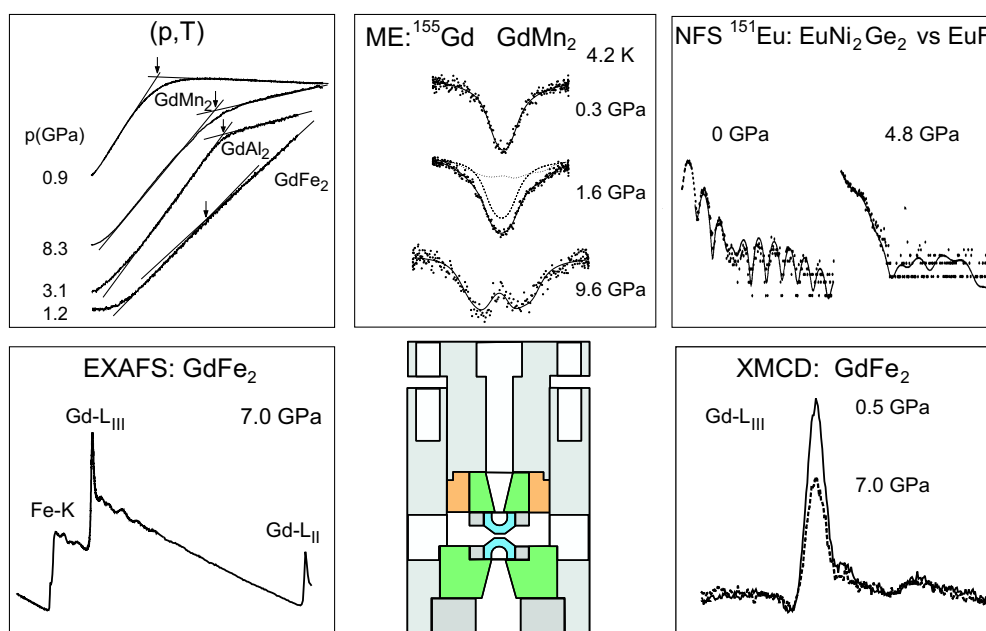


**Hochdruckuntersuchungen
zum Magnetismus
in intermetallischen und oxidischen
Verbindungen mit $^{151}\text{Eu}/^{155}\text{Gd}$ - Mössbauereffekt und
Transportmessungen**



Dem Fachbereich Physik der
Universität Paderborn
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
vorgelegte Dissertation
von

Matthias Strecker

Paderborn, im November 2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Modelle des Magnetismus	9
2.1	Molekularfeldmodell und elektrisches Kristallfeld	12
2.1.1	Kritische Exponenten	14
2.1.2	Das elektrische Kristallfeld	15
2.2	Modelle des lokalen Magnetismus	18
2.3	Modelle des itineranten Magnetismus	21
2.4	Transporteigenschaften und Magnetismus	24
2.5	Messungen des magnetischen Widerstandes	30
3	Experimentelle Methoden	33
3.1	Der Mössbauereffekt	34
3.1.1	Quelleneigenschaften	35
3.1.2	Interferenzterm bei ^{155}Gd und Transmissionsintegral	36
3.1.3	Hyperfineinwechselwirkungen	38
3.1.4	Dynamische Eigenschaften und f-Faktor	45
3.1.5	Experimenteller Aufbau des Mössbauerspektrometers	46
3.1.6	Thermal Scan Meßtechnik	49

3.2	Hochdrucktechnik	51
3.2.1	Hochdrucksystem und Probenpräparation	51
3.2.2	Präparation der Hochdruckzange	56
3.2.3	Druckbestimmung	58
3.3	Widerstandsmessungen nach der Methode von van der Pauw	61
4	GdM₂ (M = Mn, Al, Fe)	65
4.1	Strukturelle Aspekte von GdM ₂	67
4.2	Magnetische Eigenschaften von RM ₂	70
4.3	Durchführung der Mössbauerexperimente an GdM ₂	77
4.4	Ergebnisse von GdMn ₂	82
4.5	Ergebnisse von GdAl ₂	91
4.6	Ergebnisse von GdFe ₂	95
4.7	Vergleich und Diskussion der Ergebnisse von GdM ₂	100
4.7.1	Kompressionsmodul und Volumenkoeffizient der Isomerieverschiebung von GdM ₂	100
4.7.2	Zusammensetzungen des magn. Hyperfeinfeldes von GdM ₂	102
4.7.3	Druck- und Volumenkoeffizienten des magnetischen Hyperfeinfeldes und der Curietemperatur	104
4.8	Zusammenfassung	109
5	R₂PdSi₃ mit R = Eu, Gd	111
5.1	Eigenschaften von R ₂ PdSi ₃	111
5.2	Darstellung der Ergebnisse an Eu ₂ PdSi ₃	115
5.2.1	Diskussion der Isomerieverschiebung S	119
5.2.2	Diskussion der magnetischen Hyperfeinfelder	120

5.2.3	Theoretische Beschreibung der magnetischen Hyperfeinfelder . . .	121
5.3	Darstellung der Ergebnisse an Gd_2PdSi_3	123
5.4	Zusammenfassung	127
6	$\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$	129
6.1	Struktur und magn. Eigenschaften von $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$	130
6.2	^{155}Gd -Mössbaueruntersuchungen an $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$	133
6.2.1	Modell von zwei magnetisch geordneten Untergittern	137
6.2.2	Modell des induzierten Gd-Momentes	139
6.2.3	Berechnungen des EFG und Vergleich mit den Ergebnissen der ^{155}Gd -Mössbauermessungen	141
6.3	Zusammenfassung	143
7	Zusammenfassung	145
A	Meßdaten	147
A.1	GdM_2 (M = Al, Fe, Mn)	148
A.2	R_2PdSi_3 (R = Eu, Gd)	150
A.3	$\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$	153
B	Vergleich der alten mit den neuen ^{155}Gd-Mössbauermessungen an GdMn_2	155

Kapitel 1

Einleitung

Der Mössbauereffekt stellt in der Festkörperspektroskopie eine wichtige Methode dar, aus der eine Vielzahl an Informationen gewonnen werden kann. Insbesondere bei der Untersuchung magnetischer Systeme hat der Mössbauereffekt neben magnetischen Resonanzmethoden, wie NMR und makroskopischen Methoden, wie Magnetisierungsmessungen und Transportmessungen, eine wichtige Stellung eingenommen. Diese Arbeit handelt von Hochdruckuntersuchungen der magnetischen Eigenschaften intermetallischer und oxidischer Verbindungen von Eu und Gd.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf kombinierten ^{155}Gd -Mössbauer-Hochdruckuntersuchungen und Transportmessungen an den Laves-Phasen GdM_2 (mit $\text{M} = \text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}$). Dabei stand die Verknüpfung von magnetischen Ordnungstemperaturen mit den magnetischen Austauschfeldern im Vordergrund des Interesses. Die untersuchten GdM_2 -Laves-Phasen kristallisieren entweder in der hexagonalen C14 oder in der kubischen C15 Struktur, abhängig von der Valenzelektronenkonzentration und von den Ionenradien der R- und M-Ionen bzw. vom M-M-Abstand. Sie zeigen aufgrund des lokalen Charakters des Gd-Moments bzw. des itineranten Charakters des M-Moments einen komplexen Magnetismus mit zum Teil sehr hohen ferromagnetischen Ordnungstemperaturen (GdFe_2 , $T_C = 790 \text{ K}$). Im Fall einer antiferromagnetischen Kopplung des M-Untergitters, wie etwa in RMn_2 ($\text{R} = \text{Lanthanid}, \text{Y}, \text{Sc}$), treten aufgrund der geometrischen Anordnung der Mn-Ionen Frustrationseffekte auf, die zu relativ niedrigen magnetischen Ordnungstemperaturen von $T_N \cong 100 \text{ K}$ führen. Dabei tritt ein Phasenübergang 1. Ordnung und eine Volumenexpansion von bis zu $V/V_0 = 0.05$ (YMn_2) auf.

Die RMn_2 -Verbindungen sind wegen der Instabilität des magnetischen Mn-Moments, welches sehr stark mit dem interatomaren Mn-Mn Abstand¹ skaliert, als Spinfluktuations-

¹für $\text{R} = \text{Ho}, \text{Er}$ in RMn_2 besitzt das Mn kein magnetisches Moment

systeme bekannt [Shi88, Shi94]. Die magnetische Ordnung des Gd-Untergitters ist in GdMn_2 mit $T_C \cong 40$ K im Vergleich zu GdAl_2^2 mit $T_C \cong 165$ K stark unterdrückt [Cas73, Hau94]. Die Arbeit wird zeigen, daß mit Hochdruck drastische Änderungen der magnetischen Wechselwirkung hervorgerufen werden. Die RMn_2 -Serien sind für die theoretische Physik wichtige Modellsysteme für Spinfluktuationen [Mor73, Mor85, Bal91].

Der zweite Teil dieser Arbeit beinhaltet die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von intermetallischen Verbindungen des Typs R_2TX_3 (R = Lanthanide, Y, Sc, T = Cu, Pd, Rh, X = Si, Ge). Bisher konnten R_2TX_3 nur für R = Pr bis Tm und Y synthetisiert werden [Mal98A]. Hier werden die ersten Mössbaueruntersuchungen an R_2PdSi_3 (R = Eu, Gd) mit der ^{151}Eu bzw. ^{155}Gd -Mössbauerresonanz vorgestellt. Diese Verbindungen zeichnen sich durch unterschiedliche R-Plätze mit einem Platzverhältnis von $\text{R1}:\text{R2} = 1:3$ und unterschiedlichen magnetischen Untergittern aus. Die magnetischen Kopplungen dieser beiden Untergitter konnten sehr gut als Funktion der Temperatur untersucht werden.

Der dritte Teil der Arbeit beinhaltet die Untersuchungen an der oxidischen Verbindung $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$, die in der orthorhombischen Imm-Struktur kristallisiert und durch die Ausbildung langer, isolierter Ni-Ketten geprägt ist. Das isostrukturelle Y_2BaNiO_5 ist ein bekanntes Beispiel für einen eindimensionalen Antiferromagneten. Die Ersetzung von Y durch Lanthanide modifiziert diese quasi-eindimensionalen magnetischen Eigenschaften des Ni-Untergitters durch die Wechselwirkungen der lokalen magnetischen 4f-Momente. Die ^{155}Gd -Mössbauerspektroskopie kann neben Informationen über die magnetischen Eigenschaften auch Informationen über das elektrische Kristallfeld bzw. den elektrischen Feldgradienten über die Richtung der magnetischen Momente bzw. über die Spinstruktur liefern.

Die Arbeit ist in acht Kapitel untergliedert. Das nachfolgende 2. Kapitel gibt eine Einführung in magnetische Modelle, die für die hier untersuchten Proben von Relevanz sind. Kapitel 3 beschreibt die experimentellen Methoden Mössbauereffekt, Hochdrucktechnik und Widerstandsmessungen. Kapitel 4 befaßt sich mit den umfangreichen Hochdruckuntersuchungen an den GdM_2 Laves-Phasen. Das 5. Kapitel beinhaltet ^{151}Eu - und ^{155}Gd -Mössbaueruntersuchungen an R_2PdSi_3 . Das 6. Kapitel präsentiert schließlich die Ergebnisse der Untersuchungen an $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$.

Das Kapitel 7 faßt die Ergebnisse von Kapitel 4 bis 6 noch einmal zusammen. Im Anhang der Arbeit werden die Meßergebnisse tabellarisch dargestellt und Ergebnisse älterer Hochdruckuntersuchungen mit den hier in Kapitel 4 vorgestellten Ergebnisse an GdMn_2 vergleichend dargestellt.

² GdAl_2 dient hier als Referenzsystem, da nur das Gd-Untergitter magnetisch ist, jedoch in derselben Struktur wie GdFe_2 und GdMn_2 kristallisiert

Kapitel 2

Modelle des Magnetismus

Das Phänomen des Magnetismus war bereits bei den Chinesen bekannt, die aus magnetischem Gestein Kompassse herstellten. Ebenfalls werden Magnete von der Natur benutzt. Das bekannteste Beispiel ist die Orientierung von Brieftauben bzw. Zugvögeln mithilfe des Erdmagnetfeldes. Die Griechen entdeckten den Magnetismus etwa 800 v. Chr. aufgrund der Kraftwirkung von Magnetit (Fe_3O_4) auf eisenhaltige Metalle. Diese Namensgebung beruht auf den ersten Fundort des Minerals in *Magnesia*, einer Landschaft in Thessalien im alten Griechenland. Die erste Theorie des Ferromagnetismus stammt von Descartes (1596-1650) und umfaßt die Hypothese von Gilbert, dem “Vater des Magnetismus” (1544*). Sie beinhaltet die Idee von kleinen Eisenmagneten, die in die Erde durch Poren an den Polen eindringen und am anderen Pol austreten. Dabei sollte es zwei Sorten von Teilchen geben. Die einen, welche im Nordpol eintreten und am Südpol austreten und die anderen, bei denen dies umgekehrt geschieht.

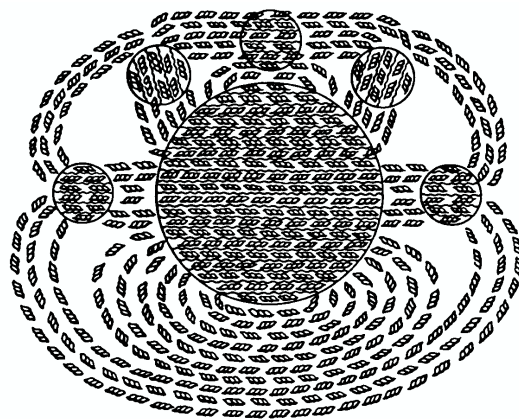


Abbildung 2.1: Die erste Theorie. Der Kreis stellt die Erde dar (Abbildung aus D.C. Mattis: *The Theory of Magnetism I* [Mat81]).

Das moderne Bild des Magnetismus ist eng mit der Entdeckung der Quantenmechanik verbunden und als Kollektivphänomen N gekoppelter Elektronenspins aufzufassen. Es handelt sich um ein Vielteilchenproblem.

Ein wichtiges Werkzeug zur Modellbildung stellt neben der Thermodynamik die Quantenmechanik mit der unabhängigen Entdeckung des Elektronenaustauschs durch Heisenberg [Hei26] und Dirac [Dir26] dar. Der Austausch zwischen Elektronen basiert auf dem Pauli-Austauschprinzip und besitzt daher kein klassisches Analogon. Der Magnetismus im Festkörper muß also als quantenmechanisches Phänomen betrachtet werden.

Die verschiedenen Erscheinungsformen des Magnetismus werden durch unterschiedliche Modelle beschrieben, die jeweils auf den spezifischen Festkörpereigenschaften basieren. Grob unterscheidet man zwischen Magnetismus in Isolatoren und Metallen bzw. von lokalisierten und itineranten Elektronensystemen. Ein Beispiel ist der Austauschmechanismus in einem Isolator mit magnetischen Ionen, wie MnO wobei ein (indirekter) Superaustausch der 3d-Momente über die p-Elektronen des Sauerstoffs stattfindet. Ein weiterer indirekter Austausch existiert in Oxiden, die magnetische Ionen mit zwei verschiedenen Valenzzuständen enthalten. Zener schlug erstmals einen solchen *Doppelaustausch* bei der Verbindung $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) vor [Zen51a] durch einen Operator, der höhere Potenzen der Spin-Spin-Kopplung aufgrund der verschiedenen Valenzzustände des Mn und des *Elektronenhüpfens* enthält. Das Auftreten von ungewöhnlichen Magnetowiderständen (*Colossal Magneto-Resistance*, oder kurz CMR) konnte erfolgreich mit diesem Modell erklärt werden ¹.

Bei Metallen mit lokalen magnetischen Momenten (4f, 3d) existiert ein indirekter Austausch der lokalen Momente über die Spinpolarisation der Leitungselektronen, dessen Stärke hauptsächlich von der Leitungselektronendichte abhängt und RKKY-Austauschwechselwirkung genannt wird. Metalle oder intermetallische Verbindungen, deren Magnetismus auf der direkten Austauschwechselwirkung der itineranten Momente beruht, beschreibt das Stonermodell. Dies ist eine Vereinfachung des Hubbardmodells und kann mit entsprechenden Erweiterungen z.B. Spinfluktuationseigenschaften erfolgreich erklären. Besitzt ein Festkörper sowohl lokale als auch itinerante magnetische Momente, kann zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften ein erweitertes RKKY-Modell herangezogen werden.

Eine vollständige Aufzählung der Modelle des Magnetismus kann hier nicht gebracht werden. Es werden die theoretischen Modelle vorgestellt, die den Magnetismus der untersuchten Proben beschreiben.

¹die Verbindung $\text{Gd}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) zeigt ebenfalls CMR-Eigenschaften und wurde wie auch $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ in Kooperation mit Dr. G.A. Stewart in Paderborn mit ^{155}Gd -Mössbauerspektroskopie temperaturabhängig untersucht, ist jedoch nicht Thema dieser Arbeit

Begonnen wird dieses Kapitel mit der Beschreibung des Paramagnetismus von lokalen magnetischen Momenten im äußeren Feld. Es folgt die Vorstellung kritischer Exponenten für das magnetische Ordnungsverhalten bzgl. verschiedener Modelle und ein kurzer Abschnitt über das elektrische Kristallfeld. Anschließend wird der lokale Magnetismus mit dem hier relevanten Modell, dem RKKY-Modell, vorgestellt. Danach wird das Hubbardmodell und dessen Vereinfachung durch Stoner als Beitrag zum itineranten Magnetismus diskutiert. Der darauffolgende Abschnitt beinhaltet magnetische Modelle im Zusammenhang mit Transporteigenschaften und stellt die Ideen von Moriya, Kawabata u.a. zur Beschreibung von Spinfluktuationen und Magnetovolumeneffekten im Zusammenhang mit den Transporteigenschaften von intermetallischen Verbindungen, insbesondere der magnetischen Laves-Phasen, vor.

2.1 Molekularfeldmodell und elektrisches Kristallfeld

Das einfache Modell isolierter paramagnetischer Momente beschreibt den Magnetismus in magnetischen Isolatoren mit lokalen 3d- oder 4f-Elektronen oft ausreichend, da in einem Ionenkristall die atomaren Eigenschaften weitgehend erhalten bleiben. Aufgrund der numerischen Handhabbarkeit wird es oft zur Beschreibung des Magnetismus in Metallen verwendet. Es geht auf die phänomenologische Theorie von P. Weiss (1907) zurück und war die erste Theorie, die einen paramagnetischen \longleftrightarrow ferromagnetischen Phasenübergang beschreiben konnte ².

Betrachtet wird ein Ensemble N freier unabhängiger paramagnetischer Ionen mit lokalen magnetischen Momenten am Ort \mathbf{R}_j . Unter der Annahme, daß die Energieabstände zwischen den (L, S)-Multipletts so groß sind, daß Übergänge zwischen Ihnen unwahrscheinlich sind, betrachten wir nur das Grundzustandsmultiplett, bei dem L und S gute Quantenzahlen bleiben. Der Operator für das magnetische Moment eines Ions ergibt sich dann aus Spin und Drehimpulsoperator zu:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_j = -\frac{\mu_B}{h} \left(\hat{\mathbf{L}}_j + 2\hat{\mathbf{S}}_j \right). \quad (2.1)$$

Der Hamiltonoperator setzt sich in Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes der Kraftflußdichte \mathbf{B} dann aus drei Termen zusammen:

$$\hat{H} = \sum_{j=1} \left(\hat{H}_0^{(j)} + \hat{H}_{SB}^{(j)} - \hat{\boldsymbol{\mu}}_j \cdot \mathbf{B} \right). \quad (2.2)$$

Das Termschema wird dabei von $\hat{H}_0^{(j)}$ aufgrund der Coulombwechselwirkung bestimmt, spielt aber bei der Betrachtung eines Multipletts keine Rolle. Der zweite Term bestimmt die Energie der Spin-Bahn-Wechselwirkung im j-ten Ion und beschreibt die Feinstruktur der Terme. Der letzte Term beschreibt die Zeeman-Energie durch ein äußeres oder inneres Magnetfeld. Die letzten beiden Terme bestimmen die Magnetisierung $\mathbf{M} = n \cdot \langle \mathbf{m} \rangle$, wobei $n = N/V$ und $\langle \mathbf{m} \rangle$ die quantenstatistische Mittelung (Erwartungswert und thermische Mittelung über alle Zustände des Atoms, bzw. Mittelung über die Einstellmöglichkeiten von \mathbf{m} mithilfe der Boltzmannstatistik) von \mathbf{m} bedeutet. Dabei ist $\langle \mathbf{m} \rangle = 1/Z \cdot \text{Sp} \left(\mathbf{m} \cdot e^{-(k_b T)^{-1} \hat{H}} \right)$. Z beschreibt eine Einteilchenzustandssumme. Für ein äußeres, homogenes magnetisches Feld mit $\mathbf{B} = (0, 0, B_0)$ entlang der z-Richtung bleibt dann [No186]:

²Weiss postulierte ein zur makroskopischen Magnetisierung proportionales Austauschfeld $\mathbf{B} = \mu_0 \lambda \mathbf{M}(T)$

$$M_z = M = k_B T \cdot n \cdot \frac{\partial}{\partial B_0} \ln Z. \quad (2.3)$$

Die Berechnung von Gleichung 2.3 kann unter der Annahme, daß die Spin-Bahnwechselwirkung schwach gegenüber $k_B T$ und der Feldenergie $E = -\mu_B \cdot B_0$ ist, durchgeführt werden³ und liefert die für die Theorie des Magnetismus fundamentale *Brillouin-Funktion*⁴:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \cdot \coth\left(\frac{2J+1}{2J} \cdot x\right) - \frac{1}{2J} \cdot \coth\left(\frac{x}{2J}\right). \quad (2.4)$$

Für reinen Spinmagnetismus, d.h. $J = S$, gilt $x = \frac{2\mu_B S}{k_B T} B$ mit $B = \lambda M$ (λ : Molekularfeld- oder Austauschkonstante). Für Temperaturen nahe an der magnetischen Ordnungstemperatur ($T \approx T_m$) sei die Magnetisierung klein und es gelte $x \ll 1$ ⁵. Dann kann der \coth in der Brillouinfunktion entwickelt werden:

$$B_S(x) = \frac{S+1}{3S} \cdot x - \frac{S+1}{3S} \cdot \frac{2S^2 + 2S + 1}{30S^2} x^3 + \dots \quad (2.5)$$

Daraus erhält man eine Bestimmungsgleichung für die magnetische Ordnungstemperatur T_m :

$$T_m = \frac{n (g\mu_B S)^2}{k_B} \cdot \frac{\lambda (S+1)}{3S}. \quad (2.6)$$

Eine Erweiterung des Arguments x der Brillouinfunktion $B_S(x)$ mit T_m/T_m führt dann zu einer universellen und numerisch besser handhabbaren impliziten Bestimmungsgleichung für die Magnetisierung, die selbstkonsistent gelöst werden kann:

$$\frac{M}{M_0} = \sigma = B_S\left(\frac{3S}{S+1} \frac{\sigma}{\tau}\right). \quad (2.7)$$

Abbildung 2.2 zeigt für verschiedene Spins S den Verlauf der normalisierten Magnetisierung σ in Abhängigkeit von der normalisierten Temperatur $\tau = T/T_m$. Für $S \rightarrow \infty$ erhält man den *Langevin-Paramagnetismus* bei dem die Richtungsquantelung der Drehimpulse

³die Berechnung der Zustandssumme Z wird in Energiedarstellung durchgeführt und vereinfacht sich zu $Z = \sum_{M_L=-L}^{+L} \sum_{M_S=-S}^{+S} e^{-(k_B T)^{-1} \mu_B B_0 (M_L + 2M_S)}$

⁴die entgegengesetzte Annahme führt zum sogenannten *Langevin-Paramagnetismus*

⁵bzw. $\mu_B B \ll k_B T$

keine Rolle spielt. Bei sehr kleinen Temperaturen $T \rightarrow 0$ bzw. $x \rightarrow \infty$ erhält man $B_S = 1$ und $M(T = 0) = 2n\mu_B S$.

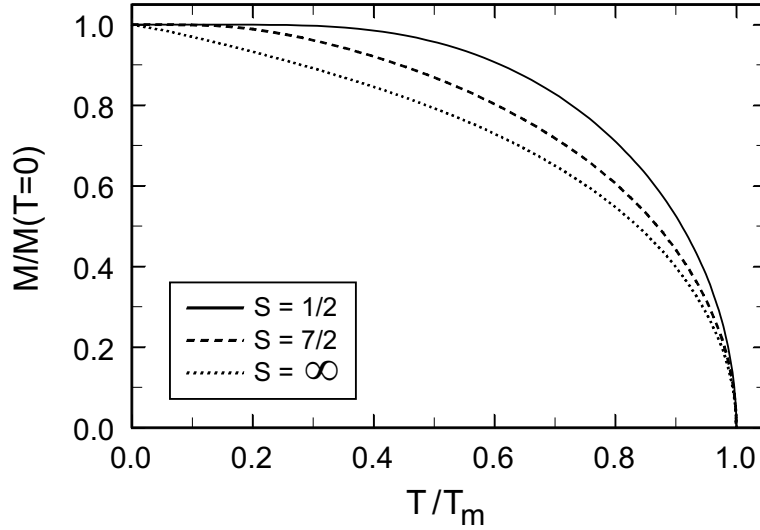


Abbildung 2.2: Reduzierte Magnetisierung σ in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur τ basierend auf dem Modell freier paramagnetischer Ionen mit schwacher Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Für die Magnetisierung im Fall eines reinen Spinmagnetismus erhält man unter Berücksichtigung des 1. Terms der Entwicklung in Gleichung 2.5 für die Magnetisierung $M \approx \frac{n \cdot \mu_B^2}{3k_B T} B_0 \cdot [4S(S+1)]$ bzw. durch $\chi = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial B_0} \right)_T$ erhält man man das Curiegesetz $\chi(T) = C/T$. Der Magnetismus nur weniger Festkörper läßt sich befriedigend mit dem Curie-Gesetz beschreiben, weshalb das Curiegesetz um den Parameter θ_p erweitert wurde und so als Curie-Weiss-Gesetz bekannt ist: $\chi(T) = C/(T - \theta_p)$.

2.1.1 Kritische Exponenten

Für geringe Magnetisierungen, d.h. für $T \leq T_m$ kann die Entwicklung der Brillouinfunktion dazu benutzt werden, um das Verhalten der Magnetisierung in der Nähe der magnetischen Ordnungstemperatur zu bestimmen:

$$\sigma \propto (T_m - T)^{1/2}. \quad (2.8)$$

Der Exponent in Gleichung 2.8 wird als kritischer Exponent β bezeichnet. Die Anwendung anderer Modelle des Magnetismus wie Isingmodell oder Heisenbergmodell, die die

Wechselwirkung der Spins mitberücksichtigen, liefern abhängig von der Dimensionalität des Austausches unterschiedliche kritische Exponenten. Der Hamiltonoperator kann hierfür allgemein angegeben werden:

$$\hat{H}_{ex} = - \sum_{i,j} J_{i,j} \left[\gamma \left(\hat{S}_i^x \hat{S}_j^y + \hat{S}_i^y \hat{S}_j^x \right) + \kappa \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z \right] \quad (2.9)$$

mit $\gamma = \kappa = 1$ Heisenbergmodell

$\gamma = 0$; $\kappa = 1$ Isingmodell

$\gamma = 1$; $\kappa = 0$ XY-Modell.

Die entsprechenden kritischen Exponenten sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Modell	Dimension	Kritischer Exponent β
Molekularfeld	3	0.5
Ising	3	0.312
XY	3	—
Heisenberg	3	0.36
Ising	2	0.125

Tabelle 2.1: Kritische Exponenten der Magnetisierung verschiedener Modellansätze nach [Nol86].

2.1.2 Das elektrische Kristallfeld

Der Einfluß eines elektrischen Kristallfeldes auf ein Grundzustandsmultipllett eines freien paramagnetischen Ions mit einem lokalen Moment kann zu einer Veränderung des Termschemas führen. Damit kann die Beschreibung der Magnetisierung durch eine Brillouin-

funktion nicht mehr aufrechterhalten werden. Bei einem starken inhomogenen elektrischen Kristallfeld werden aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung die Terme bei ungerader Elektronenzahl oder halbzahligem J in Termen aufgespalten, die noch zweifach entartet sind (Kramers-Dubletts $^2\Gamma$), d.h. in $\frac{2J+1}{2}$ Komponenten aufgespalten sind. Bei gerader Elektronenzahl bleibt mindestens eine Komponente einfach (non-Kramers-Singulett $^1\Gamma$) die anderen bleiben zweifach entartet (non-Kramers-Dubletts). Für Ionen in einem S-Zustand (z.B. halb oder ganz gefüllter 4f-Schale: Gd^{3+} oder Eu^{2+} mit radialsymmetrischer 4f-Elektronenverteilung, $^8S_{7/2}$) existiert formal keine Aufspaltung durch ein inhomogenes Kristallfeld. Der Grundzustand besteht jedoch aus Beimischungen von $^6P_{7/2}$ und $^6D_{7/2}$ Multiplettzuständen zu $|^8S_{7/2}\rangle = 0.987|^8S_{7/2}\rangle + 0.162|^6P_{7/2}\rangle - 0.012|^6D_{7/2}\rangle$ [Wyb66] und führt damit zu Bahndrehimpulsbeiträgen, die an das lokale Kristallfeld koppeln können, womit die Anisotropie des Magnetismus z.B. in Gd-Metall und Gd-Fe-Granat erklärt werden kann.

Die Darstellung eines Energieoperators für das elektrische Kristallfeld kann über die Definition des elektrostatischen Potentials durch die Coulombwechselwirkung und mithilfe von Punktladungsmodellen mit $V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}|}$ angegeben werden. Z_j und \mathbf{R}_j beschreiben Ladung und die Position der Liganden. Die elektronischen Ladungen eines magnetischen Ions q_i am Ort (r_i, θ_i, ϕ_i) und die Summation über alle n_{4f} Elektronen ergibt dann:

$$\hat{H}_{CF} = -|e| \sum_{i=0}^{n_{4f}} q_i \cdot V_i(r_i). \quad (2.10)$$

Mithilfe der Laplacegleichung für das Punktladungspotential kann V_i in Termen von Kugelflächenfunktionen Y_n^m entwickelt werden:

$$\hat{H}_{CF} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \sum_{k=1}^{n_{4f}} r_k Y_n^m(\theta_k, \phi_k). \quad (2.11)$$

In der Literatur findet man jedoch oft eine andere Darstellung, die nach Stevens benannt wurde, bei der die kartesischen Koordinaten (x, y, z) durch Operatoräquivalente für die Quantenzahlen J_x , J_y und J_z durch $O_m^n(J)$ ersetzt werden [Ste52]:

$$\hat{H}_{CF} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_m^n(J). \quad (2.12)$$

Die Anzahl der Entwicklungskoeffizienten $B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle (1 - \sigma_n) \theta_n$ ist im Fall von 4f-Elektronen auf die Summationen über 6 Terme beschränkt und kann aufgrund der Punkt-

gruppensymmetrie weiter reduziert werden. Die Quadrupolterme der Kristallfeldentwicklung⁶ A_2^0 und A_2^2 sind proportional zum führenden Term des EFG, V_{zz} und dem Asymmetrieparameter η im Mössbauereffekt, so daß man durch die Auswertung von Mössbauerspektren Informationen über die lokale Symmetrie am Ort des Mössbauerions erhalten kann.

$$V_{zz} = -4 \frac{A_2^0 (1 - \gamma_\infty)}{1 - \sigma_2} \quad \eta = \frac{A_2^2}{A_2^0}. \quad (2.13)$$

Die Proportionalitätskonstanten und die Abschirmungsfaktoren σ_2 und γ_∞ durch die äußeren Elektronen sind unter anderem in Tabelle 2.2 für die Lanthaniden aufgelistet.

Ion	Grundzustand $4f^n$	g_j $: ^{2S+1}L_J$	S	L	J	σ_2	γ_∞	r_{Ion} [pm]	μ (FI) [μ_B]	B^{CP} [T]	
La ³⁺	$4f^0$	$: ^1S_0$	0	0	0	–	–	11.5	0	0	
Ce ³⁺	$4f^1$	$: ^2F_{5/2}$	6/7	1/2	3	5/2	0.510	-66.0	10.2	2.14	189.3
Pr ³⁺	$4f^2$	$: ^3H_4$	4/5	1	5	4	0.515	-65.0	10.0	3.2	335.4
Nd ³⁺	$4f^3$	$: ^4I_{9/2}$	8/11	3/2	6	9/2	0.518	-64.0	9.9	3.27	429.6
Pm ³⁺	$4f^4$	$: ^5I_4$	3/5	2	6	4	0.519	-63.3	9.8	2.4	420.0
Sm ³⁺	$4f^5$	$: ^6H_{5/2}$	2/7	5/2	5	5/2	0.509	-62.6	9.7	0.71	335.6
Eu ³⁺	$4f^6$	$: ^7F_0$	0	3	3	0	0.520	-61.9	9.7	0	0
Eu ²⁺	$4f^7$	$: ^8S_{7/2}$	2	7/2	0	7/2	–	–	–	7	-34.2
Gd ³⁺	$4f^7$	$: ^8S_{7/2}$	2	7/2	0	7/2	0.521	-61.3	9.7	7	-32.1
Tb ³⁺	$4f^8$	$: ^7F_6$	3/2	3	3	6	0.523	-60.8	10.0	9	311.6
Dy ³⁺	$4f^9$	$: ^6H_{15/2}$	4/3	5/2	5	15/2	0.527	-60.3	9.9	10	559.8
Ho ³⁺	$4f^{10}$	$: ^5I_8$	5/4	2	6	8	0.534	-59.9	9.7	10	724.1
Er ³⁺	$4f^{11}$	$: ^4I_{15/2}$	6/5	3/2	6	15/2	0.544	-59.4	9.6	9	765.3
Tm ³⁺	$4f^{12}$	$: ^3H_6$	7/6	1	5	6	0.554	-59.0	9.5	7	662.5
Yb ³⁺	$4f^{13}$	$: ^2F_{7/2}$	8/7	1/2	3	7/2	0.571	-58.7	9.4	4	412.5
Lu ³⁺	$4f^{14}$	$: ^1S_0$	0	0	0	0	0.588	-58.4	9.3	0	0

Tabelle 2.2: Einige Eigenschaften der dreiwertigen Lanthanidenelemente und Lanthan mit Kristallfeldkonstanten und Abschirmfaktoren σ_2 und γ_∞ nach [Edv98] und [Abr86].

⁶Das Quadrupolmoment der 4f-Elektronen ist in diesem Fall $Q_{4f} = \theta_2 \cdot \langle r^2 \rangle$, wobei θ_2 auch als Stevensfaktor α_J bezeichnet wird.

2.2 Modelle des lokalen Magnetismus

Das fundamentale Modell des Magnetismus für intermetallische Verbindungen, die lokale magnetische Momente enthalten, ist das RKKY-Modell [Rud54, Kas56, Yos57], welches eine indirekte Austauschwechselwirkung lokaler magnetischer Momente (z.B. der magnetischen Momente der 4f-Elektronen der Lanthaniden) über eine Spinpolarisation der Leitungselektronen beschreibt. Weitere Modelle des indirekten Austauschs existieren auf dem Feld der magnetischen Isolatoren, wobei der der Austausch nicht über die Leitungselektronen erbracht wird, da beim idealen Isolator eine verschwindende Leitungselektronendichte $n_{ce} = 0$ herrscht. Abbildung 2.3 verdeutlicht den Austausch lokaler magnetischer Momente mit den Leitungselektronen in einem Metall.

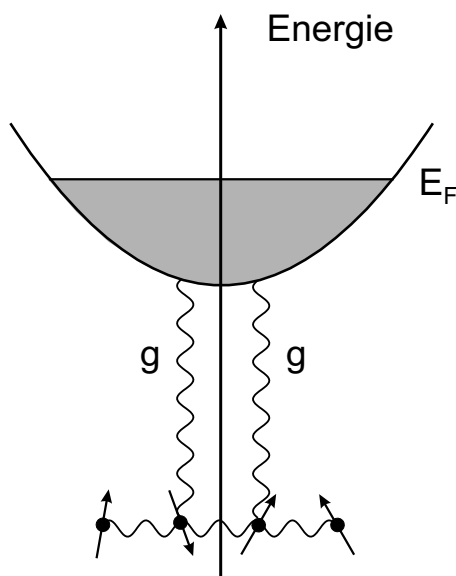


Abbildung 2.3: Verdeutlichung der Austauschwechselwirkung in einem Metall mit lokalen magnetischen Momenten und der Wechselwirkungsstärke g (Abb. nach [Nol86]). Magnetismus und Strom werden von verschiedenen Elektronengruppen getragen.

Das RKKY-Modell geht auf eine Idee von Rudermann und Ch. Kittel [Rud54] zurück und wurde durch interessante experimentelle Beobachtungen, wie Kondo-, Spinglasverhalten, ferro- und antiferromagnetische Ordnung, angeregt. Es beschreibt eine langreichweitige Kopplung zwischen Kernspins auf der Basis der Kontakthyperfeinwechselwirkung zwischen einem Kernspin und dem Spin eines s-Leitungselektrons⁷. Dieser polarisiert die Leitungselektronenspins seiner Umgebung. Aufgrund des Pauliprinzips kann die Polarisationswolke nicht ausschließlich in der Nähe des Spins lokalisiert sein, sondern es werden Anreicherungs- und Verarmungszonen für die Spinpolarisation der Leitungselektronen gebildet, die ein vom Abstand oszillatorisches Verhalten aufweisen. Diese Information erhält der benachbarte Spin, woraus eine effektive Kopplung zwischen den bei-

⁷Diese Wechselwirkung führt zum dominanten Beitrag des mit z.B. mit Mössbauereffekt gemessenen Hyperfeinfeldes, dem sogenannten Fermikontaktterm

den Kernspins resultiert. Der Austausch von lokalen Elektronen und itineranten Leitungselektronen kann analog beschrieben werden und geht zurück auf T. Kasuya [Kas56] und K. Yosida [Yos57]. Eine Verdeutlichung der Austauschkopplungen ist in Abb. 2.3 gezeigt und eine ausführlichere Herleitung kann [Nol86] mit weiteren Literaturhinweisen entnommen werden.

Bei dem RKKY- Austauschmechanismus handelt sich um eine indirekte Wechselwirkung, die auf dem Modell zweier nicht direkt gekoppelter magnetischer Ionen am Ort \mathbf{R}_1 und \mathbf{R}_2 , die durch die Spinoperatoren $\hat{\mathbf{S}}_1$ und $\hat{\mathbf{S}}_2$ gekennzeichnet sind und sich in einem Elektronensee freier Leitungselektronen befinden. Diese werden durch das Sommerfeld-Modell beschrieben [Nol86]:

$$\hat{H}_s = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (2.14)$$

Dabei ist $c_{\mathbf{k}\sigma}^+$ ($c_{\mathbf{k}\sigma}$) der Erzeugungs-(Vernichtungsoperator) eines Elektrons mit der Wellenzahl \mathbf{k} und dem Spin σ (\uparrow, \downarrow). Die Austauschwechselwirkung zwischen den lokalen Spins \mathbf{S} und den Leitungselektronenspins \mathbf{s} wird als Störung aufgefaßt. Der Hamiltonoperator ist vom Heisenbergtyp:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ex} &= -g \sum_{i=1}^2 \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i \\ &= -g \sum_{i=1}^2 \hat{s}_i^z \cdot \hat{S}_i^z + \frac{1}{2} (s_i^+ S_i^- + s_i^- S_i^+) \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\text{mit} \quad \hat{s}_i^z = \frac{\hbar}{2} (c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow})$$

$$s_i^+ = \hbar \cdot c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow}$$

$$s_i^- = \hbar \cdot c_{i\downarrow}^+ c_{i\uparrow}.$$

Eine Störungsrechnung und Energiekorrektur zweiter Ordnung liefert einen Energieeigenwert, der als effektiver Hamiltonoperator vom Heisenbergtyp interpretiert werden kann:

$$\hat{H}_f^{RKKY} = - \sum_{i,j} J_{ij}^{RKKY} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j. \quad (2.16)$$

Die Summation über alle $N(N-1)$ Paare von Spins $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$ und eine Auswertung mithilfe der effektiven Massen-Näherung liefert schließlich für die Austauschkonstante:

$$J_{ij}^{RKKY} = \frac{g^2 k_F^6}{\epsilon_F} \cdot \frac{\hbar^2 V^2}{N^2 (2\pi)^3} \cdot F(x) \quad (2.17)$$

mit
$$F(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^4}, \quad x = 2k_F R_{ij}. \quad (2.18)$$

Die Funktion $F(x)$ bestimmt das Vorzeichen der Austauschkonstanten J_{ij}^{RKKY} . Je nach Abstand R_{ij} erhält man eine ferromagnetische bzw. antiferromagnetische Wechselwirkung (siehe Abb. 2.4). Diese Art der Wechselwirkung führt z.B. bei intermetallischen Verbindungen zu einer Vielfalt von magnetischen Strukturen.

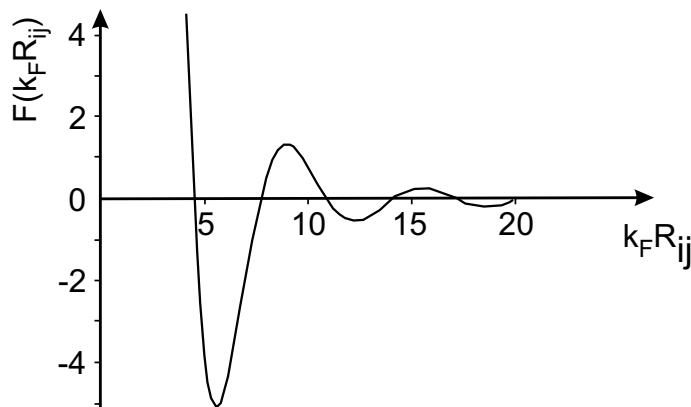


Abbildung 2.4: $F(x)$ der Austauschkonstante der RKKY-Wechselwirkung.

Die RKKY-Wechselwirkung ist eine sehr langreichweitige Wechselwirkung, die sehr stark von der Elektronendichte $n_e = e \frac{N}{V}$ der unmagnetischen Matrix abhängt, wie folgende Abschätzung zeigt: Aufgrund der Abschätzung mit quasifreien Leitungselektronen mit

$$k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3} \quad \text{und} \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (2.19)$$

gilt $J_{ij}^{RKKY} \propto n_e^{4/3}$.

Oft reicht es aus, wenn die Elektronendichten bekannt sind um J_{ij}^{RKKY} zu berechnen. Eine analytischere Beschreibung setzt die Kenntnis von k_F die Anzahl der s-Elektronen und die Topologie der Fermifläche voraus.

2.3 Modelle des itineranten Magnetismus

Zur Beschreibung des Magnetismus von Metallen wie z.B. Eisen, Kobalt Nickel, etc. kann das bereits angesprochene Heisenbergmodell nicht benutzt werden, da es lokale magnetische Momente voraussetzt. Das meist verwendete Modell in diesem Fall stellt das Hubbardmodell dar.

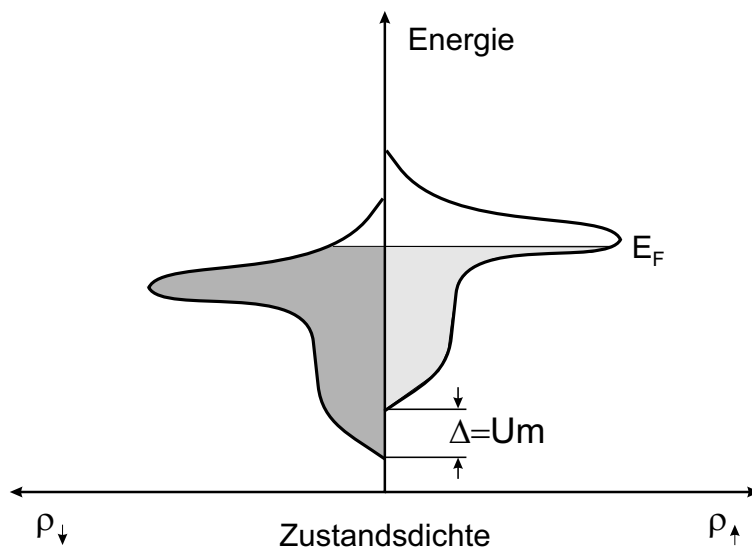


Abbildung 2.5: Veranschaulichung der Bandaufspaltung aufgrund der Austauschwechselwirkung in einem Metall mit itineranten magnetischen Momenten (Abb. nach [No186]). Magnetismus und Strom werden von denselben Elektronengruppen getragen (z. B. Fe, Co, Ni).

Das Hubbardmodell ist das einfachste Modell, bei dem das Zusammenspiel von kinetischer Energie, Coulombwechselwirkung, Bandstruktur und Pauliprinzip studiert werden konnte. Der Ausgangspunkt ist die Näherung der festen Bindung zur Beschreibung der Leitungselektronen im Festkörper, das zu relativ schmalen Energiebändern führt und zu dem Hubbard eine weitere Näherung vorschlug, daß aufgrund des geringen Überlapps der um verschiedene Gitterplätze zentrierten, atomaren Wellenfunktionen nur das dominierende Matrixelement zu berücksichtigen ist [Hub63]. Das führt zu einem Hamiltonoperator der Form:

$$\hat{H}_H = \sum_{ij\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \quad (2.20)$$

mit $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}$.

Die Coulomb-Wechselwirkung wird nur dann spürbar, wenn sich die beiden Austauschpartner in ein und derselben Wigner-Seitz-Zelle aufhalten. Das Hubbardmodell ist trotz seiner einfachen Struktur nicht exakt lösbar. Im Stoner-Modell [Sto51] wird durch eine Molekularfeldnäherung aus dem Hubbard-Hamilton-Operator der folgende Operator:

$$\hat{H}_S = \sum_{ij\sigma} (T_{ij} + U \langle n_{i\sigma} \rangle \delta_{ij}) c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma}. \quad (2.21)$$

Mit Hilfe der Magnetisierung $m = n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$, der Teilchendichte $n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ und der Wellenzahldarstellung von 2.21 ergeben sich temperatur-, konzentrations-, spin- und wellenzahlabhängige Quasiteilchenenergien

$$\epsilon_{\sigma}(k) = \left(\epsilon(k) + \frac{1}{2} U n \right) - z_{\sigma} U m \quad (2.22)$$

$$\text{mit } z_{\sigma} = \begin{cases} -1 & \text{für } \sigma = \downarrow \\ +1 & \text{für } \sigma = \uparrow. \end{cases}$$

Eine von Null verschiedene Magnetisierung m erhält man, wenn eine Vorzugsrichtung für den Elektronenspin im Leitungsband existiert, d.h. wenn eine Bandaufspaltung $U \neq 0$ aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung vorherrscht⁸. Diese (Stoner)bandaufspaltung ist proportional zur Austauschenergie $\Delta = U m$. Sie ist temperaturabhängig und verschwindet für $T = T_C$. Das Stonermodell läßt elektronische Anregungen der Form

$$\hbar\omega^{\sigma\sigma'}(q) = \epsilon_{\sigma'}(k+q) - \epsilon_{\sigma}(k) \quad (2.23)$$

$$= \epsilon(k+q) - \epsilon(k) - \frac{1}{2} U m (z_{\sigma'} - z_{\sigma}) \quad (2.24)$$

zu. Anregungen zwischen den Bändern, oder Spinflipanregungen sind dann durch

$$\hbar\omega^{\uparrow\downarrow}(q) = \epsilon(k+q) - \epsilon(k) + U m. \quad (2.25)$$

gegeben. Starke Ferromagnete haben große ($U m > \epsilon_F$) und schwache Ferromagnete haben kleine Austauschspaltungen ($U m < \epsilon_F$). Aus dem Stonermodell des Ferromagnetismus läßt sich ein Kriterium für das Auftreten der magnetischen Ordnung ableiten:

⁸die kinetischen Energien der Leitungselektronen für positiven und negativem Spin sind unterschiedlich

$$1 \leq UN(\epsilon_F) \equiv \alpha. \quad (2.26)$$

Das Kriterium besagt, daß eine sehr große intraatomare Coulomb-Wechselwirkung U für Ferromagnetismus günstig ist, da dann der Gewinn an potentieller Energie besonders groß ist, und ebenso eine hohe Zustandsdichte $N(\epsilon_F)$ an der Fermikante, da dann relativ viele \uparrow -Elektronen in \downarrow -Elektronen verwandelt werden können.

Das Stoner-Wohlfarth- bzw. das Hubbardmodell beschreiben die Grundzustandseigenschaften von Ferromagneten recht gut, haben jedoch bei endlichen Temperaturen Unzulänglichkeiten, die Ausgangspunkt vieler modifizierter Theorien sind. So werden vom Stoner-Wohlfarth-Modell die Curietemperaturen überschätzt und die Forderung, daß die Bandaufspaltung für $T > T_C$ Null sein muß, ist experimentell widerlegt worden. Weiterhin zeigt die magnetische Suszeptibilität mit $\chi = (T^2 - (T_C^{SW})^2)^{-1}$ kein Curie-Weiss-Verhalten⁹.

Eine Verfeinerung dieses Modells kann durch den Einbezug von Spindichtewellen erreicht werden, die durch eine dynamische Hartee-Fock-Näherung oder *Random-Phase-Approximation* Spinfluktuationen berücksichtigt. Das Modell basiert auf einer Tieftemperaturnäherung und zeigt Schwächen im Hochtemperaturbereich, da es nur Einmagnonenzustände voraussetzt. Das Modell wurde später durch eine selbstkonsistente Erweiterung modifiziert, bei der auch höher angeregte Magnonenzustände und deren Wechselwirkung untereinander mitberücksichtigt werden .

Diese Theorie wird mit SCR (*Self Consistent Renormalization*-Theorie) bezeichnet und zeigt auch bei hohen Temperaturen gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die SCR-Theorie wurde von Moriya und Kawabata entwickelt und wird im folgenden Abschnitt 2.4 im Zusammenhang mit den Transporteigenschaften vorgestellt.

⁹die Curietemperatur kann mit $T_C^{SW} \cong k_B U/4$ abgeschätzt werden

2.4 Transporteigenschaften und Magnetismus

Mithilfe von Transportmessungen ist es u.a. möglich, magnetische Ordnungstemperaturen aufgrund des unterschiedlichen Streuverhaltens der Leitungselektronen in einem unmagnetischen oder magnetisch geordneten Zustand, zu bestimmen. Die Messung des spezifischen Widerstandes stellt eine Grundzustandsmethode dar. In der Theorie der Transportphänomene unterscheidet man verschiedene Klassen von Verbindungen, die hier nur unvollständig behandelt werden können. In diesem Abschnitt wird der Schwerpunkt auf Metalle mit lokalen magnetischen Momenten gelegt. Eine ausführlichere Beschreibung findet man in [Gra82A] und [Mor85] mit weiteren Literaturhinweisen. Eine vollständige Darstellung der Theorien würde hier zu weit führen.

Die verschiedenen Theorien, wie die Stoner-Wohlfarth-Theorie des itineranten Magnetismus, die auf Molekularfeldnäherungen aufbaut und mit Erweiterungen durch die RPA und SCR Theorie versehen wurde, sowie Modelle des Magnetismus für intermetallische Verbindungen (IMV), wie die RKKY-Wechselwirkung lokaler magnetischer Momente mit den Leitungselektronen eines Metalls, von Rudermann, Kittel, Kasuya und Yosida, wurden bereits behandelt bzw. angesprochen. Hier werden sie in Bezug auf die Transporteigenschaften diskutiert.

Es wird zunächst mit der Darstellung der Transporteigenschaften von nichtmagnetischen IMV begonnen, um hierauf aufbauend zu den magnetischen IMV mit lokalen magnetischen Momenten zu gelangen. Daran schließt sich dann die Besprechung des itineranten Magnetismus IMV'en an mit auf den Theorien von Stoner und Wohlfarth aufbauenden RPA und SCR Erweiterungen.

Der spezifische Widerstand $\rho(T)$ einer nichtmagnetischen intermetallischen Verbindung folgt der Regel von Matthiessen, bei der der spezifische Widerstand in zwei Anteile aufgespalten wird:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T). \quad (2.27)$$

Dabei beschreibt der erste Term den durch Kristalldefekte verursachten (temperaturunabhängigen) spezifischen Restwiderstand und der zweite Term den durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung hervorgerufenen (temperaturabhängigen) spezifischen Widerstand, der durch die Dynamik des Kristallgitters beeinflusst wird und mit dem Debye-Modell berechnet werden kann. Man findet dann für $\rho_{ph}(T)$ das Bloch-Grüneisen-Gesetz:

$$\rho_{ph}(T) = \frac{4\pi}{3} \frac{\hbar k_F^2 W_F^2}{e^2 k_B \theta_D v_F^2 \eta} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 I_5 \left(\frac{T}{\theta_D} \right) \quad (2.28)$$

mit $I_5 \left(\frac{T}{\theta_D} \right) = \int_0^{\frac{T}{\theta_D}} \frac{x^5}{e^x(1-e^{-x})^2} dx$ und $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$.

Dieses Ergebnis fundiert auf folgenden Annahmen:

- Das elektrische Feld \mathbf{E} und die Stromdichte \mathbf{j} werden durch eine halbklassische Theorie beschrieben ($\mathbf{k} = -e\mathbf{E}/\hbar$ und $v = -(1/\hbar)\nabla_k(k)$).
- Die Streuprozesse erfüllen die Bedingung $|\mathbf{k}_f|l \gg 1$ (l : mittlere freie Weglänge des Elektrons).
- Die Effektivmassenäherung ist anwendbar.
- Die Phononen sind im thermischen Gleichgewicht und können durch das Debye-Modell beschrieben werden.

Aufbauend auf Matthiessens Regel kann man eine Beschreibung des spez. Widerstands finden, die auch magnetische intermetallische Verbindungen mit Lanthaniden (R-IMV), zunächst nur mit unmagnetischen Nichtübergangsmetallen mit vernachlässigbarer d-Elektronendichte, berücksichtigt:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) + \rho_{mag}(T). \quad (2.29)$$

$\rho_{mag}(T)$ beschreibt dabei den Einfluß der lokalen magnetischen Momente auf die Leitungselektronen und auf den spezifischen Widerstand $\rho(T)$. Dabei muß eine Fallunterscheidung in drei Bereiche vorgenommen werden ($T > T_{ord}$, $T < T_{ord}$ und $T \approx T_{ord}$). Der magnetische Streubeitrag¹⁰ ist proportional zum de Gennes-Faktor $(g-1)^2 J(J+1)$ und für $T > T_{ord}$ gilt $\rho_{mag} \equiv \rho_{spd}$. Bei vernachlässigbarer Kristallfeldaufspaltung ist dieser Term temperaturunabhängig, und man erhält aus der Lösung der linearisierten Boltzmann-Gleichung für $\rho_{spd}(T)$ folgendes Ergebnis [Dek65] (\mathcal{J} beschreibt das Austauschintegral dieser Wechselwirkung):

$$\rho_{spd} = \frac{3\pi N m^*}{2\hbar e^2 \epsilon_F} |\mathcal{J}|^2 (g-1)^2 J(J+1). \quad (2.30)$$

¹⁰im englischen mit Spin Disorder Resistivity bezeichnet,

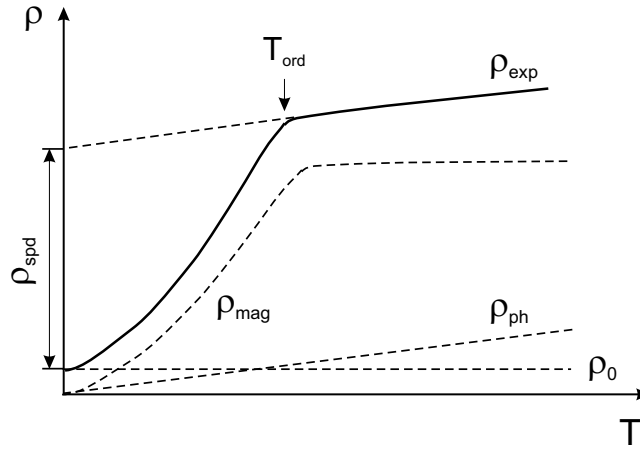


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer Leitfähigkeitsmessung einer magnetischen intermetallischen Verbindung mit Lanthaniden und vernachlässigbarem d-Elektronenbeitrag.

Der lineare Anstieg von $\rho(T)|_{T>T_{ord}}$ wird durch die im Bloch-Grüneisengesetz beschriebene Elektron-Phononwechselwirkung erklärt. Bei $T \equiv T_{ord}$ erhält $\rho(T)$ einen zusätzlichen positiven Beitrag, der zu einem Knick in dessen Verlauf führt. Im Bereich von $0.2 T_{ord} \leq T \leq T_{ord}$ wird der magnetische Streubeitrag ρ_{mag} temperaturabhängig und man kann mithilfe der Molekularfeldnäherung, welche die Wechselwirkung eines Spins mit einem gemittelten Austauschfeld der benachbarten Spins berücksichtigt, berechnet werden¹¹ [Kas56]. Die Streuung der Leitungselektronen an einem lokalen magnetischen Moment an der Stelle \mathbf{r}_j wird durch die Differenz des Gesamtspins \mathbf{S} und des gemittelten ionischen Spin $\langle \mathbf{S} \rangle_T$ bestimmt. Der Hamiltonoperator kann dann wie folgt geschrieben werden:

$$\hat{H} = -\mathcal{J} \cdot (\hat{\mathbf{S}} - \langle \hat{\mathbf{S}} \rangle_T). \quad (2.31)$$

Damit kann der Beitrag ρ_{mag} berechnet werden, wenn die Temperaturabhängigkeit von $\langle \mathbf{S} \rangle_T$ bekannt ist:

$$\rho_{mag}(T) = \rho_{spd} \left[1 - \frac{\langle \hat{\mathbf{S}} \rangle_T^2}{S(S+1)} \right]. \quad (2.32)$$

Im Vorangegangenen wurden die Transporteigenschaften von magnetischen intermetallischen Verbindungen mit Nichtübergangsmetallen und lokalen magnetischen Momenten

¹¹s-f Austausch als auch Spin-Spin-Korrelationen werden in diesem Modell nicht berücksichtigt.

diskutiert. Der Austausch wurde durch die von Rudermann Kittel Kasuya und Yosida vorgestellte RKKY-Theorie beschrieben. Betrachtet man nun intermetallische Verbindungen mit Übergangsmetallelementen, die eine d-Elektronendichte aufweisen, wird die Beschreibung des Magnetismus und seine Auswirkung auf die Transportphänomene komplexer, da neben lokalen magnetischen Momenten der Lanthaniden ein itineranter Magnetismus durch die Übergangsmetalle (wie Mn, Fe, Co, Ni) auftritt. Zusätzlich kann die Spindynamik solcher Verbindungen einen starken Einfluß auf den Magnetismus haben.

Zur Beschreibung dieser Systeme benutzt man die verallgemeinerte dynamische Suszeptibilität $\chi(q, \omega)$. Als aktuelle Theorie auf diesem Gebiet zählt die von Moriya und Kawabata [Mor73] postulierte SCR (Self Consistent Renormalization)-Theorie. Sie ist die selbstkonsistente Erweiterung der HF-RPA-Theorie und beschreibt auch bei hohen Temperaturen ($T > T_C$) die Eigenschaften eines ferromagnetischen Metalls recht gut¹². Der selbstkonsistente Zyklus besteht in der gleichzeitigen Berechnung der freien Energie ($\mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \Delta_U \mathcal{F}$ ¹³) eines Systems von wechselwirkenden Elektronen beschrieben durch einen Hubbard-Hamiltonoperator (siehe Gl. 2.20) und der dynamischen Suszeptibilität $\chi(q, \omega)$.

$$\begin{aligned} \chi_{MU}^{-+}(q, \omega) &= \frac{\chi_{MU}^{-+}(q, \omega)}{1 - U \chi_{MU}^{-+}(q, \omega)} \\ &= \frac{\chi_{M0}^{-+}(q, \omega)}{1 - U \chi_{M0}^{-+}(q, \omega) + \lambda_{MU}(q, \omega)}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

$\chi_{MU}^{-+}(q, \omega)$ beschreibt die durch die Renormalisationsfunktion $\lambda_{MU}(q, \omega)$ und von $M0$ abhängige generalisierte transversale dynamische Suszeptibilität. Für langwellige Approximation geht die Renormalisationsfunktion in eine von q und ω unabhängige Funktion über und man erhält wiederum die statische Suszeptibilität $\chi_{MU}^{-+}(0, 0)$. Diese gilt für schwache Ferromagneten mit kleiner Amplitude der Spinfluktuationen ($\lambda \ll I \chi_{M0} \cong 1$). Mit Hilfe der freien Energie \mathcal{F} erhält man dann die Renormalisierungsfunktion:

$$\lambda_{MU}(0, 0) = \frac{\chi_{M0}^{-+}(q, \omega)}{2M} \left(\frac{\partial F_0(M, T)}{\partial M} + \frac{\partial \Delta F(M, T)}{\partial M} \right) - 1 \quad (2.34)$$

Sie wird dazu benutzt, um die dynamische Suszeptibilität (siehe Gleichung 2.33) zu berechnen. Als wichtige Größe für itineranten Magnetismus in diesem Modell läßt sich das

¹²Eine Beschreibung für Antiferromagnete wurde ebenfalls durchgeführt, wird aber hier nicht besprochen

¹³Ein ferromagnetischer \leftrightarrow paramagnetischer Phasenübergang wird aus der allgemeinen thermodynamischen Bedingung $\mathcal{F} = \mathcal{U} - \mathcal{T}$ mit $S \stackrel{!}{=} \text{Minimum}$ abgeleitet

mittlere Quadrat der lokalen Spinfluktuationsamplitude $S_L^2 = N_0^{-2} \sum_q \langle |S_q|^2 \rangle$ ableiten. Sie spielt bei ungewöhnlichen Magnetovolumeneffekten eine wichtige Rolle¹⁴. Der magnetische Beitrag zur thermischen Expansion kann folgendermaßen angegeben werden:

$$\omega_m = K^{-1} \left(\sum_q D_q \langle S_q^2 \rangle_T - D_0 \langle S_q^2 \rangle_{T=0} \right) \quad (2.35)$$

K beschreibt den Kompressionsmodul und D_q eine Kopplungskonstante. Die Korrelation der Spins und deren Spindynamik beeinflusst die makroskopische Magnetisierung und folglich die verallgemeinerte Suszeptibilität $\chi(q, \omega)$. S_L^2 wird dabei über einen Fluktuations-Dissipationsterm bzw. durch den Imaginärteil der verallgemeinerten transversalen Suszeptibilität $UM\chi^{+-}(q, \omega) = i \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle \delta S_q^-(t), \delta S_{-q}^+(0) \rangle$, der Fouriertransformation der verallgemeinerten Magnetisierung $M(\mathbf{r}, t)$, beschrieben. Abbildung 2.7 zeigt S_L^2 für einige ferromagnetische Systeme.

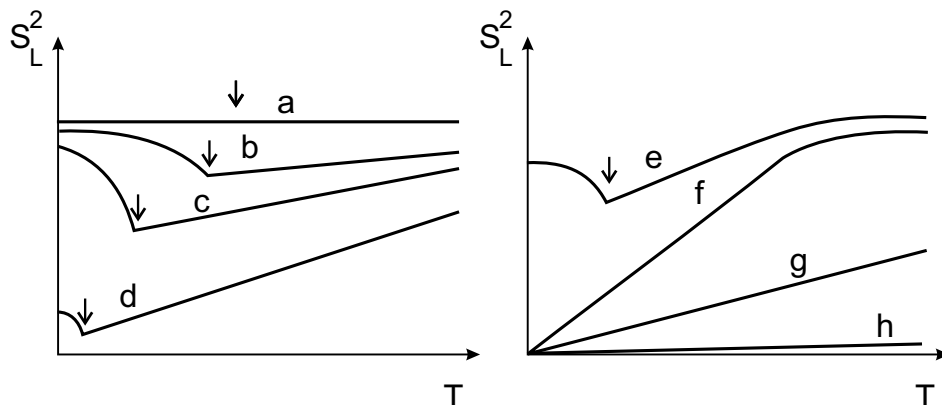


Abbildung 2.7: Lokale Spinfluktuationsamplitude in verschiedenen magnetischen Systemen: a) Grenze des lokalen Momentes, d) schwacher Ferromagnet, b) und c) zwischen (a) und (d) liegender Fall mit großer (b) und kleiner (c) longitudinaler Steifheit, e) und f) temperaturinduzierte magnetische Momente g) ferromagnetisches Metall und h) Pauli-Paramagnet. Die Pfeile deuten auf die Curietemperatur hin. Abbildung nach [Mor85].

Gegenüber der Stoner-Wohlfarth-Theorie, welche eine Austauschenergie von $E^{SW} = -U \cdot S_{q=0}^2$ beschreibt, erhält man hier eine Austauschaufspaltung der Form $E = -U \sum_j \langle |S_j|^2 \rangle = -N_0 U S_L^2$, die zu einer Verstärkung der (Stoner)Austauschufspaltung aufgrund der Spinfluktuationen führt¹⁵. Die aus dieser Theorie ableitbare Curietemperatur ist (mit α aus

¹⁴z.B. YMn_2 , GdMn_2

¹⁵das heißt, es existiert eine Aufspaltung auch oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur

Gl. 2.26) :

$$T_C \propto (\alpha - 1)^{3/4}, \quad (2.36)$$

für schwache Ferromagneten wird die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes bei tiefen Temperaturen ($T \ll T_C$, links in 2.37) und bei Temperaturen in der Nähe von T_C (rechts in 2.37) in folgender Form geschrieben werden:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2, \quad \rho(T) \propto T^{5/3}, \quad (2.37)$$

mit $A \propto (1 - \alpha)^{-1/2}$. Die Konstante A ist eine Größe, die aus Bandstrukturberechnungen bestimmt werden muß. Man setzt dabei an, daß der Strom durch die (sp) Leitungselektronen verursacht wird. Die d-Elektronen tragen hauptsächlich zu den Spinfluktuationen bei.

Analoge Resultate wurden für schwache Antiferromagnete gefunden mit dem Verhalten bei tiefen Temperaturen (links) und bei T_C (rechts) [Ued77]:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2, \quad \rho(T) \propto T^{3/2}, \quad (2.38)$$

mit $A \propto |1 - \alpha|^{-1/2}$.

Starke Ferromagnete bzw. Antiferromagnete besitzen eine große Stonerbandaufspaltung, und bei einer quadratischen Dispersionsrelation der Spinwellen erhält man einen spezifischen Widerstand für kleine Temperaturen ($T \ll T_{C,N}$):

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2, \quad fm \quad (2.39)$$

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^4, \quad afm \quad (2.40)$$

wobei A proportional zur Stonerbandaufspaltung ist.

In Verbindung mit dem Spinfluktuationsmodell liefert die SCR-Theorie für einen Antiferromagneten für den spezifischen Widerstand für kleine Temperaturen ($T \ll T_m$) eine dominant quadratische Abhängigkeit [Mor85] mit $\rho_2 \propto |\alpha_Q - 1|^{-1/2}$:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_2 T^2 + \dots \quad (2.41)$$

2.5 Messungen des magnetischen Widerstandes

Die Abbildung 2.8 zeigt einige repräsentative Messungen des spezifischen Widerstandes als Funktion der Temperatur an GdM_2 ($M = \text{Mn}, \text{Al}, \text{Fe}$) Laves-Phasen bei unterschiedlichen Drücken.

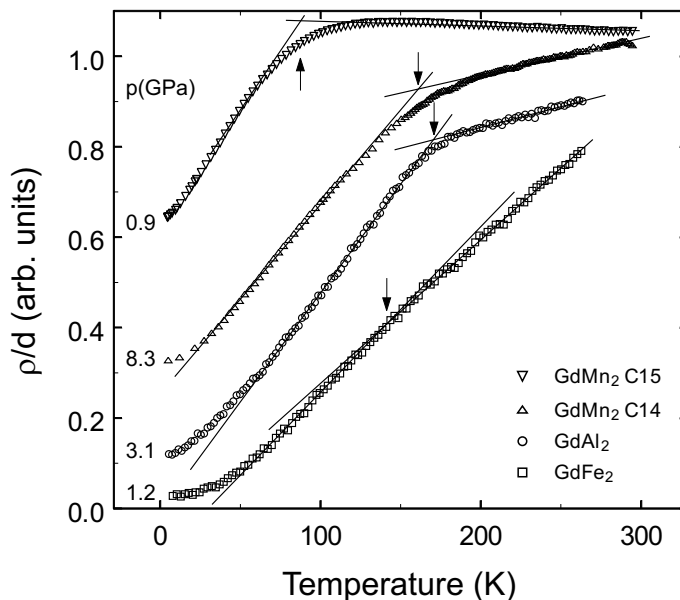


Abbildung 2.8: Charakteristische Meßkurven des spezifischen Widerstandes $\rho(T)$ einiger GdM_2 -Verbindungen bei Drücken wie angegeben. Die Pfeile markieren die Curietemperatur des Gd-Untergitters.

Die Messungen an GdAl_2 und GdFe_2 zeigen einen charakteristischen Verlauf mit bei GdAl_2 gut definierten Knick, der die Curie-Temperatur des Gd-Untergitters kennzeichnet. Die Curie-Temperatur des Gd-Untergitters in GdFe_2 kann durch eine definierte Änderung der Steigung im $\rho(T)_p$ -Verlauf bestimmt werden. GdMn_2 zeigt aufgrund des itineranten Mn-Magnetismus in einem frustrierten Untergitter bei kleinen Drücken (Kurve bei 0.9 GPa) starke Spinfluktuationen, die auch bei $T > T_N$ einen dominanten Einfluß auf die Transporteigenschaften haben. Bei hohen Temperaturen zeigt der spez. Widerstand ein Sättigungsverhalten [Mor85]. Die magnetische Ordnungstemperatur wird in den gezeigten Beispielen über eine lineare Anpassung für die beiden charakteristischen Bereiche $T < T_m$ und $T > T_m$ bestimmt

- (1) $\rho(T)$ von GdAl_2 : GdAl_2 zeigt das charakteristische temperaturabhängige Verhalten eines Ferromagneten mit lokalen magnetischen Momenten (vgl. Kapitel 2.4 ab Seite 24). Der Verlauf für $T < T_C$ wird vom magnetischen Streubeitrag dominiert. Ab $T = T_C$ bleibt der magnetische Streubeitrag ρ_{spd} konstant. Dies wird durch einen Knick im $\rho(T)$ -Verlauf charakterisiert.
- (2) $\rho(T)$ von GdFe_2 : Der spezifische Widerstand von GdFe_2 verhält sich ähnlich wie $\rho(T)$ im ferromagnetischen Temperaturbereich von GdAl_2 . Jedoch wird hier bei

einer charakteristischen Temperatur, die mit T_C bezeichnet werden soll, eine Abweichung von einem linearen Verlauf beobachtet, welche als Einsetzen der ferromagnetischen Ordnung des Gadoliniumuntergitters in GdFe_2 interpretiert wird. Da die Messung nur bis Raumtemperatur durchgeführt wurde, wird der zu GdAl_2 konforme Knick der Widerstandskurve bei GdFe_2 , der bei 790 K auftritt und die ferromagnetische Ordnung der Fe-Momente kennzeichnet, hier noch nicht beobachtet.

- (3) $\rho(T)$ von **GdMn₂**: $\rho(T)$ von GdMn_2 bei 8.3 GPa zeigt einen zu GdAl_2 analogen Verlauf. Die Spinfluktuationen sind hier vollständig unterdrückt. Der Magnetismus wird von den lokalen Momenten des Gd bestimmt. Bei kleineren Drücken dominieren die Spinfluktuationen der 3d-Elektronen des Mn den spezifischen Widerstand auch bei Temperaturen, die größer als die Néeltemperatur des Mn-Untergitters sind, angezeigt durch eine negative Steigung von $\rho(T)|_{T>T_N}$, d.h. im paramagnetischen Bereich. Bei tiefen Temperaturen beobachtet man eine starke T^2 -Abhängigkeit und einen großen Restwiderstand ρ_0 (siehe Abb. 2.8 und 0.9 GPa)

Diese Beobachtungen sind konsistent zu den theoretischen Ergebnissen, welche in [Mor85] zusammengefaßt sind.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den im Verlauf dieser Arbeit angewendeten Spektroskopien und Meßmethoden. Dabei bildet der Mössbauereffekt einen Schwerpunkt. Mit einer kurzen Beschreibung der benutzten Mössbauerquellen, deren Eigenschaften und Herstellung, beginnt dieses Kapitel. Es folgt eine Beschreibung der Meßgrößen des Mössbauereffekts. Anschließend wird der experimentelle Aufbau eines Mössbauerexperimentes und die Thermal-Scan-Meßtechnik, die ein spezieller Betriebsmodus eines Mössbauerexperimentes ist, vorgestellt.

Danach wird die Hochdrucktechnik und Probenpräparation der neuen Hochdruckzange diskutiert, wobei diese bereits sehr erfolgreich mit 6 spektroskopischen Methoden benutzt¹ wurde. Diese können drei Gruppen, (1) Synchrotron-Methoden, (2) konventioneller Mössbauereffekt und (3) Transportmessungen, zugeordnet werden:

- (1) ME-NFS, XAS (XANES, EXAFS), XMCD, XRD
- (2) ME
- (3) $\rho(p, T)$

Diese große Anzahl verschiedener spektroskopischer Untersuchungen unterstreicht die universelle Einsetzbarkeit dieses Hochdrucksystems im Bereich von 0 bis 15 GPa². Das Kapitel schließt mit der Methodik für Transportmessung ab.

¹siehe auch Titelbild

²Der höchste Druck, der in dieser Arbeit erreicht wurde, ist 13.8 GPa

3.1 Der Mössbauereffekt

Nach einer kurzen Einführung in die Historie der Mössbauerspektroskopie werden in diesem Kapitel die Eigenschaften für die Resonanz ^{155}Gd und ^{151}Eu dargestellt. Die Abstrahlcharakteristik von elektromagnetischer Strahlung mit E1- bzw. M1- Charakter wird kurz vorgestellt. Die im Absorber auftretenden Interferenzeffekte zwischen der Erzeugung von Photo- und Konversionselektronen werden erläutert. Danach erfolgt eine Einführung in die dynamischen Effekte.

Der Mössbauereffekt ist eine lokale Meßmethode der nuklearen Festkörperspektroskopie. Man gewinnt aus ihr Informationen zu Struktur, Bindung, Gitterdynamik, Valenz, Magnetismus, Diffusion etc.. Das Grundprinzip des Mössbauereffekts ist die rückstoßfreie Emission und Absorption von Kerngammastrahlung (siehe Abb. 3.1).

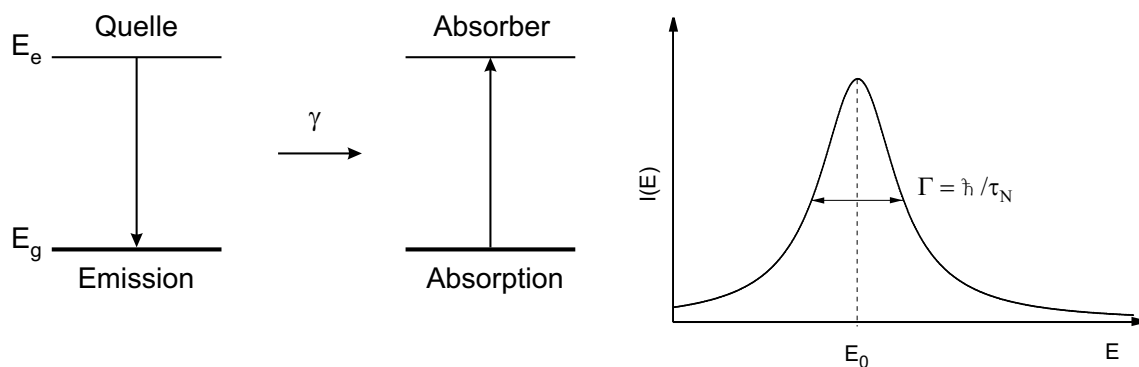


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer Kern- γ -absorption- und emission (links).

Ein Kernzustand mit einer Lebensdauer τ_N besitzt nach Heisenberg eine Energieunschärfe von $\Gamma = \hbar/\tau_N$ mit einer Lorentz-Verteilung der Intensität um E_0 von:

$$I(E) = \frac{I_0}{1 + [2(E - E_0)/\Gamma_0]^2} \quad (3.1)$$

Die natürliche Linienbreite stellt eine Untergrenze für die spektroskopierten Linienbreiten im Mössbauereffekt ($W_0 = 2\Gamma_0$) dar. Für die Linienbreite des 86.5 keV Übergangs von ^{155}Gd bedeutet das einen Wert von $\Gamma_0 = 7.2 \cdot 10^{-8}$ eV und für den 21.5 keV Übergang von ^{151}Eu einen Wert $\Gamma_0 = 4.7 \cdot 10^{-8}$ eV.

3.1.1 Quelleneigenschaften

Für die Mössbauerspektroskopie mit ^{151}Eu ($a = 0.478$) benutzt man den 21.5 keV ($7/2 \rightarrow 5/2$) Übergang, der in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Durch den Einfang von thermischen Neutronen von ^{150}Sm entsteht ^{151}Sm , das anschließend durch einen β^- Zerfall in ^{151}Eu übergeht ($t_{1/2} = 90$ Jahre), wobei dessen $7/2^+$ Zustand mit 1 % bevölkert wird. Er zerfällt durch Aussendung eines 21.5 keV Gammaquants in den $5/2^+$ Grundzustand.

Die Quelle ist in eine SmF_3 -Matrix eingebaut. Aufgrund einer nichaufgelösten Quadrupolwechselwirkung, ist die mit dieser Quelle beste erzielbare Linienbreite nicht $W_0 = 2\Gamma_0 = 1.31(1)$ mm/s sondern 2.0 mm/s [Ple98]. In [Hes97] wird eine Debyetemperatur der Quelle von $\Theta_D = 215(4)$ K angegeben.

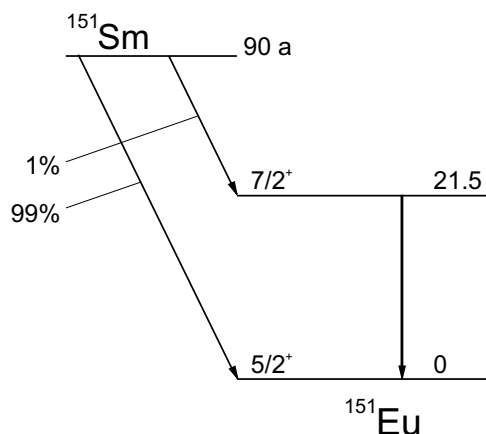


Abbildung 3.2: Zerfallsschema von ^{151}Sm .

Die erste Beobachtung des Mössbauereffekts mit der 86.5 keV Strahlung des angeregten ^{155}Gd -Kerns wurde 1962 von C.L. Herzenberg [Her62] et al. gemacht. Dies ist die erfolgreichste und meistgenutzte Gd-Resonanz. Für die experimentelle Einsetzbarkeit zählen eine gute Auflösung des $5/2 \rightarrow 3/2$ -Übergangs durch die große Halbwertszeit sowie eine Isotopenhäufigkeit³ von $a = 0.15$.

^{155}Gd -Quellen werden normalerweise durch einen Neutroneneinfang von ^{154}Sm produziert. Das daraus entstehende ^{155}Sm geht dann durch einen β^- Zerfall ($t_{1/2} = 24$ min) in ^{155}Eu ($t_{1/2} = 5$ Jahre) über. Dieses Isotop hat einen sehr großen Wirkungsquerschnitt für den Neutroneneinfang, so daß gleichzeitig neben ^{155}Eu auch ^{156}Eu entsteht ($t_{1/2} = 15$ Tage). Durch den Zerfall von ^{156}Eu wird der 89 keV Zustand von ^{156}Gd bevölkert, der ebenso für die Mössbauerspektroskopie genutzt werden kann, jedoch nur für kurze Zeit, aufgrund der Lebensdauer von ^{156}Eu . Um eine Einlinienquelle zu erhalten, sollte

³ ^{57}Fe hat eine Isotopenhäufigkeit von etwa 0.02

das Quellisotop an einen Platz mit kubischer Symmetrie erzeugt werden. Hier wurde eine SmPd_3 -Matrix benutzt. Abbildung 3.3 zeigt das Zerfallsschema von ^{155}Gd .

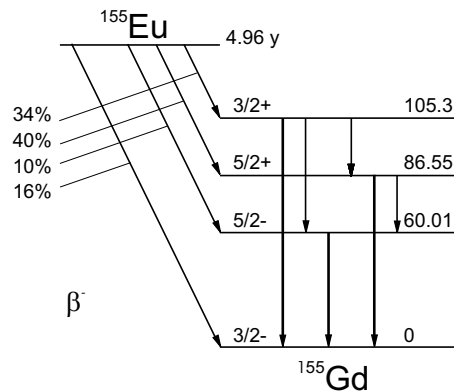


Abbildung 3.3: Zerfallsschema von ^{155}Eu zu ^{155}Gd .

Aufgrund des kleinen Quadrupolmoments des angeregten Zustandes von ^{155}Gd ($Q^e = 0.143 \text{ b}$), das etwa nur ca. 10 % des Quadrupolmomentes des Grundzustandes beträgt ($Q^g = 1.59 \text{ b}$), kann die Quadrupolaufspaltung im $5/2^-$ -Zustand nicht aufgelöst werden. Der Übergang wird daher durch ein effektives $1/2 \rightarrow 3/2$ Termschema idealisiert (siehe Abbildung 3.4). Im Mössbauerspektrum erhält man bei reiner el. Quadrupolwechselwirkung ein Quadrupoldublett ähnlich wie bei der ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopie.

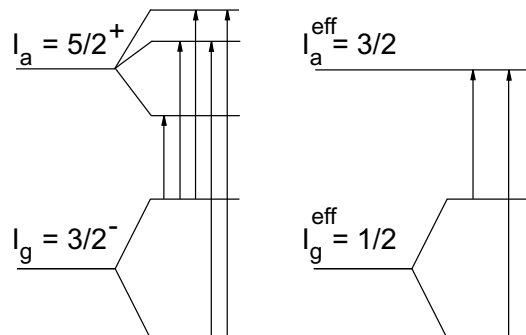


Abbildung 3.4: Idealisierter Quadrupolübergang in ^{155}Gd .

3.1.2 Interferenzterm bei ^{155}Gd und Transmissionsintegral

Der 86.5 keV-Übergang von ^{155}Gd ist aufgrund der Multipolordnung ein Übergang mit E1-Charakter ($\Delta I = 1$, Paritätswechsel). Dieser Übergang zeichnet sich durch einen großen

Wirkungsquerschnitt für die Photoabsorption aus⁴. Photoabsorption und die Erzeugung von Konversionselektronen sind im Absorptionsprozeß nicht unterscheidbar und führen zu einem Interferenzeffekt, der zu einer Asymmetrie im Mössbauerspektrum führt und im folgenden vorgestellt werden soll. Nach Kagan und Afanasev [Kag68] können diese Effekte durch einen gemeinsamen, energieabhängigen Wirkungsquerschnitt angegeben werden:

$$\sigma = \sigma_{ph} + \sigma_{\gamma-e^-} = \sigma_{ph} + f_A \sigma_0 \frac{1 - 2\xi_0 x}{1 + x^2} \quad (3.2)$$

wobei

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{(2I_a + 1)}{(2I_g + 1)(1 + \alpha)} \quad \text{und} \quad x = \frac{E - E_0}{\Gamma/2} \quad (3.3)$$

dies für den Mössbauereffekt charakteristische Größen sind.

Die für die E1-Strahlung charakteristische, dimensionslose Interferenzamplitude $2\xi_0$ läßt sich dann in nichtrelativistischer Näherung folgendermaßen angeben [Tra69]:

$$2\xi_0 = 2\sqrt{\frac{1}{3} \frac{2(I_a + 1) \cdot \alpha}{(2I_g + 1)(\alpha + 1)} \frac{\sigma_{ph}}{\sigma_0}} \quad (3.4)$$

Für ¹⁵⁵Gd gibt Borobchenkow et al. [Bor69] einen Wert $2\xi_0 = 0.048$ an. P. West [Wes72] zeigte bereits 1972, daß die Interferenzamplitude mit der Absorberdicke zunimmt. Die Interferenzamplitude kann bei einer Anpassung der Mössbauerspektren mitangefittet werden.

Für *dicke* Absorber muß ein daraus erhaltenes Mössbauerspektrum mit dem Transmissionsintegral beschrieben werden. Dazu betrachten wir eine Quelle in beliebiger Form mit einer Ausstrahlcharakteristik parallel zur Flächennormalen des Absorbers und einen homogenen Absorber (Probe). Der Absorber hat die geometrische Dicke t_A und eine Relativgeschwindigkeit zur Quelle von v_0 . Margulies und Ehrman geben dann für die transmittierte Intensität der in Abhängigkeit von der Dopplerverschiebung $L = v/c \cdot E_0$ folgenden Ausdruck an:

⁴im Vergleich zu anderen Multipolordnungen (vgl. ⁵⁷Fe 3/2 → 1/2 Übergang mit M1 Charakter)

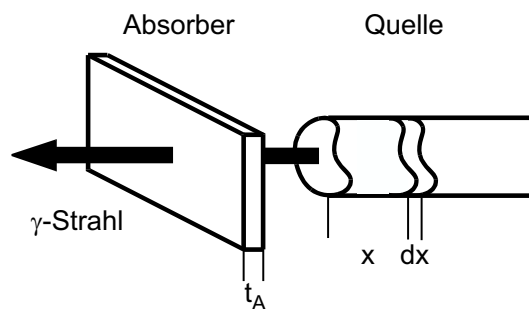


Abbildung 3.5: Anordnung eines Transmissionsexperimentes mit beliebiger Quellengeometrie und einem Absorber der Dicke t_A .

$$\begin{aligned}
 P(L) = & e^{-\mu_A t_A} \left\{ (1 - f_S) \int_0^{\infty} dx \rho(x) e^{-\mu_s x} \right. \\
 & \left. + f \frac{\Gamma}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE \exp \left[- f'_A n_A a_A \sigma_0 t_A \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4} \right] \right. \\
 & \left. \int_0^{\infty} \frac{dx \rho(x)}{(E - E_0 + L)^2 + \Gamma^2/4} \exp \left[- (f'_S n_S a_S \sigma_0 \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_0 + L)^2 + \Gamma^2/4} + \mu_S) x \right] \right\}. \quad (3.5)
 \end{aligned}$$

$\rho(x)$ beschreibt hierbei die Verteilung der emittierenden Atome, die entlang der x-Achse angeordnet sind. Der erste Term in Gleichung 3.5 gibt die nichtresonante Absorption in der Probe an. Term 2 beschreibt den resonanten Beitrag des Transmissionsintegrals, wobei die Emission und Selbstabsorption der Quelle, sowie die Resonanzabsorption im Absorber enthalten sind. Dieser Ausdruck kann durch spezialisierte Angaben zur Quelle, wie gleichförmige Verteilung der emittierenden Atome, sowie Näherungen für nichtabsorbierende, dünne Quellen und dünne Absorber, stark vereinfacht werden, so daß anstelle des Transmissionsintegrals wieder eine Lorentzverteilung stehen würde. Die Gleichung 3.5 beschreibt eine Einlinie. Eine Erweiterung auf Mehrlinienspektren kann leicht durchgeführt werden und ist in [Mar63] angegeben.

3.1.3 Hyperfeinwechselwirkungen

In diesem Kapitel werden die elektrischen und magnetischen Wechselwirkungen des Kerns mit seiner Umgebung in getrennten Unterkapiteln dargestellt. Daran schließt sich

ein Kapitel über kombinierte magnetische und elektrische Wechselwirkung an. Dieser Abschnitt endet dann mit einer Besprechung der Linienintensitäten von Kernresonanzübergängen.

Hyperfeinwechselwirkungen sind elektromagnetische Wechselwirkungen zwischen einem Atomkern, ausgedrückt durch seine Ladungsverteilung, und den elektrischen und magnetischen Feldern in seiner Umgebung. Der allgemeine Hamiltonoperator aus dem sich im folgenden die Hyperfeinwechselwirkungen ableiten lassen, lautet:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el.} + \hat{H}_{magn.} \quad (3.6)$$

(a) Isomerieverschiebung

Die Isomerieverschiebung läßt sich aus der elektrostatischen Wechselwirkung einer Kernladungsverteilung $\rho(\mathbf{r})$ mit den elektrischen Ladungen der Umgebung, ausgedrückt durch das äußere Potential $\Phi(\mathbf{r})$, ableiten. Die Wechselwirkungsenergie $E_{el.}$ ist dann gegeben durch

$$E_{el.} = \int \rho(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.7)$$

$E_{el.}$ kann dann durch eine Taylorentwicklung des äußeren Potentials $\Phi(\mathbf{r})$ um $\mathbf{r} = 0$ berechnet werden.

$$E_{el.} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (3.8)$$

Der erste Term entspricht der Coulombenergie einer punktförmigen Ladungsverteilung im äußeren Potential und ist für alle Isotope eines Elements gleich und daher hier nicht relevant. Der zweite Term entspricht einer Dipolwechselwirkung des elektrischen Feldes $E = -\nabla\Phi(\mathbf{r})$ am Ursprung mit der Kernladungsverteilung. Der Term verschwindet, da der quantenmechanische Erwartungswert des Kerndipolmoments, aufgrund der definierten Parität von Kernzuständen, gleich Null ist. Somit kommen wir zum 3. Term der Entwicklung, aus dem sich sowohl die Isomerieverschiebung als auch die elektrostatische Quadrupolwechselwirkung eines Kerns mit den äußeren elektrischen Ladungen ableiten lassen. Eine ausführlichere Beschreibung findet man in [Sch92] und [Güt78] mit weiteren Literaturhinweisen.

$$E^{(2)} = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle + \frac{e}{6} \sum_i \Phi_{ii} \int \rho(\mathbf{r}) \left(x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) d^3r. \quad (3.9)$$

Mit der Bezeichnung $\Phi_{ij} := \frac{\delta^2 \Phi}{\delta x_i \delta x_j} \Big|_0$.

Der erste Term in Gleichung 3.9 stellt eine Verschiebung der Energiezustände des Kerns, jedoch keine Aufspaltung der mit m bezeichneten Unterzustände, dar. Er beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung einer ausgedehnten Kernladungsverteilung im äußeren Potential. Beim Mössbauereffekt kann diese Verschiebung nur relativ zwischen Quelle und Absorber, d.h. an isotopengleichen Kernen mit unterschiedlicher Elektronenladungsdichte am Kern, zwischen Quelle und Absorber sowie verschiedenen Werten des mittleren Quadrats des Kernradius ($\langle r^2 \rangle := \frac{1}{Ze} \int \rho(\mathbf{r}) r^2 d^3r$) im angeregten und Grundzustand, gemessen werden. Diese Meßgröße wird Isomeriewerschiebung genannt und kann in folgender Form geschrieben werden:

$$S = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} (|\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2) (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle). \quad (3.11)$$

Die Isomeriewerschiebung ist bei nichtrelativistischer Betrachtung proportional zur s-Elektronendichte am Kernort⁵. Der 86.5 keV Übergang in ¹⁵⁵Gd weist hier einen Wert von $\Delta \langle r^2 \rangle = -7.5 \text{ fm}^2$ bzw. der 21.5 keV Übergang von ¹⁵¹Eu einen Wert von $\Delta \langle r^2 \rangle = 18.5 \text{ fm}^2$ auf. Die Isomeriewerschiebung ist eine Meßgröße des Mössbauereffekts und mißt die Elektronendichte am Kern aus der man Informationen über Valenz, Art der Bindung, s-d, s-f Transfer, Phasenübergänge etc. gewinnen kann.

(b) Dopplereffekt 2. Ordnung

Zur Monopolwechselwirkung des Kerns mit seiner elektronischen Umgebung kommt ein zweiter Term der von der Vibrationsbewegung der emittierenden und absorbierenden Kerne herrührt⁶ und durch einen Dopplereffekt 2. Ordnung beschrieben werden kann. Man findet mithilfe der Dulong-Petitschen Regel für hohe Temperaturen ($T \gg \theta_D$) $S_{SOD} = -\frac{3k_B \Delta T}{2Mc}$ und für tiefe Temperaturen ($T \ll \theta_D$) $S_{SOD} = -\frac{9k_B \Delta \theta}{16Mc}$. Im allgemeinen ist es nicht möglich die Isomeriewerschiebung und die Verschiebung durch den Dopplereffekt zweiter Ordnung voneinander zu trennen, für schwere Kerne kann S_{SOD} gegenüber

⁵Bei 2p - 5p Elektronen liefern bei relativistischer Betrachtung ebenfalls einen Beitrag zur Isomeriewerschiebung durch Ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern

⁶d.h. dieser Effekt ist stark temperaturabhängig.

S vernachlässigt werden. Bei leichten Kernen mit hoher Übergangsenergie überwiegt dieser Term jedoch und man ist daher in der Lage, z.B. aus ^{57}Fe Mössbauerspektren, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden, die Debyetemperatur von Quelle und Absorber zu bestimmen.

(c) Elektrische Quadrupolwechselwirkung

Unter einer Quadrupolwechselwirkung versteht man die Wechselwirkung einer nicht radialsymmetrischen Kernladungsverteilung⁷ mit dem elektrischen Feldgradienten $\nabla E = -\Delta\Phi(\mathbf{r})$ eines elektronischen Potentials $\Phi(\mathbf{r})$.

Der zweite Term in Gleichung 3.9 beschreibt die Energie dieser Quadrupolwechselwirkung. Darin steht bis auf einen konstanten Vorfaktor die klassische Definition des (Kern)- Quadrupolmomentes ($Q_{ij} = \frac{1}{e} \int \rho(\mathbf{r}) (3x_i^2 - r^2) d^3r$), so daß dieser Term nach einigen Umformungen auch folgendermaßen dargestellt werden kann:

$$E_Q = \frac{e}{6} \sum_i \Phi_{ii} Q_{ii}. \quad (3.12)$$

und schließlich diese Form erhält:

$$E_Q = \frac{e}{6} \sum_i V_{ii} Q_{ii}. \quad (3.13)$$

Die V_{ii} 's sind Komponenten eines 3 stufigen Tensors, dem sogenannten elektrischen Feldgradienten (EFG)⁸. Dieser Tensor hat 6 unabhängige Komponenten und kann durch eine geeignete Hauptachsentransformation auf Diagonalform gebracht werden. Aufgrund der Laplacegleichung ist die Spur des Tensors gleich Null. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit läßt sich erreichen, daß die Beziehung $V_{zz} \leq V_{xx} \leq V_{yy}$ gilt. Aufgrund dieser Eigenschaften läßt sich der elektrische Feldgradient durch zwei Parameter charakterisieren: V_{zz} als führendes Element und den Asymmetrieparameter $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ mit $0 \leq \eta \leq 1$. Diese beiden Parameter sind Meßgrößen im Mössbauereffekt und können durch entsprechende Fitprogramme angepaßt werden. Die Elemente des EFG sind u.a. ein Maß für die Symmetrie des elektrischen Kristallfeldes um das Mössbaueratom. In einer Axialsymmetrie nimmt der Asymmetrieparameter den Wert Null an (d.h. $V_{xx} = V_{yy} = -\frac{1}{2}V_{zz}$) und bei einer radialen Symmetrie sind alle Elemente des EFG gleich

⁷In diesem Fall ist es das 2. Moment der Kernladungsverteilung

⁸Oft wird das führende Element des el. Feldgradienten V_{zz} fälschlicherweise selbst mit EFG bezeichnet.

Null. Bei niedrigerer Symmetrie, wie sie z.B. in orthorhombischen Kristallsystemen auftritt, nimmt η Werte zwischen Null und eins an.

Der EFG, der am Kern wirksam wird, entspricht nicht dem EFG, der z.B. durch das elektrische Kristallfeld eines Festkörpers entsteht, da die dem Kern zugehörigen Elektronen in offenen und abgeschlossenen Orbitalen zu einer Schwächung bzw. Verstärkung durch Abschirmungs- bzw. Polarisierungseffekte des EFG am Kernort führen können. Dieses Phänomen wurde für die schweren dreiwertigen Lanthaniden von Sternheimer [Ste66] und Blok [Blo66] untersucht. Dabei können in guter Näherung zwei korrigierende Konstanten, die nach Sternheimer benannten Abschirm- und Antiabschirmfaktoren angegeben werden. Der führende Term des EFG muß dann so geschrieben werden:

$$V_{zz} = (1 - \gamma_\infty)V_{zz}^{Lattice} + (1 - R)V_{zz}^{Valence}. \quad (3.14)$$

Der am Kernort wirksame EFG wird im Allgemeinen in zwei Anteile aufgespalten, die unterschiedlichen Ursachen zugeschrieben werden können. Der erste Anteil beschreibt den Einfluß der Liganden, auch Gitterbeitrag genannt, und der zweite Anteil entspricht dem Einfluß nichtabgeschlossener Orbitale. Dieser Beitrag wird aus historischen Gründen oft mit Valenzbeitrag bezeichnet.

Aus einer Störungsrechnung erster Ordnung unter Verwendung von Hartree-Fock Wellenfunktionen wurden in [Ste66] Werte für γ_∞ für verschiedene dreiwertige Elemente berechnet. Für das ^{155}Gd -Isotop geben Barton und Cashion für $1 - \gamma_\infty = 76$ an [Bar79]. Neuere Berechnungen führen auf einen Wert von $1 - \gamma_\infty = 62.3$ [Edv98]. R kann aufgrund des $^8S_{7/2}$ Spinzustandes von Gadolinium vernachlässigt werden.

Wählt man anstelle der klassischen Definition des Kernquadrupolmoments die quantenmechanische, so kann man für die el. Quadrupolwechselwirkung folgenden Energieoperator angeben:

$$\hat{H}_{eq} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I-1) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right]. \quad (3.15)$$

Gleichung 3.15 stellt ein Eigenwertproblem dar, das für $\eta = 0$ exakt gelöst werden kann, und damit können wir die Energieeigenwerte dazu angeben:

$$E_q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I - I(I+1)]. \quad (3.16)$$

Es kommt zu einer Quadrupolaufspaltung, wenn $I > 1/2$ ist. Man erkennt weiterhin aus Gleichung 3.16, daß die mit m bezeichneten Unterzustände in $|m_I|$ entartet bleiben und

eine Verschiebung proportional zu m_I^2 erfahren (vgl. mit Abbildung 3.3). D.h. diese Energiezustände sind nicht äquidistant, so daß für Mössbauerisotope mit $I > 3/2$ und einem großen Quadrupolmoment zum Betrag auch das Vorzeichen von V_{zz} aus den Mössbauerspektren gewonnen werden kann.

Die Existenz eines Asymmetrieparameters führt zu einer weiteren Verschiebung der mit $(2I + 1)$ entarteten $|m\rangle$ Unterzustände, jedoch nicht zu einer Aufspaltung. Das Eigenwertproblem (siehe Gleichung 3.15) kann in diesem Fall nicht mehr analytisch gelöst werden, sondern muß mithilfe approximativer Methoden berechnet werden.

(d) Magnetische Dipolwechselwirkung

Die magnetische Dipolwechselwirkung ist die Wechselwirkung des Kerndipolmoments mit inneren bzw. äußeren magnetischen Feldern. Ist eine solche Wechselwirkung wirksam, so findet eine Zeemanaufspaltung der entarteten m-Unterzustände statt. Der Hamiltonoperator für die magnetische Dipolwechselwirkung lautet:

$$\hat{H}_{magn.} = -g\mu_N \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{B}_{hf}. \quad (3.17)$$

Das am Kern wirksame Hyperfeinfeld B_{hf} wird oft in mehrere Beiträge unterteilt:

$$B_{hf} = B_D + B_L + B_F + B_{Ext} \quad (3.18)$$

Der größte Beitrag zum Hyperfeinfeld $B_F = -\frac{8\pi}{3}\mu_B \langle s_z \rangle$ entsteht durch die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung. Diese beschreibt die Spinpolarisation $\langle s_z \rangle$ der Elektronen, die eine von Null verschiedene Kernaufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen, durch die verbleibende elektronische Umgebung. Dieser Beitrag kann in weitere unterteilt werden und wird in Kapitel 5. näher besprochen. Der Anteil der durch die Dipol-Dipol Wechselwirkung eines magnetischen Moments eines Kerns mit einem benachbarten Kern zu B_{hf} hervorgerufen wird, wird durch B_D berücksichtigt. Die Wechselwirkungsenergie ist klein und kann im Allgemeinen vernachlässigt werden. B_L beschreibt den orbitalen Wechselwirkungsbeitrag, der durch Elektronen nicht abgeschlossener Schalen zustandekommt. Bei Gadolinium und zweiwertigem Europium ist aufgrund des halbgefüllten 4f Orbitals $L = 0$, so daß auch dieser Term gegenüber dem Fermi-Kontakt-Term vernachlässigt werden darf. Werden äußere Felder angelegt so beschreibt B_{Ext} diesen Term.

(e) Komplexe Hyperfeinwechselwirkung und rel. Intensitäten der Resonanzlinien

Befindet sich das Mössbaueratom in einer Probe, in der sowohl innere bzw. innere und äußere magnetische Felder als auch ein elektrischer Feldgradient wirksam sind, so kann es zu einer kombinierten el. Quadrupol/magnetischen Dipolwechselwirkung kommen, die durch folgenden Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -g\mu_N \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{B}_{hf} + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{\mathbf{I}}_z^2 - I(I-1) + \eta(\hat{\mathbf{I}}_x^2 - \hat{\mathbf{I}}_y^2) \right] \quad (3.19)$$

beschrieben wird. Um das Eigenwertproblem zu lösen, was nur numerisch möglich ist, muß eine Basis oder Quantisierungsachse gewählt werden. In Abbildung 3.6 ist die Orientierung der durch die Eigenvektoren des EFG aufgespannten Basis zur Quantisierungsachse der magnetischen Dipolwechselwirkung dargestellt. Die Richtung ist willkürlich als z-Achse eines kartesischen Koordinatensystems (x,y,z) definiert. Die Polarwinkel β und α definieren die Lage der Koordinatensysteme der el. und magnetischen Wechselwirkungen zueinander.

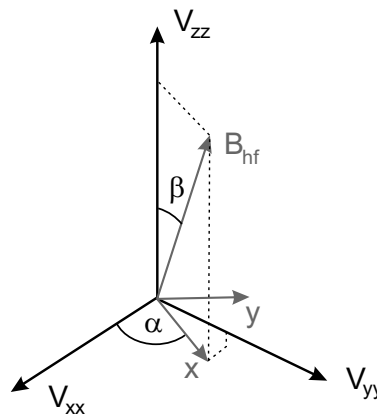


Abbildung 3.6: Orientierungen der Eigenvektoren der elektrischen und magnetischen Hyperfeinwechselwirkungen.

Für eine Vorzugsrichtung der γ -Strahlung (ausgedrückt durch einen k-Vektor), die in einkristallinen oder texturierten bzw. in magnetisch orientierten Proben vorliegen kann, muß ein weiteres Koordinatensystem eingeführt werden dessen Lage durch weitere Polarwinkel Θ und ϕ analog zu (β, α) definiert wird. Abb. 3.7 zeigt die Definition des Winkels Θ am Beispiel einer magnetisierten Probe.

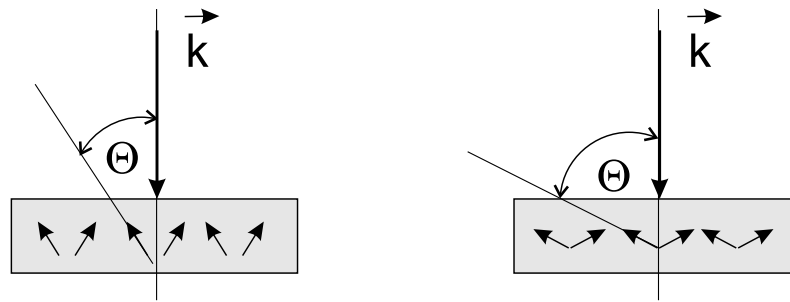


Abbildung 3.7: Texturwinkel Θ aufgrund der Spinstruktur in einer Probe.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten der Kernübergänge oder die Intensitäten der Resonanzlinien hängen von der Abstrahlcharakteristik elektromagnetischer Multipolstrahlung, die durch den Kernzerfall und die nachfolgende Abregung der angeregten Zustände in den Grundzustand definiert wird, von der geometrischen Anordnung des Experimentes, die z.B. eine definierte Richtung des k -Vektors vorgibt (einkristalline oder texturierte Pulverproben), sowie von der Hyperfeinstruktur des Kerns und den Auswahlregeln für elektromagnetische Dipolübergänge ab. Sie werden im Allgemeinen durch einen Multipoloperator zusammen mit einem Term, der die Abstrahlcharakteristik beschreibt, angegeben:

$$I \propto | \langle I_g m_g | D(\pi, \Delta I) | I_a m_a \rangle |^2 F_{lm}(\Theta) \quad (3.20)$$

Der erste Term in Gleichung 3.20 beschreibt die Kernübergänge mit reinem Dipolcharakter (E1-Strahlung), während der zweite Term die E1-Abstrahlcharakteristik beschreibt. Die Gleichung läßt sich unter Anwendung des Wigner-Eckart-Theorems und der Einführung von $3j$ -Symbolen, welche in [Rot59] tabelliert sind, leicht auswerten.

3.1.4 Dynamische Eigenschaften und f-Faktor

Ein Mössbaueratom im Kristallgitter überträgt durch die Aussendung eines γ -Quants der Resonanzenergie E_γ eine Rückstoßenergie

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (3.21)$$

auf den Kern, der durch die starke Bindung an seine Nachbarn zu Schwingungen angeregt wird. Der Anteil der dennoch resonant emittierten γ -Quanten wird durch den Debye-

Waller-Faktor⁹, der im folgenden kurz mit f bezeichnet wird, beschrieben.

$$f = e^{-k^2 \cdot \langle x^2 \rangle} \quad (3.22)$$

f ist daher vom Strahlungsprozeß sowie von der Gitterdynamik des Festkörpers abhängig, in dem das Mössbaueratom eingebaut ist. Die Dynamik bzw. die Phononen eines Gitters werden oft durch einfache Modelle wie das Einstein- oder Debye-Modell angenähert, da die exakte Gitterdynamik bzw. das Phononenspektrum im Allgemeinen nicht bekannt ist. Letzteres soll hier kurz vorgestellt werden. In diesem Modell haben die Gitterschwingungen ein kontinuierliches Phononenspektrum, in dem die Zustandsdichte $g(\omega)$ proportional zu ω^2 ist, und bei der Abschneidefrequenz ω_D endet. Eine charakteristische Größe ist dabei die Debye-Temperatur $\Theta_D = \frac{\hbar}{k} \omega_D$ und das mittlere quadratische Auslenkungsquadrat

$$\langle x^2 \rangle(T) = \frac{3\hbar}{4Mk_b\Theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x dx}{e^x - 1} \right], \quad (3.23)$$

das die mittlere Auslenkung des Mössbaueratoms aus seiner Ruhelage beschreibt. Eine feste Bindung des Mössbaueratoms an seine Nachbarn bedeutet einen kleinen Wert von $\langle x^2 \rangle$ bzw. eine hohe Debye Temperatur Θ_D . Für tiefe Temperaturen, wobei $T \ll \Theta_D$ gelten soll, erhält man eine T^2 -Abhängigkeit für $\langle x^2 \rangle$, die für hohe Temperaturen ($T \gg \Theta_D$) in eine zu T proportionale Abhängigkeit übergeht. Der f -Faktor nimmt dabei mit zunehmenden E_γ und abnehmenden Θ_D ab.

Das Auftreten der Kernresonanzabsorption wird also durch die Gitterdynamik von Quellen- und Absorberkristallen geprägt. Aufgrunddessen können durch die Auswertung von Mössbauerspektren die "lokalen" dynamischen Eigenschaften von Quellen und Absorbern studiert werden. Die bereits in Abschnitt 3.1.1 beschriebene ^{155}Gd Quelle hat z.B. eine Debyetemperatur von 225(5)K [Str93].

3.1.5 Experimenteller Aufbau des Mössbauerspektrometers

Der allgemeine Aufbau eines Mössbauerexperimentes ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Im Prinzip benötigt man eine radioaktive Quelle, die relativ zum Absorber mit einem definierten Geschwindigkeitsprofil bewegt wird und eine Nachweistechnik. Die Bewegung der Quelle wird durch ein elektromechanisches Schwingungssystem realisiert, und verursacht durch die Dopplerverschiebung eine Verstimmung der Resonanzenergie des

⁹oft auch mit Lamb-Mössbauer-Faktor bezeichnet

Kernübergangs. Die Geschwindigkeit wird so gewählt, daß im Spektrum die Hyperfeinwechselwirkung enthalten ist.

Zum Nachweis der γ -Strahlung in einem Transmissionsexperiment können Zählrohre, NaJ(Tl)-Szintillatoren oder hochreine intrinsische Halbleiterdetektoren verwendet werden, die die reduzierte Transmission bei Auftreten der Resonanzabsorption nachweisen.

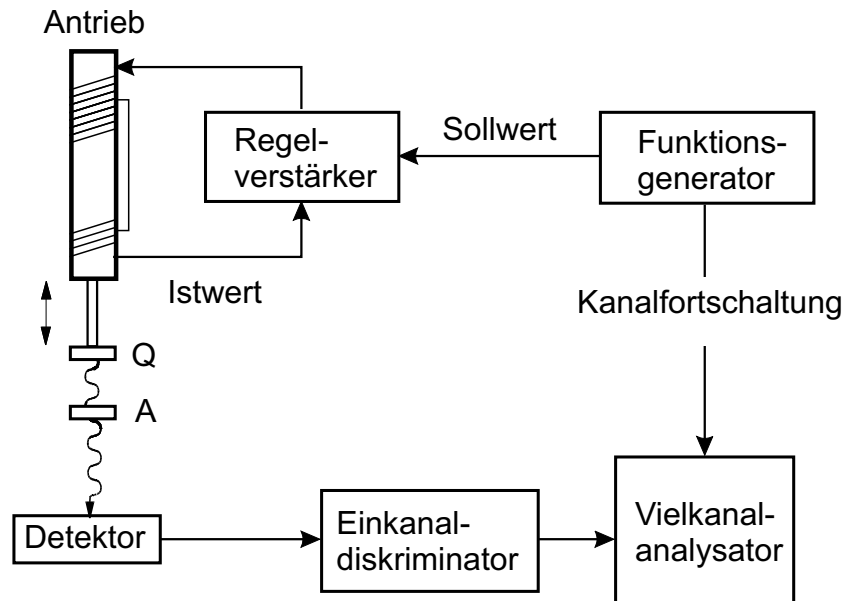


Abbildung 3.8: Aufbau eines Mössbauerexperiments nach [Sch92].

Die Antriebselektronik wird von einem Funktionsgenerator und einer Antriebseinheit gebildet. Durch die Wahl eines periodischen Spannungssignals der Frequenz ν beginnt das elektromechanische System zu schwingen und prägt der Quelle ein definiertes Geschwindigkeitsprofil auf¹⁰. Die Mössbauerexperimente, die dieser Arbeit zugrunde liegen, wurden mit einem sinusförmigen bzw. für die Thermal-Scan-Technik mit einem rechteckigen Geschwindigkeitsprofil durchgeführt. Die Antriebsspannung wird über eine Pickup-Spule an die Antriebseinheit zurückgegeben und an einem Regelverstärker mit der Sollspannung verglichen und gegebenenfalls korrigiert. Im allgemeinen wird der Mössbauerantrieb mit seiner mechanischen Resonanzfrequenz von ca. 25 Hz betrieben. Mit dem Detektor spektroskopiert man nun das durch die Dopplerverschiebung verbreiterte Fenster der Resonanzenergie mit Hilfe von Energiediskriminatoren. Das Mössbauerspektrum wird in einem Vielkanalanalysator (MCA) gespeichert, der im Multizählerbetrieb benutzt wird. Durch den Funktionsgenerator der Antriebseinheit wird die Kanalfortschaltung des MCA

¹⁰es können Profile mit Sägezahn- Rechteck- (Thermal-Scan-Methode) oder Sinusform benutzt werden. Die Thermal-Scan-Methode wird im folgenden Abschnitt ab Seite 49 vorgestellt

gesteuert, so daß nach Ablauf einer Spannungsperiode vom letzten in den ersten Kanal zurückgeschaltet wird und somit eine eindeutige Zuordnung der Geschwindigkeit der Quelle zu der Kanalzahl des MCA gewährleistet ist¹¹.

Zusammen mit der Mössbauerapparatur wurde ein He-Badkryostat der Fa. Stöhr, Augsburg verwendet, um Messungen auch bei tiefen Temperaturen¹² durchführen zu können. Als Temperatursensoren standen Si-Dioden, Germanium- und Platinwiderstände zur Verfügung. Die Temperatureinstellung wurde mit einem Regler der Fa. LAKESHORE Modell DRC-91CA vorgenommen. Die Mössbauerantriebselektronik stammt von der Fa. Halder in München. Als Nachweisdetektor wurde ein intrinsischer Ge-Halbleiterdetektor der Fa. Detector Systems (Weinheim) mit einer effektiven Fläche von 2000 mm², einer Energieauflösung von 800 eV bei 122 keV, und mit einer hohen Nachweiswahrscheinlichkeit für hohe Strahlungsenergien¹³ benutzt.

θ_D (K)	Absorbertemperatur (K)	¹⁵¹ Eu (21.5 keV)	¹⁵⁵ Gd (86.5 keV)
		T_A (mg/cm ²)	T_A (mg/cm ²)
150	300	22	—
	77	7	—
	4.2	5	260
200	300	11	—
	77	6	800
	4.2	5	110
250	300	8	—
	77	5	200
	4.2	5	70

Tabelle 3.1: Richtwerte für die benötigten Absorberdicken bzgl. eines natürlichen Isotopengemisches bei der ¹⁵¹Eu und ¹⁵⁵Gd Mössbauerspektroskopie für verschiedene Mess- und Debyetemperaturen des Absorbers.

Um Mössbauermessungen und vor allem die Hochdruckmessungen¹⁴ in einem zeitlich akzeptablen Rahmen zu halten, muß die richtige Absorberdicke präpariert werden. Die

¹¹Bei einem Betrieb mit 25 Hz werden während der Aufnahme eines Mössbauerspektrums etwa 10⁹ Kanalfortschaltungen durchgeführt.

¹²Mithilfe von leistungsstarken Drehschieber- oder Rootspumpen erreicht man Temperaturen bis 1.2 K.

¹³Gasdetektoren, wie Proportionalzählrohre können aufgrund der geringen Nachweiswahrscheinlichkeit für hochenergetische γ -Strahlung nicht verwendet werden. Sie werden üblicherweise zusammen mit der ⁵⁷Fe-Mössbauerspektroskopie verwendet

¹⁴diese können pro Spektrum bei bis zu 2 Wochen liegen

Absorberdicke, die für ein rasches Messen notwendig ist, ist jeweils für die ^{151}Eu und ^{155}Gd Mössbauerspektroskopie in Tabelle 3.1 angegeben.

3.1.6 Thermal Scan Meßtechnik

Die Mössbauerspektroskopie bietet eine Technik um magnetische Ordnungstemperaturen relativ schnell und genau zu bestimmen [Dun67, Hol69]. Diese Methode basiert auf der Annahme, daß sich in vielen Fällen Mössbauerspektren mit magn. Dipolwechselwirkung von Mössbauerspektren ohne magn. Dipolwechselwirkung an zwei charakteristischen (z.B. symmetrisch um $v = 0$ angeordneten) Geschwindigkeiten bzgl. der rel. Transmission unterscheiden. Die Entwicklung dieser mit *Thermal-Scan* bezeichneten Technik geht auf eine Arbeit von Dunlap et al. zurück, in der die Curietemperatur von Kobalt in Palladium gemessen wurde [Dun67]. Die ersten Hochdruckexperimente, ebenfalls an CoPd, wurden von Holzapfel et al. durchgeführt, um die Druckabhängigkeit der Curietemperatur zu untersuchen [Hol69].

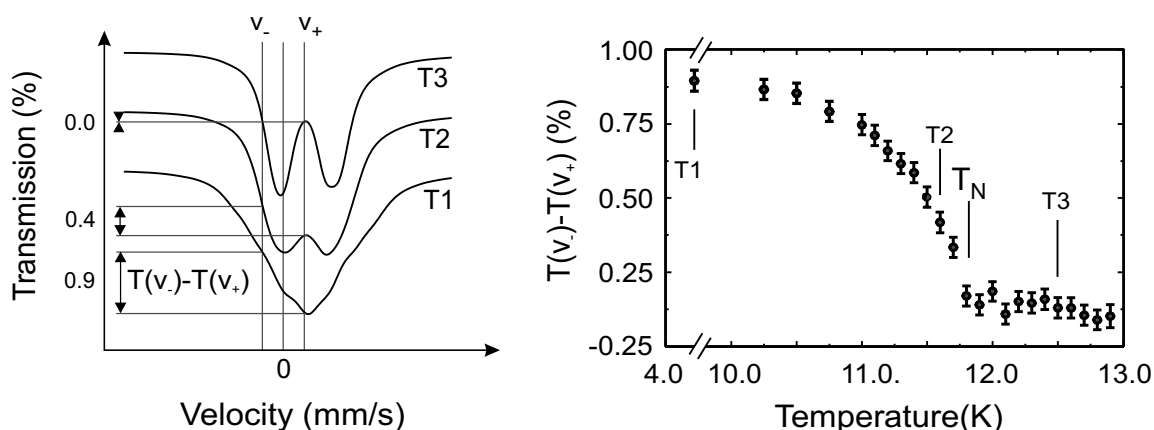


Abbildung 3.9: Prinzip der Thermal-Scan-Methode am Beispiel von $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$. Das linke Bild zeigt theoretisch berechnete ^{155}Gd -Mössbauerspektren ober- und unterhalb von T_N . Das rechte Bild zeigt das Ergebnis der Auswertung einer realen Thermal-Scan-Messung dazu.

Die Funktionsweise dieser Methode wird anhand von Abbildung 3.9 verdeutlicht und zeigt auf der linken Seite theoretisch berechnete ^{155}Gd Mössbauerspektren ober- und unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur. Das rechte Bild zeigt eine dazu korrespondierende Thermal-Scan-Messung an $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ ¹⁵, wobei jeder der 24 Datenpunkte

¹⁵Die Experimente an $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ sind nicht Gegenstand dieser Arbeit. Sie sollen die Methode der

einem Mössbauerspektrum im Thermal-Scan-Modus entspricht. Die Meßzeit für das in Abb. 3.9 gezeigte Experiment beträgt 10 bis 20 Stunden gegenüber 20 bis 40 Tagen für die Aufnahme der entsprechenden Mössbauerspektren.

Bei diesem speziellen Modus nimmt man ein Mössbauerspektrum bei zwei betrags-gleichen Geschwindigkeiten mit unterschiedlichem Vorzeichen auf¹⁶. Das heißt, man mißt die Transmission der resonanten γ -Quanten bei zwei verschiedenen Geschwindigkeiten und erhält für jede Temperatur einen Meßeffect, der proportional zur Differenz der Transmission an v_- und v_+ ($T(v_-) - T(v_+)$) ist. Die Geschwindigkeit wird so gewählt, daß die Auflösung des magnetischen Übergangs maximal wird, was gleichbedeutend mit der größten Zählratendifferenz ist.

Thermal-Scan-Technik verdeutlichen

¹⁶Der Mössbauerantrieb wird mit einer Rechteckspannung betrieben.

3.2 Hochdrucktechnik

In diesem Abschnitt wird die Hochdrucktechnik mit der Beschreibung eines neuen Hochdrucksystems, sowie der Vorstellung der Methode der Druckbestimmung und Präparation behandelt. Dabei werden die physikalischen Eigenschaften einiger Hochdruckmaterialien, welche in dieser Arbeit relevant waren, aufgelistet.

3.2.1 Hochdrucksystem und Probenpräparation

Die Hochdruckzange arbeitet nach der von Bridgeman vorgeschlagenen Technik. Zwei Stempel drücken eine in einer Dichtscheibe befindlichen Probe und einen Drucküberträger zusammen. Die Probe erfährt dabei einen quasihydrostatischen Druck, aufgrund der Fließeigenschaften des Dichtmaterials, abhängig von den Eigenschaften des Drucküberträgers. Als Stempelmaterial eignen sich alle harten Materialien, wie Diamant, Saphir, Keramiken, Hartmetalle etc. (siehe Abb. 3.10), wobei nur mit Diamantstempeln statische Drücke im Bereich von bis zu wenigen hundert Gigapascal¹⁷ erreicht werden, man jedoch dabei auf sehr kleine Proben beschränkt bleibt. In der hier vorgestellten Hochdruckzange (siehe Abb. 3.11) werden Stempel alternativ bestehend aus B₄C bzw. PKD¹⁸- oder monokristallinem Saphir benutzt. Abb. 3.10 zeigt die Knoop-Härte einiger üblicher Materialien für Hochdruckstempel.

Die Qualität des hydrostatischen Druckes hängt dabei von der Präparation, Dichtmaterial, Drucküberträger¹⁹ und der Probe ab.

Eine Vorgabe zur Konstruktion eines neuen Hochdrucksystems war die Option für die simultane Durchführung von Mössbauermessungen und Widerstandsmessungen. Eine zusätzliche Bedingung war die Erreichung eines Druckes basierend auf der B₄C-Stempeltechnik von mindestens 7 GPa. Um die Zange in ein Kryostatensystem einbauen und beliebige Temperaturen zwischen 1.5 K und 300 K einstellen zu können, sollte die Hochdruckzange zudem eine kompakte Bauweise haben, die aber dennoch relativ große Probenvolumen gewährleistet, um die ¹⁵⁵Gd-Mössbauermessungen in einen zeitlich angemessenen Rahmen zu halten. Die zweite Randbedingung schloß im voraus die Anwendung der Diamantstempeltechnik aus, da die hier erreichbaren Probenvolumen viel zu klein sind²⁰.

¹⁷1 GPa=10⁹ N/m²=10 kbar)

¹⁸PKD: Polykristalliner Diamant

¹⁹hier werden oft Flüssigkeiten (z.B. Mineralöl, Ethanol-Methanol-Wasser-Gemisch) oder weiche Feststoffe (NaCl, Pyrophyllit, Epoxidharz mit Korund, Bor, Bornitrid, etc.) verwendet

²⁰Diese Methode bietet ein maximales Probenvolumen von ca 0.036mm³, was einem Probendurchmesser von 0.6 mm und einer Probenhöhe von 0.1 mm entspricht, wenn man eine Probe der Form eines flachen Zylinders annimmt. ¹⁵⁵Gd-Mössbauermessungen mit der Diamantstempeltechnik sind nur mit starken

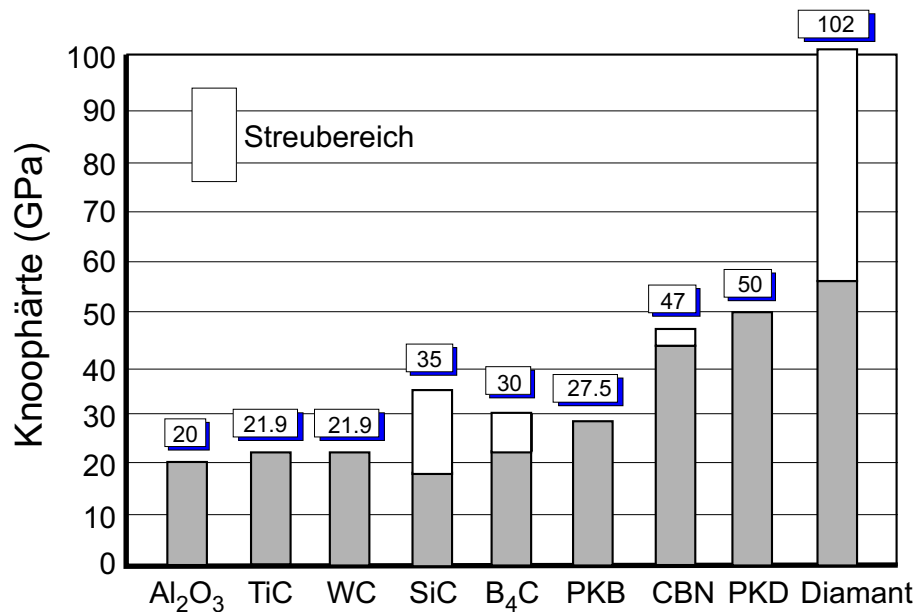


Abbildung 3.10: Einige Hartstoffe, die in der Hochdruckphysik Anwendung finden und ihre Knoop-Härte (Abb. nach [Wer88]).

Die Wahl fiel schließlich auf ein System, dessen Zangenkörper aus gehärtetem, unmagnetischem Kupferberyllium²¹ besteht, in dem wahlweise Stempel aus Tetraborcarbid²², polykristallinen Diamanten²³ oder Saphirstempel²⁴ benutzt werden können. Bei den PKD- und B₄C-Stempeln handelt es sich um in Verbindung mit einem Katalysator²⁵ gesinterte Materialien, die deshalb im Gegensatz zu monokristallinen Materialien, wie Saphir oder natürlicher Diamant, wesentlich höher belastet werden können²⁶ (Schottereffekt). Die Verwendung von Stempeln mit größerer Fläche ist deshalb möglich, um denselben Druck, wie bei monokristallinen Stempeln, zu erreichen.

Mössbauerquellen und einer speziellen Quellengeometrie (Punktquelle) möglich. Derartige Experimente wurden an Gd-Metall und verschiedenen intermetallischen Verbindungen von der Leiden-Gruppe durchgeführt ([Mul94A])

²¹Cu₉₈Be₂ mit einer Druckfestigkeit von $1350 \frac{N}{mm^2}$ Hersteller Deutsche BERYLCO

²²B₄C, Hersteller Elektroschmelzwerke Kempton Produktbezeichnung: Tetrabor

²³PKD, Hersteller deBeers, Amsterdam, Produktbezeichnung Syndite025

²⁴Al₂O₃, Hersteller Rudolf Brügger Minusio, Schweiz

²⁵meist Kobalt

²⁶PKD kann mit bis zu 50 kN belastet werden

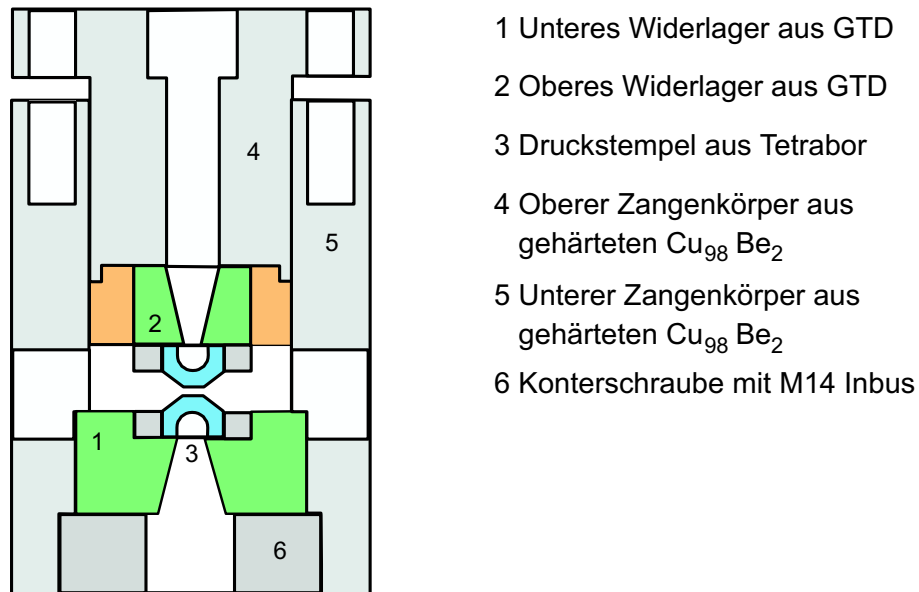


Abbildung 3.11: Schematische Zeichnung der Hochdruckzange für Mössbauer- und Widerstandsmessungen.

Abbildung 3.11 zeigt die Hochdruckzange mit Tetraborstempeln bei einer Vorlage in DIN A4 etwa in Originalgröße. Die Zange ist für eine maximale Belastung von 100 kN ausgelegt. Die kompakte Bauweise stellt besondere Anforderungen an die Widerlager, die neben der für die Mössbauerspektroskopie wichtigen Kollimatoreigenschaft, eine hohe Festigkeit aufweisen müssen und zusätzlich unmagnetisch sein sollen, um magnetische Messungen zu ermöglichen²⁷. Der Druck auf die Widerlager beträgt bei einer Belastung der Zange von 100 kN 2315 N/mm^2 . Dieser Wert liegt weit oberhalb der Festigkeitswerte von handelsüblichen gehärteten Stählen, die zusätzlich magnetisch sind. Verwendung fand ein spezieller, bei RT unmagnetischer Hartmetallwerkstoff (Produktbezeichnung GTD) der zusammen mit Firma WIDIA in Essen entwickelt und hergestellt wurde. Die Widerlager bilden neben den Stempeln die wichtigste Komponente der Hochdruckzange und ermöglichten die geforderte kompakte Bauweise.

Experimente mit großen Probenvolumen und Diamantstempeltechnik lassen Drücke bis etwa 10 GPa zu. Diese Materialien haben z.T. den wichtigen Vorteil einer günstigen Transmission für niederenergetischer Strahlung (B_4C , CBN). Dies ist ein Kriterium zur

²⁷Bei XMCD-Experimenten am HASYLAB in Hamburg war die Zange konzentrisch in einem großen wassergekühlten Elektromagneten angebracht. Die Messungen, die ein Umpolen der Magnetfeldrichtung voraussetzten, waren nur mit einer unmagnetischen Hochdruckzange durchführbar.

Durchführbarkeit diverser Meßmethoden, wie etwa EXAFS bzw. XMCD an den L-Kanten von Lanthaniden. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 3.12 die Transmission von elektromagnetischer Strahlung energieabhängig für B_4C und Diamant für verschiedene Durchdringungstiefen aufgetragen.

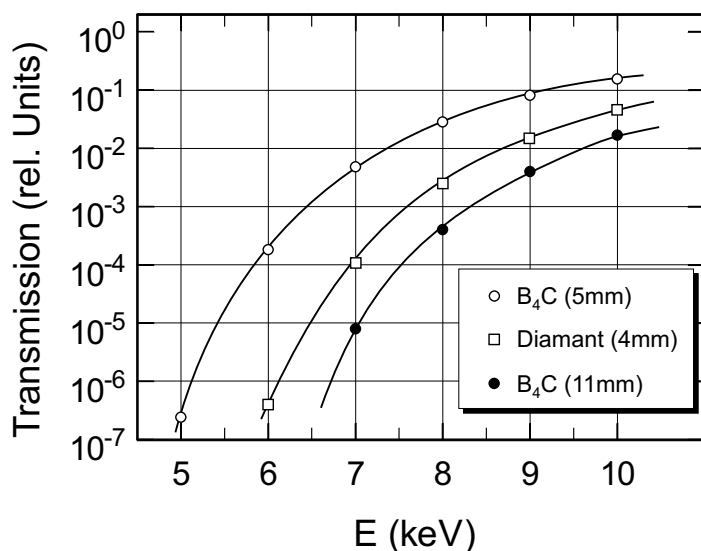


Abbildung 3.12: Transmission elektromagnetischer Strahlung durch Tetrabor (B_4C) und Diamant für verschiedene Durchdringungstiefen, wie sie üblicherweise bei einem Hochdruckexperiment vorliegen können. Zur Berechnung wurden Massenabsorptionskoeffizienten der bekannten McMaster-Tabelle zugrundegelegt [McM93].

In dieser Arbeit wurden deshalb überwiegend Hochdruckstempel aus B_4C mit einem Außendurchmesser von 8 mm und einem Stempeldurchmesser von wahlweise 2.5 mm oder 3.5 mm verwendet. Die Stempel sind jeweils 5.5 mm hoch mit einer Aushöhlung von 3 mm versehen, so daß bei einem Experiment, das eine axiale Anordnung hat, nur 5 mm B_4C durchstrahlt werden muß. Dies ermöglicht Messungen mit Strahlungsenergien ab 6 keV²⁸.

Die Zange wird durch den Anzug von 8 M6 Schrauben mithilfe eines elektronischen Drehmomentschlüssels²⁹ belastet. Das maximale Anzugsmoment liegt bei 17 Nm für hochvergütete Schrauben der Festigkeitsklasse 12.9 und 12 Nm für Edelstahlschrauben der Festigkeitsklasse 8.0. Abbildung 3.13 zeigt einige Drucklastkurven³⁰ der Hochdruckzange von unterschiedlichen Präparationen. Die unterschiedlichen Präparationen entstammen einer langen Testphase der Hochdruckzange. Sie wurde zunächst mit $\varnothing 3.5$ mm Tetraborstempeln in Verbindung mit unterstützten Pyrophyllitdichtungen begonnen³¹ und dann, um höhere Drücke zu erreichen, mit kleinen 2.5 mm durchmessenden Tetraborstempeln

²⁸Zwischen 6 und 10 keV liegen die K-Kanten der magnetischen 3d-Elemente und die L-Kanten der Lanthaniden, an denen von uns EXAFS- und XMCD-Messungen durchgeführt werden.

²⁹Small Paddy, Hersteller Fa. Wera

³⁰Die Belastung ist pro M6-Schraube angegeben

³¹Die Mössbauerspektren in Kapitel 4 mit rel. guter Statistik und kleinen Drücken ($GdMn_2$: bis 3.6 GPa, $GdAl_2$: bis 5.8 GPa, $GdFe_2$: bis 2.8 GPa) wurden mit diesen Tetraborstempeln aufgenommen

und 1.8 mm durchmessenden PKD-Stempeln mit Metaldichtungen (Kupfer, Aluminium, TaW, CuBe, verschiedene Gold(dental)legierungen, Edelstahl und INCONEL) fortgesetzt. Dabei hat sich die Präparation wie sie in Abb. 3.14 auf Seite 57 gezeigt ist, für hohe Drücke am erfolgreichsten erwiesen.

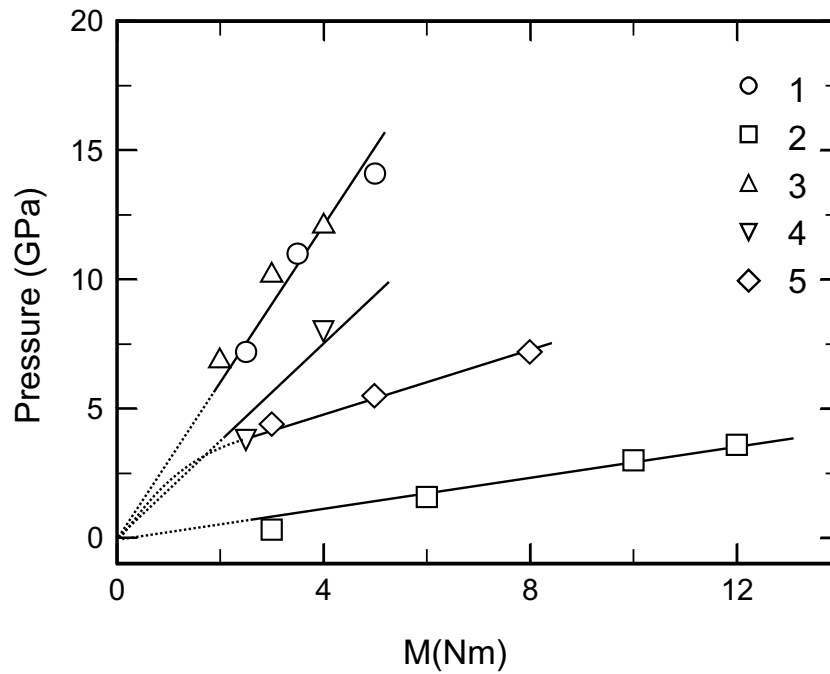


Abbildung 3.13: Druck-Belastungskurven für verschiedene Präparationen der Hochdruckzange unter Verwendung eines Probenpellets mit 1. $\phi 1.8$ mm PKD-Stempel mit $\text{Cu}_{98}\text{Be}_2$ Dichtung, 2. $\phi 3.5$ mm B_4C Stempel mit Pyrophyllitdichtung und Stempelunterstützung, 3. $\phi 2.5$ mm B_4C Stempel mit INCONEL-Dichtung und gehärteten Stahlschrauben mit Federringen, 4. $\phi 2.5$ mm B_4C -Stempel mit INCONEL-Dichtung und Edelstahlschrauben ohne Federringe, 5. $\phi 3.5$ mm B_4C -Stempel mit unterstützter Sandwichdichtung (Pyrophyllit-CuBe-Pyrophyllit). Der Druck wurde mit einem Bleimanometer bei Temperaturen von 2 K bis 8 K gemessen.

Die Druckkalibrierungen (Abb. 3.13) der Methoden 1 bis 4 zeigen eine gute lineare Extrapolation zum Ursprung des betreffenden Diagramms. Bei Kalibrierung Nummer 5 dieser Abbildung ist das nicht der Fall. Hier erhält man einen extrapolierten Wert von $p(M = 0) \cong 2.5$ GPa. Die Ursache liegt in der Präparation. Diese Kalibrierung wurde mit einer sogenannten Sandwich-Dichtung, bestehend aus zwei dünnen Pyrophyllitscheiben, die auf Ober- und Unterseite einer gehärteten CuBe-Scheibe geklebt waren und sich in einer Stützvorrichtung³² befand, durchgeführt. Bei Belastung der Zange wird dabei zu-

³²die Präparation ist hier nicht dargestellt

nächst die weichere äußere Phyrophyllit-Ummantelung der CuBe-Scheibe komprimiert, was zu einem starken Druckanstieg führt. Bei weiterer Zunahme der Belastung wird nun auch die CuBe-Scheibe komprimiert, wobei, um dieselbe Kompression wie zuvor zu erreichen, die Zange nun wesentlich stärker belastet werden muß, was zu einer Abflachung der $p(M)$ -Abhängigkeit der Drucklastkurve 5 in Abbildung 3.13) führt.

3.2.2 Präparation der Hochdruckzange

Alle vermessenen Proben wurden in Schutzgasatmosphäre gemörsert und anschließend zu Tabletten mit 1 bzw. 2mm Durchmesser gepreßt³³. In der Testphase der Hochdruckzange wurden verschiedene Dichtmaterialien ausprobiert, die z.T. in Tabelle 3.2 mit einigen physikalischen Eigenschaften aufgelistet sind. Die Wahl des Dichtmaterials in Bezug auf dessen mechanischen Eigenschaften hängt u.a. von der Größe der verwendeten Druckstempel ab. Bei großen Stempeln wählt man i.a. weiche Dichtungen mit guten Fließeigenschaften (z.B. INCONEL 600, Kupfer), um einen möglichst hydrostatischen Druck zu erhalten.

Aufgrund ihrer elastischen- und Deformationseigenschaften sind Metalle als Dichtung hervorragend bei Stempeln mit kleinem Durchmesser geeignet. Für Experimente mit großen Stempeln (ab etwa 3 mm Durchmesser) kann man Minerale als Dichtungsmaterial einsetzen wie z.B. Pyrophyllit. Pyrophyllit, das man auch als Lavit bezeichnet, besitzt einen sogenannten Schottereffekt, d.h. bei Belastung findet eine Verzahnung der Teilchen statt, die dann ein radiales Herausfließen der Probe vom Zellmittelpunkt durch Entstehung hoher Scherkräfte verhindert. Tabelle 3.2 führt einige elastische Eigenschaften und Festigkeitswerte für verschiedene Metalle bzw. Legierungen und Natur- und synthetische Hochdruckmaterialien auf.

³³wobei die großen bzw. kleinen Proben mit B₄C Stempeln mit Durchmessern von ϕ 3.5 bzw. ϕ 2.5 mm benutzt wurden.

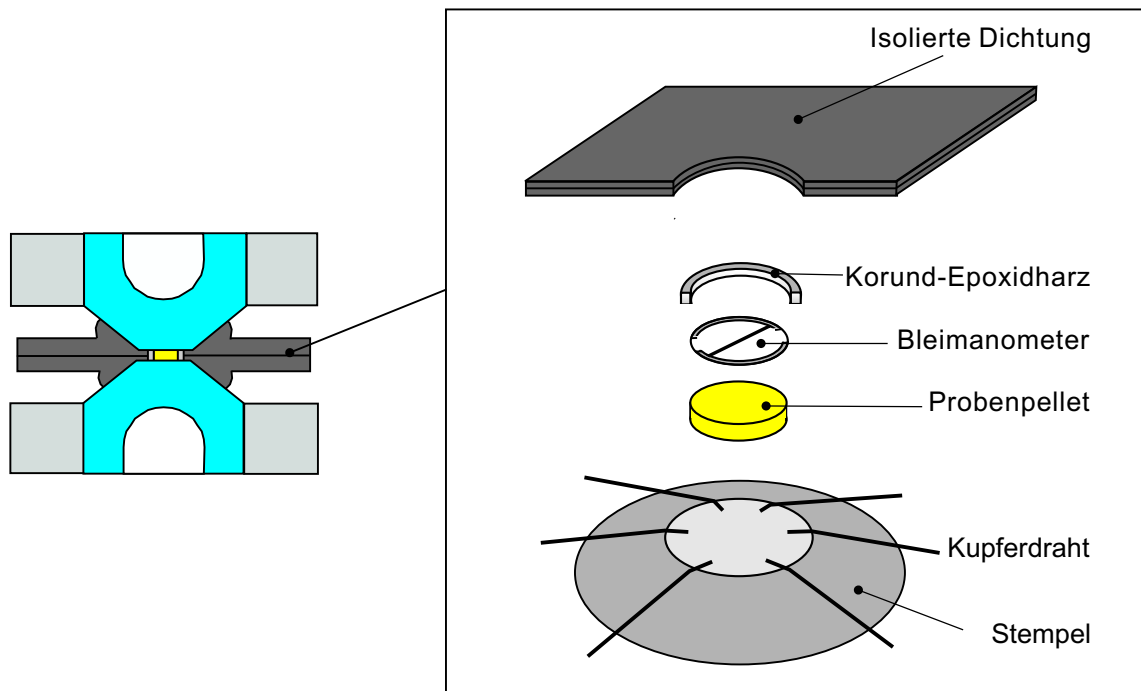


Abbildung 3.14: Darstellung einer Präparation der Hochdruckzange mit zwei zusammengeklebten INCONEL-Dichtungen und einem Epoxidharz-Korund-Gemisch als Drucküberträger/elektrischer Isolation für eine kombinierte Mössbauer-Transportmessung. Zusätzlich sind die auf den unteren Stempel aufgeklebten Anschlußdrähte für eine Widerstandsmessung gezeigt. Der Anschluß des Bleimanometers wurde über vier Kupferdrähte (Vierpunktmethode), welche auf dem oberen, nicht dargestellten Stempel, analog zum Anschluß der Widerstandsmessung hergestellt. Gezeigt ist die erfolgreichste Präparationsmethode der Testphase.

Material	Brinellhärte (N/mm^2)	Zugfestigkeit (N/mm^2)	Bruchdehnung (%)
Aluminium 99.9 %	180..220	150..400	35..40
Al-Cu-Mg (gehärtet)	1200..1500	420..580	2..10
Kupfer	450	225	
V2A	1300..1800	550..750	45
TaW			
$Cu_{98}Be_2$ (gehärtet)	3650	1350	8
INCONEL 600	120..290	600..1200	15
INCONEL 718	250..410	800..1350	15

Tabelle 3.2: Elastizitätseigenschaften einiger Stoffe in der Hochdruckphysik.

Als Drucküberträger kann ein Korund-Epoxidharzgemisch benutzt werden, das gleichzeitig im Fall von metallischen Dichtungen die notwendige elektrische Isolation der Probe von der Dichtung ermöglicht.

3.2.3 Druckbestimmung

Je nach den experimentellen Voraussetzungen gibt es eine Vielzahl an Methoden, um den Druck in einer Hochdruckzange zu bestimmen. Das Hauptkriterium bezieht sich dabei auf Lichtdurchlässigkeit der Stempel. Bei Verwendung von Saphir- oder Diamantstempeln kann man die übliche Methode der Messung der roten $R_{1,2}$ -Rubinlumineszenz anwenden. Hier werden kleine Rubinkugeln³⁴ mit einem üblichen Durchmesser von 5 bis 10 μm zusammen mit der Probe in den Probenraum gebracht. Der ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ -Übergang der Cr^{3+} -Ionen wird durch die blauen oder grünen Linien eines Argon-LASERS's angeregt, und der Druck kann durch die Spektroskopie der druckabhängigen Verschiebung ($dp/d\lambda = 2.746$ GPa/pm) bestimmt werden.

Bei der Verwendung von lichtundurchlässigen Stempeln, die in dieser Arbeit benutzt wurden, müssen andere Methoden der Druckbestimmung herangezogen werden. Neben der Fixpunktmethode, bei der bekannte Phasenübergänge erster Ordnung von Bi, Tl, Ba Sn etc. durch elektrische Messungen bestimmt werden, findet die Messung des Gitterparameters von bekannten Verbindungen bzw. Metallen wie NaCl, Kupfer, Gold, Platin, Silber etc. Anwendung. Dabei werden sogenannte Druckmarker in pulverisierter Form in den Probenraum gebracht, an denen man eine Röntgenbeugungsmessung durchführt. Letztere Methode setzt jedoch eine Röntgenbeugungsanlage voraus.

Eine sehr elegante Methode den Druck in situ zu bestimmen, ist die Messung des supraleitenden Übergangs in Blei, der eine starke Druckabhängigkeit besitzt und aufgrund vieler systematischer Untersuchungen sehr genau bekannt ist. Der supraleitende Übergang in Blei wird durch die Messung des Widerstandes bestimmt. Diese Messung wurde von Eichler et al. zuerst durchgeführt [Eic68] und später durch eine Fixpunktskala korrigiert [Bun75]. Hier soll jedoch eine sehr genaue Kalibrierung neueren Datums, die von Gey et al. [Buc85] mithilfe der bekannten Zustandsgleichung von NaCl durchgeführt wurde, als Standard benutzt werden:

$$T_C(p) = 7.201K - 0.418 \cdot \frac{K}{\text{GPa}} + 1.18 \cdot 10^{-3} \left(\frac{K}{\text{GPa}} \right)^2. \quad (3.24)$$

Die Gleichung ist bis zu einem Druck von $p = 10$ GPa gültig. Für höhere Drücke kann eine Kalibrierung, die von Wittig u. a. [Bir88] bis 30 GPa durchgeführt wurde, verwendet

³⁴Rubin: Al_2O_3 mit 300..500 ppm Cr^{3+} Dotierung.

werden. Diese ist aber im interessanten Druckbereich von 0 bis 10 GPa ungenauer als die Kalibrierung von Gey u.a..

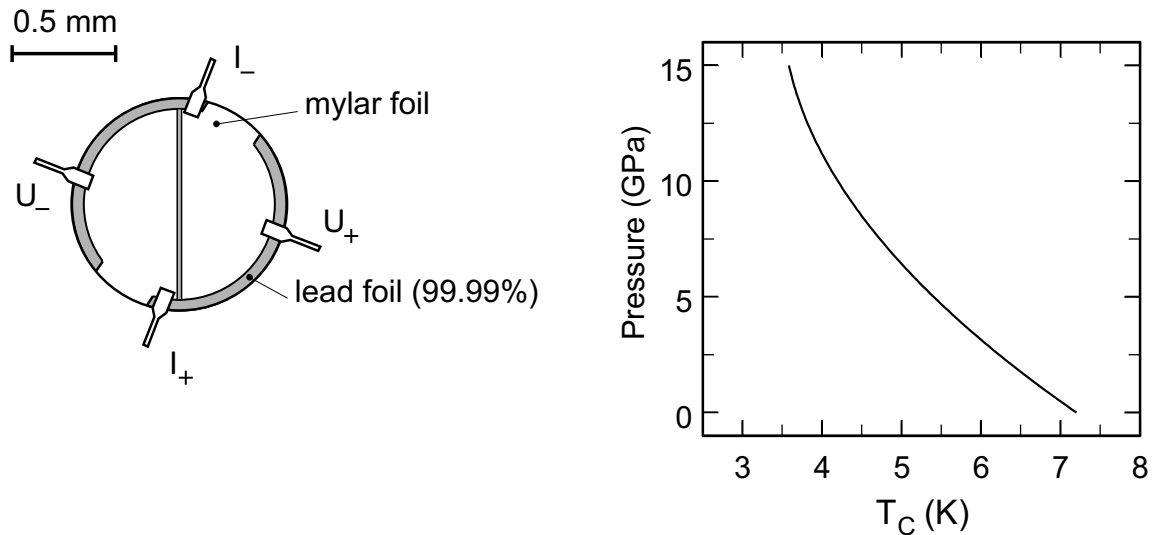


Abbildung 3.15: Bleimanometer mit den für eine Vierpunktspannungsmessung notwendigen Zuleitungen (links) und supraleitende Sprungtemperatur in Blei nach [Buc85] entsprechend Gleichung 3.24 .

Zur Druckbestimmung benötigt man ein Bleimanometer, dessen Herstellung und Benutzung in der Hochdrucktechnik mit zur Standardtechnik gehört (siehe [Hol73],[Sch74] mit den darin enthaltenen Referenzen). Basierend auf diesem Wissen wurde im Rahmen dieser Arbeit speziell für sehr kleine Probenräume mit einem Durchmesser von 1 mm bzw. 2 mm ein Bleimanometer mit den entsprechenden Abmessungen entwickelt. Abbildung 3.15 zeigt ein solches Bleimanometer. Zur Herstellung wird ein photochemisches Ätzverfahren angewandt. Hierbei verwendet man eine hochreine dünne Bleifolie (99.99%) mit einer Ausgangsdicke von 20-40 μm , die man mit Epoxidharzkleber auf eine 70-100 μm dicke Hostafanscheibe (Fa. Höchst) klebt, welche zuvor gereinigt und leicht angeraut wurde³⁵. Nach der Auftragung des Photolacks und Aufbringung einer Belichtungsmaske mit anschließender Belichtung, kann die Folie entwickelt werden. Das Bleimanometer wird dann mit einer 5-10-prozentigen Essigsäure-Wasserstoffperoxidlösung (50:50) herausgeätzt. Der Ätzvorgang sollte dabei zwischen einer Minute und fünf Minuten liegen.

Abbildung 3.16 zeigt einige Widerstandsmessungen an Blei bei verschiedenen Drücken. Die Anschlüsse des Bleimanometers werden auf einem Druckstempel verlegt, wobei ein lackisolierter Kupferdraht mit einem Durchmesser von 100 μm am besten geeig-

³⁵die Enddicke der Bleifolie sollte nach der Reinigung nicht mehr als 20 μm betragen

net ist. Die elektrische Isolierung von der Dichtscheibe kann mit einer dünnen Korund-Epoxidharzpaste hergestellt werden. Das Bleimanometer wird auf dem Stempel konzentrisch ausgerichtet und festgeklebt, so daß es zwischen Stempel und Probe liegt.

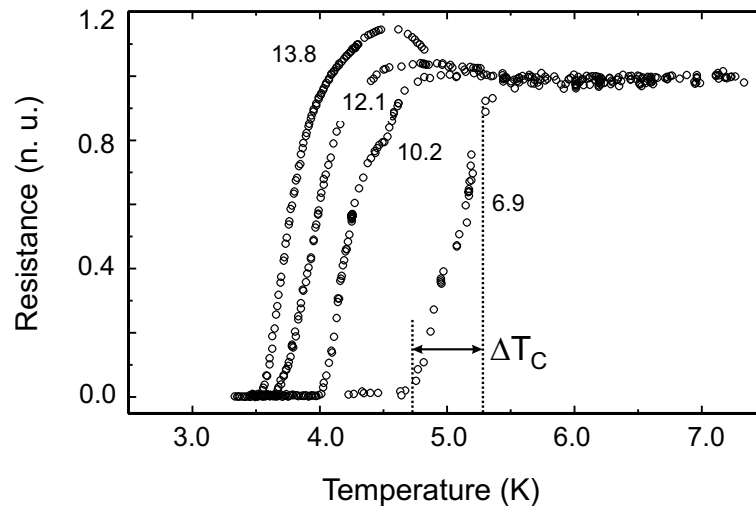


Abbildung 3.16: Einige Widerstandskurven eines Bleimanometers bei verschiedenen Drücken mit einer typischen Breite von ca. 0.5 K wie angegeben basierend auf einer Präparationsmethode wie sie in Abb. 3.14 auf Seite 57 gezeigt ist.

Im Gegensatz zur Druckbestimmung mit der Rubinlumineszenz, bei der man den Druck an einem Punkt der Probe sehr lokal mißt, erhält man bei einem Bleimanometer aufgrund der Abmessungen, die die gesamte Probe abdecken, eine Information der Druckverteilung über die gesamte Probe. Der Druck ist im allgemeinen im Mittelpunkt der Probe am größten und wird zum Rand hin über die Dichtung abgebaut. Diese Information enthält die Widerstandskurve des Bleimanometers. Eine Breite der Übergangskurven von 0.5 K ist ein üblicher Wert des hier vorgestellten Hochdrucksystems und bedeutet eine Druckverteilung über die gesamte Probe von ca. 10 bis 20 Prozent³⁶. In den meisten Fällen kann das Bleimanometer, welches denselben Durchmesser wie die zylinderförmige Probe hat, nicht exakt konzentrisch dazu ausgerichtet werden. Ein Teil des Bleimanometers liegt dann auf der Dichtung, was zu einem stufenförmigen Verlauf der Widerstandskurve führt und in Abb. 3.16 teilweise erkennbar ist. Der Druck wird dann in der ersten Hälfte dieses stufenförmigen Verlaufes von $R(T)$ anhand der Halbwertstemperatur des Widerstandes bestimmt.

³⁶Die Messungen mit der *Münchener Zange* [Str93] zeigen aufgrund der Präparation mit sehr großen Stempeln ($\phi 8$ mm) und in Paraffin eingebundener gut gemörserter Probe weitaus schärfere Übergangskurven mit Druckverteilungen von 2 bis 5 Prozent

3.3 Widerstandsmessungen nach der Methode von van der Pauw

Widerstandsmessungen unter Druck stellen für den Experimentator eine Herausforderung dar, da bei einer Kontaktmessung das Problem der Erhaltung der elektrischen Zuleitungen zu lösen ist, denn diese scheren bei Belastung der Hochdruckzange leicht ab. Abbildung 3.14 auf Seite 57 zeigt eine Präparation für eine Widerstandsmessung, wie sie in dieser Arbeit realisiert wurde. Die Messungen wurden nach der Methode von van der Pauw durchgeführt [Van58], die es ermöglicht Absolutwerte des spez. Widerstandes zu messen. Es werden vier Kontakte zur Probe benötigt. Die Probe wird von einem konstanten Strom durchflossen und als primäre Meßgröße tritt eine Spannung auf, die während der Messung in einen Widerstand umgerechnet wird, so daß als Meßgröße $R = \rho/d$ mit d = Dicke der Probe auftritt. Bei der Methode von Van der Pauw ist diese Meßgröße unabhängig von der Form der Probe, sondern nur von deren Dicke. Dabei werden die elektrischen Kontakte entlang des Umfangs eines dünnen Scheibchens beliebig angebracht (siehe Abbildung 3.17).

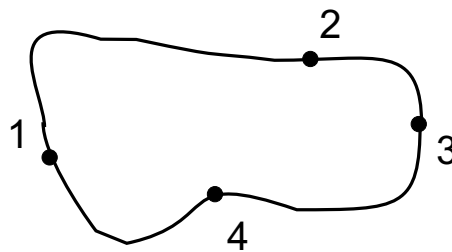


Abbildung 3.17: Ein planparalleles Scheibchen in beliebiger Form mit vier Kontakten zur Messung des spezifischen Widerstands ρ .

Der Meßzyklus besteht aus 8 Einzelmessungen und beinhaltet neben den van der Pauw-Zyklus eine Offsetkalibrierung des Messgerätes. Sie sind in Abbildung 3.19 schematisch dargestellt. Aus diesen Messungen können zwei spez. Widerstände berechnet werden, wobei die Bedeutung von V_1 bis V_8 aus Abb. 3.19 hervorgeht:

$$\rho_A = \frac{\pi d f_A}{\ln(2) I} (V_2 + V_4 - V_1 - V_3) \quad (3.25)$$

$$\rho_B = \frac{\pi d f_B}{\ln(2) I} (V_6 + V_8 - V_5 - V_7) \quad (3.26)$$

Hierbei ist f ein geometrischer Faktor der von der Form der Probe abhängt und durch die

Quotienten

$$Q_A = \frac{V_2 - V_1}{V_4 - V_3}, \quad (3.27)$$

$$Q_B = \frac{V_6 - V_5}{V_8 - V_7} \quad (3.28)$$

ausgedrückt wird. Für die Funktion f gilt dann

$$\frac{Q_{A,B} - 1}{Q_{A,B} + 1} = \frac{f_{A,B}}{\ln(2)} \operatorname{arccos} h \left(\frac{e^{\ln(2)/f_{A,B}}}{2} \right). \quad (3.29)$$

Die Funktion f kann durch mathematische Verfahren, wie das Newtonverfahren berechnet werden³⁷.

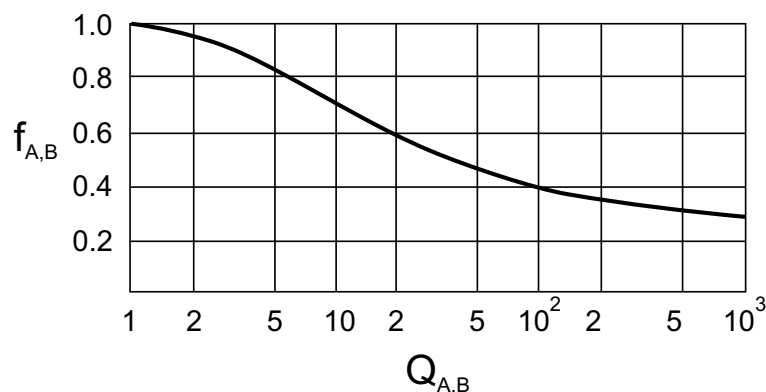


Abbildung 3.18: Die Funktion f der van der Pauw-Methode in Abhängigkeit der geometrischen Faktoren Q_A bzw. Q_B .

Als Ergebnis erhält man schließlich einen gemittelten spez. Widerstand:

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_A + \rho_B}{2}. \quad (3.30)$$

Für eine ausführlichere Beschreibung der Meßgröße der van der Pauw-Methode sei auf die Originalarbeit hingewiesen [Van58].

Die Messungen wurden mit einer Konstantstromquelle (Knick Modell j152), einem Nanovoltmeter (Keithley 196), einer Matrixkarte (Keithley 7052) in Verbindung mit einem Um-

³⁷Für eine perfekt symmetrische experimentelle Anordnung erhält man $f_A = f_B = 1$

schaltmodul (Keithley Scanner Modell 705) computergesteuert durchgeführt³⁸.

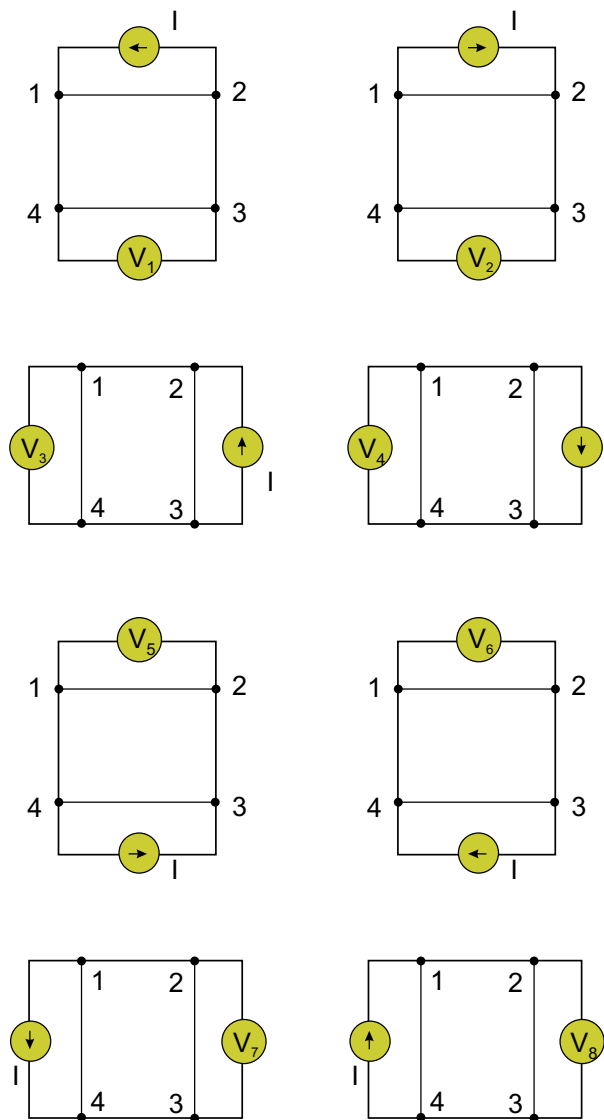


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung der acht Einzelmessungen bei der van der Pauw Methode zur Messung des spez. Widerstandes ρ eines dünnen Probenscheibchens.

³⁸das in C programmierte Programm stammt von P. Hettkamp und wurde von mir für die speziellen Anforderungen der Hochdrucktransportmessungen/Messungen des supraleitenden Übergangs in Blei umgeschrieben

Kapitel 4

GdM₂ (M = Mn, Al, Fe)

Intermetallische Verbindungen mit Lanthaniden und 3d-Übergangselementen zeigen ein weites Spektrum von magnetischen Strukturen und interessante magnetische Eigenschaften aufgrund der komplexen Wechselwirkung von lokalen 4f-Elektronen der Lanthanidenelemente mit den magnetischen Momenten der itineranten 3d-Elektronen der Übergangsmetallelemente. Die Verbindungen dieses Typs sind auch als starke Permanentmagnete bekannt (Nd₂Fe₁₄B, SmCo₅ etc.) und die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften an solchen Systemen hat in der anwendungsorientierten Grundlagenforschung einen hohen Stellenwert.

Zum einen führt die komplexe Wechselwirkung von lokalen mit itineranten magnetischen Momenten zu komplizierten magnetischen Strukturen und zum anderen zeigen insbesondere die RMn₂-Serien dieser Verbindungsklasse ungewöhnlich große Magnetovolumeneffekte, die auf die antiferromagnetische Ordnung des Mn-Untergitters mit einer besonderen geometrischen Anordnung zurückgehen und zu einem frustriertem magnetischen Untergitter führen. Aus diesem Grund sind die magnetischen Momente des Mn sehr instabil und starken Spinfluktuationen unterworfen, die den Magnetismus dieser Serie prägen.

Die Anwendung von hydrostatischem Druck führt schon bei moderaten Werten von wenigen GPa¹ zu einem Verlust der magnetischen Ordnung des Mn-Untergitters und auch zu einer Unterdrückung der Spinfluktuationen, was letztlich zu einer Entkopplung der magnetischen Wechselwirkung des R-Untergitters mit dem Mn-Untergitter führt.

Aus diesem Grund können kombinierte Hochdruckuntersuchungen der Gd-Laves-Phasen mit der lokalen Mössbauerspektroskopie und makroskopischen Transportmessungen sehr nützlich sein. Durch die mikroskopische Hyperfeinwechselwirkungen erhält man Infor-

¹in YMn₂ (helimagnetisch) verliert bereits bei 0.3 GPa das Mn sein magnetisches Moment [Blo75]

mationen über die Volumenabhängigkeit und Stärke von Austauschkonstanten. Mit Transportmessungen können magnetische Ordnungstemperaturen gemessen werden. Zusammen können diese Methoden damit zu einem besseren Verständnis des Magnetismus beitragen.

An dieser Stelle werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Hochdruckexperimente an den Gd-Laves-Phasen $GdMn_2$, $GdAl_2$ und $GdFe_2$ vorgestellt. Dabei kam eine Technik zur Anwendung, die die simultane Durchführung von ^{155}Gd -Mössbauer- und Transportmessungen ermöglichte. Im Nachfolgenden werden zuerst die physikalischen Eigenschaften, dann die Ergebnisse der Messungen besprochen, wobei letztere einzeln dargestellt werden, um sie dann im letzten Abschnitt dieses Kapitels gemeinsam zu interpretieren und zu diskutieren.

Die Diskussion der Ergebnisse wird auf der Druck- bzw. Volumenabhängigkeit des Hyperfeinfeldes und der Verbindung zu makroskopischen Meßgrößen wie der magnetischen Ordnungstemperatur unter Zuhilfenahme des RKKY-Modells basieren. Zu Beginn dieses Kapitels soll auch auf die Schwierigkeiten bei der Auswertung der Mössbauerspektren im einzelnen und auch bei Hochdruck-Mössbauerspektren im besonderen eingegangen werden.

4.1 Strukturelle Aspekte von GdM_2

Es gibt drei verschiedene Laves-Phasen² des Typs AB_2 . Zwei der drei auftretenden Strukturen sind hexagonal (C14-MgZn₂-Typ und C36-MgNi₂-Typ), die dritte ist die kubische C15-Struktur (MgCu₂-Typ). Die C14- und C15-Struktur sind in Abbildung 4.1 gezeigt. Bis heute sind über 300 Vertreter dieser Phasen bekannt und fast alle Metalle sind als Partner A oder B vertreten. Ein wichtiges Kriterium für eine hohe Packungsdichte und Symmetrie ist die Forderung $r_A/r_B = \sqrt{3/2} \approx 1.22$. Praktisch werden jedoch Radienverhältnisse von $r_A/r_B = 1.05..1.68$ beobachtet. Für die Bildung der C14 oder der C15 Phase ist weiterhin die Elektronenkonzentration entscheidend [Joh76, Lan86]. Die hier untersuchten Verbindungen GdM_2 ($M = Mn, Al, Fe$) kristallisieren unter Normalbedingungen in der kubischen C15-Struktur, jedoch kann, abhängig von den Präparationsbedingungen, z.B. für $GdMn_2$ ³ sowohl eine C15-Phase als auch eine C14-Phase synthetisiert werden [Nak95].

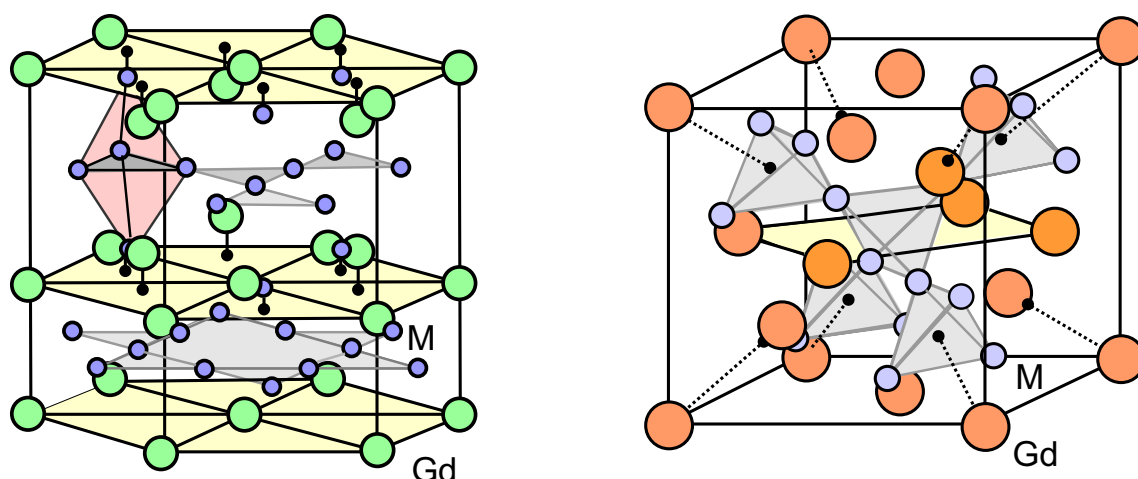


Abbildung 4.1: Hexagonale C14 (links) und kubische C15 Laves Phase (rechts). Die großen Kreise entsprechen den R- und die kleinen Kreise den M-Atomen der Verbindung RMn_2 . Die schwarzen Punkte dienen zur besseren räumlichen Darstellung.

Bei der C15-Struktur handelt es sich um eine kubisch flächenzentrierte Zelle, die zur Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ (O_h^7) mit 8 Formeleinheiten pro Einheitszelle gehört. Man kann sich die Struktur in eine aus 2 Untergittern A und B zusammengesetzte Verbindung aufgebaut denken, wobei die A-Elemente ein kubisches Diamantgitter bilden, während die B-Elemente als Tetraeder beschrieben werden können, die mit ihren Spitzen verbunden sind.

²Die exaktere, jedoch unbekanntere Bezeichnung dieser Phasen als Friauf-Laves Phase basiert auf den Strukturarbeiten von Friauf [Fri27] und Laves [Lav35].

³neben $GdMn_2$ entsteht bei einer Probenpräparation unter hohem Druck (8 GPa) auch $TbMn_2$ und $DyMn_2$ in der C14-Struktur

Die Zentren der Tetraeder sind ebenfalls auf dem Punkt (1/4, 1/4, 1/4) angeordnet.

Die hexagonale C14-Laves-Phase gehört zur Raumgruppe P6₃/mmc (D_{6h}⁴) mit 4 Formeleinheiten pro Einheitszelle. Das A-Untergitter beschreibt ein hexagonales Diamantnetzwerk und das B-Untergitter kann wie bei der C15-Struktur durch B₄-Tetraeder dargestellt werden, deren Zuordnung jedoch anders als bei der C15 Struktur ist. Hier teilen sich die Tetraeder alternierend Spitzen und Flächen entlang der kristallografischen c-Achse, wobei sie Ketten von apikal-fußenden trigonalen Bipyramiden bilden. Diese Ketten sind wiederum in der (ab)-Ebene über ihre Spitzen miteinander verbunden.

Tabelle 4.1 listet einige Strukturparameter und Symmetrie der unterschiedlichen Plätze in der C14- und C15-Laves-Phase auf. Für Atom A gibt es sowohl in der C15 als auch in der C14-Phase nur einen kristallografischen Platz. Das B-Atom besetzt dagegen in der C14-Phase zwei unterschiedliche Plätze in einem Verhältnis von 1:3.

Atom	Platz	Symmetrie	Koordinaten	Atom	Platz	Symmetrie	Koordinaten
A (Gd)	8(a)	43m (T _d)	0, 0, 0, ...	A	4(f)	3m (C _{3v})	1/3, 2/3, z ...
B (M)	16(d)	3m (D _{3d})	5/8, 5/8, 5/8 ...	B ₁	2(a)	3m (D _{3d})	0, 0, 0 ...
				B ₂	6(h)	mm2 (C _{2v})	x, 2x, 1/4 ...

Tabelle 4.1: Platzbelegung in der C15 (links) und der idealisierten ($c/a = \sqrt{8/3}$) C14-Laves-Phasen-Einheitszelle (rechts). Bei der Darstellung der C14-Phase in Abb. 4.1 wurde ein anderer Koordinatenursprung als hier gezeigt gewählt.

Abstand	C15	C14
A-A	$\sqrt{\frac{3}{16}}a_c$	$\frac{3}{8}c$
A-B	$\frac{27}{64}a_c$	$\sqrt{\frac{11}{32}}a_h$
B-B	$\frac{1}{\sqrt{8}}a_c$	$\frac{1}{2}a_h$

Tabelle 4.2: Interatomare Abstände in der C15 (links) und der idealisierten ($c/a = \sqrt{8/3}$) C14-Laves-Phasen-Einheitszelle (rechts). Es gilt $B-B < A-B < A-A$ für beide Strukturen.

Die interatomaren Abstände beider Phasen sind in der Tabelle 4.2 angegeben. Die Nahordnung um das A-Element ist sowohl in C15, als auch in der idealen C14-Struktur ($c/a=1.63$) kubisch. Die Unterschiede der beiden Strukturen sind gering und liegen in der Schichtreihenfolge ähnlich wie bei den bekannteren fcc und hcp Strukturen⁴. Für die C15-Struktur skalieren alle interatomaren Abstände proportional zu dem Gitterparameter und können aus ihr abgeleitet werden (vgl. Tabelle 4.2). Bei der C14-Struktur treten für ein c/a -Verhältnis $\neq 1.633$ leicht unterschiedliche Abstände für die 2a und 6h Plätze auf. Neben den hexagonalen C14 und kubischen C15 Laves-Phasen treten z.B. bei den RCu_2 -Verbindungen die orthorhombische $CeCu_2$ (YCu_2 , $CeCu_2$ - $LuCu_2$) wie auch die hexagonale AlB_2 ($A = La$, $B = Cu$) Struktur [Has94, Suo99, Lin00] auf.

⁴Blickt man bei der C15-Struktur in die (1,1,1)-Richtung, so ergibt sich die Schichtreihenfolge der C14-Struktur

4.2 Magnetische Eigenschaften von RM₂

Die magnetischen Eigenschaften der RM₂-Verbindungen werden durch die lokalen 4f-Elektronen der Lanthanide und die itineranten 3d-Elektronen von Mn und Fe durch eine komplexe Wechselwirkung bestimmt⁵ (siehe Abschnitt 2.2 und 2.3). Die Wechselwirkung zwischen den R-Ionen wird durch eine Polarisation der Leitungselektronen in RM₂ vom RKKY-Typ vermittelt und ist schwächer als die Wechselwirkung der R-Ionen mit den magnetischen M-Ionen. Im Fall der schweren Lanthaniden (Gd bis Tm) führt die negative Kopplung der Spins ($J = L + S$) zu einer insgesamt ferrimagnetischen Ordnung des Gd- und M-Untergitters [Lan86]. Die Wechselwirkung der beiden Untergitter wird über eine effektive 3d-5d-Kopplung der nahezu gefüllten 3d-Schale und der fast leeren 5d-Schale vermittelt [Bro91, Liu91, Liu94]. Der Magnetismus des M-Untergitters wird durch Bandelektronentheorien, wie z.B. das Hubbard- oder Stonermodell, beschrieben (siehe Abschnitt 2.3).

Die Werte der Curietemperatur von GdAl₂ werden in der Literatur unterschiedlich angegeben und variieren in einem Bereich von 151 K bis 182 K [Cas73]. Die Zunahme der Curietemperatur von GdAl₂ wurde von Jaakkola mithilfe von Magnetisierungsmessungen 7.1(4) K/GPa bestimmt [Jaa74]. Diese Messungen wurden bis zu einem Druck von 0.33 GPa durchgeführt.

GdFe₂ ist ein Ferrimagnet bestehend aus dem fm geordneten Fe- und dem vermutlich ebenfalls fm geordneten Gd-Untergitter. Die beiden Untergitter haben eine antiferromagnetische Kopplung zueinander. Liu et. al. [Liu91] geben eine Austauschkonstante für GdFe₂ von $J_{Gd-Fe} = -17.8$ K (1.53 meV) an, die drei Jahre später durch eine erneute Messung auf $J_{Gd-Fe} = -22$ K [Liu94] korrigiert wurde. Die Gd-Gd-Wechselwirkung ist gegenüber der Fe-Fe-Wechselwirkung (8.8 meV) sehr gering und beträgt nur 0.19 meV [Lüb00A]. Das Fe-Untergitter ordnet bei 798 K und zeigt unter Druck eine Zunahme der Ordnungstemperatur von 5 K/GPa [Bro73].

Die magnetischen Strukturen von GdFe₂ und GdMn₂ sind aufgrund fehlender Neutronenbeugungsmessungen⁶ nicht bekannt. Für GdMn₂ werden z.B. eine antiferromagnetische oder eine verkantete Anordnung der Mn-Momente diskutiert. Die Gd-Momente haben vermutlich ebenfalls eine verkantete oder Helixanordnung [Yam86].

⁵Bei GdAl₂ beobachtet man einen reinen Spinmagnetismus des Gadoliniums

⁶an Gadolinium sind aufgrund des großen Neutroneneinfangquerschnittes von ¹⁵⁶Gd bzw ¹⁵⁵Gd nur mit dem ¹⁵⁸Gd Isotop möglich.

Besonderheiten des Mn-Magnetismus der RMn_2 -Serie

Bei den Verbindungen der RMn_2 -Serie werden Instabilitäten der Mn-3d-Momente, welche stark vom interatomaren Mn-Mn-Abstand abhängen, beobachtet (siehe Abb. 4.2). Durch die Lanthanidenkontraktion und die damit verbundene Variation des Mn-Mn-Abstands durchläuft die RMn_2 Serie einen Bereich von einem nichtmagnetischen Mn-Untergitter bis zu einem magnetischen Mn-Untergitter.

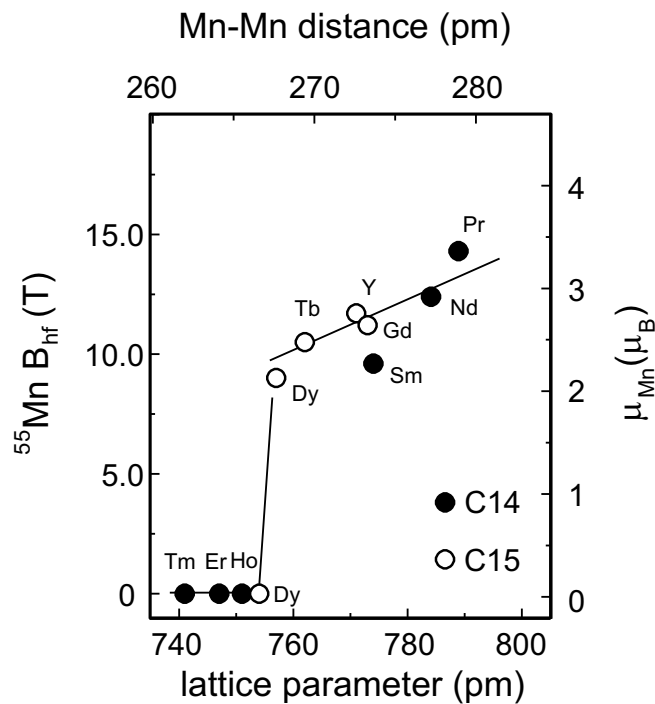


Abbildung 4.2: Hyperfeinfeld B_{hf} und magnetisches Moment μ von ^{55}Mn in verschiedenen RMn_2 Verbindungen in Abhängigkeit des Gitterparameters bzw. des Mn-Mn Abstands aus [Shi88]. Die vollen Kreise entsprechen der C14-Phase und die offenen Kreise der C15-Phase. Der Gitterparameter der hexagonalen C14-Phase kann in einen zur kubischen C15-Struktur äquivalenten Gitterparameter überführt werden: $a_c = (\sqrt{3}a^2c)^{1/3}$.

Der Übergang ist bei einem sogenannten kritischen Gitterparameter von ca. 754 pm bzw. bei einem kritischen Mn-Mn Abstand von $d_{Mn-Mn} \cong 266$ pm angesiedelt. Dieser Abstand wird bei DyMn_2 erreicht bzw. kann durch äußeren hydrostatischem Druck bei Verbindungen mit Gitterparametern, die größer als der kritische Gitterparameter sind, erreicht werden. Bei GdMn_2 wurden die Mn-Mn-Abstände experimentell mit EXAFS ⁷ zu 281.8 pm bestimmt [Prz96]. Formal ist eine Volumenreduktion von $\Delta V/V_0 = 0.075$ notwendig, um GdMn_2 in den kritischen Bereich der Instabilität des Mn-Momentes zu bringen.

⁷Extended X-Ray Absorption Fine Structure

Topologische Frustration in RMn₂

Aufgrund der besonderen topologischen Anordnung der Mn-Atome in Form von Tetraederflächen und der bevorzugten antiferromagnetischen Einstellung der magnetischen Momente des Mangans in RMn₂⁸ können dessen Wechselwirkungen nicht mit allen nächsten Nachbarn optimiert werden. Dies führt zu einer Frustration der magnetischen Mn-Momente (siehe Abb. 4.3) und zu starken Magnetovolumeneffekten.

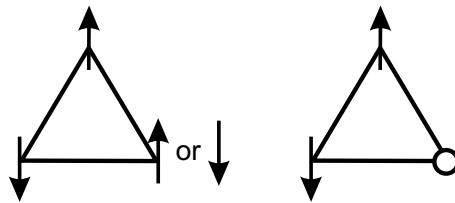


Abbildung 4.3: Verschiedene Möglichkeiten einer antiferromagnetischen Spinanordnung der Manganmomente in magnetischen RMn₂-Verbindungen. Die Pfeile bezeichnen die Richtungen der Mn-Momente der Kreis entspricht einem unmagnetischen Mn-Ion. Abbildung nach [Bal91].

Magnetovolumeneffekt in RMn₂

Ausgelöst durch die magnetische Ordnung der frustrierten Mn-Momente bei T_N werden in RMn₂ ungewöhnlich große Magnetovolumeneffekte beobachtet. Dabei zeigt YMn₂ eine relative Volumenänderung von 5% beim Einsetzen der magnetischen Ordnung des Mn-Untergitters⁹. Abbildung 4.4 zeigt Dilatations- und Röntgenbeugungsmessungen zu diesem Effekt an Vertretern der RMn₂-Serie.

Eine sehr genaue Messung des Magnetovolumeneffektes in GdMn₂ wurde von Talik et al. [Tal98] durchgeführt und ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Aus dieser Messung kann eine Volumen-anomalie bei T_N von 0.008 bestimmt werden¹⁰

⁸die Verbindungen RMn₁₂ und R₆Mn₂₃ zeigen aufgrund der ähnlichen Anordnung der Mn-Atome eine analoges Verhalten

⁹Es können auch Magnetostriktionseffekte durch die hoch anisotrope Elektronendichte der 4f-Elektronen von R-Atomen auftreten - im Fall von Gd³⁺ und Eu²⁺ Europium wegen der halbgefüllten 4f-Schale und durch L = 0 spielt dies aber keine Rolle

¹⁰bei Extrapolation zu T = 0 wird eine Volumen-anomalie von 0.015 erreicht

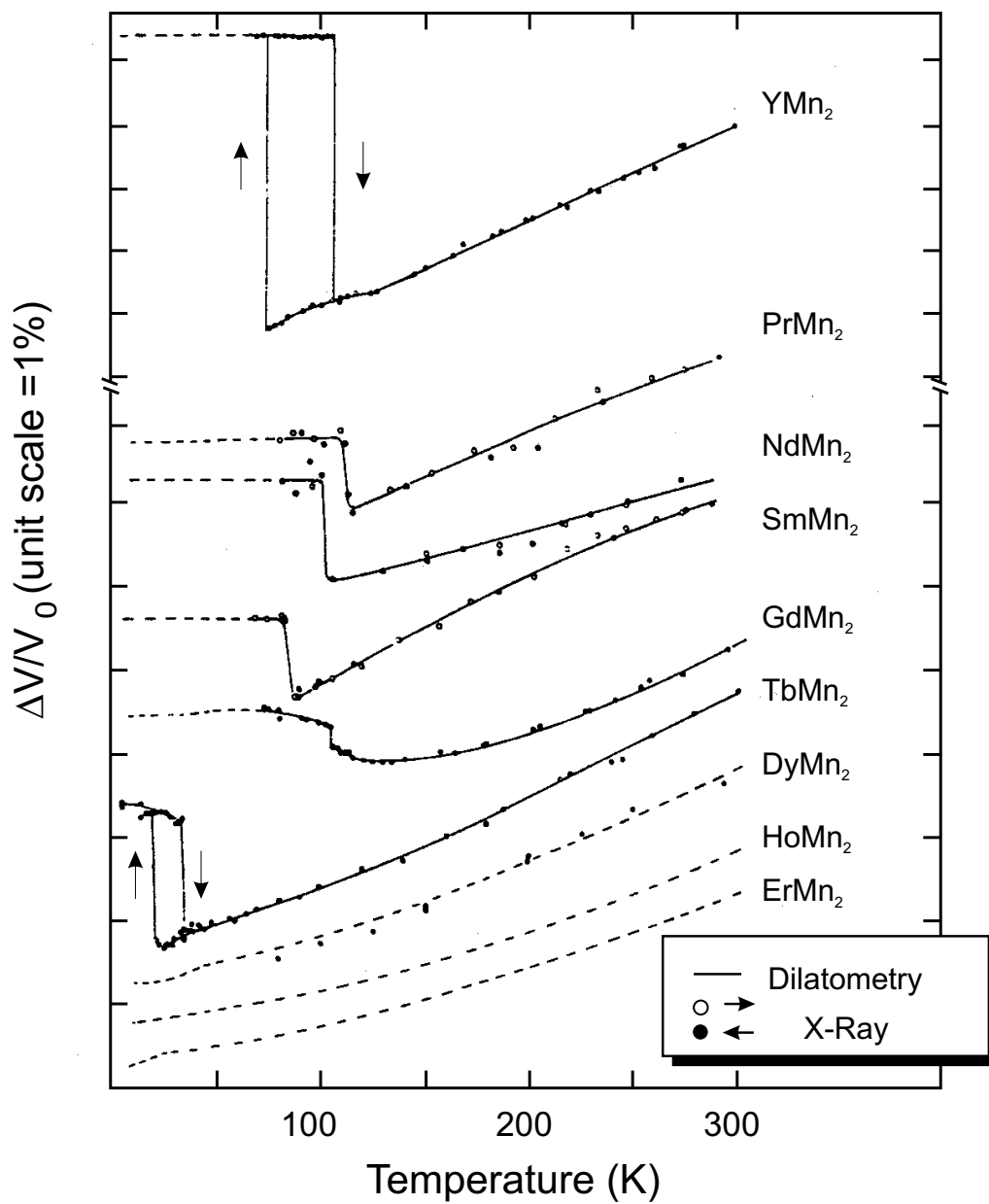


Abbildung 4.4: Temperaturabhängigkeit des Volumens von RMn_2 -Verbindungen gemessen mit Dilatometrie und Röntgenbeugung während der Abkühl- und der Aufwärmphase [Shi88].

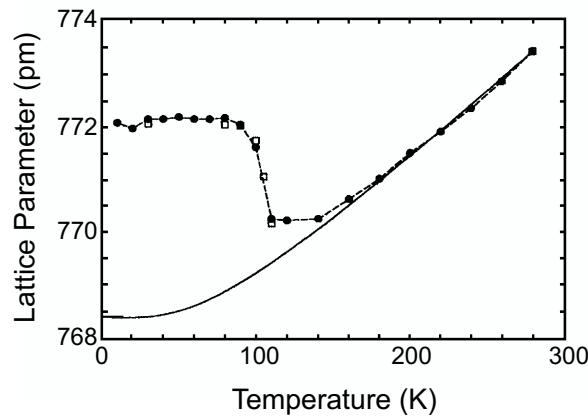


Abbildung 4.5: Gitterparameter von GdM₂ in Abhängigkeit von der Temperatur nach [Tal98] Die spontane Expansion des Gitters wird durch die magnetische Ordnung der Manganmomente verursacht. Die durchgezogene Linie entspricht der theoretischen Berechnung einer normalen Expansion.

Spinfluktuationen und Modell des Mn-Magnetismus in RMn₂

Neben dem Magnetovolumeneffekt werden in allen magnetischen RMn₂-Verbindungen starke Spinfluktuationen beobachtet. Diese können durch eine von Moriya et al. [Mor73] u.a. entwickelte dynamische Bandelektronentheorie beschrieben werden (vgl. Abschnitt 2.4).

Innerhalb der sogenannten *SCR-Theorie* wird eine Verbindung zwischen Magnetovolumeneffekt (w_m) und Spinfluktuationsamplitude S_L bzw. magnetischem Moment hergestellt. Abbildung 4.6 zeigt eine qualitative Darstellung des gemittelten Quadrates des magnetischen Momentes von Mn in verschiedenen RMn₂ Verbindungen. Vereinfachend kann der Zusammenhang zwischen Volumenexpansion ($\frac{\Delta V}{V_0} = \omega_m$) und Spinfluktuationen (S_L^2 , wobei $\mu_{Mn}^2 = (2\mu_B S_L)^2$ ist) durch $\omega_m \propto k\mu_L^2$ dargestellt werden¹¹. Dabei tritt ein Volumensprung auf, wenn μ_{Mn}^2 mit der Temperatur variiert.

Transportmessungen unter Druck wie auch ¹¹⁹Sn-Mössbauermessungen an YMn₂ zeigen, daß Spinfluktuationen auch weit über dem kritischen Druck von $p_c \cong 0.3$ GPa, dem Verschwinden des Mn-Magnetismus, noch bis etwa 4 GPa vorhanden sind, dann jedoch stetig schwächer werden [Dre95].

¹¹ die Proportionalitätskonstante k ist von der Größenordnung $10^{-2}/\mu_B$

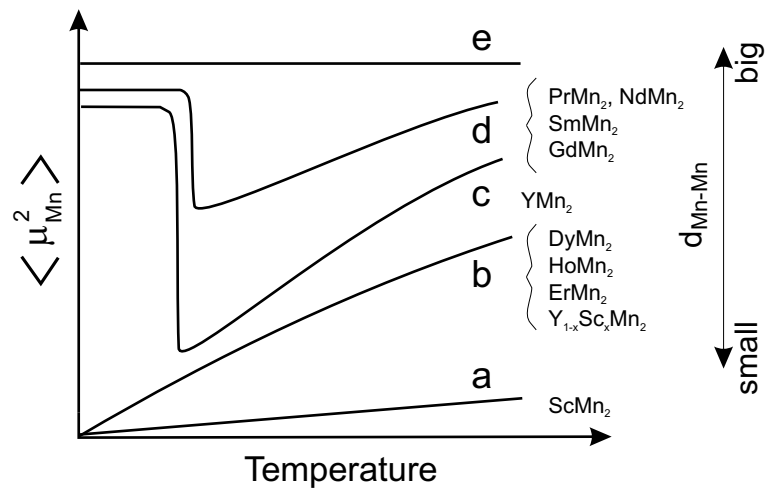


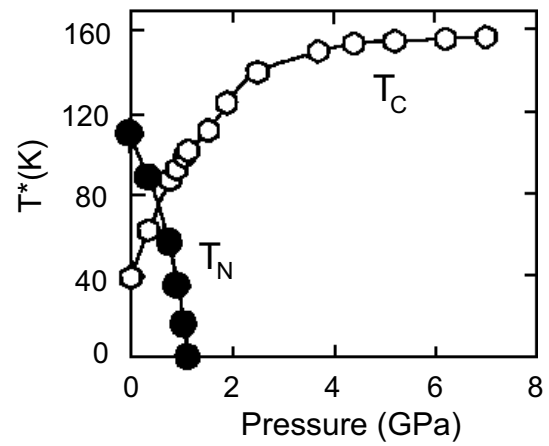
Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der temperaturabhängigen Variation von $\langle \mu_{Mn}^2 \rangle$ für (a) Pauli-Paramagneten, (e) Grenze des lokalen Momentes und Spinfluktuationssysteme (b-d) von RMn_2 -Verbindungen nach [Wad87a].

Neben den oben dargestellten, ungewöhnlich großen Magnetovolumeneffekten durch das Mn in RMn_2 beobachtet man solche Effekte auch bei den anderen RM_2 Verbindungen [Cla79] durch die magnetische Ordnung des R-Untergitters z.B. in RFe_2 . Dieses ungewöhnliche Verhalten einer kubischen Verbindung wird durch die beiden inäquivalenten Plätze des R-Atoms bei einer Magnetisierung in der [111]-Richtung in der C15-Struktur verursacht. Dies führt zu einer Verzerrung des Gitters und damit zu einer Kopplung der 4f-Elektronen (mit großem Bahndrehimpulsbeitrag) an das anisotrope kristall-elektrische Feld [Cla79]. Dieser Effekt tritt nicht bei Gd und Eu auf, da diese einen $^8S_{7/2}$ Grundzustand der 4f-Elektronen aufweisen.

Druckabhängigkeit von T_N bzw. T_C des Mn- und Gd-Untergitters in $GdMn_2$

Die Anwendung von äußerem hydrostatischem Druck verursacht eine starke Abnahme der dem Mn-Untergitter zugeordneten Néeltemperatur bis hin zum kompletten Verschwinden der magnetischen Ordnung bei etwa 1.2 GPa. Gleichzeitig beobachtet man eine starke Zunahme der Curietemperatur des stets geordneten Gd-Untergitters bis etwa 4 GPa. Danach steigt T_C langsamer und zeigt bei 8 GPa eine Curietemperatur von 160 K, die mit der von $GdAl_2$ ($T_C = 161$ K, $p = 0$ GPa) fast übereinstimmt [Hau94], [Hau96].

Abbildung 4.7: Magnetisches Phasendiagramm von $GdMn_2$ basierend auf Transportmessungen [Hau96]. Die Néeltemperatur des Mn-Untergitters (schwarze Kreise) nimmt rasch ab während die Curietemperatur des Gd-Untergitters (offene Kreise) zunächst stark dann schwächer mit dem Druck zunimmt.



4.3 Durchführung der Mössbauerexperimente an GdM_2

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften der GdM_2 -Verbindungen wurden kombinierte ^{155}Gd -Mössbauer- und Transportmessungen in einem Druckbereich von 0 GPa bis 14 GPa durchgeführt. Aus der konsistenten Beschreibung der Druckabhängigkeit der Mössbauerparameter¹², die in Kapitel 3.1.3 beschrieben werden, können Informationen über Struktur und Magnetismus gewonnen werden. Wichtige Meßgrößen sind hierbei: Isomerieverschiebung (S), Linienbreite (W) und Hyperfeinfeld (B_{hf}). Eine simultane Durchführung von Transportmessungen, die u.a. die Bestimmung der magnetischen Ordnungstemperatur zuläßt, liefert ergänzende Informationen über die magnetischen Eigenschaften der hier untersuchten Verbindungen.

Als Proben wurden Tabletten aus einer fein gemörsterten Probe benutzt. Die Probenmengen lagen zwischen 70 mg Gd/cm² (kleine Druckstempel) und 280 mg Gd/cm² (große Druckstempel)¹³. Die Transportmessungen wurden simultan zu den Mössbauermessungen während des Abkühlens und des Auftauens im Kryostatensystem aufgenommen, wobei die Abkühl/Aufwärmrate bei etwa bei 1 K pro Minute lag.

Die Zeit für die Aufnahme eines Mössbauerspektrums bei 4.2 K lag je nach Präparation und der Größe der Hochdruckstempel zwischen 3 und 7 Tagen. Zur Auswertung der Spektren wurde ein Fitprogramm benutzt, das die Auswertung mehrerer Mössbauerspektren simultan gestattet. Die Auswertungen wurden aufgrund der großen Absorbermengen mithilfe des Transmissionsintegrals durchgeführt¹⁴.

Durch die hohe Übergangsenergie des $5/2 \rightarrow 3/2$ Übergangs von 86.5 keV sind Messungen bei höheren Temperaturen ($T > 30$ K) wegen des rasch abnehmenden f-Faktors mit zunehmender Temperatur nicht oder nur unter einem hohen Zeitaufwand möglich. Die hier dargestellten Mössbauermessungen wurden bei 4.2 K durchgeführt.

Analyse von unaufgelösten ^{155}Gd -Mössbauerspektren

Ein ^{155}Gd -Mössbauerspektrum kann aus bis zu 24 einzelnen Linien bestehen und aufgrund der natürlichen Linienbreite des angeregten 86.5 keV-Übergangs des ^{155}Gd -Isotops, die etwa eine Größenordnung geringer als die Stärke der Hyperfeinwechselwirkungen (z.B. Kernzeemannaufspaltung) ist, nicht aufgelöst werden¹⁵. Die natürliche Linienbreite des

¹²mit dieser Bezeichnung sind die Parameter der Hyperfeinwechselwirkung gemeint

¹³vgl. Kapitel 3.2.1

¹⁴siehe Seite 38

¹⁵Bei ^{151}Eu - und ^{57}Fe -Mössbauermessungen kann die magnetische Hyperfeinwechselwirkung aufgelöst werden

86.5 keV Übergangs von ¹⁵⁵Gd beträgt $W_0 = 2\Gamma = 0.5$ mm/s. Das Resultat ist ein überlartes Spektrum, dessen Auswertung mittels Anpassungsprogrammen schwierig ist¹⁶. Eine eindeutige Beschreibung eines Mössbauerspektrums mit einem *Fitprogramm* kann nur bei gut definierten Proben und guter Statistik der Messung gelingen¹⁷. Abbildung 4.8 zeigt exemplarische ¹⁵⁵Gd-Mössbauerspektren für die hier untersuchten GdM₂-Verbindungen unter Realbedingungen mit einer üblichen Linienbreite von $W/2 = 0.36$ mm/s gegenüber Spektren mit einer hypothetischen Linienbreite von 0.008 mm/s, die die Schwierigkeiten bei der Auswertung verdeutlichen sollen.

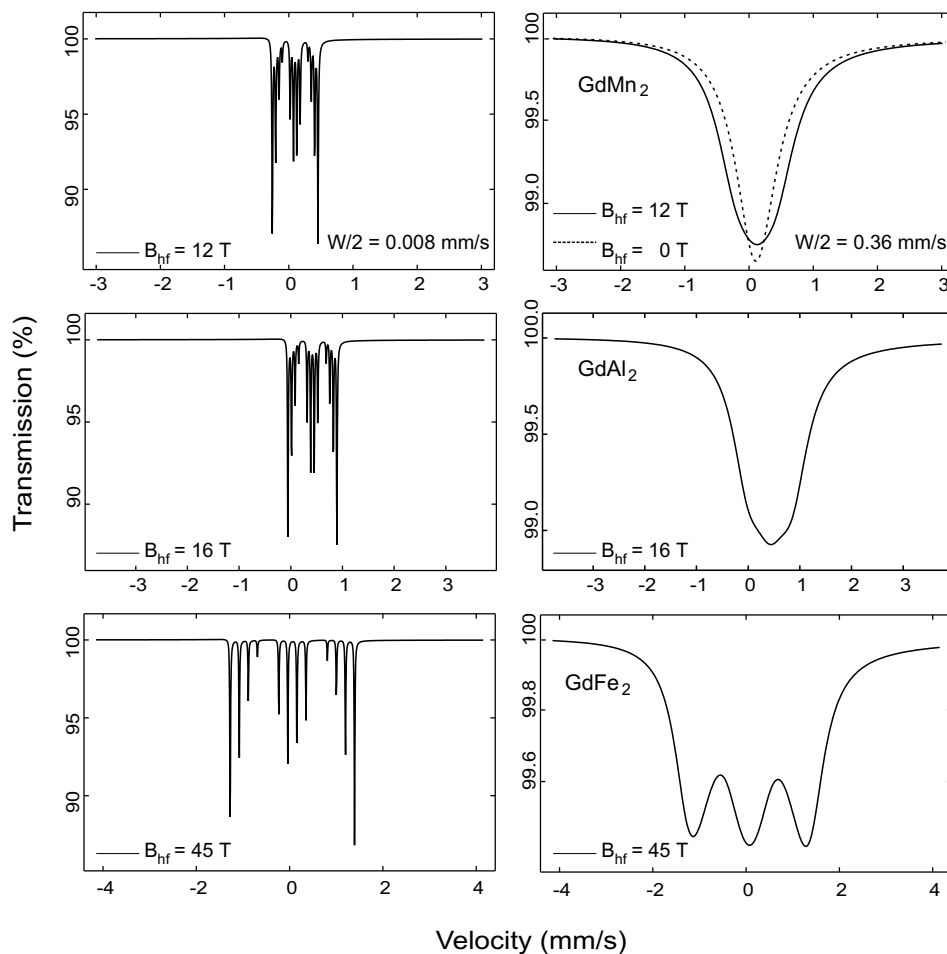


Abbildung 4.8: Theoretisch berechnete ¹⁵⁵Gd-Mössbauerspektren von GdM₂ (M = Mn, Al, Fe) mit identischen Hyperfeinparametern der verschiedenen Serien basierend auf einer reinen magnetischen Dipolwechselwirkung, jedoch unterschiedlicher Linienbreite.

¹⁶bei solchen Spektren können die Variation verschiedener Hyperfeinparameter diesselbe Wirkung auf die Gestalt des Gesamtspektrums haben. Diese Parameter besitzen eine starke (numerische) Korrelation

¹⁷das Spektrum muß strukturiert sein

Die berechneten Spektren basieren auf einer reinen magnetischen Dipolwechselwirkung und bestehen aus 12 einzelnen Linien. Das erste Spektrum auf der rechten Seite zeigt zusätzlich (gestrichelt) ein unaufgespaltenes ^{155}Gd -Mössbauerspektrum. Ein Vergleich mit dem im selben Bild dargestellten Spektrum (durchgezogene Linie) mit einer zusätzlichen magnetischen Dipolwechselwirkung mit $B_{hf} = 12 \text{ T}$ zeigt, daß die Unterscheidung zwischen *magnetischen* und *nicht magnetischen* Mössbauerspektren aufgrund der Form der Spektren (Lorentzform gegenüber gaußähnlicher Form) möglich ist. Die Bestimmung der Größe des magnetischen Hyperfeinfeldes ist dann, abhängig von der statistischen Güte des Mössbauerspektrums, mit größeren Unsicherheiten behaftet.

Bei Hochdruckexperimenten sind Druckverteilungen in der Probe unvermeidbar. Dies führt zu einer Verteilung der Hyperfeinparameter eines Mössbauerspektrums und zu einer Zunahme der Linienbreite im Vergleich zu einem äquivalenten Mössbauerexperiment unter Normaldruck. Dadurch verliert das Hochdruck-Mössbauerspektrum an Struktur.

Aufgrund der naturgemäß schlechteren Qualität der Hochdruck-Mössbauerspektren zu denen, die unter vergleichbaren Bedingungen bei Normaldruck aufgenommen wurden, lassen diese einen größeren Interpretationsspielraum zu und die Auswertung solcher Spektren wird schwieriger. Insbesondere bei Spektren mit einer schwachen Hyperfeinwechselwirkung können sich starke Korrelationen zwischen den Fitparametern ergeben¹⁸. Diese sind nicht eindeutig bestimmbar.

Die Fehlerintervalle der Hyperfeinparameter sind bei Spektren mit schlechter Statistik größer als bei Spektren mit guter Statistik. Da in vielen Fällen Temperaturserien und/oder Hochdruckserien mit vielen Mössbauerspektren aufgenommen werden, kann über eine Konsistenz der Fitparameter eine Fehlerminimierung erreicht werden. Dabei wird das Einführen einer einschränkenden Fitstrategie notwendig, um die Konsistenz der Ergebnisparameter durch die Anpassung einer Mössbauerserie zu gewährleisten, d.h. man greift in die Anpassung durch Vorgaben von Grenzen ein bzw. man hält verschiedene Hyperfein(fit)parameter in vordefinierten Grenzen fest. Besonders erfolgreich ist die hier eingesetzte Methode des Simultanfits einer Serie von Messungen, bei denen Linienbreite, Isomerieverschiebung und auch eine Quadrupolwechselwirkung für alle Spektren gleichgesetzt werden kann.

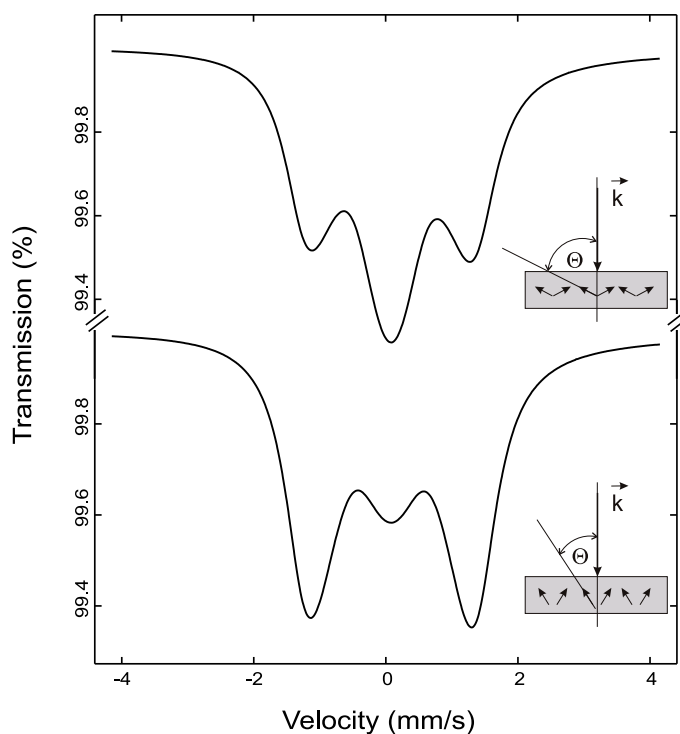
¹⁸Das einzelne Verändern dieser Fitparameter führt in der Summe zum selben Ergebnis bzgl. der Anpassung (z.B. Hyperfeinfeld/Linienbreite/Absorberdicke T_A)

¹⁵⁵Gd-Mössbauerspektren von texturierten Pulverproben

Magnetisierte Pulverproben oder Pulverproben in einem externen magnetischen Feld zeigen Textureffekte in den ¹⁵⁵Gd-Mössbauerspektren¹⁹. Befindet sich der ¹⁵⁵Gd-Kern an einem Ort kubischer Symmetrie und in Anwesenheit eines magnetischen Feldes, so wird das Mössbauerspektrum in 12 Linien aufgespalten, die aufgrund des nahezu gleichen Kern g-Faktors des angeregten und des Grundzustandes in 3 Gruppen von 4 Linien entsprechend der Übergänge mit $\Delta m = 0, \pm 1$ angeordnet sind. Bei einer isotropen Probe sind alle drei Liniengruppen von gleicher Intensität (siehe Abb. 4.8 unten rechts). Bei einer anisotropen Probe mit nahezu paralleler/senkrechter Momentausrichtung zur Beobachtungsrichtung wird die innere Gruppe mit den $\Delta m = 0$ Übergängen gegenüber den beiden äußeren Gruppen geschwächt/gestärkt.

Für eine magnetisierte GdFe₂-Probe ist das für verschiedene Texturwinkel Θ dargestellt (siehe Abb. 4.9). Bei einer exakt parallelen Ausrichtung der Momente zum Ausbreitungsvektor k der Gammastrahlung wird die (mittlere) Liniengruppe mit $\Delta m = 0$ vollständig unterdrückt.

Abbildung 4.9:
Theoretische ¹⁵⁵Gd-Mössbauerspektren einer magnetisierten GdFe₂ Probe mit Texturwinkel $\theta = 40$ Grad (oben) und $\theta = 70$ Grad (unten). Rechts neben den Spektren ist die Orientierung des Hyperfeinfeldes zum Ausbreitungsvektor der Gamma-Strahlung angedeutet.



Ein existierender Textureffekt in einer Probe verursacht, wenn bei der numerischen Anpassung

¹⁹Bei nicht kubischen Strukturen, wie bei hexagonalen C14-Systemen, kann durch Druck auch eine strukturelle Textur (z.B. c-Achse bevorzugt in Richtung der Stempelachse) erzeugt werden

sung nicht berücksichtigt, zusätzlich systematische Fehler für Isomerieverschiebung und das magnetisches Hyperfeinfeld. Dies ist in Abbildung 4.10 exemplarisch gezeigt.

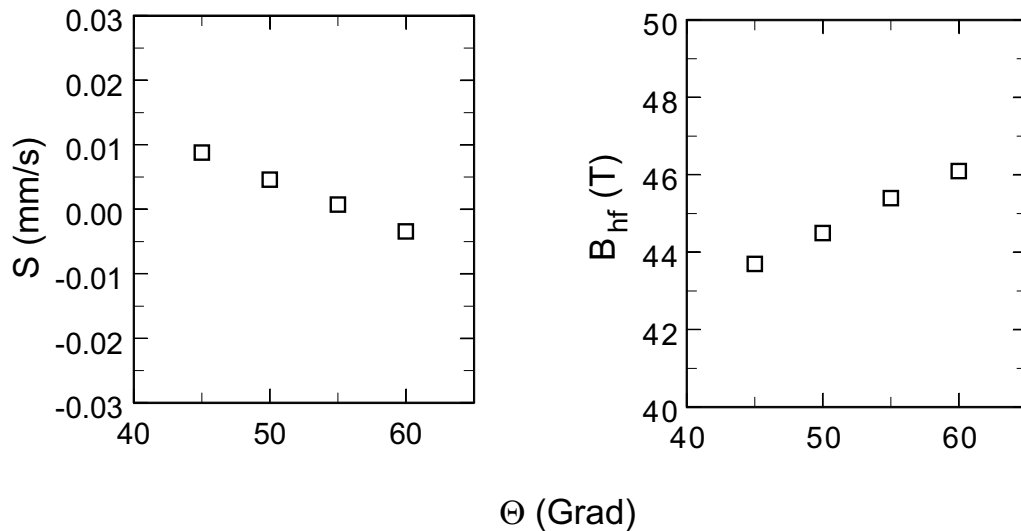


Abbildung 4.10: Abhängigkeit des Hyperfeinfeldes und der Isomerieverschiebung von dem Texturwinkel θ bei 6.9 GPa von $GdFe_2$. Der Winkel θ wurde dabei auf vier verschiedene Werte festgehalten. Die Abbildung soll die Schwierigkeiten bei der Auswertung von Spektren mit starker Korrelation der Fitparameter und daraus resultierende systematische Fehler verdeutlichen.

Absorberdickeneffekte der ^{155}Gd -Mössbauerspektroskopie

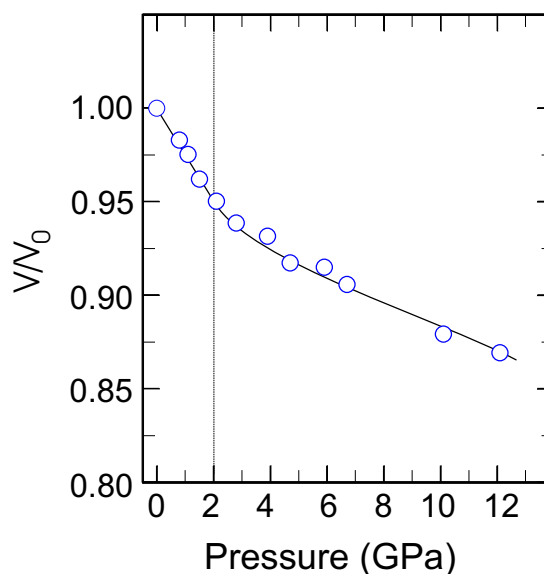
Die Absorberdicke einer Probe hat starken Einfluß auf die Größe des Dispersionsterms (vgl. Abschnitt 3.1.1). Der Dispersionsterm verursacht eine Schiefelage des Mössbauerspektrums, was zu einer Beeinflussung des Fitparameters der Isomerieverschiebung führt. Daher muss der Dispersionsterm der Absorberdicke angepasst werden, um keine systematischen Fehler der Isomerieverschiebung zu produzieren. Der Einfluß der Absorberdicke auf den Dispersionsterm wurde von West untersucht [Wes72]. Daraus abgeleitet wird der Dispersionsterm in dieser Arbeit der Absorberdicke angepasst. Dabei variiert die Dispersionsamplitude $2\xi_0$ im Bereich von 0.048 bis 0.08 für dünne ($T_A < 1$) bzw. dicke Proben ($T_A > 3$).

4.4 Ergebnisse von GdMn₂

Dieser Abschnitt beschreibt die Anpassung der ¹⁵⁵Gd-Mössbauerspektren und stellt die daraus extrahierten Hyperfeinparameter wie auch die Ergebnisse der dazu simultan durchgeführten Transportmessungen dar. Dabei werden die verschiedenen Meßgrößen gegen den äußeren Druck und gegen das reduzierte Volumen aufgetragen. Letztere Werte stammen aus Hochdruck-Röntgenbeugungsmessungen mit der energiedispersiven Methode am HASYLAB in Hamburg und wurden von G. Reiß aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. W.B. Holzapfel durchgeführt [Rei00]. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 4.11 dargestellt.

Im Bereich von 0 bis 2 GPa existiert eine anomal große Kompressibilität mit einem Kompressionsmodul von $K_0 = 29$ GPa, wohingegen bei einer Anpassung über einen Druckbereich von 0 bis 20 GPa ein Kompressionsmodul K_0 von 61(3) extrapoliert wird [Rei00] (siehe auch Tabelle 4.4).

Abbildung 4.11: Ergebnisse der Hochdruckröntgenbeugungen an GdMn₂ bei RT von G. Reiß. Die durchgezogene Linie dient der Augenführung. Im Bereich von 0 bis 2 GPa liegt eine anomal große Kompressibilität mit einem Kompressionsmodul von $K_0 = 29$ GPa vor.



Beschreibung der GdMn₂-Mössbauerspektren und Transportmessungen

Für das Gd-Ion in GdM₂ gibt es nur einen kristallografischen Platz, womit die Mössbauerspektren mit einem Satz von Hyperfeinparametern (B_{hf}^1 , S^1 , $W/2$)(p) angepaßt werden können. Aufgrund der kubischen Umgebung des Gd-Ions gibt es in der C15-Phase keine elektrische Quadrupolwechselwirkung. Die Vorauswertung der Spektren (Abb. 4.12) ergab

eine starke Abhängigkeit des Hyperfeinfeldes B_{hf} und der Linienbreite $W/2$ vom äußeren Druck und der damit verbundenen Druckverteilungen in der Probe.

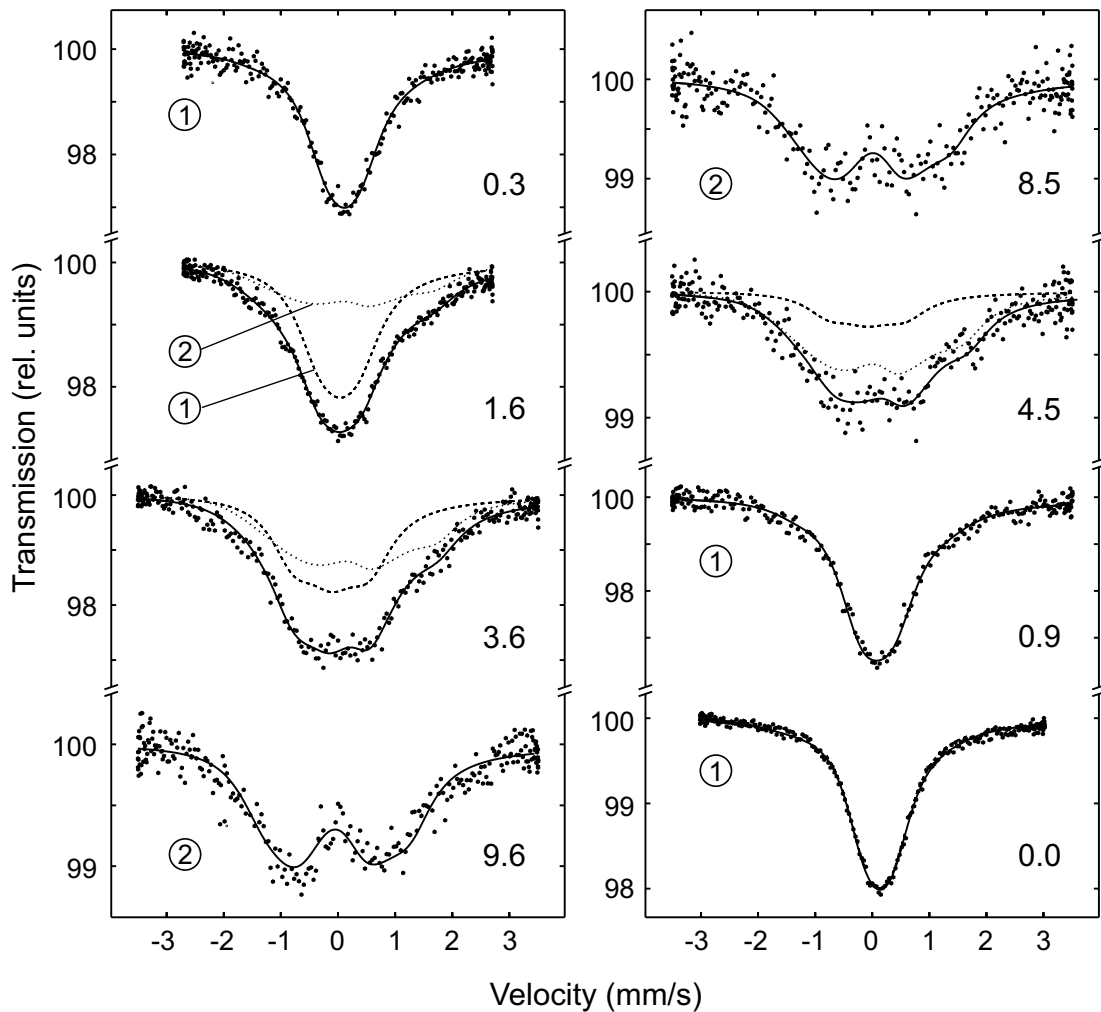


Abbildung 4.12: ^{155}Gd Mössbauerspektren von $GdMn_2$ bei 4.2K und verschiedenen Drücken zwischen 0 GPa und 9.6 GP. Auf der linken Seite sind Belastungs- und auf der rechten Seite Entlastungsspektren gezeigt (9.6 GPa \rightarrow 4.5 GPa, 3.6 GPa \rightarrow 0.9 GPa), welche teilweise auf unterschiedlichen Präparationen der Hochdruckzange basieren. Das gestrichelte Subspektrum entspricht Platz 1 und das punktierte entspricht Platz 2. Das Auftreten von 2 Subspektrern wird im Text erläutert. Die Spektren mit besserer Statistik wurden mit $\phi 3.5\text{mm}$ und die Spektren mit schlechterer Statistik mit $\phi 2.5\text{mm}$ B_4C -Stempeln durchgeführt.

Wurden diese Parameter während einer Anpassung frei gewählt, so führte dies zu einer inkonsistenten Auswertung der Spektren. Konsistente Auswertungen erhielt man, wenn

die Linienbreite der Spektren auf einen festen Wert gesetzt wurde und das Hyperfeinfeld und die Isomerieverschiebung frei durch die Fitprozedur angepaßt wurden ²⁰.

Weiterhin können aufgrund nicht exakt hydrostatischer Bedingungen während des Experimentes, bzw. durch den Magnetovolumeneffekt des magnetischen Mn-Untergitters, Verzerrungen der kubischen C15-Struktur auftreten, die zu einer nichtauflösbaren Quadrupolwechselwirkung und damit zu Linienverbreiterungen führen können. Diese Informationen fließen in die Fitstrategie ein, und es ergaben sich daraus zwei Druckbereiche, in denen die Linienbreite der Mössbauerspektren auf unterschiedliche Werte festgesetzt wurden (siehe Tabelle A.1). Der erste Bereich deckt den Druckbereich ab, bei dem das Mn-Untergitter magnetisch geordnet ist und der zweite Bereich entspricht dem Bereich des magnetisch ungeordneten Mn-Untergitters. Dabei ist die Linienbreite im ersten Druckbereich größer gewählt als im zweiten höheren Druckbereich, um einer Hyperfeinfeldverteilung durch die starke Druckabhängigkeit des magnetischen Mn-Untergitters im Zusammenhang mit Druckverteilungen in der Probe Rechnung zu tragen.

Ab einem Druck von 1.6 GPa konnten die Mössbauerspektren nicht mehr mit einem Satz von Hyperfeinparametern ($B_{hf}^1, S^1, W/2$)(p) angepaßt werden. Es wurde ein zweiter Satz Hyperfeinparameter ($B_{hf}^2, \Delta E_q^2, S^2, W/2$)(p) benötigt ²¹, die in den Spektren durch eine große Quadrupolaufspaltung von ca 1.9 mm/s bei 8.3 GPa und 9.6 GPa gekennzeichnet sind. Das Auftreten dieser Quadrupolaufspaltung wird als Indiz für das Auftreten der C14-Phase gewertet. Quadrupolaufspaltungen von ähnlicher Größe (1.8 mm/s) wurde auch im hexagonalen (dhcp) Gd-Metall bei 9.8 GPa gemessen [Mul94A].

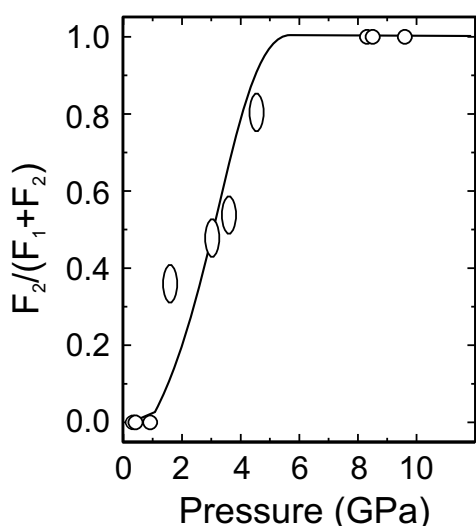


Abbildung 4.13: Platzverhältnis des 2. Platzes zur Gesamtfläche des Mössbauer-spektrums bei verschiedenen Drücken. Die durchgezogene Linie soll den vorgeschlagenen C15 → C14 Phasenübergang andeuten.

²⁰damit wurde eine Entkopplung der Linienbreite vom magnetischen Hyperfeinfeld erreicht

²¹Dieser Satz von Hyperfeinparametern soll im folgenden mit 2. Platz bezeichnet werden. Dementsprechend der erste Satz mit 1. Platz

Der Flächenanteil des 2. Platzes nimmt mit zunehmenden Druck stark zu. Bei einem Druck von 8.3 GPa ist nur noch nur der 2. Platz vorhanden. Abbildung 4.13 zeigt die relative Intensität der beiden Plätze in GdMn_2 entsprechend der Flächenanteile der Spektren, die jedoch keinen hysteretischen Verlauf zeigen. Der Verlauf wird als Phasenübergang von der kubischen C15- zur hexagonalen C14-Lavesphase von GdMn_2 interpretiert. Ein $\text{C15} \rightarrow \text{C14}$ -Phasenübergang bei wurde auch in GdFe_2 aufgrund der Ergebnisse von NFS und ^{57}Fe -Mössbauermessungen [Lüb00A, Rup99] vorgeschlagen und später durch Hochdruck-Röntgenbeugungsmessungen [Rei00] bei ca. 50 GPa bestätigt.

Die zu den Mössbaueruntersuchungen simultan durchgeführten Transportmessungen in einem Temperaturbereich von 4.2 K bis ca. 300 K sind in Abbildung 4.14 dargestellt.

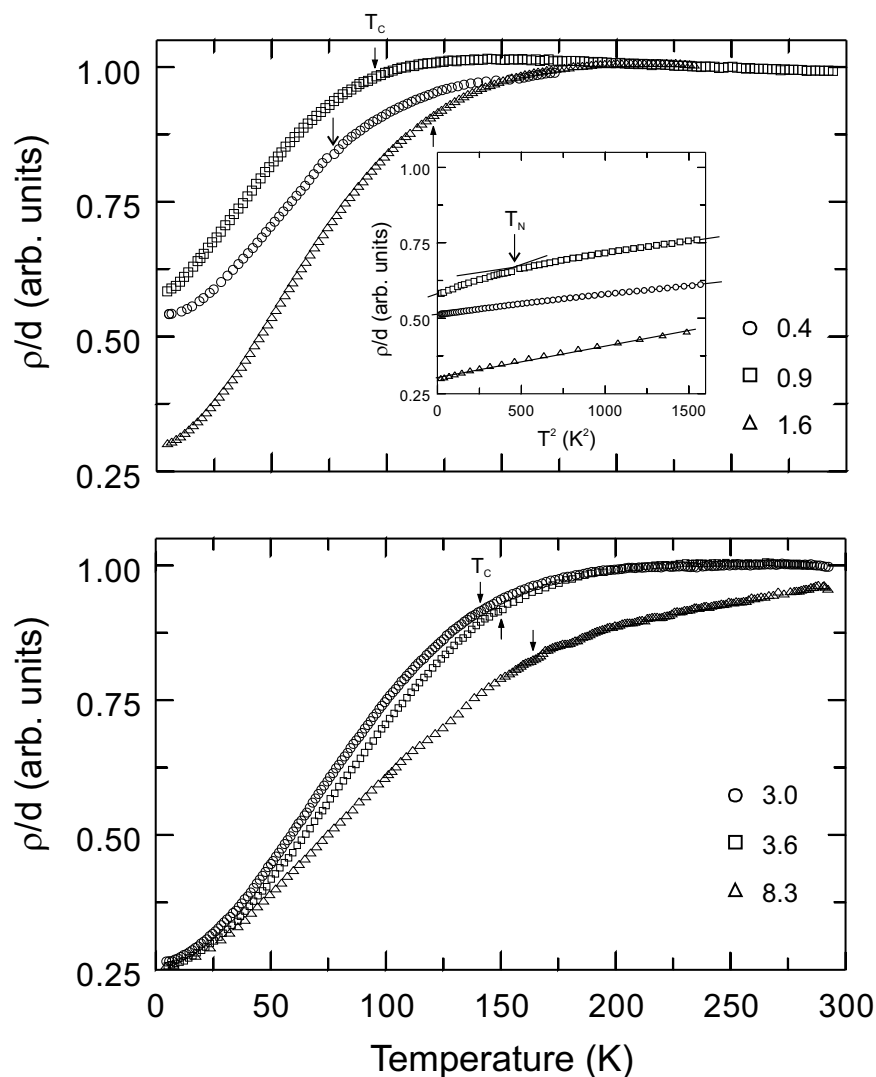


Abbildung 4.14: Leitfähigkeitsmessungen an den GdMn_2 bei verschiedenen Drücken zwischen 0.4 und 8.3 GPa). Die Pfeile deuten die Curie-Temperatur des Gd-Untergitters (kleiner Pfeil) und die Néel-Temperatur des Mn-Untergitters (großer Pfeil) an.

Aus dem charakteristischen Verlauf von $\rho/d(T)$ können die magnetischen Ordnungstemperaturen des Gd- und Mn-Untergitters bestimmt werden (vgl. mit Abbildung 4.14). Eine ausführlichere Beschreibung dieser Messungen wurde in Abschnitt 2.4 und Abschnitt 2.5 gegeben.

Diese Ergebnisse können zu einem magnetischen Phasendiagramm von GdMn₂ kombiniert werden. Abb. 4.15 zeigt ein solches Phasendiagramm basierend auf Werten dieser Arbeit zusammen mit den Ergebnissen der Transportmessungen von Hauser et al. [Hau96]. Die Übereinstimmung der voneinander unabhängigen Messungen ist sehr gut.

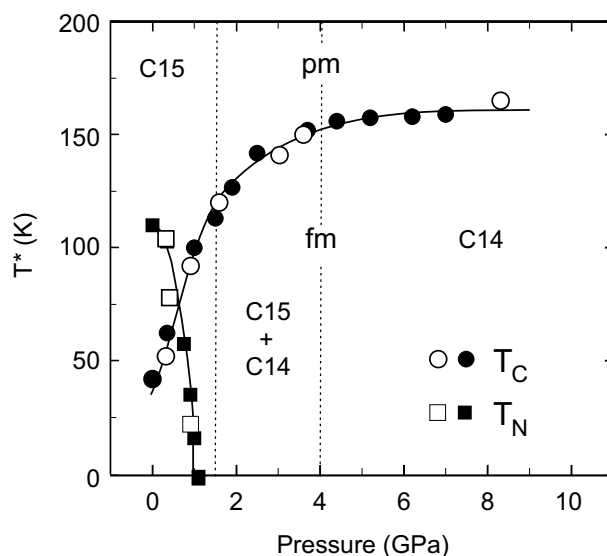


Abbildung 4.15: Druckabhängigkeit von T_C des Gd-Untergitters und T_N Mn-Untergitters von GdMn₂ aus Transportmessungen (Leersymbole: diese Arbeit, Vollsymbole: [Hau96]). Die gestrichelten Werte geben die Bereiche der aus den Mössbauermessungen ermittelten C14- und C15-Phasen an

Diskussion der Isomerieverschiebung

Die Auftragung der Isomerieverschiebung gegen den äußeren Druck zeigt zwei Bereiche mit unterschiedlichen Druckkoeffizienten ($\frac{\partial S}{\partial p}$). Bei der Auftragung gegen das reduzierte Volumen beobachtet man ebenfalls zwei Volumenbereiche (I, II) mit unterschiedlichen Volumenkoeffizienten der Isomerieverschiebung (Abb. 4.16). Dabei entspricht Bereich I dem Bereich, in dem Mn ein magnetisches Moment besitzt, während der Bereich II dem unmagnetischer Mn-Ionen entspricht. Die Volumenkoeffizienten der Isomerieverschiebung sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

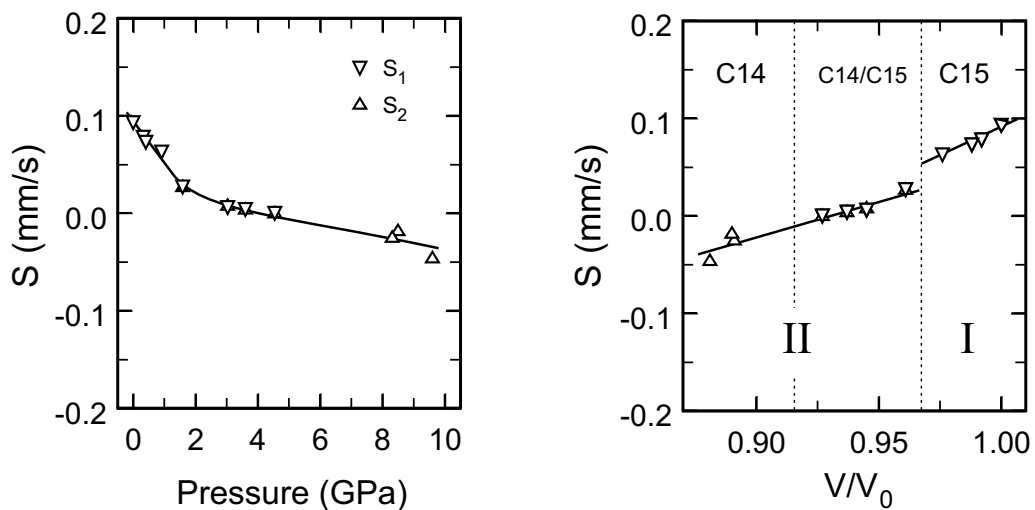


Abbildung 4.16: Isomerieverschiebung von $GdMn_2$ in Abhängigkeit vom Druck und vom reduzierten Volumen V/V_0 . Die durchgezogenen Linien dienen der Übersichtlichkeit. Eine lineare Regression für $S_1(V/V_0)$ für die Volumenbereiche I: $[1, 0.976]V/V_0$ und II: $[0.961, 0.881]V/V_0$ ergibt Volumenkoeffizienten der Isomerieverschiebung von $\frac{\partial S_I}{\partial \ln V} = 1.2(1)$ mm/s, respektive $\frac{\partial S_{II}}{\partial \ln V} = 0.79(10)$ mm/s.

Ein Vergleich der hier gefundenen Volumenkoeffizienten mit Literaturdaten von 0.80 mm/s aus einem halbempirischen Modell [deV85] für intermetallische Gd-Verbindungen bzw. 0.73(8) mm/s für Gd-Metall [Mul94A] aus ^{155}Gd -Hochdruckuntersuchungen zeigt für Bereich II mit einem Volumenkoeffizienten von 0.79(10) mm/s eine sehr gute Übereinstimmung, wohingegen der mit I bezeichnete Bereich in Abb. 4.16 mit 1.2(1) mm/s einen deutlich höheren Wert aufweist.

Für den Bereich II kann die Variation der Isomerieverschiebung mit dem Druck daher allein auf die Volumenreduktion zurückgeführt werden ²². Für den Bereich I müssen zusätzliche Effekte als Ursache für den erhöhten Volumenkoeffizienten in Betracht gezogen werden.

Für die $^{155}\text{Gd}(86.5 \text{ keV})$ -Resonanz ist bekannt, daß die Zunahme des s-Elektronencharakters zu einem negativen Beitrag zur Isomerieverschiebung führt. Elektronen mit d-Charakter führen aufgrund von Abschirmungseffekten bzgl. der s-Elektronen zu einem positiven Beitrag zur Isomerieverschiebung.

In kubischen GdM_2 Laves-Phasen mit 3d-Metallen ist der Anteil der Gd 5d-Elektronen im Leitungsband größer als bei anderen intermetallischen Verbindungen [Gra82B]. Dies führt

²²isotrope Kompression der 6s-Elektronen und Zunahme der s-Elektronendichte am Kern

aufgrund der bereits erwähnten Abschirmungseffekte i.a. zu etwas geringeren Isomerieverschiebungen als bei metallischen Verbindungen oder Legierungen ohne 3d-Elemente. Durch 3d-5d-Hybridisierungseffekte in GdMn₂ wird die d-Elektronendichte von Gd erhöht. Dies hat eine erhöhte Isomerieverschiebung von GdMn₂ bei Nulldruck zur Folge. Durch das Verschwinden des Mn-Magnetismus mit dem Druck findet dann auch durch den Rückgang der 3d-5d-Hybridisierung eine Reduzierung der 5d-Elektronendichte von Gd statt. Dies kann als Ursache für den anomal großen Volumenkoeffizienten der Isomerieverschiebung von 1.2(1) mm/s interpretiert werden.

Dies wird dadurch bestätigt, daß im Druckbereich II, bei dem nur das Gd-Untergitter magnetisch geordnet ist, man einen für intermetallische Systeme typischen Volumenkoeffizienten der Isomerieverschiebung beobachtet.

	I: [0, 0.91] GPa	II: [1.6, 9.6] GPa
$\frac{\partial S}{\partial p} \left(\frac{\text{mm/s}}{\text{GPa}} \right)$	-0.040(6)	-0.008(3)
	I: [1, 0.976] V/V ₀	II: [0.961, 0.881] V/V ₀
$\frac{\partial S}{\partial \ln V} \text{ (mm/s)}$	1.2(1)	0.79(10)

Tabelle 4.3: Druck- und Volumenkoeffizienten der Isomerieverschiebung von GdMn₂. Eine Regression über den gesamten Bereich von $S(V/V_0)$ ergibt einen Volumenkoeffizienten von 1.05 mm/s.

Magnetisches Hyperfeinfeld und Ordnungstemperaturen

Bevor eine Auftragung des magnetischen Hyperfeinfeldes von GdMn₂ realisiert werden kann, muß eine Annahme über dessen Vorzeichen gemacht werden, da dies aus den Messungen dieser Arbeit nicht bestimmt werden kann. Dazu dient die Forderung nach einem kontinuierlichen druck- bzw. volumenabhängigen Verlauf.

Abb. 4.17 zeigt das magnetische Hyperfeinfeld B_{hf} von GdMn₂ in Abhängigkeit von Volumen, Druck und Curietemperatur mit der Annahme eines negativen B_{hf} bei $p = 0$ GPa und der Forderung nach einem konsistenten Verlaufes in Abhängigkeit der o.g. Parameter.

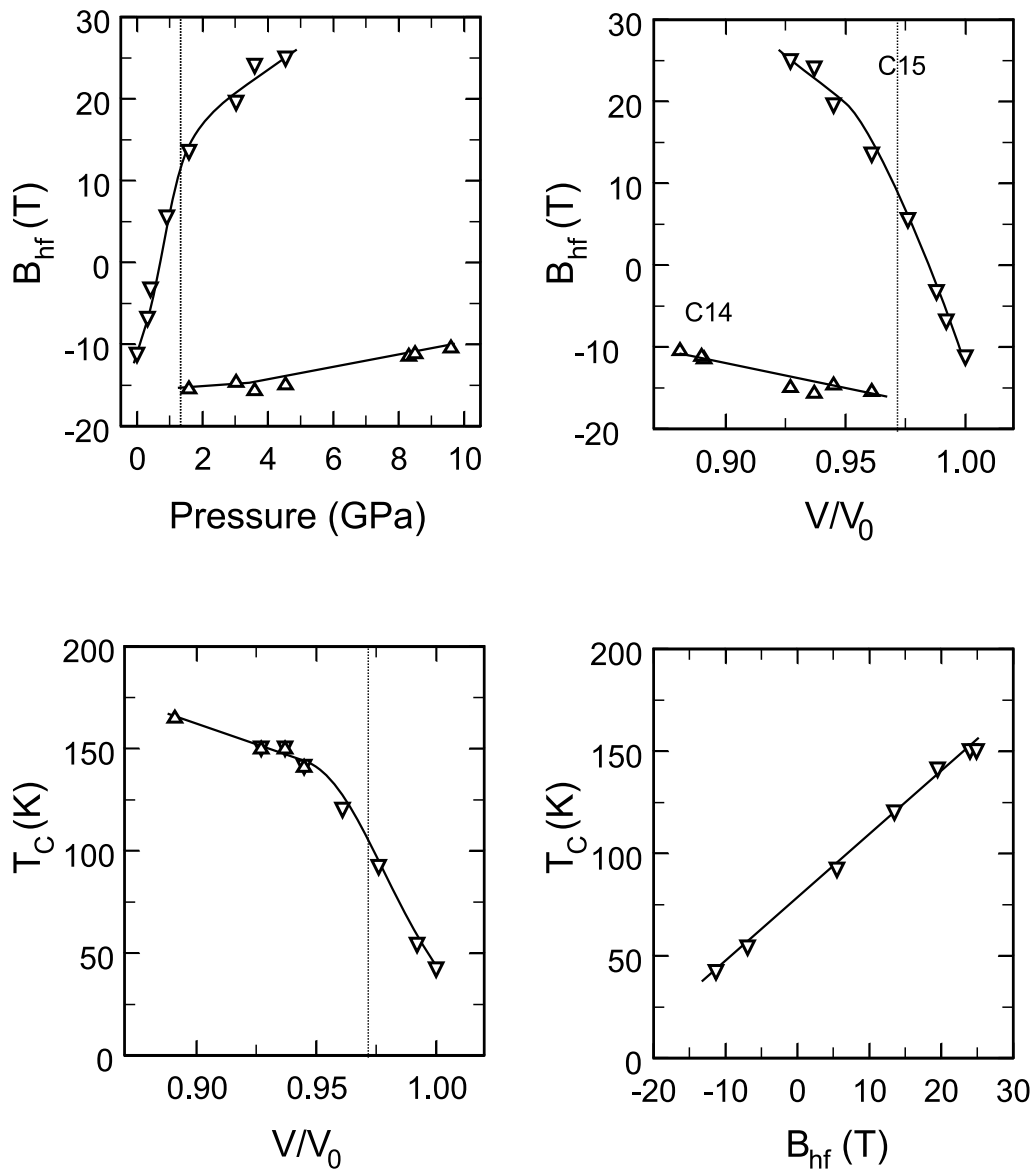


Abbildung 4.17: Hyperfeinfeld B_{hf}^1 (∇) und B_{hf}^2 (\triangle) von GdMn_2 in Abhängigkeit vom Druck und reduzierten Volumen V/V_0 , sowie Curie-Temperatur gegen V/V_0 und B_{hf} . Die durchgezogenen Linien dienen der Übersichtlichkeit. Die vertikale Linie markiert das Verschwinden der magnetischen Ordnung des Mn-Untergitters

Ebenso wie die Isomerieverschiebung zeigt $B_{hf}(p)$ unter den o.g. Annahmen einen Verlauf, der in unterschiedliche Bereiche aufgeteilt werden muss. Das magnetische Hyperfeinfeld von Platz 1 (B_{hf}^1) zeigt zunächst eine starke Änderung bis etwa 4 GPa (Bereich I), um dann schwächer mit dem Druck zu variieren (Bereich II).

Die Forderung nach einer kontinuierlichen Druckabhängigkeit führt zur Postulierung eines Vorzeichenwechsels bei ca 0.7 GPa. Ein solches druckabhängiges Verhalten wurde auch mit ^{155}Gd -Mössbauerspektroskopie für Gd-Metall, GdCo_5 und $\text{Gd}_2\text{Co}_{17}\text{N}_3$ beobachtet [Mul94A].

Die Auftragung der Curietemperatur für einen Druckbereich von 0 GPa bis 4.5 GPa gegen das magnetische Hyperfeinfeld B_{hf}^1 zeigt unter den oben genannten Annahmen im Rahmen der Meßgenauigkeit eine lineare Abhängigkeit.

Das magnetische Hyperfeinfeld des 2. Platzes (B_{hf}^2) von GdMn_2 zeigt gegenüber B_{hf}^1 nur eine schwache stetige Abnahme des magnetischen Hyperfeinfeldes mit dem Druck, welches zudem als negativ über den gesamten Druckbereich angenommen wird.

4.5 Ergebnisse von $GdAl_2$

An $GdAl_2$ wurden ebenso, wie an $GdMn_2$, sowohl Leitfähigkeitsmessungen als auch ^{155}Gd -Mössbauermessungen, hier jedoch bis zu einem Druck von 8 GPa durchgeführt²³. $GdAl_2$ hat im Vergleich zu $GdMn_2$ einen sehr großen Kompressionsmodul von $K = 105$ GPa [Rei98], daher wird im untersuchten Druckbereich $V \propto p$ angenommen. Die Messungen an $GdAl_2$ sollen hier als Referenzmessungen für $GdMn_2$ und $GdFe_2$ fungieren, da hier nur ein magnetisches Untergitter existiert und der Magnetismus durch ein einfaches RKKY-Modell erklärt werden kann (siehe Abschnitt 2.2).

Beschreibung der $GdAl_2$ -Mössbauerspektren und Transportmessungen

Die Spektren von $GdAl_2$ zeigen nur eine schwache Änderung mit dem Druck, so daß man dies auch auf eine geringe Druckabhängigkeit der Hyperfeinparameter zurückführen kann. Offensichtlich ist jedoch eine Zunahme der Linienbreite.

Weiterhin ist die Hyperfeinwechselwirkung einfach und ausreichend durch eine reine magnetische Dipolwechselwirkung beschrieben. Das heißt, es existieren 3 Liniengruppen von jeweils 4 Linien. Dabei können die Gruppen aufgrund eines geringen magnetischen Hyperfeinfeldes von (-)16.2 T nicht aufgelöst werden (siehe Abschnitt 4.3). Es entsteht eine numerische Abhängigkeit zwischen Linienbreite und magnetischen Hyperfeinfeld.

Die Isomerieverschiebung zeigt zusätzlich eine Korrelation mit dem Dispersionsterm. Der Dispersionsterm wird beim Fit auf einen Wert proportional zu Absorberdicke festgesetzt und die Isomerieverschiebung weitgehend als freier Fitparameter belassen. Somit wurde eine Fitstrategie gewählt die eine Konsistenz der Druckabhängigkeit der Hyperfeinparameter gewährleistet.

Die Linienbreite wächst in diesem Fall kontinuierlich mit zunehmenden Druck von 0.35 mm/s bei 0.51 GPa auf 0.45 mm/s bei 8.0 GPa. (siehe Tabelle A.2). Eine Auswahl der gemessenen Mössbauerspektren ist in Abbildung 4.18 gezeigt.

²³Die Leitfähigkeitsmessungen konnten aus technischen Gründen nur bis 3.8 GPa durchgeführt werden.

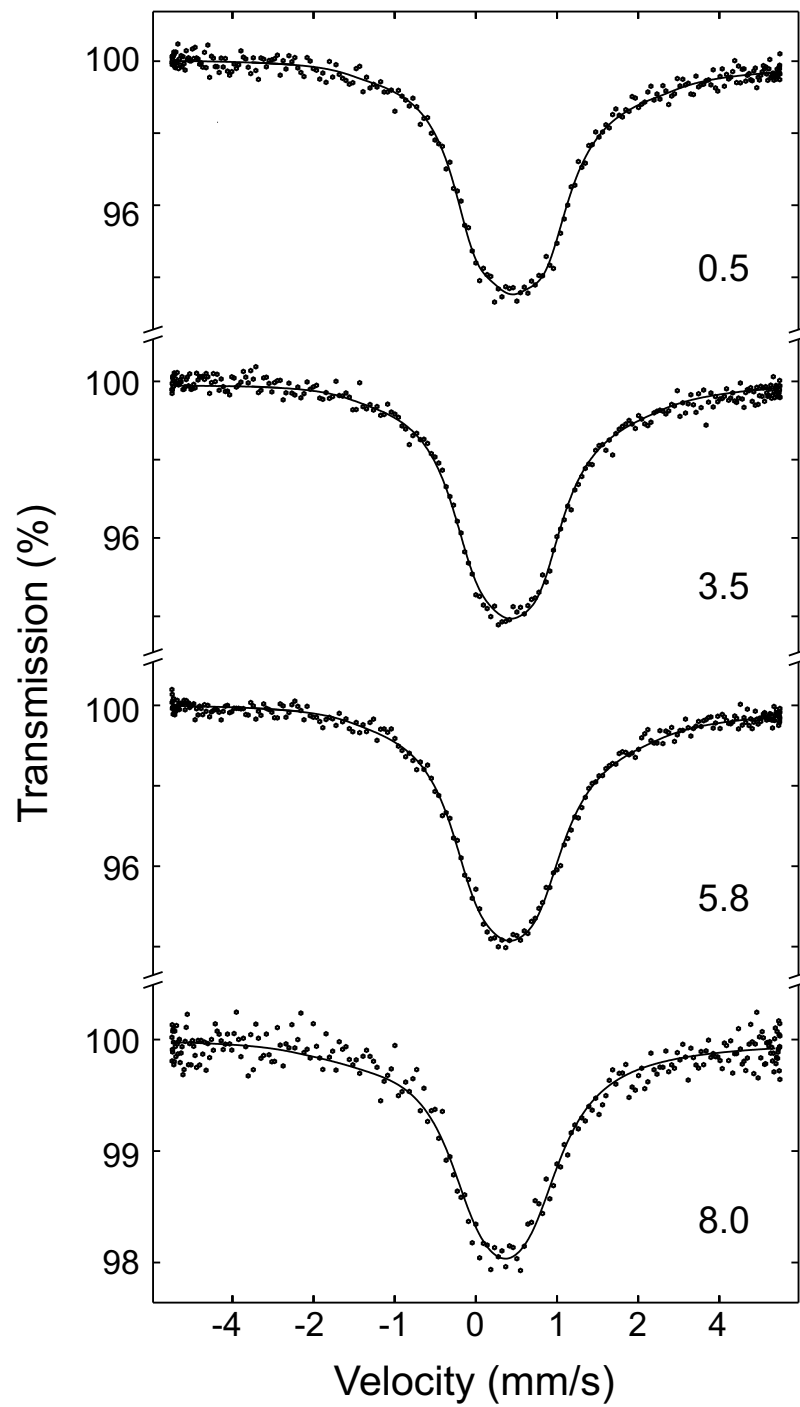


Abbildung 4.18: ^{155}Gd Mössbauerspektren von GdAl_2 bei 4.2K und verschiedenen Drücken zwischen 0.5 GPa und 8.0 GPa.

Die zu dem Mössbauerspektren simultan während des Abkühlens und Aufwärmens des Kryostatensystems aufgenommenen Transportmessungen sind in Abb. 4.19 gezeigt.

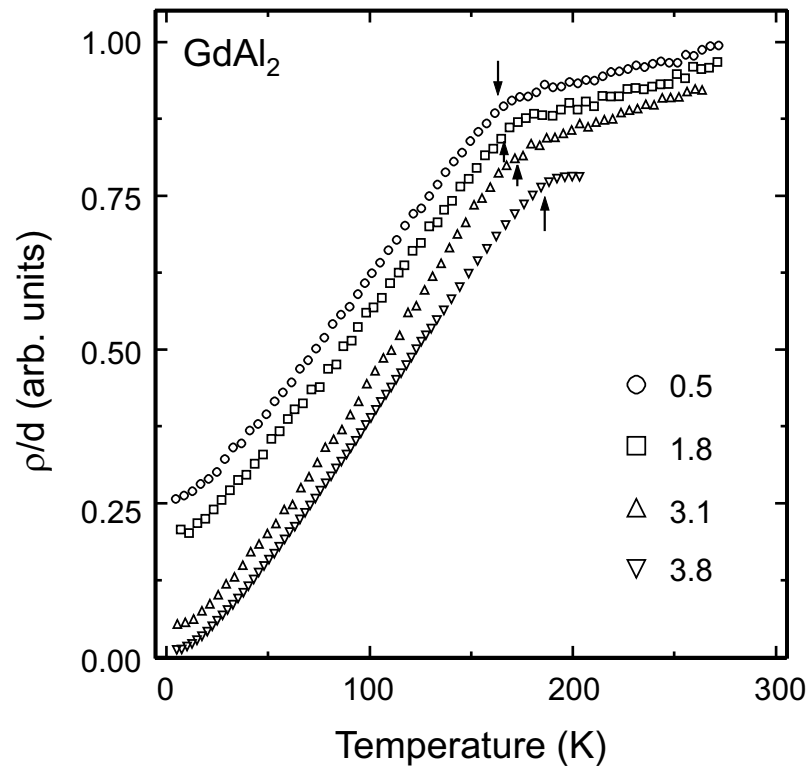


Abbildung 4.19: Leitfähigkeitsmessungen an $GdAl_2$ bei verschiedenen Drücken zwischen 0.5 GPa und 3.8 GPa. Die Pfeile deuten die Curietemperatur an.

Die Messungen zeigen den typischen Verlauf, wie er bereits in Abschnitt 2.4 diskutiert wurde. Die Curietemperatur bei den verschiedenen Drücken ist durch Pfeile in Abb. 4.19 markiert. Die Curietemperatur wurde durch lineare Anpassungen der beiden charakteristischen Bereiche bestimmt.

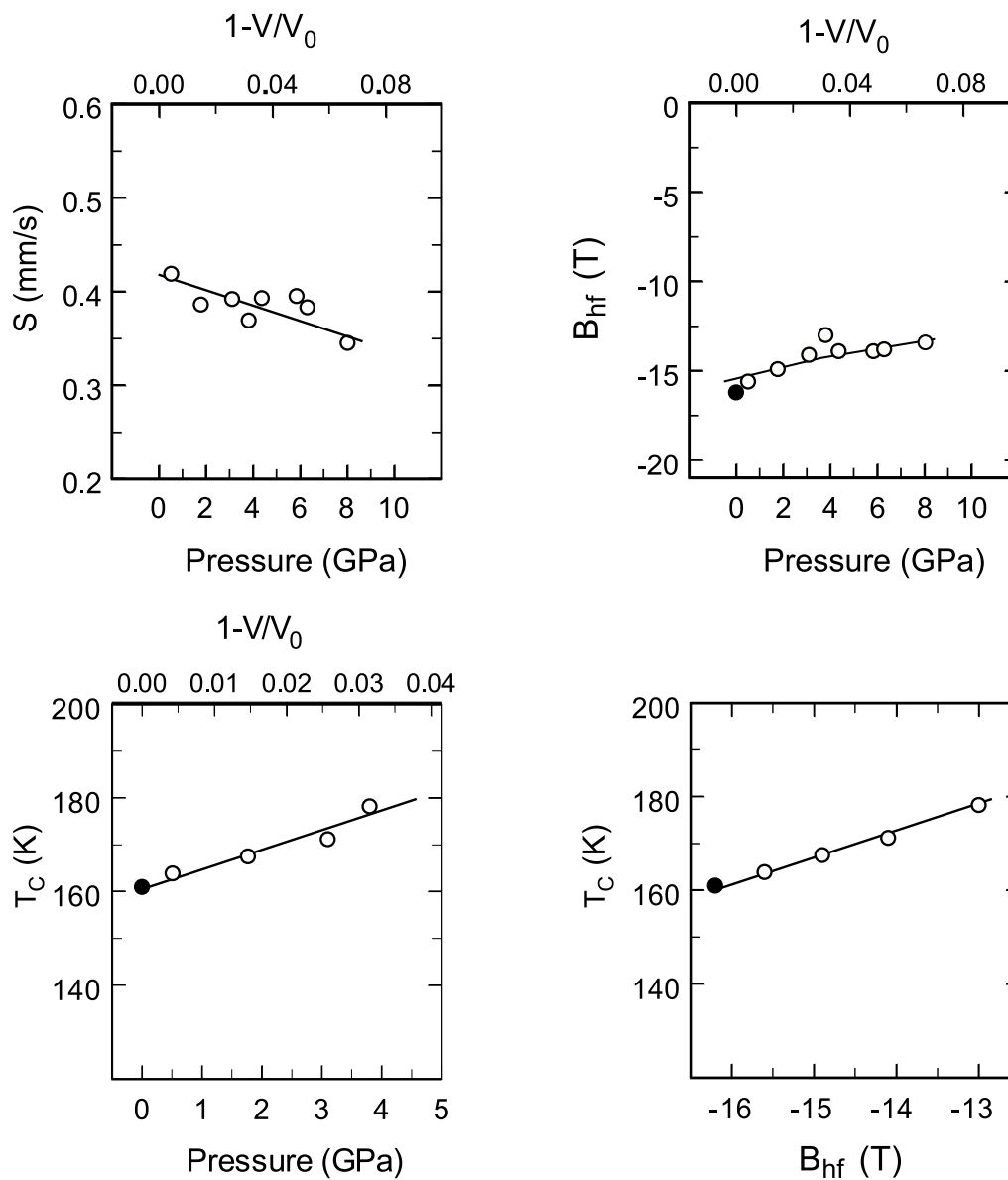


Abbildung 4.20: Magnetisches Hyperfeinfeld B_{hf} , Isomerieverschiebung und Curietemperatur von GdAl₂ in Abhängigkeit des Drucks und des reduzierten Volumens V/V_0 , sowie Curietemperatur in Abhängigkeit vom magnetischen Hyperfeinfeld bei 4.2 K. Die durchgezogenen Linien dienen der Übersichtlichkeit.

Aus der Druckabhängigkeit der Curietemperatur von GdAl₂ kann ein Druckkoeffizient von $\frac{\partial}{\partial p}T_C = 3.9(5)$ K/GPa bestimmt werden. Dieser Wert liegt unter dem von Jaakkola bestimmten Wert $\frac{\partial}{\partial p}T_C = 7.1(4)$ K/GPa, welcher jedoch auf Magnetisierungsmessungen basiert, die nur bis zu einem Druck von $p = 0.33$ GPa durchgeführt wurden.

4.6 Ergebnisse von $GdFe_2$

$GdFe_2$ kristallisiert wie $GdMn_2$ und $GdAl_2$ in der kubischen C15 Laves Phase. Die Verbindung wurde mit ^{155}Gd -Mössbauerspektroskopie bis 13.8 GPa und mit Leitfähigkeitsmessungen bis 6.9 GPa untersucht.

Beschreibung der $GdFe_2$ -Mössbauerspektren und Transportmessungen

Die ^{155}Gd -Mössbauerspektren von $GdFe_2$ können mit einem Satz Hyperfeinparameter angepasst werden und die Fitstrategie ist äquivalent zu der von $GdAl_2$. Das bedeutet, daß die Linienbreite mit wachsendem Druck erhöht bzw. aus den Spektren mit besserer Statistik konsistent für die Spektren mit schlechterer Statistik abgeleitet wurde. Aufgrund des großen magnetischen Hyperfeinfeldes von 45 T kann die Hyperfeinstruktur, die auf einer magnetischen Dipolwechselwirkung beruht, hier im Gegensatz zu $GdAl_2$ und $GdMn_2$ aufgelöst werden. Das Spektrum zeigt eine ausgeprägte Struktur. Die 3 Liniengruppen die den Übergängen mit $\Delta m = 0, \pm 1$ zugeordnet sind, liegen isoliert voneinander.

Der Dispersionsterm wurde der Absorberdicke angeglichen und aufgrund von Literaturwerten bestimmt (siehe Tabelle A.3). Die Nulldrucklinienbreite ist im Vergleich zu $GdAl_2$ höher ($W = 0.377(8)$ mm/s). Diese beeinflusst aber aufgrund des größeren magnetischen Hyperfeinfeldes andere Hyperfeinparameter nur unwesentlich.

Eine Auswahl der gemessenen Mössbauerspektren ist in Abbildung 4.21 gezeigt. Bei $GdFe_2$ wird ein Textureffekt nachgewiesen. Dieser tritt erst bei Anwendung von äußerem Druck auf. Bei geringen Drücken wird ein Texturwinkel von 42° gemessen, der dann bei 6.9 GPa etwa 60° beträgt und dann bei höheren Drücken anwächst und bei etwa 65° liegt. Die Vorzugsrichtung der magnetischen Momente parallel bei niedrigen bzw. senkrecht zur Strahlungsrichtung bei hohen Drücken ist analog zu gewalzten Eisenfolien, bei denen die Momente in der Folienebene liegen. Die Textur der $GdFe_2$ -Probe kann durch Verformungen in der Hochdruckzange bei Druckerhöhung bzw. bei der Tablettenherstellung auftreten.

Das Hyperfeinfeld am Gadolinium beträgt $B_{hf} = +45(2)$ T bei 4.2 K und ist damit der größte Wert, der für Gd-Verbindungen beobachtet wurde. Abbildung 4.23 zeigt die Abhängigkeit des Hyperfeinfeldes von Druck, Volumen und Isomerieverschiebung S sowie eine Auftragung der Ordnungstemperatur des Gd-Untergitters gegen das Hyperfeinfeld B_{hf} . B_{hf} zeigt nur eine geringe Druck- bzw. Volumenabhängigkeit. Da $GdFe_2$ ebenso wie $GdAl_2$ einen im Vergleich zu $GdMn_2$ sehr großen Kompressionsmodul besitzt, wird im untersuchten Druckbereich $V \propto p$ angenommen.

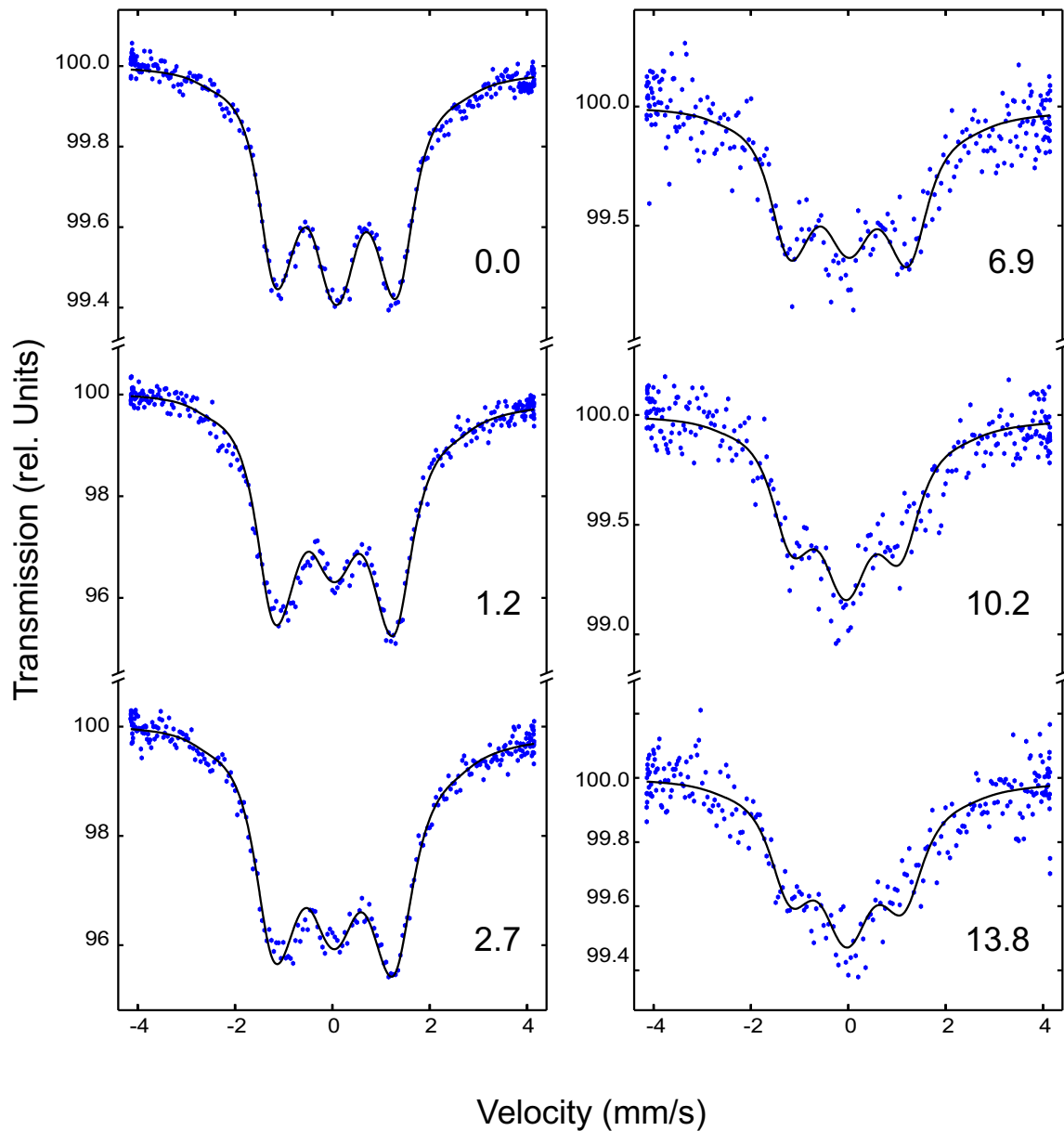


Abbildung 4.21: ^{155}Gd -Mössbauerspektren von GdFe_2 bei 4.2 K und verschiedenen Drücken zwischen 0 GPa und 13.8 GPa mit leichten Textureffekten.

Die an GdFe_2 durchgeführten Transportmessungen zeigen den dominanten Einfluß des Fe-Untergitters. Die Meßkurven zeigen im Bereich von 140 K bis 180 K einen leichten Knick. Dieser Knick kann als magnetische Ordnung des Gd-Untergitters interpretiert werden. Durch lineare Anpassungen wird die Curietemperatur des Gd-Untergitters bestimmt und ist in Abbildung 4.24 in Abhängigkeit vom Druck und von der Isomerieverschiebung dargestellt. Aufgrund des geringen Einflusses des Gd-Magnetismus auf die Transportmes-

sungen sind die Werte für T_C von $GdFe_2$ mit einem größeren Fehler als bei $GdMn_2$ oder $GdAl_2$ behaftet. T_C nimmt stark mit dem Druck bzw. mit Reduzierung des Volumens zu und der Druckkoeffizient der Curietemperatur liegt mit $6(2)$ K/GPa zwischen dem von $GdAl_2$ und $GdMn_2$.

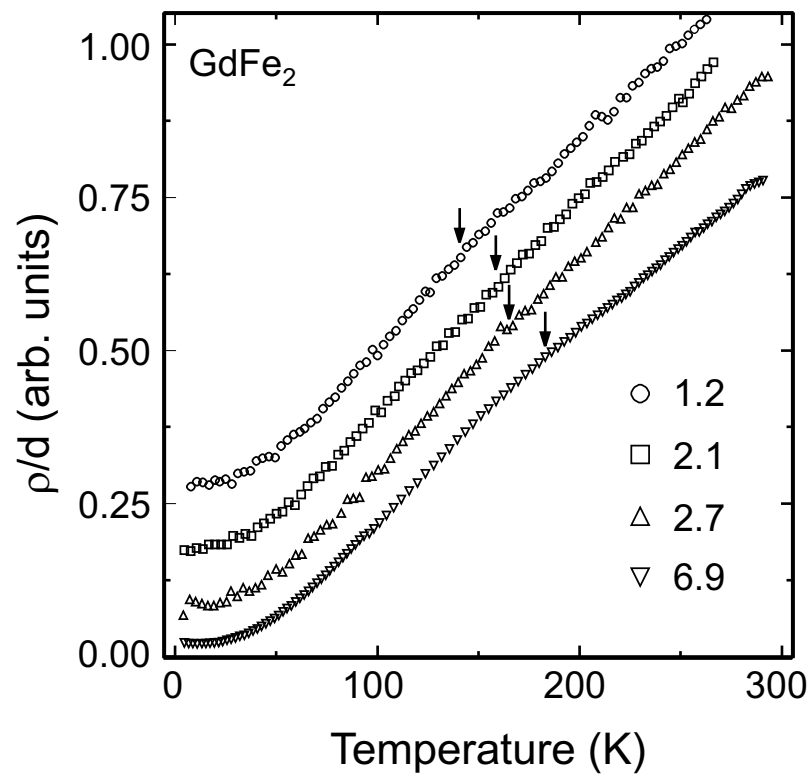


Abbildung 4.22: Leitfähigkeitsmessungen an $GdFe_2$ bei verschiedenen Drücken zwischen 1.2 GPa und 6.9 GPa. Die Pfeile deuten die Curie-Temperatur des Gd-Untergitters an.

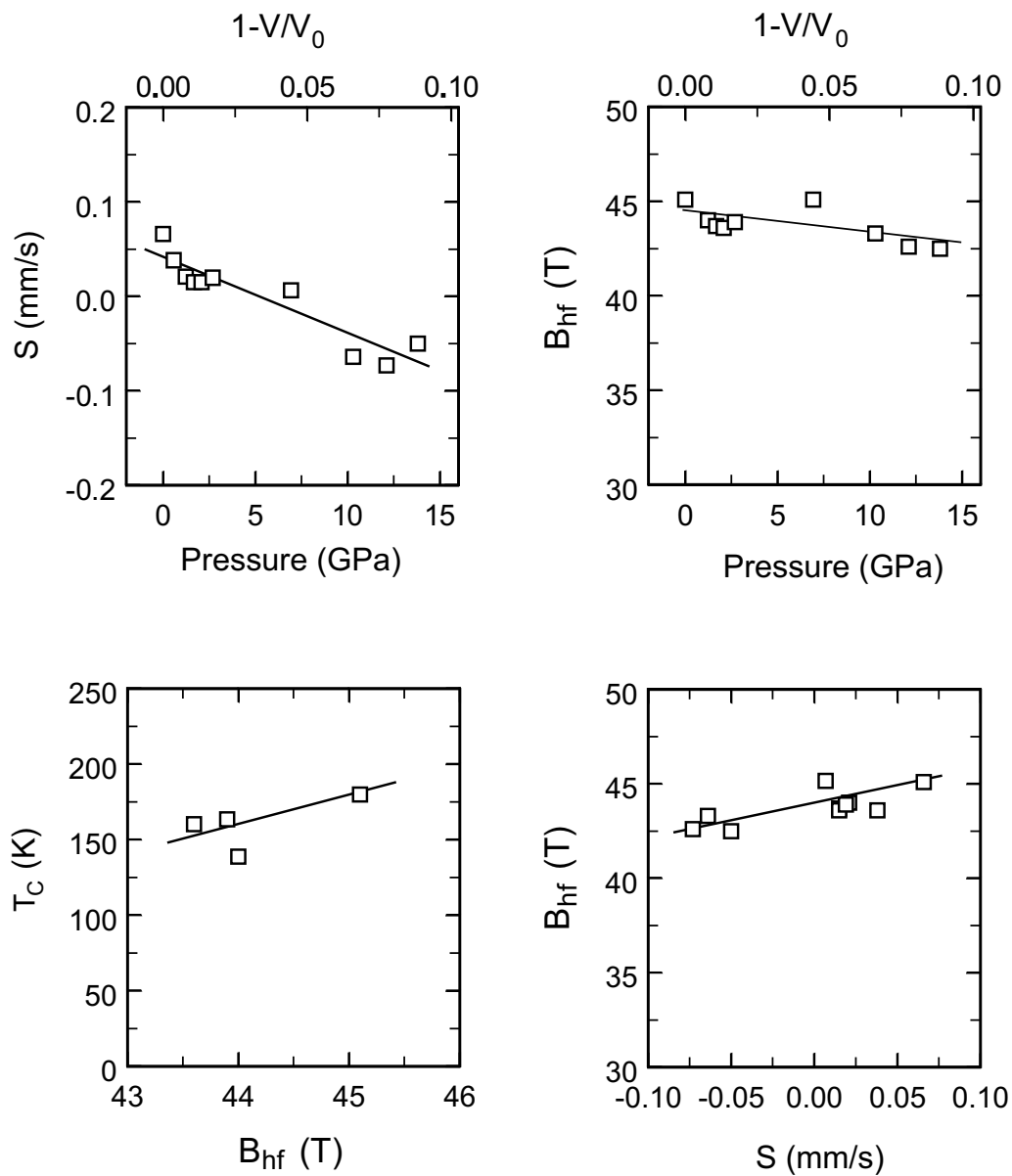


Abbildung 4.23: Magnetisches Hyperfeinfeld B_{hf} von $GdFe_2$ bei 4.2K in Abhängigkeit des Drucks, des reduzierten Volumens V/V_0 und der Isomerieverschiebung S , sowie Curie-Temperatur versus B_{hf} . Die durchgezogenen Linien dienen der Übersichtlichkeit.

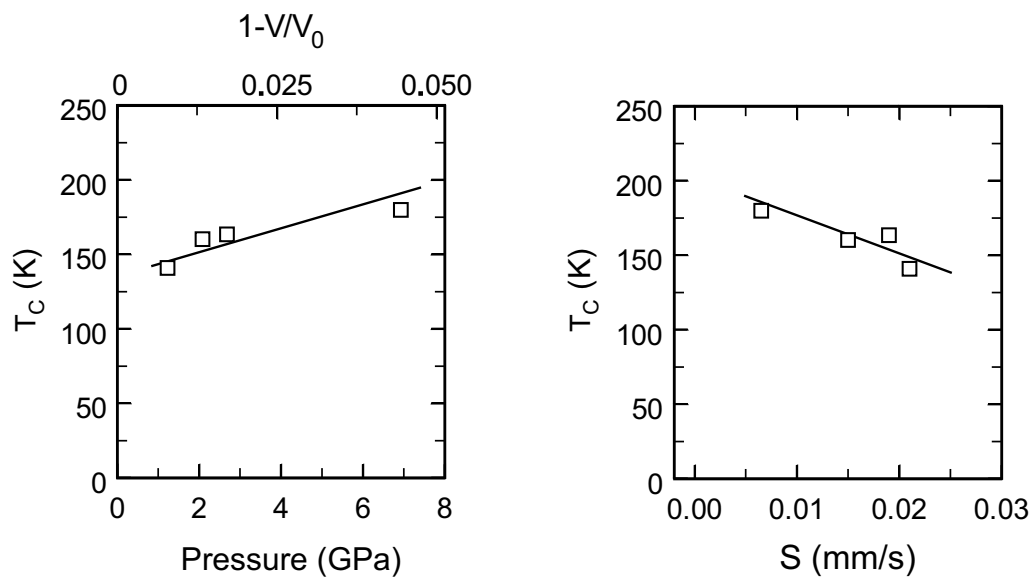


Abbildung 4.24: Curie-Temperatur T_C von $GdFe_2$ in Abhängigkeit des Drucks, des reduzierten Volumens V/V_0 und der Isomerieverschiebung S . Die durchgezogenen Linien dienen der Übersichtlichkeit.

4.7 Vergleich und Diskussion der Ergebnisse von GdM₂

In diesem Abschnitt sollen die aus den Messungen gewonnenen Ergebnisse für GdMn₂, GdAl₂ und GdFe₂ im Zusammenhang diskutiert werden und aufgrund ihrer Systematik Aussagen über die Beiträge und deren Druck- bzw. Volumenabhängigkeit zum magnetischen Hyperfeinfeld gemacht werden. Zusätzlich wird der Versuch unternommen, die magnetischen Ordnungstemperaturen mit verschiedenen Modellen zu beschreiben.

4.7.1 Kompressionsmodul und Volumenkoeffizient der Isomerieverschiebung von GdM₂

Zur Auswertung bzw. Interpretation von Hyperfeinparametern unter Druck ist es wichtig die Kompressibilitäten bzw. die Zustandsgleichung zu kennen. Tabelle 4.4 listet die Volumenkoeffizienten und Kompressionsmoduln ($K_0 = -\frac{dp}{d \ln V}$) der untersuchten Laves-Phasen basierend auf Röntgenbeugungsmessungen von [Rei00] und [End92] auf. Bei GdMn₂ wurden im Rahmen einer Doktorarbeit von G. Reiß [Rei00] Röntgenbeugungsmessungen bis etwa 20 GPa durchgeführt. Diese Messungen wurden über den gesamten Druckbereich mit einer Zustandsgleichung (H12) [Rei98] angepaßt.

	GdAl ₂	GdFe ₂	GdMn ₂	
			I	II
a (pm) (300K)	790.0	739.6	774.8	
K ₀ (GPa)	105(5)	124(6)	29*	61(3)
K' ₀	1.9(3)	2.4(6)	—	3.7(9)
$\frac{\partial S}{\partial \ln V}$ (mms ⁻¹)	+0.9(1)	+0.9(1)	0.79(10)	1.2(10)

Tabelle 4.4: Gitterparameter, Kompressionsmoduln und Volumenkoeffizienten der Isomerieverschiebung von GdM₂ (M = Al, Mn, Fe). Für GdMn₂ existieren zwei Werte für K₀. Der Wert (I) stammt aus [End92] und beschreibt den Druckbereich von 0 bis 2.5 GPa. Der Wert (II) stammt aus [Rei00] und basiert auf einem Druckbereich von 0 GPa bis ca. 20 GPa.

Der daraus erhaltene Kompressionsmodul K₀ und dessen Ableitung K'₀ ist in Tabelle 4.4 aufgeführt. Zusätzlich ist das Ergebnis einer früheren Untersuchung von Endo et

al. [End92], die bis etwa 2.5 GPa durchgeführt wurde, angegeben. Die Diskrepanz beider Meßergebnisse liegt in der anomal großen Kompressibilität von $GdMn_2$ im Druckbereich von 0 bis etwa 2 GPa. Für Drücke über 2 GPa hinaus kann der von G. Reiß angegebene Kompressionsmodul benutzt werden. Für die volumenabhängige Auftragung der Hyperfeinparameter wurden deshalb zwei Zustandsgleichungen analog zur Tabelle 4.4 benutzt. Für $GdAl_2$ und $GdFe_2$ wird keine solche Anomalie beobachtet und die Werte in Tabelle 4.4 können zur Darstellung der Hyperfeinparameter benutzt werden.

Die Auftragung der Isomerieverschiebung der hier untersuchten GdM_2 Verbindungen gegen das reduzierte Volumen ist in Abbildung 4.25 dargestellt.

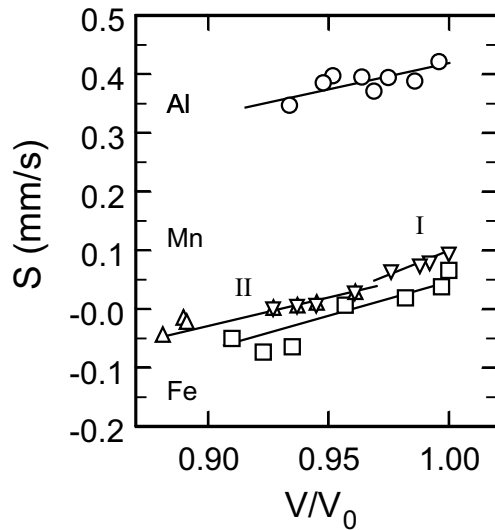


Abbildung 4.25: Isomerieverschiebung von GdM_2 ($M = Al, Fe, Mn$) bei 4.2K in Abhängigkeit vom reduzierten Volumen V/V_0 . Die mit den Dreieck-Symbolen markierten Isomerieverschiebungen entsprechen $GdMn_2$ in der C15-Lavesphase (∇) und der C14-Lavesphase (\triangle). Die Ziffern I und II bezeichnen die beiden Bereiche des unterschiedlichen Kompressionsverhaltens in $GdMn_2$.

$GdAl_2$ zeigt im Vergleich zu $GdFe_2$ und $GdMn_2$ wesentlich höhere Absolutwerte der Isomerieverschiebung. Erklärt werden können diese Unterschiede mit einem halbempirischen Modell von Miedema und van der Woude, bei dem Isomerieverschiebungen durch Elektronegativitäten (ϕ^*) und Elektronendichten an den atomaren Zellgrenzen (n_{ws}) berechnet werden. Für intermetallische Verbindungen kann man dafür folgende Gleichung angeben [Gra82B] (P, Q, R bezeichnen Proportionalitätskonstanten [Mie80]. R tritt auf, wenn M kein 3d-Metall ist):

$$\delta S = P(\phi_M^* - \phi_{Gd}^*) + Q \frac{n_{ws}^M - n_{ws}^{Gd}}{n_{ws}^{Gd}} + R \quad [mm/s] \quad (4.1)$$

Bei Al handelt es sich um ein sp-Metall. In $GdAl_2$ wird dadurch eine Hybridisierung der s, p-Bänder von Al mit dem 5d-Band von Gd hervorgerufen, was zu einem Beitrag in Gleichung 4.1 von $R \cong 0.34$ mm/s führt [Gra82B]. Dieser empirische Wert für intermetallische

Gd_xM_{1-x}-Verbindungen stimmt gut mit den hier gefundenen Werten für S = 0.421(5) von GdAl₂ im Vergleich zu GdFe₂ und GdMn₂ (S = 0.066(5) mm/s und S = 0.094(3) mm/s) überein.

Die Volumenkoeffizienten der Isomerieverschiebung (Tabelle 4.4) zeigen für GdAl₂ und GdFe₂ den gleichen Wert von $\partial S/\partial \ln V = 0.9(1) \text{ mms}^{-1}$. Dieser Wert zeigt gute Übereinstimmung mit einem globalen Wert von de Vries et al. für intermetallische Verbindungen von $\partial S/\partial \ln V = \lambda_V = 0.8 \text{ mms}^{-1}$ [deV85] basierend auf dem o.g. Modell.

4.7.2 Zusammensetzungen des magn. Hyperfeinfeldes von GdM₂

Das magnetische Hyperfeinfeld B_{hf} am ¹⁵⁵Gd-Kern entsteht fast ausschließlich durch polarisierte s-Elektronen²⁴, die durch ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern eine direkte Wechselwirkung mit diesen verursachen. Die s-Leitungselektronen werden dabei durch einen indirekten Austauschmechanismus von den lokalen 4f-Elektronen der Lanthanidionen polarisiert. Es entsteht am Kern ein zur Magnetisierung der Elektronenspins proportionales Hyperfeinfeld, welches bei ¹⁵⁵Gd antiparallel zur Magnetisierung der 4f-Elektronen ist und daher mit negativem Vorzeichen definiert wird²⁵. Das gemessene magnetische Hyperfeinfeld B_{hf} kann unter Vernachlässigung von Dipolbeiträgen (B_D) und Bahndrehimpulsbeiträgen nichtabgeschlossener Elektronenschalen (B_L) in 3 Beiträgen dargestellt werden:

$$B_{hf} = B_{cp} + B_{cep} + B_{thf}. \quad (4.2)$$

B_{cp} beschreibt den Anteil von B_{hf} , der durch die Polarisierung der inneren s-Elektronen durch die 4f-Elektronen zustandekommt. Dieser Term ist druckunabhängig und kann mit $B_{cp} = -33.2 \text{ T}$ angegeben werden [LeD69]. Der zweite Beitrag B_{cep} entsteht durch die Selbstpolarisation der 6s- und 5d-Valenzelektronen durch das eigene 4f-Moment. Dieser Beitrag wird auch mit Selbstpolarisation bezeichnet²⁶. Der dritte Term (B_{thf}) wird durch die Polarisierung der Leitungselektronen der benachbarten Atome verursacht.

Bei GdMn₂ und GdFe₂ liefern transferierte Hyperfeinfelder vom Mangan bzw. Eisen aufgrund ihrer magnetischen 3d-Elektronen einen zusätzlichen Beitrag zu B_{thf} und man kann dann diesen Term weiter aufteilen:

²⁴Eine relativistische Behandlung liefert auch für die p-Elektronen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern, die dann auch einen Beitrag zum Hyperfeinfeld liefern.

²⁵Bei einem polarisierten Gas von Gd³⁺-Ionen ist $B_{hf} = B_{cp} = -33.2 \text{ T}$, da hier nur die Polarisierung der inneren s-Elektronen durch die 4f-Elektronen wirkt

²⁶Die Selbstpolarisation führt zu einem positiven Beitrag zu Hyperfeinfeld [Wat69]

$$B_{thf} = B_{thf}^{Gd} + B_{thf}^M \quad (4.3)$$

Abbildung 4.26 zeigt die gemessenen magnetischen Hyperfeinfelder B_{hf} von GdM_2 ($M = Al, Fe, Mn$) druck- und volumenabhängig.

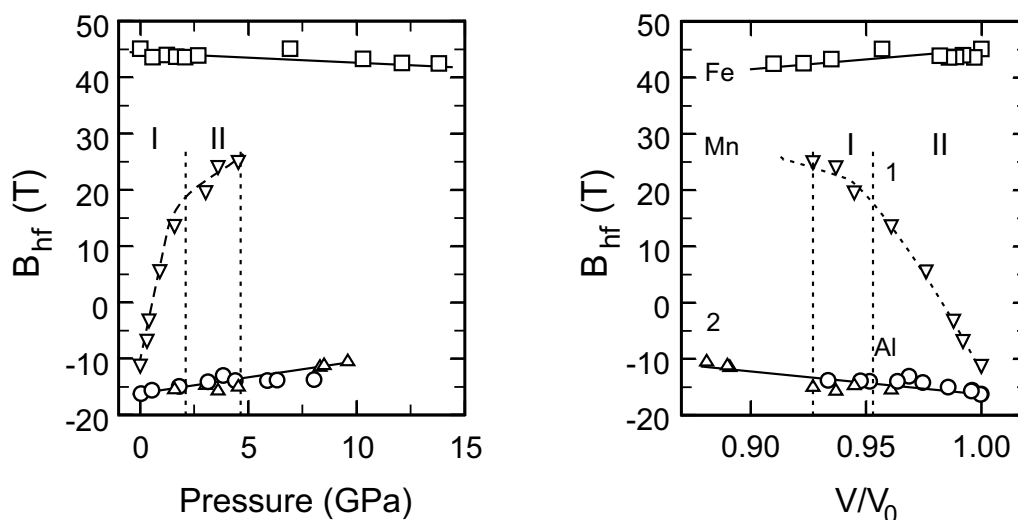


Abbildung 4.26: Magnetisches Hyperfeinfeld von GdM_2 Verbindungen bei 4.2 K in Abhängigkeit vom Druck und vom reduzierten Volumen V/V_0 . Das Symbol (∇) entspricht B_{hf}^1 der C15-Phase von $GdMn_2$ und das Symbol (\triangle) entspricht B_{hf}^2 der C14-Phase von $GdMn_2$. Die mit vertikalen Linien eingegrenzten Bereiche I und II entsprechen charakteristischen Verläufen von $B_{hf}(p)$ der C15-Phase. Diese Bereiche sind die Basis für die in Tabelle 4.6 angegebenen Druck- und Volumenkoeffizienten.

Im allgemeinen ist es nicht möglich aufgrund einer Mössbauermessung die einzelnen Beiträge zu B_{hf} zu bestimmen²⁷. Im Fall von zwei magnetischen Untergittern, die z.B. durch Anwendung von äußerem hydrostatischem Druck entkoppelt werden, wie dies bei $GdMn_2$ geschehen ist, können die Komponenten dennoch teilweise bestimmt werden. Bei Verbindungen, bei denen keine druckinduzierte Entkopplung der magnetischen Untergitter erfolgt, mißt man nur die Summe der einzelnen Beiträge. Man kann jedoch aus dem Vergleich der Druck- und Volumenkoeffizienten und den Koeffizienten der Isomerieverschiebung bzgl. der magnetischen Ordnungstemperatur und des Hyperfeinfeldes die Natur und Stärke der Austauschkopplungen diskutieren.

²⁷Bei substituierten Verbindungen wie z.B. $Gd_xLa_{1-x}Al_2$, $Gd_xLa_{1-x}Rh_2$ kann man die Beiträge zu B_{hf} bestimmen [Dor73, Dor77B]

Tabelle 4.5 zeigt die Zusammensetzung der magnetischen Hyperfeinfelder in GdM₂ und dem afm EuAl₂.

	B _{hf}	B _{cp}	B _{cep}	B _{thf} ^R	B _{thf} ^M
EuAl ₂	-27.2(3)	-34.2(5)	+10.5(20)	-3.3(5)	0
GdAl ₂	-16.2(1)	-33.2(5)	+19.6(10)	-2.6(4)	0
GdMn ₂	-11.3(10)	-33.2(5)	+26(5)	+10(5)	-14(5)
GdFe ₂	+45.1(10)	-33.2(5)	+36(5)	+14(3)	+28(3)

Tabelle 4.5: Beiträge zum Hyperfeinfeld B_{hf} der untersuchten GdM₂-Verbindungen bei T = 4.2K und Normaldruck in Tesla. Die Werte für RAl₂ stammen aus [Dor76, Abd81]. Die Werte für GdFe₂ für B^{cep}, B^{Gd}_{thf} und B^M_{thf} basieren auf theoretischen Berechnungen [Car96]. Die Werte für GdMn₂ konnten aufgrund der Hochdruck-Mössbauerergebnisse dieser Arbeit bestimmt werden.

4.7.3 Druck- und Volumenkoeffizienten des magnetischen Hyperfeinfeldes und der Curietemperatur

	GdMn ₂ C15		GdMn ₂ C14	GdAl ₂ [EuAl ₂]	GdFe ₂
	I	II			
$\frac{\partial B_{hf}}{\partial p}$ (TGPa ⁻¹)	+16(2)	+3.1(5)	+0.7(2)	+0.32(5) [-6.0(5)]	-0.16(5)
$\frac{\partial T_C}{\partial p}$ (KGPa ⁻¹)	+48(5)	+6(2)	+4.0(5)	+4.0(5)	+6(2)
$\frac{\partial B_{hf}}{\partial \ln V}$ (T)	-650(30)	-270(100)	-64(5)	-36(3) [+55(5)]	+29(2)
$\frac{\partial T_C}{\partial \ln V}$ (K)	-2000(200)	-540(50)	-580(40)	-480(100) [-565]	-1040(300)
$\frac{\partial B_{hf}}{\partial T_C}$ (TK ⁻¹)	+0.32(8)		+0.18(2)	+0.15(2)[-0.16]	+0.03(2)
$\gamma_m = -\frac{\partial \ln T_C}{\partial \ln V}$	+50(5)	+3.3(5)	—	+3.1(5)	+7(2)

Tabelle 4.6: Druck- und Volumenkoeffizienten, sowie Isomerieverschiebungskoeffizient von GdM₂ des Hyperfeinfeldes und der Curie-Temperatur. Die Werte basieren auf ¹⁵⁵Gd-Mössbauermessungen bei T = 4.2K. Die Werte EuAl₂ in eckigen Klammern stammen aus [Pot93, Abd81].

Aus den Hochdruck-Mössbauermessungen an den hier untersuchten GdM₂-Laves-Phasen können Druck- und Volumenkoeffizienten der Curietemperatur und des magnetischen Hyperfeinfeldes berechnet werden. Sie sind in Tabelle 4.6 zusammengefaßt.

GdFe₂ besitzt im Gegensatz zu GdAl₂ und GdMn₂ im hier untersuchten Druckbereich einen negativen Druckkoeffizienten des magnetischen Hyperfeinfeldes. Der starke Einfluß des ferromagnetischen Fe-Untergitters auf das Gd-Untergitter führt zu transferierten Hyperfeinfeldern vom Fe-Untergitter, die positiv zum ¹⁵⁵Gd-Hyperfeinfeld beitragen. Das magnetische Hyperfeinfeld von GdFe₂ nimmt mit dem Druck ab [Lüb00A], als Konsequenz des abnehmenden magnetischen Momentes der Eisen-3d-Elektronen. Damit kompensieren sich die Druckkoeffizienten der transferierten Hyperfeinfeldern von B_{thf}^{Gd} und B_{thf}^{Fe}²⁸ fast und führen zu dem in Tabelle 4.6 aufgelisteten Wert.

Für den Bereich I von GdMn₂ (siehe Tabelle 4.6 und Abbildung 4.26) beobachtet man im Vergleich zu den anderen Verbindungen sehr große Druck- und Volumenkoeffizienten. Die Volumenkoeffizienten von Bereich II sind deutlich geringer. Dieser Bereich entspricht dem Bereich in dem keine Mn-Spinfluktuationen der Mn-Momente beobachtet werden. Der Volumenkoeffizient der C14-Phase von GdMn₂ ist in der Größenordnung der Volumen- koeffizienten von GdAl₂ und GdFe₂. Dies zeigt, daß die magnetischen Eigenschaften von GdMn₂ vom itineranten Mn-Magnetismus und von Spinfluktuationen dominiert werden.

Magnetische Hyperfeinfeldern und RKKY-Mechanismus

Der Magnetismus des Gd-Untergitters in GdM₂ kann durch ein modifiziertes RKKY-Modell beschrieben werden. Die folgenden Herleitungen und Abschätzungen lehnen sich an Veröffentlichungen von Abd Elmeguid et al. [Abd81] und Potzel et al. [Pot93] bzw. [Gle93] an. Der druck- bzw. volumenabhängigen Verlauf des Hyperfeinfeldes wird in erster Näherung durch ihre partiellen Ableitungen angegeben [Abd81] - hier sei der Druckkoeffizient des Hyperfeinfeldes angegeben:

$$\frac{\partial B_{hf}}{\partial p} = \frac{\partial B_{cep}}{\partial p} + \frac{\partial B_{thf}}{\partial p}. \quad (4.4)$$

Der erste Term in Gleichung 4.4 beschreibt den Beitrag der Selbstpolarisation und der zweite Term den Beitrag durch die transferierten Hyperfeinfeldern zum Druckkoeffizienten des Hyperfeinfeldes. Der Einfluß der Magnetisierung der Leitungselektronen auf das Hyperfeinfeld wird durch eine Hyperfeinkopplungskonstante *a* beschrieben. Für eine solche Hyperfeinwechselwirkung kann man einen Hamiltonoperator folgender Form ansetzen:

²⁸später wird erklärt werden, daß nur B_{thf} eine meßbare Druckabhängigkeit besitzt

$$\hat{H}_{hf} = +2g_I\mu_I a_{ce} \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{ce}. \quad (4.5)$$

Diese Wechselwirkung von Leitungselektronen mit dem magnetischen Moment des Kerns führt dann zu einem transferierten Hyperfeinfeld der Form $B_{thf} = -2a_{ce} \langle s_z \rangle_{ce}$ und beinhaltet Elektronen mit s-, p- und d-Charakter. Nach [Kro79] kann man dann schreiben:

$$B_{thf} = -2a_s \langle s_z \rangle_s - 2a_{ns} \langle s_z \rangle_{ns}. \quad (4.6)$$

Der zweite Teil dieser Gleichung beschreibt den Beitrag der Leitungselektronen ohne s-Charakter (ns : non-s) - also die p- und d-Leitungselektronen - zum Hyperfeinfeld, und beinhaltet auch den Einfluß der magnetischen M-Atome in GdM₂. Es ist bekannt, daß $a_{ns} \cong -0.1a_s$ ([Nar66], [Har74], $a_s \cong 375T$ pro Spin 1/2 [Cam69]) und für geringe Drücke druck(volumen)unabhängig ist [Abd81]. Die Polarisation der Leitungselektronen wird über den RKKY-Mechanismus vermittelt und man erhält erweiternd zum ursprünglichen RKKY-Modell, welches nur die s-Elektronenpolarisation beschreibt:

$$\langle s_z \rangle_s = -\frac{9\pi Z^2}{4E_F} J_{f-s} \langle S_z \rangle_{Gd} \sum_i F(2k_F \cdot R_i) \quad (4.7)$$

$$\langle s_z \rangle_{ns} = -\frac{9\pi Z^2}{4E_F} J_{f-ns} \langle S_z \rangle_{Gd} \sum_i F(2k_F \cdot R_i).$$

Wobei $\langle S_z \rangle_{Gd} = 7/2$ im magnetisch geordneten Zustand und Z die Anzahl der Leitungselektronen pro Atom ist. Eine wichtige Größe ist dabei die Austauschkonstante J, welche die Stärke und Natur der Polarisation der Leitungselektronen durch die oszillatorische RKKY-Funktion F(x) beschreibt. Der Summenterm ist bei freier Elektronennäherung druck(volumen)unabhängig. Für das transferierte Hyperfeinfeld B_{thf} folgt mit den Gleichungen 4.7:

$$B_{thf} = (konst) (J_{4f-s} - 0.1J_{4f-ns}). \quad (4.8)$$

In der Konstanten $(konst) = \frac{9\pi Z^2}{4E_F} a_s \langle S_z \rangle_{Gd} \sum_i F(2k_F \cdot R_i)$ sind die als druckunabhängig angenommenen Größen zusammengefaßt. Bei einer ferromagnetischen Kopplung der Gd-Momente führt ein 4f-s Austausch zu einem positiven und ein (4f-ns)-Austausch zu einem negativen transferierten Hyperfeinfeld B_{thf} .

Bei dem ferromagnetischen GdAl₂ beobachtet man ein geringes $B_{thf}^{Gd} = -2.6$ T. Dies deutet auf einen dominanten 4f-ns-Beitrag hin. Bei dem antiferromagnetischen EuAl₂ wird ebenfalls ein negatives $B_{thf}^{Eu} = -4.5$ T beobachtet und damit überwiegt der 4f-s-Beitrag zu B_{thf}^{Eu} . Bei GdFe₂ und GdMn₂ setzt sich B_{thf}^{Gd} aus den Beiträgen vom Gd- und Fe(Mn)-Untergitter zusammen. Hier spielt die 3d-5d-Hybridisierung, und der 4f-ns-Term eine wichtige Rolle.

GdMn₂ zeigt hier durch die Mn-3d-Fluktuationen und gestörten 3d-4f-Austausch bei antiferromagnetischer R-M-Wechselwirkung ein negatives B_{thf}^{Mn} . In GdFe₂ beobachtet man bei ungestörtem 3d-4f-Austausch ein positives B_{thf}^{Fe} .

Die Leitungselektronenpolarisation $\langle s_z \rangle_{ce} = \langle s_z \rangle_s + \langle s_z \rangle_{ns}$ tritt weiterhin als Folge der Austauschwechselwirkung vom Heisenbergtyp ($\hat{H}_{ex} = -J_{4f-ce} \hat{S}_{4f} \hat{S}_{ce}$) ebenfalls in der Stärke der Curie-Temperatur auf:

$$3k_B T_C \cong (J_{4f-s} \langle s_z \rangle_s + J_{4f-ns} \langle s_z \rangle_{ns}) S_{Gd} \frac{(S_{Gd} + 1)}{\langle S_z \rangle_{Gd}}. \quad (4.9)$$

Somit ist eine Verbindung zwischen Hyperfeinfeld, Elektronenmagnetismus und Curie-temperatur hergestellt. Magnetische Ordnungsphänomene haben eine kollektive Ursache aufgrund der wechselwirkenden magnetischen Momente. Das heißt, falls eine starke oder eine einfache funktionale Abhängigkeit des Hyperfeinfeldes B_{hf} von der Curietemperatur vorliegt, müssen die Änderungen des Hyperfeinfeldes mit dem Druck auf Änderungen des transferierten Hyperfeinfeldes zurückgeführt werden, da diese auf kollektive Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Diese Abhängigkeit wird bei GdMn₂ aufgrund der starken Änderung des Hyperfeinfeldes mit dem Druck klar nachgewiesen und kann auch auf die anderen Gd-Laves-Phasen übertragen werden²⁹. Folglich gilt dann für die hier untersuchten Gd-Laves-Phasen:

$$\frac{\partial B_{hf}}{\partial p} \cong \frac{\partial B_{thf}}{\partial p} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial B_{hf}}{\partial \ln V} \cong \frac{\partial B_{thf}}{\partial \ln V}. \quad (4.10)$$

Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen früherer Hochdruckuntersuchungen an intermetallischen Verbindungen von Europium überein [Abd81, Pot93]. Weiterhin bedeutet dies, daß die Druck(Volumen)abhängigkeit der Selbstpolarisation (B^{cep}) vernachlässigbar ist.

Als Nächstes folgt die Diskussion und die Analyse der Druck- und Volumenkoeffizienten des Hyperfeinfeldes. Dazu kann die partielle Ableitung von Gleichung 4.8 angegeben werden, die die Volumenabhängigkeit der transferierten Hyperfeinfelder in eine Volumenabhängigkeit der Austauschintegrale überführt. Dabei wurde angenommen, daß die

²⁹Die Änderungen des Hyperfeinfeldes mit dem Druck sind hier geringer und daher mit einem größeren relativen Fehler behaftet

Hyperfeinkopplungskonstante a volumenunabhängig sei [Abd81]. Sie ist in der Konstanten in Gleichung 4.11 enthalten.

$$\frac{\partial B_{thf}}{\partial \ln V} = (konst) \frac{\partial}{\partial \ln V} [J_{4f-s} - 0.1 J_{4f-ns}]. \quad (4.11)$$

Die Volumenabhängigkeit von B_{hf} für GdAl₂, bei dem es nur ein ferromagnetisches, das Gd-Untergitter gibt, zeigt einen negativen Volumenkoeffizienten von $B_{thf} \cong B_{hf}$ ($\partial B_{hf}/\partial \ln V$), wohingegen beim antiferromagnetischen EuAl₂ $\partial B_{thf}/\partial \ln V$ positiv ist [Abd81]. Dies deutet darauf hin, daß der 4f-ns Term sensitiver auf Volumenänderungen reagiert als der (4f-s)-Term. Diese Aussage läßt sich auch für GdMn₂ bestätigen. Die Entkopplung der beiden magnetischen Untergitter in GdMn₂ und die Unterdrückung der Spinfluktuationen der Mn-3d-Momente durch Anwendung von äußerem Druck führt zu einem raschen ansteigen von T_C mit einem anomal großen magnetischen Grüneisenparameter γ_m und großem negativen $\partial B_{thf}/\partial \ln V$. Dies kann analog zu GdAl₂ und EuAl₂ als eine dominante Volumenabhängigkeit des 4f-ns-Austauschs gewertet werden. Bei weiterer Druckerhöhung und vollständiger Entkopplung des Gd-Untergitters vom Mn-Untergitter nähert sich die Curietemperatur von GdMn₂ der von GdAl₂ an ($T_C(p = 0 \text{ GPa}) = 161 \text{ K}$) und zeigt schließlich einen äquivalenten magnetischen Grüneisenparameter γ_m (siehe Tabelle 4.6).

4.8 Zusammenfassung

Die magnetischen Eigenschaften der Gd-Laves-Phasen GdMn_2 , GdAl_2 und GdFe_2 konnten mit Hochdruck-Mössbauer- und Transportmessungen bis zu einem Druck von 13.8 GPa untersucht werden. Es wurden die Druck- und Volumenkoeffizienten des Hyperfeinfeldes, der Isomerieverschiebung und der magnetischen Ordnungstemperatur des Gadoliniumuntergitters bestimmt. Die Ergebnisse wurden mit dem RKKY-Modell basierend auf den Veröffentlichungen von [Abd81], [Kro79] und [Pot93] diskutiert. Die Druckabhängigkeit des magnetischen ^{155}Gd -Hyperfeinfeldes in den GdM_2 Laves-Phasen konnte auf die transferierten Hyperfeinfelder zurückgeführt werden, wobei eine indirekte Wechselwirkung über eine 3d-5d-Hybridisierung mit den lokalen 4f-Elektronen den dominanten Beitrag dazu liefert.

In GdMn_2 konnten die gegenüber GdAl_2 und GdFe_2 zunächst großen Volumenkoeffizienten der o.g. Größen auf einen gestörten 3d-5d-Austausch aufgrund der Spinfluktuationen der magnetischen Mn-3d-Momente zurückgeführt werden. Zusätzlich wurde ein Phasenübergang von der C15-Laves-Phase zur C14-Laves-Phase bei etwa 4 GPa aufgrund charakteristischer Veränderungen der ^{155}Gd -Mössbauerspektren vorgeschlagen.

Der geringe positive Druckkoeffizient des ^{155}Gd -Hyperfeinfeldes von GdFe_2 konnte auf die mit dem Druck abnehmenden transferierten Hyperfeinfelder des Fe-Untergitters bei gleichzeitiger Zunahme der transferierten Hyperfeinfelder des Gd-Untergitters zurückgeführt werden.

Kapitel 5

R_2PdSi_3 mit $R = Eu, Gd$

Dieses Kapitel handelt von der Verbindungsklasse R_2TX_3 , welche in der Form R_2RhSi_3 1984 von Cevalier et al. [Che84] erstmals synthetisiert wurden. Diese Verbindungen mit ihren zwei kristallografisch unterschiedlichen Plätzen für die Lanthanide sind beispielhaft zur Untersuchung von komplexem Magnetismus.

An den Verbindungen R_2PdSi_3 ($R = Eu, Gd$) wurden ^{155}Gd - und ^{151}Eu -Mössbauermessungen bei verschiedenen Temperaturen zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften durchgeführt. Zusätzlich wurden zur Bestimmung der magnetischen Ordnungstemperatur des R-Untergitters Thermal-Scan-Messungen durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1.6). Die Messungen entstanden aus einer Kooperation mit Prof. E.V. Sampathkumaran, in dessen Arbeitsgruppe am Tata Institut in Bombay auch die Proben präpariert und die hier gezeigten Röntgenbeugungs-, Suszeptibilitäts-, Wärmekapazitäts- und Widerstandsmessungen durchgeführt wurden.

5.1 Eigenschaften von R_2PdSi_3

Die Verbindungen können in drei verschiedenen Strukturen, (1) der hexagonalen $A1B_2$ ¹, (2) der tetragonalen α - $ThSi_2$ und (3) der orthorhombischen $GdSi_2$ Phase existieren. Die hier untersuchten Proben Eu_2PdSi_3 und Gd_2PdSi_3 haben die hexagonale $A1B_2$ -Struktur und die gleichen Atompositionen wie Er_2RhSi_3 , die in Tabelle 5.1 aufgelistet sind. Die Raumgruppe ist nach Schönfliesnotation $\bar{P}62c$.

¹Die Zusammensetzung von R_2PdSi_3 resultiert aus einer Multiplikation der Gitterparameter bzgl. der $A1B_2$ -Struktur

	Platz	x	y	z
Er1	2b	0	0	1/4
Er2	6h	0.481(1)	0.019(1)	1/4
Rh	4f	1/3	2/3	0.000(1)
Si	12i	0.167(1)	0.333(1)	0.000(1)
	a(4.2 K)	c(4.2K)	a(300K)	c(300K)
Eu_2PdSi_3	830.2 pm	868.7 pm	831.4 pm	872.6 pm
Gd_2PdSi_3	814.6 pm	817.0 pm	815.6 pm	819.0 pm

Tabelle 5.1: Atompositionen in Er_2RhSi_3 nach [Che84] und Gitterparameter a und c von Eu_2PdSi_3 und Gd_2PdSi_3 .

Die Abbildung 5.1 zeigt R_2PdSi_3 in verschiedenen perspektivischen Darstellungen.

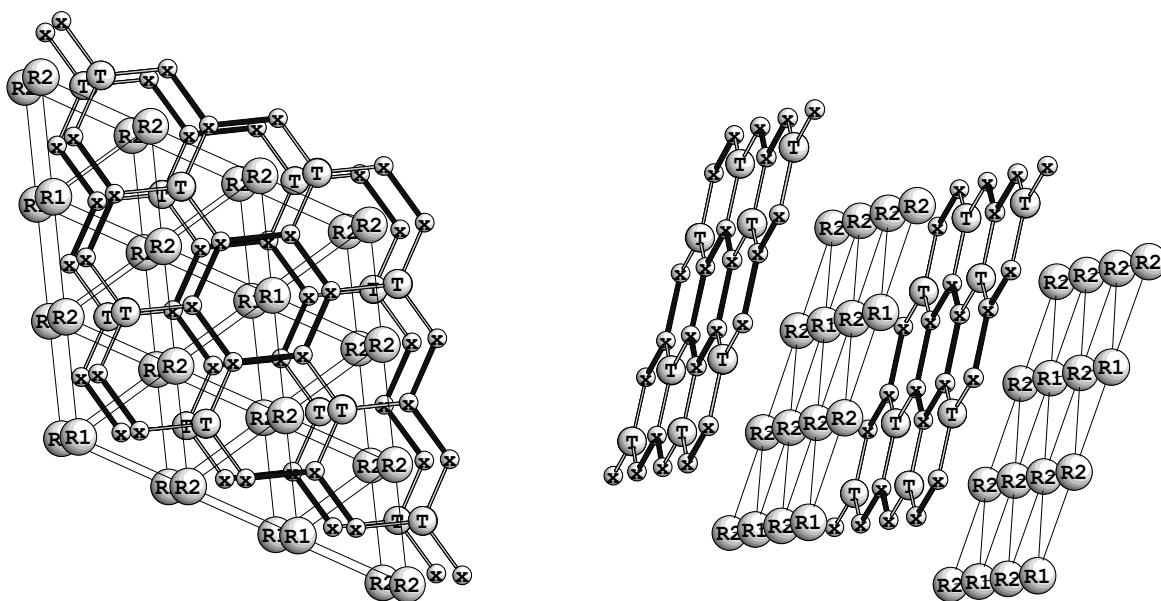


Abbildung 5.1: Idealierte perspektivische Darstellung von R_2TX_3 in der (ab) -Ebene (links) und senkrecht zur (ab) -Ebene (rechts).

Die Tabelle 5.1 zeigt einige interatomare Abstände von Eu_2PdSi_3 und Gd_2PdSi_3 .

Eu / Gd		n	Abstand (pm)	Eu / Gd		n	Abstand (pm)
R1	-R1	2	434.4 / 408.5	R2	-R1	1	391.7 / 384.3
	-R2	3	391.7 / 384.3		-R1	1	439.0 / 430.7
	-R2	3	439.0 / 430.7		-R2	2	393.6 / 386.2
	-Si	12	323.2 / 311.3		-R2	2	435.2 / 409.4
	-Pd	12	526.2 / 512.8		-R2	2	440.7 / 432.4
Pd	-R2	3	314.3 / 302.4	-Pd	2	314.3 / 302.4	
	-R2	3	334.5 / 322.6	-Pd	2	334.5 / 322.6	
	-Pd	2	434.4 / 408.5	-Si	2	304.1 / 292.1	
	-Si	3	239.9 / 235.4	-Si	2	314.7 / 302.7	
				-Si	2	334.4 / 322.4	
Si	-R1	2	323.2 / 311.3	-Si	2	344.0 / 332.0	
	-R2	1	304.1 / 292.2				
	-R2	1	314.7 / 302.7				
	-R2	1	334.4 / 322.4				
	-R2	1	344.0 / 332.0				
	-Si	2	238.7 / 234.9				
	-Pd	1	239.9 / 235.4				
	-Si	2	414.7 / 406.9				

Tabelle 5.2: Interatomare Abstände in R_2PdSi_3 mit $R = Eu, Gd$. Die Spalte n enthält die Multiplizität des entsprechenden Abstandes. Die Werte wurden mit dem Programm *atoms* (Version 3.0alpha22) berechnet, welches als freie Software unter der URL <http://feff.phys.washington.edu/~ravel/atoms/3.0.html> verfügbar ist.

Die beiden R-Atome besetzen zwei kristallografisch inäquivalente Plätze, R1(2b) und R2(6h), in einem Verhältnis von $R1 : R2 = 1 : 3$. Dabei besetzt das R2-Atom einen Platz mit niedrigerer Symmetrie als der R1-Platz, was zu einem in der (ab)-Ebene verzerrten Hexagon von R2 Atomen führt in dessen Mitte sich ein R1 Atom befindet. Die R Atome bilden ein Netzwerk in der (a-b)-Ebene, welches sich mit einem graphithähnlichem Netzwerk aus T-X-Atomen entlang der c-Achse abwechselt. Das T-X Netzwerk bildet röhrenartige Strukturen aus, in deren Zentrum jeweils ein R1- oder R2-Atom sitzt², wobei der R1-Platz von 12 X-Atomen und der R2-Platz von 8 X- und 4 T-Atomen umgeben ist. Die R1-Atome besitzen als nächste R-Nachbarn 6 R2-Atome in der (ab)-Ebene (391.7/384.3 pm; 439.0/430.7 pm) und 2 R1-Atome entlang der c-Achse (434.4/408.5 pm). Die nächsten R-Nachbarn der R2-Atome bestehen aus 4 R2- (393.6/386.2 pm; 440.7/432.4 pm) und

²Das R2 Atom sitzt nicht exakt im Zentrum von Eu_2PdSi_3 und Gd_2PdSi_3 (siehe Tab. 5.1)

2 R1-Atomen (391.7/384.3 pm; 439.0/430.7 pm) in der (a,b)-Ebene und 2 R2-Atome (435.2/409.0 pm) entlang der c-Achse. Betrachtet man einen größeren Ausschnitt der Verbindung (siehe Abb. 5.1), so erscheint ein R1-R2 Netzwerk entlang der c-Achse alternierend mit einem Netzwerk aus T-X- und X-X-Sechsecken.

Die folgende Abbildung 5.2 zeigt ein Röntgenbeugungsspektrum von Eu_2PdSi_3 und rechts daneben die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter a und c von R_2PdSi_3 ($R = Gd, Eu$), wobei bei Eu_2PdSi_3 ein anomaler temperaturabhängiger Verlauf des c -Gitterparameters beobachtet wird. Im Vorgriff auf die Ergebnisse der ^{151}Eu -Mössbauermessungen zeigen die Röntgenbeugungsmessungen, daß beide Eu-Plätze zweiwertig sind und somit der elektronische Grundzustand von Eu aufgrund der halbgefüllten 4f-Schale $^8S_{7/2}$ so wie bei Gd^{3+} ist. Dabei ist das Eu^{2+} -Ion allerdings wesentlich größer als das Gd^{3+} -Ion, was sich in den unterschiedlichen Gitterparametern von Eu_2PdSi_3 und Gd_2PdSi_3 widerspiegelt.

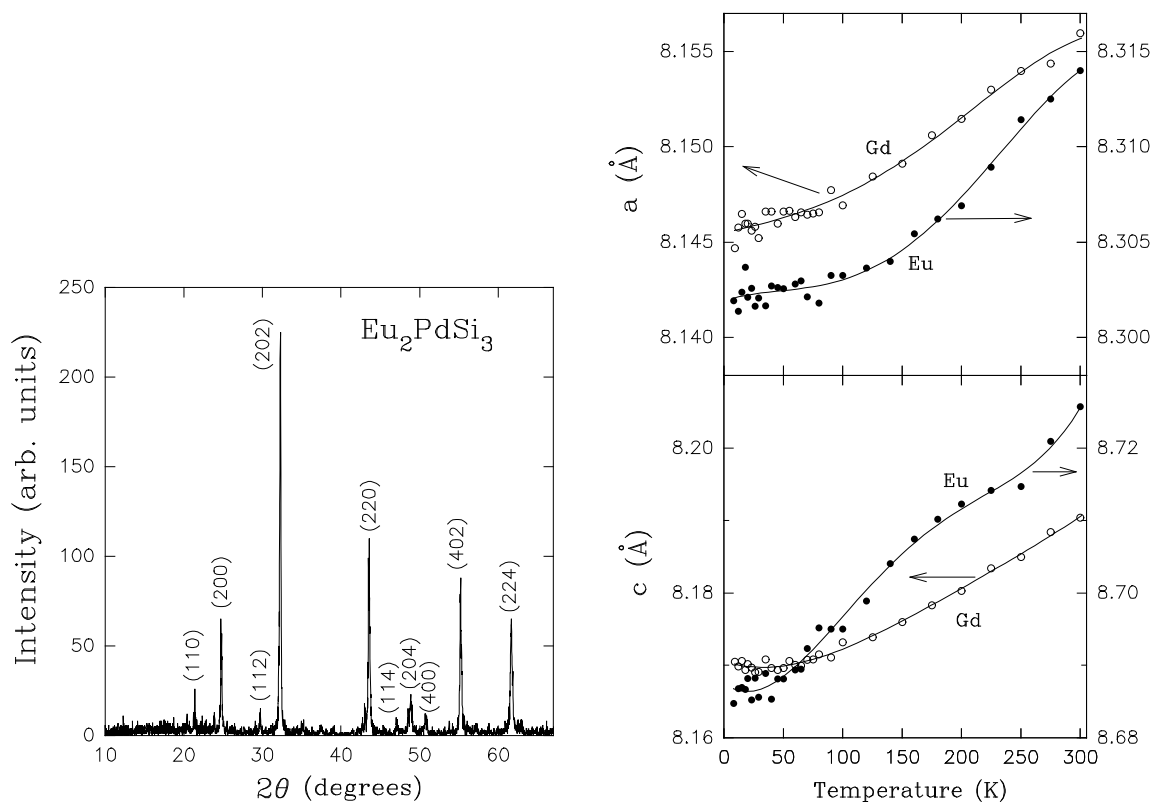


Abbildung 5.2: Röntgenbeugungsspektrum von Eu_2PdSi_3 (AlB_2 -Struktur, links) und Gitterparameter a, c von R_2PdSi_3 ($R = Gd, Eu$) in Abhängigkeit von der Temperatur (rechts).

5.2 Darstellung der Ergebnisse an Eu_2PdSi_3

Die Messung des spezifischen Widerstandes von R_2PdSi_3 (Abb. 5.3) deutet auf zwei magnetische Ordnungen bei $T = 10\text{ K}$ und 40 K hin. Die Änderungen der Steigungen des Verlaufes von $\rho(T)$ sind, wie in Abschnitt 2.4 ausgeführt, auf den Einfluß des magnetischen Streubeitrages ρ_{spd} zurückzuführen. Ebenso deutet die Messung der spezifischen Wärme auf 2 magnetische Untergitter mit unterschiedlichen magnetischen Ordnungstemperaturen hin [Mal98A], wobei der Majoritätsplatz Eu2 bei 10 K und der Minoritätsplatz bei 40 K magnetisch ordnet.

Die Extrapolation der Magnetisierungsmessungen (Abb. 5.3) ergibt ein gemittelt Moment von $7.84\ \mu_B$ pro Formeleinheit, was wesentlich geringer als der theoretische Wert des magnetischen Momentes mit ferromagnetischer Kopplung für zweiwertiges Europium von $14\ \mu_B$ pro Formeleinheit ist und auf konkurrierende magnetische Ordnungsmechanismen zweier R-Untergitter hindeutet. Diese Aussage wird durch eine aus der Auftragung der reziproken magnetischen Suszeptibilität ermittelte paramagnetische Curietemperatur von $\Theta_p = -3\text{ K}$ unterstützt.

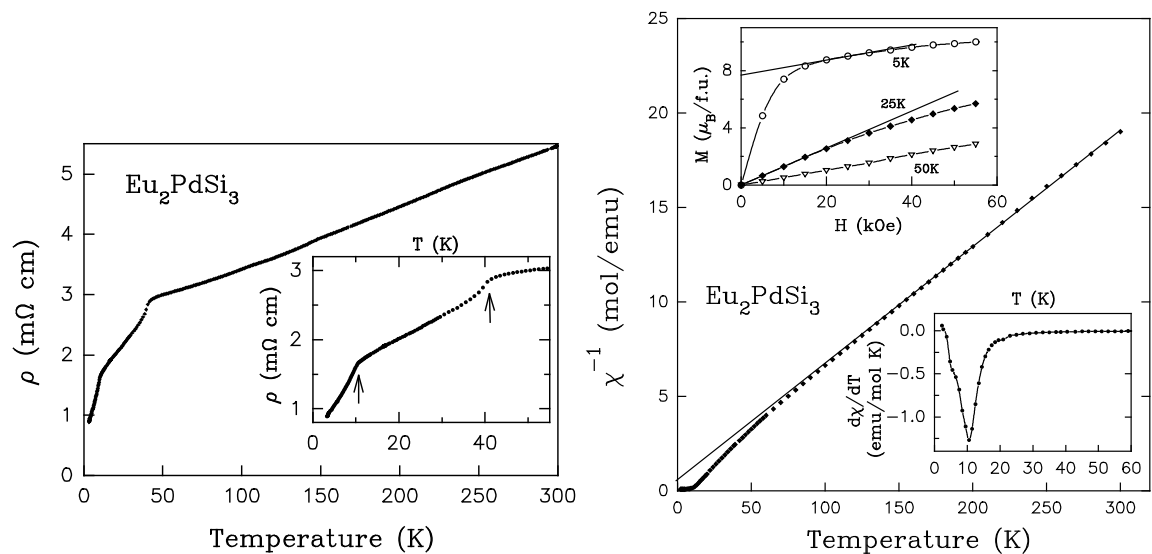


Abbildung 5.3: Messung des spezifischen Widerstandes von Eu_2PdSi_3 in Abhängigkeit der Temperatur (links) und Suszeptibilitätsmessungen an Eu_2PdSi_3 (rechts)

Diese Ergebnisse makroskopischer Meßmethoden können durch eine lokale Methode, wie hier der Mössbauereffekt, ergänzt werden. Die Abbildungen 5.4 und 5.5 zeigen eine Auswahl von ^{151}Eu -Mössbauerspektren an Eu_2PdSi_3 bei verschiedenen Temperaturen.

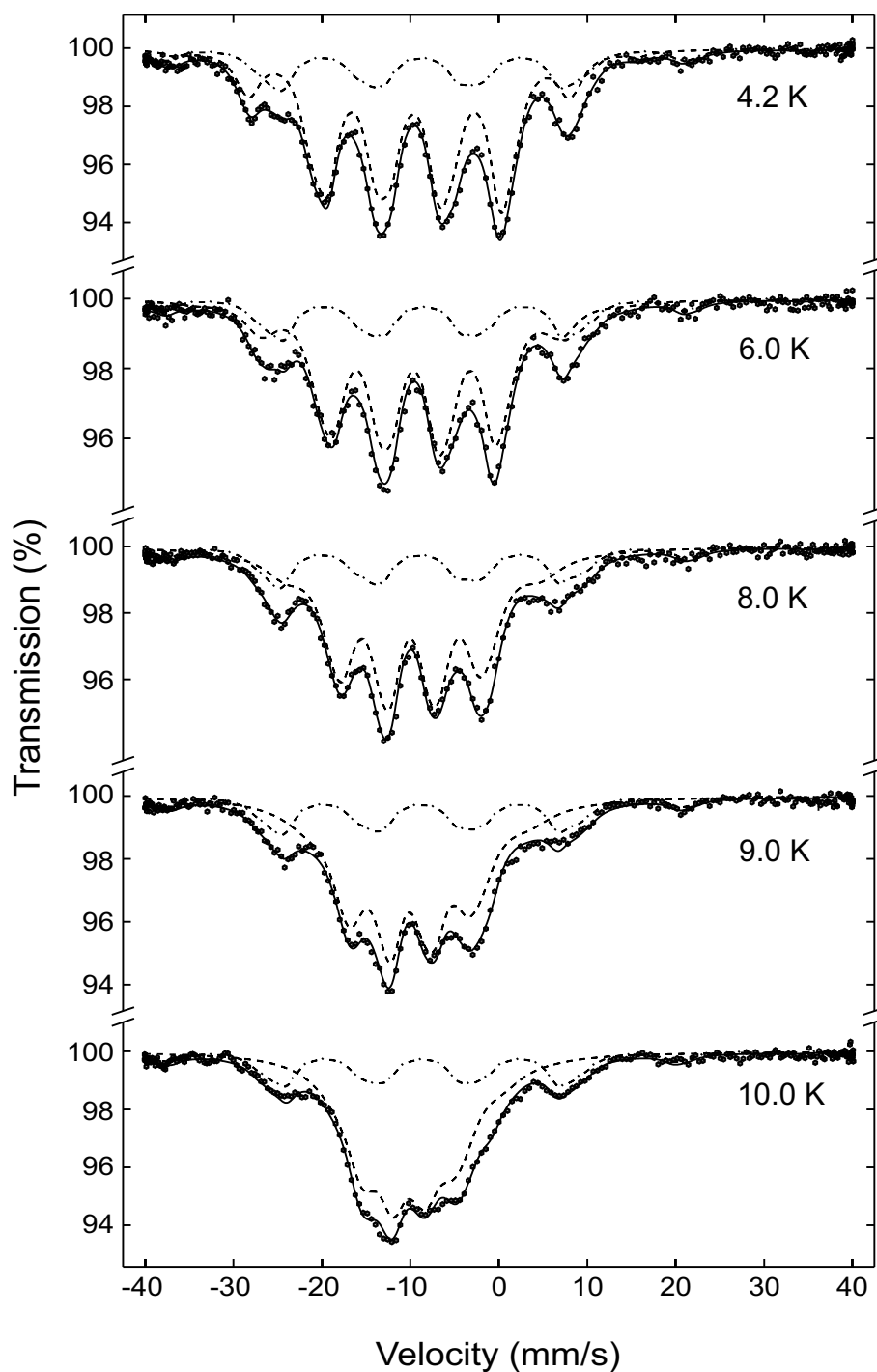


Abbildung 5.4: ^{151}Eu -Mössbauerspektren von Eu_2PdSi_3 zwischen 4.2 K und 10 K. Die Spektren bestehen aus zwei Subspektren (1) strichpunktiert und (2) gestrichelt entsprechend den kristallografischen Plätzen Eu1 und Eu2.

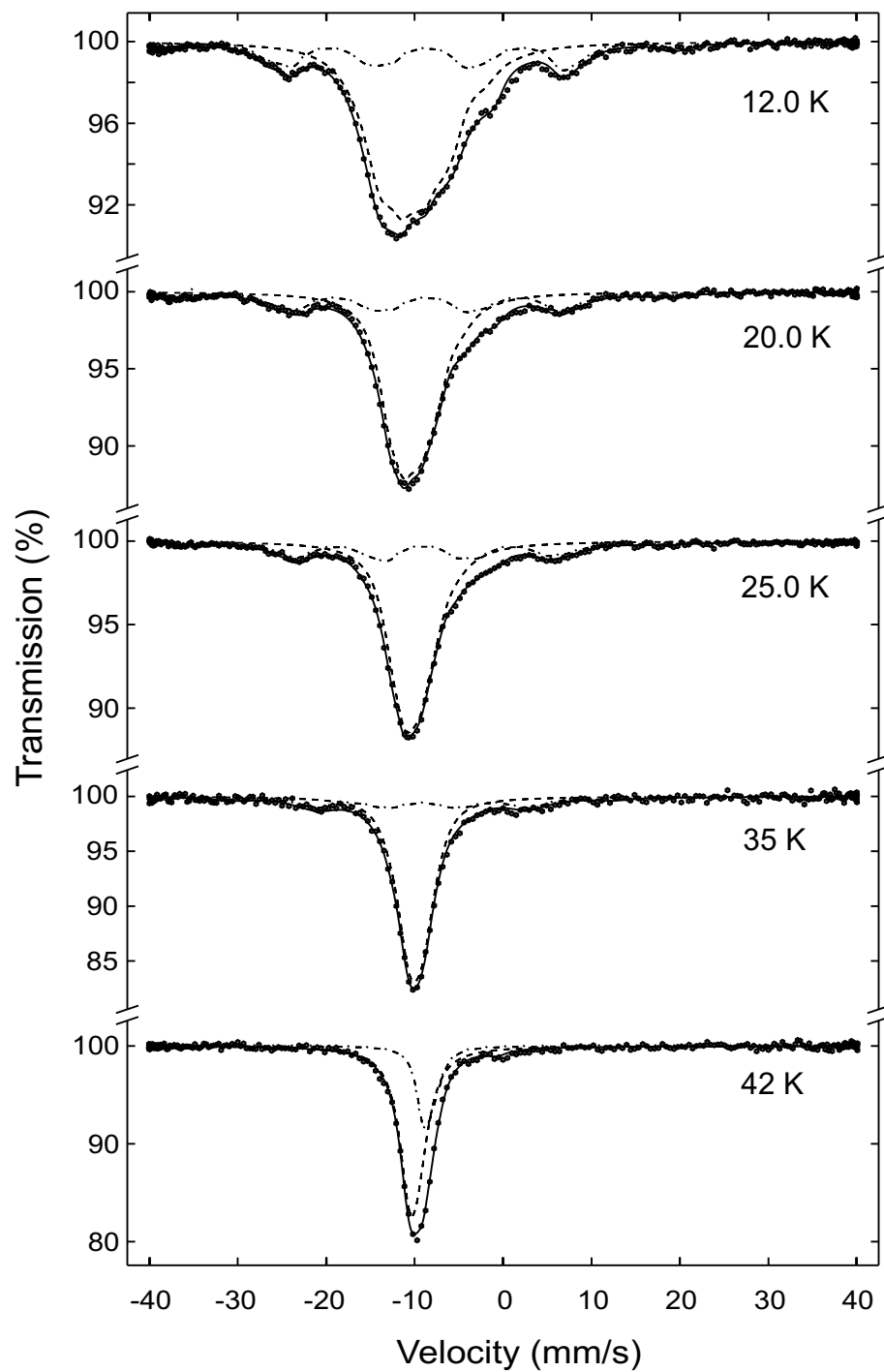


Abbildung 5.5: ^{151}Eu -Mössbauerspektren von Eu_2PdSi_3 zwischen 12 K und 42 K. Die Spektren bestehen aus zwei Subspektren (1) strichpunktiert und (2) gestrichelt entsprechend den kristallografischen Plätzen Eu1 und Eu2.

Wie später ersichtlich werden wird, sind die ^{151}Eu -Mössbauermessungen an Eu_2PdSi_3 aufgrund der besseren Auflösung der magnetischen Hyperfeinstruktur wesentlich informationsreicher als die ^{155}Gd -Mössbauermessungen an Gd_2PdSi_3 , deren Ergebnisse im nachfolgenden Abschnitt besprochen werden. Die ^{151}Eu -Mössbauerspektren, die eine kombinierte magnetische Dipol-/elektrische Quadrupolwechselwirkung zeigen, wurden mit dem Transmissionsintegral, mit zwei Subspektrern und einem Intensitätsverhältnis von 1:3 angepaßt, was eine eindeutige Zuordnung zu den kristallografischen Plätzen Eu1 und Eu2 ermöglicht.

Bei 4.2 K sind beide magnetisch aufgespaltenen Subspektrern vollständig aufgelöst und aus dem temperaturabhängigen Verlauf der Hyperfeinfelder B_{hf}^1 und B_{hf}^2 (Abb. 5.6)

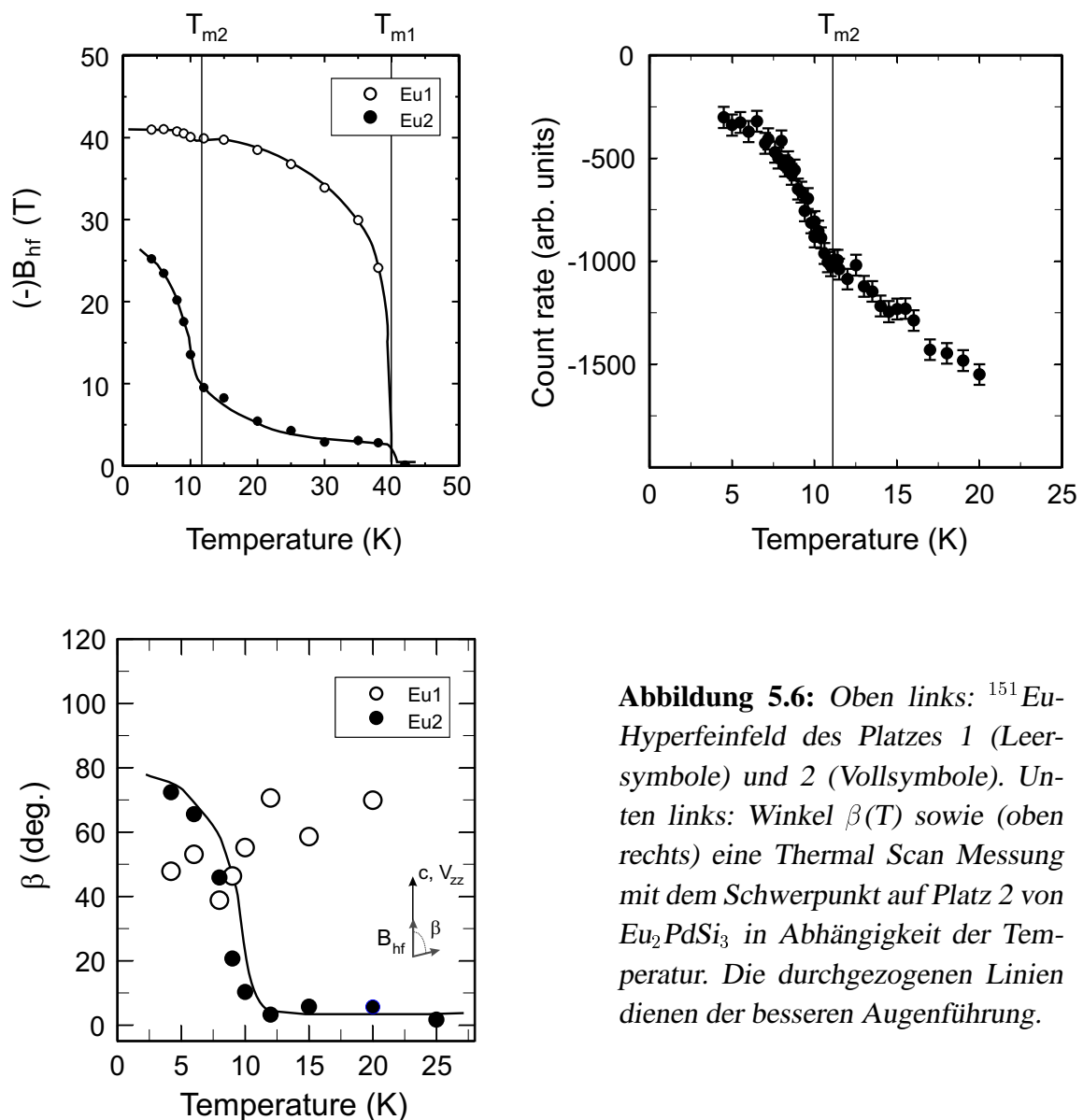


Abbildung 5.6: Oben links: ^{151}Eu -Hyperfeinfeld des Platzes 1 (Leersymbole) und 2 (Vollsymbole). Unten links: Winkel $\beta(T)$ sowie (oben rechts) eine Thermal Scan Messung mit dem Schwerpunkt auf Platz 2 von Eu_2PdSi_3 in Abhängigkeit der Temperatur. Die durchgezogenen Linien dienen der besseren Augenführung.

bzw. aus einer Thermal Scan Messung können die Ordnungstemperaturen T_{m1} und T_{m2} der beiden Eu-Untergitter bestimmt werden. Diese stimmen mit $T_{m2} = 10.8(5)$ K und $T_{m1} = 40(1)$ K sehr gut mit spezifischen Widerstands- und Wärmekapazitätsmessungen überein. In Abbildung 5.6 ist der temperaturabhängige Verlauf des magnetischen Hyperfeinfeldes von Eu1 und Eu2 zusammen mit einer Auftragung des Winkels $\beta(T)$ und einer *Thermal-Scan* Messung des Eu2 Platzes gezeigt. β beschreibt die Orientierung des magnetischen Hyperfeinfeldes zu V_{zz} des temperaturunabhängigen elektrischen Feldgradiententensors. Tabelle 5.3 zeigt die wichtigsten Ergebnisse der Mössbauermessungen bei 4.2 K. Eine vollständige Tabelle ist im Anhang A zu finden.

Platz	$B_{h,f}$ (T)	S (mm/s)	T_m (K)	$V_{zz} \cdot 10^{21} \frac{V}{m^2}$	β (Grad)
Eu1	(-)40.9(1)	-8.63(6)	40(1)	-3.3(1)	55(1)
Eu2	(-)25.2(5)	-9.77(2)	10.8(5)	-4.3(2)	72(1) \rightarrow 0(2)
T \rightarrow T _N					

Tabelle 5.3: Ergebnisse der ^{151}Eu -Mössbauermessungen an Eu_2PdSi_3 bei 4.2 K. Die Werte für V_{zz} und dem Winkel β von Platz 1 wurden via Multifit über alle Spektren ermittelt. Entsprechend der Platzbezeichnung Eu1 und Eu2 sollen auch die ^{151}Eu -Hyperfeinparameter mit diesen Indizes bezeichnet werden: Eu1: S_1 , $B_{h,f}^1$, β^1 , V_{zz}^1 und analog dazu für Eu2: S_2 , $B_{h,f}^2$, β^2 , V_{zz}^2 .

5.2.1 Diskussion der Isomeriewerschiebung S

Die Isomeriewerschiebungen für Eu1: $S_1 = -8.63(6)$ mm/s und Eu2: $S_2 = -9.77(2)$ mm/s von Eu_2PdSi_3 charakterisieren eine 2-wertige Valenz des Eu-Atoms ($\text{Eu}^{2+}; 4f^7$). Der etwas ($4f^6 5d$) Wert der Isomeriewerschiebung für den Eu1-Platz kann auf einer reduzierten Abschirmung der s-Elektronen und der damit verbundenen Erhöhung der Elektronendichte am Kern beruhen. Die Temperaturabhängigkeit von S zeigt bei den magnetischen Ordnungstemperaturen des Eu1- bzw. Eu2-Untergitters eine Tendenz zu positiveren Werten, was mit einer zunehmenden 4f-5d-Hybridisierung erklärt werden kann. Da diese Änderungen klein gegenüber dem Meßfehler sind, kann diese Anomalie auch durch Korrelationseffekte der numerischen Anpassung zustande kommen. Daher soll hier nicht näher darauf eingegangen werden. Die Temperaturabhängigkeit der Isomeriewerschiebung von Eu_2PdSi_3 ist im Anhang A auf Seite 151 gezeigt.

5.2.2 Diskussion der magnetischen Hyperfeinfelder

Die Beobachtung, daß der Minoritätsplatz Eu1 in Eu_2PdSi_3 eine höhere magnetische Ordnungstemperatur als der Majoritätsplatz Eu2 zeigt, ist ungewöhnlich. Mit einem Hyperfeinfeld von $B_{hf}^1 = (-)40.9$ T zeigt der Eu1 Platz einen deutlich höheren Wert als der Eu2-Platz mit $B_{hf}^2 = (-)25.2$ T. Dieser Wert ist auch höher als das Hyperfeinfeld $B_{cp}(T = 0)$ von -34.2 T.

Betrachtet man die nächsten R-Nachbarn der Eu1-Umgebung, so besteht diese aus 6 Eu2-Ionen in der (a,b)-Ebene. Die nächsten Eu1-Nachbarn in der (a,b)-Ebene sind in etwa doppelt so weit (803.2 pm) entfernt wie die Eu1-Nachbarn entlang der c-Achse (434.4 pm). Damit verbleibt nur ein direkter Eu1-Eu1 Austauschpfad entlang der c-Achse, was auf eine dominant eindimensionale magnetische Ordnung der Eu1-Ionen bei 40 K hinweist. Aufgrund des hohen $B_{hf}^1(T=0)$ kann man hier auf eine fm-Ordnung des Eu1-Untergitters schließen.

Die magnetische Ordnung des Eu2-Untergitters beginnt erst bei wesentlich tieferen Temperaturen, wird jedoch oberhalb von T_{m2} stark durch das magnetische Eu1-Untergitter beeinflusst. Dies ist deutlich an der magnetischen Verbreiterung der Eu2-Mössbauersubpektren für $12\text{ K} < T < 40\text{ K}$ (siehe Abb. 5.5 und Abb. 5.6) zu erkennen.

Aus der geringen Veränderung des magnetischen Hyperfeinfeldes von Eu1 bei der magnetischen Ordnungstemperatur des Eu2-Untergitters kann das transferierte Hyperfeinfeld $B_{hf}^{thf}(Eu2 \rightarrow Eu1)$ zu $-1.3(2)$ T ermittelt werden. Der niedrige Wert deutet auf eine afm Ordnung des Eu2-Untergitters hin, ebenso wie der niedrige Wert von $7.84 \mu_B/FE$ für das gemittelte magnetische Moment, das deutlich unter dem Wert für eine ferromagnetische Ordnung von $14 \mu_B/FE$ für Eu_2PdSi_3 liegt.

Neben der magnetischen Dipolwechselwirkung beobachtet man aufgrund der hexagonalen Struktur auch eine elektrische Quadrupolwechselwirkung. Aus dieser komplexen Wechselwirkung kann man z.B. eine Informationen über den Winkel zwischen elektrischen Feldgradienten (EFG) und dem magnetischen Hyperfeinfeld erhalten. Dieser Winkel wird mit β bezeichnet. $\beta_1(T)$ und $\beta_2(T)$ sind in Abb. 5.3 gezeigt ³.

Die Berechnung des EFG mittels eines Punktladungsmodells für Eu1 zeigt einen axialen EFG mit positivem Vorzeichen, der parallel zur c-Achse orientiert ist, wie es gemäß der lokalen Symmetrie zu erwarten ist. Der Eu2-Platz befindet sich an einem Ort niedrigerer Symmetrie und der berechnete EFG liegt ebenfalls in c-Achsenrichtung mit posi-

³ β_1 ist hier jedoch nur ein schwacher Parameter, da zum einen die Quadrupolaufspaltung am Eu1-Platz sehr klein ist und von Quelleigenschaften der ^{151}Sm -Mössbauerquelle (vgl. Abschnitt 3.1.1) überlagert wird. $\beta_1(T)$ wird hier deshalb nicht diskutiert. Bei β_2 dominieren die Absorbereigenschaften, da hier die Quadrupolaufspaltung am Eu2-Platz deutlich größer ist

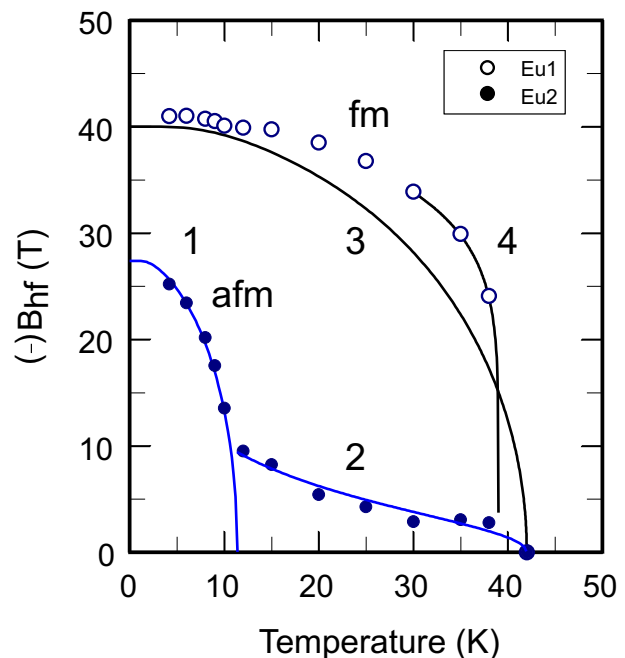
tivem Vorzeichen, jedoch mit einem Asymmetrieparameter von $\eta = 0.85$, wenn nur die nächsten Nachbarn berücksichtigt werden. Der hohe Asymmetrieparameter der Berechnung des EFG schließt eine eindeutige Zuordnung der Komponenten des EFG zu den Kristallachsen aus.⁴

Nimmt man die Ergebnisse dieser Berechnungen, bzw. die Symmetrieüberlegungen als Grundlage, so liegt der EFG für den Eu2-Platz parallel zu c-Achse und man kann daraus auf die Lage der Eu2-Momente in Eu_2PdSi_3 schließen. Somit liegen die Eu2-Momente parallel zur c-Achse für $T \cong T_{m2}$ und drehen dann mit abnehmender Temperatur und zunehmender Eu2-Eu2-Wechselwirkung in die (ab)-Ebene hinein (siehe Abb. 5.6).

5.2.3 Theoretische Beschreibung der magnetischen Hyperfeinfelder

Mithilfe von Molekularfeld-Modellen, die in Abschnitt 2.1 besprochen wurden, kann eine tiefere Analyse der magnetischen Hyperfeinfelder in Eu_2PdSi_3 vorgenommen werden. Die Abb. 5.7 zeigt Anpassungen von $B_{hf}^1(T)$ und $B_{hf}^2(T)$ mit einem einfachen Molekularfeldmodell (Eu1-Platz und Eu2-Platz) kombiniert mit einer Hochtemperaturentwicklung ($T > T_C, T_N$) für den Eu2-Platz sowie eine Analyse des kritischen Exponenten der magnetischen Ordnungstemperatur des Eu1-Platzes.

Abbildung 5.7: ^{151}Eu -Hyperfeinfelder von Eu1 (Leersymbole) und Eu2 (Vollsymbole) von Eu_2PdSi_3 in Abhängigkeit der Temperatur. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Anpassung mit (1), (3) einer Brillouinfunktion bzw. (2) Hochtemperaturenäherung der Molekularfeldtheorie mit ext. Molekularfeld, (4) krit. Exponentialgesetz (links, vgl. Abschnitt 6.2, Gleichung 6.3)



⁴Berechnungen des EFG basierend auf Punkladungsmodellen sind bei Metallen und kovalenter Bindung schwierig

Das magnetische Eu1-Hyperfeinfeld kann nicht mit einer Brillouinfunktion beschrieben werden, da das Verhalten bei Annäherung an T_C zu schnell gegen Null geht. Eine Anpassung mit einem kritischen Exponentialgesetz der letzten 3 Temperaturpunkte vor T_C liefert einen kritischen Exponenten von $\beta = 0.157(2)$, der stark vom Wert eines 3D-Heisenbergmodells ($\beta = 0.36$, vgl. Abschnitt 2.1) abweicht und auf eine quasi-1D ferromagnetische Ordnung der Eu1-Momente parallel zur c-Kristallachse hindeutet.

Die Anpassung der magnetischen Hyperfeinfelder des Eu2-Platzes mit einer $S = 7/2$ Brillouinfunktion gelingt sehr gut im Bereich von 4.2 K bis 10 K. Oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur T_N wird der Verlauf von $B_{hf}^2(T)$ am besten durch eine Hochtemperaturnäherung der Brillouinfunktion beschrieben (vgl. Gl. 6.3 auf Seite 138). Dieser Anpassung liegt Molekularfeld des geordneten Eu1-Untergitters von $B_m^{Eu1} = +4.2$ T zugrunde.

5.3 Darstellung der Ergebnisse an Gd_2PdSi_3

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der ^{155}Gd -Mössbauermessungen an Gd_2PdSi_3 , welches isostrukturell zu Eu_2PdSi_3 ist, vorgestellt. Die Auflösung der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung von ^{155}Gd -Resonanz ist wesentlich geringer als bei ^{151}Eu , was zu Schwierigkeiten bei der Auswertung Mössbauerserien führte. Eine konsistente Anpassung in zwei 3:1 zueinander gewichtete Subspektren entsprechend der Kristallstruktur gelang hier nicht (siehe Abb. 5.8 und 5.9). Daher ist die Interpretation der Daten im Vergleich zu den Daten von Eu_2PdSi_3 schwieriger. An der Probe wurden ^{155}Gd -Mössbauermessungen in einem Temperaturbereich von 1.6 K bis 45 K durchgeführt. Die Ergebnisse von Gd_2PdSi_3 sollen aber im folgenden in Anlehnung an den Ergebnissen von Eu_2PdSi_3 diskutiert werden.

Die ^{155}Gd -Mössbauerspektren resultieren analog zu Eu_2PdSi_3 aus einer kombinierten elektrischen Quadrupol-/magnetischen Dipolwechselwirkung, wobei die wichtigsten Hyperfeinparameter bei 1.6 K in Tabelle 5.4 gezeigt sind. Die zugrundeliegenden ^{155}Gd -Mössbauerspektren sind in Abb. 5.8 und 5.9 dargestellt.

B_{hf} (T)	S (mm/s)	T_{m1}/T_{m2} (K)	$V_{zz} 10^{21} \frac{V}{m^2}$	η	β (Grad)
-31.2(2)	0.54(1)	15.8(2)/22(1)	-3.31(9)	0.39(2)	53(1)

Tabelle 5.4: Ergebnisse der ^{155}Gd -Mössbauermessungen an Gd_2PdSi_3 bei 1.6 K. Die Werte für V_{zz} , der Winkel β und die Isomerieverschiebung S wurden durch einen Multifit über alle Spektren ermittelt. Entsprechend der Platzbezeichnung Eu1 und Eu2 in Eu_2PdSi_3 werden die magnetischen Ordnungstemperaturen mit T_{m1} respektive mit T_{m2} bezeichnet.

Die ^{155}Gd -Mössbauerspektren erscheinen sehr symmetrisch und wenig strukturiert. Eine numerische Anpassung zweier zueinander gewichteter Subspektren ist schwer und man findet keine eindeutige numerische Lösung. Die Fitprozedur favorisiert physikalisch nicht sinnvolle Ergebnisse. Um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten, muß die Fitprozedur durch Vorgabe vieler Parameter stark eingeschränkt werden, was die Seriösität der Auswertung in Frage stellt. Aus diesem Grund wurde eine Anpassung mit nur einem *gemittelten* Platz für Gd in Gd_2PdSi_3 gewählt; die erhaltenen Hyperfeinparameter werden in Anlehnung an die Ergebnisse an Eu_2PdSi_3 zu diskutiert.

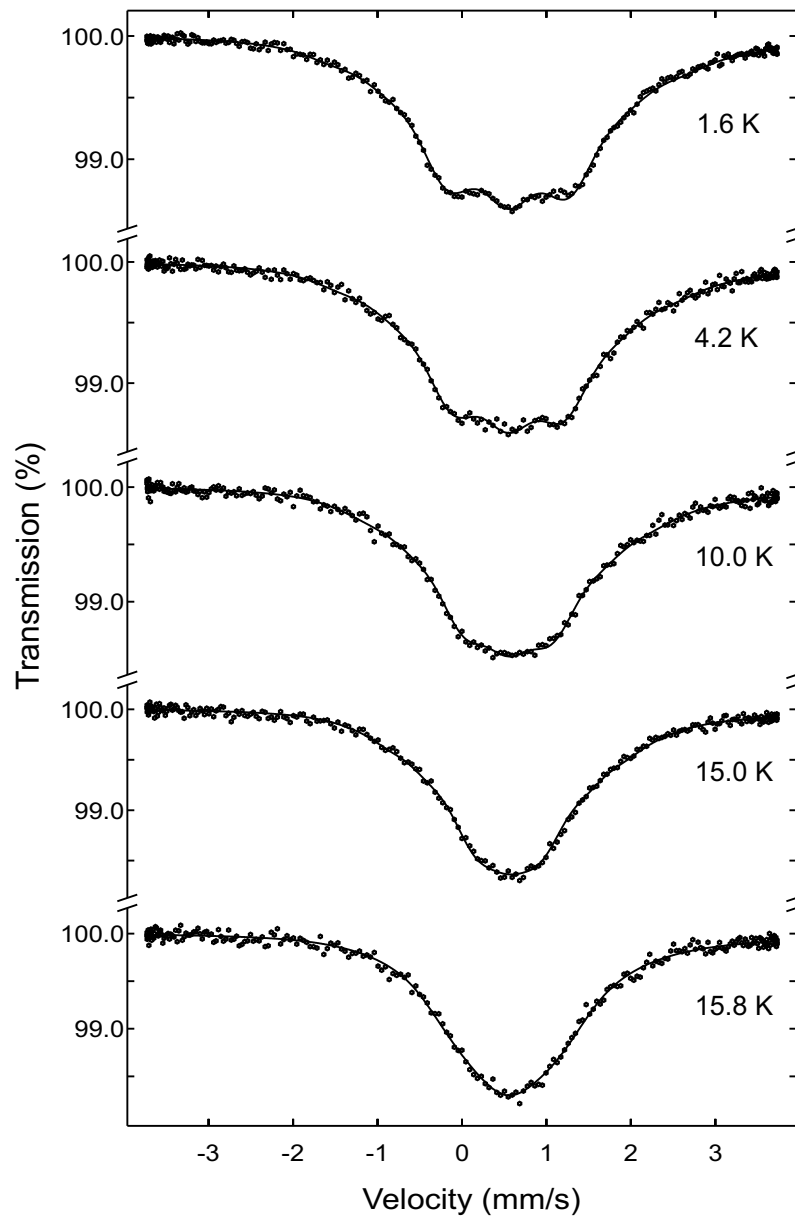


Abbildung 5.8: ^{155}Gd Mössbauerspektren von Gd_2PdSi_3 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 1.6 K und 15.8 K

Der temperaturabhängige Verlauf des gemittelten ^{155}Gd -Hyperfeinfeldes ist ungewöhnlich und zeigt kein Sättigungsverhalten bis hinunter auf 1.6 K. Bei $T_{m2} = 15.8(2)$ K erfolgt eine abrupte Veränderung von $B_{hf} = -20(1)$ T auf $B_{hf} = -9.7(5)$ T, mit einer sprunghaften Vergrößerung der Linienbreite von 0.34 mm/s auf 0.48 mm. Anschließend geht das magnetische Hyperfeinfeld kontinuierlich bis $T_{m1} = 21$ K gegen Null. Das sprunghafte Verhalten ist in Analogie zum magnetischen Verhalten von Eu_2PdSi_3 , auf die magnetische

Ordnung des Gd2-Untergitters in Gd_2PdSi_3 zurückzuführen.

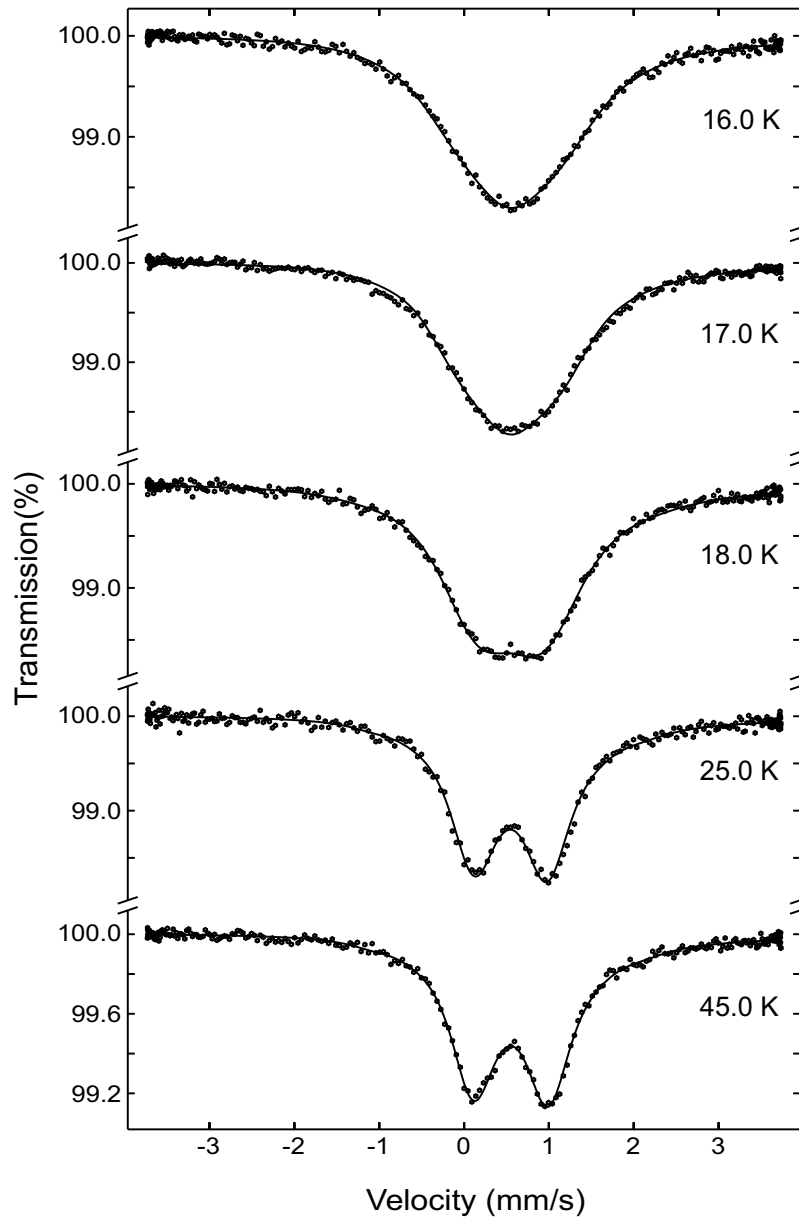


Abbildung 5.9: ^{155}Gd Mössbauerspektren von Gd_2PdSi_3 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 16 K und 45 K.

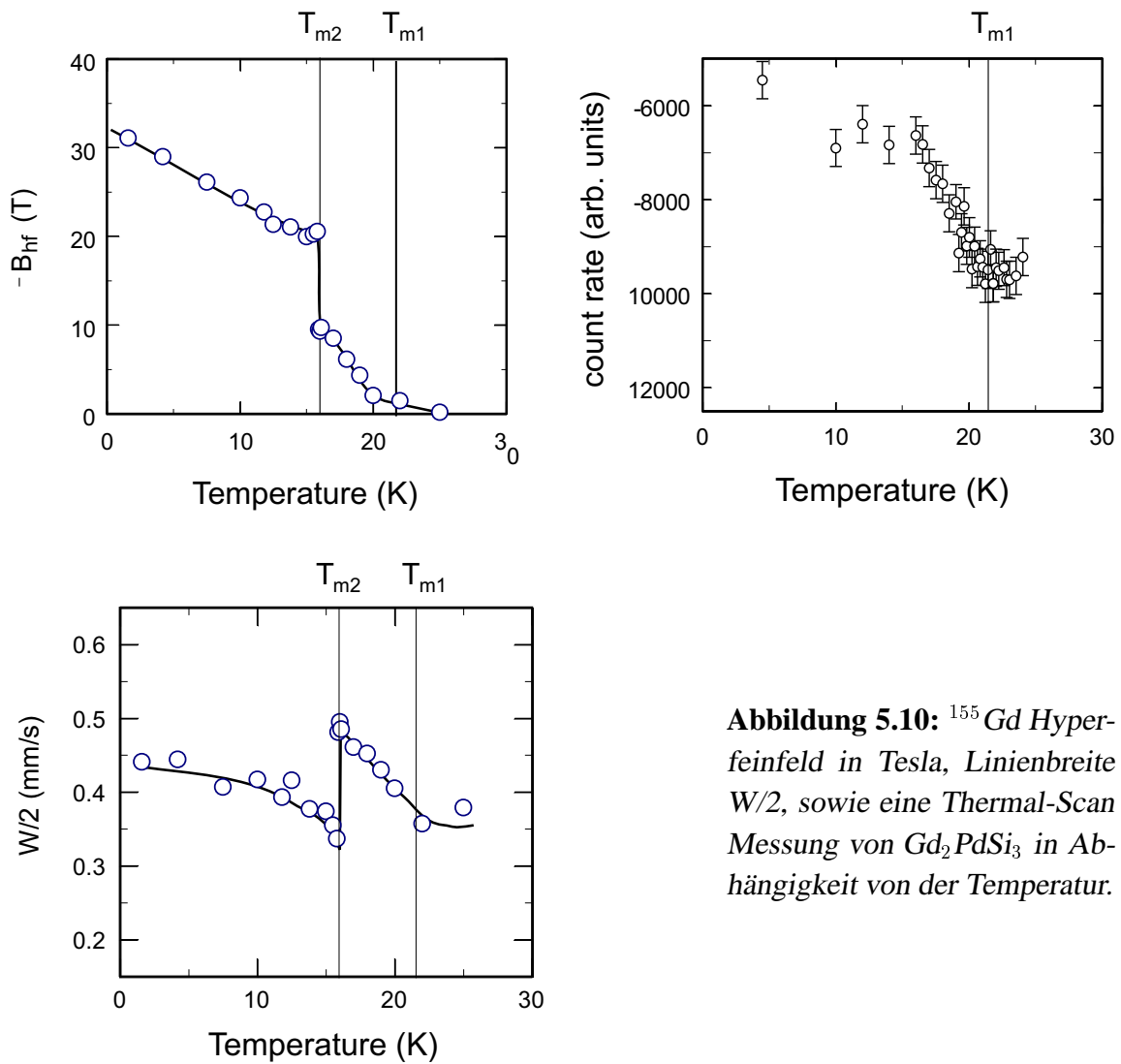


Abbildung 5.10: ^{155}Gd Hyperfeinfeld in Tesla, Linienbreite $W/2$, sowie eine Thermal-Scan Messung von Gd_2PdSi_3 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Oberhalb von T_{m2} ist nur der Gd1-Platz bis zu T_{m1} magnetisch geordnet und polarisiert gleichzeitig den Gd2-Platz, was zu einer anomalen Linienverbreiterung führt, da das magnetische Hyperfeinfeld noch nicht groß genug ist, um ein aufgelöstes magnetisches Hyperfeinspektrum zu erzeugen. Der Verlauf des Hyperfeinfeldes speziell unterhalb von 4.2 K kann auf konkurrierende Wechselwirkungen zwischen den beiden Gd1- und Gd2-Untergittern zurückgeführt werden.

5.4 Zusammenfassung

Die intermetallischen Verbindungen Eu_2PdSi_3 und Gd_2PdSi_3 zeigen einen komplexen Magnetismus aufgrund zweier kristallografisch unterschiedlicher magnetischer Lanthaniduntergitter. Das Eu1-Untergitter ist ferromagnetisch entlang der c-Achse angeordnet, wohingegen das Eu2-Untergitter eine dreidimensionale wahrscheinlich antiferromagnetische Ordnung zeigt. Als Grund für dieses unterschiedliche Verhalten kann die unterschiedliche nächste Nachbarschale mit Pd für den Eu2-Platz angegeben werden; die Pd 4d-Leitungselektronen können den Eu2-Eu2-Austausch entscheidend verändern. Dafür spricht, daß kürzlich in dem isostrukturellen Eu_2CuSi_3 für die Eu2-Plätze eine ferromagnetische Ordnungstemperatur von 37 K, also wesentlich mehr als $T_{m2} = 10.8$ K in Eu_2PdSi_3 gemessen wurde [Maj99].

Die bereits mit Widerstandsmessungen bestimmten magnetischen Ordnungstemperaturen des Eu1-Untergitters $T_N = 40(1)$ K und des Eu2-Untergitters $T_C = 24.4(5)$ K in Eu_2PdSi_3 , sowie die magnetischen Ordnungstemperaturen des Gd_2PdSi_3 $T_{m1} = 15.8(5)$ K⁵ und $T_N = 21.3(5)$ K konnten mit der Mössbauerspektroskopie und deren Thermal-Scan Technik bestimmt werden.

⁵Wahrscheinlich ordnet das Gd1-Untergitter analog zum Eu2-Untergitter ferromagnetisch

Kapitel 6

Gd₂BaNiO₅

Dieses Kapitel beschreibt zuerst die physikalischen Eigenschaften von Gd₂BaNiO₅ und stellt dann die Ergebnisse von ¹⁵⁵Gd-Mössbauermessungen dar, die im darauffolgenden Abschnitt diskutiert werden. Die Verbindung hat eine ähnliche Zusammensetzung wie die bekanntere *grüne Phase* (R₂BaCuO₅), welche während der Entdeckung der Hochtemperatursupraleiter als Nebenprodukt synthetisiert wurde. Eine kurze Zeit – zu Beginn dieser bahnbrechenden Entdeckung – hielt man die *Grüne Phase* für den eigentlichen Supraleiter aufgrund einer Veröffentlichung von Wu et al. [Wu87], der dadurch die konkurrierenden Forscher auf eine falsche Fährte führte. Die Gd₂BaNiO₅-Verbindung wurde als Erweiterung zu den bereits existierenden Ergebnissen an der sowohl in der Pnma- als auch in der Immm-Struktur existierenden Tm₂BaNiO₅-Verbindung untersucht. Dabei bildeten die magnetischen Eigenschaften wie auch die Untersuchung des elektrischen Kristallfeldes Schwerpunkte ¹.

Ein Mitglied der *Rare-Earth Nickelates*, wie sie im Angelsächsischen genannt werden, Y₂BaNiO₅, ist als Modellsubstanz für die theoretische Beschreibung von niedrigdimensionalem Magnetismus interessant, zu deren Beschreibung eine nichtlineare Feldtheorie eines Heisenbergantiferromagneten dient. Diese Beschreibung basiert auf theoretische Arbeiten von Haldane, der einen Singulettgrundzustand und ein Energiegap im Spinanregungsspektrum vorhersagte [Hal83] - eine Dekade vor der experimentellen Bestätigung durch Shaolang Ma et al. im Jahre 1992 [Sha92] an dem organischen System NENP: Ni(C₂H₈N₂)₂NO₂ClO₄.

An Gd₂BaNiO₅ wurden ¹⁵⁵Gd-Mössbauerspektren im Temperaturbereich von 4.2 K bis 80 K gemessen. Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes wird im Rahmen von Molekularfeldnäherungen in 2 verschiedenen Modellen diskutiert werden.

¹Die in Paderborn in enger Zusammenarbeit mit Dr. G.A. Stewart durchgeführten Messungen dienen u.a. zur Unterstützung der bereits existierenden Kristallfeldanalysen am isostrukturellen Tm₂BaNiO₅

6.1 Struktur und magn. Eigenschaften von Gd_2BaNiO_5

Bei Gd_2BaNiO_5 handelt es sich um einen magnetischen Isolator, der in einer orthorhombischen Struktur der Raumgruppe Immm (International Tables No. 71) kristallisiert. Die leichten Lanthanid-Nickelverbindungen (La bis Tm) und Y_2BaNiO_5 kristallisieren in der Immm- und die schweren Lanthanid-Nickelverbindungen (Tm, Yb und Lu) in der Pnma Struktur. Sie wurden erstmals in Form von Nd_2BaNiO_5 von Schiffler und Müller-Buschbaum 1986 synthetisiert [Sch86]. Die Struktur von Gd_2BaNiO_5 und die lokale Umgebung von Gadolinium sind in den Abbildungen 6.1 und 6.2 gezeigt.

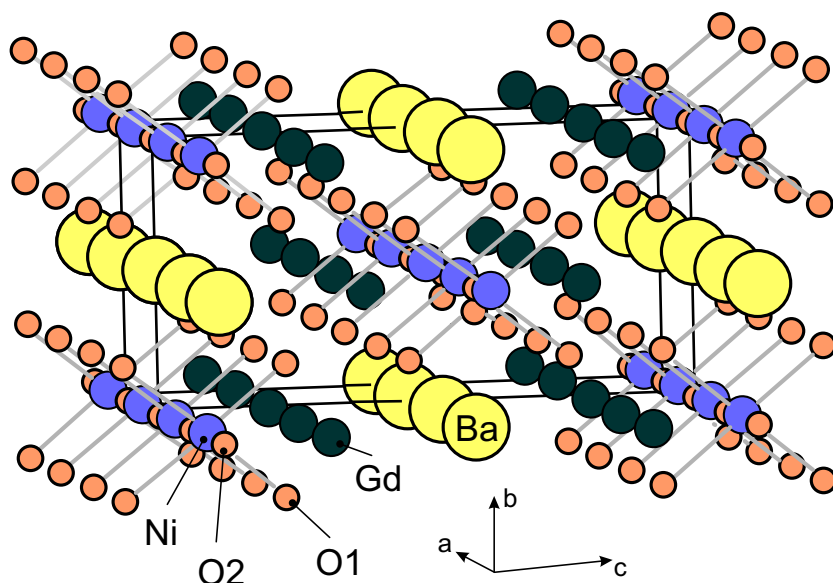


Abbildung 6.1: Struktur von Gd_2BaNiO_5 (Immm) mit angedeuteter Einheitszelle nach [Sal91].

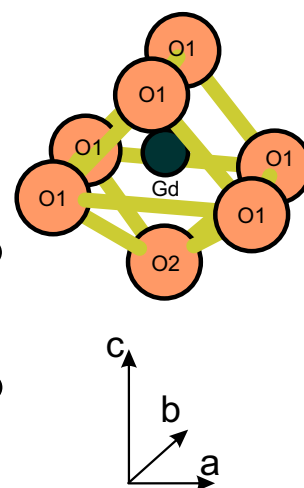


Abbildung 6.2: GdO_7 Oktaeder von Gd_2BaNiO_5 .

	Platz	x	y	z
Ba	2d	0	0.5	0
Gd	4i	0	0	0.2028(0)
Ni	2b	0.5	0	0
O1	8l	0.5	0.2407(10)	0.1469(5)
O2	2a	0	0	0

Tabelle 6.1: Platzbelegung und Atomposition im orthorhombischen Gd_2BaNiO_5 mit den Gitterparametern $a = 378.72(4)\text{pm}$, $b = 583.88(9)\text{pm}$ und $c = 1149.8(1)\text{pm}$ nach [Ama89].

Die Struktur und die magnetischen Eigenschaften werden durch lange Ni-O-Ni-Ketten, die parallel zur a-Achse verlaufen, geprägt. Diese Ketten werden durch abgeflachte NiO_6 -Oktaeder gebildet und sind durch ihre Spitzen miteinander verbunden. Es existieren keine direkten Sauerstoffbindungen zwischen den Ketten. Sie sind durch Ba^{2+} oder Gd^{3+} -Ionen getrennt und erhalten dadurch ihren eindimensionalen Charakter.

		Multiplizität	Abstand (pm)
Ba	O1	8	295.4(5)
	O2	2	291.94(4)
Gd	O1	4	244.4(4)
	O1	2	229.7(6)
	O2	1	233.13(6)
Ni	O1	4	219.7(6)
	O2	2	189.36(2)

		Multiplizität	Bindungswinkel (Grad)
O1-Ni-O1		2	180.0(5)
		2	100.5(2)
		2	79.6(2)
O1-Ni-O2		8	90.000(1)
O2-Ni-O2		1	180

Tabelle 6.2: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in Gd_2BaNiO_5 nach [Ama89].

Diese strukturellen Eigenschaften bestimmen das magnetische Verhalten der R_2BaNiO_5 -Serien ($R = \text{Lanthanid}$). Y_2BaNiO_5 dient als Modellsubstanz für die theoretische Beschreibung eines eindimensionalen Antiferromagneten mit $S=1$ und $\hat{H} = -J \sum_l \hat{S}_l \cdot \hat{S}_{l+1} + D \sum_l (\hat{S}_l^z)^2$, $D = c \cdot J$ [Sha92], [Had94], [Gar95], [Ama90], [diT94], [But95]).

Die Kopplung zwischen Ni-Momenten verschiedener Ni-O-Ni-Ketten ist gegenüber der Kopplung von Ni-Momenten in einer Kette ($J_{NiNi}/k_B = 285K$ [But95]) gering. Die Ersetzung von Yttrium durch ein paramagnetisches Lanthanid führt zu einem Anwachsen der magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Ni-O-Ni-Ketten und zu einem Übergang zum 3-dimensionalen Antiferromagneten und führt neben der Zunahme der Néeltemperatur mit wachsender Spinkomponente des Lanthanidenelementes (siehe Abb. 6.3) oft zu einer Veränderung der Spinstruktur des Ni-Untergitters. Dabei ist die magnetische Kopplung an ein magnetisches Lanthanid ($J_{Gd-Ni}/k_B = 3K$) und die Wechselwirkung der

magnetischen Momente der Lanthanidenelemente untereinander ($J_{Gd-Gd}/k_B = 0.6$ K) gegenüber der Ni-Ni-Wechselwirkung klein [But95].

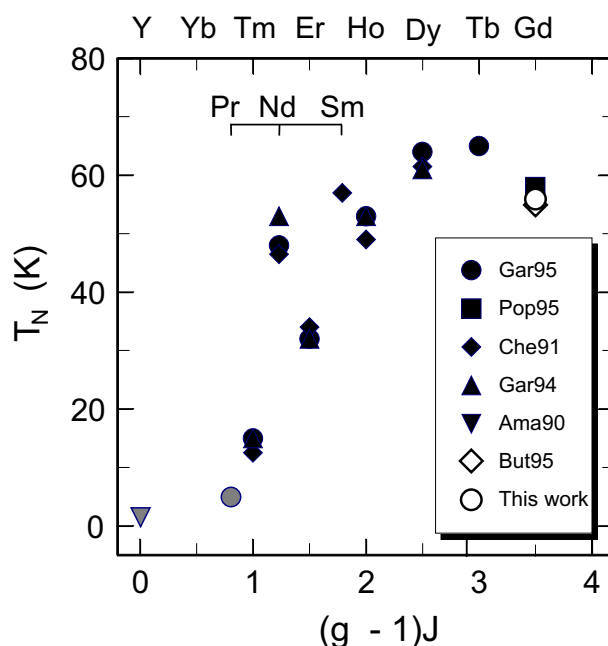


Abbildung 6.3: Néel-Temperatur einiger R_2BaNiO_5 -Verbindungen in Abhängigkeit von der Spinkomponente $(g_J - 1)J$. Bei den hellgrau gefärbten Punkten (Y, Pr) konnte keine magnetische Ordnung bis zu der angegebenen Temperatur nachgewiesen werden.

Im Fall von Gd_2BaNiO_5 konnte die magnetische Struktur aufgrund fehlender Neutronenbeugungsdaten noch nicht bestimmt werden. Magnetisierungsmessungen an einkristallinem Gd_2BaNiO_5 liefern keine direkten Information über die magnetische Ordnungstemperatur des Ni-Untergitters, zeigen jedoch eine Anomalie bei 24.5 K, die als eine Reorientierung der Ni-Magnetisierung in der (ab)-Ebene aufgrund der Wechselwirkung der Ni-Momente mit den Gd-Momenten interpretiert wird [But95]. Die Ordnung des Ni-Untergitters wird jedoch durch eine Verbreiterung der EPR-Linie bei $T_N = 55$ K angezeigt. Die Ergebnisse der Messungen mithilfe optischer Spektroskopie² an mit Er^{3+} dotiertem Gd_2BaNiO_5 durch Popova et al. [Pop95] werden als eine komplexe Spinreorientierung der Ni-Momente von der a-Achse zur c-Achse interpretiert. Es wird eine unabhängige magnetische Ordnung des Gd-Untergitters und des Ni-Untergitters aufgrund der Beobachtungen angenommen. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Interpretationen von Butera et al., die eine Reorientierung der Ni-Magnetisierung von $a \rightarrow b$ vorschlagen, so daß es keine einheitliche Aussage über den Magnetismus und der Spinstruktur von Gd_2BaCuO_5 in der Literatur gibt.

²Infrarotspektroskopie des ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ -Übergangs von Er^{3+}

6.2 ^{155}Gd -Mössbaueruntersuchungen an $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$

An der Probe ³ wurden ^{155}Gd -Mössbauermessungen in einem Temperaturintervall von 4.2 K bis 80 K durchgeführt, wobei die Beschreibung der Spektren auf einer kombinierten elektrischen Quadrupol-/magnetische Dipolwechselwirkung basiert. Eine Auswahl der ^{155}Gd -Mössbauerspektren ist in den Abbildungen 6.4 und 6.5 gezeigt. Die Auswertungen wurden mit einer Multifittechnik durchgeführt, die es gestattet mehrere Spektren simultan anzupassen, durchgeführt.

Sie zeigen zwischen 42 K und 56 K mit zunehmender Temperatur eine Abnahme der Linienbreite der durch die Quadrupolaufspaltung charakterisierten Spektren, was das Verschwinden der magnetischen Wechselwirkung anzeigt. Ab 56 K beobachtet man ein reines Quadrupoldublett (siehe Abb. 3.3).

Die temperaturunabhängigen Hyperfeinparameter (W, S, V_{zz}, η) wurden während der Anpassung bei allen Spektren gleichgesetzt und simultan gefittet. Die Ergebnisse der Auswertung der ^{155}Gd -Mössbauerspektren ist in im Anhang A.3 aufgelistet. Die Spektren zeigen eine große Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_q = 2.926(1)$ mm/s, entsprechend eines EFG mit $V_{zz} = -10.68(3) 10^{21} \frac{\text{V}}{\text{m}^2}$ und einem Asymmetrieparameter $\eta = 0.42(2)$, welcher die niedersymmetrische Gadoliniumumgebung widerspiegelt. Das magnetische Hyperfeinfeld bei 4.2 K beträgt $B_{hf}(T = 4.2\text{K}) = -24.1(2)$ T und liegt damit weit unter dem Wert paramagnetischer Ionen ($B^{cp} = -33.2$ T). Die Differenz kann durch transferierte Hyperfeinfelder (vgl. Abschnitt 4.7.2) benachbarter Ionen erklärt werden. B_{hf} bildet einen Winkel von $\beta = 78^\circ$ mit der Hauptachse des EFG (siehe Abb. 6.6). Die halbe Mössbauerlinienbreite ist mit $\frac{W}{2} = 0.32(1)$ mm/s sehr nahe am von Heisenberg erlaubten Wert von 0.25 mm/s. Dieser Wert deutet auf eine hervorragende Probenqualität hin ⁴.

³Präparation: 110mg Gd/cm²

⁴Bei Isolatoren hat man oft sehr gute Linienbreiten

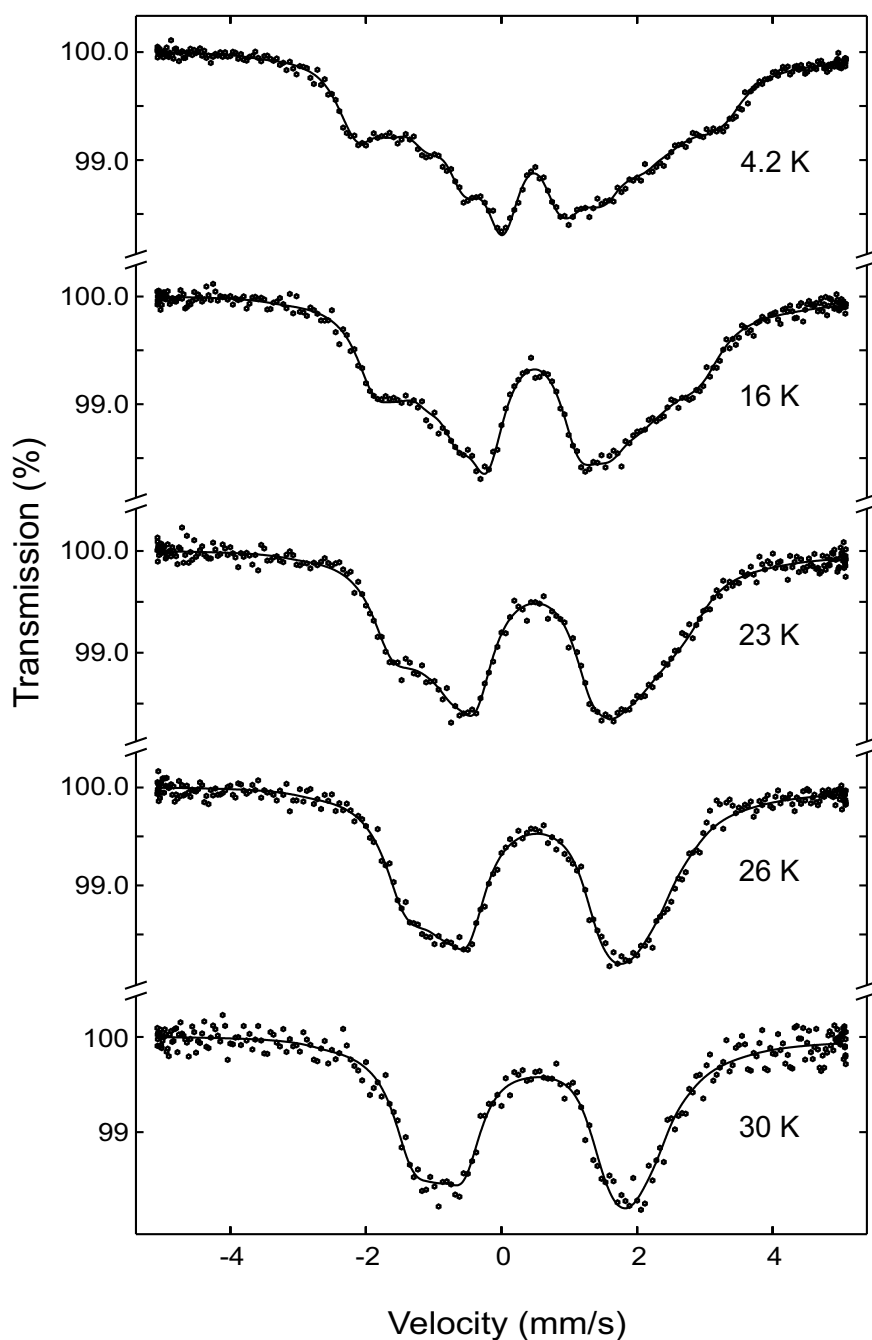


Abbildung 6.4: ^{155}Gd -Mössbauerspektren von Gd_2BaNiO_5 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 4.2 K und 30 K.

Das magnetische Hyperfeinfeld B_{hf} und der Azimutalwinkel des EFG α sind in der Abbildung 6.6 dargestellt. Der Winkel α der komplexen Hyperfeinwechselwirkung zeigt hier eine Änderung von 0° auf 90° im Temperaturbereich von $T = 20\text{ K}$ bis ca. $T = 30\text{ K}$, was

später als Spinreorientierung interpretiert wird.⁵

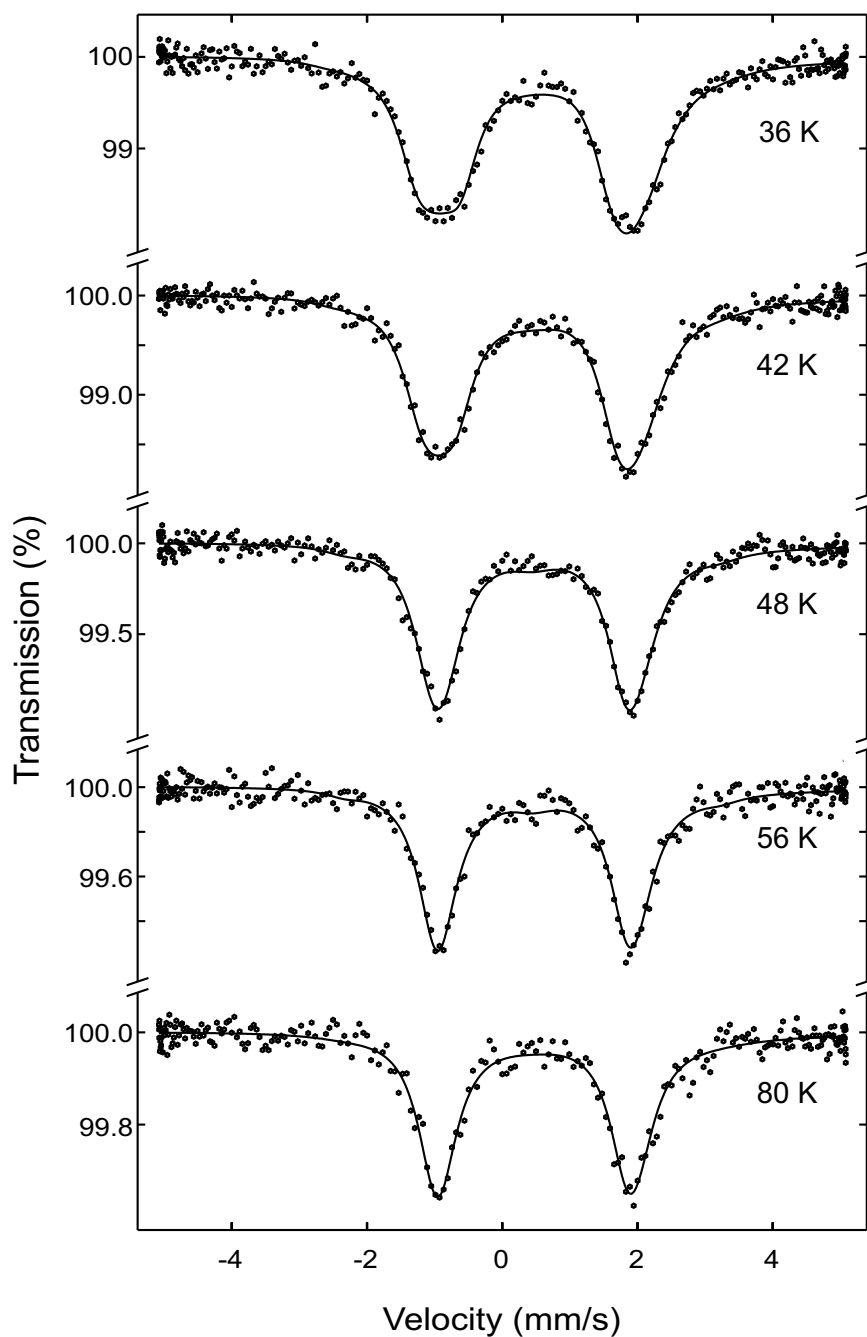


Abbildung 6.5: ^{155}Gd -Mössbauerspektren von $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ bei verschiedenen Temperaturen zwischen 36 K und 80 K.

⁵Während des Fits wurde der Winkel $\beta = 78^\circ$ für alle Spektren gleich gesetzt

Der Verlauf des magnetischen Hyperfeinfeldes B_{hf} kann in zwei Temperaturintervalle von $0 < T < 24.4$ K und $T > 24.4$ K aufgeteilt werden, die mit den Phasen LTP und HTP bezeichnet werden sollen. Die Phasengrenze entspricht der in der Literatur diskutierten Spinreorientierungstemperatur T_{SR} und deutet auf den Beginn der magnetischen Ordnung des Gd-Untergitters bei 24.4 K hin. Oberhalb dieser Temperatur nimmt das Hyperfeinfeld stetig ab und geht dann bei $T = 56$ K *brillouinähnlich* zu Null und als Néeltemperatur des Ni-Untergitters $T_N = 55.9(10)$ K interpretiert wird. Dieser Wert stimmt mit den Werten, die in der Literatur für die magnetische Ordnung diskutiert werden $T_N = 55(3)$ K [But95], $T_N = 58(2)$ K [Pop95]), sehr gut überein.

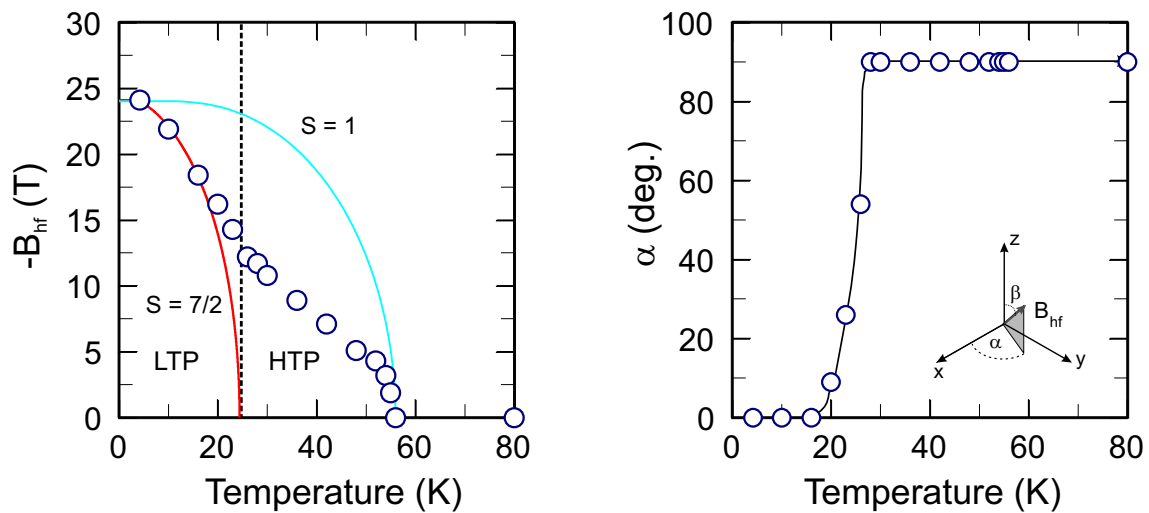


Abbildung 6.6: Magnetisches ^{155}Gd -Hyperfeinfeld in Abhängigkeit der Temperatur. Die durchgezogene Linien entsprechen Brillouinfunktionen mit $S = 7/2$ und $S = 1$. Das rechte Bild zeigt den Azimutalwinkel α des EFG von Gd_2BaNiO_5 in Abhängigkeit der Temperatur.

Im Vorgriff auf die späteren Auswertungen soll hier bereits erwähnt werden, daß eine Anpassung von $B_{hf}(T)$ für Temperaturen $T > 20$ K nicht mehr einer Anpassung mit einer Brillouinfunktion mit $B_{hf}(T=0) = -24.1$ T und $T_N = 24.4$ K folgt.

Der Verlauf des magnetischen Hyperfeinfeldes soll daher im Folgenden mit zwei erweiterten Molekularfeldmodellen beschrieben werden. Bei dem ersten Modell werden zwei magnetisch unabhängige Systeme mit unterschiedlichen magnetischen Ordnungstemperaturen betrachtet. Das zweite Modell beschreibt die Magnetisierung des Gd-Untergitters durch vom Ni-Moment produziertes Molekularfeld am Gd-Ort.

6.2.1 Modell von zwei magnetisch geordneten Untergittern

Die Beschreibung von B_{hf} am Gd-Platz durch eine modifizierte Brillouinfunktion gilt nur für den LTP-Bereich. Darüberhinaus ($T > T_N^{Gd} = 24.4$ K) wird das Hyperfeinfeld durch ein vom Ni-Untergitter stammendes Molekularfeld B_m^{Ni} beschrieben⁶.

Tiefemperaturbereich: LTP-Bereich

Die Magnetisierung des Gd-Untergitters wird durch das magnetisch geordnete Ni-Untergitter beeinflusst, was einem zusätzlichen Molekularfeldbeitrag B_m^{Ni} und zu einem Gesamtmolekularfeld $B = \lambda M + B_m^{Ni}$ mit $\lambda M = B_m^{Gd}$ führt. Die Magnetisierung des Gd-Untergitters wird durch eine Brillouinfunktion $B_J(x)$ beschrieben, wobei $J = S = 7/2$ ist.

$$\frac{B_{hf}^{Gd}(T)}{B_{hf}^{Gd}(T=0)} \cong \frac{M(T)}{M_0} = \sigma = B_S(x) \quad (6.1)$$

$$\text{mit} \quad x = \frac{2\mu_B S}{k_B T} B \quad \text{und} \quad B = B_m^{Gd} + B_m^{Ni}$$

Mit den in Abschnitt 2.1 durchgeführten Vereinfachungen erhält man schließlich eine selbstkonsistente Bestimmungsgleichung für die Magnetisierung des Gd-Untergitters:

$$\sigma = B_S \left(\frac{3S}{S+1} \cdot \frac{\sigma + \sigma_{m,0}}{\tau} \right) \quad (6.2)$$

Die Molekularfelder B_m^{Gd} und B_m^{Ni} sind auf das Sättigungshyperfeinfeld $|B_m^{Gd}| = 24.1$ T normiert, d.h. es gilt $\sigma = B_m^{Gd}(T)/B_m^{Gd}(T=0)$ und $\sigma_{m,0} = B_m^{Ni}(T)/B_m^{Gd}(T=0)$. Der letzte Term wird im LTP-Bereich als konstant angenommen, denn er stammt vom mit $T_N = 56$ K geordneten Ni-Untergitter, welches innerhalb des LTP-Bereiches bereits gesättigt ist und so zu einem am Gd-Platz konstanten Molekularfeld $\sigma_{m,0} = (konst)$ beiträgt (siehe Abb. 6.6).

In Abbildung 6.7 sind einige Lösungen von Gleichung 6.2 für verschiedene Molekularfelder $B_m^{Ni}(T=0)$ gezeigt. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten

⁶Molekularfeld ist die falsche Bezeichnung, da es sich eigentlich um ein *transferiertes* Hyperfeinfeld handelt. In Anlehnung an die im folgenden benutzten Modelle, soll aber dennoch am Begriff des Molekularfeldes festgehalten werden

wird mit $B_m^{Ni}(T=0) = 1$ T (Kurve (2) in Abb 6.7) erreicht.

Hochtemperaturbereich: HTP-Bereich

Die Temperaturabhängigkeit von B_{hf} im LTP-Bereich wurde durch Gleichung 6.2 beschrieben. Für den HTP-Bereich gelte eine Hochtemperaturentwicklung der Brillouinfunktion ($T \gg T_N^{Gd}$) bzw. $x \ll 1$. Dann folgt für die Magnetisierung des Gd-Untergitters für $T > T_N^{Gd}$:

$$\frac{M}{M_0} = \sigma = \frac{2(S+1)}{3} \cdot \frac{\mu_B B_m}{k_B} \cdot \frac{1}{T + T_N^{Gd}}. \quad (6.3)$$

Dabei hat B_m die Form einer Brillouinfunktion bzgl. der Magnetisierung des Nickeluntersgitters, mit $D=1$ und $T_N = 55.9$ K. Die Abbildung 6.7 (Kurve (5)) zeigt eine Anpassung des HTP-Bereiches gemäß Gleichung 6.3 mit $\mu_B \cdot B_m / k_B = 8.8$ K $\cong B_m^{Ni} = 13.2$ T. Dies ist gleichbedeutend mit einem Sprung des Molekularfeldes B_m^{Ni} von 1 T auf 13.2 T bei einer Temperatur von ca. 24 K (dies entspräche der Spinreorientierungstemperatur T_{SR}).

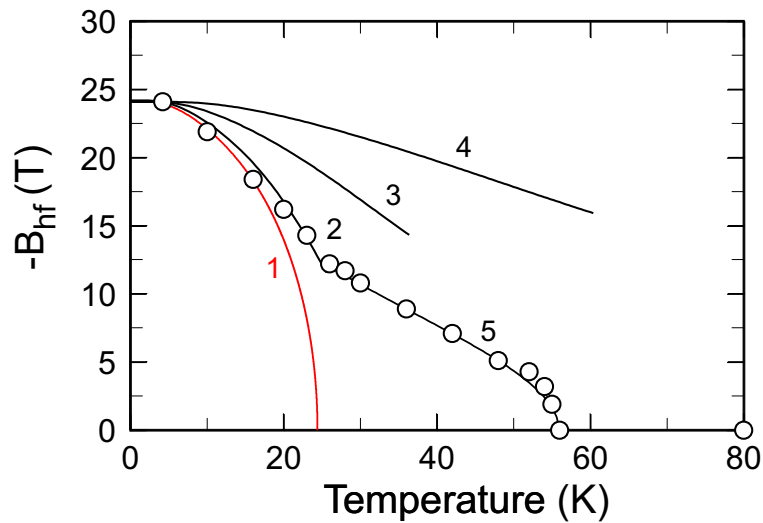


Abbildung 6.7: ¹⁵⁵Gd-Hyperfeinfeld von Gd₂BaNiO₅ in Abhängigkeit der Temperatur mit (1) einer Anpassung einer Brillouinfunktion mit $S = 7/2$ für $0 < T < 20$ K. (2), (3) und (4) zeigt ein modifiziertes Molekularfeldmodell (siehe Text) mit einem konstanten Molekularfeld des Ni-Untergitters von $B_m^{Ni} = 1$ T, 6 T 12 T. Einer Hochtemperaturnäherung mit einem Molekularfeld von $B_m^{Ni}(T = 0) = 13.2$ T wird durch (5) dargestellt.

6.2.2 Modell des induzierten Gd-Momentes

Die Anpassung des Hyperfeinfeldes des vorherigen Modells für zwei geordnete magnetische Untergitter mußte in zwei Schritten vorgenommen werden. Ein anderes Modell für den Magnetismus in Gd₂BaNiO₅, das im folgenden beschrieben wird, besteht in der Annahme nur eines magnetisch geordneten Ni-Untergitters. Dieses Untergitter verursacht dann ein induziertes magnetisches Moment am Gd-Untergitter. Es vernachlässigt jegliche Gd-Gd-Wechselwirkung und beschreibt die Magnetisierung der Gd-Momente ausschließlich durch ein Molekularfeld, welches von den magnetischen Ni-Nachbarn erzeugt wird. Die Magnetisierung am Ort von Gadolinium wird dann einfach durch die zugehörige Brillouinfunktion beschrieben und diese gilt für den gesamten Temperaturbereich:

$$\sigma^{Gd} = B_S(x) \quad \text{mit} \quad x = \frac{g\mu_B S}{k_B T} B_m^{Ni}. \quad (6.4)$$

Das Ni-Molekularfeld wird dabei durch eine $D = S = 1$ -Brillouinfunktion mit $T_N^{Ni} = 55.9$ K beschrieben und ist der einzige freie Parameter. Eine Anpassung des Gd-Hyperfeinfeldes gelingt hier sehr gut über den gesamten Temperaturbereich mit einem Molekularfeld von $B_M^{Ni}(T = 0) = 8.4$ T⁷ (siehe Abbildung 6.8).

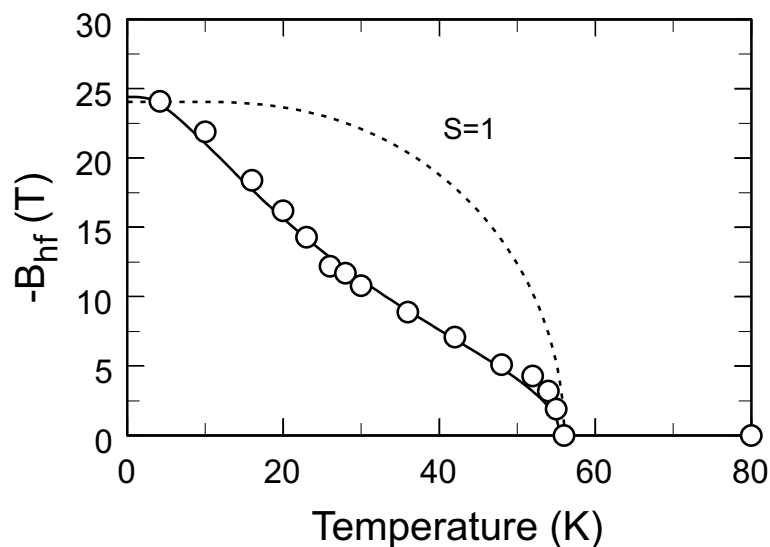


Abbildung 6.8: ¹⁵⁵Gd-Hyperfeinfeld von Gd₂BaNiO₅ in Abhängigkeit von der Temperatur mit einer Anpassung der obigen Molekularfeldtheorie (Gl. 6.4). Die gestrichelte Linie entspricht einer $S = 1$ Brillouinfunktion.

⁷welches als transferiertes Hyperfeinfeld $B_{ihf}^{Ni} = + 8.4$ T aufgefaßt werden kann

Diskussion der Ergebnisse der Molekularfeldanpassungen

Zur Beschreibung des komplexen Magnetismus in Gd_2BaNiO_5 wurden 2 verschiedene Molekularfeldmodelle benutzt: (1) zwei magnetisch geordnete Untergitter (Gd, Ni) und (2) ein magnetisch geordnetes Ni-Untergitter, welches die magnetischen Momente des Gd-Untergitters ausrichtet.

- (1) Die Beschreibung des temperaturabhängigen Verlaufes des magnetischen ^{155}Gd -Hyperfeinfeldes von Gd_2BaNiO_5 konnte für Modell 1 nicht über den gesamten Temperaturbereich von 4.2 K bis ca. 56 K erfolgen, sondern mußte in zwei Bereiche - einen LTP und einen HTP-Bereich - aufgeteilt werden. Die Phasengrenze der beiden Bereiche weist einen Sprung des Ni-Molekularfeldes B_m^{Ni} auf, der auf einen dominanten Einfluß der Gd-Momente auf den Magnetismus in Gd_2BaNiO_5 hindeutet und aus der Richtungsabhängigkeit des magnetischen Austauschs zwischen den beiden geordneten Untergittern erklärt werden kann. Gd vermittelt im HTP-Bereich den Austausch zwischen den entlang der a-Achse verlaufenden Ni-O-Ni Ketten, der nicht zwangsläufig mit einer gleichen Reorientierung des Ni-Untergitters verknüpft sein muß. Dieser Austausch führt zu einem verkanteten antiferromagnetischen Ni-Untergitter, das am Gd-Platz das Austauschfeld B_m^{Ni} erzeugt. Unter der Annahme einer eigenständigen Ordnung der Gd-Momente im LTP-Bereich kann auf eine damit verknüpfte Spinreorientierung der Ni-Momente geschlossen werden. Die magnetische Ordnungstemperatur des Gd-Untergitters kann aus dem LTP-Bereich zu 24.4 K bestimmt werden.
- (2) Alternativ zu Modell (1) kann im Modell (2) der Verlauf des magnetischen ^{155}Gd -Hyperfeinfeldes allein durch das magnetisch geordnete Ni-Untergitter erklärt werden, wobei ein transferiertes magnetisches Hyperfeinfeld $B_m^{Ni}(T=0)$ von +8.4 T am Gd-Platz beobachtet wird. Bezüglich der Spinreorientierung folgt hier das Gd-Untergitter dem Ni-Untergitter.

Beide Modelle beschreiben den Verlauf von $B_{hf}(T)$ sehr gut und beinhalten einen starken Einfluß von Gd auf den Magnetismus in Gd_2BaNiO_5 . Eine Aussage, ob das Gd-Untergitter selbst magnetisch ordnet oder nur vom Ni-Untergitter polarisiert wird, kann mittels dieser Analysen nicht getroffen werden. Aufgrund des o.g. großen Einflusses von Gd auf das gesamte magnetische Verhalten kann aber vermutet werden, daß auch das Gd-Untergitter bei 24.4 K magnetisch ordnet.

6.2.3 Berechnungen des EFG und Vergleich mit den Ergebnissen der ¹⁵⁵Gd-Mössbauermessungen

Neben dem magnetischen Hyperfeinfeld liefert die ¹⁵⁵Gd-Mössbauerspektroskopie über die Quadrupolwechselwirkung auch Informationen über das elektrische Kristallfeld (vgl. Abschnitt 2.1.2) bzw. dem elektrischen Feldgradiententensor (EFG) und die Orientierung des Hyperfeinfeldes zum EFG. Dabei trägt zur Quadrupolwechselwirkung des Gd-Kerns, aufgrund des elektronischen ⁸S_{7/2}-Zustandes von Gd, nur der temperaturunabhängige Gitterbeitrag bei. Dieser kann mit Gittersummenberechnungen, basierend z.B. auf Punktladungsmodellen, der Form: $V_{i,j}^{Gitter} = (4\pi\epsilon_0)^{-1} \sum_n q_n (3r_{in}r_{jn} - \delta_{ij}r_j^2) r^{-5}$ theoretisch bestimmt werden. Zur Berechnung wurden die Achsen des EFG so gewählt, daß sie parallel zu den Kristallachsen liegen ((x,y,z)|| (a,b,c)). Tabelle 6.3 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen und die Ergebnisse aus den ¹⁵⁵Gd-Mössbauermessungen.

PCM-Ergebnisse		Experiment	
$V_{zz}(10^{21} \frac{V}{m^2})$	η	$V_{zz}(10^{21} \frac{V}{m^2})$	η
-10.5	-0.42	-10.68(3)	0.40(2)

Tabelle 6.3: Ergebnisse der PCM-Berechnungen [Ste00A] basierend auf den Röntgenbeugungsmessungen von [Ama89] mit $(x, y, z)_{EFG} \parallel (a, b, c)_{Kristall}$ über 100 Gitterkonstanten (a) und ¹⁵⁵Gd-Mössbauerergebnisse von Gd₂BaNiO₅.

Die Ergebnisse der PCM-Berechnungen stimmen bis auf das Vorzeichen des Asymmetrieparameters sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Eine Drehung um 90° um die z-Achse führt dann zu einer vollständigen Übereinstimmung, was gleichbedeutend mit einer Orientierung $(x,y,z)_{EFG} \parallel (b,-a,c)_{Kristall}$ ist. Damit konnte die Annahme, daß die Hauptachsen des EFG mit den Kristallachsen zusammenfallen, bestätigt werden. Mit dieser Information und der Orientierung des Hyperfeinfeldes zum Koordinatensystem des EFG ausgedrückt durch die Winkel α und β kann nun auf eine Spinreorientierung der Gd-Momente von a → b beim Übergang vom HTP-Bereich zum LTP-Bereich bei T = 24.4 K geschlossen werden⁸. Die Abbildung 6.9 veranschaulicht dieses und Tabelle 6.4 faßt die Ergebnisse zum Magnetismus nochmals zusammen.

⁸Nehmen wir an, daß die Gd-Momente der Magnetisierung des Ni-Untergitters folgen, so findet analog eine Reorientierung der Ni-Momente statt

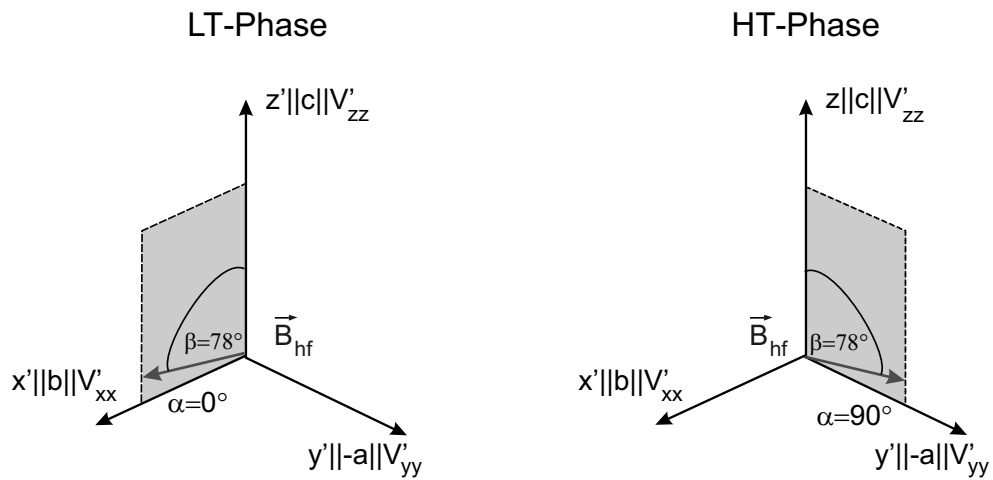


Abbildung 6.9: Orientierungen des EFG und B_{hf} zu den Kristallachsen in Gd_2BaNiO_5 der LT- und der HT-Phase.

B_0 (T)	B_m (T)	T_N^{Gd} (K) (LTP)	T_N^{Ni} (K) (HTP)	β (deg.)	Spinreorientierung (ME)
-24.1	1.1	24.4	56(1)	78(2)	a \rightarrow b bei $T_{SR}=24.4(5)K$
HTP \rightarrow LTP					

Tabelle 6.4: Ergebnisse der ^{155}Gd -Mössbauermessungen an Gd_2BaNiO_5 .

6.3 Zusammenfassung

An $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ wurden ^{155}Gd -Mössbauermessungen in einem Temperaturbereich von 4.2 K bis 80 K durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes wurde mithilfe verschiedener Ansätze zum Molekularfeldmodell ausgewertet und diskutiert.

Es wurden Berechnungen des elektrischen Feldgradienten mithilfe von Punktladungsmodellen unter Berücksichtigung der Immm-Kristallstruktur von $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ durchgeführt und mit den experimentellen Ergebnissen der Mössbaueruntersuchungen verglichen.

Der komplexe Magnetismus in $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ wird stark von einem Gd-Ni-Austausch dominiert, wobei das Gd-Untergitter wahrscheinlich bei 24.4 K magnetisch ordnet und zur hohen Ordnungstemperatur des Ni-Untergitters von $T_N = 56(1)$ K beisteuert.

Weiterhin wird bei 24.4(5)K eine Spinreorientierung der Gd-Momente von $a \rightarrow b$ für $T > T_{SR} \rightarrow T_{SR}$ beobachtet. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Aussagen von Popova et al. [Pop95], die eine Reorientierung von $a \rightarrow c$ aufgrund optischer Spektroskopie an Er^{3+} in $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ vorschlagen, obwohl die experimentellen Beobachtungen konsistent zu den Ergebnissen dieser Arbeit sind, bestätigt jedoch die Ergebnisse von Butera et al. [But95], die ebenfalls eine Reorientierung von $a \rightarrow b$ aufgrund der Magnetisierungsmessungen an $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ vorschlagen.

Die magnetische Ordnungstemperatur des Ni-Untergitters konnte nun erstmals direkt mit $T_N^{Ni} = 55.9(10)$ K bestimmt werden. Alle Informationen wurden aus den Ergebnissen der ^{155}Gd -Mössbauerspektroskopie gewonnen. Dies zeigt, daß der *konventionelle* Mössbauer-effekt sensitiv lokale Festkörpereigenschaften spektroskopieren kann. Hier konnte zum ersten mal aus einer kombinierten magnetischen Dipol/elektrischen Quadrupolwechselwirkung mit η eine Änderung der Magnetisierungsrichtung in der V_{xx} - V_{yy} -Ebene beobachtet werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die zentrale Thematik der vorgelegten Arbeit konzentrierte sich auf kombinierte ^{155}Gd -Mössbauer- und Transportmessungen unter hohem Druck zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der (1) GdM_2 -Laves-Phasen ($M = \text{Al, Fe, Mn}$). Dazu wurde für simultane Messungen eine neue Hochdruckzange mit einem speziellen Kryostateneinsatz entwickelt, wobei für die Transportmessungen die Van-der-Pauw-Methode in das bestehende Meßprogramm implementiert wurde. Weiterhin wurden temperaturabhängige Mössbauermessungen an den intermetallischen Verbindungen (2) Eu_2PdSi_3 und Gd_2PdSi_3 sowie an der oxidischen Verbindung (3) $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ mit der ^{151}Eu und der ^{155}Gd -Mössbauer-Resonanz durchgeführt.

Im Zentrum des Interesses stand dabei die Erforschung der komplexen magnetischen Eigenschaften der o.g. Verbindungen. Dazu wurden magnetische Modelle, basierend auf einfachen modifizierten Molekularfeldnäherungen, als auch auf dem lokalen und itineranten Magnetismus, sowie dynamische Bandelektronentheorien zur Beschreibung von Spinfluktuationssystemen (RMn_2) und Interpretation der Ergebnisse dieser Arbeit herangezogen.

(1) Bei der GdMn_2 -Laves-Phase wird unter Druck eine Entkopplung der magnetischen Gd- und Mn-Untergitter beobachtet. Das Mn-Untergitter wird aufgrund der frustrierten magnetischen Momente als Spinfluktuationssystem bezeichnet. Dabei wird das Gd-Untergitter durch das Mn-Untergitter stark beeinflusst, was zu einer unterdrückten ferromagnetischen Ordnung der Gd-Momente bei 40 K aufgrund eines gestörten 5d-3d-Austausches führt. Nach der Unterdrückung des Magnetismus des Mn-Untergitters bei 1.2 GPa wächst die Curie-Temperatur des Gd-Untergitters zunächst steil an und zeigt dann einen langsameren Anstieg bis $T_C = 165$ K und 8 GPa. Zusätzlich wird über 1.6 GPa eine charakteristische Veränderung der Mössbauerspektren festgestellt, die auf einen Phasenübergang von der kubischen C15 zur hexagonalen C14-Laves-Phase schließen läßt. Die

Verbindungen GdFe_2 und GdAl_2 wurden als Referenzsysteme für magnetische bzw. unmagnetische Gd-Partner Al und Fe untersucht. Der Vergleich der Hyperfeinparameter der Gd-Laves Phasen ermöglichte eine detaillierte Diskussion der magnetischen Austauschmechanismen unter Verwendung verschiedener Modelle des Magnetismus

(2) Die intermetallischen Verbindungen des Typs R_2PdSi_3 mit $\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}$ (Platzverhältnis $\text{R1}:\text{R2} = 1:3$) zeichnen sich durch einen komplexen Magnetismus der beiden inäquivalenten R-Plätze aus. Ungewöhnlich ist die Beobachtung, daß der Minoritätsplatz (Eu1) in Eu_2PdSi_3 eine höhere (ferromagnetische) Ordnungstemperatur 40 K als der antiferromagnetische Eu2-Platz mit 10.8 K zeigt. Simultan zur magnetischen Ordnung des Eu2-Untergitters wird eine Spinreorientierung der Eu2-Momente von der c-Achse in die Ebene senkrecht zur c-Achse beobachtet. Mithilfe von Molekularfeldmodellen und kritischen Exponenten konnte gezeigt werden, daß der Magnetismus des Eu1-Untergitters einen quasi-eindimensionalen und der des Eu2-Untergitters einen dreidimensionalen Charakter hat.

(3) Die orthorhombische Verbindung $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ gehört wie Y_2BaNiO_5 zu einer Kristallstruktur, die aufgrund der isolierten Ni-O-Ni Ketten als Paradebeispiel für einen eindimensionalen Heisenberg-Antiferromagneten dient. Dabei führt in $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ das große Spinmoment von Gd zu komplexen Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Gd- und Ni-Untergittern. Die Ni-O-Ni Ketten ordnen zuerst quasi-eindimensional mit antiferromagnetischen Momenten parallel zur a-Achse. Mit dem Einsetzen der Gd-Ni-Austauschwechselwirkungen beobachtet man eine Spinreorientierung der Gd-Momente und vermutlich auch der Ni-Momente parallel zur b-Achse. Der temperaturabhängige Verlauf des magnetischen Gd-Hyperfeinfeldes kann mit zwei verschiedenen Molekularfeldmodellen beschrieben werden. Die Informationen über die Spinreorientierung wurden aus den Mössbauerspektren mit kombinierten elektrischen und magnetischen Hyperfeinwechselwirkungen und der Berechnung des elektrischen Feldgradienten mit einem Punktladungsmodell gewonnen.

Alle in (1-3) gewonnenen Informationen über komplexe magnetische Wechselwirkungen demonstrieren die Vielseitigkeit der ^{151}Eu - und ^{155}Gd -Mössbauerspektroskopie.

Anhang A

Meßdaten

A.1 GdMn_2 (M = Al, Fe, Mn)

GdMn ₂ ¹⁵⁵ Gd-Mössbauerdaten (FS 5.6)/spez. Widerstandsdaten (T _C /T _N)											
p GPa	$\frac{V}{V_0}$	Platz 1		Platz 2			χ^2	T _N K	T _C K	Daten	
		S mm/s	B _{hf} T	$\frac{F_2}{F_1+F_2}$	S mm/s	V _{zz} 10 ²¹ V/m ²					B _{hf} T
0	1.000	0.094(3)	-11.3(2)	0.00 [§]	–	–	–	1.34	110*	42*	B32BZ1
0.32	0.992	0.078(3)	-6.9 (7)	0.00 [§]	–	–	–	1.31	104(10)	52(7)	B83AZ4
0.41	0.988	0.07(2)	-3 (2)	0.00 [§]	–	–	–	1.08	78(10)	78(7)	B92A
0.91	0.976	0.063(7)	5(1)	0.00 [§]	–	–	–	0.99	22(10)	90(10)	B88AZ3
1.59	0.961	0.027(7)	13.5(9)	0.32(5)	S1 [§]	7.0 [§]	-15(2)	1.14	–	120(12)	B85A
3.00	0.945	0.006(8)	20(1)	0.44(5)	S1 [§]	7.0 [§]	-15(1)	1.01	–	141(15)	B85B
3.60	0.937	0.004(9)	24(2)	0.53(6)	S1 [§]	7.0 [§]	-15(1)	1.22	–	150(15)	B87AZ4
4.54	0.927	0 [§]	25(5)	0.8(2)	0 [§]	7.0 [§]	-14(1)	1.19	–	151(15)	B97A
8.31	0.891	–	–	1.00 [§]	-0.03(1)	7.2(1)	-11.4(4)	1.64	–	165(10)	B94AA
8.50	0.890	–	–	1.00 [§]	-0.02(3)	6.8(3)	-11.1(9)	0.95	–	–	B95A
9.60	0.881	–	–	1.00 [§]	-0.05(2)	7.1(1)	-10.4(5)	1.22	–	–	B96A

Tabelle A.1: Ergebnisse der ¹⁵⁵Gd Mössbauermessungen und spez. Widerstandsmessungen von GdMn₂. Die mit einem §-Zeichen versehenen Werte wurden während des Fits festgehalten und die mit einem * markierten Werte sind der Literatur [Hau94] entnommen. Die angegebenen χ^2 Werte beziehen sich auf die Gesamtanpassung. Die Linienbreite wurde für $p = 0$ auf $W/2 = 0.36$ mm/s, für den Bereich $0 < p < 1.0$ GPa auf $W/2 = 0.56$ mm/s und für $p > 1$ GPa auf $W/2 = 0.51$ mm/s festgesetzt. Die Volumenwerte stammen aus [Rei00].

GdAl ₂ ¹⁵⁵ Gd-Mössbauerdaten (FS 1.0)/spez. Widerstandsdaten (T _C)							
p (GPa)	$\frac{V}{V_0}$	W/2 (mm/s)	S (mm/s)	B _{hf} (T)	T _C	χ ²	Daten
0	1.000	—	—	-16.2*	161*	—	—
0.51	0.996	0.347(8)	0.421(5)	-15.6(3)	164(5)	1.09	B53A
1.77	0.986	0.349(9)	0.409(4)	-15.0(3)	168(5)	0.97	B54A
3.10	0.975	0.378(12)	0.394(5)	-14.1(4)	171(5)	1.18	B55A
3.80	0.969	0.38 [§]	0.371(16)	-13.0(8)	178(5)	1.00	B102A
4.36	0.964	0.386(12)	0.395(5)	-13.9(4)	—	1.07	B56B
5.84	0.952	0.405(11)	0.397(4)	-13.9(4)	—	1.04	B57A
6.29	0.948	0.419(12)	0.386(5)	-13.8(4)	—	1.05	B58A
8.00	0.934	0.45 [§]	0.347(12)	-13.5(10)	—	1.06	B105A

Tabelle A.2: Ergebnisse der ¹⁵⁵Gd Mössbauermessungen und spez. Widerstandsmessungen an GdAl₂. Die mit einem §-Zeichen versehenen Werte wurden während des Fits festgehalten und die mit einem * markierten Werte sind der Literatur [Pro73] entnommen. Die Volumenwerte stammen aus [Rei00].

GdFe ₂ ¹⁵⁵ Gd-Mössbauerdaten (FS 1.0)/spez. Widerstandsdaten (T _C)								
p (GPa)	$\frac{V}{V_0}$	W/2 (mm/s)	S (mm/s)	B _{hf} (T)	T _C	θ (deg)	χ ²	Daten
0	1.000	0.377(8)	0.066(5)	45.1(2)	—	—	1.31	B60BZ3
0.58	0.997	0.370(8)	0.038(5)	43.6(2)	—	42(1)	1.35	B59A
1.23	0.992	0.38 [§]	0.021(6)	44.0(2)	139(10)	41(1)	1.40	B61A
1.67	0.989	0.39 [§]	0.015(7)	43.7(3)	—	43(1)	1.25	B62A
2.08	0.986	0.40 [§]	0.015(9)	43.6(4)	160(10)	42(1)	1.14	B63A
2.68	0.982	0.41 [§]	0.019(9)	43.9(4)	164(10)	46(1)	0.87	B64BZ2
6.93	0.957	0.44 [§]	0.01(3)	45.3(11)	180(10)	59(3)	1.12	B99AZ7
10.3	0.935	0.45 [§]	-0.06(3)	43.3(17)	—	63 [§]	1.01	B100A
12.1	0.923	0.46 [§]	-0.07(3)	42.6(13)	—	↑	1.13	B101A
13.8	0.914	0.47 [§]	-0.05(4)	42.1(17)	—	↑	1.10	B104A

Tabelle A.3: Ergebnisse der ¹⁵⁵Gd Mössbauermessungen und spez. Widerstandsmessungen an GdFe₂. Die mit einem §-Zeichen versehenen Werte wurden während des Fits festgehalten. Die Volumenwerte stammen aus [Rei00].

A.2 R_2PdSi_3 ($R = Eu, Gd$)

Eu ₂ PdSi ₃ ¹⁵¹ Eu-Mössbauerdaten (FS 5.0)											
T(K)	Platz 1					Platz 2				Daten	χ^2
	T _A	W/2 (mm/s)	S (mm/s)	β (Grad)	B _{hf} (T)	W/2 (mm/s)	S (mm/s)	β (Grad)	B _{hf} (T)		
4.2	2.825	1.23(5)	-8.63(6)	48.(3)	-40.9(2)	1.03(2)	-9.77(2)	72(3)	-25.2(1)	B84B	1.10
6.0	2.218	1.08(7)	-8.45(7)	53(4)	-41.1(2)	1.05(3)	-9.73(2)	66(4)	-23.5(1)	B84KZ2	1.31
8.0	2.253	1.16(6)	-8.65(6)	39(4)	-40.8(2)	1.05(3)	-9.93(3)	46(4)	-20.0(1)	B84H	1.28
9.0	2.294	1.19(3)	-8.67(6)	46(3)	-40.4(2)	1.20(3)	-9.87(3)	21(6)	-17.2(1)	B84I	1.55
10.0	2.289	1.150 [§]	-8.63(6)	55(3)	-40.0(1)	1.46(5)	-9.98(4)	10(10)	-13.1(1)	B84J	1.62
12.0	2.809	1.150 [§]	-8.84(5)	71(5)	-39.6(1)	1.26(6)	-10.15(3)	3(12)	-9.2(1)	B84E	1.70
15.0	2.236	1.150 [§]	-8.59(5)	59(3)	-39.6(1)	1.02(5)	-10.13(2)	5(8)	-8.2(1)	B84O	1.42
20.0	2.668	1.3(1)	-8.74(8)	70(11)	-38.0(2)	0.77(7)	-10.13(2)	5(7)	-6.1(1)	B84C	1.42
25.0	2.142	1.050 [§]	-8.79(9)	53(8)	-36.5(3)	0.64(7)	-10.09(2)	1(3)	-5.1(2)	B84L	1.13
30.0	2.059	1.050 [§]	-9.1(1)	81(49)	-33.7(5)	0.78(8)	-10.11(2)	—	-3.6(2)	B84N	1.15
35.0	2.521	1.050 [§]	-9.4(1)	51(15)	-30.9(5)	0.49(5)	-9.92(1)	—	-3.3(1)	B84G	1.25
38.0	1.940	1.050 [§]	-9.3(2)	68(32)	-27.5(7)	0.42(5)	-9.92(1)	—	-3.1(1)	B84M	1.56
42.0	2.190	0.66(5)	-8.83(5)	—	0	0.95(2)	-10.12(2)	—	0	B84FZ1	1.29
295	1.277	0.49(7)	-9.02(6)	—	—	0.84(3)	-10.02(3)	—	—	B84A	1.17

Tabelle A.4: Ergebnisse der Anpassung der ¹⁵¹Eu-Mössbauermessungen an Eu₂PdSi₃. Die Werte, die mit einem §-Zeichen markiert sind, wurden während der Anpassung neben dem Flächenverhältnis $T_A^1/T_A^2 = 0.33$ festgehalten. Für Platz 1 wird ein EFG mit $V_{zz} = -3.21(9)$ und für Platz 2 $-4.25(19) 10^{21} \frac{V}{m^2}$ gefunden.

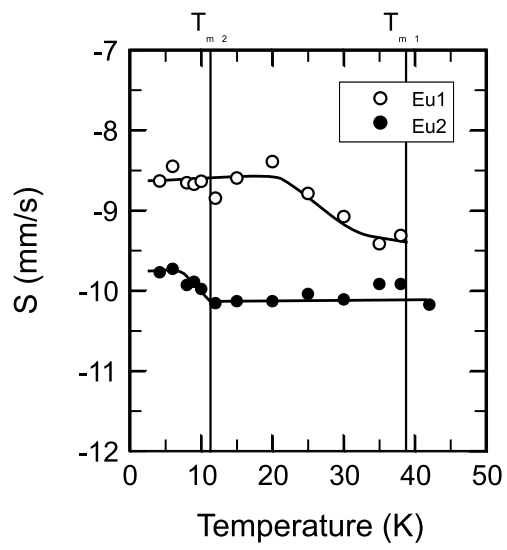


Abbildung A.1: .Temperaturabhängigkeit der Isomerieverschiebung in Eu_2PdSi_3

Gd₂PdSi₃ ¹⁵⁵Gd-Mössbauerdaten (FS 2.0)				
T(K)	W/2(mm/s)	B _{hf} (T)	Daten	χ ²
1.6	0.44(1)	-31.2(2)	B81VZ2	0.82
4.2	0.44(1)	-29.1(2)	B81A	0.97
7.5	0.41(1)	-26.3(3)	B81GZ2	0.99
10.0	0.42(1)	-24.4(3)	B81F	0.83
11.8	0.39(1)	-22.8(3)	B81X	0.79
12.5	0.41(1)	-21.4(3)	B81U	1.09
13.8	0.38(1)	-21.(1)	B81W	1.03
15.0	0.37(1)	-20.0(3)	B81D	0.92
15.5	0.35(1)	-20.3(3)	B81MZ1	1.04
15.8	0.34(1)	-20.6(3)	B81SZ1	0.97
15.9	0.48(1)	-9.5(5)	B81OZ1	0.97
16.0	0.49(1)	-9.3(5)	B81IZ2	0.87
16.1	0.48(1)	-9.7(5)	B81PZ1	0.90
17.0	0.46(1)	-8.5(3)	B81H	0.93
18.0	0.45(1)	-6.1(4)	B81L	0.99
19.0	0.43(1)	-4.3(4)	B81T	1.00
20.0	0.40(2)	-2.0(10)	B81C	0.94
22.0	0.36 ^s	-1.4(6)	B81AA	0.82
25.0	0.38(1)	-0.1(-)	B81BZ3	1.03
45.0	0.342(4)	–	B81Y	1.21

Tabelle A.5: Ergebnisse der Anpassung der ¹⁵⁵Gd-Mössbauermessungen an Gd₂PdSi₃. Die Werte für die Isomeriewerschiebung $S = 0.542(1)$ mm/s, des EFG $V_{zz} = -3.10(3) \cdot 10^{21}$ V/m² und $\eta = 0.39(2)$ bzw $\beta = 53(1)^\circ$ wurden durch einen Multifit aller Spektren ermittelt.

A.3 Gd₂BaNiO₅

Gd ₂ BaNiO ₅ ¹⁵⁵ Gd-Mössbauerdaten (FS 2.0)					
Temp (K)	T _A	α(Grad)	B _{hf} (T)	Daten	χ ²
4.2	1.38(1)	0 ^{\$}	-24.1(1)	B107AZ4	0.90
10	1.40(1)	↑	-21.9(1)	B107DZ2	0.94
16	1.40(1)	↑	-18.4(1)	B107EZ4	0.93
20	1.40(1)	9(8)	-16.2(2)	B107FZ4	0.97
23	1.40(1)	26(5)	-14.3(2)	B107GZ2	0.88
26	1.45(1)	54(5)	-12.2(2)	B107IZ2	0.98
28	1.52(2)	89(-)	-11.7(4)	B107JZ2	1.09
30	1.40(3)	90 ^{\$}	-10.8(5)	B107BZ1	0.81
36	1.56(2)	↑	-8.9(3)	B107HZ2	0.88
42	1.50(2)	↑	-7.1(3)	B107KZ2	1.01
48	0.95(1)	↑	-5.1(4)	B107NZ2	1.05
52	0.89(1)	↑	-4.3(3)	B107LZ4	1.04
54	0.87(1)	↑	-3.2(5)	B107OZ3	0.78
55	0.78(1)	↑	-1.9(8)	B107PZ4	1.02
56	0.67(1)	↑	0.0(-)	B107MZ3	1.02
80	0.78(2)	↑	—	B107CZ7	0.92

Tabelle A.6: Ergebnisse der Anpassung der ¹⁵⁵Gd-Mössbauermessungen an Gd₂BaNiO₅. Die Werte für Linienbreite $W/2 = 0.32(1)$ mm/s, $V_{zz} = -10.68(3)$ 10²¹ V/m² und $\eta = 0.40(2)$ wurden durch einen Multifit aller 16 Spektren ermittelt. Die mit einem \$-Zeichen markierten Werte wurden während der Anpassung festgehalten

Anhang B

Vergleich der alten mit den neuen ^{155}Gd -Mössbauermessungen an GdMn_2

Dieser Abschnitt führt einen Vergleich der Ergebnisse der alten (siehe Abb.B.1) mit den in dieser Arbeit dargestellten neuen ^{155}Gd -Mössbauermessungen an GdMn_2 durch und erklärt die Unterschiede.

Die alten Messungen wurden während der Diplomarbeit [Str93] mit der bekannten *Münchner Zange* [Hol73, Sch74] begonnen und zu Beginn dieser Arbeit fortgesetzt, wobei die Messungen bis zu einem Druck von 3.0 GPa durchgeführt wurden. Mit der Entwicklung der neuen Hochdruckzange wurden die Messungen nun mit dieser Zange fortgesetzt, um neben den Mössbaueruntersuchungen auch Transportmessungen durchführen zu können. Den beiden Meßserien liegen unterschiedliche Präparationen zugrunde, die zu unterschiedlichen Druckgradienten im Probenraum führen können. Es ist bekannt, daß z.B. druckinduzierte Phasenübergänge von der Methode der Präparation abhängen können [Bar90]. So auch hier. Die alten Messungen wurden mit einer gut gemörserten Probe, die in Wachs eingebettet war und sich in einer Pyrophyllitdichtung befand, durchgeführt. Die neuen Messungen in der neuen Hochdruckzange mußten, um simultan die Transportmessungen durchführen zu können, mit gepreßten Proben-tabletten (von 1 mm bzw. 2 mm Durchmesser) durchgeführt werden. Als Drucküberträger wurde ein Ring aus mit Korundpulver vermischem Epoxidharz benutzt. Diese Anordnung zeigt im Vergleich zu der Anordnung der alten Messungen höhere Druckgradienten, die zu einem im Mittel höheren Druck führen. Die Ergebnisse z.B. für das Hyperfeinfeld von GdMn_2 der alten und neuen Messung sind in der Druckachse verschoben, zeigen jedoch dieselbe Charakteristik (vgl. linkes Diagramm in Abb. B.1). Die Auftragung des Hyperfeinfeldes gegen einen druckunabhängigen Parameter, die Isomerieverschiebung (siehe rechtes Diagramm in Abb. B.1) beseitigt diese Diskrepanz. Die Ergebnisse der alten Messungen stimmen bei einer Auftragung gegen eine volumenabhängige Größe im Rahmen der Genauigkeit der Meßgrößen

wesentlich besser mit den neuen Messungen überein.

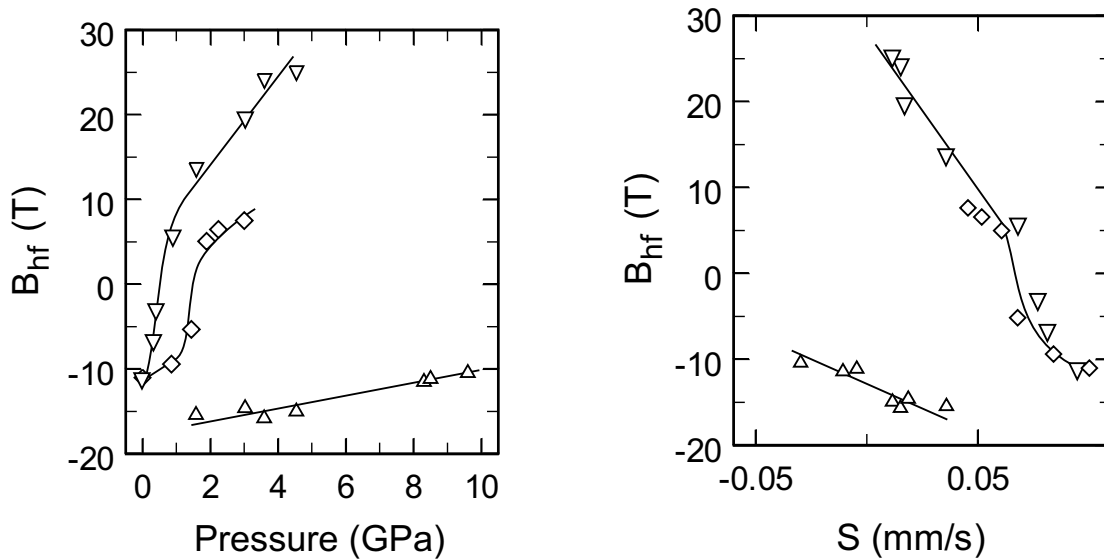


Abbildung B.1: ^{155}Gd -Hyperfinfeld in Abhängigkeit vom Druck (links) und von der Isomerieverschiebung (rechts) von alter und neuer Messung von GdMn_2 . Die durchgezogenen Linien dienen der Übersichtlichkeit. Die Daten der alten Messungen, die während der Diplomarbeit und zu Beginn dieser Arbeit entstanden [Str93], sind als \diamond -Symbole eingefügt.

Literaturverzeichnis

- [Abd81] M.M. Abdelmeguid, and H. Micklitz, G. Kaindl, Phys. Rev. B 23, 75 (1981)
- [Abr86] A. Abragam, and B. Bleaney, Elektron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Dover, New York (1986)
- [Alo90] J.A. Alonso et al., Solid. State Comm. 76, 467 (1990)
- [Ama90] J. Amador, Phys. Rev. B 42, 7918 (1990)
- [Ama89] J. Amador et al., Solid State Ionics 32/33, 123 (1989)
- [Bal91] R. Ballou, C. Lacroix, M.D. Nunez Regueiro, Phys. Rev. Lett. 66, 1910 (1991)
- [Bar79] W.A. Barton, and J.D. Casion, J. Phys. C 12, 2897 (1979)
- [Bar90] N. von Bargen, and R. Boehler, High Pressure Research 6, 133 (1990)
- [Beu94] T. Beuerle, M. Liebs, K. Hummler, M. Fähnle, J. Magn. Magn. Materials 132, L1 (1994)
- [Bir88] B. Bireckoven, and J. Wittig J. Phys. E 21, 841 (1988)
- [Blo66] J. Blok, D. A. Shirley, Phys. Rev. 143, 278 (1966)
- [Blo75] D. Bloch, D.M. Edwards, M. Shimizu, and J. Voiron, J. Phys. F5, 1217 (1975)
- [Blü87] S. Blügel, H. Akai, R. Zeller, P.H. Derderichs, Phys. Rev. B 35, 3271 (1987)
- [Bor69] D. V. Borobchenkow, I. I. Lukashevich, V.V. Sklyoreski, N.V. Filipov, JETP Letters 9, 139 (1969)
- [Bro73] M. Brouha, and K.H.J. Buschow, J. Appl. Phys. 44, 1813 (1973)
- [Bro91] M.S.S. Brooks, L. Nordström, and B. Johansson, J. Phys.: Cond. Matter 3, 2357 and 3393 (1991)
- [Buc85] W. Buchmann, H. Wetteborn, W. Gey, unveröffentlicht 12, 2897 (1979)

- [Bun75] F.P. Bundy, Rev. Sci. Instrum. Notes 38, 1294 (1975)
- [But95] A. Butera, M.T. Causa, M. Tovar, S.B. Oseroff, S.W. Cheong, J. Magn. Magn. Mat. 140-144, 1681 (1995)
- [Cam69] I.A. Campbell, J. Phys. C 2, 1338 (1969)
- [Car96] Y. Li Carboni, J.W. Ross, M.A.H. McClausland, and D.St.P. Bunburry, J. Phys.: Condens. Matter 8, 865 (1973)
- [Cas73] J.D. Cashion, D.P. Prowse, and A. Vas et al., J. Phys. C: Solid. State Phys. 6, 2611 (1973)
- [Che84] B. Chevalier, P. Lejay, J. Etourneau, and P. Hagenmuller, Sol. State. Comm. 49, 753 (1984)
- [Che91] G.G. Chepurko et al., Phys. Lett. A 157, 81 (1998)
- [Cla79] A.E. Clark, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths 5 293 (1979)
- [Coe93] R. Coehoorn, and K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn. Mat. 118, 175 (1993)
- [Das94] I. Das, E.V. Sampathkumaran, J. Magn. Magn. Mat. 137, L239 (1994)
- [Gen58] P.G. de Gennes, and J. Friedel, J. Physics Chem. Solids 4, 71 (1958)
- [Dek65] A.J. Dekker, J. Apl. Physics 36, 906 (1965)
- [deV85] J.W.C. de Vries, R.C. Thiel, and K.H.J. Buschow, J. Phys. F 15, 1413 (1985)
- [Dir26] P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. 112A, 661 (1926)
- [diT94] J.F. DiTusa, S.W. Cheong, C. Broholm, G. Aeppli, L.W. Rupp, J.R. and B. Batlogg, Physica B 194-196, 181 (1994)
- [Dor73] E. Dormann, K.H.J. Buschow, K.N.R. Taylor, G. Brown, and M.A.A. Issa, J. Phys F.: Metal. Phys. 3, 220 (1973)
- [Dor76] E. Dormann, L. Schafhausen, and K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn. Mat. 2, 177 (1976)
- [Dor77A] E. Dormann, M. Huck, K.H.J. Buschow, J. Magn. Magn. Mat. 4, 47 (1977)
- [Dor77B] E. Dormann, and M. Huck, K.H.J. Buschow, Z. Phys. B 27, 141 (1977)
- [Dor77C] E. Dormann, J. Magn. Magn. Mat. 6, 87 (1977)
- [Dre95] K. Drescher, M.M. Abd-Elmeguid, Physica C 206 & 207, 14 (1995)

- [Dun67] B.D. Dunlap, J.G. Dash Phys. Rev. 44, 5141 (1967)
- [Edv98] S. Edvardsson, and M. Klintonberg, unveröffentlichte Ergebnisse
- [Eic68] A. Eichler, J. Wittig, Z. angew. Physik 25, 319 (1968)
- [Eil81] A. Eiling, J.S. Schilling, J. Phys. F 11, 623 (1981)
- [End92] S. Endo, R. Tanaka, S. Nakamichi, F. Ono, H. Wada, M. Shiga, J. Magn. Magn. Materials 104-107, 1441 (1992)
- [Ere96] M.I. Eremets, High Pressure Experimental Methods, Oxford University Press 1996
- [Fra94] J.J.M. Franse, F.E. Kayzel, N.P. Thuy, J. Magn. Magn. Materials 129, 26 (1994)
- [Fre62] A.J. Freeman, and R.E. Watson, Phys. Rev. 127, 2058 (1962)
- [Fri27] J.B. Friauf, Phys. Rev. 29, 34 (1927)
- [Gar95] E. Garc'ia-Matres, J.L. Garc'ia-Munoz, J.L. Martinez, J. Rodriguez-Carvajal, J. Magn. Magn. Mat. 149, 363 (1995)
- [Gar94] E. Garc'ia-Matres, J.L. Garc'ia-Munoz, J.L. Martinez, and J. Rodriguez-Carvajal, Physica B 194-196, 193 (1994)
- [Gig95] D. Gignoux, and D. Schmitt, Handbook on the Physic and Chemistry of Rare Earths 20 293 (1995)
- [Gla92] R.G. Gladyshevskii, K. Senzual, E. Parthe, J. Alloys Compounds 189, 211 (1992)
- [Gle93] A. Gleissner, W. Potzel, J. Moser, and G.M. Kalvius, Phys. Rev. Lett. 70, 2032 (1993)
- [Gor97] R.A. Gordon, C.J. Warren, M.G. Alexander, F.J. DiSalvo, R. Pottgen, J. Alloys Compounds 248, 24 (1997)
- [Gra82B] H. de Graaf, R.C. Thiel, and K.H.J. Buschow, J. Phys. F: Met. Phys. 12, 2079 (1982)
- [Gra82A] E. Gratz, M.J. Zuckermann, Handbook on the Physic and Chemistry of Rare Earths
- [Güt78] P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein, Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Springer Verlag 1978 ISBN 3-540-08671-4
- [Had94] Yu.A. Hadjiiskii, I.V. Paukov, M.N. Popova, B.V. Mill, Phys. Lett. A 189, 109 (1994)

- [Hal83] F.D.M. Haldane, Phys. Lett. 50, 1153 (1983)
- [Har74] N. Harmon, A.J. Freeman, Phys. Rev. B 10, 1979 (1974)
- [Har96] S.J. Harker, G.A. Stewart, and A.V.J. Edge, Solid State Comm. 100, 307 (1996)
- [Has94] Y. Hashimo et al., Phys. Rev. Lett. 72, 1922 (1994)
- [Hau96] R. Hauser, et al., J. Phys.: Condens. Matter 8, 3095 (1996)
- [Hau94] R. Hauser, et al., Phys. Rev. B 50, 13493 (1994)
- [Hei26] W. Heisenberg, Z. Phys. 38, 441 (1926)
- [Her62] C. L. Herzenberg et al., Bull. Am. Phys. Soc. 7, 39 (1962)
- [Hes97] H.J. Hesse, Dissertation Februar 1997, Universität-GH Paderborn
- [Hol69] W.B. Holzapfel, J.A. Cohen, H.G. Drickamer Phys. Rev. 187, 657 (1969)
- [Hol73] W.B. Holzapfel, Physik in unserer Zeit 3, 83 (1973)
- [Hol97] W.B. Holzapfel, and N.S. Isaacs, High-pressure Techniques in Chemistry and Physics, Oxford University Press 1997
- [Hub63] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. 276A, 238 (1963)
- [Hus90] W. Hussen, K.-U. Neumann, D.J. Parry, K.R.A. Ziebeck, R. Ballou, J. Desportes, R. Lemaire, and B. Ouladdiaf, J. Magn. Magn. Mat. 84, 281 (1990)
- [Jaa74] S. Jaakkola, Phys. Letters 50A, 35 (1974)
- [Joh76] R.L. Johannes, R. Haydock, and V. Heine, Phys. Rev. Lett. 36, 372 (1976)
- [Kag68] Y. M. Kagan, A. M. Afasanev, and V.K. Voitovetskii, JETP Lett. 9, 961 (1969)
- [Kas56] T. Kasuya, Progress in Theor. Physics (Kyoto) 22, 227 (1958)
- [Kei93] Low Level Measurements, Keithley Instruments, Inc, 28775 Aurora Rd. Cleve. OH 44139 (1993)
- [Kit53] Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg Verlag München 1999
- [Kle74] U. Klein, Doktorarbeit 1974, TU München
- [Kot90] P.A. Kotsanidis, J.K. Yakinthos, E. Gamari-Seale, J. Magn. Magn. Mat. 87, 1999 (1990)

- [Kro79] H. Kropp, W. Zipf, and E. Dormann, and K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mat.* 13, 224 (1979)
- [Lan86] Landolt-Börnstein, New Series III/19d2, 83ff (1986)
- [Lav35] F. Laves, H. Witte, *Metallwirt.* 14, 645 (1935)
- [LeD69] Le Dang Koi, *Phys. Lett.* 28A, 671 (1961)
- [Lin00] A. Lindbaum, S. Heathman, G. Kresse, M. Rotter, E. Gratz, A. Schneidewind, G. Behr, K. Litfin, T. Le Bihan, and P. Svoboda, *J. Phys. Condens. Matter* 12, 3219 (2000)
- [Liu91] J.P. Liu, F.R. de Boer, and K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mat.* 98, 291, (1991)
- [Liu94] J.P. Liu, F.R. de Boer, P.F. de Châtel, R. Coehoorn, K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mat.* 132, 159, (1994)
- [Lu98] J. Lu, private Mitteilung unveröffentlicher Ergebnisse, Paderborn (1998)
- [Lüb00A] R. Lübbers, Dissertation März 2000, Universität-GH Paderborn
- [Lüb00B] R. Lübbers, K. Rupprecht, G. Wortmann, *Hyp. Int.* 128, 115 (2000)
- [Maj99] S. Majumdar, R. Mallik, E.V. Sampathkumaran, K. Rupprecht, G. Wortmann, *Phys. Rev. B* 60, 9 (1999)
- [Mal96] R. Mallik, E.V. Sampathkumaran, *J. Magn. Magn. Mat.* 164, L13 (1996)
- [Mal98A] R. Mallik, E.V. Sampathkumaran, M. Strecker, G. Wortmann, P.L. Paulose, Y. Ueda, *J. Magn. Magn. Mat.* 185, L135 (1998)
- [Mal98B] R. Mallik, E.V. Sampathkumaran, M. Strecker, and G. Wortmann, *Europhys. Lett.* 3, 315 (1998)
- [Mar61] S. Margulies, and J. R. Ehrman, *Nuc. Instr. Meth.* 12, 131 (1961)
- [Mar63] S. Margulies, P. Debrunner, and H. Frauenfelder 21, 217 (1963)
- [Mas98] S. Maslov, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* 57, 68 (1998)
- [Mat81] D.C. Mattis, *The Theory of Magnetism I*, Springer Series in Solid-State Sciences 17, Berlin-Heidelberg 1985
- [McM93] V.H. McMaster, N. Kerr Del Grande, J.H. Mallet, and J.H. Hubbell, National Bureau of Standards, USCRL-50174 Section II Revision I
- [Mie80] A.R. Miedema, F. van der Woude, *Physica B* 100, 145 (1980)

- [Mor73] T.Moriya, A. Kawabata, J. Phys. Soc. Japan 34, 639 (1973)
- [Mor85] T. Moriya, Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism, Springer Series in Solid-State Sciences 56, Berlin-Heidelberg 1985
- [Mor95] V.L. Moruzzi, C.B. Sommers, Calculated electronic properties of ordered Alloys: A Handbook, World scientific, Singapoure, New Jersey, London, Hongkong 1995
- [Mos79] J. Moser, G. Wortmann, N. Bykowitz, and G.M. Kalvius, J. Magn. Magn. Mat. 12, 77 (1979)
- [Mö57] R. L. Mössbauer, Z. Phys. 151, 124 (1958)
- [Mul94A] F.M. Mulder, Dissertation Oktober 1994, Rijksuniversiteit Leiden
- [Mul94B] F.M. Mulder, and R.C. Thiel, Europhys. Lett. 25, 657 (1994)
- [Mul97] F.M. Mulder, et al., Phys. Rev. B 56, 5786 (1997)
- [Nak95] H. Nakamura, M. Moriwaki, M. Shiga, K. Inouw, Y. Nakamura, A.V. Tsvyashchenko, L. Fomicheva, J.Magn. Magn. Mat. 150, L137, (1995)
- [Nar66] N. Narath, and D.W. Aldermann, Phys. Rev. 143, 328 (1966)
- [Nes97] F. Nessel, Diplomarbeit 1997, Universität GH Paderborn
- [Nol86] W. Nolting, Quantentheorie des Magnetismus Band 1 und 2 , Teubner Studienbücher Physik Stuttgart 1986
- [Ple98] M. Pleines, Diplomarbeit 1998, Universität GH Paderborn
- [Pop94] M.N. Popova, J. Appl. Physics 76, 10 (1994)
- [Pop95] M.N. Popova, I.V. Paukov, Yu.A. Hadjiiskii, B.V. Mill, Phys. Lett. A 203, 412 (1995)
- [Pot94] R. Pottgen, P. Gravereau, B. Darriet, B. Chevalier, F. Hickey, J. Etourneau, J. Mater. Chem. 4, 463 (1994)
- [Pot93] W. Potzel, and G.M. Kalvius, J. Gal, in Handbook on the Physic and Chemistry of Rare Earths 17,539 (1993)
- [Pro73] D.B. Prowse, A. Vas, J.D. Cashion, J. Phys. D 6, 646 (1973)
- [Prz96] J. Przewoznik, V. Paul-Boncour, M. Latroche, A. Percheron-Guégan, J. Alloys Comp. 232, 107 (1996)

-
- [Rot59] M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis, J.K. Jr. Wooten, The 3-j and 6-j Symbols. Cambridge, USA 1959
- [Rei98] G. Reiß, Universität-GH Paderborn private Mitteilung
- [Rei00] G. Reiß, Dissertation Februar 2000, Universität-GH Paderborn
- [Ric98] M. Richter, J. Phys. D: Appl. Phys. 31, 1017 (1998)
- [Rud54] A. A. Rudermann, C. Kittel, Phys. Rev. 96, 99 (1954)
- [Rup99] K. Rupprecht, Diplomarbeit 1999, Universität GH Paderborn
- [Sal91] A. Salinas-Sanchez, R. Saez-Puche, J. Rodriguez-Carvajal, J.L. Martinez J. Rodriguez-Carvajal, Solid State Comm. 78, 481 (1991)
- [Sch86] S. Schiffler and H.K. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 532, 10 (1986)
- [Sch74] J.S. Schilling, U.F. Klein, W.B. Holzappel, Rec. Sci. Instrum. 45, 1353 (1974)
- [Sch92] G. Schatz und A. Weidinger, Nukleare Festkörperphysik, Teubner Studienbücher, Stuttgart 1992 ISBN 3-519-13079-3
- [Sha92] Shaolong Ma, et al. Phys. Rev. Lett. 69, 35171 (1992)
- [Shi94] M. Shiga, J. Mag. Magn. Mat. 129, 17 (1994)
- [Shi88] M. Shiga, Physica B 149, 293 (1988)
- [Suo99] P. Suoboda et al., Europhys. Lett. 48, 410 (1999)
- [Ste52] K.W.H. Stevens, Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions, Proc. Phys. Soc. London 65, 209 (1952)
- [Ste66] R. M. Sternheimer, Phys. Rev. 146, 140 (1966)
- [Ste93] G.A. Stewart, and J.M. Cadogan, J. Magn. Magn. Mat. 118, 322 (1998)
- [Ste00A] G.A. Stewart, and S.J. Harker, M. Strecker and G. Wortmann, Phys. Rev. B 9, 6220 (2000)
- [Ste00B] G.A. Stewart, M. Strecker, G. Wortmann, in Vorbereitung (2000)
- [Sto51] E.C. Stoner, J. de Physique 12, 372 (1951)
- [Str93] M. Strecker, Diplomarbeit November 1993, Universität GH Paderborn
- [Str96] M. Strecker, and G. Wortmann, Conf. Proc. SIF Bollogna 50, 235 (1996)

- [Str98] M. Strecker, P. Hettkamp, G. Stewart, G. Wortmann, J. Magn. Magn. Mat. 181, 1095 (1998)
- [Tal98] E. Talik et al., J. Phys. F: Condens. Matter 10, 581 (1998)
- [Tra69] G.T. Trammel, Phys. Rev. 180, 337 (1969)
- [Tun96] L.D. Tung, K.H.J. Buschow, J.J.M. Franse, N.P. Thuy, J. Magn. Magn. Materials 154, 96 (1996)
- [Ued77] K. Ueda, J. Phys. Soc. Japan 43, 1497 (1977)
- [Van58] L.J. van der Pauw, Philips technische Rundschau 20, 230 (1958/59)
- [Wad87a] H. Wada, H. Nakamura, K. Yoshimura, M. Shiga, and Y. Nakamura, J. Magn. Magn. Mat. 70, 134 (1987)
- [Wat69] R.E. Watson, A.J. Freeman, and S.Koidé, Phys. Rev. 186, 625 (1969)
- [Weg66] H. Wegener, Der Mössbauereffekt und seine Anwendung in Physik und Chemie, BI Hochschultaschenbücher, Mannheim 1966
- [Wer88] G. Werner, M. Kenter, in IDR 3/88
- [Wes72] P. West, Nucl. Instr. Meth., 101, 243 (1972)
- [Woh76] E.P. Wohlfarth, Band: Magnetism and Applications, in S. Foner ed. Magnetism, Gordon and Breach New York 59 (1976)
- [Wor89] G. Wortmann, Hyp. Int., 47, 179 (1989)
- [Wu87] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.C. Meng, L. Gao, Z.H. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987)
- [Wyb66] B.G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths (Interscience Publishers Inc, New York) 1966
- [Yam86] Yamada H., and M. Shimizu, Phys. Lett. 117, 313 (1986)
- [Yos57] K. Yosida, Phys. Rev. 106, 893 (1957)
- [Zen51a] C. Zener, Phys. Rev. 81, 440 (1951)
- [Zen51b] C. Zener, Phys. Rev. 82, 403 (1951)
- [Zuk97] J. Zukrowski, M. Strecker, G. Wortmann, J. Przewoznik, K. Krop, J. Alloys Comp. 262, 47 (1997)

Häufig verwendete Symbole und Abkürzungen

a	Abundanz	L	Bahndrehimpuls- und
a	Hyperfeinkopplungskonstante	\hat{L}	Bahndrehimpulsoperator
afm	antiferromagnetisch	m	Masse
A_n^m, B_n^m	Kristallfeldparameter (CFP)	m_0	Ruhemasse des Elektrons
B	magnetische Flußdichte,	m^*	effektive Masse
B_{hf}	magn. Hyperfeinfeld	M	makroskopische Magnetisierung
c^+, c^-	Erzeugungs- bzw. Vernichtungs- operator eines Leitungselektrons	ME	Mössbauereffekt
e	Elementarladung ($e > 0$)	n	Teilchendichte
E	Energie	N	Teilchenzahl
E	elektrisches Feld	NFS	Nuclear Forward Scattering
E_F, ϵ_F	Fermienergie	r	Ort
E_R	Rückstoßenergie	R	elektrischer Widerstand
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure	s, S	Spinquantenzahl
f	Debye-Waller-Faktor für die Absorption, Emission (Index A: Absorber, Q: Quelle)	\hat{s}, \hat{S}	Spinoperator
f'	Wahrscheinlichkeit der Resonanzabsorption ohne Rückstoß (Index A: Absorber, Q: Quelle)	S	Isomerieverschiebung
\mathcal{F}	freie Energie	\mathcal{S}	Entropie
fm	ferromagnetisch	S_L	Lokale Spinfluktuationsamplitude
Γ	Halbwertsbreite für Absorption und Emission	t_A	Absorberdicke
$g(E)$	Zustandsdichte	T	Temperatur
h	Plancksches Wirkungsquantum	T_C	Curie-Temperatur
H	Magnetische Feldstärke,	T_{ij}	Matrizelement atomarer Wellenfunktionen
\hat{H}	Hamiltonoperator	T_m	magnetische Ordnungs- temperatur
i	elektrische Stromdichte	T_N	Néel-Temperatur
I	elektrischer Strom	$U=v(ii, ii)$	intraatomares Matrizelement
j	Teilchenstromdichte	\mathcal{U}	innere Energie
J	Gesamtdrehimpuls	V	Volumen
\hat{J}	Gesamtdrehimpulsoperator	V_{ii}	Komponenten des Elektrischen Feldgradienten
k_B	Boltzmann-Konstante	$V(\mathbf{r})$	el. Potential
K	Kompressionsmodul	XAS	X-Ray Absorption Spectroscopy
		XANES	X-Ray Near Edge Spectroscopy
		XMCD	X-Ray Magnetic circular Dichroism
		α	Konversionskoeffizient
		δ_{ij}	Kroneckersymbol

ε_0	Vakuum-Dielektrizitätskonstante
ε_r	relative Dielektrizitätskonstante
μ	nichtresonanter Absorptions- koeffizient bei $E = E_0$
μ_0	magnetische Feldkonstante
μ_r	Permeabilitätszahl
ν	Photonenfrequenz
η	Asymmetrieparameter des EFG
$\rho(T)$	spez. Widerstand, Elektronenladungsdichte
$\rho(\mathbf{r})$	Ladungsdichte
σ	norm. Magnetisierung,
σ_0	Wirkungsquerschnitt am Absorptionsmaximum
σ_{ph}	Absorptionsquerschnitt für nichtresonante Gammastrahlung
$\sigma_{\gamma-e^-}$	Absorptionsquerschnitt für die Erzeugung eines Konversionselektrons
φ, ϕ	elektrisches Potential
χ^{+-}	transversale dynamische magn. Suszeptibilität
χ^{zz}	longitudinale magn. Suszeptibilität
ω_m	magnetischer Volumen ausdehnungskoeffizient elektronischer Zustand
ω	Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$
Ω	Phononenzustandsdichte

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Allen voran danke ich Herrn Prof. Gerhard Wortmann für die Möglichkeit zur Promotion in seiner Arbeitsgruppe. Er gab mir die Möglichkeit selbständig und mit großem Freiraum in der Arbeitsgruppe zu agieren. Die vielen Diskussionen haben zum Gelingen der Arbeit wesentlich beigetragen.

Desweiteren danke ich meinen lieben Ex-Kollegen Günther Nowitzke, Hans Josef Hesse, Jens Dumschat, Rainer Lübbers, Frank Nessel, Stephan I. Györy, Jiangang Lu, Marianne Pleines, Hubertus Giefers und Kirsten Rupprecht, die mir die Arbeit durch ein sehr angenehmes Betriebsklima zu einer Freude machten und die stets bereit waren physikalische Diskussionen zu führen und mir somit in vielen Fragen helfend beiseite standen. Dr. G. Reiß und Dr. F. Porsch danke ich für die Unterstützung bei den Laves-Phasen und die Hilfe, wenn es um Fragen der energiedispersiven Röntgenbeugung und schwierige Strukturen ging. Insgesamt habe ich sehr von der ausgesprochen guten Zusammenarbeit mit der Hochdruckgruppe von Prof. Holzappel profitiert. Vielen Dank auch an Andreas Schiwiek, der mich in der Endphase meiner Arbeit ertragen mußte. Sehr schön war die Heranführung an das *Elfte Gebot*.

Herrn Risse und den Mitarbeitern seiner mechanischen Werkstatt danke ich für die kompetente und zügige Umsetzung meiner teilweise sehr abstrakten und gewöhnungsbedürftigen Ideen und der immerwährenden Bereitschaft allen Problemen mit professionellem Rat zur Seite zu stehen. Ohne ihre Hilfe wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Dr. Jan Zukrowski, Dr. Janusz Przewoznik danke ich für die sehr interessante Zusammenarbeit und die Unterstützung der Arbeit u.a. durch die Herstellung der hier untersuchten Gd-Laves-Phasen, die den Hauptteil meiner Forschungen ausmachten.

Prof. Dr. E.V. Sampathkumaran danke ich für eine sehr schöne Kooperation und dem Ansporn die gemeinsamen Messungen in Rekordzeit durchzuführen. Aus einigen Ergebnissen dieser Messungen erwuchs schließlich ein Kapitel dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Glen Allen Stewart, dessen Gastaufenthalt mich neben einem

Kapitel dieser Arbeit um vieles bereichert hat und zu einem tieferen Verständnis der Physik in so manchen Teilbereichen durch intensive Diskussionen bei dem einen oder anderen Guinness führte.

Zum Schluß möchte ich mich auch für die Unterstützung meiner lieben Eltern bedanken, die mir bereits während meiner Diplomarbeit zuteil wurde.

Publikationen

- (1) G. Hilscher, T. Holubar, G. Schaudy, J. Dumschat, M. Strecker, G. Wortmann, X.Z. Wang, B. Hellebrand, D. Bäuerle *Rare Earth Magnetism and Superconductivity in $R\text{BaSrCuO}_3\text{O}_{7-x}$ ($R = \text{Gd}, \text{Pr}$)*, Physica C 224, 330-344 (1994).
- (2) X.Z. Wang, B. Hellebrand, D. Bäuerle, M. Strecker, G. Wortmann, W. Lang, *Oxygen Ordering and Superconductivity in $\text{GdBaSrCu}_3\text{O}_{7-x}$* , Physica C 242, 55-62 (1995).
- (3) M. Strecker, and G. Wortmann, *High pressure ^{155}Gd -Mössbauer study of magnetic properties in GdM_2 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al}$)* Conf. Proc. SIF Bollogna 50, 235 (1996).
- (4) J. Zukrowski, M. Strecker, G. Wortmann, J. Przewoznik, K. Krop, *X-Ray diffraction and ^{155}Gd -Mössbauer effect study of GdMn_2H_x ($0 \leq x \leq 4.3$)* J. Alloys Comp. 262, 47 (1997)
- (5) O. Leupold, E. Gerdau, M. Gerken, H.D. Rüter, R. Lübbers, M. Pleines, M. Strecker, G. Wortmann et al. *Charge Fluctuations and Magnetism Studied by Nuclear Forward Scattering at the Eu-151 Resonance* ESRF Highlights 1997/1998, p. 37-39 (Report).
- (6) H. Giefers, M. Strecker, G. Wortmann, K. Attenkofer, F. Baudelet, A. Fontaine, J. Przewoznik *XMCD of Gd garnets and Laves phases under high pressure* Annual ESRF Report 1998.
- (7) M. Strecker, P. Hettkamp, G. Wortmann and G.A. Stewart, *^{155}Gd -Mössbauer Study of $\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$* J. Magn. Magn. Mat. 177-181, 1095-96 (1998).
- (8) R. Mallik, E.V. Sampathkumaran, M. Strecker, G. Wortmann, *Observation of a Minimum in the Temperature Dependent Electrical Resistance above Magnetic Ordering in a Gd Alloy*, Europhys. Lett. 41, 315-320 (1998).
- (9) R. Mallik, E.V. Sampathkumaran, M. Strecker, G. Wortmann, Y. Ueda, *Complex magnetism in a new alloy, Eu_2PdSi_3 , with two crystallographically inequivalent sites*, J. Magn. Magn. Mat. 185, L135-L143 (1998).

- (10) M. Pleines, R. Lübbers, M. Strecker, G. Wortmann, O. Leupold, J. Metge, Yu.V. Shvyd'ko, E. Gerdau, *Pressure-Induced Valence Transition in EuNi_2Ge_2 Studied by Eu-151 Nuclear Forward Scattering of Synchrotron Radiation* *Hyperfine Interactions* 120/121, 181-185 (1999).
- (11) M. Strecker and G. Wortmann *High-pressure ^{155}Gd -Mössbauer study of magnetic properties in GdM_2 Laves phases ($M = \text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}$)* *Hyperfine Interactions* 120/121, 187-191 (1999).
- (12) H. Giefers, F. Nessel, S.I. Györy, M. Strecker, G. Wortmann, Yu.S. Grushko, E.G. Alekseev, V.S. Koslov, *Gd- L_{III} EXFAS study of structural and dynamic properties of $\text{Gd}@C82$ between 10 and 300 K*, *Carbon* 37, 721-725 (1999).
- (13) G.A. Stewart, and S.J. Harker, M. Strecker and G. Wortmann, *Mössbauer spectroscopy investigation of the Immm phase nickelates $\text{Gd}_2\text{BaNiO}_5$ and $\text{Tm}_2\text{BaNiO}_5$* , *Phys. Rev. B* 9, 6220 (2000).