

**Magnetische Hyperfeinwechselwirkungen
in den metamagnetischen
Seltenen Erd-Kobalt Laves Phasen $R\text{Co}_2$**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Stephan Müller

aus

Mayen

Bonn 2002

Angefertigt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. M. Forker
2. Referent: Priv. Doz. Dr. R. Vianden

Tag der Promotion:

Inhaltsverzeichnis

Einleitung:	1
--------------------------	----------

Kapitel 1: Einige Grundbegriffe des Magnetismus in Metallen und

intermetallischen Verbindungen	5
---	----------

1.1 <i>Die indirekte RKKY Wechselwirkung der 4f-Elemente</i>	7
1.2 <i>Itineranter Magnetismus der 3d-Elemente</i>	8
1.3 <i>Magnetische Hyperfeinfelder in metallischen Wirtsgittern</i>	17

Kapitel 2: Eigenschaften der RCo₂-Verbindungen..... **23**

2.1 <i>Die Kristallstruktur der RCo₂-Verbindungen</i>	23
2.2 <i>Magnetische Eigenschaften der RCo₂-Verbindungen</i>	25
2.3 <i>Die Ordnung des magnetischen Phasenüberganges bei den</i> <i>RCo₂-Verbindungen</i>	28
2.3.1 <i>Aktueller experimenteller Stand bezüglich der Ordnung der</i> <i>magnetischen Phasenübergänge bei den RCo₂-Verbindungen</i>	35

Kapitel 3: Die Methode der gestörten γ - γ -Winkelkorrelationen..... **37**

3.1 <i>Die ungestörte γ-γ-Winkelkorrelation</i>	38
3.2 <i>Die Störung der Winkelkorrelation durch statische</i> <i>Hyperfeinwechselwirkungen</i>	39
3.2.1 <i>Störungen durch elektrische Quadrupolwechselwirkungen</i>	40
3.2.2 <i>Störungen durch reine magnetische Wechselwirkungen</i>	42
3.2.3 <i>Einfluss statischer Feldverteilung auf die Störfunktion</i>	43
3.3 <i>Die PAC – Sonde ¹¹¹In/¹¹¹Cd</i>	44

3.4	<i>Die Vier-Detektor-Apparatur</i>	45
3.5	<i>Datenauswertung</i>	48
3.6	<i>Anpassung einer theoretischen Störfunktion</i>	49
Kapitel 4 : PAC-Untersuchungen an $^{111}\text{Cd}:\text{RCo}_2$		51
4.1	<i>Experimentelle Details</i>	51
4.2	<i>Der Sättigungswert $B_{\text{hf}}(0)$ des magnetischen Hyperfeinfeldes</i>	52
4.3	<i>Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes</i> <i>$B_{\text{hf}}(T)$ von $^{111}\text{Cd}:\text{RCo}_2$ im Fall kontinuierlicher Phasenübergänge</i>	61
4.4	<i>Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes</i> <i>$B_{\text{hf}}(T)$ von $^{111}\text{Cd}:\text{RCo}_2$ im Fall diskontinuierlicher Phasenübergänge</i>	68
4.5	<i>Inhomogenitäten der Ordnungstemperaturen in RCo_2</i>	81
Zusammenfassung		101
Literaturverzeichnis		105

Einleitung

Vor fast genau vierzig Jahren stellten Wohlfahrt und Rhodes [WOH62] eine Theorie zur Beschreibung des Magnetismus itineranter Elektronen in metallischen Systemen vor. In dieser Theorie wird das Phänomen des Metamagnetismus itineranter Elektronen (MMIE) vorausgesagt. Der Begriff bezeichnet einen sprunghaften Übergang eines Metalls vom Zustand niedriger Magnetisierung in einen Zustand hoher Magnetisierung, der durch Anwendung eines Magnetfeldes induziert wird.

Die intermetallische Verbindung YCo_2 ist frühzeitig als aussichtsreicher Kandidat für einen metamagnetischen Übergang angesehen worden, denn in dieser paramagnetischen C15 Laves Phase durchläuft die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität ein Maximum, nach der Theorie von Wohlfahrt und Rhodes ein Anzeichen dafür, dass die Bandstruktur die für den Metamagnetismus erforderlichen Eigenschaften besitzt.

Tatsächlich ist es gelungen, den metamagnetischen Übergang in YCo_2 bei einem kritischen Feld von etwa 100 Tesla zu beobachten, allerdings erst im Jahre 1989, als man in der Lage war, solche hohen Magnetfelder im Labor zu erzeugen [GOT89].

Die Möglichkeit eines metamagnetischen Übergangs in YCo_2 hat früh die Aufmerksamkeit auf die magnetischen Seltenen Erd-Kobalt Laves Phasen RCo_2 ($R = \text{Pr, Nd, Sm}$ (leichte Seltene Erden) und $\text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$ (schwere Seltene Erden)) gelenkt, die die gleiche C15 Struktur besitzen. Die RCo_2 -Verbindungen lassen sich als die Überlagerung zweier magnetischer Untergitter mit den beiden Grenzformen magnetischer Ordnung auffassen: das Co-Untergitter mit der Möglichkeit magnetischer Ordnung der itineranten $3d$ -Elektronen und das Seltenen Erd-Untergitter mit magnetischer Ordnung der lokalisierten $4f$ -Elektronen. Die Kopplung der beiden Untergitter über die $3d$ - $4f$ -Austauschwechselwirkung kann die Rolle eines äußeren Magnetfeldes übernehmen und das Co $3d$ -Band in einen metamagnetischen Zustand treiben. Da sich das mit dem $4f$ -Spin korrelierte Austauschfeld durch Wahl der Seltenen Erd-Konstituenten variieren lässt, werden die RCo_2 -Verbindungen oft als Modellsub-

stanzen zum Studium des Metamagnetismus angesehen und sind deshalb in den letzten Jahrzehnten theoretisch und experimentell intensiv untersucht worden [GRA01].

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Studium der magnetischen Eigenschaften der $R\text{Co}_2$ Laves Phasen durch Messung magnetischer Hyperfeinwechselwirkungen. Dieser Begriff beschreibt die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten von Kernzuständen und Magnetfeldern, die auf diese Kerne einwirken. Die starken magnetischen Hyperfeinfelder in ferromagnetischen Metallen werden in den meisten Fällen hauptsächlich durch die Spinpolarisation der s -Leitungselektronen hervorgerufen, die mit der Austauschkopplung in solchen Systemen einhergeht. Die Messung von Hyperfeinfeldern liefert deshalb Informationen über die Austauschwechselwirkungen, die zu spontaner magnetischer Ordnung führen. Im Falle der $R\text{Co}_2$ -Verbindungen sind unter anderem Einblicke in die relativen Stärken der $3d$ - $3d$ -, $4f$ - $4f$ - und der $3d$ - $4f$ - Kopplungen zu erwarten.

Besondere Aufmerksamkeit bei der theoretischen und experimentellen Untersuchung der $R\text{Co}_2$ -Verbindungen ist in der Vergangenheit der Frage nach der Ordnung der magnetischen Phasenübergänge gewidmet worden. Die von Bloch et al. [BLO75] auf der Grundlage des Konzeptes von Wohlfahrt und Rhodes entwickelte Theorie metamagnetischer Phasenübergänge führt auf eine Korrelation zwischen der Ordnungstemperatur und der Ordnung des Phasenübergangs. Danach erwartet man für Ordnungstemperaturen unterhalb von etwa 250 K Phasenübergänge 1. Ordnung, für höhere Ordnungstemperaturen Phasenübergänge 2. Ordnung. Bis auf zwei Ausnahmen wird die Bloch'sche Theorie durch die experimentellen Befunde bestätigt: Mit verschiedenen experimentellen Methoden sind für $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Sm}$ Übergänge 2. Ordnung, für $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ Übergänge 1. Ordnung beobachtet worden. Die Ausnahmen bilden PrCo_2 und NdCo_2 , denen man bislang aufgrund experimenteller Daten im Widerspruch zur Bloch'schen Theorie Übergänge 2. Ordnung zugeschrieben hat.

Im Hinblick auf die Kontroverse um PrCo_2 und NdCo_2 ist im Rahmen dieser Arbeit eine detaillierte Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Hyperfeinfelder in allen $R\text{Co}_2$ -Verbindungen mit Ausnahme von TmCo_2 durchgeführt worden. Da die magnetischen Hyperfeinfelder ein direktes Maß der Magnetisierung der Verbindung darstellen, gibt deren Temperaturabhängigkeit mit hoher Genauigkeit Aufschluss über die Ordnung der magnetischen Phasenübergänge. Es gibt eine Vielzahl von experimentellen Verfahren zur Bestimmung

Einleitung

elektrischer und magnetischer Hyperfeinwechselwirkungen wie etwa die Mössbauer-Spektroskopie, die kernmagnetische Resonanz, die Tieftemperatur-Kernorientierung und andere. In dieser Arbeit ist die Methode der gestörten γ - γ -Winkelkorrelation (im Englischen: Perturbed Angular Correlation - PAC) eingesetzt worden, die eine Beobachtung der Kernspinpräzession infolge der Hyperfeinwechselwirkung ermöglicht. Das Verfahren verwendet radioaktive Sondenkerne, bei deren Zerfall Kaskaden zweier aufeinander folgender γ -Quanten emittiert werden und besteht in der zeitlich differentiellen Messung der Anisotropie der Koinzidenz-Zählrate dieser beiden γ -Quanten. Die PAC-Methode erfordert immer die Dotierung der zu untersuchenden Substanzen mit geeigneten radioaktiven Sondenatomen. Die Probenherstellung ist deshalb im Allgemeinen deutlich aufwendiger als bei anderen hyperfeinspektroskopischen Verfahren, die mit stabilen Kernen arbeiten. Zu den Vorteilen der PAC-Methode zählen die geringe Konzentration der Sondenatome ($\leq 10^{-6}$) und die Temperaturunabhängigkeit der Anisotropie und damit der Größe des Mess-Effektes. In der vorliegenden Arbeit ist die Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ eingesetzt worden, in deren Zerfall eine für zeitlich differentielle PAC-Messungen besonders günstige γ - γ -Kaskade auftritt. Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

In Kapitel 1 werden Grundzüge des Magnetismus metallischer und intermetallischer Verbindungen vorgestellt. Insbesondere wird die oben erwähnte Theorie des itineranten Magnetismus in Anlehnung an das Konzept der Autoren Wohlfahrt und Rhodes ausführlich diskutiert. Kapitel 2 gibt eine Einführung in die speziellen Eigenschaften der $R\text{Co}_2$ -Verbindungen. Eine besondere Betonung liegt dabei auf der Theorie der magnetischen Phasenübergänge, die in der Arbeit von Wohlfahrt und Rhodes beschrieben werden können. Kapitel 3 gibt eine kurze Abhandlung der hier verwendeten PAC-Methode. Die Darstellung und Interpretation der Messergebnisse erfolgt in Kapitel 4.

Kapitel 1:

Einige Grundbegriffe des Magnetismus in Metallen und intermetallischen Verbindungen

Spontane magnetische Ordnung unterhalb einer kritischen Temperatur wird nur in wenigen reinen Metallen beobachtet: In der Gruppe der $3d$ -Übergangsmetalle sind Fe, Co und Ni Ferromagnete mit paralleler Ausrichtung der atomaren magnetischen Momente, Mn und Cr sind Antiferromagnete mit antiparalleler Spin-Orientierung. Bei der Gruppe der $4f$ -Elemente oder Seltenen Erden findet man komplizierte periodische Spinstrukturen, die durch gleichzeitige Wirkung von Austauschkopplung und Kristallfeldwechselwirkung verursacht werden.

Magnetische Ordnung ist die Konsequenz einer Wechselwirkung zwischen den atomaren magnetischen Momenten, die die Momente gegen die thermische Fluktuation zueinander auszurichten versucht. Der erste Versuch einer qualitativen Beschreibung magnetischer Ordnung geht zurück auf P. Weiss, der 1907 das sogenannte Molekularfeld-Modell formulierte. Dabei ging Weiss von der Annahme aus, dass sich ein Ferromagnet wie ein Paramagnet verhält, dessen Magnetisierung M nach der Langevin'schen Theorie durch die Beziehung

$$M = Ng\mu_B JB_J \left(\frac{gJ\mu_B H_0}{k_B T} \right) \quad (1-1)$$

gegeben ist. Dabei ist $g\mu_B J$ das atomare magnetische Moment, N die Zahl der Atome und $B_J(x)$ die Brioullin-Funktion zum Gesamtdrehimpuls J . Ferromagnetische Ordnung entsteht nach Weiss dadurch, dass zusätzlich zum äußeren Magnetfeld H_0 ein fiktives uniformes Magnetfeld, das sogenannte Molekularfeld, wirksam ist, von dem Weiss annimmt, dass es zur herrschenden Magnetisierung M proportional ist:

$$H_{eff} = \lambda M \quad (1-2)$$

Dabei bezeichnet λ eine temperaturunabhängige Molekularfeldkonstante. Wenn das äußere Feld H_0 hinreichend klein gegen das Molekularfeld ist, wird die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung durch den Ausdruck

$$M = Ng\mu_B JB_J \left(\frac{g\mu_B J \lambda M}{k_B T} \right) \quad (1-3)$$

gegeben. Die Proportionalität zwischen Magnetisierung und Molekularfeld stellt also eine positive Rückkopplung dar. Deshalb führt dieser Ansatz zwangsläufig zum Auftreten spontaner magnetischer Ordnung unterhalb einer durch die Molekularfeldkonstanten bestimmten kritischen Temperatur, der sogenannten Curie Temperatur T_C . Die Magnetisierung als Funktion der Temperatur ergibt sich aus den selbstkonsistenten Lösungen der Gleichungen 1-2 und 1-3. Ein Beispiel für ein graphisches Verfahren zur Lösung dieses Problems wird in Kapitel 2.3 bei der Diskussion des Magnetisierungsprozesses der RCO_2 -Verbindungen besprochen.

Das Weiss'sche Molekularfeldmodell liefert zwar eine erfolgreiche Beschreibung spontaner magnetischer Ordnung, ist aber nicht in der Lage, den physikalischen Ursprung des Molekularfeldes zu erklären. Experimente haben bald nach Erscheinen der Weiss'schen Theorie gezeigt, dass der Begriff „Molekularfeld“ für eine unbekannte Wechselwirkung stehen muss, denn man konnte nachweisen, dass in Ferromagneten keine klassischen Magnetfelder der erforderlichen Stärke existieren. Der für den Ferromagnetismus verantwortliche Mechanismus konnte im Jahre 1928 von Heisenberg geklärt werden, der zeigte, dass das Pauli-Prinzip zu einem Energie-Unterschied zwischen paralleler und anti-paralleler Einstellung zweier Spins führt, die sich durch den Heisenberg-Operator

$$H_{Heis} = -2J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1-4)$$

ausdrücken lässt. J_{12} ist das Austauschintegral, das die Coulombwechselwirkung der beiden Elektronen mit Spin S_1 und S_2 beschreibt. Für $J_{12} > 0$ wird parallele Spineinstellung bevorzugt (ferromagnetische Kopplung), für $J_{12} < 0$ liegt anti-ferromagnetische Kopplung vor.

Im Rahmen dieser Arbeit werden intermetallische Verbindungen von Seltenen Erden und $3d$ -Übergangselementen untersucht. Damit koexistieren in diesen Verbindungen die beiden extremen Formen magnetischer Kopplung, die indirekte

Kopplung über die sogenannte RKKY Wechselwirkung in den Metallen der Seltenen Erden und die direkte Kopplung durch Band-Überlapp bei den $3d$ -Elementen. Im Folgenden sollen die Grundzüge dieser verschiedenen Kopplungsarten erläutert werden. Der Magnetismus der itineranten $3d$ -Elektronen, insbesondere der Metamagnetismus, steht im Mittelpunkt dieser Arbeit. Der Diskussion der entsprechenden theoretischen Grundlagen wird deshalb weit mehr Raum gegeben.

1.1 Die indirekte RKKY Wechselwirkung der 4f-Elemente

Die Atome der Seltenen Erden haben die Elektronenkonfiguration $(4f)^n(5s)^2(5p)^6(5d)^1(6s)^2$, sie sind also gekennzeichnet durch die nur teilweise gefüllte $4f$ -Schale, die ein magnetisches Moment hervorruft. Für die 3^+ -Ionen mit der Konfiguration $(4f)^n(5s)^2(5p)^6$ ergibt sich der Grundzustandsterm durch Anwendung der Hund'schen Regel. Danach führt das sukzessive Auffüllen der $4f$ -Schale zuerst zu einem Anwachsen des Spins von $S = 0$ für La bis auf $S = 7/2$ bei Gd (halbgefüllte $4f$ -Schale), und dann - wieder in Schritten von $1/2$ - zu einer Abnahme auf $S = 0$ für Lu. Da der Spin S im Gegensatz zum Operator des Gesamtdrehimpulses J keine Konstante der Bewegung ist, betrachtet man in der Regel den Wert der Projektion $(g-1)J$ von S auf J [GEN62]. Bahndrehimpuls L und Spin S koppeln bei den leichten Seltenen Erden (La bis Eu) im Grundzustand antiparallel ($J = L - S$), bei den schweren Seltenen Erden (Gd bis Lu) addieren sie sich ($J = L + S$) (Russel-Saunders-Kopplung). Das magnetische Moment berechnet sich gemäß $g_J\mu_B J$, wobei g_J den Landé'schen g -Faktor beschreibt. Aus Suszeptibilitätsmessungen folgt, dass die effektiven magnetischen Momente in der paramagnetischen Phase der Seltenen Erden in sehr guter Näherung mit den berechneten Werten für die 3^+ -Ionen übereinstimmen. Daraus kann man folgern, dass die $5d$ - und $6s$ -Valenzelektronen in den Metallen nicht an den Atomen lokalisiert bleiben, sondern sich als Leitungselektronen quasi-frei durch den Kristall bewegen. Die Übereinstimmung zeigt auch, dass der Gesamtdrehimpuls J der $4f$ -Schale eine gute Quantenzahl bleibt. Dies ist die Folge der wirksamen Abschirmung der $4f$ -Schale durch die weiter außen gelegenen $5s$ - und $5p$ -Elektronen. Es erscheint deshalb sinnvoll, die Seltenen Erd-Metalle als ein Gitter von 3^+ -Ionen mit starken lokalisierten Momente zu betrachten, das in einen See von Leitungselektronen eingetaucht ist.

Man kann ausschließen, dass die magnetische Ordnung der Seltenen Erden durch direkten Austausch der $4f$ -Elektronen hervorgerufen wird. Der Radius der $4f$ -Schale beträgt etwa $0,35 \text{ \AA}$, der interatomare Abstand in den Metallen liegt bei $3,5 \text{ \AA}$. Infolgedessen hat die Austauschkonstante für den direkten f - f -Austausch, die im Wesentlichen durch den Überlapp der $4f$ -Wellenfunktionen bestimmt wird, nicht die erforderliche Größe, um die magnetischen Momente gegen die thermische Energie zu ordnen.

Von entscheidender Bedeutung für den Ferromagnetismus der Seltenen Erden ist die Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den lokalisierten $4f$ -Elektronen. Der Austausch zwischen einem $4f$ -Spin und den Leitungselektronen erzeugt im Leitungsbandes eine zur Spinprojektion $(g-1)J$ proportionale Spin-Polarisation $\bar{\rho}(0)_\uparrow - \bar{\rho}(0)_\downarrow$, die von weiter entfernten $4f$ -Spins wahrgenommen wird und so zu einer indirekten Kopplung zwischen den $4f$ -Elektronen führt. Diese Art einer indirekten Kopplung ist erstmals von Ruderman und Kittel für den Fall der Wechselwirkung zwischen Kernspins und Leitungselektronen diskutiert worden und später von Kasuya und Yosida für den Fall der Seltenen Erden berechnet worden [RUD54, KAS56, YOS57]. Die RKKY Kopplung ist langreichweitig und oszillierend im Vorzeichen. Diese Eigenschaften erklären - zusammen mit der Kristallfeldwechselwirkung - die bei den Seltenen Erden beobachteten periodischen Spinstrukturen.

1.2 Itineranter Magnetismus der 3d-Elemente

Im Gegensatz zu den $4f$ - haben die $3d$ -Wellenfunktionen eine große räumliche Ausdehnung und die Orbitale benachbarter Atome überlappen. Es bildet sich das $3d$ -Band. Die Elektronen, welche die magnetischen Eigenschaften der Übergangsmetalle bestimmen, sind delokalisiert. Die $3d$ -Schale ist starken inhomogenen Feldern benachbarter Ionen, den sogenannten Kristallfeldern, ausgesetzt. Anders als bei den $4f$ -Metallen führt dies zu einer Aufhebung der LS -Kopplung. Die Zustände lassen sich nicht mehr durch den Operator des Gesamtdrehimpulses J beschreiben. Im Kristall ist der Bahndrehimpuls L keine Konstante der Bewegung mehr und die L_z -Komponente mittelt sich zu Null. Diesen Effekt bezeichnet man als „Löschung des Bahndrehimpulses“.

Der nicht-lokale Charakter der $3d$ -Elektronen bei den Übergangsmetallen führt zum Bandmagnetismus, der nun besprochen wird:

Ein erstes Modell zur Beschreibung des Bandmagnetismus entwickelte Stoner [STO38]. Die Elektronen werden als freies Elektronengas behandelt und man findet Kriterien für das Einsetzen spontaner magnetischer Ordnung. Die wesentlichen Aussagen dieser Theorie werden im Folgenden skizziert:

Die große positive Austauschwechselwirkung U der direkt miteinander wechselwirkenden $3d$ -Elektronen kann zu einer Differenz in der Anzahl der Elektronen mit aufwärts n_\uparrow und abwärts gerichtetem Spin n_\downarrow führen. Es tritt bevorzugt parallele Spinausrichtung auf (vgl. Gleichung 1-4). Als Folge davon bildet sich ein magnetisches Moment μ_{3d} im $3d$ -Band, das zu dieser Differenz proportional ist: $\mu_{3d} \sim (n_\uparrow - n_\downarrow)$. Die Besetzungszahldifferenz $(n_\uparrow - n_\downarrow)$ ist temperaturabhängig. Daher nimmt das magnetische Moment der $3d$ -Bandes μ_{3d} von seinem Sättigungswert für $T \rightarrow 0$ mit steigender Temperatur ab.

Eine spontane Aufspaltung des $3d$ -Bandes in zwei Teilbänder mit aufwärts und abwärts gerichtetem Spin erfolgt dann, wenn der Energiegewinn durch die Austauschwechselwirkung U den Aufwand an kinetischer Energie zur Umbesetzung der Teilbänder übersteigt. Dies wird durch eine hohe Zustandsdichte $n(E_F)$ der Elektronen an der Fermigrenze E_F begünstigt. In diesem Fall reichen kleine Änderungen der kinetischen Energien aus, um eine große Anzahl an Elektronen umzubesetzen. Mit dem sogenannten Stoner-Kriterium lassen sich Übergangsmetalle oder Verbindungen von Übergangsmetallen in zwei Gruppen einteilen: die Pauli-Paramagnete, für die gilt $U \cdot n(E_F) < 1$ und die Ferromagnete mit $U \cdot n(E_F) > 1$. Bei den $3d$ -Übergangsmetallen Fe, Ni und Co ist das Stoner-Kriterium erfüllt und es tritt spontane magnetische Ordnung auf.

In einer Erweiterung der Stoner-Theorie formulierten Wohlfahrt und Rhodes allgemeinere Bedingungen für das Auftreten magnetischer Ordnung in itineranten Systemen [WOH62]. Grundlage dieser Betrachtungen ist eine formale Entwicklung der magnetischen freien Energie $F(M, T)$ der delokalisierten Elektronen in Potenzen der Magnetisierung M . Neben dem im Stoner-Modell beschreibbaren Ferro- und Paramagnetismus sagt die Stoner-Wohlfahrt-Rhodes-Theorie (SWR-Theorie) eine weitere Form magnetischer Ordnung voraus: den sogenannten Metamagnetismus itineranter Elektronen (MMIE). Unter MMIE versteht man den Übergang eines Paramagneten von einem niedrig in einen hoch magnetisierten Zustand bei einem kritischen Feld H_C . Metamagnetismus tritt dann auf, wenn die Verbindung gerade an der Grenze zum Einsetzen ferromagnetischer Ordnung steht und gleichzeitig die Zustandsdichte $n(E)$ in der Nähe der Fermigrenze E_F

eine große positive Krümmung hat. Paramagnete mit dieser Eigenschaft zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit im Verlauf der Suszeptibilität mit einem Maximum bei einer Temperatur T_{max} .

Eine formale Herleitung der hier erwähnten Anforderungen an die Form der Bandstruktur soll nun besprochen werden. Es wird sich dabei auf d -Bänder beschränkt. Nur diese liefern aufgrund ihrer hohen Zustandsdichte $n(E_F)$ die notwendige Voraussetzung zum Einsetzen magnetischer Ordnung.

Weiterhin kann man im Rahmen der SWR-Theorie Aussagen über die Ordnungen der korrespondierenden magnetischen Phasenübergänge treffen. Man unterscheidet zwischen Phasenübergängen 1. und 2. Ordnung. Im ersten Fall verschwindet die Magnetisierung M von tiefen Temperaturen kommend diskontinuierlich am kritischen Punkt T_C , im zweiten Fall geht M mit Annäherung an die Phasengrenze T_C kontinuierlich gegen Null.

Shimizu [SHI81] diskutiert in Anlehnung an Wohlfahrt und Rhodes den Magnetismus itineranter Systeme. Als Grundlage dazu dient eine Landau-Entwicklung der magnetischen freien Energie $F(M_d, T)$ des d -Bandes in Potenzen der Magnetisierung M_d :

$$F(M_d, T) = \frac{a_1(T)}{2} M_d^2 + \frac{a_3(T)}{4} M_d^4 + \frac{a_5(T)}{6} M_d^6 + \dots - M_d H_x \quad (1-5)$$

M_d ist die Magnetisierung des d -Bandes pro Volumen und H_x ein auf das d -Band einwirkendes Feld. Die Magnetisierungskurve $M_d(H)$ gewinnt man über die magnetische Zustandsgleichung für M und H :

$$H(M_d, T) = \frac{d}{dM_d} F(M_d, T) = a_1(T) M_d + a_3(T) M_d^3 + a_5(T) M_d^5 \quad (1-6)$$

Für die Suszeptibilität $\chi(T, H)$ ($\chi = dM/dH$) erhält man aus Gleichung 1-6 folgende Beziehung [YAM93]:

$$\chi(T, H = 0) = \frac{1}{a_1(T)} \quad (1-7)$$

$a_1(T)$ ist das Inverse der paramagnetischen Suszeptibilität $\chi(T, H = 0)$. Die Landau-Koeffizienten a_1 , a_3 und a_5 werden durch die Eigenschaften der Bandstruktur in der Nähe der Fermigrenze E_F bestimmt und für die Hauptbeiträge zu a_1 und a_3 findet man [SHI81]:

$$\begin{aligned}
 a_1(T) &= \frac{1}{2\mu_B^2 n(E_F)} (1 - Un(E_F) + \alpha T^2 + \dots) \\
 \text{mit } \alpha &= \frac{\pi^2 k_B^2}{6} (v_1^2 - v_2^2) \quad \text{und} \\
 a_3(T) &= \frac{1}{2\mu_B^2 n(E_F)} + \dots \\
 \text{mit } \gamma &= \frac{1}{24\mu_B^2 n(E_F)^2} (3v_1^2 - v_2^2) + \dots
 \end{aligned} \tag{1-8}$$

Die Parameter v_i ergeben sich aus dem Verlauf Zustandsdichte $n(E)$ an der Fermigrenze und deren n -ten Ableitungen $n^{(n)}(E_F)$:

$$v_n = \frac{n^{(n)}(E_F)}{n(E_F)} \tag{1-9}$$

Im SWR-Modell des itineranten Magnetismus werden die Parameter aus Gleichung 1-9 als konstant angenommen. Die Temperaturabhängigkeit der Landau-Koeffizienten $a_i(T)$ wird durch die sogenannten Fermi-Integrale bestimmt. Diese beschreiben mit Hilfe der Fermi-Verteilungsfunktionen die Besetzungen n_\uparrow und n_\downarrow der Teilbänder mit aufwärts und abwärts gerichteten Spins. Eine formale Entwicklung der Fermi-Integrale in geraden Potenzen der Temperatur führt dann zu der in Gleichung 1-8 gezeigten Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten $a_i(T)$ [SHI81].

Im Fall spontaner magnetischer Ordnung ist die Magnetisierung $M_d = \mu_B (n_\uparrow - n_\downarrow)$ für $T \rightarrow 0$ maximal. Die Abnahme der Besetzungszahldifferenz und damit der Magnetisierung M_d mit steigender Temperatur wird im Rahmen der SWR-Theorie durch temperaturinduzierte Spin-Flips bzw. Stoner-Anregungen verursacht. Mit Stoner-Anregungen allein sind jedoch nicht alle Effekte berücksichtigt. Es gibt außerdem noch Spinwellenanregungen und Spin-Fluktuationen.

Kollektive Spinwellenanregungen bestimmen zusätzlich zu den Spin-Flips die Variation der Magnetisierung im Bereich tiefer Temperaturen. Die Spinwellen-Moden zerfallen aufgrund ihrer gegenseitigen Wechselwirkungen zu hohen Temperaturen. Mit Annäherung an die kritische Temperatur T_C nimmt der Einfluss von Spin-Fluktuationen zu. Die Beiträge der einzelnen Effekte zur Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung werden ausführlich von Shimizu diskutiert [SHI81]. Bis heute gibt es keine geschlossene Theorie des itineranten Magnetismus, die alle diese Einflüsse berücksichtigt. In der in diesem Kapitel diskutierten SWR-Theorie wird die Variation der Magnetisierung M_d mit der Temperatur ausschließlich von Stoner-Anregungen hervorgerufen. Die resultierende Abhängigkeit der Landau-Koeffizienten $a_i(T)$ vom Verlauf der Bandstruktur in der Nähe der Fermigrenze E_F und insbesondere deren Einfluss auf die Ordnung der magnetischen Phasenübergänge soll nun erörtert werden.

In Gleichung 1-8 erkennt man, dass $a_1(T)$ dann ein negatives Vorzeichen hat, wenn das Stoner-Kriterium $U \cdot n(E_F) > 1$ erfüllt ist. Gilt weiterhin $a_3(T) > 0$ so tritt, bei der kritischen Temperatur T_C spontane ferromagnetische Ordnung auf. An T_C divergiert die paramagnetische Suszeptibilität $\chi(T, H = 0)$ (vgl. Gleichung 1-7) und es gilt:

$$a_1(T_C) = 0 \tag{1-10}$$

Oberhalb von T_C gilt $a_1(T) > 0$ und die Verbindung ist paramagnetisch. An T_C wechselt $a_1(T)$ folglich sein Vorzeichen und die geordnete ferromagnetische Phase wird erreicht. Der korrespondierende magnetische Phasenübergang ist kontinuierlich.

Dies sind die magnetischen Eigenschaften eines itineranten Systems, die bereits in der einfachen Stoner-Theorie beschreibbar sind. Im weiteren Verlauf werden Formen magnetischer Ordnung diskutiert, die ausschließlich in der SWR-Theorie auftreten:

An Gleichung 1-8 lässt sich ablesen, dass der Landau-Koeffizient $a_3(T)$ negativ ist, wenn die Krümmung der Zustandsdichte $n(E)$ in der Umgebung der Fermienergie hinreichend groß und positiv ist: $v_2 > 3 v_1^2$. Diese Bedingung liegt, wie man später sehen wird (vgl. Kapitel 2.2), bei der Verbindung YCo_2 vor [GRA01]. Außerdem ist bei YCo_2 das Stoner-Kriterium nicht erfüllt ($U \cdot n(E_F) < 1$), so dass $a_1(T = 0)$ ein positives Vorzeichen hat. Gilt $a_3 < 0$, ist der

Parameter α ($\alpha \propto \nu_1^2 - \nu_2$) aus Gleichung 1-8 negativ. $a_1(T)$ wird daher mit steigender Temperatur zunächst kleiner und wächst bei hohen Temperaturen aufgrund von Beiträgen höherer Potenzen von T wieder an [BLO75, DUC99]. Die paramagnetische Suszeptibilität $\chi(T, H = 0)$ durchläuft ein Maximum bei einer Temperatur T_{max} . Es soll nun der Fall $a_1 > 0$, $a_3 < 0$ und $a_5 > 0$ ausführlich besprochen werden:

Mit der freien Energie $F(M_d, T)$ (Gleichung 1-5) und der Magnetisierungskurve $M_d(H)$ (Gleichung 1-6) lassen sich die magnetischen Eigenschaften des d -Bandes einfach beschreiben [SHI81, YAM93]:

$F(M_d, T)$ hat ein lokales Minimum bei $M_d = 0$. Notwendige Bedingung für das Auftreten eines weiteren lokalen Minimums bei einem von Null verschiedenen Wert $M_d \neq 0$ ist:

$$0 < \frac{a_1 a_5}{a_3^2} < \frac{1}{4} \quad (1-11)$$

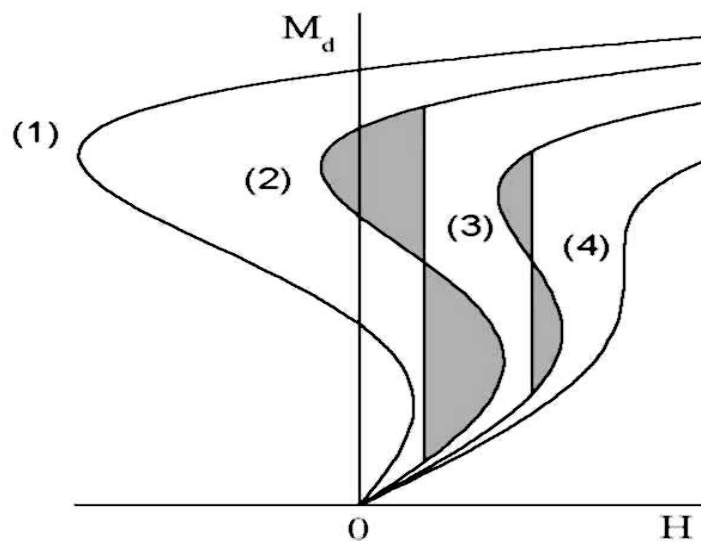
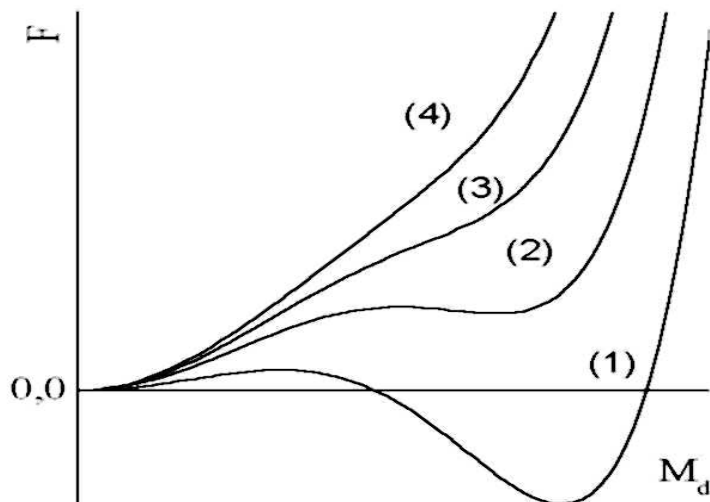
Gilt weiterhin die Ungleichung

$$0 < \frac{a_1 a_5}{a_3^2} < \frac{3}{16}, \quad (1-12)$$

liegt das Minimum bei negativen Werten von $F(M_d, T)$. Diese Situation ist in Abbildung 1.1, oben, Kurve (1) dargestellt. Abbildung 1.1, unten, Kurve (1) zeigt den korrespondierenden Verlauf der Magnetisierung M_d als Funktion von H . Bei $H = 0$ tritt spontane magnetische Ordnung auf und es liegt der magnetisierte Zustand vor. Der magnetische Phasenübergang ist 1. Ordnung und temperaturinduziert [SHI81]. Gleichung 1-12 wird daher auch als verallgemeinertes Stoner-Kriterium bezeichnet. Für

$$\frac{3}{16} < \frac{a_1 a_5}{a_3^2} < \frac{1}{4}, \quad (1-13)$$

liegt das Minimum der freien Energie im Bereich positiver Werte von $F(M_d, T)$ (Abbildung 1.1, oben, Kurve (2)). Der metastabile Zustand kann jedoch durch ein



- (1): $0 < a_1 \cdot a_5 / a_3^2 < 3/16$
 (2): $3/16 < a_1 \cdot a_5 / a_3^2 < 1/4$
 (3): $1/4 < a_1 \cdot a_5 / a_3^2 < 9/20$
 (4): $9/20 < a_1 \cdot a_5 / a_3^2$

Abbildung 1.1: Die magnetische freie Energie $F(M_d, T)$ des d -Bandes (Gleichung 1-5) als Funktion der Magnetisierung M_d für verschiedene Werte des Produktes der Landau-Koeffizienten $a_1 \cdot a_5 / a_3^2$ (oben) und die korrespondierende Magnetisierung $M_d(H)$ (Gleichung 1-6) in Abhängigkeit des Feldes H (unten)

sogenanntes kritisches Feld H_C stabilisiert werden. $M_d(H)$ (Abbildung 1.1, unten, Kurve (2)) verläuft S-förmig. Bei dem Wert H_C steigt die Magnetisierung diskontinuierlich an. Der magnetische Phasenübergang ist 1. Ordnung und feldinduziert. Das kritische Feld H_C teilt die in Abbildung 1.1 grau eingezeichneten Gebiete in Flächen gleichen Inhalts [CYR79].

Tatsächlich verläuft $M_d(H)$ über einen weiten Bereich S-förmig. Gilt für das Produkt der Entwicklungskoeffizienten

$$\frac{1}{4} < \frac{a_1 a_5}{a_3^2} < \frac{9}{20} \quad (1-14)$$

hat die magnetische freie Energie $F(M_d, T)$ kein lokales Minimum für von Null verschiedene Werte der Magnetisierung M_d (vgl. Abbildung 1.1, oben, Kurve (3)). Dennoch lässt sich mit einem kritischen Feld H_C der hoch magnetisierte Zustand stabilisieren (vgl. Abbildung 1.1, unten, Kurve (3)) [SHI81, SHI82]. Ab

$$\frac{9}{20} < \frac{a_1 a_5}{a_3^2} \quad (1-15)$$

verläuft $M_d(H)$ streng monoton steigend (Abbildung 1.1, unten, Kurve (4)) und das d -Band verhält sich wie ein Paramagnet.

Nach Gleichung 1-13 und 1-14 gilt für den Wertebereich des Produktes, innerhalb dessen metamagnetische Übergänge stattfinden können:

$$\frac{3}{16} < \frac{a_1 a_5}{a_3^2} < \frac{9}{20} \quad (1-16)$$

Für diesen Fall zeigt Abbildung 1.2 die Magnetisierung $M_d(H)$ des d -Bandes als Funktion des Feldes H . Anhand von $M_d(H)$ soll der metamagnetische Übergang in Anlehnung an die Berechnungen von Shimizu [SHI82] nun diskutiert werden:

Shimizu definiert insgesamt drei Werte für die kritischen Felder. Es gilt $H_{C1} < H_C < H_{C2}$. Innerhalb des von H_{C1} und H_{C2} begrenzten Intervalls ist $M_d(H)$ eine dreiwertige Funktion von H (gestricheltes Kurvenstück in Abbildung 1.2). Dies hat zur Folge, dass man im Verlauf von $M_d(H)$ eine Hysterese beobachtet.

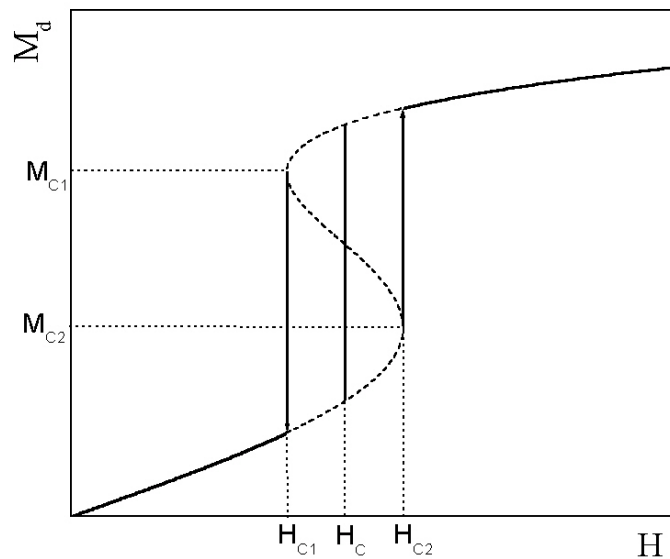


Abbildung 1.2: Magnetisierung M_d des d -Bandes als Funktion des Feldes H . H_{C1} , H_C und H_{C2} bezeichnen die von Shimizu [SHI82] definierten drei kritischen Felder. Die zu H_{C1} und H_{C2} korrespondierenden Magnetisierungen $M_{C1}(H_{C1})$ und $M_{C2}(H_{C2})$ geben den kleinsten Wert des Momentes im ferromagnetischen bzw. den größten Wert im paramagnetischen Zustand an.

Am Punkt H_C liegt der Gleichgewichtszustand vor und die freien Energien $F(M_d, T)$ für den induzierten paramagnetischen und ferromagnetischen Zustand nehmen den gleichen Wert an. Die zu H_{C1} und H_{C2} korrespondierenden Werte $M_{C1}(H_{C1})$ und $M_{C2}(H_{C2})$ bezeichnen den kleinsten Wert $M_d(H)$ im ferromagnetischen bzw. den größten im paramagnetischen Zustand. Für $M_{C1}(H_{C1})$ – lokales Minimum von Gleichung 1-6 – und $M_{C2}(H_{C2})$ – lokales Maximum von Gleichung 1-6 – findet man analytische Ausdrücke:

$$M_{C1,2}^2 = \frac{1}{10a_5} (-3a_3 \pm \sqrt{9a_3^2 - 20a_1a_5}) \quad (1-17)$$

Insbesondere der Wert $M_{C1}(H_{C1})$ ist dabei von großem Interesse. Er ist ein Maß für den Wert des d -Momentes im hoch magnetisierten Zustand.

Für den Fall, dass die Landau-Entwicklungskoeffizienten Gleichung 1-12 erfüllen, tritt spontane magnetische Ordnung ohne äußeres Feld auf. Der Sprung des Momentes bei einem temperaturinduzierten Übergang 1. Ordnung ergibt sich dann aus der Lage des Minimums M_0 der freien Energie $F(M_d, T)$. Aus der Gleichgewichtsbedingung $F(M_d = 0, T = T_C) = F(M_0 \neq 0, T = T_C) = 0$ folgt für das Produkt

Tabelle 1.1: Minimalwerte der Magnetisierungen M_0^2 bzw. M_{C1}^2 im ferromagnetischen Zustand für verschiedene Werte des Produktes der Landau-Koeffizienten $a_1 \cdot a_5 / a_3^2$

$\frac{a_1 a_5}{a_3^2} = \frac{3}{16} \Rightarrow M_0^2 = -\frac{3}{4} \frac{a_3}{a_5}$ bei $H_C = 0$
$\frac{a_1 a_5}{a_3^2} = \frac{1}{4} \Rightarrow M_{C1}^2 = -\frac{1}{2} \frac{a_3}{a_5}$ bei $H_C \neq 0$
$\frac{a_1 a_5}{a_3^2} = \frac{9}{20} \Rightarrow M_{C1}^2 = -\frac{3}{10} \frac{a_3}{a_5}$ bei $H_C \neq 0$ und $H_{C1} = H_C = H_{C2}$

der Entwicklungskoeffizienten an T_C : $a_1 \cdot a_5 / a_3^2 = 3/16$ [SHI82, TOL88]. In Tabelle 1.1 sind die Minimalwerte der Magnetisierungen M_0^2 bzw. M_{C1}^2 im ferromagnetischen Zustand für verschiedene Werte des Produktes der Landau-Koeffizienten $a_1 \cdot a_5 / a_3^2$ angegeben. Interessant ist der Fall $a_1 \cdot a_5 / a_3^2 = 9/20$. Hier ist die Grenze zum Paramagneten erreicht. Die Punkte H_{C1} , H_C und H_{C2} laufen zusammen und die Hysterese verschwindet. Der Wert von M_{C1} gibt den letzten noch beobachtbaren Sprung der $3d$ -Magnetisierung an. In allen drei Fällen wird der Unstetigkeitsprung des Momentes durch den Quotient $-a_3/a_5$ bestimmt und ist unabhängig vom Wert des angelegten Feldes H .

Die Form der Bandstruktur in der Nähe der Fermikante E_F bestimmt über die Entwicklungsparameter $a_i(T)$ und deren Temperaturabhängigkeit die Unstetigkeitsamplitude $M_d(H)$ am Übergang von der para- in die ferromagnetische Phase.

1.3 Magnetische Hyperfeinfelder in metallischen Wirtsgittern

Die magnetische Hyperfeinwechselwirkung bezeichnet die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment eines Kerns und einem auf den Kern einwirkenden Magnetfeld (vgl. Kapitel 3.2.2). Im Rahmen dieser Arbeit ist die Wechselwirkung mit magnetischen Hyperfeinfeldern von Interesse, die im Inneren magnetisch geordneter Metalle auftreten und die deshalb oft auch als „Innere Magnetfelder“ bezeichnet werden. Solche Inneren Felder sind erstmals von Samoilov et al. [SAM59] beobachtet worden. Diese Autoren haben entdeckt, dass die Kerne diamagnetischer Gold-Atome in ferromagnetischem Eisen einem Magnetfeld von

der Größenordnung von 10^5 Tesla ausgesetzt sind. Die systematische Untersuchung des Phänomens hat gezeigt, dass diese magnetischen Hyperfeinfelder in ferromagnetischen Wirten in der Mehrzahl der Fälle durch eine Spinpolarisation der Elektronen hervorgerufen werden. Ausnahmen sind die $4f$ -Elemente oder Seltenen Erden, bei denen das magnetische Hyperfeinfeld B_{hf} durch den Bahndrehimpuls der nicht abgeschlossenen $4f$ -Schale dominiert wird.

Die Spinpolarisation ist die Folge der Austauschwechselwirkungen des ferromagnetischen Wirts. Messungen magnetischer Hyperfeinfelder mit den Methoden der nuklearen Festkörperphysik liefern folglich Informationen über die Kopplungen, die zur magnetischen Ordnung der Wirtsgitter führen.

Für die Inneren Felder in Ferromagneten sind einzig die s -Elektronen von Bedeutung, denn nur sie haben eine nicht verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort und können direkt mit dem Kernspin wechselwirken. Die Wechselwirkung wird über den Fermi-Kontakt-Term H_{Fk} beschrieben:

$$H_{Fk} = -\left(\frac{16}{3}\pi\mu_B \cdot (\bar{\rho}_\uparrow(0) - \bar{\rho}_\downarrow(0))\right) \cdot g\mu_N \frac{\vec{I}}{\hbar} \quad (1-18)$$

$\bar{\rho}(0)_\uparrow - \bar{\rho}(0)_\downarrow$, die Spindichte der s -Elektronen am Kernort, koppelt an das Dipolmoment des Kernes.

Man kennt im Wesentlichen drei Mechanismen, die zu einer endlichen s -Elektronen-Spindichte führen [SHR68]:

Die Spinpolarisation der Leitungselektronen (CEP) des magnetischen Wirtes, die Polarisation der Elektronenhülle der Sonde durch lokalisierte Momente, die sogenannte Core-Polarisation, und die Überlapp-Polarisation, welche dann zum Tragen kommt, wenn das Fremdatom einen größeren metallischen Radius hat als die Atome des Wirtes.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Radioisotop ^{111}Cd als nukleare Sonde verwendet (siehe Kapitel 3.3). Überlapp-Polarisation kann man für diesen Fall ausschließen. Das durch die Spinpolarisation hervorgerufene magnetische Hyperfeinfeld B_{hf} ist proportional zum magnetischen Hyperfeinfeld B_{ns} eines Elektrons im ns -Zustand des freien Atoms und der Spinpolarisation p der s -Leitungselektronen [SHR68]:

$$B_{CEP} = pB_{ns} \quad (1-19)$$

p hängt sowohl von den Eigenschaften des Wirtes als auch von der Sonde ab. Mit einer Sonde als Fremdatom wird ein Störpotential in das Wirtsgitter eingebracht. Als Folge davon erfahren die spinpolarisierten Elektronen unterschiedlich hohe Streupotentiale und die unterschiedlichen Spinorientierungen werden verschieden stark gestreut. Daraus ergibt sich eine empfindliche Abhängigkeit des Hyperfeinfeldes von der Elektronenkonfiguration des Sondenatoms. Für einen festen ferromagnetischen Wirt zeigt das magnetische Hyperfeinfeld deshalb eine charakteristische Variation mit der Ordnungszahl des Fremdatoms [RAO79], die sich im Rahmen des Daniel-Friedel-Modells erklären lässt [FRI58].

Neben der Polarisierung der Leitungselektronen durch den Wirt kann ein an der Sonde lokalisiertes magnetisches Moment zu einer Polarisierung der s -Elektronen an ihrem Kernort beitragen. Notwendige Bedingung für das Auftreten von Core-Polarisation ist die Existenz einer nicht abgeschlossenen d - bzw. f -Schale des Sondenatoms. Aufgrund der Austauschwechselwirkung hat das resultierende magnetische Moment eine polarisierende Wirkung auf die s -Schalen.

Bei dem PAC-Kern ^{111}Cd handelt es sich um ein sp -Fremdatom mit einer abgeschlossenen Elektronenschale. Der einzige zu erwartende Beitrag zum magnetischen Hyperfeinfeld B_{hf} kommt daher von der vom ferromagnetischen Wirt verursachten Polarisierung des Leitungsbandes.

Wichtige Informationen über die einzelnen Beiträge zum magnetischen Hyperfeinfeld B_{hf} liefert die experimentelle Bestimmung des Sättigungswertes $B_{hf}(0)$ für $T \rightarrow 0$:

In den reinen Übergangsmetallen Fe, Co und Ni erzeugt der Überlapp des spinpolarisierten d -Bandes mit den delokalisierten s -Elektronen eine Spin-Polarisierung der s -Elektronen. Experimentell ermittelte Werte von $B_{hf}(0)$ erweisen sich als annähernd proportional zum induzierenden $3d$ -Moment [RAO79, KRA 83].

Bei den $4f$ -Metallen werden die s -Leitungselektronen durch Wechselwirkung mit den hybridisierten $5d$ - $4f$ -Elektronen polarisiert [BRO91]. Der experimentell ermittelte Trend des Sättigungswertes des magnetischen Hyperfeinfeldes verläuft hier in erster Näherung linear mit $(g-1)J$ [FOR85].

Bei den in dieser Arbeit untersuchten $R\text{Co}_2$ -Verbindungen tragen sowohl das lokalisierte $4f$ - als auch das itinerante $3d$ -Moment in einem komplizierten Wechselspiel zur Spinpolarisierung des Leitungsbandes bei (vgl. Kapitel 2.2). Ein Ziel ist es daher, das Verhältnis dieser Beiträge experimentell zu bestimmen. Zur Abschätzung des $4f$ -Beitrages zur Spindichte des Leitungsbandes wurden Mes-

sungen an einigen RNi_2 -Verbindungen durchgeführt. Bei RNi_2 erwartet keinen $3d$ -Beitrag zur Spinpolarisation.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$:

Bei reinem $4f$ -Magnetismus von Seltenen Erden oder Verbindungen mit Seltenen Erden lässt sich $B_{hf}(T)$ in erster Näherung gut mit dem Molekularfeld-Modell lokalisierter Spins beschreiben [FOR85, FOR01, MÜE01, PRE02]. Außer bei Verbindungen mit der Seltenen Erde Gd ($L = 0$) beobachtet man Abweichungen von $B_{hf}(T)$ vom dem theoretisch erwarteten Verlauf im reinen Molekularfeld-Modell. Diese Abweichungen sind auf Einflüsse von Kristallfeldwechselwirkungen zurückzuführen (KFW). Unter dem Begriff KFW versteht man die elektrostatische Wechselwirkung der Ionen des Kristallgitters mit den Elektronenzuständen [YOS98]. Ähnlich wie im Fall der elektrischen Quadrupolwechselwirkung (vgl. Kapitel 3.2.1) wechselwirken die elektrostatischen Potentiale der Ionen mit den Multipolmomenten ($L \neq 0$) der Ladungsverteilungen der Elektronen. Dadurch wird die $(2J + 1)$ -fache Entartung des spektroskopischen Grundzustandes von R aufgehoben und der Erwartungswert des Gesamtdrehimpulses J reduziert. Kristallfeldwechselwirkungen beeinflussen sowohl die Größe des Sättigungswertes des magnetischen Hyperfeinfeldes als auch dessen Temperaturabhängigkeit.

Ein systematisches Studium von Kristallfeldwechselwirkungen mit der PAC-Methode findet sich bei [PRE02]. Hier wurde die zu den RCo_2 -Verbindungen strukturell isomorphe Reihe der $4f$ -Magnete RA_2 mit der nuklearen Sonde ^{111}Cd studiert.

Bei $3d$ -Magneten lässt sich der Verlauf des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ annähernd mit dem Stoner-Modell wiedergeben. Abbildung 1.3 zeigt vergleichend $B_{hf}(T)/B_{hf}(0)$ von ^{111}Cd in Gd ($4f$ -Magnet) und Co ($3d$ -Magnet) in Abhängigkeit von T/T_C [FOR02]. Die durchgezogene und die gestrichelte Linie stellen den theoretischen Gang der Magnetisierung im Molekularfeld lokalisierter Spins ($S = 7/2$ für Gd) bzw. in der Stoner-Theorie des freien Elektronengases des freien Elektronengases dar. Die experimentell ermittelten Trends von $B_{hf}(T)$ von $^{111}\text{Cd}:\text{Gd}$ bzw. $^{111}\text{Cd}:\text{Co}$ weichen deutlich voneinander ab. Mit einer Untersuchung von $B_{hf}(T)$ kann man folglich beide Grenzfälle spontaner magnetischer Ordnung voneinander unterscheiden. Eine systematische Untersuchung von $B_{hf}(T)$ in den Systemen $^{111}\text{Cd}:RNi_2$ und $^{111}\text{Cd}:RCo_2$ -Verbindungen sollte daher in erster Näherung Hinweise darauf geben, welche Form des Magnetismus dominiert.

Wie bereits in Kapitel 1.2 erläutert, gibt es insbesondere im Fall des $3d$ -

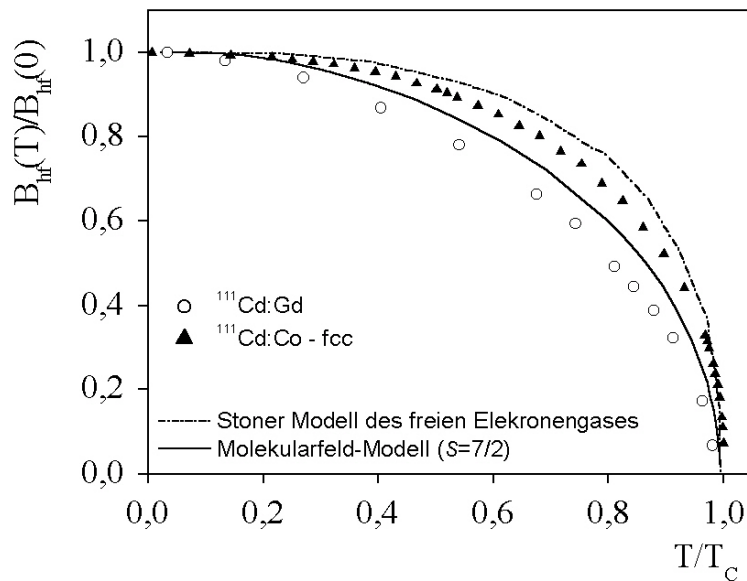


Abbildung 1.3: Die normierten magnetischen Hyperfeinfelder $B_{hf}(T)/B_{hf}(0)$ von ^{111}Cd im 4*f*-Magnet Gd bzw. 3*d*-Magnet Co als Funktion von T/T_C [FOR02]. Zum Vergleich sind die Magnetisierungen M dargestellt, wie sie sich im Molekularfeld-Modell lokalisierter Spins für $S=7/2$ sowie im Stoner-Modell des freien Elektronengases ergeben.

Magnetismus bisher keine geschlossene Theorie, die alle für die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung verantwortlichen Effekte, wie Spin-Wellen-Anregungen, Spin-Flips und Spin-Fluktuationen berücksichtigt.

Von besonderem Interesse ist das asymptotische bzw. kritische Gebiet in der Nähe der kritischen Temperatur T_C , wo sich die Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes mit der Theorie der statischen kritischen Exponenten [HOH89, YEO93, AHA00] vergleichen lässt. Innerhalb dieser Theorie kann man physikalische Größen wie die z.B. die Magnetisierung M oder die Suszeptibilität χ im asymptotischen Gebiet mit einem Potenzgesetz als Funktion der reduzierten Temperatur t beschreiben. t ist wie folgt definiert:

$$t = \frac{T_C - T}{T_C} \quad (1-20)$$

Der Parameter t beschreibt die relativen Abweichungen der Temperatur T von T_C . Der statische kritische Exponent β der Magnetisierung M lässt sich mit Methoden der nuklearen Festkörperphysik mittels folgender Gleichung bestimmen

[HOH89]:

$$\frac{B_{hf}(T)}{B_{hf}(0)} = A \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^\beta = At^\beta \quad (1-21)$$

Theoretisch kann man β im Rahmen verschiedener Modelle zur Beschreibung magnetischer Ordnung, wie z.B. dem Ising-Modell oder dem Heisenbergmodell, berechnen [HOH89, YEO92]. Der statische kritische Exponent β ist universell und im Gegensatz zur Ordnungstemperatur T_C unabhängig von der Natur der lokalen Wechselwirkung. Der Hamiltonoperator des Modells, die Dimensionalität des Raumes und die Symmetrie des Ordnungsparameters bestimmen die sogenannte Universalitätsklasse mit wohldefinierten kritischen Exponenten [HOH89, YEO93]. Typische experimentell ermittelte Werte von β liegen im Bereich von $\beta = 0,3 - 0,4$ [HOH89].

Kapitel 2:

Eigenschaften der $R\text{Co}_2$ -Verbindungen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die $R\text{Co}_2$ -Verbindungen. Eine zusammenfassende Darstellung bezüglich der Eigenschaften von $R\text{Co}_2$ findet sich in den Artikeln von Gratz et al. [GRA01] und Duc et al. [DUC99].

Die RM_2 -Verbindungen ($M = \text{Fe}, \text{Ni}$ und Co) haben in erster Näherung die gleiche Kristallstruktur. Die Bandstruktur variiert mit dem Verbindungspartner M . Dies hat direkte Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften des d -Bandes (vgl. Kapitel 1.2). Bei den Metamagneten $R\text{Co}_2$ bestimmt dies die Ordnung der magnetischen Phasenübergänge.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird zunächst die Kristallstruktur der $R\text{Co}_2$ -Verbindungen besprochen. Danach folgt ein Überblick über ihre magnetischen Eigenschaften. Es schließt sich eine Diskussion des Metamagnetismus der $R\text{Co}_2$ -Verbindungen unter Anwendung der Stoner-Wohlfahrt-Rhodes-Theorie (SWR-Theorie) und den daraus ableitbaren Ordnungen der magnetischen Phasenübergänge an. Den Abschluss dieses Kapitels bildet eine Übersicht über die bislang in der Literatur vertretenen Ansichten über die Ordnung der magnetischen Phasenübergänge bei den $R\text{Co}_2$ -Verbindungen.

2.1 Die Kristallstruktur der $R\text{Co}_2$ -Verbindungen

Die Verbindungen $R\text{Co}_2$ kristallisieren in der kubisch flächenzentrierten C15 Laves Phase des Strukturtyps MgCu_2 (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$) [IAN79]. Die Seltenen Erden R bilden ein Untergitter (Typ: Diamantstruktur). Die Co-Atome sind als gleichförmige Tetraeder innerhalb des Diamantgitters angeordnet (siehe Abbildung 2.1).

Im Gitter gibt es zwei kristallographisch nicht-äquivalente Plätze: die $8a$ -Position des R -Atoms und die $16d$ -Position des Co-Atoms. Der experimentell ermittelte Gitterparameter a variiert als Folge der Lanthanidenkontraktion

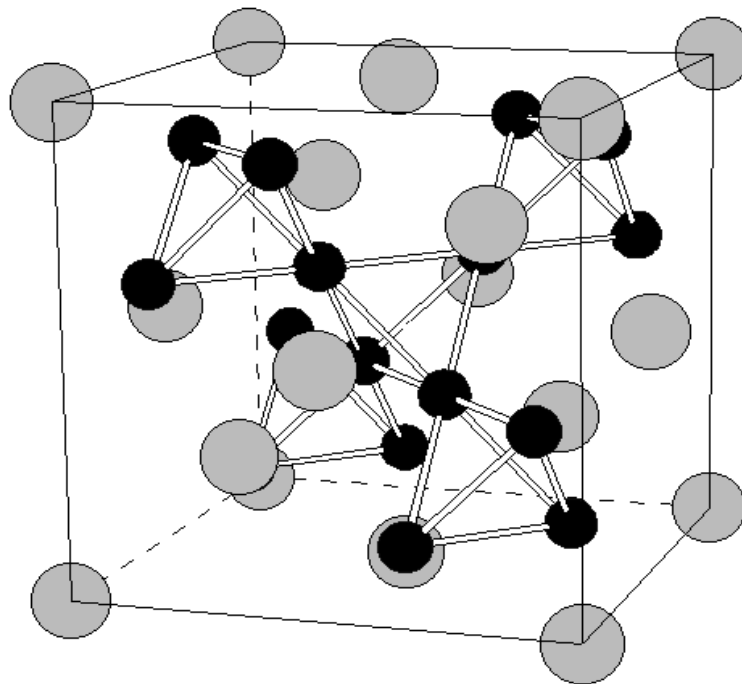


Abbildung 2.1: Einheitszelle der kubischen C15 Laves Phase: Grau: R -Atome; Schwarz: Co -Atome

zwischen $7,309 \text{ \AA}$ für PrCo_2 und $7,135 \text{ \AA}$ für TmCo_2 [BUR90].

Im Modell der dichtesten Kugelpackung beträgt das ideale ionische Radienverhältnis R_R/R_{Co} der Atome in der C15-Struktur 1,225. Innerhalb der $R\text{Co}_2$ -Reihe liegt dieses zwischen 1,24 und 1,26 und weicht vom idealen Verhältnis ab. Trotzdem lassen sich die $R\text{Co}_2$ phasenrein in der C15 Struktur herstellen. Röntgenbeugungsmessungen an pseudobinären Verbindungen $R(\text{Co}_{1-x}\text{T}_x)$ zeigen, dass neben dem Radienverhältnis die Konzentration der Leitungselektronen die Struktur der $R\text{Co}_2$ -Verbindungen bestimmt [GRA01].

Gratz [GRA01] berichtet über chemische Unordnung in den C15 Laves Phasen $R\text{Co}_2$. Indizien dafür liefert die experimentelle Beobachtung, dass zur Herstellung phasenreiner Verbindungen ein stöchiometrischer Überschuss an Seltener Erde nötig ist. Günstige Einwaagen der Substituenten liegen in einem Bereich von 1:1,88 bis 1:1,95. Der Überschuss an Seltener Erde wird nicht mit einem Abdampfen von R während des Schmelzens in Zusammenhang gebracht, sondern mit der Vermutung, dass einige R -Atome den Gitterplatz des Übergangsmetalls Co besetzen.

2.2 Magnetische Eigenschaften der $R\text{Co}_2$ -Verbindungen

Wie in Kapitel 1 besprochen, treten in reinen Metallen zwei unterschiedliche Formen magnetischer Ordnung auf:

4*f*-Magnetismus innerhalb der Lanthaniden-Reihe und Bandmagnetismus bei den 3*d*-Übergangsmetallen Fe, Ni und Co.

Bei den RM_2 -Verbindungen ($M = \text{Fe}, \text{Co}$ oder Ni) findet man beide Arten des Magnetismus je nach Verbindungspartner M mehr oder weniger stark ausgeprägt vor. Die einfache C15 Struktur erlaubt es, das Gitter in zwei magnetische Untergitter aufzuteilen. Im allgemeinsten Ansatz zur Beschreibung der Koexistenz des lokalisierten 4*f*- und des itineranten 3*d*-Momentes betrachtet man die 4*f*-4*f*- und die 3*d*-3*d*-Wechselwirkung innerhalb des R - bzw. des M -Untergitters und die 4*f*-3*d* Kopplung der Untergitter [BLO70]. Die magnetischen Eigenschaften kann man ausgehend von den YM_2 -Verbindungen sehr gut beschreiben:

In Kapitel 1.2 wurde das Stoner-Wohlfahrt-Rhodes-Modell (SWR-Modell) des itineranten Magnetismus vorgestellt. Nach dieser Theorie kann in einem itineranten System abhängig von der Bandstruktur Para-, Ferro- und Metamagnetismus auftreten. Für den experimentellen Test der Theorie wünscht man sich eine Klasse von vergleichbaren Verbindungen, bei denen die Bandstruktur alle drei Formen des Magnetismus zulässt. Dies ist bei den C15 Laves Phasen YM_2 gegeben. Sie decken abhängig vom Übergangsmetall M das ganze Spektrum der Bandmagneten ab [CYR79, YAM84, YAM88]:

Bei YM_2 hybridisiert das schmale 3*d*-Band des Übergangsmetalls mit dem energetisch höher liegenden 4*d*-Band, was zu einem Bereich positiver Krümmung der Zustandsdichte $n(E)$ führt [GIG83, GRA01]. Dies ist eine der beiden notwendigen Voraussetzung für das Auftreten von Metamagnetismus. Die Lage der Fermienergie E_F ist nun der Parameter, der darüber entscheidet, ob bei den YM_2 -Verbindungen Para-, Ferro- oder Metamagnetismus auftritt.

Im Fall von YNi_2 befindet sich die Fermigrenze E_F in einem Gebiet niedriger Zustandsdichte und das Stoner-Kriterium ist mit $U \cdot n(E_F) = 0,21$ nicht erfüllt [YAM84, YAM88]. YNi_2 ist ein Pauli-Paramagnet, dessen Suszeptibilität kaum Variation mit der Temperatur zeigt.

Bei der C15 Laves Phase YFe_2 ist die Zustandsdichte $n(E_F)$ sehr groß und das Stoner-Kriterium erfüllt: $U \cdot n(E_F) = 2,6$. Die Verbindung ist ein starker itineranter Ferromagnet mit einer Curie-Temperatur von $T_C = 540$ K.

Der interessanteste Fall liegt bei YCo_2 vor. Mit $U \cdot n(E_F) = 0,9$ befindet sich

die Verbindung gerade an der Grenze zum Einsetzen spontaner magnetischer Ordnung. Damit ist die zweite notwendige Bedingung für das Auftreten von Metamagnetismus erfüllt. YCo_2 ist ein Pauli-verstärkter Paramagnet, dessen paramagnetische Suszeptibilität eine starke Temperaturabhängigkeit zeigt (vgl. Kapitel 1.2).

Unter Beibehaltung der Kristallstruktur der C15 Laves Phase lässt sich Y durch eine magnetische Seltene Erde R ersetzen. Durch diese Substitution erhält man einen Magneten mit am Gitterplatz von R lokalisierten Spins und einem M -Untergitter, dessen magnetische Eigenschaften von der Bandstruktur bestimmt werden. Betrachtet man die resultierenden Ordnungstemperaturen T_C der RM_2 -Verbindungen, lassen sich erste Aussagen über den Einfluss der einzelnen Momente auf das Gesamtmoment treffen:

An T_C erreicht die thermische Energie gerade den Wert der Austauschenergie (vgl. Kapitel 1.1). Für T_C als direktes Maß für die Größe der Austauschwechselwirkung gilt bei Verbindungen mit Seltenen Erden [WAL73, CYR79]:

$$T_C \propto (g-1)^2 J(J+1) \quad (2-1)$$

Γ ist die Austauschkonstante und $(g-1)^2 J(J+1)$ der „de Gennes Faktors“ [GEN62]. In Abbildung 2.2 sind die Ordnungstemperaturen der RM_2 -Verbindungen für die Reihe der Schwere Seltenen Erden gegen $(g-1)^2 J(J+1)$ aufgetragen.

Innerhalb der $R\text{Ni}_2$ -Reihe hat GdNi_2 die größte Ordnungstemperatur ($T_C = 85$ K), die deutlich unter dem Wert von GdFe_2 ($T_C = 782$ K) liegt. Diese Differenz reflektiert den Unterschied der Stärke der indirekten $4f-4f$ - und der direkten $3d-3d$ -Austauschwechselwirkung. Am Ni-Platz entwickelt sich kein Moment und magnetische Ordnung wird allein durch die $4f-4f$ -Wechselwirkung hervorgerufen.

Im Fall von $R\text{Fe}_2$ spielt die $4f-3d$ -Austauschwechselwirkung beim Zustandekommen magnetischer Ordnung eine untergeordnete Rolle und das $3d$ -Moment stabilisiert sich unabhängig vom Molekularfeld der Seltenen Erden. Dies folgt aus dem Auftreten magnetischer Ordnung bei LuFe_2 ($S_{4f} = 0$). Die Werte von T_C sind deshalb deutlich größer, die Variation der Curie Temperatur mit dem $4f$ -Spin ($T_C(\text{LuFe}_2) = 610$ K zu $T_C(\text{GdFe}_2) = 782$ K) jedoch schwächer als bei den Lanthanid- Co_2 -Verbindungen.

Bei $R\text{Co}_2$ variiert T_C linear von TmCo_2 ($T_C \approx 4$ K) bis GdCo_2 ($T_C = 398$ K)

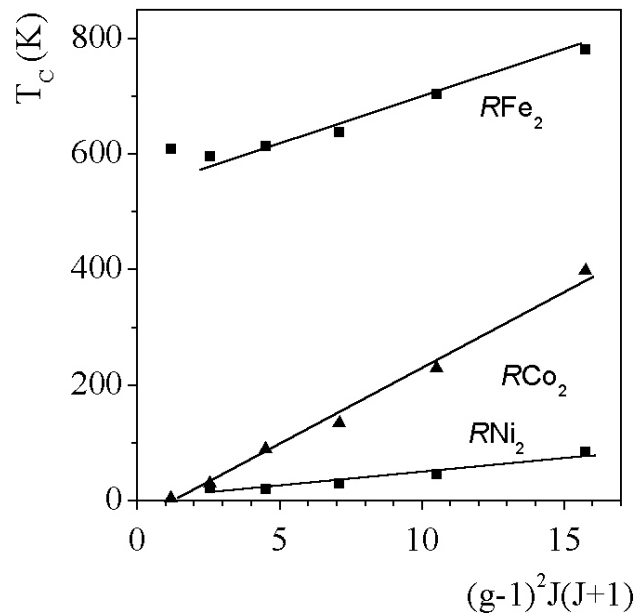


Abbildung 2.2: Die Ordnungstemperaturen T_C der Verbindungen $R\text{Fe}_2$ (■), $R\text{Co}_2$ (▲) und $R\text{Ni}_2$ (●) für die Reihe der Schwere Seltene Erden als Funktion des „de Gennes-Faktors“ $(g-1)^2 J(J+1)$

mit dem „de Gennes-Faktor“ und übersteigt in allen Fällen die Werte von $R\text{Ni}_2$. Dies lässt sich auf das vom $4f$ -Moment induzierte Co $3d$ -Moment zurückführen. Durch systematische Variation der Seltene Erde kann man den Einfluss des Molekularfeldes auf das Co-Moment μ_{Co} untersuchen.

Abbildung 2.3 zeigt die Änderung von μ_{Co} als Funktion des Molekularfeldes der Seltene Erde [GRA01]. Die durchgezogene Linie repräsentiert die von Goto et al. [GOT89] experimentell ermittelte Magnetisierungskurve von YCo_2 . Das Co-Gitter von TmCo_2 befindet sich im niedrig magnetisierten Zustand. Bei einem Feld von 70 T steigt die Magnetisierung sprunghaft an und wächst danach nahezu linear mit dem Molekularfeld.

Bei den $R\text{Co}_2$ -Verbindungen bestimmt die $3d$ - $5d$ Hybridisierung die Koppelung des lokalisierten $4f$ - mit dem itineranten $3d$ -Moment [BRO91, NOR92, YAM88, DUC99]. Wegen der positiven $4f$ - $5d$ -Austauschwechselwirkung sind die $4f$ - und $5d$ -Spins parallel. Das $3d$ - und das $5d$ -Moment koppeln antiparallel. Als Konsequenz stellt sich das $3d$ -Moment antiparallel zum $4f$ -Spin ein. Dies hat zur Folge, dass über die $R\text{Co}_2$ -Reihe bei den leichten Seltene Erden das Co-Moment ferromagnetisch mit dem Gesamtmoment von R ($M_R = g_R \mu_B J_R$) koppelt und bei den schweren Seltene Erden ferrimagnetisch (Hund'sche-Regel).

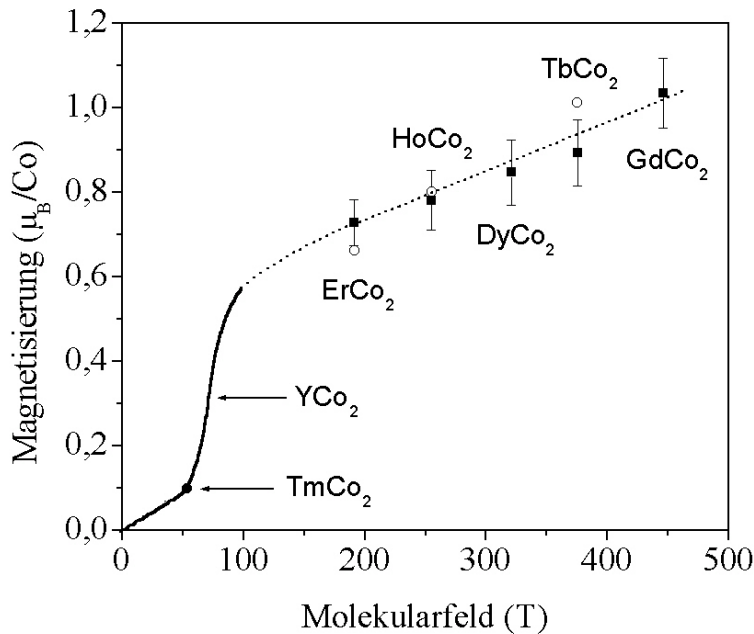


Abbildung 2.3: Die Variation der Magnetisierung des Co-Untergitters mit dem Molekularfeld der Seltenen Erde [GRA01]

2.3 Die Ordnung des magnetischen Phasenüberganges bei den RCO_2 -Verbindungen

Der magnetischen Eigenschaften des Co-Untergitters bei den RCO_2 -Verbindungen bestimmen die Ordnung des magnetischen Phasenübergangs. Bei $GdCo_2$ und $TbCo_2$ geht die Magnetisierung kontinuierlich gegen Null (Phasenübergang 2. Ordnung), bei den Verbindungen $DyCo_2$, $HoCo_2$ und $ErCo_2$ verschwindet sie diskontinuierlich an T_C (Phasenübergang 1. Ordnung) [GRA01].

In Kapitel 1.2 wurden die wesentlichen Elemente der Theorie des itineranten Magnetismus dargestellt. Danach bestimmt das Produkt der Landaukoeffizienten $a_1 \cdot a_5 / a_3^2$ die magnetischen Eigenschaften des d -Bandes. In Tabelle 2.1 sind zusammenfassend die Bedingungen für das Auftreten von Ferro-, Meta- und Paramagnetismus aufgelistet. Für die Landau-Entwicklungskoeffizienten gilt weiterhin $a_1 > 0$, $a_3 < 0$ und $a_5 > 0$. Diese Situation liegt bei der Verbindung YCo_2 vor [YAM93, KHM00]. Mit Hilfe der Ergebnisse aus Tabelle 2.1 soll nun die Ordnung der magnetischen Phasenübergänge bei den RCO_2 -Verbindungen diskutiert werden.

Ein negativer Entwicklungskoeffizient a_3 ist notwendige Bedingung für ei-

Tabelle 2.1: Bedingungen für das Auftreten von Ferro- Meta- und Paramagnetismus bei einem Bandmagneten mit freier Energie $F(M_d, T)$ aus Gleichung 1-5. Für die Entwicklungskoeffizienten gilt: $a_1 > 0$, $a_3 < 0$ und $a_5 > 0$.

$0 < a_1 \cdot a_5 / a_3^2 < 3/16$	<p>Ferromagnet</p> <p>Minimum von $F(M_d, T)$ bei $M_0 \neq 0$, $F(M_0, T) < 0$</p> <p>$M_d(H)$ verläuft S-förmig</p> <p>magnetische Ordnung ohne äußeres Feld, i.e. $H_C = 0$</p> <p>temperaturinduzierter Phasenübergang 1. Ordnung an T_C</p>
$3/16 < a_1 \cdot a_5 / a_3^2 < 1/4$	<p>Metamagnet</p> <p>Minimum von $F(M_d, T)$ bei $M_0 \neq 0$, $F(M_0, T) > 0$</p> <p>$M_d(H)$ verläuft S-förmig</p> <p>metamagnetischer Übergang bei $H_C \neq 0$</p> <p>feldinduzierter Phasenübergang 1. Ordnung bei $H_C \neq 0$</p>
$1/4 < a_1 \cdot a_5 / a_3^2 < 9/20$	<p>Metamagnet</p> <p>kein Minimum von $F(M_d, T)$</p> <p>$M_d(H)$ verläuft S-förmig</p> <p>metamagnetischer Übergang bei $H_C \neq 0$</p> <p>feldinduzierter Phasenübergang 1. Ordnung bei $H_C \neq 0$</p>
$9/20 < a_1 \cdot a_5 / a_3^2$	<p>Paramagnet</p> <p>kein Minimum von $F(M_d, T)$</p> <p>$M_d(H)$ streng monoton steigend</p> <p>Co-Untergitter magnetisiert stetig</p>

nen metamagnetischen Phasenübergang. Beim Paramagneten YCo_2 konnte dieser bei einem kritischen Feld H_C von 70 T und einer Temperatur von 4,2 K experimentell nachgewiesen werden. Oberhalb einer Temperatur von ca. 100 K verliert die Verbindung ihre metamagnetischen Eigenschaften und die Magnetisierung $M_d(H)$ als Funktion des Feldes H verläuft kontinuierlich [GOT94, DUC99].

Bei den $R\text{Co}_2$ -Magneten induziert das Molekularfeld der Seltenen Erde den hoch magnetisierten Zustand des $3d$ -Bandes (vgl. Abbildung 2.3). Die magnetische freie Energie aus Gleichung 1-5 wird dann durch den Beitrag des

4*f*-Momentes und des 4*f*-3*d* Austauschfeldes modifiziert [INO82]:

Die Wechselwirkung der beiden magnetischen Untergitter wird im Rahmen des *s-d* Modells beschrieben [BLO75]. Es gelten folgende Annahmen:

Die RCo₂-Magnete haben über die gesamte Reihe die Bandstruktur der YCo₂-Verbindung. Diese bestimmt die magnetischen Eigenschaften des Co-Gitters. Die lokalisierten 4*f*-Momente koppeln mit ihren Freie-Ionen Werten M_R über den Term $\lambda_{4f-3d} \mathbf{M}_R \cdot \mathbf{M}_d$ an den effektiven Co-Spin. Im Folgenden bezeichnen die Symbole λ_{4f-4f} bzw. λ_{4f-3d} die Molekularfeldkonstanten der 4*f*-Momente im *R*-Untergitter bzw. die Austauschkopplungskonstante der beiden Untergitter. Für die freie Energie ergibt sich:

$$F(M_d, M_R) = F_{3d} + F_{4f} - \lambda_{4f-3d} \vec{M}_R \cdot \vec{M}_d \quad (2-2)$$

F_{3d} ist die freie Energie des Co-Untergitters aus Gleichung 1-5 und F_{4f} die freie Energie der lokalisierten 4*f*-Momente im effektiven Feld $\lambda_{4f-3d} M_d + \lambda_{4f-4f} M_R$. Der letzte Term in Gleichung 2-2 beschreibt die Wechselwirkung der beiden Momente. Inoue und Shimizu [INO82] entwickelten die freie Energie aus Gleichung 2-2 in Potenzen der Gesamtmagnetisierung M :

$$\begin{aligned} F(M, T) = & \frac{1}{2} a_1 M_d^2 + \frac{1}{4} a_3 M_d^4 + \frac{1}{6} a_5 M_d^6 + \dots \\ & \frac{1}{2} b_1 M_R^2 + \frac{1}{4} b_3 M_R^4 + \frac{1}{6} b_5 M_R^6 + \dots - \lambda_{4f-3d} \vec{M}_R \cdot \vec{M}_d = \\ & \frac{1}{2} c_1 M^2 + \frac{1}{4} c_3 M^4 + \frac{1}{6} c_5 M^6 + \dots \end{aligned} \quad (2-3)$$

Die neuen Landau-Entwicklungskoeffizienten $c_i(T)$ bestimmen sich aus den Koeffizienten $b_i(T)$ des 4*f*-Gitters und denen des 3*d*-Bandes (vgl. Gleichung 1-5). Die Beiträge von $b_i(T)$ zu $c_i(T)$ sind stets positiv. Nach der Entwicklung von Inoue und Shimizu gibt es folglich in einem reinen 4*f*-System nur kontinuierliche Phasenübergänge.

Im Modell itineranter Elektronen kann ein negativer Entwicklungskoeffizient $a_3(T)$ auftreten, so dass aufgrund der Koexistenz beider Momente $c_3(T)$ insgesamt negativ wird. Es sind weiterhin Übergänge 1. Ordnung möglich, die ausschließlich auf die magnetischen Eigenschaften des Co-Untergitters zurückzuführen

ren sind. Dies lässt sich anhand des Magnetisierungsprozesses bei den $R\text{Co}_2$ -Verbindungen verdeutlichen, der im Folgenden in Anlehnung an die qualitative Darstellung von Cyrot et al. diskutiert wird [CYR79]:

Die Magnetisierung M_R des R -Untergitters im effektiven Feld $H_{\text{eff}}^R = \lambda_{4f-4f} M_R + \lambda_{4f-3d} M_d$ pro Formeleinheit ist durch eine Brioullin-Funktion $B_J(x)$ gegeben (vgl. Gleichung 1-3):

$$M_R = g_J \mu_B J B_J \left(\frac{g_J \mu_B J_R}{kT} H_{\text{eff}}^R \right) \quad (2-4)$$

Die Magnetisierung des $3d$ -Bandes erhält man mit den Werten für die Landau-Entwicklungskoeffizienten aus Gleichung 1-6. In Abbildung 2.4 ist der Verlauf der Magnetisierung M_d und M_R in der M_d - M_R -Ebene dargestellt.

Die Kurven (1)-(3) zeigen die $3d$ -Magnetisierung als Funktion des Molekularfeldes von R für verschiedene Werte der Koeffizienten $a_i(T)$. Für (1) wurden metamagnetische Eigenschaften des Co-Untergitters angenommen (vgl. Tabelle 2.1). Von (1) nach (2) wird a_1 kleiner. a_3 wird größer, bleibt aber immer noch negativ. Dies führt zu einem Sinken der Sättigungsmagnetisierung des Co-Untergitters. Bei Kurve (3) ist a_3 positiv. Die Verläufe (A) bis (E) repräsentieren den Gang der R -Magnetisierung als Funktion von M_d bei einer jeweils festen Temperatur T . Sie nimmt von (A) nach (E) ab.

Die Kurven (1) und (A) haben nur einen gemeinsamen Punkt: $M_R = M_d = 0$. Es liegt die paramagnetische Phase vor. Mit sinkender Temperatur schneidet der Verlauf der $4f$ -Magnetisierung (Kurve B) an T_C Kurve (1). Sowohl M_R als auch M_d und damit auch die Gesamtmagnetisierung M ändern sich unstetig. Ähnliches gilt für Kurve (2): Obwohl M_d nicht mehr S -förmig verläuft, sind, außer der trivialen, gemeinsame Lösungen bei von Null verschiedenen Werten der Magnetisierungen der beiden Untergitter möglich. Erst für positive Werte des Entwicklungskoeffizienten a_3 ist dies ausgeschlossen. Magnetische Ordnung setzt in diesem Fall dann ein, wenn die Steigungen beider Magnetisierungsverläufe am Punkt $M_R = M_d = 0$ identisch sind (Kurve (3) und Kurve (D)). Der Phasenübergang ist 2. Ordnung.

Oberhalb von 100 K verliert YCo_2 seine metamagnetischen Eigenschaften (siehe weiter oben). Der Verlauf der Magnetisierung des Co-Untergitters ist folglich eine Funktion der Temperatur. Mit dem experimentellen Verlauf der para-

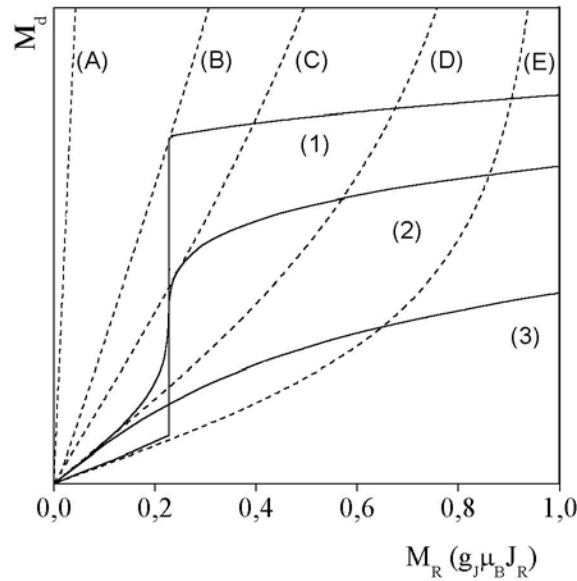


Abbildung 2.4: Die 4f-Magnetisierung (Kurven (A)-(E)) als Funktion von M_d für verschiedene Temperaturen (von (A) nach (E) sinkend) und umgekehrt die Abhängigkeit der 3d-Magnetisierung von M_R für verschiedene Werte der Landau-Koeffizienten a_i (Kurven (1) bis (3)). Die Abbildung illustriert das Zustandekommen spontaner magnetischer Ordnung in Anlehnung an die Betrachtungen von Cyrot et al. [CYR79].

magnetischen Suszeptibilität $\chi(T, H = 0)$ konnten Bloch et al. [BLO75] einen Trend des Entwicklungskoeffizienten $a_3(T)$ bestimmen.

Sie entwickelten die magnetische freie Energie $F(M_d, T)$ des 3d-Bandes bis zur vierten Ordnung in Potenzen von M_d . Für die Temperaturabhängigkeit von $a_3(T)$ berechneten sie:

$$a_3(T) = a_3(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 \right) \quad \text{mit } T_0 = 250 \text{ K} \quad (2-5)$$

Die Temperatur $T_0 = 250 \text{ K}$ aus Gleichung 2-5 berechnet sich aus dem Verlauf der Zustandsdichte in der Nähe der Fermigrenze [BLO75, SHI81]. Bloch et al. verwendeten bei der Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Entwicklungskoeffizienten $a_3(T)$ die Näherung $dN(E_F)/dE = 0$. Demnach liegt die Fermigrenze E_F in der Nähe eines Minimums der Zustandsdichte $n(E)$. Für die Grenztemperatur T_0 ergibt sich nach Bloch [BLO75]:

$$T_0^2 = \frac{6}{\pi^2 k^2} \frac{v_2}{4v_2^2 - v_4} \quad (2-6)$$

In der Näherung von Bloch et al. bestimmt die Zustandsdichte $n(E_F)$ an der Fermienergie E_F und deren zweiten und vierten Ableitungen (Notation vgl. Gleichung 1-9) den Wert von T_0 . Der bei $T = 0$ negative Entwicklungskoeffizient a_3 wechselt sein Vorzeichen bei einer Temperatur $T_0 = 250$ K.

Ähnliche Ergebnisse erzielten Inoue und Shimizu [INO82]. Im Gegensatz zu Bloch et al. entwickelten sie die freie Energie $F(M, T)$ in Potenzen des Gesamtmoments $M = M_R + M_d$ bis zur sechsten Ordnung (vgl. Gleichung 2-3). Sie konnten zeigen, dass unter Berücksichtigung der positiven $4f$ -Beiträge zu den Landau-Koeffizienten $c_i(T)$ weiterhin ein Vorzeichenwechsel von $c_3(T)$ bei einer Temperatur von ungefähr $T_0 \approx 200$ K stattfindet.

Nach diesen Berechnungen erwartet man bei den $R\text{Co}_2$ -Verbindungen abhängig vom Wert der Ordnungstemperatur T_C Phasenübergänge 1. Ordnung ($T_C < T_0 \Leftrightarrow a_3(T)$ und $c_3(T) < 0$) bzw. Phasenübergänge 2. Ordnung ($T_C > T_0 \Leftrightarrow a_3(T)$ und $c_3(T) > 0$). T_0 kann als Grenztemperatur aufgefasst werden, welche die Gebiete mit Phasenübergängen 1. Ordnung und 2. Ordnung voneinander trennt. Tabelle 2.2 zeigt zusammenfassend die Ordnungstemperaturen T_C der $R\text{Co}_2$ -Verbindungen und die bis heute vorherrschende Meinung über die korrespondierende Ordnung des magnetischen Phasenübergangs [BUR90].

Bei den Verbindungen mit schweren Seltenen Erden wechselt die Ordnung des magnetischen Phasenübergangs von II bei GdCo_2 und TbCo_2 nach I bei DyCo_2 bis einschließlich ErCo_2 . Bei TmCo_2 beobachtet man wieder einen Phasenübergang 2. Ordnung. Hier reicht das Molekularfeld von Tm nicht aus, um das Co-Untergitter in den hoch magnetisierten Zustand zu treiben (vgl. Abbildung 2.3).

Die Ordnungstemperaturen für DyCo_2 , HoCo_2 und ErCo_2 liegen deutlich unterhalb der von Bloch et al. und Inoue et al. [BLO75, INO82] bestimmten Grenztemperatur $T_0 = 200$ K. Die magnetischen Phasenübergänge 1. Ordnungen bei diesen Verbindungen lassen sich mit der Phasengrenze T_0 sehr gut erklären.

Anders verhält es sich bei den Verbindungen $R\text{Co}_2$ mit leichten Seltenen Erden. Bei SmCo_2 beobachtet man einen Phasenübergang 2. Ordnung. Im Fall von PrCo_2 und NdCo_2 ist nach der vorherrschenden Literaturmeinung der magnetische Phasenübergang ebenfalls 2. Ordnung (vgl. Kapitel 2.3.1). Die Ordnungs-

Tabelle 2.2: Ordnungstemperaturen T_C der $R\text{Co}_2$ -Verbindungen und die Ordnung der magnetischen Phasenübergänge [BUR90].

Seltene Erde	$R\text{Co}_2$ T_C (K)	Ordnung des magnetischen Phasenübergangs
Pr	34	II ??
Nd	98	II ??
Sm	204	II
Gd	398	II
Tb	230	II
Dy	135	I
Ho	89	I
Er	30	I
Tm	≈ 4	II

temperaturen T_C der Verbindungen liegen jedoch weit unterhalb von T_0 . Mit den Annahmen im Rahmen des s - d -Modells lassen sich kontinuierliche Phasenübergänge in diesem Temperaturbereich nicht erklären. Bloch et al. [BLO75] weisen auf diese Diskrepanz in ihrem Modell hin. Als mögliche Erklärung führen sie Einflüsse des Kristallfeldes an.

Khmelevskiy und Mohn [KHM00] bestimmten durch eine *ab initio* Bandstrukturrechnung Werte für die Entwicklungskoeffizienten a_i der freien Energie $F(M_d, T = 0)$ aus Gleichung 1-5. Dazu wurde die Form der Bandstruktur des Paramagneten YCo_2 als Grundlage herangezogen und weiterhin die Annahme gemacht, dass diese in guter Näherung mit jener in den $R\text{Co}_2$ -Verbindungen mit magnetischer Seltener Erde R übereinstimmt. Bei den Berechnungen wurde die Größe des Gitterparameters a variiert und die Autoren zeigten, dass dieser den Verlauf der freien Energie $F(M_d, T = 0)$ erheblich beeinflusst und damit die magnetischen Eigenschaften des Co-Untergitters verändert.

Nach den Berechnungen von Khmelevskiy et al. [KHM00] gilt für die Verbindungen PrCo_2 bis einschließlich GdCo_2 für die Entwicklungskoeffizienten $a_i(T = 0)$ Gleichung 1-12. Es handelt sich dann um itinerante Ferromagnete, bei denen bei $T = 0$ ohne äußeres Feld spontane magnetische Ordnung vorliegt (vgl.

Abbildung 1.1 und Tabelle 2.1). Daraus schließen die Autoren, dass bei PrCo_2 und NdCo_2 der magnetische Phasenübergang 2. Ordnung ist. Als Begründung führen sie an, dass bei den zu den $R\text{Co}_2$ - strukturell isomorphen $R\text{Fe}_2$ -Verbindungen der Phasenübergang 2. Ordnung ist [CYR79].

Bei $R\text{Fe}_2$ ist das Stoner-Kriterium erfüllt. Somit gilt $a_1(T) < 0$ für $T < T_C$ (vgl. Gleichung 1-8 und 1-10). Dies ist unter der Voraussetzung $a_3 > 0$ eine weitere hinreichende Bedingung für das Auftreten spontaner magnetischer Ordnung des $3d$ -Bandes [SHI81]. Hier liegt unserer Meinung nach eine andere Situation vor, so dass sich die $R\text{Co}_2$ - und die $R\text{Fe}_2$ -Magnete bezüglich ihres Magnetisierungsprozesses nicht miteinander vergleichen lassen. Shimizu ordnet einem itineranten Magneten für den Fall, dass Gleichung 1-12 erfüllt ist, explizit einen Phasenübergang 1. Ordnung zu [SHI81]. Dies ist konform mit der Landau-Theorie der Phasenübergänge, wo im Fall eines negativen Entwicklungskoeffizienten a_3 der Sprung des Ordnungsparameters stets diskontinuierlich ist [TOL88].

2.3.1 Aktueller experimenteller Stand bezüglich der Ordnung der magnetischen Phasenübergänge bei den $R\text{Co}_2$ -Verbindungen

Innerhalb der Reihe der schweren Seltenen Erden wechselt die Ordnung des magnetischen Phasenübergangs von II bei GdCo_2 und TbCo_2 nach I bei DyCo_2 , HoCo_2 und ErCo_2 . Dies wurde unter anderem durch Messungen des elektrischen Widerstandes [GRA95], der Magnetisierung M [DUC99] als Funktion der Temperatur und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten [MIN76] bestätigt.

Die Aussage, dass sich bei den magnetischen Phasenübergängen der Verbindungen PrCo_2 und NdCo_2 um Übergänge 2. Ordnung handelt, taucht erstmals in den Arbeiten von Givord und Shah [GIV72] und Pourarian [POU74] auf.

Givord und Shah bestimmten die Magnetisierung der $R\text{Co}_2$ -Verbindung als Funktion des äußeren Feldes. Die Verbindungen DyCo_2 , HoCo_2 und ErCo_2 zeigten dabei einen endlichen Sprung der Magnetisierung bei einem kritischen Wert des angelegten Feldes. Dieser wurde bei der Verbindung NdCo_2 nicht beobachtet, woraus die Autoren auf einen magnetischen Phasenübergang 2. Ordnung schließen. Messergebnisse am System NdCo_2 werden nicht gezeigt. Die Aussage, dass PrCo_2 einen Phasenübergang 2. Ordnung zeigt, geht auf die Untersuchungen von Pourarian zurück [POU74]. Bloch et al. [BLO75] zitieren beide eben genannten Arbeiten und entwickelten die in Kapitel 2.3 beschriebene Theorie. Praktisch alle

weiteren Studien bezüglich der magnetischen Ordnungen bei den RCo₂-Verbindungen berufen sich auf die Ergebnisse von Bloch et al. [BLO75].

Aus der thermischen Ausdehnung der Verbindungen PrCo₂ und NdCo₂ folgern Lee und Pourarian Übergänge 2. Ordnungen [LEE76]. Aus einer systematischen Untersuchung der Transportphänomene bei RCo₂ schließen Gratz et al. [GRA95] bei PrCo₂ und NdCo₂ ebenfalls auf Übergänge 2. Ordnung. Duc et al. [DUC93] untersuchten den Wechsel der Ordnung des Übergangs von I nach II bei den pseudo-binären Verbindungen Pr_{1-x}Dy_xCo₂ und Nd_{1-x}Dy_xCo₂. So beobachtet man in beiden Systemen von $x = 1$ bis $x = 0.4$ diskontinuierliche Änderungen im Temperaturverlauf der Magnetisierung an der Stelle T_C . Für $x = 0$ im Fall von Nd_{1-x}Dy_xCo₂ verschwindet nach Aussagen des Autors die Magnetisierung abrupt aber kontinuierlich. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes als Funktion der Temperatur unterstützt diese Beobachtung. Explizite Messergebnisse für PrCo₂, i.e. $x = 0$, werden nicht gezeigt.

Kapitel 3:

Die Methode der gestörten γ - γ -Winkelkorrelationen

Die Methode der gestörten Winkelkorrelation (im Englischen: Perturbed Angular Correlation - PAC) ist ein Verfahren zur Messung von Hyperfeinwechselwirkung, d.h. der Wechselwirkung zwischen den elektromagnetischen Momenten von Kernzuständen und elektromagnetischen Feldern, die auf den Kern einwirken. Erstmals wurde die Methode in der Kernphysik zur Bestimmung der magnetischen Momente angeregter Kernzustände eingesetzt: Dabei beobachtet man die Larmorpräzession von Kernspins in bekannten äußeren magnetischen Feldern.

Aus diesen kernphysikalischen Anfängen hat sich das PAC-Verfahren zu einer Standardmethode der Nuklearen Festkörperphysik entwickelt. Sie gestattet die mikroskopische Untersuchung elektromagnetischer Felder im Inneren von Festkörpern. Die Wechselwirkungen solcher Felder mit den elektromagnetischen Momenten radioaktiver Sondenkernen verursachen eine zeitliche Störung der Winkelkorrelation zweier von der Sonde ausgesandter γ -Quanten. Die Details dieser zeitlichen Störung werden durch Stärke, Symmetrie, Multipolordnung und Zeitverhalten der auf den Kern einwirkenden Felder bestimmt. Ihre Beobachtung liefert deshalb Informationen über Ladungs- und Moment-Verteilungen, die für viele Fragestellungen der Festkörperphysik von großem Wert sind. Die heutigen Anwendungen der PAC-Methode umfassen einen weiten Bereich. Dazu gehören die Struktur von Defekten in Metallen und Halbleitern, kritische Phänomene an Phasenübergängen, atomare Diffusion in Festkörpern, Festkörperreaktionen, Katalyse, magnetische Eigenschaften von dünnen Schichten, u.v.a.

Die Theorie der PAC und die vielfältigen Anwendungen der Methode im Bereich der Festkörperphysik werden ausführlich in [FRA65, SHA92] besprochen. Im Folgenden sollen nur die wesentlichen Elemente der Messmethode skizziert werden.

3.1 Die ungestörte γ - γ -Winkelkorrelation

Kaskaden zweier aufeinanderfolgender γ -Quanten beim Zerfall radioaktiver Kerne zeigen oft das Phänomen einer γ - γ -Winkelkorrelation, das heißt die Emissionswahrscheinlichkeiten der beiden Quanten sind miteinander korreliert. Bei der PAC-Methode verwendet man radioaktive Sondenkerne, die von einem angeregten Zustand über einen Zwischenzustand in einen Endzustand zerfallen. Grundvoraussetzung für die Beobachtung einer zeitlichen Störung der Ausstrahlcharakteristik der beiden γ -Quanten ist eine anisotrope Winkelverteilung der Intensität ihrer Strahlung. Dazu muss ein Zustand, aus dem die Emission erfolgt, polarisiert oder ausgerichtet sein, d.h. seine m -Unterzustände müssen ungleich besetzt sein. Eine ungleiche Besetzung der m -Unterzustände lässt sich durch den koinzidenten Nachweis des den Zustand bevölkernden γ -Quants erzeugen. Aufgrund von Drehimpuls- und Paritätserhaltung genügt die γ -Strahlung des nachfolgenden Zerfalls einer Winkelverteilung.

In Abwesenheit einer Störung des Zustandes durch äußere Felder spricht man von ungestörter Winkelkorrelation. Da diese von großer Bedeutung für das weitere Verständnis der PAC-Methode ist, soll nun deren Zustandekommen anhand des einfachen Beispiels einer 0-1-0 γ - γ -Kaskade veranschaulicht werden (Abbildung 3.1):

Der angeregte Kernzustand mit Spin $I_i = 0$ zerfällt in einer γ - γ -Kaskade über einen Zwischenzustand mit Spin $I = 1$ in den Endzustand mit Spin $I_f = 0$. Die an den Übergängen beteiligten Kernspins lassen nur reine Dipolübergänge zu. Unter folgenden Bedingungen kann nun eine winkelabhängige Intensität der γ -Strahlung beobachtet werden:

Durch Wahl der z -Achse in Nachweisrichtung \mathbf{k}_1 des ersten γ -Quants (γ_1) selektiert man aus einem Ensemble zerfallender Kerne diejenigen Zerfälle, für die gilt: $\Delta m = |m_i - m| = \pm 1$. Aufgrund der Winkelverteilung von γ -Strahlung (Multipolstrahlung) beobachtet man aus Gründen der Drehimpulserhaltung in Richtung der z -Achse keine Übergänge mit $\Delta m = 0$. Durch die Wahl der Quantisierungsachse erzwingt man folglich eine Ungleichbesetzung der m -Unterzustände des Zwischenzustandes I . Dies ist gleichbedeutend mit einer Ausrichtung des Kernspins I relativ zu \mathbf{k}_1 . Die Emissionswahrscheinlichkeit $W(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \theta)$ des in Koinzidenz mit γ_1 nachgewiesenen zweiten γ -Quants (γ_2) in Richtung von \mathbf{k}_2 ist dann eine Funk-

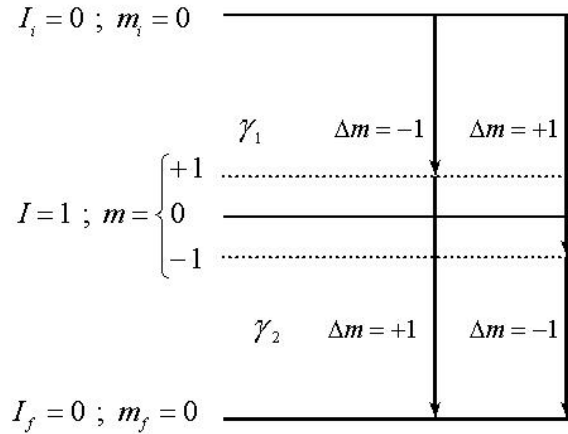


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer 0-1-0 γ - γ -Kaskade. Die m -Unterzustände des Zwischenniveaus $I = 1$ sind energetisch entartet und nur aus Gründen der besseren Übersicht getrennt dargestellt.

tion des Winkels θ zwischen \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 . Die Winkelkorrelationsfunktion $W(k_1, k_2, \theta)$ lautet für den allgemeinen Fall:

$$W(\bar{k}_1, \bar{k}_2, \theta) = 1 + \sum_{k=2, k_{\text{gerade}}}^{k_{\text{max}}} A_{kk} P_{kk}(\cos \theta)$$

$$P_{kk}(\cos(\theta)) \equiv \text{Legendre - Polynome} \quad (3-1)$$

mit $k_{\text{max}} = \min(2I, l_1 + l_1', l_2 + l_2')$

Die Korrelationskoeffizienten A_{kk} werden vom Kernspin I des Zwischenniveaus, den Multipolaritäten l_i und l_i' der beteiligten Strahlung und deren Mischungsverhältnis bestimmt. Tabellierte Werte findet man bei [FER65]. Als Konsequenz der Paritätserhaltung elektromagnetischer Wechselwirkung treten in obiger Summe nur gerade Terme von k auf.

3.2 Die Störung der Winkelkorrelation durch statische Hyperfeinwechselwirkungen

Die Energieentartung des Zwischenzustandes wird durch Anwesenheit elektromagnetischer Felder am Sondenort aufgehoben. Im Folgenden werden die sogenannten elektrischen und magnetischen Hyperfeinwechselwirkungen (HFW) und

die daraus resultierenden Aufspaltungen des Zwischenniveaus betrachtet. Von Interesse ist dabei die durch HFW hervorgerufene Zeitabhängigkeit der Winkelkorrelationsfunktion $W(k_1, k_2, \theta)$ aus Gleichung 3-1.

Zwischen der Emission von γ_1 und γ_2 liegt die Lebensdauer τ des Zwischen-niveaus. Während dieser Zeitdauer finden durch die Hyperfeinfelder induzierte Übergänge zwischen den m -Untersuständen statt. Die Besetzung des Zwischenzustandes erfährt dadurch eine zeitliche Änderung. Demzufolge wird auch die γ -Ausstrahlcharakteristik zeitabhängig. Man spricht auch von einer Drehung oder Präzession der Winkelkorrelation.

Für die charakteristische Zeitabhängigkeit der Winkelkorrelationsfunktion findet man für den Fall polykristalliner Proben [FRA65]:

$$W(\bar{k}_1, \bar{k}_2, \theta, t) = 1 + \sum_{k=2, k_{\text{gerade}}}^{k_{\text{max}}} A_{kk} G_{kk}(t) P_{kk}(\cos \theta) \quad (3-2)$$

mit $k_{\text{max}} = \min(2I, l_1 + l_1', l_2 + l_2')$

Für statische Wechselwirkungen lassen sich die in Gleichung 3-2 eingeführten Störungskoeffizienten $G_{kk}(t)$ in einer Fourierreentwicklung in den Frequenzen ω_l und Koeffizienten a_{kl} darstellen:

$$G_{kk}(t) = a_{k0} + \sum_{l=1}^L a_{kl} \exp(i\omega_l t) \quad \text{mit } L = I(2I + 1) \quad (3-3)$$

Die Berechnung der Störungskoeffizienten $G_{kk}(t)$ erfordert im Allgemeinen die Lösung des Eigenwertproblems des Hamiltonoperators H , der die HFW beschreibt. Die Differenzen der Energieeigenwerte liefern die Übergangsenergien $\hbar\omega_l$, die Amplituden a_{kl} ergeben sich aus den Eigenvektoren des Störoperators.

3.2.1 Störungen durch elektrische Quadrupolwechselwirkungen

Bei reiner elektrischer HFW koppelt das Quadrupolmoment Q des Kernzustandes an den Tensor des elektrischen Feldgradienten (EFG):

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 \Phi(0)}{\partial x_i \partial x_j} - \frac{1}{3} \Delta \Phi(0) \delta_{ij} \quad (3-4)$$

$\Phi(0)$ ist das von Ladungen außerhalb des Kernvolumens erzeugte elektrostatische Potential am Kernort. Durch eine Hauptachsentransformation lässt sich der symmetrische, spurfreie Tensor zweiter Stufe auf Diagonalgestalt bringen. Das Koordinatensystem wird dabei so gewählt, dass für die Diagonalelemente gilt:

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| \quad (3-5)$$

Der EFG ist dann durch die Angabe zweier unabhängiger Größen, seiner Maximalkomponente V_{zz} und dem positiven Asymmetrieparameter η , vollständig bestimmt:

$$\eta := \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{mit } 0 \leq \eta \leq 1 \quad (3-6)$$

Für den Hamiltonoperator H_Q der elektrischen Quadrupolwechselwirkung (QWW) folgt:

$$H_Q = \hbar \omega_Q \left[3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (3-7)$$

mit $\omega_Q := \frac{eQV_{zz}}{4\hbar I(2I-1)}$

Die in Gleichung 3-7 definierte Größe ω_Q ist die Quadrupolfrequenz. Üblicherweise gibt man zur Charakterisierung der Stärke der Wechselwirkung die spinbereinigte Quadrupolkopplungskonstante ν_Q an:

$$\nu_Q := \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (3-8)$$

Bei Störungen durch elektrische QWW hängen die Eigenwerte und Eigenfunktionen und deshalb auch die Störfunktion von der Quadrupolfrequenz, dem Asym-

metrieparameter η und dem Spin I des Zwischenzustandes der Kaskade ab. Nur in speziellen Fällen lässt sich eine analytische Form des Störfaktors angeben.

3.2.2 Störungen durch reine magnetische Wechselwirkungen

Der Hamiltonoperator H_B für reine magnetische Wechselwirkung lautet:

$$H_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g_N \mu_N \vec{B} \cdot \frac{\vec{I}}{\hbar} \quad (3-9)$$

Mit dem magnetischen Moment μ des Kernzustandes:

$$\vec{\mu} = g \mu_N \frac{\vec{I}}{\hbar} \quad (3-10)$$

g ist der dimensionslose g -Faktor des Kerns und μ_N das Kernmagneton mit $\mu_N = 5,05 \cdot 10^{-27} \text{ Am}^2$.

Magnetfelder \mathbf{B} am Kernort werden durch äußere Felder, Spinpolarisation der s -Elektronen am Kernort (Fermi-Kontakt-Term) oder durch nicht verschwindende magnetische Momente der Hüllenelektronen erzeugt (siehe Kapitel 1.3). H_B beschreibt klassisch die Energie des Dipolmomentes des Kerns in einem Magnetfeld \mathbf{B} . Die Energieeigenwerte des Hamiltonoperators H_B lauten:

$$E_B = \hbar \omega_L = -m g_N \mu_N B \quad (3-11)$$

Es ergibt sich eine äquidistante Aufspaltung des Kernniveaus. Die Larmorfrequenz ω_L ist die Präzessionsfrequenz des Erwartungswertes des Kernspins I in einem \mathbf{B} -Feld.

Für eine reine magnetische Wechselwirkung in polykristallinen Proben ist die Störfunktion $G_{22}(t)$ unabhängig vom Spin des Zwischenzustands durch folgenden analytischen Ausdruck gegeben:

$$G_{22}(t) = 0,2 + 0,4 \cos(\omega_L t) + 0,4 \cos(2\omega_L t) \quad (3-12)$$

3.2.3 Einfluss statischer Feldverteilung auf die Störfunktion

Die Umgebung eines Gitterplatzes kann durch statistisch verteilte Gitterstörungen lokal variieren. Das Ensemble zerfallender Kerne erfährt dann keine scharf definierte HFW mehr, sondern eine Verteilung um eine mittlere Wechselwirkungsstärke. Die Kerne des Ensembles präzedieren dann mit mehr oder weniger unterschiedlichen Frequenzen. Dieser Verlust der festen Phasenbeziehung führt zu einer mit der Verweilzeit im mittleren Niveau zunehmenden Dämpfung der Oszillationsamplituden. Verteilungen der QWW entstehen u.a. durch Defekte, Fremdatome und Korngrenzen, Verteilungen der magnetischen HFW in ferromagnetischen Wirtsgittern können z.B. durch eine statistische Verteilung der Austauschwechselwirkung verursacht werden.

Der Einfluss einer Lorentz- oder einer Gaußverteilung der statischen Wechselwirkungsfrequenzen ω_l um den Mittelwert ω_l^0 mit der Halbwertsbreite (Varianz) $\delta\omega_l$ lässt sich durch Faltung des Störfaktors (Gleichung 3-3) mit der Verteilungsfunktion analytisch ausdrücken:

$$\begin{aligned} \overline{G}_{kk}(t) &= \sum_{l=0}^{l=15} a_{2l} \cdot \cos(\omega_l^0 t) \exp(-\delta\omega_l^0 t) && \text{Lorentzverteilung} \\ \overline{G}_{kk}(t) &= \sum_{l=0}^{l=15} a_{2l} \cdot \cos(\omega_l^0 t) \exp\left(-\frac{1}{2}(\delta\omega_l^0 t)^2\right) && \text{Gaußverteilung} \end{aligned} \quad (3-13)$$

Abbildung 3.2 zeigt Beispiele für den zeitlichen Verlauf von $\overline{G}_{22}(t)$ für verschiedene relative Breiten δ der Feldverteilung (Lorentzverteilung) für den Fall einer reinen magnetischen Wechselwirkung. Die Amplitude der periodischen Oszillation wird abgeschwächt und erreicht bei großen Zeiten t einen konstanten Wert von $G_{22}(t = \infty) = 0,2$. Dieser sogenannte „hard-core“-Wert ist charakteristisch für statische Verteilungen in polykristallinen Proben und stellt ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal zu Dämpfungen durch zeitabhängige Wechselwirkungen dar, die im Allgemeinen zu einer vollständigen Zerstörung der Anisotropie zu großen Zeiten führen können. Der „hard-core“-Wert reflektiert den Anteil von Kernen einer polykristallinen Probe, bei denen die Symmetrieachse des statischen Hyperfeinfeldes parallel zur Emissionsrichtung des ersten γ -Quants der Kaskade ist. Für diese Kerne ändert sich die Projektion des Kernspins auf die Quantisierungsachse während der Verweilzeit im mittleren Niveau nicht und die Anisotropie dieser

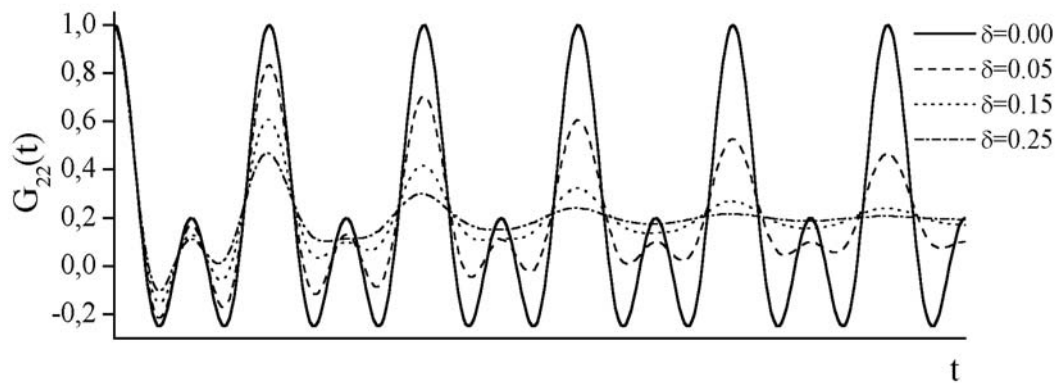


Abbildung 3.2: Zeitlicher Verlauf der Störfunktion $G_{22}(t)$ im Fall reiner magnetischer Wechselwirkung für verschiedene statische Verteilungen des magnetischen Hyperfeinfeldes B_{hf} mit relativer Verteilungsbreite δ (Lorentzverteilung)

Kerne ist folglich zeitlich konstant.

3.3 Die PAC – Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$

Tabelle 3.1: Eigenschaften der nuklearen Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$

	$^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$
Halbwertszeit des Mutterkerns	2,8 d [LED78]
Halbwertszeit des 5/2-Niveaus	84,0 ns [LED 78]
Quadrupolmoment Q des 5/2-Niveaus	0,83(13) b [VIA83]
magnetisches Moment μ des 5/2-Niveaus	-0,7656(25) μ_N [LED78]
Anisotropiekoeffizienten	$A_{22} = -0,180$ $A_{44} = +0,002$ [STE56]

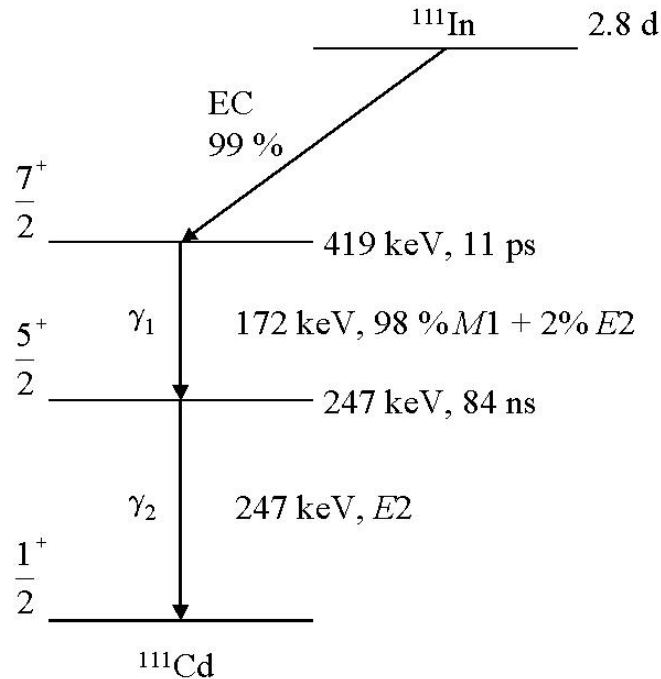


Abbildung 3.3: Partielles Zerfallsschema von ^{111}In

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die nukleare Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ (Tabelle 3.1 und Abbildung 3.3) verwendet. Die Parameter des Zwischenniveaus der γ - γ -Kaskade erfüllen alle wichtigen Anforderungen an einen PAC-Kern. Zu diesen zählen ein hinreichend großer Anisotropiekoeffizient A_{22} , eine Lebensdauer τ , die im Bereich zwischen ungefähr 1 ns und einigen μs liegt und ein Quadrupolmoment Q sowie ein magnetisches Moment μ . Für kleine Beobachtungszeiträume ist die untere Grenze der Lebensdauer durch die Zeitauflösung des Detektorsystems begrenzt, bei langen Zeiträumen nimmt der Untergrund der zufälligen Koinzidenzen zu. Das Produkt $\omega\tau$ limitiert die kleinste noch beobachtbare Wechselwirkungsfrequenz ω und sollte daher deutlich größer als eins sein ($\omega\tau \gg 1$).

3.4 Die Vier-Detektor-Apparatur

Bei der Messung eines Winkelkorrelationsspektrums wird die Koinzidenzzählrate zwischen den beiden γ -Quanten der Kaskade als Funktion des Winkels zwischen den Emissionsrichtungen von γ_1 und γ_2 und der Verweilzeit im mittleren Zustand registriert. Ein Startdetektor weist die Bevölkerung des Zwischenzustandes durch

das erste γ -Quant (γ_1) nach. Das nachfolgende zweite γ -Quant (γ_2) wird mit dem Stop-Detektor beobachtet. Um die Statistik der Messung zu verbessern, verwendet man im Allgemeinen mehrerer Detektoren. Die Messungen in dieser Arbeit wurden an einer stationären Vier-Detektor-Apparatur (Blockschaltbild in Abbildung 3.4) durchgeführt.

Der Nachweis der Photonen geschieht in BaF_2 -Szintillatorkristallen, die sich durch eine hohe Nachweiswahrscheinlichkeit und Zeitauflösung auszeichnen. Die Zeitauflösung der Anlage liegt für γ -Energien um 200keV bei ungefähr 800 ps bei einer Energieauflösung von ca. 25%.

Um einen möglichst großen Raumwinkel abzudecken, haben die BaF_2 -Kristalle eine konische Form, die es erlaubt, die Detektoren bis auf etwa 1cm an die Strahlungsquelle heranzufahren. Durch die Integration über den resultierenden großen Öffnungswinkel wird zwar einerseits die effektive Anisotropie A_{kk} der Kaskade herabgesetzt, andererseits nimmt die Koinzidenz-Zählrate zu und damit der absolute Fehler ΔA_{kk} der Anisotropie ab. Die statistische Qualität der Messung bei gegebener Messzeit wird durch die relative Genauigkeit $\Delta A_{kk}/A_{kk}$ gegeben. Es lässt sich zeigen, dass für den Koeffizienten A_{22} das Minimum von $\Delta A_{22}/A_{22}$ bei einem Öffnungswinkel von nahe 90° liegt, wie er sich durch eine konische Detektorform erreichen lässt. Der effektive Koeffizient A_{44} dagegen wird bei einem Öffnungswinkel von 90° nahezu auf Null abgeschwächt.

Bei jedem Ereignis wird gleichzeitig ein Energie- und Zeitsignal ausgelöst. Das Energiesignal wird an der siebten Dynode des Photoelektronenvervielfachers abgegriffen und gelangt über einen Verstärker (AMP) in einen Einkanalanalysator (SCA). In dem langsamen Kreis (Slow-Kreis) wird das Signal nach der Energie selektiert. Die Ausgangssignale der SCA's werden sowohl an logische UND-Gatter (AND) als auch an die Routing-Einheit weitergeführt. Die an der Anode abgegriffenen Zeitsignale erreichen nach einer Verzögerung (Delay) die Constant-Fraction-Diskriminatoren (CFD), die den Zeitpunkt des Ereignisses festlegen. Die Verzögerung der Zeitsignale ($\approx 2\mu\text{s}$) ist notwendig, um die Zeitbeziehung zwischen den langsamer verarbeiteten Energiesignalen und den Zeitsignalen wiederherzustellen. Das schnelle logische UND führt Fast- und Slow-Kreis zusammen und gewährleistet, dass nur Zeitsignale, deren zugehörige Energie im Start- bzw. Stop-Fenster der Einkanalanalysatoren lag, den Zeit-Impulshöhen-Konverter (TAC) starten bzw. stoppen. Dadurch wird die Zahl der zufälligen Koinzidenzen drastisch reduziert. Der TAC liefert ein der zwischen Start und Stop verstrichenen

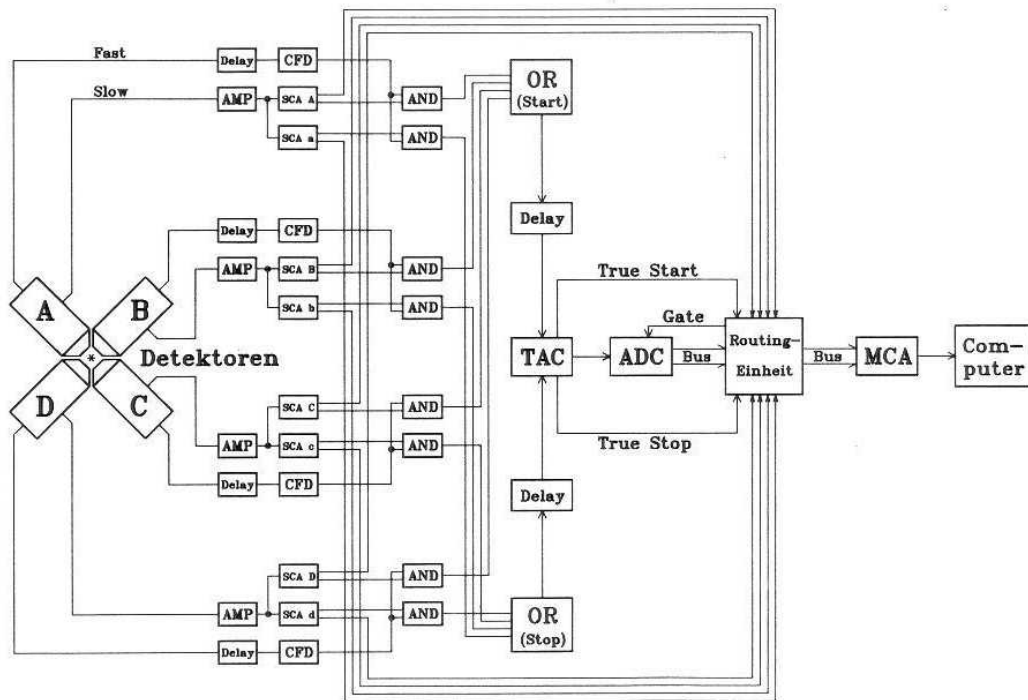


Abbildung 3.4: Blockschaltbild der Vier-Detektor-Apparatur

Zeit proportionales Spannungssignal und die maximale Zeitspanne, innerhalb der die Ereignisse noch als koinzident registriert werden, ist einstellbar und bestimmt das Zeitfenster der PAC-Messung.

Die Routing-Einheit gewährleistet die richtige Zuordnung der Start- und Stoppsignale und lässt nur gültige Detektorkombinationen zu. Start - und Stopereignisse desselben Detektors und sich zeitlich überschneidende Start - bzw. Stop - Pulse innerhalb des Zeitfensters werden verworfen. Das TAC Signal wird über einen Analog- zu-Digital-Wandler an den Vielkanal-Analysator (MCA) weitergegeben, wobei der Gate-Impuls (Gate) der Routing-Einheit die Konvertierung des Signals unterdrücken kann. Der Rechner (PC) greift über ein Interface auf die Daten der kommerziell erhältlichen MCA-Einschubkarte zu. Die insgesamt zwölf Lebensdauer-Spektren werden mit einem Auswerteprogramm zu den PAC-Spektren weiterverarbeitet.

Zum Studium der Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes der RCO_2 -Verbindungen ist es notwendig, die Proben zu kühlen. Dazu wird ein Kryostat verwendet, der auf dem Prinzip eines geschlossenen Helium-Kühlkreislaufs basiert. Die Probentemperatur kann von 10 K bis 320 K kontinuierlich variiert werden. Typische Standardabweichungen der Messtemperatur lie-

gen im Bereich von (100-200) K bei 0,06 K. Einige PAC-Messungen an den RM_2 -Verbindungen wurden in flüssigem Helium bei 4,2 K durchgeführt. Um bei Temperaturen oberhalb von 320 K zu messen, wurde ein PAC-Ofen verwendet [SMI93].

3.5 Datenauswertung

Die in Kapitel 3.4 beschriebene Messapparatur besteht aus vier Detektoren, deren paarweise Anordnung unter einem Winkel von 90° bzw. 180° die Aufnahme von insgesamt zwölf Koinzidenzspektren erlaubt. Diese werden in geeigneter Weise zu dem sogenannten R -Wert, dem eigentlichen PAC-Spektrum, verrechnet.

Die Zählrate $N(\theta, t)$ im Koinzidenzspektrum zweier Detektoren unter einem Winkel θ lautet:

$$N(\theta, t) = N_0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \cdot W(\theta, t) + Z \quad (3-14)$$

Die Exponentialfunktion beschreibt den Zerfall des Zwischenniveaus der Sonde mit der Zählrate N_0 am Zeitnullpunkt. Die Lebensdauerkurve ist mit der Winkelkorrelationsfunktion $W(\theta, t)$ moduliert. Z bezeichnet den Untergrund der zufälligen Koinzidenzen und wird durch Anpassung der Lebensdauerkurve an das Koinzidenzspektrum bestimmt.

Die je acht 90° - und vier 180° -Spektren der Vier-Detektorapparatur werden durch Bildung des geometrischen Mittel zu den Koinzidenzspektren $N(90^\circ, t)$ bzw. $N(180^\circ, t)$ zusammengefasst. Im Gegensatz zu einer einfachen Summe hat das geometrische Mittel den Vorteil, dass die unterschiedlichen Nachweiswahrscheinlichkeiten der Detektoren eliminiert werden [ARE80]. Aus den untergrundkorrigierten Spektren wird dann der R -Wert gebildet:

$$R(t) = 2 \cdot \frac{N(180^\circ, t) - N(90^\circ, t)}{N(180^\circ, t) + 2N(90^\circ, t)} \quad (3-15)$$

Aufgrund des großen Öffnungswinkels der verwendeten Detektoren kann der Einfluss des Anisotropiekoeffizienten A_{44} auf den zeitlichen Verlauf von $W(\theta, t)$ ver-

nachlässigt werden. Bei $A_{44} = 0$ erhält man für $R(t)$:

$$R(t) = 1 + A_{22}G_{22}(t)P_2(\cos\theta) \quad (3-16)$$

Die $R(t)$ -Funktion aus Gleichung 3-16 enthält nun bis auf den Wert des Anisotropiekoeffizientens A_{22} und Einflüsse der Zeitauflösung der Apparatur nur noch Parameter, die durch die Hyperfeinwechselwirkung bestimmt werden.

3.6 Anpassung einer theoretischen Störfunktion

Im allgemeinsten Fall wird die theoretische Störfunktion durch Diagonalisierung des Hamiltonoperators der HFW mit einem Computerprogramm berechnet und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an das experimentelle $R(t)$ -Spektrum angepasst. In dieser Arbeit lag bei den meisten Messungen der einfache Fall einer Störung durch reine magnetische Wechselwirkung vor. Für diesen Fall existiert ein analytischer Ausdruck für die Störfunktion. Lediglich im Falle einiger Messungen an RNi_2 -Verbindungen war eine numerische Diagonalisierung notwendig, da in diesem Fall eine kombinierte magnetische und elektrische Hyperfeinwechselwirkung vorlag.

Zu den die HFW beschreibenden Parametern müssen einige weitere eingeführt werden, um den zeitlichen Verlauf von $R(t)$ zu beschreiben: Die Sonde kann nicht-äquivalente Gitterplätze im Wirt einnehmen. Die resultierenden Unterschiede der lokalen Sondenumgebungen führen dazu, dass Anteile des Sondenkernensembles verschiedene HFW erfahren und zu der gesamten Störfunktion $G_{22}(t)$ mit ihren individuellen Störfunktionen $G_{22}^i(t)$ beitragen,

$$G_{22}(t) = \sum_i f^i G_{22}^i(t) \quad (3-17)$$

wobei f^i die relative Häufigkeit der verschiedenen Gitterplätze angibt ($\sum f^i = 1$). Eine Dämpfung des zeitlichen Verlaufes von $G_{22}^i(t)$ wird durch die Einführung des Parameters der statischen Dämpfung (Kapitel 3.2.3) und/oder eines Relaxationsparameters λ^i berücksichtigt. λ^i beschreibt näherungsweise Abschwächungen

der Oszillationsamplitude, wie sie durch zeitlich veränderliche HFW hervorgerufen werden [FOR94].

Aufgrund der begrenzten Zeitauflösung τ_a des Detektorsystems werden gleichzeitige Ereignisse mit einer zeitlichen Verteilung $P^{\tau_a}(t-T)$ (Promptkurve) in den Koinzidenzspektren registriert. Ist die Lebensdauer des Zwischenzustandes τ deutlich größer als die Zeitauflösung τ_a kann man für genügend große Verzögerungszeiten t ($t > \tau_a$) eine Gauß-Verteilung für die Prompt-Kurve annehmen. Als Wert für τ_a wird der experimentell ermittelte Mittelwert der zwölf Detektorkombinationen herangezogen.

Für die an die experimentellen Daten anzupassende Funktion ergibt sich dann:

$$R(t) = A_{22} \cdot \sum_{\substack{l=L \\ i>0 \\ l=0}} f^i a_{2l}^i \exp\left[-(\omega_l^{i0} \tau_a)^2 - (\delta^i \omega_l^{i0} + \lambda_i)t\right] \cos(\omega_l^{i0} t) + C \quad (3-18)$$

Die Konstante C berücksichtigt Verschiebungen von $R(t)$, wie sie durch Absorption von γ -Quanten in der Probe oder durch Dejustierung der Detektoren zustande kommen.

Kapitel 4 :

PAC-Untersuchungen an $^{111}\text{Cd}:\text{RCO}_2$

4.1 Experimentelle Details

In diesem Kapitel erfolgt die Darstellung der Ergebnisse der PAC-Messungen mit der Sonde ^{111}Cd in PrCo_2 , NdCo_2 , SmCo_2 , GdCo_2 , TbCo_2 , DyCo_2 , HoCo_2 , ErCo_2 und TmCo_2 . Alle Verbindungen wurden mit einem Bogenofen hergestellt. Die Proben wurden im stöchiometrischen Verhältnis $R:\text{Co} = 1:2$ der Ausgangsmaterialien unter Argon-Atmosphäre zur Gewährleistung der Homogenität mehrmals aufgeschmolzen. Anschließend wurden sie mit einer Röntgenbeugungsanlage auf Phasenreinheit untersucht. Kontaminationen durch Fremdphasen können innerhalb der durch die Anlage bestimmten Genauigkeit ausgeschlossen werden. In allen Fällen lag der Anteil an Fremdphasen unter 5 Prozent.

Die Dotierung der RCO_2 -Verbindungen mit der nuklearen Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ erfolgte durch Diffusion. Dazu wurde eine kommerziell erhältliche InCl_3 -Lösung auf der Probenoberfläche eingetrocknet. Für die nachfolgende Diffusion wurden die aktiven Proben unter Vakuum in einem Quarzröhrchen versiegelt und typischerweise für 16 Stunden bei einer Temperatur von $T = 800^\circ \text{C}$ gesintert.

Die magnetischen Ordnungstemperaturen T_C erstrecken sich über einen Bereich von 4 K bei TmCo_2 bis zu 398 K bei GdCo_2 . Zur Bestimmung des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ müssen die Proben in einem Kryostaten gekühlt werden. Bei GdCo_2 wurde zusätzlich der PAC-Ofen verwendet (Kapitel 3.4). Die Untersuchungen an TmCo_2 erfolgten in einem Bad flüssigen Heliums.

Aus dem Studium des magnetischen Hyperfeinfeldes erhält man als experimentelle Größen zum einen dessen Sättigungswert $B_{hf}(0)$ und zum anderen die Temperaturabhängigkeit $B_{hf}(T)$. In Kapitel 4.2 erfolgt eine Diskussion der Spinabhängigkeit von $B_{hf}(0)$. Bei $B_{hf}(T)$ teilen sich die Betrachtungen in zwei Zweige auf. In Kapitel 4.3 werden die Fälle behandelt, bei denen der Wert $B_{hf}(T)$ kontinuierlich bei Erreichen der paramagnetischen Phase gegen Null geht. Der Trend

von $B_{hf}(T)$ lässt sich dabei im Vergleich mit einfachen Modellen des Ferromagnetismus erörtern. Kapitel 4.4 bespricht die Resultate bei den Verbindungen, wo ein plötzlicher Zusammenbruch von $B_{hf}(T)$ an der Übergangstemperatur T_C beobachtet wurde. Diese Ergebnisse werden auf der Grundlage der SWR-Theorie (Stoner-Wohlfahrt-Rhodes-Theorie) des itineranten Magnetismus diskutiert. Abschließend wird ein in Zusammenhang mit PAC-Messungen an geordneten intermetallischen Verbindungen häufig auftretender Effekt ausführlich behandelt (Kapitel 4.5). Dabei handelt es sich um eine systematisch auftretende starke Temperaturabhängigkeit der Breite der Feldverteilung bei Annäherung an die paramagnetische Phase. Erstmals konnte dieses Phänomen zufriedenstellend interpretiert werden.

4.2 Der Sättigungswert $B_{hf}(0)$ des magnetischen Hyperfeinfeldes

Dieses Kapitel befasst sich mit der Diskussion der Spinabhängigkeit des Sättigungswertes des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(0)$. Die wesentlichen Ergebnisse wurden bereits in der Veröffentlichung von Presa et al. [PRE00] diskutiert und werden nun mit neu hinzu gewonnenen Erkenntnissen dargestellt.

In Abbildung 4.1 sind als Beispiele für PAC-Messungen von $^{111}\text{Cd}:\text{RCO}_2$ die Spektren für $R = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Sm}$ und Pr bei einer Temperatur von 10 K dargestellt. Alle Verbindungen befinden sich bei 10 K in der magnetisch geordneten Phase (vgl. Abbildung 2.2 und Tabelle 2.2).

Die Spinrotationskurven zeigen eine periodische, kaum gedämpfte zeitliche Modulation der Anisotropie, wie sie für den Fall reiner magnetischer Wechselwirkung typisch ist. Störungen durch elektrische QWW treten nicht auf. Aus dieser Beobachtung lässt sich der von der Sonde eingenommene Gitterplatz ermitteln:

Die lokale Punktsymmetrie des R -Platzes in der C15 Laves Phase RCO_2 ist kubisch, die des Co-Platzes hingegen nicht-kubisch (vgl. Kapitel 2.1). Aus der Abwesenheit einer Störung durch elektrische QWW im PAC-Spektrum von $^{111}\text{Cd}:\text{RCO}_2$ kann man daher schließen, dass die Sonde den R -Platz einnimmt. Im anderen Fall – ^{111}Cd besetzt den Co-Platz – würde man eine axialsymmetrische QWW beobachten. Ein Beispiel für diese Situation stellt die RAl_2 -Reihe dar, die genau wie RCO_2 -Verbindungen in der C15 Laves Phase kristallisieren. Hier besetzt die Sonde ^{111}Cd den Al-Platz [FOR01].

In unserem Fall nimmt die Störfunktion $G_{22}(t)$ eine einfache Form an (Glei-

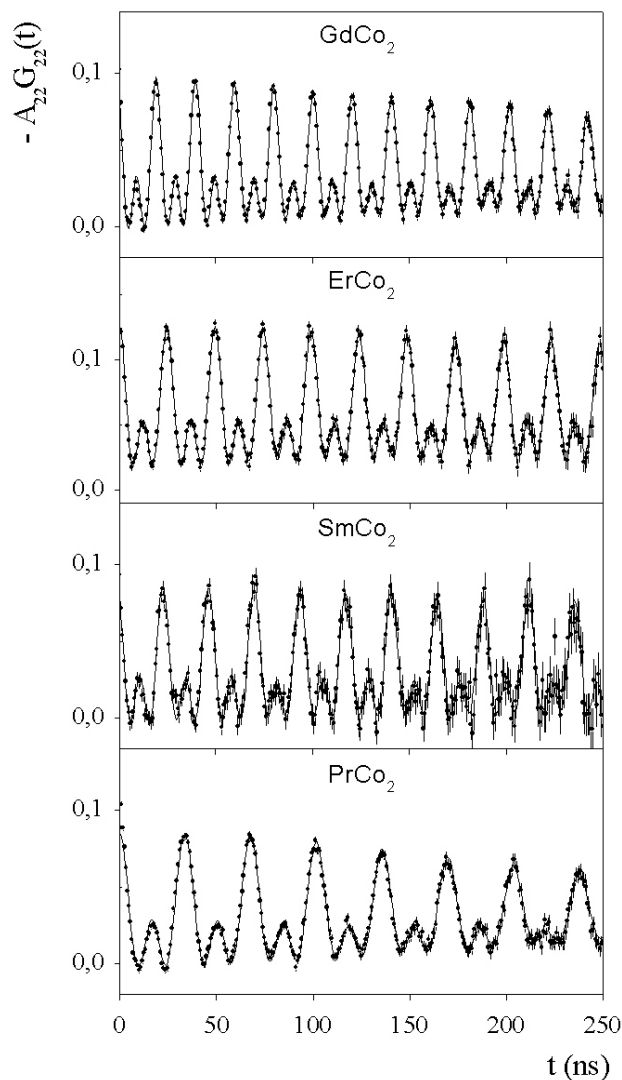


Abbildung 4.1: PAC-Spektren von $^{111}\text{Cd}:\text{RCo}_2$ für $R = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Sm}$ und Pr bei 10 K

chung 3-12) und eine Anpassung von $G_{22}(t)$ an die experimentellen Daten liefert den Wert der Wechselwirkungsfrequenz ν_M bzw. des korrespondierenden magnetischen Hyperfeinfeldes B_{hf} am Ort des Fremdatoms ^{111}Cd .

Zur vollständigen Beschreibung der Spinrotationskurven muss man eine wenn auch kleine Feldverteilung annehmen. Die relativen Linienbreiten δ für alle Systeme $^{111}\text{Cd}:\text{RCo}_2$ liegen unterhalb von 1 % (vgl. Abbildung 3.2). Daraus lassen sich zwei Schlussfolgerungen ziehen: Erstens herrscht am Ort aller Sondenkerne des zerfallenden Ensembles praktisch das gleiche magnetische Hyperfeinfeld $B_{hf}(0)$ und zweitens scheint es kaum Abweichungen von der kubischen Symmetrie

der Sondenumgebung zu geben. Die letzte Feststellung ist allerdings aus folgendem Grund bemerkenswert:

Bei den meisten RCO_2 -Verbindungen kommt es in der magnetisch geordneten Phase zu einer Änderung der Kristallsymmetrie. Die sogenannte Magnetostriktion führt z.B. bei HoCo_2 und SmCo_2 zu einer tetragonalen bzw. rhombohedralen Verzerrung des Gitters [Gra94]. Daher erwartet man unterhalb der Ordnungstemperatur T_C einen endlichen EFG am Sondenort. Die resultierende Modulation der magnetischen Störung durch eine kleinere QWW würde ebenfalls zu einem Amplitudenverlust der Störfunktion $G_{22}(t)$ zu hohen Verzögerungszeiten führen. Die PAC-Spektren wurden hinsichtlich dieses Aspektes untersucht.

Als Obergrenze für die mit der Form der PAC-Spektren gerade noch verträglichen Werte der Quadrupolkopplungskonstanten ν_Q erhält man einen Wert von ca. 1 MHz. Durch magneto-elastische Effekte hervorgerufene lokale Änderungen der Kristallstruktur erzeugen daher einen EFG von $V_{zz} < 5 \cdot 10^{15} \text{ V/cm}^2$ am Ort von ^{111}Cd .

In Tabelle 4.1 sind die Sättigungswerte $B_{hf}(0)$ des magnetischen Hyperfeinfeldes für $^{111}\text{Cd}:\text{RCO}_2$ aufgelistet. Weiterhin enthalten sind Literaturwerte der $3d$ -Momente μ_{3d} für die RCO_2 -Reihe mit schweren Seltenen Erden ($R^S\text{CO}_2$ -Reihe). Bezüglich des experimentellen Wertes μ_{3d} von TmCo_2 gibt es deutlich voneinander abweichende Meinungen, auf die an dieser Stelle näher eingegangen werden soll:

Von Gratz et al. [GRA94] wurde die Systematik der thermischen Ausdehnung des RCO_2 -Gitters mit Röntgenbeugungsmessungen untersucht. In der magnetisch geordneten Phase lässt sich so die von Magnetostriktion hervorgerufene Änderung der Kristallsymmetrie experimentell bestimmen. Auf der Grundlage dieses Effektes berechneten die Autoren das $3d$ -Moment μ_{3d} von GdCo_2 bis ErCo_2 [GRA94, GRA01]. Bei TmCo_2 wird keine durch Magnetostriktion verursachte Volumenänderung beobachtet. Aus dieser Tatsache schließen Gratz et al. [GRA95a], dass keine langreichweitige Ordnung im Co-Untergitter auftritt, also kein metamagnetischer Übergang induziert wird. Der hier angegebene Wert von $\mu_{3d}(\text{TmCo}_2) = 0,45 \mu_B$ wurde mit Hilfe von Untersuchungen an $\text{Tm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$ bestimmt und gibt laut Gratz et al. [GRA94] eine obere Grenze für das magnetische Moment des $3d$ -Bandes von TmCo_2 an. Neutronenstreuexperimente ergaben für μ_{3d} Werte von $0,1 \mu_B$ [DUB95] bzw. $0,8 \mu_B$ [GIG77]. Im ersten Fall würde dies bedeuten, dass das Molekularfeld der Seltenen Erde nicht ausreicht, um das

Tabelle 4.1: Die magnetische Wechselwirkungsfrequenz $\nu_M(0)$ von ^{111}Cd in RCO_2 bei 10 K (außer TmCo_2 , 4,2 K) mit den entsprechenden Sättigungswerten des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(0)$. Außerdem sind die Literaturwerte für das $3d$ -Moment μ_{3d} des Co-Untergitters für die Reihe der schweren Seltenen Erden [GRA94, GRA01] dargestellt. Die Momente μ_{3d} für die leichten Seltenen Erden sind aus den gemessenen Werten $B_{hf}(0)$ mit Gleichung 4-1 berechnet.

Verbindung	$(g-1)J$	ν_M (MHz)	$B_{hf}(0)$ (T)	μ_{3d} (μ_B)
PrCo_2	-0,800	29,44(2)	12,61(9)	0,49
NdCo_2	-1,227	37,30(2)	15,98(9)	0,64
SmCo_2	-1,786	42,41(2)	18,17(9)	0,76
GdCo_2	3,5	49,45(2)	21,18(9)	1,00
TbCo_2	3	45,49(2)	19,49(9)	0,88
DyCo_2	2,5	42,72(2)	18,30(9)	0,82
HoCo_2	2	41,22(2)	17,66(9)	0,76
ErCo_2	1,5	40,20(2)	17,22(9)	0,71
TmCo_2	1	34,60(2)	14,82(9)	0,45

Co-Gitter zu magnetisieren (Abbildung 2.3 und [GRA01]), im zweiten Fall würde es sich bei TmCo_2 um einen Metamagneten handeln. Es gibt offensichtlich eine große Diskrepanz hinsichtlich des experimentell bestimmten Betrages der Magnetisierung μ_{3d} des $3d$ -Bandes bei TmCo_2 .

Für die RCO_2 -Reihe mit leichten Seltenen Erden ($R^L\text{CO}_2$ -Reihe) liegen keine experimentell bestimmten Werte für μ_{3d} vor. Wie sich später zeigen wird, kann man diese unter bestimmten Annahmen aus dem Verlauf von $B_{hf}(0)$ bestimmen.

In Abbildung 4.2 ist $B_{hf}(0)$ von $^{111}\text{Cd}:\text{RCO}_2$ als Funktion der Spinprojektion $(g-1)J$ dargestellt. Zum Vergleich ist der Verlauf des $3d$ -Momentes für die $R^S\text{CO}_2$ -Reihe abgebildet [GRA94, GRA01]. Das Hyperfeinfeld $B_{hf}(0)$ für die $R^L\text{CO}_2$ -Verbindungen zeigt einen in erster Näherung linearen Verlauf. Es wächst von PrCo_2 nach SmCo_2 um ca. 50 %.

Bei der $R^S\text{CO}_2$ -Reihe beobachtet man zunächst einen deutlichen Sprung von $B_{hf}(0)$ von TmCo_2 zu der benachbarten Verbindung ErCo_2 . Danach steigt $B_{hf}(0)$ mit zu-

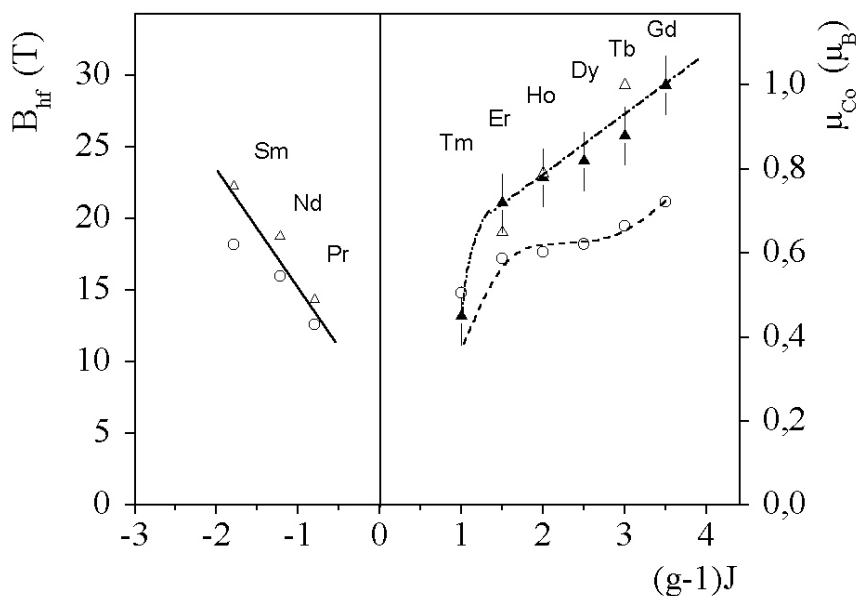


Abbildung 4.2: Experimentelle Werte von $B_{hf}(0)$ von $^{111}\text{Cd}:\text{RCO}_2$ (\circ) als Funktion von $(g-1)J$. Zum Vergleich sind die Co-Momente μ_{3d} ($\blacktriangle, \triangle$) der Schweren Seltenen Erden aus [GRA94, GRA01] eingezeichnet. Die $3d$ -Momente der Verbindungen mit den leichten R sind mit Gleichung 4-1 aus den gemessenen Hyperfeinfeldern berechnet worden. Die Linien sollen lediglich die Trends hervorheben.

nehmendem $4f$ -Spin annähernd parabolisch an. Die Werte von ErCo_2 und GdCo_2 unterscheiden sich um ca. 20 %. Im Vergleich zum experimentellen Trend des Co-Momentes μ_{3d} ist die Variation von $B_{hf}(0)$ schwächer ausgeprägt. Dieser Unterschied wird nun diskutiert:

Im Fall des sp -Fremdatoms ^{111}Cd reflektiert das magnetische Hyperfeinfeld direkt die Spinpolarisation der s -Elektronen (Gleichung 1-18). Bei einem reinen $4f$ -Magneten erweist sich $B_{hf}(0)$ als annähernd lineare Funktion der Spinprojektion $(g-1)J$ [FOR85]. Der experimentelle Trend des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(0)$ eines $3d$ -Magneten ist proportional zu dem induzierenden $3d$ -Moment [RAO76, KRA83]. In den weitaus komplexeren RCO_2 -Verbindungen koexistieren beide extreme Formen des Magnetismus. Man erwartet daher sowohl Beiträge des $4f$ - als auch des $3d$ -Spins zur endlichen Spindichte der s -Elektronen. Sie werden im Folgenden mit B_{4f} bzw. B_{3d} bezeichnet. Die relativen Vorzeichen beider Anteile ergeben sich aus der gegenseitigen Orientierung der magnetischen Momente des RCO_2 -Gitters. Die beiden magnetischen Untergitter koppeln innerhalb der $R^S\text{CO}_2$ -Reihe ferrimagnetisch und bei $R^L\text{CO}_2$ ferromagnetisch (Hund'sche-Regel).

Daher sind die $4f$ - und die $3d$ -Spins über die RCO_2 -Reihe anti-parallel (Hund'sche-Regel, vgl. Kapitel 2.2). Dies legt folgenden Ansatz für das gesamte magnetische Hyperfeinfeld $B_{hf}(0)$ nahe:

$$B_{hf}(0) = B_{3d} - B_{4f} = \chi_{3d} \mu_{3d} - \chi_{4f} (g-1)J \quad (4-1)$$

χ_{3d} bzw. χ_{4f} bezeichnen die jeweiligen Spin-Suszeptibilitäten der magnetischen Untergitter. Das magnetische Moment μ_{3d} des $3d$ -Bandes für die $R^S\text{CO}_2$ -Reihe ist bekannt. Zur Bestimmung von χ_{4f} wurden ergänzende Messungen an $^{111}\text{Cd}:\text{RNi}_2$ durchgeführt. Die für diese Arbeit wichtigen Ergebnisse der Untersuchungen an $^{111}\text{Cd}:\text{GdNi}_2$ und $^{111}\text{Cd}:\text{SmNi}_2$ sollen im Folgenden kurz dargestellt werden:

Bei den RNi_2 -Verbindungen trägt das Ni-Untergitter praktisch kein magnetisches Moment (Kapitel 2.2). Experimentell bestimmte Werte liegen im Bereich von einigen wenigen hundertstel μ_B [DOR77]. Die magnetische Ordnung von RNi_2 ist daher allein auf die $4f$ - $4f$ -Austauschwechselwirkung zurückzuführen. Die RNi_2 -Verbindungen kristallisieren ebenfalls in der kubischen C15 Laves Phase. Nach der RKKY-Theorie hängt die indirekte $4f$ -Wechselwirkung von dem Abstand der Seltenen Erden, der Dichte der s -Leitungselektronen und der s - f -Kopplungskonstanten ab. Die Verbindungen RNi_2 und RCO_2 sollten sich bezüglich dieser Größen ähnlich verhalten.

Abbildung 4.3 zeigt Spektren von $^{111}\text{Cd}:\text{SmNi}_2$ (oben) und $^{111}\text{Cd}:\text{GdNi}_2$ (unten) in der ferromagnetischen Phase (vgl. Abbildung 2.2). Im Gegensatz zu den RCO_2 -Verbindungen findet man bei SmNi_2 und GdNi_2 keine periodische Modulation der Anisotropie wie sie für reine magnetische WW charakteristisch ist, sondern eine aperiodische Zeitabhängigkeit, die den komplizierten Fall der Störung durch eine kombinierte elektrische und magnetische WW [BOS70] reflektiert.

Die Beobachtung einer Quadrupolwechselwirkung für ^{111}Cd auf dem R -Platz von RNi_2 ist die Folge einer Brechung der kubischen Symmetrie dieses Platzes durch den Einfang von Leerstellen an den Sondenatomen. Das Radienmissverhältnis von R und Ni für das C15 Gitter führt zu einer strukturellen Instabilität, und hat eine Konzentration von R -Leerstellen von einigen Prozent bei Raumtemperatur zur Folge [LAT93]. Die Untersuchung des Einfangs dieser Leerstellen durch die PAC Sonde $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ ist Gegenstand eines eigenen Forschungsprogramms und kann im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter erörtert werden.

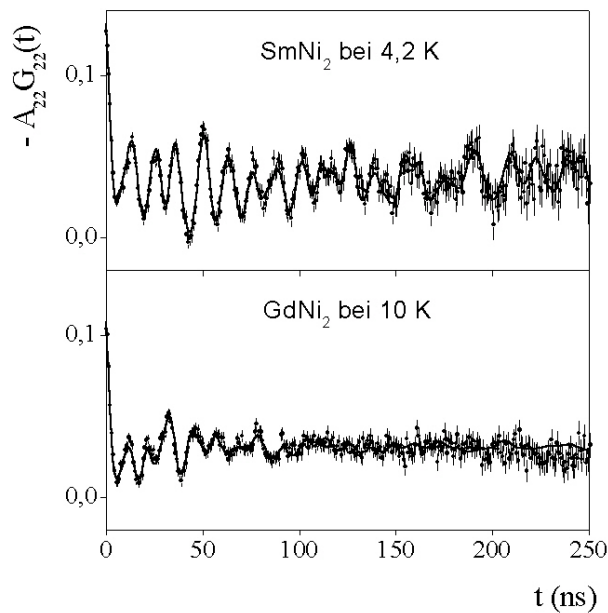


Abbildung 4.3: PAC-Spektren von $^{111}\text{Cd}:\text{RNi}_2$ ($R = \text{Sm}$ und Gd) in der ferromagnetischen Phase

An dieser Stelle sind lediglich das magnetische Hyperfeinfeld B_{hf} am R -Platz und dessen Temperaturabhängigkeit von Interesse, die durch Anpassung der Störfunktion für kombinierte Wechselwirkung an die gemessenen Spektren ermittelt wurden.

Abbildung 4.4 zeigt den Verlauf des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ von $^{111}\text{Cd}:\text{GdNi}_2$. Die Daten lassen sich ausgezeichnet mit dem Molekularfeld-Modell lokalisierter Spins ($S = 7/2$) beschreiben. Dies bestätigt, dass das magnetische Hyperfeinfeld von $^{111}\text{Cd}:\text{RNi}_2$ ausschließlich durch die indirekte $4f$ - $4f$ -Wechselwirkung hervorgerufen wird und es erscheint deshalb gerechtfertigt, diese Werte zur Abschätzung des $4f$ -Beitrages zu $B_{hf}(0)$ von $^{111}\text{Cd}:\text{RCO}_2$ heranzuziehen.

Bei den in [PRE00] verwendeten Werten handelte es sich um vorläufige Ergebnisse für $B_{hf}(^{111}\text{Cd}:\text{RNi}_2)$. Die neuen hier angegebenen Werte sind deutlich größer. Am wesentlichen von Presa et al. [PRE00] vorgestellten Ergebnis ändert sich allerdings nichts. Kommen wir nun zurück zu der Diskussion der Sättigungswerte der Verbindungen RCO_2 :

Der experimentell ermittelte Sättigungswert des magnetischen Hyperfeinfeldes von GdNi_2 beträgt $B_{hf}(^{111}\text{Cd}:\text{GdNi}_2) = 8,1 \text{ T}$, das bei GdCo_2 wurde zu $B_{hf}(^{111}\text{Cd}:\text{GdCo}_2) = 21,2 \text{ T}$ bestimmt.

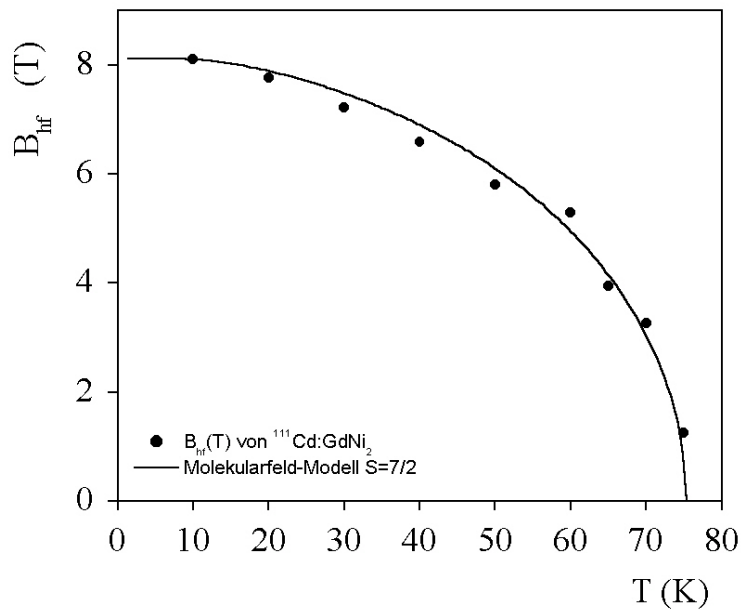


Abbildung 4.4: Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ für $^{111}\text{Cd}:\text{GdNi}_2$. Die durchgezogene Linie stellt den Verlauf der Magnetisierung M im Molekularfeld-Modell lokalisierter Spin dar ($S = 7/2$)

Mit dem Co-Moment für GdCo_2 $\mu_{3d} = 1,0 \mu_B$ ergeben sich für die Spin-Suszeptibilitäten der magnetischen Untergitter daher folgende Konstanten:

$$\chi_{3d} = \frac{29,3T}{\mu_B} \quad \text{und} \quad \chi_{4f} = \frac{2,31T}{4f - \text{Spin}} \quad (4-2)$$

Mit Gleichung 4-1 lässt sich der Verlauf von $B_{hf}(0)$ aus Abbildung 4.2, für die $R^S\text{Co}_2$ -Reihe (gestrichelte Linie) sehr gut beschreiben. Als wichtiges Ergebnis ist folgendes festzuhalten:

Der Hauptbeitrag zum Hyperfeinfeld $B_{hf}(0)$ wird vom Co-Moment erzeugt. Der anti-parallele $4f$ -Beitrag variiert den Trend von $B_{hf}(0)$ nur leicht. Dadurch erklärt sich das schwächere Anwachsen des magnetischen Hyperfeinfeldes von ErCo_2 zu GdCo_2 im Vergleich zum Verlauf des Co-Momentes.

Bei TmCo_2 fällt auf, dass der experimentelle Wert von $B_{hf}(0)$ deutlich vom berechneten abweicht (Gleichung 4-1). Er ist, legt man einen Wert von $\mu_{3d} = 0,45 \mu_B$ zu Grunde, um ca. 25 % zu groß. Um $B_{hf}(0)$ von $^{111}\text{Cd}:\text{TmCo}_2$ mit Gleichung 4-1 zu reproduzieren, benötigte man einen Wert von $\mu_{3d} = 0,58 \mu_B$. Mit

einer reinen $4f$ -Wechselwirkung lässt sich der Betrag des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(0)$ nicht erklären. Es spricht nach unseren Resultaten einiges dafür, dass sich bei 4,2 K die Verbindung TmCo_2 im hoch magnetisierten Zustand befindet. Dies hätte direkte Konsequenzen auf die Ordnung des magnetischen Phasenübergangs. Man würde einen Phasenübergang 1. Ordnung erwarten. Zwar ordnen Gratz et al. [GRA95a] TmCo_2 einen diskontinuierlichen Phasenübergang bei $T = 3,8$ K zu, allerdings führen die Autoren diesen nicht auf metamagnetische Eigenschaften des Co-Untergitters zurück. Messungen der Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ in einem Bereich um 4 K könnten zu einer Klärung dieser Frage beitragen.

Da für die Verbindungen PrCo_2 , NdCo_2 und SmCo_2 bisher keine experimentellen Werte für μ_{3d} existieren, wurde, um erste Aussagen über deren Abhängigkeit von der Spin-Projektion $(g - 1) J$ zu treffen, angenommen, dass die Spin-Suszeptibilität χ_{3d} des Co-Untergitters für die $R^S\text{Co}_2$ -Verbindungen aus Gleichung 4-2 in erster Näherung auf die $R^L\text{Co}_2$ -Reihe übertragbar ist. Mit der Kenntnis des experimentellen Wertes von $B_{hf}(^{111}\text{Cd}:\text{SmNi}_2) = 4,0$ T und der daraus resultierenden Spin-Suszeptibilität des R -Untergitters χ_{4f} lassen sich mit Gleichung 4-1 die Co-Momente für PrCo_2 , NdCo_2 und SmCo_2 berechnen (Tabelle 4.1). Die so bestimmten Werte μ_{3d} zeigen im Vergleich zu der $R^S\text{Co}_2$ -Reihe eine stärkere Abhängigkeit von $(g-1) J$ (Abbildung 4.2). Die Ursache dafür ist bislang noch nicht klar.

Bezüglich der Spinabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(0)$ von ^{111}Cd in den RCO_2 -Verbindungen kann man zusammenfassend folgendes feststellen:

$B_{hf}(0)$ konnte von GdCo_2 bis einschließlich ErCo_2 unter der Annahme zweier entgegengesetzter Beiträge B_{3d} und B_{4f} als Funktion der Spin-Projektion $(g - 1) J$ parametrisiert werden. Der Beitrag der $3d$ -Magnetisierung erweist sich dabei als die bestimmende Komponente. Im Gegensatz zu der makroskopischen Magnetisierung M , bei denen das freie ionische Moment der Seltenen Erde $m_{4f} = g\mu_B J$ stets das $3d$ -Moment um ein Vielfaches übersteigt – im Extremfall $m_{4f}(\text{Dy}^{3+}) = 10,64 \mu_B$ im Vergleich zu $\mu_{3d} = 0,82 \mu_B$ – spielt der $4f$ -Beitrag zu $B_{hf}(^{111}\text{Cd}:\text{RCO}_2)$ eine untergeordnete Rolle. Ursache dafür ist die im Gegensatz zu den $3d$ -Elektronen indirekte Austauschwechselwirkung der $4f$ -Elektronen, die als Konsequenz zu deutlichen Unterschieden in den Spin-Suszeptibilitäten führt (Gleichung 4-2). Das $4f$ -Moment bei den RCO_2 -Magneten ist jedoch weiterhin die

entscheidende Größe, weil dessen Molekularfeld erst das Co-Moment stabilisiert. Einmal induziert bestimmt es im Wesentlichen den Wert des magnetischen Hyperfeinfeldes. Der vorliegende Wert von $B_{hf}(0)$ der Verbindung TmCo_2 lässt vermuten, dass auch hier magnetische Ordnung im Co-Untergitter vorliegt. Hier sind weitere ergänzende Messungen notwendig. Zuletzt wurden erste Werte für die $3d$ -Magnetisierung μ_{3d} für die $R^L\text{Co}_2$ -Reihe bestimmt.

4.3 Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ von $^{111}\text{Cd}:\text{RCO}_2$ im Fall kontinuierlicher Phasenübergänge

Das Studium der Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ hat die Beantwortung zweier wichtiger Fragestellungen zum Ziel. Es soll zum einen die Ordnung des magnetischen Phasenübergangs der RCO_2 -Verbindungen bestimmt werden. Diese ist, wie in Kapitel 2.3 geschildert wurde, seit mehr als drei Jahrzehnten Gegenstand intensiver Diskussion. Weiterhin soll der Vergleich experimenteller Daten von $B_{hf}(T)$ mit einfachen theoretischen Beschreibungen, wie dem Stoner- bzw. dem Molekularfeld-Modell, Aussagen über den bestimmenden Beitrag zur Temperaturabhängigkeit von $B_{hf}(T)$ liefern.

Abbildung 4.5 zeigt PAC-Spektren für den Fall $^{111}\text{Cd}:\text{TbCo}_2$ bei verschiedenen Temperaturen. Der Wert der magnetischen Wechselwirkungsfrequenz ν_M nimmt in der ferromagnetischen Phase (Literaturwert $T_C = 230$ K, Tabelle 2.2) mit steigender Temperatur kontinuierlich ab. Die relative Linienbreite der Frequenzverteilung von ca. 1 % bei 10 K (Kapitel 4.2) bleibt weit unterhalb der Ordnungstemperatur praktisch konstant. Mit Annäherung an die kritische Temperatur T_C setzt zusätzlich zu einer weiteren Abnahme der Frequenz eine Dämpfung der magnetischen Oszillation ein. Diese zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit und ist vollständig reversibel. Das Auftreten einer temperaturabhängigen Abschwächung der Spinrotationskurven ist ein Effekt, der bereits bei einigen Messungen an ferromagnetischen Verbindungen beobachtet werden konnte [MÜß93, MOT99, KOM98, PRE02]. Eine zufriedenstellende Interpretation fand man bis heute nicht. In Kapitel 4.5 wird eine sowohl qualitative als auch quantitative Beschreibung dieses Phänomens gegeben. An dieser Stelle sei nur auf eine Konsequenz der starken Dämpfung auf die Auswertung der PAC-Spektren hingewiesen:

Eigentlich erwartet man bei einem Ferromagneten, das magnetische Hyper-

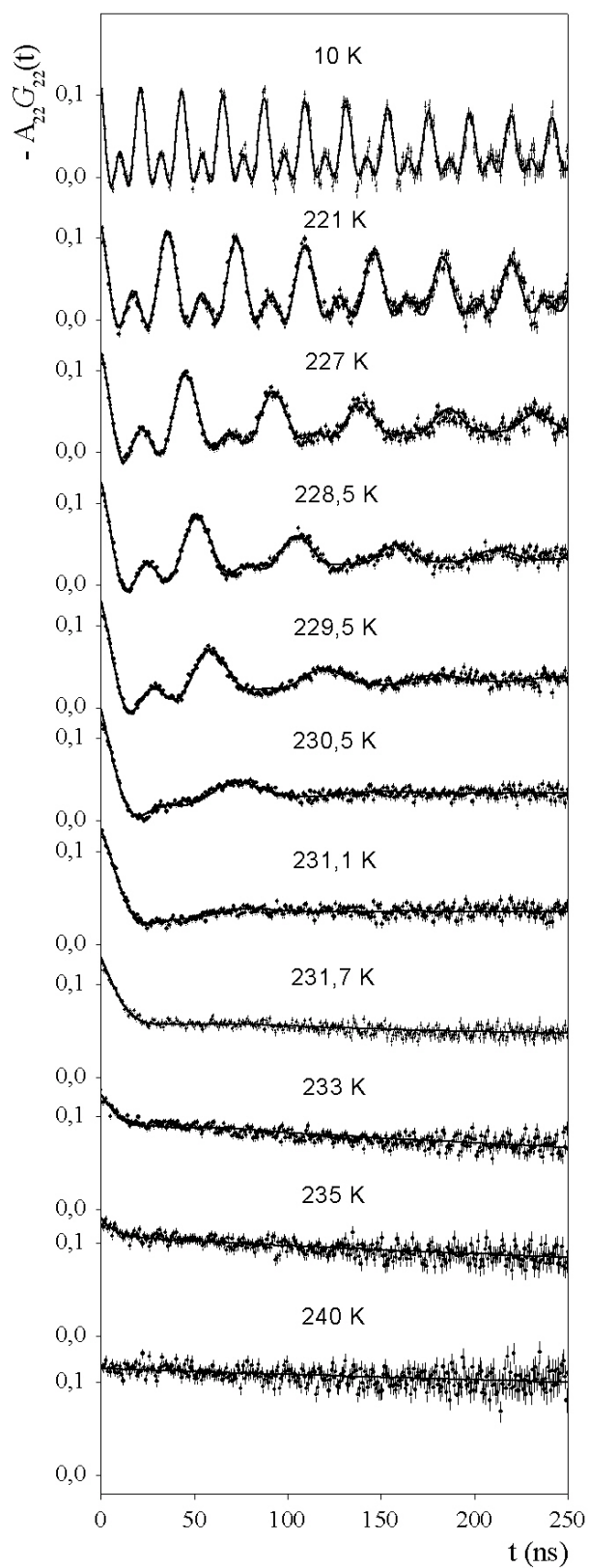


Abbildung 4.5: PAC-Spektren von $^{111}\text{Cd}:\text{TbCo}_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen

feinfeld $B_{hf}(T)$ kontinuierlich bis zu der Ordnungstemperatur T_C bestimmen zu können. Die starke Dämpfung führt allerdings dazu, dass bereits bei einer Temperatur von $T \approx 230,6$ K der Wert der magnetischen Wechselwirkungsfrequenz ν_M nicht mehr zuverlässig ermittelt werden kann, obwohl, wie eine spätere Analyse ergab, die experimentell bestimmte Ordnungstemperatur der Verbindung TbCo_2 von $T_C = 231,3$ K noch nicht erreicht ist (Kapitel 4.5). Oberhalb von T_C wird die der kubischen Symmetrie entsprechende ungestörte Anisotropie erst nach 2 - 3 K erreicht. Auch diesem Effekt liegt, wie spätere Betrachtungen ergeben werden, derselbe Mechanismus zu Grunde, der auch für die hier beobachtete starke Dämpfung verantwortlich ist. Die Systeme $^{111}\text{Cd}:\text{SmCo}_2$ und $^{111}\text{Cd}:\text{GdCo}_2$ zeigen im Wesentlichen die gleichen experimentellen Verläufe des magnetischen Hyperfeinfeldes. Hinreichend weit entfernt vom Phasenübergang kann man die Temperaturabhängigkeit von $B_{hf}(T)$ mit guter Genauigkeit bestimmen:

In Abbildung 4.6 ist $B_{hf}(T)$ von ^{111}Cd in SmCo_2 , GdCo_2 und TbCo_2 in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Zum Vergleich sind die theoretisch erwarteten Magnetisierungsverläufe im Molekularfeld-Modell für die jeweiligen R -Spins bzw. des Stoner-Modells des freien Elektronengases eingezeichnet. Im Fall von TbCo_2 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur der Verlauf des Stoner-Modells dargestellt.

Der Wert des Feldes sinkt bei allen drei Verbindungen vom Sättigungswert $B_{hf}(0)$ stetig auf Null am Punkt $T = T_C$. Die oben erwähnte starke Zunahme der Dämpfung der Kernspin-Präzession in der Nähe der kritischen Temperatur T_C führt dazu, dass das magnetische Hyperfeinfeld nur bis etwa 10 % von $B_{hf}(0)$ zuverlässig bestimmt werden kann. Trotzdem kann man hier nicht von einem diskontinuierlichen Phasenübergang sprechen. Dafür ist der vermeintliche Sprung von $B_{hf}(T)$ an der Phasengrenze zu klein (siehe Kapitel 4.4). Er ist eindeutig auf die durch die starke Abschwächung der Präzessions-Amplitude vorgegebene Grenze der Analyse zurückzuführen. Der Phasenübergang des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ von ^{111}Cd in SmCo_2 , GdCo_2 und TbCo_2 ist 2. Ordnung. Diese Beobachtung deckt sich aus folgendem Grund mit den bisher bekannten Ergebnissen aus der Literatur (Kapitel 2.3):

Die lokale Magnetisierung M von RCO_2 verursacht eine endliche Spindichte der Leitungselektronen. Die Magnetisierung verschwindet bei den drei hier diskutierten Verbindungen kontinuierlich mit Annäherung an T_C . Diesem Trend muss auch die durch die magnetische Ordnung erzeugte Polarisation der s -Elektronen und damit das magnetische Hyperfeinfeld $B_{hf}(T)$ folgen.

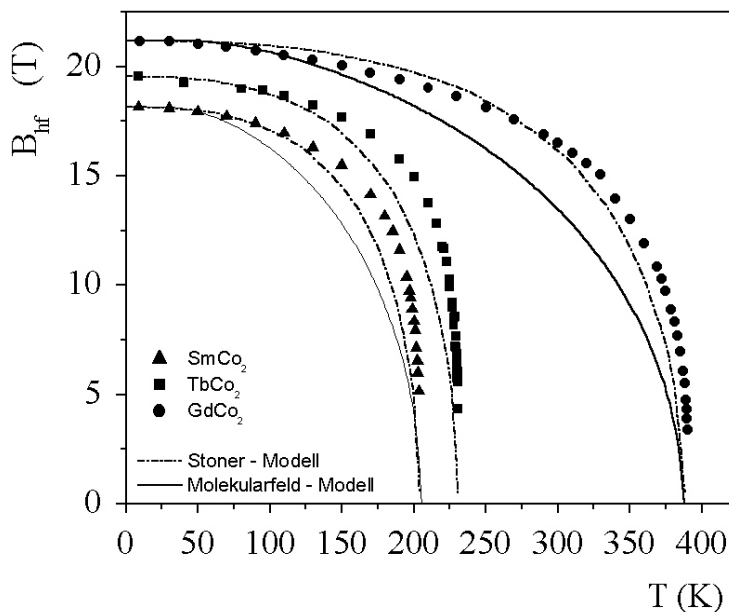


Abbildung 4.6: Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes von ^{111}Cd in GdCo_2 (●), TbCo_2 (■) und SmCo_2 (▲) im Vergleich zum Gang der Magnetisierung M im Stoner-Modell (---) und im Molekularfeld-Modell lokalisierter Momente (—).

Insbesondere das $3d$ -Moment als Funktion des auf das Co-Untergitter einwirkenden Feldes (Molekularfeld des R -Untergitters) wächst bei Phasenübergängen 2. Ordnung an T_C stetig von Null bis zu seinem Sättigungswert bei tiefen Temperaturen. Es ist kaum vorstellbar, dass die lokale $3d$ -Magnetisierung abrupt zusammenbricht, das magnetische Hyperfeinfeld $B_{hf}(T)$ jedoch kontinuierlich an T_C gegen Null geht. Der Phasenübergang des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ von ^{111}Cd hat folglich stets die gleiche Ordnung wie der Phasenübergang der Magnetisierung M .

Bei dem experimentellen Trend von $B_{hf}(T)$ im Vergleich zu den beiden einfachen Modellen lässt sich folgendes feststellen:

$B_{hf}(T)$ kann mit dem für den jeweiligen Spin der Seltenen Erde R berechneten Verlauf der Magnetisierung M im Rahmen des Molekularfeld-Modells nicht gut beschrieben werden. Die Abweichungen sind deutlich. In Kapitel 4.2 konnte gezeigt werden, dass der wesentliche Beitrag zu $B_{hf}(0)$ vom magnetischen Moment μ_{3d} des $3d$ -Bandes herrührt.

Tatsächlich ist die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ mit der Stoner-Theorie des freien Elektronengases in erster Näherung

beschreibbar. Dies trifft insbesondere im Fall der Verbindung GdCo_2 zu. Hier sind aufgrund des verschwindenden Bahndrehimpulses L Einflüsse von Kristallfeldefekten vernachlässigbar.

Die Berücksichtigung von Kristallfeldeffekten bei RCO_2 wird unter anderem von den Autoren Caldas et al. [CAL98] und von Ranke [RAN98] diskutiert. In dem von den Autoren benutzten Modell wird, analog zu dem $s-d$ -Modell (Kapitel 2.3), von zwei voneinander unabhängigen magnetischen Untergittern ausgegangen. Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeiten der Magnetisierungen wurden die Funktional-Integral-Methode zur Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und die Molekularfeldnäherung zur Behandlung der Wechselwirkung der lokalisierten Momente benutzt. Ferner werden bei [CAL98] die Auswirkungen des Kristallfeldes der expliziten C15 Struktur auf die Aufspaltung der $4f$ -Zustände in die theoretischen Betrachtungen mit eingebunden. Eine entsprechende theoretische Behandlung der Kristallfelder auf die delokalisierten $3d$ -Elektronen existiert bis heute nicht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass Kristallfeldwechselwirkungen sowohl die Temperaturabhängigkeit des $4f$ - als auch des $3d$ -Beitrages zum gesamten magnetischen Hyperfeinfeld $B_{hf}(T)$ beeinflussen. In unseren Betrachtungen wurden diese jedoch nicht berücksichtigt.

Bei der Stoner-Theorie des itineranten Magnetismus werden die Elektronen als Fermi-Gas behandelt. Dementsprechend zeigt die berücksichtigte Zustandsdichte $n(E)$ einen parabolischen Verlauf. Die Bandstruktur der RCO_2 -Verbindungen zeigt jedoch einen weitaus komplizierteren Verlauf. Trotzdem beschreibt das Stoner-Modell in erster Näherung den Trend von $B_{hf}(T)$.

Bei magnetischen Systemen mit kontinuierlichem Phasenübergang kann unabhängig von der Theorie der lokalen Wechselwirkung der Gang des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ in der Nähe der Ordnungstemperatur T_C im Rahmen der Theorie des statischen kritischen Exponenten β mit einem kritischen Verlauf beschrieben werden (Kapitel 1.3). Hierfür ist es notwendig, $B_{hf}(T)$ im asymptotischen Gebiet mit hoher statistischer Genauigkeit zu bestimmen.

Abbildung 4.7 zeigt $B_{hf}(T)$ von ^{111}Cd in SmCo_2 , GdCo_2 und TbCo_2 in doppelt-logarithmischer Darstellung als Funktion der reduzierten Temperatur $t = 1 - T/T_C$. Die kritische Temperatur kann man aus anderen experimentellen Daten sehr genau bestimmen (siehe dazu Kapitel 4.5). In dieser Darstellung erwartet man nach Gleichung 1-21 hinreichend nahe an T_C einen linearen Verlauf von $B_{hf}(T)$. Der Betrag der Steigung reflektiert direkt den Wert des statischen Expo-

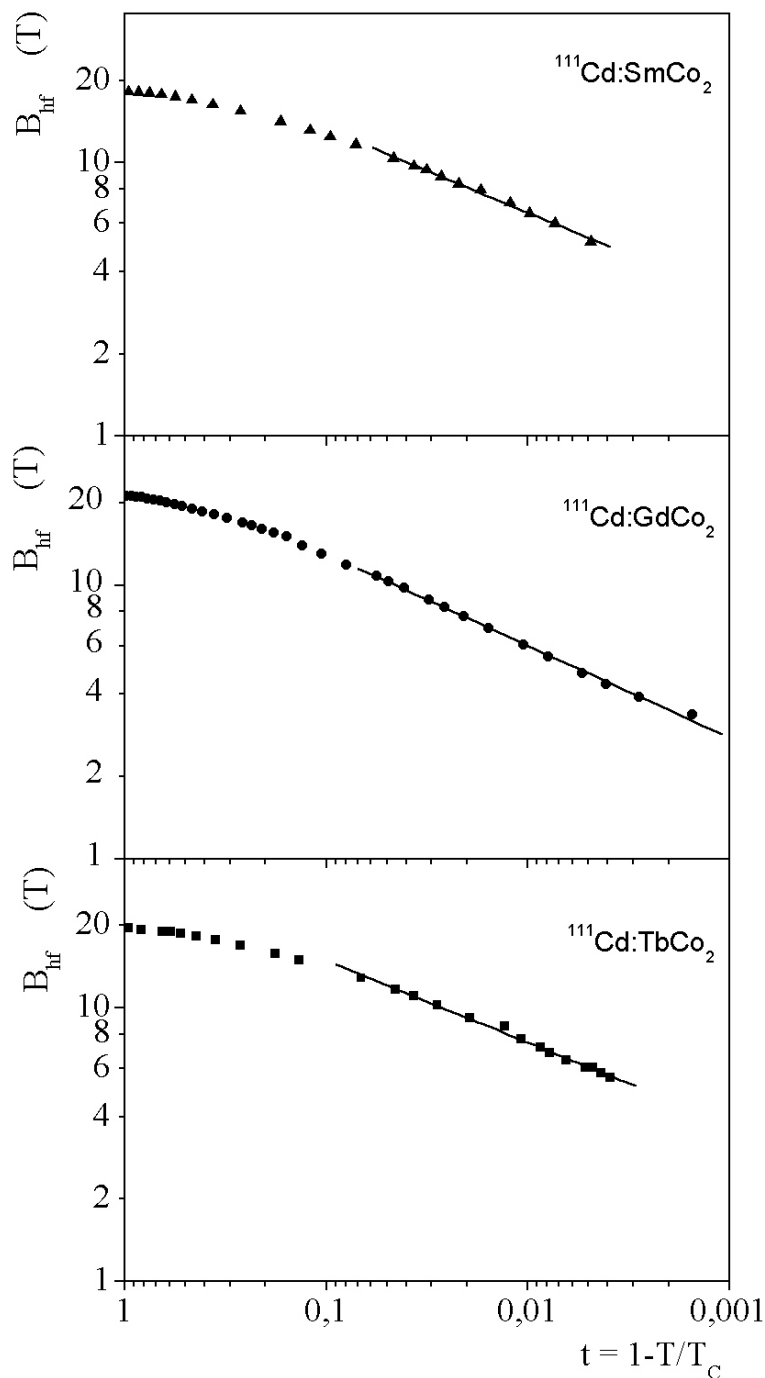


Abbildung 4.7: Magnetisches Hyperfeinfeld B_{hf} in doppelt-logarithmischer Darstellung als Funktion der reduzierten Temperatur $t = 1 - T/T_C$

nenen β .

Es ergibt sich in der Nähe von T_C für alle drei Verbindungen ein linearer Trend von $B_{hf}(t)$. Die Werte von β liegen im Bereich von 0,30 – 0,35. Auf eine

genaue Aussage bezüglich der Größe β und insbesondere deren Vergleich mit theoretischen Modellen wird an dieser Stelle allerdings verzichtet. Dies hat folgende Gründe:

Der Wert von β hängt empfindlich von dem Startwert der Annäherung von Gleichung 1-21 an die experimentellen Daten ab. Gleichung 1-21 ist lediglich für $t \rightarrow 0$ definiert. Typische Bereiche der reduzierten Temperatur t innerhalb derer eine Anpassung von Gleichung 1-21 erfolgt liegen bei $10^{-4} < t < 10^{-1}$ [HOH89]. In dieser Region sind im Fall unserer Messungen nur wenige Daten verfügbar. Die bereits erwähnte starke temperaturabhängige Dämpfung der Spinrotationskurven im asymptotischen Gebiet verhindert die Bestimmung von $B_{hf}(t)$ für kleine Werte der reduzierten Temperatur t . Die Ursache der Linienverbreiterung der magnetischen Frequenz führt außerdem, wie man später sehen wird, dazu, dass man nicht mehr von einer scharf definierten kritischen Temperatur T_C für die RCO_2 -Verbindungen ausgehen kann. Die Bestimmung des statischen kritischen Exponenten β macht in diesem Zusammenhang keinen Sinn mehr (vgl. dazu Kapitel 4.5).

Die systematischen Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ von ^{111}Cd in SmCo_2 , GdCo_2 und TbCo_2 lieferten folgende wesentlichen Ergebnisse:

Die magnetischen Phasenübergänge von $B_{hf}(T)$ sind wie erwartet 2. Ordnung. Die Temperaturabhängigkeit von $B_{hf}(T)$ wurde mit einfachen Modellen des Ferromagnetismus verglichen. In erster Näherung kann $B_{hf}(T)$ mit dem Stoner-Modell beschrieben werden, obwohl die Bandstruktur der RCO_2 -Verbindungen bei weitem komplizierter ist als die eines freien Elektronengases. Offen bleibt, welchen Einfluss Kristallfeldeffekte auf die $4f$ - bzw. $3d$ -Schalen haben. Der Einfluss dieser Wechselwirkungen und der komplizierten Koexistenz des $4f$ - und des $3d$ -Momentes insbesondere auf die Temperaturabhängigkeit der Gesamtmagnetisierung M stellt, wie oben erläutert, ein weitreichendes theoretisches Problem dar. Für den weiteren Verlauf der Diskussion genügt es festzuhalten, dass der experimentelle Trend von $B_{hf}(T)$ dominant vom $3d$ -Moment μ_{3d} bestimmt wird. Die Diskussion der temperaturabhängigen Dämpfung der PAC-Spektren wird zunächst zurückgestellt und erfolgt ausführlich in Kapitel 4.5.

4.4 Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ von $^{111}\text{Cd}:\text{RCO}_2$ im Fall diskontinuierlicher Phasenübergänge

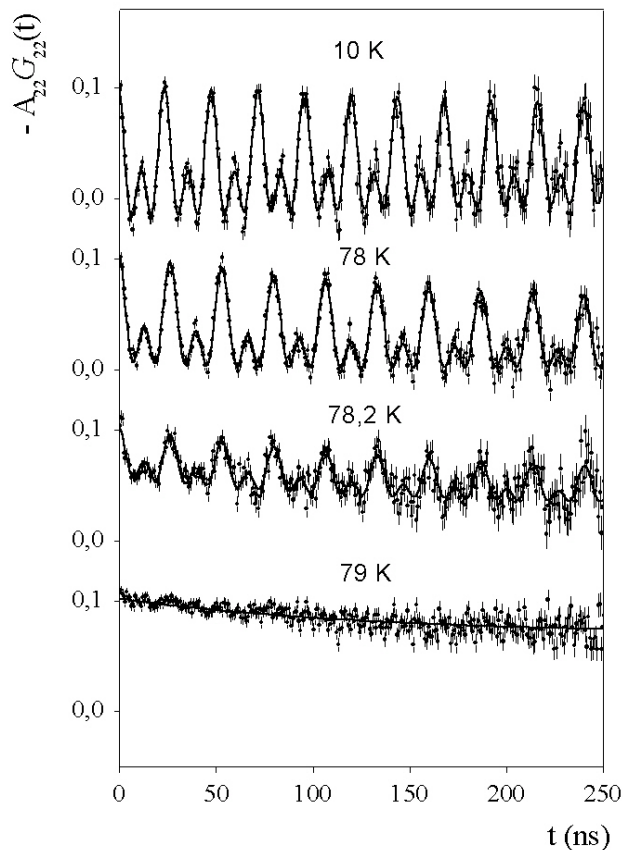


Abbildung 4.8: PAC-Spektren von $^{111}\text{Cd}:\text{HoCo}_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen

Im vorherigen Kapitel wurde die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ von ^{111}Cd in SmCo_2 , GdCo_2 und TbCo_2 diskutiert. Die magnetischen Phasenübergänge dieser Verbindungen sind erwartungsgemäß 2. Ordnung. Im Folgenden sollen die Verläufe von $B_{hf}(T)$ für PrCo_2 , NdCo_2 , DyCo_2 , HoCo_2 und ErCo_2 erörtert werden. Insbesondere bei den korrespondierenden Phasenübergängen von $B_{hf}(T)$ werden sich Abweichungen von den bisher veröffentlichten experimentellen Ergebnissen ergeben.

Abbildung 4.8 zeigt einen Auszug von Messungen an $^{111}\text{Cd}:\text{HoCo}_2$. Man beobachtet, dass sowohl der Betrag der magnetischen Wechselwirkungsfrequenz ν_M als auch deren Linienbreite gegenüber den Werten bei 10 K nahezu konstant bleibt. In der Nähe des magnetischen Phasenübergangs setzt bei 78 K ein Verschwinden des ferromagnetischen Anteils im PAC-Spektrum zu Gunsten eines

ungestörten Anteils ein. Das Gebiet der Phasenkoexistenz erstreckt sich über einen Bereich von ca. (1-2) K. Oberhalb von 78,2 K kann kein ferromagnetischer Anteil im Spektrum mehr ausgemacht werden. Ähnliche Beobachtungen wurden bei PAC-Messungen am System $^{111}\text{Cd}:\text{ErCo}_2$ gemacht. Im Vergleich zu den Untersuchungen an den Verbindungen SmCo_2 , GdCo_2 und TbCo_2 sind bezüglich des Verlaufes $B_{hf}(T)$ von $^{111}\text{Cd}:\text{HoCo}_2$ wesentliche Unterschiede festzustellen:

In der magnetisch geordneten Phase unterliegt die Amplitude der magnetischen Oszillation so gut wie keiner temperaturabhängigen Abschwächung und $\nu_M(T)$ zeigt über den gesamten Temperaturbereich praktisch keine Variation. Im Gegensatz zu $^{111}\text{Cd}:\text{TbCo}_2$ (Abbildung 4.5) tritt in der Nähe der Übergangstemperatur T_C im PAC-Spektrum neben einem ungestörten Anteil ein deutliche magnetische Störung auf. Bei $^{111}\text{Cd}:\text{TbCo}_2$ hingegen verschwindet die magnetische Oszillation zunächst vollständig und erst danach ist ein mit der Temperatur wachsender Anteil an Sonden in paramagnetischer Umgebung zu beobachten. Diese Unterschiede werden ausführlich in Kapitel 4.5 erörtert.

Der Verlauf der PAC-Spektren von $^{111}\text{Cd}:\text{PrCo}_2$ zeigt eine leicht von $^{111}\text{Cd}:\text{HoCo}_2$ und $^{111}\text{Cd}:\text{ErCo}_2$ abweichende Temperaturabhängigkeit (Abbildung 4.9). Von 10 K – 39 K nimmt der Wert von $\nu_M(T)$ wie bei HoCo_2 nur geringfügig ab. Oberhalb von 39 K ändert sich die Linienbreite der Frequenzverteilung deutlich. Dies drückt sich in einer Dämpfung der Oszillations-Amplituden im PAC-Spektrum aus. Gleichzeitig variiert der Frequenzwert gegenüber der Messung an $^{111}\text{Cd}:\text{HoCo}_2$ stärker in der Umgebung des Phasenübergangs.

Bei 41 K ist gerade noch ein ferromagnetischer Anteil mit einem recht hohen Wert von $\nu_M(T)$ zu beobachten. Ähnlich wie bei $^{111}\text{Cd}:\text{HoCo}_2$ verschwindet die magnetische Ordnung innerhalb eines Temperaturintervalls von wenigen Zehntel Grad.

Abbildung 4.10 zeigt PAC-Spektren von $^{111}\text{Cd}:\text{NdCo}_2$. Auch hier zeigt sich ein zu PrCo_2 vergleichbarer Trend des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$. Man beobachtet insgesamt für die Verbindungen PrCo_2 und NdCo_2 der $R^L\text{Co}_2$ -Reihe sowie bei DyCo_2 der $R^S\text{Co}_2$ -Reihe ein ähnliches Verhalten des magnetischen Hyperfeinfeldes in der Nähe der Übergangstemperatur T_C (für PAC-Spektren $^{111}\text{Cd}:\text{DyCo}_2$ siehe Abbildung 4.18).

Abbildung 4.11 stellt vergleichend die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ von ^{111}Cd in PrCo_2 , NdCo_2 , DyCo_2 , HoCo_2 und ErCo_2 dar. Bei den Verbindungen HoCo_2 und ErCo_2 stellt man sowohl weit unter-

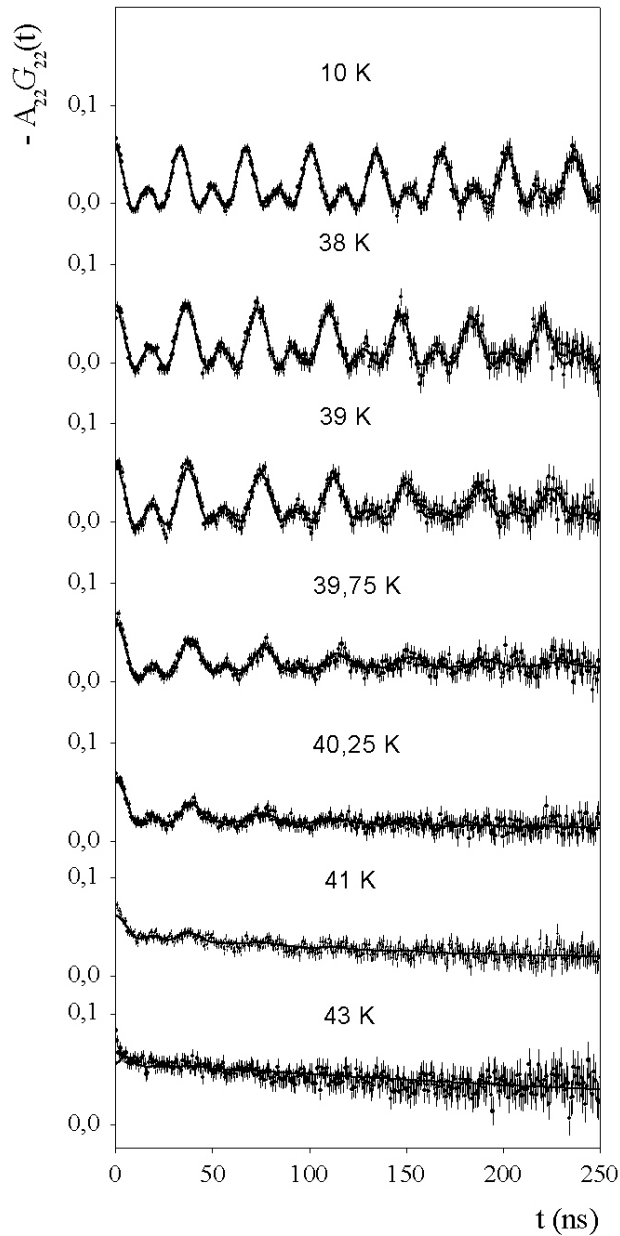


Abbildung 4.9: PAC-Spektren von $^{111}\text{Cd}:\text{PrCo}_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen

halb als auch in der Nähe von T_C kaum Variation von $B_{hf}(T)$ fest.

Im Fall von PrCo_2 , NdCo_2 und DyCo_2 ist die Änderung von $B_{hf}(T)$ mit Annäherung an den Phasenübergang stärker als bei HoCo_2 und ErCo_2 ausgeprägt. Bei allen Lanthanid- Co_2 -Verbindungen bricht das magnetische Hyperfeinfeld an T_C abrupt zusammen. Für die $R^S\text{Co}_2$ - und die $R^L\text{Co}_2$ -Reihe kann man jeweils einen auffälligen Trend des Unstetigkeitssprunges $B_{hf}(T_C)$ am Phasenübergang T_C feststellen: $B_{hf}(T_C)$ ist umso größer je kleiner die Übergangstemperatur T_C ist. Die Ab-

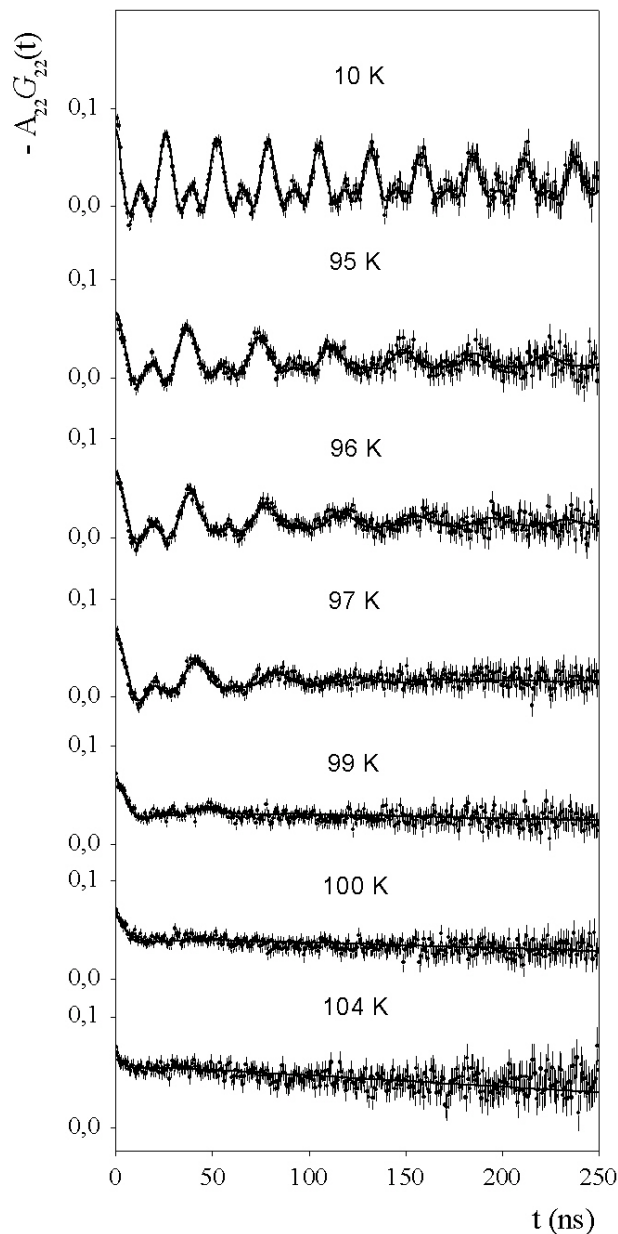


Abbildung 4.10: PAC-Spektren von $^{111}\text{Cd}:\text{NdCo}_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen

hängigkeit von $B_{hf}(T_C)$ von der kritischen Temperatur T_C lässt, wie sich später zeigen wird, Rückschlüsse auf den Verlauf der Magnetisierung $M_d(H_{Af})$ des Co-Untergitters zu. Darüber hinaus sind die Ergebnisse bei den Verbindungen PrCo_2 und NdCo_2 besonders bemerkenswert:

Der plötzliche Zusammenbruch des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ ist bei PrCo_2 und NdCo_2 in hohem Maße überraschend. Bis heute gibt es keinen Hinweis auf eine Diskontinuität des Verlaufes der Magnetisierung innerhalb der

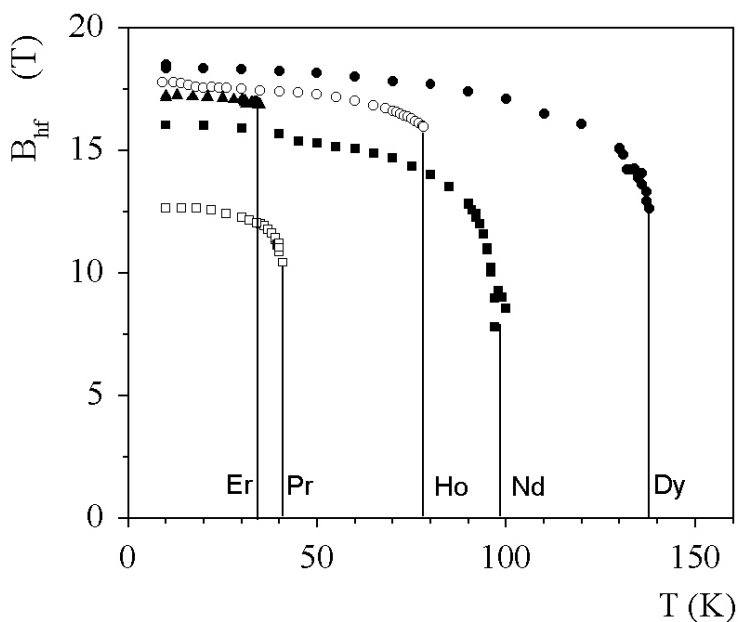


Abbildung 4.11: Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ für ^{111}Cd in PrCo_2 , NdCo_2 , DyCo_2 , HoCo_2 und ErCo_2

$R^L\text{Co}_2$ -Reihe. Diesen Magneten wurde ein Phasenübergang 2. Ordnung zugeordnet (Kapitel 2.3). In diesem Fall würde man analog zu den in Kapitel 4.3 geschilderten Resultaten der Messungen an ^{111}Cd in SmCo_2 , GdCo_2 und TbCo_2 einen über den gesamten Temperaturbereich kontinuierlichen Verlauf des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ erwarten. Es stellt sich also zunächst die Frage, inwieweit unsere Messgröße Rückschlüsse auf die Magnetisierung bei den RCO_2 -Verbindungen zulässt. Dies wird unter anderem Gegenstand der sich nun anschließenden Betrachtungen sein. Am Ende dieses Kapitels soll dann versucht werden, die unerwarteten Beobachtungen bei PrCo_2 und NdCo_2 in bereits bestehende Theorien einzubinden.

Abbildung 4.12 zeigt den normierten Sprung des Feldes $B_{hf}(T_C)/B_{hf}(0)$ in Abhängigkeit Übergangstemperatur T_C (siehe auch Tabelle 4.2). In unserem Fall definieren wir T_C als die Temperatur, bei der gerade noch eine magnetische Oszillation in den PAC-Spektren beobachtbar ist. In der Landau-Theorie ist bei diskontinuierlichen Phasenübergängen die kritische Temperatur T_C anhand der Magnetisierungskurve allein nicht zu bestimmen [INO82, TOL88]. In Kapitel 4.5 wird ein Verfahren vorgestellt, mit dessen Hilfe sich die Übergangstemperatur T_C sehr genau ermitteln lässt.

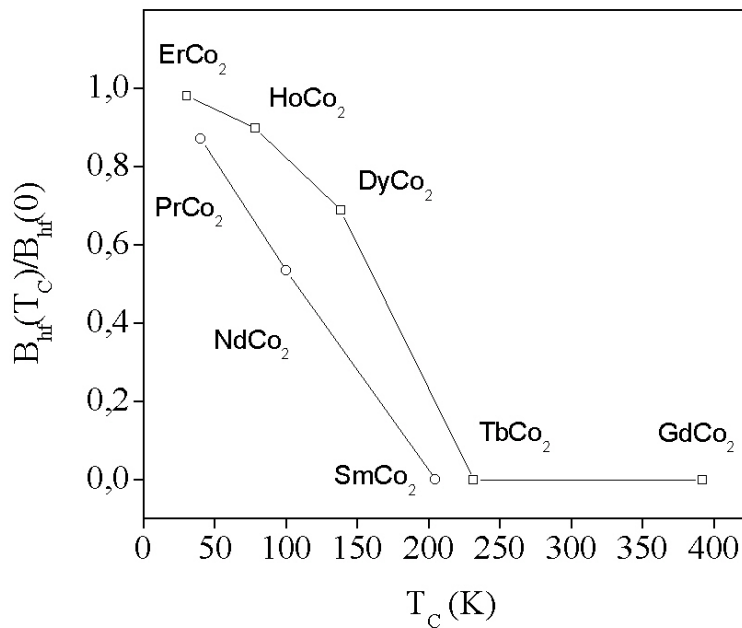


Abbildung 4.12: Die normierte Unstetigkeitsamplitude $B_{hf}(T_C)/B_{hf}(0)$ des magnetischen Hyperfeinfeldes von $^{111}\text{Cd}:\text{RCo}_2$ in Abhängigkeit der Übergangstemperatur T_C

Tabelle 4.2: Experimentelle Werte von $B_{hf}(0)$, $B_{hf}(T_C)$ und der normierte Sprung $B_{hf}(T_C)/B_{hf}(0)$ des magnetischen Hyperfeinfeldes von $^{111}\text{Cd}:\text{RCo}_2$

Verbindung	$B_{hf}(0)$ (T)	$B_{hf}(T_C)$ (T)	T_C (K)	$B_{hf}(T_C)/B_{hf}(0)$
PrCo ₂	12,6	11,0	40,25	0,87
NdCo ₂	16,0	8,6	100,0	0,54
DyCo ₂	18,3	12,6	137,0	0,69
HoCo ₂	17,7	16,0	78,2	0,91
ErCo ₂	17,2	16,9	34,8	0,98

Bei den $R^S\text{Co}_2$ -Verbindungen sinkt die Sprung- bzw. Unstetigkeitsamplitude $B_{hf}(T_C)/B_{hf}(0)$ von einem Wert nahe eins ($B_{hf}(T_C)/B_{hf}(0)(\text{ErCo}_2) = 0,98$) mit steigender Übergangstemperatur T_C auf Null für TbCo₂ und GdCo₂. Sprungamplitude Null entspricht einem magnetischen Phasenübergang 2. Ordnung.

Innerhalb der $R^L\text{Co}_2$ -Reihe variiert der Gang von $B_{hf}(T_C)/B_{hf}(0)$ stärker mit T_C . PrCo₂ und ErCo₂ haben vergleichbare kritische Temperaturen T_C .

$B_{hf}(T_C)/B_{hf}(0)$ ist jedoch bereits bei PrCo_2 im Vergleich zu ErCo_2 kleiner und fällt als annähernd lineare Funktion von T_C auf Null bei SmCo_2 .

Um die in Abbildung 4.12 dargestellten Verläufe von $B_{hf}(T_C)/B_{hf}(0)$ in den Rahmen bekannter Theorien einordnen zu können, sei an dieser Stelle an Folgendes erinnert:

Nach der SWR-Theorie (Stoner-Wohlfahrt-Theorie) des itineranten Magnetismus kann unter gewissen Bedingungen Metamagnetismus des $3d$ -Bandes auftreten (Kapitel 1.2). Die Bedingungen dafür lassen sich als Produkt der Landau-Entwicklungskoeffizienten $a_i(T)$ der magnetischen freien Energie $F(M_d, T)$ des $3d$ -Bandes formulieren (siehe Tabelle 2.1). Nach den Theorien von Bloch et al. und Inoue und Shimizu [BLO75, INO82] wechselt mit der Variation der Ordnungstemperaturen T_C die Ordnung des magnetischen Phasenübergangs innerhalb der $R^S\text{Co}_2$ -Reihe (vgl. Tabelle 2.2). Dies ist auf die explizit berechnete Temperaturabhängigkeit des Landau-Entwicklungskoeffizienten $a_3(T)$ aus Gleichung 2-5 zurückzuführen.

Die Diskussion des Magnetisierungsprozesses der RCO_2 -Verbindungen im s - d -Modell ließ folgende Schlussfolgerung zu (vgl. Abbildung 2.4):

Eine Unstetigkeit des gesamten magnetischen Momentes $M = M_{4f} + M_{3d}$ an T_C ist auf die Abhängigkeit der Magnetisierung $M_{3d}(H_{4f})$ vom Molekularfeld H_{4f} des R -Untergitters zurückzuführen. Der $4f$ -Beitrag allein kann nicht die Ursache für einen Phasenübergang 1. Ordnung sein [INO82]. Der Sprung des $3d$ -Momentes $\mu_{3d}(T_C)$ an der Übergangstemperatur T_C im Fall eines diskontinuierlichen Phasenübergangs (vgl. Abbildung 2.4: Schnittpunkte der Kurven: (B) mit (1) bzw. (C) mit (2) in der M_d - M_R -Ebene) spiegelt dann im Wesentlichen den kleinsten Wert des Co-Momentes im ferromagnetischen Zustand wider.

Wie in den vorherigen Kapiteln 4.2 und 4.3 geschildert, reflektiert aber gerade die Größe des magnetischen Hyperfeinfeldes B_{hf} in guter Näherung die Magnetisierung μ_{3d} des $3d$ -Bandes. Die in Abbildung 4.12 als Funktion der Übergangstemperatur T_C aufgetragene Größe $B_{hf}(T_C)/B_{hf}(0)$ stellt folglich näherungsweise den relativen Sprung von $\mu_{3d}(T_C)$ am Phasenübergang dar. Dies beantwortet die zuvor gestellte Frage nach der beobachteten Messgröße.

Aus der Unstetigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T_C)$ kann man daher auf einen Sprung der Gesamtmagnetisierung M bei den RCO_2 -Verbindungen schließen (vgl. Abbildung 2.4). Als Konsequenz ergibt sich, dass in allen in Abbildung 4.12 dargestellten Fällen der magnetische Phasenübergang diskontinuier-

lich ist.

Dies deckt sich mit der experimentellen Beobachtung magnetischer Phasenübergänge 1. Ordnung bei ErCo_2 , HoCo_2 und DyCo_2 (vgl. Kapitel 2.3). Unsere Resultate ordnen sich zwanglos in die Theorie von Bloch et al. [BLO75] und Inoue und Shimizu [INO82] ein. Unterhalb von $T_0 \approx 200$ K beobachten wir diskontinuierliche Phasenübergänge des magnetischen Hyperfeinfeldes – bei ErCo_2 , HoCo_2 und DyCo_2 – und oberhalb von T_0 kontinuierliche Phasenübergänge von $B_{hf}(T)$ – bei GdCo_2 und TbCo_2 .

Nach der Theorie von Bloch wird der Wechsel der Ordnung des Übergangs von I nach II innerhalb der $R^S\text{Co}_2$ -Reihe mit einem Vorzeichenwechsel des Landau-Koeffizienten $a_3(T)$ erklärt (Gleichung 2.5). Damit verknüpft ist, wie sich gleich zeigen wird, die Variation der Unstetigkeitsamplitude $B_{hf}(T_C)/B_{hf}(0)$ mit der Übergangstemperatur T_C :

Gilt für die Landau-Entwicklungskoeffizienten $a_1 > 0$, $a_3 < 0$ und $a_5 > 0$ so wird der kleinste Wert M_{C1} der Magnetisierung des $3d$ -Bandes im ferromagnetischen Zustand im Wesentlichen durch den Quotient $(-a_3/a_5)$ bestimmt (vgl. Gleichung 1-17 und Tabelle 1.1). Dies gilt sowohl für einen verallgemeinerten Ferromagneten mit einem temperaturinduzierten als auch für einen Metamagneten mit einem feldinduziertem Übergang 1. Ordnung. Mit der Kenntnis der Absolutwerte der Parameter $a_i(T)$ kann man folglich den Unstetigkeitssprung des $3d$ -Momentes am Übergang von der para- in die ferromagnetische Phase berechnen. Umgekehrt kann man jedoch aus dem experimentell bestimmten Sprung der $3d$ -Magnetisierung nicht auf die Werte aller Entwicklungskoeffizienten schließen. Es sind beliebige Kombinationen der Parameter möglich sind.

Geht man allerdings davon aus, dass sich die Bandstruktur innerhalb der $R^S\text{Co}_2$ -Reihe nicht wesentlich ändert, so ergeben sich für alle Verbindungen annähernd die gleichen Werte für die Entwicklungskoeffizienten $a_i(T)$. Da sich bis heute Bandstrukturrechnungen nur auf den Metamagneten YCo_2 beschränken, ist diese Annahme die in der Literatur übliche Näherung.

Damit kann die Abnahme der Unstetigkeitsamplitude $B_{hf}(T_C)/B_{hf}(0)$ mit steigender Übergangstemperatur T_C innerhalb der $R^S\text{Co}_2$ -Reihe auf die Temperaturabhängigkeit von $a_3(T)$ zurückgeführt werden:

Bei einer vergleichbaren Bandstruktur für die $R^S\text{Co}_2$ -Reihe geht man von einem ähnlichen Verlauf der Magnetisierung des Co-Untergitters für die RCO_2 -Verbindungen aus. Der Minimalwert des $3d$ -Momentes M_{C1} im ferromagnetischen Zustand für $T = 0$ ist dann nach Gleichung 1-17 durch die Werte der

Koeffizienten $a_i(T = 0)$ bestimmt. In der Regel betrachtet man den Koeffizienten $a_5(T)$ als temperaturunabhängig [YAM93]. $a_1(T)$ ist das Inverse der Suszeptibilität des Co-Untergitters für $H = 0$ (vgl. Gleichung 1-7) und ist daher im Fall des Paramagneten YCo_2 experimentell bestimmbar [GRA01]. Bei den magnetischen RCo_2 -Verbindungen liegt in dem interessierenden Temperaturbereich spontane magnetische Ordnung vor ($H_{4f} \neq 0$), so dass die Temperaturabhängigkeit von $a_1(T)$ experimentell nicht zugänglich ist. Im Folgenden sind wir daher gezwungen $a_1(T)$ als konstant zu betrachten.

Nach den Berechnungen von Shimizu [SHI82] ist M_{C1} umso größer, je kleiner das Produkt $a_1 \cdot a_5 / a_3^2$ ist: An der Grenze zum Ferromagneten ($a_1 \cdot a_5 / a_3^2 = 3/16$) gilt: $M_0^2 = -3/4 a_3 / a_5$ an der Grenze zum Paramagneten ($a_1 \cdot a_5 / a_3^2 = 9/20$) hingegen: $M_{C1}^2 = -3/10 a_3 / a_5$ (vgl. Tabelle 1.1). Bei dem Versuch der Beschreibung des experimentellen Trends der Unstetigkeitsamplitude $B_{hf}(T_C) / B_{hf}(0)$ kann man dies dadurch berücksichtigen, dass man verschiedene Startwerte des Produktes $a_1 \cdot a_5 / a_3^2(T = 0)$ annimmt. Sowohl die Variation $M_{C1}(T)$ als auch von $a_1 \cdot a_5 / a_3^2(T)$ wird dann allein durch den Gang von $a_3(T)$ (Gleichung 2-5) bestimmt.

Abbildung 4.13 zeigt für diesen Fall den normierten Verlauf von $M_{C1}(T) / M_{C1}(0)$ für verschiedene Werte von $a_1 \cdot a_5 / a_3^2(0)$ im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten $B_{hf}(T_C) / B_{hf}(0)$ der $\text{R}^{\text{S}}\text{Co}_2$ -Reihe. Für $a_1 \cdot a_5 / a_3^2(0) = 0,20$ befindet sich das Co-Untergitter bei $T = 0$ im unteren metamagnetischen Bereich. Diese Annahme beschreibt den Trend der experimentellen Werte sehr gut. Bei ca. 140 K verschwindet die Möglichkeit eines Unstetigkeitsprunges, was bedeutet, dass das Co-Untergitter paramagnetisch ist. Höhere Werte von $a_1 \cdot a_5 / a_3^2(0)$ reproduzieren den Gang der Unstetigkeitsamplitude deutlich schlechter. Zum einen schränkt man dadurch den Temperaturbereich ein, über den das Co-Untergitter metamagnetische Eigenschaften hat ($3/16 < a_1 \cdot a_5 / a_3^2 < 9/20$). Zum anderen reduziert sich die Höhe der maximal beobachtbaren relativen Sprünge des $3d$ -Momentes $\mu_{3d}(T_C) / \mu_{3d}(0)$ (Tabelle 1.1): Gilt z.B. $a_1 \cdot a_5 / a_3^2(0) = 1/4$ und $a_1 \cdot a_5 / a_3^2(T_C) = 9/20$, so ergibt sich ein relatives Verhältnis von $M_{C1}(T_C)^2 / M_{C1}(0)^2 = 0,6 a_3(T_C) / a_3(0)$. Im Fall, dass das Co-Untergitter den ganzen metamagnetischen Bereich durchläuft, i.e. $a_1 \cdot a_5 / a_3^2(0) \rightarrow 3/16$ erhält man einen relativen Sprung von $M_{C1}(T_C)^2 / M_{C1}(0)^2 = 0,4 a_3(T_C) / a_3(0)$.

Bereits mit dieser einfachen Annahme, nämlich einer Temperaturabhängigkeit von $a_3(T)$, lässt sich die Abnahme von $B_{hf}(T_C) / B_{hf}(0)$ mit der Übergangstemperatur T_C erklären.

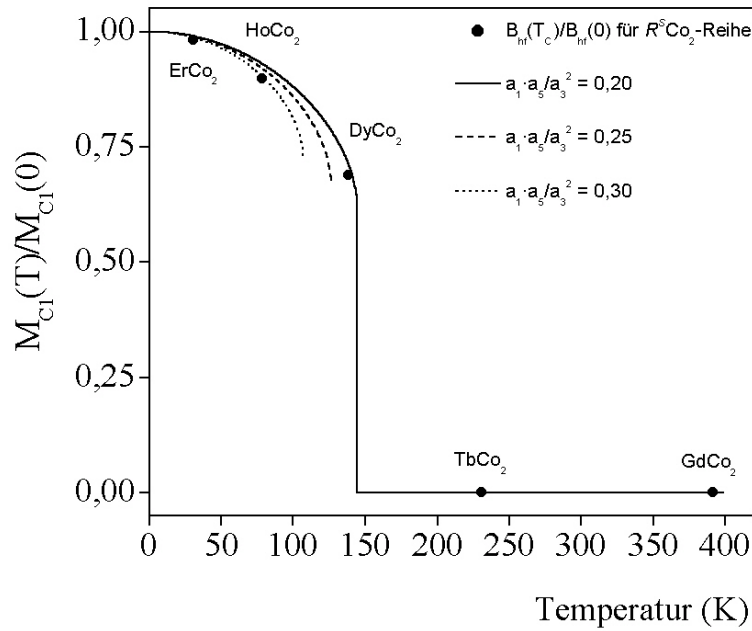


Abbildung 4.13: Vergleich der experimentell bestimmten Unstetigkeitsamplitude $B_{hf}(T_C)/B_{hf}(0)$ der $R^S\text{Co}_2$ -Reihe mit dem im Shimizu-Modell ([SHI82], Gleichung 1-17) berechneten Sprung der 3d-Magnetisierung $M_{C1}(T)/M_{C1}(0)$. Es wurden verschiedene Startwerte für das Produkt der Landau-Koeffizienten $a_1 \cdot a_5 / a_3^2(0)$ angenommen. $a_1(T)$ und $a_3(T)$ wurden als konstant betrachtet und für $a_3(T)$ die von Bloch et al. [BLO75] berechnete Temperaturabhängigkeit benutzt.

Abbildung 4.14 illustriert einen möglichen Verlauf für Magnetisierungskurven $M_d(H_{4f})$ für verschiedene Werte der Übergangstemperatur T_C . Als Ausgangswert für das Produkt der Landau-Parameter wurde $a_1 \cdot a_5 / a_3^2(0) = 1/4$ angenommen. $a_3(T)$ verläuft nach Gleichung 2-5. $M_d(H_{4f})$ wurde auf den Wert $M_{C1}(0)$ normiert. Abbildung 4.14 zeigt deutlich, wie die von Bloch et al. [BLO75] berechnete Variation von $a_3(T)$ den Verlauf der Magnetisierungskurven bestimmt. Mit der Abnahme des Betrages des negativen Koeffizienten $a_3(T)$ sinkt gleichzeitig der Minimalwert $M_{C1}(T_C)$ im ferromagnetischen Zustand.

Es lässt sich bezüglich der $R^S\text{Co}_2$ -Reihe zusammenfassend folgendes festhalten:

Bei den Verbindungen DyCo_2 , HoCo_2 und ErCo_2 kann man die Diskontinuität von $B_{hf}(T_C)$ an T_C im Rahmen der SWR-Theorie erklären. Der Wechsel der Ordnung der Phasenübergänge innerhalb der Reihe von II bei GdCo_2 und TbCo_2 nach I bei DyCo_2 , HoCo_2 und ErCo_2 wurde bereits von Bloch et al. und Inoue und Shimizu [BLO75, INO82] hinreichend gut erklärt. Unsere experimentellen Daten liefern insofern eine weitere Bestätigung dieser Theorie. Neu ist allerdings, dass

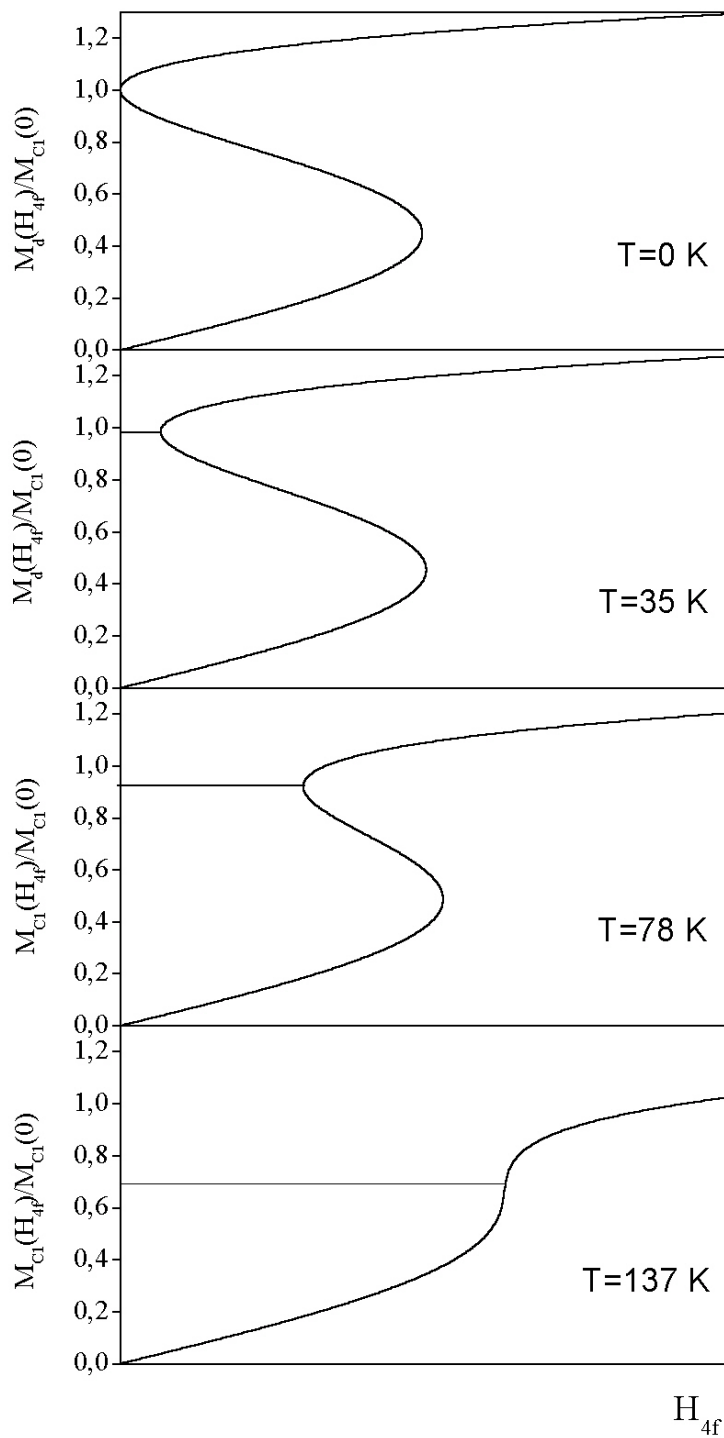


Abbildung 4.14: Illustration des Einflusses der Temperaturabhängigkeit von $a_3(T)$ auf die Magnetisierung M_d in Abhängigkeit des Molekularfeldes H_{4f} . $M_d(H_{4f})$ wurde jeweils auf den Unstetigkeitssprung $M_{C1}(0)$ (Gleichung 1-17) normiert. Für das Produkt der Landau-Koeffizienten bei $T = 0$ gilt: $a_1 \cdot a_5 / a_3^2(0) = 1/4$. $a_3(T)$ verläuft nach Gleichung 2-5 und $a_1(T)$ und $a_5(T)$ wurden als konstant betrachtet.

der Unstetigkeitssprung $B_{hf}(T_C)$ des magnetischen Hyperfeinfeldes in guter Näherung den Sprung $\mu_{3d}(T_C)$ des Co-Momentes zugänglich macht. Dadurch gewinnt man Information über den Verlauf der Magnetisierung des $3d$ -Bandes. Die Variation der Unstetigkeitsamplitude $B_{hf}(T_C)/B_{hf}(0)$ als Funktion der Übergangstemperatur T_C ist auf eine Temperaturabhängigkeit des Entwicklungskoeffizienten $a_3(T)$ zurückzuführen.

Es wurde bei der Analyse die wesentliche Idee der Theorie von Bloch übernommen, dass der Betrag des negativen Koeffizienten $a_3(T)$ mit steigender Temperatur kleiner wird. Der experimentelle Trend der normierten Sprungamplitude $B_{hf}(T_C)/B_{hf}(0)$ kann mit dieser Annahme beschrieben werden.

Im Abschnitt 2.3.1 wurde ausführlich dargelegt, dass man bei den Verbindungen PrCo_2 und NdCo_2 bislang von magnetischen Phasenübergängen 2. Ordnung ausgegangen ist. Nach der Theorie von Bloch et al. [BLO75] erwartet man wegen der niedrigen Ordnungstemperaturen von PrCo_2 und NdCo_2 Phasenübergänge 1. Ordnung, während Khmelevskiy und Mohn [KHM00] zu dem Schluss kommen, dass wegen der Lanthaniden-Kontraktion auch Übergänge 2. Ordnung denkbar sind. Bei Inoue und Shimizu [INO82], die eine Erweiterung der Theorie von Bloch diskutieren (Kapitel 2.3), beschränken sich die Betrachtungen explizit auf die Phasenübergänge der $R^S\text{Co}_2$ -Verbindungen. In der aktuellen Veröffentlichung von Gratz und Markosyan [GRA01] werden die Phasenübergänge bei PrCo_2 und NdCo_2 ebenfalls nicht besprochen.

Vor diesem Hintergrund sind die Ergebnisse unserer Messungen an PrCo_2 und NdCo_2 besonders interessant, denn diese lassen nur eine Schlussfolgerung zu: Die magnetischen Phasenübergänge sind auch hier 1. Ordnung. Man beobachtet eine Unstetigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T_C)$ an T_C . Der zu $B_{hf}(T_C)$ proportionale Sprung des $3d$ -Momentes $\mu_{3d}(T_C)$ tritt ausschließlich bei magnetischen Phasenübergängen 1. Ordnung auf.

Unsere Messungen an PrCo_2 und NdCo_2 bestätigen also die Theorie von Bloch et al. [BLO75]: Auch in den leichten RCO_2 variiert die Ordnung des Übergangs mit dem Wert der Übergangstemperatur.

Beim Vergleich der Ergebnisse für die schweren und die leichten RCO_2 -Verbindungen fällt ins Auge, dass die Unstetigkeitsamplitude $B_{hf}(T_C)/B_{hf}(0)$ im Fall der $R^L\text{Co}_2$ sehr viel stärker mit der Übergangstemperatur T_C variiert als bei $R^S\text{Co}_2$.

Dies impliziert einen Unterschied in den Landau-Entwicklungskoeffizienten $a_i(T)$ der $R^L\text{Co}_2$ - und $R^S\text{Co}_2$ -Reihen. Die Variation von $B_{hf}(T_C)/B_{hf}(0)$ bei $R^L\text{Co}_2$ ist

mit der Temperaturabhängigkeit von $a_3(T)$ nach Gleichung 2-5 nicht reproduzierbar (vgl. Abbildungen 4.12 und 4.13). Im Rahmen unserer oben geschilderten Annahmen bestimmt $a_3(T)$ die Höhe des relativen Sprungs des $3d$ -Momentes $\mu_{3d}(T_C)/\mu_{3d}(0)$. Demnach muss auch $a_3(T)$ stärker mit der Temperatur variieren.

Dies lässt sich im Rahmen des Bloch-Modells nur über eine kleinere Grenztemperatur T_0 (vgl. Gleichung 2-5) bei den $R^L\text{Co}_2$ realisieren. Wie in Kap. 2.3 gezeigt, wird T_0 durch den Verlauf der Zustandsdichte bei der Fermi-Energie bestimmt. Da T_0 jedoch vom Quotienten der 2. und der 4. Ableitung von $n(E)$ abhängt, lässt die Beobachtung einer kleineren Grenztemperatur keine Aussage über die qualitative Formveränderung der Zustandsdichte zu.

Zu den denkbaren Mechanismen, die zu Unterschieden in der Bandstruktur von $R^L\text{Co}_2$ und $R^S\text{Co}_2$ führen können, gehört die Erhöhung der Zustandsdichte durch die Lanthaniden-Kontraktion wie sie von Khmelevskiy und Mohn [KHM00] diskutiert wird. Auch kann man vermuten, dass die größere räumliche Ausdehnung der $4f$ -Wellenfunktion der leichten Seltenen Erden die $3d$ -Zustandsdichte beeinflusst, denn dadurch kommt es zu einem stärkeren Überlapp der $4f$ - und der $5d$ -Elektronen der Seltenen Erden, und dies könnte über die Hybridisierung der $5d$ - mit den Co $3d$ -Elektronen die $3d$ -Zustandsdichte verändern. Für ein quantitatives Verständnis unserer Messergebnisse sind Berechnungen der Zustandsdichte der beiden RCO_2 Reihen erforderlich.

Zusammenfassend kann bezüglich der Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ von ^{111}Cd in PrCo_2 , NdCo_2 , DyCo_2 , HoCo_2 und ErCo_2 folgendes festgestellt werden:

Bei allen Verbindungen wurde ein von Null verschiedener Unstetigkeitsprung $B_{hf}(T_C)$ am magnetischen Phasenübergang T_C beobachtet. Der Sprung $B_{hf}(T_C)$ gibt näherungsweise die Änderung des $3d$ -Momentes $\mu_{3d}(T_C)$ an T_C wieder. Daraus lässt sich direkt folgern, dass die magnetischen Phasenübergänge dieser Verbindungen 1. Ordnung sind.

Für die $R^S\text{Co}_2$ -Reihe ordnet sich diese Beobachtung sehr gut in die Reihe experimenteller und theoretischer Arbeiten über diese Verbindungen ein. Insbesondere lässt sich innerhalb der SWR-Theorie des itineranten Magnetismus die Unstetigkeitsamplitude $B_{hf}(T)/B_{hf}(0)$ als Funktion der Ordnungstemperatur T_C auf eine Temperaturabhängigkeit des Landau-Entwicklungskoeffizienten $a_3(T)$ zurückführen. Danach zeigt das Co-Untergitter innerhalb der Reihe mit schweren Seltenen Erde bis zu einer Temperatur von ca. 140 K metamagnetische Eigen-

schaften.

Bei PrCo_2 und NdCo_2 kann man aus der Unstetigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T_C)$ an der Übergangstemperatur T_C auf einen magnetischen Phasenübergang 1. Ordnung schließen. Die erstmalige experimentelle Beobachtung eines diskontinuierlichen Phasenübergangs bei PrCo_2 und NdCo_2 lösen die bisherigen Schwierigkeiten, die beiden Verbindungen in den Zusammenhang mit der Theorie von Bloch [BLO75] zu stellen. Die bei der $R^L\text{Co}_2$ -Reihe stärkere Variation der Unstetigkeitsamplitude $B_{hf}(T)/B_{hf}(0)$ mit der Übergangstemperatur T_C deutet auf eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von $a_3(T)$ innerhalb der beiden Verbindungsreihen hin.

4.5 Inhomogenitäten der Ordnungstemperaturen in RCO_2

Abbildung 4.5 zeigt eine Auswahl an PAC-Spektren von $^{111}\text{Cd}:\text{TbCo}_2$ in der Nähe des Phasenübergangs. Wie erwartet wird bei Annäherung an T_C die Präzessionsperiode kontinuierlich größer. Gleichzeitig nimmt – unerwartet – die Abschwächung der Spinrotationskurven nahe T_C dramatisch zu. Diese Abschwächung geht soweit, dass im Bereich $0,995 < T/T_C < 1,0$ die Spinpräzession kaum noch zu erkennen ist. Der Effekt ist vollständig reversibel, bei Abkühlung erscheint die ursprüngliche, nahezu unabgeschwächte Spinrotation.

Eine ähnliche Divergenz zeigt die Dämpfung bei Messungen an den Verbindungen SmCo_2 und GdCo_2 . Dieser Effekt, eine divergierende, reversible Dämpfung der magnetischen Störung nahe T_C , ist bereits bei PAC-Messungen an einigen anderen intermetallischen Verbindungen wie $R_2\text{In}$ [MÜß93], $R\text{Al}_2$ [PRE02], ZrFe_2 [MOT99] und $R\text{Fe}_2$ [KOM98] beobachtet worden, konnte aber bislang nicht interpretiert werden. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass sich aus diesen Beobachtungen auf eine Inhomogenität oder Verteilung der Ordnungstemperatur T_C in geordneten intermetallischen Verbindungen schließen lässt.

Eine Abschwächung der Oszillations-Amplitude eines PAC-Spektrums reflektiert einen Verlust der festen Phasenbeziehung des beobachteten Ensembles präzedierender Kerne und kann durch zwei Effekte verursacht werden: a) eine statische Verteilung der Wechselwirkung, im vorliegenden Fall des magnetischen Hyperfeinfeldes (vgl. Kapitel 3.2.3) oder b) eine Zeitabhängigkeit der Wechselwirkung. Eine Zeitabhängigkeit der Wechselwirkung führt in den meisten Fällen zu einem exponentiellen Zerfall der Anisotropie, wobei die Relaxationszeitkon-

stante λ durch die Fluktuationsrate und die Stärke der fluktuierenden Wechselwirkung bestimmt wird [FOR94]. Bei schwachen Dämpfungen ist eine Unterscheidung der beiden Effekte nur schwer möglich. Bei starken Dämpfungen jedoch gestattet der Verlauf der Störfunktion $G_{22}(t)$ für große Verzögerungszeiten eine Unterscheidung:

Im Fall einer statischen Verteilung der WW läuft $G_{22}(t)$ auf den „hard-core“-Wert $G_{22}(t = \infty) = 0,2$ (vgl. Abbildung 3.2), wohingegen im Fall einer zeitabhängigen Störung die Anisotropie für große Zeiten vollständig zerstört werden kann (siehe unter anderem [FOR94]). Die Form der Spektren von $^{111}\text{Cd}:\text{TbCo}_2$ in der ferromagnetischen Phase lässt den eindeutigen Schluss zu, dass die Dämpfung statischer Natur ist. Der starke Amplitudenverlust und die Annäherung der Störfunktion an den „hard-core“-Wert können nicht mit der Annahme einer Relaxation beschrieben werden. In der ferromagnetischen Phase wird bei der Analyse der PAC-Spektren eine statische symmetrische Lorentzverteilung des Feldes angenommen.

In Abbildung 4.5 lässt sich nach der nahezu vollständigen Abschwächung der magnetischen WW ein ungestörter Anteil in den PAC-Spektren beobachten. Dessen Amplitude wächst mit steigender Temperatur. Die Spinrotationskurven können mit der Annahme nur einer reinen magnetischen WW nicht mehr beschrieben werden. Weit oberhalb von T_C in der paramagnetischen Phase beobachtet man in allen Spektren von $^{111}\text{Cd}:\text{RCO}_2$ eine zeitlich konstante Anisotropie. Die Sonde ^{111}Cd besetzt den lokal kubischen R -Platz der C15 Laves Phase RCO_2 . Die Beobachtung eines ungestörten Anteils bei den Spinrotationskurven von $^{111}\text{Cd}:\text{TbCo}_2$ legt daher die Vermutung nahe, dass ab $T \approx 230,6$ K eine Teilmenge der Sonden des zerfallenden Ensembles keine magnetische WW mehr erfahren und die Probe bei einer gegebenen Temperatur sowohl Anteile der ferromagnetischen wie der paramagnetischen Phase enthält, wobei deren relativen Amplituden eine Temperaturabhängigkeit zeigen.

Eine Zeitabhängigkeit der magnetischen WW in der Nähe von T_C schließen wir aus. Zwar treten nahe T_C paramagnetische Fluktuationen auf, allerdings kann man zeigen, dass die zu erwartenden Relaxationsparameter λ zu klein ($\lambda \approx 1-2$ MHz) sind, um sie im Zeitfenster der Sonde ^{111}Cd zu beobachten (siehe dazu die Diskussion bei [HOH82]).

Die Spinrotationskurven wurden daher über den gesamten Temperaturbereich mit einem Zwei-Platz-Modell angenähert:

$$G_{22}(t) = G_{22}^{\text{ferro}}(t)(1 - f_{\text{para}}(T)) + G_{22}^{\text{para}}(t)f_{\text{para}}(T) \quad (4-3)$$

Der ungestörte $f_{\text{para}}(T)$ bezeichnet beschreibt den Anteil der Sonden in einer lokal paramagnetischen Umgebung. Für $T \rightarrow 0$ gilt für den paramagnetischen Anteil $f_{\text{para}}(T) = 0$ und es wird aus oben genannten Gründen für die Störfunktion $G_{22}^{\text{ferro}}(t)$ eine statische Verteilung des magnetischen Hyperfeinfeldes angenommen. Hinreichend weit oberhalb des Phasenübergangs gilt für den ungestörten Anteil $f_{\text{para}}(T) = 1$ und man erhält: $G_{22}(t) = G_{22}^{\text{para}}(t) = 1$. Das Zwei-Platz-Modell geht also von einer Koexistenz von paramagnetischer und ferromagnetischer Phase aus. Die in Abbildung 4.5 gezeigten PAC-Spektren können mit diesem Modell sehr gut beschrieben werden. Durch die Analyse erhält man die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Wechselwirkungsfrequenz $\nu(T)$ (vgl. Diskussion in Kapitel 4.3), der relativen Linienbreite $\delta(T) = \Delta\nu(T)/\nu(T)$ und des paramagnetischen Anteils $f_{\text{para}}(T)$.

Abbildung 4.15 zeigt den Verlauf der relativen Verteilungsbreite der Frequenz $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ (oben) und den Gang von $f_{\text{para}}(T)$ (unten) für eine Probe von $^{111}\text{Cd}:\text{TbCo}_2$. Die Linienbreite $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ bleibt zunächst von tiefen Temperaturen kommend über einen weiten Bereich konstant. Ab $T \sim 0,9 T_C$ wächst sie stark an und divergiert mit Annäherung an den magnetischen Phasenübergang. Dieses kritische Verhalten folgt der Beziehung $\delta \approx (1-T/T_C)^\gamma$ mit einem kritischen Exponenten $\gamma = -1,0(1)$ (siehe die durchgezogene Linie im oberen Teil von Abbildung 4.15).

Der Trend des paramagnetischen Anteils $f_{\text{para}}(T)$ zeigt ein Gebiet der Phasenkoexistenz, das sich über ca. 2 K erstreckt. Für $T < 231$ K findet man $f_{\text{para}}(T) = 0$. Bei $T \approx 231$ K jedoch steigt $f_{\text{para}}(T)$ sprunghaft an, wobei die Steigung mit wachsender Temperatur kleiner wird. Der Sättigungswert wird im Vergleich zu dem anfänglich steilen Anstieg erst langsam erreicht. Die durchgezogene bzw. die gestrichelte Linie in Abbildung 4.15 repräsentieren Modelle der Anpassung, wie sie sich aus der weiteren Diskussion ergeben werden.

Die Beobachtung einer Phasenkoexistenz im Fall kontinuierlicher Phasenübergänge ist zunächst verblüffend. Diese ist charakteristisch für diskontinuierliche Phasenübergänge [TOL88]. Weiter unten wird sich zeigen, dass diese ungewöhnliche Beobachtung mit der Divergenz der relativen Linienbreite $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ bei Annäherung an die paramagnetische Phase verknüpft ist. Aus diesem Grund

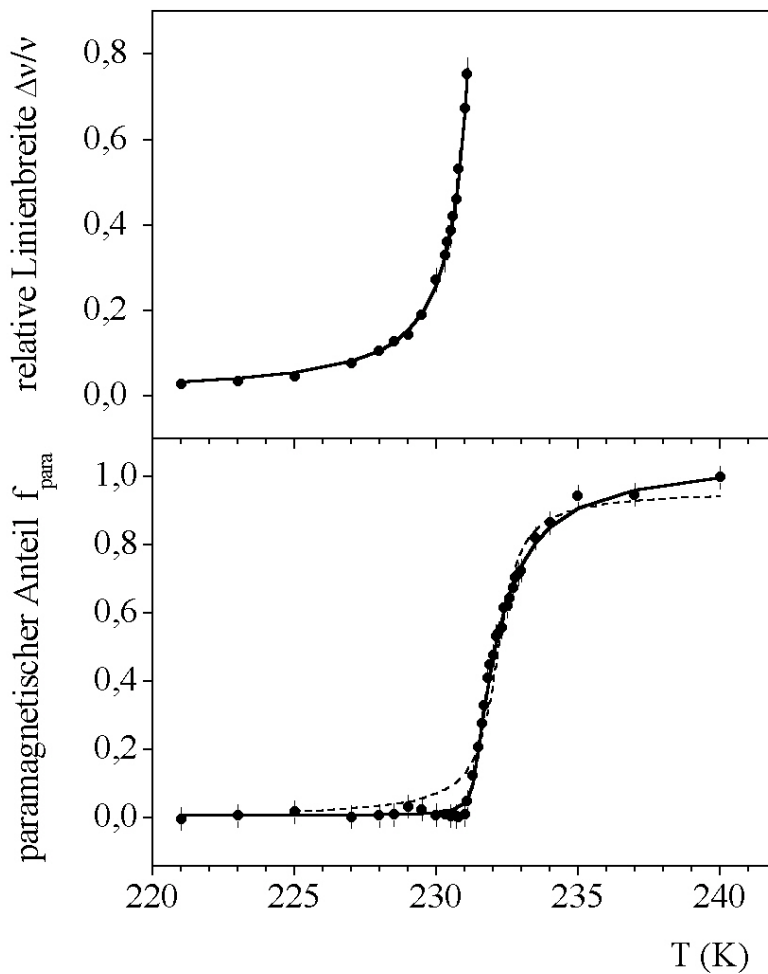


Abbildung 4.15: Verlauf der relativen Verteilungsbreite $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ der magnetischen Wechselwirkungsfrequenz (oben) und des paramagnetischen Anteils $f_{\text{para}}(T)$ (unten) für eine Probe $^{111}\text{Cd}:\text{TbCo}_2$.

wird zuerst dieser Effekt diskutiert.

Bei einer doppelt-logarithmischen Auftragung der relativen Linien- oder Verteilungsbreite gegen die reduzierte Temperatur $t = (1-T/T_C)$ (Abbildung 4.16) beobachtet man für hinreichend kleine t einen linearen Verlauf von $\Delta\nu(T)/\nu(T)$. Abbildung 4.16 zeigt Beispiele für Messungen an SmCo_2 , GdCo_2 und TbCo_2 . Die Steigung der doppelt-logarithmischen Darstellung beträgt für die Verbindungen SmCo_2 und TbCo_2 ungefähr $\alpha \approx -1$, bei GdCo_2 ist sie mit $\alpha \approx -0,85$ etwas kleiner. Für TbCo_2 sind vergleichend zwei Messreihen abgebildet. Die Verläufe von $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ sind parallel zueinander verschoben und unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Achsenabschnitte.

Im Folgenden werden die möglichen Ursachen für die Divergenz der rela-

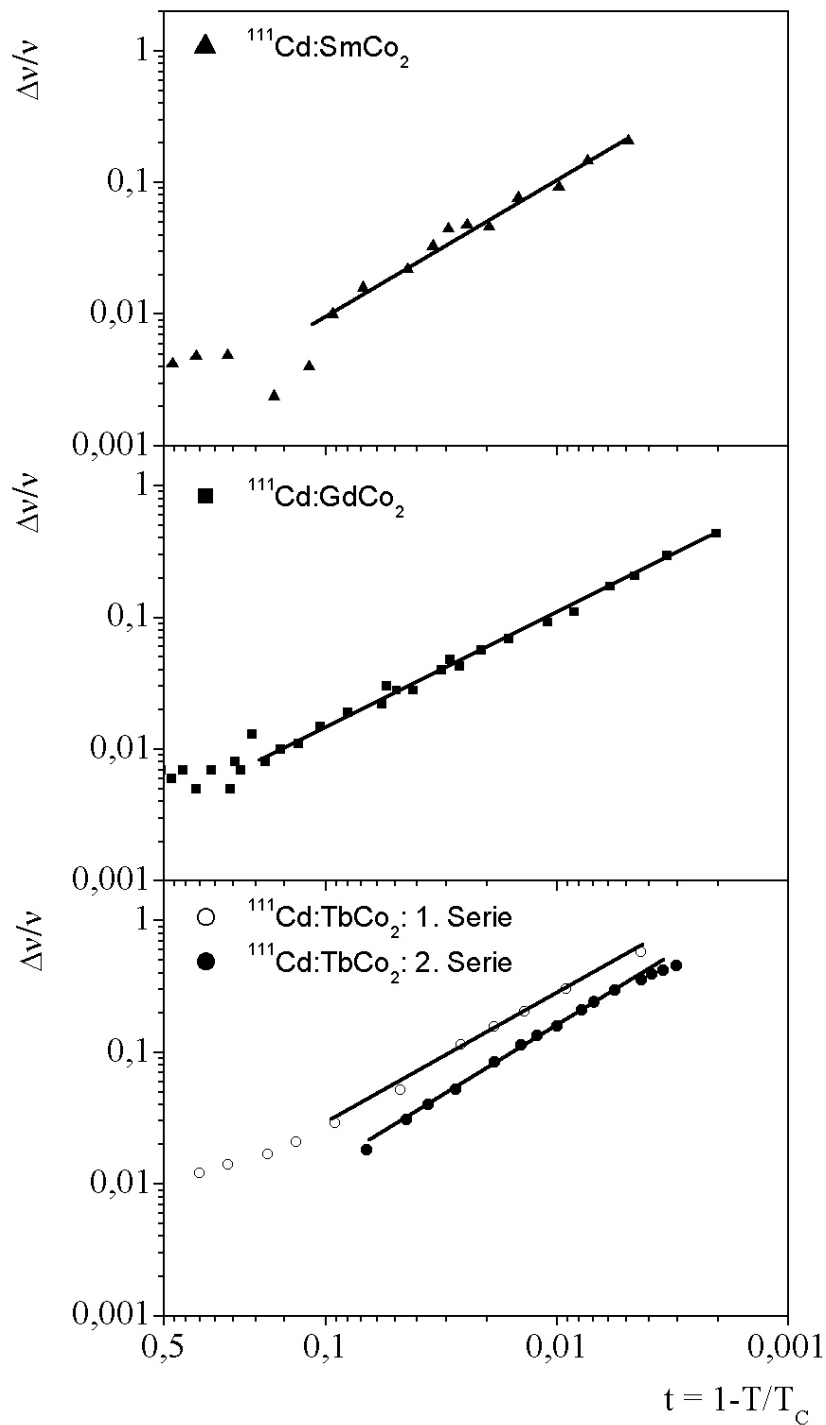


Abbildung 4.16: Relative Verteilungsbreite $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ für Messungen an $^{111}\text{Cd}:\text{SmCo}_2$, $^{111}\text{Cd}:\text{GdCo}_2$ und $^{111}\text{Cd}:\text{TbCo}_2$ als Funktion der reduzierten Temperatur $t = (1 - T/T_C)$

tiven Verteilungsbreite der magnetischen Wechselwirkungsfrequenz in der Nähe des magnetischen Phasenübergangs diskutiert:

In Kapitel 4.3 wurde bereits gezeigt, dass sich die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Wechselwirkungsfrequenz $\nu(T)$ in einer Umgebung von T_C mit einem kritischen Verlauf gemäß Gleichung 1-21 beschreiben lässt. Drei Parameter bestimmen, abgesehen vom statischen kritischen Exponenten β des Feldes, den Verlauf von $\nu(T)$: die Messtemperatur T , die Ordnungstemperatur T_C und der Sättigungswert des magnetischen Hyperfeinfeldes $A\nu(0)$. Es ist vorstellbar, dass diese Parameter nicht scharf definiert sind, sondern einer Verteilung um einen Mittelwert genügen.

So ist die Proben­temperatur während der Messdauer sicherlich experimentell bedingten Schwankungen unterworfen. Verteilungen der drei Parameter führen zu einer Verteilung der magnetischen Wechselwirkungsfrequenz, deren Breite $\Delta\nu(T)$ sich mit Hilfe von Gleichung 1-21 aus der angenommenen Verteilung des jeweiligen Parameters berechnen lässt.

Im Fall einer symmetrischen Lorentz-Verteilung des Sättigungswertes $A\nu(0)$ mit Verteilungsbreite $\Gamma_{A\nu(0)}$ erhält man für $\Delta\nu(T)$ folgenden Ausdruck:

$$\Delta\nu(T) = \Gamma_{A\nu(0)} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^\beta \Rightarrow \frac{\Delta\nu(T)}{\nu(T)} = \frac{\Gamma_{A\nu(0)}}{A\nu(0)} \quad (4-4)$$

In diesem Fall zeigt die Linienbreite $\Delta\nu(T)$ die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die magnetische Wechselwirkungsfrequenz $\nu(T)$ und der Beitrag von $\Gamma_{A\nu(0)}$ zur relativen Verteilungsbreite $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ ist über den gesamten Temperaturbereich konstant. Die Divergenz von $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ bei Annäherung an T_C kann also nicht durch eine Verteilung des Sättigungswertes $A\nu(0)$ des magnetischen Hyperfeinfeldes erklärt werden.

Als mögliche Ursachen bleiben also die Schwankung der Proben­temperatur und eine Verteilung der kritischen Temperatur. Diskutiert man die Auswirkungen einer schwankenden Proben­temperatur, so ist es sicher sinnvoll, von einer symmetrischen Verteilung um einen Mittelwert auszugehen. Bei einer Verteilung der Ordnungstemperatur ist jedoch *a priori* nicht klar, welche Verteilungsform man wählen sollte. Abhängig von den Mechanismen, die zu Schwankungen der Ordnungstemperatur führen, sind sowohl symmetrische wie asymmetrische Verteilungen denkbar.

Darüber hinaus zeigt die Temperaturabhängigkeit von $f_{para}(T)$ eine starke Asymmetrie (vgl. Abbildung 4.15). Erweist sich die Annahme einer Verteilung

der oben genannten Parameter als gültig, so ist anschaulich klar, dass die Symmetrie der Verteilung direkten Einfluss auf den Verlauf von $f_{para}(T)$ hat.

Die folgende Betrachtung geht deshalb vom allgemeinsten Fall einer asymmetrischen Verteilung aus, für die eine Lorentz-Form $f(T_C, T_{C0})$ mit verschiedenen Breiten Γ_L und Γ_R rechts und links von T_{C0} , der häufigsten kritischen Temperatur, gewählt wurde:

$$f(T_C, T_{C0}) = \frac{\left(\frac{\Gamma_L}{2}\right)^2}{\underbrace{(T_C - T_{C0})^2 + \left(\frac{\Gamma_L}{2}\right)^2}_{T_C \leq T_{C0}}} + \frac{\left(\frac{\Gamma_R}{2}\right)^2}{\underbrace{(T_C - T_{C0})^2 + \left(\frac{\Gamma_R}{2}\right)^2}_{T_{C0} < T_C}} \quad (4-5)$$

Die effektive Breite Γ_{Tc} ergibt sich dann zu $\Gamma_{Tc} = (\Gamma_L + \Gamma_R)/2$. Für die Verteilung der Messtemperatur $f(T, T_0)$ wurde formal ein ähnlicher Ausdruck verwendet. Mit Gleichung 1-21 kann man die kritische Temperatur T_C als Funktion der Frequenz $\nu(T, T_C)$ ausdrücken:

$$T_C = \frac{T}{1 - \left(\frac{\nu(T, T_C)}{A \nu(0)}\right)^{\frac{1}{\beta}}} \quad (4-6)$$

Damit lässt sich aus der Verteilung der Ordnungstemperatur die resultierende Feldverteilung $f(\nu(T, T_C))$ ermitteln (siehe Gleichung 4-7).

Diese Feldverteilung ist wegen des kritischen $(1-T/T_C)^\beta$ -Verlaufs des Feldes asymmetrisch und zwar umso ausgeprägter, je näher die Proben temperatur der Ordnungstemperatur kommt. Dies ist aus Abbildung 4.17 zu ersehen, wo die aus einer symmetrischen Lorentz-Verteilung der Curie Temperatur T_C mit einer relativen Breite von 1 Prozent resultierende asymmetrische Feldverteilung für verschiedene Proben temperaturen T/T_C dargestellt ist.

$$f(\nu(T, T_C)) = \frac{\left(\frac{\Gamma_L}{2}\right)^2}{\underbrace{\left(T \left(1 - \left(\frac{\nu(T, T_C)}{A\nu(0)}\right)^{\frac{1}{\beta}}\right)^{-1} - T_{C0}\right)^2 + \left(\frac{\Gamma_L}{2}\right)^2}_{T_C \leq T_{C0}}} + \frac{\left(\frac{\Gamma_R}{2}\right)^2}{\underbrace{\left(T \left(1 - \left(\frac{\nu(T, T_C)}{A\nu(0)}\right)^{\frac{1}{\beta}}\right)^{-1} - T_{C0}\right)^2 + \left(\frac{\Gamma_R}{2}\right)^2}_{T_{C0} < T_C}} \quad (4-7)$$

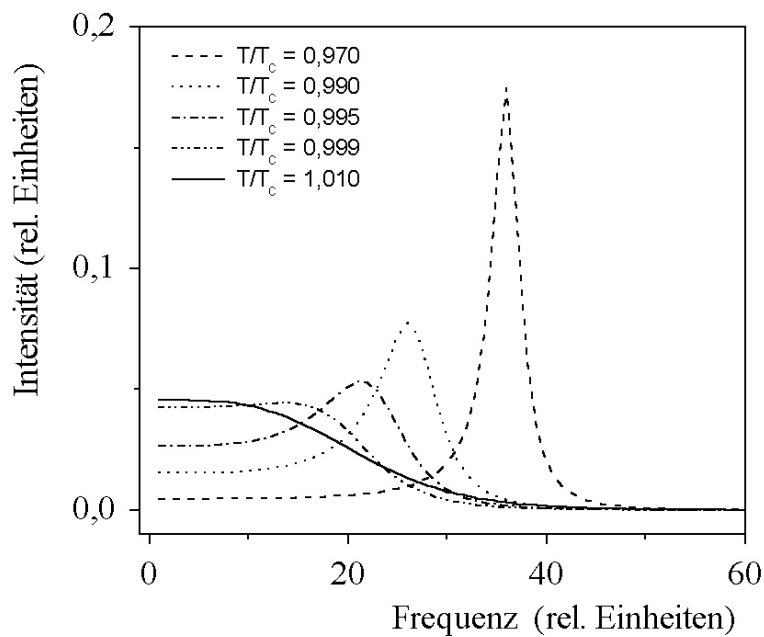


Abbildung 4.17: Die aus einer symmetrischen Lorentz-Verteilung der Ordnungstemperatur T_C mit einer relativen Breite Γ von 1 Prozent resultierende Verteilung der magnetischen Hyperfein-Frequenz für verschiedene Proben temperaturen T/T_C

Für die Verteilungsbreite der magnetischen Wechselwirkungsfrequenz $\Delta\nu(T) = \nu(T, T_{\text{CR}}) - \nu(T, T_{\text{CL}})$ mit $f(\nu(T, T_{\text{CR}} \text{ bzw. } T_{\text{CL}})) = 1/2$ ergibt sich:

$$\Delta\nu(T, T_{C0}) = A\nu(0) \left[\left(1 - \frac{T}{T_{C0} + \frac{\Gamma_L}{2}} \right)^\beta - \left(1 - \frac{T}{T_{C0} - \frac{\Gamma_R}{2}} \right)^\beta \right] \quad (4-8)$$

Eine Taylorentwicklung von Gleichung 4-8 nach den T_C -Breiten Γ_L bzw. Γ_R bis zur ersten Ordnung liefert den Ausdruck:

$$\Delta\nu(T, T_{C0}) \approx A\nu(0) \frac{\Gamma_{Tc}}{T_{C0}} \frac{T}{T_{C0}} \beta \left(1 - \frac{T}{T_{C0}} \right)^{\beta-1} \Rightarrow \quad (4-9)$$

$$\frac{\Delta\nu(T, T_{C0})}{\nu(T, T_{C0})} \approx \frac{\Gamma_{Tc}}{T_{C0}} \frac{T}{T_{C0}} \beta \left(1 - \frac{T}{T_{C0}} \right)^{-1}$$

Für die von einer Schwankung Γ_T der Messtemperatur T_0 hervorgerufene relative Verteilungsbreite der Frequenz erhält man einen ähnlichen Ausdruck:

$$\frac{\Delta\nu(T, T_0)}{\nu(T, T_0)} \approx \frac{\Gamma_T}{T_C} \beta \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^{-1} \quad (4-10)$$

Sowohl eine Verteilung der Ordnungstemperatur (Gleichungen 4-9) als auch der Proben­temperatur (Gleichung 4-10) führen also zu einer Polstelle von $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ bei der kritischen Temperatur T_C wie wir sie experimentell beobachtet haben (vgl. Abbildung 4.15). Die Steigung von $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ in der Nähe des Phasenübergangs ($T \rightarrow T_C$) in doppelt-logarithmischer Darstellung als Funktion der reduzierten Temperatur t beträgt in beiden Fällen $\alpha = -1$ und liegt damit im Bereich der experimentellen Werte (vgl. Abbildung 4.16):

$$\log\left(\frac{\Delta\nu(T, T_0)}{\nu(T, T_0)}\right) = \log\left(\beta \frac{\Gamma_T}{T_C}\right) - \log\left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \quad (4-11)$$

$$\log\left(\frac{\Delta\nu(T, T_{C0})}{\nu(T, T_{C0})}\right) = \log\left(\beta \frac{\Gamma_{Tc}}{T_{C0}}\right) - \log\left(1 - \frac{T}{T_{C0}}\right) + \underbrace{\log\frac{T}{T_{C0}}}_{\rightarrow 0}$$

Der Achsenabschnitt wird von der relativen Verteilungsbreite der Mess- bzw. Ordnungstemperatur bestimmt. Die in Abbildung 4.16 zu beobachtende Parallelverschiebung der $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ -Kurven zweier $^{111}\text{Cd}:\text{TbCo}_2$ -Proben ist also die Folge unterschiedlicher Breiten der T_C -Verteilungen in den beiden Proben.

Eine Abschätzung der Größenordnungen der beiden Effekte anhand der Gleichungen 4-9 und 4-10 zeigt nämlich, dass nur eine Verteilung der Ordnungstemperatur als Erklärung für die Divergenz der Linienbreite nahe T_C in Frage kommt:

Mit einem statischen kritischen Exponenten $\beta = 1/3$ ergibt sich für eine reduzierte Temperatur von $t = 10^{-2}$ (vgl. Kapitel 4.3):

$$\frac{\Delta\nu(T)}{\nu(T)} \approx 33 \frac{\Gamma}{T_0} \quad (4-12)$$

Γ/T_0 bezeichnet die relative effektive Verteilungsbreite der Mess- bzw. der Ordnungstemperatur. Typische Standardabweichungen der Messtemperatur liegen im Bereich von 0,06 K (vgl. Kapitel 3.4). Daraus hervorgehende relative Breiten der Frequenzverteilung übersteigen selbst bei einem hoch angesetzttem Wert Γ_T von 0,1 K und einer Ordnungstemperatur von $T_C = 231$ K für den Fall TbCo_2 nicht den Wert von $\Delta\nu(T)/\nu(T) < 3 \cdot 10^{-2}$. Die experimentell beobachteten Werte liegen in der Nähe des Phasenübergangs deutlich über diesem Wert (vgl. Abbildung 4.15, oben, und Abbildung 4.16). Eine Verteilung der Messtemperatur T_0 kann deshalb die beobachtete Größe von $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ nicht erklären. Als einzige mögliche Ursache bleibt eine Verteilung der kritischen Temperatur T_C . Aus Gleichung 4-12 lässt sich direkt ablesen, dass bei Werten von $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ von einigen Prozent im asymptotischen Bereich die relativen Verteilungsbreiten Γ_{Tc}/T_C ebenfalls im Prozentbereich liegen müssen. Aus dem Achsenabschnitt der doppelt-logarithmischen

Darstellung in Abbildung 4.16 lässt sich die effektive Breite der T_C -Verteilung für die gezeigten Verbindungen ermitteln. Für verschiedene Proben von GdCo_2 liegen die Werte von Γ_{eff} zwischen 1,1 und 1,4 K, bei TbCo_2 zwischen 1,5 und 1,8 K und bei SmCo_2 zwischen 0,6 und 1,5 K.

Die obige Diskussion hat gezeigt, dass sich die effektive Breite der T_C -Verteilung aus der Temperaturabhängigkeit der relativen Linienbreite ermitteln lässt. Aussagen über die Form der Verteilung gestattet die Divergenz der Linienbreite jedoch nicht.

Informationen über die Form der Verteilung kann man aus folgenden Überlegungen gewinnen: Eine Verteilung der Ordnungstemperatur führt in der Nähe des Übergangs zwangsläufig zu einer Koexistenz von magnetisch geordneten und paramagnetischen Bereichen in der gleichen Probe: Weit unterhalb von T_{C0} erfahren praktisch alle statistisch über die Probe verteilten Sonden eine magnetische Wechselwirkung. Bei Annäherung der Messtemperatur an T_{C0} steigt jedoch der Anteil von Sonden, bei denen die Messtemperatur größer als die lokale Ordnungstemperatur ist, die sich also in einer paramagnetischen Umgebung befinden. Die Verteilung der kritischen Temperatur als Ursache für die Divergenz der Linienbreite rechtfertigt daher zwanglos das der Analyse der Daten zugrunde liegende Zwei-Platz-Modell (vgl. Gleichung 4-3).

Der Anteil $f_{\text{para}}(T)$ von Sonden in paramagnetischer Umgebung ist durch folgendes Integral gegeben:

$$f_{\text{para}}(T) = \frac{\int_{T=0}^T f(T_C, T_{C0}) dT_C}{\int_{T=0}^{+\infty} f(T_C, T_{C0}) dT_C} \quad (4-13)$$

Der Temperaturverlauf des paramagnetischen Anteils gestattet folglich Rückschlüsse auf die Form der T_C -Verteilung $f(T_C, T_{C0})$. Für eine asymmetrische Lorentzverteilung der Ordnungstemperatur mit relativen Breiten Γ_L und Γ_R berechnet sich der paramagnetische Anteil $f_{\text{para}}(T)$ nach Gleichung 4-13 zu:

$$f_{para}(T) = N_{Norm} \Gamma_L \left(\arctan\left(\frac{2(T - T_{C0})}{\Gamma_L}\right) + \arctan\left(\frac{2T_{C0}}{\Gamma_L}\right) \right)$$

für $T \leq T_{C0}$

$$f_{para}(T) = N_{Norm} \left(\Gamma_R \arctan\left(\frac{2(T - T_{C0})}{\Gamma_R}\right) + \Gamma_L \arctan\left(\frac{2T_{C0}}{\Gamma_L}\right) \right)$$

für $T_{C0} < T$; mit dem Normierungsfaktor N_{Norm} :

$$N_{Norm} = \frac{1}{\Gamma_L \arctan\left(\frac{2T_{C0}}{\Gamma_L}\right) + \frac{\pi}{2} \Gamma_R}$$

Mit Hilfe von Gleichung 4-14 lässt sich der Trend von $f_{para}(T)$ für die Messung an $^{111}\text{Cd}:\text{TbCo}_2$ erklären (Abbildung 4.15, unten):

Der zunächst ab ungefähr $T \sim 231$ K steile und dann mit steigender Temperatur langsamere Anstieg von $f_{para}(T)$ impliziert folgendes: Da die Ableitung von $f_{para}(T)$ die Verteilung $f(T_C, T_{C0})$ widerspiegelt (vgl. Gleichung 4-13), folgt aus dieser Beobachtung unmittelbar, dass die Verteilung der Ordnungstemperatur asymmetrisch sein muss. Die Breite Γ_L links von T_{C0} muss deutlich kleiner sein als die rechtsseitige Breite Γ_R . Dies wird bestätigt durch eine Anpassung von Gleichung 4-14 an die experimentellen Daten (durchgezogene Linie in Abbildung 4-15, unten), die Werte $\Gamma_L = 0,4$ K und $\Gamma_R = 2,0$ K ergibt. Die rechte Seite der Verteilung ist also etwa einen Faktor 5 breiter als die linke Seite. Die gestrichelte Linie in Abbildung 4.15 zeigt das Ergebnis der Anpassung einer symmetrischen Lorentz-Verteilung der Ordnungstemperatur. Es ist eindeutig, dass eine symmetrische Verteilung den Temperaturverlauf von $f_{para}(T)$ nicht reproduzieren kann.

Der paramagnetische Anteil in den Verbindungen GdCo_2 und SmCo_2 zeigt eine ähnliche Temperaturabhängigkeit. Auch hier lassen sich die Daten nur mit einer asymmetrischen T_C -Verteilung mit $\Gamma_L \ll \Gamma_R$ reproduzieren.

In Tabelle 4.3 sind die Werte für die kritische Temperatur T_{C0} , und die Verteilungsbreiten Γ_i für alle drei Verbindungen aufgelistet. In den beiden letzten Spalten wird die effektive Linienbreite, die man aus dem Temperaturverlaufs des paramagnetischen Anteils erhält, mit der verglichen, die sich aus der Temperaturabhängigkeit der relativen Linienbreite ergibt. Beide Größen liefern innerhalb

Tabelle 4.3: Werte für die häufigste kritische Temperatur T_{C0} und die Verteilungsbreiten Γ_i für Messungen an ^{111}Cd in GdCo_2 , TbCo_2 und SmCo_2 . In den beiden letzten Spalten werden die effektiven Linienbreiten verglichen, die sich aus dem Temperaturverlauf des paramagnetischen Anteils bzw. aus der Temperaturabhängigkeit der relativen Linienbreite ergeben.

Verbindung	T_{C0} (K)	Γ_L (K)	Γ_R (K)	$\Gamma_{Tc} = (\Gamma_L + \Gamma_R)/2$ aus $f_{para}(T)$ (K)	Γ_{Tc} aus $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ (K)
GdCo_2	391,1(2)	0,1-0,2	2,8(8)	1,4(4)	1,1-1,4
TbCo_2	231,3(1)	0,4 (1)	2,0(1)	1,2 (3)	1,4-1,8
SmCo_2	206,4(2)	$\leq 0,1$	3,2(4)	1,6(2)	0,6-1,5

der Fehler die gleichen Ergebnisse.

Die Verteilungsbreiten in den drei Verbindungen liegen in der gleichen Größenordnung von 1-2 K. Die Breiten von Proben gleicher nominaler Zusammensetzung zeigen jedoch eine nicht unerhebliche Streuung. Eine Systematik dieser Streuung konnte bisher nicht gefunden werden. So führte längeres Sintern (1 Woche bei 800°C) der Verbindung TbCo_2 beispielsweise nicht zu einer messbaren Reduzierung der Verteilungsbreite. Hier sind weitere Experimente erforderlich.

Die temperaturabhängige Abschwächung der Spinrotationskurven lässt sich also eindeutig auf eine Verteilung der kritischen Temperatur $f(T_C, T_{C0})$ zurückführen. Abbildung 4.17 zeigt, dass unabhängig davon, ob man eine symmetrische oder asymmetrische T_C -Verteilung $f(T_C, T_{C0})$ annimmt, die resultierende Frequenzverteilung $f(\nu(T, T_C))$ stets asymmetrisch ist mit $f(\nu(T, T_{C0} + \Delta)) < f(\nu(T, T_{C0} - \Delta))$. Diese Asymmetrie wird umso ausgeprägter, je näher die Messtemperatur der Ordnungstemperatur kommt. Die experimentellen Daten wurden jedoch unter der Annahme einer symmetrischen Frequenzverteilung analysiert. Um die Grenzen der Gültigkeit unserer Auswertung zu bestimmen, wurden für verschiedene relative Verteilungsbreiten Γ_{Tc}/T_C die resultierenden Störfunktionen $G_{22}(t)$ berechnet und analog zu den experimentellen Spinrotationskurven analysiert. Die mittlere Störfunktion $\overline{G}_{22}(t)$ ergibt sich aus einer Superposition der einzelnen Beiträge $G_{22}(t, \nu(T, T_C))$ mit dem jeweiligen

Gewicht $f(T_C, T_{C0})$:

$$\overline{G}_{22}(t) = \sum_{\nu(T, T_C)} G_{22}(t, \nu(T, T_C)) \cdot f(T_C, T_{C0}) \quad (4-15)$$

Es stellte sich heraus, dass die wesentlichen Trends trotz der Analyse mit einer symmetrischen Feldverteilung reproduziert werden konnten. Die Abweichungen zwischen den bei der Simulation der Spektren angenommenen und den bei der Analyse gewonnenen Werte für den kritischen Exponenten und die relativen Linienbreiten sind kleiner als 10 Prozent.

Die bisherigen Betrachtungen umfassten Verbindungen mit magnetischen Phasenübergängen 2. Ordnung. In einer Reihe von RCO_2 -Verbindungen wurden jedoch diskontinuierliche Phasenübergänge beobachtet. Es wurde bereits auf wesentliche Unterschiede hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Spinrotationskurven in der Nähe der Übergangstemperatur hingewiesen (vgl. Kapitel 4.4). Neben der Diskontinuität des $3d$ -Momentes und der deutlich schwächer ausgeprägten Variation des magnetischen Hyperfeinfeldes $B_{hf}(T)$ in der Nähe der Übergangstemperatur T_C , tritt neben einem ungestörten Anteil – im Gegensatz zu den Verbindungen mit Phasenübergängen 2. Ordnung – eine deutliche magnetische Oszillation auf (vgl. Kapitel 4.4 und Abbildung 4.18). Dies lässt vermuten, dass die temperaturabhängige Abschwächung der Oszillationsamplituden im Fall von Phasenübergängen 1. Ordnung deutlich kleiner ist. Um dieser Fragestellung nachzugehen wurden Messungen an den Proben PrCo_2 , NdCo_2 und DyCo_2 mit hoher Präzision in der Nähe der Übergangstemperatur durchgeführt.

Abbildung 4.18 zeigt Beispiele für PAC-Spektren von $^{111}\text{Cd}:\text{DyCo}_2$. In Abbildung 4.19 ist (von oben nach unten) die korrespondierende Temperaturabhängigkeit der magnetischen Wechselwirkungsfrequenz $\nu(T)$, der relativen Linienbreite $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ und des paramagnetischen Anteils $f_{para}(T)$ als Funktion der Temperatur abgebildet.

Die Analyse der PAC-Spektren (Abbildung 4.18) erfolgte auch in diesem Fall mit dem oben beschriebenen Zwei-Zustandsmodell. Die magnetische Wechselwirkungsfrequenz $\nu(T)$ zeigt praktisch keine Variation mit der Temperatur. Der Pfeil in Abbildung 4.19 kennzeichnet die häufigste Ordnungstemperatur, wie sie sich aus einer Analyse des paramagnetischen Anteils $f_{para}(T)$ (Abbildung 4-19, unten) mit Gleichung 4-14 ergibt. Der Frequenzverlauf ist ein eindrucksvoller Be-

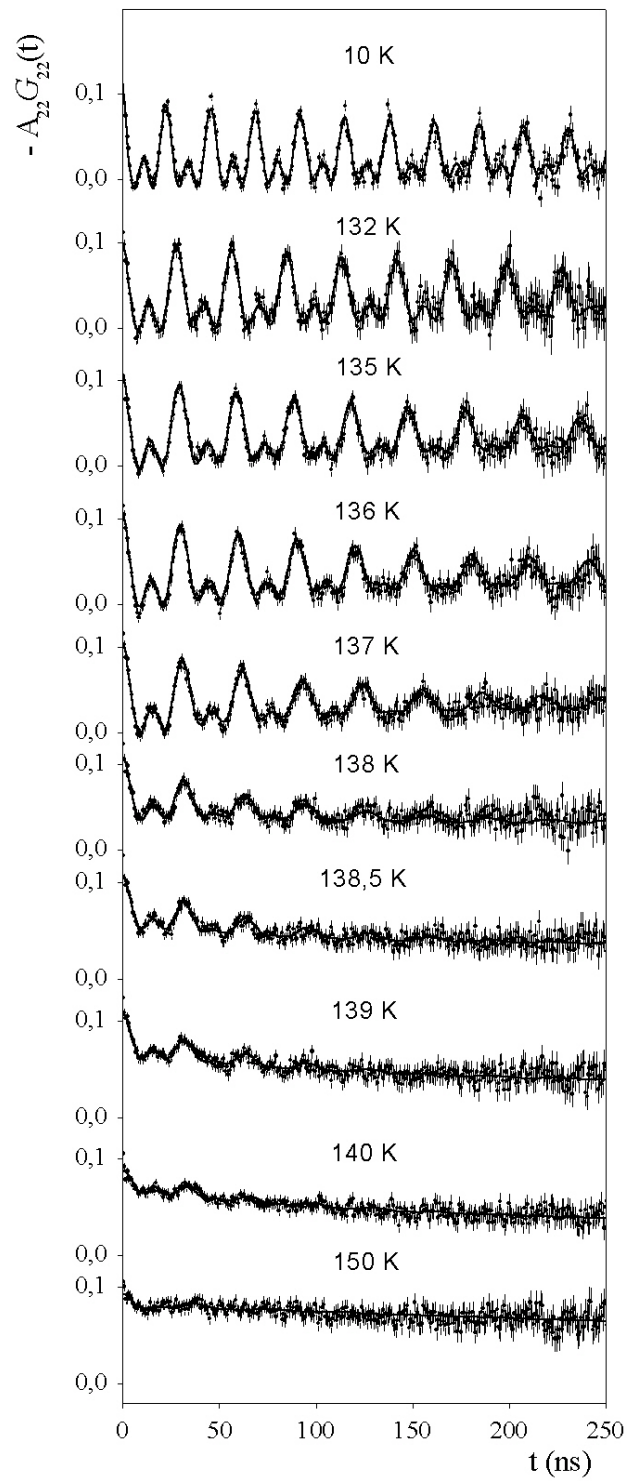


Abbildung 4.18: PAC-Spektren von $^{111}\text{Cd}:\text{DyCo}_2$ in der Nähe des Phasenübergangs

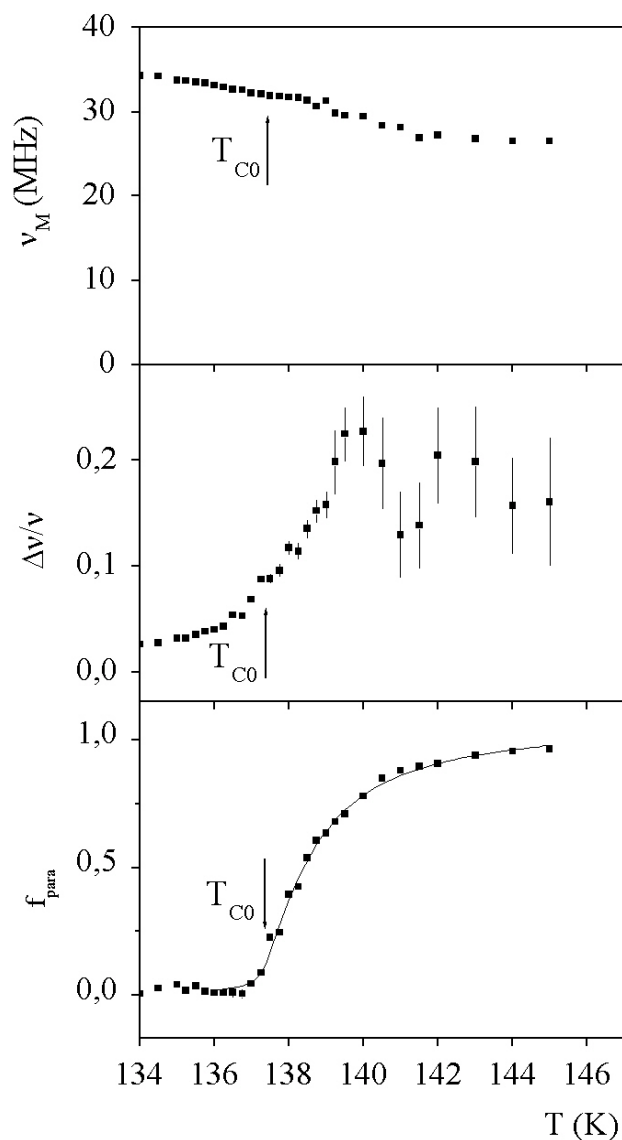


Abbildung 4.19: Messung an $^{111}\text{Cd}:\text{DyCo}_2$. Es sind (von oben nach unten) die magnetischen Wechselwirkungsfrequenz $\nu(T)$, die relative Linienbreite $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ und der paramagnetische Anteil $f_{\text{para}}(T)$ als Funktion der Temperatur abgebildet. Der Pfeil kennzeichnet die häufigste Ordnungstemperatur T_{CO} .

weis, dass es sich um einen Phasenübergang 1. Ordnung handelt: Solange man den ferromagnetischen Anteil in den Spektren noch erkennen kann, ist die Frequenz praktisch konstant. Bei Übergängen 2. Ordnung müsste die Frequenz mit dem ferromagnetischen Anteil kontinuierlich gegen Null gehen.

Darüber hinaus ist bemerkenswert, dass die relative Linienbreite $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ (Abbildung 4.19, Mitte) erst nach Überschreiten von T_{CO} merklich zu wachsen beginnt. Auch erreicht die Linienbreite $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ nicht die hohen Werte wie bei

magnetischen Phasenübergängen 2. Ordnung (Abbildung 4.15), sondern sättigt innerhalb der Fehlergrenzen auf einem konstanten Wert. Dies führen wir auf die Tatsache zurück, dass im Fall von magnetischen Phasenübergängen 1. Ordnung die Variation der Frequenz in der Nähe des Phasenübergangs weniger stark ist als bei den Verbindungen mit kontinuierlichen Phasenübergängen (vgl. dazu Abbildungen 4.6 und 4.11). Im Grenzfall eines im ferromagnetischen Bereich konstanten Feldes $B_{hf}(T)$ gibt es genau zwei Zustände: „Feld an“ bzw. „Feld aus“. Demzufolge würde man in diesem Fall bei einer T_C -Verteilung keine Zunahme der relativen Linienbreite erwarten, sondern lediglich eine Phasenkoexistenz. Dieser Fall liegt in guter Näherung bei den Verbindungen HoCo_2 und ErCo_2 vor, wo praktisch keine Temperaturabhängigkeit der Dämpfung beobachtet werden konnte. Bei PrCo_2 , NdCo_2 und DyCo_2 tritt zwar eine Variation der Frequenz in der Nähe von T_C auf, jedoch ist diese deutlich schwächer als bei den Verbindungen SmCo_2 , GdCo_2 und TbCo_2 . Hier tragen ab einer Temperatur $T \approx T_{C0} - \Gamma_L$ zu $\nu(T)$ Frequenzen von Null bis $\nu(T_{C0} + \Gamma_R)$ mit ihrem jeweiligen Anteil zur Störung der Winkelkorrelation bei. Das Frequenzband ist kontinuierlich. Im Gegensatz dazu enthält das Spektrum der magnetischen Wechselwirkungsfrequenzen bei Übergängen 1. Ordnung nur Frequenzen $\nu \geq \nu(T_C)$, das Frequenzband ist also wesentlich schmaler. Dies erklärt die vergleichsweise geringen Linienbreiten und deren schwächere Temperaturabhängigkeit bei den Übergängen 1. Ordnung.

Die Temperaturabhängigkeit des paramagnetischen Anteils $f_{para}(T)$ kann auch hier (Abbildung 4.19, Mitte) nur mit der Annahme einer asymmetrischen T_C -Verteilung beschreiben werden ($\Gamma_L = 0,3$ K und $\Gamma_R = 2,6$ K). Ähnliche Ergebnisse lieferten Messungen an den Verbindungen PrCo_2 und NdCo_2 . Messungen an den Systemen HoCo_2 und ErCo_2 mit dieser hohen Genauigkeit stehen noch aus. In Tabelle 4.6 sind die so gewonnenen Werte für die Verteilungsbreiten Γ_i aufgelistet:

Die Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den Verbindungen mit kontinuierlichen Phasenübergängen.

In der Landau-Theorie der Phasenübergänge erwartet man allein ohne eine T_C -Verteilung eine Koexistenz der para- und ferromagnetischen Phase [TOL88]. Allerdings ist in unserem Fall der Anteil, der von dem magnetischen Phasenübergang 1. Ordnung herrührt, nicht von dem zu trennen, der durch die T_C -Verteilung ausgelöst wird.

Zusammenfassend lässt sich für die RCO_2 -Verbindungen Folgendes feststellen: Im Fall von magnetischen Phasenübergängen 2. Ordnung können alle die divergierende Dämpfung der PAC-Spektren betreffenden Beobachtungen,

Tabelle 4.6: Werte für die häufigste kritische Temperatur T_{C0} und die Verteilungsbreiten Γ_i für Messungen an ^{111}Cd in PrCo_2 , NdCo_2 und DyCo_2 .

Verbindung	T_{C0} (K)	Γ_L (K)	Γ_R (K)	$\Gamma_{Tc} = (\Gamma_L + \Gamma_R)/2$ aus $f_{para}(T)$ (K)
PrCo_2	40,0(1)	0,5(1)	2,2(3)	1,35(3)
NdCo_2	98,2(1)	0,7(1)	2,3(3)	1,5(3)
DyCo_2	137,4(1)	< 0,3	2,6(3)	1,4(3)

nämlich:

- die Polstelle von $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ an T_{C0}
- die Steigung $\alpha = -1$ von $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ in doppeltlogarithmischen Darstellung
- die Parallelverschiebung der $\Delta\nu(T)/\nu(T)$ – Kurven an zwei Proben der gleichen Verbindung.

konsistent mit einer Verteilung $f(T_C, T_{C0})$ der Ordnungstemperatur erklärt werden.

Ein besonders interessantes Ergebnis für die gesamte RCO_2 -Reihe ist, dass sich Form der T_C -Verteilung aus der Temperaturabhängigkeit des paramagnetischen Anteils $f_{para}(T)$ ableiten lässt. Für die RCO_2 -Verbindungen findet man überraschenderweise eine asymmetrische T_C -Verteilung mit $\Gamma_L \ll \Gamma_R$.

Die hier geschilderten Experimente und ihre Analyse sind die erste, eindeutige Evidenz für eine Verteilung der kritischen Temperatur in geordneten intermetallischen Verbindungen.

Eine T_C -Verteilung ist bislang nur in amorphen Ferromagneten [COL81, HOH89, CHA89] oder bei gezielt herbeigeführter Verunreinigung eines magnetischen Metalls werden beobachtet worden [SUT76, CHO81, HOH89]. Mit der Methode der PAC wurde eine Temperaturabhängigkeit der Verteilungsbreite $\Delta\nu(T)$ erstmals am System $^{111}\text{Cd}:\text{Ni}_{0,9986}\text{Cu}_{0,0014}$ beobachtet [SUT76, HOH89]. Zwar erlaubten diese Experimente keine Rückschlüsse auf die Form der Verteilung. Aber man würde erwarten, dass eine nicht-magnetische Verunreinigung in der Nähe der Sonde lokal die Ordnungstemperatur senkt und die resultierende T_C -Verteilung - wenn überhaupt - dann asymmetrisch mit $\Gamma_L > \Gamma_R$ sein sollte. Die

Asymmetrie $\Gamma_L \ll \Gamma_R$ der T_C -Verteilung in den RCO_2 -Verbindungen ist deshalb besonders unerwartet.

Wir vermuten, dass chemische Unordnung bei den RCO_2 -Verbindungen die Ursache für die T_C -Verteilungen ist. Gratz et al. [GRA01] berichten über Hinweise auf einen Platztausch bei RCO_2 (vgl. Kapitel 2.1). Einige Seltene Erden besetzen dabei das Co-Untergitter. Dies könnte zu einer Verteilung der Austauschwechselwirkung in der Nähe der Sonden führen.

Die Asymmetrie $\Gamma_L \ll \Gamma_R$ der T_C -Verteilung in den RCO_2 -Verbindungen steht möglicherweise mit der Tatsache im Zusammenhang, dass beide Konstituenten magnetische Momente tragen, denn für die analogen RAl_2 -Verbindungen gibt es Hinweise auf symmetrische T_C -Verteilungen [FOR01]. Für ein detailliertes Verständnis der oben geschilderten Beobachtungen erscheinen Untersuchungen der Linienbreite in der Nähe von T_C an weiteren intermetallischen Verbindungen erforderlich.

Zusammenfassung

Spontane magnetische Ordnung von Metallen und intermetallischen ist die Folge von Austauschwechselwirkungen zwischen den Elektronen des Systems. Diese Austauschwechselwirkungen führen zu einer Spinpolarisation des Leitungsbandes und diese wiederum - über die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung - zum Auftreten starker magnetischer Hyperfeinfelder am Ort der Atomkerne dieser Verbindungen. Messungen magnetischer Hyperfeinwechselwirkungen liefern folglich Informationen über die Spin-Kopplungen in magnetisch geordneten Systemen.

Die vorliegende Arbeit beschreibt eine systematische Untersuchung magnetischer Hyperfeinwechselwirkungen in den Seltenen Erd-Kobalt Verbindungen $R\text{Co}_2$ mit der Methode der gestörten $\gamma\gamma$ -Winkelkorrelationen (PAC). Die magnetischen Eigenschaften dieser C15 Laves Phasen sind seit langer Zeit Gegenstand intensiver experimenteller und theoretischer Untersuchungen, denn sie zählen zur Gruppe der Metamagneten, bei denen die itineranten $3d$ -Elektronen durch Anwendung eines Magnetfeldes aus der paramagnetischen Phase in einen Zustand hoher spontaner Magnetisierung getrieben werden können. Bei den $R\text{Co}_2$ -Verbindungen wird der metamagnetische Übergang des $3d$ -Bandes vom Austauschfeld der Seltenen Erden verursacht, das kontinuierlich mit dem Spin der $4f$ -Elemente variiert. Die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen sind also bestimmt durch die Bandstruktur der Co $3d$ -Elektronen einerseits und die Kopplung zwischen den $3d$ - und $4f$ -Elektronen andererseits.

Bei den Untersuchungen wurde die PAC Sonde ^{111}Cd eingesetzt. Wegen der abgeschlossenen Elektronenhülle des Cd ist das magnetische Hyperfeinfeld am Kern dieses diamagnetischen Fremdatoms direkt proportional zur s -Elektronen Spinpolarisation am Gitterplatz der Seltenen Erde R , der als der Sondenplatz von $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ in $R\text{Co}_2$ identifiziert werden konnte.

Im Mittelpunkt der systematischen Untersuchung des magnetischen Hyperfeinfeldes stand zum einen die Frage nach dem Einfluss des $4f$ -Spins auf die Spinpolarisation, zum anderen die Frage nach der Ordnung der magnetischen Phasenübergänge, die im Falle der Metamagneten $R\text{Co}_2$ besonders interessant ist, und die sich durch Messung der Temperaturabhängigkeit des Hyperfeinfeldes

beantworten lässt.

Der Einfluss des $4f$ -Spins wird in der Variation des Sättigungswertes des magnetischen Hyperfeinfelds $B_{hf}(0)$ über die $R\text{Co}_2$ -Reihe sichtbar. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Abhängigkeit von $B_{hf}(0)$ vom $4f$ -Spin in zwei antiparallele Anteile zerlegen lässt: $B_{hf}(0) = B_{3d} - B_{4f}$. Der dominante Beitrag wird dabei vom $3d$ -Anteil B_{3d} erzeugt. Die Spinvariation von $B_{hf}(0)$ ist in der Reihe der leichten Seltenen Erden um etwa einen Faktor 2 stärker als bei den schweren Seltenen Erden, was mit der größeren Radialausdehnung der $4f$ -Wellenfunktionen der leichten Seltenen Erden in Zusammenhang gebracht werden kann.

Im Fall der Verbindung TmCo_2 legt der Sättigungswert $B_{hf}(0)$ die Vermutung nahe, dass sich das Co-Untergitter – im Gegensatz zur vorherrschenden Literaturmeinung – in der ferromagnetischen Phase befindet. Um diese Beobachtung zu stützen, ist eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des magnetischen Hyperfeinfeldes $^{111}\text{Cd}:\text{TmCo}_2$ erforderlich.

Die Messung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung hat ergeben, dass sich die $R\text{Co}_2$ -Verbindungen hinsichtlich der Ordnung des magnetischen Phasenüberganges in 2 Gruppen aufteilen: Bei SmCo_2 , GdCo_2 und TbCo_2 findet man Phasenübergänge zweiter Ordnung, bei PrCo_2 , NdCo_2 , DyCo_2 , HoCo_2 und ErCo_2 dagegen Phasenübergänge erster Ordnung.

Für SmCo_2 , GdCo_2 und TbCo_2 entspricht dieses Ergebnis den Erwartungen. Der Vergleich der Temperaturabhängigkeit von $B_{hf}(T)$ mit einfachen Modellen des Ferromagnetismus (reiner $4f$ - bzw. $3d$ -Magnetismus) impliziert, dass das magnetische Hyperfeinfeld im Wesentlichen $3d$ -Charakter zeigt. Eine Beschreibung des kritischen Verhaltens von $B_{hf}(T)$ der drei Verbindungen liefert Werte des statischen kritischen Exponenten β im Bereich von $\beta = 0,30 - 0,35$. Allerdings führt die Inhomogenität der kritischen Temperatur zu einer Divergenz der relativen Linienbreite der magnetischen Wechselwirkungsfrequenz, so dass im asymptotischen Bereich $T \rightarrow T_C$ zu wenig zuverlässige Daten für die Frequenz vorliegen, die einen Vergleich des Exponenten β mit theoretischen Werten erlauben würden. Bei den Verbindungen DyCo_2 , HoCo_2 und ErCo_2 ordnet sich die Beobachtung von magnetischen Phasenübergänge erster Ordnung in die Theorien von Bloch et al. und Inoue und Shimizu ein [BLO75, INO82]. Der Sprung von $B_{hf}(T_C)$ an der Übergangstemperatur T_C gibt dabei näherungsweise die Unstetigkeit des $3d$ -Momentes $\mu_{3d}(T_C)$ wieder. Mit dieser Näherung konnte gezeigt werden, dass sich die Abnahme der normierten Unstetigkeitsamplitude mit steigender Ordnung-

stemperatur im Wesentlichen auf eine Temperaturabhängigkeit des Landau-Entwicklungskoeffizienten $a_3(T)$ zurückführen lässt.

Bei PrCo_2 und NdCo_2 wurden erstmalig Phasenübergänge erster Ordnung beobachtet. Dieses Ergebnis ist besonders bemerkenswert und widerspricht allen bisherigen Berichten über die Ordnung der Phasenübergänge in diesen Verbindungen. Mit der Stoner-Wohlfahrt-Rhodes-Theorie des itineranten Magnetismus kann unser Ergebnis widerspruchsfrei erklärt werden. Darüber hinaus beseitigt die Beobachtung magnetischer Phasenübergänge erster Ordnung bei PrCo_2 und NdCo_2 die bisherigen Schwierigkeiten, diese Verbindungen in die Theorie von Bloch et al. einzuordnen [BLO75]. Der Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Unstetigkeitssprunges des $3d$ -Momentes zwischen der RCO_2 -Reihe mit leichten und schweren Seltenen Erden liefert Hinweise auf Unterschiede hinsichtlich des Verlaufes der Zustandsdichte der d -Elektronen $n(E_F)$ in der Nähe der Fermienergie E_F innerhalb der beiden Reihen.

Ein weiteres interessantes Ergebnis betrifft die Linienbreite δ der magnetischen Hyperfeinfrequenz, die sich aus der Dämpfung der PAC Spektren ermitteln lässt: In den Verbindungen mit Übergängen 2. Ordnung wurde ein kritischer Anstieg der Linienbreite bei Annäherung an die paramagnetische Phase gemäß $\delta \approx (1-T/T_C)^{-1}$ beobachtet. Diese Divergenz lässt sich auf eine Verteilung der Ordnungstemperatur T_C zurückführen. Eine Verteilung der Ordnungstemperatur hat die Koexistenz der paramagnetischen und der ferromagnetischen Phase in einem kleinen Temperaturintervall zur Folge, das im vorliegenden Fall 1-2 K beträgt. Aus der Temperaturabhängigkeit der relativen Amplitude lässt sich die Form der T_C -Verteilung bestimmen. Der Verlauf des paramagnetischen Anteils mit der Temperatur zeigt, dass die unterliegende T_C -Verteilung asymmetrisch sein muss. Mit der Annahme einer asymmetrischen Lorentz-Verteilung mit $\Gamma_L \ll \Gamma_R$, wobei Γ_L, Γ_R die Verteilungsbreiten rechts und links vom Verteilungsmaximum darstellen, lassen sich sowohl die Divergenz der Linienbreite wie der Temperaturverlauf des paramagnetischen Anteils quantitativ reproduzieren. Die Beobachtung einer Verteilung der Ordnungstemperaturen und deren asymmetrische Form in einer geordneten intermetallischen Verbindung sind unerwartet. Möglicherweise gibt es hier einen Zusammenhang mit der von Gratz et al. [GRA01] diskutierten Fehlbesetzungen von Co Gitterplätzen durch Seltene Erd-Konstituenten in RCO_2 .

Literaturverzeichnis

- [AHA00] Aharoni A, "Introduction to the Theory of Ferromagnetism", Oxford University Press (2000), zweite Auflage
- [ARE 80] Arends A R, Hohenemser C, Pleiter F, De Waard H, Chow L, Suter R M, *Hyperfine Interact.* **8** (1980) 191
- [BLO70] Bloch D und Lemaire R, *Phys. Rev. B* **2** (1970) 2648
- [BLO75] Bloch D, Edwards D M, Shimizu M und Voiron J, *J. Phys. F: Met. Phys.* **5** (1975) 1217
- [BOS70] Boström L, Karlsson E und Zetterlund S, *Phys. Scr.* **2** (1970) 65
- [BUR90] Burzo E, Chelkowski A und Kirchmayer H R, *Landolt-Börnstein New Series Group III, vol. 19d2*, Herausgeber: Madelung O (Berlin: Springer) (1990) Tabelle 38c auf Seite 86
- [BRO91] Brooks M S, Nordström L und Johansson B, *Physica B* **172** (1991) 75
- [CAL98] Caldas A, von Ranke P J und Oliveira N A, *Physica B* **253** (1998) 158
- [CHA89] Chang X S, Hohenemser C und Takacs L, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 29
- [CHO81] Chowdhury A R, Allard C, Suter R M, Collins G S, Hohenemser C und Kobeissi M A, *Hyperfine Interact.* **10** (1981) 893

Literaturverzeichnis

- [COL82] Collins G S, Chowdhury A R und Hohenemser C, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 4997
- [CYR79] Cyrot M, Gignoux D, Givord F und Lavagna M, *J. Physique.* **40** (1979) 763
- Cyrot M, Gignoux D, Givord F und Lavagna M, *J. Physique Coll.* **40** (1979) C5/171
- [DOR77] Dormann E und Buschow K H J, *Physica B&C* **86-88 B+C** (1977) 75
- [DUB95] Dubenko I S, Golosovsky I V, Gratz E, Levitin R Z, Markosyan A S, Mirebeau I und Sharygin S V, *J. Magn. Magn. Mater.* **150** (1995) 304
- [DUC93] Duc N H, Brommer P E und Franse J J M, *Physica B* **191** (1993) 239
- [DUC99] Duc N H und Brommer P E, „*Handbook on Magnetic Materials*“ **vol. 12**, Herausgeber: Buschow K H J (Amsterdam: Elsevier) (1999) Kapitel 3
- [ELL73] Ellis Y A, *Nuclear Data Sheets* **9** (1973) 319
- [FER65] Ferentz M und Rosenzweig N, *Table of Angular Correlations Coefficients* in [SIE65]
- [FOR85] Forker M, *Hyperfine Interact.* **24-26** (1985) 907
- [FOR94] Forker M, Herz W und Simon D, *Nucl. Inst. and Meth. A* **337** (1994) 534
- [FOR01] Forker M, de la Presa P, Olzon-Dionysio M und de Souza S D, *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230** (2001) 1156

Literaturverzeichnis

- [FOR02] Forker M, *private Mitteilung*
- [FRA65] Frauenfelder H und Steffen R M in [Sieg 65]
- [FRI58] Friedel J, *Nuovo Cim. Suppl.* **7** (1958) 287
- [GEN62] de Gennes P G, *J. Phys. Radium* **23** (1962) 510
- [GIG77] Gignoux D, Givord F und Schweizer J, *J. Phys. F: Met. Phys.* **7** (1977) 1823
- [GIG83] Gignoux D, Givord F, Lemaire R und Tasset F, *J. Less-Common Met.* **94** (1983) 1
- [GIV72] Givord F und Shah J S, *C. R. Acad. Sci. Paris B* **247** (1972) 923
- [GOT89] Goto T, Fukamichi K, Sakakibara T und Komatsu H, *Solid State Commun.* **72** (1989) 945
- [GOT94] Goto T, Katori H A, Sakakibara T, Mitamura H, Fukamichi K und Murata K, *J. Appl.Phys.* **76** (1994) 6682
- [GRA94] Gratz E, Lindbaum A, Markosyan A S, Muller H und Solokov A Yu, *J. Phys.: Condens. Matter* **6** (1994) 6699
- [GRA95] Gratz E, Resel R, Burkov A T, Bauer E, Markosyan A S und Glatanu A, *J. Phys.:Condens. Matter* **7** (1995) 6687
- [GRA95a] Gratz E, Hauser R, Lindbaum A, Maikis M, Resel R, Schaudy G, Levitin R Z, Markosyan A S, Dubenko I S, Sokolov A Yu und Zochowski S W, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995) 597
- [GRA01] Gratz E und Markosyan A S, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) R385

Literaturverzeichnis

- [HOH82] Hohenemser C, Chow L und Suter R M, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 5056
- [HOH89] Hohenemser C, Rosov N und Kleinhammes A, *Hyperfine Interactions* **49** (1989) 267
- [IAN79] Iandelli A und Palenzona, „Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths“ vol. 2, Hrsg. K A Gschneidner Jr und Eyring L (Amsterdam: Elsevier) Kapitel 13, Seite 1
- [INO82] Inoue J und Shimizu M, *J. Physics F: Met. Phys.* **12** (1982) 1811
- [KAS56] Kasuya T, *Prog. Theor. Phys.* **16** (1956) 45
- [KHM00] Khmelevskiy S und Mohn P, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) 9453
- [KOM98] Komissarova B A, Ryasny G K, Shnipkova L G, Sorokin A A, Tavyashchenko A V, Fomichova L M und Denisova A S, *Aust. J. Phys.* **51** (1998) 175
- [KRA83] Krane K S, *Hyperfine Interact.* **15/16** (1983) 1069
- [LAT93] Latroche M, Paul-Boncour V und Percheron-Guegan A Z, *Z. Phys. Chem.* **179** (1993) 261
- [LED78] Lederer, C M, Shirley V S (Hrsg.): *Table of Isotopes* (1978) 7. Auflage (New York)
- [LEE76] Lee E W und Pourarian F, *Phys. Stat. Sol. A* **33**(1976) 483
- Lee E W und Pourarian F, *Phys. Stat. Sol. A* **34** (1976) 383
- [MIN76] Minakata R, Shiga M und Nakamura Y, *J. Phys. Soc. Japan* **41** (1976) 1435

Literaturverzeichnis

- [MOT99] Motta A T, Catchen G L, Cumblidge S E, Rasera R L, Paesano A und Amaral L, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 1188
- [MÜL01] Müller S, de la Presa P, Forker, M, *Hyperfine Interact.* **133** (2001) 59
- [MÜß93] Müßeler R, *Dissertation* (1993), Universität Bonn
- [NOR92] Nordström L, Brooks M SS und Johansson B, *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107** (1992) 1378
- [POU74] Pourarian F, PhD Thesis (1974) Southampton University
- [PRE00] de la Presa P, Müller S, Pasquevich A F und Forker M, *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) 3423
- [PRE 02] de la Presa P und Forker M, *zur Veröffentlichung ausstehend*
- [RAN98] von Ranke P J und Oliveira N A, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 6967
- [RAO79] Rao G N, *Hyperfine Interact.* **7** (1979) 141
- [RUD54] Rudermann M A und Kittel C, *Phys. Rev.* **96** (1954) 99
- [SAM59] Samoilv B N, Sklyarevskii N V und Stepanov E P, *Sov. Phys. J RTP* **36** (1959) 448
- [SHA92] Schatz G und Weidinger A, „Nukleare Festkörperphysik“ (Teubner Studienbücher) (1992) Teubner Stuttgart
- [SHI81] Shimizu M, *Rep. Prog. Phys.* **44** (1981) 329
- [SHI82] Shimizu M, *J. Physique* **43** (1982) 155
- [SHR68] Shirley D A, Rosenblum S S und Matthias E, *Phys. Rev.* **170** (1968) 363

- [SMI93] Schmidberger, Diplomarbeit (1993) Universität Bonn
- [SIE65] Siegbahn K (Hrsg.): α -, β -, γ -Ray Spectroscopy, NHPC (1965) New York
- [STE56] Steffen R M, *Phys. Rev.* **103** (1956) 116
- [STO38] Stoner J C, *Proc. R. Soc. A* **165** (1938) 372
- [SUT76] Suter R M und Hohenemser C, *AIP Conf. Proc.* **29** (1976) 493
- [TOL88] Tolédano J-C und Tolédano P, „*The Landau Theory of Phase Transition “World Scientific Lecture Notes in Physics“*“ **vol. 3** (1988) World Scientific
- [YAM 84] Yamada H, Inoue J, Terao K, Kanda S und Shimizu M, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** (1984) 1943
- [YAM88] Yamada H, *Physica B & C*, **149B+C** (1988) 390
- [YAM91] Yamada H, *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991) 4114
- [YAM93] Yamada H, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 211
- [YOS57] Yosida K, *Phys. Rev.* **106** (1957) 893
- [YOS98] Yosida K, „*Theory of Magnetism*“ Springer Verlag (1998) Heidelberg
- [YEO92] Yeomans J M, „*Statistical Mechanics of Phase Transitions*“ Oxford University Press (1992) New York
- [VIA83] Vianden R, *Hyperfine Interact.* **15/16** (1983) 1081
- [WOH62] Wohlfahrt E P und Rhodes P, *Philos. Mag.* **7** (1962) 1818

Danksagung

Mein ganz besonderer und herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Forker, dessen Übersicht und stete Bereitschaft zur Diskussion zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Darüber hinaus waren und sind mir seine tiefen Einblicke in Zusammenhänge, die weit über das Gebiet der Physik hinausgehen, eine Quelle der Bereicherung.

Herrn Priv. Doz. Dr. R. Vianden danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Frau Dr. Patricia de la Presa danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit, die von einer freundschaftlichen Atmosphäre geprägt war. Zusätzlich leiste ich an dieser Stelle Abbitte für meine kurzzeitige Verwandlung von einer rheinischen Frohnatur in einen mürrischen Griesgram, die gegen Ende dieser Arbeit auftrat. Vielen Dank Patricia.

Ein herzliches Dankeschön an alle Gastwissenschaftlicher aus Südamerika. Besonders an unsere Freundin Dr. Stella Maris Van Eek (Forschungszentrum-Jülich), die als ehemaliges Mitglied unserer Arbeitsgruppe und guter Tango-Tänzerin mit ihrem sympathischen Lachen die Stimmung bei und nach der Arbeit verzaubert hat. Auch Herrn Prof. Dr. A. Ayala (Universidade Federal do Ceara, Brasilien), der durch seine Hilfe bei der Automatisierung der PAC-Anlage, die Vielzahl der Messungen mit ermöglicht hat, gilt ein herzliches Dankeschön. Herrn Prof. Dr. H. Saitovitch (Centro Brasileiro de Pesquisas Fisicas, Rio de Janeiro) und Herrn Prof. Dr. A. F. Pasquevich (Instituto de Fisica, Universidad Nacional de La Plata) danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre während meiner Forschungsaufenthalte in Rio de Janeiro (Brasilien) bzw. La Plata (Argentinien).

Ich danke allen Mitgliedern des Institutes, die in irgendeiner Form mit ihrer Hilfe zu dem Zustandekommen dieser Arbeit beitragen haben, besonders den Mitarbeitern der Werkstätten und den Sekretariaten, die sowohl technisch als auch organisatorisch immer hilfsbereit mit Rat und Tat zur Seite standen. Herrn Prof. P. David danke ich für die Bereitstellung des He-Kryostaten.

An dieser Stelle dürfen die legendären Mensa-Besuche nicht unerwähnt bleiben, der Raum für kraftspendende, spektakuläre Diskussionen über Themen

Danksagung

wie Dinosaurier-Eier aus dem Internet, „allgemeinpolitische Verwerfungen“, Diäten, „Eifeltürme“, ausgeleierte Bündchen etc., also über das, was sich im „wahren Leben“ abspielt. Diese herrlichen Betrachtungen werde ich in bleibender Erinnerung behalten, sie waren die „Hölle“.

Vielen Dank an alle meine Freunde. Besonders an Ralf, der durch seine unfassbare Ruhe, die ein oder andere leichte Schwankung meinerseits abfederte. Wir bekommen zwar nie das, was wir uns wünschen, aber hoffentlich nie, das was wir verdienen. Ein Gruß nach Andernach, Bonn, München, Frankfurt, Dresden, Paris, La Plata und nach Curitiba an Frau Tausendschön, danke Mariángeles y espero que sigamos burlando la distancia, gracias por todo.

Tiefer und herzlicher Dank an meine lieben Eltern, die mich während meiner Arbeit immer ermunternd unterstützten. Einen lieben Gruß an meinen Onkel, von dem ich meinen sprichwörtlichen Humor geerbt habe.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Stephan Müller
Geburtsdatum: 21.02.1972
Geburtsort: Mayen
Familienstand: ledig

Schulbildung:

Aug. 1978 - Juli 1982 Volksschule Kottenheim
Aug. 1982 - Juli 1985 Staatliches Gymnasium Mayen
Aug. 1985 - Juni 1991 Bertha-von-Suttner-Gymnasium Andernach
04.06.1991 Abschluss Abitur

Zivildienst:

Juli 1991 - Sept. 1992 MSHD Ambulante Dienste Andernach

Hochschulbildung:

Okt. 1992 - Okt. 1998 Studium der Physik an der Rheinischen
Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Okt. 1997 - Okt. 1998 Diplomarbeit der Physik am Institut für Strahlen-
und Kernphysik (ISKP) der Universität Bonn bei
Prof. Dr. M. Forker zum Thema: „Untersuchun-
gen des Wasserstoffspeichers Hf_2Fe mit Metho-
den der nuklearen Festkörperphysik“
18.09.1998 Erlangung des Physik-Diploms
seit Okt. 1998 Promotion in Experimentalphysik am ISKP bei
Prof. Dr. M. Forker

berufliche Tätigkeiten:

Okt. 1997 - Sept. 1998 studentische Hilfskraft am ISKP
Sept. 1998 - Sept. 2002 wissenschaftliche Hilfskraft am ISKP

