}_s gleich einem reziproken Gittervektor \vec{G} ist. Dieser Zusammenhang wird durch die Bragg-Gleichung wiedergegeben:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (3.13)$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der Netzebenenabstand, n die Beugungsordnung und θ der Winkel, den der einfallende Strahl mit den beugenden Netzebenen einschließt.

Bei der Röntgenstrukturuntersuchung an Pulverproben werden viele Kristallite betrachtet, die -im Idealfall- zufällig verteilt sind. Ein Teil dieser Kristallite wird immer so orientiert sein, daß dessen Netzebenen mit dem einfallenden Röntgenstrahl einen passenden Winkel θ einschließen um konstruktiv zu interferieren.

Je nachdem, welche Größen in der Bragg-Gleichung (3.13) konstant gehalten werden, unterscheidet man zwischen der winkeldispersiven (ADX) und der energiedispersiven Röntgenbeugung (EDX).

Bei der ADX wird monochromatische Röntgenstrahlung benutzt und die Reflexe werden in Abhängigkeit vom Beugungswinkel aufgenommen.

Bei der EDX wird mit weißer Röntgenstrahlung (bzw. Synchrotronstrahlung) auf die Probe eingestrahlt. Der energiedispersive Detektor wird unter einem festem Beugungswinkel 2θ aufgestellt. Für die EDX ist es günstiger, die Bragg-Gleichung auf Energiewerte umzuschreiben:

$$E_{hkl} \cdot d_{hkl} = \frac{619.9[keV] \cdot [pm]}{\sin \theta} \quad (3.14)$$

Man erkennt, daß kleinere Netzebenenabstände bei gleichem Streuwinkel Reflexe bei höheren Energien verursachen. Eine Reduzierung der Gitterparameter unter Druck bewirkt also eine Verschiebung der Beugungsreflexe zu höheren Energien.

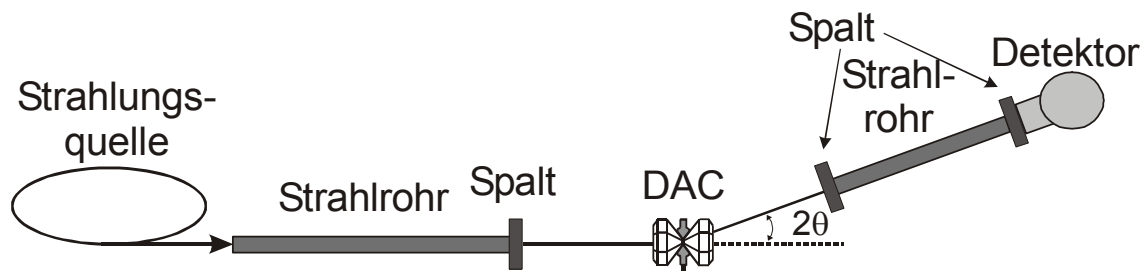


Abb.3.10: Schematische Darstellung des Meßplatzes F3 am HASYLAB (Hamburg)..

3.3.1 Meßplatzaufbau

Die EDXD Experimente wurden an der Beamline F3 am HASYLAB bei DESY (Hamburg) durchgeführt. Der an einen Ablenkmagneten installierte Meßplatz ist in Abb.3.10 schematisch dargestellt. Die Strahlrohre dienen der Unterdrückung von Luftstreuung und werden mit Heliumgas gespült. Der Probenspalt hinter dem ersten Strahlrohr wird zur Kollimation der einfallenden Strahlung genutzt, es handelt sich hierbei um einen von Hand kontinuierlich verstellbaren Backenkollimator mit Tantalblenden, der kleinste einstellbare Spalt beträgt $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Diese variable Strahlgröße ist wichtig zur Durchführung von Hochdruckexperimenten, da auch bei sehr kleinen Probenvolumina gewährleistet werden muß, daß der einfallende Röntgenstrahl nur auf die Probe trifft. Treten zusätzliche Beugungsreflexe, z.B. vom Dichtmaterial des Probenraums auf, würden diese das zu messende Spektrum überlagern.

Die Hochdruckzelle wird auf einem Probengoniometer installiert, neben den nötigen Translationen in alle drei Raumrichtungen sind auch Kippungen möglich. Die Kollimation des gebeugten Strahls erfolgt durch zwei weitere Spalte, einer befindet sich am Anfang des 2. Strahlrohrs, der andere direkt vor dem Detektor. Die Breite dieser Spalte ist frei wählbar, üblicherweise arbeitet man mit Öffnungen von $\approx 100 \mu\text{m}$.

Der Germaniumdetektor kann in der horizontalen Ebene um einen Winkel bis zu $2\theta = 30^\circ$ um das Probengoniometer rotiert werden. Die aktive Fläche des Detektors beträgt $5 \times 5 \text{ mm}^2$, der detektierbare Energiebereich reicht von 12 keV bis 68 keV. Zum Einstellen der (kleinen) Proben wird eine im Primärstrahl stehende Photodiode benutzt. Weitere Informationen über den Meßplatz F3 finden sich in [Ott96, Sch03].

3.4 Hochdruckmessungen

Die im Rahmen der Hochdruckphysik entwickelte Diamantstempeltechnik ermöglicht Messungen unter extremen Drücken mit relativ geringem technischen Aufwand. Mit den heutzutage üblichen Hochdruckzellen lassen sich Drücke bis in den Megabar-Bereich erzielen. So berichtet Böhler von Messungen an Eisen unter statischen Drücken bis 2 Mbar bei hohen Temperaturen [Böh93].

Für alle in dieser Arbeit durchgeführten Druckexperimente wurden im wesentlichen zwei verschiedene Diamantstempelzellen (Diamond anvil cell, DAC) verwendet, die für die speziellen Anforderungen in den entsprechenden Experimenten entwickelt wurden.

Die Druckexperimente an den Europiumchalcogeniden wurden in einem Kryo-Magnetsystem mit beschränktem Probenvolumen durchgeführt. Mit diesem System bestand die Option tiefer Temperaturen (bis 3 K) und hoher Magnetfelder (bis 6 T). Die verwendete DAC (Abb.3.11, mitte) besteht deshalb aus einer unmagnetischen CuBe-Legierung und liefert ein relativ kleines abzukühlendes Zangenvolumen. Beim Abkühlen unter 100 K bei Drücken bis ca. 25 GPa tritt eine Drucküberhöhung von $\approx 10\%$ auf, bei höheren Drücken ist die Drucküberhöhung geringer.

Für die Experimente an den RFe_2 bei Temperaturen bis maximal 700 K wurde eine DAC aus einer speziellen Titan-Legierung mit geringer thermischer Expansion entwickelt. Aufgrund des Zangenmaterials war es möglich, die DAC ohne Korrosionsschäden bis ca. 700 K zu heizen. Diese Eigenschaften ermöglichten den Einsatz eines einfachen Mini-Ofens, wobei ein Heizmantel um die DAC gelegt wurde, ohne Anwendung von Vakuum oder einer Atmosphäre aus inertem Gas.

Die Experimente an $Fe_{65}Ni_{35}$ -Invar wurden in einer baugleichen DAC aus CuBe durchgeführt.

Beide Druckzellen-Typen sind nach demselben Schema aufgebaut (Abb.3.11): In einer zylindrischen Presse befindet sich eine Justiervorrichtung. Sie besteht aus dem Schiffchen, mit dem die Position der Diamanten gegeneinander eingestellt wird und einer Halbkugel mit deren Hilfe die Diamantstempel planparallel gegeneinander ausgerichtet werden. Die Krafteinwirkung auf die Diamantstempel wird durch acht M3-Schrauben erzeugt.

Zur Probenpräparation befindet sich zwischen den Diamanten eine Scheibe aus $Ta_{90}W_{10}$ als Dichtmaterial. In die vorgeprägte Dichtscheibe wird ein Loch gebohrt, das etwa 20-30% der Diamantstempelfläche einnehmen sollte. Das Loch wird mit der zu untersuchenden Probe, einem druckübertragendem Medium und einigen Rubinsplittern als Druckmarker gefüllt. Unter Druck wird die Fließgrenze des Dichtmaterials überschritten, so daß dieses in den Probenraum fließt und ihn dadurch abdichtet.

Für die Durchführung von Mössbauer- und NFS Experimenten darf das zu messende Isotop nicht im Dichtmaterial enthalten sein. Hier wurde eine Legierung aus $Ta_{90}W_{10}$ verwendet, die zusätzlich noch gute Kollimationseigenschaften zur Unterdrückung störender Streu- und Untergrundstrahlung bietet.

Eine der Schwierigkeiten bei Hochdruckexperimenten ist die geringe Probengröße, die sich sehr mindernd auf die Zählraten auswirkt. Der Durchmesser einer Hochdruckprobe beträgt je nach Druckbereich zwischen 500 μm und 90 μm .

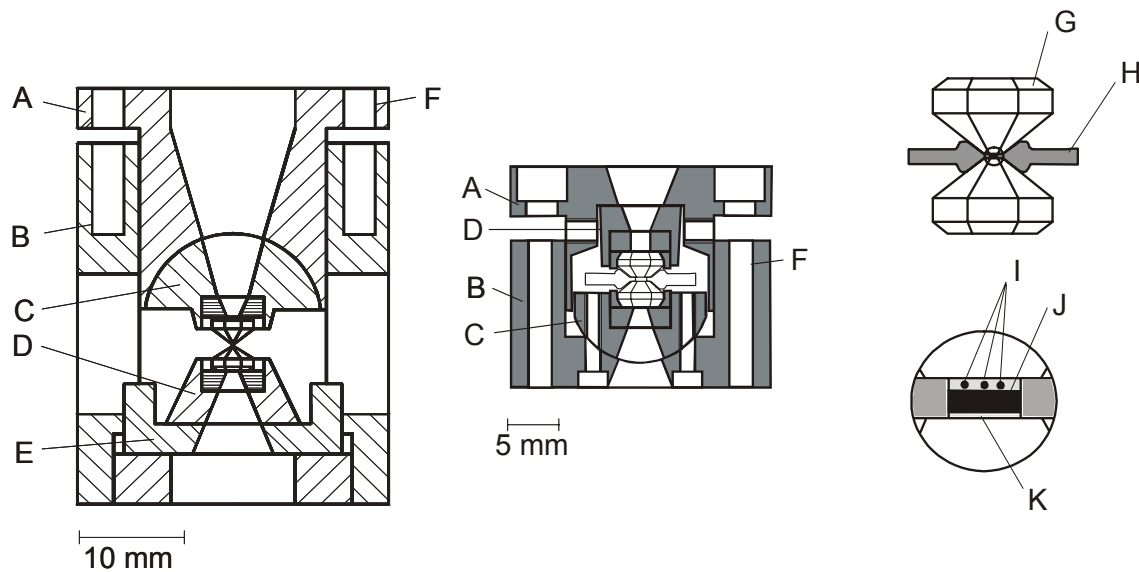


Abb.3.11: Schematische Darstellung der für die Heizexperimente verwendeten Hochdruckzange (links) [Lüb99] und der für Messungen im Magnet-Kryostaten verwendeten (mitte) [Bun92]. A: Stempel, B: Zylinder, C: Halbkugel, D: Schiffchen, E: Bodenplatte, F: Gewindebohrungen. Rechts ist eine Vergrößerung der Diamantstempel und des Probenraums nach [Hes97] dargestellt. G: Diamanten, H: Ta₉₀W₁₀-Dichtscheibe, I: Rubine, J: Probe, K: Drucküberträger.

Zusätzlich findet eine Absorption der γ -Strahlung durch die Diamanten statt. Für die 14.4 keV Linie der ⁵⁷Fe Resonanz beträgt die Absorption durch 5 mm Diamant $\approx 75\%$, für die 21.5 keV Linie des ¹⁵¹Eu werden $\approx 40\%$ absorbiert [TP87].

Die Druckbestimmung in der DAC erfolgt durch Messung der Rubinfluoreszenz, was nur bei Raumtemperatur möglich war. Es besteht ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen dem Druck und der Energie der R_1 Fluoreszenzlinie [MBS78]:

$$p = 380.8 \text{ GPa} \cdot \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^5 - 1 \right] \quad (3.15)$$

Dabei ist $\lambda_0 = 694.2 \text{ nm}$ die Wellenlänge des Rubins bei 1013 hPa. Für den so gemessenen Druck wird bis ca. 20 GPa ein Fehler von $\pm 5\%$ angenommen, für Drücke oberhalb 20 GPa beträgt der Fehler bis zu $\pm 10\%$, da die Fluoreszenzlinien des Rubin oberhalb von 20 GPa an Intensität verlieren und verbreitern.

Allgemein lässt sich Formel (3.15) mithilfe zweier Parameter A und B darstellen:

$$p = \frac{A}{B} \cdot \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right] \quad (3.16)$$

Nach [MBS78] ergibt sich hierbei für A ein Wert von 1904 GPa und für B von 5.

Neuere Arbeiten zur Kalibrierung der Rubinskala nach [MXB86] ergeben für B einen Wert von 7.667.

Ein Vergleich neuer Hochdruck-Röntgenbeugungsdaten für Diamant und Tantal mit Ultraschall Messungen bildete die Basis für eine neue, verbesserte Rubinfluoreszenz Skala. Dabei wurde neben den Parametern A und B, die Steigung und Krümmung der Funktion $p = p(\lambda)$ angeben, ein zusätzlicher Parameter C eingeführt [Hol02]:

$$p = \frac{A}{B+C} \cdot \left(\exp \left[\frac{B+C}{C} \cdot \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{-C} \right] - 1 \right) \quad (3.17)$$

Dabei fanden sich folgende Werte: A = 1820, B = 14 und C = 7.3 [Hol02]

Um die Abweichungen des nach verschiedenen Rubinskalen bestimmten Drucks deutlich zu machen, wurde in Abb.3.12 die Druckdifferenz des nach [MXB86] und [Hol02] bestimmten Drucks als Funktion des nach [MBS78] ermittelten Drucks aufgetragen. Bei 100 GPa ergibt sich somit eine Abweichung bis zu 10 %.

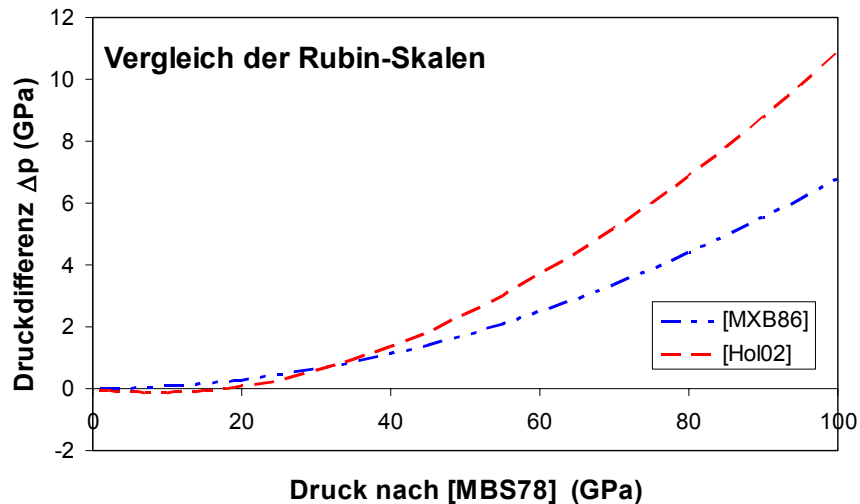


Abb.3.22: Druckdifferenz des nach verschiedenen Rubinskalen bestimmten Drucks. Je nach Rubinskala ergeben sich Abweichungen von bis zu 10 %.

Die Druckbestimmung in dieser Arbeit erfolgte nach [MBS78], da es sich hierbei um die am weitesten verbreitete Rubinskala handelt. Es sollte jedoch beachtet werden, dass der Druck auf diese Art um bis zu 10 % zu niedrig abgeschätzt wird.

4. Eu(II)-Chalcogenide

4.1 Struktur und Magnetismus

Bei den Europium-Monochalcogeniden EuX ($X = O, S, Se, Te$) handelt es sich um zweiwertige Eu (Eu^{2+}) Verbindungen, die aufgrund ihrer einfachen NaCl-Struktur (fcc) und des reinen Spinmagnetismus ($^8S_{7/2}$ -Konfiguration der 4f Schale) als Modellsysteme für Heisenbergmagnetismus gelten.

Unter Druck durchlaufen alle EuX einen strukturellen Phasenübergang von der NaCl-Struktur zur CsCl-Struktur, wobei dieser Phasenübergang mit einer Verkleinerung des relativen Atomvolumens um ca. 8% verbunden ist. In Abhängigkeit vom Chalcogenliganden variiert der Übergangsdruck zwischen ≈ 10 GPa bei EuTe und ≈ 40 GPa bei EuO. Bei EuO wird bei ≈ 30 GPa ein isostruktureller Valenzübergang von Eu^{2+} nach Eu^{3+} beobachtet [JSC74, AT90] (siehe Abb.4.1). Neuere Untersuchungen konnten zeigen, daß der Valenzübergang in EuO über einen breiten Druckbereich verläuft und nicht mit einer sprunghaften Volumenänderung verbunden ist [HBD95].

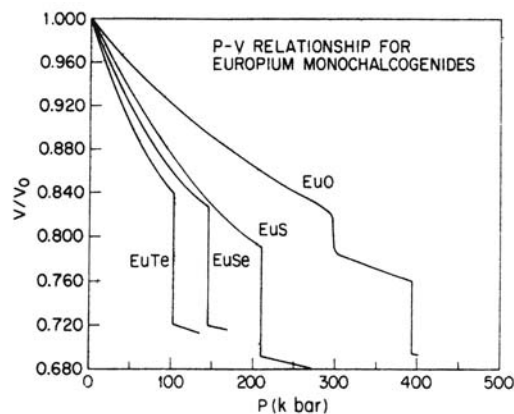


Abb.4.1: Relatives Atomvolumen der Europiummonochalcogenide als Funktion des Drucks in der NaCl- und der CsCl-Struktur nach [JSC74]. Man beachte hier die kbar-Skala (100 kbar = 10 GPa).

In Abhängigkeit vom Gitterparameter ändert sich der magnetische Ordnungstyp innerhalb der chemischen Reihe der EuX von ferromagnetischer (fm) Ordnung in EuO ($T_C = 69.3$ K) und EuS ($T_C = 16.6$ K) über Metamagnetismus in EuSe ($T_M = 4.6$ K) zu antiferromagnetischer (afm) Ordnung in EuTe ($T_N = 9.6$ K) (siehe Abb.4.2).

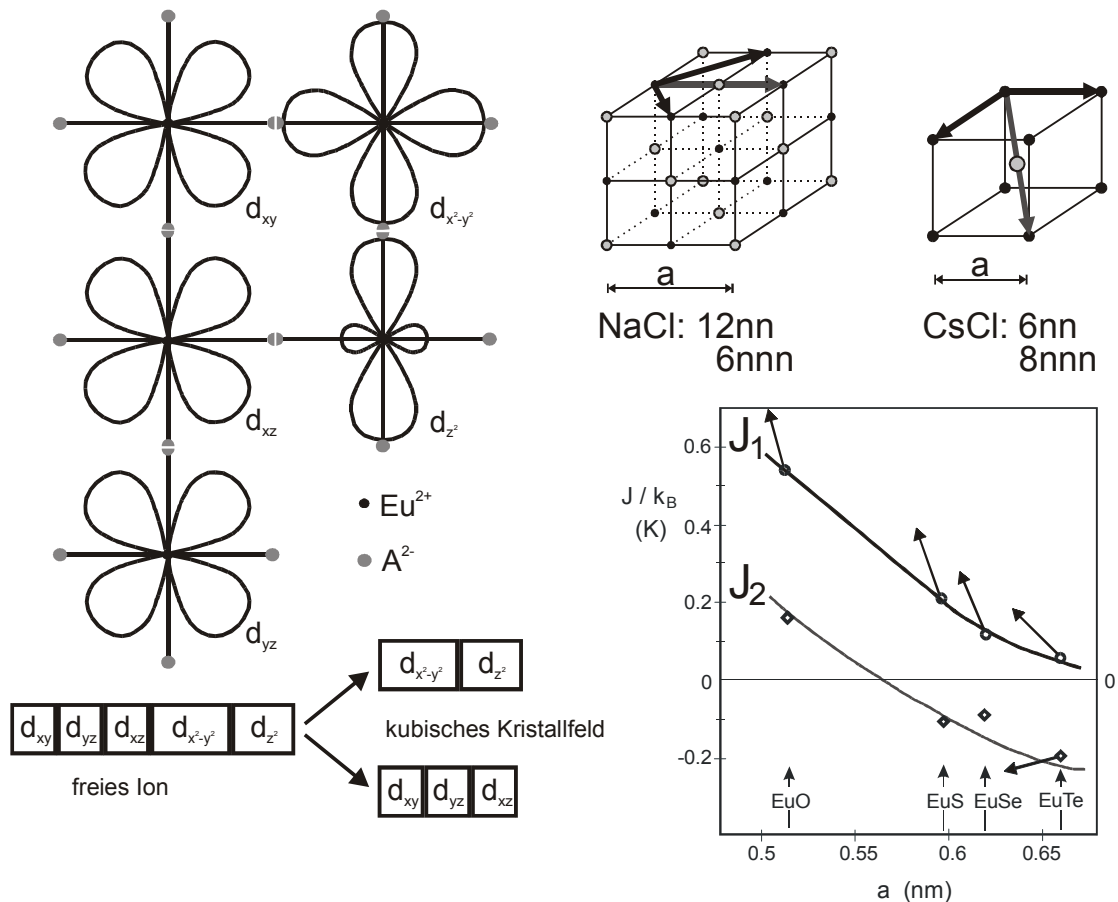


Abb.4.2: Links: Winkelverteilung der 5d-Orbitale und Kristallfeldaufspaltung in einem Kristallfeld kubischer Symmetrie nach [Kle76]. Rechts: NaCl- und CsCl-Struktur mit Richtung der Austauschpfade und Austauschparameter J_1 und J_2 als Funktion des Gitterparameters. Die Pfeile deuten das Verhalten unter Druck an [Zin76].

Hierbei gibt es zwei miteinander konkurrierende Mechanismen für die Austauschwechselwirkung vom Heisenberg-Typ:

- Das Austauschintegral J_1 beschreibt die direkte Austauschwechselwirkung zwischen benachbarten Eu-Ionen
- Die Superaustauschwechselwirkung zwischen übernächsten Eu-Nachbarn via ein dazwischenliegendes Chalkogen-Anion wird mit J_2 beschrieben.

Innerhalb der EuX Serie ist J_1 stets positiv und bewirkt damit fm Kopplung. J_2 ist nur im Falle des EuO positiv und für EuS, EuSe und EuTe negativ, was afm Kopplung bewirkt. Die Variation der Austauschintegrale J_1 und J_2 in Abhängigkeit des Gitterparameters a erklärt den Übergang von fm Ordnung in EuO und EuS über metamagnetisches Verhalten in EuSe zu afm Ordnung in EuTe (Abb.4.2).

Mechanismus der magnetischen Wechselwirkung

Verantwortlich für den Magnetismus in zweiwertigem Eu ist die halb-gefüllte 4f⁷-Schale (⁸S_{7/2}). Die 7 4f-Elektronen sind gemäß der Hund'schen Regel parallel ausgerichtet und erzeugen ein magnetisches Moment von 7 μ_B. Da es sich bei den EuX um reinen Spinmagnetismus (S = J und L = 0) handelt, kann die Beschreibung der magnetischen Eigenschaften, wie Betrag und Vorzeichen des magnetischen Hyperfeinfeldes B_{hf}, des magnetischen Ordnungstyps (fm oder afm) und der magnetischen Ordnungstemperaturen T_M mit Hilfe des Heisenberg-Modells erfolgen [Kas70, Met65]:

$$H = -2J\vec{S}_i \cdot \vec{S}_k \quad (4.1)$$

wobei H der Hamiltonoperator vom Heisenberg-Typ ist. Die Austauschkopplung J zwischen benachbarten Ionenspins kann jedoch nicht dem Überlapp der 4f-Schalen benachbarter Eu-Ionen zugeordnet werden, denn die 4f-Schale besitzt eine nur geringe räumliche Ausdehnung. Der 4f-4f Überlapp ist zu gering, um magnetische Ordnung zu erzeugen. In Abb.4.3 ist die radiale Verteilung der Elektronendichte von verschiedenen Schalen für Gadolinium dargestellt. Die besetzten 5s- und 5p-Schalen besitzen eine weitaus größere Ausdehnung und schirmen die 4f-Schale noch zusätzlich ab. Jedoch kann durch den Transfer von 4f-Elektronen in die leeren, weit ausgedehnten 5d- und 6s-Schalen eine Austauschkopplung der Elektronenspins zustande kommen. Als Ursache für die magnetische Ordnung in den Europiummonochalcogeniden gelten nach [Kas70] drei Austauschmechanismen, die Austauschwechselwirkung J_1 zwischen benachbarten Eu-Ionen und J_2 zwischen übernächsten Eu-Nachbarn, wobei sich J_2 in zwei Beiträge aufteilt. Sowohl J_1 als auch J_2 basieren auf einem Transfer von Elektronen benachbarter Ionen in die leeren 5d- und 6s-Orbitale des Europiums. Dabei ist die Wechselwirkung über die 5d-Schale dominierend und im folgenden soll nur dieser Austausch diskutiert werden.

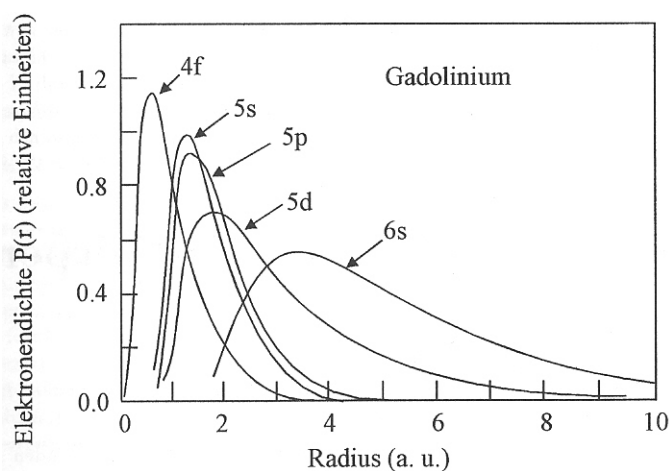


Abb.4.3: Radiale Ausdehnung der Elektronendichte der äußeren Elektronen in atomaren Gd nach [Fre72].

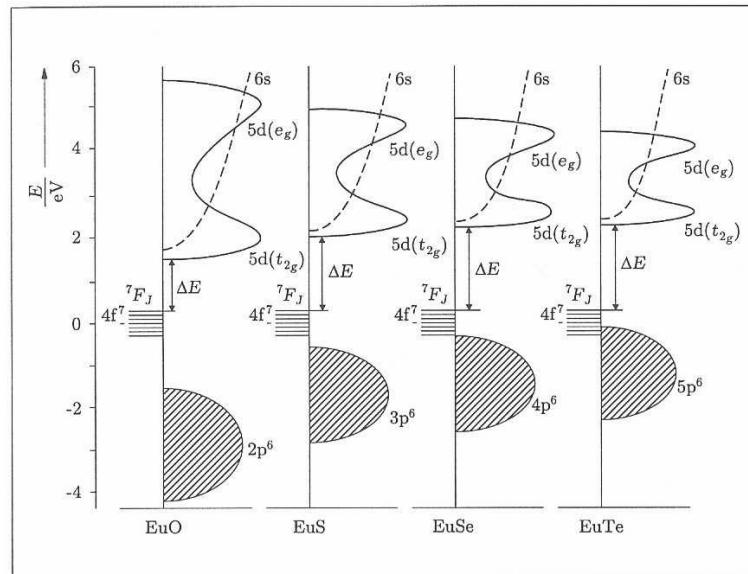


Abb. 4.4: Bandstruktur der EuX nach [Lue99]. Von rechts (EuTe) nach links (EuO) wird der Gitterparameter kleiner.

Bei der J_1 Austauschwechselwirkung werden die 4f-Elektronen benachbarter Eu-Ionen in die 5d-Schale transferiert, der J_2 Superaustausch zwischen übernächsten Eu-Ionen verläuft über die p-Orbitale der dazwischenliegenden Anionen.

In einem Kristallfeld kubischer Symmetrie wird die 5d-Schale in ein 5d- t_{2g} -Triplet und ein 5d- e_g -Dublett aufgespalten (Abb.4.4). Das t_{2g} -Triplet besteht aus den Funktionen $5d_{xy}$, $5d_{xz}$, $5d_{yz}$, das e_g -Dublett aus $5d_{z^2}$, $5d_{x^2-y^2}$. Bei einer geeigneten Wahl des Koordinatensystems weisen die e_g -Orbitale auf die benachbarten Anionen, während die t_{2g} -Orbitale in Richtung der 12 nächsten Eu-Nachbarn zeigen (Abb.4.2). Aus der räumlichen Anordnung der Orbitale wird geschlossen, daß in der NaCl-Struktur der J_1 Austausch über t_{2g} - und der J_2 Austausch über e_g -Orbitale verläuft.

Die elektrostatische Abstoßung der e_g -Orbitale durch die negative Ladung der Anionen bewirkt eine energetische Anhebung dieses Niveaus gegenüber den t_{2g} , wobei diese Kristallfeldaufspaltung von EuTe nach EuO zunimmt. Wegen des zunehmenden 5d-5d Überlapps mit kleiner werdendem Gitterparameter vergrößert sich die Breite dieses Bandes, womit die Energielücke ΔE zwischen dem 4f-Band und der unteren Kante des 5d- t_{2g} -Leitungsbandes von EuTe nach EuO stark abnimmt (Abb.4.4). Die Verschiebung des 5d- t_{2g} - und des 5d- e_g -Bandes bewirkt eine Verstärkung der fm-Kopplung und eine Abschwächung der afm-Kopplung vom EuTe nach EuO. Diese Abschwächung allein erklärt aber nicht den Übergang von afm- nach fm-Ordnung.

- Der J_1 Austauschmechanismus kann durch die Gleichung

$$J_1 = \frac{2J_{df}t^2}{s^2U^2} \quad (4.2)$$

beschrieben werden [Goo66]. Hierbei ist J_{df} ein Austauschintegral, das die intraatomare Austauschwechselwirkung zwischen der 4f-Schale und einem Elektron beschreibt, das von einem benachbarten Eu-Ion in das 5d-Orbital transferiert wurde. Mit t wird das Transferintegral des interatomaren 4f-5d Austausches bezeichnet, s ist der Eu-Spin und U die Energie, die benötigt wird um ein 4f-Elektron in die 5d-Schale eines benachbarten Eu-Ions zu transferieren. Weil der intraatomare Austausch positiv ist, ist auch J_1 stets positiv, führt also immer zu fm-Kopplung. Da der J_1 Austausch über das 5d- t_{2g} -Band verläuft, nimmt er wegen des starken Anwachsens des Überlapps der t_{2g} -Orbitale sowie der Abnahme der Energielücke zwischen den 4f- und den 5d- t_{2g} -Orbitalen mit abnehmenden Gitterparameter von EuTe nach EuO stark zu.

- Beim Superaustauschmechanismus J_2 ist sowohl fm- als auch afm-Kopplung möglich. Dieses Verhalten wird der Existenz von zwei konkurrierenden Mechanismen zugeschrieben [Kas70]. Bei EuS, EuSe und EuTe dominiert ein Mechanismus, der auf dem Transfer eines p-Elektrons des Anions in das 5d- e_g -Orbital des Europiums basiert. Die Kopplung dieses Elektrons mit der 4f-Schale erfolgt wiederum über intraatomaren d-f-Austausch. Dieser $J_2^{(1)}$ genannte Mechanismus bewirkt afm-Kopplung zweier Eu-Spins über ein dazwischen liegendes Anion:

$$J_2^{(1)} = -\frac{1}{2} \frac{|J_{df}|^2 |t_{pd}|^4}{|U_{pd}|^5} \quad (4.3)$$

t_{pd} ist in diesem Fall das Transferintegral für Elektronentransfer vom p-Orbital des Anions zum 5d-Orbital des Europiums und U_{pd} ist die dazugehörige Transferenergie. Der $J_2^{(1)}$ Austausch ist immer negativ und bewirkt somit afm-Kopplung.

- Bei dem konkurrierendem $J_2^{(2)}$ Austausch wird ein Elektron des Anions in das 5d-Band eines benachbarten Eu-Ions transferiert (Eu_1). Der Spin des Elektrons wird wie beim $J_2^{(1)}$ Austausch über intraatomaren d-f Transfer an die 4f-Schale dieses Kations gekoppelt. Die Wechselwirkung mit dem zweiten Eu-Ion (Eu_2) geschieht jedoch über eine direkte Austauschwechselwirkung zwischen den durch den Elektronentransfer in Eu_1 gebildeten Molekülorbitalen und der 4f-Schale des Eu_2 :

$$J_2^{(2)} = \frac{2J_{df}}{s} \frac{t_{pd}^2 t_{pf}^2}{U_{pd}^3 U_{pf}} \quad (4.4)$$

t_{pd} und t_{pf} beziehen sich auf den interatomaren p-d-, bzw. p-f-Austausch, und durch U_{pd} und U_{pf} sind die entsprechenden Transferenergien gegeben.

Für metamagnetisches EuSe findet man $J_2^{(2)}/J_2^{(1)} \approx 0.45$ [Kas70].

Wegen der geringen räumlichen Ausdehnung der 4f-Schale wächst bei einem kleiner werdenden Gitterparameter das Transferintegral t_{pf} wesentlich stärker an als t_{pd} . Beim

EuO kann deshalb $J_2^{(2)}$ größer als $J_2^{(1)}$ werden, womit der gesamte J_2 Austausch positiv wird.

Magnetische Ordnungstemperaturen

In Anlehnung an die Austauschparameter J_1 und J_2 ist es möglich, die Ordnungstemperaturen für fm- oder afm-Ordnung in der NaCl-Struktur im Rahmen des zwei-Parameter Heisenberg-Modells anzugeben. Die Anzahl der nächsten Nachbarn beträgt hier $z_1=12$ und die der übernächsten Nachbarn $z_2=6$. Für fm-Ordnung addieren sich alle Anteile, bei afm-Ordnung von MnO-Typ, wo die magnetischen Momente innerhalb einer [111]-Ebene fm-ordnen und die [111]-Ebenen zueinander afm-ordnen, heben sich die Beiträge der nächsten Nachbarn gerade auf und die Beiträge der übernächsten Nachbarn wechseln das Vorzeichen bezüglich des betrachteten Eu-Ions:

$$\begin{aligned} T_C &= k \cdot s \cdot (12J_1 + 6J_2) \\ T_N &= k \cdot s \cdot (-6J_2) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Hierbei ist $k s = 2S(S+1)/3$ die Spindichte mit $S=7/2$ für Eu^{2+} .

Magnetische Hyperfeinfelder

Das experimentell zugängliche magnetische Hyperfeinfeld B_{hf} besteht im wesentlichen aus drei Anteilen:

$$B_{\text{hf}} = B_C + B_{\text{thf}} + B_{\text{ext}} \quad (4.5)$$

Hierbei ist B_C (Core-Polarisation) der Beitrag der durch die 4f-Elektronen polarisierten inneren s-Schalen. B_C beruht auf der spinabhängigen Austauschwechselwirkung zwischen den s- und den 4f-Elektronen, diese Austauschwechselwirkung bewirkt unterschiedliche Radialanteile der s-Wellenfunktion für Elektronen mit Spin parallel, bzw. antiparallel zu den 4f-Elektronen. Durch die Fermi-Kontakt Wechselwirkung tragen die polarisierten s-Schalen zur Aufspaltung der Kernniveaus bei (B_C beträgt ca. 30-34 T in den EuX):

$$B_C = \frac{3}{8} \mu_B (\rho_{\uparrow}(0) - \rho_{\downarrow}(0)) \quad (4.6)$$

Wobei $\rho_{\uparrow}(0)$ und $\rho_{\downarrow}(0)$ die s-Elektronendichten am Kernort sind.

Das transferierte Hyperfeinfeld B_{thf} stellt den Anteil der über die Valenzelektronen transferierten Hyperfeinfelder der magnetischen Nachbarn dar. Diese entstehen durch den Transfer von Elektronen aus polarisierten Schalen benachbarter Eu-Ionen in unbesetzte Niveaus des betrachteten Ions. Dieser Ladungs- und Spindichte-Transfer wird durch Beimischung von Wellenfunktionen der Nachbarionen verursacht und ist der gleiche Mechanismus wie zuvor für den J_1 -, bzw. J_2 -Austausch beschrieben. Damit

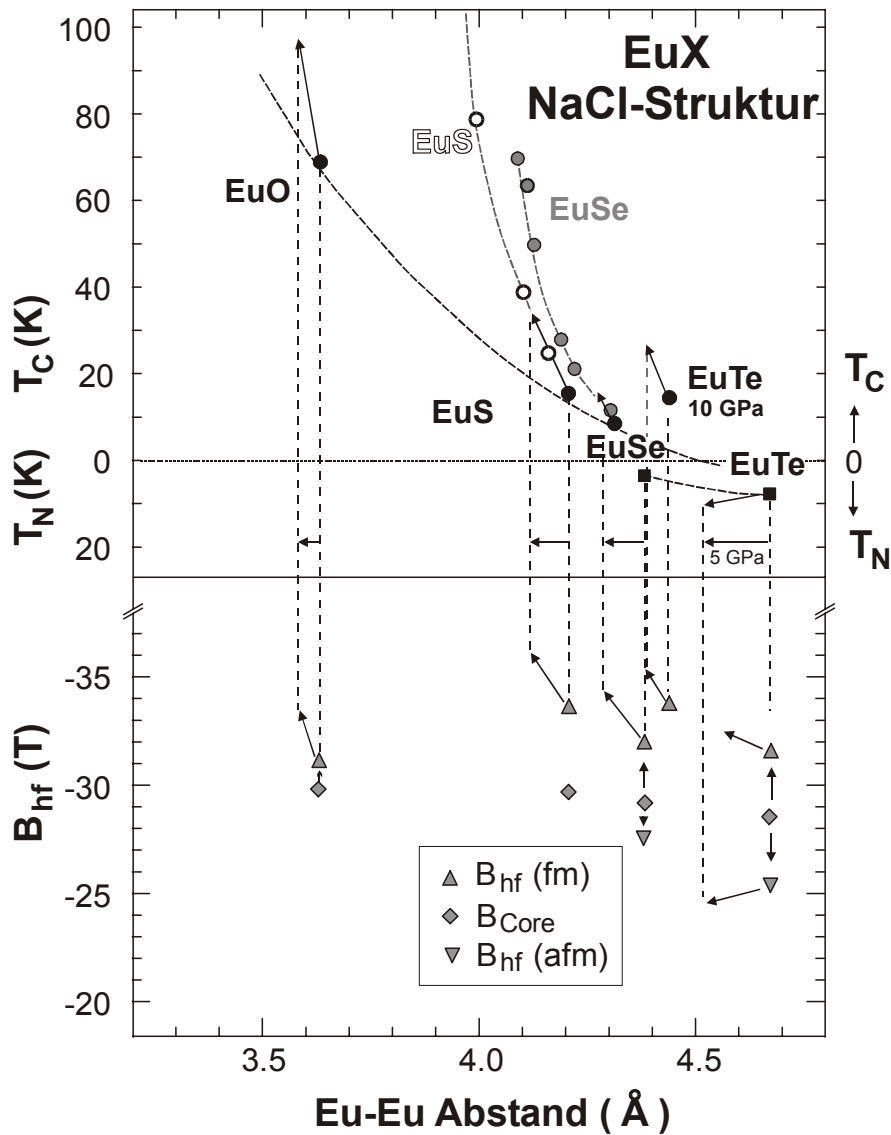


Abb.4.5: Aufgetragen sind die magn. Ordnungstemperatur (nach oben T_C , nach unten T_N) und das magn. Hyperfeinfeld ($B_{hf} = B_C + B_{thf}$) der EuX in Abhängigkeit des Eu-Eu Abstandes in der NaCl-Struktur. Mit den Rauten ist das (druckunabhängige) Core-Feld der jeweiligen Verbindung dargestellt, die nach oben, bzw. nach unten zeigenden Dreiecke stellen das Hyperfeinfeld B_{hf} für fm-, bzw. afm-Ordnung dar. Für EuSe und EuTe wurde die afm-Ordnung durch äußere Felder, bzw. durch Druck in fm-Ordnung umgewandelt. Die Pfeile kennzeichnen den Verlauf der jeweiligen Parameter bei Druckänderungen bis 5 GPa, für Details siehe [KWK76, MWB79, WM81, ZSZ82, GMO00, LRW00]

kann man über Größe und Vorzeichen von B_{thf} den magnetischen Austausch verfolgen (wie in Abb.4.5 demonstriert ist).

Bei Anwendung des Heisenbergmodells läßt sich B_{thf} in gleicher Weise in zwei Beiträge der nächsten Nachbarn (J_1 -Austausch) und der übernächsten Nachbarn (J_2 -Austausch) aufteilen:

$$B_{thf} = z_1 B_1 + z_2 B_2 \quad (4.7)$$

Damit folgt für fm- bzw. afm-Ordnung in der NaCl-Struktur:

$$\begin{aligned} B_{thf}^{fm} &= 12B_1 + 6B_2 \\ B_{thf}^{afm} &= -6B_2 \end{aligned} \quad (4.8)$$

B_{ext} liefert nur im Fall von extern angelegten Magnetfeldern einen Beitrag. Externe Felder werden zur Einstellung einer Vorzugsorientierung bei fm-Ordnung oder zur Umwandlung einer afm-Ordnung in eine fm-Ordnung angelegt.

Isomerieverschiebung

Die Isomerieverschiebung ist ein Maß für die s-Elektronendichte am Kernort. Bei Europium wird ein großer Unterschied in der Isomerieverschiebung (ca. 10 mm/s) zwischen zweiwertigen und dreiwertigem Europium beobachtet, bewirkt durch die unterschiedliche Abschirmung der äußeren 5s/6s-Elektronen durch die $4f^7$ (Eu^{2+})-, bzw. $4f^6$ (Eu^{3+})-Schale. Deshalb ist die Isomerieverschiebung auch ein sensitiver Indikator für Valenzänderungen des Eu-Ions [RWK82, ASZ85, WSK85, AT90, CAM98, PLS99].

Ausblick auf die hier vorgestellten Untersuchungen:

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse von Hochdruck-Experimenten an Europium-Monochalcogeniden vorgestellt, wobei der Schwerpunkt die erstmalige Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von EuS, EuSe und EuTe in ihren CsCl-Hochdruckphasen war.

Dazu gehören die genaue Bestimmung des strukturellen Phasenübergangs und der Druck-Volumen-Relationen (Zustandsgleichungen) sowie eine Analyse der Druckabhängigkeit der magnetischen und elektronischen Eigenschaften. Dabei werden außergewöhnlich große Zunahmen der magnetischen Ordnungstemperaturen beobachtet.

Die Zustandsgleichungen und Phasenübergänge wurden mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenbeugung (EDX) bei Drücken bis 100 GPa (1 Mbar) ermittelt. Zur Analyse der magnetischen und elektronischen Eigenschaften wird die Methode der nuklearen Vorwärtsstreuung (nuclear forward scattering, NFS) von Synchrotronstrahlung an ^{151}Eu verwendet.

Alle Hochdruck-Experimente wurden mit Diamant-Stempelzellen (diamond anvil cell, DAC) durchgeführt, die Probendurchmesser betragen zwischen 200 μm und 90 μm bei den höchsten Drücken.

4.2 Röntgenbeugung an EuX (X = S, Se, Te)

Um Abhängigkeiten der magnetischen und elektronischen Eigenschaften vom atomaren Volumen bzw. von den interatomaren Abständen diskutieren zu können, ist eine präzise Kenntnis der Zustandsgleichungen (p-V Relation), der Strukturen und der strukturellen Phasenübergänge erforderlich. Dazu wurden energiedispersive Hochdruck-Röntgenbeugungsuntersuchungen (energy dispersiv x-ray diffraction, EDX) an EuTe, EuSe und EuS am Meßplatz F3 am HASYLAB (DESY, Hamburg) durchgeführt [RW99, RPW03]. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Hierbei war bekannt, daß alle EuX-Systeme (X = O, S, Se, Te) in der NaCl-Struktur kristallisieren und unter Druck einen Phasenübergang zur CsCl-Struktur durchlaufen [Pea97, JSC74]. Den druckinduzierten Phasenübergang NaCl → CsCl zeigen neben den EuX auch viele andere zweiatomige Verbindungen, so die Erdalkali-Chalcogenide [Sya86, SCW87] oder ferromagnetische UX-Systeme (X = S, Se, Te) [CSV96] und Aktinidensulfide AcS (Ac = Th, U, Np, Pu), hier ist der Übergang zwischen 75 und 105 GPa [SS03].

Zur Probenpräparation wurden Gaskets aus Inconel oder einer Ta₉₀W₁₀-Legierung verwendet. Die Durchmesser des Probenraumes lagen zwischen 300 µm bei EuTe und 90 µm bei EuS. Als Drucküberträger wurde (chemisch inertes) Mineralöl verwendet. Zur Bestimmung des aktuellen Drucks im Probenraum wurde Gold als Markersubstanz zugesetzt, so konnte über die bekannte Zustandsgleichung des Goldes der aktuelle Druck im Probenraum ermittelt werden. Abb.4.6 zeigt eine Auswahl typischer EDX Spektren bei verschiedenen Drücken. Die oberen Spektren stellen jeweils die NaCl-Struktur dar, darunter ist eine Mischung beider Strukturen zu sehen und im unteren Teil sind Spektren der (reinen) CsCl-Struktur dargestellt.

Die Auswertung aller gemessenen Spektren liefert die in Abb.4.7 abgebildeten Druck-Volumen Beziehungen. Die offenen Symbole bei EuTe und EuSe kennzeichnen Entlastungs-Spektren. Der strukturelle Phasenübergang liegt bei EuTe im Bereich zwischen 12.8 und 23.2 GPa, bei EuSe zwischen 10.4 und 21.7 GPa und bei EuS reicht die Koexistenz beider Strukturen von 18.1 bis 22.6 GPa. Zur Bestimmung der Phasengrenzen und der Zustandsgleichungen wurden die Entlastungsdaten nicht berücksichtigt, da mithilfe dieser Zustandsgleichungen die interatomaren Abstände bei gegebenem Druck zu den jeweiligen NFS-Experimenten bestimmt wurden. Bei den NFS-Experimenten handelt es sich nur um Belastungsdaten.

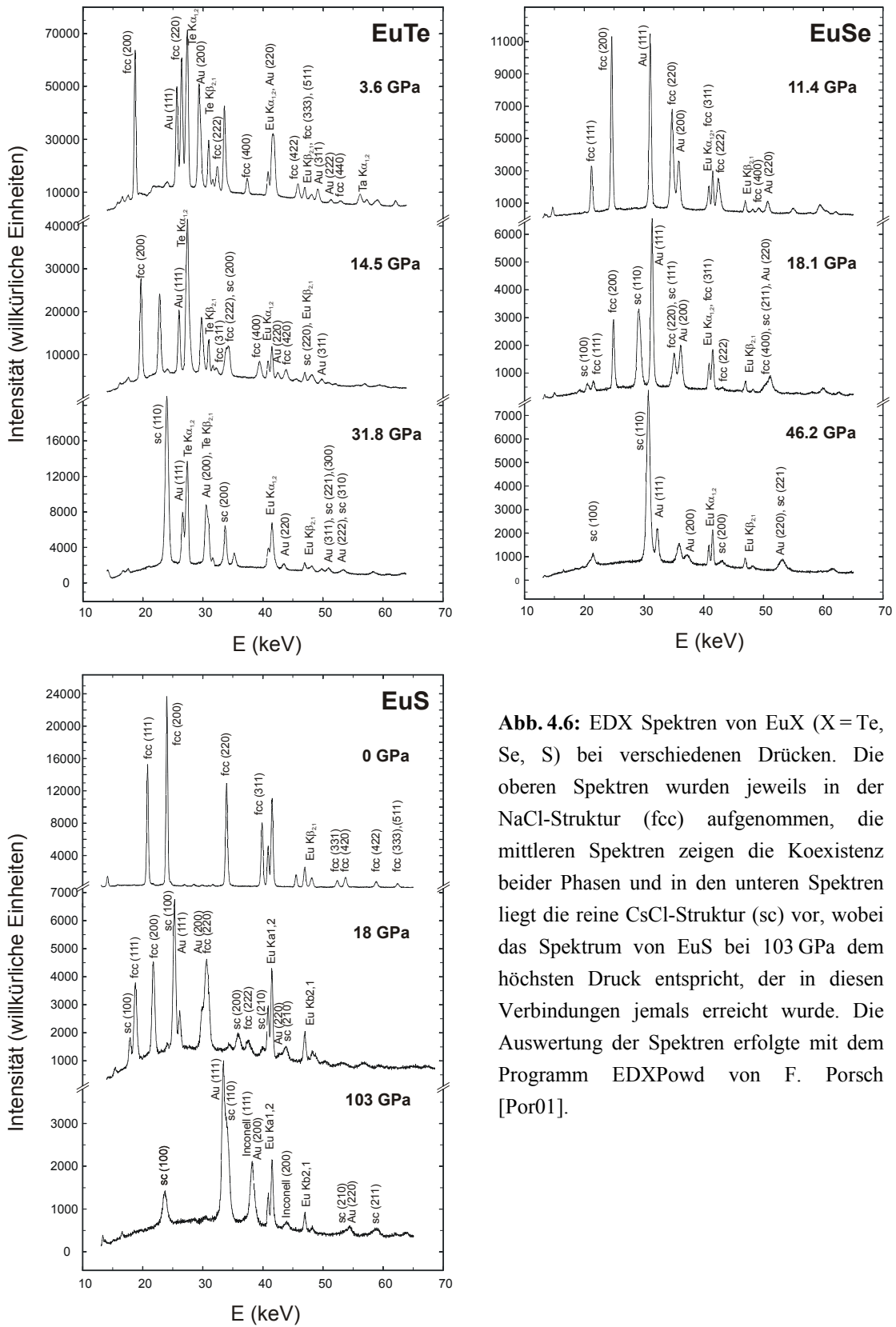


Abb. 4.6: EDX Spektren von EuX (X = Te, Se, S) bei verschiedenen Drücken. Die oberen Spektren wurden jeweils in der NaCl-Struktur (fcc) aufgenommen, die mittleren Spektren zeigen die Koexistenz beider Phasen und in den unteren Spektren liegt die reine CsCl-Struktur (sc) vor, wobei das Spektrum von EuS bei 103 GPa dem höchsten Druck entspricht, der in diesen Verbindungen jemals erreicht wurde. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm EDXPowd von F. Porsch [Por01].

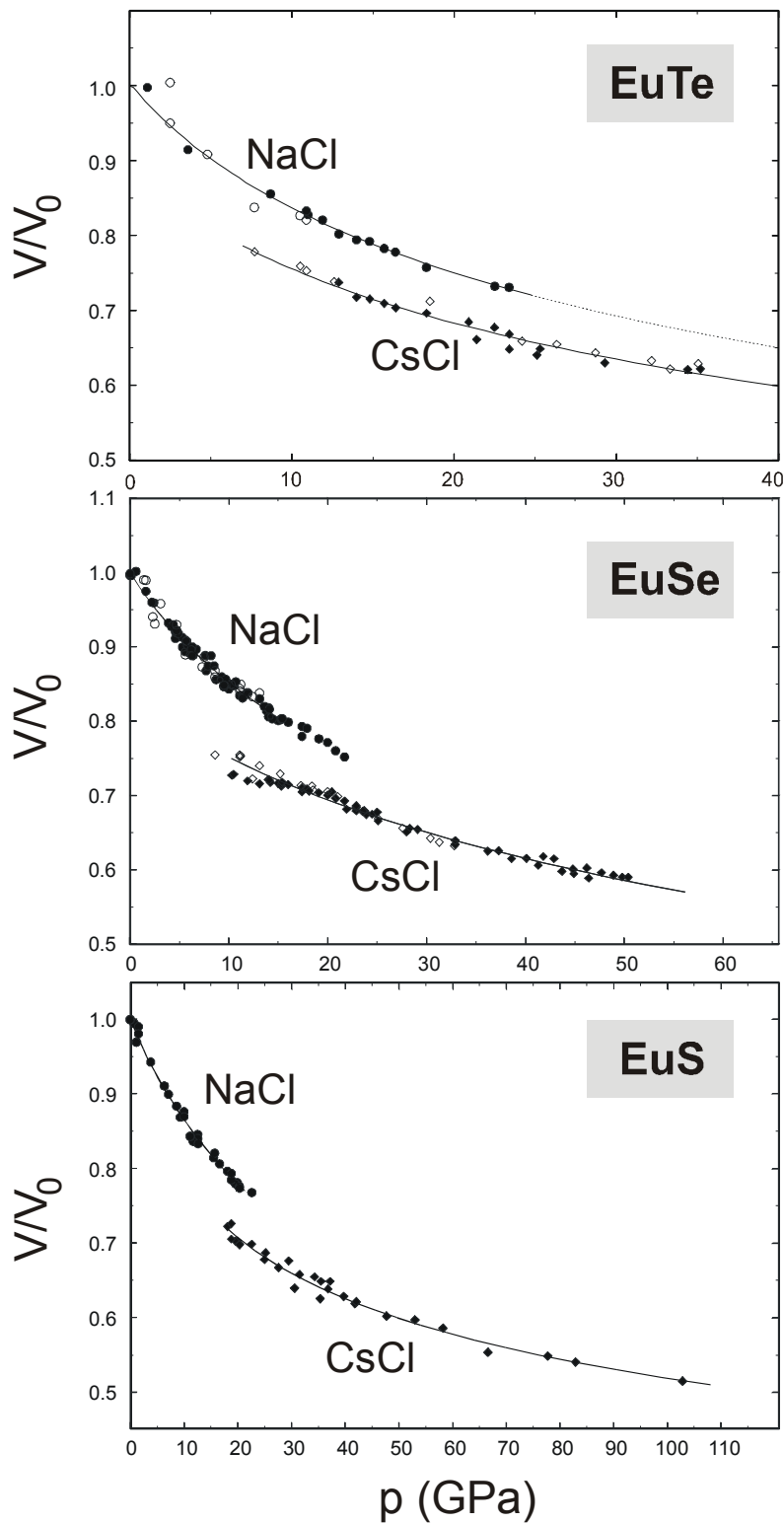


Abb.4.7: Die gemessenen Druck-Volumen Daten wurden durch eine Birch-Zustands-gleichung für die NaCl- und die CsCl-Phase angepaßt. Man beachte die unterschiedlichen Druck-Skala für die verschiedenen Verbindungen. Die Druckbereiche und die Genauigkeit der Daten sind wesentlich größer als in früheren Untersuchungen (siehe Abb.4.1).

Die gemessenen Daten wurden mit einer Birch-Zustandsgleichung (4.10) jeweils für die NaCl- und die CsCl-Struktur angepaßt:

$$p = \frac{3}{2} K_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{2}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{2}} \right] \cdot \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K_0' - 4) \cdot \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{3}{2}} - 1 \right] \right\} \quad (4.10)$$

Hierbei sind V das Volumen pro Atom, V_0 das atomare Volumen bei Normalbedingungen (0 GPa), K_0 der Kompressionsmodul (Anfangssteigung) und K_0' die 1. Ableitung des Kompressionsmoduls. Bei der Anpassung der Zustandsgleichung an die Meßwerte wurden die Größen K_0 und K_0' als Fit-Parameter freigehalten, wobei zu beachten ist, daß die Fit-Parameter K_0 und K_0' stark miteinander korreliert sind. Das atomare Volumen bei 0 GPa wurde für EuTe aus [Pea97] übernommen und für EuS und EuSe angepaßt. Für den Bereich der CsCl-Struktur wurden ebenfalls Zustandsgleichungen angepaßt, wobei deren Beginn um den Übergangsdruck verschoben ist, so daß die Parameter für K_x und K_x' nun entsprechend für den jeweiligen Übergangsdruck von x GPa gelten. Die angepaßten Parameter sind in Tabelle 1 aufgelistet.

| EuTe | EuSe | EuS |
|---|--|--|
| $K_0(\text{fcc}) = 38(5)$ GPa | $K_0(\text{fcc}) = 47(4)$ GPa | $K_0(\text{fcc}) = 56(2)$ GPa |
| $K_0'(\text{fcc}) = 4(1)$ | $K_0'(\text{fcc}) = 3.6(10)$ | $K_0'(\text{fcc}) = 3.1(3)$ |
| $V_0(\text{fcc}) = 0.28619$ nm ³ [Pea] | $V_0(\text{fcc}) = 0.238(5)$ nm ³ | $V_0(\text{fcc}) = 0.214(5)$ nm ³ |
| $K_7(\text{sc}) = 70(10)$ GPa | $K_{10}(\text{sc}) = 111(10)$ GPa | $K_{18}(\text{sc}) = 110(15)$ GPa |
| $K_7'(\text{sc}) = 4(1.5)$ | $K_{10}'(\text{sc}) = 3.0(5)$ | $K_{18}'(\text{sc}) = 5.0(7)$ |
| $V_7(\text{sc}) = 0.225(5)$ nm ³ | $V_{10}(\text{sc}) = 0.179(5)$ nm ³ | $V_{18}(\text{sc}) = 0.154(5)$ nm ³ |

Tab.4.1: Angepasste Zustandsdaten für EuTe, EuSe und EuS in der NaCl- und der CsCl-Phase. Die tiefgestellte Zahl kennzeichnet den Druck, bei dem die Zustandsgleichung in der jeweiligen Phase beginnt.

Im Gegensatz zu früheren Daten von [JSC74] beobachten wir einen größeren Druckbereich, in dem eine Koexistenz der beiden Strukturen vorliegt. Dieser breite Koexistenzbereich wird auf den verwendeten Drucküberträger (Mineralöl) zurückgeführt, der keine hydrostatischen Bedingungen gewährleistet.

Die von [GM97, GM98] bestimmten Kompressionsmodule K_0 für die NaCl-Phasen von EuTe, EuSe, EuS mit 37.2, 67.5 und 71.8 GPa sowie deren Ableitungen K_0' von 6.3, 1.3 und 1.3 weichen für EuSe und EuS deutlich von den Ergebnissen unserer Anpassung ab.

Theoretische Berechnungen liefern Kompressionsmodule K_0 für die NaCl- (CsCl)-Phase von 42 GPa (102 GPa), 53 GPa (102 GPa) und 68 GPa (101 GPa) für EuTe [SSR01], EuSe [SRB99] und EuS [SRH00], in recht guter Übereinstimmung mit unseren Daten.

4.3 Durchführung der NFS-Experimente an EuX

Im folgenden Kapitel werden die NFS Experimente an den Eu(II)-Chalcogeniden in der Reihenfolge EuTe, EuSe, EuS vorgestellt. Diese Reihenfolge entspricht einerseits der Richtung kleinerer Gitterparameter, und andererseits wurden in dieser Reihenfolge die Experimente durchgeführt und dabei immer größere Drücke und somit immer drastischere Änderungen der magnetischen und elektronischen Eigenschaften erreicht.

Die Experimente wurden in drei verschiedenen Meßzeiten an der ESRF in Grenoble mit dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Aufbau durchgeführt. Die lange „Zwangspause“ zwischen der ersten Meßzeit im Jahre 1999 und den drei darauffolgenden im Jahr 2003 ist vier erfolglosen Meßzeitanträgen wegen der großen Antragsflut für Meßzeit an den Nuclear Resonance Beamlines ID18 und ID22N zuzuschreiben.

- April 1999, Beamline ID18: EuTe bei 8 und 22 GPa, EuS bei 18 und 24 GPa, teilweise mit externem Magnetfeld bis 2 T \Rightarrow ca. 40 Spektren in 3 Tagen Meßzeit
- Februar (a) und Mai (b) 2003, Beamline ID22N: (a) EuS zwischen 28 und 48 GPa, kein externes Magnetfeld \Rightarrow ca. 50 Spektren in 3 Tagen; (b) EuS bis 88 GPa und EuSe zwischen 13 und 48 GPa, teilweise mit externem Magnetfeld \Rightarrow ca. 130 Spektren in 5.5 Tagen
- Oktober 2003, Beamline ID22N: EuS bei 80 GPa und in der Mischphase zwischen 14 und 23 GPa, kein externes Magnetfeld \Rightarrow ca. 120 Spektren in 4.5 Tagen

Hierbei ist zu bemerken, daß die Beamlines ID18 und ID22N und die für spezielle Anwendungen nötigen Strahleigenschaften ständig verbessert werden. Wegen der sehr kleinen Probenvolumina ist für Hochdruckexperimente die Synchrotronstrahlgröße von besonderer Bedeutung. So konnten aufgrund der Strahlfokussierung von $110\ \mu\text{m} \times 110\ \mu\text{m}$ im Jahr 2003 Proben mit sehr kleinen Volumina sehr effektiv untersucht werden, da praktisch der gesamte Strahl auf die Probe fokussiert wurde. Dadurch bestand die Möglichkeit, Proben bis zu Drücken knapp unterhalb von 1 Mbar zu spektroskopieren. Solche Experimente wären mit konventioneller Mössbauerspektroskopie (MS) nicht möglich, schon allein wegen der Größe der SmF_3 -Mössbauerquelle (5 mm Durchmesser) und ihrer Abstrahlcharakteristik in alle Raumrichtungen.

Alle Messungen wurden mit der in Kapitel 3.4 skizzierten Hochdruckzelle aus CuBe durchgeführt. Als Drucküberträger wurde Mineralöl verwendet, der Druck wurde mit Hilfe der Rubinfluoreszenz bestimmt. Der aktuelle Druck konnte jeweils nur bei Raumtemperatur ermittelt werden, für tiefe Temperaturen wurde eine Drucküberhöhung von bis zu 15% (bei 4.2 K) angenommen. Die Drucküberhöhung wurde durch entsprechende Messungen mit unserer Hochdruckzelle in einem optischen Spektrometer [Trö99] bestimmt [Rup99]. Der Durchmesser der Proben betrug je nach Druckbereich zwischen 200 und 90 μm .

Zur Bestimmung der Isomerieverschiebung wurden Messungen mit zusätzlichen EuF_3 bzw. EuS (bei Normalbedingungen) Referenzabsorbern durchgeführt.

Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgte mit dem Programmpaket CONUSS (COherent NUClear Scattering by Single Crystals) von W. Sturhahn [SG94, Stu00]. Dieses Programm beruht auf der dynamischen Theorie der kernresonanten Streuung. Im ersten Schritt werden die Eigenschaften der Probe (Kern- und Strukturdaten) erfaßt sowie die erforderlichen Hyperfeinwechselwirkungen für die Anpassung festgelegt. Im zweiten Schritt wird daraus das Eigenwertproblem des Hamiltonoperators in Matrixdarstellung gelöst. Als drittes wird bei gegebener Streugeometrie die Streuamplitude bestimmt, in unserem Fall wird also ein Transmissionsspektrum als Funktion der Energie berechnet (entspricht einem Mössbauerspektrum). Als viertes erfolgt eine Umrechnung des Energie- in ein Zeitspektrum, und im fünften und letzten Schritt wird schließlich das experimentelle Zeitspektrum mit dem berechneten verglichen.

Dicken- und Hyperfeinfeldverteilungen, bei Hochdruckuntersuchungen mit Druckverteilungen von bis zu 10% innerhalb der Absorberfläche unvermeidlich, erschweren die Auswertung der Spektren erheblich, besonders wenn dabei noch inkohärente Überlagerungen von magnetischen und nichtmagnetischen Beiträgen an den magnetischen Phasenübergängen auftreten.

4.3.1 EuTe

Bei Normaldruck ordnet EuTe afm, wobei die Eu-Ionen in einer (111)-Ebene fm ordnen und die Ebenen zueinander afm. Die Neel-Temperatur beträgt 9.6 K [Wac79]. Mit Hilfe starker externer Magnetfelder von ca. 12 T läßt sich fm Ordnung induzieren [SZZ83]. Unter der Anwendung von Druck und der damit verbundenen Verkleinerung des Gitterparameters wird ein isostruktureller magnetischer Phasenübergang von afm zu fm Ordnung zwischen 9 und 13 GPa erreicht [Kle76,GM97, LRW00].

In Abb.4.8 sind temperaturabhängige NFS-Spektren von EuTe bei Ausgangsdrücken von 15 GPa (links) und 20 GPa (rechts) dargestellt. Da beim Abkühlen erfahrungsgemäß eine Drucküberhöhung von ca. 15% auftritt [Rup99], werden die Spektren dieser Serien bei tiefen Temperaturen im folgenden den Drücken 18 GPa und 22 GPa zugeordnet, wobei diese Druckerhöhungen nach dem Abkühl- und Aufwärmzyklus nochmals mit der Rubinfluoreszenz überprüft wurden.

Die Spektren bei 18 GPa wurden ohne die Anwendung eines externen Magnetfeldes gemessen und weisen eine sehr komplizierte Struktur auf. Sie konnten nicht bei allen Temperaturen ausgewertet werden. Aus XRD Messungen an dieser Probe bei Raumtemperatur ist bekannt, das hier eine Koexistenz der NaCl- und CsCl-Strukturen vorliegt, wobei sich das Mischungsverhältnis beim Abkühlen wegen der Drucküberhöhung mehr zur CsCl-Struktur verschiebt. Es konnte ein mittleres magnetisches Hyperfeinfeld B_{hf} für die CsCl-Struktur bei der tiefsten Temperatur (34 K) von

EuTe

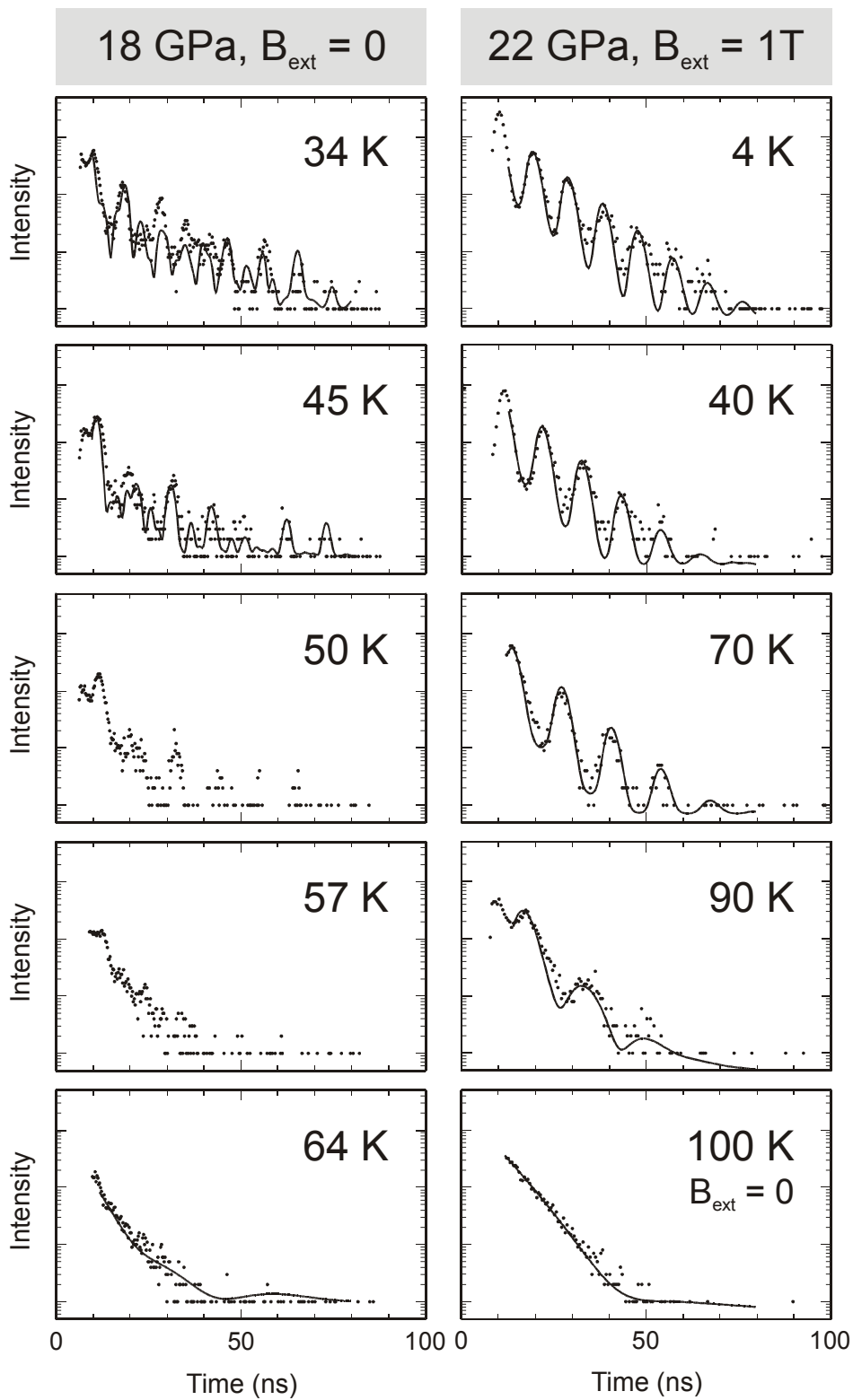


Abb.4.8: Temperaturabhängige NFS Spektren von EuTe bei 18 GPa und bei 22 GPa. Die Spektren bei 22 GPa wurden, außer bei 100 K, in einem externen Magnetfeld von 1 T gemessen, das parallel zum Synchrotronstrahl angelegt wurde.

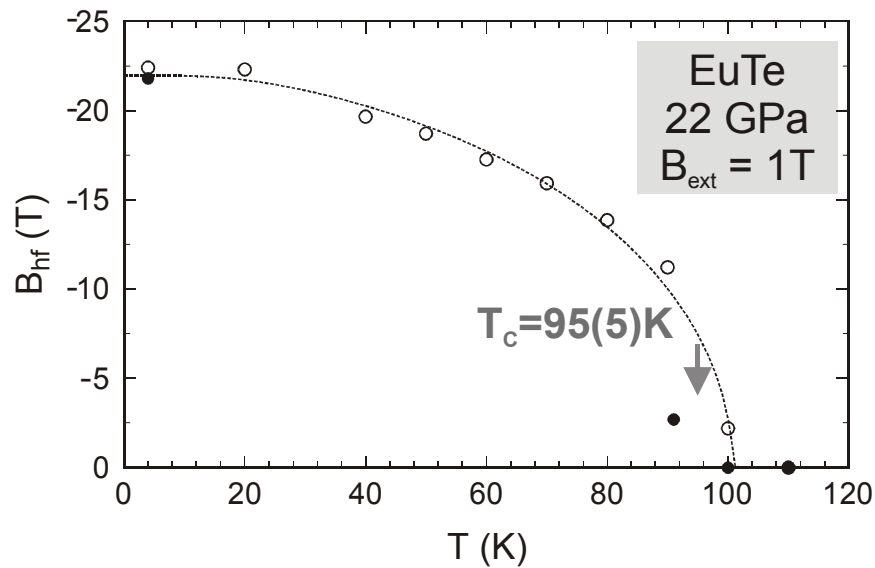


Abb.4.9: Das magnetisches Hyperfeinfeld von EuTe bei 22 GPa als Funktion der Temperatur. Bei den offenen Symbolen wurden die Spektren in einem $B_{\text{ext}} = 1$ T aufgenommen, wobei das dargestellte B_{hf} um B_{ext} korrigiert wurde. Die gestrichelte Linie entspricht einer Anpassung mit einer Brillouin Funktion für ein System mit $J=S=7/2$ ohne B_{ext} . Der Pfeil kennzeichnet die magnetische Ordnungstemperatur.

-21.3(10) T ermittelt werden, während die NaCl-Phase bei 34 K bereits nicht mehr magnetisch geordnet ist. Mit steigender Temperatur verlängert sich die Schwebungsstruktur der Spektren, was einer Abnahme des Hyperfeinfeldes gleichkommt. Bei 64 K ist fast keine magnetische Ordnung mehr erkennbar, das Spektrum ähnelt einem exponentiellen Abfall ohne magnetische Hyperfeinwechselwirkung. Die magnetische Ordnungstemperatur kann aus dem Verlauf der Spektren auf 65(5) K angegeben werden.

Die Spektren bei 22 GPa wurden in einem externen Magnetfeld von $B_{\text{ext}} = 1$ T gemessen, welches parallel zum Synchrotronstrahl angelegt wurde. Durch das externe Magnetfeld wird die Struktur der Spektren vereinfacht, da die Anzahl der erlaubten Übergänge reduziert wird (siehe auch Kap. 3.2) [LRW03]. Außerdem befand sich die Probe bereits in der reinen CsCl-Phase. Wie aus der Struktur der Spektren zu erkennen ist, reicht das angelegte Magnetfeld bereits aus, um die Probe vollständig auszurichten. Daraus kann auf fm Ordnung geschlossen werden, denn um afm EuTe auszurichten werden Magnetfelder von 12 T benötigt [SZZ83]. Die Auswertung der Spektren liefert mit zunehmender Temperatur eine Abnahme des Hyperfeinfeldes B_{hf} wie in Abb.4.9 dargestellt ist. Die aufgetragenen Werte wurden um das externe Magnetfeld B_{ext} korrigiert. Da B_{ext} parallel zum magnetischen Moment des Eu ausgerichtet ($B_{\text{ext}} \uparrow \uparrow \mu_{\text{Eu}}$) und somit antiparallel zum magnetischen Hyperfeinfeld ($B_{\text{ext}} \uparrow \downarrow B_{\text{hf}}$) ist, muß zum gemessenen B_{hf} also der Betrag von B_{ext} addiert werden.

Die gestrichelte Linie in Abb.4.9 entspricht einer Anpassung mit einer Brillouin-Funktion für ein System mit einem Gesamtspin von $J = S = 7/2$. In den Fit einbezogen

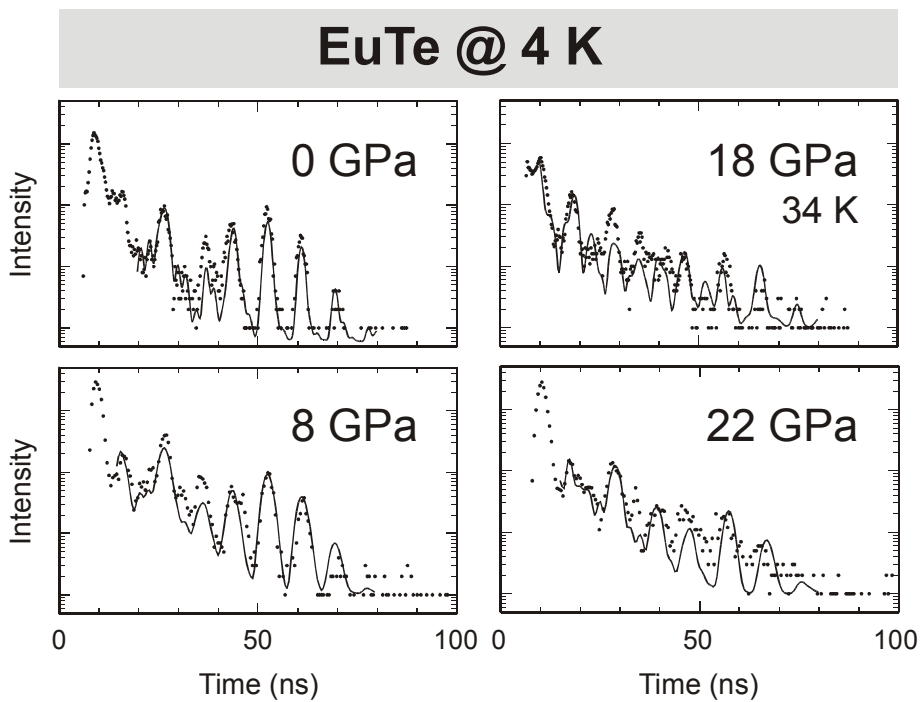


Abb.4.10: NFS Spektren von EuTe bei 4.2 K. Bei 0 und 8 GPa liegt die reine NaCl-Phase vor, das Spektrum bei 18 GPa wurde durch 2 Eu Plätze entsprechend der NaCl- und der CsCl-Phase angepaßt, bei 22 GPa liegt die reine CsCl-Phase mit einem deutlich reduziertem Hyperfeinfeld vor.

wurden Werte für B_{hf} zwischen 4 und 80 K. Anhand des Fits würde sich eine um ca. 6 K zu hohe Ordnungstemperatur von ≈ 101 K ergeben, da die magnetische Ordnung aufgrund des externen Magnetfeldes bei höheren Temperaturen einsetzt. Das Spektrum bei 100 K in Abb.4.8 wurde ohne externes Magnetfeld aufgenommen und zeigt einen exponentiellen Abfall der vorwärts gestreuten Intensität ohne jede magnetische Beat-Struktur, d.h. die magnetische Ordnungstemperatur wurde bereits überschritten. Durch die Messung zusätzlicher NFS Spektren im Bereich um die Ordnungstemperatur, teilweise mit und ohne externem Magnetfeld, wurde die Curie-Temperatur zu 95(5) K bei 22 GPa bestimmt.

In Abb.4.10 sind NFS Spektren von EuTe bei verschiedenen Drücken und 4 K bzw. 34 K bei 18 GPa dargestellt. Bei 0 und 8 GPa befindet sich EuTe in der afm Phase, eine Anpassung der Spektren liefert für beide Drücke ein magnetisches Hyperfeinfeld von $B_{\text{hf}} = -23.3(3)$ T. Die wesentlich schärferen Konturen des Spektrums bei 0 GPa im Vergleich mit dem 8 GPa Spektrum werden durch Druck-Inhomogenitäten im Absorber erklärt (Linienverbreiterungen). Das Spektrum bei 18 GPa liefert, wie erwähnt, für die CsCl-Phase ein B_{hf} von $-21.3(10)$ T, was auf 0 K extrapoliert ein $B_{\text{hf}} \approx 25$ T ergibt. Bei 22 GPa liegt EuTe in der CsCl-Struktur vor, aus dem Spektrum folgt für $B_{\text{hf}} = -22.0(3)$ T. Alle magnetischen Hyperfeinfelder, extrapoliert auf 0 K, sind in Abb.4.12 gegen den Druck aufgetragen. Dabei ist besonders interessant, daß B_{hf} in der CsCl-Struktur unter Druck abnimmt, im eindeutigen Gegensatz zu allen Werten von B_{hf} in fm Systemen mit NaCl-Struktur. Dies wird später zusammen mit dem ähnlichen Verhalten von B_{hf} in EuSe und EuS diskutiert.

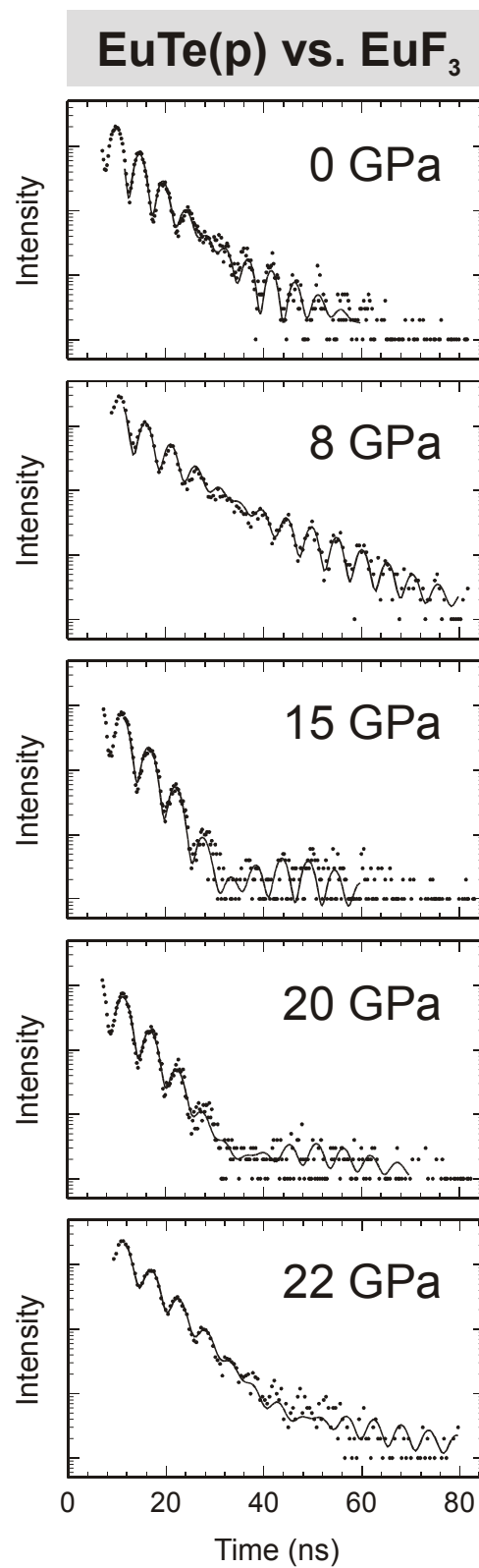


Abb.4.11: NFS Spektren von (zweiwertigem) EuTe gemessen mit dem (dreiwertigen) Referenz-Absorber EuF₃ zur Bestimmung der Isomerieverschiebung.

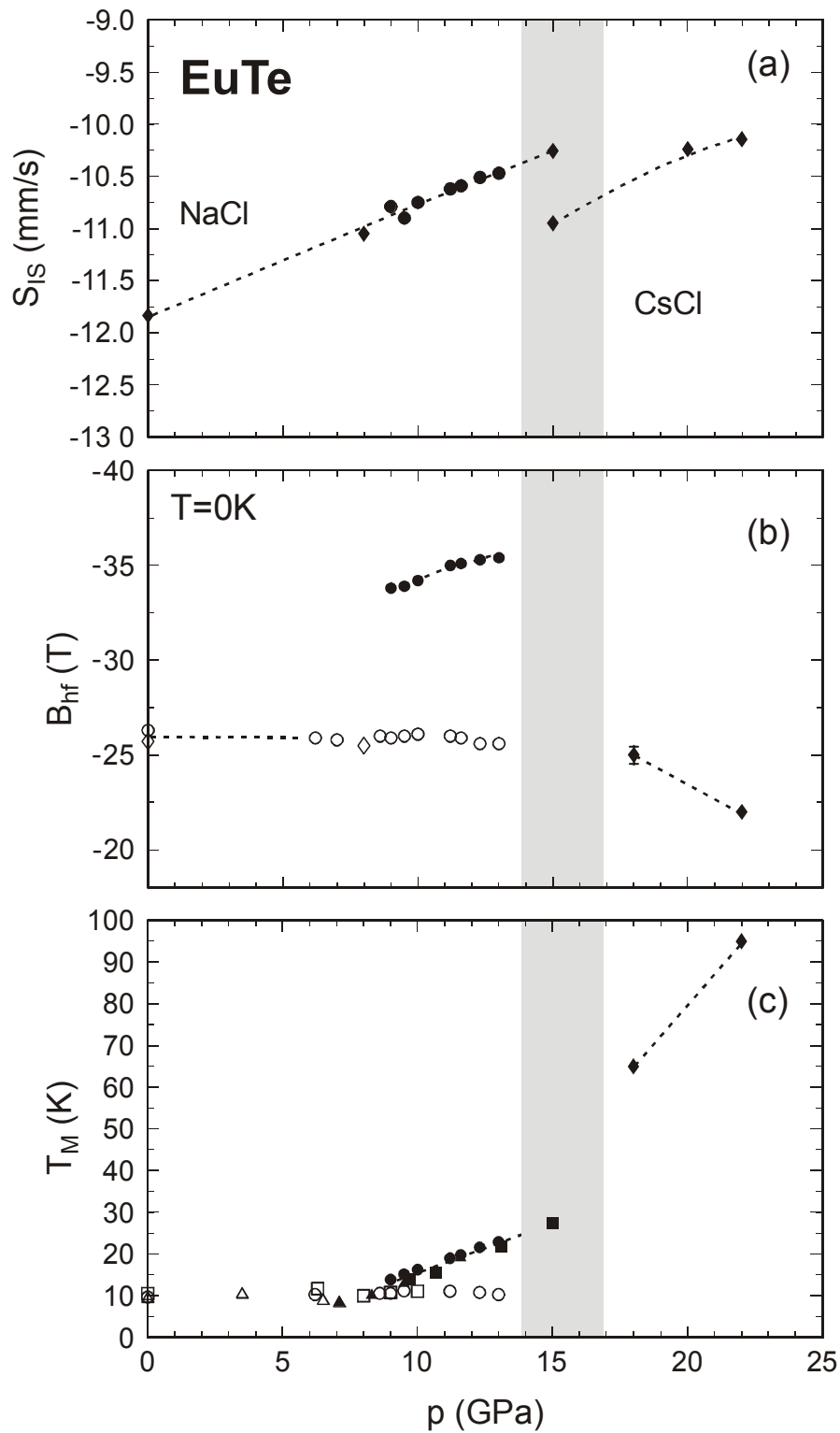


Abb.4.12: Isomerieverschiebung S_{1s} , magnetisches Hyperfeinfeld B_{hf} und magnetische Ordnungstemperatur T_M als Funktion des Drucks. Offene Symbole bedeuten afm, ausgefüllte fm Ordnung. Die aufgetragenen Daten stammen von NFS-Messungen (Rauten), Mössbauer-Experimenten (Kreise) [LRW00], Neutronenstreuung (Quadrate) [GM97] und Suszeptibilitäts-Messungen (Dreiecke) [IKA97]. Der schattierte Bereich deutet den Schwerpunkt des strukturellen Phasenübergangs NaCl \rightarrow CsCl an.

Zur Bestimmung der Isomerieverschiebung wird die (zweiwertige) EuTe Probe zusammen mit dem (dreiwertigen) Referenz-Absorber EuF_3 mit bekannter Isomerieverschiebung gemessen (siehe Kap. 3.2). Aus der Frequenz der Beats zwischen den beiden Absorbern (ohne magnetische Aufspaltung) kann die Isomerieverschiebung zwischen den beiden Absorbern sehr genau bestimmt werden (zusätzlich war es möglich, aus diesen Beatstrukturen die "marginale" Quadrupolaufspaltung im nicht-kubischen EuF_3 von $\Delta E_Q \cong 0.7$ mm/s zu bestimmen [PLS99, LRW00]). Die Spektren bei 0, 8 und 20 GPa wurden bei Raumtemperatur gemessen, das Spektrum bei 22 GPa wurde bei 110 K, direkt oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur aufgenommen (20 GPa bei Raumtemperatur).

In Abb.4.12 sind die aus den NFS Spektren ermittelten Parameter zusammen mit den Daten aus Mössbauer-, Suszeptibilitäts- und Neutronenexperimenten dargestellt. Sowohl bei der magnetischen Ordnungstemperatur, beim Hyperfeinfeld als auch bei der Isomerieverschiebung sind die aus verschiedenen experimentellen Verfahren ermittelten Parameter in sich konsistent. Im oberen Diagramm (a) ist der druckabhängige Verlauf der Isomerieverschiebung S_{IS} in den beiden Strukturen dargestellt. Unter Druck wird eine Änderung der Isomerieverschiebung von $dS_{IS}/dp = +0.105$ mm/s·GPa in der NaCl-Struktur und von $+0.115$ mm/s·GPa in der CsCl-Struktur in Richtung dreiwertigem Eu beobachtet. Beim strukturellen Phasenübergang wird trotz der Volumenverkleinerung von 7% eine sprunghafte Abnahme von S_{IS} beobachtet, was auf eine Stabilisierung des zweiwertigen Zustandes in der Hochdruckphase hindeutet; ähnliche Beobachtungen wurden auch von K. Syassen aufgrund optischer Untersuchungen gemacht [Sya86]. Dieses Verhalten wird später zusammen mit den Daten für EuSe und EuS diskutiert.

In Teil (b) ist die Druckabhängigkeit der magnetischen Hyperfeinfelder B_{hf} dargestellt. Offene Symbole bedeuten afm Ordnung und geschlossene Symbole fm Ordnung. Innerhalb der afm Phase wird ein nahezu konstanter Verlauf des B_{hf} mit Werten von ca. -26 T beobachtet. Ab 9 GPa erscheint zusätzlich eine fm Phase mit wesentlich größeren Hyperfeinfeldern von $B_{hf} = -34.2(3)$ T bei 9 GPa und $-35.4(3)$ T bei 13 GPa, die mit steigendem Druck an Intensität zunimmt. Es wird auf fm Ordnung geschlossen, denn die Werte für die Hyperfeinfelder sind vergleichbar mit denen von EuTe, wenn dort fm Ordnung mit starken externen Magnetfeldern induziert wird [LRW00]. In der CsCl-Struktur wird trotz der geringeren interatomaren Abstände ein im Vergleich mit dem der fm NaCl-Struktur anormal geringes und zudem unter Druck leicht abnehmendes magnetisches Sättigungshyperfeinfeld von $B_{hf} = -25(1)$ T bei 18 GPa und $B_{hf} = -22.0(3)$ T bei 22 GPa beobachtet.

Teil (c) zeigt die Variation der magnetischen Ordnungstemperaturen T_M unter Druck. Auch hier bedeuten die offenen Symbole afm (T_N) und die geschlossenen fm (T_C) Ordnung. Bei den Mössbauer-Experimenten wurden die verschiedenen magnetischen Ordnungstemperaturen der beiden Subspektren mit Hilfe der "thermal-scan" Technik ermittelt [MWB79, LRW00]. Das Diagramm enthält außerdem Ergebnisse aus Suszeptibilitätsmessungen [IKA97] und Neutronenstreuung [GM97]. Es wird eine nahezu druckunabhängige Neel-Temperatur der afm Phase von ca. 10 K beobachtet. Die fm Ordnungstemperatur der NaCl-Struktur nimmt mit zunehmenden Druck mit

$dT_C/dp = 2.55$ K/GPa zu. In der CsCl-Struktur wird schließlich ein extrem starker Anstieg der Curie-Temperatur unter Druck von $dT_C/dp = 7.5$ K/GPa beobachtet.

4.3.2 NFS an EuSe

EuSe verhält sich bei Normaldruck in der NaCl-Struktur metamagnetisch. Es befindet sich dabei in einer gemischt ferro/antiferromagnetisch geordneten Struktur ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$), mit Beimischungen einer ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$) afm geordneten Phase. In dieser Anordnung ordnen die magnetischen Momente der (111)-Ebenen fm wie bei EuTe, die Ebenen zueinander in der oben angegebenen Formation (siehe [Byk76]). Durch Drücke oberhalb von 1.4 GPa wird fm Ordnung induziert, was sich in den ^{151}Eu -Mössbauerspektren eindeutig dokumentiert [MWB79].

In Abb.4.13 sind NFS Spektren von EuSe in der CsCl-Struktur bei verschiedenen Temperaturen und Ausgangsdrücken von 25 GPa und 48 GPa dargestellt. Die Spektren bei 25 GPa wurden in einem externen Magnetfeld von $B_{\text{ext}} = 2$ T aufgenommen, das Spektrum bei 113 K, sowie die Spektren bei 48 GPa wurden ohne externes Magnetfeld gemessen. Durch zusätzliche Messungen mit und ohne externem Magnetfeld wurden die magnetischen Ordnungstemperaturen zu 111(5) K bei 25 GPa und 183(5) K bei 48 GPa bestimmt.

Die Spektren bei 25 GPa sind in dem äußeren Magnetfeld von $B_{\text{ext}} = 2$ T vollständig ausgerichtet, somit kann (wie bei EuTe) von fm Ordnung ausgegangen werden. Das magnetische Hyperfeinfeld bei 3 K wurde zu $-23.4(3)$ T bestimmt, wobei dieser Wert wiederum um B_{ext} korrigiert wurde. Bei Temperaturen zwischen 48 und 92 K wurden die Spektren durch eine kohärente Überlagerung von zwei magnetischen Eu-Plätzen mit Hyperfeinfeldverteilungen von 8% angepaßt, welche inkohärent mit einem unmagnetischen Subspektrum von einem Restbeitrag der NaCl-Phase überlagert wurden.

Bei 48 GPa wurden die Spektren ohne externes Magnetfeld aufgenommen. Diese zeigen eine starke magnetische Textur, d.h. es hat sich eine Vorzugsorientierung der magnetischen Momente parallel zur Stress-Achse der Diamant-Stempel gebildet. Dieses Phänomen wird gesondert mit dem scheinbaren magnetischen Übergang erster Ordnung in Kapitel 4.4 diskutiert (siehe auch Abb.4.12). Die magnetische Textur ist abhängig vom Druck und tritt besonders deutlich oberhalb des strukturellen Phasenübergangs in der CsCl-Struktur auf.

EuSe

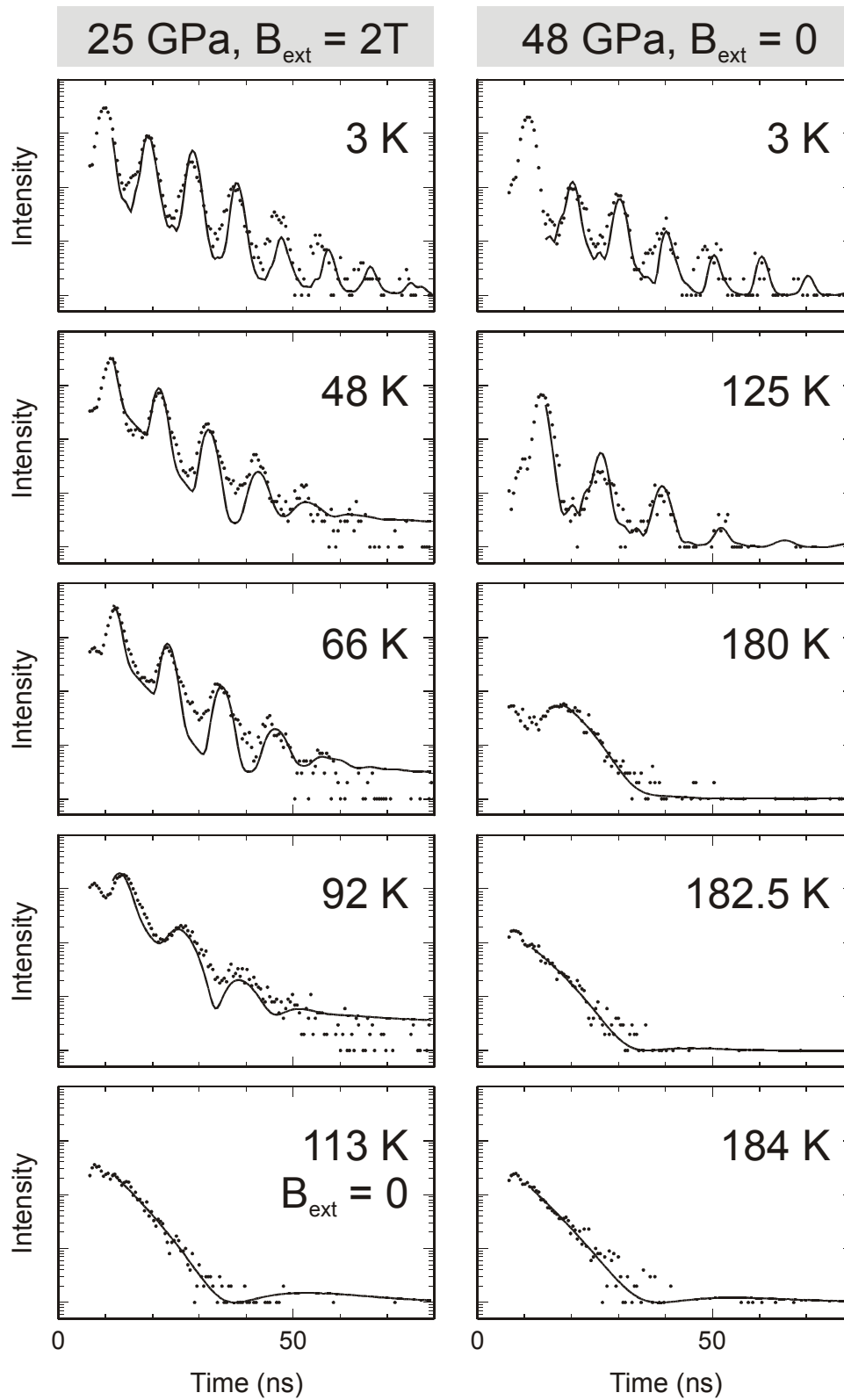


Abb.4.13: NFS Spektren von EuSe bei 25 GPa gemessen in einem externen Magnetfeld von 2 T parallel zum Synchrotronstrahl (links) und bei 48 GPa gemessen ohne externes Magnetfeld (rechts).

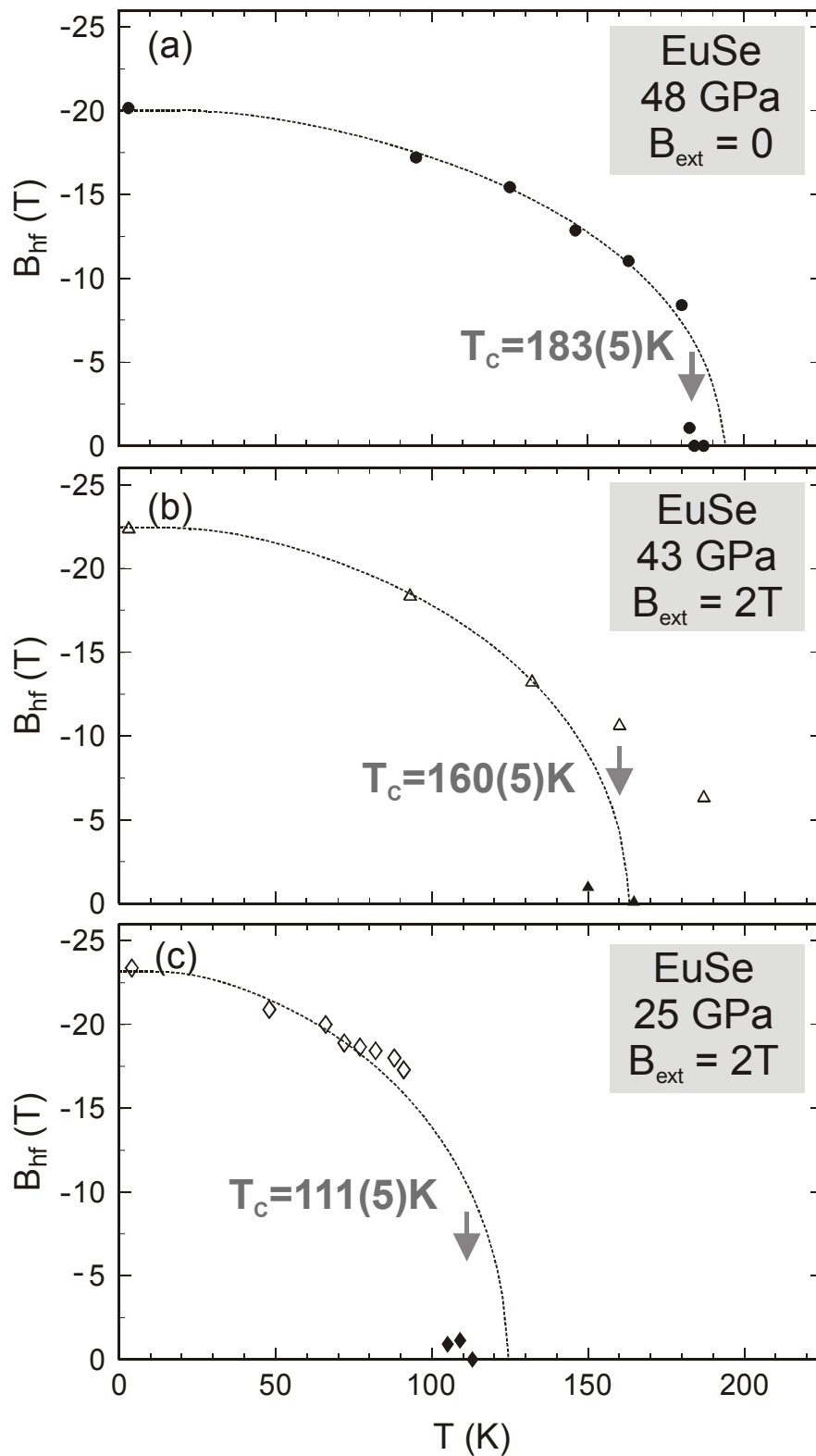


Abb.4.14: B_{hf} als Funktion der Temperatur für 48 GPa (a), 43 GPa (b) und 25 GPa (c). Die ausgefüllten Symbole stammen von NFS Messungen ohne externes Magnetfeld, die offenen Symbole von NFS Messungen, die in einem externen Magnetfeld von $B_{\text{ext}} = 2 \text{ T}$ durchgeführt wurden. Die Pfeile kennzeichnen die magnetische Ordnungstemperatur, T_c (43 GPa) = 160(5) K, T_c (25 GPa) = 111(5) K.

In Abb.4.14 ist der Verlauf des magnetischen Hyperfeinfeldes in Abhängigkeit der Temperatur für 48 GPa (a), für 43 GPa (b) und für 25 GPa (c) graphisch dargestellt.

- (a) Die Spektren bei 48 GPa wurden ohne externes Magnetfeld (ausgefüllte Symbole) aufgenommen und zeigen nach einer kontinuierlichen Verkleinerung von B_{hf} ein abruptes Verschwinden der magnetischen Ordnung innerhalb weniger Grad K. Die gestrichelte Linie entspricht einer Anpassung mit einer Brillouin-Funktion für Systeme mit $J = S = 7/2$, wobei Werte bis 170 K in den Fit einbezogen wurden. Auch hier liefert der Brillouin-Fit eine um ca. 10 K zu hohe Ordnungstemperatur.
- (b) und (c) Die NFS Spektren bei 25 und 43 GPa wurden in einem externen Magnetfeld von 2 T parallel zum Synchrotronstrahl aufgenommen (offene Symbole), so daß sich B_{hf} und B_{ext} subtrahieren, die aufgetragenen Werte wurden jedoch um den Betrag von B_{ext} korrigiert. Man beobachtet ein mit steigender Temperatur abfallendes Hyperfeinfeld B_{hf} , das jedoch bis weit oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur bestehen bleibt. Die Pfeile kennzeichnen die magnetischen Ordnungstemperaturen, die aus NFS-Messungen ohne B_{ext} ermittelt wurden (ausgefüllte Symbole). Auch hier stellen die gestrichelten Linien den Brillouin-Verlauf dar, ohne die Einwirkung externer Magnetfelder zu berücksichtigen.

In Abb.4.15 sind nebeneinander NFS Spektren von EuSe bei $T = 4$ K, gemessen bei $B_{\text{ext}} = 2$ T und $B_{\text{ext}} = 0$ dargestellt. Die Drücke betragen zwischen 13 und 48 GPa. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich die Spektren mit und ohne B_{ext} mit zunehmendem Druck immer ähnlicher werden, da die magnetische Textur mit steigendem Druck zunimmt. Bei 13 GPa befindet sich EuSe im Bereich des strukturellen Phasenübergangs, das Spektrum gemessen bei $B_{\text{ext}} = 0$ konnte durch eine kohärente Überlagerung zweier verschiedener Eu Plätze mit $B_{\text{hf}}(1) = -38.8(5)$ T und $B_{\text{hf}}(2) = -22.4(5)$ T im Verhältnis 1 : 0.38 angepaßt werden. Dabei wird $B_{\text{hf}}(1)$ der NaCl- und $B_{\text{hf}}(2)$ der CsCl-Phase zugeordnet. Zwischen dem Spektrum der im externen Magnetfeld ausgerichteten Probe und dem der nicht-magnetisierten Probe ist ein deutlicher Unterschied erkennbar, für das Spektrum bei 13 GPa, gemessen bei $B_{\text{ext}} = 2$ T konnte der Anteil der CsCl-Phase nicht aufgelöst werden, das Hyperfeinfeld der NaCl-Struktur wurde auf $-39.2(5)$ T bestimmt.

Bei 25 GPa liegt EuSe vollständig in der CsCl-Struktur vor, aus der Anpassung ergibt sich das für diese Struktur charakteristische kleine Hyperfeinfeld von $B_{\text{hf}} = -22.4(3)$ T für das nicht ausgerichtete Spektrum und $-23.4(3)$ T für das im externen Magnetfeld gemessene. Auch bei 36 und 43 GPa besteht eine kleine Differenz zwischen den ermittelten Hyperfeinfeldern der mit- und ohne externen Magnetfeld gemessenen Spektren, diese beträgt zwischen 1.0 und 1.6 T. Ursache hierfür scheint die nicht vollständige magnetische Textur der Proben zu sein, die mit nur einem Fitparameter nicht hinreichend genau beschrieben wird.

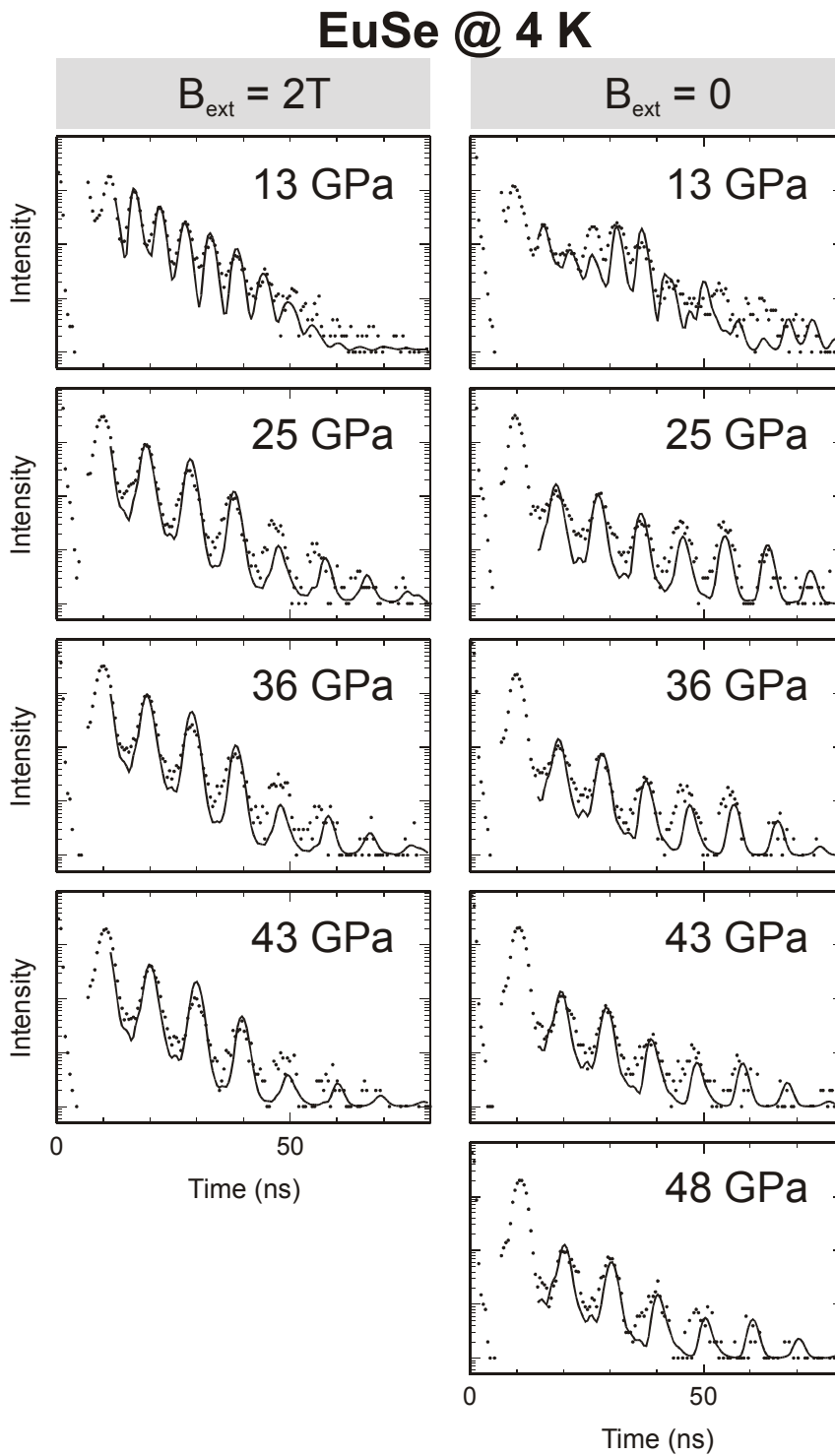


Abb.4.15: NFS Spektren von EuSe bei 4 K: Links: Die Spektren wurden in einem B_{ext} von 2 T parallel zur SR gemessen. Rechts: Ohne externes Magnetfeld. Bei 13 GPa liegt eine Mischung der NaCl- und der CsCl-Struktur vor, oberhalb 25 GPa befindet sich EuSe in der reinen CsCl-Phase.

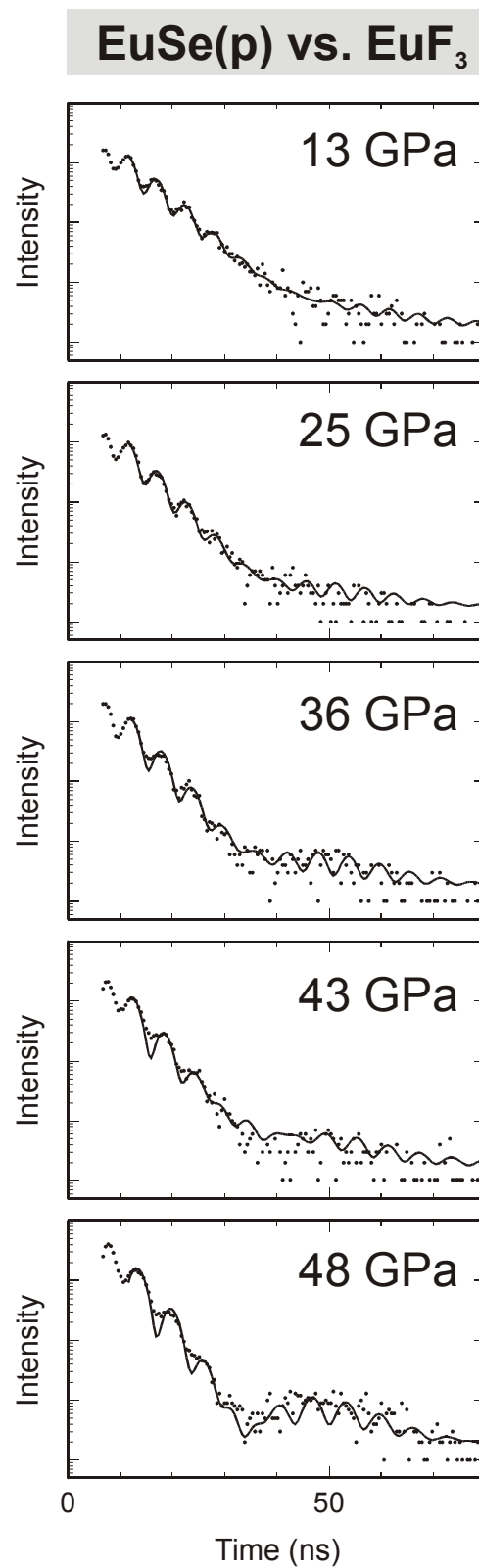


Abb.4.16: NFS Spektren von (zweiwertigem) EuSe gemessen mit dem (dreiwertigen) Referenz-Absorber EuF₃ zur Bestimmung der Isomerieverschiebung.

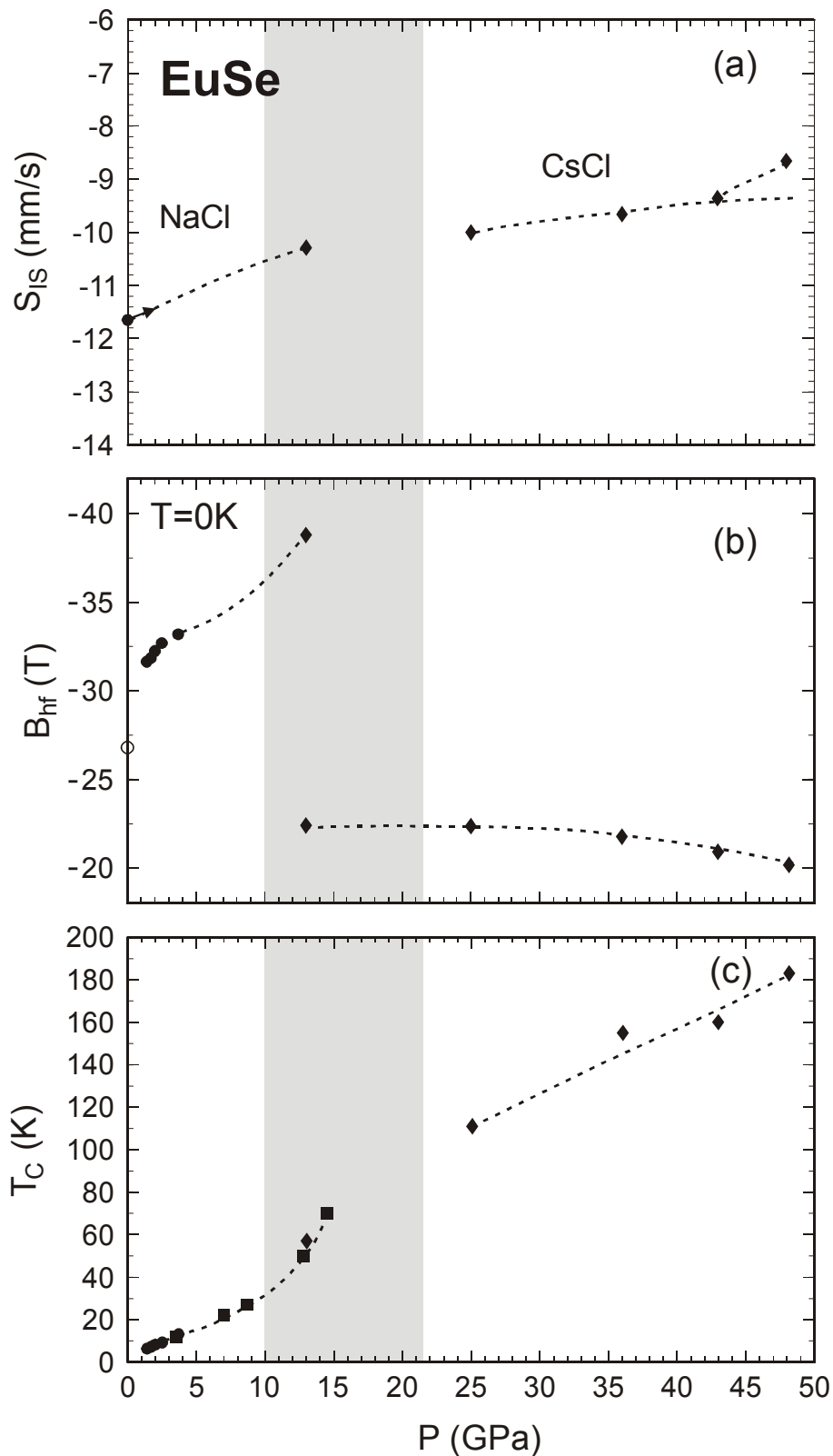


Abb.4.17: Isomerieverschiebung S_{IS} , magnetisches Hyperfeinfeld B_{hf} und Curie-Temperatur T_C als Funktion des Druckes. Die Ergebnisse aus NFS Messungen (Rauten) wurden zusammen mit denen aus Mössbauer- (Kreise) [MWB79, WM81] und Neutronen-Experimenten (Quadrate) [GM98] aufgetragen. Der grau unterlegte Bereich deutet die Breite des Phasenübergangs NaCl \rightarrow CsCl an.

Analog zur Bestimmung der Isomerieverschiebung in EuTe wurde auch hier die (zweiwertige) EuSe Probe zusammen mit dem (dreiwertigen) Referenz-Absorber EuF_3 gemessen. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen (Abb.4.16). Unter Druck erfolgt eine Änderung der S_{IS} in Richtung dreiwertigem Europium, erkennbar an einer Verkleinerung der Frequenz der Hyperfein-Beats.

Abb.4.17 zeigt die Ergebnisse für EuSe aus den oben beschriebenen NFS Experimenten zusammen mit denen aus früheren Mössbauer-Studien und Neutronen-Experimenten [MWB79, WM81, GM98].

Im oberen Teil (a) ist die Isomerieverschiebung als Funktion des Drucks dargestellt. Mit einer Anfangssteigung von $dS_{\text{IS}}/dp = +0.09 \text{ mm/s} \cdot \text{GPa}$ [Sauer83] ergibt sich über die gesamte NaCl-Phase interpoliert $(dS_{\text{IS}}/dp)_{\text{NaCl}} = +0.18 \text{ mm/s} \cdot \text{GPa}$. In der CsCl-Phase wird zunächst eine geringe Druckabhängigkeit der Isomerieverschiebung S_{IS} beobachtet, die ab ca. 45 GPa aber stärker zunimmt. Hier könnte sich eine beginnende Valenzänderung des Eu-Ions andeuten.

Das magnetische Hyperfeinfeld für metamagnetisches EuSe bei Normaldruck beträgt $B_{\text{hf}} = -26.8 \text{ T}$ (offenes Symbol) [SZZ83]. Unter Drücken oberhalb von 1.4 GPa ordnet EuSe fm, das entsprechende B_{hf} beträgt -31.65 T [MWB79], bei 13GPa, hier erstmals bestimmt, $-38.8(5) \text{ T}$. Über die gesamte NaCl-Phase extrapoliert erhält man $dB_{\text{hf}}/dp = -0.6 \text{ T/GPa}$. In der CsCl-Struktur findet man, wie auch schon bei EuTe ein wesentlich kleineres B_{hf} , das auch mit Zunahme des Drucks leicht abnimmt. In dieser Graphik wurden die aus den nicht magnetisierten Spektren ermittelten Hyperfeinfelder aufgetragen.

Wie schon bei (fm) EuTe beobachtet, nimmt auch bei EuSe die Curie-Temperatur unter Druck zu. Innerhalb der NaCl-Struktur wird ein steiler Anstieg von 6.4 K bei 1.4 GPa [MWB79] auf 70 K bei 14.5 GPa [GM98] beobachtet. In der CsCl-Struktur steigt T_{C} weiterhin an, jedoch verläuft die Kurve jetzt flacher mit ca. 3 K/GPa. In Kapitel 4.4 erfolgt eine Diskussion der ermittelten Parameter als Funktion der interatomaren Abstände.

4.3.3 NFS an EuS

EuS ordnet in der NaCl-Struktur bei Normaldruck ferromagnetisch mit einer Ordnungstemperatur von $T_C = 16.57(2)$ K [Wac79]. Der Eu-Eu Abstand ist mit 422.8 pm um ca. 10% kleiner als der von EuTe bei Normaldruck. An EuS wurden NFS Experimente bis zu 88 GPa durchgeführt, dies entspricht den höchsten Drücken, bei denen die NFS Methode bzw. die Mössbauerspektroskopie mit Eu-151 je eingesetzt wurde.

Zunächst soll der temperaturabhängige Verlauf der Spektren von EuS in der CsCl-Struktur bei ausgewählten Drücken gezeigt werden. In diesem Zusammenhang wird auch die Anpassung der Spektren mit z.T. inkohärenten Überlagerungen näher betrachtet.

In Abb.4.18 sind NFS Spektren von EuS in der CsCl-Struktur bei 24 und 61 GPa dargestellt. Zur Vereinfachung der Spektren wurde, wie auch schon bei EuTe und EuSe, ein externes Magnetfeld von $B_{\text{ext}} = 2$ T parallel zur Richtung des Synchrotronstrahls angelegt. Die Anpassung der Spektren liefert bei 3 K ein mittleres magnetisches Hyperfeinfeld von $-21.5(10)$ T bei 24 GPa und von $-23.4(3)$ T bei 61 GPa. Wie anhand der Vergrößerung der Schwebungsperioden zu erkennen ist, nimmt das magnetische Hyperfeinfeld mit steigender Temperatur ab, bis es bei Erreichen der Curie-Temperatur verschwindet. Die Spektren oberhalb von T_C (126 K bei 24 GPa und 225 K bei 61 GPa) zeigen den exponentiellen Abfall des Bessel-Beats der vorwärts gestreuten Intensität ohne magnetische Wechselwirkung. Zur Bestimmung der Curie-Temperaturen wurden die Spektren in diesem Temperaturbereich ohne externes Magnetfeld aufgenommen. Anhand der NFS Spektren konnte die Curie-Temperatur zu 121(5) K bei 24 GPa und zu 224(4) K bei 61 GPa bestimmt werden.

Kleine Abweichungen von einer regelmäßigen Beat-Struktur im Spektrum bei 24 GPa und 3 K deuten auf die Existenz von Resten aus der NaCl-Struktur hin. Die beste Anpassung erhält man, wenn man zwei magnetische Plätze im Verhältnis 1: 0.1 annimmt, mit $B_{\text{hf}}(1) = -21.5$ T und $B_{\text{hf}}(2) = -44.1$ T, wobei der Wert für $B_{\text{hf}}(2)$ aufgrund des geringen Anteils ein „schwacher“ Parameter ist. Wegen des geringen Werts und großen Anteils von $B_{\text{hf}}(1)$ kann dieses Feld eindeutig der CsCl-Struktur zugeordnet werden.

Inkohärente Überlagerungen

Die Spektren bei höheren Temperaturen, besonders im Bereich unmittelbar vor Verlust der magnetischen Ordnung, weisen komplizierte Feldverteilungen sowie sowohl kohärente als auch inkohärente Überlagerungen auf. Der Grund hierfür sind unvermeidliche Druckverteilungen, die besonders dann deutlich in den NFS-Spektren sichtbar werden, wenn schon geringe Temperatur- oder Druckverteilungen große Änderungen im Hyperfeinfeld bewirken, so knapp unterhalb der magnetischen Ordnungstemperaturen.

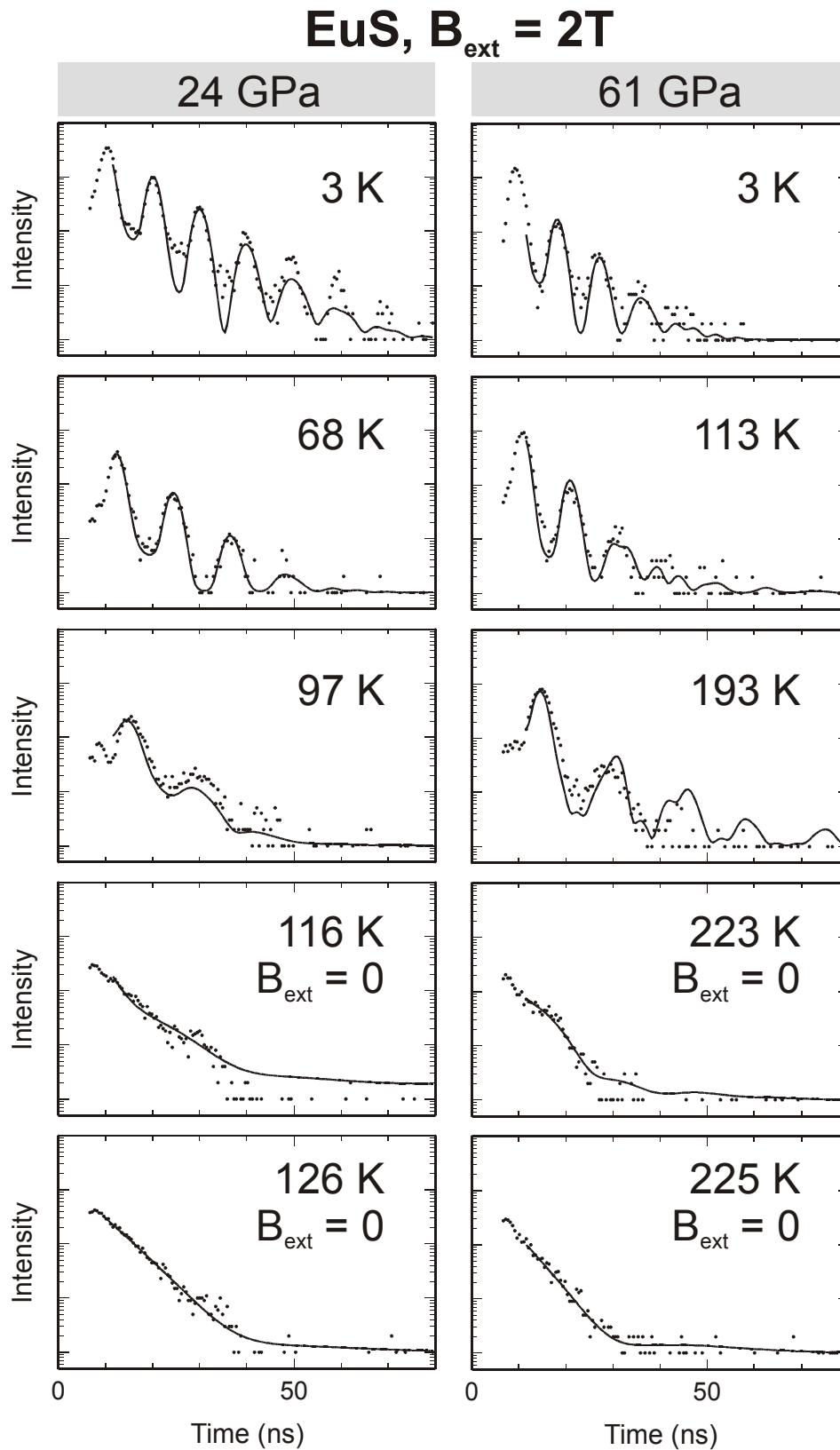


Abb.4.18: NFS Spektren von EuS bei 24 und 61 GPa gemessen in einem externen Magnetfeld von 2T parallel zum Synchrotronstrahl. Im Bereich der magnetischen Ordnungstemperatur wurden zusätzliche Spektren ohne externes Magnetfeld aufgenommen.

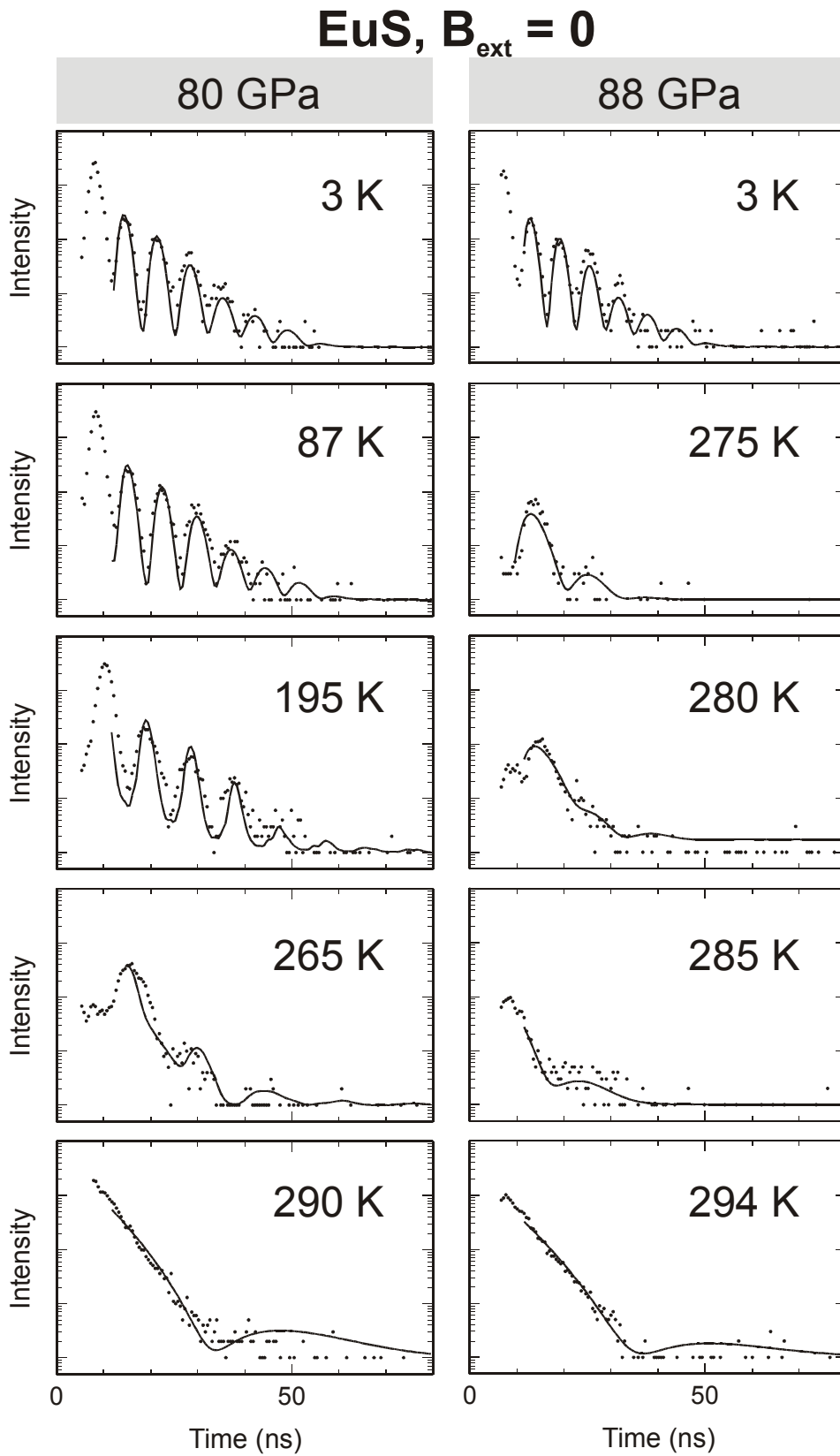


Abb.4.19: Temperaturabhängige NFS Spektren von EuS bei 66 und 77 GPa, gemessen ohne externes Magnetfeld.

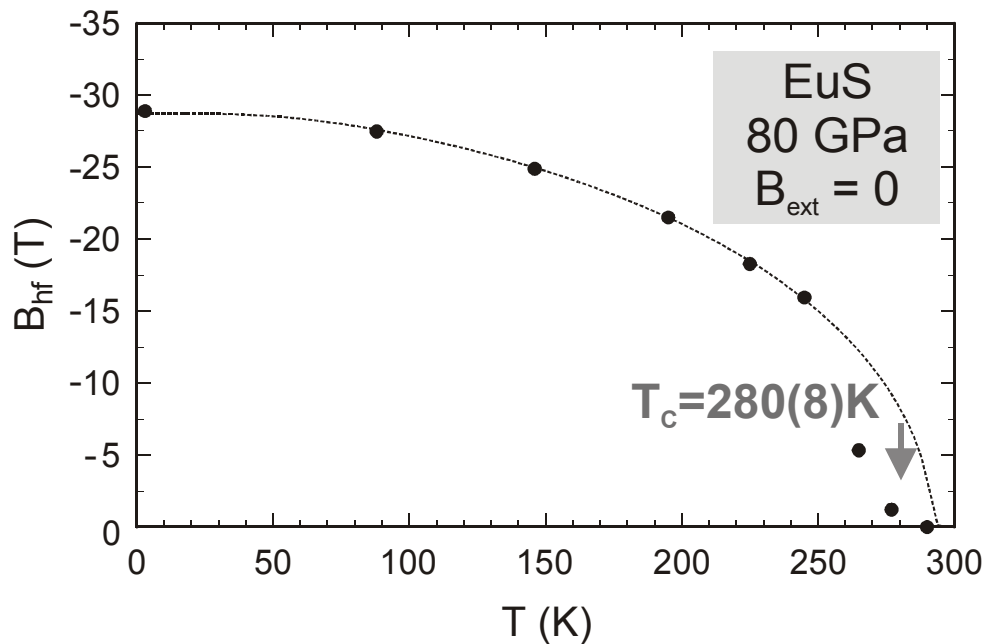


Abb.4.20: Magnetisches Hyperfeinfeld B_{hf} als Funktion der Temperatur für 80 GPa. Der Pfeil kennzeichnet die Curie-Temperatur, die gestrichelte Linie entspricht einer Anpassung mit einer Brillouin-Funktion für ein System mit $J = S = 7/2$.

Das Spektrum bei 24 GPa und 97 K wurde mit einer kohärenten Überlagerung von drei Subspektren mit -16.4 T, -14.8 T und -2 T im Verhältnis 1 : 1 : 0.2 und einer inkohärenten Überlagerung mit einem Spektrum mit $B_{\text{hf}} = B_{\text{ext}} = -2$ T im Verhältnis 7 : 3 angepaßt. Bei dem 116 K-Spektrum ($B_{\text{ext}} = 0$) der 24 GPa-Reihe wurde eine kohärente Überlagerung aus 1 x 0 T, 0.8 x -1 T und 1 x -0.5 T inkohärent mit einem nicht-magnetischen Spektrum im Verhältnis 3 : 7 überlagert. Auch das Spektrum bei 61 GPa und 223 K wurde aus einer ähnlich komplizierten Überlagerung zusammengesetzt.

Abb.4.19 zeigt eine Auswahl der NFS Spektren bei 80 GPa bzw. 88 GPa und verschiedenen Temperaturen, gemessen ohne externes Magnetfeld. Die gleichmäßige Beat-Struktur der Spektren ist ein Indiz für eine starke magnetische Textur in der Probe. Spektren im magnetischen Übergangsbereich wurden auch hier durch inkohärente Überlagerungen angepaßt. Bei tiefen Temperaturen ist die Verteilung von B_{hf} wesentlich geringer und es können gute Anpassungen mit nur einem Platz bzw. einem Hyperfeinfeld erzielt werden, so ein magnetisches Hyperfeinfeld von -28.9(3) T bei 80 GPa bzw. von -32.3(3) T bei 88 GPa und 3 K. Zur genauen Bestimmung der Curie-Temperatur wurden in diesem Temperaturbereich weitere Spektren aufgenommen. Die Auswertung liefert magnetische Ordnungstemperaturen von 275(5) K bei 80 GPa und 290(5) K bei 88 GPa.

In Abb.4.20 ist der Verlauf des magnetischen Hyperfeinfeldes B_{hf} als Funktion der Temperatur für 80 GPa dargestellt. Die gestrichelte Linie entspricht einem Brillouin-Fit für ein System mit $J = S = 7/2$, wobei hierfür Werte des Hyperfeinfeldes bis 250 K

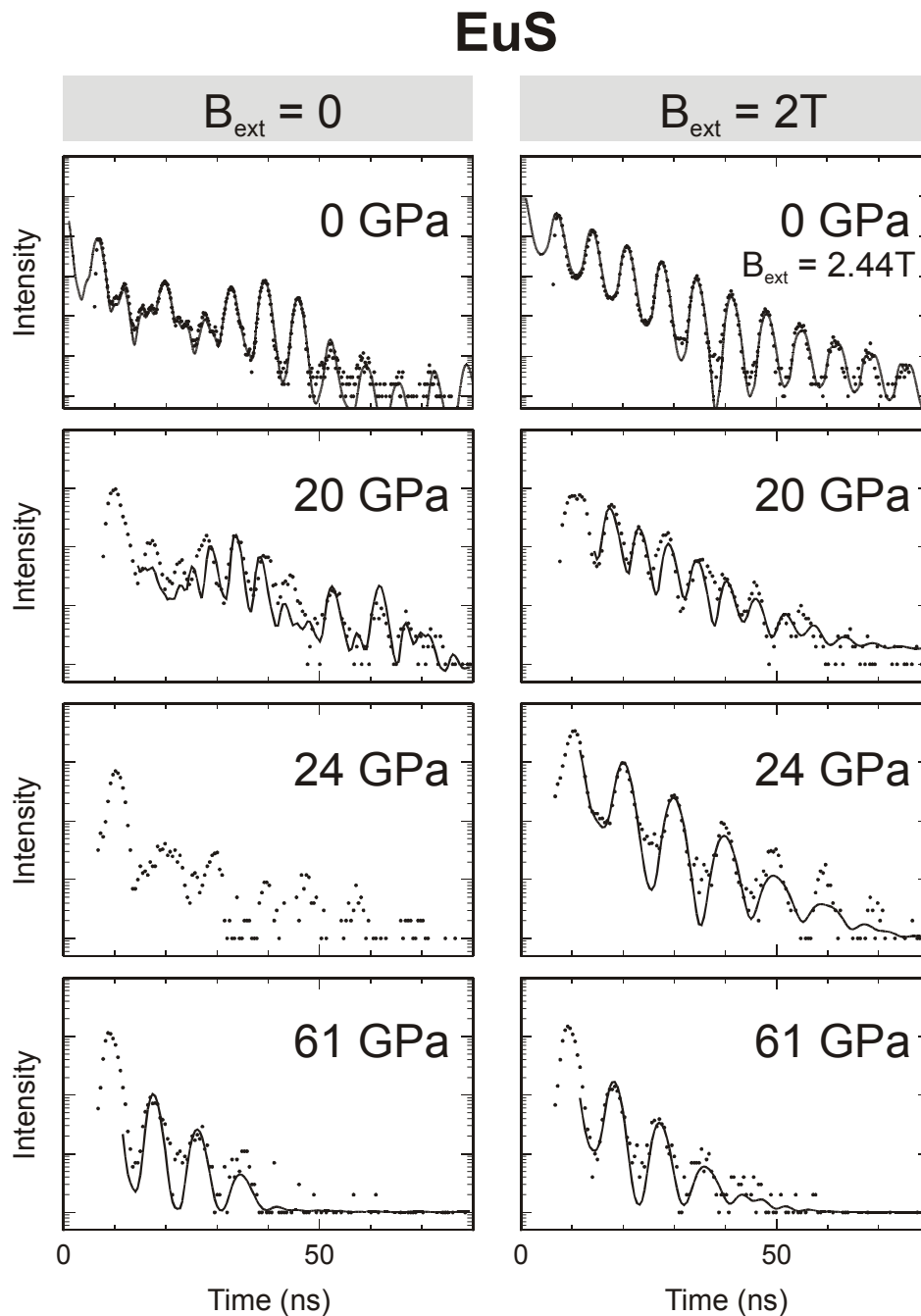


Abb.4.21: NFS Spektren von EuS bei tiefen Temperaturen. Hier sind Spektren gemessen in einem externen Magnetfeld von 2T und ohne B_{ext} gegenübergestellt.

einbezogen wurden. Der Fit liefert eine um fast 15 K zu hohe Ordnungstemperatur, weil der Phasenübergang von ferromagnetischer Ordnung zu paramagnetischen Verhalten sehr abrupt innerhalb weniger Grad K abläuft, ähnlich wie auch schon für fm EuSe bei 48 GPa beobachtet. Dabei könnte es sich um einen magnetischen Phasenübergang erster Ordnung handeln, der aufgrund von Druckverteilungen im Absorber verschmiert ist, was den gemessenen Verlauf von $B_{\text{hf}}(T)$ bei T_C erklären würde.

In der Abb.4.21 wurden Spektren, gemessen bei tiefen Temperaturen, jeweils einmal mit externem Magnetfeld und einmal ohne Feld gegenübergestellt. Die Spektren bei 0 GPa wurden von O. Leupold gemessen und ausgewertet, das Spektrum ohne B_{ext} liefert ein magnetisches Hyperfeinfeld von $-31.12(9)$ T, das im externen Magnetfeld gemessene ein Feld von $-32.33(4)$ T [Leu04]. Wie schon bei EuSe beobachtet, werden die Spektren in der CsCl-Struktur, mit und ohne externes Magnetfeld gemessen, wegen der zunehmenden magnetischen Textur immer ähnlicher.

Die Spektren bei 20 und bei 24 GPa enthalten sowohl Anteile der NaCl- als auch der CsCl-Struktur, was eine Anpassung sehr schwierig macht. Für die Spektren bei 20 GPa kann ein mittleres magnetisches Hyperfeinfeld für die NaCl-Phase von $B_{\text{hf}}(\text{NaCl}) = -42(2)$ T und für die CsCl-Phase von $B_{\text{hf}}(\text{CsCl}) = -22(2)$ T angegeben werden, die relativen Anteile betragen 1 : 0.4 (es überwiegt also die NaCl-Phase). Die Spektren bei 24 GPa liefern ein gemittelttes Hyperfeinfeld für die CsCl-Phase von $B_{\text{hf}}(\text{CsCl}) = -21.5(10)$ T, dieses ist noch mit Resten der NaCl-Struktur überlagert, hierfür konnte jedoch kein Hyperfeinfeld ermittelt werden.

Bei 61 GPa liegt die reine CsCl-Phase vor. Die Anpassung des Spektrums ohne B_{ext} liefert ein Hyperfeinfeld von $B_{\text{hf}} = -23.4(3)$ T, die des Spektrums, das mit B_{ext} gemessen wurde $B_{\text{hf}} = -24.6(3)$ T. Es wird also auch hier durchgehend ein geringer Unterschied zwischen den Hyperfeinfeldern der Spektren, gemessen mit und ohne B_{ext} , beobachtet, welcher vom Grad der magnetischen Textur der Spektren abzuhängen scheint.

In der Abb.4.22 sind NFS Spektren von EuS bei der jeweils tiefsten Temperatur und verschiedenen Drücken dargestellt. Die Spektren bei 0 GPa [Leu04] und bei 14 GPa zeigen EuS in der NaCl-Struktur, bei 20 GPa liegt eine Koexistenz beider Strukturen vor und bei allen anderen Drücken befindet sich EuS in der reinen CsCl-Struktur. Mit dem strukturellem Phasenübergang ändert sich auch drastisch der Betrag des magnetischen Hyperfeinfeldes (bei 0 K) von $B_{\text{hf}} = -33.3(9)$ T bei 0 GPa bis zu $-42(2)$ T bei 20 GPa in der NaCl-Struktur, bzw. von $-20.9(3)$ T bei 32 GPa bis $-32.3(3)$ T bei 88 GPa in der CsCl-Phase.

Abb.4.23 zeigt Spektren von EuS bei Raumtemperatur und verschiedenen Drücken, gemessen zusammen mit einem Referenzabsorber zur Bestimmung der Isomerieverschiebung. Dabei wurde anfangs EuF_3 als Referenzabsorber eingesetzt, wobei der Unterschied ΔS_{IS} zwischen EuS und EuF_3 bei Normalbedingungen (-11.8 ± 0.05) mm/s beträgt [LRW03]. Mit zunehmender druckinduzierter Änderung der Isomerieverschiebung in EuS wurde schließlich ab 70 GPa EuS bei Normaldruck als Referenz eingesetzt.

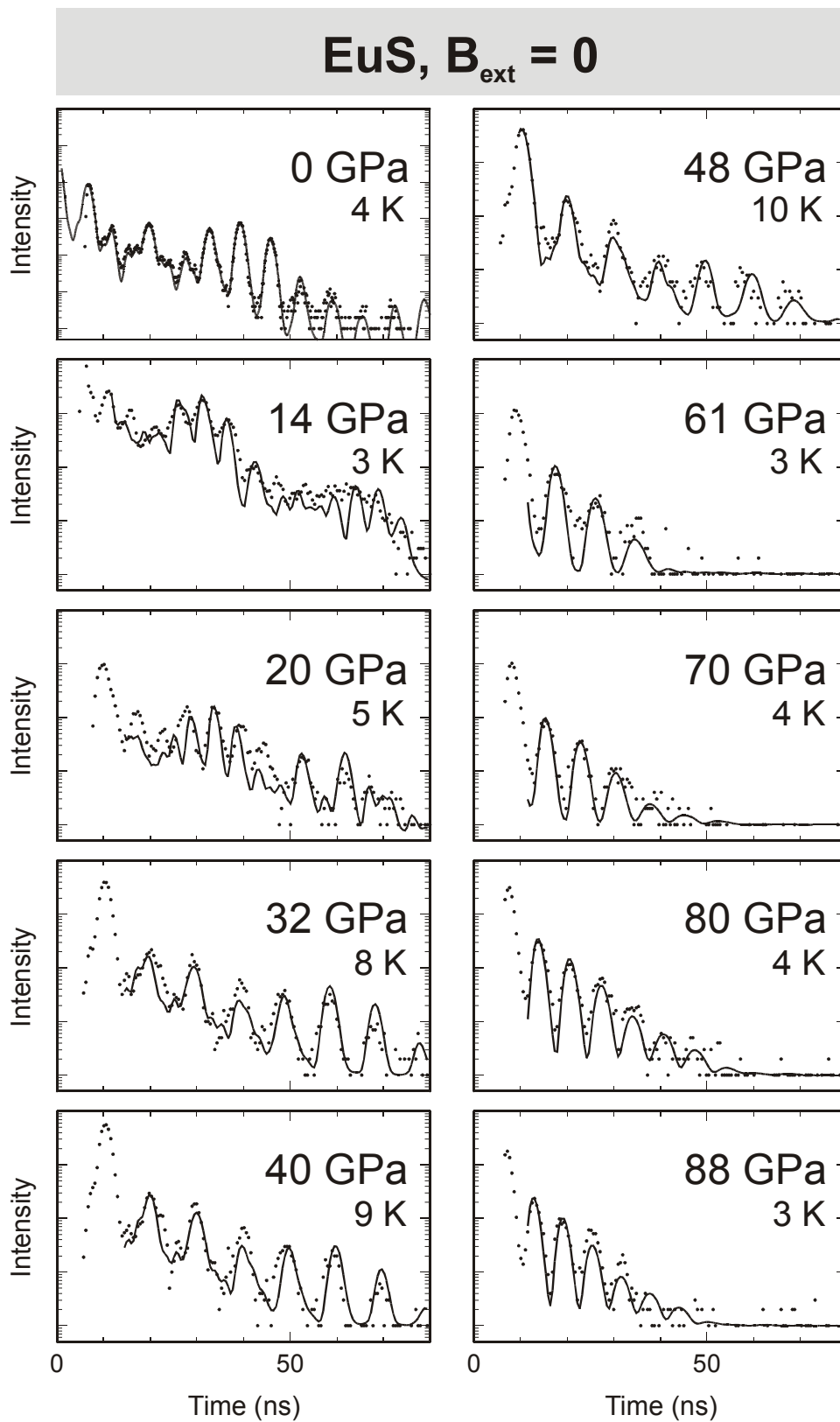


Abb.4.22: NMR Spektren von EuS bei tiefen Temperaturen und verschiedenen Drücken. Ab 22 GPa liegt EuS (hauptsächlich) in der CsCl Struktur mit einem deutlich reduziertem magnetischen Hyperfeinfeld vor.

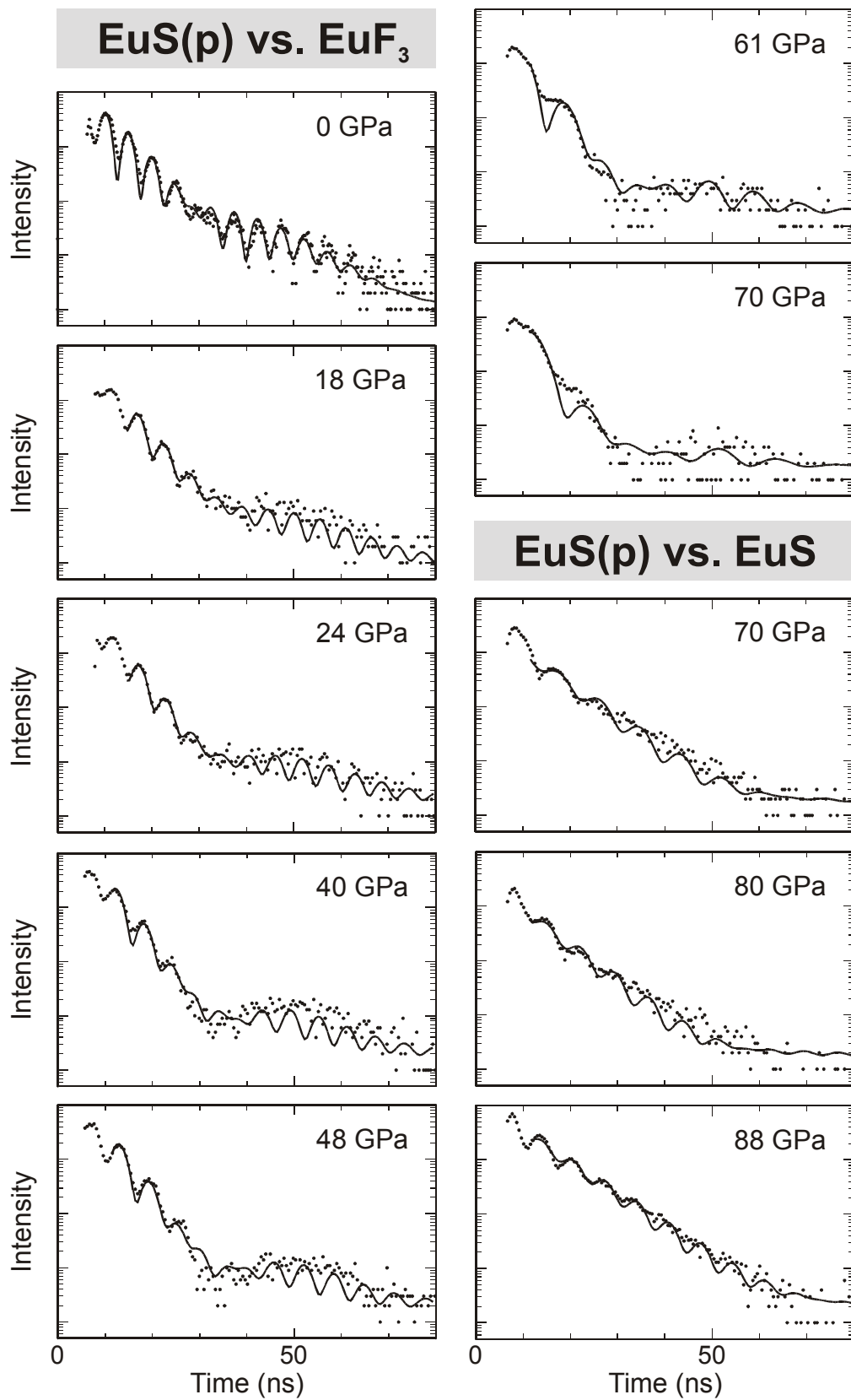


Abb.4.23: Spektren von EuS bei verschiedenen Drücken, gemessen gegen EuF₃, bzw. EuS als Referenzabsorber zur Bestimmung der Isomerieverschiebung.

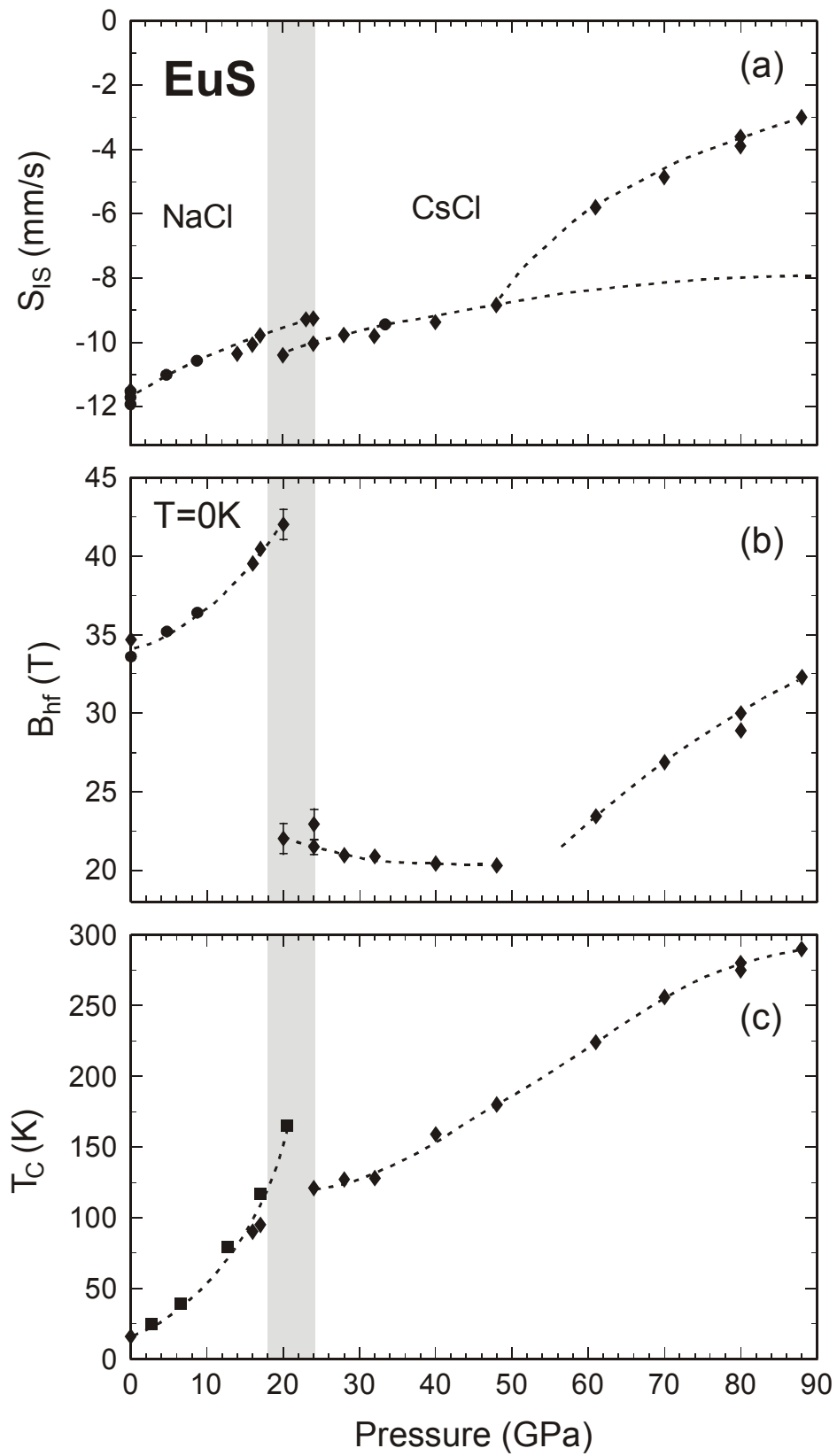


Abb.4.24: Isomerieverschiebung S_{IS} , magnetisches Hyperfeinfeld B_{hf} und ferromagnetische Ordnungstemperatur T_C in EuS als Funktion des Drucks. (Rauten - NFS, Kreise - Mössbauer Daten [SZZ83], Quadrate - Neutronen Daten [GMO00]).

In der Abb.4.24 sind die Isomerieverschiebung S_{IS} (a), das magnetische Hyperfeinfeld B_{hf} (extrapoliert auf 0 K) (b) und die ferromagnetische Ordnungstemperatur T_C (c) für EuS als Funktion des Drucks sowohl in der NaCl- als auch in der CsCl-Phase aufgetragen.

- (a) Bis ca. 50 GPa entspricht der Verlauf der Isomerieverschiebung S_{IS} den normalen druckabhängigen Änderungen von S_{IS} in den hier untersuchten Verbindungen (siehe Tabelle 4.1 mit den entsprechenden Volumenkoeffizienten in Kapitel 4.4). Oberhalb von 50 GPa wird ein steiler Anstieg von S_{IS} in Richtung von dreiwertigem Europium beobachtet. In Kapitel 4.4 wird die Isomerieverschiebung in Abhängigkeit der Eu-Eu Abstände betrachtet und eine mögliche Valenzänderung diskutiert.
- (b) In der NaCl-Struktur steigt der Betrag des magnetischen Hyperfeinfelds B_{hf} unter Druck stark an, beim Übergang zur CsCl-Struktur findet ein dramatischer Bruch statt. Der Betrag des magnetischen Hyperfeinfelds fällt bei 20 GPa um 20 T von -42 T (NaCl-Struktur) auf -22 T (CsCl-Struktur), und nimmt mit steigendem Druck in der CsCl-Phase sogar noch weiter leicht ab, wie dies auch schon für fm EuTe und EuSe beobachtet wurde. Oberhalb von 50 GPa ändert sich der Verlauf des Hyperfeinfeldes erheblich, mit steigendem Druck wird eine starke Zunahme für B_{hf} beobachtet. Eine Diskussion der möglichen Ursachen für diese ungewöhnliche Variation des Hyperfeinfeldes in EuS erfolgt in Kapitel 4.4.
- (c) In der NaCl-Struktur wird ein starker Anstieg der Curie-Temperatur T_C von 16.6 K bei Normaldruck [Wac79] auf 165 K bei 20.5 GPa [GM98] beobachtet, dieser Anstieg spiegelt im wesentlichen die Verstärkung des J_1 -Austausches unter Druck wider und wird ebenso im Verlauf des Hyperfeinfeldes B_{hf} deutlich. Beim Übergang zur CsCl-Struktur wird zunächst eine geringere Ordnungstemperatur T_C von 121(10) K bei 24 GPa beobachtet; dies läßt sich qualitativ durch die Reduzierung des J_1 -Austausches von 12 auf 6 nächste Eu-Nachbarn erklären. Innerhalb der CsCl-Phase nimmt T_C dann über den gesamten Druckbereich weiter zu, bis auf 290(5) K bei 88 GPa. Oberhalb von 80 GPa scheint sich jedoch eine Sättigung im Verlauf der Ordnungstemperatur T_C abzuzeichnen. Eine detaillierte Diskussion soll ebenfalls in Kapitel 4.4 erfolgen.

4.4 Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals das Verhalten von EuS, EuSe und EuTe in der CsCl-Hochdruckphase untersucht. Für EuS und EuSe konnte in der NaCl-Struktur der bisher untersuchte Druckbereich erheblich ausgedehnt werden. In Abb.4.25 sind in gleicher Weise wie in Abb.4.5 die Isomerieverschiebungen S_{IS} , die magnetischen Hyperfeinfelder B_{hf} und die magnetischen Ordnungstemperaturen T_M als Funktion des Eu-Eu Abstands für die NaCl- und für die CsCl-Struktur aufgetragen. Diese Art der Darstellung ermöglicht einen direkten Vergleich der EuX-Systeme. Alle hier untersuchten EuX-Systeme zeigen über weite Bereiche eine ähnliche Systematik der druckinduzierten Änderungen der Hyperfeinparameter S_{IS} und B_{hf} bzw. der magnetischen Ordnungstemperaturen T_M .

In den NaCl-Phasen wird ein Verhalten beobachtet, das sich an das bei früheren Untersuchungen bei geringen Drücken beobachtete, gut anschließt [IKA97, KWK76, WM81, MWB79, SZZ83]. Die Systematik innerhalb der NaCl-Struktur läßt sich im wesentlichen in drei Punkten zusammenfassen:

(i) Wegen der Kompression der abgeschlossenen s-Schalen (hauptsächlich $5s^2$) ändert sich die Elektronendichte am Kernort, und somit die Isomerieverschiebung S_{IS} [KWK76]. Man beobachtet für den Volumenkoeffizienten $dS_{IS}/d\ln V$ Werte zwischen -4 und -6 mm/s.

(ii) Zum magnetischen Hyperfeinfeld tragen im wesentlichen das druckunabhängige Core-Feld B_C und die transferierten Hyperfeinfelder B_{thf} bei. B_{thf} setzt sich aus dem Anteil durch die nächsten Eu-Nachbarn B_1 und dem durch die übernächsten Eu-Nachbarn B_2 zusammen. Aus Untersuchungen an afm EuTe ist bekannt, daß B_2 , bzw. der J_2 -Austausch, unter Druck nahezu konstant bleiben. Deshalb wird der steile Anstieg des beobachteten Hyperfeinfeldes B_{hf} fast ausschließlich B_1 bzw. dem Austauschparameter J_1 zugeordnet, der unter Druck wegen der kleineren Eu-Eu Abstände stark zunimmt.

(iii) Der Anstieg der ferromagnetischen Ordnungstemperaturen kann in gleicher Weise dem Austauschparameter J_1 zugeschrieben werden, da der J_2 -Austausch wesentlich weniger vom Eu-Eu Abstand abhängt (siehe auch Abb.4.2). Exemplarisch wird die starke Abhängigkeit von B_{hf} und T_C vom J_1 -Austauschparameter durch den Verlauf dieser Größen in der NaCl-Phase von EuS dokumentiert (siehe Abb.4.24(b) und (c)). Wie in früheren Arbeiten diskutiert, zeigt diese ähnliche Variation von B_{hf} (bzw. B_{thf}) und T_M direkt die Art (fm oder afm) und Stärke des magnetischen Austausches in den NaCl-Phasen der EuX-Systeme an [SZZ83, LRW00].

Für die CsCl-Phasen der EuX-Systeme wird im folgenden Abschnitt der Verlauf der Hyperfeinparameter, bzw. der Ordnungstemperatur in Abhängigkeit vom Eu-Eu Abstand in gleicher Weise wie oben diskutiert. Wie am Anfang dieses Kapitel gezeigt,

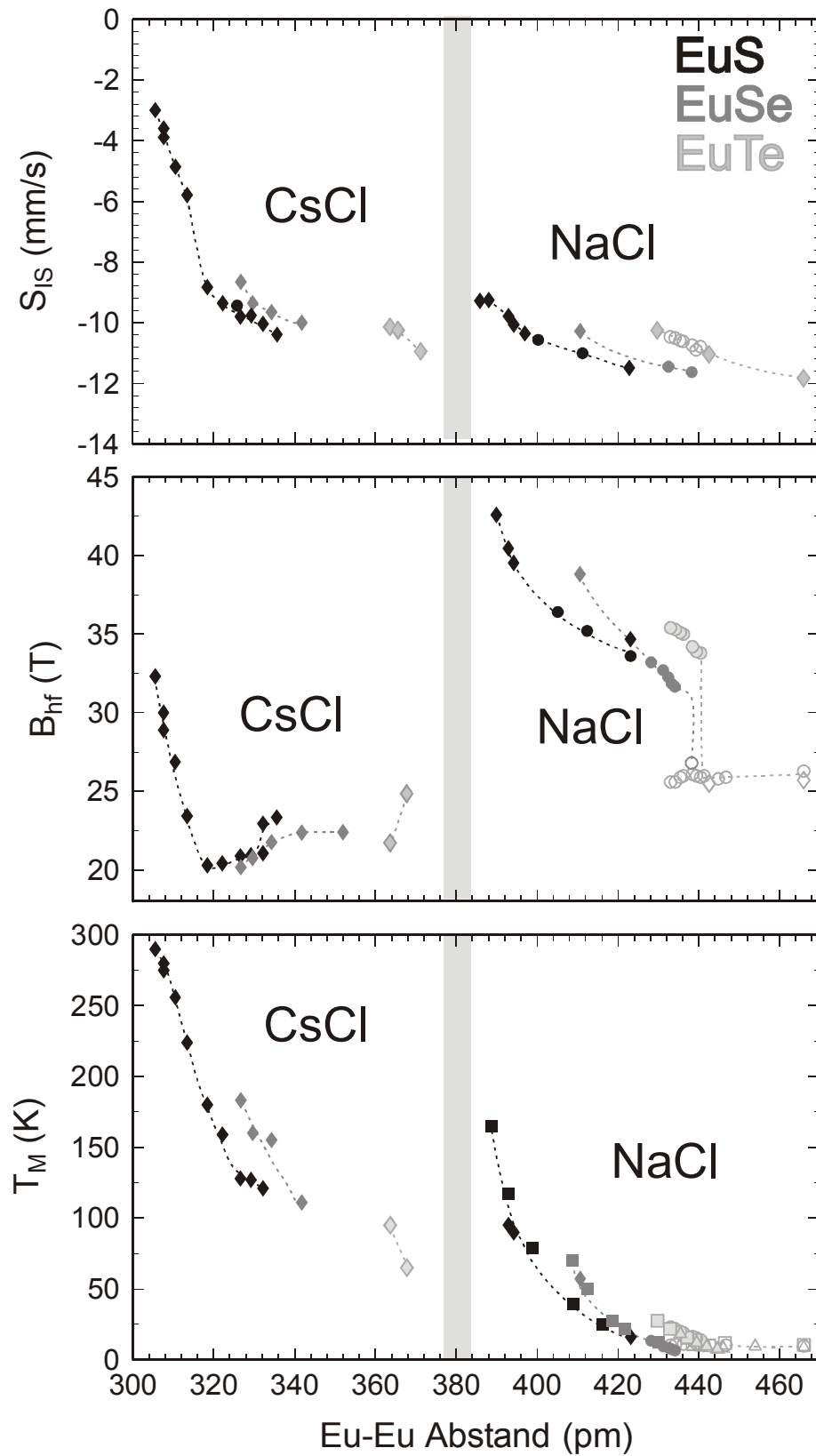


Abb.4.25: Isomerieverschiebung S_{IS} , magnetisches Hyperfeinfeld B_{hf} und magnetische Ordnungstemperaturen T_M als Funktion des Eu-Eu Abstandes für EuS, EuTe, EuSe. Daten für EuS und EuSe für T_M in der NaCl-Struktur sind aus [GM98].

verringert sich beim Übergang in die CsCl-Struktur der Eu-Eu Abstand sprunghaft um ca. 15% (in EuS um ca. 0.6 Å), allerdings sinkt die Zahl der nächsten Eu-Nachbarn von 12 auf 6. Beides ist für den J_1 -Austausch von großer Bedeutung. Der Eu-X-Eu Abstand, also der Weg des J_2 -Austausches, nimmt dagegen beim Übergang in die CsCl-Struktur sogar um ca. 5% (in EuS um ca. 0.3 Å) zu, wobei die Anzahl der übernächsten Eu-Nachbarn von 6 auf 8 steigt.

(i) Der Verlauf der Isomerieverschiebung in der CsCl-Phase zeigt zunächst die normale Änderung durch die Kompression der äußeren s-Schalen, so für EuS mit $dS_{IS}/d\ln V = -6.2(5)$ mm/s bis 50 GPa, bei höheren Drücken wird jedoch für EuS ein ungewöhnlich starker Anstieg von $dS_{IS}/d\ln V = -11.5(5)$ mm/s beobachtet (Abb.4.26). Die große Variation von S_{IS} von -11.6 mm/s (0 GPa) bis -3.0 mm/s (88 GPa) deutet, zumindest oberhalb von 50 GPa, auf einen gemischt-valenten Zustand der Eu-Ionen in EuS hin. Die für gemischt-valente Eu-Systeme (meist metallisch und unmagnetisch) charakteristische starke Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung [RWK82, RK81, WSK85, AT90, PLS99, WDH01] wurde jedoch nicht beobachtet. Die Isomerieverschiebung von EuS bei 80 GPa zeigte zwischen 3 K und 295 K nur eine Änderung um 0.7 mm/s.

(ii) Für das magnetische Hyperfeinfeld in der CsCl-Struktur wird ein ungewöhnlich niedriger Betrag gefunden, die Werte für B_{hf} liegen nach dem strukturellem Phasenübergang bei -22 T bis -25 T, sind also eindeutig kleiner als die Core-Felder B_C (die sich nicht wesentlich von Werten um -30 T bis -32 T ändern sollten), und nehmen mit kleiner werdenden Atomabständen zunächst noch weiter ab, obwohl die magnetische Ordnungstemperatur ansteigt. Auf den ersten Blick könnte dies, verglichen mit der Systematik in der NaCl-Phase, als Anzeichen für antiferromagnetische Ordnung angesehen werden. Jedoch wurde für die CsCl-Phasen von EuS, EuSe und EuTe durch die Experimente im äußeren Feld eindeutig gezeigt, daß ferromagnetische Ordnung vorliegt. Die starke Zunahme von T_C in der CsCl-Phase unter Druck läßt sich auch sofort qualitativ durch die starke Zunahme von J_1 mit abnehmenden Eu-Eu Abstand erklären, die auch die Reduzierung der nächsten Nachbarn von 12 auf 6 schnell ausgleicht. Es muß also geschlossen werden, daß der J_2 -Austausch in anderer Weise als in den NaCl-Phasen zum Hyperfeinfeld (bzw. zum magnetischen Austausch) beiträgt. Ein Grund dafür könnte die geänderte Koordination sein, da jetzt nicht mehr die Eu 5d- e_g -Orbitale, sondern die Eu 5d- t_{2g} -Orbitale auf die Chalkogen-Nachbarn gerichtet sind und den J_2 -Austausch (siehe Abb.4.2) entsprechend modifizieren. Die beobachtete Abnahme von B_{hf} in der CsCl-Phase könnte also zwanglos erklärt werden, wenn man annimmt, daß der J_2 -Austausch in der CsCl-Phase insgesamt ferromagnetisch wird. Dann wird, wie für EuO in der NaCl-Phase beobachtet [SZZ83], der Beitrag von B_2 positiv und vermindert damit das insgesamt negative B_{hf} . Da der J_2 -Austausch jetzt nicht mehr nur vorwärts gerichtet (180°), sondern nun auch ein gewinkelter Weg möglich ist (unter 71° , dem Winkel mit dem die [111]-Richtungen in der CsCl-Struktur aufeinanderstehen) können sich in der CsCl-Struktur zusätzliche (ferro-) magnetische Kopplungen ergeben (in der NaCl-Struktur verschwindet der J_2 -Austausch unter 90°).

Für EuS wird ab ca. 50 GPa ein ungewöhnlicher Anstieg des Hyperfeinfeldes B_{hf} beobachtet, der im Zusammenhang mit dem Verhalten der Isomerieverschiebung S_{IS} auf

den Beginn eines gemischt-valenten Zustandes bzw. auf eine stark zunehmende 4f-5d oder 4f-6p Hybridisierung des Eu-Ions hindeutet. Enthält die Eu 4f-Wellenfunktion neben dem dominanten zweiwertigen ($^8S_{7/2}$) Zustand bereits Beiträge des dreiwertigen ($^7F_{J=0}$) Zustands, kann über Beimischen von höheren Zuständen des $J=0, 1, 2$ Multipletts ein Bahnmoment zum bisherigen reinen Spinmoment erfolgen. Dieser Mechanismus führt für Eu^{3+} in $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (Eu-Eisengranat) zu Hyperfeinfeldern von ca. +60 T [SHC69]. Weil das induzierte Eu^{3+} -Moment der Magnetisierung entgegengerichtet ist, trägt es zu einer Vergrößerung von B_{hf} bei.

(iii) Die ferromagnetischen Ordnungstemperaturen in der CsCl-Phase steigen für die betrachteten Systeme mit kleiner werdendem Eu-Eu Abstand stark an und übertreffen in allen Fällen bei weitem die in den NaCl-Phasen beobachteten Werte. Die im Kasuya-Modell [Kas70] für den J_1 -Austausch als exponentiell mit $(d_{\text{Eu-Eu}})^{-1}$ beschriebene Zunahme spiegelt sich direkt im Verlauf von T_C in den NaCl-Phasen [GMO00] und auch in den CsCl-Phasen wider. Für EuS schwächt sich dieser steile Anstieg jedoch oberhalb 50 GPa ab, bei den höchsten Drücken deutet sich eine Sättigung im Verlauf von T_C an, was eine beginnende Destabilisierung des magnetischen Zustandes, ähnlich wie für EuO beobachtet [AT90] (siehe Abb.4.27), andeuten könnte.

Für fm EuO wurde in der NaCl-Phase oberhalb von 13 GPa, aus dem Verlauf der Zustandsgleichung und aus optischen Messungen, auf den Beginn eines Valenzübergangs geschlossen [ZTS84]. Eine Mössbauer-Studie an EuO [AT90] zeigt bis 25 GPa eine starke Zunahme der Curie-Temperatur T_C von 69 K bis auf 200 K, dann bei einem Druck von 31 GPa eine dramatische Abnahme von T_C auf 100 K (siehe Abb.4.27); die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung deutete hier eine gemischte Valenz des Eu-Ions von $\nu_{\text{IS}} \approx 2.2$ an. Dieses Beispiel zeigt, daß mit Beginn eines gemischt-valenten Zustandes der Magnetismus noch verstärkt werden kann (über den 4f-5d Austausch), bei Zunahme der gemischten-Valenz der Magnetismus destabilisiert wird und schließlich, bei Annäherung an den Eu^{3+} -Zustand, verschwinden sollte.

Aufgrund dieser Überlegungen versuchten wir hier aus dem Verlauf der Isomerieverschiebung eine Abschätzung für die Valenzänderung in EuS: In Abbildung 4.26, wo S_{IS} als Funktion des relativen Atomvolumens aufgetragen ist, wird der Anstieg von S_{IS} bis 50 GPa der normalen Volumenkompression (mit $dS/d\ln V = -6.2(5)$ mm/s) zugeschrieben. Der wesentlich steilere Anstieg von S_{IS} oberhalb von 50 GPa ($1-V/V_0 > 0.4$) mit $dS/d\ln V = -11.5(5)$ mm/s wird einer Valenzänderung zugeschrieben. Mit der üblichen Skalierung, $\Delta S_{\text{IS}} = -11.6$ mm/s zwischen Eu^{2+} und Eu^{3+} , kann bei 88 GPa eine Valenz von $\nu_{\text{IS}} \approx 2.4$ für EuS angegeben werden.

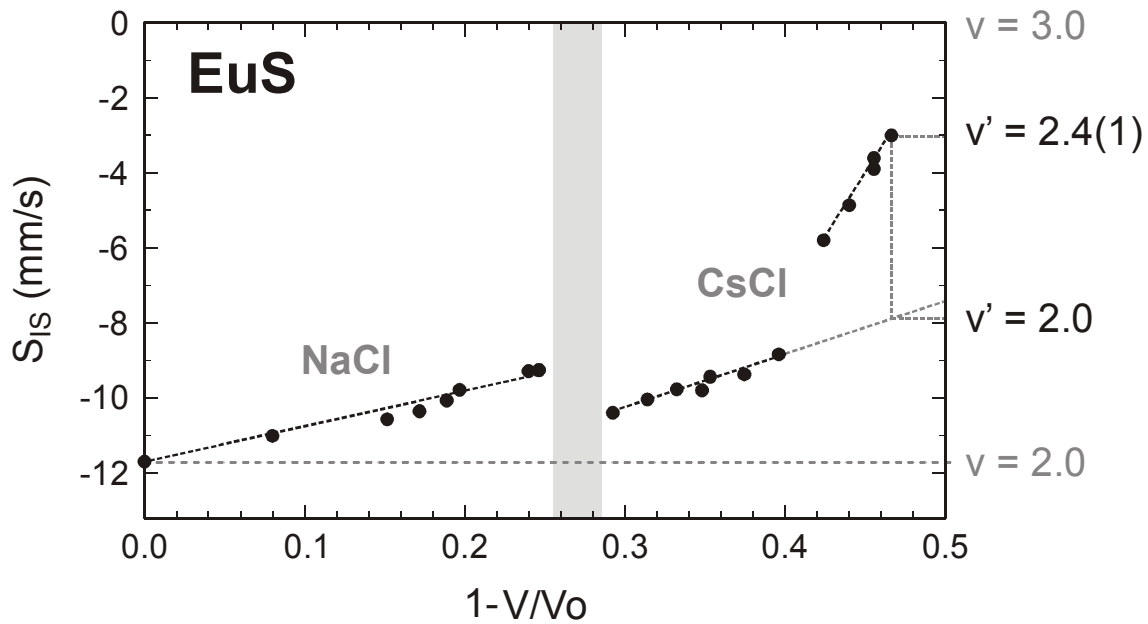


Abb.4.26: Der Wert für S_{1s} wurde als Funktion des relativen Atomvolumens aufgetragen. Die Steigung bis $1-V/V_0 \approx 0.4$ kennzeichnet die normale Variation der Isomerieverschiebung durch Kompression der äußeren Schale. Wird der Wert bei 88GPa um die normale Kompression korrigiert, erhält man eine Valenz des Eu-Ions von $v \approx 2.4(1)$. Die gestrichelten Linien dienen nur der besseren Augenführung.

Interessant ist hier auch der Vergleich der Zustandsgleichung von EuS mit der von SrS als zweiwertiges Referenz-System, die ebenfalls bei ≈ 18 GPa den Phasenübergang von der NaCl- zur CsCl-Struktur durchläuft [Sya85]. Dabei wurden bis 35 GPa keine Anzeichen für eine Valenzänderung in EuS gefunden, was in guter Übereinstimmung mit unseren ^{151}Eu - und XRD-Daten ist. Andererseits wurde mit Eu- L_{III} Röntgenabsorption in EuS bei 37 GPa eine Valenz von $v(L_{III}) \cong 2.15$ gefunden, die eindeutig auf eine starke 4f-Hybridisierung und einen beginnenden Valenzübergang hinweist [SWK90].

Hier sei auch auf theoretische Berechnungen hingewiesen, die zeigen, daß durchaus ferromagnetische Ordnung und gemischte Valenz koexistieren können, auch ein Maximum für die magnetische Ordnungstemperatur innerhalb der gemischt-valenten Phase möglich ist [EN86]. Ebenso sind gemischt-valente und gleichzeitig magnetische Tm-Chalkogenide und andere 4f-Systeme bekannt [Woh85, MGL00]. Interessant ist hier auch das Verhalten von unmagnetischem SmS, das unter Druck einen magnetischen Phasenübergang erster Ordnung bei ca. 2 GPa durchläuft, der auf fast dreiwertige Sm-Ionen beim Übergang hindeutet [BSH04].

Es soll hier noch auf eine Hochdruck-Mössbaueruntersuchung von EuAl_2 hingewiesen werden [GPM93]. In diesem System wird unter Drücken bis 41 GPa auch eine große Änderung von S_{1s} beobachtet, und außerdem auch eine große Zunahme von T_N , und proportional dazu auch von B_{hf} . Alle diese großen Änderungen können jedoch hier mit der Kompression der s-Leitungselektronen in diesem *metallischen* System und mit einem stabilen $4f^7$ -Moment von Eu^{2+} im RKKY-Modell erklärt werden.

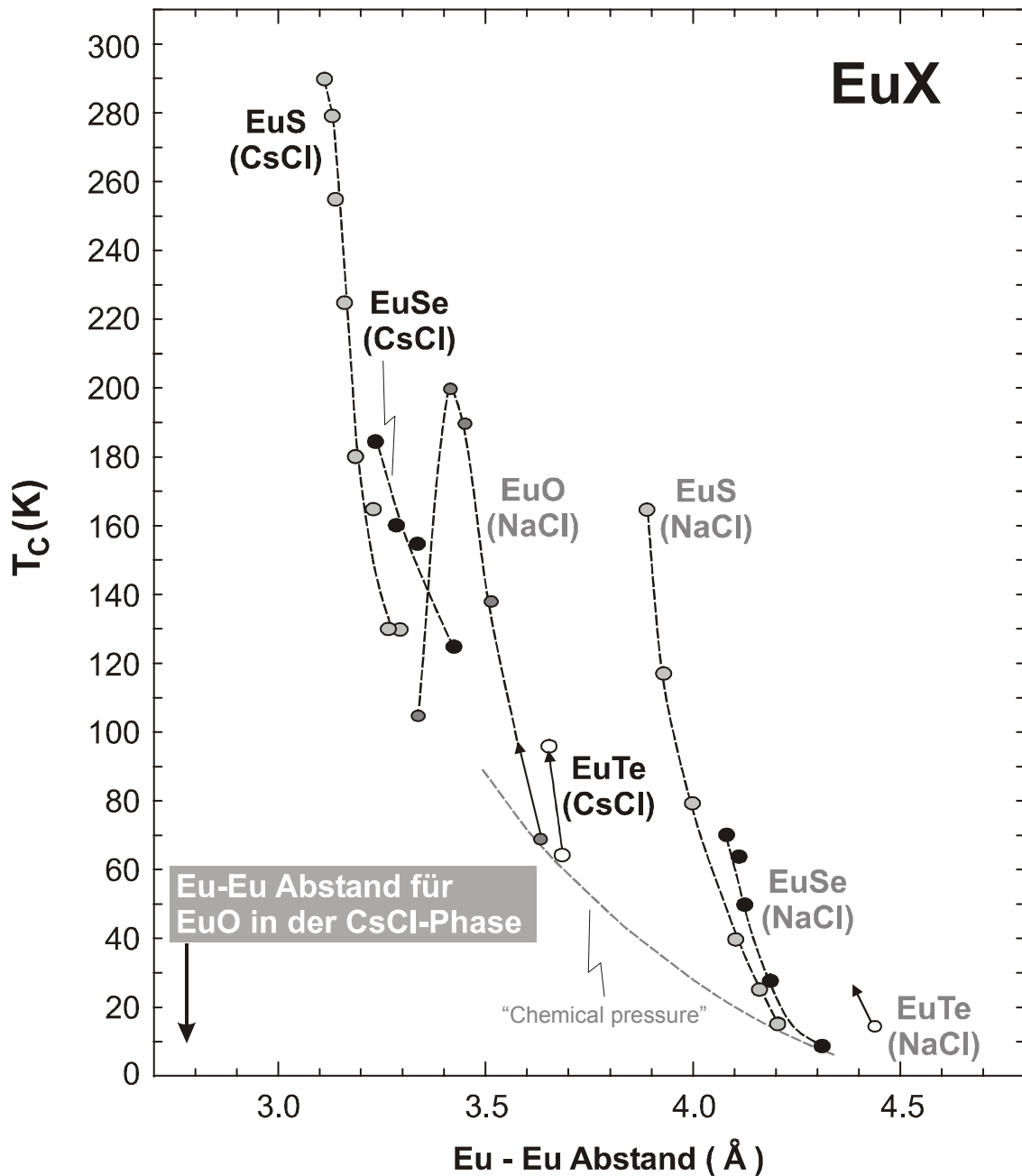


Abb.4.27: T_C als Funktion der Eu-Eu Abstände. Daten für EuS und EuSe in der NaCl-Struktur sind aus [GM98], für EuO aus [AT90].

Der hier beobachtete, augenscheinlich gemischt-valente Zustand von EuS bei höchsten Drücken ist schon aufgrund der hohen magnetischen Ordnungstemperatur äußerst ungewöhnlich. Wir führen dies auf die Eigenschaften der CsCl-Struktur zurück, die einen einfachen Vergleich mit EuO in der NaCl-Struktur nicht erlaubt. Ein Grund hierfür könnte eine stärkere 4f-6p Hybridisierung in der CsCl-Struktur sein, die sich auch im veränderten J_2 -Austausch ausdrückt und den Eu^{2+} -Zustand dadurch stabilisiert.

Ausblick: Zur Aufklärung dieses ungewöhnlichen gemischt-valenten Zustandes können zusätzliche Untersuchungen von EuS bei höheren Drücken weitere Informationen liefern; aufgrund der in Abb.4.27 gezeigten Variation von T_C erwarten wir, ähnlich wie für EuO in der NaCl-Phase, eine Abnahme und schließlich ein Verschwinden von T_C . Ähnlich interessant wären auch erste Untersuchungen von EuO in der CsCl-Phase, wo sich der strukturelle Phasenübergang bei 49 GPa, also weit oberhalb der beobachteten Valenzinstabilitäten abzeichnet. Der stark reduzierte Eu-Eu Abstand ist in Abb. 4.27 gekennzeichnet. Für beide Problemstellungen ist für Mai 2004 an der ESRF Meßzeit genehmigt worden.

5. RFe₂ Laves-Phasen

Die unter dem Begriff “Laves-Phasen“ zusammengefaßten intermetallischen Verbindungen mit der Stöchiometrie AB₂ waren in der Vergangenheit bereits Gegenstand einiger Diplom- und Doktorarbeiten innerhalb der Paderborner Hochdruckgruppe. Hierbei wurde ein breites Spektrum experimenteller Methoden angewandt: Energie- und winkeldispersive Röntgenbeugung (XRD) an RM₂ [Web95, Rei00, Fri01, PPW03, PPW04], Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) an YMn₂ [Nes98, SGG98], spinabhängige Röntgenabsorptionsspektroskopie (XMCD) an GdFe₂ und LuFe₂ [GSW98, Fri01], ⁵⁷Fe- und ¹⁵⁵Gd-Mössbauerspektroskopie (MS) an RFe₂ und GdM₂ [SW99, Rup99, Str00, Fri01], ⁵⁷Fe-nukleare Vorwärtsstreuung (NFS) an RFe₂ [Lüb00, Fri01] sowie Widerstandsmessungen an GdM₂ [Str00]. Bei R handelt es sich hier jeweils um ein seltenes Erdmetall oder Ti und M ist ein 3d Übergangsmetall wie Fe, Co, Mn oder Al.

Dieses Kapitel befaßt sich mit der Druckabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften der RFe₂ Laves-Phasen mit R = Y, Sc, Lu. Im ersten Abschnitt werden Struktur und Magnetismus der RFe₂ erläutert, anschließend wird eine neue Methode zur Bestimmung von magnetischen Ordnungstemperaturen mit der nuklearen Vorwärtsstreuung von Synchrotronstrahlung vorgestellt, dann folgt eine Diskussion der Ergebnisse.

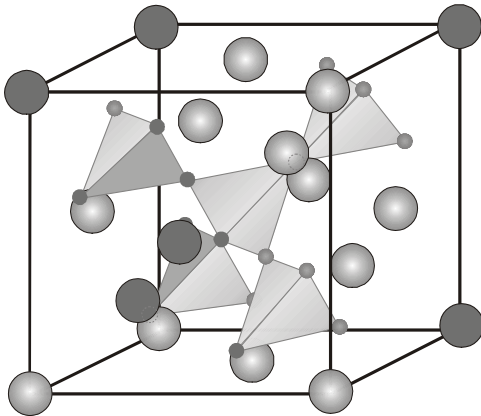
5.1 Eigenschaften

Allgemein werden als Laves-Phasen binäre intermetallische Verbindungen vom Typ AB₂ bezeichnet, für deren Stöchiometrie Prinzipien der dichtesten Kugelpackung und nicht die Art der chemischen Bindung verantwortlich sind [Nes98]. Abhängig vom Atom-Radienverhältnis r_A/r_B und von der Leitungselektronendichte kristallisieren sie in kubischer C15-Struktur oder hexagonaler C14-Struktur.

Die RFe₂ Verbindungen gelten aufgrund ihrer einfachen Struktur als Modellsysteme für den Magnetismus des Eisens in intermetallischen Verbindungen. Sie zeigen in Abhängigkeit vom Gitterparameter (Druck), vom Substituenten R und von der Temperatur eine große Variation des magnetischen Ordnungsverhaltens von stark lokalisierten Zuständen mit großem Bandmoment über mehr itinerante Zustände mit kleinem Bandmoment bis hin zu vollständig unmagnetischem Verhalten.

Die kubische C15-Struktur vom Typ MgCu₂ ist in Abb.5.1 gezeigt. Beispiele für Laves-Phasen RFe₂ dieser Struktur sind Verbindungen mit R = Y, Gd, Dy, Er, Ho, Lu und Zr. Die R-Atome bilden ein Diamantgitter, bei dem 4 unbesetzte Zwischengitterplätze von Tetraedern aus jeweils 4 Fe-Atomen eingenommen werden, wobei diese Tetraeder über

C15



C14

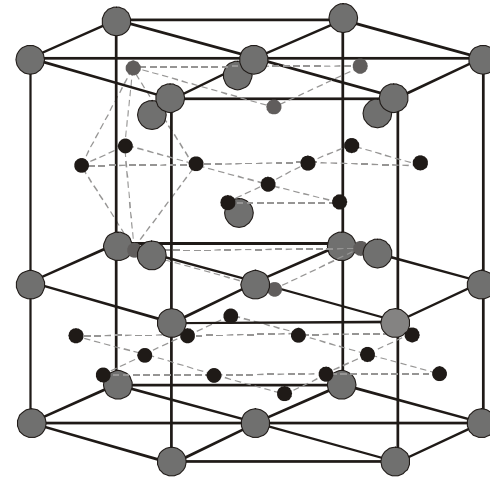


Abb.5.1: Kubische C15- und hexagonale C14-Struktur der Laves-Phasen.

ihre Ecken miteinander verknüpft sind. Jedes Fe-Atom besitzt sechs Fe- und sechs R-Nachbarn. Der Abstand d_{Fe-Fe} zwischen benachbarten Fe-Atomen beträgt ein Viertel der Flächendiagonalen ($d_{Fe-Fe} = \sqrt{2} \cdot a / 4$; a = Gitterparameter) [WHB80, VFI82].

Die Eisenatome besitzen eine lokale C3 Symmetrie, was einen axialsymmetrischen elektrischen Feldgradienten (EFG) entlang der [1,1,1]-Richtung zur Folge hat. Wenn sich magnetische Ordnung einstellt, ist der lokale Magnetismus auf den Eisenplätzen mit der Magnetisierungsrichtung korreliert. Im einfachsten Fall stellt sich eine Magnetisierung entlang der kristallographischen [1,0,0]-Richtung ein, wie zum Beispiel bei $R = Dy$ oder Er . Hier legen die großen Drehimpulskomponenten der R^{3+} Ionen, die entlang der [1,0,0]-Achsen ausgerichtet sind, die Magnetisierungsrichtung der 3d-Spinmomente des Fe-Untergitters fest. Hierbei sind alle Fe-Atome magnetisch äquivalent und das magnetische Hyperfeinfeld B_{hf} und die Hauptachse des EFG schließen den magischen Winkel $\beta = 54.7^\circ$ ein (symmetrische Lösung).

Eine Magnetisierung entlang der [1,1,1]-Richtung, wie sie sich für unmagnetische R-Metalle wie Y oder Lu einstellt [Lan89], hebt die magnetische Äquivalenz der Fe-Atome auf. Es gibt zwei unterschiedliche Fe-Plätze mit einem Intensitätsverhältnis von 3 : 1. Für den mit 3 gewichteten Platz ergibt sich ein $\beta_1 = 70.5^\circ$, für den anderen $\beta_2 = 0^\circ$.

Für $GdFe_2$ mit einem großen Spinmoment $S = 7/2$ gibt es keine einfache Magnetisierungsachse, \vec{M} liegt zwischen der [111]- und der [100]-Richtung. In diesem Fall einer nicht genau bekannten Magnetisierung werden die Fe-Plätze durch vier Untergitter mit veränderbarem β angepaßt. Aus ^{57}Fe -Mössbauerstudien ist für kubische RFe_2 Laves-Phasen ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Winkel β und der Größe des magnetischen Hyperfeinfeldes B_{hf} beobachtet worden [Lan89], der neben

dem aus dem eigenen Moment resultierenden Feld (B_C) auf den transferierten Feldern (B_{thf}) der Fe-Nachbarn beruht.

Die hexagonale C14-Struktur vom MgZn₂-Typ ist rechts in Abb. 5.1 dargestellt. In dieser Struktur kristallisieren Eisenverbindungen mit $R = Sc, Ti, Nb, Hf, Ta, \dots$. In der C14-Struktur formen die R-Atome ein hexagonales Gitter. Die Fe-Atome bilden auch hier Tetraeder, die jetzt aber einmal über die Eckpunkte und einmal über gemeinsame Ebenen miteinander verbunden sind. Auch in der hexagonalen Struktur hat jedes Fe-Atom sechs Fe- und sechs R-Nachbarn. Dennoch ergeben sich zwei kristallographisch und magnetisch unterschiedliche Eisenplätze 2a und 6h mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 3.

Die C14-RFe₂ Verbindungen zeigen je nach Substituent R unterschiedliche magnetische Eigenschaften. ScFe₂ ordnet ferromagnetisch, wobei die Eisenmomente auf beiden Plätzen entlang der c-Achse ausgerichtet sind. TiFe₂ hingegen zeigt antiferromagnetisches Verhalten. Die Fe-Atome auf 6h-Plätzen ordnen in der Ebene ferromagnetisch, parallel zur c-Achse, benachbarte 6h Ebenen richten sich jedoch antiferromagnetisch zueinander aus. Die zwischen zwei solchen Ebenen liegenden Fe 2a-Plätze bleiben unmagnetisch [BDO92]. Die Quadrupolwechselwirkung ist ebenfalls unterschiedlich: Für den 2a-Platz liegt die Hauptachse des axialsymmetrischen EFG parallel zur c-Achse, für den 6h-Platz senkrecht dazu, was für diesen Platz einen nicht-axialsymmetrischen EFG, bzw. für die Quadrupolwechselwirkung einen Asymmetrieparameter $\eta \neq 0$ bedeutet.

Da sich die betrachteten Laves-Phasen auf solche mit unmagnetischen Legierungspartnern beschränken, basiert der resultierende Magnetismus hier nur auf den teilweise gefüllten 3d-Schalen der Fe-Atome. Wegen der räumlich stark ausgedehnten Wellenfunktionen der 3d-Orbitale ist ihre lokale Coulombwechselwirkung U_{3d} mit ca. 1-3 eV wesentlich kleiner als die lokalisierten 4f-Schalen U_{4f} mit ca. 5-10 eV. Allerdings existieren außerhalb der 3d Schale keine weiteren gefüllten Schalen, so daß ein großer Überlapp zwischen benachbarten 3d Zuständen stattfindet. Damit ist die Breite des 3d-Bands W_{3d} (ca. 5 - 8 eV) wesentlich größer als ein entsprechendes W_{4f} (0.2 - 0.5 eV) und es werden 3d-Bandzustände gebildet.

Auch innerhalb des Bändermodells variiert der Lokalisierungsgrad mit dem Verhältnis U_{3d}/W_{3d} , die räumliche Ausdehnung der Bandzustände und die Möglichkeit für magnetische Momente nimmt mit kleiner werdendem U_{3d}/W_{3d} zu.

Bedingung für ein resultierendes Bandmoment ist ein Ungleichgewicht der Elektronenspins, verursacht durch intraatomare Wechselwirkung der Elektronen. Je größer diese Austauschenergie ist, desto größer ist auch die Energieverschiebung Δ zwischen "spin-up" und "spin-down" Band. Der Betrag des magnetischen Momentes hängt von der Aufspaltung Δ und von der Zustandsdichte an der Fermikante, $D(E_F)$ ab, dieser Zusammenhang wird durch das Stoner-Kriterium für die Stabilität der fm Phase ausgedrückt (siehe Kapitel 2.3 → Stonermodell):

$$I \cdot D(E_F) > 1,$$

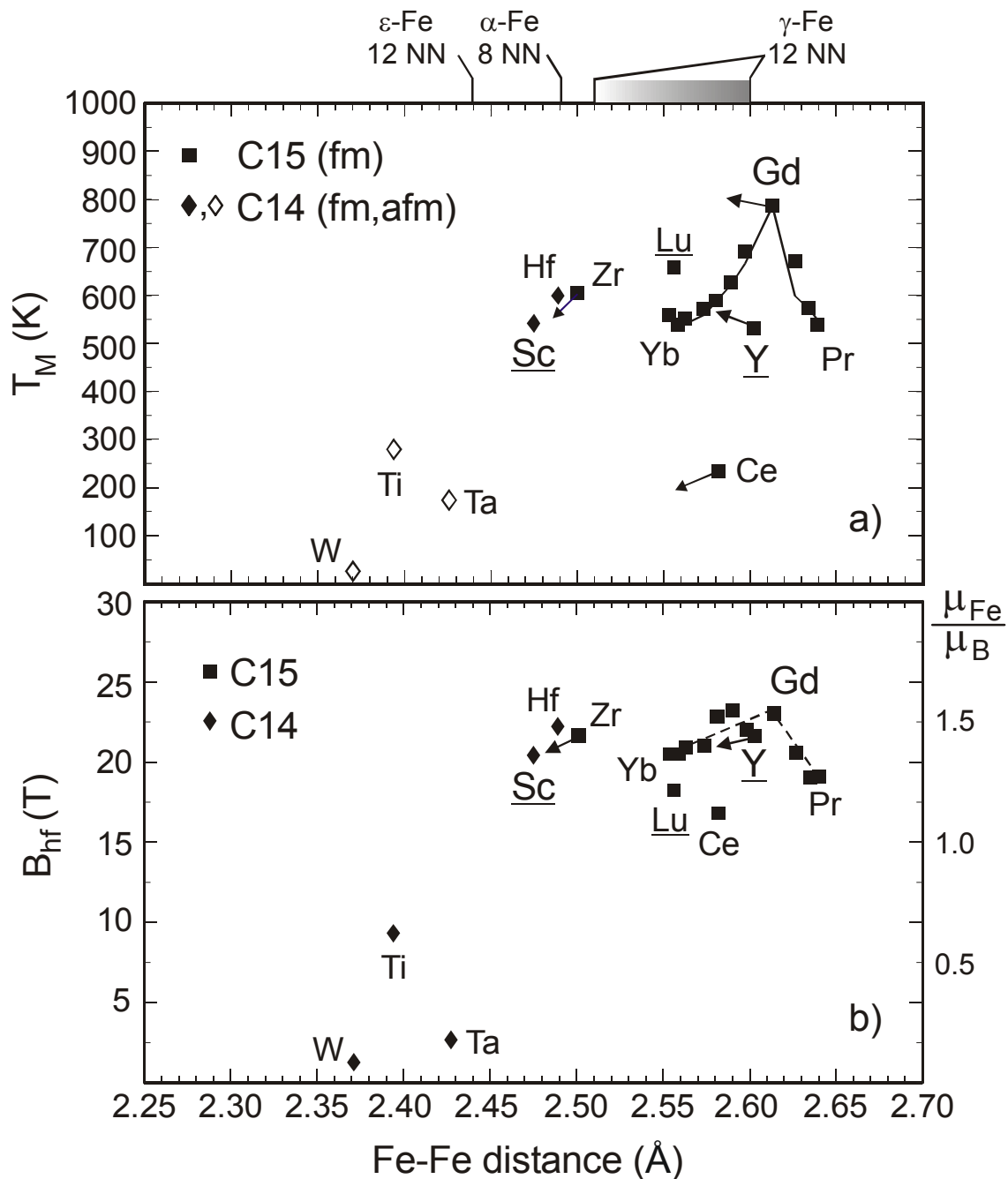


Abb. 5.2: Magnetische Ordnungstemperaturen T_M und Hyperfeinfelder B_{hf} verschiedener RFe₂ Laves Phasen als Funktion des Fe-Fe Abstandes (nach [BCK90]). Ausgefüllte Symbole bedeuten fm Ordnung, offene Symbole afm. Die Pfeile deuten das Verhalten bei moderaten Drücken (<1 GPa) an und wurden durch Widerstandsmessungen (T_M) [BB73], bzw. durch NMR Experimente (B_{hf}) [DRM86] bestimmt.

wobei die Stärke der intraatomaren Wechselwirkung durch $I = \lambda_V \mu_B^2$ beschrieben wird, λ_V ist die auf die Volumenmagnetisierung bezogene Molekularfeldkonstante.

Im magnetischen Phasendiagramm (Abb.5.2) ist der Einfluß verschiedener Substituenten R, auf die magnetische Ordnungstemperatur T_M und das magnetische Hyperfeinfeld B_{hf} dargestellt, wobei hier Größe, Wertigkeit und, für die Seltenen Erden,

das 4f-Moment der R-Atome maßgeblich sind. Das magnetische Hyperfeinfeld B_{hf} ist in guter Näherung proportional zum magnetischen Moment des Eisens μ_{Fe} , in der RFe₂-Reihe gilt: $(\mu_{\text{Fe}}/\mu_{\text{B}}) = (B_{\text{hf}}/14.7 \text{ T})$ [BCK90]. Um die Eigenschaften der Laves-Phasen mit verschiedenen Strukturen übersichtlich in einem Diagramm darstellen zu können, werden in Abb.5.2 B_{hf} und T_{M} als Funktion des Fe-Fe Abstandes ($d_{\text{Fe-Fe}}$) aufgetragen. Die Pfeile kennzeichnen das Verhalten bei moderaten Drücken ($p < 1 \text{ GPa}$), T_{M} wurde durch Widerstandsmessungen [BB73] und B_{hf} durch NMR Experimente [DRM86] ermittelt.

Alle kubischen RFe₂ (Quadrate) ordnen ferro- oder ferrimagnetisch. Anhand der Änderung der magnetischen Ordnungstemperatur von YFe₂ mit $T_{\text{M}} = 535 \text{ K}$ und Y als unmagnetischem Legierungspartner nach GdFe₂ mit $T_{\text{M}} = 790 \text{ K}$ und Gd mit $J = S = 7/2$, ist der Einfluß der Fe-R Kopplung ersichtlich.

Bei kleineren Fe-Fe Abständen wird die hexagonale C14-Struktur (Rauten) bevorzugt, wobei fm (ausgefüllte Symbole) und mit abnehmenden Fe-Fe Abstand afm Ordnung (offene Symbole) beobachtet wird, so für ScFe₂ mit $T_{\text{C}} = 542 \text{ K}$ nach TiFe₂ mit $T_{\text{N}} = 283 \text{ K}$, außerdem fallen die magnetischen Ordnungstemperaturen stark ab.

Auch das 3d-Bandmoment des Eisens, μ_{Fe} , wird durch die verschiedenen Legierungspartner beeinflusst. Die Hyperfeinfelder B_{hf} (und damit auch μ_{Fe}) verhalten sich ähnlich wie die Ordnungstemperaturen T_{M} , jedoch ist die relative Änderung geringer. Magnetisierungsmessungen an $\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Fe}_2$ ergaben für μ_{Fe} einen kontinuierlichen Anstieg von $1.45 \mu_{\text{B}}$ für YFe₂ auf $1.6 \mu_{\text{B}}$ für GdFe₂, wobei der Effekt transferierter Hyperfeinfelder von den R Atomen vernachlässigt werden kann. Mit kleineren Fe-Fe Abständen zeigt B_{hf} eine beträchtliche Abnahme, bis hin zu einem "low-moment" Zustand bei TiFe₂ mit $\mu_{\text{Fe}} = 0.7 \mu_{\text{B}}$, verbunden mit afm Ordnung.

Um eine genauere Kenntnis des Verlaufes der magnetischen Ordnungstemperaturen unter Druck zu erhalten, wurden ⁵⁷Fe-NFS Experimente bei hohen Temperaturen (bis maximal 700 K) und hohen Drücken (bis 39 GPa) an LuFe₂ mit kubischer C15-Struktur und an ScFe₂ mit hexagonaler C14-Struktur durchgeführt.

Diese Untersuchungen führen frühere Studien an YFe₂ fort, bei denen die magnetische Ordnungstemperatur für YFe₂ durch XRD-Heizexperimente mittels Magnetostriktion ermittelt wurde [Rei00]. Die Temperaturerhöhung führt in der Probe zu einer Abnahme der magnetischen Fe-Bandmomente, bis der ferromagnetische Zustand verschwindet. Dort endet die Volumenkontraktion aufgrund der Magnetostriktion und T_{M} ist durch ein Minimum im temperaturabhängigen Verlauf des Atomvolumens gekennzeichnet. Für YFe₂ wird ein starker Anstieg von T_{M} unter Druck festgestellt (von $T_{\text{M}} = 535 \text{ K}$ bei Normaldruck auf 660 K bei 15 GPa [Rei00]). Dieses Verhalten gilt als ungewöhnlich, da der Anstieg von T_{M} mit einer Reduzierung von μ_{Fe} begleitet wird.

5.2 NFS an RFe₂ (R = Lu, Sc)

Die ⁵⁷Fe-NFS-Experimente wurden an der Beamline ID22N an der ESRF in Grenoble durchgeführt. Aufgrund der guten Strahleigenschaften (Fokussierung) konnten NFS-Spektren (mit "guter" Statistik während des Aufheizens) bei hohem Druck und gleichzeitig hoher Temperatur in ca. 15 - 20 min pro Spektrum aufgenommen werden. Zusätzlich wurden während des Abkühlens alle 120 s bzw. alle 180 s NFS-Spektren zur genauen Bestimmung von T_M aufgenommen („temperature-scan“, siehe unten). Näheres zum experimentellen Aufbau findet sich in Kapitel 3.2.

Zur Druckerzeugung wurden Diamantstempelzellen (DAC) aus einer speziellen Ti-Legierung mit geringer thermischer Ausdehnung verwendet, um starke Druckänderungen bei Temperaturerhöhung zu vermeiden. Die Proben wurden mit Stickstoff als Drucküberträger präpariert, damit keine chemischen Reaktionen während des Heizens stattfinden konnten. Der Druck wurde mittels Rubinfluoreszenz bestimmt, was nur bei Raumtemperatur möglich war. Aus Röntgenbeugungsmessungen ist bekannt, daß der Druck während des Heizens in der DAC in guter Näherung als konstant angenommen werden kann, nach dem Abkühlen ist der Druck dann um ca. 10% niedriger [Gie00].

Es wurden zusätzliche winkeldispersive Röntgenbeugungsmessungen in derselben DAC am Hochdruckmeßplatz ID30 durchgeführt, sowie eine Meßserie mit energiedispersiver Röntgenbeugung am Meßplatz F3 bei HASYLAB zur Bestimmung der Gitterparameter, insbesondere der Fe-Fe Abstände [Fri01].

In Abbildung 5.3 sind NFS-Spektren von ScFe₂ [Lüb00] und LuFe₂ [Fri01] bei Raumtemperatur und Drücken bis 51 GPa bzw. 80 GPa dargestellt.

Die NFS-Spektren von ScFe₂ wurden gemäß der hexagonalen C14-Struktur durch zwei Subspektren entsprechend den 2a- und 6h-Plätzen des Eisens angepaßt. Für ScFe₂ bei 0 GPa ergibt sich ein Hyperfeinfeld B_{hf} von 17.7 T für beide Plätze. Mit steigendem Druck erfolgt eine stetige Abnahme von B_{hf}, ab 35 GPa wird ein Übergang von fm zu afm Ordnung beobachtet, in der afm Phase ordnen die 6h-Plätze innerhalb einer Ebene fm und die Ebenen zueinander afm, der dazwischen liegende 2a-Platz bleibt unmagnetisch (wie bei TiFe₂ bei Normaldruck) [Rup99, Lüb00, LHZ96]. Bei 51 GPa ist ScFe₂ bei Raumtemperatur nicht mehr magnetisch geordnet. Aus dem Verlauf des Hyperfeinfeldes B_{hf} kann für 50 GPa auf eine magnetische Ordnungstemperatur von 295 K geschlossen werden.

Die Anpassung der LuFe₂ Spektren erfolgte entsprechend der kubischen C15-Struktur mit einer Magnetisierung in [111]-Richtung, d.h. mit zwei nicht äquivalenten Fe-Plätzen im Verhältnis 1 : 3, jedoch wurde der Winkel β zwischen B_{hf} und dem EFG frei angepaßt. Zusätzlich wurden magnetische Feldverteilungen berücksichtigt. Bei Normaldruck liefert die Auswertung ein Hyperfeinfeld B_{hf} von 18.5 T und eine Quadrupolaufspaltung ΔE_Q von -0.33 mm/s. Unter Druck nimmt B_{hf} kontinuierlich ab, bei 80 GPa und Raumtemperatur ist keine magnetische Ordnung mehr vorhanden. Das

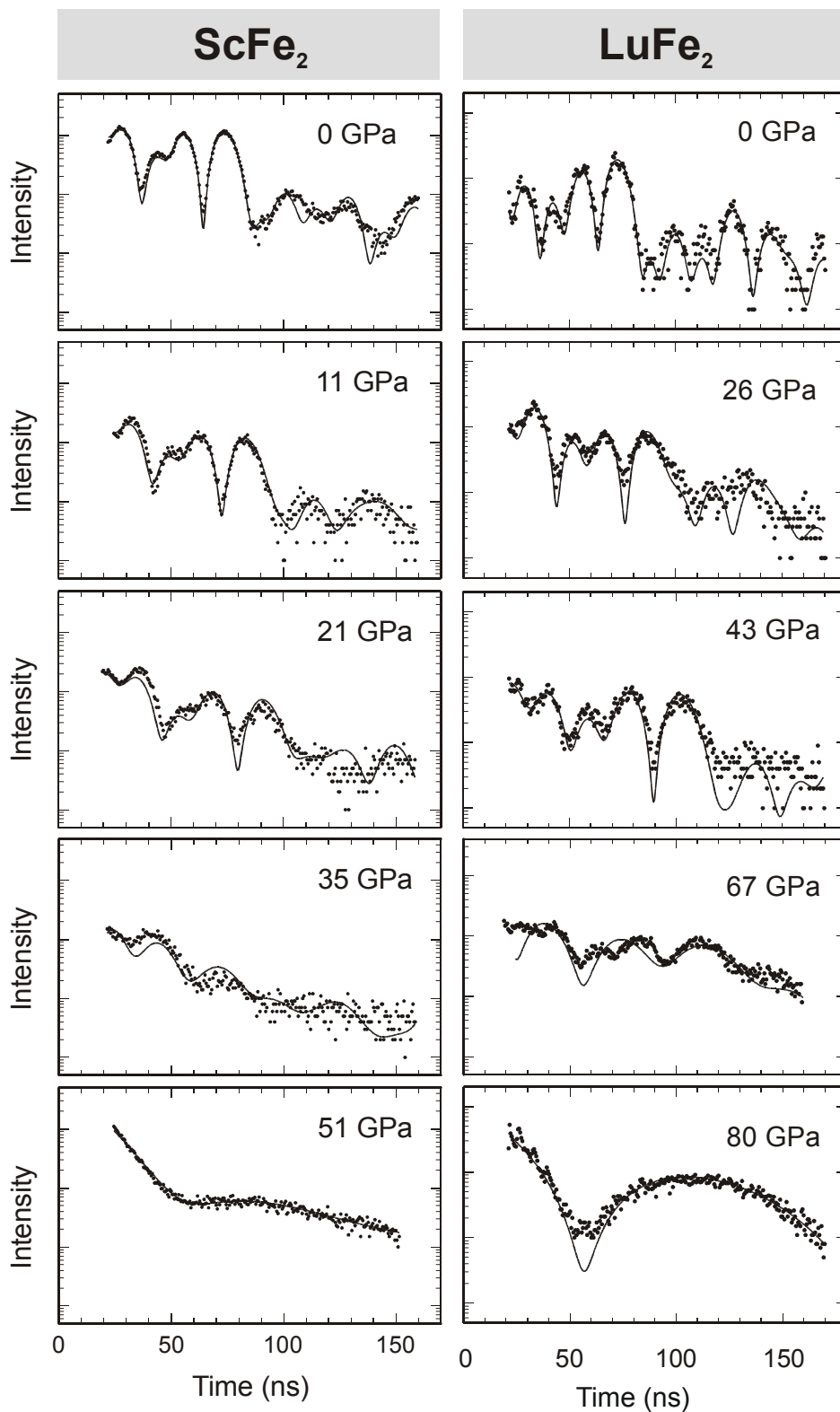


Abb. 5.3 NFS-Spektren von $ScFe_2$ [Lüb00] und $LuFe_2$ [Fri01] bei Raumtemperatur (295 K) und verschiedenen Drücken. Das unmagnetische Spektrum von $ScFe_2$ bei 51 GPa zeigt einen aus der Absorberdicke resultierenden Bessel-Beat, das Spektrum von $LuFe_2$ bei 80 GPa wurde durch eine Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 0.64$ mm/s angepaßt, erkennbar an dem "Quanten-Beat" bei ≈ 55 ns.

Spektrum wurde mit einer Quadrupolaufspaltung ΔE_Q von -0.64 mm/s angepaßt. Die Anpassung der Spektren im Übergangsbereich gestaltet sich schwierig, da hier B_{hf} und ΔE_Q in der selben Größenordnung sind und zusätzlich noch Feldverteilungen, sowie ein unmagnetischer Anteil hinzukommen.

Zur Ermittlung der Druckabhängigkeit der magnetischen Ordnungstemperatur T_M wurden NFS Spektren von LuFe_2 bei 9 GPa, 19 GPa, 26 GPa, 37 GPa und 39 GPa und von ScFe_2 bei 9 GPa und 16 GPa bei Temperaturen bis maximal 700 K (427°C) aufgenommen. Dabei wurden während des Heizens Spektren mit "guter" Statistik (Zählraten von ca. 8.000-30.000 pro Spektrum, alle 10 - 15 K), und während des Abkühlens Spektren mit geringerer Statistik (Zählraten von ca. 1.000-5.000 pro Spektrum), aber dafür in einem engeren Temperaturreaster (ca. 1 bis 2 K) aufgenommen. Die zuletzt genannte Methode wird im folgenden als "temperature-scan" bezeichnet.

In Abb. 5.4 sind NFS-Spektren mit "guter" Statistik für LuFe_2 bei 18 GPa und bei 26 GPa dargestellt. Bei Raumtemperatur ist LuFe_2 bei beiden Drücken magnetisch geordnet, mit steigender Temperatur nimmt die magnetische Aufspaltung jedoch ab, was gleichbedeutend ist mit einer Verlängerung der Schwebungsperioden. Bei 18 GPa und 585 K, und bei 26 GPa und 549 K ist anhand der Spektren keine magnetische Ordnung mehr erkennbar. Der Bessel-Beat entspricht einer effektiven Absorberdicke χ von etwa 36, die Quadrupolaufspaltung von ca. 0.4 mm/s kann in den NFS-Spektren nicht aufgelöst werden, sondern führt zu einer geringfügigen Modifizierung der aus der Absorberdicke herrührenden Bessel-Beats.

Die NFS-Spektren in Abb.5.4 wurden nicht explizit ausgewertet (gefittet), die Bestimmung von T_M erfolgte über eine visuelle Analyse der Spektren mit "guter" Statistik, hier der Beobachtung eines "scharfen" Bessel-Beats wie im 585 K Spektrum, sowie über eine Untersuchung der Zählraten in Bereichen der Spektren, die in charakteristischer Weise mit der magnetischen Ordnung verknüpft sind:

1. Beim Verlust der magnetischen Ordnung bildet sich ein scharfes Bessel-Minimum, d.h. die Zählrate im Bereich dieses Minimums (grau unterlegter Bereich in den Spektren, bei 18 GPa 48-64 ns, bei 26 GPa 44-60 ns) nimmt drastisch ab. In Abb.5.5 wurde der Kehrwert der integrierten Intensität in diesem Bereich, normiert auf die Gesamtintensität als Funktion der Temperatur aufgetragen (schwarze Symbole). Bei Erreichen von T_M ergibt sich ein Maximum. Nach Überschreiten von T_M nimmt die inverse Intensität wieder ab, weil sich das Bessel-Minimum wegen der Abnahme des Debye-Waller-Faktors nach rechts zu größeren Zeiten verschiebt.
2. Nach Überschreiten von T_M nimmt die Zählrate im hinteren Bereich des Spektrums, d.h. bei Zeiten nach dem Bessel-Minimum (Zeiten $> 60 \text{ ns}$ bei 18 GPa und $> 48 \text{ ns}$ bei 26 GPa) im Vergleich zur Gesamtintensität ab. In Abb.5.5 ist der Kehrwert der integrierten Intensität hinter dem Bessel-Minimum, normiert auf die Gesamtintensität als Funktion der Temperatur aufgetragen (graue Symbole). Das Maximum der inversen Intensität kennzeichnet T_M . Auch hier steigt bei höheren Temperaturen die Zählrate wieder an, weil das Bessel-Minimum nach hinten schiebt.

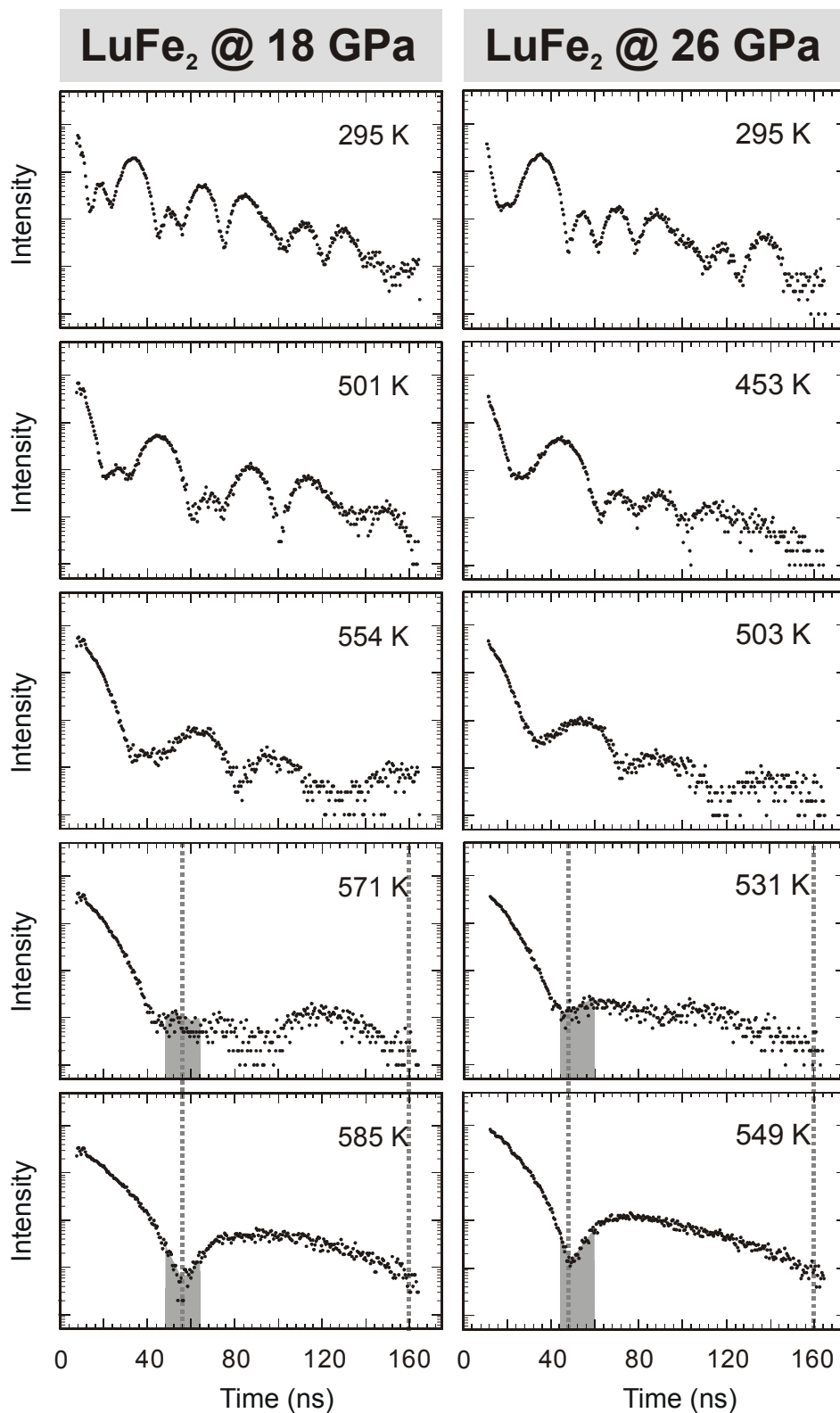


Abb. 5.4: NFS-Spektren von LuFe₂ bei 18 und 26 GPa oberhalb Raumtemperatur. Im Bereich der magnetischen Ordnungstemperatur wurden die Intervalle markiert, in denen Intensitäten integriert wurden. Die scharfen Bessel-Beats bei den höchsten Temperaturen resultieren aus den großen Absorberdicken.

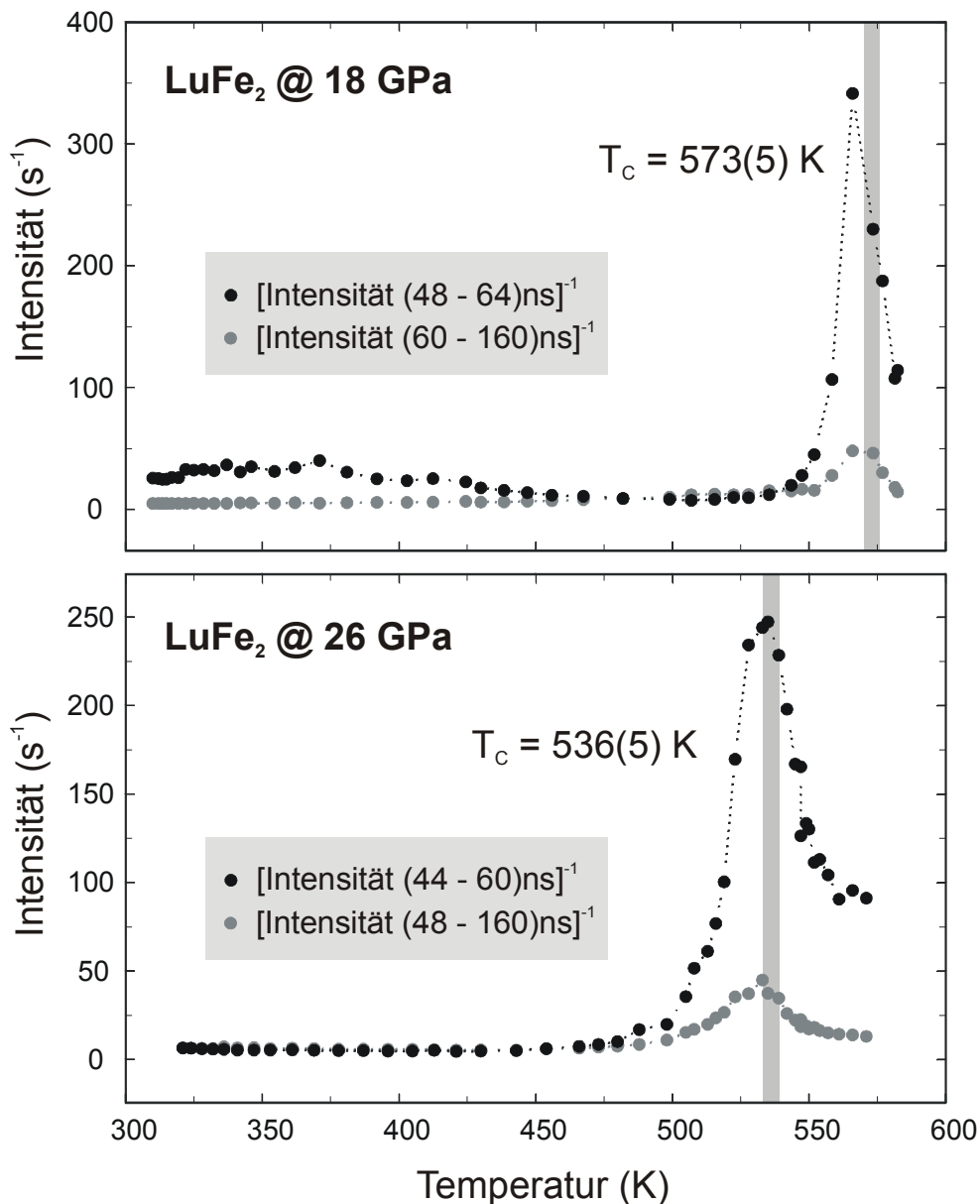


Abb. 5.5: Normierte inverse Intensität im Bereich des Bessel-Minimums (schwarze Symbole), bzw. bei Zeiten nach dem Bessel-Minimum (graue Symbole).

Durch diese beiden "temperature-scan" Methoden ist es möglich, magnetische Ordnungstemperaturen schnell und effektiv zu ermitteln.

Für LuFe₂ bei 18 GPa erhält man aus den Spektren mit guter Statistik eine Ordnungstemperatur $T_M = 573(5) \text{ K}$ und durch den "temperature-scan" $T_M = 566(5) \text{ K}$, die Differenz zwischen beiden Ordnungstemperaturen beträgt in diesem Fall 7 K.

Für LuFe₂ bei 26 GPa ergibt sich für T_M , ermittelt durch Analyse der Spektren mit guter Statistik 536(6) K und nach der Methode des "temperature-scan" 534(6) K.

Eine Schwierigkeit dieser Methoden ist sicherlich die genaue Temperaturbestimmung des Absorbers. Wegen des schnellen Abkühlens während der "temperature-scans"

besteht die Möglichkeit einer Temperatur-Hysterese, da das Thermoelement in Diamantstempelzellen nicht direkt an der Probe angebracht werden kann. D.h. die gemessene Temperatur ist bei schnellen Abkühlvorgängen vermutlich etwas niedriger als die "wahre" Temperatur des Absorbers; das erklärt, warum die mit dem "temperature-scan" ermittelten Ordnungstemperaturen immer etwas niedriger sind als die aus den Spektren mit guter Statistik bestimmten.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Methode des "temperature-scans", wobei NFS-Spektren während des Heizens oder Abkühlens über einen Zeitraum von 120 - 180 s pro Spektrum aufgenommen werden, eine gute Methode ist, um schnell magnetische Ordnungstemperaturen zu ermitteln. Damit kann sehr schnell der Bereich um T_M festgelegt werden, in dem mit feineren Temperaturschritten „genauer“, d.h. mit besserer Statistik gemessen werden sollte.

Die magnetischen Ordnungstemperaturen für LuFe₂ bei 9 GPa, 37 GPa und 39 GPa und für ScFe₂ bei 9 GPa und 16 GPa wurden auf analoge Weise bestimmt.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

In Abb.5.6 sind die magnetischen Ordnungstemperaturen und die magnetischen Hyperfeinfelder als Funktion des Fe-Fe Abstandes aufgetragen. Für alle drei Laves-Phasen zeigt sich sowohl in den Ordnungstemperaturen T_M , als auch bei den Hyperfeinfeldern B_{hf} eine sehr ähnliche Systematik:

Unter Druck wird eine zuerst kontinuierliche und später dramatische Abnahme des magnetischen Hyperfeinfeldes B_{hf} und somit auch des magnetischen Moments μ_{Fe} beobachtet (siehe Tabelle 5.1). Bei ScFe₂ mit der hexagonalen C14-Struktur wird zusätzlich bei ca. 35 GPa ein fm \rightarrow afm Übergang beobachtet, wobei wie bei TiFe₂ der 2a-Platz unmagnetisch ist [LRW00].

Wie früher schon bei YFe₂ beobachtet, steigen die magnetischen Ordnungstemperaturen T_M mit kleiner werdendem Fe-Fe Abstand zunächst an, obwohl μ_{Fe} abnimmt. Die offenen Symbole kennzeichnen die durch XRD Messungen aufgrund von Magnetostriktion ermittelten T_M [Rei00, Fri01]. Alle anderen Werte wurden durch NFS-Experimente bestimmt.

Bei YFe₂ wird ein Anstieg von $T_M = 535$ K bei Normaldruck auf 660 K bei 15 GPa beobachtet, bei noch größerer Kompression fällt T_M dann auf 294 K bei 75 GPa und unter 15 K bei 105 GPa ab [Lüb00, Rup99]. In LuFe₂ steigt T_M von 561 K bei Normaldruck auf 602 K bei 9 GPa, und fällt dann bis unter Raumtemperatur bei 80 GPa. ScFe₂ zeigt den steilsten Anstieg von T_M von 542 K bei Normaldruck auf 638 K bei 9 GPa, und fällt bei 51 GPa auf Raumtemperatur ab. Zusätzlich tritt hier, wie erwähnt bei 35 GPa ein Übergang von fm- zu afm-Ordnung auf [LRW00].

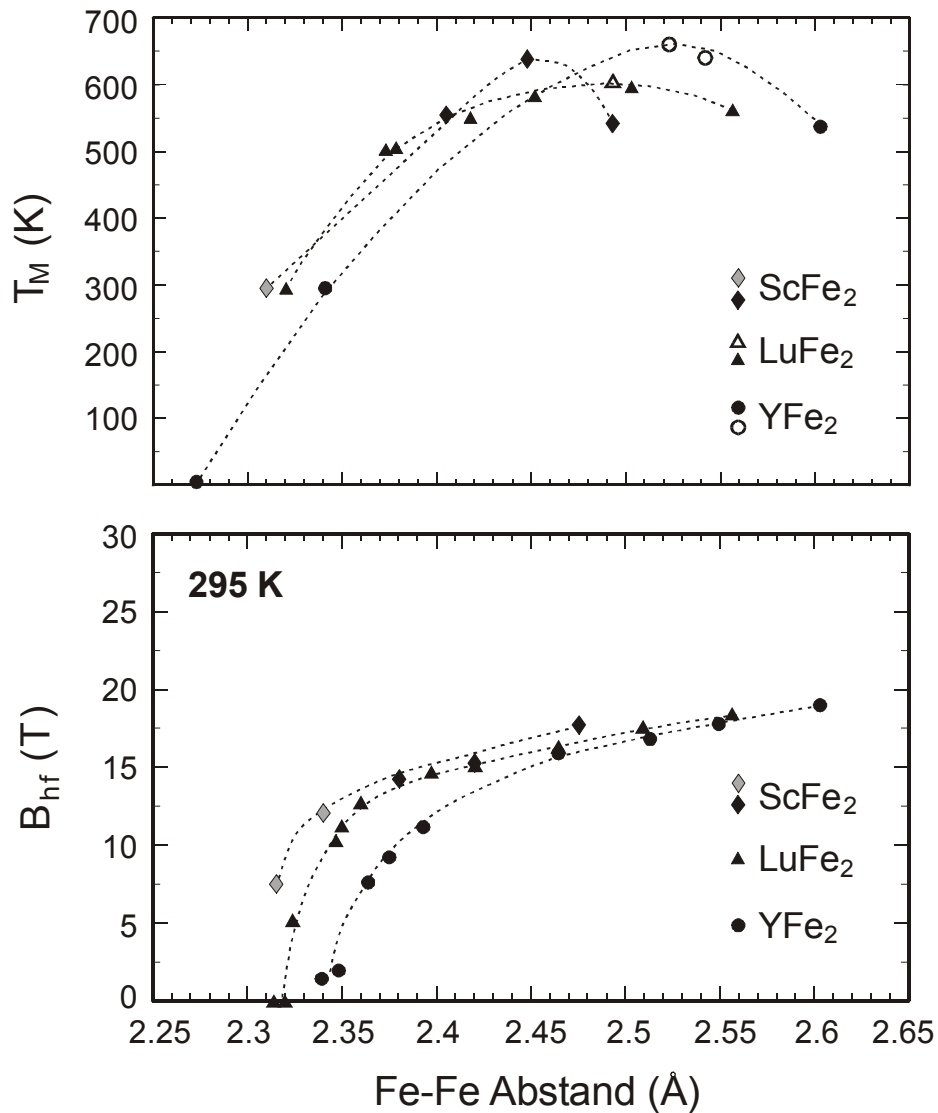


Abb. 5.6: Magnetische Ordnungstemperatur T_M und magnetisches Hyperfeinfeld B_{hf} bei 295 K als Funktion des Fe-Fe Abstandes für $LuFe_2$, YFe_2 und $ScFe_2$. Für $ScFe_2$ zeigen die hellgrauen Symbole den afm Zustand an, die durch offene Symbole gekennzeichneten T_M wurden durch XRD-Messungen bestimmt [LRW00, RFG01].

Wird YFe_2 isostrukturell durch Einlagerung von Wasserstoff verdünnt ("negativer" Druck), so beobachtet man bei einer Vergrößerung des Gitterparameters um 8% eine Absenkung von T_M auf 308 K, wobei μ_{Fe} jedoch von $1.45 \mu_B$ auf $1.83 \mu_B$ zunimmt [BD76]. Dieses Verhalten stimmt mit dem hier beobachteten für T_M und B_{hf} (bzw. μ_{Fe}) überein.

Die exakte Berechnung von magnetischen Ordnungstemperaturen in 3d-4f-Verbindungen ist aufgrund ihrer Komplexibilität immer noch ein ungelöstes Problem in der theoretischen Physik. Eine qualitative Beschreibung der durch Druck verursachten Änderungen der Austauschwechselwirkungen und ihren Einfluß auf T_M soll hier zunächst über den **Bethe-Slater** Formalismus versucht werden (Abb.5.7) [BCK90,

| | $d_{\text{Fe-Fe}}$ (Å) | μ_{Fe} (μ_B) | T_M (K) | K_0 (GPa) | dB_{hf}/dp (T/GPa) | $d\ln B_{\text{hf}}/d\ln V$ | dT_M/dp (K/GPa) | $d\ln T_M/d\ln V$ |
|-------------------------|---------------------------|----------------------------------|--------------|----------------|--------------------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------|
| <i>YFe₂</i> | 2.60 | 1.45 | 535 | 133 | -0.09(1) | -0.61(3) ^a | 6 ^b | 1.5 ^a |
| <i>LuFe₂</i> | 2.56 | 1.22 | 561 | 120 | -0.11(1) | -0.76(3) | 4.3 | 0.94 |
| <i>ScFe₂</i> | 2.48 | 1.4 | 542 | 153 | -0.16(1) | -1.38(3) ^a | 10.7 | 2.76 |
| <i>GdFe₂</i> | 2.61 | 1.6 | 790 | 104 | -0.18(1) ^a | -0.84(3) ^a | 3 ^b | 0.4 ^a |
| <i>TiFe₂</i> | 2.39 | 0.7 | 285 | 193 | -0.25(1) ^c | -5.30 ^a | -3 ^c | -2.0 ^a |
| <i>α-Fe</i> | 2.49 | 2.2 | 1043 | 168 | -0.055 ^d | -0.3 | 0 ^d | 0 |

Tab.5.1: Magnetische Eigenschaften einiger RFe₂ und von α-Fe bei Normaldruck. Die Druck- und Volumenkoeffizienten von B_{hf} sind für 295 K, für TiFe₂ für 78 K. angegeben. $d_{\text{Fe-Fe}}$ und K_0 sind aus [Rei00], für LuFe₂ aus [Fri01], T_M und μ_{Fe} aus [BCK90],^a aus [Lüb00],^b aus [BBM74],^c aus [LHZ96],^d aus [WBI72].

Jil91]. Aufgetragen wird die interatomare Austauschwechselwirkung zwischen zwei lokalisierten magnetischen Momenten (ausgedrückt durch den Austauschparameter J) als Funktion des Abstandes zwischen zwei magnetischen Zentren ($d_{\text{Fe-Fe}}$) minus dem zweifachen Radius der 3d-Schale bei Normaldruck (r_{3d}). Qualitativ betrachtet, zeigt der Bethe-Slater Formalismus einen ähnlichen Verlauf wie die magnetischen Ordnungstemperaturen in den in Abb.5.2 aufgetragenen RFe₂-Systemen. Dagegen werden die hier unter Druck gemessenen Änderungen von T_M in YFe₂, LuFe₂ und ScFe₂ nicht richtig beschrieben (die entsprechenden Abstände für diese Systeme bei Normalbedingungen und unter Druck wurden durch Pfeile gekennzeichnet). Ursache dafür ist die dem Bethe-Slater Formalismus zugrunde liegende Existenz lokalisierter magnetischer Momente. Bei kleinen Drücken ist das Fe-Bandmoment tatsächlich relativ lokalisiert, unter Druck steigt jedoch die interatomare Wechselwirkung stark an und führt schließlich zu einer Unterdrückung von μ_{Fe} . Zur Erklärung der Variation der magnetischen Ordnungstemperaturen unter Druck ist dieses Modell also nicht anwendbar.

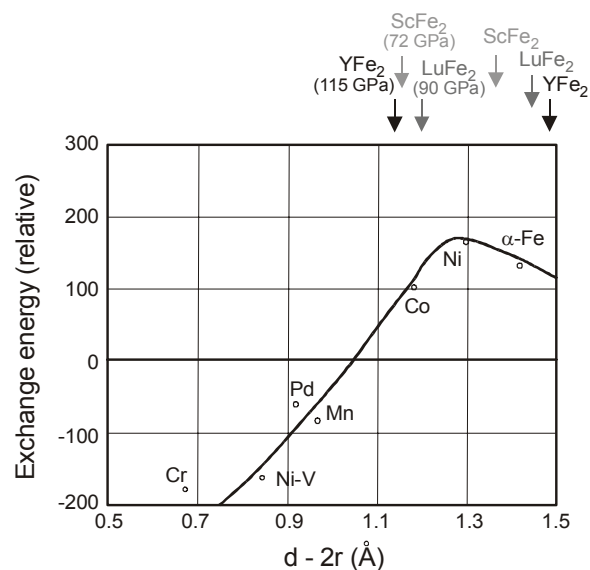


Abb. 5.7: Die Bethe-Slater Funktion beschreibt die Variation der Austauschwechselwirkung in Abhängigkeit der interatomaren Abstände bezogen auf den Radius der d-Schale [BCK90]. Die Pfeile markieren die Position verschiedener Laves Phasen bei Normalbedingungen und unter Druck.

Das **Wohlfarth-Modell** berücksichtigt die Band-Eigenschaften der 3d-Momente und basiert auf der Stoner-Wohlfarth Theorie über "delokalisierten Ferromagnetismus"¹ [Woh81, WW81]. Innerhalb dieses Modells wird der Einfluß des sp-Bandes vernachlässigt, weshalb die magnetische Ordnungstemperatur T_C als proportional zur sog. Entartungs-Temperatur T_F angenommen werden kann. T_F ist abhängig von der Form der Elektronenzustandsdichte an der Fermikante $D(E_F)$:

$$T_C^2 = T_F^2 (\bar{I} - 1) \quad (5.1)$$

wobei $\bar{I} = I \cdot D(E_F)$ die beiden Parameter I und $D(E_F)$ des Stoner-Kriteriums beinhaltet ($\bar{I} > 1$ führt zu fm Kopplung).

Wie in [Woh81] ausgearbeitet wurde, kann mit Gleichung (5.1) und einer Reihe von unten aufgelisteten Annahmen über die Volumenabhängigkeit von $D(E_F)$ unter Verwendung der Kompressibilität κ die Druckabhängigkeit von T_C angegeben werden:

$$\frac{dT_C}{dp} = \frac{5}{3} \cdot \kappa \cdot T_C - \kappa \cdot \frac{\alpha}{T_C} \quad (5.2)$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{5}{6} \cdot \frac{I}{I_b} \cdot T_F^2$$

Hierbei bezeichnet I die effektive und I_b die reine intraatomare Wechselwirkung zwischen delokalisierten Elektronen ($I/I_b < 1$).

Der Volumenkoeffizient von T_C ergibt sich aus Gl.(5.2) durch Elimination von κ :

$$\Gamma_T = -\frac{d \ln T_C}{d \ln V} = \frac{5}{3} - \frac{\alpha}{T_C^2} \quad (5.3)$$

Γ_T kann auch als magnetischer Grüneisenparameter bezeichnet werden.

Die wichtigsten in Gl.(5.2) und (5.3) vorgenommenen Annahmen sind (i) die Proportionalität zwischen T_F und der Bandbreite W ($T_F \propto W$) und (ii) die inverse Proportionalität zwischen $D(E_F)$ und W ($D(E_F) \propto W^{-1}$), sowie der Zusammenhang zwischen der Bandbreite und dem atomaren Volumen $W \propto V^{-5/3}$.

Der erste Term in Gl. (5.2) ist proportional zu T_C und deshalb für Ferromagneten mit hoher Ordnungstemperatur dominant (z.B. RFe₂ bei Normaldruck).

Für YFe₂ bei Normaldruck folgt aus Gl. (5.2): $\frac{5}{3} \kappa \cdot T_C = 6.7 \frac{K}{GPa}$ und liegt damit nah

am experimentelle Wert für $\frac{dT_C}{dp} = 6 \frac{K}{GPa}$ [BB73]. Daraus kann der entsprechende

Wert für α zu etwa $(224 \text{ K})^2$ bestimmt werden, für LuFe₂ wurde α auf analoge Weise ermittelt (siehe Tab.5.2). Für ScFe₂ wurde kein Wert für α angegeben, da hier der in Abb.5.6 gezeigte Druckgradient der Ordnungstemperatur als zu groß erscheint. Hier

¹ itinerant ferromagnetism

wäre es sinnvoll, die magnetische Ordnungstemperatur bei Normaldruck bzw. geringen Drücken experimentell zu überprüfen.

Betrachtet man nun den gesamten Druckbereich, so wird anhand des Vorzeichenwechsels in Γ_T deutlich, daß das Verhalten der Ordnungstemperaturen nicht mit einem konstanten Wert für α beschrieben werden kann. Aus Gl. (5.3) kann ein kritischer Wert für α_c angegeben werden, bei dem Γ_T sein Vorzeichen wechselt (d.h. $\Gamma_T = 0$ in Gl.(5.3)):

$$\alpha_c = \frac{5}{3} \cdot T_C^2$$

Die aus Abb.5.6 ermittelten Ordnungstemperaturen am Umkehrpunkt von T_C sind in Tabelle 5.2 zusammen mit den daraus abgeleiteten Werten für α_C aufgelistet:

| | T_C bei 0 GPa | $\frac{5}{3} \kappa \cdot T_C$ | $\frac{dT_C}{dp}$ | α | K_0 | T_C bei $\frac{dT_C}{dp} = 0$ | α_C |
|-------------------------|--------------------|--------------------------------|-------------------|----------------------|---------|------------------------------------|----------------------|
| <i>YFe₂</i> | 537 K | 6.7 K/GPa | 6.0 K/GPa | (224 K) ² | 133 GPa | 660 K | (850 K) ² |
| <i>LuFe₂</i> | 561 K | 8.0 K/GPa | 4.3 K/GPa | (493 K) ² | 117 GPa | 605 K | (780 K) ² |
| <i>ScFe₂</i> | 543 K | 5.9 K/GPa | 10.7 K/GPa | - | 153 GPa | 640 K | (825 K) ² |

Tab.5.2: Aus Gl.(5.2) ermittelte Werte für α und α_C zusammen mit den entsprechenden T_C bzw. (dT_C/dp) Werten. K_0 für YFe₂ und ScFe₂ sind aus [Rei00], für LuFe₂ aus [Fri01], T_M aus [BCK90].

Unter Vernachlässigung der wesentlich schwächeren Volumenabhängigkeit, ausgedrückt durch den Term (I/I_b), müssen die Änderungen in α also Änderungen in T_F^2 zugeschrieben werden. Da jedoch $T_F \propto W$ angenommen wurde, können die großen Änderungen in α nicht durch Gl. (5.2) beschrieben werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das Wohlfarth-Modell die druckabhängige Variation von T_C in den betrachteten Laves-Phasen nur bei kleinen Drücken beschreiben kann. Mit den hier zugrunde liegenden Vereinfachungen, besonders für die Zustandsdichte $D(E)$ und ihre Variation an der Fermikante, kann keine quantitative Beschreibung erfolgen. Hier könnten Bandstrukturberechnungen unter verschiedenen Volumina, ähnlich wie für YFe₂ und andere RFe₂ Laves-Phasen durchgeführt [MS85, ADM86], nützlich sein (siehe auch Diskussion in [Lüb00]).

6. Fe₆₅Ni₃₅-Invar

6.1 Eigenschaften

1896 entdeckte Ch. E. Guillaume bei Untersuchungen zur thermischen Expansion an kubischflächenzentrierten (fcc) FeNi-Legierungen, daß bei Konzentration um Fe₆₅Ni₃₅ der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T)$ im Bereich um Raumtemperatur extrem klein und damit der Gitterparameter in etwa konstant „invariant“ ist [Gui97]. In Abb.6.1 sind die relative Volumenausdehnung $\Delta V/V$ und der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha = (1/V)(\Delta V/\Delta T)$ als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die schwarze Kurve entspricht einer Fe₆₅Ni₃₅ Invar-Legierung, die gestrichelte Linie einer nicht magnetischen Referenz mit normalem Grüneisen-Verhalten. Die Differenz in der Volumenausdehnung zwischen beiden Proben bezeichnet man als spontane Volumenausweitung („negative“ magnetostriction) durch den Invar-Effekt.

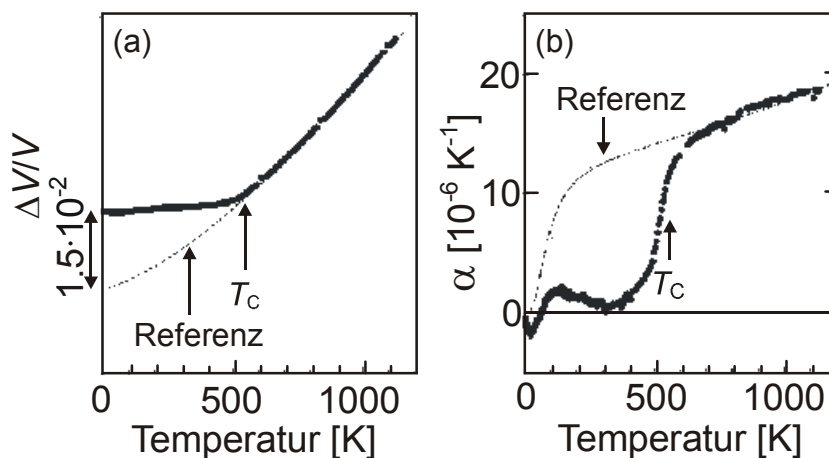


Abb.6.1: (a) Relative Volumenänderung $\Delta V/V$ und (b) dazugehöriger thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha(T)$ als Funktion der Temperatur für Fe₆₅Ni₃₅ im Vergleich zu einer nicht-magnetischen Referenz (gestrichelte Linie) nach [Was90].

1920 erhielt Ch. E. Guillaume den Nobelpreis für Physik für seine Entdeckungen auf dem Gebiet temperaturunabhängiger Eigenschaften von Legierungen, nicht zuletzt wegen der enormen technischen Bedeutung.

Schon bald zeigte sich, daß ein enger Zusammenhang zwischen dem Invar-Verhalten bestimmter Legierungen und deren magnetischen Eigenschaften besteht, denn oberhalb der Curie-Temperatur verschwinden die Invar-Eigenschaften. Weiterhin wurde festgestellt, daß Invar-Legierungen neben der thermischen Ausdehnung auch eine Reihe anderer Anomalien im Temperatur- und Druckverhalten zeigen, z.B. bei den

Gitterparametern, der Wärmekapazität, der Magnetisierung und den elastischen Eigenschaften.

Heute sind zahlreiche verschiedene Invar-Systeme mit unterschiedlichen Kristallstrukturen bekannt, sogar in amorphen Systemen wurde Invar-Verhalten beobachtet. Ein schöner Überblick über Invar-Systeme und deren Anwendungen findet sich in [Was93], eine ausführlichere Beschreibung in [Was90].

In den letzten 100 Jahren wurden über 20 verschiedene Modelle zur Erklärung des Invar-Verhaltens entwickelt. Von besonderer Bedeutung war und ist hierbei das phänomenologische 2γ -Zustands Modell von Weiss [Wei63]. Aus Daten der Gitterkonstanten und thermodynamischen Überlegungen folgerte er, daß γ -Fe in zwei verschiedenen Zuständen existieren kann: Einem ferromagnetischen, sog. "High-Spin" (HS)-Zustand mit großem Atomvolumen und einem großen magnetischen Moment von $2.87\mu_B$, und einem antiferromagnetischen "Low-Spin" (LS)-Zustand mit kleinem Atomvolumen und kleinem magnetischen Moment von $\cong 0.5\mu_B$. Weiterhin nahm er an, daß in FeNi-Legierungen der energetische Abstand zwischen den beiden Zuständen eine Funktion der Zusammensetzung sei und daß in Fe₆₅Ni₃₅ der HS-Zustand den Grundzustand bildet. Durch thermische Anregungen in den LS-Zustand könnte dann die „normale“ Gitterausdehnung kompensiert werden.

Nach einer theoretischen Arbeit von [SAJ99] beruht der Invar-Effekt auf einem kontinuierlichem Übergang von einer ferromagnetisch ausgerichteten HS-Konfiguration bei großem Atomvolumen zu einer zunehmend ungeordneten Spin-Anordnung bei kleiner werdendem Volumen.

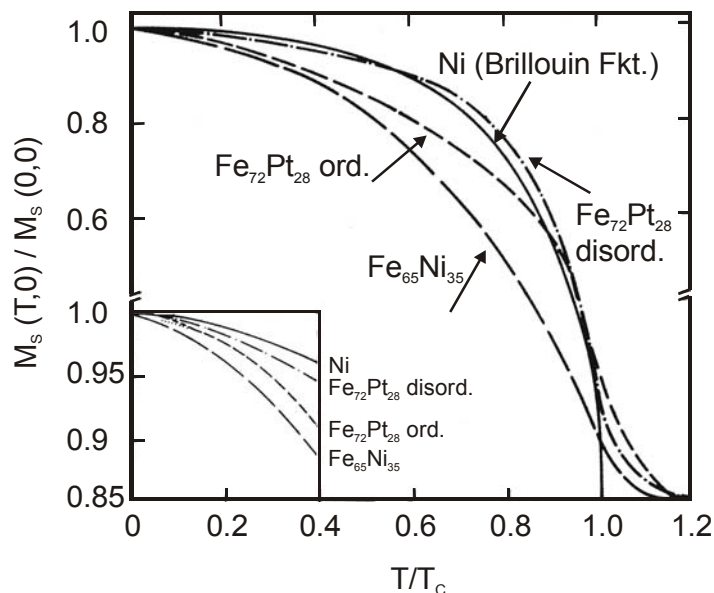


Abb.6.2: Relative spontane Magnetisierung als Funktion der relativen Temperatur für geordnete und ungeordnete Fe₇₂Pt₂₈ und Fe₆₅Ni₃₅ Invar-Legierungen. Die durchgezogene Kurve gibt die Brillouin-Funktion für reines Nickel an. Der Ausschnitt gibt das Verhalten bei tiefen Temperaturen in einem vergrößertem Maßstab wieder [Was90].

Der in Abb.6.2 dargestellte ungewöhnliche temperaturabhängige Verlauf der spontanen Magnetisierung (bzw. des magnetischen Moments) von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ und $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ gehört zu den charakteristischen Invar-Eigenschaften. Im Vergleich zu einem „normalen“ Ferromagneten nimmt die Magnetisierung in Invar-Systemen mit steigender Temperatur wesentlich schneller ab, was als Indiz für einen partiellen HS-LS Übergang gelten kann.

Die im folgenden beschriebenen Mössbauer-Experimente wurden an der klassischen Invar-Verbindung $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ durchgeführt. Betrachtet man die $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ Legierungsreihe, so treten die Invar-Eigenschaften nur in einem eng begrenzten Konzentrationsbereich auf. Durch die Anwendung von Druck ändern sich diese Verhältnisse, und es kann auch in $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ Legierungen mit größerem Ni-Anteil Invar-Verhalten induziert werden, wie z.B. durch temperatur- und druckabhängige XRD-Messungen an $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$, $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$ und $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ gezeigt wurde [DDA01].

6.2 Temperaturabhängige Messungen an $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$

Zunächst wurden die temperaturabhängigen magnetischen Eigenschaften der Legierung $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ bei Normaldruck mit „klassischer“ ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopie und mit ^{57}Fe -NFS im Temperaturbereich von 4.2 K bis 580 K bestimmt.

Die Experimente wurden an einer 1.1 μm dicken Folie durchgeführt, die zu 95% mit ^{57}Fe angereichert war. Die Mössbauer-Messungen zwischen 4.2 K und 295 K erfolgten in einem Kühlfinger-Kryostaten, wobei die Mössbauerquelle während der Experimente auf Raumtemperatur gehalten wurde. Die Messungen zwischen 295 K und 580 K wurden in einem Vakuum-Ofen durchgeführt, auch hier verblieb die Quelle auf 295 K. Die NFS-Experimente wurden an der ESRF simultan zu den in [Gie04] beschriebenen inelastischen Kernstreuungs-Experimenten (NIS) durchgeführt.

Bei der Mössbauer-Spektroskopie handelt es sich um eine „mikroskopische“ Meßmethode, das Mössbauerspektrum einer $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ Folie besteht aus einer Überlagerung der Beiträge aller ^{57}Fe -Atome mit ihren unterschiedlichen Umgebungen und damit unterschiedlichen Hyperfeinwechselwirkungen.

Bei einer ungeordneten Legierung handelt es sich um eine statistische Verteilung der verschiedenen Legierungspartner. In $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ mit fcc Struktur kann ein Fe-Atom zwischen 0 und 12 nächste Fe-Nachbarn haben. Die Wahrscheinlichkeit für N nächste Fe-Nachbarn wurde für $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ mit Hilfe einer Binominalverteilung bestimmt und ist in Abb.6.3 dargestellt. Die Umgebung des Fe-Atoms wirkt sich stark auf das spektroskopierte magnetische Hyperfeinfeld aus.

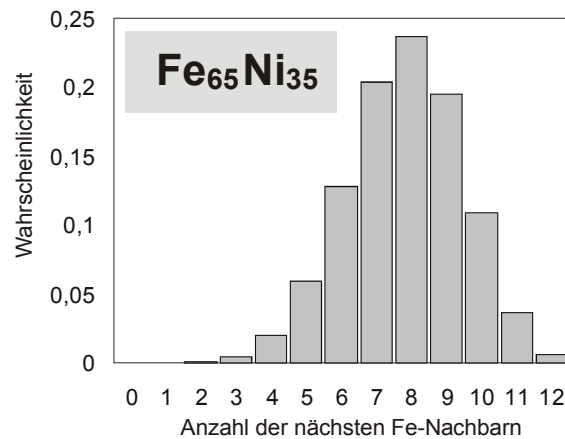


Abb.6.3: Die Wahrscheinlichkeit für ein Fe-Atom N nächste Fe-Nachbarn zu haben, berechnet mit Hilfe einer Binominalverteilung.

In der Abb.6.4 ist eine Auswahl der Mössbauerspektren bei Normaldruck im Temperaturbereich zwischen 4.2 K und 580 K dargestellt. Die Spektren stellen eine Überlagerung der Beiträge aller Fe-Atome mit ihren unterschiedlichen Hyperfeinfeldern dar, mit zunehmender Temperatur nimmt die magnetische Aufspaltung der verschiedenen Subspektren ab, es ändert sich auch eindeutig die spektrale Form der Subspektren und ihre relativen Intensitäten. Oberhalb von 533 K wird eine unmagnetische Linie beobachtet.

Zur Anpassung der Mössbauerspektren wurden folgende Annahmen gemacht:

Die verschiedenen Fe-Plätze mit ihren unterschiedlichen Umgebungen wurden mit bis zu vier Subspektren mit unterschiedlichem B_{hf} angepaßt. Zusätzlich konnte für jedes Subspektrum eine Lorentz-förmige Verteilung der Hyperfeinfeldern angenommen werden; diese bewirkt eine Verbreiterung der Linien in den jeweiligen Subspektren und kann somit die Verteilung der lokalen Momente für den jeweiligen Subplatz simulieren.

- Die Isomerieverschiebung sowie die “intrinsische” Linienbreite wurden für alle Subspektren gleichgesetzt, letztere auf 0.065 mm/s (HWHM) festgehalten.
- Dünne magnetische Folien bilden leicht eine Vorzugsorientierung der magnetischen Momente in der Folien-Ebene. Um diese magnetische Textur zu berücksichtigen, wurde ein Polarisationswinkel θ angepaßt. Dieser betrug für alle Subspektren und alle Temperaturen $\approx 70^\circ$ (mehr zu magnetischer Textur in [Str00]).
- Alle Spektren wurde mit Hilfe des Transmissionsintegrals für dicke Absorber angepaßt.

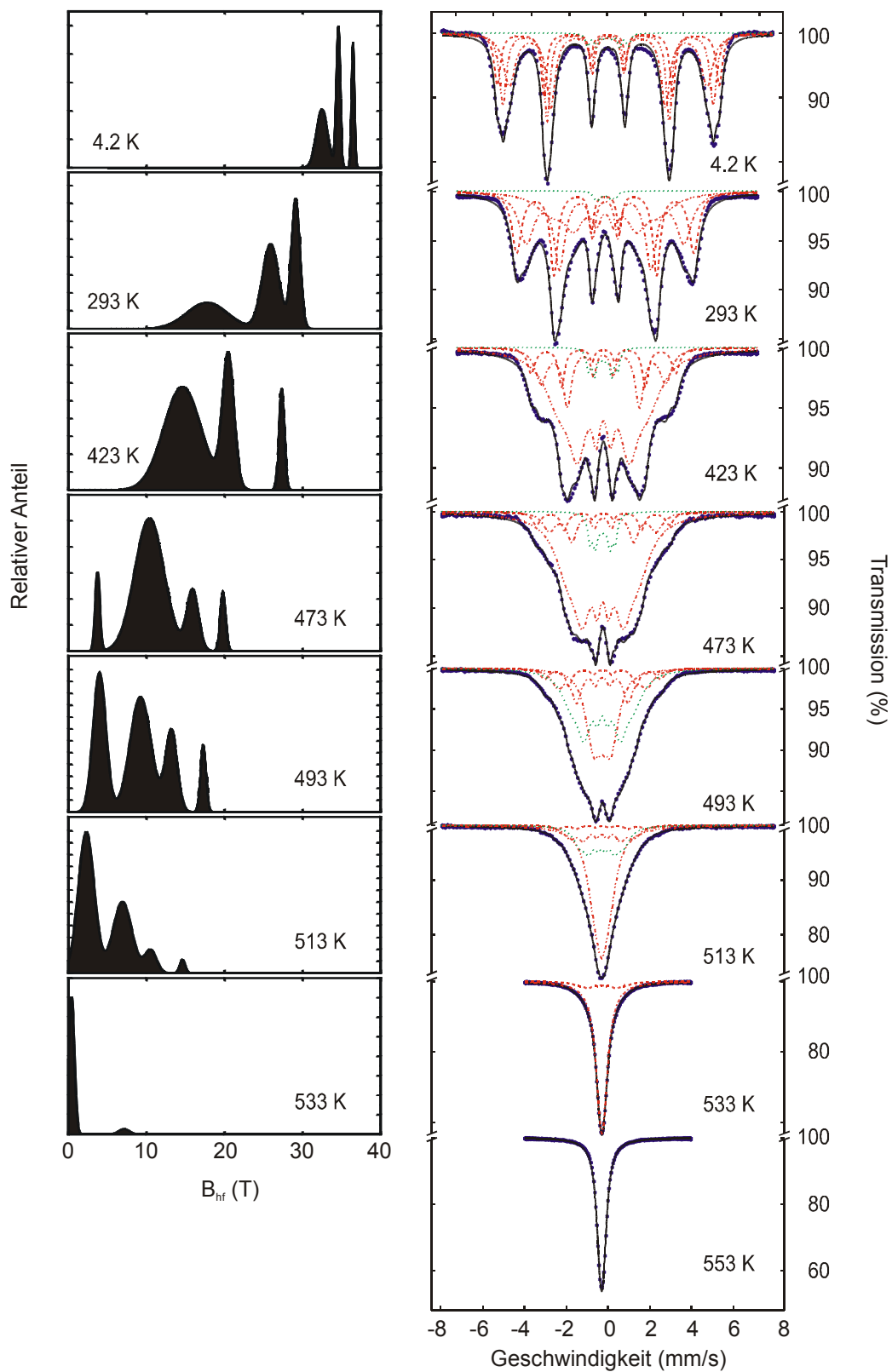


Abb.6.4: Mössbauerspektren von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Invar bei Normaldruck. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Anpassung mit Hyperfeinfeldverteilungen, wie sie in der linken Spalte dargestellt sind. Alle Spektren wurden mit dem Transmissionsintegral angepaßt.

- Die in der Anpassung ermittelten Parameter sind die Isomerieverschiebung, das magnetische Hyperfeinfeld des jeweiligen Subspektrums, ein Faktor für die magnetische Verbreiterung sowie das Intensitätsverhältnis der einzelnen Plätze zueinander.

In der linken Spalte in Abb.6.4 sind die aus den Mössbauerspektren ermittelten Hyperfeinfeldverteilungen aufgetragen. Die Breite der Felder wurde aus dem Faktor für die magnetische Feldverteilung ermittelt. Es ist deutlich zu erkennen, daß mit steigender Temperatur einerseits die Feldverteilungen breiter werden und sich andererseits ein partieller Übergang von Zuständen mit einem relativ großem Hyperfeinfeld (“High-Moment”, HM) zu Zuständen mit deutlich kleineren Feldern (“Low-Moment”, LM) abzeichnet.

Die ermittelten Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit einer NFS-Studie an Fe₆₅Ni₃₅ [BRB00].

In Abb.6.5 wurde das für die Fe₆₅Ni₃₅-Folie gemittelte magnetische Hyperfeinfeld B_{hf} und die Isomerieverschiebung S als Funktion der Temperatur aufgetragen. Der temperaturabhängige Verlauf des mittleren Hyperfeinfeldes ist in guter Übereinstimmung mit früheren Mössbauer-Studien und folgt der bekannten Magnetisierungskurve von Fe₆₅Ni₃₅ in Abb.6.2 [Was90]. Der Verlauf der Isomerieverschiebung spiegelt bis ca. 500 K im wesentlichen die thermische Rotverschiebung S_{SOD} (siehe Kapitel 2.2.4) wider, nach dem Durchlaufen der magnetischen Ordnungstemperatur T_C zeigt sich eine geringere Steigung, die auf eine beginnende thermische Expansion hinweisen könnte. Die ermittelte Ordnungstemperatur $T_C = 520(5)$ K stimmt gut mit früheren Ergebnissen überein [Was90].

Eine weitere Möglichkeit, magnetische Ordnungstemperaturen zu bestimmen, liefert eine Analyse der beiden nuklear-resonant gestreuten Intensitäten. In Abb.6.5 (c) wurde das Verhältnis der kohärenten, vorwärts-gestreuten Intensität zu der inkohärent, in alle Raumrichtungen gestreuten Intensität im Bereich um T_C aufgetragen. Dabei wurde die inkohärent-gestreuete Intensität durch eine senkrecht zur Strahlrichtung angebrachte APD detektiert. Bei Durchlaufen der magnetischen Ordnungstemperatur nimmt die vorwärts-gestreuete, kohärente Intensität von 296 Hz bei 486 K auf 2585 Hz bei 555 K stark zu, während die inkohärent-gestreuete Intensität von 4585 Hz auf 2418 Hz abnimmt. Die geringe vorwärts-gestreuete Intensität kurz unterhalb der magnetischen Ordnung (man beachte den betrachteten Temperaturbereich) wird dem schnellen Zerfall aufgrund starker Hyperfeinfeldverteilungen zugeschrieben (siehe in Abb.6.3 die entsprechenden Mössbauer-Spektren zwischen 473 K und 553 K). Wie in [SBP98] gezeigt wurde, führen starke Feldverteilungen wegen der größeren Linienbreite zu einem schnelleren Abfall der resonanten, vorwärts-gestreuten Intensität. Die Abnahme der inkohärent-gestreuten Zählrate resultiert einerseits aus der Abnahme des f-Faktors bei der resonanten Absorption und andererseits aus der Zunahme der kohärent-vorwärts-gestreuten Photonen (diese Intensität fehlt dann in der inkohärenten Zählrate).

Eine ähnliche Abhängigkeit der Zählraten für Fe₆₅Ni₃₅ wurde bei [BRL01] beobachtet.

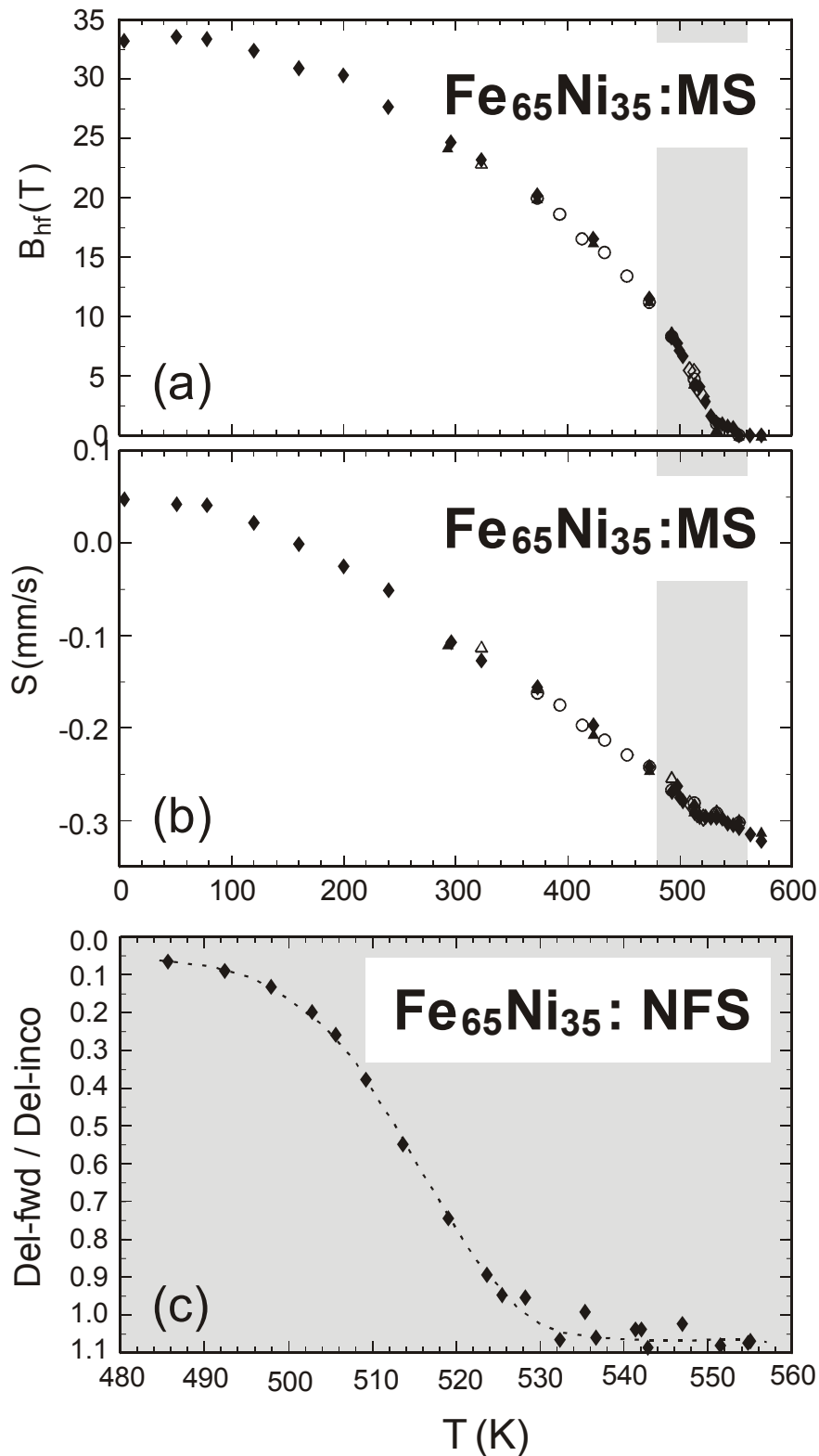


Abb.6.5: Magnetisches Hyperfeinfeld B_{hf} (a) und Isomerieverschiebung S (b) als Funktion der Temperatur. Beim Durchlaufen von T_{C} zeigt sich eine Anomalie in S . In Abb. (c) wurde das Verhältnis der verzögerten Intensitäten für kohärente Streuung und inkohärente Streuung im Bereich um T_{C} dargestellt. Wegen der starken Feldverteilungen ist die kohärente Zählrate unterhalb von T_{C} wesentlich geringer.

6.3 Druckabhängige Mössbauer- und NFS-Messungen an Fe₆₅Ni₃₅

Für die Hochdruck-Mössbauer-Untersuchungen wurde eine 1 µm dicke, zu 95% mit ⁵⁷Fe angereicherte Fe₆₅Ni₃₅-Folie in einer DAC präpariert. Der Durchmesser der Diamantstempel betrug 1 mm, der des Probenraums 400 µm. Als druckübertragendes Medium wurde eine Mischung aus Methanol/Ethanol verwendet, als Druckmarker diente Rubin. Die Druckbestimmung erfolgte nur bei Raumtemperatur. Zur Abdichtung des Probenraums wurde wegen der guten Kollimationseigenschaften Ta₉₀W₁₀ verwendet. Der maximal Druck betrug 15 GPa.

Die Mössbauerspektren wurden in einem Helium-Bad Kryostaten aufgenommen, wobei die Temperatur der Quelle immer der Temperatur der Probe entsprach. Der betrachtete Temperaturbereich erstreckte sich von 2 K bis 323 K. Die NFS-Spektren wurden simultan mit den in [Gie04] beschriebenen NIS-Spektren an Beamline ID22N an der ESRF in Grenoble aufgenommen.

In Abb.6.6 und Abb.6.7 ist eine Auswahl der Hochdruck-Mössbauerspektren bei 3.7, 5.5, 7.8 und 15.0 GPa und verschiedenen Temperaturen dargestellt. Im Vergleich mit den Normaldruck-Spektren zeigen auch diese Spektren bei tiefen Temperaturen größere Hyperfeinfeldverteilungen. Mit ansteigendem Druck wird eine zunehmende Unterdrückung der magnetischen Ordnung erreicht, bei 5.5 GPa wurde T_C auf 320(5) K, also knapp oberhalb Raumtemperatur, reduziert. Eine völlige Unterdrückung des magnetischen Moments, bzw. der magnetischen Ordnung gelang jedoch in dem betrachteten Druckbereich nicht, der LM-Zustand mit der vermuteten afm Ordnung [ASM88, AHM87] scheint über einen weiten Druckbereich relativ stabil zu sein. Ein ähnliches Verhalten für den LM-Bereich wurde auch bei Hochdruck-Mössbaueruntersuchungen von (geordnetem) Fe₇₂Pt₂₈ beobachtet [Zin94, AM89].

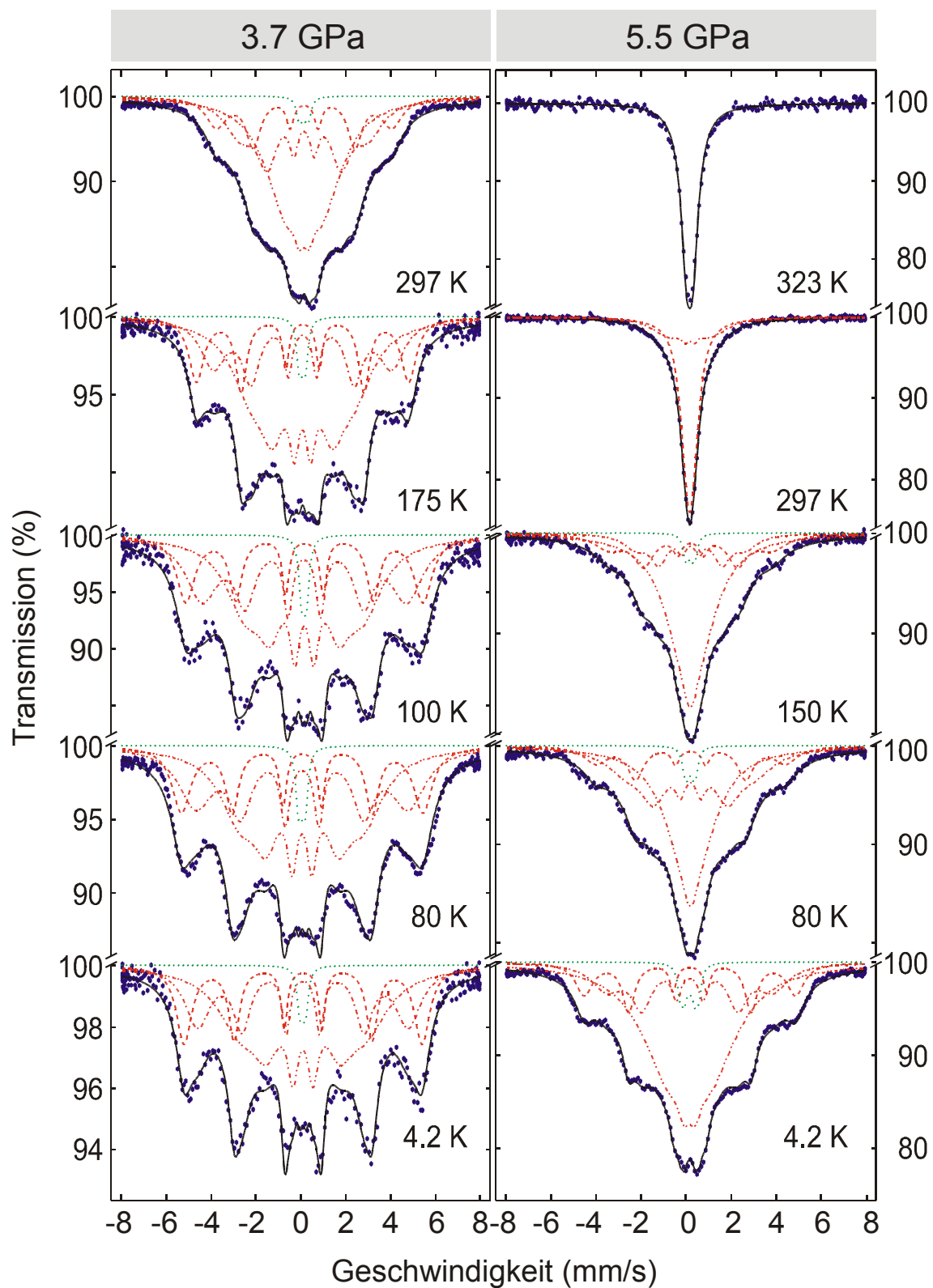


Abb.6.6: Temperaturabhängige ^{57}Fe -Mössbauerspektren von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ bei 3.7 GPa und 5.5 GPa. Zur Simulation von Hyperfeinfeldverteilungen wurden die Spektren mit bis zu 4 Subspektren angepaßt.

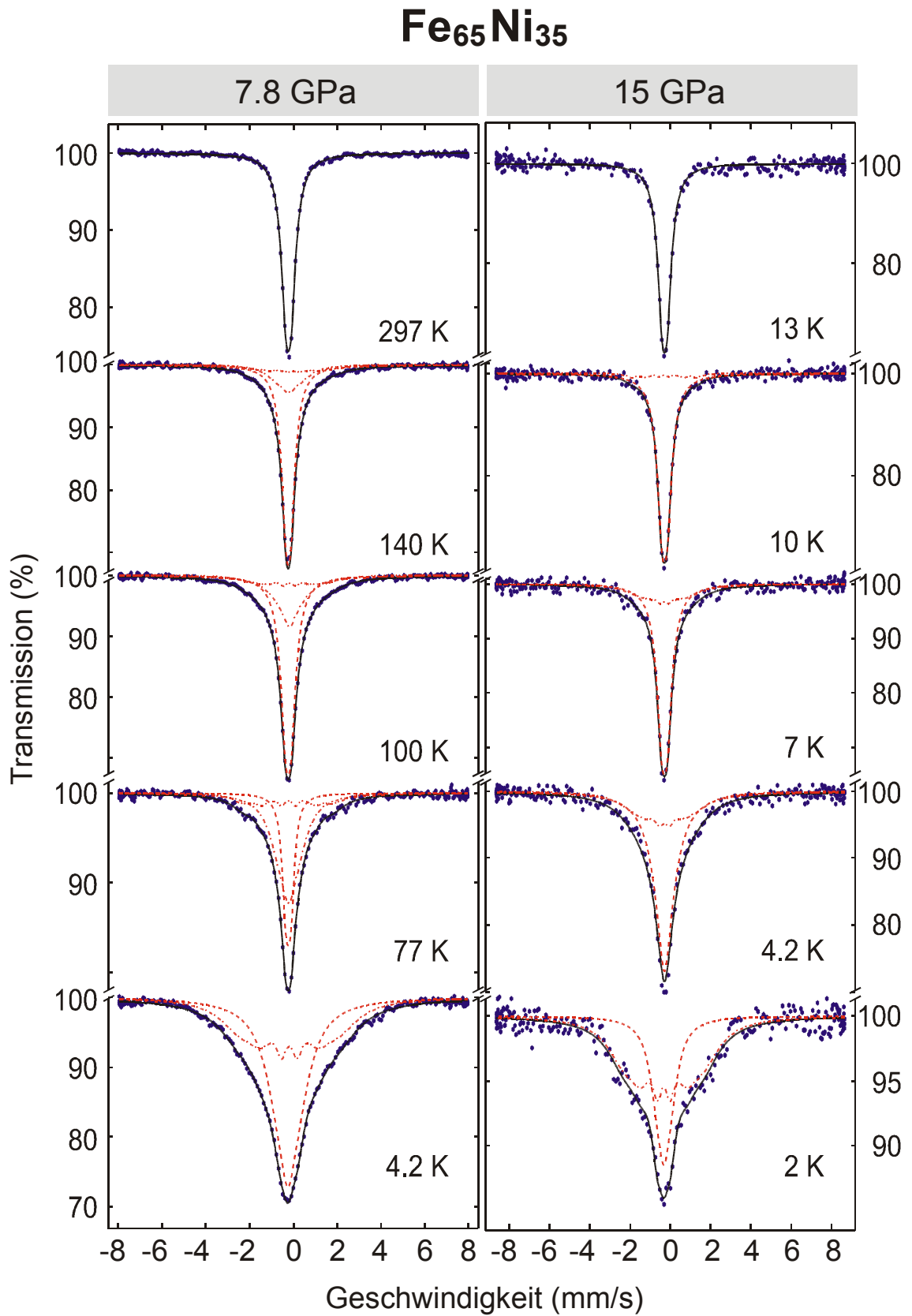


Abb.6.7: ^{57}Fe -Mössbauerspektren bei 7.8 GPa und 15 GPa. Bei 15 GPa wurde die Temperatur durch Abpumpen von Helium bis auf 2 K reduziert.

Die Anpassungen der Hochdruck-Spektren erfolgte unter den selben Annahmen, die zur Anpassung der Mössbauerspektren bei Normaldruck gemacht wurden.

Wie schon in Kapitel 5 beschrieben, eignet sich die NFS-Methode besonders gut zur Bestimmung magnetischer Ordnungstemperaturen. In Abb.6.8 sind NFS-Spektren von $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ bei verschiedenen Drücken und Raumtemperatur dargestellt. Die Spektren zwischen 0 und 3 GPa zeigen eine komplexe Schwebungsstruktur, die einer Überlagerung verschiedener Hyperfeinfeldverteilung zugeordnet wird. Die Spektren bei 3.1 GPa und 3.5 GPa entsprechen einer kohärenten Überlagerung der Streuantworten von magnetisch geordneten Fe-Atomen im HM- und im LM-Zustand, und solchen die bereits nicht mehr magnetisch geordnet sind. Das Spektrum bei 5.3 GPa zeigt hier das Verschwinden der magnetischen Ordnung. Die starke Modulation der Spektren bei 5.3 GPa und höheren Drücken spiegelt die Größe der effektiven Dicke des unmagnetischen Absorbers wider ("Bessel-Beats").

In der linken Spalte sind NFS-Spektren nach Druckerhöhung dargestellt (Belasten), in der rechten Spalte Spektren nach Druckreduzierung (Entlasten). Beim Entlasten wird bei den unmagnetischen Spektren aufgrund der Änderungen des f-Faktors [Gie04] eine Verschiebung der Bessel-Minima zu größeren Zeiten beobachtet, was der beobachteten Abnahme des f-Faktors entspricht. Beim Belasten wird die Zunahme des f-Faktors durch eine unter Druck dünner werdende $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Folie kompensiert.

In Abb.6.9 wurden die aus den Mössbauerspektren erhaltenen, über alle Subspektren gemittelten Werte für das mittlere Hyperfeinfeld B_{hf} für verschiedene Drücke als Funktion der Temperatur aufgetragen. Der obere Teil der Darstellung zeigt die Variation des mittleren Hyperfeinfeldes B_{hf} zwischen 0 und 9 GPa. Der grau unterlegte Bereich wurde für den unteren Teil der Abbildung vergrößert, dort wurde der B_{hf} -Verlauf für 12.7 GPa und 15.0 GPa eingetragen.

Die druckabhängige Variation des mittleren Hyperfeinfeldes B_{hf} und der magnetischen Ordnungstemperatur ist in Abb.6.10 dargestellt. Aus dem Verlauf der Parameter kann auf einen HM \rightarrow LM Übergang zwischen 7.5 GPa und 10 GPa geschlossen werden. In diesem Druckbereich verschwinden auch die mit den Invar-Eigenschaften verknüpften Anomalien in den mit NIS gemessenen Phononenzustandsdichten der selben Probe [Gie04].

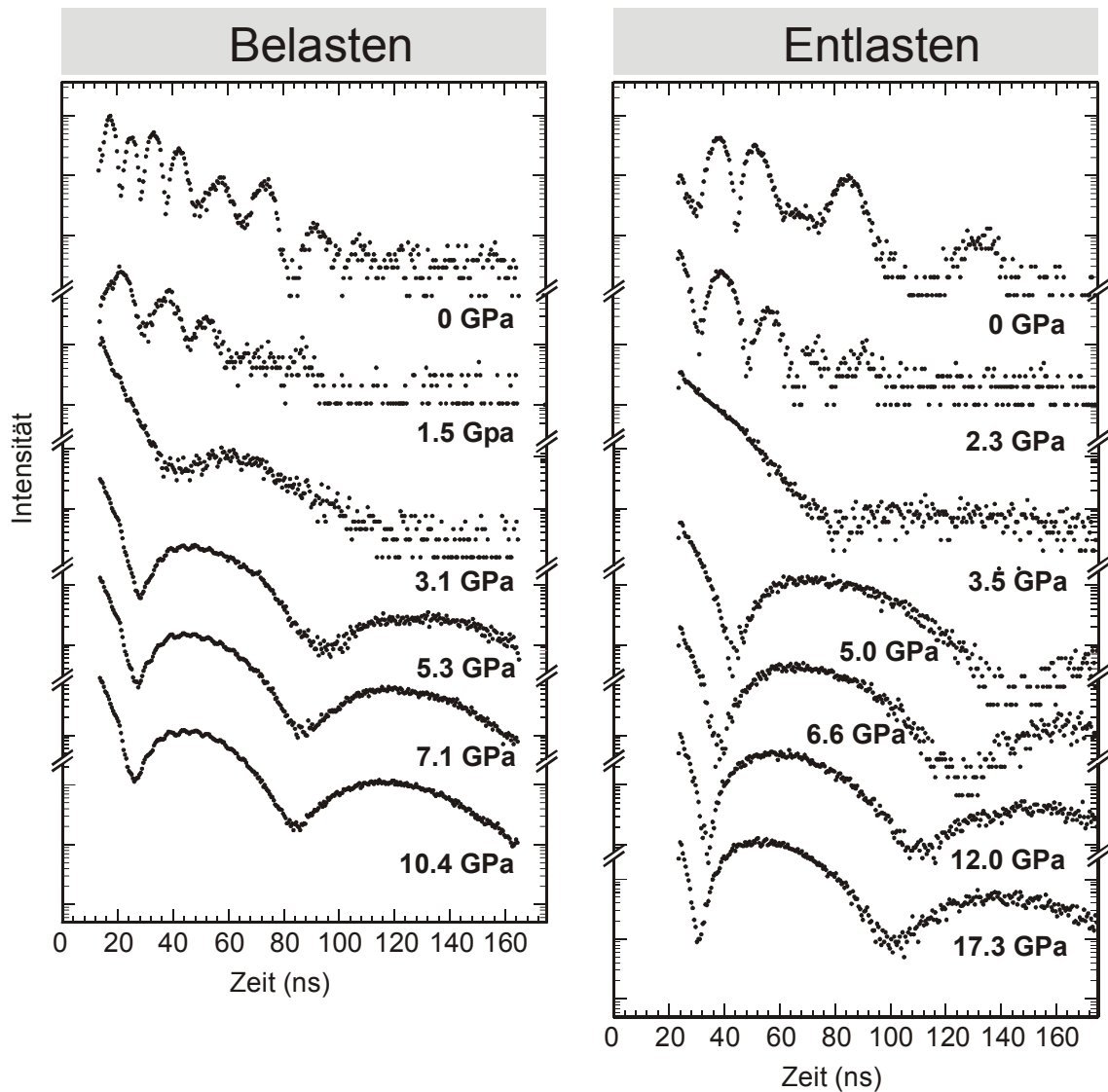
$\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ 

Abb.6.8: ^{57}Fe -NFS-Spektren bei 295 K für Druck-Erhöhung (links) und Druck-Reduzierung (rechts). Das Spektrum bei 5.3 GPa zeigt das Verschwinden der magnetischen Ordnung, oberhalb von 5.3 GPa entspricht die Modulation der unmagnetischen Spektren der effektiven Dicke des Absorbers. Die Verschiebung der Bessel-Minima beim Entlasten entspricht der Variation des f-Faktors, beim Belasten wird dieser Effekt durch die dünner werdende $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ -Folie kompensiert.

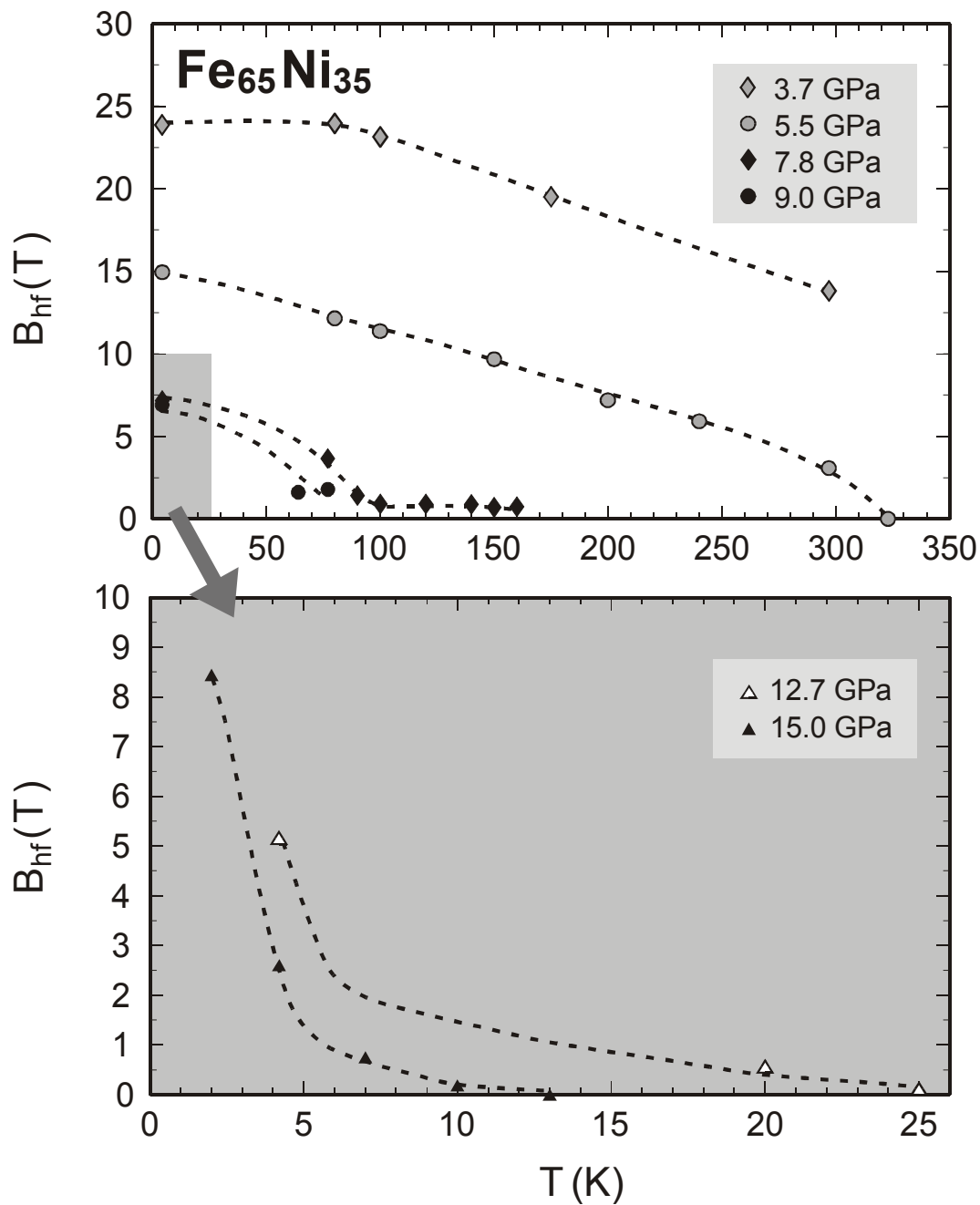


Abb.6.9: Gemittelttes magnetisches Hyperfeinfeld B_{hf} als Funktion der Temperatur für verschiedene Drücke. In der unteren Abbildung wurde der grau markierte Bereich vergrößert dargestellt.

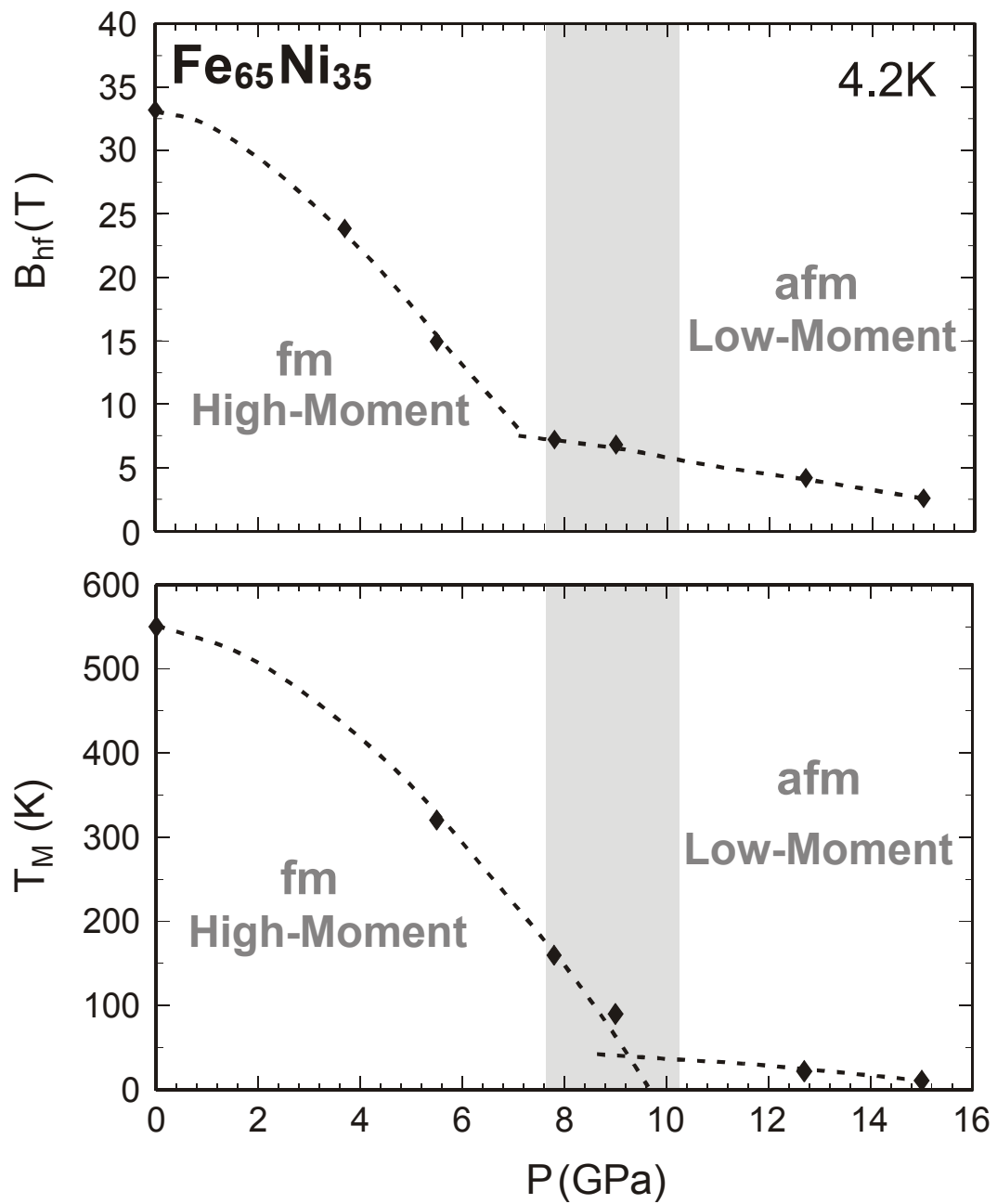


Abb.6.10: Mittleres magnetisches Hyperfeinfeld B_{hf} und magnetische Ordnungstemperatur T_M als Funktion des Drucks. Im Bereich zwischen 7.5 GPa und 10 GPa zeichnet sich ein High-Moment \rightarrow Low-Moment Übergang ab.

7. Zusammenfassung

Die auf dem Mössbauereffekt basierende Methode der nuklearen Vorwärtsstreuung (nuclear forward scattering = NFS) von Synchrotronstrahlung wurde zur Spektroskopie von Hyperfeinwechselwirkungen und zur Bestimmung von magnetischen Ordnungstemperaturen eingesetzt. Der Vorteil dieser Methode liegt eindeutig in den Eigenschaften der Synchrotronstrahlung begründet, so können aufgrund der guten Fokussierung auch sehr kleine Probenvolumina sehr effektiv untersucht werden. Damit gelang es beispielsweise, Eu-Verbindungen unter sehr hohen Drücken zu untersuchen, die der konventionellen ^{151}Eu -Mössbauerspektroskopie mit radioaktiven Quellen nicht zugänglich gewesen wären.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften von Systemen mit unterschiedlichen Formen des Magnetismus als Funktion von Druck und Temperatur untersucht: (i) Die Eu(II)-Chalkogenide EuX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) als Modellsysteme für Heisenberg-Magnetismus mit lokalisierten 4f-Momenten, und (ii) intermetallische Verbindungen mit (delokalisierten) Fe-Bandmomenten, hier die Laves-Phasen RFe_2 ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Sc}$) und das klassische Invar-System $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$. Die magnetischen Untersuchungen wurden mit der schon erwähnten nuklearen Vorwärtsstreuung von Synchrotronstrahlung der Mössbauerisotope Eu-151 und Fe-57 an der ESRF (Grenoble) durchgeführt, ergänzt durch Untersuchungen mit dem klassischen Mössbauereffekt. Zusätzlich wurde die Variation der Gitterparameter der untersuchten Systeme mit energiedispersiver Hochdruck-Röntgenbeugung am HASYLAB (Hamburg) vermessen.

Die Untersuchungen an den Eu(II)-Chalkogeniden konzentrierten sich im wesentlichen auf ihre Hochdruckphasen vom CsCl-Typ, wobei es hier erstmals gelang die Systematik der magnetischen und elektronischen Eigenschaften in der CsCl-Phase für EuS, EuSe und EuTe aufzuzeigen. Herausragendes Ergebnis war dabei die starke Zunahme der ferromagnetischen Ordnungstemperaturen, so für EuS von 16.6 K in der NaCl-Struktur bis zu 290 K bei 88 GPa in der CsCl-Struktur. Interessant hier auch die im Vergleich zur NaCl-Struktur ungewöhnlich niedrigen und unter Druck zunächst leicht abnehmenden magnetischen Hyperfeinfelder, die auf eine Änderung der beiden für den Magnetismus verantwortlichen Austauschwechselwirkungen, J_1 und J_2 , hinweisen. Für EuS, wo die höchsten Drücke von 88 GPa erreicht wurden, tritt oberhalb von 50 GPa ein neuartiges Verhalten der magnetischen Hyperfeinfelder und der Isomerieverschiebung auf. Obwohl die Variation der Isomerieverschiebung in diesem Bereich zunächst auf eine gemischte Valenz des Eu-Ions hindeutet, wurde die dafür charakteristische Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung nicht beobachtet. In Verbindung mit dem starken Anstieg des magnetischen Hyperfeinfeldes kann auf eine f-p Hybridisierung der Eu-4f-Schale mit den p-Orbitalen des Schwefels geschlossen werden. Im Verlauf der magnetischen Ordnungstemperatur deutet sich für EuS ab etwa 80 GPa eine Sättigung an, die auf eine beginnende Destabilisierung des

magnetischen Zustandes hindeuten könnte. Zur Klärung sind weitere Messungen bei noch höheren Drücken erforderlich, die für Mai 2004 an der ERSF (Grenoble) anstehen; außerdem soll hier die Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung genauer untersucht werden. Weiterhin soll zur Vervollständigung des magnetischen Phasendiagramms der Europium(II)-Chalcogenide der Magnetismus von EuO in der CsCl-Struktur studiert werden.

Einige der magnetischen Laves-Phasen RFe_2 zeigen ein sehr interessantes Verhalten bzgl. ihrer magnetischen Ordnungstemperaturen T_C , diese steigen für $LuFe_2$ und $ScFe_2$ bei kleiner werdendem Gitterparameter zunächst an und fallen erst dann steil ab, obwohl das magnetische Fe-Moment über den gesamten Bereich kontinuierlich abnimmt. Zur genauen Bestimmung der Ordnungstemperaturen in $LuFe_2$ und $ScFe_2$ wurde hier die ^{57}Fe -NFS-Methode simultan bei hohen Temperaturen *und* hohen Drücken eingesetzt. In diesem Zusammenhang wurde eine neue effektive Methode zur Bestimmung von magnetischen Ordnungstemperaturen entwickelt, die auf charakteristischen Merkmalen der NFS Spektren bei Verlust der magnetischen Ordnung beruht. Der ungewöhnliche Verlauf der magnetischen Ordnungstemperaturen als Funktion der interatomaren Fe-Fe Abstände wurde mit Hilfe des Wohlfarth-Modells für itineranten Magnetismus diskutiert.

Die klassische Invar-Verbindung $Fe_{65}Ni_{35}$ wurde mit Hilfe konventioneller ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopie und ^{57}Fe -NFS in einem weiten Temperaturbereich und Drücken bis 15 GPa untersucht. Dabei wurde im Einklang mit Messungen der Phononenzustandsdichte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Invar-Verhalten (anomal kleiner thermischer Ausdehnungskoeffizient) und dem Magnetismus festgestellt. Aus der Variation der Hyperfeinfelder und der magnetischen Ordnungstemperatur kann in dem Druckbereich, in dem die Invar-Eigenschaften verschwinden, ein "high-moment" \rightarrow "low-moment" Übergang des Fe-Moments beobachtet werden.

8. Datentabellen

| EuTe | | | | | | | | | |
|---------|----------|------------------|------------|------------------------|----------------------------|---|--------------------|---------------|--|
| p (GPa) | Struktur | V/V ₀ | Eu-Eu (pm) | S _{IS} (mm/s) | B _{hf} bei 4K (T) | B _{hf} bei 4K (T) B _{ext} = 1T | T _M (K) | Meßzeit | |
| 0 | NaCl | 1 | 465.98 | -11.834 | -25.72 | - | - | April 1999 | |
| 8 | NaCl | 0.8569 | 442.60 | -11.05 | -25.5 | - | - | | |
| 15 | NaCl | 0.7845 | 429.77 | -10.275 | - | - | - | | |
| 15 | CsCl | 0.7152 | 371.26 | -10.95 | - | - | - | | |
| 18 | CsCl | 0.6960 | 367.90 | - | -25.0 | - | 65(5) | | |
| 20 | CsCl | 0.6834 | 365.66 | -10.25 | - | - | - | | |
| 22 | CsCl | 0.6722 | 363.66 | -10.143 | -22.0 | -22.5 | 95(5) | | |
| EuSe | | | | | | | | | |
| p (GPa) | Struktur | V/V ₀ | Eu-Eu (pm) | S _{IS} (mm/s) | B _{hf} bei 4K (T) | B _{hf} bei 4K (T) B _{ext} = 2T | T _M (K) | Meßzeit | |
| 13 | NaCl | 0.8227 | 410.65 | -10.29 | 1 x -38.8 | -39.2 | 57(5) | Mai 2003 | |
| 13 | CsCl | 0.7076 | 335.61 | - | 0.38 x -22.4 | - | - | | |
| 25 | CsCl | 0.6708 | 341.79 | -10.0 | -22.4 | -23.4 | 111(5) | | |
| 36 | CsCl | 0.6278 | 334.32 | -9.66 | -21.8 | -23.2 | 155(7) | | |
| 43 | CsCl | 0.6049 | 330.20 | -9.36 | -20.9 | -22.5 | 160(5) | | |
| 48 | CsCl | 0.5901 | 327.49 | -8.66 | -20.2 | - | 183(3) | | |

EuS

| p (GPa) | Struktur | V/V ₀ | Eu-Eu (pm) | S _{is} (mm/s) | B _{hr} bei 4K (T) | B _{hr} bei 4K (T) B _{ext} = 2T | T _m (K) | Meßzeit |
|---------|--------------|------------------|------------------|------------------------|----------------------------|---|--------------------|-----------------|
| 20 | CsCl | 0.7076 | 335.61 | -10.40 | 0.64 x -23.34 | 0.13 x -20.8 | - | April 1999 |
| 20 | NaCl | 0.7807 | 389.92 | - | 1 x -42.57 | 1 x -37.6 | - | |
| 24 | CsCl | 0.6860 | 332.18 | -10.04 | -22.93 | - | - | Februar 2003 |
| 28 | CsCl | 0.6678 | 329.20 | -9.77 | -20.94 | - | 127(5) | |
| 32 | CsCl | 0.6520 | 326.58 | -9.80 | -20.88 | - | 128(5) | |
| 40 | CsCl | 0.6256 | 322.12 | -9.37 | -20.43 | - | 159(5) | |
| 48 | CsCl | 0.6041 | 318.39 | -8.84 | -20.3 | - | 180(7) | |
| 24 | CsCl NaCl | 0.6860 0.7537 | 332.18 384.63 | - -9.26 | -21.06 - | -22.5 - | 121(10) - | |
| 61 | CsCl | 0.5760 | 313.38 | -5.80 | -23.43 | -24.6 | 224(4) | Mai 2003 |
| 70 | CsCl | 0.5601 | 310.45 | -4.86 | -26.87 | - | 256(5) | |
| 80 | CsCl | 0.5446 | 307.58 | -3.60 | -30.0 | - | 275(8) | |
| 88 | CsCl | 0.5337 | 305.50 | -3.00 | -32.3 | - | 290(5) | |
| 14 | NaCl | 0.8283 | 396.93 | -10.36 | - | - | - | |
| 16 | NaCl | 0.8113 | 394.19 | -10.07 | -39.52 | - | - | Oktober 2003 |
| 17 | NaCl | 0.8033 | 392.89 | -9.79 | -40.45 | - | - | |
| 80 | CsCl | 0.5446 | 307.58 | -3.89 | -28.9 | - | 280(5) | |

Literaturverzeichnis

- [ADM86] J.G.M. Armitage, T. Dumelow, R.H. Mitchell, P.C. Riedi, J.S. Abell, P. Mohn, K. Schwarz, "*Pressure Dependence of the Magnetisation of YFe_2 and $ZrFe_2$: Computation and Experiment*", J. Phys. F: Met. Phys. **16**, L141 (1986)
- [AHM87] M.M. Abd-Elmeguid, U. Hobuss, H. Micklitz, B. Huck, J. Hesse, "*Nature of the magnetic ground state in Fe-Ni Invar alloys*", Phys. Rev. B **35**, 4796 (1987)
- [AM89] M.M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, "*Observation of a pressure-induced collapse of the Fe magnetic moment in the strong itinerant ferromagnet $Fe_{72}Pt_{28}$* ", Phys. Rev. B **40**, 7395 (1989)
- [ASM88] M.M. Abd-Elmeguid, B. Schleede, H. Micklitz, "*Pressure-induced antiferromagnetism in fcc Fe-Ni Invar alloys*", J. Man. Magn. Mat. **72**, 253 (1988)
- [ASZ85] M.M. Abd-Elmeguid, Ch. Sauer, W. Zinn, "*Pressure-Induced Valence Change of Eu in $Eu(Pd_{0.8}Au_{0.2})_2Si_2$: Collapse of Magnetic Order*", Phys. Rev. Lett. **55**, 2467 (1985)
- [AT90] M.M. Abd-Elmeguid, R.D. Taylor, "*Onset of valence and magnetic instabilities in the ferromagnetic semiconductor EuO at high pressures*", Phys. Rev. B **42**, 1048 (1990)
- [Bar95] A.Q.R. Baron, "*Report on the X-ray Efficiency and Time Response of a 1cm^2 Reach Through Avalanche Diode*", Nucl. Instr. Meth. A **352**, 665 (1995)
- [Bar99] A.Q.R. Baron, "*Transverse Coherence in Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation*, in: *Nuclear Scattering of Synchrotron Radiation: Principles and Applications*", (Edited by E. Gerdau, H. de Waard), Baltzer (1999)
- [BB73] M. Brouha, K.H. Buschow, "*Pressure Dependence of the Curie Temperature of Intermetallic Compounds of Iron and Rare-Earth Elements, Th and Zr*", J. Appl. Phys. **44**, 1813 (1973)
- [BBM74] M. Brouha, K.H. Buschow, A.R. Miedema, "*Magneto-Volume Effects in Rare-Earth Transition Metal Intermetallics*", IEEE Trans. Mag. **10**, 182 (1974)
- [BCG96] A.Q.R. Baron, A.I. Chumakov, H.F. Grünsteudel, H. Grünsteudel, L. Niesen, R. Ruffer, "*Transverse X-ray Coherence in Nuclear Scattering of Synchrotron Radiation*", Phys. Rev. Lett. **77**, 4808 (1996)

- [BCK90] E. Burzo, A. Chelkowski, H. Kirchmayr, "*Compounds of Rare Earth Elements and 3d Elements*" in "*Landolt Börnstein New Series III: Magnetic properties of rare earth elements, alloys and compounds*", Volume 19d2, Springer, Berlin (1990)
- [BD76] K.H.J. Buschow, A.M. van Diepen, "*Effect of Hydrogen Absorption on the Magnetic Properties of YFe_2 and $GdFe_2$* ", Solid State Commun. **19**, 79 (1976)
- [BDO92] P.J. Brown, J. Deportes, B. Ouladdiaf, "*Magnetic structure of the Laves phase compound $TiFe_2$* ", J. Phys. Condens. Matter **4**, 10015 (1992)
- [Ber94] U. Bergmann, "*Resonant Nuclear Scattering Using Synchrotron Radiation*", PhD thesis, State University of New York at Stony Brook (1994)
- [BKN78] E.R. Bauminger, G.M. Kalvius, I. Nowik, "*Isomer shifts in the rare earth*" in "*Mössbauer Isomer Shifts*", (Edited by K.K. Shenoy, F.E. Wagner), North Holland, Amsterdam, 663 (1978)
- [Böh93] R. Böhler, "*Temperatures in Earth's Core from Melting-Point Measurements of Iron at High Static Pressures*", Nature **363**, 534 (1993)
- [BRB00] A. Bernhard, R. Röhlberger, E. Burkel, "*Temperature Dependence of Magnetic Hyperfine Field Distributions in Fe-Ni-Invar*", HASYLAB Jahresbericht, 967 (2000)
- [BRL01] H. Bremers, R. Ruffer, O. Leupold, A.I. Chumakov, "*Phonon Density of States of $Fe_{65}Ni_{35}$ -Invar Determined by Nuclear Inelastic Scattering*", Hyp. Int. C, Vol.5, 115 (2002)
- [BSH04] A. Barla, J.P. Sanchez, Y. Haga, G. Lapertot, B.P. Doyle, O. Leupold, R. Ruffer, M.M. Abd-Elmeguid, R. Lengsdorf, J. Flouquet, "*Pressure-Induced Magnetic Order in Golden SmS* ", Phys. Rev. Lett. **92**, 066401-1 (2004)
- [BSH92] U.v. Bürck, D.P. Siddons, J.B. Hastings, U. Bergmann, R. Hollatz, "*Nuclear Forward Scattering of Synchrotron Radiation*", Phys. Rev. B, **46**, 6207 (1992)
- [Bun92] C. Bungenstock, "*Fluoreszenzmessungen an Nd^{3+} und Eu^{3+} in $GdCl_3$ unter Druck*", Diplomarbeit, Universität Paderborn (1992)
- [Byk76] N. Bykovetz, " *Sn^{2+} Transferred Hyperfine Fields in the Europium Monochalcogenides doped with Tin Monochalcogenides*", Solid State Com. **18**, 143 (1976)
- [CAM98] M. Chefki, M.M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, C. Huhnt, W. Schlabitz, M. Reehuis, W. Jeitschko, "*Pressure-induced Transition of the Sublattice Magnetization in $EuCo_2P_2$: Change from Local Moment $Eu(4f)$ to Itinerant $Co(3d)$ Magnetism*", Phys. Rev. Lett. **80**, 802 (1998)
- [CSV96] A.L. Cornelius, J.S. Schilling, O. Vogt, K. Mattenberger, U. Benedict, "*High-pressure susceptibility studies on the ferromagnetic uranium monochalcogenides US , USe , UTe* ", J. Magn Magn. Mat. **161**, 169 (1996)

- [Cur95] P. Curie, "*Propriétés Magnétiques des Corps à Diverses Températures*", Ann. Chim. Phys, 7^e Série, **5**, 289 (1895)
- [DDA01] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, I.A. Abrikosov, M. Vennström, F. Westmann, S. Carlson, M. van Schilfgaarde, B. Johansson, "*Pressure-Induced Invar Effect in Fe-Ni Alloys*", Phys. Rev. Lett. **86**, 4851 (2001)
- [Dir29] P.A.M. Dirac, "*Quantum Mechanics of Many-Electron Systems*", Proc. Roy. Soc. A **123**, 714 (1929)
- [DRM86] T. Dumelow, P.C. Riedi, P. Mohn, K. Schwarz, Y. Yamada, "*Pressure Dependence of the Hyperfine Field of YFe₂ and ZrFe₂*", J. Magn. Magn. Mat. **54-57**, 1081 (1986)
- [EGL47] F.R. Elder, A.M. Gurewitsch, R.V. Langmuir, H.C. Pollock, "*Radiation from Electrons in a Synchrotron*", Phys. Rev. **71**, 829 (1947)
- [EN86] V. Eyert, W. Nolting, "*Influence of valence instabilities on the Curie-temperature of ferromagnetic 4f-systems*", Solid State Com. **60**, 905 (1986)
- [ESR92] ESRF, *Annual Report* (1992)
- [FCF98] A.K. Freund, F. Comin, J.L. Hazemann, R. Hustache, B. Jenninger, K. Lieb, M. Pierre, "*Performances of various types of benders for sagittally focusing crystals on ESRF synchrotron beamlines*", Proc.SPIE **3448**, 144 (1998)
- [Fre72] A.J. Freeman in "*Magnetic Properties of Rare Earth Metals*", Edited by R.J. Elliot, Plenum Press, New York, 245 (1972)
- [Fri01] T. Friedmann, „*Magnetische und strukturelle Eigenschaften von LuFe₂ und verwandten Systemen unter hohem Druck*“, Diplomarbeit, Universität Paderborn (2001)
- [Gie00] H.J. Giefers, persönliche Mitteilungen
- [Gie04] H.J. Giefers, "*Unelastische Kernstreuung zur Untersuchung der Gitterdynamik in Eisen, Eisen-Invar-Systemen und Zinnmonoxid unter hohem Druck*", Dissertation, Universität Paderborn (2004)
- [GM97] I.N. Goncharenko, I. Mirebeau, "*Magnetic order in EuTe under pressures up to 17 GPa: A neutron study*", Europhys. Lett. **37**, 633 (1997)
- [GM98] I.N. Goncharenko, I. Mirebeau, "*Ferromagnetic Interactions in EuS and EuSe Studied by Neutron Diffraction at Pressures up to 20.5 GPa*", Phys. Rev. Lett. **5**, 1082 (1998)
- [GMO00] I.N. Goncharenko, I. Mirebeau, A. Ochiai, "*Magnetic neutron diffraction under pressures up to 43 GPa. Study of the EuX and GdX Compounds*", Hyp. Int. **128**, 225 (2000)
- [Gon81] U. Gonser, "*Mössbauer Spectroscopy II- The Exotic Side of the Method*", Springer Berlin (1981)

- [Goo66] J.B. Goodenough, *"Magnetism and the Chemical Bond"*, J. Wiley & Sons, New York (1966)
- [GPM93] A. Gleissner, W. Potzel, J. Moser, G.M. Kalvius, *"EuAl₂ at Pressures up to 41 GPa: A Localized Magnet Exhibiting Highly Nonlinear Electronic Effects"*, Phys. Rev. Lett. **70**, 2032 (1993)
- [Grü97] H. F. Grünsteudel, *"Der α -/ ε -Übergang in Eisen als Beispiel für nukleare Vorwärtsstreuung von Synchrotronstrahlung an Proben unter hohem Druck"*, Dissertation, Universität Paderborn (1997)
- [GRW85] E. Gerdau, R. Rüffer, H. Winkler, W. Tolksdorf, C.P. Klages, J.P. Hannon, *"Nuclear Bragg Diffraction of Synchrotron Radiation in Yttrium Iron Garnet"*, Phys. Rev. Lett. **54**(8), 835 (1985)
- [GSW98] H. Giefers, M. Strecker, G. Wortmann, K. Attenkofer, J. Przewoznik, A. Fontaine, F. Baudelet, *"XMCD of Gd Garnets and Laves Phases Under High Pressure"*, ESRF Report HE-371 (1998)
- [Gui97] Ch.E. Guillaume, *"Recherches sur les aciers au nickel. Dilatation aux températures élevées: résistance électrique"*, C. R. Acad. Sci. **125**, 235 (1897)
- [HBD95] S. Heathman, T. Le Bihan, S. Darracq, C. Abraham, D.J.A. De Ridder, U. Benedict, *"High pressure behaviour of TmTe and EuO"*, Journal of Alloys and Compounds **230**, 89 (1995)
- [Hei28] W. Heisenberg, *"Zur Theorie des Ferromagnetismus"*, Z. Phys. **49**, 619 (1928)
- [Hes97] H.-J. Hesse, *"Hochdruckuntersuchungen zur Eu-Valenz in intermetallischen EuM₂Ge₂-Systemen (M = Ni, Pd, Pt)"*, Dissertation, Universität Paderborn (1997)
- [Hol02] W.B. Holzapfel, *"Refinement of the Ruby Luminescence Pressure Scale"*, J. Appl. Phys. **93**, 1813 (2003)
- [HSB91] J.B. Hastings, D.P. Siddons, U. van Bürck, R. Hollatz, U. Bergmann, *"Mössbauer Spectroscopy Using Synchrotron Radiation"*, Phys. Rev. Lett. **66**(6), 770 (1991)
- [HSS01] W. Heiss, T. Schwarzl, G. Springholz, K. Biermann, K. Reimann, *"Above-room-temperature mid-infrared lasing from vertical cavity surface emitting PbTe quantum-well lasers"*, Appl. Phys. Lett. **78**, 862 (2001)
- [HT94] J.P. Hannon, G.T. Trammell, *"Resonant γ -Ray Scattering and Coherent Excitations of Nuclei"* in *"Resonant Anomalous X-Ray Scattering"*, (Edited by G. Materlik, C.J. Sparks, K. Fischer) Elsevier Science B.V. (1994)
- [HW93] H. Haken, H.C. Wolf, *"Atom- und Quantenphysik"*, Springer-Verlag, Heidelberg (1993)

- [IFF92] *"Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie"*, 23. IFF Ferienkurs, Kernforschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Festkörperforschung (1992)
- [IFF93] *„Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen“*, IFF-Ferienkurs (1993)
- [IKA97] M. Ishizuka, Y. Kai, R. Akimoto, M. Kobayashi, K. Amaya, S. Endo, *"Pressure-induced ferromagnetism in EuTe"*, J. Magn. Magn. Mat. **166**, 211 (1997)
- [IYI92] T. Ishikawa, Y. Yoda, K. Izumi, C.K. Suzuki, X.W. Zhang, M. Ando, S. Kikuta, *"Construction of a precision diffractometer for nuclear Bragg scattering at the Photon Factory"*, Rev.Sci.Instrum. **63**, 1015 (1992)
- [Jac82] J.D. Jackson, *"Klassische Elektrodynamik"*, Walter de Gruyter, Berlin (1982)
- [Jil98] D. Jiles, *"Introduction to Magnetism and Magnetic Materials"*, Chapman & Hall, London (1998)
- [JRG99] J. Jäschke, H.D. Rüter, E. Gerdau, G.V. Amirnov, W. Sturhahn, J. Pollmann, *„A single line linearly polarized source of 14.4 keV radiation by means of resonant absorption“*, Nucl. Instr. Meth. In Physics Research B **155**, 189 (1999)
- [JSC74] A. Jayaraman, A.K. Singh, A. Chatterje, S. Usha Devi, *"Pressure-volume relationship and pressure-induced electronic and structural transformations in Eu and Yb monochalcogenides"*, Phys. Rev. B **9**, 2513 (1974)
- [KAK79] Y. Kagan, A.M. Afanas'ev, V.G. Kohn, *"On Excitation of Isomeric Nuclear States in a Crystal by Synchrotron Radiation"*, J. Phys. C **12**, 615 (1979)
- [Kas70] T. Kasuya, *"Exchange Mechanisms in Europium Chalcogenides"*, IBM J. Res. Develop. **14**, 214 (1970)
- [KBF02] G. Klingelhöfer, B. Bernhardt, J. Foh, U. Bonnes, D. Rodionov, P.A. De Souza, Ch. Schröder, R. Gellert, S. Kane, P. Gütlich, E. Kankeleit, *"The Miniaturized Mössbauer Spectrometer MIMOS II for Extraterrestrial and Outdoor Terrestrial Applications: A Status Report"*, Hyp. Int. **144/145**, 371 (2002)
- [Kle76] U. Klein, *"Hochdruck-Mössbauerspektroskopie an Monochalkogeniden und Metallischen Systemen des Europiums"*, Dissertation, Technische Universität München (1976)
- [KWK76] U.F. Klein, G. Wortmann, G.M. Kalvius, *"High-Pressure Mössbauer Study of Hyperfine Interactions in Magnetically Ordered Europium Chalcogenides: EuO, EuS, EuTe"*, J. Magn. Magn. Mat. **3**, 50 (1976)
- [Lan89] Landolt Börnstein, new Series
- [Leu04] O. Leupold, persönliche Mitteilungen

- [LGC00] R. Lübbbers, H.F. Grünsteudel, A. Chumakov, G. Wortmann, „*Density of Phonon States in Iron at High Pressure*“, Science **287**, 1250 (2000)
- [LHG97] R. Lübbbers, H.-J. Hesse, H.F. Grünsteudel, R. Ruffer, J. Zukrowski, G. Wortmann, "Probing magnetism in the Mbar range", ESRF Highlights 1996/97, 56 (1996)
- [LHZ96] J. Lu, H.-J. Hesse, J. Zukrowski, J. Przewoznik, G. Wortmann, "Effect of Pressure and Temperature on the Magnetic Properties of $TiFe_2$ " in "Conference Proceedings ICAME-95", Edited by I. Ortalli, 243, SIF, Bologna (1996)
- [LRW00] R. Lübbbers, K. Rupperecht, G. Wortmann, "High-pressure Mössbauer studies of magnetism in RFe_2 Laves phases and Eu-chalcogenides", Hyp. Int. **128**, 115 (2000)
- [LRW03] O. Leupold, K. Rupperecht, G. Wortmann, "Electronic and Magnetic Transitions in Europium Compounds Studied by Nuclear Forward Scattering of Synchrotron Radiation" in Structural Chemistry **14**, 97 (2003)
- [Lüb00] R. Lübbbers, "Magnetism and Lattice Dynamics under High Pressure Studied by Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation", Dissertation, Universität Paderborn (2000)
- [Lüb99] R. Lübbbers, persönliche Mitteilungen
- [Lue99] H. Lueken, "Magnetochemie", Teubner, Stuttgart (1999)
- [LWG99] R. Lübbbers, G. Wortmann, H.F. Grünsteudel, "High-pressure studies with nuclear scattering of synchrotron radiation", Hyp. Int. **123/124**, 529 (1999)
- [MBS78] H.K. Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner, D.J. Steinberg, "Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R_1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar", J. App. Phys. **49**, 3276 (1978)
- [ME61] S. Margulies, J.R. Ehrmann, „Transmission and line broadening of resonance radiation incident on a resonance absorber“, Nuc. Inst. Meth. **12**, 131 (1961)
- [Met65] S. Methfessel, „Exchange interactions via electrons in lanthanide semiconductors“, Z. Angew. Physik **8**, 414 (1965)
- [MGL00] J.-M. Mignot, I.N. Goncharenko, P. Link, T. Matsumura, A. Gukasov, T. Suzuki, "Neutron-diffraction study of magnetic and quadrupolar order in Tm monochalcogenides", Physica B **276-278**, 756 (2000)
- [Mös58] R.L. Mössbauer, "Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in $Ir-191$ ", Z. Phys. **151**, 124 (1958)
- [MR99] G. Mülhaupt, R. Ruffer, "Properties of synchrotron radiation", Hyp. Int. **123/124**, 13 (1999)

- [MS85] P. Mohn, K. Schwarz, "*Binding Mechanism and Itinerant Magnetism of $ZrFe_2$ and YFe_2* ", Physica B **130**, 26 (1985)
- [MWB79] J. Moser, G. Wortmann, N. Bykovetz, G.M. Kalvius, "*High-Pressure Mössbauer Study of the Curie Temperatures and Transferred Hyperfine fields at ^{151}Eu and Substitutional ^{119}Sn in EuS and $EuSe$* ", J. Magn. Magn. Mat **12**, 77 (1979)
- [MXB86] H.K. Mao, J. Xu, P.M. Bell, "*Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar Under Quasi-Hydrostatic Conditions*", J. Geophys. Res. **91**, 4673 (1986)
- [MXS01] K.H. Mao, J. Xu, V.V. Struzhkin, J. Shu, R.J. Hemley, W. Sturhahn, M.Y. Hu, E.E. Alp, L. Vocadlo, D. Alfè, G.D. Price, M.J. Gillan, M. Schwoerer-Böhning, D. Häusermann, P. Eng, G. Shen, H. Giefers, R. Lübbbers, G. Wortmann, „*Phonon Density of States up to 153 Gigapascals*“, Science **292**, 914 (2001)
- [Nes98] F. Nessel, "*EXAFS Untersuchungen des temperaturinduzierten Phasenübergangs in Ym_2 sowie an $LaOCl$ unter hohem Druck*", Diplomarbeit, Universität Paderborn (1998)
- [Nol86a] W. Nolting, "*Quantentheorie des Magnetismus, Teil1: Grundlagen*", B.G. Teubner, Stuttgart
- [Nol86b] W. Nolting, "*Quantentheorie des Magnetismus, Teil2: Modelle*", B.G. Teubner, Stuttgart
- [Ott96] J.W. Otto, "*A facility for high-pressure X-ray diffraction at HASYLAB*", Nuc. Instr. and Meth. In Phys. Res. A **384**, 552 (1996)
- [PCR99] L. Paolasini, R. Caciuffo, B. Roessli, G.H. Lander, K. Myers, P. Canfield, "*Iron spin waves in YFe_2 and UFe_2* ", Phys. Rev. B **59**, 6867 (1999)
- [Pea97] Pearson's Handbook, Desk Edition, "*Crystallographic Data for Intermetallic phases*", Edited by P. Villars, Vol.1, 2 (1997)
- [Ple98] M. Pleines, „*Hochdruckuntersuchungen an Europiumsystemen mit Mössbauereffekt und Synchrotronstrahlung*“, Diplomarbeit, Universität Paderborn (1998)
- [PLS99] M. Pleines, R. Lübbbers, M. Strecker, G. Wortmann, O. Leupold, J. Metge, Y. Shvyd'ko, E. Gerdau, "*Pressure-Induced Valence Transition in $EuNi_2Ge_2$ Studied by $Eu-151$ Nuclear Forward Scattering of Synchrotron Radiation*", Hyp. Int. **120/121**, 181 (1999)
- [Por01] F. Porsch, "*EDXPowd 3.1, Windows-Version*", RTI GmbH, Paderborn, Germany (2001)
- [PPW03] U. Ponkratz, F. Porsch, G. Wortmann, W.B. Holzapfel, "*X-ray diffraction studies on $RECo_2$ ($RE = Pr, Nd, Sm, Tb$) Laves phases under pressure*", Journal of Alloys and Compounds **359**, 99 (2003)

- [PPW04] U. Ponkratz, F. Porsch, G. Wortmann, W.B. Holzapfel, "*Magneto-volume interactions in LnM_2 ($M = Mn, Fe, Co$) Laves phases studied by high pressure X-ray diffraction*", wird veröffentlicht
- [RC96] R. Ruffer, A.I. Chumakov, "*Nuclear Resonance Beamline at ESRF*", Hyp. Int. **97/98**, 589 (1996)
- [Rei00] G. Reiß, "*Energiedispersive Röntgenbeugung an einigen Laves-Phasen unter Druck*", Dissertation, Universität Paderborn (2000)
- [RFG01] K. Rupprecht, T. Friedmann, H. Giefers, G. Wortmann, B. Doyle, J. Zukrowski, "*High-pressure/high-temperature NFS study of magnetism in $LuFe_2$ and $ScFe_2$* ", High Pressure Research **22**, 189-194 (2002); 39. EHPRG Meeting, Santander, Spain 2001
- [RK81] J. Röhler, G. Kaindl, "*Influence of Pressure on the Mixed-Valent State in Eu_3S_4* ", Solid State com. **37**, 737 (1981)
- [RLS02] A. Raab, R. T. Lechner, and G. Springholz, "*Self-organized lateral ordering for vertically aligned $PbSe/PbEuTe$ quantum dot superlattices*", Applied Physics Letters **80**, 1273 - 1275 (2002)
- [RPW03] K. Rupprecht, U. Ponkratz, G. Wortmann, "*Equation-of-states for EuS and $EuSe$ in the $NaCl$ and $CsCl$ structure*", HASYLAB Jahresbericht (2003)
- [Rub74] S.L. Ruby, "*Mössbauer Experiments without Conventional Sources*", J. Phys. **C6**, 209 (1974)
- [Rup99] K. Rupprecht, "*Hochdruck-Mössbaueruntersuchungen zum Magnetismus von RFe_2 Laves-Phasen*", Diplomarbeit, Universität Paderborn (1999)
- [RW99] K. Rupprecht, G. Wortmann, "*Equation-of-States of EuS and $EuTe$ in the $NaCl$ and $CsCl$ Structure*", HASYLAB Jahresbericht (1999)
- [RWK82] J. Röhler, D. Wohlleben, G. Kaindl, "*Energy Balance of Mixed-Valent Eu Ions*", Phys. Rev. Lett. **49**, 65 (1982)
- [SAJ99] M. van Schilfhaarde, I.A. Abrikosov, B. Johansson, "*Origin of the Invar effect in iron-nickel alloys*", Nature, Vol. 400, 46 (1999)
- [SBP98] Yu.V. Shvyd'ko, U. van Bürck, W. Potzel, P. Schindelmann, E. Gerdau, O. Leupold, J. Metge, H.D. Rüter, G.V. Smirnov, "*Hybrid beat in nuclear forward scattering of synchrotron radiation*", Phys. Rev. B **57**, 352 (1998)
- [Sch03] A. Schiwiek, "*Hochdruck-Röntgenpulverdiffraktometrie an Cer und Cer-Lanthanid-Legierungen zur Bestimmung von Zustandsgleichungen und Phasenumwandlungen*", Dissertation, Universität Paderborn (2003)
- [SCW87] K. Syassen, N.E. Christensen, H. Winzen, K. Fischer, J. Evers, "*Optical response and band-structure calculations of alkaline-earth tellurides under pressure*", Phys. Rev. B **35**, 4052 (1987)
- [SG94] W. Sturhahn, E. Gerdau, "*Evaluation of time differential measurements of nuclear resonant scattering of X-rays*", Phys. Rev. B **49**, 9285 (1994)

- [SGG98] M. Strecker, H. Giefers, S. Györy, K. Attenkofer, G. Wortmann, "*A Versatile High-Pressure Cell for XAS and XMCD in the Energy Range 6-10 keV*", HASYLAB Jahresbericht, 839 (1998)
- [SHC69] M. Stachel, S. Hüfner, G. Crecelius, D. Quitmann, "*Hyperfine Interactions in Europium Garnet*", Phys. Rev. **186**, 355 (1969)
- [SHP98] G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits, and G. Bauer, "*Self-Organized Growth of 3D Quantum Dot Superlattice with fcc-like Vertical Stacking and Tunable Lattice Constant*", Science **282**, 734-737 (1998)
- [SKE94] G. Schütz, M. Knülle, H. Ebert, "*X-ray magnetic circular dichroism and its relation to local magnetic structures*" in "*Resonant Anomalous X-ray Scattering, Theory and Applications*", Edited by G. Materlik, C.J. Sparks and K. Fischer, Elsevier Science B.V. (1994)
- [SKS96] A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, B. Lengeler, "*A compound refractive lens for focusing high-energy X-rays*", Nature **384** (1996)
- [Smi96] G.V. Smirnov, "*Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation*", Hyp. Int. **97/98**, 551 (1996)
- [Smi99] G.V. Smirnov, "*General Properties of Nuclear Resonant Scattering*", Hyp. Int. **123/124**, 31 (1999)
- [SRB99] D. Singh, M. Rajagopalan, A.K. Bandyopadhyay, "*Band Structure calculation and structural stability of high pressure phases of EuSe*", Solid State Com. **112**, 39 (1999)
- [SRD99] K. Szymanski, K. Recko, L. Dobrzynski, D. Satula, „*Projected iron moments in UFe_4Al_8 investigated with monochromatic polarized Mössbauer radiation*“, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 6411 (1999)
- [SRH00] D. Singh, M. Rajagopalan, M. Husain, A.K. Bandyopadhyay, "*High pressure band structures and structural stability of EuS*", Solid State Com. **115**, 323 (2000)
- [SS03] V. Srivastava, S.P. Sanyal, "*Pressure-Induced Phase Transitions in some AnS ($An = Th, U, Np, Pu$) Compounds*", High Pressure Research **23**, 477 (2003)
- [SSR01] D. Singh, V. Srivastava, M. Rajagopalan, M. Husain, A.K. Bandyopadhyay "*High-pressure band structure and structural stability of EuTe*", Phys. Rev. B, **64**, 115110-1 (2001)
- [SSK95] W. Sturhahn, M. Seto, C.W. Kimball, B. Dabrowski, "*Phonon Density of States Measured by Inelastic Nuclear Resonant Scattering*", Phys.Rev.Lett. **74**, 3832 (1995)
- [STE02] P.G. Steeneken, L.H. Tjeng, I. Elfimov, G.A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N.B. Brookes, D.-J. Huang, "*Exchange Splitting and Charge Carrier Spin Polarization in EuO*", Phys. Rev. Lett. **88**, 047201-1 (2002)

- [Str00] M. Strecker, "*Hochdruckuntersuchungen zum Magnetismus in intermetallischen und oxidischen Verbindungen mit $^{151}\text{Eu}/^{155}\text{Gd}$ -Mössbauereffekt und Transportmessungen*", Dissertation, Universität Paderborn (2000)
- [Stu00] W. Sturhahn, "*Evaluation of nuclear resonant scattering*", *Hyp. Int.* **125**, 149 (2000)
- [Ste99] G. Stewart, persönliche Mitteilungen
- [SW92] G. Schatz, A. Weidinger, "*Nukleare Festkörperphysik*", Teubner Studienbücher, Stuttgart (1992)
- [SW99] M. Strecker, G. Wortmann, "*High-Pressure ^{155}Gd -Mössbauer Study of Magnetic Properties in GdM_2 Laves Phases ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al}$)*", *Hyp. Int.* **120/121**, 187 (1999)
- [SWK90] G. Schmiester, G. Wortmann, G. Kaindl, H. Bach, F. Holtzberg, "*Pressure-Induced Valence Changes in EuS and SmTe* ", *High Pressure Research*, **3**, 192 (1990)
- [Sya85] K. Syassen, "*Pressure-Induced Structural Transition in SrS* ", *Phys. State Sol. (a)* **91**, 241 (1985)
- [Sya86] K. Syassen, "*Ionic Monochalcogenides under Pressure*", *Physica* **139 & 140B**, 277 (1986)
- [SYK95] M. Seto, Y. Yoda, S. Kikuta, X. Zhang, M. Ando, "*Observation of Nuclear Resonant Scattering Accompanied by Phonon Excitation Using Synchrotron Radiation*", *Phys.Rev.Lett.* **74**, 3828 (1995)
- [SZZ83] Ch. Sauer, A.M. Zaker, W. Zinn, "*High Pressure - High Field Mössbauer Spectroscopy on pure and Magnetically Diluted Europium-Monochalcogenides*", *J. Magn. Magn. Mat.* **38**, 225 (1983)
- [TP90] R.D. Taylor, M.P. Pasternak, "*Sub-Megabar Mössbauer Studies Using Diamond Anvil Cells*", *Hyp. Int.* **53**, 159 (1990)
- [Toe00] T.S. Toellner, "*Monochromatization of synchrotron radiation for nuclear resonant scattering experiments*", *Hyp. Int.* **125**, 149 (2000)
- [TP87] V.G. Tissen, E.G. Ponyatovskii, "*Behavior of the Curie temperature of EuO at pressures up to 20 GPa*", *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **46**, 287 (1987)
- [Trö99] T. Tröster, persönliche Mitteilungen,
- [VFI82] B.K. Vainshtein, V.M. Fridkin, V.L. Indenbom, "*Modern Crystallography II – Structure of Crystals*", Berlin, Springer (1982)
- [Wac79] P. Wachter, "*Europium Chalcogenides: EuO , EuS , EuSe and EuTe* " in "*Handbook on the Physics and Chemistry of rare Earths*", Edited by K.A. Gschneider, Jr. And L. Eyring, North-Holland Publishing Company (1979)

- [Was90] E.F. Wassermann, "Invar" in "Ferromagnetic Materials", Edition von K.H.J. Buschow und E.P. Wohlfarth, North-Holland, Amsterdam, Vol.5, 238 (1990)
- [Was93] E.F. Wassermann, "Invar-Legierungen" in "Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen", IFF-Ferienkurs 24 (1993)
- [WBI72] D.L. Williamson, S. Bukshpan, R. Ingalls, "Search for Magnetic Ordering in hcp iron", Phys. Rev. B **6**, 4194 (1972)
- [WDH01] M. Wakeshima, Y. Doi, Y. Hinatsu, "Mössbauer Effects and Magnetic Properties of Mixed Valent Europium Sulfide, EuPd_3S_4 ", Journal of Solid State chemistry **157**, 117 (2001)
- [WEA00] E.F. Wassermann, P. Entel, M. Acet, "Vom Urmeter zur Schattenmaske: 100 Jahre Grundlagenforschung an Eisenlegierungen", Phys. Blätter **56**, Nr.5, 27 (2000)
- [Web95] S. Weber, "Röntgenbeugung an metallischen LnM_2 Verbindungen unter Druck", Diplomarbeit, Universität Paderborn (1995)
- [Weg66] H. Wegener, "Der Mössbauereffekt und seine Anwendungen in Physik und Chemie", BI Hochschultaschenbücher, Mannheim 1966
- [Wei63] R.J. Weiss, "The Origin of the 'Invar' Effect", Proc. Phys. Soc. **82**, 281 (1963)
- [WHB80] C. Weißmantel, C. Hamann, H. Burghardt, "Grundlagen der Festkörperphysik", Berlin, Springer (1980)
- [Wie74] G. Wiesinger, Dissertation, Technische Hochschule Wien (1974)
- [Wil96] K. Wille, "Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen", Teubner, Stuttgart (1996)
- [WM81] G. Wortmann, J. Moser, "Transferred Hyperfine Fields at ^{119}Sn and ^{151}Eu in $(\text{Eu}_{0.99}\text{Sn}_{0.01})\text{Se}$ ", Hyp. Int. **10**, 879 (1981)
- [Woh81] E.P. Wohlfarth, "Metallic Magnetism Under High Pressure" in "Physics of Solids Under High Pressure", Edited by J.S. Schilling, R.N. Shelton, 175, North-Holland Publishing Company (1981)
- [Woh85] D.K. Wohlleben, "Tm-Chalcogenides and other mixed-valent 4f-compounds show magnetic order", Proc. 4th Conf. on Valence Fluctuations, Edited by E. Müller-Hartmann, B. Roden, D. Wohlleben, North-Holland, Amsterdam (1985)
- [WSK85] G. Wortmann, E.V. Sampathkumaran, G. Kaindl, "Verwey Transition in Eu_4As_3 ", J. Magn Magn. Mat. ????

- [WW81] D. Wagner, E.P. Wohlfarth, "*The Pressure Dependence of the Curie Temperature of Heterogenous Ferromagnetic Alloys*", J. Phys. F: Metal Phys. **11**, 24171 (1981)
- [www1] <http://www.uni-protokolle.de/nachrichten/id/28088/>
- [www2] <http://iacgu7.chemie.uni-mainz.de/klingelhoef/mer.html>
- [www3] <http://www-hasylab.desy.de/>
- [Zin76] W. Zinn, "*Microscopic studies of magnetic properties and interactions: recent results on europium-monochalcogenides*", J. Magn. Magn. Mat. **3**, 23 (1976)
- [Zin94] T. Zint, "*⁵⁷Fe-Mößbauerexperimente bei sehr hohen Drücken an Fe₇₂Pt₂₈-Invarlegierungen unter Verwendung der Diamanthochdrucktechnik*", Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1994)
- [ZSZ82] A.M. Zaker, Ch. Sauer, W. Zinn, "*Effect of High Pressure and High Magnetic Fields on Transferred Hyperfine fields in EuTe Studied by ¹⁵¹Eu Mössbauer Spectroscopy*", J. Magn. Magn. Mat. **27**, 337 (1982)
- [ZTS84] H.G. Zimmer, K. Takemura, K. Syassen, K. Fischer, „*Insulator-metal transition and valence instability in EuO near 130 kbar*“, Phys. Rev. B **29**, 2350 (1984)

Publikationsliste

1. S. Majumdar, R. Mallik, E.V. Sampathkumaran, K. Rupperecht, G. Wortmann
„*Magnetic behaviour of Eu_2CuSi_3 : Large negative magnetoresistance above Curie temperature*“
Phys. Rev. B **60**, 6770-6774 (1999).
2. K. Rupperecht, G. Wortmann,
„*Equation-of-States of EuS and EuTe in the NaCl and CsCl Structure*“,
HASYLAB Jahresbericht (1999)
3. Yu. S. Grushko, E.G. Alekseev, V.S. Koslov, L.I. Molkanov, G. Wortmann, H. Giefers, K. Rupperecht, M.A. Khodorkovskii
„ *^{161}Dy Mössbauer study of the endohedral metallofullerenes $\text{Dy}@C_n$ ($n = 80, 82, 84$)*“
Hyperfine Interactions **126**, 121-126 (2000).
4. R. Lübbers, K. Rupperecht, G. Wortmann
„*High-Pressure Mössbauer Studies of Magnetism in RFe_2 Laves Phases and Eu -chalcogenides*“,
Hyperfine Interactions **128**, 115 – 135 (2000).
5. K. Rupperecht, J. Lu, G. Wortmann, J. Przewoznik, J. Zukrowski
„*High-Pressure Mössbauer Studies of Magnetism in ScFe_2 and $\text{Sc}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_2$ Laves Phases*“
Acta Physica Polonica A **100**, 789-797 (2001).
6. H. Giefers, R. Lübbers, K. Rupperecht, G. Wortmann, A.I. Chumakov,
„*High-Pressure Phonon Spectroscopy of Oriented hcp Iron*“
ESRF Highlights 2000, p. 48.
7. K. Rupperecht, T. Friedmann, H. Giefers, G. Wortmann, B. Doyle, J. Zukrowski,
„*High-pressure/high-temperature NFS study of magnetism in LuFe_2 and ScFe_2* “,
High Pressure Research **22**, 189-194 (2002); 39. EHPRG Meeting, Santander, Spain 2001
8. H. Giefers, R. Lübbers, K. Rupperecht, G. Wortmann, D. Alfè, A.I. Chumakov,
„*Phonon Density-of-States in Oriented hcp Iron by Nuclear Inelastic Scattering of Synchrotron Radiation*“,
High Pressure Research **22**, 501-506 (2002); 39. EHPRG Meeting, Santander, Spain 2001
9. K. Rupperecht, U. Ponkratz, G. Wortmann, „*Equation-of-states for EuS and EuSe in the NaCl and CsCl structure*“, HASYLAB Jahresbericht (2003)

10. O. Leupold, K. Rupperecht, G. Wortmann,
 „*Electronic and Magnetic Transition in Europium Compounds Studied by Nuclear Forward Scattering of Synchrotron Radiation*“,
 Structural Chemistry **14**, 97 (2003).

11. G. Wortmann, K. Rupperecht, H. Giefers,
 „*High-Pressure Studies of Magnetism and Lattice Dynamics by Nuclear Resonant Scattering of Synchrotron Radiation*“,
 Hyperfine Interactions **144/145**, 103 (2002).

Beiträge zu Konferenzen und Workshops

- Vortrag: "Ferromagnetic order up to 290 K in the CsCl-type phase of EuS"
 (EHPRG XXXXI in Bordeaux (Juli 2003))
- Poster: "Pressure and temperature dependence of the magnetic properties in Fe₆₅Ni₃₅"
 (Dresden DPG Tagung (März 2003))
- Vortrag: "Magnetism under High Pressure and Perspectives for the study of Magnetic Layers"
 (1st MagneTUM Workshop: Nanoscale Magnetism as seen by X - rays and Neutrons in München (Februar 2003))
- Vortrag: "Magnetismus in RFe₂ Laves Phasen und Fe₆₅Ni₃₅ Invar unter hohem Druck mit NFS und ME"
 (Treffen des Paderborn - Rostock BMBF-Verbunds in Rostock (April 2002))
- Poster: "Pressure and temperature dependence of the magnetic properties in Fe₆₅Ni₃₅"
 (5th Seeheim workshop on Mössbauer Spectroscopy in Seeheim/Deutschland (Mai 2002) und EHPRG XXXX in Edinburgh (September 2002))
- Poster: "High - pressure / high - temperature NFS study of magnetism in LuFe₂ and ScFe₂"
 (International Workshop on Crystallography at High Pressure in Orsay (Frankreich) und XXXIX EHPRG Meeting in Santander (Spanien) (beide Sep. 2001))
- Vortrag: "High - pressure Mössbauer study of magnetism in RFe₂ Laves phases"
 (XXXVI Zakopane school of physics: Condensed Matter Studies by Nuclear Methods (Mai 2001))
- Poster: "High - pressure Mössbauer study of magnetism in ScFe₂ and Sc_{0.4}Ti_{0.6}Fe₂"
 (XXXVI Zakopane school of physics: Condensed Matter Studies by Nuclear Methods (Mai 2001)) (Poster Preis)

- Vortrag: "Magnetismus unter hohem Druck mit elastischer Fe-57 und Eu-151 Kernstreuung"
(Treffen des BMBF-Verbund 43 in Hamburg, DESY (Oktober 2000))
- Poster: "High Pressure Study of Magnetism in $\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_2$ "
(First International Symposium on Physics of Solids under High Pressure using Nuclear Probes in Köln / Deutschland (September 1999))

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfaßt habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Paderborn, 20.04.2004

Kirsten Rupprecht

Danke!

Zum Schluß möchte ich mich nun bei denen Bedanken, ohne deren Unterstützung ein Zustandekommen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre:

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Gerhard Wortmann, der es mir ermöglichte, mit dieser sehr interessanten Themenstellung innerhalb seiner Arbeitsgruppe zu promovieren. Wegen seines großen Engagements für seine Mitarbeiter, hatten wir stets die Möglichkeit unsere Ergebnisse auf internationalen Konferenzen zu präsentieren. Die sehr fruchtbaren Diskussionen, vor allem gegen Ende dieser Arbeit trugen erheblich zum Gelingen bei. Außerdem habe ich Ihm und Dr. Olaf Leupold meine ersten, sehr erfolgreichen Experimente auf "Carving-Skiern" zu verdanken.

Bei den verbliebenen Mitgliedern unserer (kleinen) Arbeitsgruppe, Wilfried Bröckling, Dr. Ulrich Ponkratz, Dr. Hubertus Giefers, Stefan Roitsch und auch allen ehemaligen Mitgliedern der beiden Paderborner Hochdruckgruppen bedanke ich für das sehr angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

Ohne Wilfried wäre ich sicherlich an manchem technischem Problem verzweifelt (hier sei besonders mein Computer erwähnt), ich danke ihm sehr, daß er mir in der Endphase dieser Arbeit sogar seinen Schreibtisch mitsamt Computer überließ.

Ohne Uli wären die vielen Meßzeiten in Grenoble nur halb so amüsant gewesen, außerdem danke ich ihm für das sehr kritische Gegenlesen beim anfertigen der Arbeit und die Diskussionen über den Magnetismus als solchen.

Hubertus danke ich für das gute Arbeitsklima und die Hilfe bei den Messungen an den Laves-Phasen.

Stefan sorgte neben den Experimenten im Mössbauerlabor auch dafür, daß unser gemeinsames Büro, vor allem gegen Ende dieser Arbeit nicht komplett im Chaos unterging und daß wir immer genug Kaffee hatten.

Die Experimente an den Laves-Phasen bauen auf Arbeiten von Dr. Rainer Lübbers und Tobias Friedmann auf. Ihnen danke ich für die gute Zusammenarbeit auf diesem Gebiet und Rainer ganz besonders für die Einführung in die Welt der Synchrotronstrahlung.

Den großen Erfolg der Meßzeiten in Grenoble verdankt die Paderborner Hochdruckgruppe nicht zuletzt dem sehr engagierten Team um Rudolf Ruffer, der "nuclear resonance group" mit Olaf Leupold, Alessandro Barla, Sasha Chumakov, Bryan Doyle, Hans-Christian Wille und anderen. In Olaf fand ich einen äußerst kompetenten Gesprächspartner bei der Problematik der Eu-Chalkogenide, außerdem danke ich ihm für das kritische Gegenlesen der Arbeit und ganz besonders auch für das schöne "Rahmenprogramm" bei den Meßzeiten in Grenoble. Alessandro danke ich für die große Unterstützung bei der Durchführung der Eu-Experimente.

Bei Prof. Dr. Wilfried B. Holzapfel möchte ich mich für seine Bereitschaft bedanken, die doch recht zeitaufwendigen Aufgaben eines Zweitgutachters zu übernehmen.

Stellvertretend für die Mitglieder der Mechanischen Werkstatt möchte ich mich bei Herrn Franz Risse bedanken, der die Anfertigung unserer Hochdruckzellen überwachte.

Bei Imke Kolloge und Claudia Mertens bedanke ich mich für das gründliche Korrekturlesen der Arbeit, so manches "das" konnte so doch noch verbessert werden.

Zum Schluß möchte ich mich noch bei all denen bedanken, die bisher unerwähnt blieben. Mein besonderer Dank gilt meinen lieben Eltern, die auch in schwierigen Zeiten immer zu mir hielten. Falk danke ich für die mentale Unterstützung während des Zusammenschreibens und natürlich auch für seine Sorge um mein "leibliches Wohl".

Nachtrag

Meßzeit im Mai 2004 an der ESRF (HE-1690) liefert neue Ergebnisse für EuS und EuSe:

EuS

Für EuS konnte eine weitere Meßserie bei 120 GPa aufgenommen werden. Bei diesem Druck wurde eine Curie Temperatur von 295 K bestimmt, womit sich die schon angedeutete Sättigung im Verlauf von T_C bestätigt. Aufgrund der Isomerieverschiebung wurde EuS bei 120 GPa eine Valenz von $v_{IS} \approx 2.5(1)$ zugeordnet.

EuSe

Für EuSe konnte der betrachtete Druckbereich bis auf 77 GPa ausgedehnt werden, dazu wurden Meßserien bei 53, 64, 70 und 77 GPa aufgenommen. Dabei zeigt sich für EuSe eine ähnliche Systematik, wie zunächst für EuS beobachtet wurde. Im oberen Druckbereich zeigt EuSe jedoch keine Anzeichen für einen gemischt valenten Zustand, anhand der Isomerieverschiebung konnte für EuSe bei 77 GPa eine Valenz von $v_{IS} \approx 2.2(1)$ abgeschätzt werden. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in der magnetischen Ordnungstemperatur wieder, bei deren Verlauf sich bis zum höchsten Druck keine Anzeichen für eine Sättigung finden. Bei 77 GPa beträgt T_C für EuSe bereits 300 K, übersteigt also bereits die magnetische Ordnungstemperatur von EuS bei 120 GPa.

Paderborn, August 2004

