



KfK 3224
September 1981

Die magnetischen Fremdatome Gd und Eu in Praseodym

F. Götz
Institut für Angewandte Kernphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Angewandte Kernphysik

KfK 3224

Die magnetischen Fremdatome Gd und Eu in Praseodym *)

Friedrich Götz

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

*) von der Fakultät für Physik und Astronomie der Universität Heidelberg genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

ON THE MAGNETISM OF THE IMPURITIES Gd AND Eu IN PRASEODYMIUM

Abstract

The magnetic properties of dilute PrGd and PrEu alloys were investigated by bulk magnetization measurements in fields up to 6 T and by ^{151}Eu and ^{155}Gd Mössbauer spectroscopy.

Both ^{151}Eu and ^{155}Gd Mössbauer spectra exhibit magnetic hyperfine splitting below about 10 K even in the most dilute alloys investigated ($\lesssim 1$ at%). For concentrations $\leq 2\%$ Eu, this magnetic splitting is due to slow relaxation of the electronic moment of Eu. From the observed quadrupole splitting of the ^{155}Gd Mössbauer spectra, an estimate for the crystal field parameter B_2^0 in Pr is derived.

The magnetic polarization of the Pr ions in a cluster around a Gd moment was calculated self-consistently at $T = 0$. For ferromagnetic spin-spin-coupling, the magnetic impurity is surrounded by an antiparallel polarization cloud; both combine to a small net moment (dwarf moment). These dwarf moments are shown to explain qualitatively the observed difference between the magnetization of the alloys and that of pure Pr at low temperatures.

DIE MAGNETISCHEN FREMDATOME GADOLINIUM UND EUROPIUM IN PRASEODYM

Zusammenfassung

Die magnetischen Eigenschaften von verdünnten PrEu- und PrGd-Legierungen wurden mit ^{151}Eu - bzw. ^{155}Gd -Mössbauerspektroskopie und mit Magnetisierungsmessungen untersucht.

Sowohl die ^{151}Eu - als auch die ^{155}Gd -Mössbauerspektren zeigen unterhalb etwa 10 K selbst bei den Legierungen mit der geringsten untersuchten Konzentration (≤ 1 at% Eu bzw. Gd) magnetische Hyperfeinaufspaltung. Für Konzentrationen kleiner als 2% Eu wird diese magnetische Aufspaltung durch langsame Relaxation des elektronischen Moments von Europium verursacht. Aus der beobachteten Quadrupolaufspaltung der ^{155}Gd -Mössbauerspektren wird der Kristallfeldparameter B_2^0 in Praseodym abgeschätzt.

Die magnetische Polarisation in einer Wolke von Pr-Ionen um ein Gd-Ion wurde für $T = 0$ selbstkonsistent berechnet. Für ferromagnetische Spin-Spin-Kopplung zwischen Gd und Pr ist die magnetische Verunreinigung von einer antiparallelen Polarisationswolke umgeben. Das Moment der Verunreinigung und das der Polarisationswolke addieren sich zu einem kleinen Gesamtmoment (Zwergmoment). Mit diesem Zwergmoment kann der experimentell beobachtete Unterschied zwischen der Magnetisierung der Legierungen und der von reinem Pr bei tiefen Temperaturen qualitativ erklärt werden.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG.....	1
2. DIE MAGNETISCHEN EIGENSCHAFTEN VON PRASEODYM.....	4
2.1 DIE SELTENEN ERDEN.....	4
2.2 PRASEODYM.....	8
Die Kristallfeldzustände in Pr.....	9
Induzierte Ordnung in Pr.....	13
3. METHODIK.....	15
3.1 MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE.....	15
3.2 HYPERFEINWECHSELWIRKUNG UND MÖSSBAUERSPEKTREN.....	16
Die Isomerieverschiebung.....	16
Die Elektrische Quadrupolwechselwirkung.....	17
Die Magnetische Hyperfeinwechselwirkung.....	18
3.3 MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE MIT ¹⁵¹ Eu und ¹⁵⁵ Gd.....	20
¹⁵¹ Eu-Mössbauerspektroskopie.....	20
¹⁵⁵ Gd-Mössbauerspektroskopie.....	22
3.4 DIE FARADAY-METHODE ZUR MESSUNG DER MAGNETISIERUNG.....	25
4. INSTRUMENTIERUNG.....	26
4.1 MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE.....	26
Auswertung der Mössbauerspektren.....	28
4.2 DAS MAGNETOMETER.....	29
Genauigkeit der Magnetisierungsmessungen.....	31
5. PROBENPRÄPARATION UND CHARAKTERISIERUNG.....	33
5.1 PROBENPRÄPARATION.....	33
5.2 CHARAKTERISIERUNG.....	35
6. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE.....	37
6.1 MAGNETISIERUNGSMESSUNGEN.....	37
(a) Reines Praseodym.....	38
(b) Magnetisierung der Legierungen.....	38
(c) Anfangssuszeptibilität bei kleinen Temperaturen.....	39
(d) Suszeptibilität bei hohen Temperaturen.....	41
6.2 ¹⁵¹ Eu-MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE MIT PrEu-LEGIERUNGEN.....	44

	Seite
(a) Legierungen mit kleiner Eu-Konzentration.....	44
(b) höhere Eu-Konzentrationen.....	48
6.3 ¹⁵⁵ Gd-MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE MIT PrGd-LEGIERUNGEN.....	52
7. DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	58
7.1 DER KRISTALLFELDPARAMETER B_2^0	58
7.2 VERGLEICH DER MAGNETISIERUNG DER LEGIERUNGEN MIT REINEM PRASEODYM.....	60
7.3 DWARF MOMENTS IN PRASEODYM.....	63
7.4 INTERPRETATION DER ERGEBNISSE AUS DER MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE..	74
7.5 DAS UNTERSCHIEDLICHE VERHALTEN DER FREMDATOME Gd UND Eu.....	76
8. ZUSAMMENFASSUNG.....	77
ANHANG 1 DIE KRISTALLFELDWECHSELWIRKUNG BEI DEN SELTENEN ERDEN....	78
Beschreibung von Kristallfeldern.....	78
Der Stevens-Formalismus.....	80
ANHANG 2 DIE MAGNETISIERUNG VON PRASEODYM.....	82
ANHANG 3 TEXTUR DER PROBEN.....	84
LITERATURVERZEICHNIS.....	85

VERZEICHNIS DER TABELLEN UND FIGUREN

TABELLEN:

Nr.		Seite
1	Eigenschaften der Seltenen Erden.....	7
2	Kernparameter für die Mössbauerübergänge in ^{151}Eu und ^{155}Gd .	23
3	Übersicht über die hergestellten Legierungen.....	36
4	Suszeptibilität von Pr und der Legierungen PrEu und PrGd....	42
5	Ergebnisse der Eu-Mössbauerspektroskopie.....	50
	Textur der Proben	54
6	Ergebnisse der Gd-Mössbauerspektroskopie.....	57
7a/b	Struktur der Nachbarschaft eines Gd-Atoms in Pr.....	66
A1	Die Tesselalen Kugelfunktionen und die Stevensoperatoren....	79

FIGUREN:

1	Die dhcp-Struktur.....	8
2	Die Kristallfeldzustände in Praseodym.....	10
3	Magnetisierungsmessungen an einem Pr-Einkristall.....	11
4	Die Dispersionsrelation der Elementaren Excitonen in Pr.....	12
5	Geometrische Anordnung bei der Mössbauerspektroskopie.....	15
6	Das Zerfallsschema für den 21.5 keV-Übergang von ^{151}Eu	20
7	Die γ -Spektren von ^{151}Eu und ^{155}Gd	21
8	Das Zerfallsschema für den 86.5 keV-Übergang von ^{155}Gd	22
9	Aufspaltung der Niveaus beim 86.5 keV-Übergang von ^{155}Gd	24
10	Das Mössbauerspektrometer mit supraleitendem Magneten.....	26
11	Die Magnetische Waage.....	30
12	Die Magnetisierung von Pr.....	37
13	Vergleich der Magnetisierung von PrEu(1.2%) mit Pr.....	39
14	Die Magnetisierung von PrEu(1.2%), PrGd(0.5%), PrGd(3.3%) und Pr.....	40
15	M/B und die Suszeptibilität von PrGd(8.1%).....	40
16	Die inverse Suszeptibilität von Pr, PrGd(3.3%) und PrGd(8.1%)	41
17	Mössbauerspektren von PrEu(1.2%).....	45
18	Ergebnisse der Mössbauerspektren.....	46
19	Mössbauerspektren von PrEu(1.2%) in einem äußeren Feld.....	47
20	Das effektive Feld in PrEu(1.2%).....	47

Nr.		Seite
21	Mössbauerspektrum von PrEu(6.1%)	48
22	Mössbauerspektren von PrGd(1.8%)	53
23	Das Hyperfeinfeld in den PrGd-Legierungen.....	55
24	Vergleich von T_{sp} mit T_f	56
25	Die Magnetisierungsdifferenz für PrEu(1.2%) und PrGd(1.2%)	61
26	Die Umgebung eines Fremdatoms in der dhcp-Struktur.....	65
27	Iterationsschleife.....	68
28	Die Magnetisierungsdifferenz(berechnet).....	69
29	Die räumliche Verteilung der Momente in der Polarisationswolke und ihre Entwicklung mit dem angelegten Feld.....	71
30	Vergleich der experimentell bestimmten und der berechneten Magnetisierungsdifferenz.....	72
31	Das Hyperfeinfeld in PrGd bei einem angelegten Feld von 5 T....	75

1. EINLEITUNG

Das Verhalten isolierter magnetischer Störstellen in einer nichtmagnetischen metallischen Matrix ist eines der zentralen Probleme des Magnetismus. Deshalb sind verdünnte Legierungen magnetischer Ionen in nichtmagnetischen Metallen schon seit langem von Interesse.

Verwendet man als nichtmagnetische Matrix eine Substanz mit einer hohen paramagnetischen Suszeptibilität, so kann das magnetische Moment der Störstelle eine weitreichend Polarisation in der Matrix erzeugen. Diese Polarisation führt zu großen Momenten pro Störatom (giant moments).

Substanzen mit einer hohen paramagnetischen Suszeptibilität sind die Übergangsmetalle; z.B. Pd, Pt. Hier führt die Wechselwirkung U der Leitungselektronenspins zu einer starken Austauscherrhöhung der Pauli-Suszeptibilität χ_0 :

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - U \cdot N_0(\epsilon_F)} = S \chi_0$$

Dabei ist $N_0(\epsilon_F)$ die Zustandsdichte an der Fermikante. Der Stoner-Faktor S hat z.B. für Palladium einen Wert von 5. Die Legierungen PdMn, PdCo und PdFe sind typische Beispiele für giant-moment-Systeme. In PdFe polarisiert das 3d-Moment von Fe die Pd-Matrix 10 \AA weit, und man findet ein Gesamtmoment von etwa 10 Bohr'schen Magnetonen (μ_B)/1/.

Die Interpretation der lokalen Vorgänge in diesen Systemen ist schwierig, da das 3d-Moment der Übergangsmetalle nicht gut lokalisiert ist. Bei kleinen Konzentrationen spielt auch das Problem der Formation des Moments eine Rolle; isolierte Nickelatome in Pd sind beispielsweise nichtmagnetisch /2/. Die 4f-Momente der Seltenen Erden sind größer und viel besser lokalisiert als die Momente der 3d-Übergangsmetalle. Die Seltenen Erden verringern aber die Suszeptibilität des Wirtsmetalls Pd durch die Elektronen, die sie zum Leitungsband beitragen; in Legierungen von Seltenen Erden mit Pd wurden keine giant moments gefunden /3/. Bei der Legierung PdGd gab es allerdings eine kontroverse Diskussion, ob eine antiferromagnetische Kopplung des Gd-Moments zu einer negativen Leitungselektronenpolarisation und damit zu kleineren Momenten für Gd (dwarf moments) führt /4,5/.

Ein anderes Beispiel für Wirtsmetalle mit einer großen paramagnetischen Suszeptibilität sind Van-Vleck-Paramagneten mit einem nichtmagnetischen Singlet als Grundzustand der Kristallfeldwechselwirkung. Wenn der nächste Kristallfeldzustand nahe beim Grundzustand liegt, ist die Suszeptibilität groß. In Systemen mit Singlet-Grundzustand gibt es ein kritisches Verhältnis zwischen der Energie der Austauschwechselwirkung der Ionen untereinander und der Aufspaltung durch die Kristallfeldwechselwirkung: ist dieses Verhältnis größer als der kritische Wert, entwickelt das Ion ein magnetisches Moment. Bei Praseodym liegt dieses Verhältnis für

die hexagonalen Gitterplätze bei etwa 90% des kritischen Werts /6/. Entsprechend hat Praseodym eine hohe paramagnetische Suszeptibilität, und durch kleine Änderungen der Austauschwechselwirkung oder der Kristallfeldwechselwirkung kann in Praseodym ein magnetisches Moment induziert werden. So konnte durch uniaxialen Druck in Praseodym magnetische Ordnung erzeugt werden /7/. Unterhalb 0.1 K bewirkt die Hyperfeinwechselwirkung mit den Kernmomenten eine Ordnung der elektronischen Momente /8/.

Magnetische Störstellen in dieser Matrix führen lokal zu einer Änderung der Austauschwechselwirkung und können eine weitreichende Polarisierung in der Matrix erzeugen. Auf die Analogie zu Systemen wie PdFe wurde z.B. von Fulde /9/ hingewiesen. In einem einfachen Modell wurde von Mais /10/ die Polarisierung um eine Störstelle für ein System mit Singlet-Grundzustand berechnet. Es wurde eine starke Zunahme der Polarisierung gefunden, wenn sich die Austauschwechselwirkung dem kritischen Wert nähert.

In dieser Arbeit sollten die Eigenschaften magnetischer Störstellen in Praseodym untersucht werden. Als Verunreinigungen wurden die beiden Seltenen Erden Gd und Eu gewählt. Beide besitzen ein großes, gut lokalisiertes Moment von $7\mu_B$, das als reines Spinnmoment keine Wechselwirkung mit dem Kristallfeld zeigt. Zur Untersuchung der lokalen Vorgänge an den magnetischen Fremdatomen wurde die Mössbauerspektroskopie verwendet. Beide Elemente besitzen ein Isotop, mit dem Mössbauerspektroskopie betrieben werden kann, nämlich ^{155}Gd und ^{151}Eu . Die Hyperfeinwechselwirkung der Kerne der magnetischen Atome wird vorwiegend durch den lokalen Elektronenzustand und das damit verbundene magnetische Moment bestimmt. Damit können Informationen über das lokale Moment der Störstelle auch ohne Anwendung äußerer Felder, die ja in Praseodym selbst ein Moment induzieren, gewonnen werden. Zusätzlich wurden Magnetisierungsmessungen an den Legierungen durchgeführt.

Da die Reaktion der Matrix Praseodym auf einzelne magnetische Fremdatome untersucht werden soll, wurde die Konzentration der Verunreinigungen in den PrEu- und PrGd-Legierungen nahe bei der kleinsten Konzentration gehalten, bei der noch Mössbauerspektroskopie betrieben werden kann (~1%). Damit sollte die Wechselwirkung der Störstellen untereinander möglichst gering gehalten werden.

In Kapitel 2 dieser Arbeit wird ein Überblick über die magnetischen Eigenschaften von Praseodym gegeben. Kapitel 3 stellt die Meßmethoden, die Mössbauerspektroskopie mit ^{155}Gd und ^{151}Eu und die Faraday-Methode zur Messung der Magnetisierung, vor; die verwendete Instrumentierung wird in Kapitel 4 besprochen. Über die Herstellung und Charakterisierung der Proben wird in Kapitel 5 berichtet. In Kapitel 6 findet man die experimentellen Ergebnisse sowohl der Mössbauerspektroskopie als auch der Magnetisierungsmessungen. Bei der Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 7 wird zunächst der Kristallfeldparameter B_2^0 aus der Quadrupol-

aufspaltung der ^{155}Gd -Mössbauerspektren bestimmt. Das im Vergleich zu reinem Praseodym verschiedene Magnetisierungsverhalten der Legierungen wird durch die Hyperfeinmomente erklärt. Dazu wird in einer selbstkonsistenten Weise die Verteilung der Magnetisierung um eine isolierte magnetische Verunreinigung berechnet. Abschließend werden in diesem Bild auch die beobachteten Mössbauerspektren interpretiert und auf das verschiedene Verhalten der Verunreinigungen Gd und Eu eingegangen.

2. DIE MAGNETISCHEN EIGENSCHAFTEN VON PRASEODYM

2.1 DIE SELTENEN ERDEN

Die Seltenen Erden oder Lanthaniden findet man im Periodensystem zwischen Lanthan ($Z=57$) und Lutetium ($Z=71$). Mit zunehmender Kernladungszahl wird bei diesen Elementen die 4f-Schale aufgefüllt, während die Konfiguration der äußeren Elektronen sich nicht ändert (allgemeine Elektronenkonfiguration: $\{Xe\}4f^n 5d 6s^2$). Deshalb sind alle Eigenschaften, die von den äußeren Elektronen bestimmt werden - insbesondere die chemischen Eigenschaften - innerhalb der Gruppe von Elementen ähnlich, und es ist schwierig, sie zu isolieren. Erst in der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts standen diese Elemente nach der Entwicklung des Ionenaustauschverfahrens in ausreichender Menge und Reinheit zur Verfügung.

Die magnetischen Eigenschaften der Seltenen Erden werden von der teilweise gefüllten 4f-Schale bestimmt. Die 4f-Elektronen koppeln nach den Hund'schen Regeln zum maximalen mit dem Pauli-Prinzip verträglichen Spin S und Bahndrehimpuls L . Die Spin-Bahn-Kopplung, die L und S zum Gesamtdrehimpuls J koppelt, ist relativ stark: das erste angeregte Multiplett liegt in der Regel einige 1000 K oberhalb des Grundzustands mit $J=L-S$ (bei weniger als halb gefüllter Schale) beziehungsweise $J=L+S$ (bei mehr als halb gefüllter 4f-Schale) und hat keinen Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften.

Die 4f-Schale hat etwa bei 0.4 \AA vom Atomkern ihre größte Dichte und wird noch von den abgeschlossenen 5s- und 5p-Schalen umgeben, während der Ionenradius (für dreifach positive Ionen) etwa 1.8 \AA beträgt und mit zunehmender Kernladungszahl etwas abnimmt (Lanthanidenkontraktion). Das Bild eines lokalen Moments beschreibt deshalb die Situation für das mit dem Gesamtdrehimpuls verbundene magnetische Moment $\vec{\mu} = -g \cdot \mu_B \cdot \vec{J}/\hbar$ gut.

In metallischen Systemen bilden die 5d- und 6s-Elektronen das Leitungsband, und die Seltenen Erden liegen im allgemeinen als dreiwertige Ionen vor. Wegen der besonderen Stabilität der vollen, halbvollen und leeren 4f-Schale sind Ytterbium und Europium oft zweiwertig, während man Cer oft in einem vierwertigen, nichtmagnetischen Zustand findet.

Zwei Wechselwirkungen bestimmen das Verhalten des 4f-Moments dieser Ionen in einem Metall: die Kristallfeldwechselwirkung und die indirekte Austauschwechselwirkung.

Die Wechselwirkung der 4f-Ladungsverteilung mit dem inhomogenen elektrischen Feld der Ladungen im Gitter (Kristallfeld) führt zu einer Aufspaltung und Mischung der $(2J+1)$ Zustände des Grundzustandsmultipletts. Sie kann für

die Seltenen Erden mit dem Hamiltonoperator

$$(2.1) \quad \sum_{l,m}^{\leq 6} B_1^m O_1^m$$

beschrieben werden. Dieser Hamiltonoperator ist aus Stevens-Operatoren O_1^m aufgebaut, die auf die Gesamtdrehimpulszustände $|J,M\rangle$ der 4f-Schale wirken. Die Herleitung dieses Hamiltonoperators, die Definition der Stevens-Operatoren und der Kristallfeldparameter B_1^m ist in Anhang 1 zu finden.

Die Polarisation der Leitungselektronen durch das 4f-Moment vermittelt eine indirekte Wechselwirkung zwischen den 4f-Momenten auf verschiedenen Gitterplätzen, die als RKKY-Wechselwirkung (Rudermann, Kittel, Kasuya, Yosida, /11/) bezeichnet wird. Die Heisenbergsche Austauschwechselwirkung

$$(2.2) \quad H_{sf} = \frac{1}{N} U(\vec{x}_s - \vec{x}_S) \vec{S} \cdot \vec{s}$$

zwischen dem 4f-Spin \vec{S} am Ort \vec{x}_S und dem Leitungselektronenspin \vec{s} am Ort \vec{x}_s führt zu einer Polarisation der Leitungselektronen. Berechnet man diese Polarisation für ein freies Leitungselektronengas mit Fermiwellenvektor k_F und Fermienergie ε_F in erster Ordnung Störungstheorie und verwendet für die Fouriertransformierte von $U(r)$ ($r = |\vec{x}_s - \vec{x}_S|$) die Näherung

$$(2.3) \quad U(q) = \int U(r) e^{iqr} dr = U(0) = \text{const.}$$

erhält man die indirekte Austauschwechselwirkung zwischen den 4f-Momenten

$$(2.4) \quad H_{ex} = - \sum_{i>j} J(\vec{x}_i - \vec{x}_j) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

mit

$$(2.5) \quad J(r) = \frac{9\pi}{\varepsilon_F} U^2(0) (2k_F r \cos(2k_F r) - \sin(2k_F r)) / (2k_F r)^4.$$

Diese Wechselwirkung ist weitreichend, ihr Vorzeichen ändert sich oszillierend mit dem Abstand r der Momente, und sie nimmt für große r wie $(1/r)^3$ ab. Im allgemeinen wird $J(q)$ Dispersion zeigen und die Austauschwechselwirkung anisotrop sein, wenn eine realistischere Beschreibung der Leitungselektronen verwendet wird.

Wegen der starken Spin-Bahn-Wechselwirkung ist bei den Seltenen Erden nur der Gesamtdrehimpuls J und nicht S scharf definiert, und in der Austauschwechselwirkung muß \vec{S} durch die Projektion von \vec{S} auf \vec{J} ersetzt werden:

$$(2.6) \quad H_{\text{ex}} = - \sum_{i>j} J(\vec{x}_i - \vec{x}_j) (g_i - 1) (g_j - 1) \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j$$

Dieser Hamiltonoperator ist meist zu kompliziert, und man arbeitet oft mit der einfachen Molekularfeldnäherung (MFA)

$$(2.7) \quad H_{\text{MF}} = -g\mu_B \vec{B}_{\text{MF}} \cdot \vec{J}$$

Dabei werden die Wechselwirkungen eines festen Spins durch ihren thermischen Mittelwert ersetzt und dieser als ein effektives Feld - das Molekularfeld B_{MF} - das auf den Spin wirkt, aufgefaßt.

$$(2.8) \quad B_{\text{MF}} = \frac{(g_i - 1)}{g\mu_B} \sum J(\vec{x}_i - \vec{x}_j) (g_j - 1) \langle \vec{J}_j \rangle$$

Die indirekte Austauschwechselwirkung führt bei tiefen Temperaturen zu magnetischer Ordnung. Hat $J(q) = \int J(r) e^{iqr} dr$ sein Maximum bei $q = Q$, dann stabilisiert die Austauschwechselwirkung eine mit Q modulierte periodische Struktur, weil dann die Austauschenergie

$$H_{\text{ex}} = - \sum_q J(q) \vec{S}_q \vec{S}_{q-Q}$$

entsprechend einem einfachen Argument von Nagamiya /12/ minimal wird.

Die Konkurrenz der Kristallfeldwechselwirkung mit dieser indirekten Austauschwechselwirkung ist verantwortlich für die Vielfalt der magnetischen Strukturen, die man bei den Seltenen Erden findet. In Tabelle 1 wird ein Überblick über diese Strukturen und einige andere magnetische Eigenschaften gegeben.

Bei den schweren Seltenen Erden ($Z > Z_{\text{Europium}}$) ist die Austauschwechselwirkung stärker als die Kristallfeldwechselwirkung. Das Kristallfeld wirkt als Anisotropiefeld auf den Gesamtdrehimpuls und erzeugt eine Vorzugsrichtung für die Magnetisierung. Entsprechend findet man bei diesen Elementen konische, Spiral- und Schraubenstrukturen. Bei den leichten Seltenen Erden sind die Kristallfeldaufspaltung und die durch die Austauschwechselwirkung bewirkte Dispersion dieser Zustände von vergleichbarer Größenordnung, da der Faktor $(g-1)^2 J(J+1)$ in der Austauschwechselwirkung kleiner ist als bei den schweren Seltenen Erden, während das Kristallfeld wegen des größeren Radius der 4f-Schale etwas stärker ist. Wegen der Kristallfeldaufspaltung kann das magnetische Moment, das bei tiefen Temperaturen durch seinen Erwartungswert im niedrigsten Zustand der beiden Wechselwirkungen gegeben ist, viel kleiner sein als der Sättigungswert. Für ein Kramers-Ion mit ungerader Anzahl von 4f-Elek-

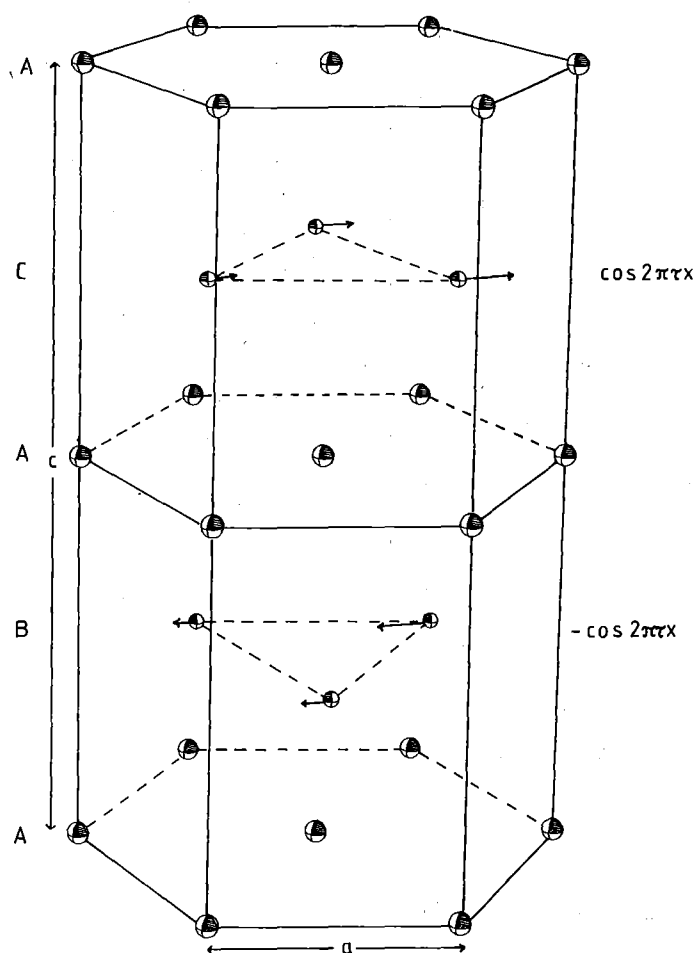
Ordnungszahl Element Konfiguration		$2S+1$ _{LJ}	g- Fakt.	1.anger. Multipl. (K)	Krist. strukt.	μ _{eff} (μ_B)	μ _{eff} (μ_B)	magnetische Ordnung
57	La 4f ⁰	1S ₀	-	-	dhcp	0	0.49	nichtmagnetisch
58	Ce 4f ¹ 4f ⁰	2F _{5/2} 1S ₀	6/7	3170	dhcp	2.54	2.51	antiferromagnet. Ordn. des c-Achsemom. <12.5K
59	Pr 4f ²	3H ₄	4/5	3060	dhcp	3.58	3.56	Singlet-Grundzustand
60	Nd 4f ³	4I _{9/2}	8/11	2740	dhcp	3.62	3.30	inkomm. modulierte Str. hex/cub <19/7.8K; tripleg?
61	Pm 4f ⁴	5I ₄	3/5	2310	dhcp	2.68	-	kein stabil. Isotop
62	Sm 4f ⁵	6H _{5/2}	2/7	1440	rhomb.	0.84	1.74	hex:Al antiferr. <109K cub: Komplexe O. <14K
63	Eu 4f ⁶ 4f ⁷	7F ₀ 8S _{7/2}	0 2	540	bcc	0 7.94	7.12	Spiralstruktur <90.5K
64	Gd 4f ⁷	8S _{7/2}	2	43200	hcp	7.94	7.95	Ferromagnet <293K
65	Tb 4f ⁸	7F ₆	3/2	2880	hcp	9.70	9.77	220-230K Basiseb.-Spir. <220 Basiseb.-Ferrom.
66	Dy 4f ⁹	6H _{15/2}	4/3	4750	hcp	10.60	10.64	86-178K Basiseb.-Spir. <86 Basiseb.-Ferrom.
67	Ho 4f ¹⁰	5I ₈	5/4	7480	hcp	10.60	10.89	20-133K Basiseb.-Spir. <20 konische Struktur
68	Er 4f ¹¹	4I _{15/2}	6/5	9360	hcp	9.6	9.8	52-84K c-Achs. Mom. sinus- mod; 18-52K zus Spir. Bas. eb.; <18K Konusstrukt.
69	Tm 4f ¹²	3H ₆	7/6	11950	hcp	7.60	7.62	<56K c-Achsenmodulation <32 K ferrimagnetisch
70	Yb 4f ¹³ 4f ¹⁴	2F _{7/2} 1S ₀	8/7 -	14600	fcc	4.5 0	0.41	nichtmagnetisch
71	Lu 4f ¹⁴	1S ₀	-	-	hcp	-	-	nichtmagnetisch

Tabelle 1 Einige magnetische Eigenschaften der Seltenen Erden

tronen ist der Grundzustand der Kristallfeldwechselwirkung immer noch mindestens zweifach entartet. Bei gerader Elektronenzahl kann der niedrigste Zustand ein nichtmagnetisches Singlet sein. Dieser Fall ist bei Praseodym verwirklicht.

2.2 PRASEODYM

Praseodym ist das dritte Element in der Gruppe der Seltenen Erden und hat zwei 4f-Elektronen, deren Momente beim Ion Pr^{3+} nach den Hund'schen Regeln zu $S=1$, $L=5$ und $J=4$ koppeln. Die Raumtemperaturphase von Praseodym-Metall ist die doppelthexagonal dichtgepackte Struktur (dhcp), die unterhalb 798°C stabil ist. Oberhalb dieser Temperatur findet man eine allotrope bcc-Phase; der Schmelzpunkt ist 931°C /13/. Die dhcp-Struktur kann als zwei sich durchdringende hexagonal dichtgepackte Strukturen aufgefaßt werden. Sie entsteht durch stapeln von hexagonal dichtgepackten Ebenen in der Folge ABACABAC... (siehe Figur 1).



Figur 1 Die doppelthexagonal dichtgepackte Struktur (dhcp) entsteht durch Stapeln von dichtgepackten Ebenen in der Folge ABAC. Die Raumgruppe ist $D_{6h}^4(P63/mmc)$ mit Atomen in den Positionen (000) , $(00\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{3}\frac{2}{3})$ und $(\frac{2}{3}\frac{1}{3})$. Für Praseodym sind die Gitterkonstanten $a = 3.6725 \text{ \AA}$ und $c = 11.8354 \text{ \AA}$. Beim Nachbarelement Nd, das dieselbe Struktur hat, findet man zwischen 7.5 und 18.6 K in den hexagonalen Ebenen eine inkommensurabel sinusförmig modulierte longitudinale Struktur; diese ist durch Pfeile an den Atomen angedeutet.

Die Atome in den mit A bezeichneten Ebenen haben eine Anordnung der nächsten Nachbarn von kubischer Symmetrie, wenn das Verhältnis $\frac{c}{2a}$ der Gitterkonstanten a und c den für eine hexagonale Struktur idealen Wert $\sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$ annimmt. Für Praseodym weicht $\frac{c}{2a}$ mit 1.611 etwas von diesem Idealwert ab und die Anordnung der Nachbarn ist nur näherungsweise kubisch. Trotzdem werden diese Gitterplätze im folgenden als die kubischen Gitterplätze bezeichnet werden. Die Atome in den B- und C-Ebenen haben eine Umgebung von hexagonaler Symmetrie.

Die Richtungen in einem hexagonalen Kristall werden als a-, b- und c-Richtung bezeichnet. Dabei ist die c-Richtung senkrecht zur hexagonalen Basisebene, während die a- und die b-Richtungen auf die nächsten bzw. übernächsten Nachbarn in der hexagonalen Basisebenen zeigen und einen Winkel von 30° einschließen. Wegen der sechszäh-

ligen Symmetrie gibt es sechs äquivalente a- und b-Richtungen. Zur Indizierung von Richtungen werden die a_1, a_2 - und c-Richtung verwendet; die a_1 - und a_2 -Richtung zeigen in der hexagonalen Basisebene jeweils auf einen nächsten Nachbarn und schließen einen Winkel von 120° ein. Eine allgemeine a-Richtung ist dann die $\langle 110 \rangle$ -Richtung, die c-Richtung die $\langle 001 \rangle$ -Richtung.

Bei manchen Rechnungen wird ein kartesisches Koordinatensystem x, y, z benötigt. Dazu wird die z-Achse parallel zur c-Richtung gewählt; die x-Achse in der hexagonalen Basisebene wird in Übereinstimmung mit den meisten Arbeiten über Pr (wie z.B. Rainford /14/, Bleaney /15/, etc.) in eine b-Richtung gelegt.

DIE KRISTALLFELDZUSTÄNDE IN PR

Für die beiden Gitterplätze in Praseodym wird die Kristallfeldwechselwirkung beschrieben durch die Hamiltonoperatoren

$$(2.9) \quad H_{CF}^{O}(\text{hex}) = B_2^O O_2^O + B_4^O O_4^O + B_6^O \left(O_6^O + \frac{77}{8} O_6^6 \right) \text{ und}$$

$$(2.10) \quad H_{CF}^{O}(\text{cub}) = B_2^O O_2^O + B_4^O \left(O_4^O + 20\sqrt{2} O_4^3 \right) + B_6^O \left(O_6^O - \frac{35\sqrt{2}}{4} O_6^3 + \frac{77}{8} O_6^6 \right)$$

die aus den Stevens-Operatoren O_1^m und den Kristallfeldparametern B_1^m aufgebaut sind. Außer den hexagonalen oder kubischen lokalen Symmetrie entsprechenden Termen (vergleiche Anhang 1, (A.1.9) und (A1.10)) muß für beide Gitterplätze wegen der Störung der lokalen Symmetrie durch das nicht ideale Achsenverhältnis $\frac{c}{2a}$ ein Term proportional O_2^O im Hamiltonoperator berücksichtigt werden. Auch die Relationen $B_4^3 = 20\sqrt{2} B_4^O$, $B_6^3 = -\frac{35\sqrt{2}}{4} B_6^O$ und $B_6^6 = \frac{77}{8} B_6^O$, die in (2.9) und (2.10) benutzt wurden, gelten nur noch näherungsweise.

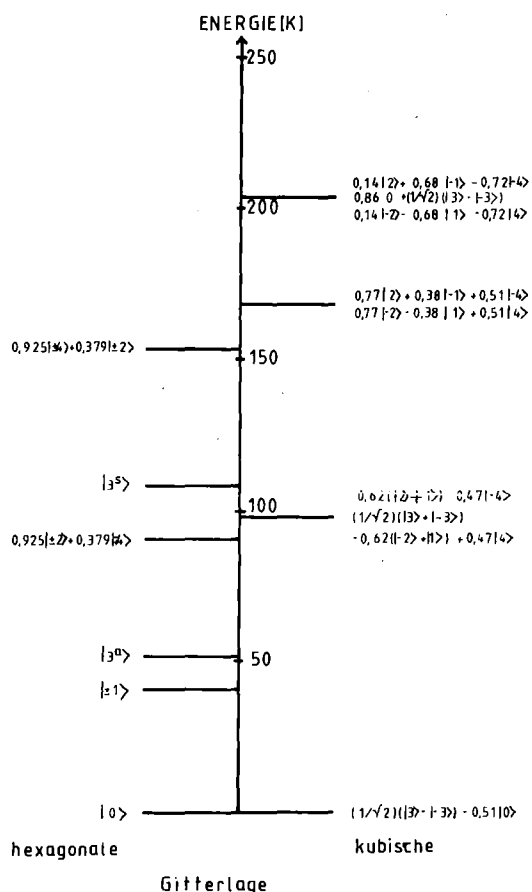
Für beide Gitterplätze führt die Kristallfeldwechselwirkung zu einem nicht-magnetischen Singlet als Grundzustand. Die Kristallfeldzustände sind in Figur 2 gezeigt. Der erste angeregte Zustand ist für die hexagonalen Gitterplätze das Dublett $|\pm 1\rangle$ etwa $3.5 \text{ meV} \approx 40 \text{ K}$ über dem Singlet $|0\rangle$; für die kubischen Plätze ist der niedrigste angeregte Zustand ein Triplet bei 8.3 meV .

Dieser Kristallfeldaufspaltung entsprechen die Kristallfeldparameter

$$(2.11) \quad B_2^O(\text{hex}) = 2.2 \text{ K} \quad B_4^O(\text{hex}) = 0.66 \cdot 10^{-2} \text{ K} \quad B_6^O(\text{hex}) = 11.6 \cdot 10^{-4} \text{ K}$$

für die hexagonalen Plätze und

$$(2.12) \quad B_4^O(\text{cub}) = 3.36 \cdot 10^{-2} \text{ K} \quad B_6^O(\text{cub}) = 9.28 \cdot 10^{-4} \text{ K}$$



Figur 2 Die Wellenfunktionen und die relativen Energien der Kristallfeldzustände für die hexagonalen (links) und die kubischen (rechts) Gitterplätze in Praseodym (nach Houmann et al., /16/)

induziert so ein magnetisches Moment. Die induzierten Momente sind groß, da die Reaktion der 4f-Wellenfunktion auf das angelegte Feld durch die Austauschwechselwirkung verstärkt wird. Die Magnetisierung von Pr kann in Molekularfeldnäherung mit den Hamiltonoperatoren

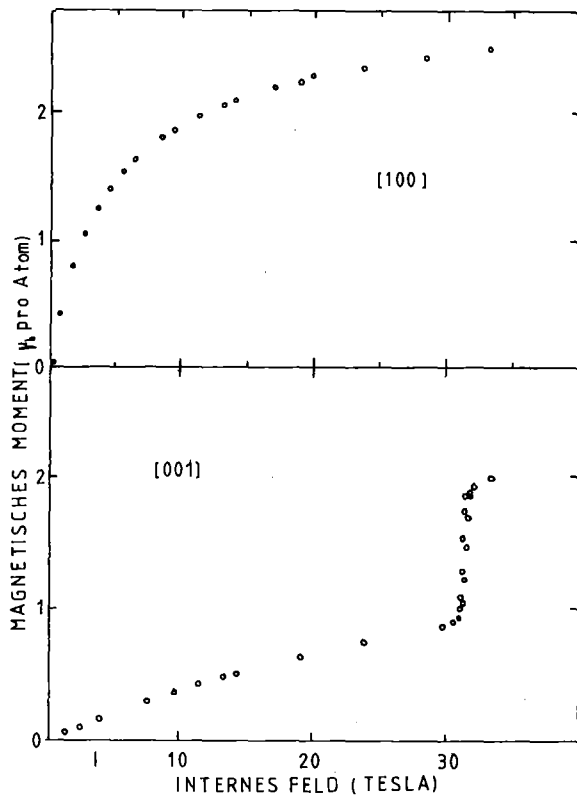
$$(2.13) \quad H_{Pr}(i) = H_{CF}(i) - g\mu_B (\vec{B}_{ext} + \vec{B}_{mol}(i)) \cdot \vec{J}_{Pr}(i)$$

(i=hex bzw. cub) für die beiden Gitterplätze beschrieben werden. Figur 3 zeigt Magnetisierungsmessungen von Cock /19/ an einem Einkristall in Feldern bis 35 T. Da für die hexagonalen Plätze der erste angeregte Zustand näher beim Grundzustand liegt, sind diese für die Magnetisierung wichtiger. Ein parallel zur hexagonalen Basisebene angelegtes Feld mischt den ersten angeregten Zustand $|1_s\rangle$ in den Grundzustand der hexagonalen Plätze und erzeugt ein großes Moment. Nach dem steilen Anstieg der Magnetisierung bei kleinen Feldern wird

für die kubischen Gitterplätze /16/. Für die kubischen Plätze enthält dieser Satz von Kristallfeldparametern keinen Term $\sim B_2^0$, weil bei der Bestimmung der Parameter nur für die hexagonalen Plätze ein Term $\sim O_2^0$ im Hamiltonoperator berücksichtigt wurde.

Verglichen mit der Kristallfeldaufspaltung ist die Austauschwechselwirkung in Praseodym nicht stark genug, um magnetische Ordnung zu induzieren. In verschiedenen Einkristallen von Pr wurde mit Neutronenstreuung keine magnetische Ordnung gefunden /17, 18/, und es gibt keine Anomalien in der spezifischen Wärme /15/ oder in der Suszeptibilität, die auf magnetische Ordnung hinweisen. Praseodym ist ein Van Vleck Paramagnet, und die Suszeptibilität unterhalb 10 K ist konstant.

Die Magnetisierung in Praseodym kommt nicht über den üblichen Prozeß der Ausrichtung thermisch ungeordneter permanenter Momente zustande, sondern das angelegte Magnetfeld mischt höhere Kristallfeldzustände in den Grundzustand und



Figur 3 Magnetisierungsmessungen an einem Pr-Einkristall (nach Cock, /19/) bei 4.2 K in Feldern bis 35 T. Das angelegte Feld war bei der oberen Messung parallel der (110)-Richtung, bei der unteren parallel der (001)-Richtung.

der Sättigungswert $3.2\mu_B$ nur sehr langsam erreicht; bei 35 T ist erst ein Moment von $2.7\mu_B$ induziert.

Ein längs der z-Achse angelegtes Feld mischt für die hexagonalen Gitterplätze keinen der angeregten Zustände mit dem Grundzustand; daher wird bei kleinen Feldern nur ein kleines Moment auf den kubischen Plätzen induziert. Bei 31.5 T kreuzt dann der Zustand $|3_a\rangle$, dessen Energie durch Mischung mit $|3_s\rangle$ vermindert wird, für die hexagonalen Plätze den Grundzustand $|0\rangle$. Dies äußert sich in der Magnetisierung durch einen Sprung von etwa $1\mu_B$ /Atom.

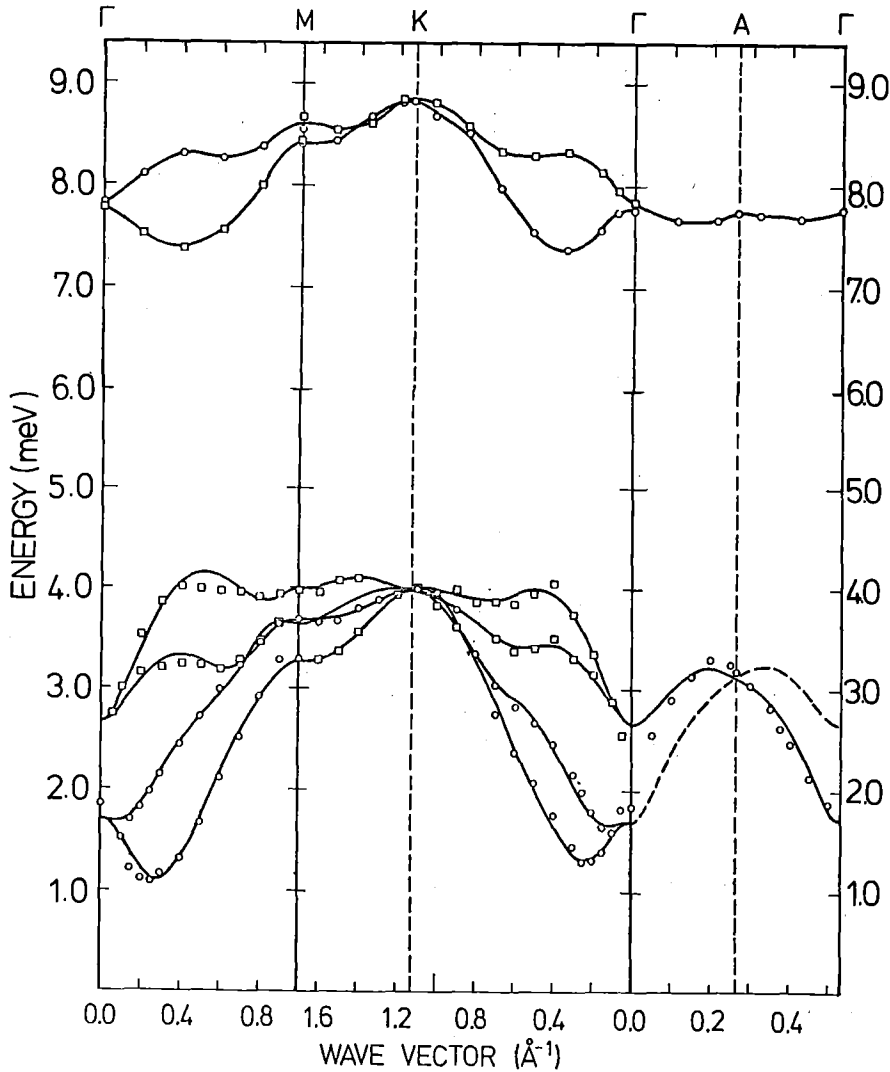
Verantwortlich für die starke Anisotropie der Suszeptibilität von Pr ($\chi_{\parallel} \sim 10 \chi_{\perp}$) sind also die beiden niedrigsten Kristallfeldzustände der hexagonalen Gitterplätze $|0\rangle$ und $|\pm 1\rangle$.

Die elementaren magnetischen Anregungen von Praseodym sind die durch den Kristall wandernden Anregungen in höhere

Kristallfeldniveaus, die elementaren Excitonen. Wegen der q-Abhängigkeit der Indirekten Austauschwechselwirkung zeigen diese nichtlokalisierten kollektiven Moden Dispersion. Die Dispersionsrelationen der elementaren Excitonen in Pr wurden von Houmann und Rainford /16/ mit inelastischer Neutronenstreuung untersucht; das Ergebnis ihrer Messungen ist in Figur 4 gezeigt. Man findet Excitonenzweige um 3 meV und um 8 meV; diese entsprechen Excitonen, die auf dem hexagonalen beziehungsweise kubischen Untergitter propagieren.

Die Entartung der akustischen und optischen Moden wird durch anisotrope Austauschwechselwirkung aufgehoben. In Figur 4 entspricht der niedrigste Zweig der Dispersionsrelationen in der Basisebene (Γ_{MK}) der optischen Mode mit überwiegend zum Wellenvektor paralleler Polarisation. Für diese Mode haben die Dispersionsrelationen ihr Minimum bei etwa $q=0.25 \text{ \AA}^{-1}$ in $\Gamma_{M}(\perp)$ Richtung.

Die in (2.11) und (2.12) zusammengestellten Kristallfeldparameter (sowie die Austauschparameter und die magnetoelastische Wechselwirkung) wurden durch einen Least Squares Fit an die Dispersionsrelationen der elementaren



Figur 4 Die Dispersionsrelation der elementaren Excitonen in Pr (nach Houmann et al.,/16/). Die oberen Zweige entsprechen auf dem kubischen Untergitter propagierenden Excitonen, die unteren gehören zu den hexagonalen Plätzen.

Excitonen und ihre Feldabhängigkeit bestimmt /16/. Mit diesem Satz von Parametern können die anderen magnetischen Eigenschaften von Praseodym, wie die Magnetisierung, die spezifische Wärme usw. befriedigend beschrieben werden. Die Austauschwechselwirkung hat bei dem Minimum der Dispersionsrelation etwa 90% des kritischen Werts, bei dem sich eine mit dem Wellenvektor des Minimums modulierte magnetische Ordnung auf dem hexagonalen Untergitter entwickeln würde /6/.

Da der Einfluß der kubischen Ionen auf die magnetischen Eigenschaften von Pr wegen des großen Abstands zwischen Grundzustand und erstem angeregtem Zustand geringer ist als der der hexagonalen Ionen, sind zwar die Parameter für die hexagonalen Gitterplätze genau bestimmt, während die Werte für die Parameter der kubischen Plätze weniger gesichert sind.

INDUZIERTER ORDNUNG IN PRASEODYM

Da die Austauschwechselwirkung in Praseodym nur wenig kleiner ist als der kritische Wert, können kleine äußere Störungen in Praseodym eine magnetische Ordnung induzieren.

Durch uniaxialen Druck von 0.8 kbar längs der a-Achse gelang es McEwen et al./7/ eine longitudinal in b-Richtung polarisierte antiferromagnetische Ordnung auf den hexagonalen Plätzen zu induzieren, die mit einem Wellenvektor moduliert ist, der dem Minimum der Dispersionsrelation der elementaren Excitonen entspricht.

In polykristallinem Praseodym wurde unterhalb 25 K mit Neutronenstreuung magnetische Ordnung gefunden/20/. Diese wird lokalem Druck auf die Pr-Ionen infolge Verzerrungen durch Gitterfehler und Korngrenzen zugeschrieben/7/.

Auch die magnetische Hyperfeinwechselwirkung zwischen den elektronischen Spins und den Kernspins induziert in Praseodym magnetische Ordnung. In der spezifischen Wärme der Kerne wurde eine Anomalie gefunden, die darauf hindeutet, daß die elektronischen Momente zwischen 25 und 30 mK ordnen/21/. Erst vor kurzem wurden unterhalb 0.4 K mit Neutronenstreuung an einem Einkristall Satellitenreflexe beobachtet /8/, die derselben modulierten Struktur entsprechen, wie sie durch uniaxialen Druck induziert wird. Die elektronischen Momente sind aber klein ($\sim 0.1 \mu_B$). Da man bei Praseodym eine weitere, breite Linie mit ähnlichem Wellenvektor beobachtet, wurde die Entdeckung der Satellitenreflexe lange durch begrenzte Auflösung verhindert. Die breite Linie wurde früher als quasielastische Streuung infolge einer sich mit abnehmender Temperatur entwickelnden soft mode interpretiert; heute wird sie einer Ordnung der Ionen nahe der Kristalloberfläche zugeschrieben /8/.

Eine Verunreinigung, die in Praseodym ein stabiles Moment hat, kann durch die indirekte Austauschwechselwirkung eine Polarisation der Praseodym-Ionen in ihrer Nähe und - bei höherer Konzentration der Verunreinigungen - magnetische Ordnung bewirken. Besonders geeignet als Verunreinigung sind andere Seltene Erden, weil diese ein großes lokales Moment haben und durch Legieren mit einem geringen Anteil anderer Seltener Erden die Bandstruktur von Praseodym und damit das Austauschintegral J_{ex} in erster Näherung nicht geändert wird. Die Austauschwechselwirkung der Verunreinigung mit ihren Praseodym-Nachbarn

$$(2.14) \quad H_{ex} = - \sum_i J_{ex} (g_{imp} - 1) (g_{Pr} - 1) \vec{J}_{imp} \vec{J}_{i,Pr}$$

unterscheidet sich dann nur durch den verschiedenen g-Faktor und das größere Moment der Verunreinigung von der der Pr-Ionen untereinander.

Lebeck et al. /22/ haben Legierungen von Praseodym mit dem Nachbarelement Neodym, das ein Kramers-Ion mit einem Dublett als niedrigstem Zustand der Kristallfeldwechselwirkung ist, mit Neutronenstreuung untersucht. Sowohl bei der Legierung mit 3% als auch mit 5.5% Nd wurde die modulierte antiferromagnetische Ordnung auf dem hexagonalen Untergitter bis $T_N = 6.3$ bzw. 6.5 K gefunden. In der Suszeptibilität von PrNd wurden von Sarkissian /23/ Maxima in der Nähe der Ordnungstemperatur beobachtet. Ähnliche Maxima wurden von ihm auch in PrTb- und PrGd-Legierungen gefunden /24/.

Auch die Zustände des magnetischen Fremdatoms werden durch die Kristallfeldwechselwirkung aufgespalten, wenn das Moment einen Bahnanteil hat. Dies erschwert (z.B. bei PrNd) die Interpretation der Ergebnisse. Nur wenn das Fremdatom ein reines Spinmoment hat, wird sein Moment nicht durch die Kristallfeldwechselwirkung beeinflusst. Deshalb sind die beiden Ionen Eu^{2+} und Gd^{3+} unter den Seltenen Erden am besten geeignet, die Reaktion der Matrix Praseodym auf magnetische Verunreinigungen zu untersuchen. Die Untersuchung der Eigenschaften der Verunreinigungen Gd und Eu in Praseodym ist das Ziel dieser Arbeit.

3. METHODIK

3.1 MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE

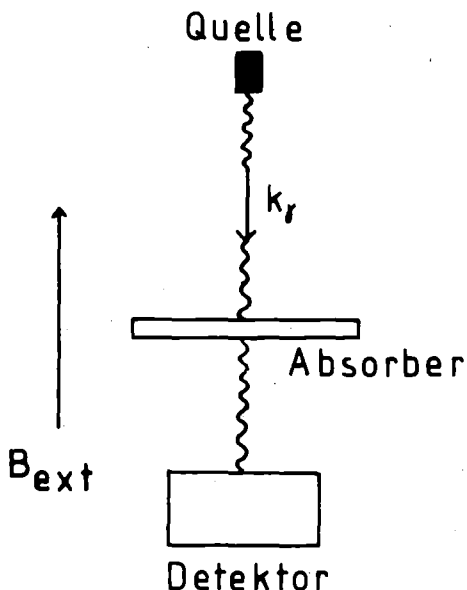
Die Mössbauerspektroskopie nützt die von Mössbauer entdeckte phononenlose Absorption und Emission von γ -Quanten durch Kerne in Festkörpern (den Mössbauereffekt) aus, um die Veränderung der Kernniveaus durch Potentiale und Magnetfelder zu messen.

Als Quelle wird ein geeignetes Nachbarnuklid verwendet, das durch radioaktiven Zerfall den angeregten Zustand des für die Mössbauerspektroskopie verwendeten Kerns bevölkert. Das Energiespektrum $I(E)$ der beim Übergang in den Grundzustand (mittels des Mössbauereffekts) entstandenen γ -Quanten hat die Form einer Lorentzlinie

$$(3.1) \quad I(E) \sim \frac{(\Gamma/2)^2}{(E-E_\gamma)^2 + (\Gamma/2)^2}$$

mit natürlicher Linienbreite $\Gamma = \Gamma_{\text{nat}} = \frac{\hbar}{\tau}$ (τ = Lebensdauer des angeregten Zustands, E_γ = Energieabstand von angeregtem Zustand und Grundzustand). Der

in dieser Arbeit verwendete Übergang von ^{151}Eu mit $E_\gamma = 21.5 \text{ keV}$ hat z.B. eine natürliche Linienbreite von $4.7 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$. Durch die elektromagnetische Wechselwirkung mit ihrer Umgebung - der Hyperfeinwechselwirkung - werden die Niveaus der Kerne des Mössbauerisotops aufgespalten und verschoben. Diese Hyperfeinaufspaltung ist bei ^{151}Eu von der Größenordnung 10^{-6} eV .



Figur 5 Geometrische Anordnung bei der Mössbauerspektroskopie in dieser Arbeit (Transmission). Falls ein äußeres Feld angelegt wurde, war es stets parallel zur Beobachtungsrichtung, also senkrecht zur Absorberebene.

Diese Aufspaltung kann mit einem Resonanzexperiment gemessen werden: dabei wird die Energie der γ -Quanten über den Dopplereffekt durch eine periodische Bewegung der Quelle verstimmt und die Transmission dieser Quanten hinter dem Absorber als Funktion der Quellengeschwindigkeit gemessen. Die Geometrie eines Transmissions-Resonanzexperiments ist in Figur 5 gezeigt. Um eine Energieverschiebung der γ -Quanten um E zu erreichen, muß die Quelle mit der Geschwindigkeit $v = \frac{c \cdot \Delta E}{E_\gamma}$

bewegt werden. Um die Hyperfeinaufspaltung zu beobachten, werden bei ^{151}Eu Geschwindigkeiten von etwa 20 mm/sec benötigt.

Stimmt die dopplerverschobene Energie der γ -Quanten von der Quelle mit der Energie eines erlaubten Übergangs zwischen den durch die Hyperfeinwechselwirkung aufgespaltenen Niveaus der Kerne im Absorber überein, ist Resonanzabsorption möglich. Der Wirkungsquerschnitt für Resonanzabsorption hat ebenfalls Lorentzform. Aus der Position und Stärke der Absorptionslinien im Mössbauerspektrum können Aussagen über die elektrischen und magnetischen Felder am Kernort gewonnen werden.

3.2 HYPERFEINWECHSELWIRKUNG UND MÖSSBAUERSPEKTREN

Um diese elektrischen und magnetischen Felder zu bestimmen, muß man den Einfluß der Hyperfeinwechselwirkung auf die Kernniveaus kennen. Entsprechend den drei führenden Termen in der Multipolentwicklung der Wechselwirkungsenergie nach den elektrischen und magnetischen Multipolen der Kernladungsverteilung äußert sich die Hyperfeinwechselwirkung im Mössbauerspektrum in drei Effekten: die elektrostatische Wechselwirkung der Kernladung mit elektronischen Ladungen am Kernort führt zur Isomeriewerschiebung; die Wechselwirkung des magnetischen Kerndipolmoments mit Magnetfeldern am Kernort zur magnetischen Hyperfeinaufspaltung und die Wirkung von elektrischen Feldgradienten auf das Kernquadrupolmoment zur elektrischen Quadrupolaufspaltung.

DIE ISOMERIEVERSCHIEBUNG

Durch den Überlapp der Kernwellenfunktion mit den Wellenfunktionen der s-Elektronen (Hüllenelektronen und Leitungselektronen), die eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort haben, kommt es zu einer elektrostatischen Wechselwirkung; diese führt zu einer Verschiebung aller Kernniveaus. Sind die Kernradien von Grundzustand $\langle r_G \rangle$ und angeregtem Zustand $\langle r_A \rangle$ verschieden, äußert sich das durch eine Verschiebung des gesamten Spektrums um

$$(3.2) \quad \delta_E \sim (\langle r_A \rangle^2 - \langle r_G \rangle^2) \cdot (\psi_{el,abs}^2(0) - \psi_{el,Q}^2(0))$$

Aus dieser Isomeriewerschiebung kann die Elektronendichte am Kernort im Absorber $\psi_{el,abs}^2$ relativ zur Elektronendichte am Kernort in der Quelle $\psi_{el,Q}^2$ bestimmt werden. In der s-Elektronendichte sind Informationen über die ge-

samte Elektronenhülle des zum Mössbauerkern gehörenden Atoms enthalten, da die Elektronen mit anderem Drehimpulscharakter durch Abschirmung die s-Elektronendichte verändern.

DIE ELEKTRISCHE QUADRUPOLWECHSELWIRKUNG

Da Kerne keine elektrischen Dipolmomente besitzen, gibt es keinen elektrischen Dipolbeitrag zur Hyperfeinwechselwirkung. Ein elektrisches Quadrupolmoment, das die Abweichung der Kernladungsverteilung von der Kugelform beschreibt, kann jedoch bei Kernen mit Spin ≥ 1 vorkommen. Das Quadrupolmoment Q ist definiert über

$$(3.3) \quad e \cdot Q = \int \rho_{\text{Kern}}(r) (3z^2 - r^2) d^3r.$$

Q hat die Dimension einer Fläche und ist positiv bei zigarrenförmigen, negativ bei tellerförmigen Kernen.

Die Ladungsverteilung der Umgebung erzeugt am Ort des Kerns ein elektrisches Potential Φ mit dem Feldgradienten $V_{ik} = \partial^2 \Phi / \partial x_i \partial x_k$. Durch geeignete Wahl des Koordinatensystems läßt sich dieser Tensor diagonalisieren.

Für die Achsen wird gewöhnlich die Konvention

$$(3.4) \quad |V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$$

getroffen. Da die Spur des Feldgradiententensors verschwindet, sind nur zwei der drei Hauptachsenteensorelemente unabhängig. Man arbeitet mit den Größen V_{zz} und $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$; wegen (3.4) ist $0 \leq \eta \leq 1$.

Aus dem Quadrupolterm in der Multipolentwicklung erhält man unter Ausnutzung des Wigner-Eckart-Theorems bei Verwendung der obigen Konventionen den Hamiltonoperator für die Quadrupol-Hyperfeinwechselwirkung

$$(3.5) \quad H_Q = \frac{e Q}{4I(2I-1)} V_{zz} (3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)),$$

wobei I_x , I_y , I_z die Kernspinoperatoren sind. Die dhcp-Struktur ist axial-symmetrisch bezüglich der z-Achse ($V_{xx} = V_{yy}$); dann vereinfacht sich der Hamiltonoperator zu

$$(3.6) \quad H_Q = \frac{e Q}{4I(2I-1)} V_{zz} (3I_z^2 - I(I+1)).$$

Durch die Quadrupolwechselwirkung wird die Entartung der Kernzustände bezüglich $|I_z|$ aufgehoben, da die Wechselwirkungsenergie für Zustände mit unterschiedlichem I_z^2 verschieden ist. Aus der resultierenden Aufspaltung des Spektrums kann der Feldgradient V_{zz} bestimmt werden.

Der Feldgradiententensor V_{ik} wird von der Ladungsverteilung $\rho(r)$ um den Kern erzeugt: $\rho(r)$ besteht aus Ladungen in der zum Kern gehörenden Hülle $\rho_{val}(r)$, aus Ladungen im Gitter $\rho_{gitt}(r)$ außerhalb des Atoms und den Ladungen der delokalisierten Leitungselektronen $\rho_{Le}(r)$.

Gefüllte Schalen und s-Elektronen liefern wegen ihrer Kugelsymmetrie keinen eigenen Beitrag zum Feldgradienten, verändern (in diesem Falle: verstärken) aber durch Abschirmung den Beitrag von ρ_{gitt} zu V_{zz} (Sternheimer-effekt, siehe Seite 58). Beide in dieser Arbeit verwendeten Ionen Gd^{3+} und Eu^{2+} tragen ein reines Spinmoment. Deshalb ist der Feldgradient am Kernort bei diesen Ionen dem von den Ladungen im Gitter erzeugten Feldgradienten proportional.

DIE MAGNETISCHE HYPERFEINWECHSELWIRKUNG

Die Hyperfeinwechselwirkung des magnetischen Kerndipolmoments μ_{Kern} mit dem Magnetfeld am Kernort (das im folgenden als Hyperfeinfeld B_{HF} bezeichnet wird) wird beschrieben durch den Hamiltonoperator

$$(3.8) \quad H_M = - \mu_{Kern} \frac{I_z}{I} B_{HF}^z$$

wobei z die Quantisierungsachse des Kernspins ist. Da diese Wechselwirkung linear in I_z ist, wird wie beim Zeemaneffekt durch die magnetische Hyperfeinwechselwirkung die Entartung der Kernzustände vollständig aufgehoben.

Das Moment der zum Mössbauerkern gehörenden Elektronenhülle und die Momente von benachbarten Ionen sind zusammen mit einem eventuell angelegten äußeren Feld für das Magnetfeld am Kernort verantwortlich. Das angelegte Feld B_{ext} , das um die Demagnetisierung B_{DM} und Lorentzfeld $B_L = 4/3 \pi M$ korrigiert werden muß, wird meist nicht zum Hyperfeinfeld gerechnet; die Summe von angelegtem Feld und Hyperfeinfeld wird als effektives Feld bezeichnet. Für die hier verwendete Probenform (flacher Absorber) ist $B_{DM} = - 4 \pi M$.

$$(3.9) \quad B_{eff} = B_{HF} + B_{ext} - B_{DM} + B_L = B_{HF} + B_{ext} - (8/3 \pi M)$$

Das lokale Moment des Ions trägt zum Hyperfeinfeld bei durch

(a) den direkten Beitrag des Bahnmoments B_{orb}

- (b) die Core-Polarisation B_{CP} : Der Spinanteil des Moments polarisiert mittels inneratomaren Austauschs die inneren Schalen; durch die Fermi-Kontaktwechselwirkung der s-Elektronen in der Hülle mit dem Kernmoment trägt diese Polarisation zum Hyperfeinfeld bei
- (c) Polarisation der Leitungselektronen $B_{c,loc}$: wie bei der RKKY-Wechselwirkung polarisiert das Moment die Leitungselektronen; diese vermitteln eine indirekte Wechselwirkung mit dem Kernmoment.

Die Nachbarmomente wirken ebenfalls über

- (a) die Polarisation der Leitungselektronen $B_{c,tr}$, die auch als transferiertes Feld bezeichnet wird, und
- (b) das Dipolfeld B_{dip} auf die Kernmomente.

$$(3.10) \quad B_{HF} = B_{orb} + B_{CP} + B_{c,loc} + B_{c,tr} + B_{dip}$$

Bei den Ionen Gd^{3+} und Eu^{2+} verschwindet B_{orb} , da beide ein reines Spinmoment haben. Die Dipolfelder können vernachlässigt werden, da sie selbst bei großen Momenten auf den benachbarten Plätzen kleiner als 1 T sind. Bei Gd^{3+} und Eu^{2+} ist die Core-Polarisation der dominierende Beitrag zum Hyperfeinfeld. Aus Salzen kann er für beide Ionen zu $B_{CP} = -34 \text{ T} / 25/$ abgeschätzt werden (für Hyperfeinfelder bedeutet ein negatives Vorzeichen, daß das Hyperfeinfeld und das Moment des Ions antiparallel sind). Aus Messungen an LaEu, das eine ähnliche Bandstruktur wie PrEu hat, wo aber die Nachbaratome kein Moment tragen, erhält man $B_{c,loc} = 18 \text{ T} / 26/$.

Wenn - wie bei Gd^{3+} und Eu^{2+} - das Moment ein reines Spinmoment ist, sind die Beiträge B_{CP} und $B_{c,loc}$ proportional zum eigenen Moment, das transferierte Feld $B_{c,tr}$ proportional zum Nachbarmoment.

Außer dem Betrag von Hyperfeinfeld und Feldgradienten kann manchmal auch deren Richtung bestimmt werden. Die γ -Übergänge mit $\Delta I_z = 0$ und $\Delta I_z = \pm 1$ haben verschiedene Winkelcharakteristik; aus der Geometrie des Experiments zusammen mit der Richtung der Kernmomente ergeben sich die relativen Intensitäten der entsprechenden Linien im Spektrum. Umgekehrt kann aus den relativen Intensitäten die Richtung der Momente bestimmt werden.

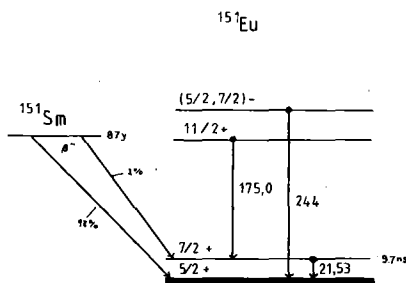
Wenn die Kerne sowohl der Quadrupolwechselwirkung als auch magnetischer Hyperfeinaufspaltung unterliegen und die Achse des Kristallfelds nicht mit der Richtung des Hyperfeinfelds übereinstimmt, muß zur Berechnung der Aufspaltung der Hamiltonoperator der Hyperfeinwechselwirkung numerisch diagonalisiert werden.

3.3 MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE MIT ^{151}Eu UND ^{155}Gd

Zu den Isotopen, bei denen ein für die Mössbauerspektroskopie geeigneter Kernübergang existiert, gehören auch die beiden Seltenen Erden ^{151}Eu und ^{155}Gd .

^{151}Eu - MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE

Natürliches Europium besteht aus den beiden Isotopen ^{151}Eu und ^{153}Eu mit 47.8% respektive 52.2% relativer Isotopenhäufigkeit. Beide Isotope können für Mössbauerspektroskopie verwendet werden; in dieser Arbeit wird der 21.64 keV-Übergang von ^{151}Eu ($7/2 \rightarrow 5/2$) angewandt.



Figur 6 Zerfallsschema für den 21.53 keV-Übergang in ^{151}Eu (Aus: Mössbauer Effect Data Index 1975, /40/)

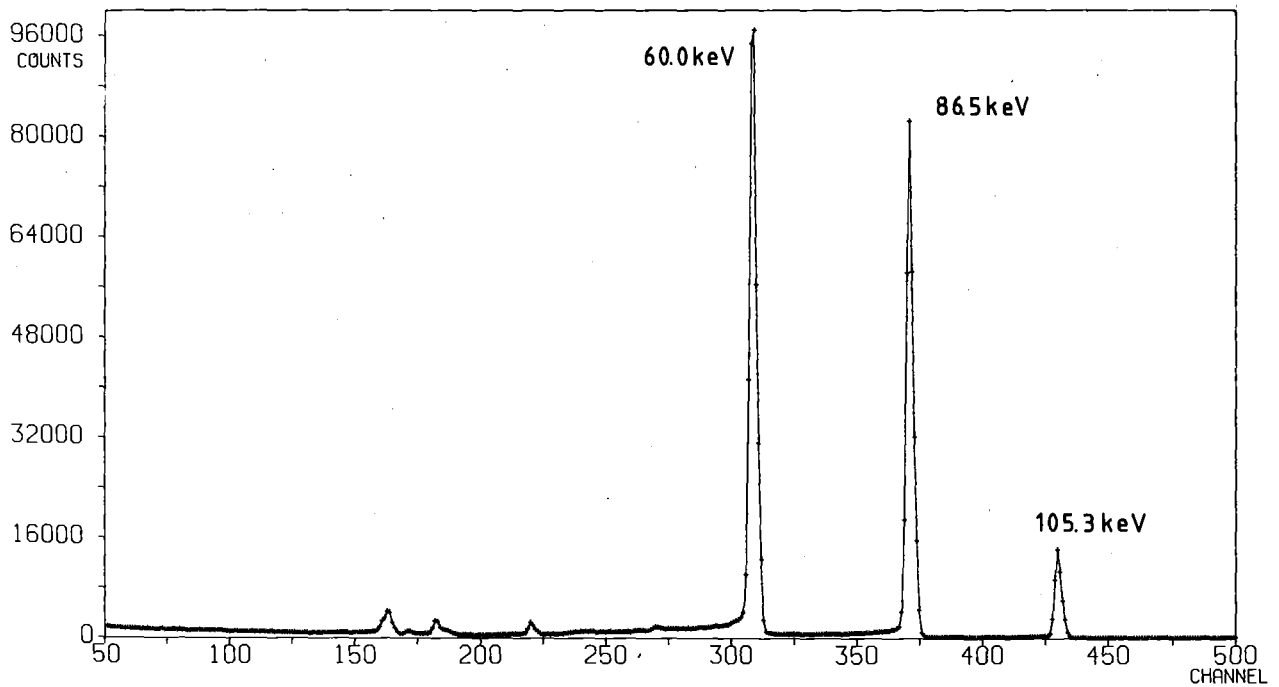
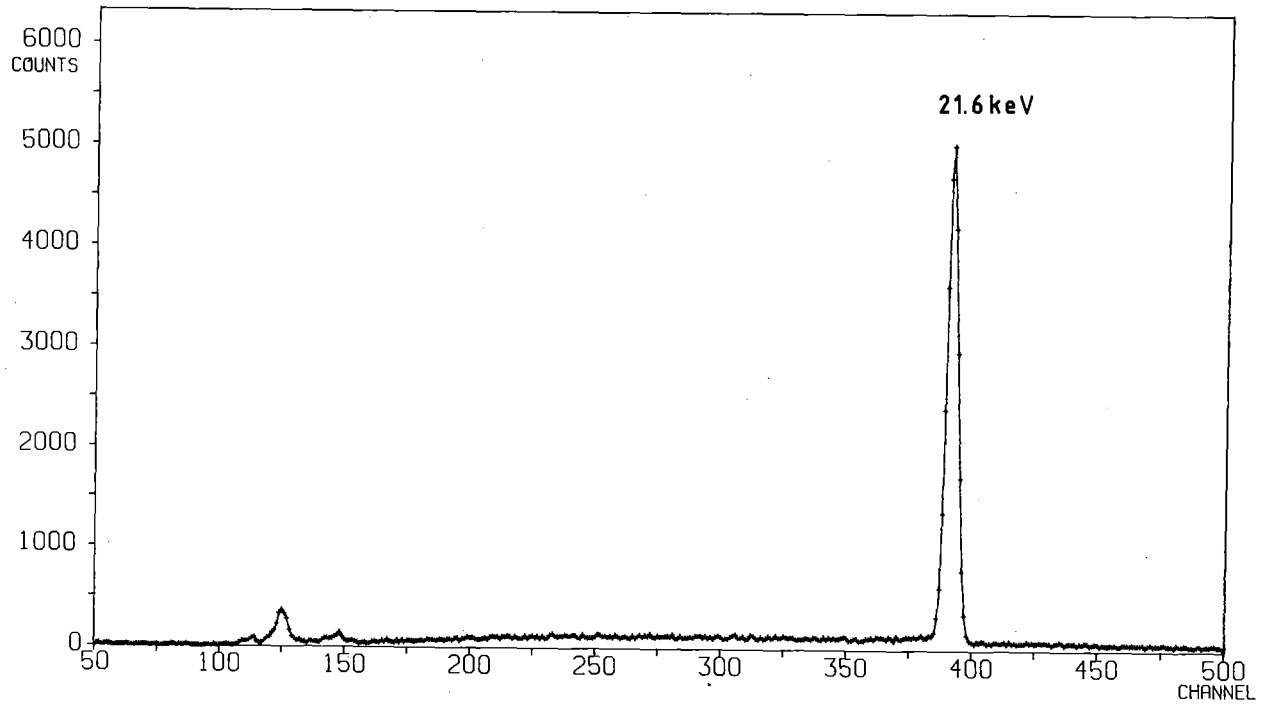
In Figur 6 ist das Zerfallsschema des Kerns ^{151}Eu gezeigt. Der angeregte Zustand bei 21.6 keV wird durch β -Zerfall von ^{151}Sm (Halbwertszeit 87y) bevölkert; es ergibt sich ein relativ einfaches γ -Spektrum, das in Figur 7 dargestellt ist. In

Tabelle 2 sind die Daten des 21.64 keV-Übergangs von ^{151}Eu mit denen des 86.5 keV-Übergangs von ^{155}Gd verglichen. Als Mössbauerquelle wurde in dieser Arbeit 100 mCi ^{151}Sm in SmF_3 verwendet. Da die Umgebung von Sm in

dieser Struktur nicht kubisch ist, ist die Linie der Quelle quadrupolverbreitert (effektive Linienbreite 1.6 mm/sec; die natürliche Linienbreite ist 0.65 mm/sec) und etwas unsymmetrisch. Eu ist in SmF_3 dreiwertig und hat kein Moment; daher gibt es keine magnetische Hyperfeinaufspaltung der Quelle.

Wegen des großen Unterschieds der Kernradien des Grundzustands und des angeregten Zustands führen die unterschiedlichen Abschirmeigenschaften der $4f^6$ - bzw. $4f^7$ -Konfiguration zu einer Isomerieverschiebung von etwa -12 mm/sec für Eu^{2+} gegenüber dem dreiwertigen Eu in der Quelle. Die Verschiebung für metallisches Europium liegt wegen des zusätzlichen Beitrags der 6s-Leitungselektronen zur Dichte am Kernort bei -7 bis -11 mm/sec.

Die Kernquadrupolmomente sind zwar nicht klein, aber ihr Verhältnis führt nur zu einer geringen relativen Verschiebung der Zustände. Deshalb ist die Quadrupolaufspaltung der ^{151}Eu -Mössbauerspektren in 8 Linien meist klein und führt nur zu einer Verbreiterung und Asymetrie der Linien.

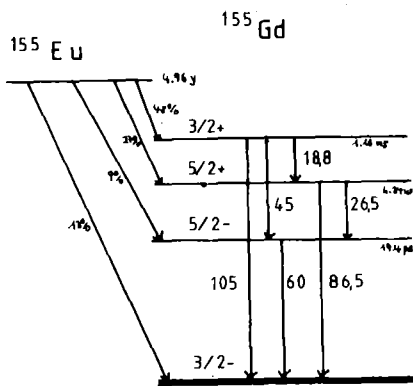


Figur 7 Die γ -Spektren der in dieser Arbeit zur Mössbauerspektroskopie verwendeten Quellen. (a) ^{151}Eu (oben) und (b) ^{155}Gd (unten)

Die magnetische Hyperfeinaufspaltung ist bei ^{151}Eu gut aufgelöst, da das Kernmoment groß ist. Es gibt 18 erlaubte Übergänge zwischen den Kernniveaus, unter denen sich aber viele ähnlicher Energie oder kleiner Intensität befinden, so daß ein magnetisch aufgespaltenes Spektrum aus sechs deutlich separierten Liniengruppen besteht. Ein Beispiel für solch ein ^{151}Eu -Mössbauerspektrum ist das in Figur 17 gezeigte Mössbauerspektrum von PrEu (1.2%) bei 1.2 K.

^{155}Gd - MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE

Natürliches Gadolinium enthält sechs Isotope, mit denen Mössbauerspektroskopie betrieben werden kann; am häufigsten wird ^{155}Gd (14.7% Isotopenhäufigkeit) verwendet. Dieser Kern hat drei zur Mössbauerspektroskopie geeignete Übergänge mit 60.0, 86.5 und 105.3 keV. Wie in dieser Arbeit wird wegen der besseren Auflösung meist der 86.5 keV-Übergang benutzt.



Figur 8 Zerfallsschema für die Quelle zur ^{155}Gd -Mössbauerspektroskopie (nach Mössbauer Effect Data Index /40/).

Das Zerfallsschema von ^{155}Gd ist in

Figur 8 gezeigt; der angeregte Zustand wird bei der hier verwendeten Quelle von ^{155}Eu (in einer Palladium - Matrix) aus bevölkert /30/.

Eine leichte Asymmetrie der Linien ist auf die Interferenz der konkurrierenden Prozesse der Resonanzabsorption mit anschließender innerer Konversion und des photoelektrischen Effekts zurückzuführen /27/. Der von dieser Interferenz resultierende Dispersions-term im Absorptionsspektrum modifiziert eine Lorentzlinie der Breite Γ mit Isomerieverschiebung Δ und maximaler Absorption Θ zu

$$(3.11) \quad N(\nu) = N(\infty) \left\{ 1 - \frac{\Theta (\Gamma/2)^2}{(\nu-\Delta)^2 - (\Gamma/2)^2} \left(1 - \frac{4\xi_e (\nu-\Delta)}{\Gamma} \right) \right\}$$

Die Interferenzamplitude ξ_e ist durch den Koeffizienten der inneren Konversion α und den elektronischen Absorptionsquerschnitt σ_e bestimmt.

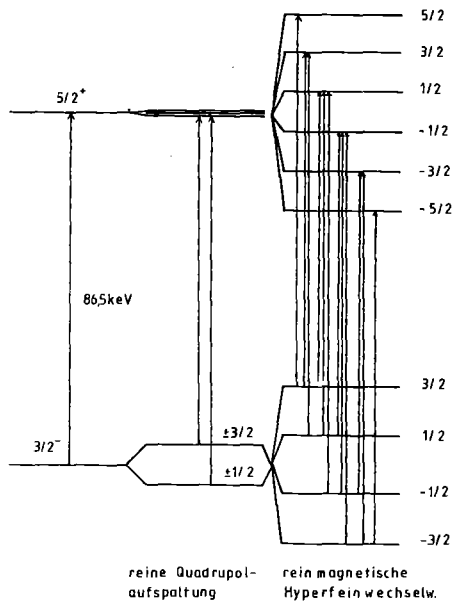
$$(3.12) \quad \xi_e = \sqrt{\frac{\alpha \sigma_e}{6\pi \lambda^2}}$$

und hat für ^{155}Gd (86.5 keV) den Wert 0.0275 (.0005).

		^{151}Eu	^{155}Gd
Isotopenhäufigkeit	IA	47.82%	14.75%
Gamma-Energie	E_{γ}	21.64 keV	86.54 keV
Multipolcharakter		M 1	E 1
Halbwertszeit	$t_{1/2}$	9.4 nsec	6.33 nsec
nat. Linienbreite	Γ_n	$4.7 \cdot 10^{-8}$ eV (0.65 mm/sec)	$7.2 \cdot 10^{-8}$ eV (0.25 mm/sec)
Energieumrechnung		1 mm/sec $\hat{=} 7.18 \cdot 10^{-8}$ eV	1 mm/sec $\hat{=} 2.8 \cdot 10^{-7}$ eV
Linienbreite der verwendeten Quelle	Γ	1.6 mm/sec	0.35 mm/sec
Konversionskoeffizient	α_T	28.6	0.43
Grundzustand			
Spin / Parität	J	$5/2^+$	$3/2^-$
Kernmoment	μ_G	$3.464 \mu_N$	$-0.258 \mu_N$
Quadrupolmoment	Q_G	$1.14 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$	$1.59 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$
angeregter Zustand			
Spin / Parität	J	$7/2^+$	$5/2^+$
Kernmoment	μ_A	$2.586 \mu_N$	$-0.516 \mu_N$
Quadrupolmoment	Q_A	$1.49 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$	$0.14 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$
Anderung des Kernradius	ΔR^2	$20.6 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^2$	$8.8 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^2$

Tabelle 2 Kernparameter für die Mössbauerübergänge in ^{151}Eu (21.6 keV) und ^{155}Gd (86.5 keV)

Da der Unterschied der Kernradien bei ^{155}Gd viel kleiner ist als bei ^{151}Eu , beobachtet man kleinere Isomerieverschiebungen im Bereich -0.1 bis $+0.7$ mm/sec (bezogen auf Eu in Pd). Während das Quadrupolmoment des angeregten Zustands sehr klein ist, hat der Grundzustand ein großes Moment. Da bei der Quadrupolwechselwirkung deshalb nur der Grundzustand stark aufgespalten wird, besteht ein Mössbauerspektrum bei reiner Quadrupolwechselwirkung aus zwei wohlseparierten breiten Linien, die jeweils durch Überlagerung mehrerer nahe beieinanderliegender Linien zustandekommen. In Figur 9 ist angedeutet, wie



Figur 9 Aufspaltung der Niveaus beim 86.5 keV-Übergang von ^{155}Gd . Der angeregte Zustand spaltet wegen des kleinen Quadrupolmoments fast nicht auf; entsprechend beobachtet man bei reiner Quadrupolwechselwirkung nur 2 Linien. Die 12 Linien bei rein magnetischer Wechselwirkung fallen zu 3 Gruppen zusammen. Die Aufspaltung ist in der Zeichnung gegenüber der γ -Energie stark übertrieben.

bei Quadrupolwechselwirkung bzw. magnetischer Hyperfeinwechselwirkung die Mössbauerspektren bei ^{155}Gd zustandekommen. Ein Beispiel für ein ^{155}Gd -Mössbauerspektrum mit reiner Quadrupolaufspaltung ist das in Figur 22 gezeigte Mössbauerspektrum von PrGd (1.8%) bei 30 K.

Bei magnetischer Hyperfeinwechselwirkung spaltet der Grundzustand (3/2) in vier, der angeregte Zustand (5/2) in sechs Niveaus auf. Die 12 erlaubten Übergänge zwischen diesen Niveaus sind in drei Liniengruppen angeordnet, zu denen jeweils die Übergänge mit $\Delta M = +1$, $\Delta M = 0$ und $\Delta M = -1$ gehören. Da die Kernmomente bei ^{155}Gd viel kleiner sind als bei ^{151}Eu , sind trotz der besseren Auflösung die drei entsprechenden breiten Linien oft nicht aufgelöst.

Da bei ^{155}Gd die magnetische Hyperfeinaufspaltung und die Quadrupolaufspaltung vergleichbar groß sind, sind Spektren dann, wenn sowohl Hyperfeinfelder als auch Feldgradienten auf die Kerne wirken, aus zwölf überlappenden Linien zusammengesetzt und zeigen wenig Struktur. Trotzdem ist die Form der Spektren empfindlich gegenüber Änderungen der Hyperfeinparameter, und es kann nicht nur das Hyperfeinfeld (wie bei ^{151}Eu), sondern auch der Feldgradient und die Winkel zwischen Feldgradient bzw. Hyperfeinfeld und der Beobachtungsrichtung bestimmt werden.

3.4 DIE FARADAY-METHODE ZUR MESSUNG DER MAGNETISIERUNG

Zur Messung der Magnetisierung wurde in dieser Arbeit die Faraday-Methode verwendet. In einem inhomogenen Magnetfeld wirkt auf ein magnetisches Moment die Kraft

$$(3.13) \quad \vec{F} = - (\vec{\mu} \vec{\nabla}) \vec{B}$$

Die Faraday-Methode besteht darin, bei bekannter Feldinhomogenität diese Kraft zu messen und so die Magnetisierung zu bestimmen. Zur praktischen Durchführung dieser Messung befindet sich die Probe im Zentrum einer zylindrischen Spule, durch deren homogenes Magnetfeld (das Hauptfeld) die Probe magnetisiert wird. Ein weiteres Spulenpaar dient zur Erzeugung eines konstanten Feldgradienten; dieser kann unabhängig vom Hauptfeld eingestellt werden. Sind Hauptfeld und Feldgradient parallel zur z-Richtung, vereinfacht sich (3.13) zu

$$(3.14) \quad F_z = m_z \cdot \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

wenn die Probe magnetisch isotrop ist.

Wegen der nicht zu vermeidenden Inhomogenitäten von Hauptfeld und Feldgradienten gibt es zusätzlich kleine Kraftkomponenten, die zu einer seitlichen Auslenkung der Probe aus dem Spulenzentrum führen /28/. Proben mit anisotroper Suszeptibilität oder einkristalline Proben unterhalb der Ordnungstemperatur sind besonders empfindlich gegenüber diesen Kräften, da die Richtung der Magnetisierung von der des angelegten Felds abweichen kann.

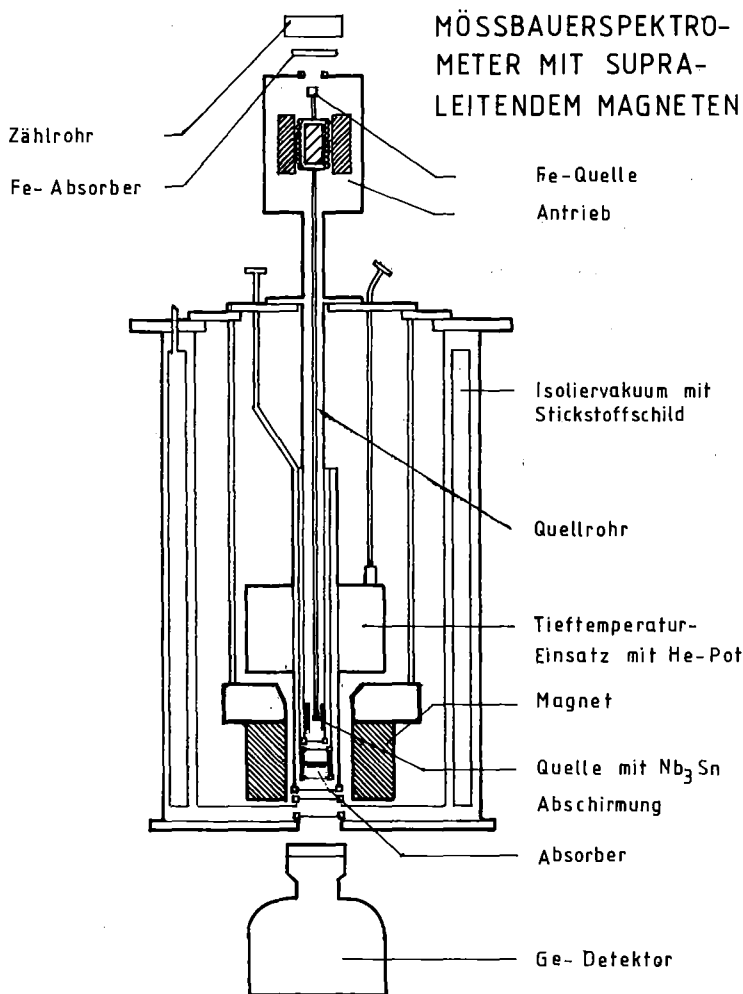
4. INSTRUMENTIERUNG

Für die Mössbauerspektroskopie stehen im Institut für Angewandte Kernphysik zwei Spektrometer, für Magnetisierungsmessungen eine magnetische Waage zur Verfügung.

4.1 MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE

Beide Spektrometer für Transmission-Mössbauerspektroskopie sind von konventioneller Bauart und bestehen aus

- (a) einer Quelle mit Antrieb
- (b) einem Helium-Badkryostaten mit Temperaturregelung, der den Absorber aufnimmt, und
- (c) einem Detektor mit Elektronik zur γ -Spektroskopie.



In Figur 10 ist am Beispiel des größeren, von Oxford Instruments hergestellten Spektrometers der Aufbau gezeigt. Bei diesem Spektrometer dient der Kryostat zugleich als Bad für den supraleitenden Magneten, mit dem externe Felder bis 6 T angelegt werden können. Das eingestellte Feld wird über die Spulengleichung aus dem Strom bestimmt. Mit einem supraleitenden Schalter wird das Feld bei Messungen vom Netzgerät abgekoppelt.

Der Absorber ist in einen Temperaturregelein-satz eingebaut. Je nach Temperaturbereich gibt es verschiedene, austauschbare Einsätze. Beim Tieftempera-

Figur 10 Das Mössbauerspektrometer mit supraleitendem Magneten

tureinsatz können durch Abpumpen von ^4He in einem Heliumtopf Temperaturen bis 1.2 K erreicht werden. Beim Hochtemperatureinsatz sind durch thermischen Kontakt zum Heliumbad und mit einer nichtinduktiven Heizwicklung Temperaturen zwischen 4.2 und 100 K einstellbar. Als Temperatursensoren sind am Absorberhalter beim Tieftemperatureinsatz ein Kohleglaswiderstand ($R = 18.9\Omega$ bei Raumtemperatur) und ein Spear-Widerstand ($R = 121\Omega$), im Hochtemperatureinsatz eine Si-Diode, ein Thermoelement (mit Referenzpunkt im Heliumbad) und ein Allan-Bradley-Widerstand angebracht. Die Heizspannung wird durch eine PID-Regelung (Proportionalregelung mit Berücksichtigung des Integrals und der Ableitung von der Solltemperatur) geregelt. Wegen der Magnetfeldabhängigkeit der Sensoren wird die Temperatur ohne Feld mit der Diode oder dem Widerstand eingestellt und bei angelegtem Feld mit dem Thermoelement weitergeregelt.

Die Quelle befindet sich im Quellrohr direkt über dem Absorber; sie wird mit einer Stange vom Antrieb bewegt. Um die Temperatur der Quelle auf 4.2 K zu halten, ist das Quellrohr mit dem Heliumbad verbunden. Ein gesinterter Nb_3Sn -Zylinder dient zur Abschirmung des Magnetfelds von der Quelle. Der Geschwindigkeitsantrieb vom Kankelait-Typ (magnetodynamischer Lautsprecher mit zwei Schwingespulen) wird mit einer Dreiecksfunktion von etwa 10 Hz angesteuert und mit der Differenz zwischen Eingangssignal und dem von der Bewegung in der Pickup-Spule erzeugten Signal geregelt. Die Quelle führt so eine periodische Bewegung mit konstanter Beschleunigung aus. Zur Geschwindigkeitseichung wird mit einer am oberen Ende der Antriebsstange befestigten Eisenquelle simultan ein magnetisch aufgespaltenes ^{57}Fe -Mössbauerspektrum bei Raumtemperatur aufgenommen.

Im Strahlengang von der Quelle durch den Absorber bis zum Detektor sind in den Kryostatenwänden γ -durchlässige Fenster aus aluminiumbeschichtetem Mylar oder aus Beryllium eingebaut. Als Detektoren werden intrinsische Germaniumdetektoren mit aktiven Flächen von etwa 20 cm^2 (Schlumberger) verwendet. Die Zählpulse wurden nach Verstärkung zeitdifférentiell im Zählerinterface eines Nova-Computers (Data General) registriert, der die Aufgabe eines Vielkanalanalysators übernimmt. Derselbe Funktionsgenerator, der die Dreiecksfunktion für den Antrieb liefert, steuert auch die Kanalfortschaltung.

Das zweite, kleinere Spektrometer enthält keinen Magneten. Deshalb kann die Quelle näher an den Absorber gebracht werden; wegen des größeren Raumwinkels verkürzt sich die Meßzeit beträchtlich. Da zur Registrierung eines Mössbauerspektrums mit ausreichend guter Zählstatistik bei den hier untersuchten PrEu- und PrGd-Legierungen mit geringer Konzentration der Mössbauerisotope ^{151}Eu und ^{155}Gd etwa ein bis zwei Wochen benötigt werden, wurden die meisten Spektren ohne äußeres Feld in diesem Spektrometer aufgenommen.

AUSWERTUNG DER MÖSSBAUERSPEKTREN

Zur Bestimmung der Hyperfeinparameter wird die berechnete Transmission mit einem Least-Squares-Fitprogramm, das von G.Czjzek und C.Tomala aus einem Programm von J.Burton/29/ weiterentwickelt wurde, an das Mössbauerspektrum angepaßt.

Um ein Mössbauerspektrum zu berechnen, muß die Energieverteilung der Quelle mit dem Anteil der vom Absorber durchgelassenen γ -Quanten multipliziert und dann über alle Energien integriert werden. Dieses Transmissionsintegral⁺⁾

$$(4.1) \quad N(E_s) = N(\infty) \left\{ (1 - \alpha f_s) + \alpha f_s \frac{2}{s\pi\Gamma_s} \int \frac{dE}{(2(E-E_s)/\Gamma_s)^2 + 1} \exp\left\{ -\sum_j \frac{T_j (\Gamma_o \Gamma_j)}{(2(E-E_j)/\Gamma_j)^2 + 1} \right\} \right\}$$

geht bei Abbruch der Exponentialfunktion nach dem zweiten Term in die im Grenzfall dünner Absorber gültige Näherung einer Überlagerung von Lorentzlinien über. Das Integral in (4.1) wird im Programm mit einer Gauss-Legendre-Quadratur numerisch berechnet. Um das Transmissionsintegral an die Daten anzupassen, werden die Parameter Γ_j, E_j und T_j (n_p = Anzahl der Parameter) variiert/31/, bis ein Minimum von

$$(4.2) \quad \chi^2 = \sum (N_s - N(E_s))^2 / \sigma_s^2 \quad (n_d = \text{Anzahl der Datenpunkte})$$

gefunden ist; die Funktion χ^2 ist ein Maß für die Güte der Anpassung des Transmissionsintegrals $N(E_s)$ an die mit dem statistischen Fehler σ_s behafteten Daten N_s in den Kanälen s .

χ^2 geht auch in die Standardabweichung der Parameter

$$(4.3) \quad \delta P_j = \sqrt{\frac{M_{jj} \chi^2}{n_d - n_p}}$$

ein. Die Fehlermatrix M_{ij} wird bei der Berechnung von δP_j selbstkonsistent bestimmt /31/.

Bei der Auswertung eines Mössbauerspektrums sind die Positionen E_j , die Breiten Γ_j und die effektiven Dicken T_j der Linien, aus denen das Spektrum zusammengesetzt ist, keine unabhängigen Parameter, sondern diese Parameter sind entsprechend der Situation im Absorber abhängig von einigen wenigen Hyperfeinparametern (wie z.B. dem Feldgradienten V_{zz} , dem Hyperfeinfeld

+) Dabei ist $N(E_s)$ die Zählrate bei der Energie E_s , f_s und f_a sind die Debye-Waller-Faktoren von Quelle und Absorber, Γ_s die Linienbreite der Quelle und α ein Korrekturfaktor. Zu jeder Resonanzenergie E_j gehört eine Linienbreite Γ_j und eine effektive Dicke T_j .

H_{hf} usw.). Deshalb wurden beim Fit des Transmissionsintegrals diese Hyperfeinparameter als unabhängige Variable, die aus ihnen abgeleiteten Parameter als abhängige Variable behandelt.

Eine Verteilung von Hyperfeinfeldern um einen Mittelwert $\langle B \rangle$ führt im Spektrum auf eine Verbreiterung der Linien, die für die äußeren Linien stärker ist als für zentrale Linien. Aus der Breite kann auf die Verteilung der Hyperfeinfelder geschlossen werden /32/. Das Programm liefert als angepaßten Parameter dann das zweite Moment der Feldverteilung

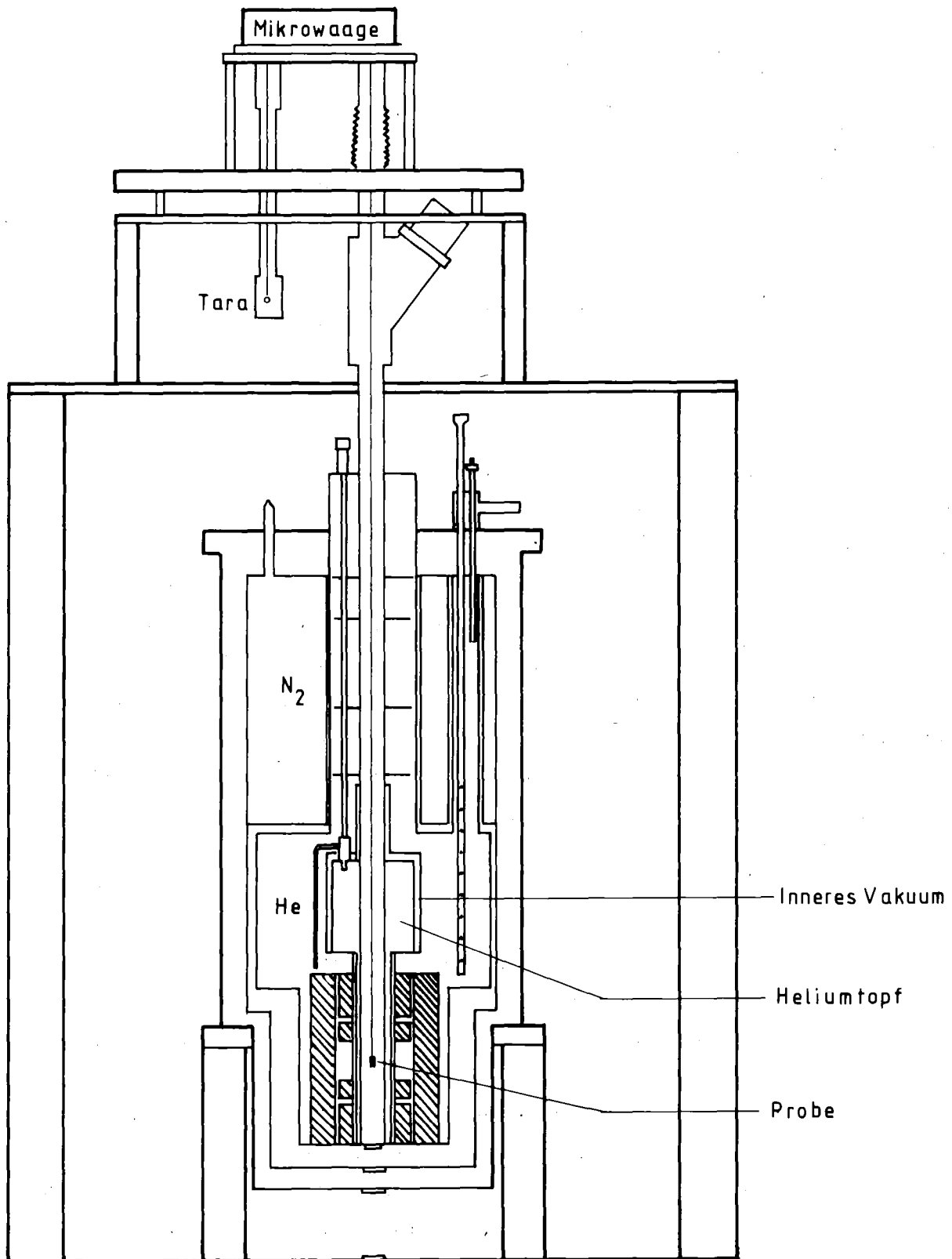
$$(4.4) \quad M_2(B) = \sum w_B (B - \langle B \rangle)^2 \quad (w_B : \text{Wahrscheinlichkeit, mit der der Wert } B \text{ in der Verteilung vorkommt}).$$

4.2 DAS MAGNETOMETER

Das Magnetometer /33/ besteht aus einem Kryostaten mit Magneten und einem Einsatz zur Einstellung der Proben temperatur, einer Mikrowaage und der Elektronik.

In Figur 11 ist eine Schnittzeichnung des Kryostaten gezeigt. Der Heliumvorrat dient zugleich als Bad für die supraleitende Hauptspule (multifilament NbTi; maximal 6 T mit einer Homogenitätsregion $(1.3 \cdot 10^4)$ von 1 cm^3) und einem Spulenpaar zur Erzeugung des Feldgradienten (max. 0.1 T/cm). Die Probe wird im Probenrohr mit einem dünnen Cu-Faden so aufgehängt, daß sie sich im übereinstimmenden Zentrum von Haupt- und Gradientenfeld befindet. Mit dem Temperaturregeleinsatz können durch Pumpen an einem Topf mit ^4He oder durch Heizen und Veränderung des thermischen Kontakts zum He-Bad Temperaturen zwischen 1.5 und 300 K eingestellt werden. Da es keine mechanische Verbindung der Probe zum Temperaturregeleinsatz gibt, wird der thermische Kontakt durch etwas He-Gas im Probenrohr hergestellt. Als Temperaturfühler sind in Probenhöhe ein Thermoelement, ein Kohleglaswiderstand, eine Si-Diode und ein Allan-Bradley-Widerstand sowie zur magnetfeldunabhängigen Temperaturregelung bei tiefen Temperaturen eine Kapazitätsdiode eingebaut.

Bei der Mikrowaage (Sartorius 4102) wurde stets mit dem elektrischen Meßbereich von $\pm 140 \text{ mg}$ gearbeitet; die Anzeigegenauigkeit beträgt dann $10 \mu\text{g}$. Alle Funktionen der Waage (bis auf Veränderungen am Pumpstand) und die Messungen werden mit einem Basic-Programm von einem NOVA-Computer über CAMAC gesteuert. Die Meßwerte werden direkt über ein Prema-Digitalvoltmeter in den Computer eingelesen.



Figur 11 Die Magnetische Waage

GENAUIGKEIT DER MAGNETISIERUNGSMESSUNGEN

Der Wert der Magnetisierung wird durch eine Differenzmessung bestimmt, d.h. aus der Differenz der Kräfte bei zwei verschiedenen Werten des Feldgradienten berechnet. Bei allen Messungen für diese Arbeit wurde für den Feldgradienten das Wertepaar 0.00125 und 0.005 T/cm (\cong 0.5 und 2 A Spulenstrom) verwendet. Durch die Differenzmessung heben sich parasitäre Kraftbeiträge, die nicht vom Feldgradienten abhängen und die sich in der zur Messung benötigten Zeit nicht ändern, weg (Knudsen-Kraft, Kondensationskräfte, Drift der Elektronik der Waage und Kräfte durch Inhomogenitäten des Hauptfelds /34/). Der Beitrag des Probenhalters zur Magnetisierung wird abgezogen.

Bei den hier untersuchten Legierungen sind die gemessenen magnetischen Kräfte von der Größenordnung 1 bis 100 mg; die theoretische Empfindlichkeit des Magnetometers bzw. der Waage (10 μ g Anzeigegenauigkeit) wird nicht ausgenutzt. Deshalb können Nichtlinearitäten der Waage und Fluktuationen der Gewichtsanzeige durch Pumpenschwingungen, Trittschall etc. (im 10 μ g-Bereich) als Fehlerursachen vernachlässigt werden.

Zum Fehler bei den Magnetisierungsmessungen tragen wesentlich bei:

(1) Fehler bei der Messung des Feldgradienten und des Hauptfeldes.

Der Feldgradient und das Hauptfeld wurden aus den Spulenströmen über die Spulengleichungen ermittelt. Für Feldgradienten und für Felder \geq 0.2 T ist der dadurch verursachte Fehler kleiner als 1%. Die mit einem Magnetowiderstand ermittelten Werte für das Hauptfeld stimmten innerhalb dieser Genauigkeit mit den errechneten Werten überein. Bei Feldern \leq 0.2 T weicht die Strom-Feld-Charakteristik stärker von der Spulengleichung ab; eine kleine Remanenz der Spule spielt hier ebenfalls eine Rolle. Hierdurch ist das Feld unterhalb 0.2 T mit größeren Fehlern bis zu 5% behaftet. Eine Messung bei Feldern, die kleiner als 0.05 T sind, ist mit diesem Magnetometer nicht sinnvoll.

Da sich Hauptfeld und Feldgradienten gegenseitig geringfügig beeinflussen können, wurden die Hauptspule nach jedem Probenwechsel, die Gradientenspule nach jeder Änderung des Feldwerts einem Feldzyklus unterworfen, um eine stabile Feldkonfiguration zu erhalten.

(2) durch seitliche Auslenkung der Probe aus dem Feldzentrum verursachte Fehler im Wert von Hauptfeld und Gradienten. Die Abweichung der Probenposition durch laterale Kraftkomponenten ist für beide Werte des Feldgradienten etwas verschieden, da die entsprechenden magnetischen Kräfte, die die Probe ins Feldzentrum zurückbewegen, verschieden groß sind. We-

gen der guten Homogenität des Hauptfelds kann der dadurch bedingte Fehler im Feldwert vernachlässigt werden; der Fehler des Gradienten ist bei Feldern < 0.2 T, wenn die Auslenkung am größten ist, wichtig und kann aus der Homogenitätsregion zu kleiner als 1% abgeschätzt werden.

- (3) Beiträge zur Magnetisierung infolge Verunreinigungen im Probenhalter, die nicht durch die Korrektur abgedeckt sind. Der ferromagnetische Beitrag des Probenhalters lag bei etwa 1 bis $5 \cdot 10^{-4}$ emu/g (bei einem Gewicht der Aufhängung von ~ 300 mg) und trägt zur Magnetisierung der Proben (typisch 20 mg Gewicht) etwa 10^{-2} emu/g bei. Entsprechend spielt auch dieser Fehler nur bei Magnetisierungswerten kleiner als 1 emu/g, also bei angelegten Feldern < 0.1 T oder bei hohen Temperaturen eine Rolle.
- (4) Der Absolutwert der Magnetisierung wird durch den Fehler bei der Gewichtsbestimmung der Proben beeinflusst. Obwohl das Gewicht der Proben mit der Mikrowaage des Magnetometers bestimmt wurde, ist wegen der elektrostatischen Wechselwirkung der dabei benutzten Quartz-Waageschälchen mit dem Gehäuse eine Gewichtsbestimmung nur bis auf 0.1 mg Genauigkeit möglich

Insgesamt kann der Fehler des Magnetisierungswerts für Felder ≥ 0.2 T zu 2% abgeschätzt werden. Bei kleineren Feldern sind sowohl die Magnetisierung als auch das Hauptfeld mit größeren Fehlern bis zu 5% behaftet.

Bei den Magnetisierungsmessungen zeigte sich, daß diese Abschätzung der Fehler realistisch ist. Die entsprechenden Magnetisierungswerte waren bei Wiederholung der Magnetisierungsmessungen an derselben Probe (in Feldern ≥ 0.2 T) stets um weniger als 1% verschieden. Messungen an mehreren verschiedenen Praseodym-Proben zeigten eine Streuung von 3%; hier kann allerdings noch zusätzlich eine verschiedene Textur der Proben zum Fehler beitragen.

Da die Probe keinen mechanischen Kontakt mit dem Temperatureinsatz und den dort befestigten Temperatursensoren hat, wurde die Proben temperatur durch Messung der Suszeptibilität bekannter Substanzen geeicht. Durch Einbringen eines geeichten Germaniumwiderstands an die Probenposition wurde die Genauigkeit der Temperaturmessung abgeschätzt zu ± 0.3 K unterhalb 30 K bzw. ± 1 K zwischen 30 und 100 K. Bei höheren Temperaturen wurden Abweichungen bis zu 4 K gefunden.

5. PROBENPRÄPARATION UND CHARAKTERISIERUNG

Gadolinium ist in Praseodym im gesamten Konzentrationsbereich löslich; die dhcp-Struktur findet man bei den Legierungen bis zu Konzentrationen von mehr als 50% Gd /35/. Da der Ionenradius von Eu^{2+} über 10% größer ist als der von Pr, erwartet man in Praseodym eine Löslichkeitsgrenze für Eu bei wenigen Prozent Eu; das Phasendiagramm von PrEu ist nicht bekannt.

Da Praseodym sehr sensitiv auf magnetische Verunreinigungen reagiert, mußte bei der Präparation darauf geachtet werden, daß die Legierungen nicht mit anderen magnetischen Substanzen verunreinigt wurden, wie z.B. mit dem meist als wichtigste Verunreinigung in Pr enthaltene Nachbarlement Nd, das bereits bei wenigen Prozent Beimischung in Pr magnetische Ordnung erzeugt, und Eisen, Nickel usw. Während sich eine Verunreinigung mit Nd durch Verwendung hinreichend reiner Ausgangsmaterialien vermeiden läßt, können Verunreinigungen mit Fe bei der Bearbeitung mit Werkzeugen entstehen und beim Schmelzen oder Glühen in der Legierung verteilt werden. Es wurde daher bei allen Arbeitsgängen der Kontakt mit Stahlwerkzeugen möglichst vermieden. Beim Walzen und Pressen wurden stets Tantalbleche untergelegt. Vor dem Glühen wurde die Oberfläche mechanisch gereinigt und die Probe in Tantalfolie verpackt.

Da alle seltenen Erden heftig mit Sauerstoff reagieren, mußten alle Arbeiten in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox durchgeführt werden. In dieser Box waren eine Walze, eine Analysenwaage und alle notwendigen Werkzeuge vorhanden; die Reinheit der Ar-Atmosphäre wurde ständig überwacht.

5.1 PROBENPRÄPARATION

Als Ausgangsmaterial wurde Praseodym der Reinheit 99.99% verwendet, das bei der Fa. Cambridge Analysing (Royston) gekauft wurde. Dieses Praseodym-Metall wurde zusätzlich im Institut für Material- und Festkörperforschung (IMF) des KfK auf Verunreinigung mit Eisen untersucht; es wurde ein Eisen-gehalt von 25 bis 30 ppm in mehreren Probestücken festgestellt. Die Legierungspartner Eu und Gd (beide 99.9% Reinheit) wurden ebenfalls bei Cambridge Analysing gekauft. Für Legierungen mit angereichertem Gd bzw. Eu wurde beim Oak Ridge National Laboratory in Tennessee angereichertes Material in metallischer Form beschafft. Der Anreicherungsgrad betrug bei ^{151}Eu 96.8%, bei ^{155}Gd 91.8%. Hauptverunreinigungen waren in beiden Fällen Ce(0.2%) und Dy(0.1%).

Die PrGd-Legierungen wurden durch Schmelzen der entsprechend abgewogenen Mengen der Legierungspartner hergestellt. In Tabelle 3 sind alle Legierungen zusammengestellt. Die Proben für Magnetisierungsmessungen wurden mit natürlichem Gd, die Absorber für Mössbauerspektroskopie mit angereichertem ^{155}Gd hergestellt.

Das Aufschmelzen wurde mit einem Kaltschmelztiegel in einem Hochfrequenzinduktionsofen durchgeführt. Der Kaltschmelztiegel besteht zur Vermeidung von Wirbelströmen aus mehreren wassergekühlten Kupfersegmenten; beim Schmelzvorgang bleibt die Oberfläche des Tiegels kalt und das geschmolzene Metall der Legierung benetzt den Tiegel nicht. Der Schmelzvorgang wurde in reiner Argonatmosphäre durchgeführt, wobei das Argon noch zusätzlich gegenüber Sauerstoff nachgereinigt wurde. Alle Proben wurden mehrmals aufgeschmolzen und dabei jeweils umgedreht. Nach dem Schmelzen wurde das Gewicht der Legierung mit der Einwaage verglichen; es konnten keine Verluste festgestellt werden.

Die Herstellung der PrEu Legierungen war schwieriger, denn Europium hat einen für einen Festkörper hohen Dampfdruck, der empirisch durch /36/

$$(5.1) \quad \log p = \frac{-8982}{T} + 8.16 \quad (T \text{ Temperatur in Kelvin, } p \text{ in Torr})$$

beschrieben werden kann. Am Schmelzpunkt (822°C) beträgt der Dampfdruck bereits 1 Torr, bei 1200°C etwa 100 Torr. Beim Schmelzen verdampft daher ein Teil des Europiums und kondensiert wieder auf dem kalten Tiegel und den Außenwänden. Um Verluste auszugleichen, wurde reichlich Eu eingewogen und die resultierende Konzentration durch eine chemische Analyse festgestellt. Nachdem bei einer Probe mit bekannter Konzentration der Debye-Waller-Faktor bestimmt worden war, konnte die Konzentration auch aus der totalen Resonanzabsorption im Mössbauerspektrum bestimmt werden, wenn die Probe einphasig war.

Die Legierungen wurden gepreßt und dann bis auf die für Mössbauerspektroskopie optimale Absorberdicke gewalzt; für diese Dicke ist das Verhältnis der Resonanzabsorption zum statistischen Fehler der Zählraten im Mössbauerspektrum optimal. Um ein Reißen der Proben beim Walzen zu vermeiden, wurden sie dabei mehrmals in einem Rohrofen bei 600°C (bei PrGd 700°C) mehrere Stunden zwischengeglüht und dann schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, um die statistische Verteilung der Verunreinigungen zu erhalten. Dabei ging bei den PrEu-Legierungen erneut ein Teil ihrer Eu-Einwaage verloren. Durch eine chemische Analyse vor und nach dem Glühen wurde der Verlust zu etwa 0.15% Eu bestimmt. Dieser zunächst hinderliche Effekt wurde später als eine einfache Methode zur Steuerung des Eu-Gehalts benutzt. Vor der Herstellung des Absorbers wurden alle Proben noch ein letztesmal geglüht, um Gitterfehler auszuheilen. Eine Probe aus reinem Praseodym für vergleichende Magnetisierungs-

messungen wurde auf dieselbe Weise behandelt.

Aus den so bearbeiteten dünnen Blechen wurde als Absorber für die Mössbauerspektroskopie eine Scheibe (23 mm ϕ) ausgestanzt. Streifen des übriggebliebenen Materials wurden für Magnetisierungsmessungen und zur Charakterisierung verwendet.

5.2 CHARAKTERISIERUNG

Drei der vier PrEu-Proben wurden in IMF des KfK mit Röntgenfluoreszenz auf ihren Eu-Gehalt untersucht. Der Fe-Gehalt dieser Proben wurde ebenfalls gemessen (nach allen Bearbeitungsvorgängen) und lag zwischen 70 und 150 ppm. Für die PrGd-Legierungen wurde der Gd-Anteil nur aus der Einwaage bestimmt. Entsprechend der Genauigkeit der Analyse bzw. der Wägung sind die angegebenen Konzentrationen mit Fehlern von 0.2% für PrEu bzw. 0.1% für PrGd behaftet.

Zur Charakterisierung wurde mit allen Legierungen eine Strukturbestimmung mit Röntgenbeugung (θ - 2θ -Scan) durchgeführt. Als Röntgenquelle wurde eine Molybdänröhre ($Mo_{K\alpha}$, $\lambda=0.70962 \text{ \AA}$) verwendet, da $Cu_{K\alpha}$ wegen der Lage der L-Kante in Praseodym sehr ungünstig ist. Um eine Oxydation zu vermeiden, wurden die Proben samt Halter unter Argon in Folie verschweißt. Die Folie und der zur Befestigung verwendete Kitt verursachten einen diffusen Untergrund mit einem breiten Maximum; durch die Folie lag der Halter nicht direkt an der Halterung im Goniometer an, so daß die Reflexe um einige Zehntelgrad verschoben waren.

Alle Proben lieferten ein der dhcp-Struktur entsprechendes Muster von Reflexen sowie einige kaum vom diffusen Untergrund abgehobene zusätzliche Reflexe. Diese Linien waren bei allen Proben gleich; der stärkste dieser Reflexe lag bei etwa 21° . Praseodymoxyd (Pr_2O_3) hat seinen stärksten Reflex bei 21.23° (für $Mo_{K\alpha}$). Da die Proben trotz der Schutzfolie merklich an der Oberfläche oxydiert waren, wurden die zusätzlichen Reflexe Oberflächenoxiden zugeschrieben.

Die relativen Intensitäten der Reflexe im dhcp-Muster entsprachen nicht polykristallinem Material mit isotrop orientierten Kristalliten; besonders stark waren Reflexe vom Typ $(hkl) = (004)$, (008) etc.. Dies ist ein Hinweis auf eine Vorzugsrichtung der Kristallite (mit der hexagonalen c-Achse senkrecht zur Probenebene; die Probenebene war parallel zum Probenhalter des Diffraktometers) und deckt sich mit den Ergebnissen der Mössbauerspektroskopie. Eine quantitative Analyse der relativen Intensitäten war wegen des starken Untergrunds von der Schutzfolie nicht sinnvoll.

Nr	Typ	Gew. % ^{Eu} _{Gd}	At. % ^{Eu} _{Gd}	Isotopen Anreich.	Absorberd ⁻ dicke (mm)	Bemerkungen
1	PrEu	1.3	1.2	nat	0.12	
2	PrEu	4.4	4.1	nat	0.06	Fremdphase
3	PrEu	6.6	6.1	nat	0.07	Fremdphase
4	PrEu	0.5	0.5	96.8	0.085	
5	PrGd	8.86	8.06	nat	0.56	
6	PrGd	3.66	3.33	nat	-	nur Magne-
7	PrGd	1.35	1.23	nat	-	tisierungsg-
8	PrGd	0.54	0.49	nat	-	messungen
9	PrGd	1.10	1.00	91.8	0.54	
10	PrGd	1.98	1.80	91.8	0.56	
11	PrGd	3.68	3.35	~60	0.65	

Tabelle 3 Übersicht über die hergestellten Legierungen

Auch die Mößbauerspektroskopie liefert Hinweise auf Fremdphasen und Verunreinigungen in den Proben, denn die Mößbauerkerne in solchen Fremdphasen liefern einen anderen Beitrag zum Mößbauerspektrum als die Kerne in der Legierung. Eine Identifikation solcher Verunreinigungen ist manchmal über ihre magnetische Ordnungstemperatur, bei der dann das entsprechende Subspektrum magnetisch aufspaltet, möglich.

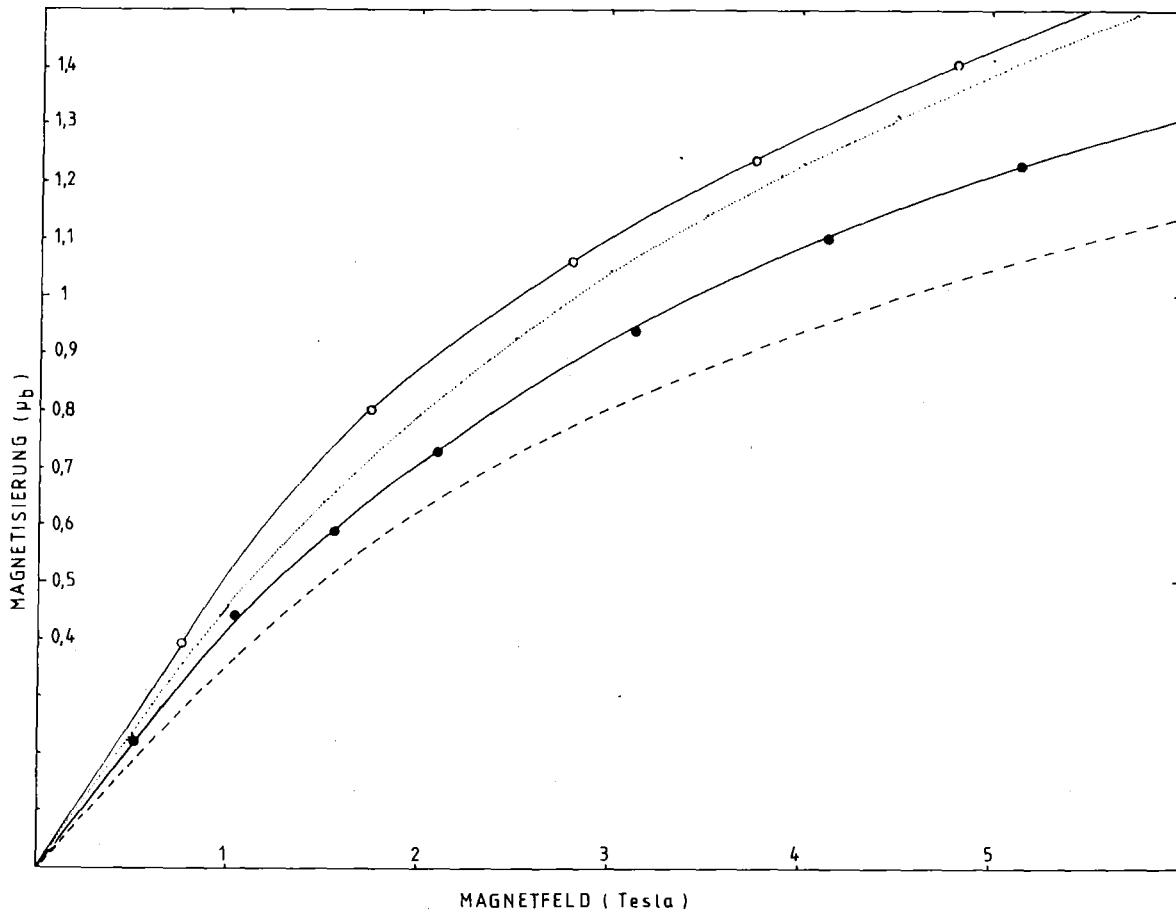
Auch bei einigen der hier untersuchten Legierungen wurden zusätzlich Linien geringer Intensität im Mößbauerspektrum beobachtet, die einer geringfügigen Oxydation der Oberfläche zugeschrieben wurden.

Bei den PrEu-Legierungen zeigte sich oberhalb der Löslichkeitsgrenze die andere Phase durch ein zweites Subspektrum im Mößbauerspektrum; dies wird zusammen mit den anderen Ergebnissen der Mößbauerspektroskopie in Kapitel 6.2 besprochen.

6. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

6.1 MAGNETISIERUNGSMESSUNGEN

Mit dem in Kapitel 4 beschriebenen Magnetometer wurden an den PrEu-Legierungen (mit 0.5, 1.2, 4.1 und 6.8 at%Eu) und an den PrGd-Legierungen (mit 0.5, 1.2, 3.3 und 8.1 at%Gd) sowie an reinem Praseodym Magnetisierungsmessungen in Feldern bis zu 6 T durchgeführt. Zur Magnetisierungsmessung wurde ein länglicher Streifen aus dem Blech der entsprechenden Legierung geschnitten und aufrecht in den Probenhalter gestellt. Das Magnetfeld wurde in Richtung der langen Achse dieses Streifens angelegt; es war so parallel zur Ebene des Blechs, aus dem der Streifen geschnitten worden war.



Figur 12 Magnetisierung von Praseodym bei 4.2 K

● : eigene Messung

○ : nach Cock; Messung an einem Einkristall mit $B_{ext} || \langle 110 \rangle$

--- : nach Sakamoto; Messung an polykristallinem Pr

... : mit den Kristallfeldparametern (2.11) und (2.12) berechnete Magnetisierung für perfekte Textur

(a) Reines Praseodym

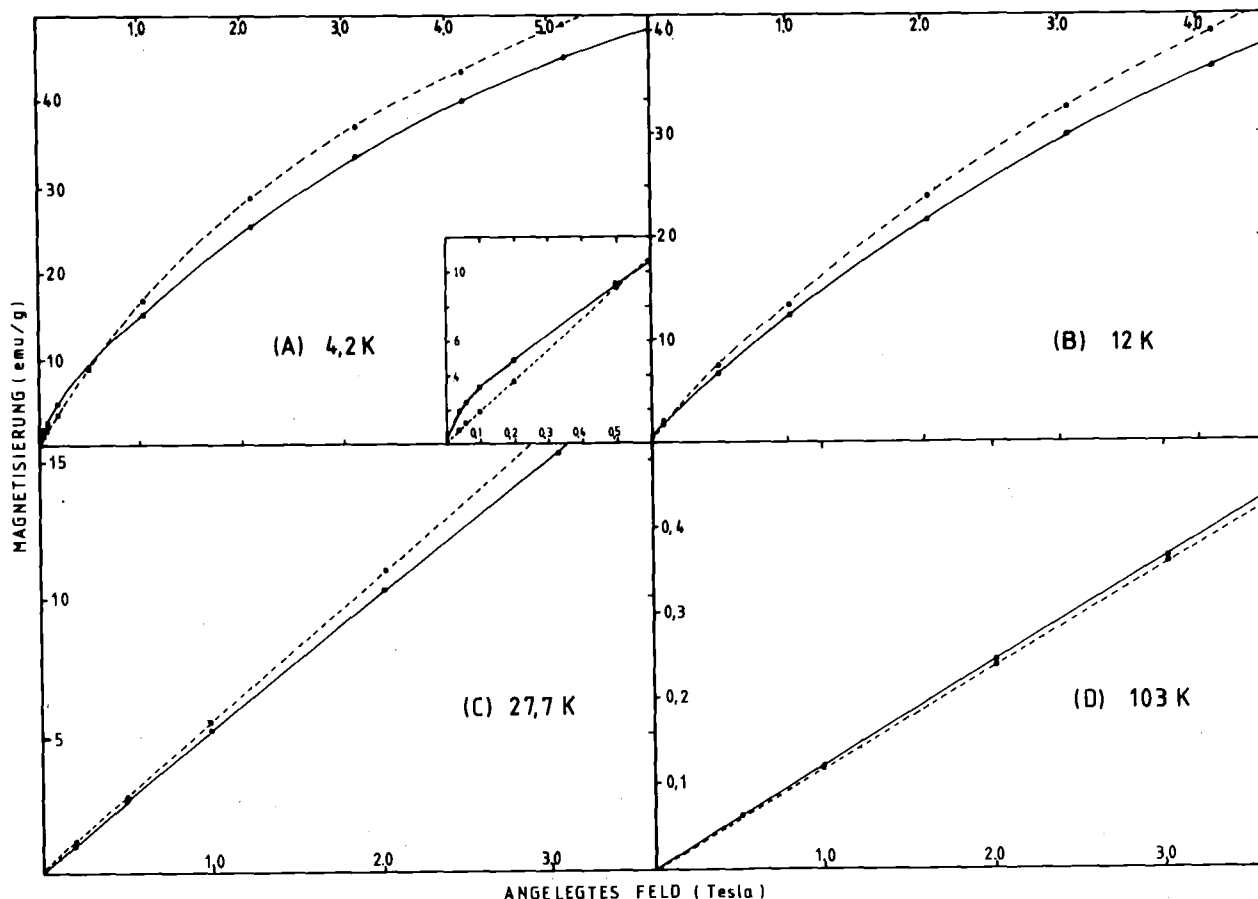
Die Magnetisierung von Praseodym ergibt sich aus dem Wechselspiel von Magnetfeld und Kristallfeldwechselwirkung (vgl. Kapitel 2). Bei tiefen Temperaturen ($< 20\text{K}$) nimmt die Magnetisierung bis etwa 1 T linear mit dem angelegten Feld zu; bei höheren Feldern flacht die Magnetisierungskurve immer mehr ab, ist aber selbst bei 6 T noch weit vom Sättigungswert $3.2\mu_B$ entfernt. In Figur 12 ist das Ergebnis meiner Magnetisierungsmessungen bei 4.2 K mit den Messungen von Sakamoto /37/ an polykristallinem Pr und von Cock /19/ an einem Einkristall (hier war das angelegte Feld senkrecht zur c-Achse) verglichen. Die Magnetisierung der hier untersuchten Probe ist größer als die von polykristallinem Pr; da die Magnetisierung von Pr bei einem senkrecht zur c-Achse angelegten Feld größer ist als parallel zur c-Achse, weist dies auf eine Textur der Probe hin.

In Kapitel 7.3 wird die Magnetisierung von Pr mit den aus den Dispersionsrelationen der elementaren Excitonen bestimmten Kristallfeldparametern für verschiedene Winkel zwischen angelegtem Feld und c-Achse berechnet. In Figur 12 ist diese berechnete Magnetisierung für $\theta=90^\circ$ ebenfalls eingezeichnet. Bis etwa 1 T stimmt sie mit den Ergebnissen von Cock gut überein, beschreibt aber den Verlauf der Magnetisierung bei höheren Feldern nur ungenau. Überträgt man die Änderung der Magnetisierung mit dem Winkel des angelegten Felds auf die Ergebnisse von Cock, kann der mittlere Texturwinkel der untersuchten Probe zu $(62\pm 5)^\circ$ abgeschätzt werden.

(b) Magnetisierung der Legierungen

In Figur 13 ist die Magnetisierung von PrEu(1.2%) bei vier verschiedenen Temperaturen mit der von reinem Pr verglichen. Die Form der Magnetisierungskurven aller Legierungen ist ähnlich, jedoch ist die Abweichung von der Magnetisierung von reinem Praseodym für Legierungen unterschiedlicher Konzentration verschieden groß. In Figur 14 sind die Magnetisierungskurven von drei Legierungen bei der tiefsten Temperatur von 1.8K im Vergleich mit der von reinem Praseodym gezeigt.

Bei den PrGd-Legierungen mit 3.3 und 8.1% Gd wurde unterhalb ~ 10 bzw. ~ 15 K eine kleine Remanenz (0.2 bis 0.4 emu/g) in der Magnetisierung gefunden, die wieder verschwindet, wenn die Probe über die entsprechende Temperatur aufgeheizt wird.

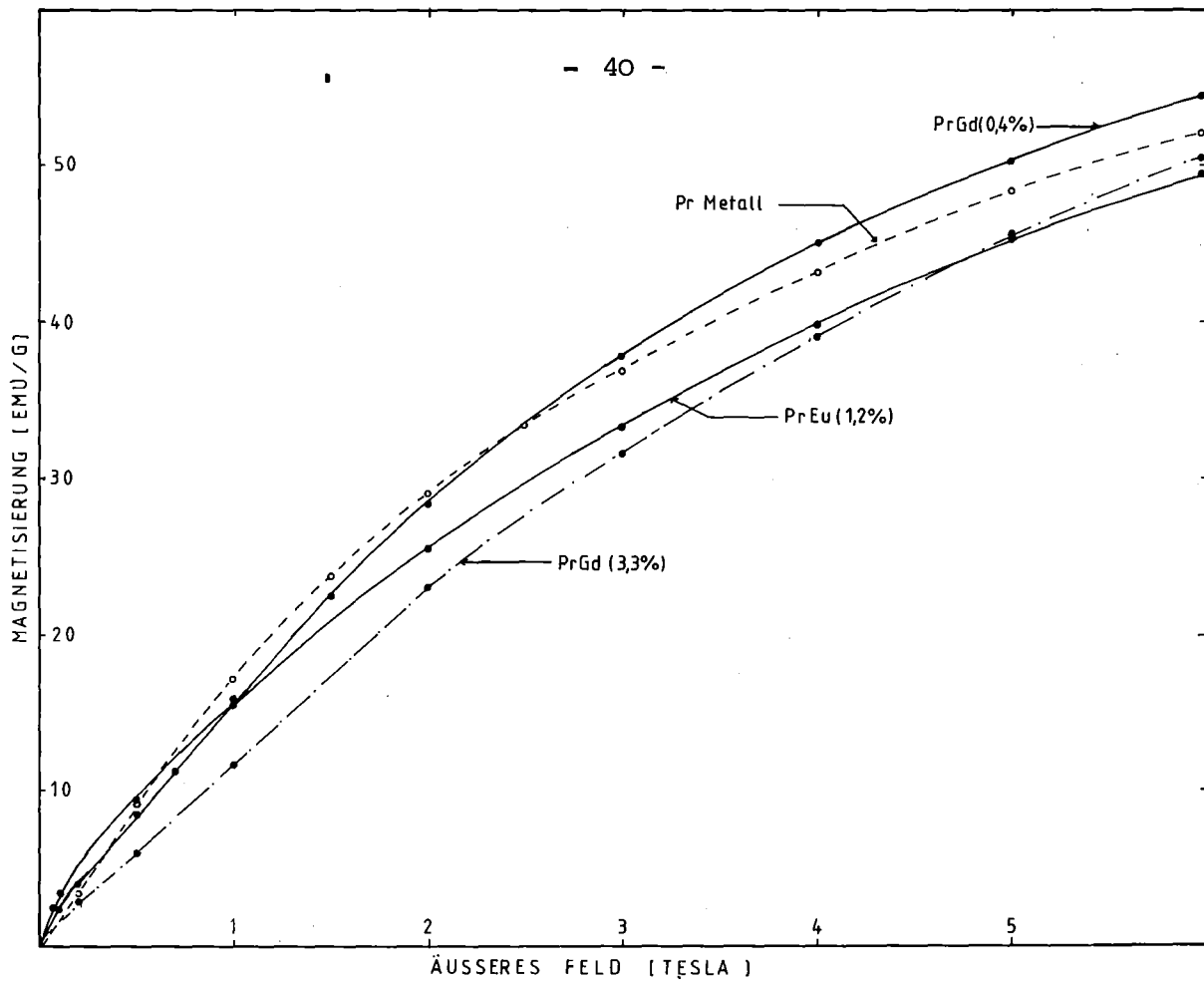


Figur 13 Vergleich der Magnetisierung der Legierung PrEu(1.2%) mit der von reinem Praseodym bei vier Temperaturen zwischen 4.2 K und 103 K. Die Meßwerte für reines Pr sind mit einer gestrichelten, die der Legierung mit einer durchgezogenen Kurve verbunden, die als Hilfe für den Betrachter gedacht ist. Das angelegte Feld wurde entsprechend der länglichen Probenform um das Lorentzfeld korrigiert.

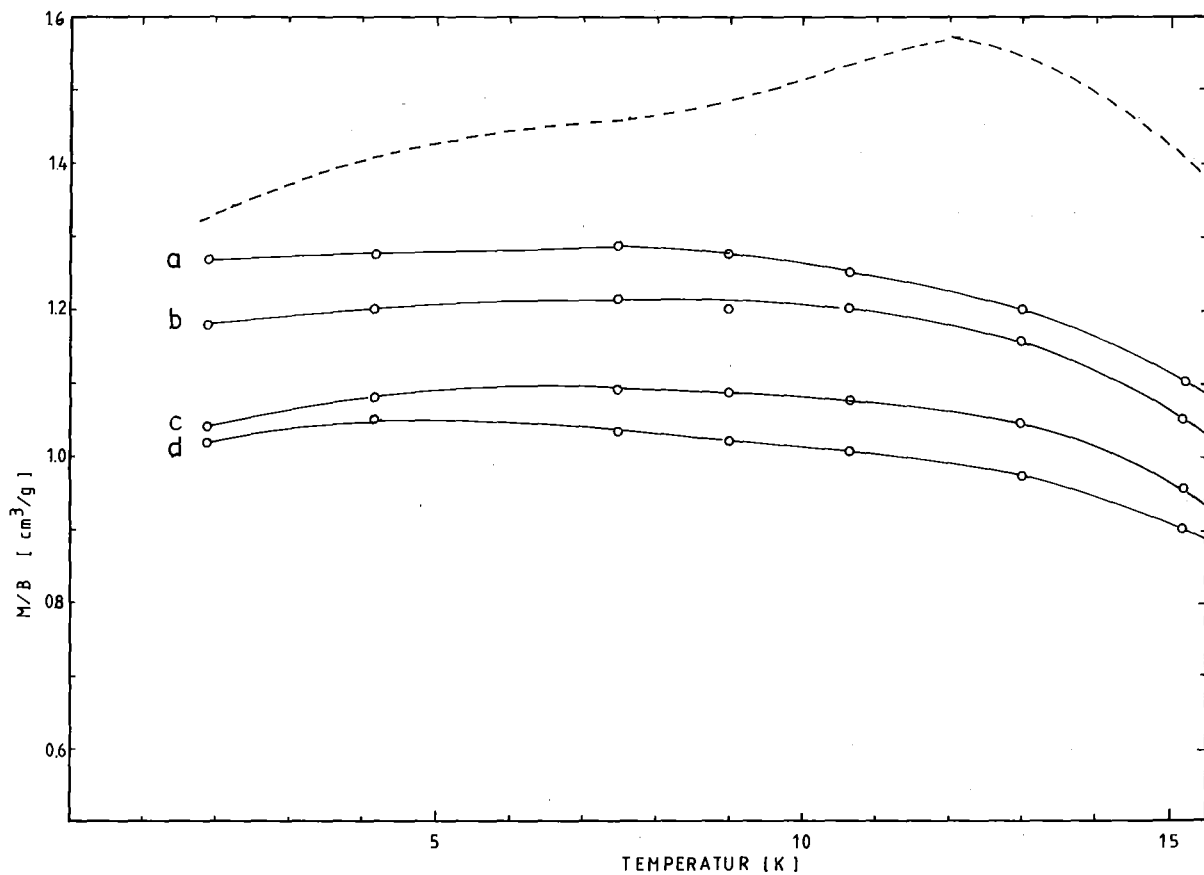
(c) Anfangssuszeptibilität bei kleinen Temperaturen

Bei niedrigen Temperaturen ($\leq 20\text{K}$) nimmt die Magnetisierung der Legierungen bei kleinen Feldern nicht linear mit dem Feld zu. Die Bestimmung der Anfangssuszeptibilität $\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \left(\frac{M}{B} \right)$ ist im allgemeinen nicht möglich, da die Magnetisierung nur bei Feldern $\geq 0.04 \text{ T}$ gemessen werden konnte und die Werte bei kleinen Feldern ($< 0.2 \text{ T}$) systematische Abweichungen (infolge Remanenz der Spule etc., vgl. Kapitel 4.2) innerhalb der in diesem Feldbereich großen Fehlerbalken von 5% aufweisen können.

Für die PrEu-Legierungen mit 0.5% und 1.2% Eu wurde trotzdem versucht, aus den Magnetisierungswerten die Suszeptibilität zu ermitteln. Dazu wurde das Verhältnis $B/M(\text{T})$ für festes M zur Temperatur $T=0$ extrapoliert und diese Werte $B/M(0)$ zu $B=0$ verfolgt. Für beide Legierungen wurde eine bei $T=0$



Figur 14 Die Magnetisierung der Legierungen PrEu(1.2%), PrGd(0.5%) und PrGd(3.3%) bei 1.8 K im Vergleich mit der Magnetisierung von reinem Praseodym.



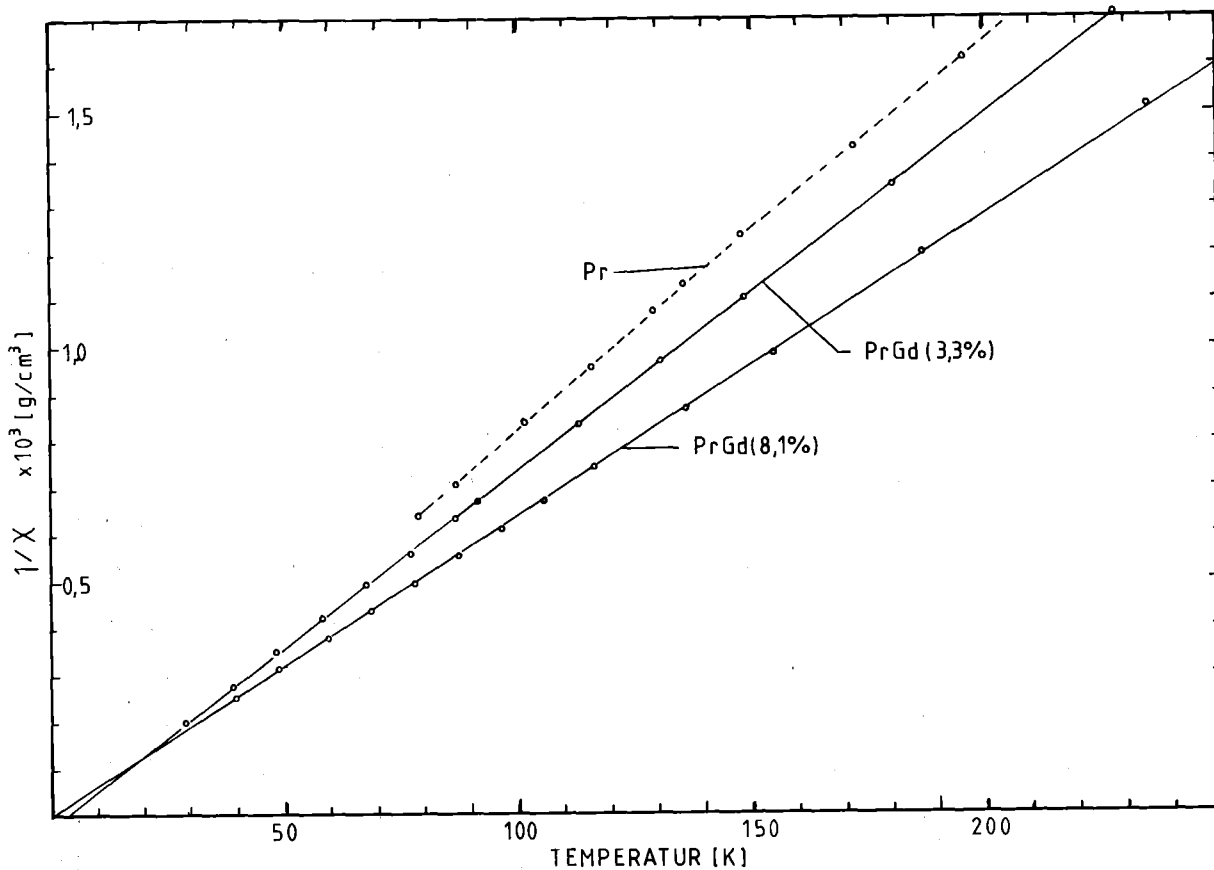
Figur 15 Das Verhältnis M/B für festes äußeres Feld (a) 0.04 T (b) 0.06 T (c) 0.2 T und (d) 0.5 T in Abhängigkeit von der Temperatur für PrGd(8.1%). Zum Vergleich ist die Anfangssuszeptibilität von PrGd(10%) (---) eingezeichnet.

divergierende Suszeptibilität gefunden ($1/\chi(0) = 0$); die inverse Suszeptibilität nahm bis 10 K proportional wie T^2 zu. Bei der Anwendung auf die PrGd-Legierungen versagte dieses Verfahren zur Extrapolation jedoch.

In Figur 15 ist für die Legierung PrGd(8.1%) das Verhältnis $\frac{M}{B}$ (für mehrere feste Werte von B) gegen die Temperatur aufgetragen. Das Maximum in der Suszeptibilität, das von Sarkissian /24/ mit Messungen in sehr kleinen Feldern an einer Legierung mit ähnlicher Zusammensetzung (10% Gd) gefunden wurde, zeigte sich in meinen Meßwerten noch nicht.

(d) Suszeptibilität bei hohen Temperaturen

Oberhalb 30 K sind die Magnetisierungskurven aller Legierungen linear, und die Suszeptibilität kann als Steigung der Magnetisierungskurve ermittelt werden. In Figur 16 sind als Beispiel die inversen Suszeptibilitäten von PrGd(3.3%) und PrGd(8.1%) mit der von reinem Praseodym verglichen.



Figur 16 Die inverse Suszeptibilität der Legierungen PrGd(3.3%) und PrGd(8.1%) im Vergleich mit der inversen Suszeptibilität von reinem Praseodym.

Bei allen Legierungen entspricht die inverse Suszeptibilität oberhalb 30 K einem Curie-Weiss-Gesetz

$$(6.1) \quad \frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C}$$

Durch einen Least Squares Fit wurde aus den Suszeptibilitätskurven im Bereich zwischen 50 und 200 K die Curiekonstante C und die paramagnetische Curie-temperatur θ bestimmt; diese sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Aus der Curiekonstanten

$$(6.2) \quad C = \frac{N \cdot \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B}$$

kann das effektive Moment μ_{eff} bestimmt werden. Für reines Praseodym ergibt sich ein effektives Moment nahe beim theoretischen Wert von $3.58 \mu_B$.

Das effektive Moment der Legierungen ist stets größer als dieser Wert.

Nimmt man an, daß im betrachteten Temperaturbereich die Momente der Matrix Pr und der Verunreinigungen unabhängig auf das angelegte Feld reagieren können, ergibt sich

Legierung	at% Eu Gd	1/C	θ	μ_{eff}^2	μ_{eff}	$\mu_{\text{eff}}/\text{Imp. atom}$
	(%)	(g/cm ³ K)	(K)	(μ_B)	(μ_B)	(μ_B)
Pr (Probe 1)	-	88.0(1.0)	9.27(0.7)	12.81(0.2)	3.58(.02)	-
Pr (Probe 2)	-	89.9(0.7)	8.42(0.4)	12.66(0.1)	3.56(.02)	-
PrEu	0.5(.1)	85.1(0.2)	1.69(0.1)	13.26(0.1)	3.64(.01)	11.49(1.5)
	1.2(.1)	84.8(0.4)	5.26(0.4)	13.31(0.1)	3.65(.01)	7.36(0.9)
	4.1(.2)	76.5(0.2)	0.02(0.3)	14.79(0.1)	3.85(.01)	7.80(0.2)
	6.1(.2)	73.1(0.2)	-2.57(0.3)	15.51(0.1)	3.94(.02)	7.57(0.2)
PrGd	0.5(.1)	83.6(0.5)	6.20(0.4)	13.52(0.1)	3.68(.01)	13.70(1.8)
	1.2(.1)	83.4(0.1)	6.46(0.6)	13.55(0.1)	3.68(.02)	9.23(0.9)
	3.7(.2)	76.4(0.2)	3.99(0.3)	14.83(0.1)	3.85(.01)	8.49(0.2)
	8.1(.2)	64.4(0.2)	1.23(0.3)	17.68(0.1)	4.21(.01)	8.78(0.1)

Tabelle 4 Suszeptibilität von Praseodym und der Legierungen PrEu und PrGd im Temperaturbereich 50-200 K. Aus den Curiekonstanten der Legierungen und von reinem Pr wurde das effektive Moment pro Atom der Verunreinigung berechnet.

$$(6.3) \quad C = \frac{N_{\text{Pr}} \cdot \mu_{\text{Pr}}^2 + N_{\text{imp}} \cdot \mu_{\text{imp}}^2}{3k_b}$$

und das Moment der Verunreinigung kann aus den Curiekonstanten der Legierung und von reinem Praseodym errechnet werden (vergleiche Tabelle 4). Während bei Konzentrationen $\geq 1\%$ dieses effektive Moment mit dem für ein freies Gd^{3+} - bzw. Eu^{2+} -Ion ($7.94\mu_b$) ungefähr übereinstimmt, findet man bei kleineren Konzentrationen der Verunreinigung ein größeres Moment. Aus der Mößbauerspektroskopie können Abweichungen in der Konzentration der Verunreinigung von mehr als 20% ausgeschlossen werden. Die großen Werte für das effektive Moment müssen darauf zurückgeführt werden, daß der Temperaturbereich, in dem die Curiekonstante ermittelt wurde, noch zu niedrig war und die Kristallfeldaufspaltung in Pr den Verlauf der Suszeptibilitätskurve noch beeinflußt hat.

6.2 ^{151}Eu -MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE MIT PrEu-LEGIERUNGEN

Die Mössbauerspektren der beiden PrEu-Legierungen mit 0.5% und 1.2% Europium waren bei gleichen Bedingungen fast identisch, unterschieden sich aber wesentlich von den Spektren bei höheren Eu-Konzentrationen.

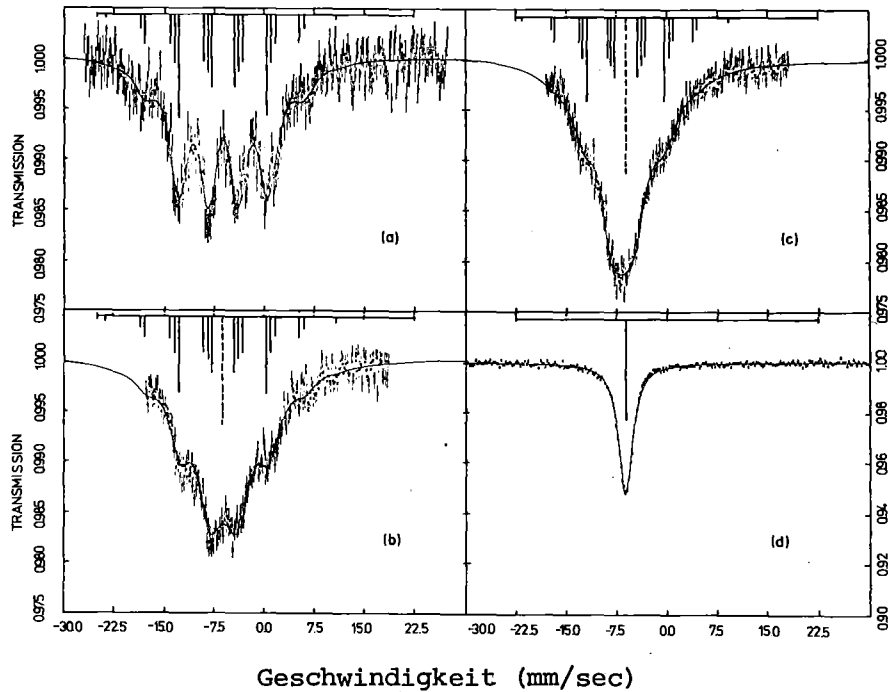
(a) Legierungen mit kleiner Eu-Konzentration ($c_{\text{Eu}} = 0.5\%$ und 1.2%)

Für beide Legierungen waren bei der tiefsten Temperatur (1.2 K) die Parameter der Hyperfeinwechselwirkung für alle Eu-Kerne gleich (Nur bei 0.5% Eu wurde eine zusätzliche Absorptionslinie geringer Intensität beobachtet, die aufgrund ihrer Isomerieverschiebung Europiumoxyd zugeschrieben wurde). Da es keinen Grund gibt, warum Eu nur einen der beiden Gitterplätze in Praseodym besetzen sollte, muß man schließen, daß die Hyperfeinwechselwirkung für beide Gitterlagen gleich ist.

Die Isomerieverschiebung aller Spektren betrug um -6.1 mm/sec und zeigte, daß in beiden Legierungen Europium ausschließlich als Eu^{2+} vorlag.

Bei beiden Legierungen wurde bei der tiefsten Temperatur eine magnetische Hyperfeinaufspaltung der Spektren entsprechend einem auf alle Kerne wirkenden Hyperfeinfeld von 16.3 T gefunden. Den besten Fit für dieses Spektrum und für alle anderen Spektren von PrEu (auch für Spektren in einem äußeren Feld senkrecht zur Probenebene) mit magnetischer Hyperfeinaufspaltung erhielt man, wenn angenommen wurde, daß das Hyperfeinfeld einen Winkel von 90° mit der Beobachtungsrichtung einschließt. Daraus folgt, daß die Eu-Momente parallel zur Probenebene ausgerichtet waren. Bei einer derartigen Ausrichtung sind die beiden äußeren der vier zentralen Linien im Spektrum mit magnetischer Hyperfeinaufspaltung etwas schwächer als für eine isotrope Verteilung der Richtungen des Hyperfeinfelds. Da aber Veränderungen des Winkels zwischen Hyperfeinfeld und Beobachtungsrichtung auf die Intensität der Linien bei ^{151}Eu -Mössbauerspektren keinen großen Einfluß haben, ist eine genaue Bestimmung des Winkels durch Variation als freier Parameter im Least Squares Fit nicht sinnvoll.

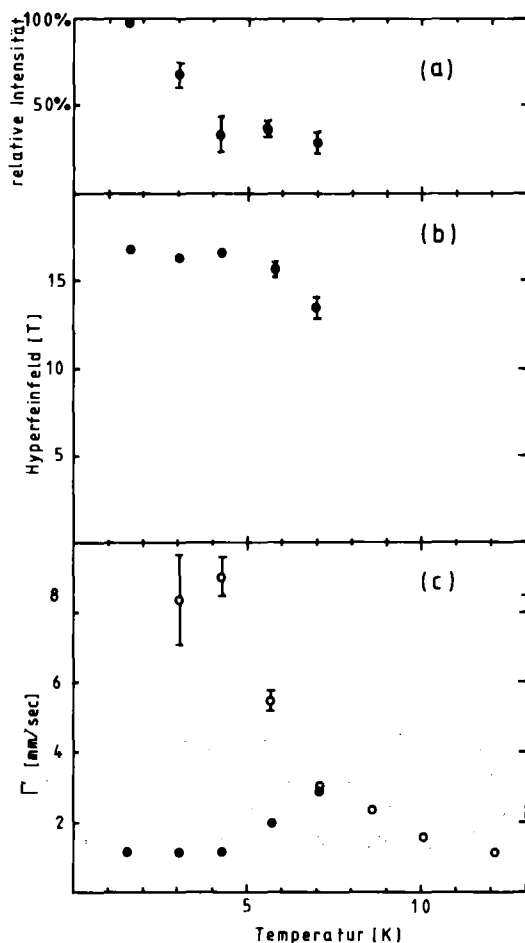
Figur 17 zeigt für PrEu(1.2%) die Veränderung des Mössbauerspektrums mit der Temperatur. Die Entwicklung von einem nicht aufgespaltenen Einlinienspektrum oberhalb 12 K bis zu einfacher magnetischer Hyperfeinaufspaltung bei 1.5 K verläuft in einer Weise, die typisch ist für eine Verlangsamung der Relaxation des elektronischen Moments von Eu mit abnehmender Temperatur. Relaxiert das elektronische Moment schnell gegenüber der für die Mössbauerspektroskopie typische Meßzeit, der inversen Larmorfrequenz



Figur 17 Mössbauerspektren der Legierung PrEu(1.2%) ohne äußeres Feld bei (a) 1.5K; (b) 5.6 K; (c) 7 K und (d) bei 30 K. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Fit des Transmissionsintegrals an die Daten; über den Spektren sind die Positionen und Intensitäten der Linien, aus denen die Spektren zusammengesetzt sind, angedeutet.

$1/\nu_L$ (bei $^{151}\text{Eu} \approx 10^{-9}$ sec), dann kann der Kern nur auf den (verschwindenden) Mittelwert des während der Meßzeit schnell fluktuierenden Hyperfeinfelds reagieren. Entsprechend findet man bei hohen Temperaturen ein nicht aufgespaltenes Einlinienspektrum. Wenn andererseits das elektronische Moment langsam relaxiert verglichen mit $1/\nu_L$, ist das Hyperfeinfeld während der Larmorperiode konstant; dann beobachtet man magnetische Hyperfeinaufspaltung. Sind Relaxationszeit des elektronischen Moments und Larmorpräzessionszeit des Kerns von vergleichbarer Größenordnung, wirken langsam fluktuierende Hyperfeinfelder auf den Kern und die entsprechenden Mössbauerspektren sind komplex. Dabei wird mit abnehmender Relaxationszeit immer mehr Intensität in der Mitte des Spektrums konzentriert, während die Größe der Hyperfeinaufspaltung konstant bleibt. Diese Änderung des Mössbauerspektrums mit der Temperatur unterscheidet sich stark von dem Verhalten in einer magnetisch geordneten Phase, wenn sich die Temperatur der Ordnungstemperatur nähert. Hier nimmt das Hyperfeinfeld mit zunehmender Temperatur für alle Kerne ab und verschwindet bei der Ordnungstemperatur (vergleiche Figur 17 mit Figur 19).

Um die Spektren mit Relaxationseffekten auszuwerten, wurde ein einfaches Modell verwendet, das Bolz et al./38/ zur Beschreibung ähnlicher Spek-

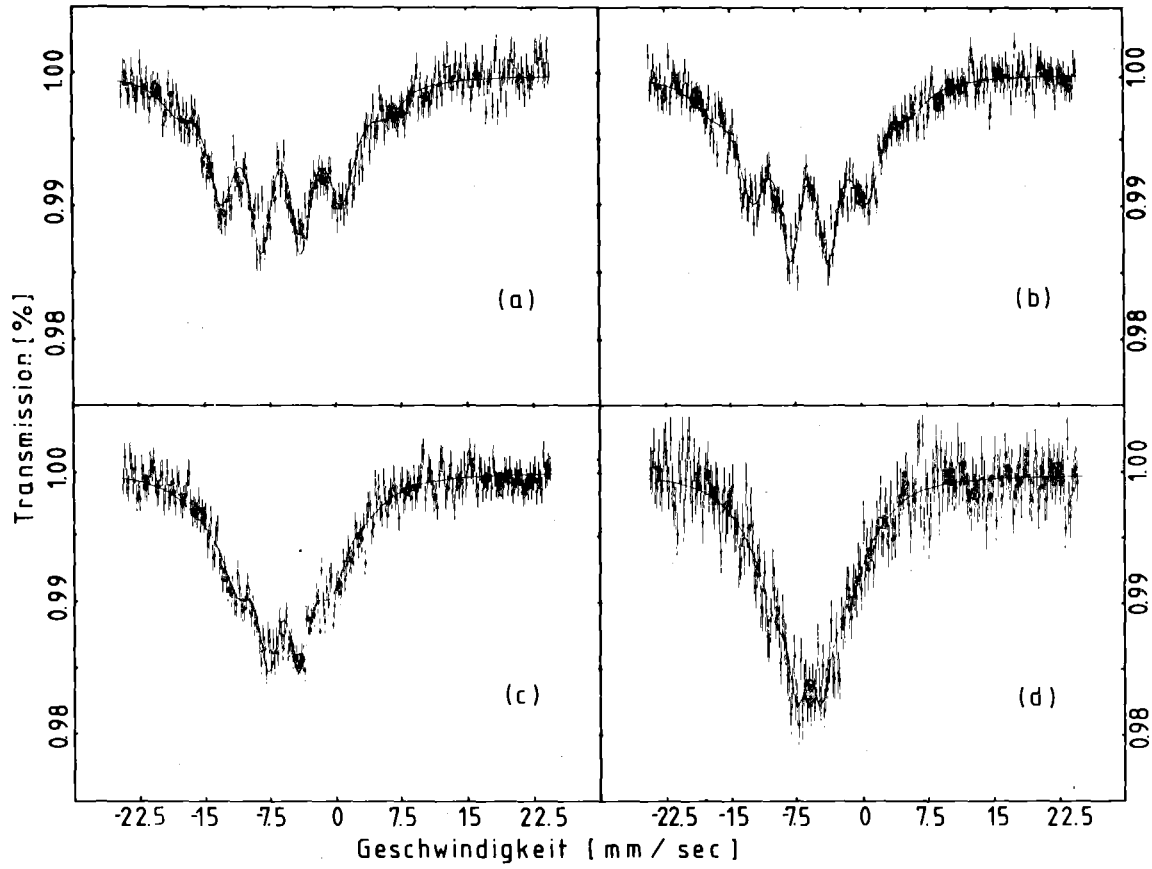


Figur 18 Ergebnisse der Least Squares Fits mit einem einfachen Modell von Bolz et al./38/ für die Spektren von PrEu(1.2%) ohne äußeres Feld. In (a) ist der relative Anteil der magnetischen Komponente, in (b) das entsprechende Hyperfeinfeld und in (c) die Linienbreiten beider Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Wo keine Fehlerbalken eingezeichnet sind, sind diese kleiner als der Durchmesser der Punkte.

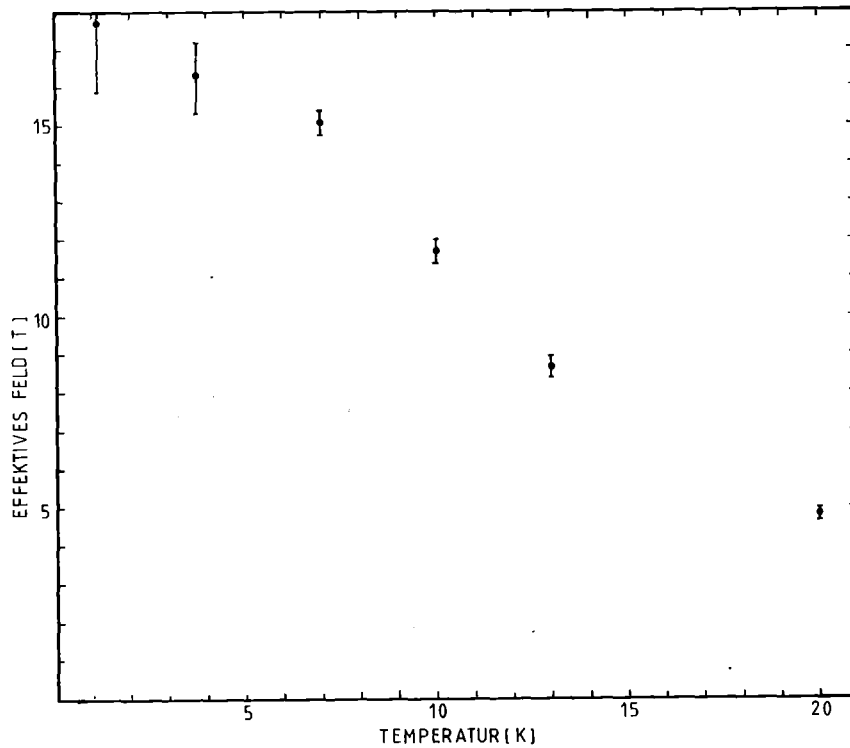
wirkt nur noch ein effektives Feld von 5 T auf die Eu-Kerne, hier verschwindet der Beitrag des Hyperfeinfelds zum effektiven Feld und das effektive Feld ist identisch mit dem angelegten Feld. Das zweite Moment der Feldverteilung $\sqrt{M_2(B)}$ unterhalb 15 K liegt bei etwa 2 T und ist nur wenig von der Temperatur abhängig.

tren in $\text{Eu}_z\text{Sn}_{(1-z)}\text{Mo}_6\text{S}_7$ verwendet haben. Dabei wird das Spektrum mit einer Überlagerung einer breiten Einzel- und einer magnetisch aufgespaltenen Komponente angepaßt. In Figur 18 sind der relative Anteil der magnetischen Komponente, das entsprechende Hyperfeinfeld und die Linienbreite in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Der relative Anteil der breiten Einzel- und einer magnetischen Komponente nimmt mit steigender Temperatur auf Kosten der magnetischen Komponente zu, während sich das Hyperfeinfeld der magnetischen Komponente nur wenig ändert. Oberhalb 8 K wurde nur noch eine Linie angepaßt, deren Breite bis 30 K langsam auf 0.8 mm/sec abnimmt.

Bei der Legierung PrEu(1.2%) wurden auch Mößbauerspektren in äußeren Feldern (senkrecht zur Probenebene, vgl. Figur 5) aufgenommen. Alle diese Spektren zeigen magnetische Hyperfeinaufspaltung. In Figur 19 ist die Entwicklung des Mößbauerspektrums in einem äußeren Feld von 5 T mit der Temperatur gezeigt. Das effektive Feld hat bei 1.5 K den Wert 16.4 T und nimmt mit der Temperatur ähnlich wie eine Brillouinfunktion ab (vgl. Figur 20). Oberhalb 15 K



Figur 19 Mössbauerspektren von PrEu(1.2%) in einem äußeren Feld von 5T bei (a) 4.2 K (b) 7.0 K (c) 10 K und (d) 13 K.



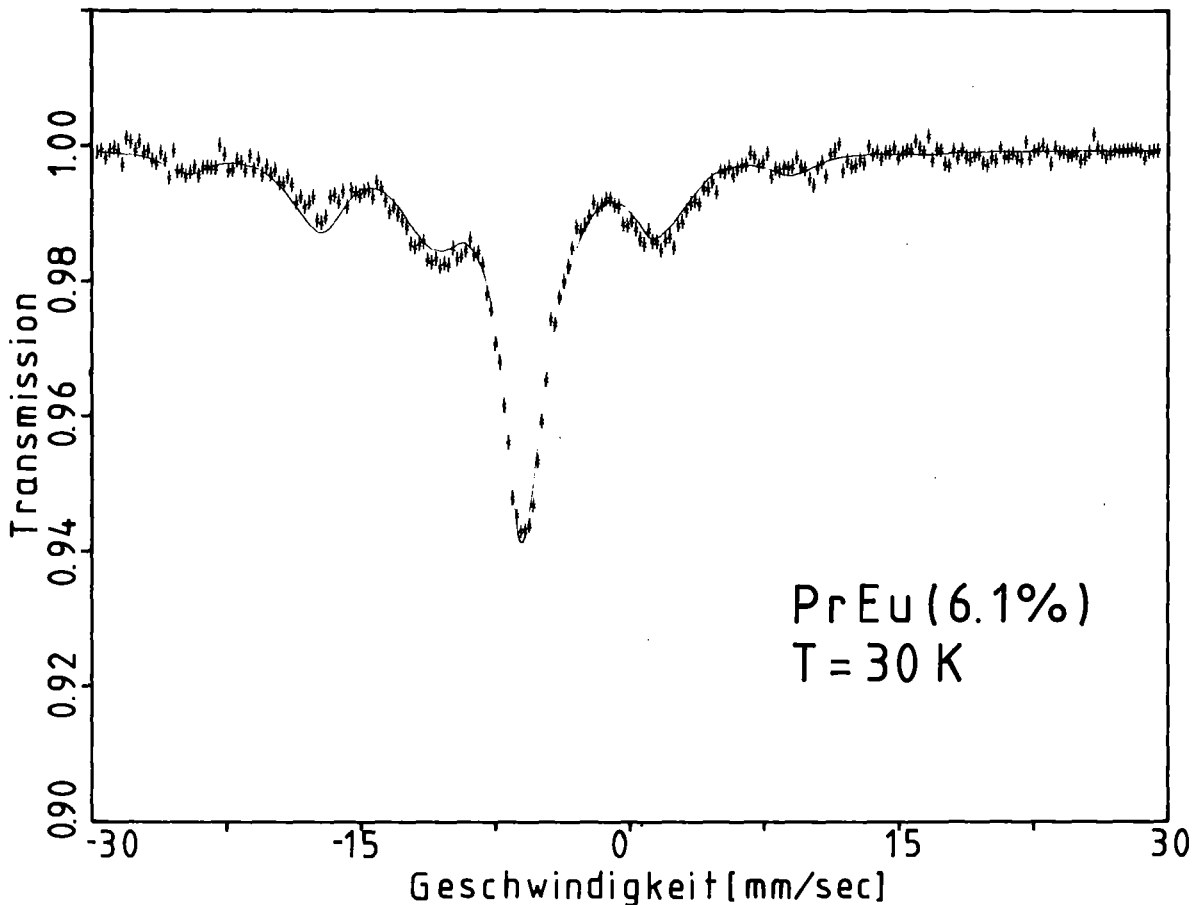
Figur 20 Das effektive Feld in PrEu(1.2%) bei einem äußeren Feld von 5T in Abhängigkeit von der Proben temperatur

(b) höhere Eu-Konzentrationen ($C_{Eu} = 4.1\%$ und 6.1%)

Bei beiden Proben mit höheren Europiumkonzentrationen bestehen die Mössbauerspektren aus zwei Subspektren mit verschiedener Isomerieverschiebung und Hyperfeinfeld. Dies ist ein Hinweis darauf, daß in diesen Proben nicht alle Eu-Ionen in der Matrix Pr gelöst sind und die Proben nicht einphasig sind. Figur 21 zeigt das Mössbauerspektrum von PrEu(6.1%) bei 30 K.

Das eine Subspektrum entspricht den bei kleineren Eu-Konzentrationen erhaltenen Spektren und wird daher in der Matrix gelöstem Eu zugeschrieben. Es ist bei derselben Isomerieverschiebung zentriert und das Hyperfeinfeld bei tiefen Temperaturen hat einen vergleichbaren Wert. Das Hyperfeinfeld nimmt mit steigender Temperatur ab ähnlich wie bei kleineren Konzentrationen in einem äußeren Feld. Die Spektren liefern hier keinen Hinweis auf eine langsame Relaxation des Eu-Moments.

Das zweite Subspektrum hat eine größere Isomerieverschiebung von etwa -8 mm/sec gegenüber der Quelle. In beiden Proben zeigt diese Komponente magnetische Hyperfeinaufspaltung; das Hyperfeinfeld bei tiefen Temperaturen



Figur 21 Mössbauerspektrum von PrEu(6.1%) bei 30 K ohne äußeres Feld. Die starke Absorptionslinie entspricht der gelösten Komponente, während die andere Komponente magnetisch aufgespalten ist.

ist in beiden Fällen fast gleich (≈ 25 T). Der Temperaturbereich, in dem dieses Subspektrum magnetisch aufgespalten ist, ist in beiden Proben unterschiedlich: in der Probe mit 4.1% Eu ist diese Komponente nur bis 90 K aufgespalten, bei der anderen Probe findet man selbst bei Raumtemperatur (290 K) noch magnetische Hyperfeinaufspaltung. Die höchste magnetische Ordnungstemperatur bei den Seltenen Erden hat Gd (292 K); Europium ist nur unterhalb 90 K magnetisch geordnet. Im Vergleich dazu ist die magnetische Aufspaltung dieses Eu-Mössbauerspektrums bis zu Raumtemperatur ungewöhnlich.

Wegen der magnetischen Aufspaltung bis zu hohen Temperaturen kann dieses Subspektrum zumindest bei der Probe mit der höheren Eu-Konzentration nicht durch metallische Europiumausscheidungen verursacht sein. Es kann sich wegen der Isomerieverschiebung auch nicht um ein Oxid handeln. Die Phase wurde nicht identifiziert; von der Größe des Hyperfeinfelds her könnte es sich um eine intermetallische Verbindung von Eu mit Pr handeln; bei den intermetallischen Verbindungen von Eu findet man Hyperfeinfelder von -24 bis -28 T.

Die Ergebnisse der besten Least Squares Fits der Mössbauerspektren von PrEu sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

T (K)	B _{ext} (T)	Anzahl Komponenten / Linien	relativer Anteil	B _{hf} (T)	M(B) ²	Θ ₁	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	χ ²	
PrEu(0.5%) Oxidlinie : Γ=1.5 mm/sec, δ= -10.5 mm/sec										
1.5	-	1	18		16.28	1.4(.1)	90	0.65†	-6.12(.03)	1.22
4.2	-	2	18+1	48(3) 52(3)	16.5(.2) -	0.7(.3) -	90 -	0.65† 6.2(.8)	-6.08(.05)	1.18
7.0	-	2	18+1	33(6) 67(6)	15.9(.3) -	0.6(.3) -	90 -	0.65† 2.9(.2)	-6.12(.04)	1.22
8.5	-	2	18+1	18(2) 82(2)	16.5(.4)	-	90 -	0.65† 1.77(.08)	-6.13(.02)	1.11
10	-	1	1		-	-	-	1.47(.05)	-6.10(.02)	1.21
30	-	1	1		-	-	-	0.82(.04)	-6.09(.01)	1.41
PrEu(1.2%)										
1.5	-	2	18+1	98(2) 2(2)	16.8(.1) -	- -	90 -	1.1(.2) 4(18)	-6.11(.01)	0.98
3.0	-	2	18+1	67(7) 33(7)	16.4(.1) -	- -	90 -	1.1(.2) 8.3(1.3)	-6.11(.04)	1.39
4.2	-	2	18+1	33(10) 67(10)	16.6(.3) -	- -	90 -	1.13(.3) 9.0(.6)	-6.23(.04)	1.07
5.6	-	2	18+1	37(4) 63(4)	15.5(.3) -	- -	90 -	1.9(.2) 5.4(.3)	-6.24(.23)	1.07
7.0	-	2	18+1	29(6) 71(8)	13.4(.6) -	- -	90 -	2.8(.6) 2.98(.1)	-6.18(.02)	1.26
8.5	-	1	1		-	-	-	2.32(.06)	-6.13(.02)	1.28
10	-	1	1		-	-	-	1.55(.05)	-6.12(.02)	1.04
12	-	1	1		-	-	-	1.08(.03)	-6.08(.01)	1.24
100	-	1	1		-	-	-	0.80(.01)	-6.09(.02)	1.25
4.2	2	1	18		14.8(.2)	2.0(.2)	90	0.85†	-6.11(.05)	1.29
1.2	5	1	18		17.7(.1)	1.6(.1)	90	0.85†	-6.04(.04)	1.09
4.2	5	1	18		16.4(.2)	2.1(.2)	90	0.85†	-6.14(.05)	0.98
7.0	5	1	18		15.1(.2)	2.2(.2)	90	0.85†	-6.06(.05)	1.06
10	5	1	18		11.6(.2)	2.9(.2)	90	0.85†	-6.07(.07)	0.97
13	5	1	18		8.6(.2)	2.7(.4)	90	0.85†	-6.21(.10)	1.01
20	5	1	12		4.6(.1)	-	0	0.85†	-6.15(.05)	1.29

Tabelle 5 Ergebnisse der Least Squares Fits der Mössbauerspektren von PrEu.
 †: Parameter wurde nicht variiert. Da die Linie der Quelle durch Quadrupolwechselwirkung verbreitert und asymmetrisch ist, im Least Squares Fit aber nur eine verbreiterte Einzellinie für die Quelle angenommen wurde, sind die Werte für χ² schlechter als bei PrGd.

T (K)	B _{ext} (T)	Anzahl Kompo- nenten/ Linien	relativer Anteil	B _m (T)	M ₂ (B)	θ ₁	Γ (mm/s)	δ (mm/s)	χ ²	
PrEu (4.1%)										
4.2	-	2	18+18	54(2) 46(2)	14.9(.2) 25.7(.2)	2.6(.2) -	90 is	0.65† 0.65†	-6.25(.06) -7.88(.05)	1.45
7	-	2	18+18	46(2) 54(2)	9.5(.3) 25.3(.1)	4.8(.4) 0	90 is	0.65† 0.65†	-6.36(.07) -7.85(.04)	1.42
10	-	2	18+1	52(1) 48(1)	- 25.2(.2)	- -	- is	2.70(.1) 0.65†	-6.19(.03) -7.96(.05)	1.81
20	-	2	18+1	54(3) 46(3)	- 25.1(.2)	- -	- is	0.92(.1) 0.65†	-6.10(.02) -7.89(.06)	1.26
30	-	2	18+1	53(2) 47(2)	- 23.9(.2)	- -	- is	0.92(.1) 0.65†	-6.10(.02) -7.98(.07)	1.30
65	-	2	18+1	55(2) 45(2)	- 19.8(.2)	- .5(.2)	- is	0.78(.1) 0.65†	-6.10(.01) -7.69(.05)	1.68
80	-	2	18+1	56(2) 44(2)	- 15.6(.2)	- -	- is	0.75(.5) 0.65†	-6.14(.02) -7.53(.06)	1.47
93	-	2	1+1	60(5) 40(5)	- -	- -	- -	1.03(0.8)	-6.12(.05) -7.61(.07)	1.08
120	-	2	1+1	66(4) 34(4)	- -	- -	- -	1.02(.07)	-6.19(.04) -7.78(.07)	2.01
200	-	2	1+1	90(3) 10(3)	- -	- -	- -	1.50(.07)	-6.49(.03) -10.5(.2)	1.47
30	6	2	12+18	53(2) 47(2)	3.1(.1) 23.9(.2)	- -	0 is	0.65† 0.65†	-6.09(.03) -7.69(.06)	1.42
PrEu (6.1%)										
4.2	-	2	18+18	42(3) 58(3)	15.8(.2) 25.1(.2)	1.7(.2) 0	90 is	0.65† 0.65†	-6.07(.04) -7.84(.05)	1.67
20	-	2	18+1	44(2) 56(2)	- 23.9(.2)	- 1.5(.2)	- is	0.91(.06) 0.65†	-6.16(.02) -8.06(.06)	1.69
30	-	2	18+1	46(5) 54(5)	- 23.3(.2)	- -	- is	0.92(.07) 0.65†	-6.13(.02) -7.97(.06)	1.77
80	-	2	18+1	45(4) 55(2)	- 18.2(.3)	- 3.0(.3)	- is	0.71(.08) 0.65†	-6.14(.02) -7.99(.11)	1.47
290	-	2	18+1	32(5) 68(5)	- 21.4(.3)	- 0	- is	0.98(.2) 0.65†	-6.50(.05) -8.25(.11)	1.26

Tabelle 5 / Teil 2

6.3 ^{155}Gd -MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE MIT PRGD-LEGIERUNGEN

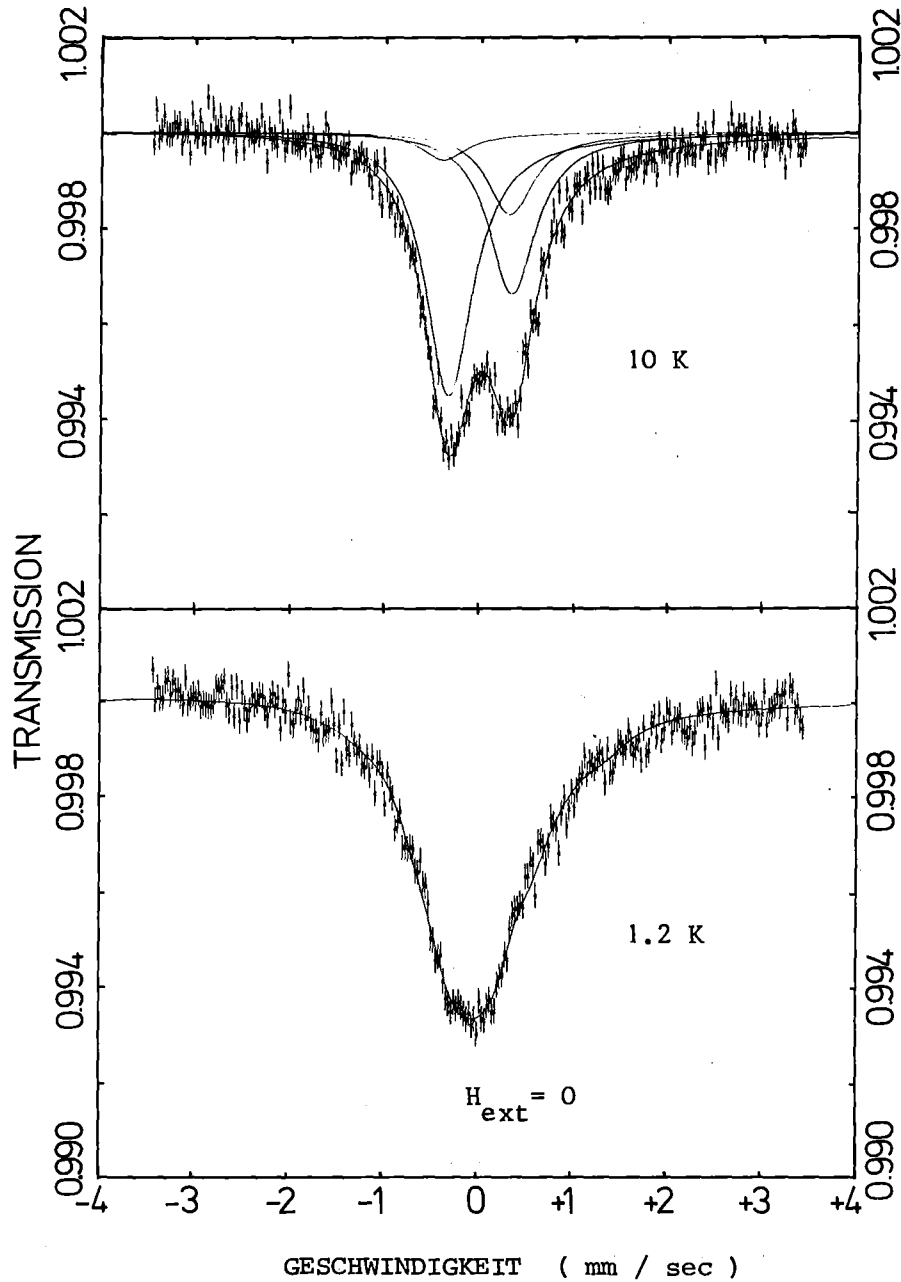
Bei fester Temperatur, Gd-Konzentration und äußerem Feld waren die aus dem Mössbauerspektrum bestimmten Hyperfeinparameter für alle Gd-Kerne in den PrGd-Legierungen gleich. Wie bei PrEu wurde kein Hinweis gefunden, daß diese Parameter für die beiden Gitterlagen in Praseodym verschieden sind.

Bei drei der vier untersuchten Legierungen wurde ein Liniendublett geringer Intensität (einige Prozent der totalen Absorption) beobachtet, das Gadoliniumoxid zugeschrieben wurde : der Abstand dieser Linien entspricht der Quadrupolaufspaltung in Gadoliniumoxid, und unterhalb Heliumtemperatur, wo man bei Gd_2O_3 magnetische Hyperfeinaufspaltung findet, wurde das Dublett nicht mehr gefunden, da die Intensität zu sehr verteilt war. Bei der Anpassung des Transmissionintegrals an die Spektren ($T \geq 4.2 \text{ K}$) wurde das Oxid in Form von zwei Linien fester Position und Intensität berücksichtigt. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 6 angegeben, in der die Ergebnisse der besten Least Squares Fits für alle PrGd-Mössbauerspektren zusammengestellt sind.

Bei allen Proben lagen die Gd-Ionen als Gd^{3+} in der Matrix Praseodym vor, denn die Isomerieverschiebung aller Gd-Mössbauerspektren war klein gegenüber dem dreiwertigen Gd in der Quelle (+0.01 bis -0.02 mm/sec).

Alle Spektren zeigten eine Quadrupolaufspaltung mit $\frac{1}{4}E_Q \approx 0.35 \text{ mm/sec}$; dieser Aufspaltung entspricht ein elektrischer Feldgradient von $(2.5 \pm 1) \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$. Der beobachtete Feldgradient hing nur wenig von der Temperatur ab. Unterhalb 30 K war die Änderung mit der Temperatur bei allen Legierungen kleiner als 5%.

Der Winkel θ_1 der Hauptachse des Feldgradienten zur Beobachtungsrichtung war für die Gd-Kerne in den Legierungen nicht isotrop verteilt, sondern hatte eine Vorzugsrichtung parallel zur Beobachtungsrichtung. In Figur 22 sind zwei Spektren der Legierung PrGd(1.8%) gezeigt; das obere Spektrum zeigt reine Quadrupolaufspaltung, Die Asymmetrie des Spektrums wird durch die Vorzugsrichtung der Hauptachsen des Feldgradienten verursacht; für eine isotrope Verteilung der Achsen des Feldgradienten ist ein Spektrum mit Quadrupolaufspaltung bis auf die Asymmetrie vom Interferenzterm symmetrisch. Der Winkel θ_1 wurde bei den Mössbauerspektren, die nur Quadrupolaufspaltung zeigten, als freier Parameter in Fit variiert (vgl. Tabelle). Während sich für die drei Legierungen mit weniger als 4% Gd ein Winkel von 10° bis 20° ergab, ist das Ergebnis für die Legierung mit der höchsten Konzentration mit einer isotropen Verteilung der Richtungen der Feldgradientenachsen verträglich (dann ist $\langle \sin^2 \theta_1 \rangle = \frac{2}{3}$ und der Mittel-



Figur 22 Mössbauerspektren von PrGd(1.8%) ohne äußeres Feld. Das obere Spektrum zeigt reine Quadrupolaufspaltung. Außer dem Fit des Transmissionsintegrals an das Spektrum sind auch die vier Linien eingezeichnet, aus denen das Spektrum zusammengesetzt ist, um die Auflösung bei der Gd-Mössbauerspektroskopie zu zeigen. Beim unteren Spektrum bei 1.2 K wirkt derselbe Feldgradient und zusätzlich ein magnetisches Hyperfeinfeld von (19.7 ± 4) T senkrecht zur Achse des Feldgradienten auf alle Gd-Kerne. Das Spektrum besteht dann aus 24 Linien.

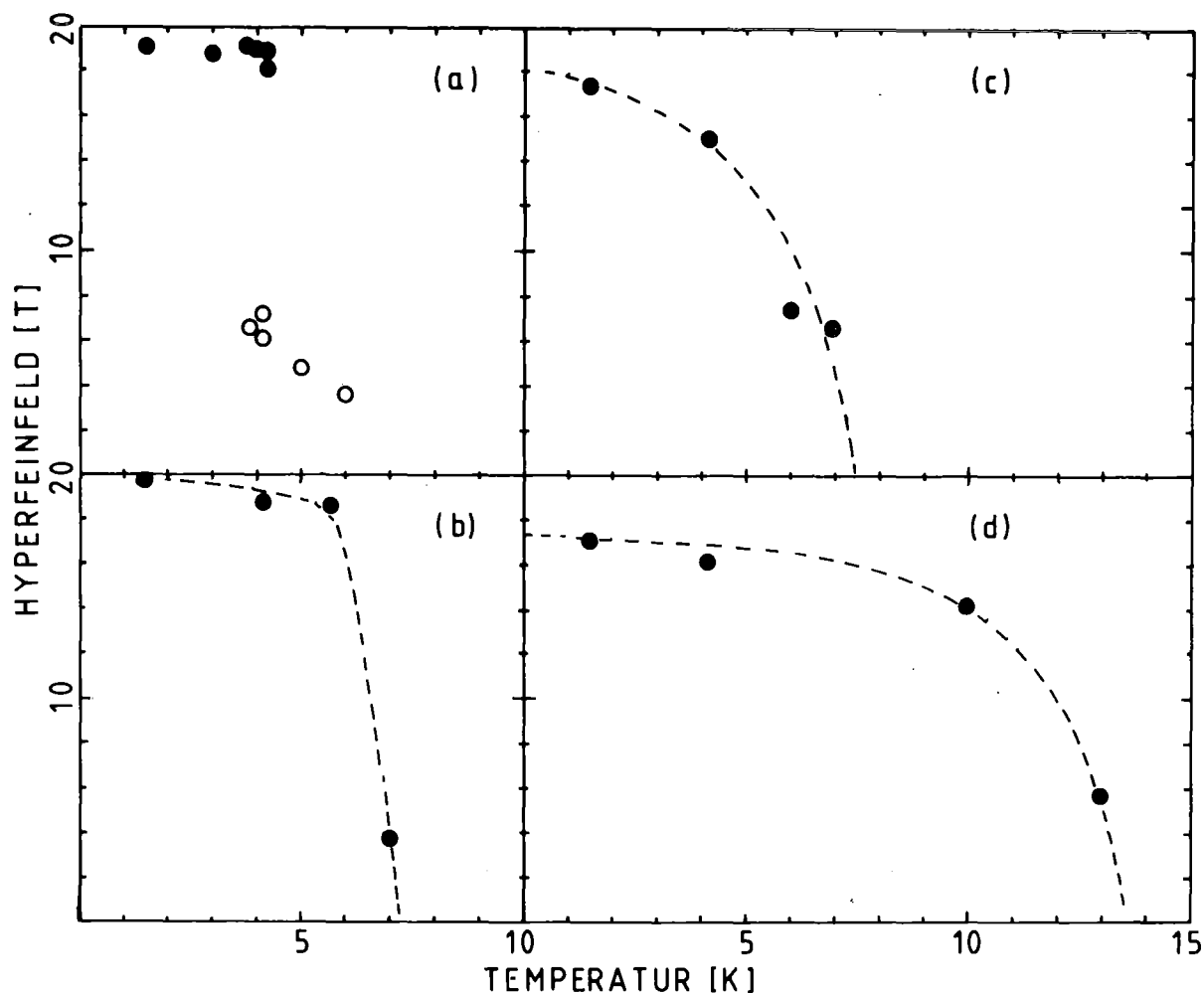
wert der Verteilung der Winkel θ_1 ist dann $\langle \theta_1 \rangle = 54.75^\circ$). Da für Gd der Feldgradient ausschließlich durch das Gitter erzeugt wird (vgl. Abschnitt 3.2) und die Achse des Kristallfelds in der dhcp-Struktur die c-Achse ist, ist der Winkel θ_1 der mittlere Winkel der c-Achsen in der Probe relativ zur Be-

Legierung	ermittelt bei T	Θ_1
PrGd(1%)	10 K	16(10)
PrGd(1.8%)	10 K	11(14)
PrGd(3.7%)	15 K	19(8)
PrGd(8.1%)	15 K	50(9)

obachtungsrichtung; in den ersten drei Proben sind die hexagonalen Basisebenen vorzugsweise parallel zur Probenebene orientiert.

Bei der tiefsten Temperatur von 1.2 K zeigten die Spektren aller PrGd-Legierungen zusätzlich zur Quadrupolaufspaltung auch magnetische Hyperfeinaufspaltung (vgl. Figur 22, unten). Der Winkel Θ_1 wurde bei den Spektren mit magnetischer Hyperfeinaufspaltung nicht variiert, sondern bei dem Wert festgehalten, der aus den Spektren mit reiner Quadrupolaufspaltung bei höheren Temperaturen ermittelt worden war. Wenn für Spektren mit magnetischer Hyperfeinaufspaltung der Winkel Θ zwischen der Hauptachse des Feldgradienten und dem Hyperfeinfeld im Fit variiert wurde, erhielt man stets $\Theta = 90^\circ$ als Ergebnis, d.h. die Momente der Gd-Ionen waren parallel zur hexagonalen Basisebene. Nachdem dieses Resultat bei einigen Spektren aller Legierungen erhalten worden war, wurde Θ bei den folgenden Fits bei diesem Wert festgehalten.

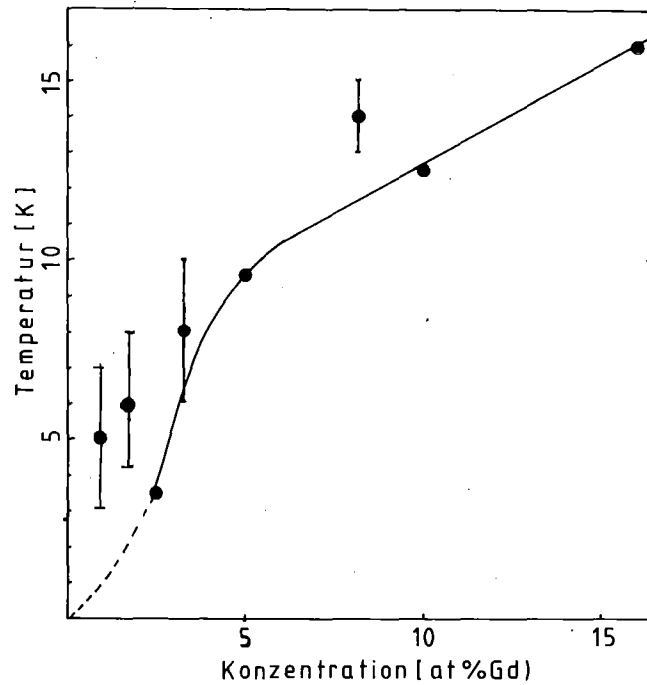
In Figur 23 ist die Änderung des Hyperfeinfelds mit der Temperatur für alle vier Legierungen gezeigt. Bei den beiden Legierungen mit 1% und 1.8% konnte die Temperatur, bei der die Hyperfeinaufspaltung verschwindet, nicht genau ermittelt werden. Bei der Legierung PrGd(1%) beispielsweise lieferte der Fit des Transmissionsintegrals für Spektren bei Temperaturen nahe 4.2 K ein Hyperfeinfeld mit einem ähnlich großen Wert wie bei 1.2 K, wenn als Anfangswert der Iteration ein großes Hyperfeinfeld gewählt wurde. Mit einem kleinen Feld als Anfangswert für den Least Squares Fit ergab sich aus denselben Spektren ein viel kleineres Hyperfeinfeld (~ 6 T, vgl. Figur 23a). Dies könnte dadurch verursacht sein, daß auch bei den PrGd-Legierungen mit kleiner Gd-Konzentration langsame elektronische Relaxation die Ursache der magnetischen Hyperfeinaufspaltung ist. Es wurde versucht, die Spektren in diesem Temperaturbereich wie bei PrEu mit einer Überlagerung einer Einzelinie und einer magnetisch aufgespaltenen Komponente anzupassen; die Auflösung der Gd-Mössbauerspektren ist aber nicht gut genug, um zwischen langsamer elektronischer Relaxation des Gd-Moments und statischer Ordnung der Gd-momente zu unterscheiden.



Figur 23 Die Änderung des Hyperfeinfelds mit der Temperatur bei den PrGd-Legierungen mit (a) 1.0 (b) 1.8 (c) 3.3 und (d) 8.1 at%Gd. Bei den Legierungen mit kleiner Gd-Konzentration konvergiert der Fit im Übergangsbereich gegen ein großes (ausgefüllte Punkte) bzw. kleines (offene Punkte) Hyperfeinfeld je nachdem, ob mit einem großen oder kleinen Anfangswert in der Iteration begonnen wurde.

In Figur 24 sind die Temperaturen T_{sp} , oberhalb der die magnetische Hyperfeinaufspaltung der Mössbauerspektren der PrGd-Legierungen verschwindet, mit den Positionen T_f der von Sarkissian /24/ ermittelten Suszeptibilitätsmaxima in PrGd verglichen. T_{sp} ist systematisch etwa 2 K größer als das entsprechende T_f , das von Sarkissian als Spinglas-Einfriertemperatur interpretiert wurde. Der Unterschied ist vermutlich durch die verschiedenen Meßfrequenzen verursacht (10^8 Hz bei der Mössbauerspektroskopie verglichen mit 320 Hz bei den Suszeptibilitätsmessungen von Sarkissian).

Mit der Legierung PrGd(1.8%) wurde auch in einem äußeren Feld von 6 T ein Mössbauerspektrum bei 1.2 K aufgenommen. Das effektive Feld ist mit 16.6 T deutlich kleiner als das Hyperfeinfeld ohne äußeres Feld (20 T). Auch hier wurde ein Winkel von 90° zwischen Symmetrieachse und effektivem



Figur 24 Vergleich der Temperaturen, oberhalb der die Hyperfeinaufspaltung der Mössbauerspektren verschwindet, mit den Positionen der Suszeptibilitätsmaxima nach Sarkissian /24/ (durchgezogene Verbindungslinie). Bei Gd-Konzentrationen $\leq 2\%$ wurde von Sarkissian kein Suszeptibilitätsmaximum mehr gefunden; die magnetische Hyperfeinaufspaltung in diesem Konzentrationsbereich kann durch langsame Relaxation des Gd-Moments verursacht sein.

Feld gefunden, d.h. das Moment von Gd bleibt auch in einem äußeren Feld von 6 T noch ungefähr senkrecht zum angelegten Feld ausgerichtet.

T	B	$\frac{1}{4}e^2qQ$	Θ_1	B_{hf}	δ	χ^2	
K	T	$\mu\text{m/sec}$	Grad	T	$\mu\text{m/sec}$		
PrGd(1%) Oxyd: Pos.: -0.87/1.77mm/sec I=0.00118, =0.66mm/sec							
1.5	-	350†	0 †	19.2(.4)	-14(6)	1.10	
3.0	-	350†	0 †	18.7(.4)	-9(6)	1.07	
3.6	-	350†	0 †	19.3(.4)	-7(8)	1.17	
3.9	-	350†	0 †	19.4(.5)	18(7)	0.90	1
3.9	-	350†	0 †	6.7(.4)	1(7)	1.04	2
4.2	-	350†	0 †	19.2(.5)	2(7)	1.18	1
4.2	-	350†	0 †	6.1(.3)	-13(7)	1.16	2
5	-	350†	0 †	4.9(.2)	-25(5)	1.37	
6	-	350†	0 †	3.7(.2)	-18(6)	1.06	
10	-	355(4)	16(10)	-	16(10)	0.85	
PrGd(1.8%) Oxyd: -							
1.5	-	350†	0 †	19.7(.4)	6(6)	1.03	3
4.2	-	350†	0 †	18.8(.4)	4(5)	0.94	3
5.6	-	350†	0 †	18.7(.4)	-6(6)	1.10	
7	-	350†	0 †	3.6(.3)	-21(5)	1.14	
10	-	352(4)	11(14)	-	11(14)	1.11	
30	-	334(6)	0	-	-25(7)	1.13	
1.2	6	350†	0 †	16.6(.4)	0(4)	0.99	3
PrGd(3.7%) Oxyd: Pos.: -0.7/1.66mm/sec I=0.0045, =1.3mm/sec							
1.5	-	350†	20 †	17.3(0.3)	12(3)	1.05	
4.2	-	350†	20 †	15.0(0.3)	-12(4)	1.03	
6	-	350†	20 †	7.2(0.2)	-16(4)	1.20	
7	-	350†	20 †	6.6(0.2)	-7(3)	1.12	
10	-	344(2)	23(5)	-	-12(3)	0.98	
15	-	342(3)	19(8)	-	-5(4)	1.09	
30	-	329(4)	20(9)	-	-11(5)	1.08	
PrGd(8.1%) Oxyd: Pos.: -0.8/1.85mm/sec I=0.0065, =2.0mm/sec							
1.5	-	350†	is	17.1(0.4)	11(8)	0.81	
4.2	-	350†	is	16.1(0.4)	47(8)	0.83	
10	-	350†	is	14.1(0.4)	-4(6)	0.97	
13	-	350†	is	5.7(0.4)	-16(9)	1.00	
15	-	326(6)	50(9)	-	-1(7)	0.88	
20	-	346(5)	45(7)	-	15(5)	0.86	
30	-	345(6)	39(9)	-	7(7)	0.93	

Tabelle 6 Die Ergebnisse der Least Squares Fits für die Mössbauerspektren von PrGd. Bei allen Fits wurde die Linienbreite im Absorber bei $\Gamma=0.25$ mm/sec festgehalten. Position, Intensität und Breite der Oxydlinien sind über der Tabelle der entsprechenden Legierung angegeben. Abkürzungen: is - isotrope Winkelverteilung † - Parameter wurde nicht variiert letzte Spalte: 1 - großer bzw. 2 - kleiner Anfangswert für das Hyperfein-
feld 3 - Θ wurde variiert und ergab sich zu 90° .

7. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

7.1 DER KRISTALLFELDPARAMETER B_2^0

Aus der Quadrupolaufspaltung der Mössbauerspektren von PrGd ergab sich ein Feldgradient $V_{zz} = 2.6 \cdot 10^{17} \text{ V/cm}^2$, der auf alle Gd-Kerne in der Praseodym-Matrix wirkt. Da es keinen Beitrag der 4f-Schale von Gd zum Feldgradienten gibt, kann aus diesem Feldgradienten der Kristallfeldparameter B_2^0 in Praseodym bestimmt werden.

Der von den Gitterladungen in Pr erzeugte Feldgradient wirkt nicht direkt auf den Kern von Gd, sondern wird durch die Elektronenhülle des Gd-Ions abgeschirmt bzw. in diesem Falle verstärkt (antishielding). Dies wird durch einen Korrekturfaktor, die Sternheimer-Korrektur, berücksichtigt

$$(7.1) \quad V_{zz}^{\text{Kern}} = (1 - \gamma_\infty) V_{zz}.$$

Mit der Sternheimer-Korrektur kann aus dem Meßwert V_{zz}^{Kern} der Feldgradient V_{zz} in Praseodym berechnet werden. Nach Berücksichtigung der Abschirmung durch die Elektronen der Pr-Hülle außerhalb der 4f-Schale erhält man den Feldgradienten, der auf die 4f-Elektronen von Pr wirkt:

$$(7.2) \quad V_{zz}^{4f} = (1 - \sigma_2) V_{zz}.$$

Dieser Feldgradient ist äquivalent dem Term $\sim O_2^0$ in der Entwicklung des Kristallfelds nach den Multipolen der 4f-Elektronen (siehe Anhang 1); durch Vergleich ergibt sich

$$(7.3) \quad B_2^0 = \frac{-\alpha_J}{4} \langle r^2 \rangle_{4f}^{\text{Pr}} e V_{zz}^{4f} = \frac{-\alpha_J}{4} \langle r^2 \rangle_{4f}^{\text{Pr}} \frac{(1-\sigma_2)}{(1-\gamma_\infty)} V_{zz}^{\text{Kern}} e.$$

Für Praseodym ist $\alpha_J = -2.1 \cdot 10^{-2} / 42/$ und $\langle r^2 \rangle = 1.068 a_0^2$; mit dem Wert 200 für das Verhältnis $(1-\gamma_\infty)/(1-\sigma_2) / 39/$ ergibt sich der Kristallfeldparameter B_2^0 zu

$$(7.4) \quad B_2^0 = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ eV} = 2.4 \text{ K}.$$

Der Wert für den Faktor $(1-\sigma_2)/(1-\gamma_\infty)$ ist allerdings noch umstritten /41/.

Das Ergebnis für B_2^0 liegt nahe bei dem Wert $B_2^0 = 2.2 \text{ K}$ für die hexagonalen Gitterplätze in Pr, der durch einen Fit der Kristallfeldparameter an die Dispersionsrelationen der Excitonen gewonnen wurde /16/. Bei dieser Anpassung wurde willkürlich nur für die hexagonalen Gitterplätze ein Parameter B_2^0 zu-

gelassen. Der Term $B_2^0 O_2^0$ im Hamiltonoperator der Kristallfeldwechselwirkung wird durch die durch das nichtideale Achsenverhältnis $\frac{c}{2a}$ bedingte Störung der Symmetrie der Gitterplätze notwendig; außer einer Vereinfachung der Rechnung gibt es keinen Grund, einen solchen Term nur für die hexagonale Gitterposition zu berücksichtigen. In erster Näherung erwartet man eher, daß die Parameter B_2^0 für beide Gitterplätze vergleichbar groß sind.

Der Feldgradient, der auf die Gd-Kerne wirkt, ist für beide Gitterlagen in Praseodym gleich groß; dies bedeutet, daß die daraus ermittelten Kristallfeldparameter für die hexagonalen und kubischen Gitterplätze gleich groß sind oder - bei Berücksichtigung der Auflösung bei der Mößbauerspektroskopie - sich höchstens um einige Prozent unterscheiden.

Der Absolutwert des Kristallfeldparameters B_2^0 kann an der Verunreinigung Gd in Pr allerdings gegenüber dem reinen Pr etwas verändert worden sein:

- (1) Zwar sollten die lokalen Verzerrungen durch das Legieren mit Gd klein sein, da das Gd-Ion einen nur wenig kleineren Durchmesser als Pr hat und die Gitterparameter der dhcp-Struktur bis zu 30% Gd nur wenig verändert werden /35/. In Pr gibt es aber eine starke magnetoelastische Kopplung zwischen Kristallfeld und Gitterverzerrungen in der hexagonalen Basisebene; dabei ist die Abhängigkeit des Kristallfelds von Gitterverzerrungen der dominante Mechanismus /43/. Die lokalen Verzerrungen um ein Gd-Ion können auch deshalb anders sein als in Pr, weil Gd als kugelförmiges Ion nicht an magnetostriktiven Prozessen teilnimmt.
- (2) In Praseodym gibt es eine anisotrope Zwei-Ionen-Kopplung /16/; diese ist verschieden für beide Gitterlagen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich diese verschiedene Anisotropie auch im Beitrag der anisotropen 4f-Leitungselektronenkopplung zur Einionenwechselwirkung zeigt. Diese Kopplungen führen zu einer Änderung der Leitungselektronenverteilung und über diese zu einer für beide Gitterplätze verschiedenen Modifikation von B_2^0 . Das wird bei einer Messung von B_2^0 mit der Sonde Gd nicht erfaßt, da das Gd-Ion als S-Zustand nur an den isotropen Teil der RKKY-Wechselwirkung koppelt und es dann diese Beiträge nicht gibt.

Herrn Professor Jensen, der mich auf diese Probleme hingewiesen hat, möchte ich für seine wertvollen Kommentare bezüglich der Kristallfeldparameter in Pr danken.

7.2 VERGLEICH DER MAGNETISIERUNG DER LEGIERUNGEN MIT REINEM PRASEODYM

Die Kenntnis der Probentextur ist bei der Interpretation der Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen wichtig, da die Suszeptibilität des Wirtsmetalls Praseodym stark anisotrop ist. In Anhang 3 sind die mit den verschiedenen experimentellen Methoden gewonnenen Informationen über die Probentextur zusammengefaßt.

Zum Vergleich der Magnetisierung der Legierungen mit der von reinem Praseodym wurde die Magnetisierungsdifferenz

$$(7.5) \quad \Delta M = M_{\text{Legierung}} - c_{\text{Pr}} \cdot M_{\text{Pr}} \quad (c_{\text{Pr}} = \text{Konzentration von Pr in der Legierung})$$

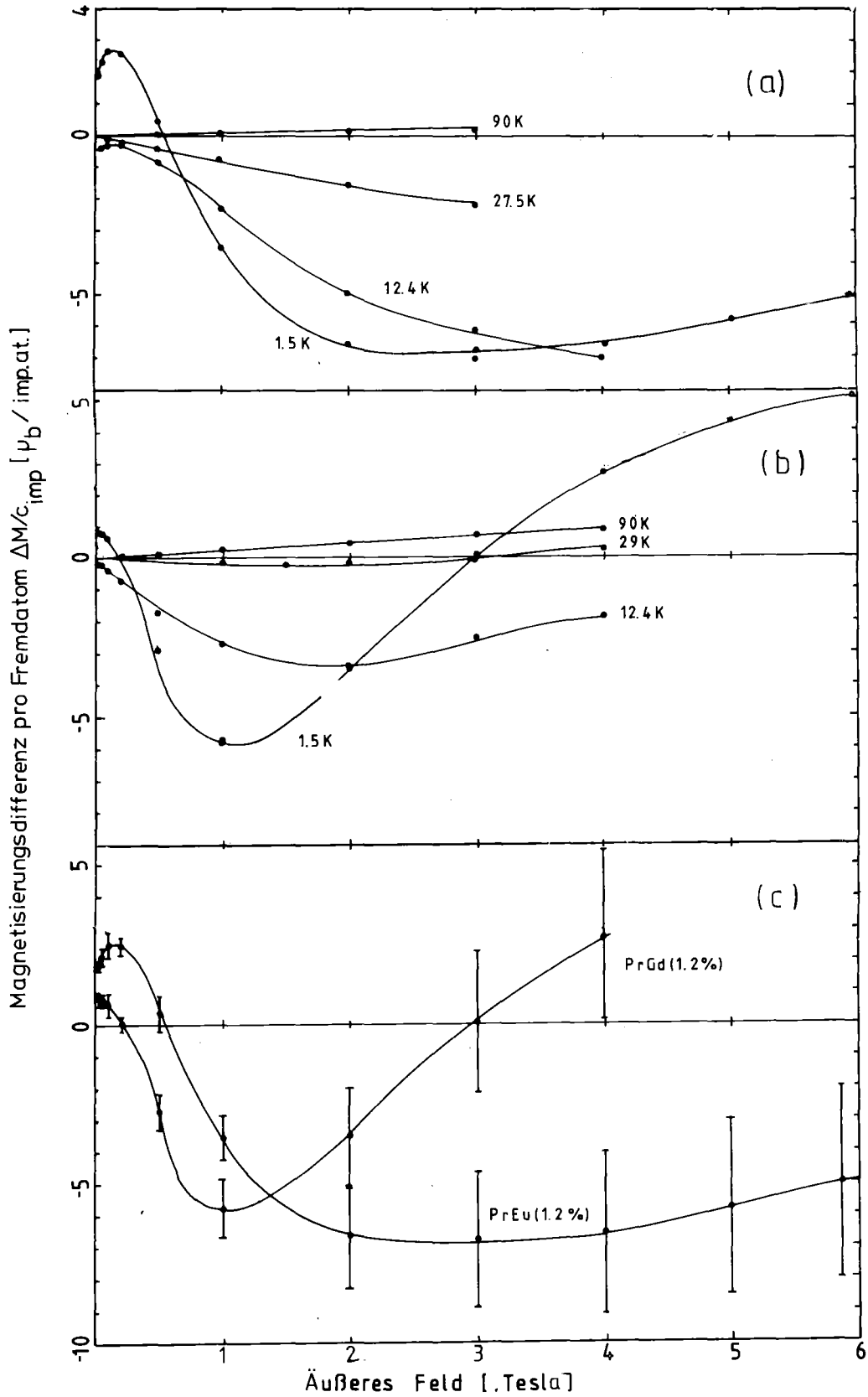
gebildet. ΔM ist der Beitrag der Verunreinigungen zur Magnetisierung der Legierung inklusive der von ihnen in der Pr-Matrix induzierten Polarisation.

Die Feldabhängigkeit von ΔM ist für alle untersuchten Legierungen qualitativ gleich, wie in Figur 25 für PrEu(1.2%) und PrGd(1%) gezeigt wird:

- (a) Bei tiefen Temperaturen (≤ 10 K) ist ΔM positiv in kleinen Feldern, fällt dann für Felder im Bereich 0.5 bis 1 T schnell auf einen Wert von -5 bis $-7 \mu_B$ pro Fremdatom ab. Bei den Gd-Legierungen nimmt der Betrag von ΔM oberhalb 2T wieder ab; bei den höchsten angelegten Feldern ist ΔM wieder positiv. Für PrEu bleibt ΔM konstant nahe dem Wert $-6\mu_B/\text{Fremdatom}$ bis zu viel höheren Feldern, und erst zwischen 4 und 6 T wird für ΔM eine Tendenz hin zu positiven Werten erkennbar.
- (b) Bei mittleren Temperaturen (~ 10 bis 30 K bei PrGd, bis ~ 50 K bei PrEu) ist ΔM für alle Felder negativ, und der Wert von ΔM nimmt mit zunehmender Temperatur ab.
- (c) Bei noch höheren Temperaturen ist ΔM positiv und dem angelegten Feld proportional; in diesem Temperaturbereich wurde das effektive Moment der Verunreinigung aus der Suszeptibilität bestimmt.

Bei den PrGd-Legierungen findet man das entsprechende Verhalten bei jeweils kleineren Feldern und Temperaturen:

Der Bereich, in dem ΔM bei kleinen Feldern und tiefen Temperaturen einen positiven Wert hat, ist bei PrEu etwa doppelt so groß wie bei PrGd; bei PrGd ist ΔM in diesem Bereich auch kleiner, und die Temperatur, oberhalb der es diesen Bereich nicht mehr gibt, ist mit 7 K niedriger als bei PrEu (~ 12 K). Extrapoliert man den Verlauf von ΔM für PrEu bei tiefen Temperaturen zu höheren angelegten Feldern, kann man abschätzen, daß das Feld B_{FL} , bei dem ΔM das Vorzeichen wechselt, etwa zwei- bis dreimal größer ist als bei PrGd, wo



Figur 25 Die Magnetisierungsdifferenz $\Delta M = M_{Leg} - c_{Pr} M_{Pr}$ bei verschiedenen Temperaturen für (a) PrEu(1.2%) und (b) PrGd(1.2%). Die Verbindungslinien zwischen den Punkten sind nur als Hilfe für den Betrachter gedacht. Die Fehler der Werte von ΔM infolge der Meßfehler der beiden Magnetisierungskurven sind separat in (c) für die beiden Legierungen bei der tiefsten Temperatur gezeigt.

ΔM oberhalb 3 bis 4 T wieder positiv ist.

Obwohl die Fortpflanzung der Fehler der Magnetisierungsmessungen für ΔM (als Differenz zweier vergleichbar großer Werte) zu großen Fehlerbalken führt, ist die Kurvenform von ΔM bei tiefen Temperaturen signifikant. In Figur 25c sind die Fehler für ΔM bei der tiefsten Temperatur gezeigt. Entsprechend der Fehler für ΔM kann auch B_{FL} nur bis auf etwa 0.5 T (bei PrGd') bestimmt werden.

Die Absolutwerte von ΔM müssen mit Vorsicht verwendet werden, da die Textur der Proben nicht präzise bekannt ist. Durch unterschiedliche Textur von Legierung und Pr-Probe wird der Kurvenverlauf von ΔM in seiner Form nicht geändert. Im wesentlichen wird hierdurch ΔM bei großen Feldern zu größeren oder kleineren Werten verschoben; entsprechend schneidet ΔM die Feldachse bei einem größeren bzw. kleineren Wert für B_{FL} , je nachdem ob die Textur der Pr-Probe kleiner oder größer ist als die der Legierung. Die Konsistenz der Magnetisierungsdaten zusammen mit der Tatsache, daß sich für alle Proben mit geringer Konzentration von Gd oder Eu um $-7\mu_B$ als Maximalwert für ΔM im Bereich mittlerer Felder ergibt, spricht aber dafür, daß die Texturunterschiede und ihr Einfluß auf ΔM klein sind.

Die Magnetisierungsdifferenz ΔM ist für alle Legierungen für einen großen Feldbereich negativ. Da ein äußeres Feld in Praseodym keine Momente mit einer Komponente antiparallel zum Feld induzieren kann, muß diese negative Differenz darauf zurückgeführt werden, daß das Moment der Verunreinigung oder die von ihm verursachte Polarisation antiparallel zum angelegten Feld ist. Dies ist nur möglich, wenn die Austauschkopplung zwischen der Verunreinigung und Pr insgesamt negativ ist. Da in Pr das Spinnmoment antiparallel zum dominanten Gesamtmoment ist und deshalb der Vorfaktor der indirekten Austauschwechselwirkung $(g_{Pr} - 1) = (0.8 - 1) = -0.2$ negativ ist, hat eine ferromagnetische Kopplung J_{PrGd} genau diesen Effekt.

Um die Ergebnisse, die für ΔM erhalten wurden, zu verstehen und um ein mikroskopisches Bild für die Polarisation um eine magnetische Verunreinigung in Praseodym zu erhalten, wurde mit einer selbstkonsistenten Rechnung die Magnetisierung auf den Pr-Plätzen in der Nähe einer Verunreinigung unter dem konkurrierenden Einfluß von Kristallfeld, Austauschwechselwirkung (in Molekularfeldnäherung) und äußerem Feld berechnet; die Ergebnisse sind im nächsten Abschnitt zusammengefaßt.

7.3 DWARF MOMENTS IN PRASEODYM

Die räumliche Verteilung der magnetischen Polarisation in einem Gitter mit Ionen, bei denen der Grundzustand der Kristallfeldwechselwirkung ein Singlet ist, wurde bereits von einigen Autoren berechnet /10//44/. Es wurde eine große und weitreichende Polarisation gefunden, wenn sich die Austauschwechselwirkung dem kritischen Wert nähert. Bei diesen Rechnungen wurde zum Teil mit besseren Näherungen für die Wechselwirkung als der Molekularfeldnäherung gearbeitet (selbstkonsistente RPA). Andererseits wurde nur ein einfach kubisches Gitter behandelt, für die Kristallfeldzustände der Ionen nur das Singlet-Singlet-Modell verwendet und stets von einer insgesamt ferromagnetischen Kopplung des Fremdatoms mit seinen Nachbarn ausgegangen.

Deshalb konnten diese Ergebnisse zum Vergleich mit dem experimentell gefundenen Verhalten der Legierungen nicht verwendet werden. Stattdessen wurden eine eigene Computersimulation durchgeführt, bei der die räumliche Verteilung der Magnetisierung um ein magnetisches Fremdatom in Praseodym bei Verwendung einer realistischen Beschreibung des Wirtsmetalls Pr selbstkonsistent berechnet wurde; dabei wurde eine negative Kopplung des Moments des Fremdatoms mit seinen Nachbarn zugelassen.

Bei diesen Rechnungen wurde für das Wirtsgitter Praseodym und für die magnetische Verunreinigung mit folgenden Ansätzen und Näherungen gearbeitet:

- (1) Es wurde eine einzelne magnetische Verunreinigung mit Spin $\frac{7}{2}$ in Praseodym betrachtet. Im folgenden wird dieses Fremdatom oft stellvertretend als Gd bezeichnet. Da die lokale Umgebung des Fremdatoms auf den beiden Gitterpositionen in Pr verschieden ist, wurden beide Fälle getrennt behandelt. Beim späteren Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen wurden die Resultate beider Gitterlagen gemittelt.
- (2) Das Praseodym-Wirtsgitter wurde durch Ionen mit $J=4$ beschrieben, auf die entsprechend der Gitterlage ein hexagonales oder kubisches Kristallfeld wirkt. Für die Kristallfeldparameter wurden die Literaturwerte von Houmann et al./16/ übernommen (siehe (2.11) und (2.12)). Diese Parameter wurden im Sinne von effektiven Parametern verwendet, denn sie wurden unter der Voraussetzung $B_2^0(\text{cub})=0$ erhalten, beschreiben aber das magnetische Verhalten von Praseodym bei tiefen Temperaturen gut. Die Matrixelemente der Tesseraleen Kugelfunktionen O_1^k in der Kristallfeldwechselwirkung wurden aus Hutchings/45/ übernommen.
- (3) Es wurde ein äußeres Feld B_{ext} in einer frei wählbaren Richtung angelegt; die Richtung des Felds wird beschrieben durch die Winkel θ zur z-Achse und ϕ zur x-Achse innerhalb der hexagonalen Basisebene.

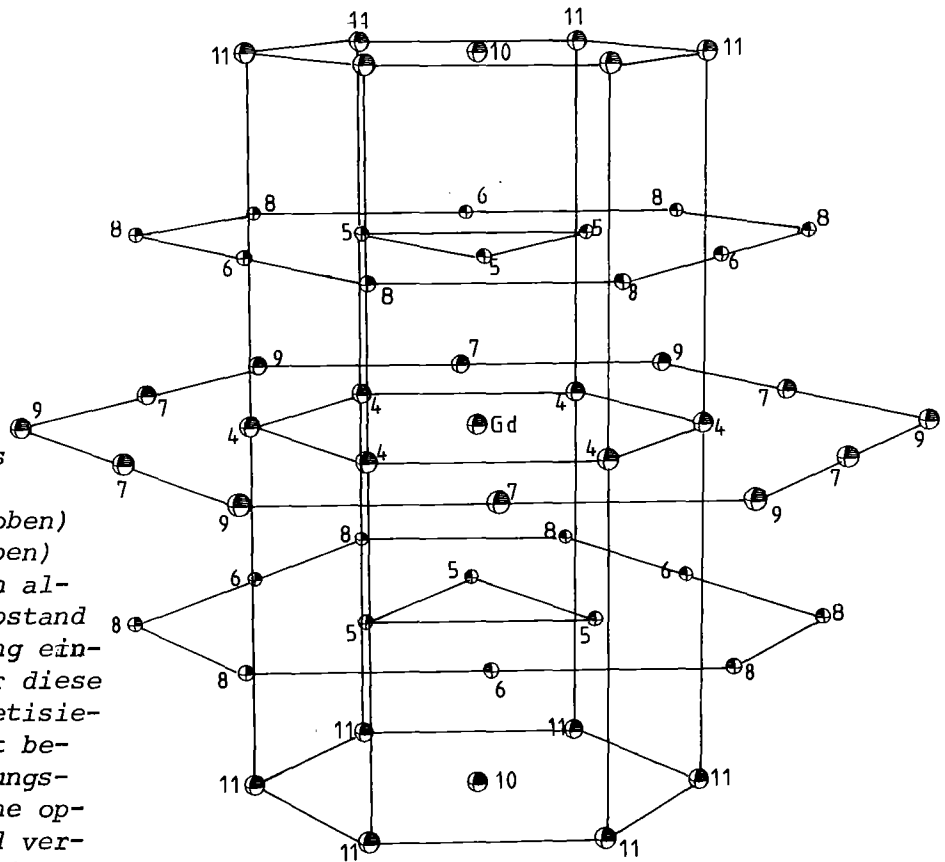
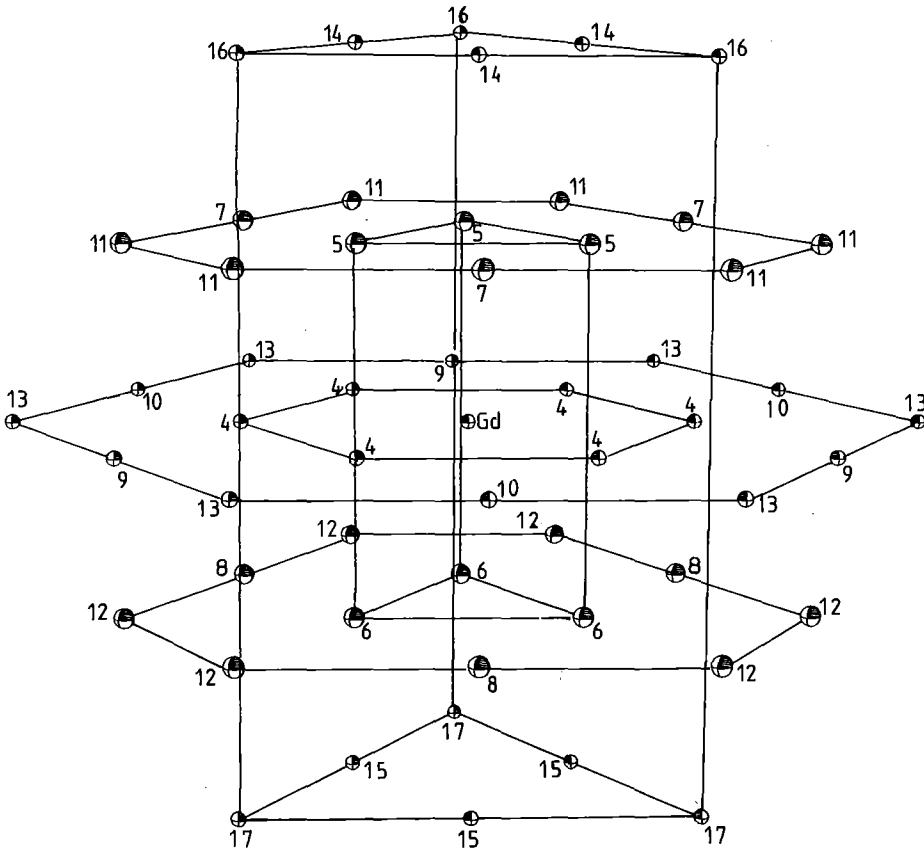
- (4) Die Wechselwirkung des Fremdatoms mit seinen Nachbarn und die der Pr-Ionen untereinander wurde in der Molekularfeldnäherung behandelt. Da die Rechnungen nur bei $T=0$ durchgeführt werden sollten, kann erwartet werden, daß diese Näherung die Wechselwirkungen recht gut beschreibt. Im Molekularfeld wurde nur der Beitrag der nächsten Nachbarn berücksichtigt (vgl. auch (2.8)).

$$(7.6) \quad H_{MF}^{\text{hex(cub)}} = H_{CF}^{\text{hex(cub)}} - g\mu_B \vec{B}_{MF}^{\text{hex(cub)}} \cdot \vec{J}$$

$$(7.7) \quad \vec{B}_{MF} = (\vec{B}_{\text{ext}} + (g_{Pr}-1)/g\mu_B \sum_{\text{nächste Nachbarn}} (g_i-1) J_i \langle \vec{J}_i \rangle)$$

Für die Wechselwirkung der Pr-Ionen untereinander wurden entsprechend der Gitterlagen die drei Austauschkonstanten $J_i = J_{hh}$, J_{cc} und J_{hc} verwendet, deren Werte ebenfalls von Houmann übernommen wurden. Für Gd kommt man mit einer Austauschkonstanten $J_i = J_{PrGd}$ aus, da Gd als kugelsymmetrisches Ion nur an den isotropen Teil der RKKY-Wechselwirkung koppelt. Diese Austauschkonstante wurde in den Rechnungen als freier Parameter verändert. Infolge der beteiligten Landé'schen g-Faktoren $g_{Pr}=0.8$ und $g_{Gd}=2$ entspricht ein positiver Wert von J_{PrGd} einer insgesamt anti-ferromagnetischen Kopplung zwischen Gd und Pr.

- (5) Da die Ergebnisse der Rechnungen mit den experimentellen Ergebnisse bei tiefen Temperaturen ($\lesssim 4$ K) verglichen werden sollten, wurde die Näherung $T=0$ benutzt. Für Praseodym bedeutet das, daß das magnetische Moment aus dem Erwartungswert der Drehimpulsoperatoren im Grundzustand von H_{MF} berechnet wird und Beiträge höherer Zustände vernachlässigt werden; die ersten angeregten Zustände liegen für beide Gitterplätze mindestens 15 K über dem Grundzustand. Die in dieser Näherung erhaltenen Ergebnisse sind auch nur gültig, wenn die beteiligten Molekularfelder groß sind gegenüber einigen K Temperatur (> 1 T). Das Gd-Moment ist bei $T=0$ selbst bei kleinen Wechselwirkungen voll gesättigt ($|J_z| = 7/2$). Da die Magnetisierung von Praseodym anisotrop ist, ist die durch das angelegte Feld in Praseodym erzeugte Magnetisierung nur für spezielle Richtungen parallel zum angelegten Feld; die Wechselwirkung mit dem Gd-Moment führt im allgemeinen zu einer Einstellung des Gd-Moments, die nicht parallel dem angelegten Feld ist (im Bild der Molekularfeldnäherung bedeutet dies, daß das Molekularfeld und das äußere Feld nicht kollinear sind). Für die Richtung des Moments bzw. des Molekularfelds relativ zum angelegten Feld gibt es die beiden Möglichkeiten, daß sie entweder einen spitzen oder einen stumpfen Winkel ein-



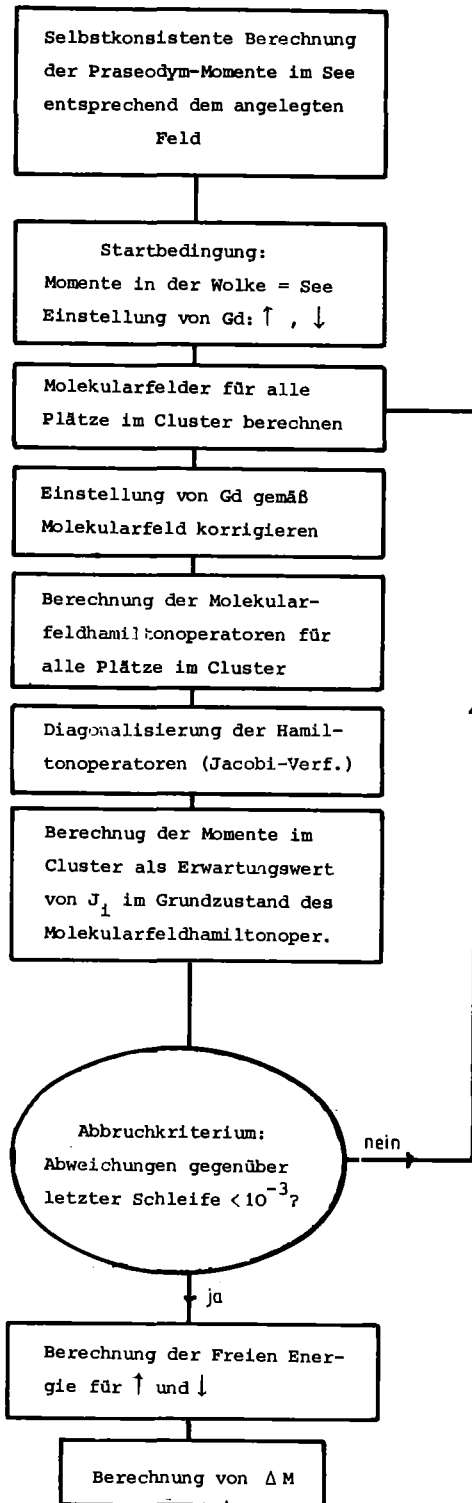
Figur 26 Die Umgebung eines Fremdatoms in der dhcp-Struktur für die hexagonale (oben) und die kubische (neben) Gitterlage. Es wurden alle Atome mit einem Abstand $\leq 2a$ zur Verunreinigung eingezeichnet; genau für diese Atome wurde die Magnetisierung selbstkonsistent berechnet. Die Verbindungslinien sollen nur eine optische Hilfe sein und verbinden insbesondere nicht Atome gleichen Abstands. Die Numerierung der Atome entspricht Tabelle 7.

Struktur der Wolke - Gd auf der hexagonalen Gitterlage																		
Pr-Wirt				Plätze in der Wolke														
Schale Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
A-B-Ebene				0	1	-1	1	-1	0	0	1	-1	0	2	-2	2	-2	
Typ	H	C+	C-	H	C+	C-	C+	C-	H	H	C+	C-	H	H	H	H	H	
Typ-Index	0	1	-1	0	1	-1	1	-1	0	0	1	-1	0	0	0	0	0	
Anzahl				6	3	3	3	3	3	3	6	6	6	3	3	3	3	
Schale/Typ		Konfiguration der nächsten Nachbarn																
-	Gd			1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
1	H	6	6	6	0	0	0	2	2	2	2	2	2	3	2	2	4	4
2	C+	3	6	0	0	0	0	2	0	1	2	3	0	2	0	3	0	3
3	C-	3	0	6	0	0	0	0	2	1	2	0	3	2	3	0	3	0
4	H				2	2	2	2	2	2	1	1	1	0	0	0	0	
5	C+				1	2	0	2	0	0	0	1	0	0	2	0	1	0
6	C-				1	0	2	0	2	0	0	0	1	0	0	2	0	1
7	C+				1	2	0	0	0	0	1	1	0	0	1	0	0	0
8	C-				1	0	2	0	0	0	1	0	1	0	0	1	0	0
9	H				1	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0
10	H				1	0	0	1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
11	C+				1	2	0	2	0	2	0	1	0	1	0	0	2	0
12	C-				1	0	2	0	2	2	0	0	1	1	0	0	0	2
13	H				1	0	0	0	0	2	2	1	1	0	0	0	0	0
14	H				0	2	0	1	0	0	0	0	0	0	2	0	2	0
15	H				0	0	2	0	1	0	0	0	0	0	0	2	0	2
16	H				0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	2	0	0	0
17	H				0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	2	0	0
Gd auf der kubischen Gitterlage																		
Schale Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11							
A-B-Ebene				0	1	1	0	1	0	2	2							
Typ	H	C+	C-	C+	H	H	C+	H	C+	C-	C-							
Typ-Index	0	1	-1	1	0	0	1	0	1	-1	-1							
Anzahl				6	6	6	6	12	6	2	12							
Schale/Typ		Konfiguration der nächsten Nachbarn																
-	Gd				1	1	0	0	0	0	0							
1	H	6	6	6	0	0	2	3	3	4	3	3						
2	C+	3	6	0	0	0	0	2	0	3	0	0						
3	C-	3	0	6	0	0	1	0	2	0	0	3						
4	C+				2	2	2	2	1	1	0	0						
5	H				2	2	2	0	1	0	3	1						
6	H				2	2	0	1	1	0	0	1						
7	C+				2	0	1	0	1	2	0	0						
8	H				2	2	2	2	1	2	0	1						
9	C+				1	0	0	2	1	0	0	0						
10	C-				0	1	0	0	0	0	0	1						
11	C-				0	2	2	0	1	0	6	2						

Tabelle 7 Struktur der Nachbarschaft eines Gd-Atoms in der dhcp-Struktur für die hexagonale (oben) bzw. kubische (unten) Gitterlage des Gd-Atoms. Die Nachbarn sind von 3 bis 11 (bzw. 17) durchnummeriert, Nr. 1 bis 3 sind die Atome im Pr-See. H bzw. C bedeutet hexagonale oder kubische Ebene. Zu den beiden Typen kubischer Atome siehe Anhang 2.

schließen. Die erste Situation wird im folgenden mit $J_{\text{Gd}} = +\frac{7}{2}$ bzw. \uparrow , die andere mit $J_{\text{Gd}} = -\frac{7}{2}$ bzw. \downarrow , gekennzeichnet. Für beide Fälle wird die Polarisation in der Umgebung getrennt berechnet.

- (6) In einer Umgebung um die Verunreinigung, die kurz Wolke genannt wird, stellte sich die Größe des Pr-Moments entsprechend dem Molekularfeld der Nachbarn ein. Außerhalb dieser Wolke wurde das Moment beim Wert für den jeweiligen Gitterplatz in reinem Praseodym im entsprechenden äußeren Feld festgehalten, d.h. die Ausbreitung der durch die Verunreinigung erzeugten magnetischen Polarisation wird auf das Gebiet der Wolke begrenzt. Die äußere Region wird im folgenden als See bezeichnet. Die Wolke wurde so groß gewählt, daß die nächsten Nachbarn der Verunreinigung ebenfalls nur Nachbarn innerhalb der Wolke haben; dies entspricht einer kugelförmigen Umgebung, in der alle Atome mit einem Abstand von höchstens zwei Gitterkonstanten a enthalten sind. Die Wolken für ein Gd-Atom auf der hexagonalen und auf der kubischen Gitterposition sind verschieden; in Tabelle 7a und 7b sind alle zu den Wolken gehörenden Atomlagen mit ihrer jeweiligen Umgebungskonfiguration zusammengestellt. In Figur 26 sind die beiden Umgebungen räumlich dargestellt. Die Anzahl der Atome in der Wolke für ein Fremdatom auf einer kubischen Gitterposition ist mit 56 Atomen etwas größer als für die hexagonale Lage (54).
- (7) Das Pr-Moment wurde für alle Gitterplätze selbstkonsistent berechnet. Dazu wurde durch numerisches diagonalisieren von H_{MF} für das entsprechende Ion der Grundzustand berechnet; die aus dem Grundzustand erhaltenen Momente wurden im nächsten Iterationsschritt bei der Berechnung des Molekularfelds verwendet. Diese Selbstkonsistenziteration wurde solange durchgeführt, bis sich alle Momente in zwei aufeinanderfolgenden Schritten um weniger als ein Promille unterschieden. Figur 27 zeigt ein vereinfachtes Flußdiagramm für die Iterationsschleife zur Berechnung der Polarisationswolke. Zuerst wurden entsprechend dem äußeren Feld selbstkonsistent die Momente im See, also für Praseodym ohne Verunreinigung, bestimmt. Als Startbedingung für die Selbstkonsistenziteration der Wolke wurde für den Gd-Spin eine der beiden Einstellungen $+7/2$ oder $-7/2$ relativ zum angelegten Feld gewählt; für die Momente in der Wolke wurde als Startwert der der Gitterlage entsprechende Wert aus dem See übernommen. Die Iterationsschleife wurde bis zur Selbstkonsistenz durchlaufen; dabei wurde jedesmal die Einstellung des Gd-Moments entsprechend der Richtung des zugehörigen Molekularfelds korrigiert.



Figur 27 Iterationsschleife zur selbstkonsistenten Berechnung der räumlichen Verteilung der Momente in der Polarisationswolke um ein magnetisches Fremdatom.

Nach Beendigung der Selbstkonsistenziteration wurde durch Summation über die Momente das Gesamtmoment der Wolke

$$\vec{M}_{\text{Wolke}} = \sum_{\text{Wolke}} \vec{M}_{\text{Pr}}$$

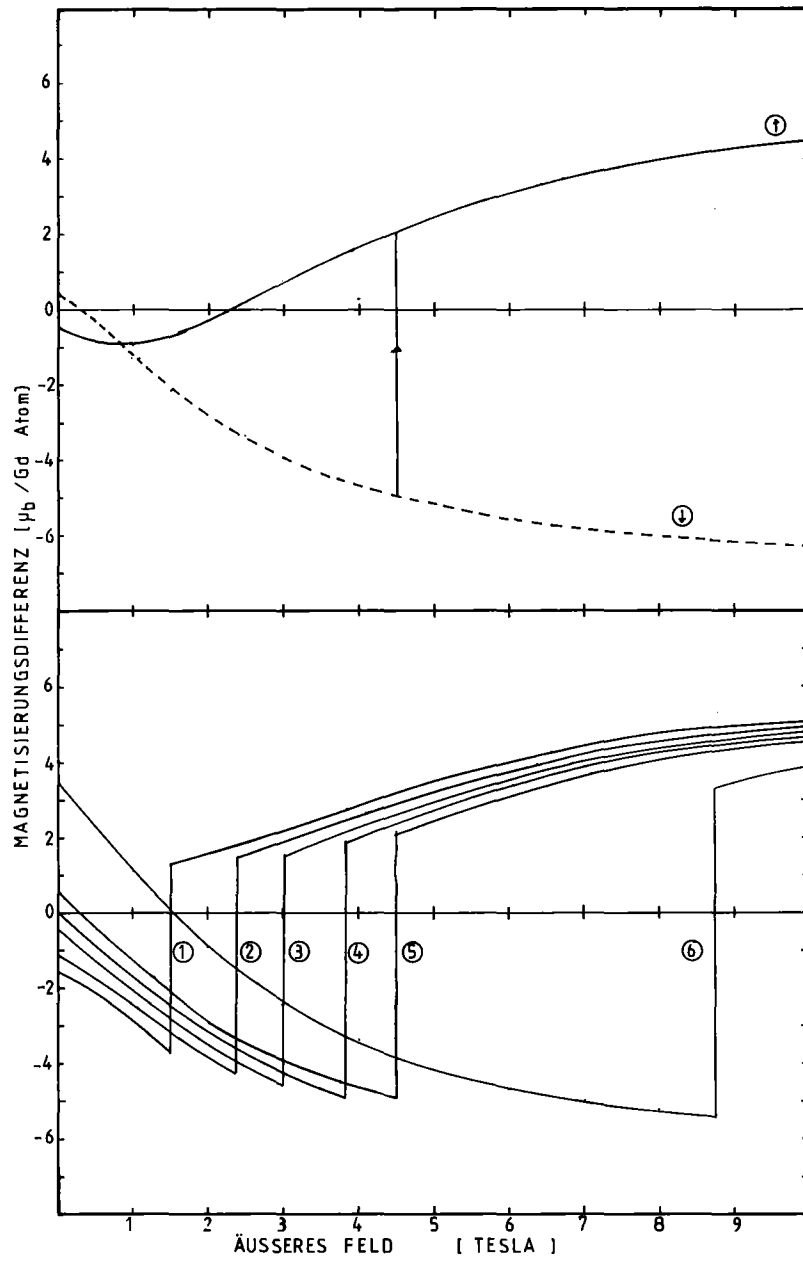
gebildet; zum Vergleich mit der experimentell bestimmten Magnetisierungsdifferenz ΔM^{exp} mußte vom Gesamtmoment $\vec{M}_{\text{Gd}} + \vec{M}_{\text{Wolke}}$ die Magnetisierung \vec{M}_{See} abgezogen werden, die an den Atomen der Wolke durch das angelegte Feld induziert worden wäre, wenn das magnetische Fremdatom nicht vorhanden gewesen wäre:

$$(7.6) \quad \Delta M^{\text{calc}} = \vec{M}_{\text{Gd}} + \vec{M}_{\text{Wolke}} - \vec{M}_{\text{See}}$$

Von allen Größen mußte die Projektion auf das angelegte Feld gebildet werden, da bei der Magnetisierungsmessung nur die Komponente der Magnetisierung in Richtung des angelegten Felds gemessen wurde. Für die den beiden Einstellungen des Gd-Moments ↑ und ↓ entsprechenden Konfigurationen wurde außerdem die Freie Energie berechnet.

Entsprechend der Geometrie bei den Magnetisierungsmessungen wurde das äußere Feld zunächst in Richtung der x-Achse in der hexagonalen Basisebene angelegt. Bei kleinen äußeren Feldern hat der Zustand ↓ die niedrigere Energie und ist bei T=0 besetzt. Die Energiedifferenz beider Zustände erreicht Werte von 0.1 bis 0.5 meV (1 bis 6 K) und wechselt bei höheren Feldern das Vorzeichen; dann ist ↑ der Grundzustand. Der Feldwert B_{FL} , bei dem der Vorzeichenwechsel stattfindet, hängt vom Parameter J_{PrGd} ab.

In Figur 28 sind die Resultate ΔM^{calc} für die beiden Zustände ↑ und ↓



Figur 28 Die Magnetisierungsdifferenz ΔM^{calc} als Funktion des angelegten Felds. Oben: Vergleich von ΔM für die beiden Zustände \uparrow und \downarrow bei $J_{PrGd} = 0.14$ meV. Unten: ΔM in Abhängigkeit von J_{PrGd} . ① 0.10 ② 0.11 ③ 0.12 ④ 0.13 ⑤ 0.14 und ⑥ 0.20 meV.

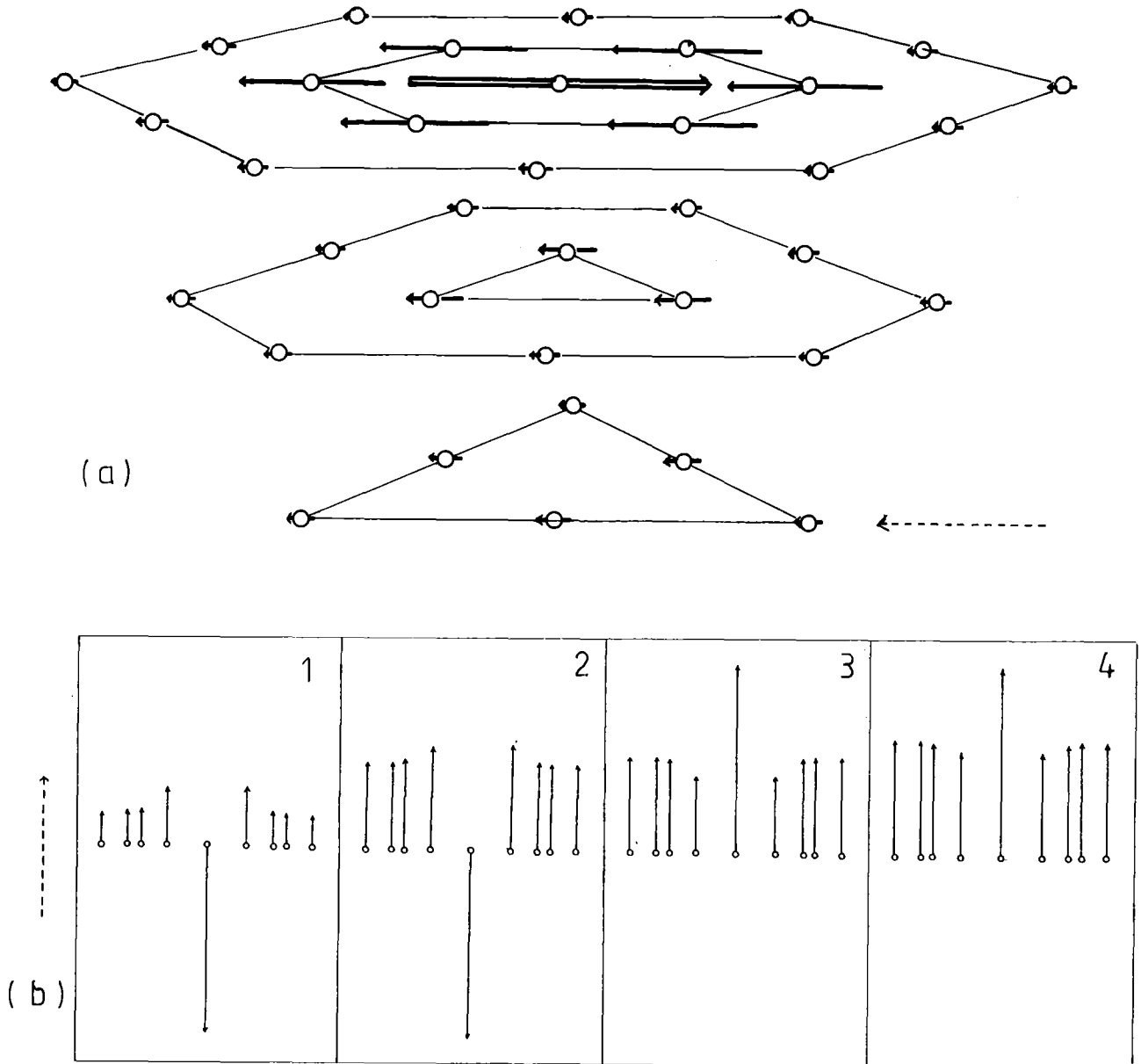
verglichen. Für den Zustand \uparrow ist ΔM für kleine Felder negativ, steigt dann steil an und nähert sich bei großen Feldern langsam dem Sättigungswert $7\mu_B$; umgekehrt ist ΔM für \downarrow zunächst positiv, fällt dann aber rasch zu negativen Werten mit einem Sättigungswert $-7\mu_B$. Der Übergang vom Zustand \downarrow in \uparrow infolge des Vorzeichenwechsels in der Freien Energie entspricht einer abrupten Änderung von ΔM von großen negativen zu großen positiven Werten. Die Funktion ΔM hängt, wie der Vergleich in Figur 28b zeigt, vom Wert des Parameters J_{PrGd} ab; nur für $J_{PrGd} > 0.12$ meV erhält man positive Werte für $\Delta M(\downarrow)$ bei kleinen Feldern.

Die räumliche Verteilung der Momente in der Wolke ist am Beispiel der hexagonalen Gitterposition für $J_{PrGd} = 0.14$ meV in einem sehr kleinen angelegten Feld (0.01 T) in Figur 29a gezeigt. Die Feldrichtung ist neben der Wolke durch einen gestrichelten Pfeil angedeutet. Das zentrale Moment ist antiparallel zum angelegten Feld; es erzeugt in der Wolke eine mit dem Abstand abnehmende, dem erzeugenden Moment entgegengerichtete Polarisation. M_{Wolke} ist größer als M_{Gd} , und es kommt zu einer Überkompensation. Das totale Moment ist mit $0.4\mu_B$ klein verglichen mit dem Moment von Gd. Die magnetische Verunreinigung mit ihrer Polarisationswolke wird daher als Dwarf Moment (Zwergmoment) bezeichnet.

In Figur 29b ist schematisch die Entwicklung der Momente mit dem angelegten Feld verfolgt. Das äußere Feld induziert auch bei den Pr-Ionen im See ein Moment. Da die Pr-Ionen im Dwarf Moment bereits ein recht großes Moment haben, nimmt ihr Moment mit durch das angelegte Feld langsamer zu als das der Ionen im See. $M_{Wolke} - M_{See}$ wird deshalb kleiner, und M_{Gd} dominiert ΔM immer mehr; entsprechend der Richtung des Gd-Moments wird ΔM negativ. Bei 4 bis 5 T wird dann der Zustand \uparrow energetisch günstiger. In diesem Zustand ist das zentrale Moment parallel zum angelegten Feld und zur Magnetisierung im See; die Polarisationswolke besteht aus einer verminderten Magnetisierung in der Nähe des Gd-Moments.

Die Proben, an denen die Differenzmagnetisierung bestimmt wurde, waren nicht einkristallin, sondern bestanden aus Kristalliten, deren Texturwinkel um eine mittlere Textur $\langle \Theta_T \rangle$ verteilt waren. Hat ein Kristallit eine Texturwinkel $\neq 0^\circ$, bedeutet dies, daß in diesem Kristallit ein parallel zur Probenebene angelegtes Feld nicht mehr parallel zur hexagonalen Basisebene ist. Um den Einfluß einer Textur $\langle \Theta_T \rangle \neq 0$ auf die Funktion ΔM zu untersuchen, wurde die Berechnung von ΔM auch für äußere Felder mit Winkeln $\Theta \neq 90^\circ$ durchgeführt.

Für ein äußeres Feld, das nicht parallel zur hexagonalen Basisebene ist, weicht die Richtung des Moments der Polarisationswolke stark von der des angelegten Felds ab, da die Ionen auf den hexagonalen Plätzen im Dwarf Moment



Figur 29 (a) Die räumliche Verteilung der Momente in der Polarisationswolke um ein Gd-Moment auf einem hexagonalen Gitterplatz in Praseodym für $J_{PrGd} = 0.14$ in einem sehr kleinen angelegten Feld (0.01 T). Es ist nur die untere Hälfte der Polarisationswolke gezeigt; die Richtung des angelegten Felds ist neben der Polarisationswolke durch einen gestrichelten Pfeil verdeutlicht. Das durch das angelegte Feld bei den Ionen außerhalb der Wolke induzierte Moment ist vernachlässigbar klein.

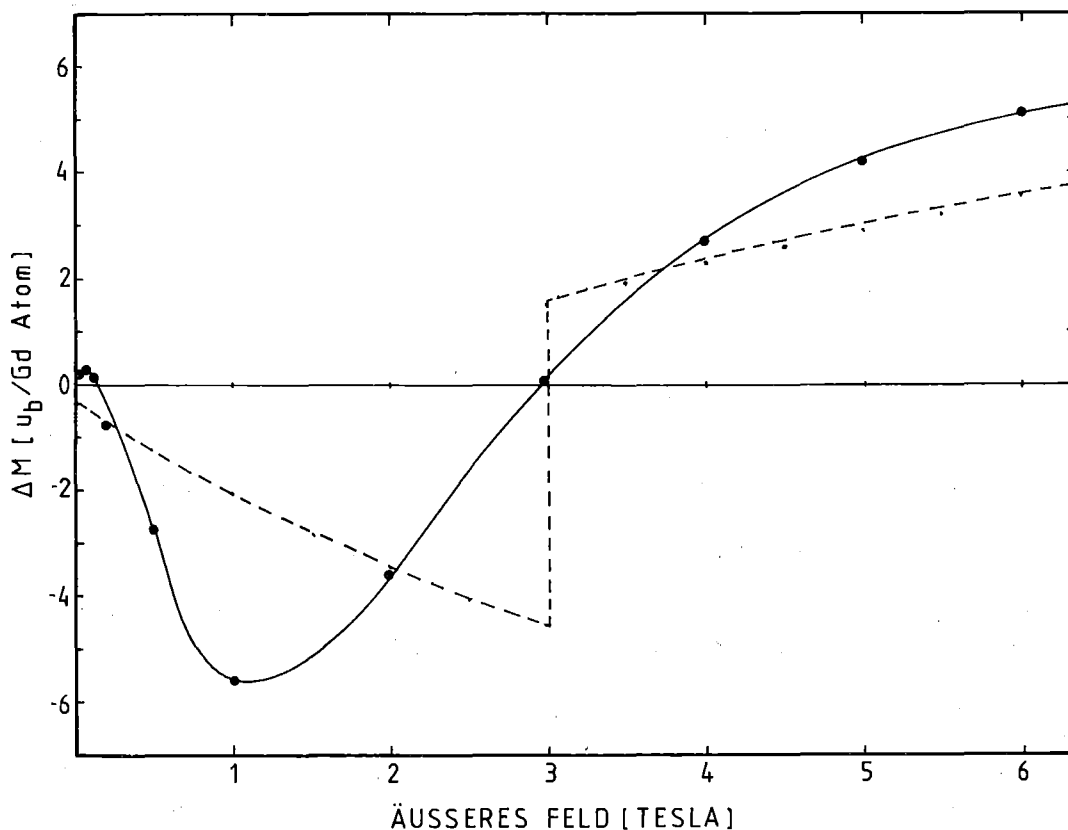
Das Moment von Gd in der Wolke (Doppelpfeil) ist um einen Faktor 2 zu klein dargestellt.

(b) Die Entwicklung der Momente in der Polarisationswolke mit dem angelegten Feld am Beispiel der Ionen der Wolke, die in derselben hexagonalen Ebene wie das Gd-Moment liegen: 1 - 1 T; 2 - 4 T; 3 - 5 T und 4 - 10 T äußeres Feld. Auch hier ist das zentrale Moment zu klein gezeichnet. Die Entfernung der Momente von Gd entspricht ihrem Abstand von Gd in der Wolke; das äußere Moment zeigt die Magnetisierung im See (für die hexagonalen Plätze).

nur ein Moment parallel zur hexagonalen Basisebene entwickeln, während die Momente auf den kubischen Plätze kleiner sind als die auf den hexagonalen. Wegen der Wechselwirkung mit den Momenten auf den hexagonalen Plätzen ist die Richtung des zentralen Moments bis zu relativ großen Feldern vorwiegend parallel zur hexagonalen Basisebene; selbst bei einer Feldrichtung fast parallel zur c-Achse ($\theta = 10^\circ$) wird ein Feld von 1 bis 2 T benötigt, um das Gd-Moment aus der Basisebene zu drehen.

Da ΔM^{calc} durch Projektion des totalen Moments auf das angelegte Feld gebildet wird, wird der Absolutwert von ΔM mit zunehmendem Winkel des angelegten Felds zur Basisebene etwas kleiner. Der Verlauf der Differenzmagnetisierung mit dem angelegten Feld wird in seiner Form durch Variation des Winkels θ nur wenig verändert; ein kleinerer Winkel θ wirkt sich ähnlich aus wie eine Verkleinerung der Austauschwechselwirkung J_{PrGd} ; auch der Übergang vom Zustand \downarrow in \uparrow findet bei einem kleineren Winkel θ schon bei einem kleineren Feld B_{FL} statt. Bei allen endlichen Winkeln θ bleibt aber \downarrow der Grundzustand bei kleinen äußeren Feldern; erst für $\theta = 0$ ist $B_{\text{FL}} = 0$ und \uparrow ist von Anfang an der Grundzustand.

In Figur 30 ist am Beispiel der Legierung PrGd(1.2%) die experimentell bestimmte Magnetisierungsdifferenz ΔM^{exp} mit der berechneten Magnetisierungs-



Figur 30 Vergleich der experimentell bestimmten Magnetisierungsdifferenz von PrGd(1.2%) mit der berechneten Magnetisierungsdifferenz (für $J_{\text{PrGd}} = 0.12 \text{ meV}$, $\theta = 90^\circ$).

sierungsdifferenz ΔM verglichen. Die berechnete Funktion beschreibt für $J_{\text{PrGd}} \approx 0.12$ meV den Verlauf von ΔM^{exp} befriedigend; alle Charakteristika der experimentellen Magnetisierungsdifferenz (wie die verschiedenen Vorzeichenwechsel etc.) zeigen sich auch in der berechneten Funktion. Die quantitative Übereinstimmung ist nicht sehr gut. Der kleine positive Bereich in ΔM bei kleinen Feldern zeigt sich erst bei größeren Austauschparametern, bei denen man dann aber einen zu großen Wert für B_{FL} erhält. Die experimentelle Kurve fällt auch steiler zu negativen Werten ab als die berechnete Magnetisierungsdifferenz.

Vergleicht man auch für PrEu die experimentelle mit der berechneten Magnetisierungsdifferenz, findet man die beste Übereinstimmung bei einem größeren Wert für $J_{\text{PrEu}} \approx 0.20$ bis 0.24 meV (wenn die Unterschiede in ΔM für Gd und Eu auf eine unterschiedliche Kopplung zwischen Fremdatom und Pr zurückgeführt werden sollen).

Die mittlere Textur der Proben mit geringer Konzentration der Verunreinigungen lag bei etwa $\langle \Theta_{\text{T}} \rangle = 10^\circ$; durch diese Textur findet man die beste Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve erst bei einem größeren Wert $J_{\text{PrGd}} = 0.14$ meV. Die Verteilung der Texturwinkel führt zu einer Streuung der Felder B_{FL} um einen Mittelwert. Hierdurch könnte die Stufe in der Funktion ΔM bei B_{FL} ausgerundet und so die Übereinstimmung mit den Meßwerten verbessert werden. Auch endliche Temperaturen können zu dieser Ausrundung beitragen.

Bei der Berechnung der Magnetisierungsdifferenz wurde auch die Magnetisierung von reinem Praseodym zur Beschreibung der Ionen im See ermittelt. Diese berechnete Magnetisierung wurde auch zum Vergleich mit den Magnetisierungsmessungen von reinem Pr benutzt (vgl. Kapitel 6.1a). Die Probleme bei der Berechnung der Magnetisierung und die Ergebnisse der Rechnungen sind in Anhang 2 zusammengefaßt.

7.4 INTERPRETATION DER ERGEBNISSE AUS DER MÖSSBAUERSPEKTROSKOPIE

Die Form der Mössbauerspektren zeigte, daß bei PrEu für Eu-Konzentrationen $< 1.5\%$ das Moment von Eu unterhalb 10 K langsam relaxiert, und auch die Ergebnisse der Mössbauerspektroskopie mit PrGd sind mit einer langsamen Relaxation des Gd-Moments in den Legierungen mit kleiner Gd-Konzentration verträglich.

Wegen des Kontakts zum Leitungselektronenbad erwartet man eigentlich schnelle Relaxation des 4f-Moments von Gd oder Eu in einer metallischen Matrix; auch die Spin-Spin-Relaxationszeit sollte wegen des kleinen Abstands der Fremdatome bei $\sim 1\%$ Konzentration zu kleinen Relaxationszeiten führen.

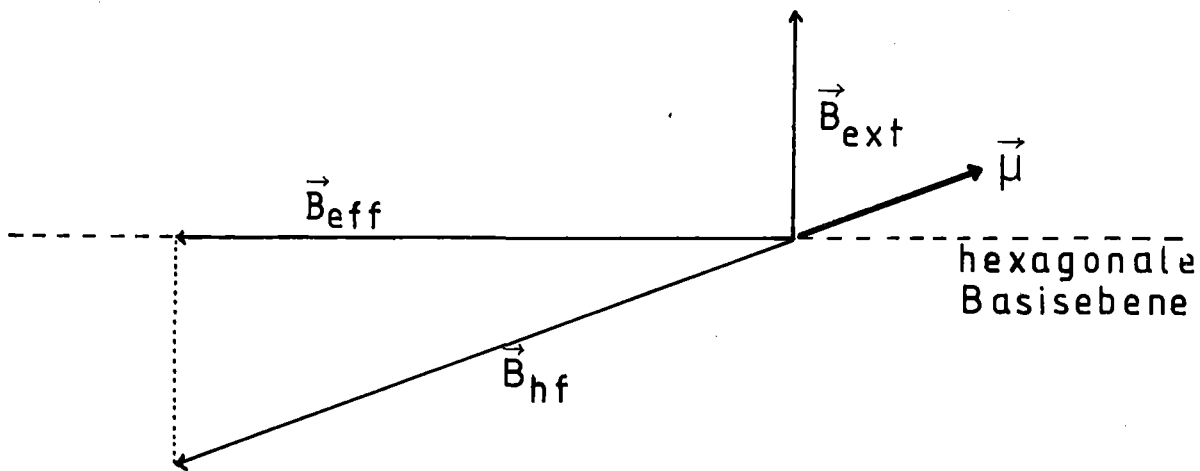
In der Matrix Praseodym sind die Momente von Gd (Eu) jedoch Teil des Dwarf Moments, d.h. einer starr verkoppelten Einheit aus zentralem Moment und Polarisationswolke. Da die Kopplung innerhalb des Dwarf Moments größer ist als die Temperaturen, bei denen die Relaxationseffekte in den Mössbauerspektren vorhanden waren, fluktuiert das Dwarf Moment als Ganzes und das zentrale Moment folgt der Relaxation des Dwarf Moments. Es besteht eine gewisse Analogie dieses Dwarf Moments zu den superparamagnetischen Clustern; dort ist die Anisotropieenergie als Barriere zwischen verschiedenen Einstellungen des Moments des Clusters für dessen langsame Relaxation verantwortlich. Für die Dwarf Moments ist der Mechanismus der Relaxation nicht bekannt; die Relaxation der Polarisationswolke könnte bei tiefen Temperaturen langsam sein, weil die elementaren Excitonen (oder entsprechende lokale Moden), die bei Fluktuationen des Dwarf Moments angeregt werden müssen, mehr als 10 K über dem Singlet-Grundzustand von Pr liegen.

Wenn die Temperatur hoch genug ist, um die Kopplung des zentralen Moments mit der Polarisationswolke aufzubrechen, relaxieren die Eu-Momente ungehindert. Der Temperaturbereich, in dem die Relaxation beschleunigt wird, hängt so in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen nicht von der Konzentration der Eu-Momente, sondern von deren Kopplung an die Polarisationswolke $n_N J_{\text{PrEu}} (g_{\text{Pr}} - 1) (g_{\text{Eu}} - 1) \approx 5 \dots 10 \text{ K}$ (n_N = Anzahl der Nachbarn) ab.

Die experimentellen Ergebnisse bei den Legierungen mit höherer Konzentration der Verunreinigungen weisen darauf hin, daß es dort durch Überlapp der Polarisationswolken zu magnetischer Ordnung kommt. Ob es sich dabei um eine inkommensurabel amplitudenmodulierte antiferromagnetische Struktur wie in PrNd /22/ oder - wie von Sarkissian /24/ für PrGd aufgrund der Maxima in der Suszeptibilität vorgeschlagen - um ein Spinglas handelt, kann mit Mössbauerspektroskopie nicht entschieden werden, denn diese liefert keine Informationen über die räumliche Korrelation der Momente. Die Suszeptibilitätsmaxima sind kein hinreichender Beweis für ein ungeordnetes Einfrieren der Polarisations-

wolken in Form eines Spinglases, denn auch bei PrNd, wo die modulierte Ordnung mit Neutronenstreuung nachgewiesen ist, wurden Suszeptibilitätsmaxima gefunden /23/.

In einem äußeren Feld von 6 T war das effektive Feld etwa parallel zur Absorberebene. Bildet man die Vektordifferenz von effektivem und angelegtem Feld, ergibt sich für das Hyperfeinfeld ein relativ kleiner Winkel von etwa 20° zur hexagonalen Basisebene (vgl. Figur 31).



Figur 31: Die Vektordifferenz von effektivem Feld und angelegtem Feld für PrGd(1.8%) bei 1.2 K. Das Moment von Gd ist ungefähr antiparallel zum Hyperfeinfeld, da das Hyperfeinfeld für Gd negativ ist und nur der Beitrag von den Nachbarmomenten zum Hyperfeinfeld nicht notwendigerweise parallel zum Gd-Moment ist.

Dieses Verhalten wird durch die Modellrechnung in 7.3 nicht gut beschrieben, denn dort wurde das Gd-Moment in äußeren Feldern, die nahezu parallel zur c-Achse waren, schon bei etwa 1 bis 2 T merklich aus der Basisebene herausgedreht; bei 6 T war das Gd-Moment schon fast parallel zum angelegten Feld. Es ist aber zu erwarten, daß die Wechselwirkung der Polarisationswolken untereinander, die in der Rechnung nicht berücksichtigt ist, die Ausrichtung der Dwarf Moments in der hexagonalen Basisebene verstärkt, so daß das Gd-Moment erst bei höheren Feldern langsam aus der Basisebene herausgedreht wird.

Der Betrag $|\vec{B}_{hf}| = |\vec{B}_{eff} - \vec{B}_{ext}|$ der Vektordifferenz von effektivem und angelegtem Feld ist kleiner als das Hyperfeinfeld ohne äußeres Feld; dies könnte durch einen veränderten Beitrag des transferierten Felds von den Momenten der Pr-Nachbarn verursacht sein.

7.5 DAS UNTERSCHIEDLICHE VERHALTEN DER FREMDATOME Gd UND Eu

Die Ergebnisse sowohl der Magnetisierungsmessungen als auch der Mössbauerspektren waren bei gleicher Konzentration für die Legierungen PrEu und PrGd qualitativ ähnlich, aber quantitativ verschieden. So fand man z.B. das entsprechende Verhalten der Magnetisierungsdifferenz für PrGd bei zwei- bis dreimal kleineren Feldern als bei PrEu.

Zwar ist das 4f-Moment der Ionen gleich groß und in beiden Fällen ein reines Spinnmoment; aber der Ladungszustand der Ionen ist verschieden. Deshalb ist

- (a) der Durchmesser des Eu^{2+} -Ions größer als der von Gd^{3+} oder Pr^{3+} ; dies zeigt sich in der Löslichkeitsgrenze für Eu in Pr
- (b) die Kopplung des 4f-Moments mit den Leitungselektronen verschieden, denn wegen der geringeren Ladung des Eu^{2+} -Ions ist die Elektronendichte in der Überlappregion kleiner.

Legvold et al./46/ haben das 4f-5d-Austauschintegral für Gd und Eu in Lanthan berechnet. Es ergab sich für den Austausch von Eu nur 73% des Wertes von Gd; damit konnte die stärkere Abnahme der Supraleitungssprungtemperatur T_c in LaGd verglichen mit LaEu erklärt werden.

Die unterschiedliche Leitungselektronenkopplung scheidet deshalb als Ursache für das unterschiedliche Verhalten der PrGd- und PrEu-Legierungen aus, da sie im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen zu einer kleineren Kopplung bei PrEu führt.

Die Kristallfeldparameter in Praseodym werden durch Gitterverzerrungen stark verändert, und uniaxialer Druck kann in Pr ein Moment induzieren. Während Gd^{3+} einen nur geringfügig kleineren Ionenradius als Pr^{3+} hat, ist der Radius von Eu^{2+} fast 15% größer; dies führt zwangsläufig zu Verzerrungen des dhcp-Gitters in der Nähe der Eu-Ionen. Die Pr-Ionen in der Nachbarschaft - also die zum Dwarf Moment gehörenden Ionen - sind lokalen Verzerrungen und Druck ausgesetzt; entsprechend sind ihre Kristallfeldparameter verändert, und diese Ionen sind leichter polarisierbar. Dies kann als eine stärkere effektive Kopplung des Eu-Moments mit seinen Nachbarn (verglichen mit Gd) aufgefaßt werden. In Kapitel 7.3 wurde die Magnetisierungsdifferenz auch für größere Kopplungsparameter J berechnet. Für ΔM wurde dann ein größerer Bereich bei kleinen Feldern gefunden, in dem ΔM positiv ist; die Absolutwerte in diesem Bereich sind dann auch größer. B_{FL} wird zu höheren Feldern verschoben (vgl. Figur 28b,5). Dies entspricht genau den experimentellen Ergebnissen für PrEu; für $J_{\text{PrEu}} \approx 0.24$ meV stimmt die berechnete Magnetisierungsdifferenz mit den Meßwerten befriedigend überein.

8. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden verdünnte PrEu- und PrGd-Legierungen mit ^{151}Eu - und ^{155}Gd -Mössbauerspektroskopie und mit Magnetisierungsmessungen untersucht.

Aus der Quadrupolaufspaltung der ^{155}Gd -Mössbauerspektren konnte der Kristallfeldparameter B_2^0 in Pr abgeschätzt werden. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß der oft verwendete Ansatz mit einem verschwindenden Kristallfeldparameter B_2^0 für die kubischen Plätze in Pr nicht richtig ist, sondern der Kristallfeldparameter B_2^0 für beide Gitterplätze ungefähr gleich groß ist.

Sowohl die ^{151}Eu - als auch die ^{155}Gd -Mössbauerspektren zeigten selbst in den PrGd- und PrEu-Legierungen mit der geringsten Konzentration (~ 1 at%) magnetische Hyperfeinaufspaltung. Für Eu-Konzentrationen kleiner als 2% ist diese magnetische Hyperfeinaufspaltung durch langsame Relaxation des elektronischen Moments von Eu verursacht.

Bei der Interpretation der Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen wurde die Differenz der Magnetisierung der Legierungen und der von reinem Pr betrachtet. Aus der Differenz konnte geschlossen werden, daß die Kopplung zwischen dem Moment der Fremdatome Eu bzw. Gd und Pr insgesamt antiferromagnetisch ist; dies ist wegen der g-Faktoren für ferromagnetische Spin-Spin-Kopplung der Fall.

Die magnetische Polarisation in der Umgebung eines Gd-Moments in der Matrix Pr wurde selbstkonsistent für $T=0$ berechnet. Für antiferromagnetische Kopplung wurde eine antiparallel zum erzeugenden Moment orientierte Polarisationswolke gefunden; Gd-Moment und Polarisationswolke setzen sich zu einem kleinen Gesamtmoment (Dwarf Moment) zusammen. Mit diesen Dwarf Moments konnte die experimentell beobachtete Magnetisierungsdifferenz für die am stärksten verdünnten Legierungen bei tiefen Temperaturen qualitativ erklärt werden. Durch Behinderung der Relaxation und magnetische Ordnung infolge Überlapp können die Polarisationswolken auch für die Ergebnisse der Mössbauerspektroskopie verantwortlich sein. Das unterschiedliche Verhalten der Verunreinigungen Gd und Eu wurde auf Gitterverzerrungen infolge des größeren Radius des Eu-Ions zurückgeführt.

ANHANG 1 DIE KRISTALLFELDWECHSELWIRKUNG BEI DEN SELTENEN ERDEN

Die Ladungsverteilung $\rho(r)$ in der Umgebung eines Ions erzeugt ein inhomogenes elektrisches Feld, das mit den ungefüllten Schalen dieses Ions wechselwirkt. Diese Kristallfeldwechselwirkung ist bei den Seltenen Erden klein gegenüber der Spin-Bahn-Wechselwirkung und spaltet deshalb nur die Zustände der J-Multipletts auf, mischt aber die verschiedenen Multipletts nicht miteinander.

BESCHREIBUNG VON KRISTALLFELDERN

Das von $\rho(r)$ erzeugte elektrostatische Potential $V(r)$ kann nach den Kugelfunktionen Y_l^m entwickelt werden

$$(A1.1) \quad V(r) = \sum_{l,m} \gamma_{l,m} r^l Y_l^m(\theta, \phi),$$

denn $V(r)$ erfüllt die Laplacegleichung $\Delta V(r)=0$, da $\rho(r)$ und die 4f-Schale bei den Seltenen Erden nicht überlappen. Da die 4f-Elektronen mit Bahndrehimpuls 3 höchstens Multipole der Ordnung $l=6$ haben, verschwinden die Matrixelemente der Terme mit $l>6$ und die Summation kann bei $l=6$ abgebrochen werden. Statt der Kugelfunktionen wird meist nach deren reellen Linearkombinationen, den Tesseralen Kugelfunktionen

$$(A1.2) \quad Z_{10}^O = Y_1^0 ; \quad Z_{1m}^C = (1/\sqrt{2}) (Y_1^{-m} + (-1)^m Y_1^m) ; \quad Z_{1m}^S = (1/i\sqrt{2}) (Y_1^{-m} - (-1)^m Y_1^m)$$

entwickelt:

$$(A1.3) \quad V(r) = \sum_{l,\alpha} \gamma_{l\alpha} r^l Z_{l\alpha}^1(\theta, \phi)$$

Der Index α soll für festes l über alle m mit c und s laufen. In Tabelle 1 sind einige Beispiele für Tesserale Kugelfunktionen angegeben / 45/.

Die potentielle Energie eines 4f-Elektrons im Kristallfeld wird durch den Hamiltonoperator

$$(A1.4) \quad H_{CF} = -e \sum_i V(r_i) = -e \sum_{4f} \gamma_{l\alpha} r_i^l Z_{l\alpha}^1(\theta_i, \phi_i) \quad (i : \text{alle Elektronen der 4f-Schale})$$

beschrieben. Um die Aufspaltung der Zustände des niedrigsten J-Multipletts zu berechnen, müssen die Matrixelemente dieses Operators mit den Wellenfunktionen der 4f-Elektronen berechnet werden. Die Berechnung der Matrixelemente

Tabelle A1 Einige Tesserale Kugelfunktionen Z_{lm} und die $Z_{lm}(x_i, y_i, z_i)$ entsprechenden Operatoräquivalente. Diese erhält man, indem man nach symmetrisieren bezüglich x, y und z alle Produkte in Z_{lm} durch entsprechende Produkte von J_x, J_y, J_z und die r_i^{-l} durch die Operatormittelwerte $\langle r_i^{-l} \rangle$ ersetzt.

Tesserale Kugelfunktion	Stevens'sches Operatoräquivalent	Standardnotation
$Z_{20} = \frac{1}{4} \left(\frac{5}{\pi}\right)^{1/2} ((3z^2 - r^2)/r^2)$	$\frac{1}{4} \left(\frac{5}{\pi}\right)^{1/2} \alpha_J \langle r^2 \rangle (3J_z^2 - J(J+1))$	$c_{20} \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0$
$Z_{22} = \frac{1}{4} \left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2} ((x^2 - y^2)/r^2)$	$\frac{1}{4} \left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2} \alpha_J \langle r^2 \rangle \frac{1}{2} (J_+^2 + J_-^2)$	$c_{22} \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^2$
$Z_{40} = \frac{3}{16} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} (35z^2 - 30z^2 r^2 + 3r^4)/r^4$	$\frac{3}{16} \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} \beta_J \langle r^4 \rangle (35J_z^4 + 25J_z^2 - 30(J(J+1) \cdot J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2))$	$c_{40} \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^0$
$Z_{43}^s = \frac{3}{8} \left(\frac{70}{\pi}\right)^{1/2} z(3x^2 y - y^3)/r^4$	$\frac{3}{8} \left(\frac{70}{\pi}\right)^{1/2} \beta_J \langle r^4 \rangle \left(\frac{-1}{4}\right) (J_z (J_+^3 - J_-^3) + (J_+^3 - J_-^3) J_z)$	$c_{43} \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^3(s)$
$Z_{60} = \frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi}\right)^{1/2} (231z^6 - 315r^2 z^4 + 105z^2 r^4 - 5r^6)/r^6$	$\frac{1}{32} \left(\frac{13}{\pi}\right)^{1/2} \gamma_J \langle r^6 \rangle (231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2 J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1))$	$c_{60} \gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^0$
$Z_{63} = \frac{1}{64} \left(\frac{2730}{\pi}\right)^{1/2} (11z^3 - 3zr^2)(x^3 - 3xy^2)/r^6$	$\frac{1}{64} \left(\frac{2730}{\pi}\right)^{1/2} \gamma_J \langle r^6 \rangle \frac{1}{4} ((11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z) \cdot (J_+^3 + J_-^3) + (J_+^3 + J_-^3)(11J_z^3 - 3J(J+1)J_z - 59J_z))$	$c_{63} \gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^3$
$Z_{66} = \frac{231}{64} \left(\frac{26}{231\pi}\right)^{1/2} (x^6 - 15x^4 y^2 + 15x^2 y^4 - y^6)/r^6$	$\frac{231}{64} \left(\frac{26}{231\pi}\right)^{1/2} \gamma_J \langle r^6 \rangle \frac{1}{2} (J_+^6 + J_-^6)$	$c_{66} \gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^6$

mit Wellenfunktionen aus Slaterdeterminanten von Hartree-Fock-Einelektronenzuständen $|l, m_l, m_s\rangle$ ist kompliziert. Mit dem Stevens-Formalismus, wo mit Eigenzuständen des Gesamtdrehimpulses gearbeitet wird, kann diese Berechnung vereinfacht werden.

DER STEVENS-FORMALISMUS

Wegen des Wigner-Eckart-Theorems gibt es innerhalb eines Multipletts mit festem J eine universelle Proportionalitätskonstante $\langle J || \eta || J \rangle$ zwischen den Matrixelementen eines Tensoroperators und denen eines entsprechenden Operators, der dieselben Transformationseigenschaften hat, aber in den Komponenten von J geschrieben ist. Deshalb kann man die Tesselalen Kugelfunktionen Z_{lm} durch die Stevens-Operatoren O_l^m ersetzen, die in der gleichen Weise aus den Drehimpulsoperatoren J_x, J_y, J_z aufgebaut sind wie die Tesselalen Kugelfunktionen aus den kartesischen Koordinaten x, y und z (vergleiche Tabelle A1)

$$(A1.5) \quad \langle J, M | e \sum_{i1,m} \gamma_{lm} (r_i) r_i^l Z_{lm}(x_i, y_i, z_i) | J, M' \rangle = e \sum \gamma_{lm} \langle r^l \rangle \theta_1 \langle J, M | O_l^m | J, M' \rangle \cdot c_{1lm}$$

Die Proportionalitätskonstanten $\theta_1 = \langle J || \eta_1 || J \rangle$ werden Stevens-Faktoren genannt. Sie wurden von Elliott und Stevens /47/ berechnet und werden für $l=2, 4, 6$ oft mit α_J, β_J und γ_J bezeichnet. Die c_{1lm} sind das Produkt aus dem Normierungsfaktor der Z_{lm} und bei der Symmetrisierung entstandenen Vorfaktoren.

Faßt man die Faktoren in der Entwicklung zu

$$(A1.6) \quad A_1^m = \gamma_{1m} (-|e|) c_{1m}$$

oder

$$(A1.7) \quad B_1^m = A_1^m \langle r^l \rangle \theta_1$$

zusammen, ergibt sich der Hamiltonoperator der Kristallfeldwechselwirkung zu

$$(A1.8) \quad H_{CF} = \sum_{\substack{l \leq 6 \\ m \leq l}} B_1^m O_1^m = \sum A_1^m \langle r^l \rangle \theta_1 O_1^m$$

Die Faktoren B_1^m werden als Kristallfeldparameter bezeichnet.

Gegenüber (A1.3) bietet dieser Hamiltonoperator den Vorteil, daß die Stevensoperatoren auf die ganze 4f-Schale und nicht auf einzelne 4f-Elektronen wirken. Zum Kristallfeld, das auf ein Ion wirkt, tragen nur Terme zu (A1.8) bei, die mit der lokalen Symmetrie des Gitterplatzes verträglich sind. Wählt man

die J-Operatoren in Richtung der Achsen des in dieser Arbeit verwendeten Basissystems für die dhcp-Struktur, dann wird die Kristallfeldwechselwirkung für lokal hexagonale Symmetrie (bei idealem Achsenverhältnis $\frac{c}{2a}$) durch den Hamiltonoperator

$$(A1.9) \quad H_{CF}(\text{hex}) = B_4^0 O_4^0 + B_6^0 \left(O_6^0 + \frac{77}{8} O_6^6 \right)$$

beschrieben. Bei kubischer Symmetrie erhält man den Hamiltonoperator

$$(A1.10) \quad H_{CF}(\text{cub}) = B_4^0 \left(O_4^0 + 20\sqrt{2} O_4^3 \right) + B_6^0 \left(O_6^0 - \frac{35\sqrt{2}}{4} O_6^3 + \frac{77}{8} O_6^6 \right).$$

ANHANG 2 DIE MAGNETISIERUNG VON PRASEODYM

Die Magnetisierung von Praseodym ist bei tiefen Temperaturen sehr anisotrop. Ein angelegtes Feld mischt und verschiebt die Kristallfeldzustände; bei tiefen Temperaturen ist die Magnetisierung von Praseodym durch das magnetische Moment des resultierenden Grundzustands des Hamiltonoperators (2.13) gegeben.

Die Magnetisierung in Richtung i bei angelegtem Feld in Richtung j

$$(A2.1) \quad M_i(B_j) \sim \langle g(B_j) | J_i | g(B_j) \rangle = \sum_{k,l} \langle k | C_{kg}^+(B_j) J_i C_{gl}(B_j) | l \rangle$$

$$= \sum_{k,l} C_{gk}(B_j) C_{gl}(B_j) \langle k | J_i | l \rangle$$

enthält nichtdiagonale Terme (dabei ist $C_{kl}(B_j)$ die Matrix, die das Koordinatensystem xyz auf die Basis transformiert, in der der Hamiltonoperator der Molekularfeldwechselwirkung diagonal ist). Deshalb ist die Magnetisierung von Praseodym nur dann parallel zum angelegten Feld, wenn das äußere Feld längs einer Symmetrieachse des Kristallfelds angelegt wird.

Darüberhinaus haben beide Gitterplätze in Praseodym verschiedene Symmetrie und entsprechend unterschiedliche Kristallfeldzustände. Der Winkel zwischen angelegtem Feld und Magnetisierung ist im allgemeinen für beide Gitterplätze verschieden. Ein Feld im Winkel von 45° zur Basisebene erzeugt auf den hexagonalen Plätzen nur ein Moment in der Basisebene, während das auf den kubischen Plätzen induzierte Moment eine Komponente in Richtung der c -Achse hat.

Wegen des Terms mit O_4^3 im Hamiltonoperator für die kubischen Plätze sind die Eigenzustände und damit auch der Grundzustand nicht symmetrisch in den Zustandspaaren $|M\rangle$ und $| -M\rangle$. Deshalb ist die Magnetisierung $M_i(B_j)$ nicht symmetrisch in i und j : wenn das angelegte Feld parallel der x -Achse ist, gibt es für die kubischen Plätze eine kleine Komponente der Magnetisierung in z -Richtung; umgekehrt gibt es keine x -Komponente der Magnetisierung für ein längs der z -Achse angelegtes Feld, denn dies ist eine Symmetrierichtung des Kristallfelds.

Bei der Berechnung der Magnetisierung von Praseodym in der Literatur wurde stets nur die Komponente in Richtung des angelegten Felds berechnet; die mir bekannten Publikationen enthalten keinen Hinweis auf obige Effekte. Die kleine z -Komponente der Magnetisierung bei einem Feld in x -Richtung hätte auch durch in der Selbstkonsistenziteration aufgeschaukelte Rundungsfehler zustande gekommen sein können. Mit einem einfachen Modell für ein Ion mit $J = 2$ in einem kubischen Kristallfeld, wo eine analytische Rechnung möglich ist, läßt

sich die Existenz dieser Komponente aber demonstrieren. Die z-Komponente ist in diesem Modell maximal für ein angelegtes Feld parallel zur x-Achse und variiert in der Basisebene mit dem Winkel ϕ zwischen Feld und x-Achse wie $\cos(3\phi)$.

Wegen der z-Komponente bei Feldern parallel zur Basisebene mußten bei der Berechnung der Magnetisierung von Praseodym zwei Typen von kubischen Ebenen unterschieden werden (vgl. Tabelle 7a und 7b) je nachdem, ob sich eine hexagonale B-Ebene unter oder über der kubischen A-Ebene befindet (Stapelfolge BAC oder CAB). Diese beiden Umgebungen eines kubischen Ions gehen durch Spiegelung an der kubischen Ebene ineinander über; entsprechend haben die z-Komponenten verschiedene Vorzeichen.

Für Praseodym, wo das angelegte Feld durch die Austauschwechselwirkung zu einem großen Molekularfeld verstärkt wird, sind die z-Komponenten der Magnetisierung bei Feldern parallel zur Basisebene sehr klein. Daher konnte auf eine Mittelung der Ergebnisse über alle Feldrichtungen zum Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen der Proben, die bezüglich der Verteilung der a- und b-Achsen polikristallin sind, verzichtet werden. Die Richtung des angelegten Felds wurde parallel zur x-Achse gewählt.

ANHANG 3 TEXTUR DER PROBEN

Unter den experimentellen Ergebnissen gibt es mehrere unabhängige Resultate, die zeigen, daß die Proben eine Textur haben ; die hexagonalen Basisebenen der Kristallite in den polykristallinen Proben sind vorzugsweise parallel zur Ebene des Blechs der Legierung.

- (a) Gd-Mössbauerspektroskopie : Aus der relativen Intensität der Linien bei Spektren mit Quadrupolaufspaltung konnte der mittlere Winkel zwischen c-Achse und Beobachtungsrichtung direkt bestimmt werden (vgl. Tabelle auf Seite 54)
- (b) Eu-Mössbauerspektroskopie : Da bei PrEu die Aufspaltung der Mössbauerspektren durch den Feldgradienten so klein ist, daß der Feldgradient nicht gemessen werden konnte, war eine Bestimmung der Probentextur über den Winkel der Feldgradientenachse zur Beobachtungsrichtung nicht möglich.

Bei der Auswertung der Mössbauerspektren von PrEu mit magnetischer Hyperfeinaufspaltung wurden Hinweise darauf gefunden, daß das Hyperfeinfeld senkrecht zur Beobachtungsrichtung war, d.h. die Momente von Eu parallel zur Absorberebene waren. Bei den Mössbauerspektren von PrGd hatte sich bei magnetischer Hyperfeinaufspaltung der Winkel zwischen Hyperfeinfeld und Feldgradientenachse stets zu 90° ergeben. Überträgt man dieses Ergebnis auf die PrEu-Legierungen, kann aus der Beobachtung, daß die Eu-Momente vorzugsweise parallel zur Probenebene waren, geschlossen werden, daß die PrEu-Legierungen eine ähnliche Textur wie die PrGd-Legierungen aufweisen.

- (c) Magnetisierungsmessungen : Aus dem Vergleich des Absolutwerts der Magnetisierung von Pr mit Magnetisierungsmessungen an Pr-Einkristallen konnte der mittlere Winkel der hexagonalen Basisebenen der Kristallite zur Probenebene in dieser Pr-Probe zu $(28 \pm 5)^{\circ}$ abgeschätzt werden.
- (d) Röntgenbeugung : Die relative Intensität der Reflexe entsprach einer Ausrichtung der hexagonalen Basisebenen vorzugsweise parallel zur Probenebene.

Für die Legierungen mit einer Eu- bzw. Gd-Konzentration $\leq 2\%$ ergibt sich eine ausgeprägte Textur mit einem mittleren Winkel zwischen c-Achse und Flächennormale der Probenebene von 10° bis 20° . Die zum Vergleich benutzte Pr-Probe hat eine etwas geringere Textur. Mit zunehmender Gd-Konzentration nimmt die Textur ab; die Probe mit 8.1% Gd weist fast keine Textur mehr auf.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ J.C.ODODO, Sol.State Comm. 25 (1978) 25
- /2/ G.CHOUTEAU, R.TOURNIER, P.MOLLARD, J.Phys. C4 (1974) 185
- /3/ R.P.GUERTIN, H.C.PRADDAUDE, S.FONER, E.J.McNIFF und B.BARSOUMIAN, Phys.Rev. B7 (1973) 7
- /4/ J.M.MORET et al., Phys.Rev. B11 (1975) 2002
- /5/ H.C.PRADDAUDE, S.FONER, E.J.McNIFF und R.P.GUERTIN, Phys.Rev. B13 (1976) 441
- /6/ J.G.HOUMANN et al., Phys.Rev.Lett. 34 (1975) 587
- /7/ K.A.McEWEN, C.VETTIER und W.G.STIRLING, Phys.Rev.Lett. 41 (1978) 343
- /8/ K.A.McEWEN und W.G.STIRLING, J.Phys. C14 (1981) 157
- /9/ P.FULDE, Ch.17 p.376 in "Handbook of the Physics and the Chemistry of the Rare Earths", K.A.GSCHNEIDNER und L.EYRING, eds., North Holland, New York (1978)
- /10/ H.MAIS, Doktorarbeit, Universität Saarbrücken (1975)
- /11/ M.A.RUDERMANN und C.KITTEL, Phys.Rev. 96 (1954) 99
T.KASUYA, Progr.Theor.Phys. 16 (1956) 45
K.YOSIDA, Phys.Rev. 106 (1957) 893
- /12/ T.NAGAMIYA, Sol.State Phys. 20 (1967) 305
- /13/ D.R.STEVENS, J.Phys.Chem.Solids 26 (1965) 143
- /14/ B.D.RAINFORD, AIP Conf.Proc. 5 (1972) 591
- /15/ B.R.BLEANNEY, Proc.Roy.Soc. A276 (1963) 39
- /16/ J.G.HOUMANN, B.D.RAINFORD, J.JENSEN und A.R.MACKINTOSH, Phys.Rev. B20 (1979) 1105
- /17/ T.JOHANNSSON, B.LEBECH, M.NIELSEN, H.B.MÖLLER und A.R.MACKINTOSH, Phys.Rev.Lett. 25 (1970) 524
- /18/ B.LEBECH und B.D.RAINFORD, J.Phys. (Paris) 32 (1971) C1-370
- /19/ G.J.COCK, Doktorarbeit, Universität Amsterdam (1976)
K.A.McEWEN, G.J.COCK, L.W.ROELAND und A.R.MACKINTOSH, Phys.Rev.Lett. 30 (1973) 287
- /20/ J.W.CABLE, R.M.MOON, W.C.KOEHLER und O.E.WOLLAN, Phys.Rev.Lett. 12 (1963) 553
- /21/ P.E.LINDELÖF, I.E.MILLER und G.R.PICKETT, Phys.Rev.Lett. 35 (1975) 1297
- /22/ B.LEBECH, K.A.McEWEN und P.LINDGÅRD, J.Phys. C8 (1975) 1684
- /23/ B.V.B.SARKISSIAN, Physica 86-88B (1977) 865
- /24/ B.V.B.SARKISSIAN, Sol.State Comm. 27 (1978) 57
- /25/ S.HÜFNER und H.J.WERNICK, Phys.Rev. 173 (1968) 448
- /26/ P.STEINER, D.GUMPRECHT und S.HÜFNER, Phys.Rev.Lett. 22 (1973) 1132

- /27/ W.HENNING, G.BAEHRLE und P.KIENLE, Phys.Lett.31B(1970) 203
- /28/ A.M.STEWART, Journ.Phys.E8(1975) 55
- /29/ J.BURTON , in Oak Ridge Phys. Div. Ann. Progr. Report 1971, F.OBENSHAIN, ed. Oak Ridge (1972) ORNL-4743.
- /30/ J.FINK, K.RUEBENBAUER, H.SCHMIDT, G.CZJZEK, U.BERNDT und C.KELLER, in Progr.Rep. IAK 1975, p.75, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK-Rep. Nr.2183(1975)
- /31/ M.J.D.POWELL, Comput.Journal 7(1965) 303
- /32/ G.CZJZEK und W.G.BERGER, Phys.Rev.B1(1970) 957
- /33/ J.FINK, F.GÖTZ, V.OESTREICH und D.WESCHENFELDER, unveröffentlicher Bericht, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1981)
- /34/ U.KÖBLER und F.DELOIE, Berichte der KFA Jülich Nr.1305
W.E.GARDENER und T.F.SMITH, Proc. of the ⁹th Conf.on Vac. Microbalance Techn., Berlin(1970) Vol.1 p.155
- /35/ L.TISSOT und A.BLAISE, Journ.Appl.Phys.41(1970) 1180
I.R.HARRIS, C.C.KOCH und G.V.RAYNOR, J.Less Common Met.11(1966) 436
- /36/ E.M.SAVITSKII, V.F.TEREKHOVA und R.TORCHINOVA, Metal Sci.and Heat Treat.1/2 (1967) 100-6 (übersetzt aus dem Russischen)
- /37/ S.SAKAMOTO, J.NAKAI, Y.NAKAGAWA, J.Phys.Soc.Japan40(1976) 686
- /38/ J.BOLZ, G.GRECELIUS, H.MALETTA und F.POBELL, Journ.Low Temp.Phys.26(1977) 61
- /39/ D.DUNLAP, G.K.SHENOY und G.M.KALVIUS, Phys.Rev.B10(1974) 26
- /40/ J.G.STEVENS und V.E.STEVENS, eds., Mössbauer Effect Data Index 1976, Plenum, New York(1978)
- /41/ S.AHMAD und D.J.NEWMAN, J.Phys.C12(1979) 28
- /42/ R.J.ELLIOTT, in "Magnetic Properties of the Rare Earth Metals", R.J.Elliot, ed., Plenum, New York(1972)
- /43/ P.HENDY et al., J.PHYS.F9(1979) 2121
- /44/ E.BALANOVSKI, Phys.Rev.21(1980) 5257
- /45/ M.T.HUTCHINGS, Sol.State Phys. 16(1964) 227
- /46/ S.LEGVOLD, D.J.BEAUDREY, J.E.OSTENSON und B.HARMON, Sol.State Comm.21(1976) 1061
- /47/ R.J.ELLIOTT und K.H.STEVENS, Proc.Roy.Soc.A215(1952) 437