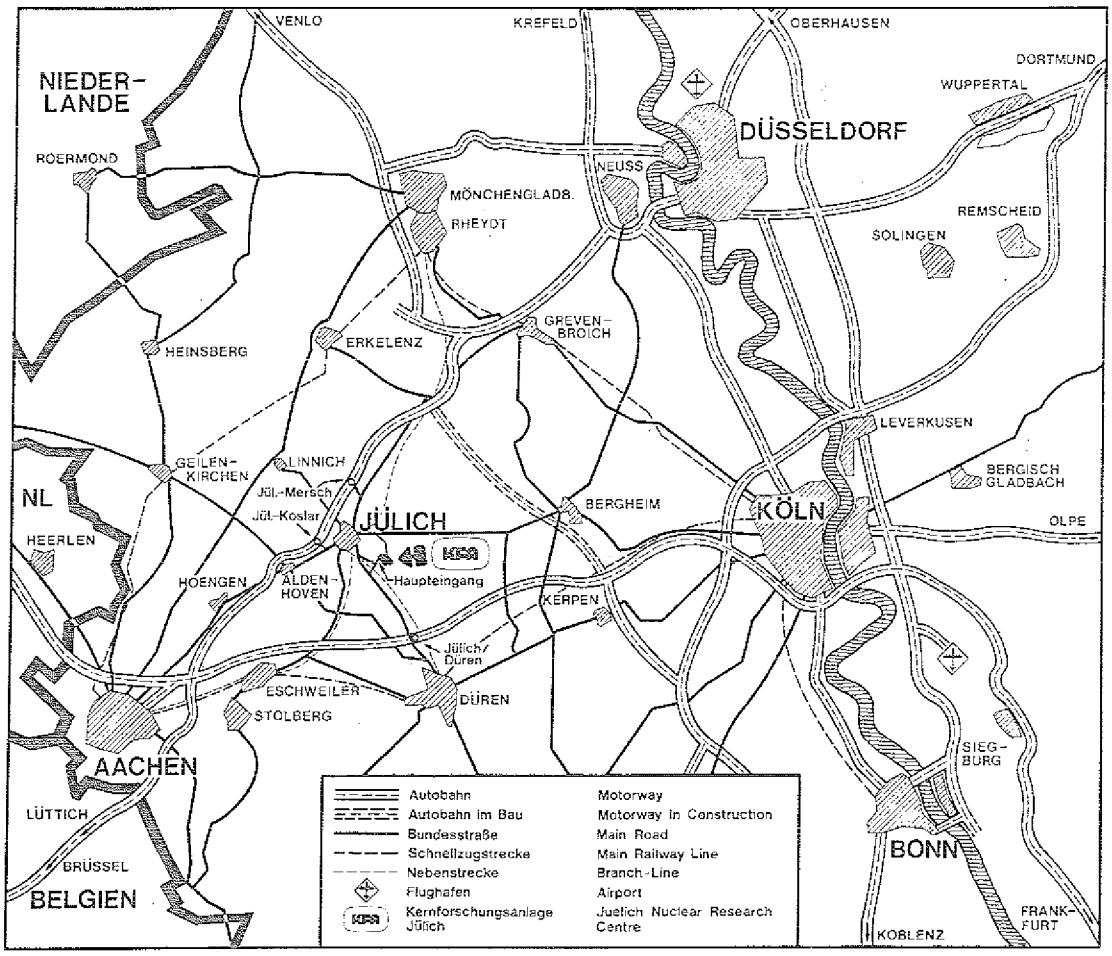
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH
Institut für Festkörperforschung

Spinglasverhalten des verdünnten Antiferromagneten $Eu_xSr_{1-x}Te$

von

F.-J. Börgermann

Jül – 2042
Februar 1986
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2042

Institut für Festkörperforschung Jül – 2042

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

Abstract

Spin-glass properties were investigated in the magnetic phase diagram of the diluted antiferromagnet $Eu_xSr_{1-x}Te$.

Measurements of the static magnetization and ac-susceptibility were systematically performed on single-crystalline samples by means of a SQUID-system in a ^3He-^4He-dilution refrigerator at temperatures $T \geq 20$ mK, ac-field frequencies $5\ Hz \leq f \leq 2$ kHz and static external fields ≤ 20 mT.

Those measurements allow a separation of the phase diagram into three regimes:

a) $x \lesssim 0.15$: superparamagnetic behaviour with small frequency dependence of the ac-suscpetibility and without dc-anomaly.

b) $0.15 \lesssim x \lesssim 0.50$: spin-glass behaviour, characterized by a kink in the dc-magnetization, strong frequency dependence of the ac-susceptibility maximum, a $H^{2/3}$-T-dependence of the freezing temperature with external static field and irreversibility effects between zero field cooled and field cooled magnetization curves.

c) $x \gtrsim 0.50$: putative antiferromagnetic behaviour; only weak frequency dependence, no irreversibility effects.

The properties of $Eu_xSr_{1-x}Te$ in the spin-glass regime are comparable to those of the diluted ferromagnet $Eu_xSr_{1-x}S$. A main difference is the increasing magnetization at low temperatures for $Eu_xSr_{1-x}Te$ with $x \lesssim 0.5$.

Measurements of the thermoremanent magnetization reveal a dependence of the relaxation on the waiting time between freezing in the spin system and switching off the field. Comparable measurements on $Eu_xSr_{1-x}S$ are not yet available.

In contrast to $Eu_xSr_{1-x}S$ we could not find any hints of "reentrant spin-glass" behaviour in $Eu_xSr_{1-x}Te$ with our magnetization methods.

Zusammenfassung

Das magnetische Phasendiagramm des verdünnten Antiferromagneten $Eu_xSr_{1-x}Te$ wurde in Hinblick auf Spinglaseigenschaften untersucht.

Hierzu wurden systematische Messungen der statischen Magnetisierung und ac-Suszeptibilität einkristalliner Proben mittels eines SQUID-Systems in einem ^3He-^4He-Mischkryostaten bei Temperaturen $T \geq 20$ mK, Wechselfeldfrequenzen 5 Hz $\leq f \leq$ 2 kHz und statischen äußeren Feldern 20 mT durchgeführt.

Die Messungen lassen eine Unterteilung des Phasendiagramms in drei Bereiche zu:

a) $x \lesssim 0.15$: superparamagnetisches Verhalten mit geringer Frequenzabhängigkeit der ac-Suszeptibilität und fehlender dc-Anomalie.

b) $0.15 \lesssim x \lesssim 0.50$: Spinglas-Verhalten, charakterisiert durch einen Knick in der dc-Magnetisierung, starke Frequenzabhängigkeit des Maximums der ac-Suszeptibilität, $H^{2/3}$-T-Verlauf der Einfriertemperatur im äußeren Feld, Irreversibilitätseffekte zwischen Magnetisierungsmessungen nach Nullfeldkühlung bzw. Abkühlen im Feld.

c) $x \gtrsim 0.50$: vermutlich antiferromagnetisches Verhalten; nur noch schwache Frequenzabhängigkeit, geringe Feldabhängigkeit, keine Irreversiblitätserscheinungen.

Die Eigenschaften des $Eu_xSr_{1-x}Te$ sind im Spinglasbereich mit dem verdünnten Ferromagneten $Eu_xSr_{1-x}S$ vergleichbar. Unterschiede sind in der beim $Eu_xSr_{1-x}Te$ zu kleinen Temperaturen weiter ansteigenden statischen Magnetisierung zu sehen.

Messungen zur thermoremanenten Magnetisierung ergeben eine Abhängigkeit der Relaxation von der Wartezeit zwischen Durchschreiten der Einfriertemperatur und Abschalten des Feldes. Vergleichbare Messungen an $Eu_xSr_{1-x}S$ liegen noch nicht vor.

Im Gegensatz zum $Eu_xSr_{1-x}S$ konnten mit Magnetisierungsmessungen im verdünnten Antiferromagneten $Eu_xSr_{1-x}Te$ keine Anzeichen für ein "reentrant-Spinglas" gefunden werden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

$Eu_xSr_{1-x}S$ ist ein bekanntes isolierendes Spinglas /1/. Das Spinglasverhalten wird im wesentlichen durch Unordnung (statistische Verteilung der Eu-Atome auf NaCl-Gitterplätze) und Konkurrenz magnetischer Wechselwirkungen (ferromagnetischer Austausch J_1 zwischen nächsten Nachbarn und antiferromagnetischer Austausch J_2 zu übernächsten Nachbarn) verursacht.

Systematische Untersuchungen in den letzten 10 Jahren an dieser Substanz haben zu vielen Erkenntnissen über die neuartigen magnetischen Eigenschaften der Spingläser geführt. Da in der Reihe der Europium-Monochalkogenide mit EuTe eine Substanz mit vielen Ähnlichkeiten zum EuS, aber dominierendem antiferromagnetischen Austausch existiert, liegt es nahe, in der Verdünnungsreihe $Eu_xSr_{1-x}Te$ ebenfalls nach Spinglasverhalten zu suchen.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Spinglasbereich im magnetischen Phasendiagramm des $Eu_xSr_{1-x}Te$ nachzuweisen und abzugrenzen und systematische Untersuchungen zum Vergleich der Spinglaseigenschaften eines verdünnten Antiferromagneten und eines verdünnten Ferromagneten durchzuführen.

Zu diesem Zweck wurde die Magnetisierung und die ac-Suszeptibilität der Proben in Abhängigkeit von Temperatur, äußerem Feld und Frequenz untersucht.

Wegen der kleinen Suszeptibilitäten und teilweise sehr kleinen Ordnungstemperaturen wurden die Messungen mit Hilfe einer SQUID-Anordnung in einem ^3He-^4He-Mischkryostaten ausgeführt.

2. Experimentelle und theoretische Grundlagen

2.1 Eigenschaften der Europium-Monochalkogenide EuX

Die Europium-Monochalkogenide EuX, X = O, S, Se, Te bilden Modellsubstanzen für die Untersuchung des Heisenberg-Austausches in kubischen Kristallen /2/. Sie gehören zu den magnetischen Halbleitern, sind isomorph und kristallisieren in der NaCl-Struktur mit der Raumgruppe Fm3m (O_h^5).

Die Eu^{2+}-Ionen besetzen dabei ein kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc) mit 4 Eu-Atomen pro Elementarzelle. Die Gitterkonstante beträgt für EuTe: a_0 = 6.598 Å /3/. Das Eu^{2+}-Ion besitzt eine $4f^7$-Elektronenkonfiguration und nach den Hundschen Regeln einen $^8S_{7/2}$-Grundzustand. Das reine Spinmoment der 4f-Elektronen von

$$< \mu_s > = g\mu_B S = 7\mu_B \qquad (2.1)$$

wird von den äußeren Elektronenschalen gut abgeschirmt und kann daher als sehr gut lokalisiert betrachtet werden.

Die magnetische Wechselwirkung zwischen den Eu-Momenten läßt sich daher gut durch den Heisenberg-Operator

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \underline{S}_i \underline{S}_j \qquad (2.2)$$

beschreiben.

Aufgrund der Kugelsymmetrie des S-Grundzustandes ist die Austauschwechselwirkung isotrop; die Austauschparameter hängen nur noch vom Abstand der Eu-Ionen ab. Faßt man die Umgebung eines Spins in Kugelschalen zusammen, so erhält man

$$\mathcal{H} = - \underline{S}_i \left(2 \sum_r J_r \sum_{k=1}^{Z_r} \underline{S}_k\right) \qquad (2.3)$$

(Z_r: Anzahl der Atome in Nachbarschale;
J_r: Austauschparameter der Atome in Schale r).

Beim EuS wurde durch inelastische Neutronenstreuung /4/ die Beschränkung auf kurzreichweitigen Austausch zu nächsten (J_1) und übernächsten (J_2) Nachbarn nachgewiesen (J_3 und höhere Terme sind vernachlässigbar).

Dabei erweist sich J_1 als ferromagnetisch (J_1/k_B = 0.211 K), J_2 als antiferromagnetisch (J_2/k_B = -0.100 K). Für die anderen Europiummonochalkogenide konnten diese Experimente zum Teil noch nicht durchgeführt werden.

In Molekularfeldnäherung ergeben sich jedoch unter der Annahme der Beschränkung auf kurzreichweitigen Austausch zu nächsten und übernächsten Nachbarn Bedingungen für die Bestimmung der Austauschparameter aus der paramagnetischen Curie-/Néel-Temperatur Θ_p und der Curie-/Néel-Temperatur $T_{C,N}$ (s. z.B. /3,5/). Für den Antiferromagneten EuTe liefert der Wert des kritischen Feldes für das Erzielen der paramagnetischen Sättigung eine weitere Bestimmungsgleichung.

Aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität sowie aus NMR- und Mößbauereffekt-Untersuchungen des Hyperfeinfeldes wurden für das Verhältnis von antiferromagnetischen zu ferromagnetischen Wechselwirkungen Werte von J_2/J_1 = -2, ..., -3 bestimmt /3,5,6/.

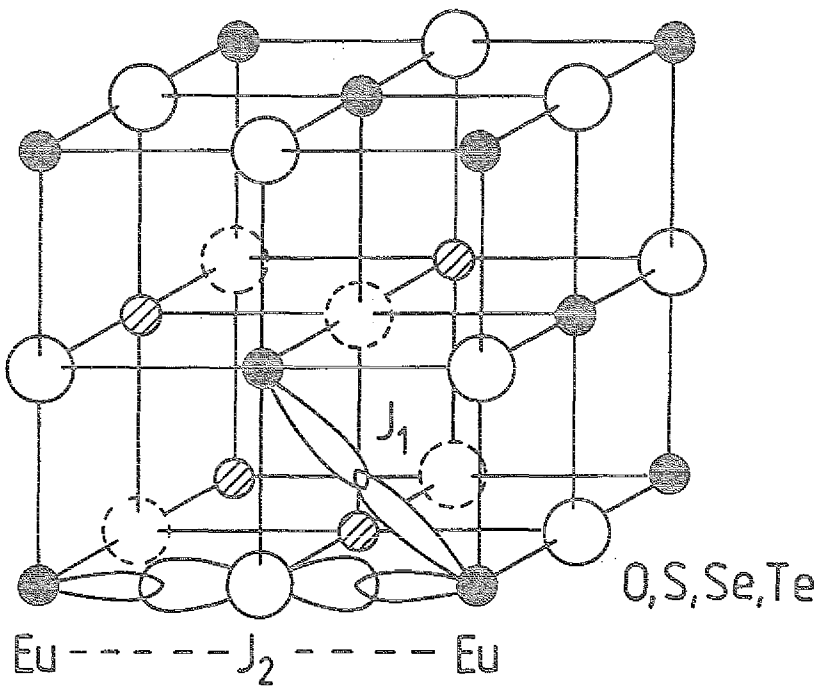


Abb. 2.1 - Magnetische Austauschwechselwirkungen im EuTe (nach /7/): Eu-Eu-Superaustausch J_1 zu nächsten Nachbarn (Flächendiagonale), indirekter Superaustausch J_2 über Anion zu übernächsten Nachbarn (Würfelkante).

Zur Erklärung des Mechanismus der Austauschwechselwirkung wird in der Regel ein Modell von Kasuya /7/ herangezogen (Abb. 2.1). Der ferromagnetische Austausch zwischen nächsten Nachbarn (längs der Flächendiagonale der {100} -Ebenen der NaCl-Struktur) wird durch direkten Eu-Eu Superaustausch vermittelt. Dieser ist zu beschreiben durch einen virtuellen Übergang eines 4f-Elektrons in einem angeregten 5d-t_{2g} Zustand des Eu-Nachbars.

Der antiferromagnetische Austausch zu übernächsten Nachbarn findet über indirekten Superaustausch über ein p-Orbital des Chalkogen-Anions und einen antibindenden 5d-e_g-Zustand des Eu-Nachbars statt.

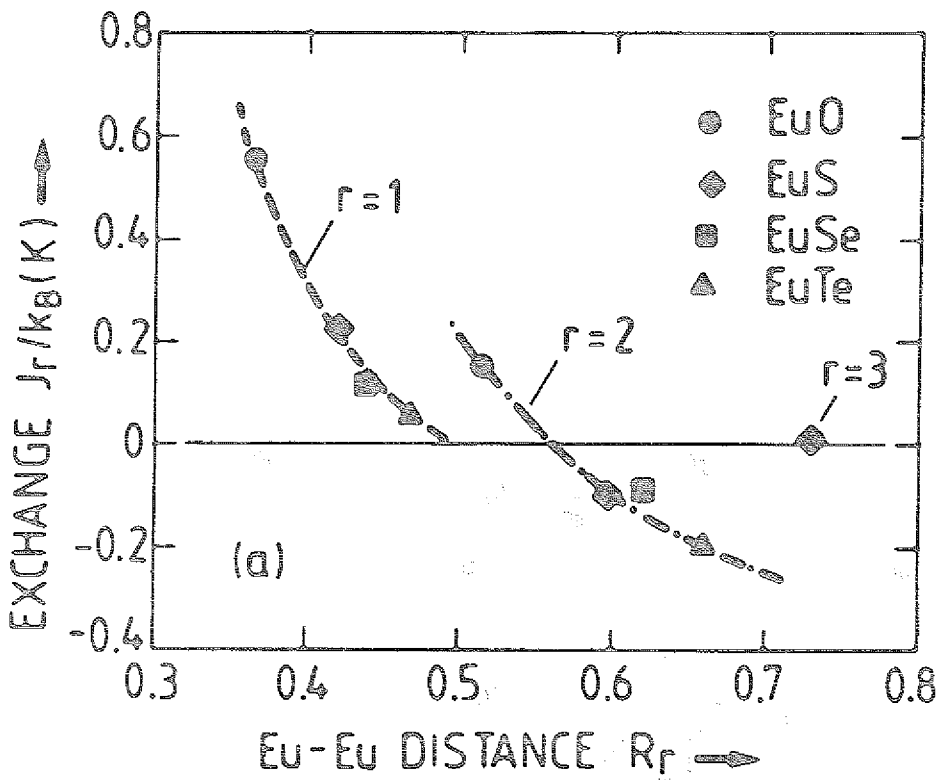


Abb. 2.2 - Abhängigkeit der Austauschkopplungen J_1, J_2 vom Eu-Eu-Abstand r_{Eu-Eu} in Eu-Chalkogeniden (nach /3/).

Die Stärke der Wechselwirkung hängt in wesentlichem Maß vom Überlapp der beteiligten Wellenfunktionen und so vom relativen Abstand der Eu-Atome ab (s. Abb. 2.2). Dieser nimmt mit zunehmendem Radius der Anionen vom Sauerstoff zum Tellur hin zu.

Somit ordnen EuO und EuS ferromagnetisch (T_c=78 K bzw. 16.5 K), EuSe metamagnetisch und EuTe antiferromagnetisch (Typ II: MnO-Struktur, T_N = 9.6 K).

2.2 Unordnung und Konkurrenz - Ursache für Spinglasverhalten

Ersetzt man in den EuX-Verbindungen die Eu^{2+}-Ionen statistisch durch Sr^{2+}-Ionen, so gelangt man zu den Verdünnungsreihen $Eu_xSr_{1-x}X$. Aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Eigenschaften des Sr^{2+} zum Eu^{2+} und des vergleichbaren Ionenradius /8/ (Sr^{2+}: 118 pm, Eu^{2+}: 117 pm für Koordinationszahl 6) lassen sich homogene Mischkristalle über den gesamten Konzentrationsbereich $0 \leq x \leq 1$ gewinnen.

Im Falle des $Eu_xSr_{1-x}O$ bewirkt nun die Zunahme der Unordnung im System durch statistische Verteilung der Eu^{2+}-Ionen im wesentlichen eine Abnahme der mittleren magnetischen Wechselwirkung und damit verbunden eine Abnahme der Ordnungstemperatur T_c /9/. An der Perkolationsschwelle p_c bei x = 0.136 (für fcc-Gitter mit 1. und 2. Nachbar-Wechselwirkung) bricht die langreichweitige magnetische Ordnung aus rein geometrischen Gründen zusammen. Unterhalb der Perkolationsschwelle p_c können keine unendlich ausgedehnten Cluster magnetisch geordneter Momente mehr gebildet werden.

Wenn jedoch Konkurrenz zwischen den Wechselwirkungen ins Spiel kommt, wie beim $Eu_xSr_{1-x}S$ ($J_1 > 0$, $J_2 < 0$ im Gegensatz zu J_1, $J_2 > 0$ beim $Eu_xSr_{1-x}O$), bricht die langreichweitige Ordnung schon wesentlich früher zusammen (s. auch /9/ für $Eu_xSr_{1-x}Se$).

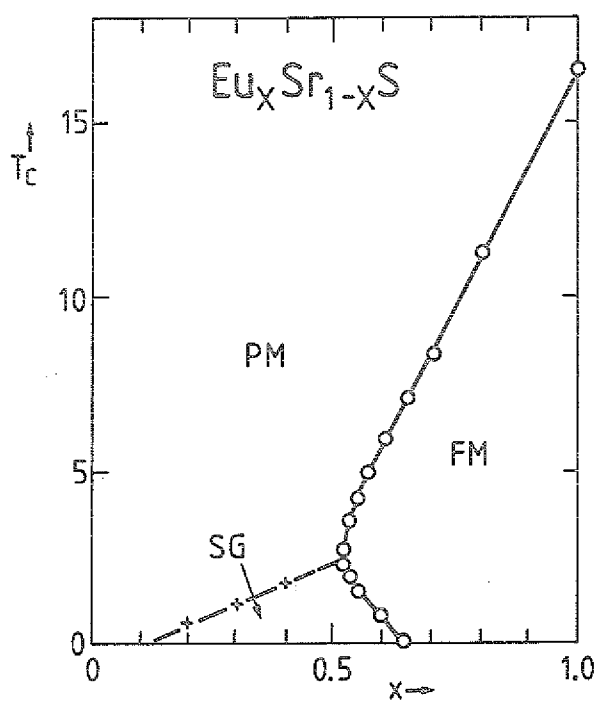


Abb. 2.3 - Magnetisches Phasendiagramm von $Eu_xSr_{1-x}S$ (nach /1/):
FM: Ferromagnet, PM: Paramagnet, SG: Spinglas

Beim $Eu_xSr_{1-x}S$ geschieht dies schon bei $x = 0.51$ (s. Abb. 2.3). Während oberhalb dieser Konzentration noch langreichweitige Ordnung mit dem Auftreten einer spontanen Magnetisierung ($\langle \underline{S}_i \rangle \neq 0$ für $T < T_c$) existiert, frieren die Momente für $x \lesssim 0.51$ unterhalb der Einfriertemperatur T_f in statistisch ungeordneter Verteilung ein: $\langle \underline{S}_i \rangle = 0$; das System befindet sich im Spinglas-Zustand.

Dieses Spinglas-Verhalten wurde zunächst in verdünnten metallischen Legierungen wie CuMn, AuFe gefunden /10/, ist aber inzwischen für eine große Vielfalt von Systemen von Metallen über Halbleiter zu Isolatoren nachgewiesen worden /11/. Der Spinglas-Zustand weist eine Reihe neuartiger Eigenschaften auf, die in herkömmlichen magnetischen Materialien nicht in dieser Form gefunden werden. So sind die magnetischen Momente im Spinglas nicht, wie im Paramagneten, unter dem Einfluß thermischer Fluktuationen völlig unkorreliert, sondern weisen relativ starke Korrelationen zum ursprünglich eingefrorenen Zustand auf.

Zum anderen sorgen die sehr vielen äquivalenten Möglichkeiten, das Spinsystem statistisch einzufrieren, für eine sehr große Zahl energetisch gleich günstiger Zustände, die durch unterschiedlich hohe Energiebarrieren voneinander getrennt sind. Diese Eigenschaft sorgt u.a. für eine sehr komplizierte Dynamik der Spingläser.

Obwohl es bis heute trotz der Vielzahl von Experimenten und Publikationen /12/ noch keine eindeutige Definition des Begriffs "Spinglas" gibt, scheinen Unordnung und Konkurrenz der Wechselwirkungen zwei wesentliche Elemente für das Auftreten von Spinglas-Verhalten zu sein /13/.

Diese Elemente sind in den EuX-Verdünnungssystemen in relativ einfacher Weise gegeben:

a) Unordnung wird durch die statistische Verteilung der Eu^{2+}-Ionen auf die fcc-Gitterplätze verursacht. Im Gegensatz zu amorphen Substanzen mit ihrer zusätzlichen strukturellen Unordnung ist eine theoretische Beschreibung mit periodischer Gittersymmetrie relativ einfach.

b) Die konkurrierenden Wechselwirkungen beschränken sich (im wesentlichen) auf nächste und übernächste Nachbarn im Gitter. Zur Bestimmung des Beitrages eines bestimmten Eu-Moments müssen

also nur die Wechselwirkungen der 2 nächsten Nachbarschalen aufsummiert werden, wohingegen z.B. für langreichweitige RKKY-Wechselwirkung (metallische Spingläser) im Prinzip alle Atome berücksichtigt werden müssen.

Die Substanzen sind als besonders geeignet zur Beschreibung durch Modelle mit kurzreichweitiger Wechselwirkung, wie sie vornehmlich in Monte-Carlo-Simulationen verwendet werden.

c) Zusätzliche Vereinfachungen sind durch die simple Kristallstruktur und magnetische Struktur der reinen Chalkogenide gegeben (vgl. z.B. $Cd_xMn_{1-x}Te$: /14,15/).

Somit scheint das Verdünnungssystem $Eu_xSr_{1-x}Te$ gute Voraussetzungen für ein Modellsystem zur Untersuchung von Spinglas-Eigenschaften an verdünnten Antiferromagneten zu bieten.

2.3 Typische Spinglas-Eigenschaften

Um eine Arbeitsdefinition für die Charakterisierung eines Spinglases zu schaffen, sollen im folgenden einige Experimente dargestellt werden, die typische Spinglas-Eigenschaften aufzeigen:

1) Schon in den "klassischen" Experimenten von Canella und Mydosh /10/ wurde eine Spitze in der ac-Suszeptibilität in kleinen Feldern gemessen. Diese (relativ scharfe) Spitze wird schon in relativ kleinen Feldern ausgeschmiert. Sie verschiebt sich mit zunehmender Frequenz des Wechselfeldes zu höheren Temperaturen. Die Frequenzverschiebung ist bei isolierenden Spingläsern wie $Eu_xSr_{1-x}S$ /1,16/ noch stärker ausgeprägt als bei metallischen Spingläsern wie CuMn /17/. Eine Erklärung für dieses dynamische Verhalten wurde zunächst im Vergleich zum Superparamagnetismus in der Blockade magnetischer Cluster gesucht.

   Für die Rotation solcher unabhängiger Cluster, die Energiebarrieren E_a überwinden müssen, sollte ein Arrheniusgesetz der Form

$$\nu\ (T_f) = \nu_a \exp(-E_a/k_B T_f) \qquad (2.4)$$

   gelten. In der Regel führt ein solcher Ansatz für die Frequenzabhängigkeit der Spinglas-Suszeptibilität jedoch zu unphysikalischen Fitparametern E_a und ν_a (s. z.B. /18/).

   Der Einfrierprozeß der Spingläser ist vielmehr als kollektiver Einfrierprozeß zu sehen.

   Anzeichen dafür sind z.B. in Messungen des Imaginärteils der Suszeptibilität zu sehen. Dieser weist einen steilen Anstieg bei Durchschreiten der Einfriertemperatur auf. Messungen am $Eu_{0.46}Sr_{0.54}S$ /19/ über einen großen Frequenzbereich lassen auf ein sehr breites Spektrum von Relaxationszeiten schließen.

2) Da die magnetischen Momente im Spinglas statistisch einfrieren, liefert die magnetische Neutronenstreuung keine Braggreflexe (im Gegensatz zu geordneten Substanzen). Neutronenstreumessungen sind somit ein wichtiges Hilfsmittel zur Trennung des Spinglasgebietes von Gebieten langreichweitiger periodischer Ordnung.

Da die zur Verfügung stehenden Strahlzeiten jedoch knapp bemessen sind, stehen solche Experimente in der Regel nicht am Beginn der Untersuchungen für eine neue Substanz.

3) Die magnetische spezifische Wärme zeigt keine Anomalie bei T_f. So tritt beim $Eu_xSr_{1-x}S$ wie bei den metallischen Spingläsern erst oberhalb T_f ein breites Maximum auf /20/.

4) Die statische Magnetisierung zeigt eine charakteristische Abhängigkeit von der magnetischen Vorgeschichte (Abb. 2.4) (s. z.B. /21/).

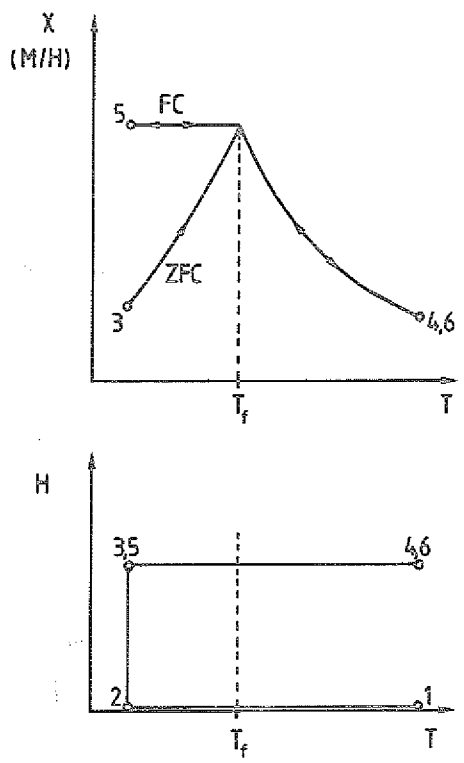


Abb. 2.4 - Prinzip des Ablaufs einer ZFC-FC-Messung der statischen Magnetisierung (Suszeptibilität):
Abkühlen ohne Feld: ① → ②, Einschalten des Feldes ② → ③,
ZFC-Messung: ③ → ④, FC-Messung beim Abkühlen: ④ → ⑤,
FH-Messung beim Aufwärmen: ⑤ → ⑥.

Kühlt man das Spinglas im "Nullfeld" (bzw. kleinen Feld) bis unterhalb T_f ab und schaltet erst bei tiefen Temperaturen das Meßfeld ein (ZFC), so erhält man einen anderen Verlauf der statischen Magnetisierung (bzw. statischen Suszeptibilität $X_{dc} = \lim_{H \to 0} \frac{M_{dc}}{H}$) als bei einer Messung, bei der das Meßfeld schon oberhalb T_f eingeschaltet war (FC).

Zur Erklärung dieser Irreversibilität wird in der Regel folgendes Bild herangezogen:

Die freie Energie des Spinglas-Systems besitzt als Funktion der Koordinaten des Phasenraums die oben erwähnte komplizierte Struktur mit vielen lokalen Minima und verschieden hohen Energiebarrieren dazwischen. Wird beim "Field-cooling" (FC) das Feld bei hohen Temperaturen eingeschaltet, kann das System das absolute Minimum, entsprechend dem Zustand thermischen Gleichgewichts, auffinden.

Im "Zero-field-cooled" (ZFC)-Fall hingegen wird das System zunächst in irgendeinem lokalen Minimum der freien Energie gefangen, aus dem es mit der verfügbaren thermischen Energie erst nach sehr langer (unendlich langer) Zeit entweichen kann.

Aus diesem Grund ist die ZFC-Suszeptibilität auch zeitabhängig: bei fester Temperatur bewegt sich der Wert der Magnetisierung mit der Zeit langsam in Richtung des FC-Wertes /22,23/.

Hingegen ist die FC-Magnetisierung weitgehend zeitunabhängig. Die Interpretation des FC-Zustandes als thermischer Gleichgewichtszustand wird allerdings durch Messungen von Lundgren et al. /23/ in Frage gestellt. Hier wurde in der FC-Magnetisierung von AuFe bei sehr genauen Messungen eine schwache Zeitabhängigkeit festgestellt.

5) Nach Abschalten des statischen äußeren Feldes bei tiefen Temperaturen bleibt in der statischen Magnetisierung ein remanenter Anteil M_r erhalten, der unterschiedliche Werte aufweist, je nachdem, ob das Abkühlen im Feld (thermoremanente Magnetisierung TRM) oder ohne Feld (isothermoremanente Magnetisierung IRM) erfolgte.

Die TRM zeigt in Abhängigkeit vom angelegten Feld ein Maximum, welches dynamischen Effekten zugeschrieben wird /51/. Typisch für Spingläser ist ein extrem langsamer zeitlicher Zerfall der remanenten Magnetisierung.

Der Verlauf von $M_r(t)$ wird in vielen Fällen zumindest über kleine Zeitintervalle durch ein Gesetz der Form

$$M_r(t) = M_0 - S \ln t \qquad /52/ \qquad (2.5)$$

angenähert. Das ln t-Verhalten kann allerdings nicht für beliebige Zeitintervalle gelten. Stattdessen wurde u.a. in $Eu_xSr_{1-x}S$ ein Potenzgesetz der Form

$$M_r(t) \sim t^{-a} \qquad (2.6)$$

gefunden /51/. Der Exponent a variiert deutlich mit Temperatur und Feld.

Seit einiger Zeit wird das Zeitverhalten der TRM jedoch häufiger auf der Basis eines sogenannten "stretched exponential"-Verlaufs diskutiert /53/:

$$M_r(t) = M_o \exp(-(\frac{t}{\tau})^{(1-n)}) \qquad (2.7)$$

Messungen der TRM an AgMn /53/ und $Eu_xSr_{1-x}S$ /54/ konnten über mehrere Dekaden im Zeitverlauf durch ein solches Gesetz gefittet werden. Dieser Ansatz bildet außerdem den Vorteil, daß eine mikroskopische Theorie existiert, die ebenfalls ein Gesetz der Form (2.7) zur Erklärung des Zeitzerfalls der TRM liefert. Diese Theorie /55/ erklärt den Verlauf der TRM durch eine hierarchische Cluster-Dynamik.

2.4 Theoretische Spinglasmodelle

Theoretische Beschreibungen von Spingläsern gehen im Heisenberg-Modell von einem Hamiltonian der Form

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} c_i c_j J_{ij}\, \underline{S}_i \underline{S}_j - g\mu_B \underline{H} \sum_i \underline{S}_i \qquad (2.8)$$

aus, wobei die Faktoren c_i, c_j eine statistische Verteilung der Spins beschreiben.

Die Wechselwirkung J_{ij} ist in metallischen Spingläsern in der Regel durch die RKKY-Wechselwirkung

$$J_{ij} = J(\underline{R}_i - \underline{R}_j) = J(R) \sim \cos\,(2k_F R)/(k_F R^3) \qquad (2.9)$$

und in $Eu_xSr_{1-x}S$ durch kurzreichweitigen Austausch (vgl. Gl. 2.2) gegeben.

Zur Vereinfachung werden in vielen theoretischen Ansätzen statt Heisenberg-Spins allerdings Ising-Spins verwendet.

Außer bei sehr kurzreichweitigen Wechselwirkungen ist im obigen Ansatz der Austausch mit einer großen Zahl von Nachbarn zu berücksichtigen. Explizite Rechnungen sind daher schwierig und vereinfachen sich erst wieder im Fall unendlicher Reichweite (SK-Modell, s.u.). Edwards und Anderson (EA) /24/ führten daher ein einfacheres Modell ein, in dem alle Gitterplätze mit magnetischen Atomen besetzt und die Wechselwirkungen zu nächsten Nachbarn "random" verteilt werden. In der Regel werden klassische Spins mit einer Gaußverteilung für die Wechselwirkungen betrachtet.

Analytische Lösungen sind nur in einfachen Modellen gefunden worden. Hingegen wurde das Modell vor allem für Ising-Spins von Binder et al. /25/ intensiv mit Monte-Carlo-Simulationen untersucht.

Ein exakt lösbares Modell wurde von Sherrington und Kirkpatrick (SK) vorgeschlagen /26/. Es läßt Ising-Spins mit derselben Wahrscheinlichkeit $P(J_{ij})$ mit <u>allen</u> übrigen Spins wechselwirken. Dieses Modell entspricht einem Molekularfeld-Ansatz. Zur Lösung des Modells sind allerdings mathematische Tricks (Replika-Trick /27/) erforderlich. Zudem erweisen sich die so gefundenden Lösungen als instabil: das Spinglas enthält unterhalb T_c exponentiell viele Lösungen.

So besteht die Hyperfläche der freien Energie im Phasenraum aus vielen kleinen Minima mit hohen Energiebarrieren zwischen einigen dieser Minima. Im Experiment befindet sich das System in einem dieser Täler, wohingegen im thermischen Gleichgewicht über alle Täler gemittelt wird. Das Zeitmittel ist im Spinglas nicht mehr mit dem Scharmittel identisch (das System ist nichtergodisch). Dies äußert sich im Experiment in Irreversiblitätseffekten und in sehr großen Relaxationszeiten für den Zerfall metastabiler Zustände.

Eine mathematisch exakte Lösung der Molekularfeldtheorie wurde von Parisi /28/ unter Brechung der Replika-Symmetrie gefunden.

Obwohl das Molekularfeldmodell vom Ansatz her (unendliche Reichweite) unrealistisch für reale Spingläser ist, lassen sich viele der Spinglaseigenschaften mit diesem Modell beschreiben (s. z.B. /11/).

De Almeida und Thouless (AT) /29/ fanden für Ising-Spins in der H-T-Ebene einen Phasenübergang des Modells der für kleine Felder die Form

$$T_c(0) - T_c(H) \sim H^{2/3} \qquad (2.10)$$

annimmt. Eine solche Linie im H-T-Diagramm wurde seither aus verschiedensten Meßverfahren an unterschiedlichen Spingläsern gefunden. Insbesondere ist erstaunlich, daß das AT-Verhalten (Exponent 2/3) nicht nur auf Ising-Systeme (für welche das Modell gilt), sondern auch für Heisenbergsysteme gefunden wird (s. z.B. /30/). Für letzere sollte nach Gabay und Toulouse (GT) /31/ eine Singularität mit dem Zusammenhang

$$T_c(0) - T_c(H) \sim H^2 \qquad (2.11)$$

gefunden werden.

3. Experimenteller Aufbau

3.1 ^{3}He-^{4}He Mischkryostat

Für einen großen Teil der durchgeführten Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen war es nötig, die Proben kontinuierlich von Temperaturen oberhalb der Ordnungstemperatur bis zu sehr tiefen Temperaturen abkühlen und aufwärmen zu können. Die meisten Experimente wurden daher in einem ^{3}He-^{4}He-Mischkryostaten (SHE DRI 42, /32/) durchgeführt, mit dem sich Temperaturen von ca. 20 mK bis 6 K kontinuierlich einstellen und über längere Zeiten (einige Tage) konstant halten ließen. Die Kühlleistung an der Mischkammer beträgt bei den tiefsten Temperaturen noch bis zu 1 µW.

Die Funktion des Mischkühlers beruht darauf, daß eine Mischung von ^{3}He und ^{4}He bei tiefen Temperaturen in zwei Phasen zerfällt (s. Phasendiagramm: Abb. 3.1, nach /33/):

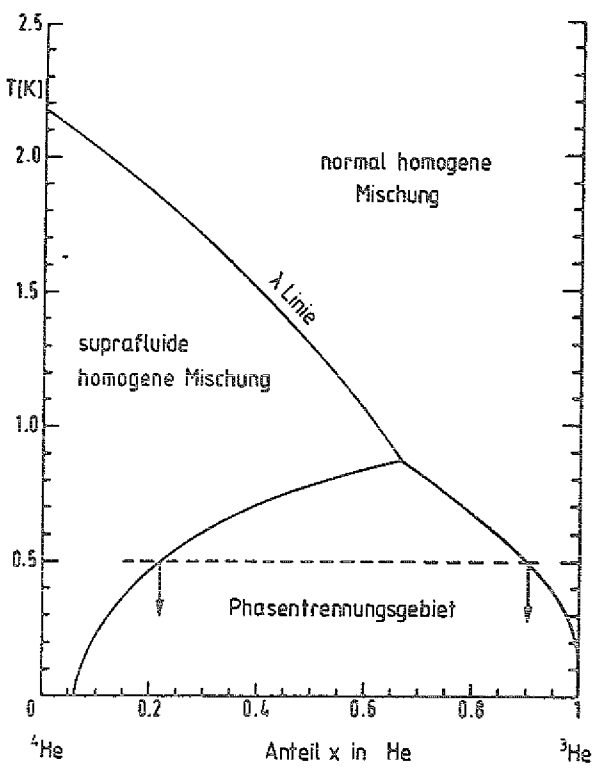


Abb. 3.1 - Phasendiagramm eines Gemisches aus ^{3}He und ^{4}He (nach /3/).

- eine ^{3}He-reiche Phase, die für $T \to 0$ aus fast reinem ^{3}He besteht
- eine ^{4}He-reiche Phase, in der für $T \to 0$ aber immer noch ca. 6% ^{3}He gelöst bleibt.

Eine Prinzipskizze des Mischkryostaten ist in Abb. 3.2 wiedergegeben (nach /33/).

Die Mischung wird über eine Joule-Thomson-Vorkühlstufe (bei ca. 1.3 K) über eine Strömungsimpedanz in den Kreislauf einkondensiert und durch Abpumpen von ^{3}He weiter abgekühlt.

Unterhalb von etwa 1 K setzt die Phasentrennung in die ^{3}He-reiche und die ^{4}He-reiche Phase ein. Bei richtiger Einstellung des Mischungsverhältnisses und der Mischungsgesamtmenge liegt die Phasengrenze in der Mischkammer. Die leichtere ^{3}He-Phase schwimmt dabei oben.

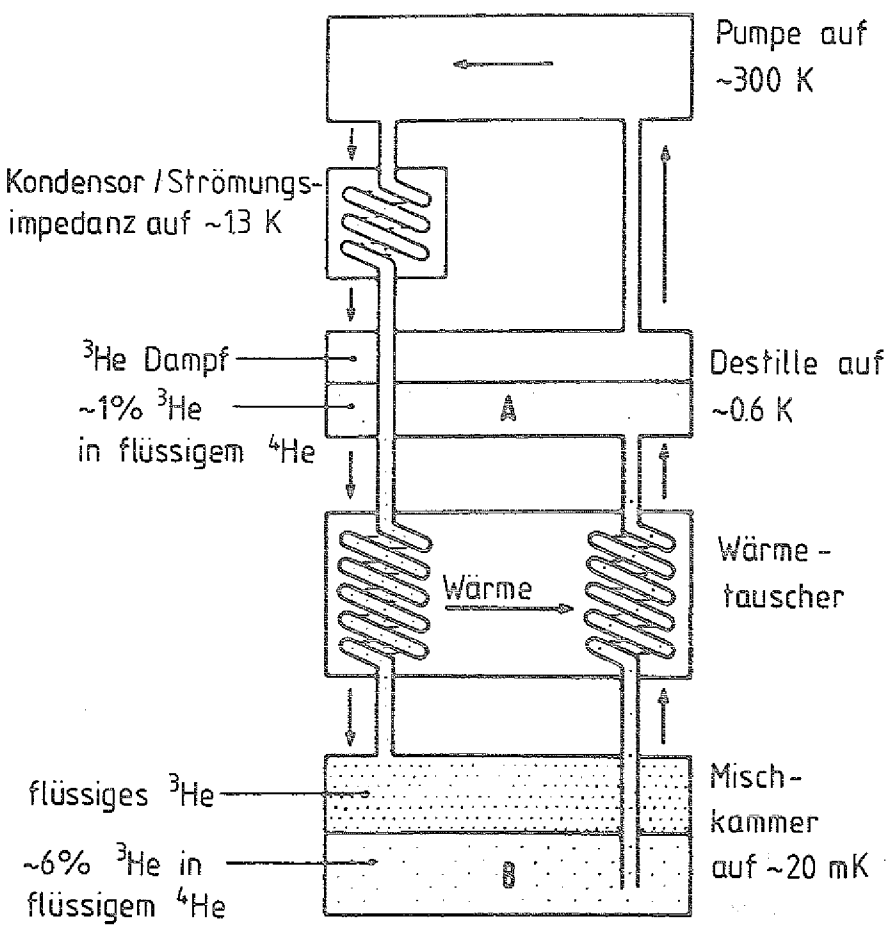


Abb. 3.2 - Prinzipskizze eines ^{3}He-^{4}He-Mischkryostaten (nach /33/).

Durch Abpumpen von ^{3}He-Teilchen aus der ^{4}He-reichen Phase werden ^{3}He-Teilchen aus der ^{3}He-reichen Phase zum Übergang in die ^{4}He-reiche Phase gezwungen. Die hierzu nötige Lösungswärme wird dem Bad entzogen. Somit ist ein weiteres Abkühlen des Systems möglich. Das Abdestillieren der ^{3}He-Teilchen erfolgt in der Destille, welche durch eine Heizung auf ca. 700-800 mK gehalten wird. In diesem Temperaturbereich sind die Partialdampfdrucke gerade so eingestellt, daß die Gasphase über der ^{4}He-reichen Mischung im wesentlichen aus ^{3}He besteht. Für einen kontinuierlichen Betrieb wird das aus der Destille abgepumpte ^{3}He über die Vorkühlstufe mit der Strömungsimpedanz wieder einkondensiert. Mehrere hintereinandergeschaltete Wärmetauscherstufen (im DRI 42 eine kontinuierliche und 3 diskrete Stufen) sorgen dafür, daß das frisch einkondensierte Gemisch vor dem Erreichen der Mischkammer im Gegenstrom stufenweise vorgekühlt wird.

Ein weiterer wesentlicher Punkt für das Erreichen von mK-Temperaturen ist die Tatsache, daß der osmotische Druck über der ^{3}He/^{4}He-Phasengrenze auch bei tiefen Temperaturen auf einem etwa konstanten Wert von ca. 10 Torr bleibt, wodurch auch bei tiefen Temperaturen ein genügend großer Teilchenstrom an ^{3}He und somit eine ausreichende Kühlleistung aufrechterhalten werden kann. Im Gegensatz dazu nimmt beim reinen ^{3}He-Kryostaten der den Teilchenstrom bestimmende Dampfdruck des ^{3}He mit abnehmender Temperatur rapide ab und begrenzt dadurch die erreichbaren tiefen Temperaturen auf ca. 300 mK. Für weitere Details sei auf /33,34/ verwiesen.

Die Temperaturkontrolle erfolgt mittels verschiedener Kohlewiderstandsthermometer auf den einzelnen Mischkühlerstufen (s. /32/) sowie über ein geeichtes Germaniumwiderstandsthermometer bzw. ein CMN-Thermometer auf der Mischkammer.

Das Ge-Thermometer (Lake Shore Inc. /35/) ist, wie auch ein Speer-Kohlewiderstand /36/ oben auf der Mischkammer angebracht. Die Widerstands- (bzw. Leitwert-)messung erfolgt mittels Vierdraht- bzw. Dreidrahtmethode mit Widerstandsmeßbrücken des Typs SHE Model PCB bzw. SHE Model Picowatt Bridge /37/.

Mit dem geeichten Ge-Thermometer (Eichpunkte von 300 mK bis 6 K) wird das CMN-Thermometer als Eichnormal für tiefere Temperaturen eingeeicht. Das CMN-Thermometer basiert auf der Messung der (fast

idealen) Curie-Suszeptibilität $\chi = \frac{C}{T}$ des paramagnetischen Salzes Cer-Magnesium-Nitrat. Die Suszeptibilitätsmessung erfolgt mittels der im Kapitel 3.2 beschriebenen SQUID-Methode. Da es sich als unmöglich erwies, CMN-Thermometer und Proben-Pickup-Spule gleichzeitig in einem Flußtransformator an das SQUID anzuschließen (gegenseitige Beeinflussung im dc-Signal), wurde die Temperatureichung mit dem CMN-Thermometer in einem separaten Meßlauf vorgenommen und von Zeit zu Zeit wiederholt.

Aus einer $1/\chi$ -Auftragung gegen die Temperatur des Ge-Thermometers im Bereich $1\ K \leq T \leq 4\ K$ läßt sich eine Temperaturskala für den Tieftemperaturbereich ermitteln. Diese dient dann zur Eichung des ebenfalls auf der Mischkammer befindlichen Kohlethermometers, welches während der Suszeptibilitätsmessungen an den Proben als Thermometer im Tieftemperaturbereich benutzt wird.

Zur Interpolation wurde der R(T)-Verlauf des Kohlewiderstandes mit der üblichen Brute-Force-Methode an ein Gesetz der Form

$$1/T = \sum_{i=1}^{7} a_i \, (\ln R)^i \qquad (3.1)$$

angepaßt.

Die Temperaturregelung erfolgte mit einem Heizwiderstand von 440 Ω auf der Mischkammer, dessen Heizleistung über einen PID-Regler (SHE Modell ATC, /38/) kontrolliert wurde.

3.2 SQUID-System zur Suszeptibilitätsmessung

Zur Auswahl eines geeigneten Meßverfahrens für die Messung der statischen Magnetisierung und der Wechselfeldsuszeptibilität von Spingläsern bzw. verdünnter Antiferromagneten waren folgende Punkte zu berücksichtigen:

- Spingläser reagieren, wie in Kap. 2.3 erwähnt, sehr empfindlich auf kleine äußere Felder.
  Antiferromagneten weisen in der Regel deutlich kleinere Suszeptibilitäten auf als Ferromagnetika. Es ist daher ein Magnetometer erforderlich, das auch für kleine Magnetisierungsänderungen und Suszeptibilitäten in kleinen äußeren Feldern genügend empfindlich ist.
- Bei den zu untersuchenden Substanzen handelt es sich um Isolatoren. Um einen ausreichenden thermischen Kontakt der Probe zum Bad auch bei Temperaturen im mK-Bereich zu gewährleisten, sollte die Probe sich innerhalb der Mischkammer und nicht, wie bei metallischen Proben üblich, außen an der Mischkammer befinden.
- Um ein unnötiges Aufwärmen des Kryostaten zu vermeiden, sollten die Experimente an einer Probe (ac- und dc-Messungen) möglichst in einem Aufbau simultan durchzuführen sein.

Diese Anforderungen werden von dem in Abb. 3.4 und 3.5 wiedergegebenen Meßaufbau erfüllt.

a) Das SQUID

In den SQUID's nutzt man die Flußquantisierung aus. Magnetischer Fluß kann in einem supraleitenden Ring oder Zylinder nur in Einheiten des Flußquants $\Phi_0 = h/2c = 2\times10^{-15}$ Wb eindringen. Der magnetische Fluß Φ_i durch den Zylinder variiert in Abhängigkeit vom äußeren Feld (z.B. durch ein Feld B_a erzeugt) in charakteristischer Weise. Zunächst wird durch einen Suprastrom im Zylinder das Eindringen magnetischen Flusses verhindert. Wenn der kritische Strom des Supraleiters erreicht ist, dringt magnetischer Fluß ein. Beim SQUID ermöglicht eine Schwachstelle im Ring (z.B. ein Punktkontakt) das Erreichen des kritischen Stroms schon in kleinen Feldern und so eine Variation des inneren Flusses in Einheiten des Flußquants in Form eines stufenförmigen Anwachsens um Φ_0 mit wachsendem äußeren

Fluß. Beim rf-SQUID werden diese scharfen Änderungen von Φ_i in Spannungssignale umgesetzt. Dazu wird das SQUID induktiv an die Spule eines Schwingkreises mit einer Resonanzfrequenz von ca. 19 MHz angekoppelt. Die Spule erzeugt ein Wechselfeld bzw. einen Fluß $\tilde{\Phi} = \Phi^* \sin\omega_R t$ der mit dem zu messenden Fluß Φ_g den gesamten äußeren Fluß ergibt:

$$\Phi_a = \Phi_g + \Phi^* \sin \omega_R t$$

Beim Eindringen von Flußquanten in den Zylinder entstehen Spannungsstöße, deren Folge bei vorgegebenen Φ_g und Φ^* in eine Signalspannung umgesetzt wird, welche mit Φ_g in Dreieckform periodisch mit Φ_0 variiert (Abb. 3.3):

$$\tilde{U}_{\omega_R} \approx \Phi^* \omega_R J_1(2\pi \Phi^*/\Phi_0) \cos(2\pi\Phi_g/\Phi_0) \sin \omega t$$

(J_1: Besselfunktion 1. Ordnung)

Die Periodizität in Φ_g kann nun direkt (durch Abzählen von Φ_0-Einheiten bei Flußänderung) oder in einem Rückkopplungsverfahren sogar in Bruchteilen von Φ_0 (ca. $10^{-4}\Phi_0$) zur hochempfindlichen Messung von magnetischen Flußänderungen und damit verknüpften Größen verwendet werden.

Im letzteren Fall wird dem Fluß $\Phi_a = \Phi_g + \Phi^* \sin\omega_R t$ eine niederfrequente Änderung (50 kHz Rechteck, Amplitude $\Phi_0/2$ peak-to-peak) überlagert. Die Modulation liefert ein niederfrequentes Signal mit einer von $d\Phi_i/d\Phi_g$ abhängigen Amplitude. Es wird verstärkt und in den Kreis so zurückgekoppelt, daß der wirksame Fluß Φ_g konstant gehalten wird. Aus dem Strom im Rückkopplungskreis (typ. $1\mu A/\Phi_0$) lassen sich so Flußänderungen von $10^{-4}\Phi_0$ erfassen.

Das SQUID befindet sich im flüssigen Helium auf konstanter Temperatur. Die Verbindung zwischen SQUID und Probe wird über eine ebenfalls im SQUID befindliche Signalspule (Induktivität L = 2µH, Gegeninduktivität zum SQUID M = 2nH) durch einen supraleitenden Flußtransformator hergestellt (s. Kap. 3.2b). Eine ausführlichere Darstellung zum SQUID ist zu finden in: /34, 43, 50/.

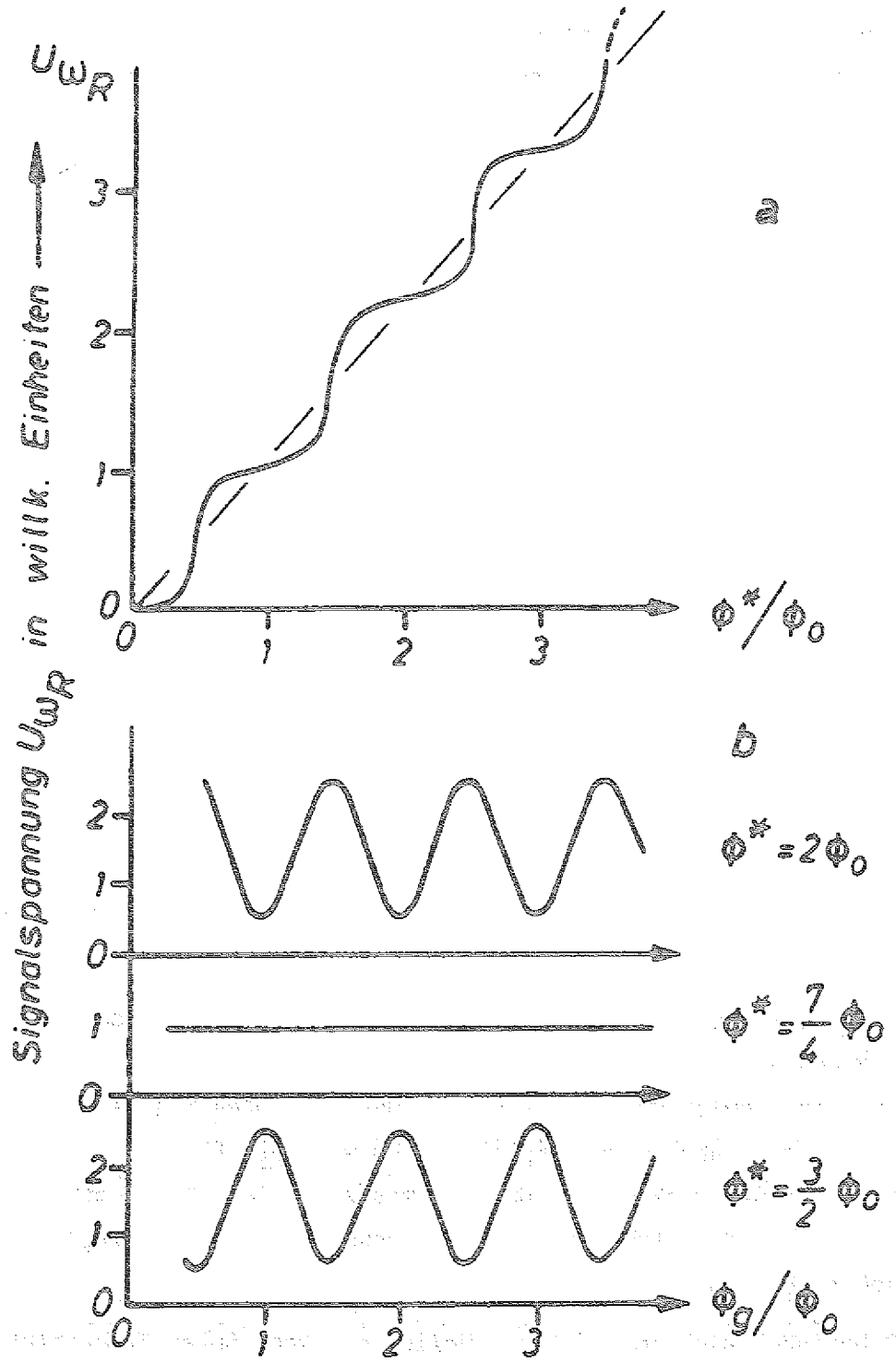


Abb. 3.3 - Signalspannung $\tilde{U}_{\omega_R}$ des SQUID als Funktion der Amplitude Φ^* vom rf-Feld erzeugten Flusses bzw. als Funktion des statischen äußeren Feldes Φ_g für verschiedene rf-Level

b) statische Magnetisierung

Der Probenhalter (Abb. 3.4) aus Stycast 1266 /39/ befindet sich innerhalb der Mischkammer des ^3He-^4He-Mischkühlers. Das Epoxidharz Stycast 1266 wurde gewählt, weil es nur einen geringen temperaturabhängigen Beitrag zur Suszeptibilität liefert /40/ und zudem gute Tieftemperatureigenschaften aufweist. Die Probe wird von einem Stempel aus demselben Material gehalten.

Auf den Probenträger sind ein astatisches Spulenpaar (2x26 Wdg. Nb-Ti-Draht, Ø 100 µm) als Pickup-Spule und eine Wechselfeldspule von 180 Windungen desselben Nb-Ti-Drahtes /41/ aufgebracht und mit GE 7031 Varnish fixiert. Die Pickup-Spule bildet mit den verdrillten und mit PbSn-Röhrchen abgeschirmten Zuleitungen und der Signalspule des rf-SQUID (Model 30 MFP) /42/ einen geschlossenen supraleitenden Kreis ("Flußtransformator").

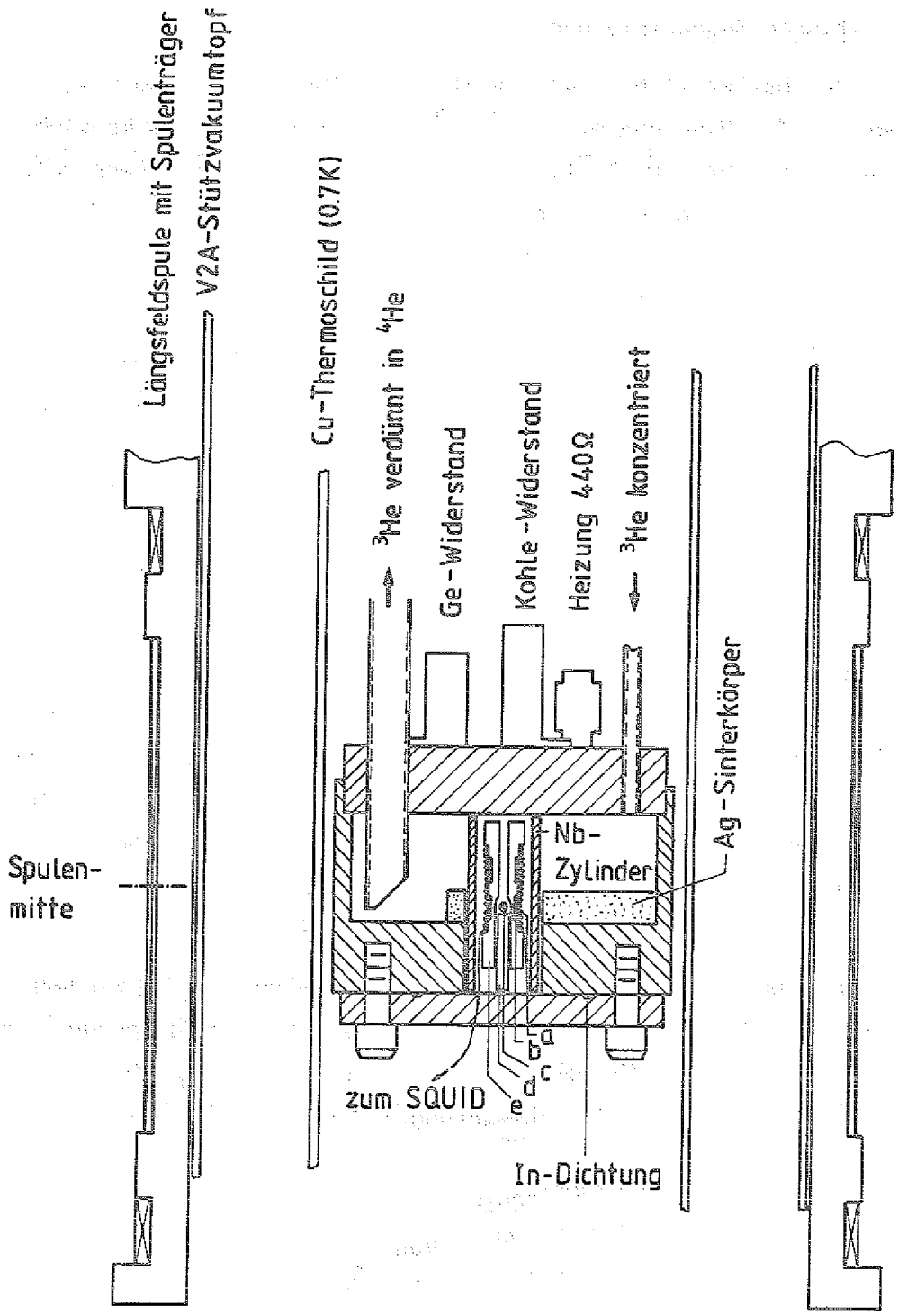
Unterhalb der Sprungtemperatur des NbTi (ca. 9.5 K) gilt für diesen Kreis die Flußerhaltung, d.h. eine Flußänderung um $\Delta\Phi$ in der Pickup-Spule bewirkt eine entgegengesetzte Änderung um $-\Delta\Phi$ in der Signalspule des SQUID. In einem idealen astatischen Spulenpaar ist diese Flußänderung nicht vom äußeren Feld, sondern nur noch von Feldgradienten und - wie in der vorliegenden Anwendung - von Magnetisierungsänderungen der Probe in einer der Spulenhälften abhängig.

Eine Änderung des Flusses in der SQUID-Signalspule wird wiederum von der SQUID-Elektronik in eine Änderung der Ausgangsspannung umgesetzt (s.o.). Nach /43/ gilt für den Zusammenhang zwischen der SQUID-Ausgangsspannung und der Magnetisierungsänderung der Probe:

$$\begin{aligned} U &= k \cdot \Delta\Phi_{SQUID} \\ &= k \cdot f \cdot \Delta\Phi_{Pickup} \\ &= k \cdot f \cdot (\mu_0 \chi H \cdot A_{eff}) \end{aligned} \qquad (3.2)$$

Dabei ist k der Konversionsfaktor zwischen der Flußänderung im SQUID zur SQUID-Ausgangsspannung (20 mV/Φ_0 für Empfindlichkeit x1 (nach /42/); $\Phi_0 = 2\times10^{-15}$ Wb: Flußquant). f ist der Übertragungsfaktor vom Fluß in der Pickupspule zum vom SQUID registrierten Fluß:

$$f = \frac{M_{SQUID}}{2 \cdot L_{Flußtransf.}} \cdot N_{Pickup} \qquad (3.3)$$



Mischkammer mit Meßanordnung und Feldspulen

Abb. 3.4 - Querschnitt durch die Mischkammer mit Meßanordnung
a) Wechselfeldspule, b) Pickup-Spule (astatisch),
c) Probe, d) Stycast-Stempel, e) Stycast-Probenhalter.

mit M_{SQUID} : Gegeninduktivität SQUID ⇔ Signalspule

$L_{Flußtransf.}$: $L_{Signal} + L_{Zuleit.} + L_{Pickup}$
Induktivität des Flußtransformators

χ : Suszeptibilität der Probe im Feld H

A_{eff} : Effektive Fläche der Probe im Pickup-System

Diese Größen können aus der Dimensionierung der Pickup-Spulen und den bekannten Parametern des SQUID berechnet werden. Ein Vergleich mit absolut gemessenen Magnetisierungswerten ergab eine Übereinstimmung zwischen der absolut geeichten Magnetisierung und dem nach der obigen Beziehung aus der SQUID-Ausgangsspannung ermittelten Wert eine Übereinstimmung bis auf einen Faktor von 2-5, was für die relativ großen Unsicherheiten in einigen der in Gl. 3.2 eingehenden Größen eine recht gute Übereinstimmung darstellt.

Die Absoluteichung der gemessenen Magnetisierungs- bzw. Suszeptibilitätswerte wird mit einem weiteren SQUID-Magnetometer im Temperaturbereich $2\ K \leq T \leq 30\ K$ durchgeführt. In diesem System lassen sich absolute Magnetisierungen bestimmen, indem die Probe von einer Pickup-Spulenhälfte in die andere bewegt wird und zudem eine Feldeichung mit einer (in situ auszuwechselnden) Eichprobe durchgeführt wird. Die so gewonnenen Absolutwerte werden im Überlappbereich $2\ K \leq T \leq 6\ K$ an die Meßwerte der Mischkühler-Anordnung angepaßt.

c) <u>ac-Suszeptibilität</u>

Die Bestimmung der ac-Suszeptibilität geschieht mittels einer kommerziellen Gegeninduktivitätsbrücke (SHE Modell RBU /44/). Das Brückenprinzip ist in Abb. 3.5 skizziert. Der Oszillator erzeugt ein Wechselspannungssignal der Amplitude V_0, welches zum einen der Wechselfeldspule (s. Abb. 3.4), zum anderen der Primärspule einer bekannten Gegeninduktivität ($m = 1\ \mu H$) zugeführt wird. Wahlweise kann das Signal in einem der Zweige durch einen Dekadentransformer abgeschwächt werden (hier dargestellt für Abschwächung im Kreis der festen Gegeninduktivität). Entsprechend wird der jeweiligen Spule nur die Amplitude $V = \lambda V_0$ zugeführt. Über zwei weitere Dekadentransformer sowie

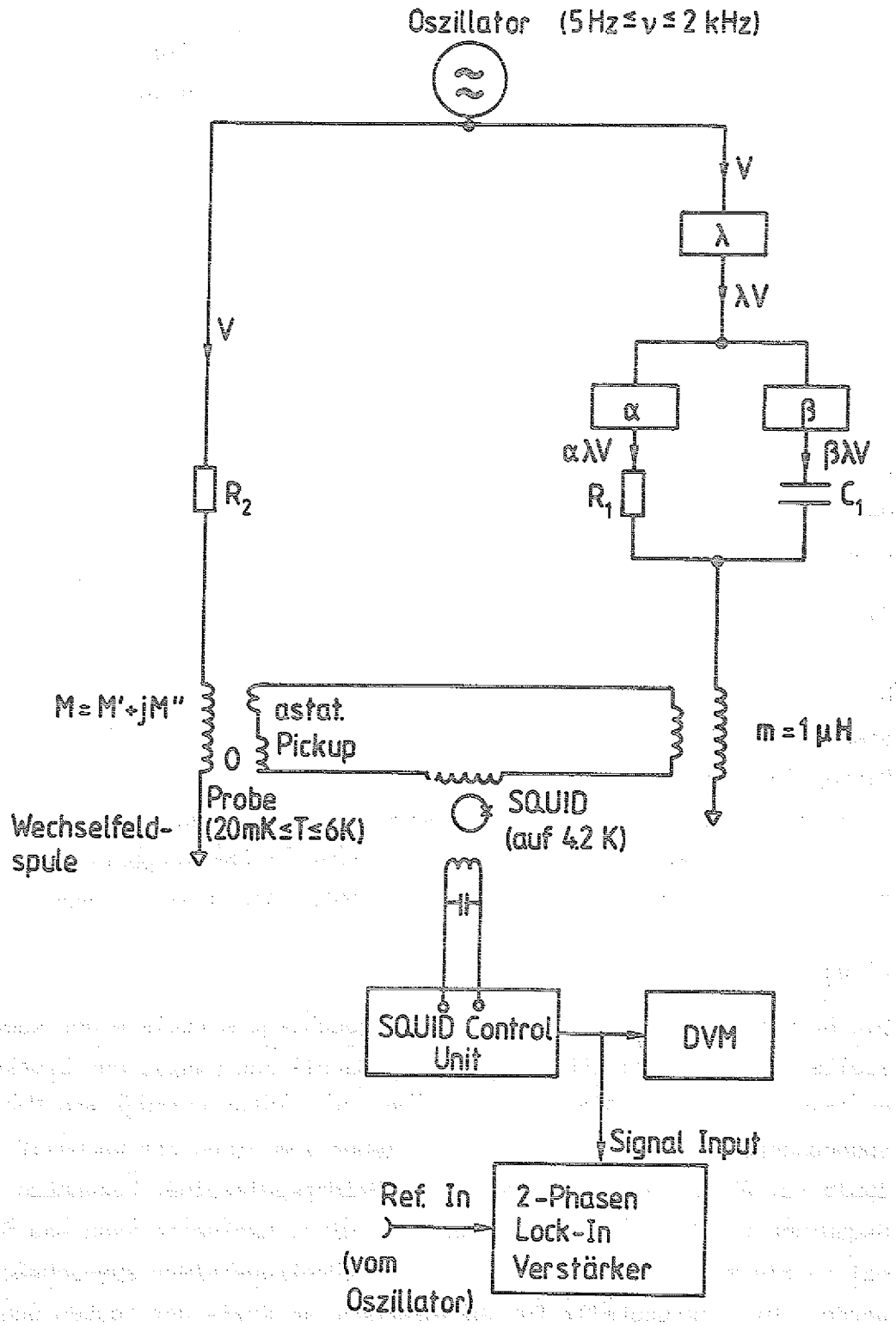


Abb. 3.5 - Prinzip der ac-Suszeptibilitätsmessung mittels Gegeninduktivitätsmeßbrücke

über einen bekannten Widerstand R und eine bekannte Kapazität C können weiterhin der Real- bzw. Imaginärteil des Signals um einen Faktor α bzw. $\beta (0 \leq \alpha, \beta \leq 1)$ abgeschwächt werden. Durch geeignete Variation von α, β, λ kann so die in der Sekundärspule der Gegeninduktivität erzeugte Wechselspannung durch ein entgegengesetztes Signal in der unbekannten Gegeninduktivität (Wechselfeldspule + Pickup + Probe) kompensiert und so die Brücke abgeglichen werden. Das SQUID dient hierbei als empfindlicher Null-Detektor. Sein Ausgangssignal ist mit der Frequenz des off-balance Signals moduliert und dient als Input für einen 2-Phasen-Lock-In-Verstärker. Mit diesem wird das off-balance-Signal frequenz- und phasenempfindlich registriert. Aus den Abgleichbedingungen der Brücke ergibt sich für die unbekannte Impedanz Z (Probe + Pickup + Wechselfeldspule):

$$Z = Z' + j\,Z''$$

mit

$$Z' = -\,\lambda\beta\omega^2 C_2 R_1 m \qquad (3.4)$$

$$Z'' = \lambda\alpha\omega\,(R_1/R_2)m$$

oder als komplexe Gegeninduktivität M:

$$Z = j\omega\,M = j\,\omega\,(M' + jM'')$$

mit

$$M' = \lambda\,\alpha\,(R_1/R_2)m \qquad (3.5)$$

$$M'' = \lambda\,\beta\,\omega\,C_2 R_1 m$$

(R_1, R_2, C_2, m: bekannte Widerstände, Kapazität, Gegeninduktivität, s. Abb. 3.5).

Nach /43/ hängt diese Gegeninduktivität mit der (komplexen) Suszeptibilität der Probe zusammen über

$$M = 4\pi\, n_p f_p f_{sh} \cdot n_s f_s \cdot \mu_o \chi V$$

mit: n_p, n_s: Windungsdichten der Wechselfeldspule (primär) und der Pickup-Spule (sekundär)

f_p, f_s, f_{sh}: Geometriefaktoren für Primär-, Sekundärspule und supraleitende Abschirmung (zu berechnen nach Beziehungen für eine ähnliche Anordnung von Abel et al. /45/).

χ : Suszeptibilität der Proben (dimensionslos in SI-Einheiten)

V : Volumen der Probe

Wegen der auch hier teilweise nur ungenau zu ermittelnden Faktoren wird für die ac-Suszeptibilität im folgenden entweder auf die Angabe geeichter Werte verzichtet oder ein Fit an die dc-Suszeptibilität bei hohen Temperaturen durchgeführt.

d) Feldspulen

Zur Erzeugung statischer externer Felder wurde eine Feldspule aus supraleitendem NbTi /41/ gefertigt. Diese Spule besteht aus 2 Lagen NbTi auf einem Teflon-Wickelkörper. 2 Kompensationswicklungen an den Enden sorgen für eine axiale Feldhomogenität von besser als 0.5 % über 1 cm Abstand vom Spulenzentrum. Die Spulenkonstante beträgt 19.5 mT/A (aus geometrischen Abmessungen). Die Spule befindet sich außerhalb des Stützvakuumbehälters des Mischkühlereinsatzes im He-Bad und wird zur Erzeugung von Feldern von bis zu 40 mT in Längsrichtung zur Pickup-Spulenachse benutzt.

Zur Erzeugung transversaler Felder wurde zusätzlich ein Helmholtz-Spulenpaar eingebaut. Wegen der geometrischen Abmessungen des Kryostaten und der Längsfeldspule ließ sich für dieses Spulenpaar nur eine Spulenkonstante von 2.5 mT/A erzielen.

Aus Gründen des Schutzes vor Störeinflüssen von außen auf das empfindliche Meßsystem wurde für einen großen Teil der Messungen die Pickup-Spule von einem ebenfalls in die Mischkammer eingebrachten supraleitenden Nb-Zylinder abgeschirmt.

Diese Konstruktion hat jedoch zur Folge, daß in dieser Anordnung nur Messungen nach Abkühlen der Probe im Feld durchzuführen sind. Hierzu wird die Mischkammer auf $T \gtrsim 10$ K aufgeheizt, die gewünschte Feldänderung durchgeführt und anschließend die Mischkammer wieder abgekühlt. Nach Unterschreiten des Sprungpunktes von Nb bei $T \approx 9.5$ K wird der Abschirmzylinder supraleitend und friert das zu diesem Zeitpunkt anliegende äußere Feld ein. Zur Messung der Magnetisierung

nach Nullfeldkühlung ist eine Feldänderung bei tiefen Temperaturen nötig. Hierzu wird entweder der Nb-Zylinder entfernt, oder das Feld bei eingebautem Nb-Zylinder über eine zusätzliche kleine Feldspule aus Nb-Ti-Draht (350 Wdg.) innerhalb der Mischkammer und des Nb-Zylinders im persistent mode eingesetzt. Wegen der relativ schlechten thermischen Ankopplung dieser Feldspule neigte diese jedoch schon in kleinen Feldern zur Normalleitung ("quenchen"), so daß nur Felder in der Größenordnung von 0.15 mT mit dieser Anordnung zu erzielen waren.

e) Automatische Datenerfassung

Um einen Teil der Messungen automatisiert ablaufen zu lassen und die Meßdaten zur Weiterverarbeitung auf einem Datenträger zu speichern, wurde der Meßplatz an einen Tischrechner angeschlossen.

Das System besteht aus einem Apple IIe-Tischrechner mit zwei Floppy-Disk-Laufwerken und einem Epson MX80-Drucker.

Der Apple bietet 7 sogenannte Slots für Erweiterungsplatinen und Interface-Karten. Im einzelen werden mit dem Rechner folgende Funktionen gesteuert:

- Die Temperatur an der Mischkammer kann in engen Bereichen vom Rechner gewählt werden. Hierzu wird über einen 12 Bit-D/A-Wandler eine Sollspannung an die Leitwert-Brücke PCB /37/ gegeben. Die PCB regelt nun in Verbindung mit dem Temperatur-Kontroller ATC /38/ die gewünschte Temperatur ein. Der Ist-Wert kann vom Rechner über den vierstelligen BCD-Ausgang des PCB-Displays mittels eines 16-Bit-PIA-Boards gelesen werden.
- Das dc-Signal wird über ein Keithley 197 Digitalvoltmeter und ein IEEE-488-Interface gelesen. Die Korrektur auf Flußsprünge erfolgt in diesem Fall nach Abschluß der Messung anhand des parallel zur Messung mit einem x-t-Schreiber aufgezeichneten Signalverlaufs.
- Das ac-Meßsignal wird von einem Ithaco-Dynatrac 393 Lock-In-Verstärker erfaßt und über einen In-Phase- und einen Quadrature-Ausgang einem Ithaco 385 A/D-Converter zugeführt, der ebenfalls über den IEEE-488-Bus mit dem Rechner verbunden ist. Im Gegensatz

zur manuellen Messung erfolgt hier bei einer Messung mit variabler Temperatur kein Nach-Abgleich der Brücke, sondern es wird die Verstimmung (das off-balance-Signal) als Funktion der Temperatur registriert. Da hiermit ein geringer Verlust an Empfindlichkeit verbunden ist, wird diese Methode überwiegend für Messungen in einem kleinen Bereich um T_f eingesetzt (z.B. zur Messung von Änderungen des ac-Signals mit dem äußeren Feld).

3.3 Probenherstellung und -charakterisierung

Bei der Präparation der $Eu_xSr_{1-x}Te$-Einkristalle konnte zum Teil auf Erfahrungen mit der Verdünnungsreihe $Eu_xSr_{1-x}S$ zurückgegriffen werden. Die Präparation wurde von Herrn K. Fischer vom Institut für Materialentwicklung im IFF durchgeführt.

Zur Züchtung von Einkristallen werden die hochreinen Elemente Eu, Sr, Te in stöchiometrischer Einwaage in Wolfram-Ampullen abgefüllt. Ein W-Deckel wird mit der Ampulle elektronenstrahlverschweißt. Das so präparierte Gefäß wird mit einer Halterung aus Wolframdraht in ein evakuiertes Quarzrohr eingeschmolzen. Wegen der Empfindlichkeit der Ausgangsmaterialien und der Endprodukte auf Verunreinigungen insbesondere durch Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit wird die Präparation bis zum Einschmelzen in das Quarzrohr unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre durchgeführt.

Das so vorbereitete Züchtungsgefäß wird nun in der Induktionsspule eines HF-Leistungsgenerators aufgehängt und induktiv aufgeheizt. Das Quarzgefäß wird dabei durch Wasserkühlung auf niedriger Temperatur gehalten, wogegen die Wolframampulle mit der aufzuschmelzenden Substanz auf Temperaturen bis zu 2500°C gebracht werden kann.

Der Züchtungsvorgang erfolgt in der Regel durch langsames Aufheizen mit Vorreaktion der Komponenten bis ca. 800°C und anschließendes kurzes Aufschmelzen bei Temperaturen knapp oberhalb des Schmelzpunktes der $Eu_xSr_{1-x}Te$-Verbindungen von etwa 2200-2300°C.

Die Wolframampulle ist innerhalb der Induktionsspule so aufgehängt, daß ein Temperaturgradient in axialer Richtung besteht, so daß beim langsamen Abkühlen der Schmelze durch Erniedrigen der Leistung des HF-Generators ein gerichtetes Erstarren der Schmelze vom Boden der Ampulle her erfolgen kann.

Mit dem obigen Verfahren konnten Einkristalle von einigen mm Kantenlänge über den gesamten Konzentrationsbereich $0 \leq x \leq 1$ der Reihe $Eu_xSr_{1-x}Te$ gewonnen werden. Durch die geschlossene Züchtungsanordnung mit der umgebenden Quarzampulle kann gleichzeitig die Zufuhr gasförmiger Verunreinigungen zur Probe kontrolliert werden. Solche Verunreinigungen hatten in früheren Präparationsversuchen in einer Hochvakuum-Apparatur zu Problemen geführt, da die Wolfram-Tiegel bei den verwendeten hohen Züchtungstemperaturen eine merkliche Permeabilität zeigen.

In einigen Fällen wurde nach Züchtungsende eine kleine Restgasmenge im Quarzrohr festgestellt, die auf restliche gasförmige Verunreinigungen in der W-Ampulle bzw. in den Ausgangsmaterialien (vor allem in Sr) zurückzuführen sind. Der in einigen Fällen auftretende metallische Niederschlag auf der kalten Quarzwand besteht unter anderem aus Tellur-Metall. Die ausgetretenen Substanzmengen dürften jedoch keinen wesentlichen Einfluß auf die Probenstöchiometrie haben.

Die zugrunde liegenden Ausgangsmaterialien besaßen eine Reinheit von:

Eu 99.99 % /46/
Te 99.9999 % /47/

Das Sr-Metall lag nur in einer Reinheit von 99.5 % vor /48/ und wurde mittels fraktionierter Destillation nachgereinigt (End-Reinheit ca. 99.8 %).

Mit dem obigen Verfahren gezüchtete Einkristalle weisen eine im wesentlichen rubinrote Färbung auf und sind transparent. Der Farbton variiert in der Intensität von SrTe zum EuTe.

Im Gegensatz zum $Eu_xSr_{1-x}S$ neigen die $Eu_xSr_{1-x}Te$-Kristalle an atmosphärischer Luft zum Anlaufen und zur Bildung eines metallischen Niederschlags ("ausgeschwitztes" Tellur) auf der Oberfläche. Frische Spaltflächen zeigen jedoch wieder die normale, rubinrote Färbung.

Bei pulverförmigem Material läuft der Zersetzungsprozeß hingegen extrem schnell ab. Schon nach wenigen Sekunden an Luft nimmt das Pulver eine grau-schwarze Färbung an. In Mößbauer-Effekt-Messungen ist gleichzeitig ein rapide zunehmender Anteil an Eu^{3+} zu beobachten.

Um die Zersetzung zu vermeiden, werden auch die Einkristalle unter Argon-Schutzgas aufbewahrt und höchstens zum Probeneinbau in den Mischkryostaten (typ. Probenmengen: 10 mg, ca. 1.5 mm Ø) kurzzeitig atmosphärischer Luft ausgesetzt.

Röntgenographische Untersuchungen (Debye-Scherrer-Aufnahmen, Pulverdiffraktogramme) an pulverisierten Einkristallproben ergaben für die gesamte Mischreihe homogene, einphasige Mischkristalle mit reiner NaCl-Struktur. Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstante bei 300 K an Einkristallstücken ergaben eine nahezu lineare Variation der Gitterkonstante von a_0 = 659.8 pm für EuTe /3/ zu a_0 = 665.9 pm für SrTe /49/.

4. Meßergebnisse

4.1 Statische Magnetisierung

Zu einer ersten magnetischen Charakterisierung der Proben wurde die statische Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Messungen erfolgten in der Regel im Erdfeld bzw. in kleinen äußeren Feldern (bis ca. 1.0 mT). Bei höheren äußeren Feldern wurde die Bestimmung der Magnetisierung (proportional zur dc-Ausgangsspannung des SQUID, s. o.) durch vermehrt auftretende Flußsprünge bzw. durch Überschreiten des für die SQUID-Elektronik ohne Reset zu erfassenden Meßbereiches (±10 V Ausgangsspannung) erschwert. Für die Messungen im ^3He-^4He-Mischkryostaten wurde in der Regel der Nb-Schild in die Mischkammer eingesetzt, um die Stabilität des angelegten Feldes zu erhöhen und Störsignale von der Pickup-Spule fernzuhalten. Die meisten Messungen wurden daher im FC-Mode (Abkühlen im Feld) durchgeführt. Da die SQUID-Ausgangsspannung in der Mischkryostatenanordnung nur Magnetisierungsänderungen angibt ($U_{dc} = k \cdot M + U_{off} = k \cdot \chi \cdot H + U_{off}$), wurde der Absolutwert der statischen Suszeptibilität $\chi/\rho = M/\rho H$ im Feld $\mu_0 H = 0.27$ mT in einem weiteren SQUID-Meßplatz bestimmt. Ein drittes SQUID-Suszeptometer (SHE Modell VTS 300) diente zur Überprüfung des Curie-Weiss-Gesetzes im Hochtemperatur-Bereich. Die mit diesem Suszeptometer ermittelten Werte (für $4\ K \leq T \leq 300\ K$ im Feld $\mu_0 H = 1.0$ T) ergeben in einer $\rho/\chi \div T$-Auftragung für $T \gtrsim 30$ K in guter Näherung Geraden, aus deren Steigung sich das effektive magnetische Moment $p_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}$ bestimmen läßt:

$$\chi/\rho = \frac{C}{\rho(T-\Theta)} = \frac{p_{eff}^2 N_L}{3k_B} \frac{1}{T-\Theta}$$

Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt das für die verschiedenen Konzentrationen bestimmte effektive Moment

$$p_{eff} = (8.02 \pm 0.10)\ \mu_B$$

recht gut mit dem für einen Spin $S = 7/2$ des freien Eu^{2+}-Ions erwarteten Werts von $p_{eff} = 7.94\ \mu_B$ überein.

Durch Fitanpassung im Überlappbereich 2 K $\leq$ T $\leq$ 6 K an die Absolutwerte bei $\mu_0 H$ = 0.27 mT wurden die relativen Magnetisierungs- bzw. Suszeptibilitätswerte absolut geeicht. Die absoluten Skalen in den folgenden Darstellungen beziehen sich auf die so geeichten Meßwerte.

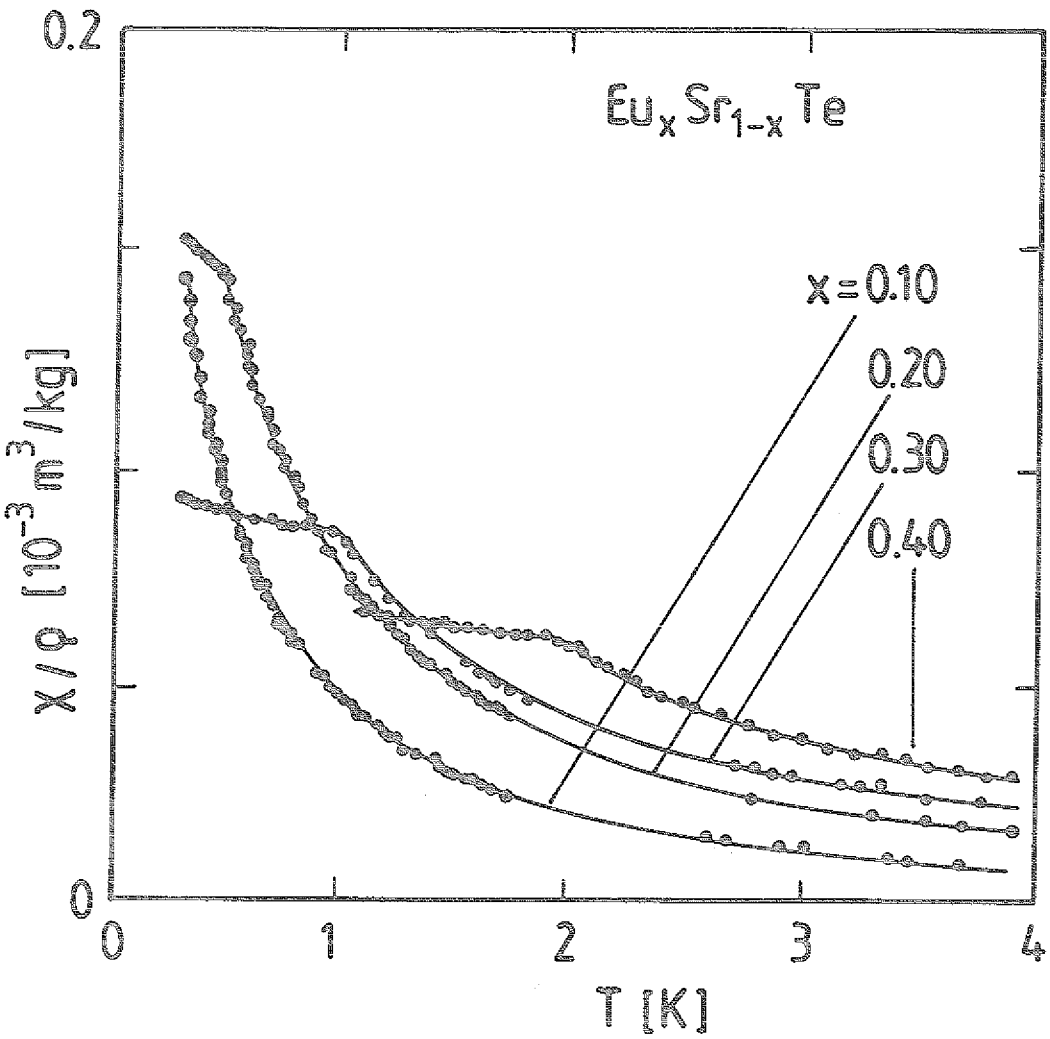


Abb. 4.1 - Statische Suszeptibilität χ/ρ (χ= M/H) von $Eu_xSr_{1-x}Te$ als Funktion der Temperatur im Erdfeld $\mu_0 H$ = 0.05 mT.

Abb. 4.1 gibt eine systematische Untersuchung der dc-Suszeptibilität beim Abkühlen im Erdfeld für Proben der Konzentration x = 0.10,..., 0.40 wieder. Für x = 0.45 bis x = 0.60 sind in Abb. 4.2 Suszeptibilitätsmessungen im Feld $\mu_0 H$ = 0.15 mT zusammengestellt. In diesem Bild charakterisieren die Kreuze Meßwerte, die nach Abkühlen im Erdfeld, Einschalten des Feldes 0.15 mT bei tiefen Temperaturen und Messung

beim anschließenden Aufwärmen gewonnen wurden (ZFC). Die Punkte symbolisieren (ähnlich wie in Abb. 4.1) Meßwerte beim anschließenden Abkühlen im Feld (FC).

Durch die Durchführung der FC-Messung direkt nach der ZFC-Messung konnte die Konstanz des angelegten Feldes gewährleistet werden. Die FC-Meßwerte wurden auch bei anschließendem Aufheizen im Feld (FH) reproduziert.

Als Funktion der Konzentration läßt sich eine deutliche Änderung des qualitativen Verhaltens der statischen Magnetisierung bzw. Suszeptibilität feststellen:

Für hohe Konzentrationen weisen die Meßkurven ein deutliches Maximum auf. Beim EuTe (hier nicht dargestellt) geht die Suszeptibilität für tiefe Temperaturen auf 2/3 des Wertes am Maximum zurück (entsprechend der Pulvermittlung für die Molekularfeldtheorie eines uniaxialen Antiferromagneten). Bei den hier vorliegenden Konzentrationen ist diese Reduktion nicht mehr so stark ausgeprägt. Für $x < 0.50$ findet man in den Meßwerten kein Maximum mehr, sondern die Suszeptibilität biegt bei einer bestimmten, konzentrationsabhängigen Temperatur auf einen mit fallender Temperatur schwächer ansteigenden Verlauf ab. Für $x = 0.10$ ist in der dc-Suszeptibilität auch dieses Abknicken bis zu tiefsten Temperaturen ($\approx$40 mK) nicht mehr zu erkennen. Ähnlich wie die Temperatur des Maximums für $x \geq 0.50$ scheint die Anomalie (Knick) in der Suszeptibilität für $x < 0.50$ zur Definition einer charakteristischen Temperatur T_f bzw. T_N geeignet.

Aus Abb. 4.2 ergibt sich ein deutlicher Unterschied in der Abhängigkeit der statischen Suszeptibilität von der magnetischen Vorgeschichte. Man erkennt für $x = 0.45$ ein Aufspalten der ZFC- und FC-Kurve. Die schwache Aufspaltung bei $x = 0.50$ und $x = 0.55$ liegt im Rahmen der Meßfehler, wohingegen für $x = 0.60$ beim Anzeichen einer Aufspaltung mehr zu erkennen sind. Ein qualitativer Unterschied zwischen diesen ZFC-Messungen und solchen an anderen Spingläsern ist möglicherweise auf die hier verwendete Methode zurückzuführen. Üblicherweise werden nach Abkühlen im Erdfeld bzw. in sehr viel kleineren Restfeldern nach Abschirmung oder Kompensation des Erdfeldes relativ große Magnetfelder eingeschaltet (einige mT und mehr). Die so erhaltenen ZFC-Suszeptibilitäten zeigen die Tendenz, für $T \rightarrow 0$ auf kleine Werte

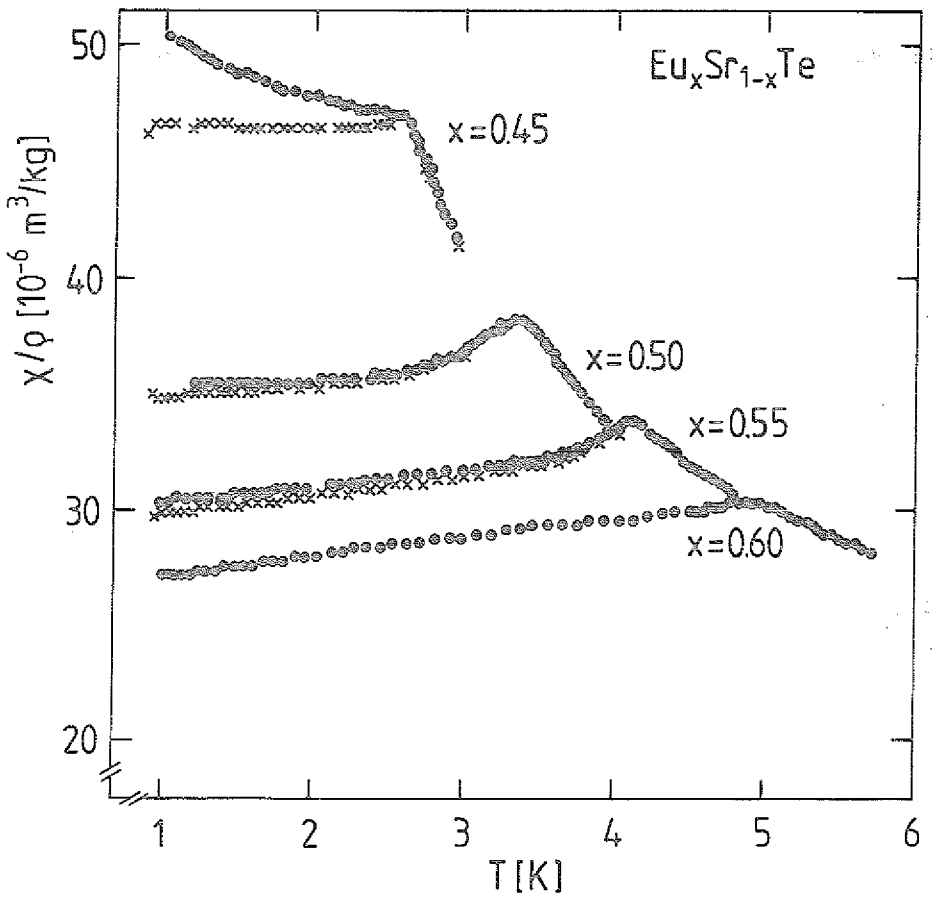


Abb. 4.2 Statische Suszeptibilität χ/ρ von $Eu_xSr_{1-x}Te$ als Funktion der Temperatur im Feld $\mu_0 H$ = 0.15 mT.
x: nach Abkühlen im Erdfeld (ZFC) in 0.15 mT
: beim Abkühlen in 0.15 mT (FC)

zu extrapolieren. Aus experimentellen Gründen war hier nur eine geringe Erhöhung des Feldwertes (0.15 mT) gegenüber Abkühlen im Erdfeld (0.05 mT) möglich, so daß das System nach ZFC sich schon relativ nahe am thermodynamischen Gleichgewichtszustand für FC befindet und somit eine nur relativ geringe Differenz zwischen ZFC und FC zu sehen ist.

4.2 Frequenzabhängigkeit der ac-Suszeptibilität

In Abb. 4.3 ist die ac-Suszeptibilität der Probe $Eu_{0.20}Sr_{0.80}Te$ als Funktion der Temperatur für verschiedene Meßfrequenzen aufgetragen. Mit zunehmender Frequenz wird das χ'-Maximum flacher und verschiebt sich zu höheren Frequenzen. Die Verschiebung beträgt für diese Probe ca. 30 mK/Dekade in der Frequenz. Der simultan zum Realteil der Suszeptibilität χ' gemessene Imaginärteil χ'' ist um etwa 2 Größenordnungen kleiner als der Realteil χ' und daher in Abb. 4.3 um einen Faktor 10 gestreckt dargestellt. Da zudem χ'' bei der verwendeten Meßmethode mit einem Vorfaktor ω gemessen wird, ist eine Bestimmung bei höheren Frequenzen durch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis begrenzt. In den Fällen, wo eine Auflösung von χ'' möglich war, zeigt der Imaginärteil bei T_f einen starken Anstieg, erreicht ein Maximum und fällt zu tiefen Temperaturen hin ab.

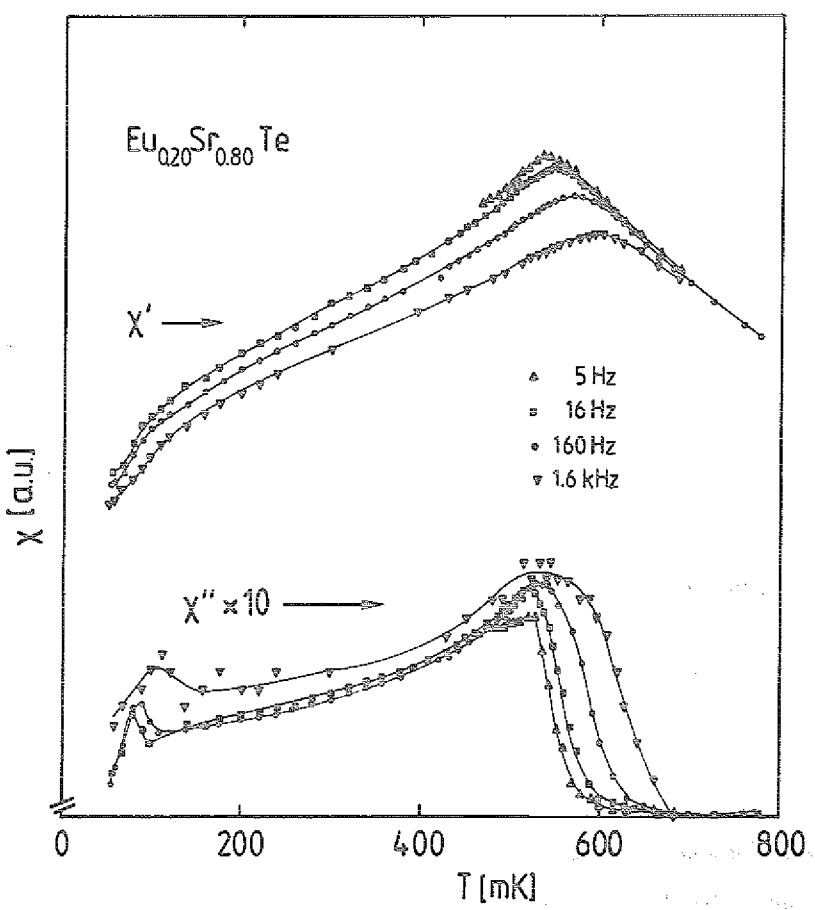


Abb. 4.3 - Ac-Suszeptibilität im Erdfeld für $Eu_{0.20}Sr_{0.80}Te$ für verschiedene Meßfrequenzen ν. Die Suszeptibilität ist ungeeicht dargestellt; der Imaginärteil χ'' ist relativ zu χ' um einen Faktor 10 vergrößert.

In Abb. 4.4 ist die Systematik der Frequenzabhängigkeit von T_f (in der Regel durch das Maximum in χ' bestimmt) als Funktion der Frequenz für verschiedene Konzentrationen aufgetragen. Für x = 0.20 bis x = 0.40 ergibt sich eine etwa gleichbleibende lineare Variation mit lg ν im vorliegenden Frequenzbereich mit $\Delta T \approx 30$ mK/Dekade. In diesem Konzentrationsbereich scheint lediglich der Abstand des frequenzabhängigen Wertes zum dc-Wert T_f(dc) (bestimmt aus der Anomalie in der statischen Suszeptibiltität) mit der Konzentration zu wachsen.

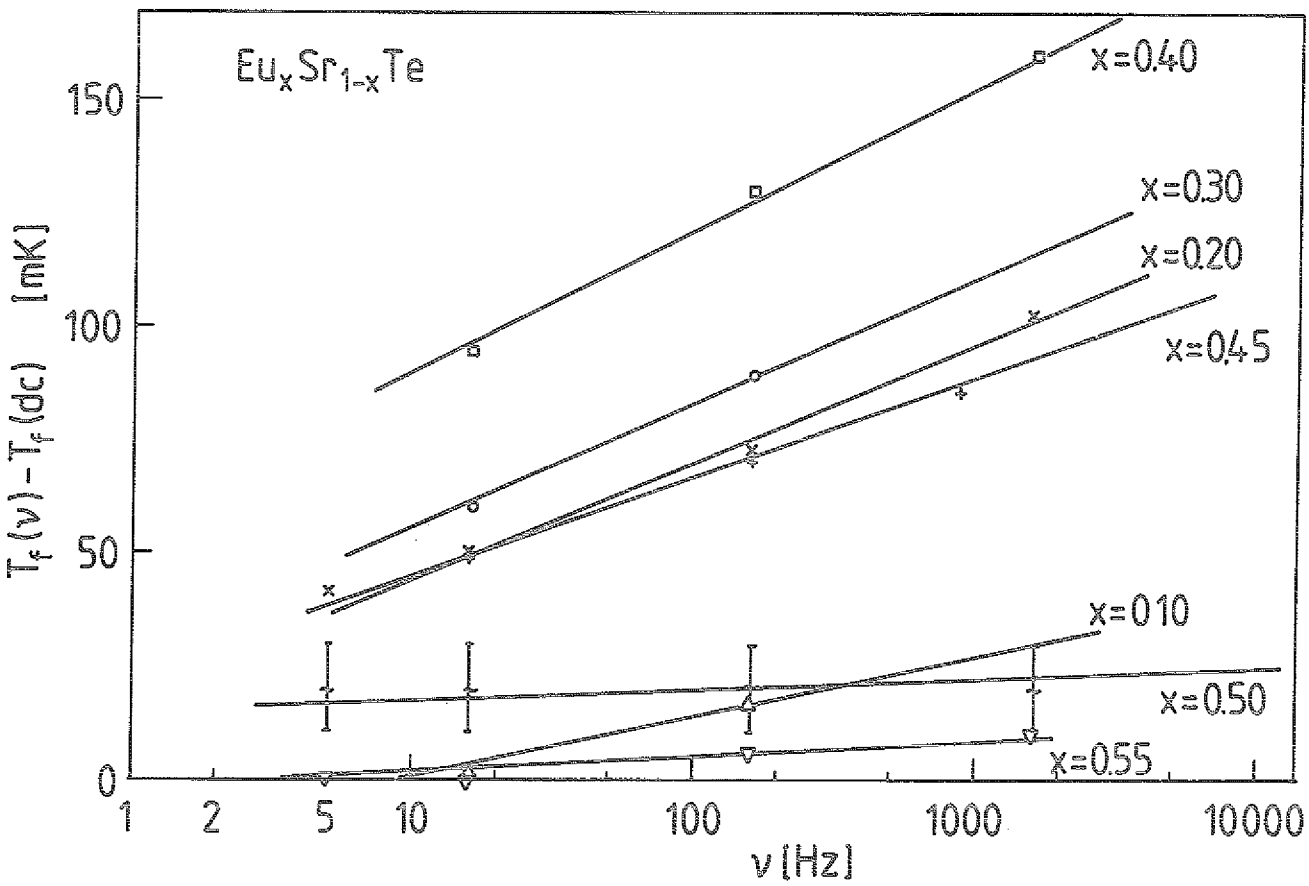


Abb. 4.4 - Frequenzabhängigkeit der Temperatur $T_f(\nu)$ des Maximums im Realteil der Suszeptibilität als Funktion der Meßfrequenz ν. T_f(dc) ist die Temperatur der Anomalie in der statischen Suszeptibilität.

Für x = 0.10 zeigt sich in der ac-Suszeptibilität ein Maximum bei ca. 150 mK, obwohl in der dc-Messung keine Anomalie zu erkennen war. Die Verschiebung dieses Maximums mit der Frequenz ist allerdings geringer als bei $0.20 \leq x \leq 0.45$.

Für x = 0.45 wird die Frequenzabhängigkeit von T_f ebenfalls etwas geringer. Ebenso vermindert sich der Abstand $(T_f(\nu) - T_f(dc))$. Bei den Proben mit $x \geq 0.50$ ist die Frequenzabhängigkeit des χ'-Maximums fast vollständig verschwunden. Die ac-χ'-Maxima liegen praktisch genau an der Stelle der dc-χ-Maxima.

Allerdings ist die Meßgenauigkeit in diesem Bereich dadurch vermindert, daß die Auflösung der Thermometer und damit sowohl die Temperaturbestimmung wie auch die Temperaturstabilität bei höheren Temperaturen abnimmt.

Für die Probe x= 0.20 ergibt sich neben der vergleichbaren Frequenzabhängigkeit noch eine interessante Ähnlichkeit zu Messungen von Hüser et al. /56/ an $Eu_{0.20}Sr_{0.80}S$: bei ca. 150 mK tritt bei beiden Substanzen sowohl in χ'' ein Maximum als auch eine leichte Schulter in χ' auf. Zur Erklärung dieser Anomalie wird in dieser Arbeit ein "Blockieren" isolierter Spin-Paare und Tripel wie in stärker verdünnten, superparamagnetischen Proben /57/ herangezogen. Eine ähnliche Erklärung erscheint auch für das $Eu_{0.20}Sr_{0.80}Te$ möglich, dieser Effekt wurde allerdings nicht näher untersucht.

4.3 Feldabhängigkeit der ac-Suszeptibilität

Neben der Abhängigkeit von der Meßfrequenz weist die ac-Suszeptibilität von $Eu_xSr_{1-x}Te$ eine deutliche Veränderung in statischen äußeren Feldern auf. Für Proben mit den Konzentrationen x = 0.40, 0.45, 0.50 und 0.55 sind die Suszeptibilitäten für eine Meßfrequenz von ν = 16 Hz in Abb. 4.5 a) - d) dargestellt. Für x = 0.45 ist der Imaginärteil χ'' um einen Faktor 10 vergrößert dargestellt. Für x = 0.50 und 0.55 waren die Werte für χ'' so klein, daß sie wegen zu großen Rauschanteils nicht aufgelöst wurden.

Während die Suszeptibilitätsmessung im Erdfeld eine relativ scharfe Spitze aufweist, nimmt χ' schon in kleinen Feldern in der Nähe des Maximums deutlich ab. Die Spitze wird mehr und mehr abgerundet, das Maximum bleibt innerhalb der Auflösung zunächst jedoch noch bei der gleichen Temperatur wie in der Erdfeldmessung. Erst bei Feldern $\mu_0 H \gtrsim 1.0$ mT (x = 0.40), 2.0 mT (x = 0.45) bzw. 5.0 mT (x = 0.50) beginnt eine deutliche Verschiebung des Maximums zu tieferen Temperaturen. Für x = 0.55 ist eine Verschiebung erst für die größten eingestellten Felder $\mu_0 H$ = 20 mT deutlich zu erkennen.

Das Ausschmieren des χ'-Maximums geht für die Probe x = 0.45 einher mit einem Ausschmieren des χ''-Verlaufs. Auch hier erfolgt der steile Anstieg bei abnehmender Temperatur in kleinen Feldern bei angenähert gleichbleibender Temperatur und verschiebt sich erst mit ansteigendem äußeren Feld zu tiefen Temperaturen.

Ein qualitativer Unterschied im Verlauf von χ'' über der Temperatur für verschiedene Konzentrationen spiegelt sich auch in vergleichbaren Messungen an $Eu_xSr_{1-x}S$ wider. Sowohl in der Messung an $Eu_{0.20}Sr_{0.80}Te$ (s. Abb. 4.3) als auch in Messungen von Hüser et al. an $Eu_{0.20}Sr_{0.80}S$ /56/ ist für Temperaturen unterhalb T_f ein kontinuierlicher Abfall von χ'' in Richtung Null zu beobachten.

Messungen von Paulsen et al. /30/ zeigen hingegen für $Eu_{0.40}Sr_{0.60}S$ einen <u>Anstieg</u> von χ'' unterhalb T_f. Ein ähnlicher Anstieg ist auch für $Eu_{0.45}Sr_{0.55}Te$ bei Temperaturen um 2.0 K zu beobachten. Die Ursache für diesen Anstieg ist unklar, zumal in Messungen von Hüser /58/ am $Eu_{0.40}Sr_{0.60}S$ kein solcher Effekt zu erkennen ist. Ein möglicher Ansatz zur Erklärung des Verhaltens bei tiefen Temperaturen sowie

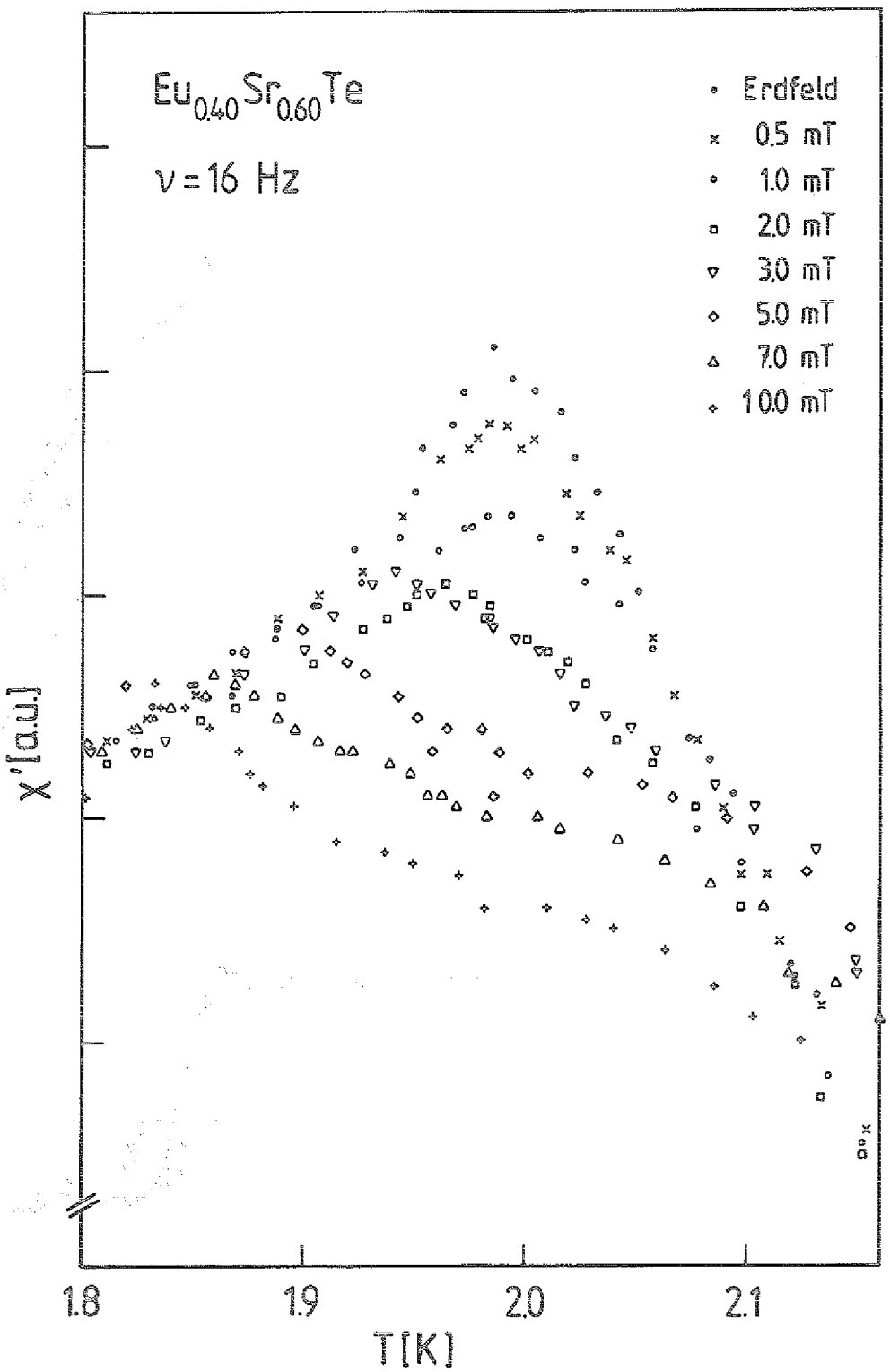


Abb. 4.5 a - Ac-Suszeptibilität von $Eu_{0.40}Sr_{0.60}Te$ bei ν = 16 Hz in verschiedenen äußeren Feldern.

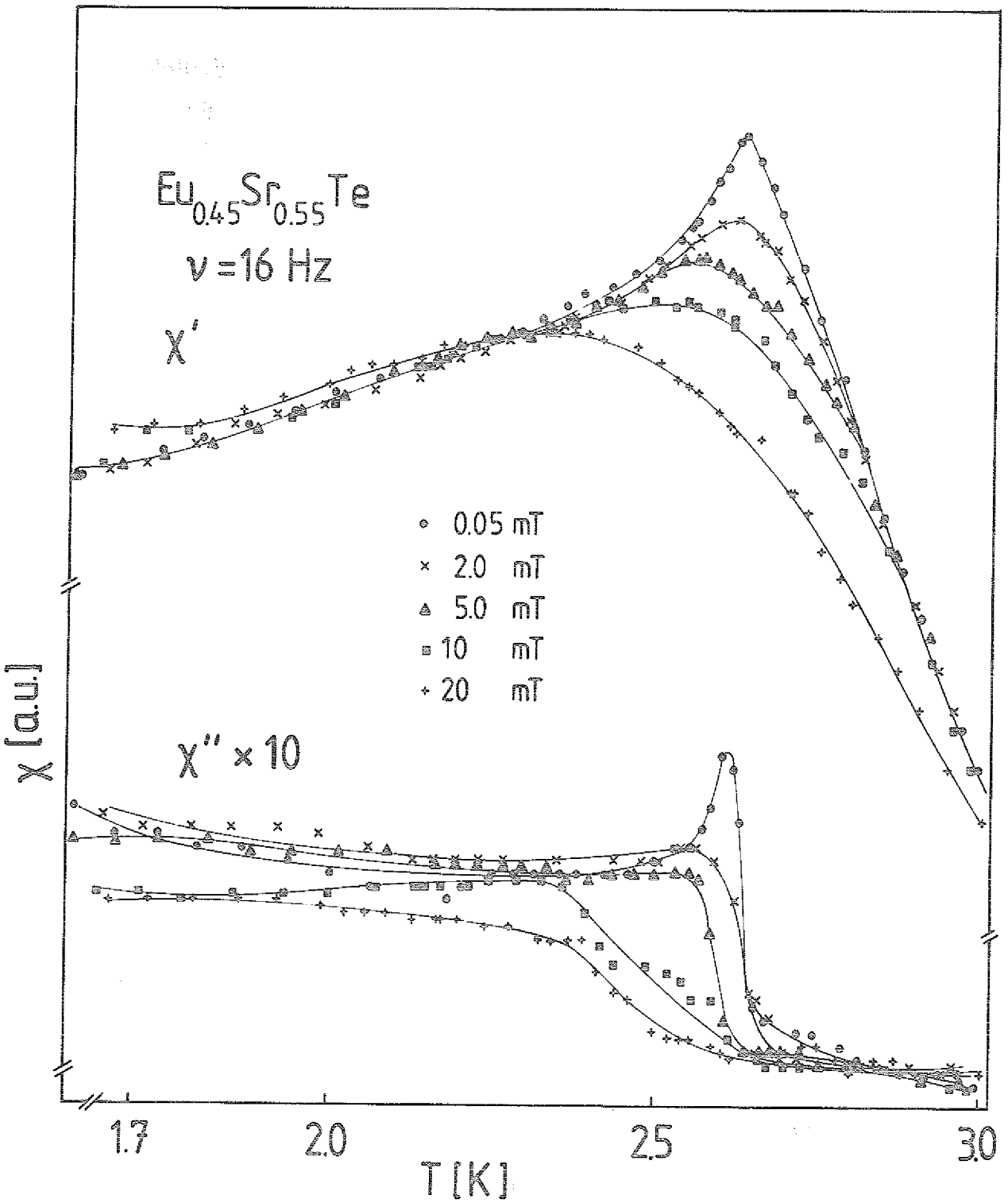


Abb. 4.5 b - Ac-Suszeptibilität von $Eu_{0.45}Sr_{0.55}Te$ bei ν = 16 Hz in verschiedenen äußeren Feldern. χ'' ist um einen Faktor 10 vergrößert dargestellt.

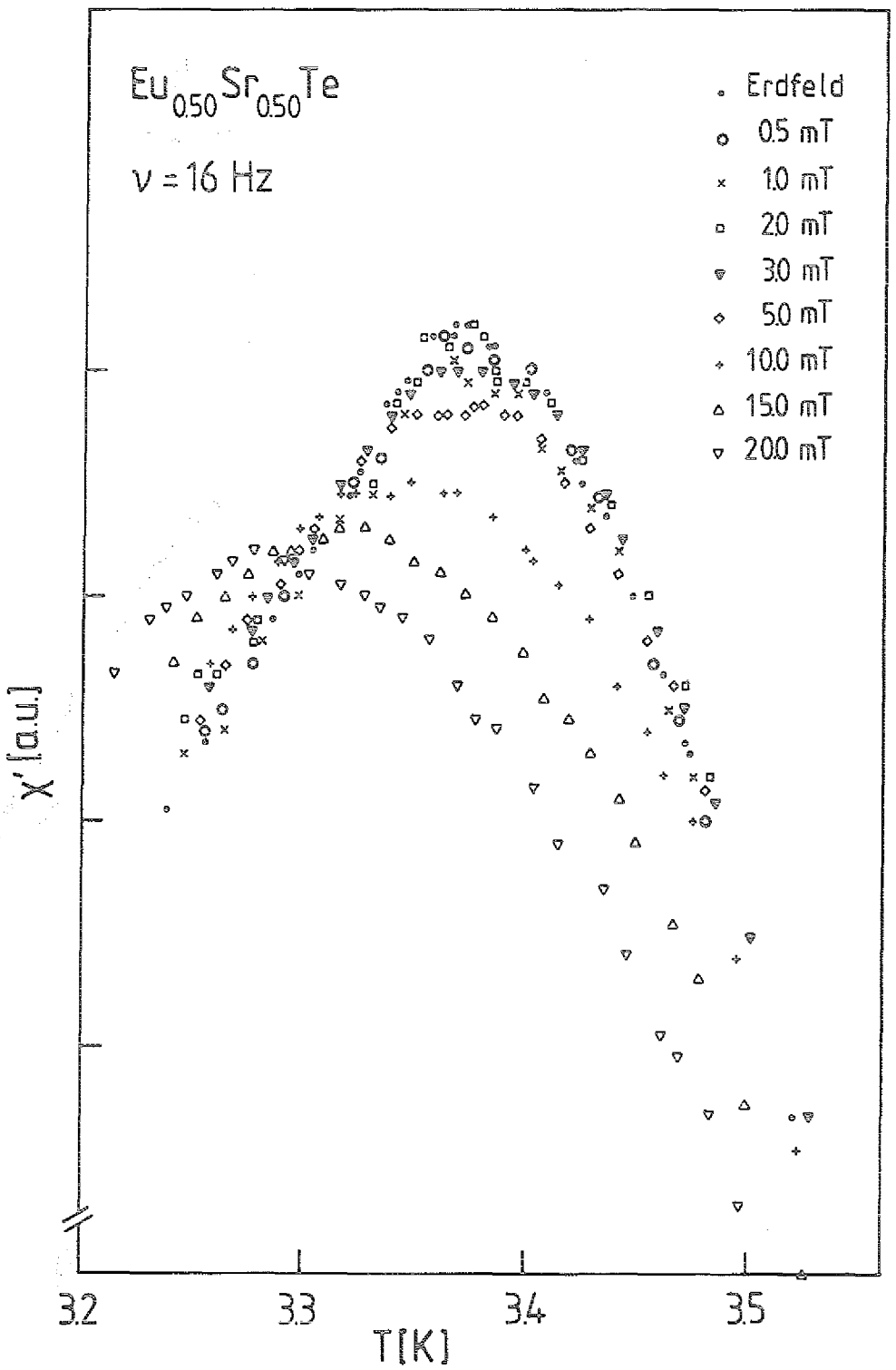


Abb. 4.5 c - Ac-Suszeptibilität von $Eu_{0.50}Sr_{0.50}Te$ bei ν = 16 Hz in verschiedenen äußeren Feldern.

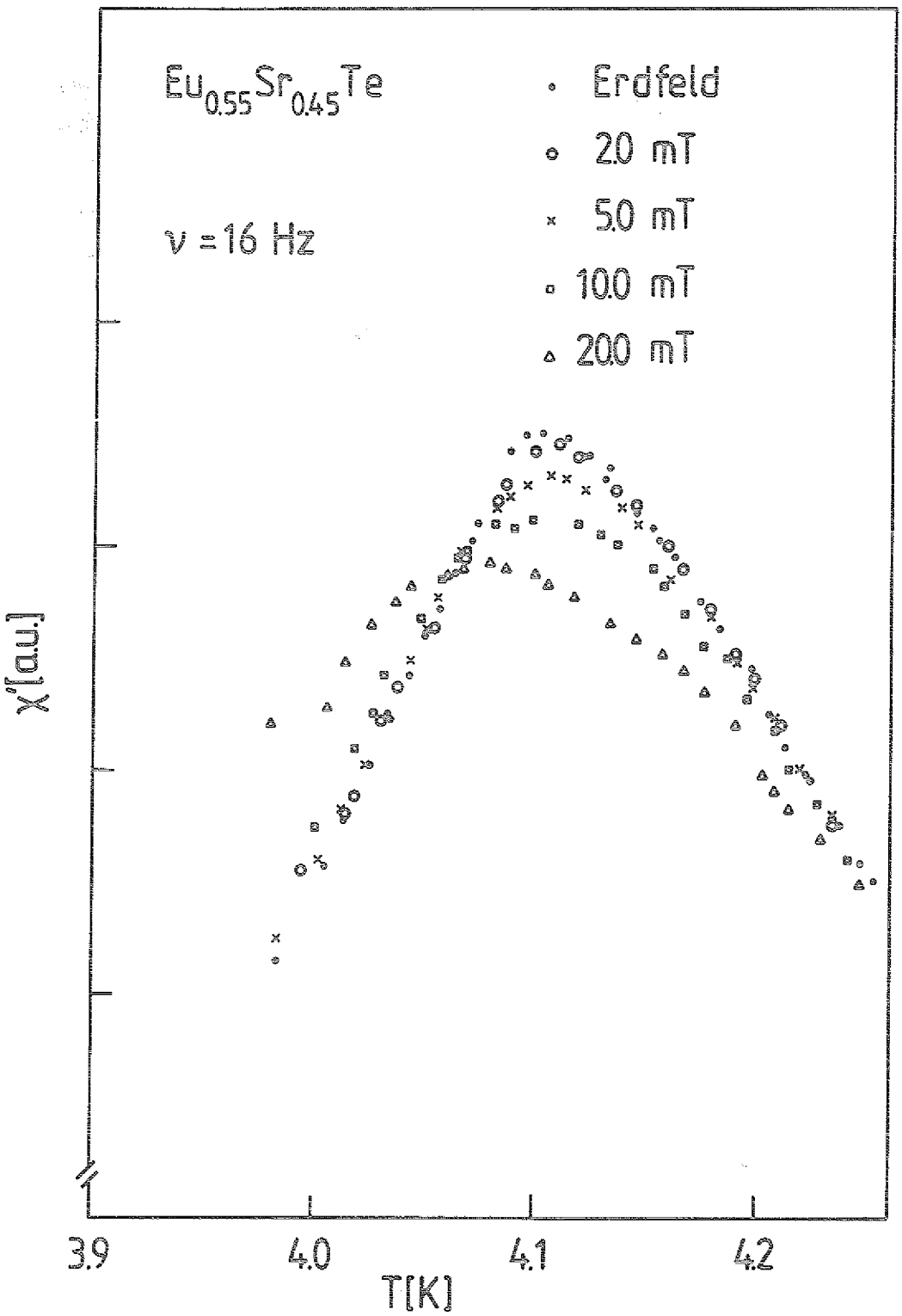


Abb. 4.5 d - Ac-Suszeptibilität von $Eu_{0.55}Sr_{0.45}Te$ bei ν = 16 Hz in verschiedenen äußeren Feldern.

der stark überhöhten Spitze in χ'' bei der Erdfeldmessung an $Eu_{0.45}Sr_{0.55}Te$ wurde in einem möglichen Phasenfehler für die Trennung der χ'- und χ''-Komponente gesucht. Eine systematische Untersuchung der Meßdaten mittels Variation der Meßphase durch Koordinatentransformation in einem Computer-Programm lieferte allerdings keinen Anhaltspunkt für dramatische Änderungen in den Suszeptibilitätswerten bei den anzusetzenden Phasenfehlern von ca. 2°. Insbesondere zeigte das Maximum in χ'' bei der Erdfeldmessung keine wesentliche Formveränderung.

4.4 Zeitabhängigkeit der remanenten Magnetisierung

Einen weiteren Beitrag zur Untersuchung der Dynamik des Spinglassystems liefern Messungen der thermoremanenten Magnetisierung. Abb. 4.6 erläutert den typischen Ablauf eines solchen Experiments:

Bei Temperaturen $T > T_f$ wird ein statisches äußeres Feld $\mu_0 H_1$ an die Probe angelegt. Die Messung der statischen Magnetisierung (proportional zum dc-Ausgangssignal des SQUID) ergibt beim Abkühlen den Verlauf ① → ②. Bei einer Temperatur $T < T_f$ wird das System auf konstanter Temperatur gehalten. Nach einer Zeitspanne t_w (gerechnet ab dem Zeitpunkt des Durchschreitens der Einfriertemperatur T_f beim Abkühlen) wird nun das äußere Feld $\mu_0 H_1$ abgeschaltet. In der vorliegenden Anordnung geht das Feld statt auf exakt Null auf den Wert des Erdfeldes (Restfeld $\mu_0 H_0$) zurück.

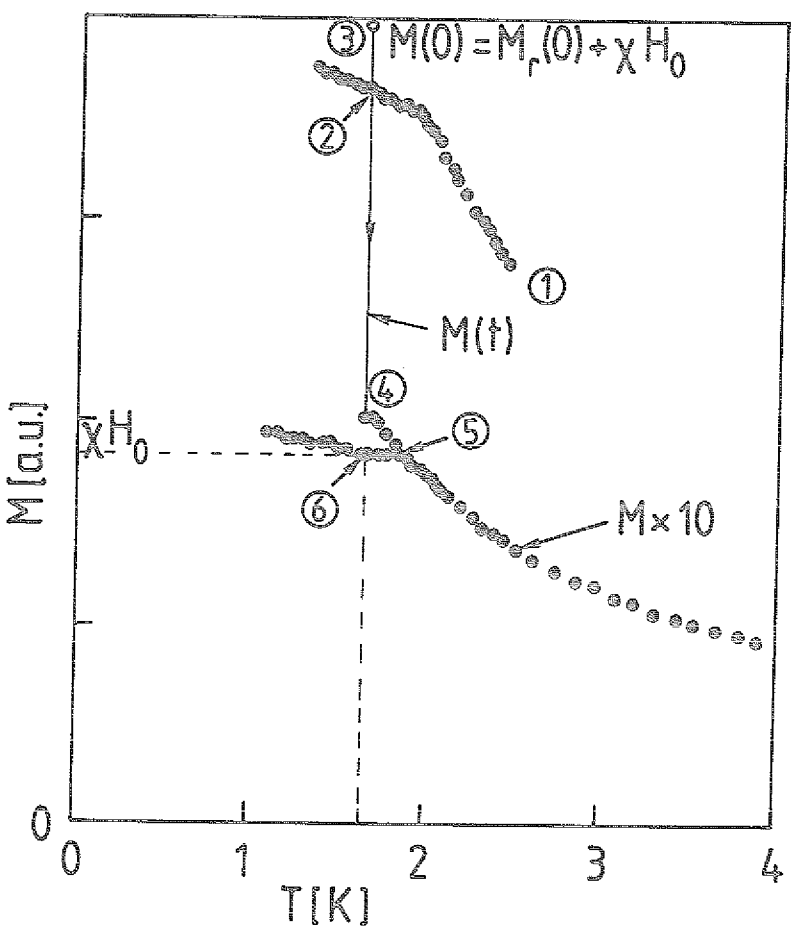


Abb. 4.6 - Verlauf eines Experiments zur Messung der Zeitabhängigkeit der thermoremanenten Magnetisierung (Erläuterung siehe Text). Die Magnetisierungskurven nach Abschalten des Feldes sind um einen Faktor 10 gestreckt dargestellt.

Die Magnetisierung nimmt nach dem Abschalten des Feldes stark ab, geht aber nicht sofort auf den vom Restfeld $\mu_0 H_0$ induzierten Wert χH_0 zurück, sondern weist einen remanenten Anteil, die sogenannte thermoremanente Magnetisierung M_r auf (③). Diese zerfällt jedoch mit der Zeit in einem in Spingläsern sehr langsamen Relaxationsprozeß (③ → ④). Dieser zeitliche Zerfall wird im 10-Sekunden-Abstand von einem Keithley 197 Digitalvoltmeter für die ersten 1000 Sekunden nach Abschalten des Feldes registriert. Außerdem werden die $M_r(t)$-Werte für 100 min im 1 min-Abstand von der DVM-Anzeige abgelesen und aufgezeichnet. Nach diesen 100 Minuten wird die Probe bis oberhalb T_f aufgeheizt, um aus dem Verlauf der Magnetisierung über der Temperatur (④ → ⑤) die Basis für den Wert der thermoremanenten Magnetisierung für $t \to \infty$ zu bestimmen (Differenz zwischen ④ und ⑥).

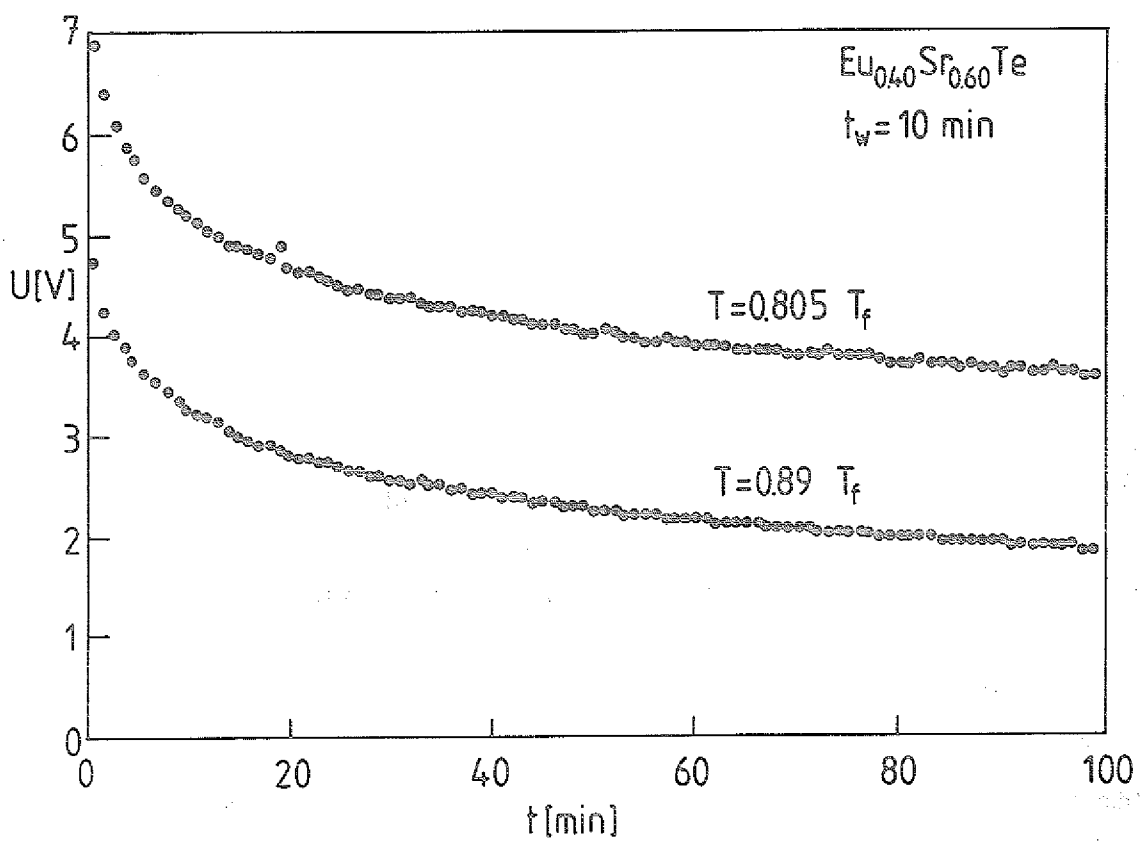


Abb. 4.7 - Zeitabhängigkeit der thermoremanenten Magnetisierung einer Probe $Eu_{0.40}Sr_{0.60}Te$ bei a) $T = 0.805\ T_f$, b) $T = 0.890\ T_f$. Wartezeit vor Abschalten des Feldes $\mu_0 H_1 = 1.0$ mT: $t_w = 10$ min.

In Abb. 4.7 ist ein typischer Verlauf des zeitlichen Zerfalls der remanenten Magnetisierung an einer Probe der Zusammensetzung $Eu_{0.40}Sr_{0.60}Te$ für zwei unterschiedliche Temperaturen: a) $T = 0.805\ T_f$, b) $T = 0.890\ T_f$ dargestellt. Aufgetragen ist die zur Magnetisierung der Probe proportionale dc-Ausgangsspannung U des SQUID als Funktion der Meßzeit t nach Abschalten eines Feldes von 1.0 mT. Vor dem Abschalten des Feldes befand sich die Probe in diesem Fall $t_w = 10$ min bei Temperaturen $T < T_f$. Der Beitrag des Restfeldes (Erdfeld) zur Magnetisierung $M = M_r(t) + \chi H_0$ ist aus dem oben angesprochenen T-Sweep nach Beendigung der Zeitabhängigkeitsmessung und in Abb. 4.7 bei der Festlegung des Ordinatenursprungs schon abgezogen. Man erkennt deutlich den zunächst steilen, dann allmählich abflachenden Abfall von $M_r(t)$. Auch nach t = 100 min ist noch eine deutliche Tendenz zur Abnahme der Remanenz zu beobachten. Durch die separate Bestimmung des Remanenz- und Restfeldbeitrages zur Gesamtmagnetisierung ist eine Trennung und so eine logarithmische Auftragung des remanenten Anteils möglich. In Abb. 4.8 sind derart skalierte Plots für die Messungen aus Abb.4.7 zusammengestellt. Aus Abb. 4.8b) ist zu erkennen, daß eine Beschreibung mit einer simplen Debye-Relaxation $M_r(t) \sim \exp(-t/\tau)$, d.h. $\ln M_r(t) \sim -t/\tau$, nicht möglich ist. Ähnlich wie in den ac-Suszeptibilitätsmessungen deutet sich hier eine kompliziertere Dynamik der Proben mit niedriger Eu-Konzentration an. Von den in Kap. 2.3.5 beschriebenen Ansätzen zur Beschreibung des zeitlichen Zerfalls der thermoremanenten Magnetisierung von Spinglas-Proben scheint zumindest das Potenzgesetz $M_r(t) \sim t^{-a}$, d.h. $\ln M_r(t) = -a \ln t$ im vorliegenden Zeitfenster $1\ \text{min} \leq t \leq 100$ min nicht zur Beschreibung der Meßdaten geeignet zu sein (Abb. 4.8c). Hingegen liefert ein logarithmischer Zerfall $M_r(t) \sim M_0 - S \ln t$ eine akzeptable Näherung für die vorliegenden Daten (Abb. 4.8a). Diese und weitere Ansätze zur Beschreibung der Spinglasdynamik werden in Kap. 5.4 diskutiert.

Entsprechende Messungen an Proben mit 55% bzw. 60% Europium zeigten in dem gewählten Zeitfenster keinen charakteristischen zeitlichen Zerfall der gemessenen Magnetisierung innerhalb der Meßgenauigkeit. Wegen der größeren experimentellen Schwierigkeiten bei Messungen an diesen Proben (schlechtere Temperaturstabilisierung, Störungen durch Signal von der In-Dichtung bei der Baseline-Bestimmung) kann hier nicht entschieden werden, ob für diese Proben überhaupt noch eine thermoremanente Magnetisierung auftritt, die in dem Meßzeitfenster

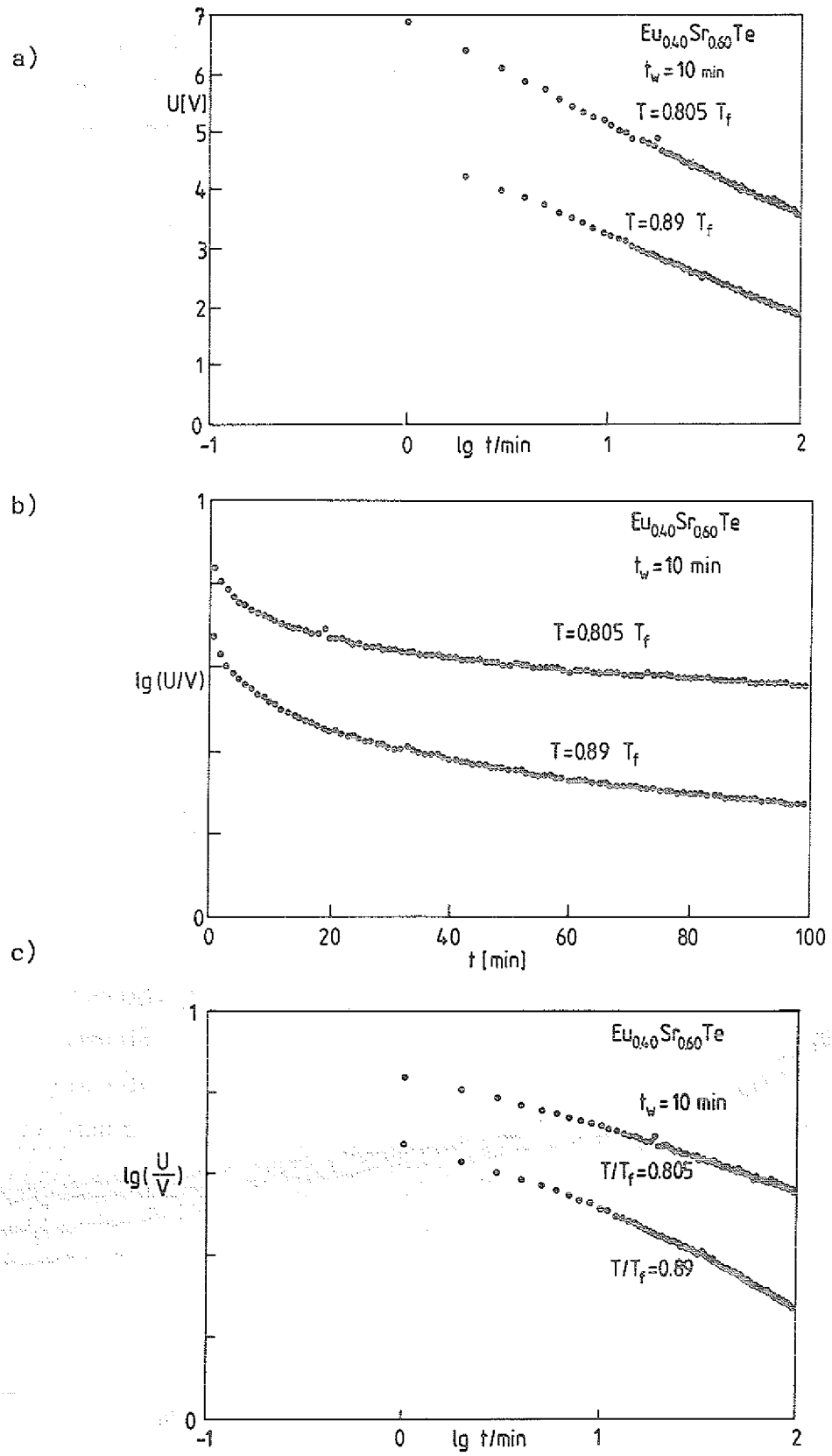


Abb. 4.8 - Zeitabhängigkeit der thermoremanenten Magnetisierung aus Abb. 4.7 mit unterschiedlich skalierten Koordinaten: a) log t/lin M, b) lin t/log M, c) log t/log M

noch (allerdings extrem langsam) zerfällt, oder ob die Relaxationsprozesse in diesem Konzentrationsbereich überwiegend bei kleinen Meßzeiten ablaufen, die eine andere Wahl des Meßzeitfensters erfordern würden.

Der Zerfall der Thermoremanenz für x = 0.40 zeigt neben der Temperaturabhängigkeit (größeres $M_r(t)$ bei gleichem t für tiefere Temperaturen) noch eine Abhängigkeit von der Wartezeit t_w bei Temperaturen unterhalb T_f zwischen dem Durchschreiten von T_f beim Abkühlen und dem Abschalten des Feldes. In Abb. 4.9 sind für $Eu_{0.40}Sr_{0.60}Te$ bei $T/T_f = 0.890$ Meßkurven für t_w = 5 min,..., 60 min aufgezeichnet, die einen deutlich langsameren Abfall von $M_r(t)$ für größere Wartezeiten erkennen lassen. Solche Wartezeitabhängigkeiten wurden zuerst von Lundgren et al. /59/ an CuMn gefunden und auch von Chamberlin /60/ an AgMn-Proben in ähnlicher Weise beobachtet. Beim $Eu_{0.40}Sr_{0.60}S$ konnten Ferré et al. /54/ hingegen keine t_w-Abhängigkeit feststellen. Diese Effekte treten für $Eu_xSr_{1-x}S$ möglicherweise erst im Bereich des Reentrant-Spinglas-Verhaltens bzw. bei "frustrierten" Ferromagneten auf /61/.

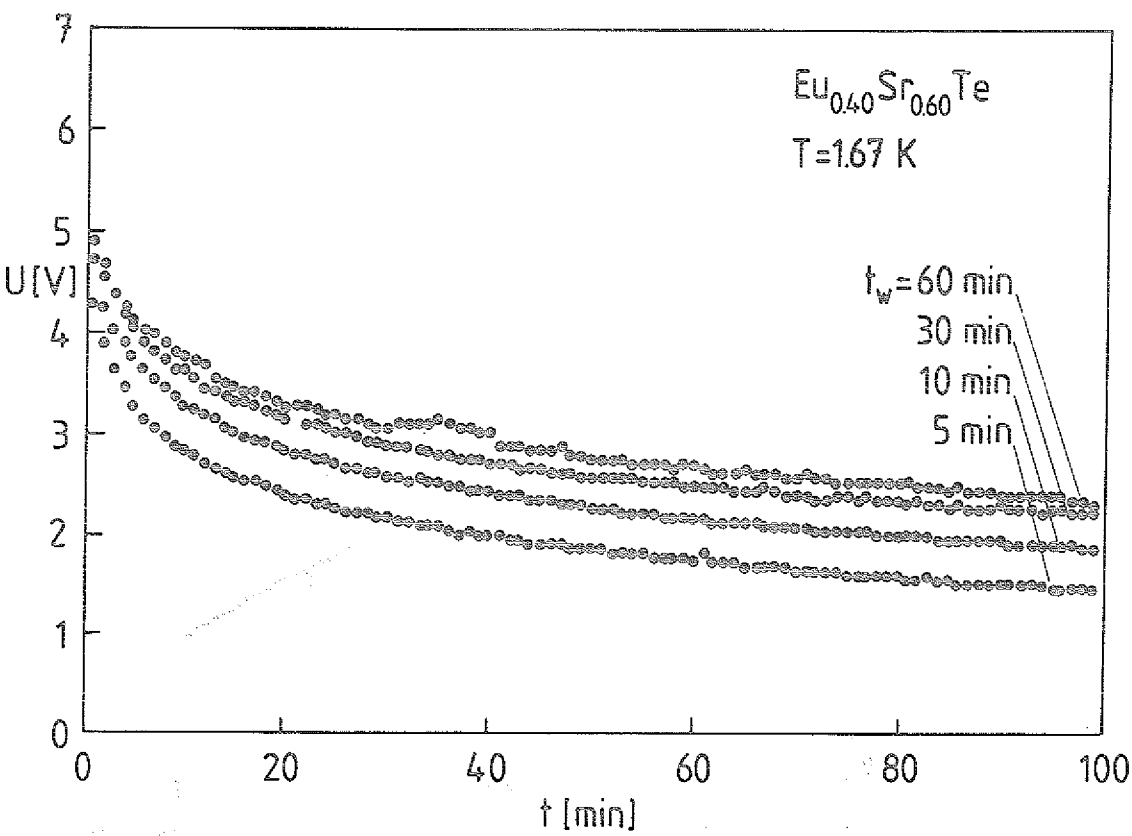


Abb. 4.9 - Zeitabhängigkeit der thermoremanenten Magnetisierung einer Probe $Eu_{0.40}Sr_{0.60}Te$ bei $T = 0.890\ T_f$ für unterschiedliche Wartezeiten t_w vor Abschalten des Feldes $\mu_0 H_1 = 1.0$ mT.

5. Diskussion

Die vorliegenden Meßergebnisse liefern nach der in Kap. 2.3 gegebenen Charakterisierung Anzeichen für Spinglasverhalten im System $Eu_xSr_{1-x}Te$ im Bereich $0.15 \lesssim x \lesssim 0.5$. Diese Indizien sollen im folgenden im Vergleich mit Experimenten an anderen Spinglassystemen, insbesondere $Eu_xSr_{1-x}S$, und theoretischen Modellen diskutiert werden, um abschließend ein (vorläufiges) Phasendiagramm des Systems $Eu_xSr_{1-x}Te$ zu erstellen.

5.1 Abhängigkeit von der magnetischen Vorgeschichte

Die Messungen der statischen Suszeptibilität beim Abkühlen in kleinen äußeren Feldern zeigen Curie-Weiss-Verhalten im Hochtemperaturbereich mit paramagnetischen Curie-Temperaturen $-3\ K \leq \Theta \leq 0\ K$. Eine Bestimmung des Verlaufes $\Theta(x)$ ist wegen der kleinen Θ-Werte nur sehr schwer möglich und mit relativ großen Fehlern behaftet. Die Übergangstemperatur $T_N(x)$ bzw. $T_f(x)$, bestimmt aus dem Maximum bzw. Knick in $\chi_{dc}(T) = M(T)/H$ variiert kontinuierlich mit x: Während bei x = 0.10 in dc-Messungen bis herunter zu 40 mK keine Übergangstemperatur festgelegt werden konnte, steigen T_f bzw. T_N von x = 0.20 bis x = 1.0 kontinuierlich an. In der Form der $\chi_{dc}(T)$-Kurven ist ebenfalls eine systematische Variation mit x festzustellen: Von x = 1.0 bis x = 0.5 weist der Verlauf ein Maximum auf, unterhalb von x = 0.50 nur noch ein Abknicken in einen flacheren Anstieg zu tiefen Temperaturen. Das Verhältnis $\chi(T_{N,f})/\ \chi(T \to 0)$ bleibt im Bereich $0.85 \leq x \leq 1.0$ angenähert beim Molekularfeldwert 1.5 für Pulvermittlung im Antiferromagneten und fällt für $x < 0.85$ kontinuierlich ab /61/. Bei $x \lesssim 0.50$ wird der Wert $\chi(T_f)/\ \chi(T \to 0) = 1$ unterschritten: $\chi(T)$ steigt unterhalb T_f weiter an.

Die Volumensuszeptibilität (geteilt durch die Konzentration x) ist in Abhängigkeit von der Konzentration für verschiedene Temperaturen in Abb. 5.1 dargestellt. Als Punkt für x = 0 wurde die paramagnetische Suszeptibilität der Einzelionen nach der Beziehung

$$\chi/x = \frac{\mu_B^2\ S(S+1)}{3k_B T\ \mu_0} \cdot \frac{4x}{a_0^3} = 2.29 \cdot \frac{x}{T\ [K]}$$

berechnet.

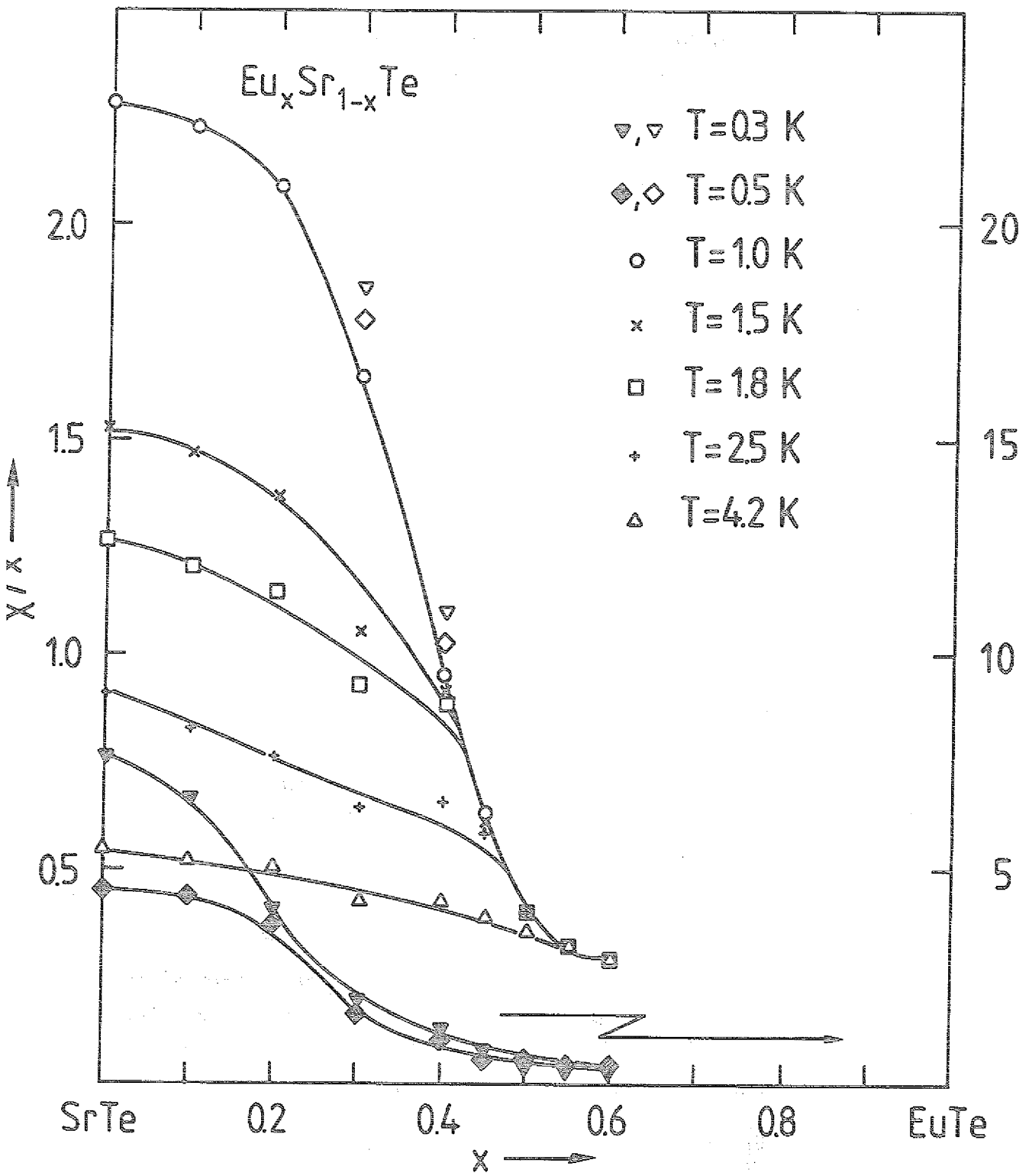


Abb. 5.1 - Statische Suszeptibilität χ/x in Abhängigkeit von der Eu-Konzentration x in $Eu_xSr_{1-x}Te$ für verschiedene Temperaturen. Für die Temperaturen T=0.3 K und T=0.5 K (ausgefüllte Symbole) gilt die rechte Skala.

Während bei hohen Temperaturen Anomalien in dem χ /x vs. x-Verlauf durch den Übergang von der geordneten Phase bei großen x zur noch ungeordneten Phase für kleine x festgelegt ist, erkennt man bei tiefen Temperaturen ($\lesssim$ 1.0 K) einen deutlichen Anstieg der Suszeptibilität schon für x = 0.45 und nicht erst bei der Konzentration, unterhalb der die Eu-Spins noch ungeordnet sind. Dieser Effekt kann als Indiz für den Übergang zu einem andersartigen magnetischen Ordnungsphänomen für $x \leq 0.45$ gesehen werden und steht im Zusammenhang mit dem Anwachsen der Suszeptibilität unterhalb T_f.

Dieser Suszeptibilitätsanstieg zu tiefen Temperaturen bei kleinen Eu-Konzentrationen läßt auf einen zunehmenden Einfluß der ferromagnetischen Kopplungen bei wachsender Verdünnung schließen. Diese Kopplungen sind als Austauschwechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn schon beim reinen EuTe vorhanden. Beim voll besetzten Gitter überwiegt jedoch nach Mittelung über alle Gitterplätze und Wechselwirkungen der antiferromagnetische Charakter (in der MnO-Struktur befinden sich 6 der 12 nächsten Nachbarn auf einem Untergitter der magnetischen Struktur, 6 auf dem anderen, so daß sich ihre Beiträge gerade kompensieren, s. /5/). Bei Verdünnung mit Strontium kann aufgrund der nur geringen Gitteraufweitung eine Änderung der Austauschkopplungen mit zunehmendem Eu-Eu-Abstand (Abb. 2.2) in erster Näherung vernachlässigt werden. Diese würden das System noch stärker in Richtung antiferromagnetischer Ordnung treiben. Anstelle der Heisenbergsumme (Gl. 2.3) für das reine System ist bei Verdünnung eine Verteilung lokaler Beiträge zur Heisenbergsumme aufgrund unterschiedlicher Umgebungen der Eu-Atome zu berücksichtigen. Frustrationseffekte, hervorgerufen durch Konkurrenz zwischen antiferromagnetischem und ferromagnetischen Kopplungen, können bei hinreichender Verdünnung zu einem großen Anteil kleiner Cluster oder nahezu freier Einzelspins mit einem ferromagnetischen oder einem zu tiefen Temperaturen Curie-artig anwachsenden paramagnetischen Beitrag zur Suszeptibilität führen.

Während die Abnahme des Verhältnisses $\chi(T_N)/\chi\ (T \to 0)$ kontinuierlich verläuft, setzen Irreversiblitätseffekte relativ scharf bei x = 0.45 ein. Proben mit $x \leq 0.45$ zeigen unterschiedliche Magnetisierungsverläufe nach Field-Cooling bzw. Zero-Field-Cooling. Eine bei x = 0.50 und x = 0.55 beobachtete schwache Aufspaltung unterhalb $T \approx 3.4$ K liegt

im Rahmen der Meßfehler und kann so nicht als Indiz für "reentrant"-Verhalten wie im $Eu_xSr_{1-x}S$ gewertet werden. Für x = 0.60 bleibt der Magnetisierungsverlauf bis herunter zu 200 mK voll reversibel. Unterhalb treten leichte Abweichungen auf, die in diesen Meßläufen aber Verzögerungen beim Erreichen des thermischen Gleichgewichts in der Mischkammer zugeschrieben werden können. Die Messungen zur Abhängigkeit der Magnetisierung von der magnetischen Vorgeschichte waren stark eingeschränkt durch die Tatsache, daß nur sehr kleine Felder nach Abkühlen im Erdfeld zugeschaltet werden konnten. Hierdurch ergibt sich ein nur relativ geringer Unterschied zwischen dem FC- und ZFC-Zustand, so daß kleine Unterschiede zwischen beiden Messungen eventuell durch die Streuung der Meßpunkte verdeckt bleiben. Außerdem konnten systematische Feldvariationen nicht durchgeführt werden. Qualitativ ergibt sich eine Aufspaltung zwischen FC- und ZFC-Messung somit erst für $x \leq 0.45$. Für diese Proben laufen beide Kurven innerhalb der Meßgenauigkeit in dem Punkt zusammen, der durch das Maximum der ZFC-Kurve und das Abknicken der FC-Kurve gekennzeichnet ist. Diese Tatsache unterstützt die Wahl der Knicktemperatur als charakteristische Temperatur: Nach ZFC befindet sich die Probe unterhalb dieser Temperatur in einem metastabilen Zustand, wie auch an einer leichten, allerdings nicht systematisch untersuchten Zeitabhängigkeit dieser Meßkurven zu erkennen war. Hingegen entspricht die FC-Messung angenähert dem thermischen Gleichgewichtszustand und ist in ihrem Verlauf reversibel.

5.2 Dynamik des Spinglas-Systems

Die deutliche Frequenzabhängigkeit der ac-Suszeptibilität legt eine Aufteilung der Mischungsreihe $Eu_xSr_{1-x}Te$ in drei Bereiche nahe:

a) $x \geq 0.5$: das χ'-Maximum liegt nahezu frequenzunabhängig bei dem Wert für das Maximum der statischen Suszeptibilität

b) $0.20 \leq x \leq 0.45$: das χ'-Maximum ist stark frequenzabhängig (ca. 30 mK/Dekade) und liegt bei deutlich höheren Temperaturen als die dc-Anomalie

c) $x = 0.10$: ein schwaches frequenzabhängiges Maximum der ac-Suszeptibilität tritt auf, obwohl in statischen Messungen keine Anomalie zu erkennen ist.

Ein einfacher Ansatz zur Erklärung einer frequenzabhängigen Suszeptibilität ist im Néel'schen Modell des Superparamagnetismus zu finden /63/. In diesem Modell sind mehrere Spins relativ stark aneinander gekoppelt und bilden voneinander unabhängige Cluster. Wenn diese Cluster mit ihrem effektiven magnetischen Moment auf ein Wechselfeld reagieren, müssen sie lokale Anisotropiebarrieren überwinden (z.B. Barrieren aufgrund der Dipolwechselwirkungen innerhalb des Clusters). Hierzu ist eine Anregungsenergie E_a nötig. Das Überwinden dieser Barriere geschieht mit einer mittleren Relaxationszeit τ, die nach Néel einem Arrheniusgesetz folgt:

$$\tau = \tau_o \exp(E_a/k_BT) \qquad (5.1)$$

Während bei hohen Temperaturen die Cluster dem Wechselfeld in Phase folgen können, überschreitet bei Absenken der Temperatur die Relaxationszeit einiger Cluster die durch die Wechselfeldfrequenz vorgegebene charakteristische Meßzeit. Diese Cluster können dem Feld nicht mehr in Phase folgen und sorgen so für eine Abnahme der Suszeptibilität. In der Regel überschreitet die ac-Suszeptibilität daher ein Maximum, das bei höherer Frequenz bei höheren Temperaturen liegt, weil die Relaxationszeiten eher die Meßzeit überschreiten. Die Temperaturabhängigkeit ergibt somit ein Arrheniusgesetz für die Frequenzabhängigkeit von T_f

$$\nu(T_f) = \nu_o \exp(-E_a/k_BT_f) \qquad (5.2)$$

Eine Anpassung der in Abb. 4.4 zusammengestellten Werte $T_f(\nu)$ an ein solches Gesetz führt zu folgenden Parametern:

$$x = 0.10 : \quad \nu_o = 3\times10^{12}\ \mathrm{Hz}, \quad E_a/k_B = 4\ \mathrm{K}$$

$$x = 0.20 : \quad \nu_o = 2\times10^{21}\mathrm{Hz}, \quad E_a/k_B = 28\ \mathrm{K}$$

Diese Werte sind vergleichbar zu ähnlichen Auswertungen für $Eu_xSr_{1-x}S$ im gleichen Konzentrationsbereich /18,56/. Die Parameter für x = 0.10 erscheinen physikalisch sinnvoll. Der Wert E_a/k_B ist zwar auch schon recht groß gegenüber dem Wert der Einfriertemperatur $T_f(16\ \mathrm{Hz}) \approx 152$ mK, für $Eu_xSr_{1-x}S$ wurden jedoch Energien aus der Dipolwechselwirkung zu $E_a/k_B \approx 2$ K abgeschätzt.

Außerdem stimmt die Interpretation des Verhaltens der Probe x = 0.10 als Superparamagnetismus mit der Vorstellung überein, daß unterhalb der Perkolationsschwelle x_p rein geometrisch keine unendlich ausgedehnten Cluster magnetisch gekoppelter Atome gefunden werden. Für $Eu_xSr_{1-x}S$ ist der Wert x_p, der für ein fcc-Gitter mit kurzreichweitigem Austausch ausschließlich zu nächsten und übernächsten Nachbarn zu $x_p = 0.136$ berechnet wird, durch Experimente recht gut bestätigt /1,4/. Unter der Annahme ebenfalls nur kurzreichweitiger Wechselwirkungen J_1, J_2 gilt dieser Wert auch für $Eu_xSr_{1-x}Te$, so daß für x = 0.10 tatsächlich einzelne superparamagnetische Cluster erwartet werden können. Oberhalb der Perkolation kann man nicht mehr von der Annahme wohldefinierter und getrennter Cluster ausgehen. Zwar wird es auch hier durch die starke Verdünnung und durch Frustrationseffekte Gebiete mit stärker gekoppelten und mit fast freien Spins geben, der Response des Spinsystems verläuft aber wahrscheinlich im Ganzen als kollektiver Response, der jedoch gegenüber einem magnetisch geordneten System sehr stark durch die lokal inhomogenen Wechselwirkungen verändert ist. So ist es nicht verwunderlich, daß für x = 0.20 (oberhalb der Perkolation) sehr ähnlich wie im $Eu_xSr_{1-x}S$ für den Arrheniusansatz in $Eu_xSr_{1-x}Te$ physikalisch unsinnige Parameter gefunden werden.

Ohne eine mikroskopische Vorstellung kommen Lundgren et al. /65/ zu einer phänomenologischen Beschreibung der Wechselfeldsuszeptibilität eines Spinglas, indem sie eine breite Verteilung $g(\tau)$ von Relaxationszeiten $\tau_{min} \leq \tau \leq \tau_{max}$ annehmen. Die Frequenzabhängigkeit der ac-Suszeptibilität $\partial\chi' / \partial(\ln\omega)$ wird in diesem Modell im wesentlichen durch Beiträge von Spin-Gruppierungen mit $\tau_m \approx 1/\omega$ bestimmt und hängt neben der Art des individuellen Relaxationsprozesses von der Dichte der Relaxationszeiten in der Nähe von τ_{max} ab. An der Übergangstemperatur Paramagnet-Spinglas kommt die Relaxationszeit τ_{max} in die Größenordnung von $1/\omega$, so daß nicht mehr alle Spins dem Wechselfeld in Phase folgen bzw. bei noch tieferen Temperaturen blockiert sind. Hierdurch läßt sich qualitativ das Maximum der ac-Suszeptibilität beschreiben. Der Imaginärteil χ'' der Suszeptibilität ist in dem Modell durch $\chi'' \approx \frac{\pi}{2} \frac{\partial\chi}{\partial\ln\omega}$ mit dem Realteil verknüpft und spiegelt direkt die Verteilung von Relaxationszeiten um $\tau_m \approx 1/\omega$ wider. Die maximalen Relaxationszeiten kommen bei T_f etwa in den Bereich $\tau_{max} = 1/\omega$, so daß schon knapp unterhalb T_f die langsam relaxierenden Spins dem Wechselfeld nicht mehr folgen und zu einem relativ steilen Anstieg in χ'' führen, wie in Abb. 4.3 und 4.5b für $x = 0.20$ und $x = 0.45$ zu erkennen. Leider bleibt die Diskussion der ac-Suszeptibilität in diesem Rahmen qualitativ, da eine mikroskopische Erklärung für das Auftreten des komplizierten Relaxationszeitspektrums noch nicht gefunden wurde.

Ein weiteres ungeklärtes Problem ist die Frage, ob es sich bei dem Übergang von Paramagneten in das Spinglas um einen thermodynamischen Phasenübergang handelt. In dem Spinglas-Modell von Edwards und Anderson wird der Spinglasübergang durch das Auftreten eines von Null verschiedenen Ordnungsparameters

$$q(T) = \lim_{t \to \infty} \langle\langle S_i(t) S_i(0) \rangle_T \rangle_J \qquad (5.3)$$

($\langle\rangle_T$: Thermisches Mittel, $\langle\rangle_J$ Konfigurationsmittel über $P(J_{ij})$)

charakterisiert, der Langzeitkorrelationen zwischen Spins beschreibt. Ein thermodynamischer Phasenübergang wird nun in der Regel durch das Auftreten kritischen Verhaltens beschrieben. In der Nähe des Phasenübergangs lassen sich viele thermodynamische Größen wie Magnetisierung, Suszeptibilität durch universelle Potenzgesetze beschreiben. Die Universalität gilt in dem Sinne, daß die kritischen Exponenten nur von der Gitterdimension und der Symmetrie der Spin-Spin-Wechsel-

abhängen. Für Spingläser ist noch immer umstritten, ob ein Phasenübergang bei endlichen Temperaturen auftritt, oder ob die Anomalien bei endlichen Temperaturen in den magnetischen Größen rein dynamischer Natur sind und ein Phasenübergang nur für $T = 0$ existiert (s. z.B. /66/). In diesem Fall sollte die Korrelationslänge ξ divergieren wie $\xi \sim T^{-\nu}$. Für die mittlere Relaxationszeit ergibt sich nach Binder et al. eine logarithmische Divergenz für $T \to 0$:

$$\ln(\tau/\tau_0) \sim T^{-\nu z} \qquad (5.4)$$

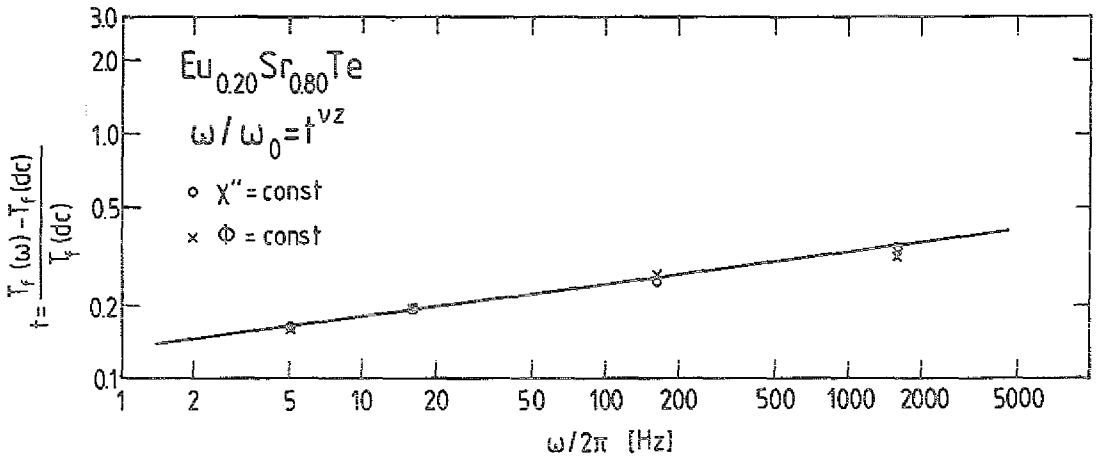
Hingegen divergiert bei einem Phasenübergang bei endlicher Temperatur T_0 für $T \to T_0$ die Korrelationslänge wie $\xi \sim ((T-T_0)/T_0)^{-\nu}$ und die mittlere Relaxationszeit nach

$$\tau/\tau_0 \sim \left(\frac{T_f - T_0}{T_0}\right)^{-z\nu} \qquad (5.5)$$

Die recht begrenzten Meßdaten (kleiner Frequenzbereich) lassen für das $Eu_xSr_{1-x}Te$ nur eine grobe quantitative Analyse zu.

Zur Auswertung der vorliegenden ac-Suszeptibilitätsmessungen im Hinblick auf die kritischen Skalengesetze wird T_0 hier als die Temperatur gewählt, bei der die statische Magnetisierung einen Knick aufweist, obwohl diese Messung im Prinzip wegen der endlichen Meßzeit auch nur eine quasistatische Methode darstellt. Zur Bestimmung von $T_f(\omega)$ (ω: Kreisfrequenz, hier eingeführt, um Verwechslungen mit dem Exponenten ν zu vermeiden), wird in vielen Arbeiten die Koinzidenz des Maximums des Realteils χ' und des Wendepunktes des Imaginärteils χ'' herangezogen. Dieser Zusammenhang ist in einfacher Weise gültig für Systeme mit nur einer Relaxationszeit τ. Für Spinglassysteme mit einem breiten Relaxationszeitspektrum muß nach einer Bestimmung von $T_f(\omega)$ zu einer festen, mittleren Relaxationszeit gesucht werden. Nach Bontemps et al. /67,68/ ist dies möglich, indem man als Einfriertemperatur $T_f(\omega)$ die Temperatur wählt, bei der der Phasenwinkel Φ $\tan\Phi = \frac{\chi''}{\chi'}$ einen festen Wert Φ (frequenzunabhängig, aber deutlich über der Unschärfe durch das verrauschte Signal) unterhalb des Wendepunktes annimmt.

a)



b)

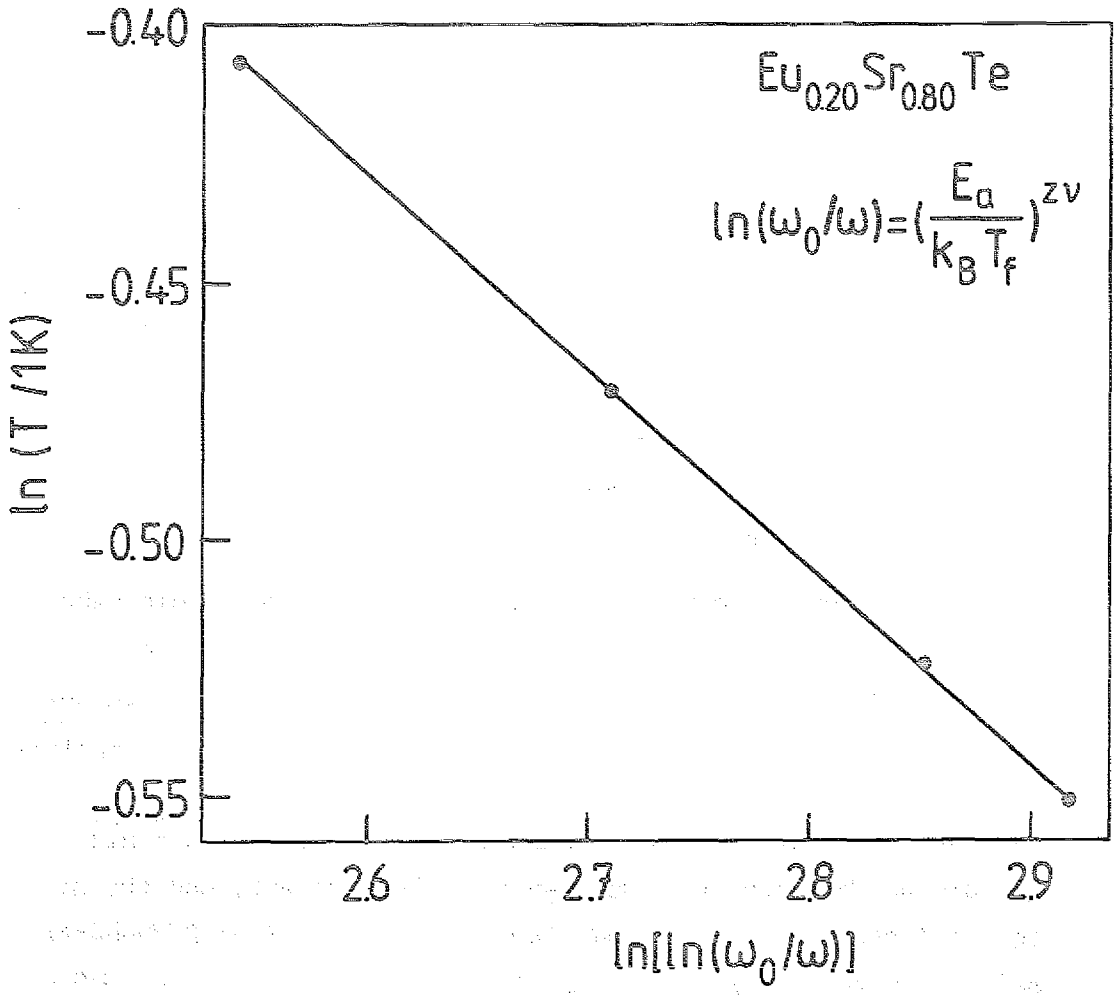


Abb. 5.2 - Frequenzabhängigkeit der ac-Suszeptibilität für x = 0.20: Bestimmung des Exponenten νz.

a) Phasenübergang bei $T = T_0 = T_f(dc)$: Potenzgesetz

b) Phasenübergang bei T = 0: logarithmisches dynamisches Skalengesetz.

Eine solche Auswertung ist in Abb. 5.2 für die Fälle $T_o = 0$ und $T_o = T_f(dc) = 0.496$ K anhand der Ergebnisse für eine Probe mit $x = 0.20$ durchgeführt worden. Innerhalb der wegen des kleinen Frequenzbereiches großen Fehler erhält man folgende Parameter ($\tau_o = 2\pi/\omega_o$):

i) Für $T_o = 0$ aus einem Fit nach

$$\ln (T_f/1\,K) = \ln (E_a/k_B) - \frac{1}{\nu z} \ln (\ln (\omega_o/\omega))$$

die Werte: $\nu z = 3 \pm 1$, $\tau_o = 2\times10^{-9}$s, $E_a/k_B = (1.8 \pm 0.4)$ K

ii) Für $T_o = T_f(dc) = 0.496$ K aus

$$\lg (\omega/1\,Hz) = \lg (\omega_o/1\,Hz) - \nu z \lg((T_f(\omega) - T_o)/T_o)$$

die Werte: $\nu z = 7.8$, $\tau_o = 10^{-10}$s

Ähnlich wie bei der Auswertung Bontemps et al. /67/ für $Eu_{0.40}Sr_{0.60}S$ ergeben sich für beide Möglichkeiten einigermaßen sinnvolle Parameter. Insbesondere ist die Übereinstimmung des Wertes $\nu z = 7.8$ für $T_o \neq 0$ mit dem Wert $\nu z = 8$ in /67/ für diese grobe Auswertung recht gut. Eine Unterscheidung, welches der Bilder, i) oder ii), das zutreffendere ist, kann aus diesen Daten allerdings nicht erfolgen, da die Anzahl der Meßpunkte sowie die Auswertegenauigkeit zu gering für einen Fit mit mehreren Parametern ist.

Für den dritten Konzentrationsbereich, $x \geq 0.5$ deutet die nahezu fehlende Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilität auf einen Übergang vom Spinglas in einen anderen Ordnungszustand hin. Die Frequenzvariation ist in diesem Bereich zwar wegen der größeren Temperaturungenauigkeiten bei den höheren Ordnungstemperaturen nur schwieriger zu bestimmen, der Nachteil des engen Frequenzbereiches 5 Hz $\leq \nu \leq$ 2 kHz für die ac-Messungen wird aber dadurch kompensiert, daß für die (quasi-) statischen Messungen fast exakt die gleiche Ordnungstemperatur gefunden wird. Für $x \geq 0.5$ liegt daher die Vermutung nahe, daß das System (ähnlich wie EuTe) in irgendeiner Weise antiferromagnetisch geordnet ist, obwohl über den Typ der magnetischen Struktur aus den vorliegenden Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen keine Aussage gemacht werden kann. Andeutungen für den Übergang vom Spinglas zum antiferromagnetisch geordneten Zustand mit zunehmender Konzentration sind auch schon bei $x = 0.45$ festzustellen. Bei dieser

Probe wird sowohl die Frequenzabhängigkeit von T_f als auch der Abstand $T_f(\omega) - T_f(dc)$ etwas geringer als bei $x = 0.40$.

Eine phänomenologische Deutung ist die folgende:

Die abnehmende Anzahl von "magnetischen Leerstellen" im Gitter mit wachsender Eu-Konzentration sorgt für eine wachsende Anzahl von größeren Clustern mit relativ starr gekoppelten Spins, die relativ früh ausfrieren. Die stärkeren Korrelationen in den Clustern sorgen für eine wieder mehr Arrhenius-artige Frequenzabhängigkeit mit einem allerdings immer noch relativ breiten Relaxationszeitspektrum. Beim Übergang in den magnetischen Ordnungszustand bei noch höherer Konzentration ist der überwiegende Teil der Spins kollektiv geordnet und weist ein stark kollabiertes Relaxationszeitspektrum und damit keine Frequenzabhängigkeit mehr auf.

5.3 De-Almeida-Thouless-Linie

Die in Kap. 5.2 gefundene Trennung in Spinglas-Verhalten für $x < 0.5$ und antiferromagnetisches Verhalten für $x \gtrsim 0.5$ spiegelt sich auch im Verlauf der ac-Suszeptibilität in statischen äußeren Feldern wider.

Abb. 5.3 zeigt für die Konzentrationen $x = 0.40$ bis $x = 0.55$ die Einfriertemperatur T_f in Abhängigkeit vom statischen äußeren Feld $\mu_0 H$. Die Werte für T_f sind aus dem Maximum der ac- χ'-Messungen ermittelt und zum besseren Vergleich auf den Wert im Erdfeld normiert. Für $x = 0.40$ und 0.45 ist deutlich ein leicht gekrümmter Verlauf für Felder oberhalb $\mu_0 H = 1.0$ mT bzw. 2.0 mT zu erkennen. Die Abweichung von $T_f(H)/T_f(0)$ setzt für $x = 0.5$ erst bei 5.0 mT, für $x = 0.55$ erst bei ca. 10 mT ein.

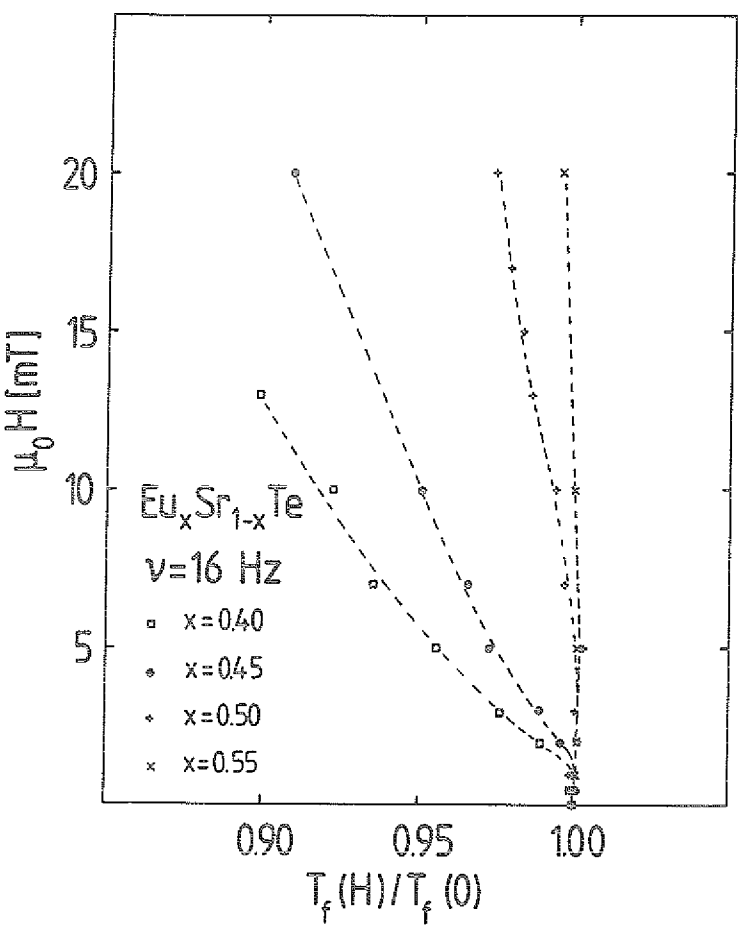


Abb. 5.3 - Feldabhängigkeit der Einfriertemperatur T_f für $Eu_xSr_{1-x}Te$ bei $\nu = 16$ Hz.
Die Temperaturen sind auf die Werte $T_f(0)$ im Erdfeld normiert.

Im Verlauf der Suszeptibilitätskurven ist neben dem Absinken der Maximumstemperatur T_f schon oberhalb T_f auch in kleinen Feldern ein Absinken der Suszeptibilität und ein Ausschmieren des Maximums zu erkennen. Während prinzipiell eine Abnahme der Suszeptibilität mit wachsendem statischen Feld für $T \lesssim T_f$ aufgrund zunehmender Ausrichtung der Spins bzw. Sättigung erwartet werden kann, reagiert die Spinglas-Suszeptibilität empfindlich schon auf kleine äußere Felder. Bei zunehmender Konzentration ist aus Abb. 5.3 schon qualitativ eine Änderung in dieser Reaktion auf äußere Felder zu erkennen: für x = 0.40 ergibt sich eine drastische Feldabhängigkeit, während bei x = 0.55 die Suszeptibilität lange nahezu unbeeinflußt vom äußeren Feld bleibt.

Im Gegensatz zu den statischen Suszeptibilitäten für x = 0.40 und 0.45, die unterhalb T_f nahezu konstant bleiben bzw. sogar ansteigen, nimmt die ac-Suszeptibilität unterhalb T_f ab. Dies ist dadurch zu erklären, daß die ac-Suszeptibilität nur den reversiblen Anteil der Suszeptibilität mißt, wohingegen die feldgekühlte Suszeptibilität auch die irreversiblen Anteile berücksichtigt. In Molekularfeldrechnungen für Ising-Spingläser wurde von de-Almeida und Thouless (AT) (s. Kap. 2.4) für das Einsetzen dieser Irreversibilitäten ein $H^{2/3} \sim (T - T(0))/T(0)$ - Gesetz gefunden. Eine solche Auftragung von $H^{2/3}$ gegen $(1-T_f(H)/T(0))$ ist für die ac- χ'-Messungen bei 16 Hz in Abb. 5.4 für die Proben x = 0.40, 0.45, 0.50 wiedergegeben. Für alle drei Proben ergibt sich oberhalb des o.a. Schwellwertes eine recht gute Gerade. Die Theorie von (AT) wurde von Gabay und Toulouse auf Vektor-Spingläser erweitert /31/. In solchen Systemen wird von diesen allerdings eine H^2-Abhängigkeit gefunden neben einer schwächeren charakteristischen Linie mit (AT)-Charakter. Für beide werden quantitative Zusammenhänge ohne freie Parameter angegeben. In den meisten Spinglasuntersuchungen wurde allerdings bisher auch für Heisenbergsysteme nur AT-Verhalten gefunden, wie es auch durch die Auftragung in Abb. 5.4 für $Eu_xSr_{1-x}Te$ gegeben zu sein scheint. Beim quantitativen Vergleich ist allerdings noch zu berücksichtigen, daß in den theoretischen Behandlungen meist von klassischen Vektorspins mit der Normierung $\sum S_i^2 = m$ (m = Dimensionalität des Spins, für Heisenberg Spins m = 3) ausgegangen wird, während in realen Systemen mit Gesamtdrehimpulsen J mit der Normierung $\sum J_i^2 = J(J + 1)$ und einem eventuell von 2 abweichenden g-Faktor (de-Gennes-Faktor) gearbeitet wird.

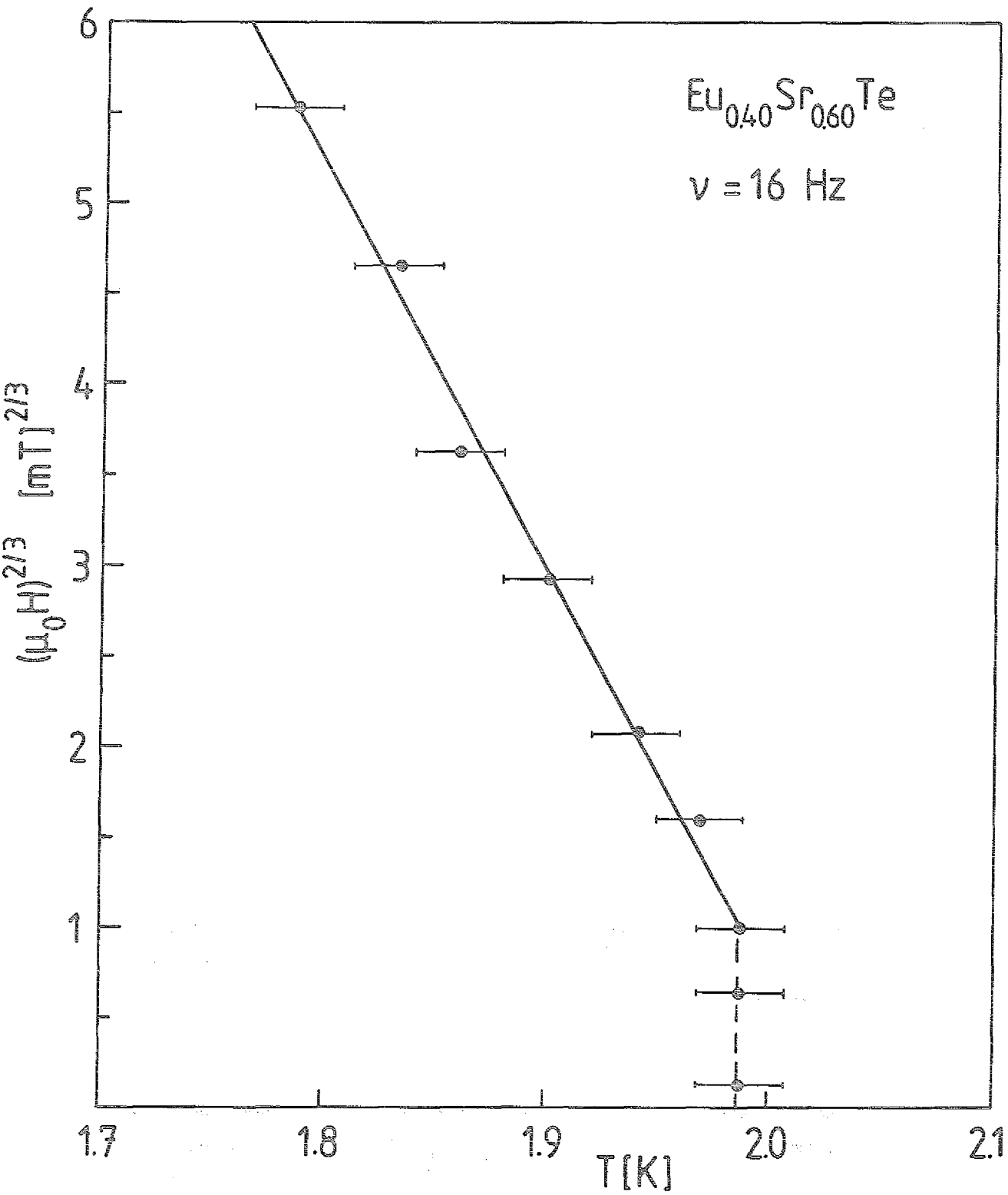


Abb. 5.4 a - Feldabhängigkeit von T_f für $Eu_{0.40}Sr_{0.60}Te$ bei ν = 16 Hz in $H^{2/3}$ vs. T - Darstellung.

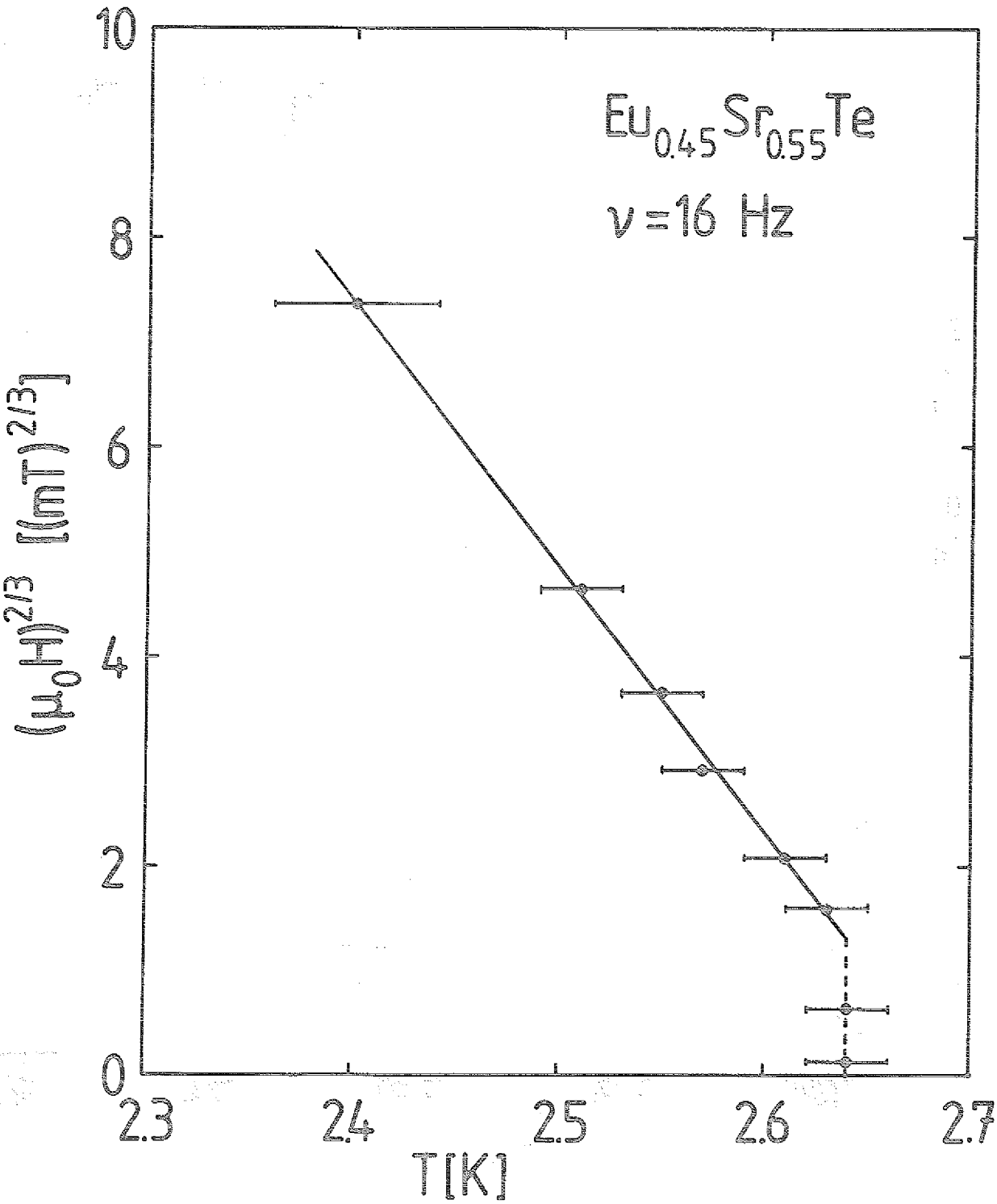


Abb. 5.4 b - Feldabhängigkeit von T_f für $Eu_{0.45}Sr_{0.55}Te$ bei ν = 16 Hz in $H^{2/3}$ vs. T - Darstellung.

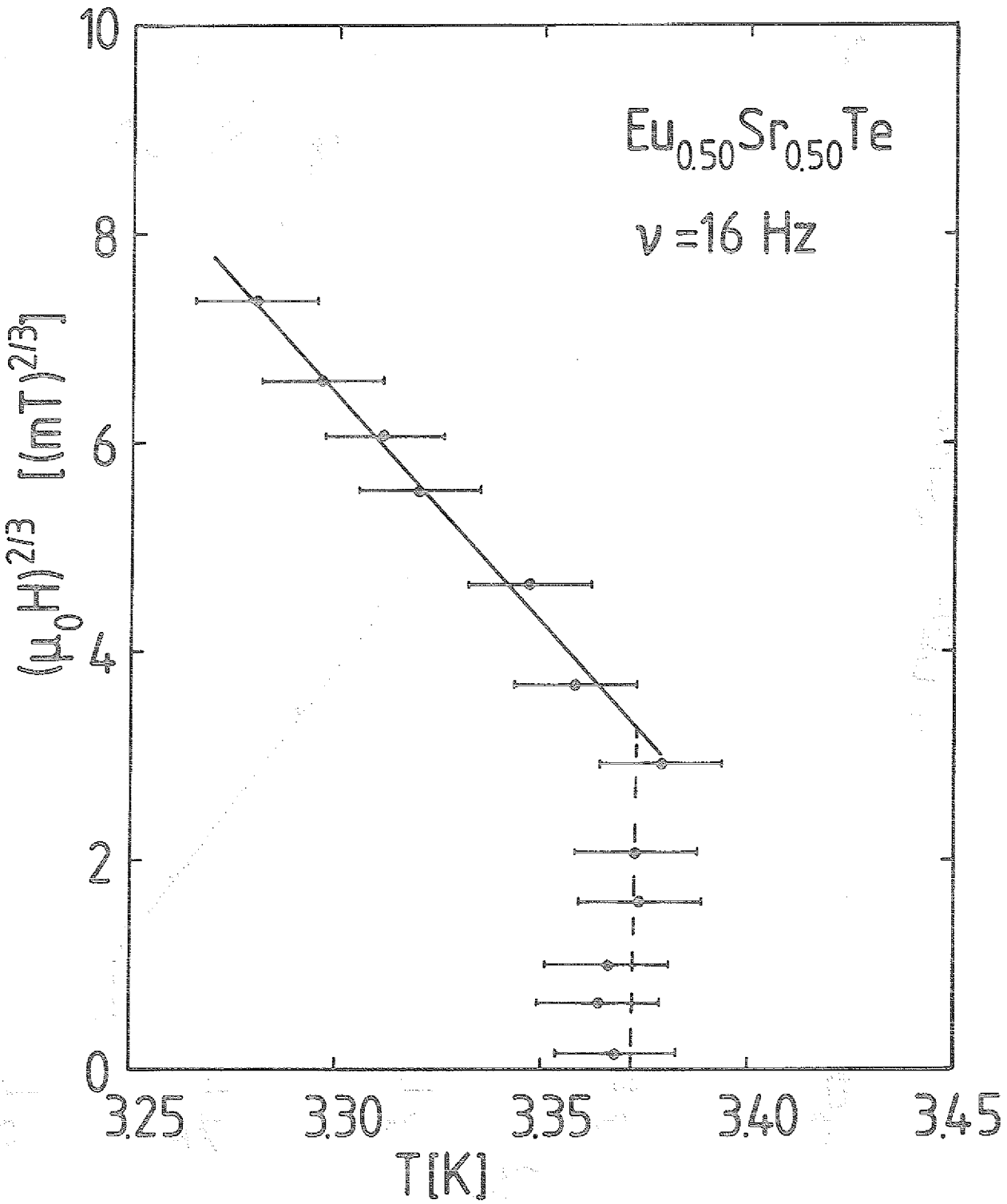


Abb. 5.4 c - Feldabhängigkeit von T_f für $Eu_{0.50}Sr_{0.50}Te$ bei ν = 16 Hz in $H^{2/3}$ vs. T - Darstellung.

Nach einem Vorschlag von Baberschke /69/ ist diese Inkonsistenz am sinnvollsten durch eine Normierung auf gleiche paramagnetische Suszeptibilitäten (Curie-Konstanten) zu umgehen.

Dies führt analog zu der Behandlung des H-T-Zuammenhangs für $Eu_xSr_{1-x}S$ bei Bontemps et al. /67/ zu der Beziehung

$$1 - \frac{T_f(H)}{T_f(0)} = \left[\frac{(m+1)\ (m+2)}{8}\right]^{1/3} \cdot (\mu_o h)^{2/3} \qquad (5.6)$$

$$\text{mit} \quad h = g\mu_B H \sqrt{\frac{J(J+1)}{3}} \ /k_B T(0) \qquad (5.7)$$

Im Fall des $Eu_xSr_{1-x}Te$ mit dem Heisenbergspin im $^8S_{7/2}$-Grundzustand mit J = S (= 7/2) und g = 2 reduziert sich die Gleichung für h auf:

$$h = 2\ \mu_B H \sqrt{\frac{S(S+1)}{3}} \ /k_B T(0) \qquad (5.8)$$

Ein Problem bei der Auswertung der Steigung der gefundenen $H^{2/3}$-Abhängigkeit liegt in der Festlegung von T(0), dem auf Nullfeld extrapolierten Wert der frequenzabhängigen Einfriertemperatur, da das $H^{2/3}$-Gesetz offensichtlich unterhalb eines Schwellwertes für das äußere Feld nicht mehr anzuwenden ist. Ein solches Abbiegen von der AT-Linie wird zwar von Fischer /70/ für ein Vektor-Spinglasmodell mit starker Anisotropie gefunden, für eine solche Anisotropie gibt es jedoch im vorliegenden System à priori keine Anzeichen.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit liefert Fischer in /73/ für ein SK-Modell für Vektor-Spins: Für Linien konstanter mittlerer Relaxationszeit wird für hohe Frequenzen analytisches Verhalten $\sim H^2$ vorausgesagt, während für $\omega \to 0$ AT-Verhalten gefunden wird. Bei fester Frequenz ergibt sich daraus ein Crossover von analytischem zu AT-Verhalten bei endlichen Feldern, die mit der Frequenz anwachsen sollten. Der Vergleich mit dem Experiment zeigt für $Eu_{0.40}Sr_{0.60}S$ /30/ zwar den vorausgesagten Trend anwachsenden Crossover-Feldes mit wachsender Frequenz, jedoch finden Paulsen et al. /30/ für die Feldabhängigkeit einen schärfer ausgeprägten Übergang als das theoretische Modell. Für $Eu_xSr_{1-x}Te$ ergeben sich noch stärkere Unterschiede dadurch, daß das Crossoververhalten schon bei niedrigen Frequenzen (16 Hz) bei relativ hohen Feldwerten gefunden wird.

Ähnlich zu dieser Arbeit soll zunächst auch hier die AT-Linie so betrachtet werden, als ob sie für kleine Felder auf $T'(0) > T(0)$ extrapoliert. Aus diesem Ansatz läßt sich mit Formel (5.6) aus der Steigung der $H^{2/3}$-T-Geraden ein Wert für den effektiven Spin bestimmen. Hier ergeben sich für die Geraden in Abb. 5.4 die Werte:

$x = 0.40$, $T(0) = 1.987$, $T'(0) = 2.032$, $S_{eff} = 10.2/2$

$x = 0.45$, $T(0) = 2.64$, $T'(0) = 2.695$, $S_{eff} = 7.4/2$

$x = 0.50$, $T(0) = 3.368$, $T'(0) = 3.448$, $S_{eff} = 3.1/2$

Diese Werte für den effektiven Spin liegen alle erstaunlich gut beim erwarteten Wert $S = 7/2$, variieren aber systematisch mit der Konzentration. Diese gute Übereinstimmung ist erstaunlich, wenn man Auswertungen für AT-Linien in anderen Spingläsern vergleicht, die leicht um eine Größenordnung stärker von der theoretischen Steigung der AT-Linie abweichen. Diese Diskrepanz hängt möglicherweise auch mit der obigen modifizierten Formel für h zusammen.

Überhaupt ist das Auftreten der AT-Linie in einem Heisenberg-Spinglas ein ungeklärter Effekt, da nach GT ein H^2-Verhalten zu erwarten wäre. Auch in dieser Hinsicht ist das $Eu_xSr_{1-x}Te$ in seinem ac-Suszeptibilitätsverhalten zum $Eu_xSr_{1-x}S$ vergleichbar, wenn auch die vorliegenden Meßdaten nicht für einen Skalenplot wie in /67/ ausreichen. Innerhalb der für $Eu_xSr_{1-x}Te$ erzielten Meß- und Auswertegenauigkeit kann nicht entschieden werden, ob der in /67/ propagierte $h^{1/2}$-t-Skalenplot (oder auch ein etwas weniger von 2/3 in Richtung 1/2 abweichender Exponent) eine adäquatere Beschreibung der Daten darstellt. Im Gegensatz zum $Eu_xSr_{1-x}S$ wurde allerdings die Variation des H-T-Verhaltens mit der Konzentration mit einer größeren Systematik über der Konzentration betrachtet. Auffällig beim Vergleich zum $Eu_xSr_{1-x}S$ ist hier vor allem der relativ hohe Schwellwert für das Einsetzen von AT-artigem Verhalten, der in $Eu_xSr_{1-x}S$ bei kleinen Frequenzen um ca. einen Faktor 10 geringer ist und dort überhaupt erst bei höheren Frequenzen beobachtbar wird. Ähnlich wie die Steigung der AT-Linie wächst dieser Schwellwert mit zunehmender Konzentration und deutet somit auch einen Übergang von einem AT-Verhalten im Spinglas-Bereich zu einer h^2-t-Abhängigkeit in antiferromagnetischen Bereich an.

Für beide Effekte existiert noch keine Beschreibung anhand eines theoretischen Modells.

5.4 Stretched-Exponential-Ansatz für die thermoremanente Magnetisierung

Aus den in Kap. 4.4 vorgestellten Messungen zur thermoremanenten Magnetisierung ergibt sich eine Zeitabhängigkeit, die im betrachteten Zeitfenster weder mit simpler, exponentieller Relaxation (Debye-Relaxation, Abb. 4.8b) noch mit einem Potenzgesetz (Abb. 4.8c) zu erklären ist. Eine relativ gute Näherung ergibt sich aus einem $M_r \div \ln t$-Plot (Abb. 4.8a). Ein solches Gesetz wurde auch von Néel für einen Superparamagneten mit einem Spektrum von Relaxationszeiten gefunden.

In einer ähnlichen Auftragung für verschiedene Wartezeiten t_w (Abb. 5.5) erkennt man jedoch leichte Abweichungen von einem reinen $\ln t$ - Gesetz. Diese Abweichungen dürften bei Erweiterung des Zeitfensters, in dem die thermoremanente Magnetisierung beobachtet wird, noch größer werden, da ein $\ln t$ - Gesetz vom Ansatz her nicht für beliebige Zeiten gelten kann. In Anlehnung an Chamberlin wurden daher zur Beschreibung der Meßkurven für verschiedene T und t_w ein Least-Squares-Fit mit einem stretched-exponential-Gesetz versucht. Dies hat die Form (Gl. 2.7):

$$M_r(t) = M_r(0) \exp\left[-(t/\tau_p)^{(1-n)}\right] \qquad (2.7)$$

bzw.

$$U(t) = U(0) \exp\left[-(t/\tau_p)^{(1-n)}\right] + U_o \qquad (5.9)$$

mit U_o als SQUID-Signal auf der Baseline (Punkt ⑥ in Abb. 4.6), da $M \sim U_{SQUID}$. Die sich mit diesem Gesetz mit 3 freien Parametern $M_r(0)$, τ_p, n ergebenden Fitwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Innerhalb der Fehlergrenzen (wegen der teilweise noch recht starken Streuung der Meßwerte muß mit großen Fehlern vor allem für n gerechnet werden) ergibt sich für die Serie bei konstantem $T = 0.89\ T_f$ und variablem t_w in guter Näherung ein konstanter Wert $U(0) = (8.5 \pm 0.3)V$ und ein fester Exponent $n=(0.80 \pm 0.02)$. Mit diesen festen Parametern variiert nur noch die mittlere Relaxationszeit τ_p mit der Wartezeit t_w. Der relative Anteil der remanenten Magnetisierung zum Zeitpunkt $t = 0$ unmittelbar nach Abschalten des Feldes zur Magnetisierung im feldgekühlten Zustand ergibt sich daraus zu

$$\frac{M_r(0)}{M_{fc}} \approx 0.06$$

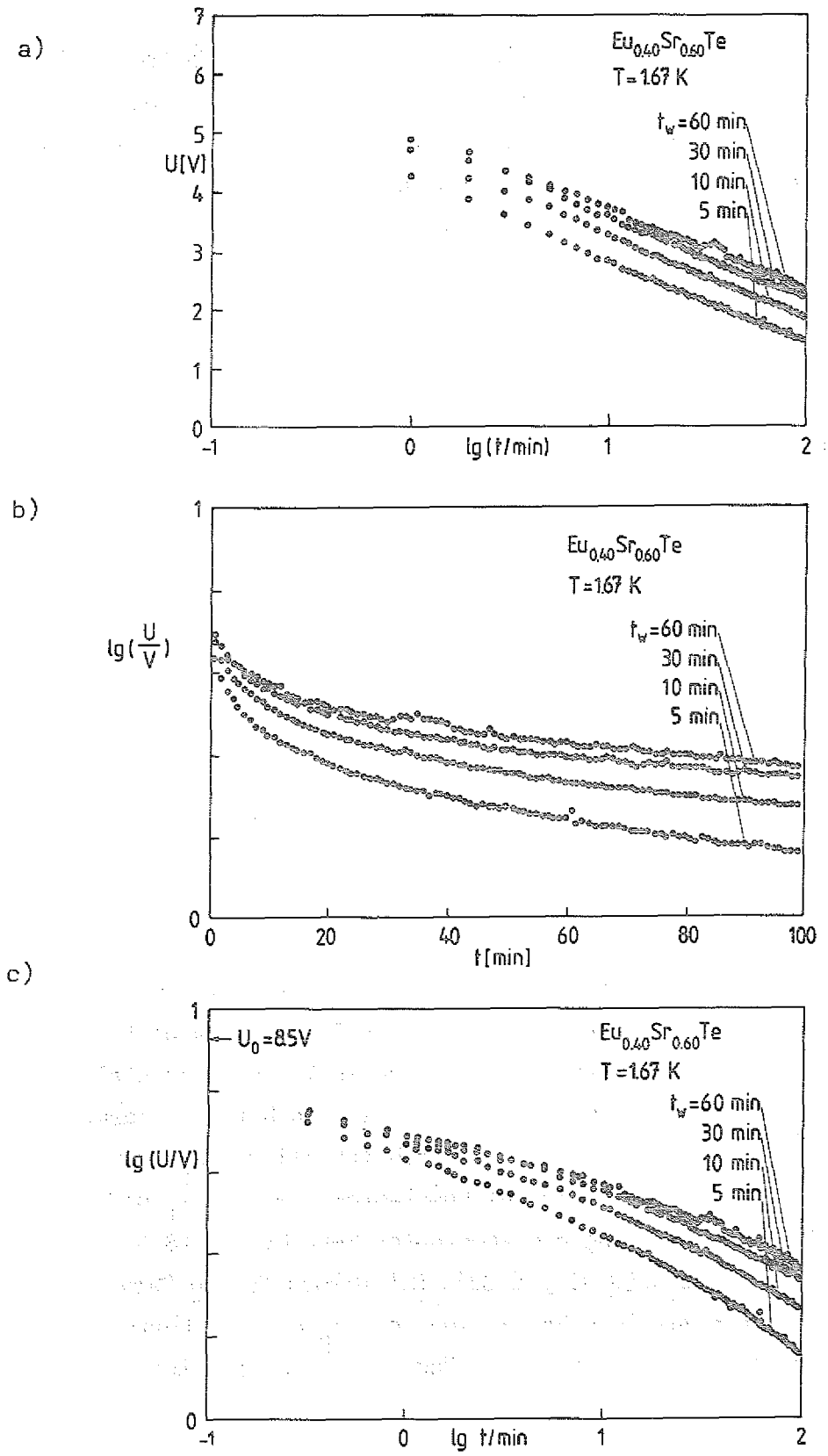


Abb. 5.5 - Zeitabhängigkeit der thermoremanenten Magnetisierung einer Probe $Eu_{0.40}Sr_{0.60}Te$ bei $T = 0.89\ T_f$ für unterschiedliche Wartezeiten t_w vor Abschalten des Feldes $\mu_0 H_1 = 1.0$ mT in der Skalierung:
a) log t / lin M (~U) b) lin t / log M c) log t / log M

Tabelle 5.1 - Fitparameter eines stretched-exponential-Gesetzes (Gl.2.7) für zeitlichen Zerfall der thermoremanenten Magnetisierung in $Eu_{0.40}Sr_{0.60}Te$

T/T_f	t_w [min]	U(0)[V]	n	τ_p [min]
0.89	5	8.484	0.794	6.106
0.89	10	8.829	0.804	9.971
0.89	30	8.514	0.803	19.83
0.89	60	8.293	0.800	70.98
0.805	10	14.03	0.861	9.905
0.805	} 60 {	14.30	0.857	19.86
0.805		8.08	0.658	272.0

Dieser Wert entspricht in etwa dem Verhältnis in $Eu_xSr_{1-x}S$-Proben und anderen Spingläsern. Eine systematische Untersuchung in Abhängigkeit vom vorher angelegtem Feld (Suche nach einem Maximum für M_r bei endlichen H wie beim $Eu_xSr_{1-x}S$) wurde für $Eu_xSr_{1-x}Te$ nicht durchgeführt. Die gefundene Wartezeitabhängigkeit des Wertes τ_p läßt sich (Abb. 5.6) durch ein Gesetz der Form

$$\tau_p = \tau_o \exp(- t_w/t_o) \qquad (5.10)$$

beschreiben. Es ergeben sich die Fitparameter $\tau_0 = 3.2\times10^2$s mit $t_o = 3.1\times10^3$s. Diese Werte liegen in einer vergleichbaren Größenordnung wie entsprechende Ergebnisse von Chamberlin am AgMn /60/ und Hoogerbeets et al. /61/ im reentrant-Spinglas $Eu_{0.54}Sr_{0.46}S$. Der gefundene Exponent n = 0.8 steht ebenfalls im Einklang mit dem Wert von Chamberlin /60/ an AgMn + 0.4 % Sb bei T/T_f = 0.9. Für tiefere Temperaturen findet dieser einen kleineren Exponenten von ca. 0.67. Die Temperaturabhängigkeit wurde für $Eu_xSr_{1-x}Te$ noch nicht systematisch untersucht. Die Messung für t_w = 10 min bei T/T_f = 0.8 läßt sich ausgezeichnet mit n = 0.86 und einem größeren U(0) fitten (Tab. 5.1). Bei der gleichen Temperatur liegt der Fit für t_w=60 min mit ähnlichen Parametern allerdings nicht so gut wie der für kleineres n = 0.67 und kleineres U(0). Diese Tatsache zeigt einen Nachteil des stretched-exponential-Fits: für Messungen über einen kleinen Zeitbereich sind die Parameter

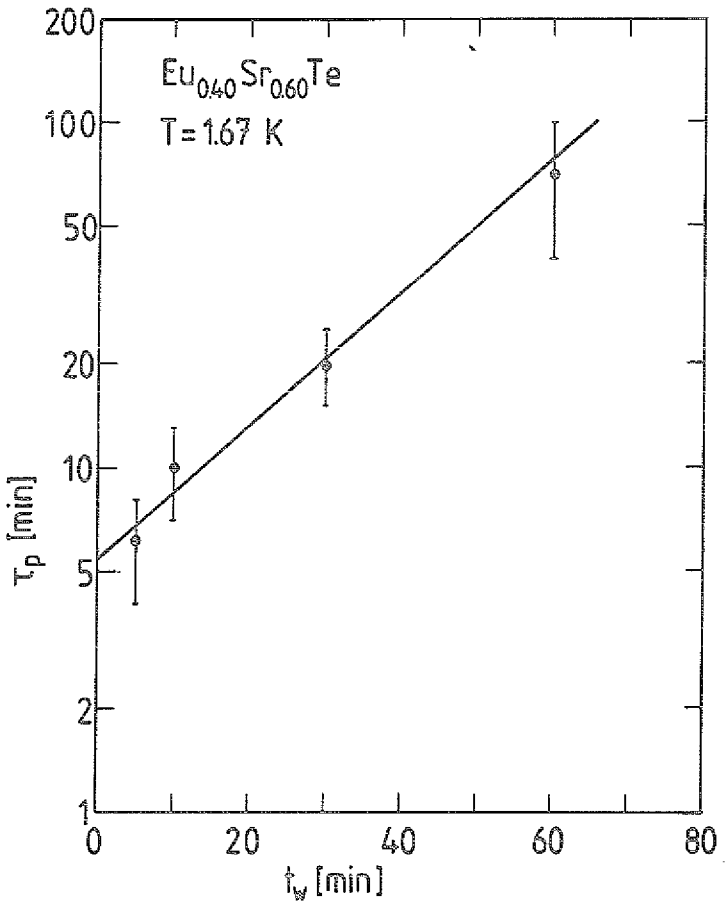


Abb. 5.6 - Abhängigkeit der Zeitkonstanten τ_p im stretched-exponential-Fit von der Wartezeit t_w für $Eu_{0.40}Sr_{0.60}Te$ bei $T = 0.89\ T_f$.

zu stark miteinander korreliert, um aus den relativ glatten, strukturlosen Meßkurven eine sichere Bestimmung der richtigen Fitparameter zu gewinnen. So ist auch die beobachtete Wartezeitabhängigkeit stärker auf den tatsächlichen Verlauf der Meßkurven als auf die aus den Fits bestimmten Parameter gestützt.

Die derzeitige Beliebtheit der stretched-exponential-Fits für Daten von nichtexponentiellen Relaxationsprozessen liegt zum einen in der universellen Anwendbarkeit des Gesetzes /71/, zum anderen, speziell für die Anwendung auf Spingläser, in der Existenz des mikroskopischen Modells von Palmer et al. /55/ bzw. de Dominicis et al. /72/, welches direkt ein solches Gesetz für die Relaxation voraussagt. Allerdings gilt das stretched-exponential-Gesetz in dieser Theorie eigentlich nur asymptotisch für $t \gg \tau_p$. Dies kann neben dem meist eingeschränkten Zeitfenster mit verursachend für folgende Diskrepanz sein:

i) Wartezeitabhängiges Verhalten wird gefunden für AgMn, $Eu_{0.54}Sr_{0.46}S$ im reentrant-Spinglas und frustrierten Ferromagneten und, wie oben gezeigt, für $Eu_xSr_{1-x}Te$. Alle diese Messungen wurden mit SQUID-Methoden in Zeitfenstern von ca. 2 Dekaden im Bereich 1 s bis 100 min gewonnen.

Dagegen zeigen Messungen von Ferré et al. /54/ mittels Faraday-rotation an $Eu_{0.40}Sr_{0.60}S$ (Spinglas) keine Zeitabhängigkeit für Messungen für 7 Dekaden bis herunter zu 10^{-3} s.

ii) Die aus den Fits gefundenen Relaxationszeiten τ_p liegen in vergleichbaren Größenordnungen (Minuten) für AgMn, $Eu_xSr_{1-x}Te$ und $Eu_{0.54}Sr_{0.46}S$ im RSG-Bereich. Die Daten für $Eu_{0.4}Sr_{0.6}S$ liegen um 6 Größenordnungen niedriger und damit im Gegensatz zu den anderen Systemen deutlich im Bereich $\tau_p << t$.

5.5 Magnetisches Phasendiagramm

Die im Kap. 5.1 bis 5.4 diskutierten Meßergebnisse unterstützen die Einteilung des in Abb. 5.7 dargestellten magnetischen Phasendiagramms in drei Bereiche:

a) $x \lesssim 0.15$: Superparamagnetismus
b) $0.15 \lesssim x < 0.50$: Spinglas
c) $x \gtrsim 0.50$: antiferromagnetisches Verhalten

Damit ergibt das magnetische Phasendiagramm von $Eu_xSr_{1-x}Te$ ein qualitativ ähnliches Bild wie das eingangs vorgestellte Phasendiagramm des $Eu_xSr_{1-x}S$.

Der Übergang vom Superparamagneten, charakterisiert durch die fehlende ac-Anomalie und schwache Frequenzabhängigkeit (Arrheniusgesetz) der ac-Suszeptibilität zum Spinglas, geschieht in beiden Systemen vermutlich im Bereich der Perkolationsschwelle bei $x_p = 0.136$.

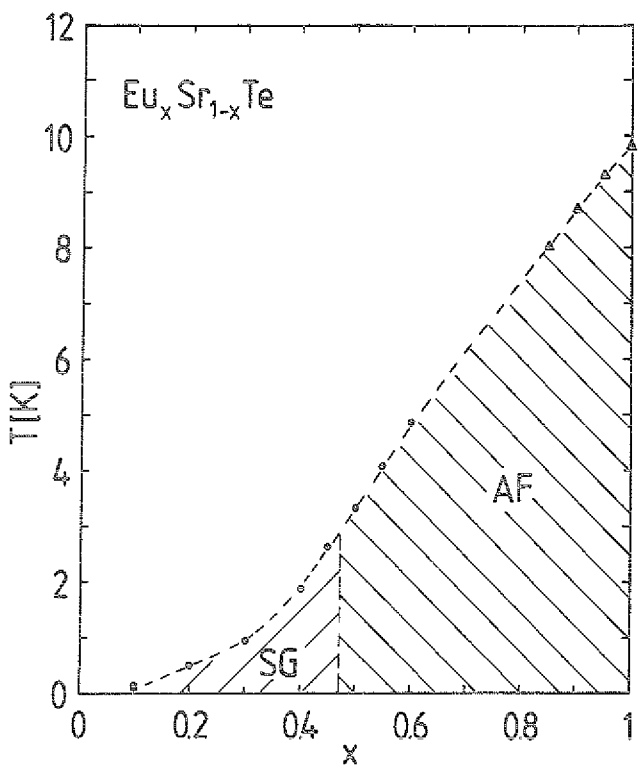


Abb. 5.7 - Magnetisches Phasendiagramm des $Eu_xSr_{1-x}Te$.
Die charakteristischen Temperaturen stammen von
a) der ac-Anomalie für $x = 0.10$,
b) dc-Magnetisierungsmessungen im Erdfeld,
c) Magnetisierungsmessungen an der Faraday-Waage für $x > 0.80$ /62/

Im Spinglas-Bereich werden alle in der Arbeitsdefinition genannten magnetischen Eigenschaften, die mit Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen zu untersuchen sind, auch in $Eu_xSr_{1-x}Te$ gefunden. Die Frequenzabhängigkeit der ac-Suszeptibilität stimmt quantitativ gut mit der des $Eu_xSr_{1-x}S$ im Spinglas-Bereich überein. Die Temperaturabhängigkeit der FC-dc-Magnetisierung deutet aber Unterschiede zwischen beiden Spingläsern an.

Der Übergang vom Spinglas in ein vermutlich antiferromagnetisch geordnetes Verhalten geschieht in einem relativ scharf abgegrenzten Bereich zwischen $x = 0.45$ und $x = 0.55$. Es ist dadurch charakterisiert, daß die typischen Spinglas-Eigenschaften verschwinden:

Ein deutlicher Unterschied zwischen ZFC- und FC-Magnetisierung ist nur für $x \leq 0.45$ zu finden. Auch die in der ac-Suszeptibilität widergespiegelte Dynamik mit der starken Frequenzabhängigkeit im Spinglas-Gebiet verändert sich deutlich für $x > 0.45$. Die starke Frequenzabhängigkeit verschwindet und die Feldabhängigkeit wechselt von einem $H^{2/3}$-T-Verhalten zu einem mehr H^2-T-artigen Verhalten.

Die Besonderheit des Spinglas-Verhaltens im $Eu_xSr_{1-x}Te$ liegt in der anwachsenden statischen Suszeptibilität bei Temperaturen für $T < T_f$, die im $Eu_xSr_{1-x}S$ nicht beobachtet wird. Hier ist allerdings auch das reine System EuS ferromagnetisch geordnet, so daß Frustrationseffekte im wesentlichen zu einer Abnahme der Suszeptibilität führen, wohingegen im $Eu_xSr_{1-x}Te$ zunächst die antiferromagnetischen Wechselwirkungen dominieren und erst mit zunehmender Verdünnung die konkurrierenden ferromagnetischen Wechselwirkungen über Frustrationseffekte zu einer größeren Anzahl freier beweglicher Spins und damit zu einem Anwachsen der Suszeptibilität führen.

Im Gegensatz zum $Eu_xSr_{1-x}S$ konnte im $Eu_xSr_{1-x}Te$ aus den Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen kein Anzeichen für die Existenz eines Reentrant-Spinglases (RSG) mit einem Übergang vom Paramagneten zum Antiferromagneten und bei tieferen Temperaturen zum Spinglas gefunden werden. Ein solcher Übergang könnte durch ein Aufspalten der ZFC- und FC-Kurven bei Temperaturen unterhalb des PM-AF-Übergangs angedeutet werden. Die sehr schwache Aufspaltung für $x = 0.55$ unter-

halb T = 3.4 K ist nicht sicher genug meßbar, um einen Übergang AF-SG zu belegen. Außerdem findet sich (im Unterschied zum $Eu_xSr_{1-x}S$) in der ac-Suszeptibilität kein Anzeichen für einen solchen Übergang. Allerdings besteht die Möglichkeit, daß der Übergang ins RSG im verdünnten Antiferromagneten wegen der großen Ähnlichkeit zwischen Suszeptibilitätsverläufen für Antiferromagneten und Spingläser prinzipiell nur äußerst schwer aufzufinden ist. Dieser Übergang müßte hingegen mit der zu den Suszeptibilitätsmessungen komplementären Methode der magnetischen Neutronenstreuung aufzufinden sein. Da diese Methode auch zur Aufklärung der magnetischen Struktur im vermutlich antiferromagnetischen Bereich geeignet ist, sind zur Fortsetzung dieser Arbeit Neutronenstreuexperimente am ILL in Grenoble in Vorbereitung. Daneben können weitere systematische Untersuchungen der thermoremanenten Magnetisierung größeren Aufschluß über die Dynamik des Spinglassystems und eventuell ihrer mikroskopischen Ursache geben.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden systematische Magnetisierungs- und Suszeptibitätsmessungen zur Untersuchung des magnetischen Verhaltens des verdünnten Antiferromagneten $Eu_xSr_{1-x}Te$ durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurde eine SQUID-Magnetometer-Anordnung in ein ^3He-^4He-Mischkühlsystem eingebaut. Die Meßapparatur erlaubt Messungen der statischen Magnetisierung und Wechselfeldsuszeptibilität in kleinen äußeren Feldern (bis zu $\mu_0 H = 20$ mT) und Frequenzen 5 Hz $\leq \nu \leq$ 2 kHz bei Temperaturen von 2o mK $\leq T \leq$ 6 K.

Beim $Eu_xSr_{1-x}Te$ handelt es sich um ein bisher noch nicht systematisch untersuchtes Verdünnungssystem aus der Reihe der verdünnten Europium-Chalkogenide, unter denen $Eu_xSr_{1-x}S$ ein bekanntes isolierendes Spinglassystem darstellt. Die Untersuchungen in dieser Arbeit konzentrierten sich hauptsächlich auf die Abgrenzung des Spinglas-Bereiches im magnetischen Phasendiagramm des $Eu_xSr_{1-x}Te$ sowie den Vergleich der Spinglas-Eigenschaften zwischen dem verdünnten Antiferromagneten und verdünnten Ferromagneten.

Da es bis heute keine allgemein gültige Definition eines Spinglases gibt und auch kein einzelnes Experiment eine Probe eindeutig als Spinglas zu charakterisieren vermag, wurden zunächst in einer Arbeitsdefinition charakteristische Eigenschaften von Spingläsern zusammengetragen, die eine Basis für die magnetische Charakterisierung des Verdünnungssystems bilden. Ein besonderes Problem stellt dabei die Unterscheidung von Antiferromagneten und Spingläsern aufgrund ähnlicher Suszeptibilitätsverläufe dar. Die systematische Untersuchung in Abhängigkeit von der Eu-Konzentration erlaubt jedoch eine Unterteilung des Phasendiagramms in drei Bereiche:

a) Für $x \lesssim 0.15$ zeigt $Eu_xSr_{1-x}Te$ superparamagnetisches Verhalten. In der statischen Magnetisierung treten keine Anomalien auf, wohingegen die ac-Suszeptibilität ein frequenzabhängiges Maximum aufweist. Das Verhalten dieser Proben läßt sich durch das Néel'sche Bild superparamagnetischer Cluster beschreiben.

b) Im Bereich $0.15 \lesssim x \lesssim 0.45$ zeigen die Proben Spinglasverhalten. Dieses macht sich bemerkbar in einer deutlichen Abhängigkeit der statischen Magnetisierung von der magnetischen Vorgeschichte, einer charakteristischen Frequenzabhängigkeit der ac-Suszeptibilität und einer Feldabhängigkeit der Einfriertemperatur, die

sich im wesentlichen durch eine $H^{2/3} \div T$-Abhängigkeit (de Almeida-Thouless-Linie) beschreiben läßt. Das Relaxationsverhalten der Proben in diesem Bereich ist kompliziert und erstreckt sich auch auf große Relaxationszeiten, wie z.B. im Zeitverhalten der thermoremanenten Magnetisierung zu erkennen ist.

c) Für $x \gtrsim 0.5$ verschwinden die meisten dieser für den Spinglasbereich charakteristischen Phänomene über einen relativ scharf begrenzten Konzentrationsbereich von $x = 0.45$ bis $x = 0.55$. Es wird (im Rahmen der Meßgenauigkeit) keine Vorgeschichtenabhängigkeit der statischen Magnetisierung und keine Frequenzabhängigkeit der ac-Suszeptibilität mehr gefunden. Die Feldabhängigkeit der ac-Suszeptibilität geht in einen H^2-T-ähnlichen Verlauf über. Diese relativ scharfe Änderung mehrerer charakteristischer Eigenschaften bei $x \gtrsim 0.5$ kann durch einen Übergang in eine vermutlich antiferromagnetische Ordnung charakterisiert werden.

Eine Analyse der magnetischen Struktur in der geordneten Phase ist aus den Magnetisierungsmessungen allein nicht möglich. Ergänzende Messungen mittels magnetischer Neutronenstreuung könnten eine Strukturaufklärung für $x \gtrsim 0.5$ und über die Abwesenheit von Bragg-Peaks für $x \lesssim 0.45$ ein zusätzliches Indiz für Spinglasverhalten erbringen. Solche Experimente sind in Vorbereitung, konnten aus Zeitgründen und aufgrund einiger Probleme bei der Probenpräparation mit isotopenangereichertem Material bisher noch nicht durchgeführt werden.

Das Spinglasverhalten für $0.15 \lesssim x \lesssim 0.40$ zeigt im qualitativen und quantitativen Vergleich zum $Eu_xSr_{1-x}S$ große Ähnlichkeiten. In beiden Systemen führen konkurrierende kurzreichweitige Austauschwechselwirkungen in Zusammenhang mit der Unordnung durch magnetische Verdünnung zum Zusammenbruch langreichweitiger magnetischer Ordnung in vergleichbaren Bereichen des Phasendiagramms. Indirekt kann daraus eine Bestätigung für die Annahme der Beschränkung des Austausches auf nächste und übernächste Nachbarn mit umgekehrt proportionalem Verhältnis der Austauschkomponenten gefolgert werden. Die quantitative Übereinstimmung beider Systeme ist am besten für kleine Konzentrationen (knapp oberhalb der Perkolationsschwelle bei $x_p = 0.136$), wohingegen für höhere Konzentrationen die dominierende antiferromagnetische Wechselwirkung zu größeren Diskrepanzen führt, wie z.B. im Anwachsen des Schwellwertes für das Einsetzen von AT-Vehalten zu erkennen ist.

Das dynamische Verhalten im kritischen Bereich läßt sich erstaunlich gut durch einen kritischen Exponenten ($\nu z = 8$ für $x = 0.20$ und $T_c = 0.496$ K) für die Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationszeit beschreiben, allerdings kann aus den vorliegenden Messungen nicht eindeutig zwischen einem Phasenübergang bei $T_c = 0$ oder $T_c \neq 0$ entschieden werden. Ähnlich erstaunlich, wenn auch nicht ungewöhnlich, ist die Beschreibung des verdünnten Heisenberg-Antiferromagneten durch eine Feldabhängigkeit für ein Ising-Spinglas (AT-Linie). Allerdings wird der Übergang zum Antiferromagneten für Konzentrationen $x \gtrsim 0.5$ schon durch das Anwachsen des Schwellwertes für das Einsetzen des AT-Verhaltens angedeutet.

Leider läßt sich bis heute keine Theorie finden, die systematisch diese Konzentrationsabhängigkeit in einem adäquaten Modell berücksichtigt. Die Zeitabhängigkeit der thermoremanenten Magnetisierung wird allerdings recht gut durch ein stretched-exponential-Gesetz beschrieben, welches sich auf mikroskopischer Basis aus den gängigen Spinglas-Theorien ableiten läßt. Die gefundene Abhängigkeit von der Wartezeit vom Einfrieren der Spins zum Abschalten des Feldes deutet darauf hin, daß der feldgekühlte Zustand des Spinglases nicht exakt den thermodynamischen Grundzustand wiedergibt . Die Diskrepanz zu ähnlichen Messungen an $Eu_xSr_{1-x}S$ lassen sich eventuell durch die unterschiedlichen Zeitfenster in den verschiedenen Meßmethoden erklären.
Weiterführende Untersuchungen können hier zu interessanten Aufschlüssen über die Spinglasdynamik führen.

Ein sehr deutlicher Unterschied im Phasendiagramm des $Eu_xSr_{1-x}Te$ ist der im Vergleich zum $Eu_xSr_{1-x}S$ bisher nicht beobachtete Bereich des Reentrant-Spinglases. Aus den vorliegenden Messungen wurden keine eindeutigen Indizien für das Auftreten eines solchen Bereichs gefunden. Allerdings sind die zu erwartenden Effekte möglicherweise zu klein, um mit der derzeitigen Empfindlichkeit der Apparatur aufgelöst zu werden. Auch hier können Neutronenstreuexperimente zusätzlichen Aufschluß liefern.

Die vorliegenden Untersuchungen ergeben Evidenz für ein neues Spinglassystem im verdünnten Antiferromagneten $Eu_xSr_{1-x}Te$ und bilden die Basis für einen weiterführenden systematischen Vergleich zwischen Spingläsern im verdünnten Antiferromagneten und Ferromagneten.

Literatur

/1/ Maletta, H., W. Felsch: Phys. Rev. B20, 1245 (1979).

/2/ Wachter, P.: CRC Critical Reviews in Solid State Sciences 3, 189 (1972).

/3/ Zinn, W.: JMMM 3, 23 (1976).

/4/ Bohn, H.G., W. Zinn, B. Dorner, A. Kollmar: J. Appl. Phys. 52, 2228 (1981).

/5/ Schwarz, B.: Dissertation, Köln 1984, Berichte der KFA Jülich, Nr. 1929, 1984.

/6/ Sauer, Ch., A.M. Zaker, W. Zinn: JMMM 38, 225 (1983).

/7/ Kasuya, T.: CRC Critical Reviews in Solid State Sciences 3, 131 (1973).

/8/ Shannon, D.: Acta Cryst. A32, 751 (1976).

/9/ Westerholt, K.: Dissertation, Bochum 1978. Westerholt, K., H. Bach: Phys. Rev. B31, 7151 (1985).

/10/ Canella, V., J. Mydosh: Phys. Rev. B6, 4220 (1972).

/11/ Review z.B. in: K.H. Fischer: Physica Status solidi B116, 357 (1983) und B130, 13 (1985).

/12/ vgl. Kinzel, W.; H. Maletta: IFF-Bulletin 26/1985, KFA Jülich, Jülich (1985).

/13/ vgl. Mydosh, J.: Vortrag AM 48, gehalten auf der DPG-Frühjahrstagung Festkörperphysik, Münster (1984).

/14/ Giebultowicz, T., B. Lebech, B. Buras, W. Minor, H. Kepa, R.R. Galazka: J. Appl. Phys. 55, 2305 (1984).

/15/ Steigenberger, U., B. Lebech, R.R. Galazka: Proc. ICM'85, erscheint in JMMM (1986).

/16/ Maletta, H., W. Felsch, J.L. Tholence: JMMM 9, 41 (1978).

/17/ Mulder, C.A., A.J. van Duyneveldt, J.Y. Mydosh: Phys. Rev. B23, 1384 (1981).

/18/ Maletta, H.: JMMM 24, 179 (1981).

/19/ Baumann, U., D. Schubert, A. Schwotzer, G. Weber: JMMM 45, 179 (1984).

/20/ Meschede, D., F. Steglich, H. Maletta, W. Zinn: Phys. Rev. Lett. 44, 102 (1980).

/21/ Nagata, S., P.H. Keesom, R.H. Harrison: Phys. Rev. B19, 1633 (1979).

/22/ Malozemoff, A.P., Y. Imry: Phys. Rev. B24, 489 (1981).
Oseroff, S., M. Mesa, M. Tovar, R. Arce: J. Appl. Phys. 53 2208 (1982)

/23/ Lundgren, L., P. Svedlindh, O. Beckman: Phys. Rev. B26, 3990 (1982).
Lundgren, L., P. Nordblad, P. Svedlindh, O. Beckman: J. Appl. Phys. 57, 3371 (1985).

/24/ Edwards, F., P.W. Anderson: J. Phys. F. 55, 965 (1975).

/25/ Binder, K., K. Schröder: Phys. Rev. B14, 2142 (1976).
Binder, K., ed.: Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Vol. I, (1979), Vol. II (1984), Springer Berlin

/26/ Sherrington, D., S. Kirkpatrick: Phys. Rev. Lett. 35, 1792 (1975).

/27/ Fischer, K.H.: Phys. Rev. Lett. 34, 1438 (1975), s. auch /24,26/.

/28/ Parisi, G.: Phys. Rev. Lett. 43, 1754 (1979).

/29/ De Almeida, J., D. Thouless: J. Phys. A11, 983 (1978).

/30/ Paulsen, C., J.A. Hamida, S.J. Williamson, H. Maletta: J. Appl. Phys. 55, 2664 (1979).

/31/ Gabay, M., G. Toulouse: Phys. Rev. Lett. 47, 201 (1981).

/32/ SHE Corp., San Diego, USA: Instruction Manual SHE DRI 420 Dilution Refrigerator.

/33/ Betts, D.S.: Refrigeration and Thermometry below One Kelvin, Sussex University Press, 1976.

/34/ Lounasmaa, O.V.: Experimental Principles and Methods below 1 K, Academic Press, London, New York, 1976.

/35/ Lake Shore Cryotronics, Westerville, Ohio, USA: Series GR-200 A Germanium Resistance Temperature Sensor S.Nr. 17154.

/36/ Speer Electronic Components, Bradford, Pennsylvania, USA.

/37/ SHE Corp., San Diego, USA: Instruction Manual SHE Model 120 Picowatt-ac-Resistance-Bridge; Instruction Manual Model PCB Potentiometric Conductance Bridge.

/38/ SHE Corp., San Diego, USA: Instruction Manual Model ATC Temperature Controller.

/39/ Stycast 1266, Stycast 2850 FT, Catalyst 24 LV: Fa. Emerson & Cuming, Canton, MA 02021, USA.

/40/ Azevedo, L.J.: Rev. Sci. Instr. 54, 1793 (1983).

Salinger, G.C., J.C. Wheatley: Rev. Sci. Instr. 32, 872 (1961).

/41/ Supercon, Inc., Natick, Massachusetts, USA: Supercon T48B NbTi-wire.

/42/ SHE Corp., San Diego, USA: Instruction Manual Model MFP Multi-Function SQUID-Probe; System 330 Operating Manual.

/43/ Giffard, J.P., R.A. Webb, J.C. Wheatley: J. Low Temp. Phys. 6, 533 (1972).

/44/ SHE Corp., San Diego, USA: Instruction Manual RLM Measuring System: Model RBU Low Level AC Impedance Bridge; Model BPD Biphase Detector.

/45/ Abel, W.R., A.C. Anderson, J.C. Wheatley: Rev. Sci. Instr. 35, 444 (1964).

/46/ Eu: Ames Lab., Iowa State Univ., Iowa 50011, USA: Reinheit: 99.999 %.

/47/ Te: Fa. Preussag, Langelsheim: Reinheit 99.9999 %.

/48/ Sr: Fa. Sommer, Fürstenfeldbruck: Reinheit 99.5 %.

/49/ Zimmer, H.G., H. Winzen, K. Syassen: Phys. Rev. B32, 4066 (1985).

/50/ Buckel, W.: Supraleitung, Physik-Verlag, Weinheim, 1977.

/51/ Ferré, J., J. Rajchenbach, H. Maletta: J. Appl. Phys. 52, 1697 (1981).

/52/ Guy, C.N.: J. Phys. F5, L242 (1975); 7, 1505 (1977); 8, 1309 (1978).

/53/ Chamberlin, R.V., G. Mozurkevich, R. Orbach: Phys. Rev. Lett. 52, 867 (1984).

/54/ Ferré, J., M. Ayadi, R.V. Chamberlin, R. Orbach, N. Bontemps: Proc. ICM'85, erscheint in JMMM (1986).

/55/ Palmer, R.G., D.L. Stein, E. Abrahams, P.W. Anderson: Phys. Rev. Lett. 53, 958 (1984).

/56/ Hüser, D., L.E. Wenger, A. van Duyneveldt, J.A. Mydosh: Phys. Rev. Lett. B27, 3100 (1983).

/57/ Eiselt, G., J. Kötzler, H. Maletta, K. Binder, D. Stauffer: JMMM 13, 146 (1979).

/58/ Hüser, D.: Dissertation, Leiden (NL), 1984.

/59/ Lundgren, L., P. Svedlindh, P. Nordblad, O. Beckman: Phys. Rev. Lett., 51, 911 (1983).

/60/ Chamberlin, R.V.: Phys. Rev. B30, 5393 (1984).

/61/ Hoogerbeets, R., Wei-Li Luo, R. Orbach, N. Bontemps, H. Maletta: Proc. ICM'85, wird veröffentlicht in JMMM (1986).

/62/ Köbler, U.: private Mitteilung.

/63/ Néel, L.: Ann. Geophys. 5, 99 (1949).

/64/ Dalton, N.W., C. Domb, M.F. Sykes: Proc. Phys. Soc., London, 83, 496 (1964).

/65/ Lundgren, L., P. Svedlindh, O. Beckman: JMMM 25, 33 (1981).

/66/ Binder, K., A.P. Young: Phys. Rev. B29, 2864 (1984).

/67/ Bontemps, N., J. Rajchenbach, R.V. Chamberlin, R. Orbach: Proc. ICM'85, wird veröffentlicht in JMMM (1986).

/68/ Bontemps, N., J. Rajchenbach, R.V. Chamberlin, R. Orbach: Phys. Rev. B30, 6514 (1984).

/69/ Baberschke, K., P. Pureur, A. Fert, R. Wendler, S. Senoussi: Phys. Rev. B29, 4999 (1984).

/70/ Fischer, K.H.: Z. Phys. B55, 317 (1984).

/71/ Ngai, K.L.: Comments Solid State Phys. 9, 127 (1979).

/72/ De Dominicis, C., H. Orland, F. Lainée: J. Physique Lettr. 46, L-463 (1985).

/73/ Fischer, K.H.: Z. Phys. B53, 215 (1983)

Danksagung

Für die Ermöglichung der Durchführung der Arbeit im Institut für Magnetismus des IFF und zahlreiche wertvolle Diskussionen danke ich Herrn Prof. Dr. W. Zinn sehr herzlich.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Dr. H. Maletta verpflichtet, der mit zahlreichen Hinweisen und anregenden Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Von den vielen Mitarbeitern und Kollegen, denen ich für viele Diskussionsbeiträge, ihre Geduld in der Zusammenarbeit und ein stets angenehmes Arbeitsklima (sowie reichlich Kaffee und Kuchen) herzlich danke, möchte ich einige namentlich hervorheben:

Herr K.J. Fischer sorgte mit seinem unerschöpflichen Vorrat an neuen Ideen und durch sein großes Engagement für die Präparation der $Eu_xSr_{1-x}Te$-Einkristalle.

Frl. A. Heidel führte mit unermüdlichem Einsatz viele Kontroll- und Absolutwertmessungen an ihren SQUID-Suszeptometern durch.

Herr Dr. R.M. Mueller war ein stets aufgeschlossener und anregender Diskussionspartner in allen Fragen der Tieftemperaturphysik.

Nicht zuletzt danke ich Frau H. Vent für die saubere Ausführung der Zeichnungen sowie Frau H. Sittardt für die Reinschrift der Arbeit.