



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

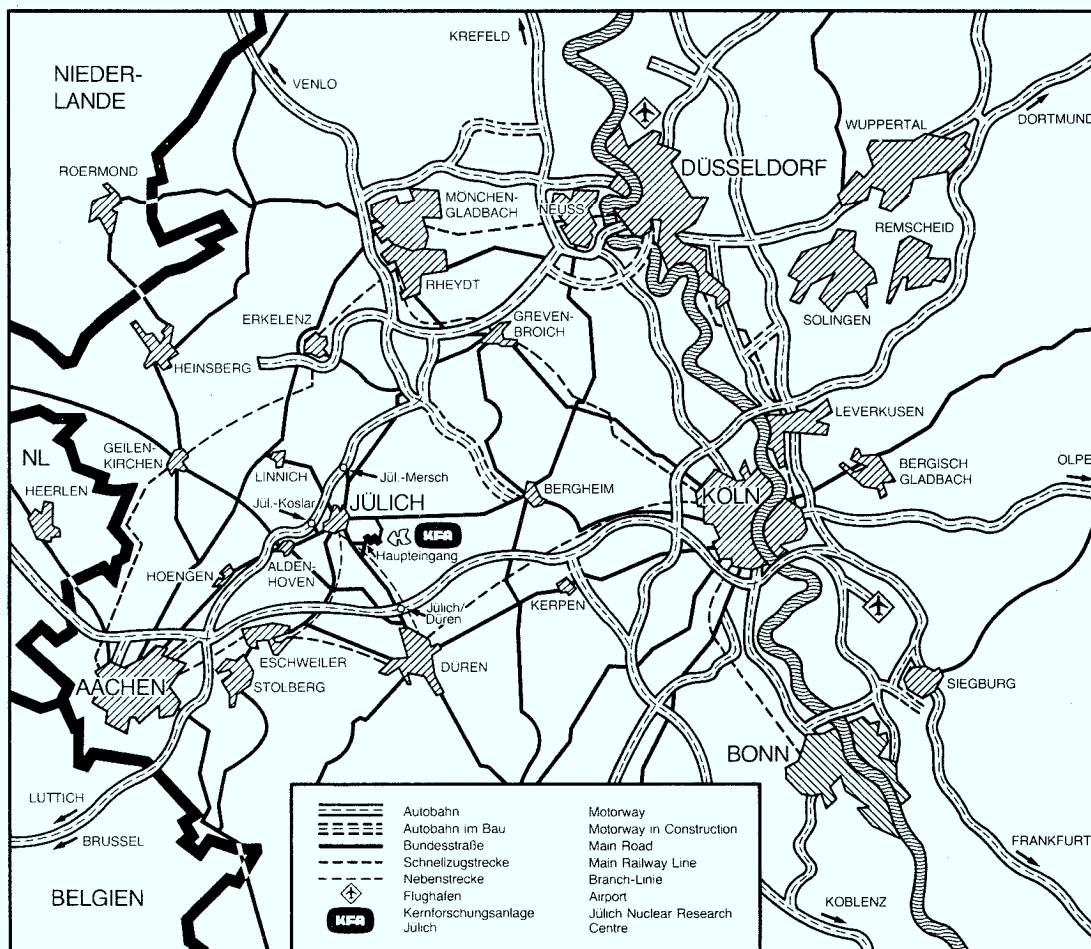
Institut für Festkörperforschung

**Bestimmung des kritischen
Exponenten β an verdünnten
Magneten durch Neutronenbeugung**

von

R. Schneider

Jül - 1819
Dezember 1982
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1819

Institut für Festkörperforschung Jülich - 1819

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833556 kfa d

Bestimmung des kritischen Exponenten β an verdünnten Magneten durch Neutronenbeugung

von

R. Schneider

D 294 (Diss. Uni. Bochum)

Zusammenfassung

Das kritische Verhalten amorpher Magnete wird nach neueren theoretischen Untersuchungen /8,9/ durch konzentrationsabhängige, effektive kritische Exponenten beschrieben. Dieses mit Hilfe der Renormalisierungsgruppenmethode gewonnene Ergebnis steht im Gegensatz zu der bisherigen Kenntnis über das quantitative Verhalten von kritischen Exponenten, wird jedoch durch einige experimentelle Werte gestützt.

In der vorliegenden Arbeit wurde das kritische Verhalten der verdünnten antiferromagnetischen Substanz $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ mit zufallsverteilten lokalen magnetischen Momenten, ein Isingsystem, in einem Neutronenbeugungsexperiment gemessen und der kritische Exponent β der Untergittermagnetisierung dieses Systems konzentrationsabhängig bestimmt. Dieses ist das erste und einzige Experiment, in dem systematisch ein kritischer Exponent in Abhängigkeit von der Verdünnung des Magneten untersucht wurde. Die Messungen wurden an fünf Proben mit unterschiedlicher Konzentration der magnetischen Cr^{3+} -Ionen durchgeführt.

Alle Proben enthielten die für die Messung von kritischen Exponenten notwendige gleichmäßige Zufallsverteilung der magnetischen Cr^{3+} -Ionen. Dies wurde mit Hilfe von quantitativ ausgewerteten Röntgenbeugungsuntersuchungen sichergestellt.

In dem Neutronenbeugungsexperiment wurde die Intensität des magnetischen Anteils des (012)Bragg-Reflexes temperaturabhängig gemessen und daraus eine der Untergittermagnetisierung proportionale Größe ermittelt, die Ordnungsparameter dieses Systems ist. In einem hierfür entwickelten Auswerteverfahren wurde schließlich aus der Temperaturabhängigkeit im kritischen Bereich der Untergittermagnetisierung der zugehörige Exponent β ermittelt.

Der kritische Exponent β ist für diesen Magneten mit stark lokalisierten magnetischen Momenten in einem weiten Konzentrationsbereich zwischen der homogenen Substanz und einem Bereich, der etwa um 40% über der Konzentration der Perkulationsgrenze liegt, nahezu konzentrationsunabhängig. Bei weiter zunehmender Verdünnung der magnetischen Momente kann dagegen in der Nähe der Per-

kolationsgrenze ein Anwachsen des Exponenten β außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen beobachtet werden. Der größte experimentell beobachtete Wert von β lag mit $\beta = (0.4075 \pm 0.019)$ bei der Konzentration $x=0.28$ um etwa 35% über dem Wert $\beta = (0.3005 \pm 0.007)$ des homogenen Systems Cr_2O_3 und dem theoretischen Wert des Ising-Modells bei einem experimentellen Fehler von $< 6.5\%$. Die Tendenz dieses Verlaufes läßt erwarten, daß in unmittelbarer Nähe der Perkulationsgrenze der von der erwähnten Theorie vorhergesagte Wert $\hat{\beta} = 0.5$ erreicht werden kann. Dieses Ergebnis ist eine starke Stütze für die Annahme einer Konzentrationsabhängigkeit des kritischen Exponenten β . Die Konsequenz von Theorie und Experiment ist, daß das Universalitätsprinzip der kritischen Phänomene neu und das heißt schwächer formuliert werden muß.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Phasenumwandlungen zweiter Art	7
2.1 Kritische Exponenten	7
2.2 Theorien und Modelle	8
2.3 Renormalisierungstheorie	12
2.4 Behandlung der Phasenumwandlung eingefrorener Nichtgleichgewichtssysteme mit der Renormali- sierungstheorie	16
2.4.1 Das Modell eines amorphen Magneten und seine thermodynamische Behandlung	16
2.4.2 Ergebnisse der Renormalisierungsmethode für den amorphen Magneten	20
3. Probenauswahl und Präparation	29
3.1 Auswahlkriterien	29
3.2 Probeneigenschaften und Präparation	30
3.2.1 Phasendiagramm	30
3.2.2 Gitterstruktur und magnetische Struktur	31
3.2.3 Probenpräparation	34
3.2.4 Charakterisierung der Proben	38
4. Das Neutronenstreuexperiment	43
4.1 Neutronenstreuung an magnetischen Kristallen	43
4.1.1 Ordnungsparameter und magnetische Streuung	45
4.1.2 Magnetische Streuung am Antiferromagneten	46
4.1.3 Auswahlregeln	47
4.2 Paramagnetische Streuung	50
4.3 Fluktuationen und kritische magnetische Streuung	50
4.4 Angaben zum Experiment	52
4.4.1 Experimentelle Anordnung	52
4.4.2 Durchführung des Experimentes und Beugungs- diagramme	54

	Seite
4.5 Auswertung und statistische Fehler	56
4.5.1 Auswertungsmethodik und Darstellung der Messungen	56
4.5.2 Statistische Fehler	67
4.6 Ergebnisse und Diskussion	68
4.7 Kritischer Bereich	71
5. Schlußbemerkung	74
6. Literaturverzeichnis	75

1. Einleitung

In der Theorie der Phasenumwandlungen zweiter Art und der kritischen Phänomene läßt sich die Temperaturabhängigkeit einer Reihe von experimentell leicht zugänglichen physikalischen Größen in der Nähe der Phasenumwandlungstemperatur T_c durch einfache, empirisch gefundene Potenzgesetze der Form $G \propto (T - T_c)^{X_G}$ beschreiben, durch welche die kritischen Exponenten X_G definiert werden. Beispiele für solche Größen sind der Ordnungsparameter, die spezifische Wärme, die Suszeptibilität, Kompressibilität und Korrelationslänge. Dazu kommen ähnliche Potenzgesetze, die den Ordnungsparameter mit anderen Variablen wie Druck oder externem magnetischen Feld verknüpfen.

Die kritischen Exponenten sind nach aller Erfahrung universelle Größen in dem Sinne, daß die unübersehbare Anzahl verschiedener Stoffe nach wenigen Kriterien in Universalitätsklassen eingeteilt wird, wobei innerhalb ein und derselben Universalitätsklasse alle Stoffe dieselben kritischen Exponenten aufweisen und es auf die übrigen Eigenschaften nicht mehr ankommt. Sie sind somit fundamentale Größen für die Theorie der kritischen Phänomene. Ihre Universalität wird durch eine Vielzahl von Experimenten bestätigt (s. Tab. Ib), seit vor nahezu zwei Jahrzehnten die Bedeutung der kritischen Exponenten für die phänomenologische Beschreibung und für die Theorie der Phasenumwandlungen zweiter Art durch Heller und Benedek /1/ sowie Rushbrooke, Domb u.a. /2-5/ erkannt worden war. Auch die Tatsache, daß zwischen den Exponenten eine Reihe von festen Beziehungen besteht, die sich allein aus den thermodynamischen Funktionen ableiten lassen, stützen die Universalitätshypothese. Zu denselben Beziehungen gelangte Kadanoff 1965 /6/ auf andere Weise durch die von ihm eingeführte Skalenhypothese.

Die Kadanoffsche Skalenhypothese (s. Abschn. 2.3) war die Grundlage für die numerische Berechnung der kritischen Exponenten durch Wilson 1971 /7/ mittels der von ihm in die Theorie der Phasenübergänge neu eingeführten Renormalisierungsgruppenmethode. Die Anwendung dieser Methode hat in den vergangenen Jahren zusammen mit verbesserten numerischen Methoden zu erheblichen Fortschritten bei dem Verständnis der Phasenübergänge geführt und die quantitativen Ergebnisse entscheidend verbessert.

Einige Fragen aus dem Bereich der kritischen Phänomene, die Universalität und Größe der kritischen Exponenten betreffend, sind jedoch bis heute experimentell noch nicht ausreichend untersucht worden. Nachdem mit den theoretischen Untersuchungen von Wagner und Sobotta /8,9/ am Beispiel der amorphen Magnete auch der Phasenübergang an inhomogenen Systemen studiert wurde und sich effektive kritische Exponenten ergaben, die sich mit der Konzentration (Verdünnung) der magnetischen Momente in der Substanz ändern und deren Größe in bestimmten Fällen mittels der Renormalisierungsgruppenmethode durch die nach Fisher renormalisierten Exponenten angegeben werden kann /10/, muß bei der Einteilung der Universalitätsklassen neben den bisher gebräuchlichen Kriterien d (räumliche Dimension des Systems) und n (Anzahl der Komponenten des Ordnungsparameters) die Konzentration als weiterer Parameter herangezogen werden. Eine Reihe von Experimenten, die in Tab. Ic aufgeführt sind, deutet die Konzentrationsabhängigkeit einiger kritischer Exponenten anhand von Einzelergebnissen an. In keinem dieser Experimente wird eine systematische Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit von kritischen Exponenten durchgeführt. Es ist daher das Ziel der vorliegenden Arbeit, in einem Neutronenstreuexperiment an einer Substanz, die in wesentlichen Punkten dem von Wagner und Sobotta verwendeten theoretischen Modell entspricht ($n = 1,3$ $d = 3$, lokalisierte Momente), kritische Exponenten für verschiedene Konzentrationen zu bestimmen. Durch die experimentell vorgegebene Methode der Neutronenstreuung ist dabei die Art der zu messenden Exponenten (β , der Exponent der Magnetisierung, und möglicherweise γ , derjenige der Suszeptibilität) festgelegt. Als Probenmaterial wird der Antiferromagnet $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ mit verschiedenen Konzentrationen x der Chromatome verwendet.

In dieser Arbeit wird neben einer Übersicht über die kritischen Exponenten und deren aus Theorie und Experiment bestimmten Zahlenwerten zunächst eine kurze Einführung in die Theorie der Phasenumwandlungen zweiter Art für homogene und inhomogene Systeme gegeben. Hierbei wird auch, als Beispiel für eine moderne theoretische Behandlung der Phasenumwandlung inhomogener Systeme, auf das von Wagner und Sobotta /8,9/ untersuchte Modell des amorphen Magneten und auf den sich daraus ergebenden neuen Aspekt der Frage der Universalität der kritischen Exponenten näher eingegangen,

der bereits angedeutet wurde. Anschließend wird das für das Experiment ausgewählte System vorgestellt und die Wahl der Probensubstanz diskutiert. Dann werden die Proben charakterisiert. Die Theorie der magnetischen Neutronenstreuung und der kritischen Streuung wird in Abschnitt (4.) soweit erläutert, wie es zum Verständnis der Arbeit notwendig ist. Anschließend werden nach einer Beschreibung des Neutronenbeugungsexperimentes die Meßergebnisse vorgestellt und mit Bezug auf die Ergebnisse der beschriebenen Theorie amorpher magnetischer Systeme diskutiert.

Physikalische Größe	Exponent	Definition	Randbedingung
Spez. Wärme	α	$C_V \propto t^{-\alpha}$	$V = \text{const.}$
		$C_H \propto t^{-\alpha}$	$H = 0$
Ordnungsparameter:			
Dichtedifferenz flüss.-gasf.	β	$\rho_L - \rho_G \propto (-t)^\beta$	$T < T_c$
Magnetisierung		$M \propto (-t)^\beta$	
Isotherme Kompressibilität	γ	$K_T = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial P} \propto t^{-\gamma}$	$H = 0$
Isotherme Suszeptibilität		$\chi_T = \frac{\partial M}{\partial H} \propto t^{-\gamma}$	
Kritische Isotherme	δ	$\rho_L - \rho_G \propto (P - P_c)^{1/\delta}$	$T = T_c$
		$M \propto H^{1/\delta}$	
Korrelationslänge	ν	$\xi \propto t^{-\nu}$	
Paar- bzw. Spinkorrelationsfunktion	η	$G(r) \propto r ^{-(d-2+\eta)}$	$T = T_c$

$$t = (T - T_c) / T_c$$

T_c = Phasenumwandlungstemperatur (kritische Temp.)

P_c = krit. Druck

H = magnetische Feldstärke

d = Dimension des Systems

Tab. Ia Kritische Exponenten und ihre Definition für Flüssigkeiten und magnetische Systeme. Alle Exponenten - außer β - sind für Temperaturen $T > T_c$ definiert. Für $T < T_c$ gehen diese Exponenten in gestrichene Größen (α' etc.) über, die nicht mit den Werten für $T > T_c$ identisch sein müssen (nach Stanley /11/ und Ma /14/).

Theorie			α	β	γ	ν	δ	η
MF			0	0.5	1	0.5	3	0
OZ			-1	-	2	1	5	0
Isingmodell $n=1, d=2$			0	0.125	≈ 1.75	1	15.04	0.25
$n=1, d=3$			0.013	≈ 0.3125	1.25	≈ 0.638	≈ 5	0.041
Heisenbergmodell $n=3, d=3$			-0.14	0.38	1.375	0.703	≈ 5	0.03

Experiment			$T_c [K]$	α, α'	β	γ, γ'	ν, ν'	δ	η
CO ₂	flüssig-gas	$n=1$	304.16	≈ 0.12	0.3447	1.2		4.2	0.074 ± 0.035
Xe	"		289.74	0.08	0.344	1.203	0.57	4.4	
He ⁴	"		5.188	$\alpha \approx 0.127$ $\alpha' = 0.159$	0.3554	1.17			
CCl ₄ /C ₇ F ₁₄	binäre Flüssigkeit	$n=1$	301.78		0.335	1.2		≈ 4	
Isobuttersäure / D ₂ O	"		318.05			1.25	0.633		0.0858 ± 0.0263
3-Methylpentan- Nitroäthan	"		299.545			1.240	0.625		0.017 ± 0.017
CoZn	Legierung	$n=1$	739		0.305	1.25			
YF ₂ O ₃			643		0.354	$\gamma \approx 1.33$ $\gamma' = 0.7$			
MnF ₂					0.335	$\gamma \approx 1.27$ $\gamma' = 1.32$	$\nu \approx 0.634$ $\nu' = 0.56$		0.05 ± 0.02
FeF ₂					0.325	$\gamma \approx 1.38$ $\gamma' = 1.6$	$\nu \approx 0.67$ $\nu' = 0.7$		
RbMnF ₃			83.05	0.139	0.316	1.397	$\nu \approx 0.725$ $\nu' = 0.59$		0.067 ± 0.01 0.055 ± 0.01
SF ₆									0.03 ± 0.03

Tab. Ib Vergleich theoretischer und experimenteller Ergebnisse für verschiedene kritische Exponenten
 MF = Molekularfeldtheorie
 OZ = Ornstein-Zernike-Theorie

	α	β	γ	δ	η
Fe	-0.04 $\pm$.12	0.37 $\pm$.03	1.30 $\pm$.06	4.35	0.07 $\pm$.07
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇		0.38 $\pm$.02	1.30 $\pm$.05	4.47 $\pm$.05	
Fe ₇₅ P ₁₅ C ₁₀	-0.18 $\pm$.04				
Fe ₇₈ Au ₂₂			1.51 $\pm$.02	3.6-3.9	
Fe ₃₂ Ni ₃₆ Cr ₁₄ P ₁₂ B ₆					
	-0.49 $\pm$.12	0.41 $\pm$.2	1.67 $\pm$.08	5.07 $\pm$.2	
Fe ₂₉ Ni ₄₉ P ₁₄ B ₆ Si ₂		0.40 $\pm$.01	1.7 $\pm$.08	5.25 $\pm$.1	
Fe ₁₀ Ni ₇₀ B ₁₆ P ₄		0.44 $\pm$.02	1.63 $\pm$.07	4.82 $\pm$.1	
Fe ₃₀ Cr ₇₀		0.44	1.82	5.15	
Fe ₂₅ Cr ₇₅		0.47	2.03	5.32	
Fe ₂₀ Cr ₈₀		0.52	2.12	5.11	
Ni	-0.10	0.38	1.34	4.58	
Ni _{98.3} Cu _{1.7}		0.48			
Ni ₇₀ Cu ₃₀			1.34 $\pm$.03		
Ni ₆₅ Rh ₃₅		0.476	1.50	4.15	
Ni ₄₅ Cu ₅₅			2.1		
Gd	0.06	0.38	1.19	3.61	
Gd ₈₀ Au ₂₀	-0.17 $\pm$.09	0.44 $\pm$.02	1.29 $\pm$.05	3.96 $\pm$.03	
Co	0.05 $\pm$.21	0.36 $\pm$.08	1.23 $\pm$.05		
Co ₇₀ P ₁₀ B ₂₀		0.41 $\pm$.006	1.303 $\pm$.012	4.203 $\pm$.002	

Tab.Ic: Kritische Exponenten in verdünnten magnetischen Systemen:
Experimentelle Ergebnisse /8/9/

2. Phasenumwandlungen zweiter Art

Phasenumwandlungen sind eine häufig vorkommende Erscheinung in der Physik der kondensierten Materie und durch Veränderung der thermodynamischen Zustandsgrößen eines physikalischen Systems experimentell leicht zu bewirken. Das Verdampfen einer Flüssigkeit oder das Verschwinden der magnetischen Ordnung in einem Ferromagneten bei Erwärmung über eine bestimmte, stoffabhängige Temperatur hinaus sind zwei einfache Beispiele dafür. Der den Phasenumwandlungen zugrundeliegende Mechanismus, der zu dem kooperativen Verhalten der mikroskopischen Bausteine des Systems - Atome oder Moleküle - führt und der die bei den Phasenumwandlungen beobachteten Phänomene hervorruft, ist nach heutiger Kenntnis universell und fast unabhängig von der Art der Wechselwirkung der Bausteine untereinander. Diese Universalität begründet das große Interesse, das die Probleme der Phasenumwandlungen bis heute finden.

Im folgenden werden einige grundlegende Gedanken der Theorie von Phasenumwandlungen am Beispiel eines homogenen Magneten wiedergegeben, die zum Verständnis des experimentellen Teils dieser Arbeit notwendig sind.

In der Theorie der Phasenumwandlungen wird als Maß für den Unterschied zweier Phasen, die durch eine Phasenumwandlung ineinander überführt werden können, ein temperaturabhängiger Ordnungsparameter eingeführt, der oberhalb einer kritischen Temperatur T_C verschwindet. Phasenumwandlungen zweiter Art sind durch die stetige Änderung des Ordnungsparameters mit der Temperatur T auch bei T_C ($T \leq T_C$) charakterisiert, während bei den Phasenumwandlungen erster Art ein Sprung im Ordnungsparameter bei T_C auftritt.

2.1 Kritische Exponenten

Die Phase eines homogenen Magneten ist durch die Richtung der spontanen Magnetisierung $\underline{M}$, die hier die Rolle des Ordnungsparameters spielt, unterhalb der Curietemperatur T_C eindeutig festgelegt. Bei zunehmender Temperatur kommt es in der nahen Umgebung

von T_c durch den wachsenden Einfluß der Entropie (Unordnung) auf den Ordnungsparameter auf einer mikroskopischen Längenskala über eine Korrelationslänge ξ zu Fluktuationen in der Dichte der Magnetisierung. Bei Annäherung an die kritische Temperatur T_c wächst ξ an, und dies führt zu einem singulären Verhalten einiger physikalischer Größen, wie z.B. der magnetischen Suszeptibilität oder der spezifischen Wärme. Das kritische Verhalten wird experimentell durch die eingangs eingeführten Potenzgesetze beschrieben, deren Exponenten die kritischen Exponenten sind. Die kritischen Exponenten, hier am Beispiel der Magnetisierung dargestellt, werden nach Stanley /11/ exakt durch den Grenzwert

$$\beta = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln M}{\ln t} \quad (2.1)$$

$$\text{mit } t = (T_c - T)/T_c$$

definiert, d.h. die einfachen Potenzgesetze gelten streng nur in dem kritischen Bereich der Temperatur, in dem die Fluktuationen das Verhalten des Magneten bestimmen. In Tab. Ia findet sich eine Übersicht über die häufigsten kritischen Exponenten, ihre Definitionen und die entsprechenden Potenzgesetze.

2.2 Theorien und Modelle

Die Beobachtungsgrößen eines Systems ergeben sich mit den bekannten Formeln der statistischen Mechanik aus seinen thermodynamischen Potentialen. Spezifische Wärme C_v , Magnetisierung M und Suszeptibilität χ sind z.B. mit der freien Energie G durch die Beziehungen

$$C_v = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \quad (2.2)$$

$$M = - \frac{\partial G}{\partial H} \quad (2.3)$$

$$\chi = - \frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \quad (2.4)$$

(T = Temperatur, H = magnetische Feldstärke) verknüpft. Bei geeigneter Darstellung lassen sich daraus die dazugehörigen Potenzgesetze mit den kritischen Exponenten ableiten. Es muß dazu mit Hilfe einer geeigneten Theorie die freie Energie G berechnet werden. Dabei geht über den Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ wegen

$$G = -kT \cdot \ln Z, \quad (2.5)$$

k = Boltzmannkonstante

in die Zustandssumme

$$Z = \int e^{-\frac{1}{kT} \mathcal{H}(\{S_i\})} \cdot \prod_{i=1, N} dS_i = \text{Sp}_N e^{-\frac{1}{kT} \mathcal{H}(\{S_i\})} \quad (2.6)$$

die Modellvorstellung von der mikroskopischen Struktur des Systems entscheidend in die Rechnung ein.

In Gl. (2.6) bezeichnet $\{S_i\}$ die Konfiguration der Spinvariablen S_i für die N Teilchen eines magnetischen Systems und Sp_N die Spur einer Matrix für N Teilchen /12/. Für Magnete wird jedem Atom oder Molekül eines Körpers ein ortsfestes magnetisches Moment von gleichem Betrage zugeordnet und die Ordnung infolge der zwischen den magnetischen Momenten wirkenden Austauschwechselwirkung durch Parallelstellung der Momente erzeugt. Alle anderen Eigenschaften des Körpers spielen danach bei der Beschreibung von magnetischen Phasenumwandlungen keine Rolle. Da diese Vorstellung formal leicht auf andere, z.B. gasförmig-flüssige Systeme angewendet werden kann (Gittergasmodell), sind die Ergebnisse der darauf beruhenden Theorien nicht nur für Magnete sondern praktisch allgemein gültig.

Der Hamiltonoperator des so beschriebenen Heisenbergmodells bei Anwesenheit eines externen magnetischen Feldes $\underline{H}$

$$\mathcal{H} = - \sum_i \sum_j J_{ij} \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j - \mu \sum_i \underline{S}_i \cdot \underline{H} \quad (2.7)$$

(μ = magnetisches Moment) enthält die Austauschenergie

$$E_a = -2 \sum_{ij} J_{ij} \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j, \quad (2.8)$$

die bei positivem Austauschparameter J_{ij} wegen der Energieabsenkung eine Parallelstellung der magnetischen Momente auf den Plätzen i und j mit den Spinquantenzahlen S_i und S_j und somit eine ferromagnetische Ordnung bewirkt. Ein negativer Austauschparameter J_{ij} führt dementsprechend zu antiparalleler Einstellung der Spins und zu Antiferromagnetismus.

$\underline{S}_i$ und $\underline{S}_j$ sind im allgemeinen dreikomponentige Spinvektoren. Betrachtet man magnetische Momente mit nur einer nichtverschwindenden Komponente des Spins $S_{ix} \neq 0$, $S_{iy}=S_{iz} = 0$, so geht das Heisenbergmodell in das einfachere Isingmodell mit dem Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = -J \sum_i \sum_j S_{ix} \cdot S_{jx} - \mu H_x \cdot \sum_i S_{ix} \quad (2.9)$$

über, das Modell eines uniaxialen Magneten.

Für Theorien, die sich auf diese Modelle gründen, ist mit wenigen Ausnahmen ($d=1$, $n=1,2,3$; $d=2$, $n=1$ (zweidimensionales Isingmodell)) keine analytische Lösung für die Gl. (2.6) gefunden worden, so daß eine allgemeine, exakte, von einem sowohl realistischen als auch mathematisch analytisch lösbaren Modell der Natur ausgehende Theorie der Phasenumwandlungen nicht existiert. Dagegen gibt es für eine Vielzahl verschiedener Ansätze komplizierte Näherungslösungen, die für homogene Systeme die kritischen Phänomene qualitativ und quantitativ hervorragend beschreiben und auch kritische Exponenten ergeben, die z.T. gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen (vgl. Tab. Ib).

Eine drastische Vereinfachung des Heisenbergmodells führt auf die historisch ältere Molekularfeldtheorie: die langreichweitige Korrelation der magnetischen Momente wird durch die Wirkung eines mittleren magnetischen Feldes herbeigeführt, das der Magnetisierung proportional ist. Für das zunächst unbekannte Molekularfeld

$$H_m = \lambda \cdot M \quad (2.10)$$

ergibt sich der Molekularfeldparameter λ aus der Ordnungstemperatur T_c (Curietemperatur) und der Curiekonstanten $C = (N \frac{\mu^2 S(S+1)}{3k})$ nach elementarer Rechnung /11/:

$$\lambda = \frac{T_c}{C} \quad (2.11)$$

Der Hamiltonoperator der Molekularfeldtheorie leitet sich aus Gl. (2.7) durch Annahme der Wechselwirkung einzelner magnetischer Momente mit dem Molekularfeld ab:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_i (-2 \sum_j J_{ij} \langle S_{ix} \rangle - \mu H_x) S_{ix} \\ \mathcal{H} &= \sum_i (-2 \frac{J_0}{N\mu^2} \cdot M - H_x) \cdot \mu \cdot S_{ix} \end{aligned} \quad (2.12)$$

mit $J_{ij} = J_0$ und $M = N\mu \cdot \langle S_{ix} \rangle$.

Am Beispiel der Molekularfeldtheorie sieht man, wie für ein einfaches Modell β auf einfache Weise berechnet werden kann. Es ergibt sich aus der Zustandsgleichung der Molekularfeldtheorie

$$m = N \cdot S \cdot \mu \cdot B_S \left(\frac{\mu \cdot S}{kT} [H + \frac{2J_0}{\mu}] \right) \quad (2.13)$$

wobei m die reduzierte Magnetisierung $M/N\mu$ und $B_S(x)$ die Brillouinfunktion für Teilchen mit der Spinquantenzahl S bedeutet. Bei Temperaturen nahe T_c , $T < T_c$, und ohne externes Magnetfeld H ist die Magnetisierung klein und man benutzt die ersten Terme der Entwicklung der Brillouinfunktion:

$$B_S(x) = \frac{S+1}{3S} x - \frac{(2S+1)^4 - 1}{3(2S)^4} \frac{x^3}{45} + \dots \quad (2.14)$$

Nach einiger Rechnung findet man mit Gl. (2.14) als Lösung der impliziten Gl. (2.13) für die Magnetisierung

$$m^2 = \frac{(S+1)^2}{(S+1)^2 - S^2} \left[\frac{T_c - T}{T_c} \right], \quad (2.15)$$

deren Temperaturabhängigkeit das erwartete Potenzgesetz mit dem Exponenten $2\beta = 1$, d.h. $\beta = 0.5$ darstellt. γ und weitere kritische Exponenten berechnet man gleichfalls auf einfache Weise, wobei für die Suszeptibilität χ das bekannte Curie-Weiss-Gesetz resultiert. Die Zahlenwerte dieser "klassischen" Exponenten sind in Tab. Ib, Zeile MF angegeben.

Die Molekularfeldtheorie ist eine Einteilchentheorie, bei der sich die freie Energie als analytische Funktion der Magnetisierung ergibt. Von dieser Eigenschaft wird in einer anderen wichtigen Theorie, der Landautheorie, ausgegangen, in der die freie Energie am kritischen Punkt ohne externes Magnetfeld in eine Reihe entwickelt wird, die symmetrisch in der Magnetisierung ist:

$$A(t, M) = A_0 + a(t)M^2 + c(t)M^4 \quad (2.16)$$

Auch für die Landautheorie lassen sich die kritischen Exponenten leicht berechnen. Es ergeben sich dieselben Werte wie für die Molekularfeldtheorie. Obwohl, wie aus Tab. Ib hervorgeht, diese klassischen Exponenten nicht mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen, kommt beiden Theorien große Bedeutung zu, da sie einige der bei Phasenumwandlungen auftretenden Erscheinungen qualitativ gut erklären können, so die Existenz einer geordneten Phase unterhalb einer Umwandlungstemperatur $T_c > 0$, die für $T=T_c$ divergierende Suszeptibilität, die Diskontinuität in der spezifischen Wärme und das Auftreten von Potenzgesetzen mit Exponenten, die nicht von Materialeigenschaften des Systems abhängen.

2.3 Renormalisierungsgruppentheorie

Die Renormalisierungsgruppentheorie, von der hier nur vereinfacht einige Grundideen vorgestellt werden können, stellt heute die wirksamste Methode der theoretischen Physiker bei der Untersuchung der kritischen Phänomene dar. Insbesondere können hiermit die kritischen Exponenten für realistische Modellsysteme berechnet werden, für die bisher keine analytischen Lösungen gefunden wurden, und von denen einige im vorigen Abschnitt dargestellt wurden.

Der Theorie liegt der Gedanke zugrunde, daß am Phasenübergang bei divergierender Korrelationslänge ξ allein die langreichweitigen Fluktuationen für das kritische Verhalten verantwortlich sind und Variationen auf einer kürzeren Längenskala, die groß sein kann gegenüber den Abständen der einzelnen Spins, dabei keine Rolle spielen. Kurzreichweitige Fluktuationen bleiben damit unberücksichtigt. Die inneren Freiheitsgrade der Bereiche mit korrelierten Spins werden für den Phasenübergang unwichtig und können eliminiert werden.

Dies wird in der Renormalisierungsgruppentheorie durch die Blockspin-Renormierung vollzogen, bei der die Spinkonfiguration von je b^d Einzelspins durch einen Spinblock mit einem Spin-Mittelwert ersetzt wird. Die darauffolgende Renormierung reduziert die erzeugten Spinblöcke auf die Größe der ursprünglichen Zelle und beinhaltet eine Skalentransformation im Raum:

$$x' = \frac{x}{b} \quad (2.17)$$

Durch diese beiden Operationen sind die Transformationen $\{R_b\}$ definiert, die in ihrer Gesamtheit die Renormalisierungsgruppe bilden. Wegen der Bedingung $b > 1$ für den ersten Schritt, d.h. den Übergang von den individuellen Spins zu dem kleinsten Blocksystem, ist die Renormalisierungsgruppe strenggenommen eine Halbgruppe. Ursache ist die Tatsache, daß sich die Spins zwar unter Mittelung zusammenfassen lassen, jedoch die ursprüngliche Einzelspinkonfiguration sich nicht aus den Spinblöcken reproduzieren läßt. Wichtige Konsequenz der Blockspin - Renormierung ist, daß mit der Skalentransformation (2.17) auch Temperatur und Magnetfeld transformiert werden:

$$t' = t \cdot b^{y_t} \quad H' = H \cdot b^{y_H} \quad (2.18)$$

Die kritischen Werte T_c und $H = 0$ sind dabei invariant. Mit (2.18) ergibt sich für die freie Energiedichte g die Eigenschaft einer verallgemeinerten homogenen Funktion, für die gilt

$$g(t, H) = b^{-d} \cdot g(t' H') = b^{-d} \cdot g(t \cdot b^{y_t}, H \cdot b^{y_H}) \quad (2.19)$$

Hierbei geht wesentlich die Invarianz der Zustandssumme Z bei der Blockspin - Renormierung ein. Somit bleibt das Singularitätsverhalten aller thermodynamischen Größen unverändert.

Mit Gl. (2.19) lassen sich aus y_t und y_H bis auf η alle kritischen Exponenten berechnen. Desgleichen ergeben sich die bekannten Skalengesetze, die die kritischen Exponenten untereinander verknüpfen, als Folge des soeben skizzierten und auf den Gedanken der Kadanoffschen Skalenhypothese beruhenden Verfahrens /13/.

Bei der Berechnung der Exponenten y_t und y_H sind die Transformationen $\{R_b\}$ der Renormalisierungsgruppe explizit zu formulieren. R_b ist durch das Transformationsverhalten der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Spinkonfiguration $\{S_i\}$ bei der Blockspin - Renormierung bestimmt:

$$P(\{S_i\}) = Z^{-1} \cdot \exp(-\mathcal{H}/kT) \xrightarrow{R_b} P'(\{S_j\}) = Z'^{-1} \cdot \exp(-\mathcal{H}'/kT)$$

$$(Z' = Z)$$

Die Berechnung des transformierten Hamiltonoperators $\mathcal{H}'$ führt dann auf y_t und y_H . Dazu muß der ursprüngliche Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ in geeigneter Weise parametrisiert werden. Man nutzt dabei die Eigenschaft aus, daß die Parameter u_i eines Systems exakt am kritischen Punkt ($T=T_c$, $H=0$) invariant sind:

$$\mathcal{H}^{*'}(u_i') = \mathcal{H}^*(u_i) \quad (2.21)$$

In der Nähe eines solchen Fixpunktes läßt sich $\mathcal{H}$ in linearer Näherung mit den Feldern $t = (T-T_c)/T_c$ und H als Parametern darstellen:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^* + t \cdot Q_1 + H \cdot Q_2 \quad (2.22a)$$

oder allgemeiner

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^* + \sum_i u_i Q_i \quad (2.22b)$$

mit $u_1 = t$ und $u_2 = H$. $\mathcal{H}^*$ ist dabei der skaleninvariante Anteil von $\mathcal{H}$, t und H lassen sich als symmetriebrechende Felder auffassen, wie das z.B. für das Magnetfeld beim Ferromagneten auch unmittelbar anschaulich ist. Q_1 und Q_2 bzw. Q_i sind allgemeine Operatoren, deren Eigenwerte bei der Berechnung der Exponenten y_t , y_H und gegebenenfalls weiterer y_i eine Rolle spielen. Ist $\tilde{R}$ die Wirkung der Skalentransformation auf $\mathcal{H}$, $\mathcal{H}' = \tilde{R}[\mathcal{H}]$, dann gilt in linearer Näherung für den transformierten Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}' = \tilde{R}[\mathcal{H}^*] + \frac{\partial \tilde{R}[\mathcal{H}^*]}{\partial (t \cdot Q_1)} \cdot t \cdot Q_1 + \frac{\partial \tilde{R}[\mathcal{H}^*]}{\partial (H \cdot Q_2)} \cdot H \cdot Q_2 \quad (2.23)$$

Sind $\frac{\partial \tilde{R}[\mathcal{H}^*]}{\partial (t \cdot Q_1)} = \lambda_1$ und $\frac{\partial \tilde{R}[\mathcal{H}^*]}{\partial (H \cdot Q_2)} = \lambda_2$ Eigenwerte

von Q_1 und Q_2 , so lassen sich aus der Forderung nach Formgleichheit von $\mathcal{H}$ und $\mathcal{H}'$ und durch Koeffizientenvergleich mit Gl. (2.23)

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}^* + t' \cdot Q_1 + H' \cdot Q_2, \quad (2.24)$$

y_t und y_H angeben:

$$\begin{aligned} t' &= \lambda_1 t & b^{y_t} &= \lambda_1 \\ H' &= \lambda_2 H & b^{y_H} &= \lambda_2 \end{aligned} \quad (2.25)$$

Sind die λ_i im allgemeinen Fall nicht mehr Eigenwerte der Operatoren Q_i , so gelten die für t und H abgeleiteten Skalengesetze nicht mehr und sie müssen durch Skalierungsfelder f_i mit

$$f'_i = f_i b^{y_i} \quad (2.26)$$

ersetzt werden, die Linearkombinationen von t und H sind.

Die Homogenitätsrelation Gl. (2.19) gilt dann in der Form

$$g(f_1, f_2) = b^{-d} \cdot g(f_1 \cdot b^{y_t}, f_2 \cdot b^{y_H}) \quad (2.27)$$

Es kommt vor, daß mehr als zwei Felder zur Parametrisierung des Hamiltonoperators benötigt werden. Dann kommt Gl. (2.22b), zur

Anwendung. Je nach den Werten, die die zugehörigen Exponenten annehmen, werden die auftretenden Felder als relevant ($y_i > 0$), marginal ($y_i = 0$) oder irrelevant ($y_i < 0$) klassifiziert, wodurch das Transformationsverhalten dieser Felder in der Nähe eines Fixpunktes beschrieben ist: relevante Felder streben bei der Renormierungstransformation vom Fixpunkt fort, irrelevante zu ihm hin. Marginale Felder bleiben unverändert. Man kann zeigen, daß t und H relevante Felder sind.

Ein ausführliche Darstellung der Renormalisierungsgruppenmethode und ihrer Anwendungen auf den Bereich der kritischen Phänomene findet sich in Ref. /14/.

2.4 Behandlung der Phasenumwandlung eingefrorener Nichtgleichgewichtssysteme mit der Renormalisierungsgruppentheorie

In diesem Kapitel wird eine Theorie der Phasenumwandlung des amorphen (Ferro-)Magneteten beschrieben, die von Wagner und Sobotta erarbeitet wurde und deren wichtiges Ergebnis, das Auftreten konzentrationsabhängiger kritischer Exponenten, bereits eingangs als Anlaß dieser Arbeit genannt wurden. Eine detaillierte Beschreibung dieser Theorie ist bei Sobotta /9/ zu finden, wo insbesondere auch der theoretisch - mathematische Formalismus im Einzelnen behandelt wird und die explizite Berechnung der kritischen Exponenten stattfindet, eine Darstellung, die im Rahmen dieser Arbeit nicht beabsichtigt ist. Wichtig erschien jedoch, neben einer Beschreibung des verwendeten Modells eines amorphen Magneteten als Ausgangspunkt für die Theorie, ihrem hauptsächlich physikalischen Inhalt zu folgen sowie ihre numerischen Ergebnisse - soweit sie die kritischen Exponenten betreffen - und ihre Konsequenzen für das Verständnis des Phasenüberganges eines inhomogenen Systems darzustellen.

2.4.1 Das Modell eines amorphen Magneteten und seine thermodynamische Behandlung

Der amorphe Magnet soll in dem hier untersuchten Rahmen auf folgende Weise modellhaft beschrieben werden: In einem Gemisch zufallsverteilter paramagnetischer und diamagnetischer Atome, die

normalerweise unterschiedlicher chemischer Natur sind, befinden sich alle Atome auf Gitterplätzen. Die räumliche Anordnung der verschiedenen Atome auf den Gitterplätzen läßt sich dabei, präparationsbedingt, nicht wie beim homogenen System thermodynamisch durch eine Gleichgewichtsverteilung beschreiben. In dem Temperaturbereich, in welchem sich magnetische Phasenumwandlungen vollziehen, ist die Zeitskala für Platzwechselvorgänge, die zu der energetisch günstigsten Anordnung der Atome im Festkörper und somit zum thermodynamischen Gleichgewicht führen, sehr groß gegenüber der Dauer eines Experimentes. Bei der Präparation einer Probe einer solchen binären Substanz - im einfachsten denkbaren Fall wird von je einem para- bzw. diamagnetischen Partner ausgegangen - werden, um eine optimale, d.h. exakt zufallsverteilte Durchmischung zu erzielen, die beiden Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder in der Schmelze miteinander vermischt (s. Abschn. 3.2). Während der anschließenden Verfestigungsprozedur im ersten oder der relativ schnellen Abkühlung des fertigen Präparates im zweiten Falle wird die während der Präparation vorliegende Verteilung eingefroren. Die thermodynamische Behandlung solcher binärer Substanzen mit einer eingefrorenen Nichtgleichgewichtsverteilung unterscheidet sich daher von derjenigen homogener binärer Systeme, deren Atome sich in dem durch ihre gegenseitige Wechselwirkung bestimmten Gleichgewicht befinden.

In dem beschriebenen einfachen Gittermodell des amorphen Magneten charakterisiert man die Anordnung der Atome durch Besetzungszahlen K_i , die angeben, ob ein Platz von einem magnetischen ($K_i=1$) oder nichtmagnetischen Atom ($K_i=0$) besetzt ist. Eine bestimmte räumliche Anordnung der Atome in der Probe ist dann durch die Verteilung der Besetzungszahlen K_i gegeben und wird als Konfiguration $c = \{K_i\}$ bezeichnet.

Ausgangspunkt für die thermodynamische Behandlung dieses Modells im Rahmen der hier dargestellten Theorie war die Kritik an einem Konzept von Brout /15/, der bereits 1959 die Thermodynamik eines amorphen Magneten formulierte. Brout hatte die freie Energiedichte g einer sehr großen inhomogenen Probe berechnet, indem er sie in eine Vielzahl von Untersysteme, jedes mit einer Konfigu-

ration $c = \{K_i\}$, unterteilte. Die freie Energiedichte eines jeden Untersystems ist dann g_c , diejenige des Gesamtsystems gewinnt man durch Mittelung über alle Untersysteme bzw. Konfigurationen:

$$g = [g_c] \quad (2.28)$$

vorausgesetzt, es herrscht Wechselwirkungsfreiheit zwischen den Untersystemen, was man annehmen kann, wenn sie genügend groß gewählt werden.

Konsequent durchgerechnet, führt dieser Ansatz zu Schwierigkeiten, die sich in dem Auftreten der bekannten Griffith - Singularitäten äußern: es gibt schwach ausgeprägtes kritisches Verhalten auch oberhalb der von der Konzentration x der magnetischen Atome bestimmten kritischen Temperatur $T_c(x)$ bis hin zur kritischen Temperatur des homogenen Magneten ($T_c(x=1) > T_c(x)$) /16/. Dies läßt sich dadurch verstehen, daß es auch für $T > T_c(x)$ immer einige wenige Untersysteme einer Konfiguration gibt, die eine spontane Magnetisierung haben und die bei dieser Temperatur allein das kritische Verhalten bestimmen, während alle anderen Konfigurationen kaum einen Beitrag leisten können. Andererseits gibt es auch unterhalb $T_c(x)$ Konfigurationen, bei denen die Magnetisierung eben erst einsetzt, was auch dort entsprechende Effekte zur Folge hat. Dieser Gedanke gibt Anlaß zu einer kritischen Durchleuchtung des Begriffes der freien Energie g_c eines solchen Untersystemes in Verbindung mit dem Auftreten einer divergierenden Spin-Spin-Korrelationslänge $\xi \rightarrow \infty$ und zu der Frage nach einer korrekten Berechnung der freien Energie des Gesamtsystems.

Die Antwort hierauf wird in dieser Theorie auf folgende Weise gegeben: die freie Energie als thermodynamische Größe des Gesamtsystems wird durch zweifache Mittelwertbildung erhalten, wobei einmal thermisch, zum anderen über alle auftretenden Konfigurationen $\{c\}$ der Untersysteme gemittelt wird. Beide Mittelungsprozesse werden in der Broutschen Theorie unabhängig voneinander durchgeführt. Die strenge Trennung der thermischen von der Konfigurationsmittelung wird als Ursache für die auftretenden

Schwierigkeiten angesehen, beide Mittelungsprozesse haben daher simultan zu erfolgen. Damit kommt einer freien Energie eines Un- tersystems keine physikalische Realität mehr zu und die Probleme bei der Interpretation von g_c entfallen ebenso wie die vorher be- schriebenen Beiträge zum kritischen Verhalten, die sich in den Griffith-Singularitäten äußern. Die simultane Mittelwertbildung wird deswegen von Sobotta /9/ zur Grundlage der thermodynamischen Behandlung des amorphen Magneten genommen.

Experimentell wird ein kritisches Verhalten gefunden, das quali- tativ identisch ist mit dem des homogenen Magneten. Der Brout' sche Ansatz war also sicher falsch.

In /9/ wird zunächst ein Hamiltonoperator $\mathcal{H}$ formuliert, der mit Hilfe der Spins $\underline{S}_i$ und der Besetzungszahlen K_i dargestellt wird:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\{K_i\}, \{\underline{S}_i\}) \quad (2.29)$$

Für das Nichtgleichgewichtssystem des amorphen Magneten wird die- ser Hamiltonoperator durch geeignete Zwangskräfte der Form $Q(\{K_i\})$ ergänzt, die bewirken, daß sich die Wahrscheinlichkeit $P(\{K_i\}, \{\underline{S}_i\})$, mit der die bei der Präparation eingefrorene Kon- figuration $c = \{K_i\}$ mit der Spinverteilung $\{\underline{S}_i\}$ auftritt, formal wie eine Gleichgewichtsverteilungsfunktion schreiben läßt:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\{K_i\}, \{\underline{S}_i\}) + Q(\{K_i\}) \quad (2.30)$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{KS} + \mathcal{H}_K \quad (2.30a)$$

$$P(\{K_i\}, \{\underline{S}_i\}) = Z^{-1} \exp[-(\mathcal{H}(\{K_i\}, \{\underline{S}_i\}) + Q(\{K_i\}))/kT] \quad (2.31)$$

wobei $Z = \sum_{K_i} \sum_{S_i} \exp[-(\mathcal{H}(\{K_i\}, \{S_i\}) + Q(\{K_i\}))/kT]$ die Zustands- summe des Nichtgleichgewichtssystems ist. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Konfiguration $c = \{K_i\}$ ist dann

$$P(\{K_i\}) = \sum_{S_i} P(\{K_i\}, \{\underline{S}_i\}) \quad (2.32)$$

Die Zerlegung von $\mathcal{H}$ in einen bekannten Anteil $\mathcal{H}_{KS}$, der das Gleichgewichtsverhalten der Spins bei gegebener Konfiguration c beschreibt, und einen Anteil $\mathcal{H}_K$, der allein von der Konfiguration $\{K_i\}$ bestimmt wird und die unbekannten Zwangskräfte enthält, ermöglicht es, $\mathcal{H}_K$ zu berechnen, da $P(\{K_i\})$ andererseits als eine Gaußverteilung mit der Varianz $x(1-x)$ gegeben ist.

Für die explizite Formulierung des Hamiltonoperators $\mathcal{H}$ wird dann von dem Isingmodell (s. Gl. (2.9)) ausgegangen und die Annahme vorausgesetzt, daß nur für Teilchen auf nächsten Nachbarplätzen ein nichtverschwindendes Austauschintegral J existiert und somit eine Wechselwirkung möglich ist. Mit den Besetzungszahlen K_i der magnetischen Legierung, die angeben, ob ein Platz i von einem magnetischen oder von einem nichtmagnetischen Teilchen besetzt ist, schreibt man den Gleichgewichts - Hamiltonoperator des Isingmodells für nächste Nachbar-Wechselwirkung in der Form

$$\mathcal{H}_{KS} = -J \sum_i \sum_{i+k} K_i S_i \cdot K_{i+k} S_{i+k} - \mu H \sum_i S_i \quad (2.33)$$

Die Summierung über k wird dabei nur über nächste Nachbarn von dem Teilchen i vollzogen. Außerdem gibt es in $\mathcal{H}_{KS}$ einen Feldterm, wobei H die Feldkomponente in Spinrichtung ist.

Zusammen mit der zu Beginn dieses Abschnittes angegebenen Beschreibung der amorphen magnetischen Legierung und ihrer darauffolgenden thermodynamischen Behandlung ist durch Gl. (2.33) das Modell, das in dieser Theorie verwendet wird, beschrieben.

2.4.2 Ergebnisse der Renormalisierungsgruppenmethode für den amorphen Magneten

Aufgabe der Berechnungen mit der Renormalisierungsgruppenmethode ist es, nach Gl. (2.20) an dem beschriebenen Modell unter Verwendung der Ergebnisse der obigen thermodynamischen Behandlung die Transformationen des Hamiltonoperators

$$\begin{aligned} & \{\tilde{R}\} \\ \mathcal{H} & \longrightarrow \mathcal{H}' \end{aligned} \quad (2.35)$$

durchzuführen, den invarianten Anteil $\mathcal{H}^*$ zu ermitteln und mit Hilfe der linearen Theorie, die in den Gl.n. (2.21) - (2.27) skizziert wurde, aus linearisierten Rekursionsgleichungen die Exponenten y_t und y_H und die Skalierungsfelder (Gl. (2.26)) sowie die kritischen Exponenten zu bestimmen.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen, bei der die Technik der ϵ -Entwicklung benutzt wurde /17,18/ und die in Ref. /9/ ausführlich beschrieben werden, lassen sich, soweit sie Bedeutung für das folgende Experiment haben, in den folgenden Punkten zusammenfassen:

a) Fixpunkte

Der bei der Renormalisierung (2.17) $x \rightarrow x' = x/b$ skaleninvariante Anteil $\mathcal{H}^*$ des Hamiltonoperators ist nach Gl. (2.21) mit gleichfalls invarianten Werten der Parameter $\{u_i^*\}$ verknüpft, die die Fixpunkte des Systems definieren:

$$u_i' = R[u_i] \quad (2.34)$$

$$u_i^{*'} = u_i^* = R[u_i^*] \quad (2.35)$$

Aus Rekursionsgleichungen, die sich für die Berechnung der transformierten Parameter bei dem Verfahren der Renormalisierung ergeben, folgen zusammen mit Gl. (2.35) die Bedingungen für die Werte der Fixpunkte.

Das System von Rekursionsgleichungen der Form

$$u_i' = f(\{u_j\}, n, d) , \quad (2.36)$$

das in dieser Theorie für den amorphen Magneten abgeleitet wird, führt, entsprechend der Anzahl seiner Lösungen, auf insgesamt vier Fixpunkte, die das kritische Verhalten des Systems bestimmen. Die Fixpunkte selbst und das Verhalten des Systems in ihrer Nähe sind in einem Diagramm verdeutlicht, das nach Ref. /9/ hier in Abb. 1 für ein dreidimensionales System mit $n=3$ wiedergegeben ist und eine Ebene des Parameterraumes repräsentiert, die die

Fixpunkte enthält. In Abb. 1 stellt die Abzisse x ein Maß für einen in Ref. /9/ eingeführten Kopplungsparameter U dar, während die Ordinate $Y = (J/kT)^2 x^3(1-x)$ durch die Stärke der Austauschwechselwirkung J und die Konzentration x parametrisiert wird. Es ist anzumerken, daß die Darstellung in Abb. 1 für den speziellen Fall $d = 3$ und $n = 3$ abgeleitet wurde, die folgende Charakterisierung jedoch allgemein für $n, d < 4$ zutrifft. Die eingezeichneten Pfeile deuten das Stabilitätsverhalten des betreffenden Fixpunktes an.

Die Fixpunkte I und II liegen auf der Abzisse, daher ist $Y = 0$ bzw. $x = 1$, und es handelt sich um den Fall des homogenen, unverdünnten Magneten, der hier nicht von Interesse ist. Für $x < 1$ und $n < 4$ sind diese Punkte nicht mehr stabil, es findet ein Übergang im kritischen Verhalten nach Fixpunkt IV statt, der für $n, d < 4$ und für alle Konzentrationen $x_g < x < 1$ stabil ist. x_g stellt eine minimale Grenzkonzentration der magnetischen Momente dar. Dies ist damit der Fixpunkt, der in einem großen Konzentrationsbereich

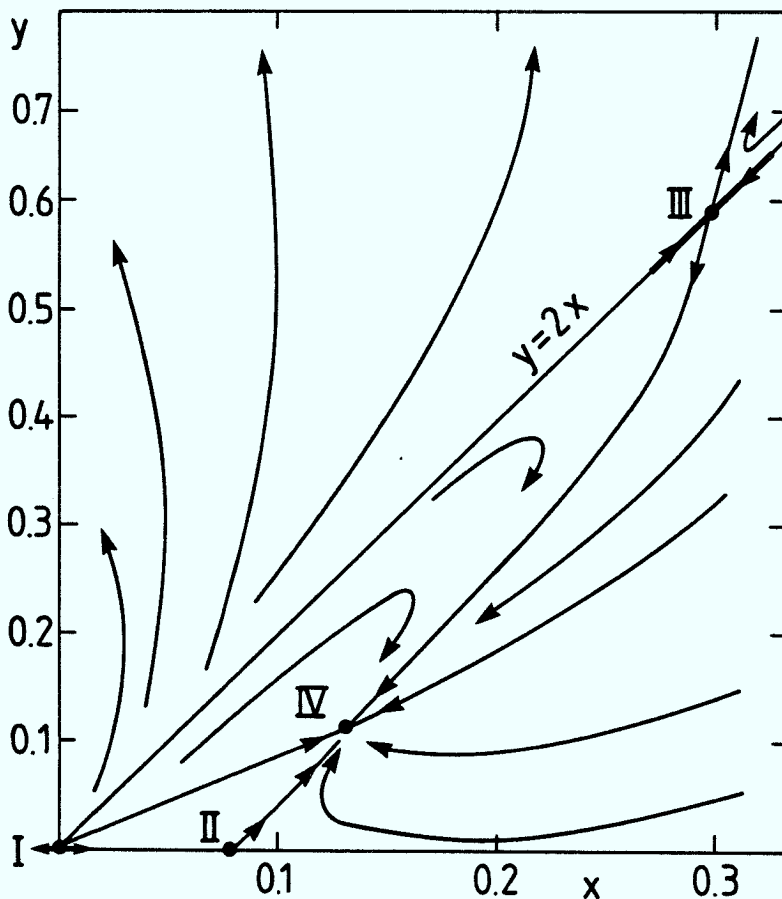


Abb. 1:
Stabilitätsverhalten
von vier kritischen
Punkten eines drei-
dimensionalen Heisen-
bergmagneten ($n=3$,
 $d=3$)

- außer $x = x_g$ und $x = 1$ - das kritische Verhalten des amorphen Magneten beschreibt. - Komplizierter ist das Verhalten bei Fixpunkt III: Stabilität wird für $d < 4$ nur erreicht, falls beim Start des Renormalisierungsverfahrens für die Anfangswerte X und Y (s. Abb. 1) die Bedingung

$$Y = 2 \cdot X \quad (2.37)$$

erfüllt ist. Für $Y > 2X$ bewirkt die auftretende Instabilität, daß gar kein Fixpunkt mehr erreicht werden kann, bei $Y < 2X$ und $x_g < x < 1$ erfolgt Übergang zu Fixpunkt IV.

Das Auftreten der Grenzkonzentration x_g , unterhalb derer in dieser Theorie kein Ferromagnetismus mehr auftreten kann, korrespondiert anschaulich mit der Tatsache, daß es für einen verdünnten Ferromagneten eine konzentrationsabhängige Ordnungstemperatur $T_c(x)$ gibt und es eine minimale Konzentration der magnetischen Momente geben muß, bei der für $T = 0$ eine Ordnung (Spontanmagnetisierung) gerade noch auftreten kann.

b) Die kritischen Exponenten

Aus den expliziten, linearisierten Rekursionsgleichungen der allgemeinen Form (2.36), die sich bei der Durchführung des Renormalisierungsgruppenformalismus ergeben haben, lassen sich die in der Homogenitätsrelation (2.27) auftretenden Exponenten y_t und y_H der Felder $t = (T - T_c)/T_c$ und H (externes magnetisches Feld) sowie weitere Exponenten y_i von anderen nach (2.27) auftretenden relevanten Skalierungsfeldern berechnen. Dabei stellt sich heraus, daß neben t zwei mit dem physikalischen Magnetfeld H verknüpften Felder $\bar{H}$ und h mit den Exponenten y_H und y_h sowie ein weiteres Skalierungsfeld $\tilde{g}$ mit y_g , das mit der Temperatur verknüpft ist und auf das in Abs. c) dieses Abschnittes eingegangen wird, wirksam sind.

Die berechneten Werte für y_t ($= 1/\nu$, ν ist der kritische Exponent der Korrelationslänge ξ), y_H und y_h bei den Fixpunkten III und IV, die nach den Ausführungen in Teil a) dieses Abschnittes für den verdünnten Magneten variabler Konzentration die interessanten Fälle darstellen, sind in Tab. IIa aufgeführt.

Fixpunkt	$y_t = y_g = y_r$	y_H	y_h
III	$\frac{d}{2} + \frac{\epsilon}{2}$	$1 + \frac{d}{2}$	$1 + \frac{(n+4)\epsilon}{2n}$
IV	$\frac{d}{2} + \frac{(4-n)\epsilon}{2(n+8)}$	$1 + \frac{d}{2}$	$1 + \frac{(n+4)(4-n)\epsilon}{2n(n+8)}$

Tab. IIa Die Exponenten der relevanten Skalierungsfelder $\tilde{g}$, t , H und h . ($\epsilon = 4-d$)

Fixpunkt	β	β_1	γ	γ_1	γ_2
	$(d-y_H)\nu$	$(d-y_H)\nu$	$(2y_H-d)\nu$	$(y_H+y_h-d)\nu$	$(2y_h-d)\nu$
III	$\frac{1}{2} - \frac{1}{4}\epsilon$	$\frac{3}{2} - \frac{3n+4}{4n}\epsilon$	1	$\frac{n+2}{2n}\epsilon$	$-1 + \frac{n+2}{n}\epsilon$
$x=x_g$	0.25	- 0.25	1.0	1.50	2.0
IV	$\frac{1}{2} - \frac{3\epsilon}{2(n+8)}$	$\frac{3}{2} - \frac{8+5n-n^2}{2n(n+8)}\epsilon$	$1 + \frac{n+2}{2(n+8)}\epsilon$	$\frac{2(n+2)}{n(n+8)}\epsilon$	$-1 + \frac{16+6n-n^2}{2n(n+8)}\epsilon$
$x_g < x < 1$	0.33	0.83	1.16	0.66	0.16
III	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} - \frac{4-n}{4n}\epsilon$	$1 + \frac{1}{2}\epsilon$	$\frac{n+2}{2n}\epsilon$	$-1 + \frac{n+2}{2n}\epsilon$
Fisher renorm. Exponenten	0.50	0.75	1.50	1.50	0.50

Tab. IIb Die physikalischen kritischen Exponenten des amorphen Magneten. Die numerischen Werte wurden für $n=1$, $d=3$ (Isingmodell) berechnet.

Die Homogenitätsrelation der freien Energiedichte, Gl. (2.27) lautet dann (nach Ref. /9/, Abschnitt 5):

$$g(\bar{H}, h, t, \tilde{g}) = b^{-d} \cdot g(\bar{H} \cdot b^{y_H}, h \cdot b^{y_h}, t \cdot b^{y_t}, \tilde{g} \cdot b^{y_g}) \quad (2.38)$$

und kann für die Berechnung der kritischen Exponenten benutzt werden. Nach Gln. (2.3) und (2.4) lassen sich Magnetisierung und Suszeptibilität - hier sind es die Dichten - aus der freien Energie berechnen. Mit der freien Energiedichte (2.38) ergibt sich die Magnetisierung

$$m = \frac{\partial g}{\partial H} = \frac{\partial \bar{H}}{\partial H} \cdot \frac{\partial g}{\partial \bar{H}} + \frac{\partial h}{\partial H} \cdot \frac{\partial g}{\partial h} \quad (2.39)$$

und die Suszeptibilität

$$\chi = \frac{\partial^2 g}{\partial H^2} = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial H}\right)^2 \cdot \frac{\partial^2 g}{\partial \bar{H}^2} + 2 \frac{\partial \bar{H}}{\partial H} \cdot \frac{\partial h}{\partial H} \cdot \frac{\partial^2 g}{\partial \bar{H} \partial h} + \left(\frac{\partial h}{\partial H}\right)^2 \cdot \frac{\partial^2 g}{\partial h^2} \quad (2.40)$$

Die Anteile $\partial g / \partial \bar{H}$ und $\partial g / \partial h$ ergeben die Exponenten der Magnetisierung für $H = 0$ ($\rightarrow \bar{H} = h = 0$) und $t b^{y_t} = 1$ sowie $\tilde{g} = 0$, da

$$\frac{\partial g}{\partial H} = b^{(-d+y_H)} \cdot \frac{\partial g}{\partial \bar{H} \cdot b^{y_H}} \quad (2.41)$$

und

$$\frac{\partial g(0,0,t,0)}{\partial \bar{H}} = t^{(d-y_H)/y_t} \cdot \frac{\partial g(0,0,t,0)}{\partial \bar{H} \cdot b^{y_H}} \quad (2.42)$$

$$\propto t^\beta \quad (2.43)$$

und analog

$$\frac{\partial g}{\partial h} = b^{(-d+y_h)} \cdot \frac{\partial g}{\partial h \cdot b^{y_h}} \quad (2.44)$$

und

$$\frac{\partial g(0,0,t,0)}{\partial h} = t^{(d-y_h)/y_t} \frac{\partial g(0,0,t,0)}{\partial h \cdot b^{y_h}} \quad (2.45)$$

$$\propto t^{\beta_1} \quad (2.46)$$

berechnet wird.

Es treten zwei Exponenten β und β_1 auf, die das kritische Verhalten der spontanen Magnetisierung beschreiben. Da y_H und y_h nicht identisch sind, ist $\beta \neq \beta_1$ und die Magnetisierung läßt sich nicht mehr als einfaches Potenzgesetz darstellen, wie das eingangs vorausgesetzt worden war. Die Magnetisierung m muß vielmehr als eine Linearkombination der beiden Temperaturterme angesetzt werden in der Form

$$m = m_0 t^{\beta} + m_1 t^{\beta_1} \quad (2.47)$$

Ganz analog dazu ergibt sich mit dem skizzierten Verfahren für die Suszeptibilität χ gleichfalls ein gebrochenes Potenzgesetz mit den Exponenten γ , γ_1 und γ_2 :

$$\chi = \chi_0 t^{-\gamma} + \chi_1 t^{\gamma_1} + \chi_2 t^{\gamma_2} \quad (2.48)$$

m_0 , m_1 , χ_0 , χ_1 und χ_2 sind konzentrationsabhängig.

Die Werte von $\beta = (d-y_H)\nu$, $\beta_1 = (d-y_h)\nu$, $\gamma = (2y_H-d)\nu$ und $\gamma_1 = (y_H-y_h-d)\nu$ sowie $\gamma_2 = (2y_h-d)\nu$ sind in Tab. IIb für die Fixpunkte III und IV aufgeführt.

c) Kritisches Verhalten und numerische Werte der kritischen Exponenten für den verdünnten Magneten

Für das experimentell zu erwartende kritische Verhalten einer Probe sind neben den Exponenten selbst die Amplituden m_0 und m_1 bzw. χ_0 , χ_1 und χ_2 wichtig. Die zum FP IV gehörenden Exponenten von m_0 und χ_0 sind, wie aus Tab. IIb ersichtlich, vollkommen mit denen des homogenen Systems (FP II) identisch. Für das homogene System gelten aber die reinen Potenzgesetze, d.h. die zusätzli-

chen Amplituden m_1 , χ_1 , χ_2 in Gl.n. (2.47) und (2.48) verschwinden stetig für $x \rightarrow 1$. Im Bereich $x_g < x < 1$ (FP IV), tragen diese Amplituden jedoch zu den Meßgrößen bei. Das experimentelle Ergebnis für ein amorphes System hängt in diesem Bereich nicht nur von der Größe der Exponenten der Terme mit den zusätzlichen Amplituden ab, sondern wesentlich auch von der Größe und der Konzentrationsabhängigkeit von m_1 , χ_1 , und χ_2 selbst. Sobald diese Terme einen merklichen Beitrag liefern, ändert sich das kritische Verhalten und das Experiment sollte, da sich die individuellen Amplituden und somit auch die entsprechenden Exponenten nicht messen lassen, Exponenten ergeben, die eine Mischung mit unbekannter Gewichtung der beteiligten Terme darstellen. Dies gilt für den gesamten Bereich $x_g < x < 1$ mit einem stetigen Übergang zu den reinen Potenzgesetzen des homogenen Magneten für $x \rightarrow 1$.

Eine qualitative Analyse der Amplituden gibt Aufschluß über das kritische Verhalten bei FP III ($x \rightarrow x_g$). Während wegen der abnehmenden Konzentration die Amplituden m_0 und χ_0 des "homogenen" Termes monoton mit x abnehmen, gewinnen m_1 , χ_1 und χ_2 zunehmend an Bedeutung, da sie ungefähr mit $x(1-x)$ ein Maximum durchlaufen. Außerdem gelten nach Tab. IIb für $x = x_g$ (FP III) andere Exponenten. Es handelt sich hier um einen "Crossover", das kritische Verhalten wird in der Nähe von FP III durch diesen bestimmt und nicht mehr von FP IV, wie bei den höheren Konzentrationen. Es hat ein (stetiger) Übergang von einer Art kritischen Verhaltens zu einer anderen stattgefunden.

Die kritischen Exponenten, die sich für FP III aus den zitierten Rechnungen ergeben, sind gleichfalls in Tab. IIb aufgeführt. In Ref. /9/ weist Sobotta jedoch auf einen anderen wichtigen Umstand hin, der sich aus seinen Rechnungen für den Konzentrationsbereich nahe der Perkulationsgrenze ergibt und der für die Interpretation der Ergebnisse Bedeutung hat. Für $x = x_g$, an der Perkulationsgrenze, muß nämlich für die Temperaturabhängigkeit ein weiteres Skalierungsfeld

$$u_2 \propto \tilde{g}^{(d-y_g/y_t)} \quad , \quad (2.49)$$

das an die Stelle von $\tilde{g}$ in der Homogenitätsrelation, Gl. (2.38)

tritt, berücksichtigt werden. Bei der Berechnung von m in Gl. (2.39) ff nimmt der Term $\partial g / \partial \bar{H}$ dann die Form

$$\frac{\partial g(0,0,0,\tilde{g})}{\partial \bar{H}} = u_2^{\hat{\beta}} \quad (2.50)$$

mit $\hat{\beta} = \hat{\beta}(\beta, y_t)$ an.

$\hat{\beta}$ und die entsprechenden anderen Exponenten sind die Fisher-renormalisierten Exponenten. Bei Konzentrationen, die nahe genug an der Perkulationsgrenze liegen, wo das Skalierungsfeld u_2 Bedeutung gewinnt, werden dann wieder gute Potenzgesetze mit den Fisher-renormalisierten Exponenten erwartet. Diese sind zum Vergleich für ein Ising-System, wie es in diesem Experiment untersucht wird, numerisch in Tab. IIb angegeben.

Die Fisher-renormalisierten Exponenten sind, wie die Übersicht ergibt, beträchtlich größer als die "gewöhnlichen" Exponenten für FP III. Wenn im Experiment beim Übergang $x \rightarrow x_g$ diese renormalisierten Exponenten gemessen werden, sollten die sich ergebenden Werte demnach auch größer sein als die des Konzentrationsbereiches $x_g < x < 1$ und die des homogenen Systems. Dies ist die Konzentrationsabhängigkeit der kritischen Exponenten, von der eingangs die Rede war.

Zusammenfassend läßt sich für den Verlauf der im Experiment gemessenen effektiven Exponenten β_{eff} und γ_{eff} mit der Änderung der Konzentration der magnetischen Momente ein monotoner Übergang von den Exponenten der reinen Potenzgesetze des homogenen Systems zu den Fisher-renormalisierten Exponenten in der Umgebung der Perkulationsgrenze x_g erwarten. Im Übergangsbereich liegen die sich ergebenden effektiven Exponenten zwischen diesen Grenzwerten. Ihre Größe wird durch die formale Zusammenfassung der Amplituden und der verschiedenen Exponenten der gebrochenen Potenzgesetze zu einem reinen Potenzgesetz bestimmt und kann in diesem Bereich quantitativ nicht angegeben werden.

3. Probenauswahl und Präparation

3.1 Auswahlkriterien

Als Probensubstanz für das Neutronenstreuexperiment wurde das System $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ gewählt, ein Antiferromagnet, bei dem das Cr^{3+} -Ion der magnetische Partner ist und Al^{3+} der nichtmagnetische. Die Auswahl der Probensubstanz unterlag einer Reihe von Bedingungen, die eine ideale Probe für die kritische Neutronenstreuung an verdünnten magnetischen Systemen charakterisieren. Die Wahl soll daher kurz diskutiert werden.

Die in Abschnitt (2.4) vorgestellte Theorie der kritischen Phänomene in verdünnten Magneten benutzt das Bild von lokalisierten und zufallsverteilten magnetischen Momenten, die ferromagnetisch ordnen. Reine Bandmagnete, wie sie unter den Übergangsmetallen und ihren Legierungen zu finden sind, wurden deshalb ausgeschlossen. In manchen für Neutronenstreuexperimente gut geeigneten Substanzen treten Effekte auf, die eine Untersuchung der magnetischen Phasenumwandlung behindern. Dies ist der Fall, wenn die Zahl nächster Nachbaratome N_{nn} zu einem magnetischen Atom groß sein muß ($N_{nn} \geq 8$) um die Ordnungsfähigkeit dieser Magnete zu erhalten. Der konzentrationsabhängige Effekt auf die kritischen Exponenten ist aber in der Nähe der Perkolationsgrenze am ausgeprägtesten, wo die Zahl der magnetischen nächsten Nachbarn klein ist ($N_{nn} \approx 2$). Materialien mit einem solchen Verhalten sind daher ungeeignet für das vorgesehene Experiment. Die häufig untersuchte Verdünnungsreihe $\text{Y}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})$ gehört z.B. dieser Stoffklasse an. Im Bereich der Seltenen Erden, die häufig gut lokalisierte Momente bilden, tritt außerdem die langreichweitige Rudermann-Kittel-Wechselwirkung in Erscheinung, die ebenso wie in anderen Materialien die schwächere Dipolwechselwirkung, Einfluß auf den Charakter der Phasenumwandlung und auf die kritischen Exponenten hat.

Experimentelle Randbedingungen schränken den Kreis der möglichen Probensubstanzen weiter ein: das Neutronenstreuexperiment verlangt große mittlere magnetische Momente μ pro Gitterplatz, da nach Gl. (4.5), Abschnitt (4.1), die Intensität der magnetisch

gestreuten Neutronen $I \propto \mu^2$ ist. Atome, die wie das Europium in der gut bekannten Mischreihe $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}$ oder das Gadolinium in Gd_{1-x}Y stark neutronenabsorbierend wirken, scheiden ebenso aus, wie aus Kostengründen ihre wenigerabsorbierenden Isotopen. Weiterhin müssen die auftretenden Ordnungstemperaturen in einem experimentell gut zugänglichen Temperaturbereich liegen ($10 \text{ K} < T_c < 500 \text{ K}$). Da die Probe eine homogene, aber strukturell ungeordnete Mischung von zwei oder mehreren Partnern sein soll, muß das Phasendiagramm der beteiligten Partner für den zu untersuchenden Mischungs- und Temperaturbereich lückenlose Mischbarkeit nachweisen und es darf kein weiterer Phasenübergang auftreten.

3.2 Probeneigenschaften und Präparation

3.2.1 Phasendiagramm

Die Kationen von Cr_2O_3 und einigen anderen Sesquioxiden Me_2O_3 (Me: Metall) gehören zu den Übergangselementen der ersten großen Periode des Periodensystems der Elemente ($22 \leq Z \leq 30$; $Z = \text{Ordnungszahl}$) und besitzen infolge ihrer nicht aufgefüllten 3d-Schale ein resultierendes magnetisches Moment. Dies ist die Ursache für den Ferro- und Antiferromagnetismus ihrer Verbindungen.

Das Phasendiagramm der Mischungsreihe $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$, in der bei Zunahme der Konzentration der diamagnetischen Al^{3+} -Ionen eine Verdünnung der magnetischen Cr^{3+} -Ionen stattfindet, wurde von Scharenberg /19/ als Teil des sehr komplexen Phasendiagramms für das ternäre System Fe_2O_3 - Al_2O_3 - Cr_2O_3 mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten aufgestellt. Dieses Phasendiagramm ist in Abb. 2 vereinfacht wiedergegeben. Die Mischungslücke in der Reihe $(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ und die hohe Ordnungstemperatur des Fe_2O_3 von 968 K erklären, warum das gut für die Neutronenstreuung geeignete Fe_2O_3 , ebenfalls ein Antiferromagnet, für dieses Experiment ungeeignet ist. Für die Reihe $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ existiert diese Lücke nicht und die Ordnungstemperaturen variieren kontinuierlich von ca. 307 K für das reine Cr_2O_3 bis 0 K an der Perkolationsgrenze für $x=0.24$. Für geringere Konzentrationen der Cr^{3+} -Ionen tritt keine magnetische Ordnung mehr auf.

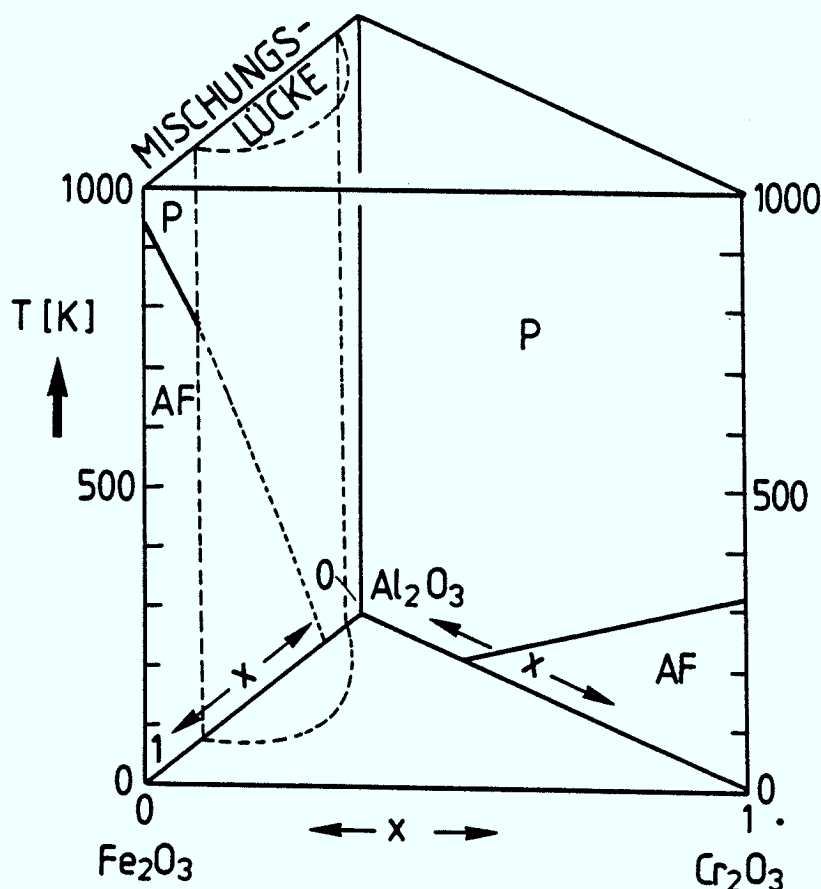


Abb. 2: Phasendiagramm Cr_2O_3 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 , vereinfacht dargestellt nach Scharenberg /19/. P = paramagnetisch, AF = antiferromagnetisch

3.2.2 Gitterstruktur und magnetische Struktur

Die Kristalle von α - Cr_2O_3 und von α - Al_2O_3 besitzen wie die der anderen Sesquioxide die rhomboedrische Gitterstruktur des Korund (Al_2O_3) mit den Symmetrieeigenschaften der Raumgruppe $R\bar{3}c$ (siehe Abb. 3a). In der hexagonalen Darstellung, Abb. 3b, besteht diese Kristallstruktur abwechselnd aus Kationen- und Sauerstoffschichten in den hexagonalen Basisebenen. Die Kationen liegen dabei entweder oberhalb (Ebenen A_1 , B_1) oder unterhalb der betreffenden Ebenen (A_2 , B_2). Die Struktur gehört damit dem Typ $D5_1$ an /20/.

Trotz der zueinander isomorphen Gitterstrukturen zeigen die Sesquioxide unterschiedliches magnetisches Verhalten und bilden z.T.

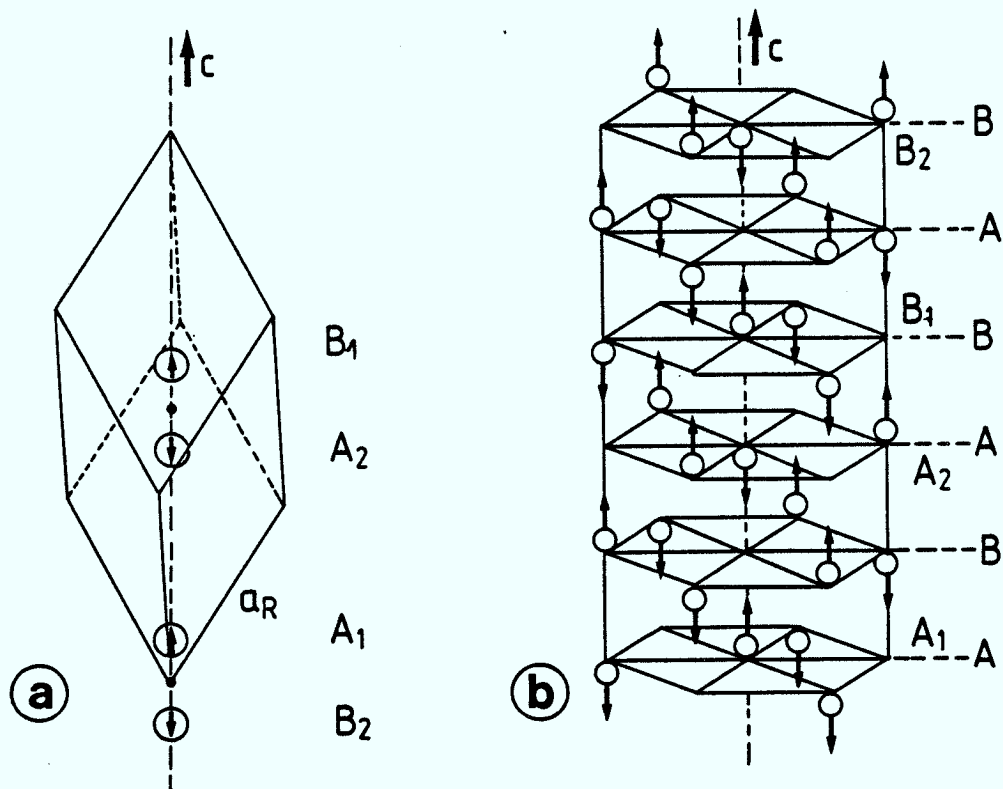


Abb. 3: Kristallstruktur und magnetische Struktur von Cr_2O_3
a) Rhomboedrische Elementarzelle. b) Hexagonale Struktur im magnetisch geordneten Zustand. Nur die Kationen sind dargestellt.

komplizierte magnetische Strukturen, die erst durch Neutronenbeugungsexperimente aufgeklärt werden konnten. Der Antiferromagnetismus des Cr_2O_3 , der durch Anomalien im Temperaturgang der magnetischen Suszeptibilität und anderer physikalischer Parameter /21,22/ vermutet worden war, wurde durch das Neutronenexperiment von Brockhouse /23/ nachgewiesen, dessen Ergebnis die in Abb. 3b dargestellte antiferromagnetische Struktur war. Aus Suszeptibilitätsmessungen an einem orientierten Cr_2O_3 -Einkristall /24/ ergibt sich, daß die magnetischen Momente der Cr^{3+} -Ionen parallel bzw. antiparallel zur Richtung der c-Achse des hexagonalen Gitters eingestellt sind. Entlang der c-Achse ergibt sich somit die Spinfolge $A_1(+), A_2(-), B_1(+), B_2(-)$ (siehe Abb. 3a, b). Diese Struktur bleibt für alle Temperaturen unterhalb der Ordnungstemperatur T_N erhalten, die wegen des Antiferromagnetismus als Néeltemperatur bezeichnet wird und der Curietemperatur des Ferromagneten entspricht.

Die Ursache dafür liegt in der ungewöhnlich großen magnetischen Anisotropiekonstanten $K(T) \approx 10^8 \dots 10^{10} \text{ erg/cm}^3$ dieses Systems, die von Mc Guire et al. /24/ gemessen wurde. Die Anisotropieenergie pro einzelmem magnetischen Ion liegt mit ca. 1 meV bei den größten auftretenden Temperaturen praktisch im Bereich der thermischen Energie $kT \approx 20 \text{ meV}$. Wegen dieser starken Anisotropie ergibt sich die strenge Ausrichtung der magnetischen Ionen entlang der c-Achse des hexagonalen Kristalls, die durch den Temperatureinfluß nicht gestört werden kann. Der Antiferromagnet Cr_2O_3 stellt somit ein nahezu ideales Ising-System dar ($n=1$, $d=3$, s. Abschn. (2.4) und (2.2)).

Für andere magnetische Systeme mit komplizierterem magnetischen Verhalten, die als Meßsubstanz in Frage kommen könnten, gilt dies nicht. So liegen z.B. im Fe_2O_3 die Spins parallel zu den hexagonalen Basisebenen und orientieren sich erst unterhalb 249 K in die Richtung parallel zur c-Achse um /25/. Aus diesem Grunde ist Fe_2O_3 ein für dieses Experiment ungeeignetes System.

In Tab. III sind die kristallographischen Daten der bei dem Neutronenstreuexperiment verwendeten Proben $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ sowie von Al_2O_3 zusammengestellt. Die Werte für $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, den Endgliedern der Mischreihe, sind der Literatur entnommen /26/. Die Gitterparameter der übrigen Proben wurden durch Auswertung von Röntgendiagrammen gewonnen, die im Kristalllabor des Instituts für Festkörperforschung an den fertig präparierten Proben gemessen wurden. Einzelheiten dazu folgen in Abschnitt (3.2.4), wo über die Eigenschaften der fertigen Proben berichtet wird. - Die angegebenen Néel-Temperaturen sind ein Ergebnis des Neutronenstreuexperiments.

x	a [Å]	c [Å]	a _R [Å]	T _N [K]
0	4.7591±0.0004	12.9894±0.003	5.1284±0.001	0
0.28	4.8198±0.002	13.156 ±0.01	5.194 ±0.004	13.815±0.01
0.30	4.8208±0.002	13.173 ±0.02	5.199 ±0.007	19.693±0.01
0.33	4.8213±0.01	13.197 ±0.02	5.206 ±0.008	30.56 ±0.04
0.80	4.9207±0.001	13.476 ±0.01	5.315 ±0.004	250.29 ±0.1
1.0	4.9607±0.002	13.599 ±0.01	5.362 ±0.004	305.48 ±0.2

Tab. III Gitterparameter und Ordnungstemperaturen

3.2.3 Probenpräparation

Da wegen der hohen Schmelztemperaturen von α -Al₂O₃ und α -Cr₂O₃ von 2288 K bzw. 2263 K*, die bei der Probenpräparation nicht zur Verfügung standen, keine Einkristalle von der Probensubstanz gezogen werden konnten, wurde für das Neutronenstreuexperiment eine Reihe von Pulverproben mit unterschiedlichen Cr₂O₃-Konzentrationen hergestellt. Dabei kam es darauf an, in den Proben eine möglichst ideale Zufallsverteilung der paramagnetischen Cr³⁺- und der diamagnetischen Al³⁺-Ionen zu realisieren, die in dem in Abschnitt 2 beschriebenen Modell der verdünnten Magnete vorausgesetzt wird. Es darf daher weder Kationenordnung auftreten (regelmäßige Verteilung der Kationen einer Sorte im Kationengitter), noch dürfen vom statistischen Gleichgewicht abweichende lokale Anhäufungen der einen oder anderen Kationenart vorkommen (z.B. Clusterbildung), was zu nicht mehr tolerierbaren Konzentrationsgradienten innerhalb einer Probe führen könnte und, bei der angenommenen Konzentrationsabhängigkeit der kritischen Exponen-

*) Angaben nach "Handbook of Chemistry and Physics", 60. Ausg.
1979/80

ten, die Aussagefähigkeit der gemessenen Exponenten einschränken würde. Zur Kontrolle, daß die genannten Voraussetzungen bei den fertigen Proben erfüllt waren, wurden an ihnen Röntgen-Pulverdiagramme gemessen, die darüber Aufschluß geben und bei Abweichungen von der beschriebenen Idealstruktur charakteristische Veränderungen in den Interferenzen aufweisen würden. Über die Ergebnisse wird im Anschluß an die Probenpräparation berichtet.

Bei der Präparation der Pulverproben kam ein Preß-Sinterverfahren zur Anwendung, bei dem von den reinen Oxiden ausgegangen wurde. Als Ausgangsmaterial wurden die handelsüblichen Substanzen Al_2O_3 (99.9999% Reinheit) der Universal Matthey Products GmbH und Cr_2O_3 (99.999%) der Firma Atomenergic Chemetals verwendet. Diese Methode wurde anderen vorgezogen, die z.T. naßchemische Prozesse unter Benutzung von verschiedenen Lösungsmitteln verwenden, welche mit magnetischen Ionen verunreinigt sein können. In der Literatur wird über diese Methode des Zusammensinterns hochgeglühter, chemisch äußerst reaktionsträger Oxide mehrfach erfolgreich berichtet /27,28,29/. Die notwendigen Sintertemperaturen wurden durch eine einfache Abschätzung ermittelt, die hier nach Scharenberg /19/ zitiert ist: die niedrigste Sintertemperatur T_s , bei der eine merkliche Sinterung einsetzt, wird durch die Schmelztemperaturen der beteiligten Substanzen und den Bindungscharakter der in ihnen enthaltenen Moleküle bestimmt. Es gilt (Tamann-Regel):

$$\begin{aligned} T_s \text{ [K]} &\approx 0.9 \cdot T_{\text{schmelz}} && \text{für unpolare Bindung} \\ T_s &\approx 0.56 \cdot T_{\text{schmelz}} && \text{für Ionenbindung} \\ T_s &\approx 0.3 \cdot T_{\text{schmelz}} && \text{für metallische Bindung} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Der Charakter der Bindung kann bei Al_2O_3 und Cr_2O_3 jeweils zu etwa 67% als polar und zu 33% als unpolar angenommen werden. Für Proben mit etwa 24% Cr_2O_3 -Gehalt - der unteren Grenze für die Cr_2O_3 -Konzentration - ergibt sich daraus die maximal notwendige Mindest-Sintertemperatur von 1277°C. Diese Temperaturen konnten in einem Bridgman-Ofen des Instituts für Festkörperforschung der KFA im Dauerbetrieb gerade erreicht werden.

Da der Sinterungsprozeß im wesentlichen bewirkt, daß sich die Berührungsflächen benachbarter Körner vergrößern und das Volumen der Poren und Zwischenräume reduziert wird, ist das Sintern eine notwendige Voraussetzung für eine ausreichende Mischkristallbildung. Gleichzeitig ist die Möglichkeit, Mischkristalle durch Sinterung zu präparieren, durch die Diffusionseigenschaften der beteiligten Stoffe beschränkt. Will man beim Zusammensintern von Körnern der verschiedenen Oxide die geforderten guten Mischkristalle erhalten, so müssen die Kationen aus den Al_2O_3 - und Cr_2O_3 -Körnern in ausreichend kurzen Zeiten genügend lange Diffusionswege zurücklegen, damit benachbarte Körner einander durchdringen können. Mit der Diffusionskonstanten

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad Q = \text{Aktivierungsenergie} \quad (3.2)$$

ergibt sich nach dem Diffusionsgesetz der mittlere Weg $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$, den ein diffundierendes Teilchen in der Zeit t bei der Temperatur T zurücklegt zu

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2 \cdot D t} \quad (3.3)$$

Aus Gl. (3.3) läßt sich leicht die notwendige Zeit t_D ermitteln, die bei einer Sintertemperatur T_S benötigt wird, um ausreichende Diffusionswege zu erzielen und damit eine gute Mischkristallbildung zu erreichen.

Die diffundierenden Teilchen sind in diesem Falle die Ionen Al^{3+} (im Cr_2O_3) und Cr^{3+} (im Al_2O_3). Die Diffusionskonstanten dafür sind nicht bekannt. Die Kenntnis der Selbstdiffusionskonstanten der Kationen in den reinen Polykristallen erlaubt jedoch eine Abschätzung von t_D . Die Al^{3+} -Ionen weisen mit $D=10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (extrapolierter Wert bei $T = 1450^\circ\text{C}$, nach Paladino et al. /30/) gegenüber den Cr^{3+} -Ionen mit $D=2.5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (nach Hagel et al. /31/, ebenfalls $T = 1450^\circ\text{C}$) eine wesentlich schwächere Selbstdiffusion auf. Nach Gl. (3.3) berechnen sich Selbstdiffusionswege von $210 \text{ } \mu\text{/Tag}$ (Cr^{3+}) bzw. $4.1 \text{ } \mu\text{/Tag}$ (Al^{3+}).

Man kann für den Diffusionsprozeß bei der Sinterung einen Wert von ca. $4 \text{ } \mu\text{/Tag}$ als untere Grenze für die auftretenden Diffu-

sionswege annehmen. Nimmt man an, daß die Diffusion von Al^{3+} in Cr_2O_3 schneller, die von Cr^{3+} in Al_2O_3 aber langsamer als die Selbstdiffusion verläuft, dann ist ein mit den Massenanteilen der Rohsubstanzen gewichteter Mittelwert zwischen den beiden Grenzwerten wahrscheinlich. Anfänglich unvollständige Sinterung kann jedoch den Diffusionsprozeß behindern. Die kristallinen Körner des aufbereiteten Rohmaterials sollten daher im Mittel einen Durchmesser von 10-15 μ nicht überschreiten, wenn man sicher sein will, bei einer Sintertemperatur von $T_s = 1450^\circ\text{C}$ innerhalb von 4-6 Tagen gute Mischkristalle zu erhalten. Diese Bedingungen wurden bei der nachfolgend beschriebenen Probenpräparation eingehalten. Die daran anschließende Analyse der fertigen Proben mit Hilfe von Röntgenbeugungsdiagrammen zeigt die Richtigkeit dieser Überlegungen.

Zur Herstellung der Proben wurden zunächst die der Probenzusammensetzung entsprechenden Mengen der Ausgangssubstanzen Al_2O_3 und Cr_2O_3 in einem Mörser gemischt und gemeinsam zu feinstem Pulver vermahlen. Die Kontrolle von Stichproben dieses Pulvers unter dem Mikroskop ergab Korngrößen von 10-50 μ mit einem hohen Anteil an feineren Körnern $< 20 \mu$. Der starke Farbkontrast der beiden sehr intensiv weiß bzw. grün gefärbten Stoffe erlaubte gleichzeitig bereits eine erste Überprüfung der Gleichmäßigkeit der Durchmischung. Mittels einer eigens hierfür gefertigten Preßform und einer hydraulischen Presse wurden aus diesem Pulver unter 20 kbar Druck zylindrische Rohlinge von 25 mm $\varnothing$ und ca. 30-40 mm Länge gepreßt. Diese Preßkörper wurden anschließend in einem Hochtemperatur-Bridgeman-Ofen bei 1450°C in der Luft-Atmosphäre ca. 4 Tage lang getempert. Um eine saubere Mischkristallbildung zu begünstigen, wurden die Sinterkörper danach wieder zerkleinert und im Mörser nochmals pulverisiert. Das ursprüngliche Verfahren zur Erzeugung der Rohlinge für das Sintern wurde wiederholt und diese dann erneut 3-4 Tage gesintert. Die fertigen Proben hatten danach alle eine Sinterzeit von mindestens 7 Tagen aufzuweisen, was nach der vorangegangenen Abschätzung auch im ungünstigsten Falle gerade ausreichen sollte, um gute Mischkristalle zu erhalten. Es wurden 5 Proben mit den Cr-Konzentrationen $x = 0.28, 0.30, 0.33, 0.80$ und 1.0 präpariert.

3.2.4 Charakterisierung der Proben

Die im Hinblick auf das folgende Experiment wichtigste Eigenschaft der Proben ist die Qualität der Mischkristallbildung im Sinne von Abschn. (3.2.3). Die Mischkristallbildung läßt sich am ehesten dadurch überprüfen, daß man an den fertigen Proben, die im Sinne der Kristallographie Pulverproben sind und aus Mischkristall-Kristalliten bestehen, Röntgendiagramme aufnimmt und die Gitterparameter bestimmt.

Solche Röntgenmessungen wurden mit einem Röntgen-Pulverdiffraktometer des Instituts für Festkörperforschung an allen Proben vorgenommen. Es wurde Kupfer- K_{α} -Strahlung der Wellenlänge $\lambda_{\alpha 1} = 1.540562 \text{ \AA}$ mit einer Beimischung der Wellenlänge $\lambda_{\alpha 2} = 1.544390 \text{ \AA}$ benutzt /26/. Anhand der Abb. 4, die als Beispiel die an der Probe $(\text{Cr}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_2\text{O}_3$ gemessenen Reflexe bei den Bragg-Winkeln 2θ zeigt, lassen sich einige Qualitätsmerkmale dieser Proben aufzeigen. Das Diagramm enthält 8 scharfe Reflexe, die alle von den gewünschten Mischkristallen stammen und zur Bestimmung der Gitterparameter herangezogen werden können. Die Schärfe der Reflexe wird durch die Auflösung der Apparatur bestimmt (s.u.), d.h. die Kohärenzbereiche sind für die Röntgenbeugungsexperimente ausreichend groß.

Fluoreszenzstrahlung der verwendeten Röntgenstrahlung am Cr^{3+} ist für einen Teil des Untergrundes verantwortlich und macht sich bei den Proben mit höherer Cr^{3+} -Konzentration stärker bemerkbar. Bei den höher indizierten Reflexen tritt der durch die $K_{\alpha 2}$ -Strahlung hervorgerufene Seitenreflex neben dem Hauptreflex hervor.

Enthielte die Probe Anteile der reinen Substanzen, die nur einen geringen Prozentsatz der gesamten Probe auszumachen brauchten, müßten wegen der verschiedenen Gitterparameter neben den Reflexen der Mischkristalle zusätzliche Reflexe der reinen Kristalle auftreten. In Abb. 4 sind in der Nähe der zwei Reflexe (012) und (300), in Abb. 6 zu dem (116)-Reflex die jeweiligen Bragg-Winkel markiert, bei denen die entsprechenden Reflexe der reinen Substanzen auftreten müßten. Da diese Reflexe bei keiner

Probe auch nur andeutungsweise auftreten, kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß eine Probe Cr_2O_3 - oder Al_2O_3 -Körner enthält. Überstrukturreflexe, die auf eine Kationenordnung hinweisen würden, sind ebenfalls nicht erkennbar.

Die Gitterparameter von Mischkristallen sind konzentrationsabhängig und variieren im Allgemeinen als Folge der Vegard'schen Regel linear zwischen den Endwerten der Mischreihe. Um dies für die präparierten Proben zu überprüfen, wurden für alle Proben aus den 8 auswertbaren Reflexen die Gitterparameter bestimmt. Mit den aus der Kristallographie bekannten Beziehungen für hexagonale und rhomboedrische Kristallgitter /32/ wurden aus den Netzebenenabständen, die aus den Bragg-Winkeln der Reflexe bestimmt wurden, die hexagonalen Gitterkonstanten a und c sowie die rhomboedrische Gitterkonstante a_R ermittelt. Das Verfahren liefert Mittelwerte, die in Tab. III mit ihren Standardabweichungen als Meßfehler aufgeführt sind. Die Ergebnisse sind in Abb. 5 zusammen mit anderen experimentellen Resultaten /19/ dargestellt und stimmen exakt mit diesen und dem eingezeichneten linearen Verlauf überein.

Abb. 6 ist das Bild eines Reflexes hoher Intensität in Einzeldarstellung, gezeigt für den (116)-Reflex der Probe $(\text{Cr}_{0.33}\text{Al}_{0.67})_2\text{O}_3$. Aus der gemessenen relativen Auflösung $\Delta 2\theta/2\theta = \pm 1 \cdot 10^{-3}$ des Bragg-Winkels, die ausreicht, um die von dem $K_{\alpha 1}$ - bzw. $K_{\alpha 2}$ -Anteil der Röntgenstrahlung ($\Delta\lambda/\lambda = 2.5 \cdot 10^{-3}$) erzeugten Intensitäten deutlich separiert erscheinen zu lassen, läßt sich auf mögliche Konzentrationsschwankungen innerhalb der Probe schließen. Da wegen der Konzentrationsabhängigkeit der Gitterparameter schon geringe Konzentrationsgradienten in der Probe Schwankungen der Gitterkonstanten und somit der Bragg-Winkel der Reflexionen zur Folge hätten, läßt sich aus der Reflexbreite eine obere Grenze für das Maß der Konzentrationsschwankungen abschätzen. Diese wiederum haben wegen der starken Temperaturabhängigkeit der magnetischen Ordnungstemperatur T_N (s. Tab. III und Abb. 17, Abschn. 4.4) eine Unschärfe der reduzierten Temperatur $t = (T_N - T)/T_N$ zur Folge. Diese Abschätzung führt auf Konzentrations-Fluktuationen $< 1 \%$ für alle Proben, woraus eine Temperaturunschärfe von höchstens $\Delta t < 0.1$ folgt.

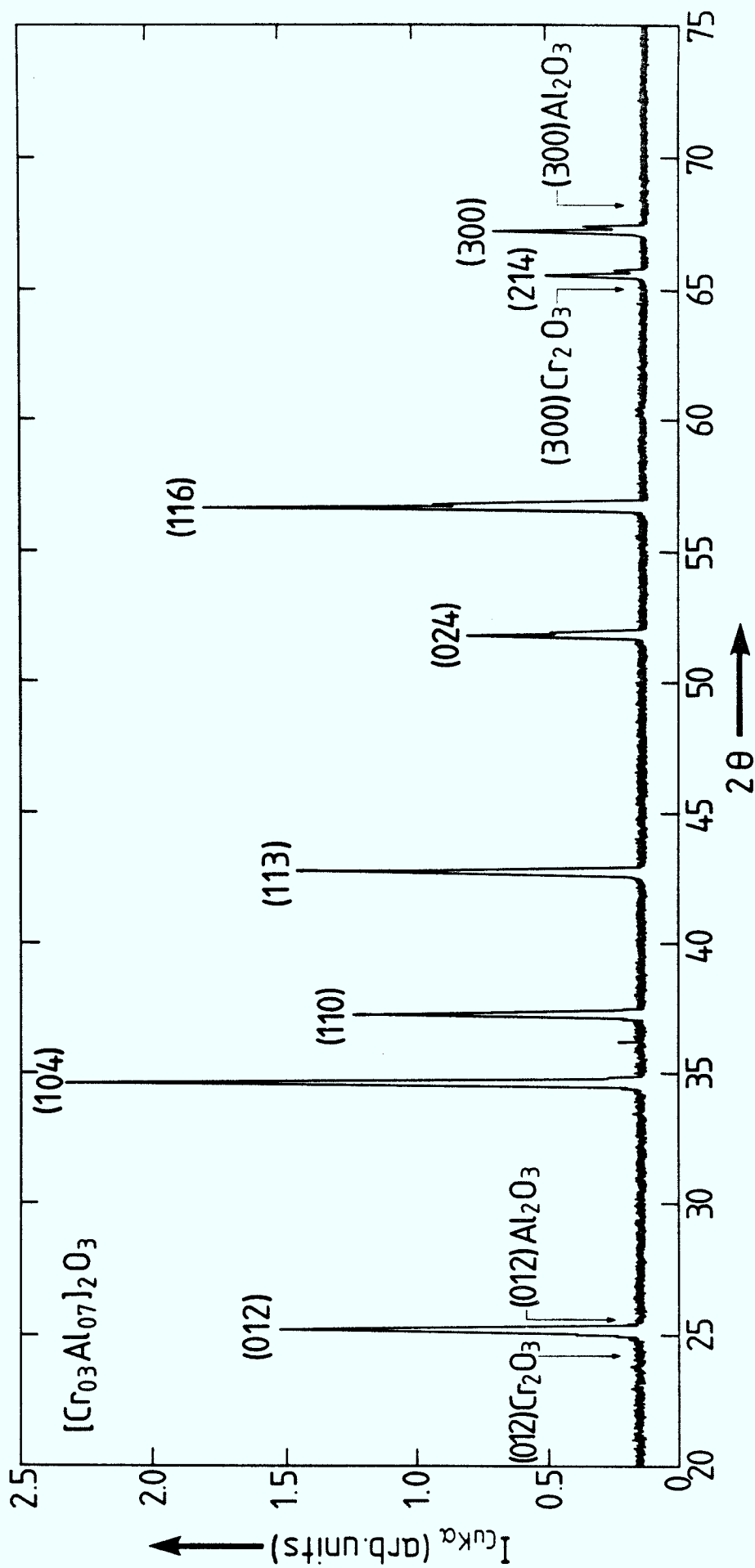


Abb. 4: Röntgenbeugungsdiagramm der Probe $x = 0.30$

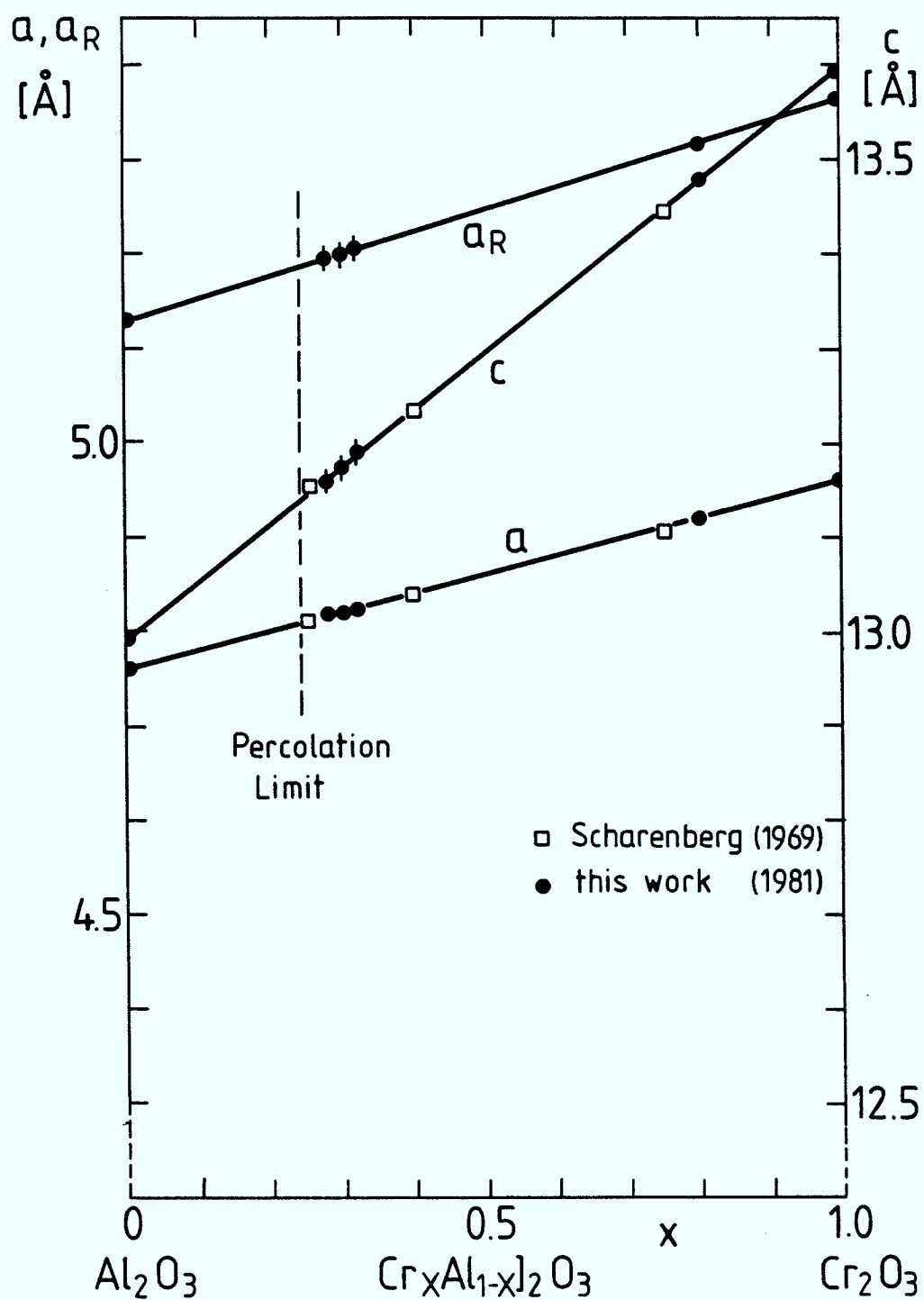


Abb. 5: Konzentrationsabhängigkeit der rhomboedrischen und hexagonalen Gitterparameter der Verdünnungsreihe $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$

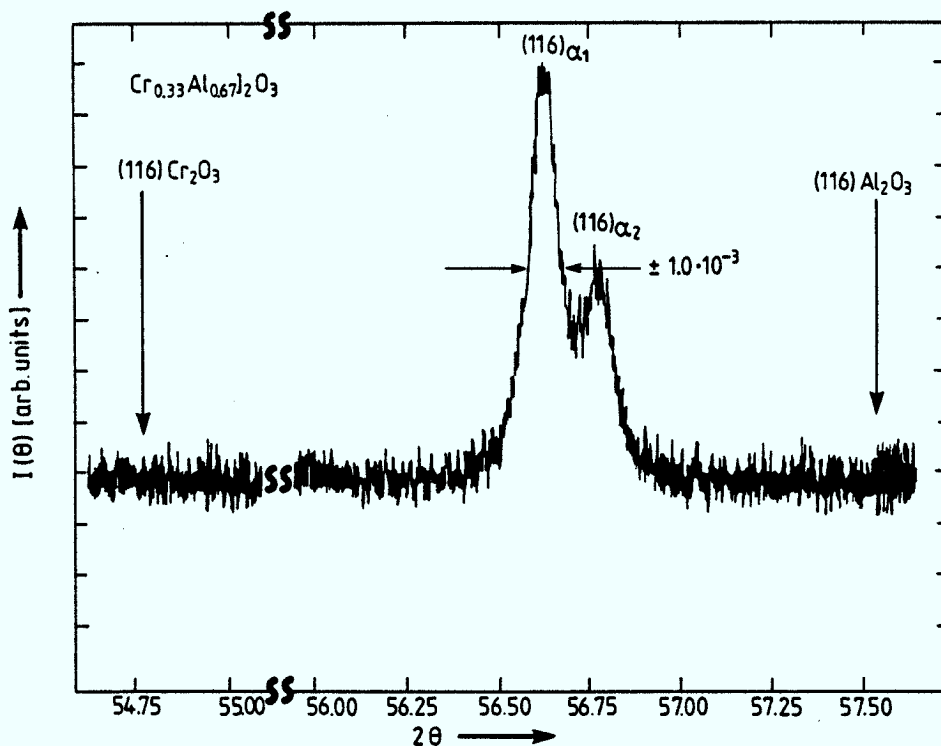


Abb. 6: (116)-Röntgenreflex der Pulverprobe $(Cr_{0.33}Al_{0.67})_2O_3$

Dies stellt für ein Experiment zur Messung kritischer Größen die Mindestanforderung dar. Daß hier die instrumentelle Auflösung und andere kristallographische Eigenschaften für die gemessene Auflösung bestimmend waren, blieb jedoch für diese Abschätzung unberücksichtigt. Daher ist $\Delta t = 0.1$ im ungünstigsten Falle das Maximum der möglichen Verschmierung in t .

Aus den Röntgenbeugungsdiagrammen ergibt sich keinerlei Hinweis darauf, daß die gemessene Reflexbreite durch Konzentrationschwankungen beeinflusst wurde. Es wird daher erwartet, daß die Proben in Wahrheit ein wesentlich homogeneres Konzentrationsprofil und damit eine geringere Unschärfe Δt der reduzierten Temperatur t aufweisen, als sich nach dieser Abschätzung angeben läßt.

4. Das Neutronenstreuexperiment

4.1 Neutronenstreuung an magnetischen Kristallen

Die Streuung von Neutronen thermischer und subthermischer Energien in Materie wird durch zwei Wechselwirkungsprozesse bewirkt. Neben die Wechselwirkung zwischen den Atomkernen des streuenden Materials und den Neutronen (Kernstreuung) tritt dabei die magnetische Wechselwirkung des magnetischen Momentes der Neutronen von der Größe $\mu_n = -1.91\mu_B$ ($\mu_B = 1$ Bohrsches Magneton) mit den atomaren magnetischen Momenten, den Bahn- oder Spinmomenten der ungepaarten Hüllenelektronen (magnetische Streuung). Das Kernspinmoment ($\approx 10^{-3}\mu_B$) spielt wegen seiner geringen Größe keine Rolle.

Ähnlich wie bei der Röntgenstreuung führt die kohärente Neutronenstreuung an einem Kristall zu einem Beugungsbild mit den durch die Gitterstruktur hervorgerufenen Interferenzen (hkl) bei den Bragg'schen Winkeln $2\theta_{hkl}$ (h, k, l = Millersche Indizes der reflektierenden Netzebenen d_{hkl}). Neutronenbeugungsinterferenzen können sowohl Anteile von der Kernstreuung als auch von der magnetischen Streuung enthalten. Abb. 7 und 8 (S. 48f) zeigen die Bilder solcher Interferenzen von den Proben $(Cr_{0.28}Al_{0.72})_2O_3$ und Cr_2O_3 , die bei diesem Experiment gemessen wurden.

Nach der von Halpern und Johnson 1939 erarbeiteten Theorie der magnetischen Neutronenstreuung (/33/ zitiert nach Bacon /34/) läßt sich die Intensität eines Reflexes (hkl) für unpolarisierte Neutronen durch die Beziehung

$$I(hkl) = K \cdot A \frac{(jF_k^2(hkl) + jF_m^2(hkl))}{L} e^{-2W(hkl)} \quad (4.1)$$

angeben. Die Strukturaktoren $F_m^2(hkl)$ und $F_k^2(hkl)$ der magnetischen Streuung und der Kernstreuung enthalten die charakteristischen Eigenschaften des Streuprozesses und die Anordnung der Atome in der Elementarzelle und bestimmen wesentlich die Intensität des Reflexes. Sie sind gegeben durch

$$|F_k(hkl)| = \left| \sum_{j \in EZ} b_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \right| \quad (4.2a)$$

$$|F_m(hkl)| = \left| \langle q \rangle \sum_{j \in EZ} \pm p_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \right| \quad (4.2b)$$

(EZ = Elementarzelle)

Da die Kernstreuulängen b_j der Atomkerne und die magnetischen Streulängen p_j von der gleichen Größenordnung sind, treten Kernstreuung und magnetische Streuung gleichzeitig mit vergleichbarer Intensität auf. Gl. (4.1) berücksichtigt, daß bei der Streuung von unpolarisierten Neutronen Interferenzen zwischen der magnetischen Streuwelle mit der Amplitude p_j und der am Kern gestreuten Welle mit der Amplitude b_j nicht auftreten. Daher summieren sich die durch den jeweiligen Strukturfaktor gegebenen Intensitäten in Gl. (4.1). Der Multiplizitätsfaktor j berücksichtigt, daß mehrere Reflexe unter demselben Bragg-Winkel auftreten können. $L = \sin\theta \cdot \sin 2\theta$ ist der aus Gründen der Probengeometrie eingeführte Lorentz-Faktor für eine zylindrische Pulverprobe. Die thermische Bewegung der Atome führt mit dem Debye-Waller-Faktor e^{-2W} zu einer Reduktion der Intensität. A und K sind der Absorptions- und Extinktionsfaktor der Probe und eine apparative Konstante.

In den Strukturamplituden F_k und F_m , Gln. (4.2a) und (4.2b) sind die Kernstreuamplituden b_j eine charakteristische Eigenschaft der Atomkerne. Die magnetische Streulänge p_j ist durch

$$p_j(Q) = \frac{e^2 \cdot \gamma}{2mc^2} \cdot \mu_j \cdot f(Q) \quad (4.3)$$

gegeben. Es bedeuten weiterhin in den Gln. (4.2a), (4.2b) und (4.3):

x_j, y_j, z_j	Ortskomponenten des j -ten Atoms in der Elementarzelle
h, k, l	die Millerschen Indizes
$\langle q \rangle$	Mittelwert vom Betrag des magnetischen Wechselwirkungsvektors $\underline{q}$

e, m	elektrische Ladung und Masse des Elektrons
c	Lichtgeschwindigkeit
γ	gyromagnetisches Moment des Neutrons
μ_j	effektives magnetisches Moment der streuenden Atome bei der Temperatur T
$f(Q)$	magnetischer Formfaktor
Q	Impulsübertrag $\underline{k} - \underline{k}_0$ der Neutronen bei der Streuung

In Pulver-Mischkristallen treffen die Neutronen mit dem Impuls $\underline{k}_0$ auf Kristallite, die in allen Richtungen des Raumes orientiert sind. Der magnetische Wechselwirkungsvektor $\underline{q}$, durch den die Richtungsabhängigkeit der magnetischen Wechselwirkung berücksichtigt wird, muß daher, wie in Gl. (4.2b) geschehen, durch seinen Mittelwert $\langle q \rangle$ ersetzt werden. Die Mittelung erfolgt sowohl über alle möglichen Orientierungen der kristallinen Bereiche wie auch über alle j äquivalenten Netzebenen eines Reflexes. Es gilt nach Shirane /35/ für das rhomboedrische Gitter und für Kollinearität der Spinanordnung:

$$q = 1 - \{ (n-r) \cdot (1 - \cos \alpha^*) \sin^2 \varphi + (n+2r) \cdot (1 + \cos \alpha^*) \cos^2 \varphi \} \cdot \frac{1}{3} a_R^{*2} \cdot d_{hkl}^2 \quad (4.4)$$

mit: $n = h^2 + k^2 + l^2$; $r = hk + kl + lh$
 a_R^* und α^* sind die reziproken Größen des rhomboedrischen Gittervektors a_R und des Winkels α zwischen den rhomboedrischen Achsen.

4.1.1 Ordnungsparameter und magnetische Streuung

Die Intensität der magnetischen Streuung wird nach Gln. (4.1)-(4.3) im wesentlichen durch das effektive magnetische Moment μ_j pro Gitterplatz bestimmt. Da die Magnetisierung $M = (1/V) \sum_{j \in N} \mu_j$ (N = Zahl der Plätze, die mit magnetischen Atomen besetzt sind) temperaturabhängig ist, ist es auch μ_j . Für eine Reflexion (hkl) gilt in einem System mit identischen magnetischen Momenten ($p_j = p$; $\mu_j = \mu$)

$$I_m(hkl) \propto F_m^2 \propto p^2 \propto M^2 \quad (4.5)$$

Der magnetische Bragg-Reflex verschwindet mit der Magnetisierung bei zunehmender Temperatur, $T \rightarrow T_N$. Es folgt

$$M(T) \propto \sqrt{I_m(hkl)} \quad (4.6)$$

Aus der Intensität der magnetischen Streuung eines beliebigen magnetischen Bragg-Reflexes (hkl) läßt sich damit die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters bestimmen. Alle anderen Größen der Gln. (4.1)-(4.3) sind Konstanten, lediglich der Formfaktor $f(Q)$ nimmt monoton ab mit wachsendem Q . Für die experimentelle Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters mit der magnetischen Neutronenstreuung kommen daher aus Intensitätsgründen nur die Reflexe mit den geringsten vorkommenden Impulsüberträgen Q in Frage, für die $f(Q) \gtrsim 0.5$ ist.

4.1.2 Magnetische Streuung am Antiferromagneten

Gl. (4.5) gilt für einen Ferromagneten, bei dem Teilchen mit magnetischen Momenten gleicher Größe und gleicher Richtung vorliegen. Bei einem Antiferromagneten, wie Cr_2O_3 , existieren dagegen statt des einen, mit dem Kristallgitter identischen magnetischen Gitters zwei verschiedene Untergitter, deren magnetische Momente die gleiche Größe, jedoch entgegengesetzte Richtung zueinander aufweisen. Dies macht sich in Gl. (4.3) durch einen Vorzeichenwechsel in der magnetischen Streulänge bemerkbar: $p_1 = -p_2$. Wegen der quadratischen Abhängigkeit der magnetischen Streuintensität von der Streulänge folgt

$$I_{\text{afm}}(hkl) \propto F_{\text{afm}}^2(hkl) \propto |p|^2 \propto M^2 \quad (4.7)$$

was mit Gl. (4.5) identisch ist, wenn man unter M die Summe der Beträge der Untergittermagnetisierungen versteht. Mit der magnetischen Neutronenstreuung wird also direkt die Untergittermagnetisierung des Antiferromagneten gemessen.

Die Einheitszelle des magnetischen Gitters im Antiferromagneten ist in der Regel doppelt so groß wie die des Kristallgitters. Die magnetischen Reflexe sind daher Überstruktureflexe und tre-

ten zusätzlich zu den Kernstreuereflexen des Gitters auf. Im Cr_2O_3 ist das nicht der Fall. Da hier, wie aus dem Struktur- bild (Abb. 3) hervorgeht, wegen der antiparallel eingestellten Spins der zwei Cr-Ionen im Molekül und den zwei Molekülen in der primitiven Elementarzelle die magnetische und die Kristall- gitterzelle identisch sind, enthält jeder magnetische Reflex stets Anteile der Kernstreuung.

4.1.3 Auswahlregeln

Die Summierung über die Phasenfaktoren $\exp [2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)]$ der Atome einer Elementarzelle in den Strukturamplituden F_k und F_m führt zu Auswahlregeln, die angeben, welche Reflektionen auf- treten können. Reflexe mit den Indizes (hkl) , für die

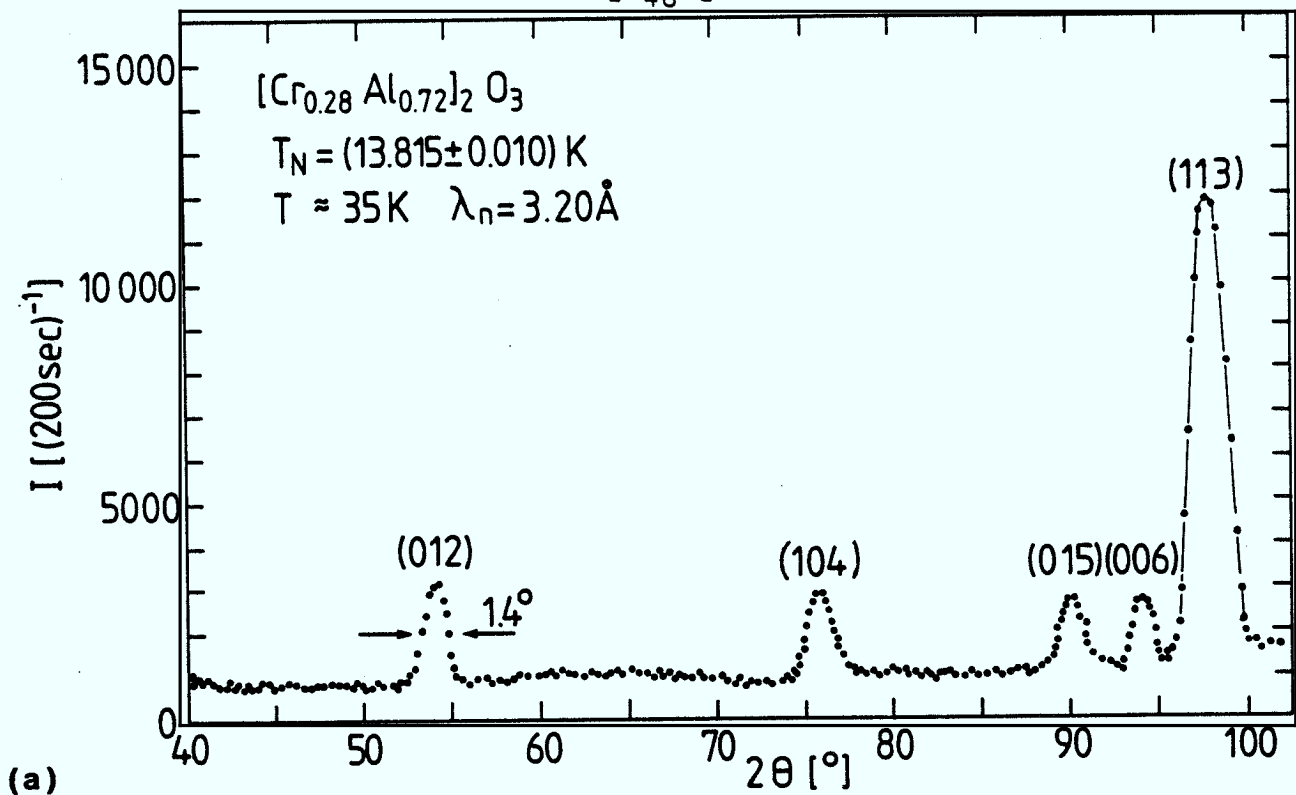
$$\sum_{j \in \text{EZ}} \exp[2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)] = 0 \quad (4.8)$$

($p_j = p$ in Gl. (4.2b)), gilt, sind "verboten" und treten nicht auf.

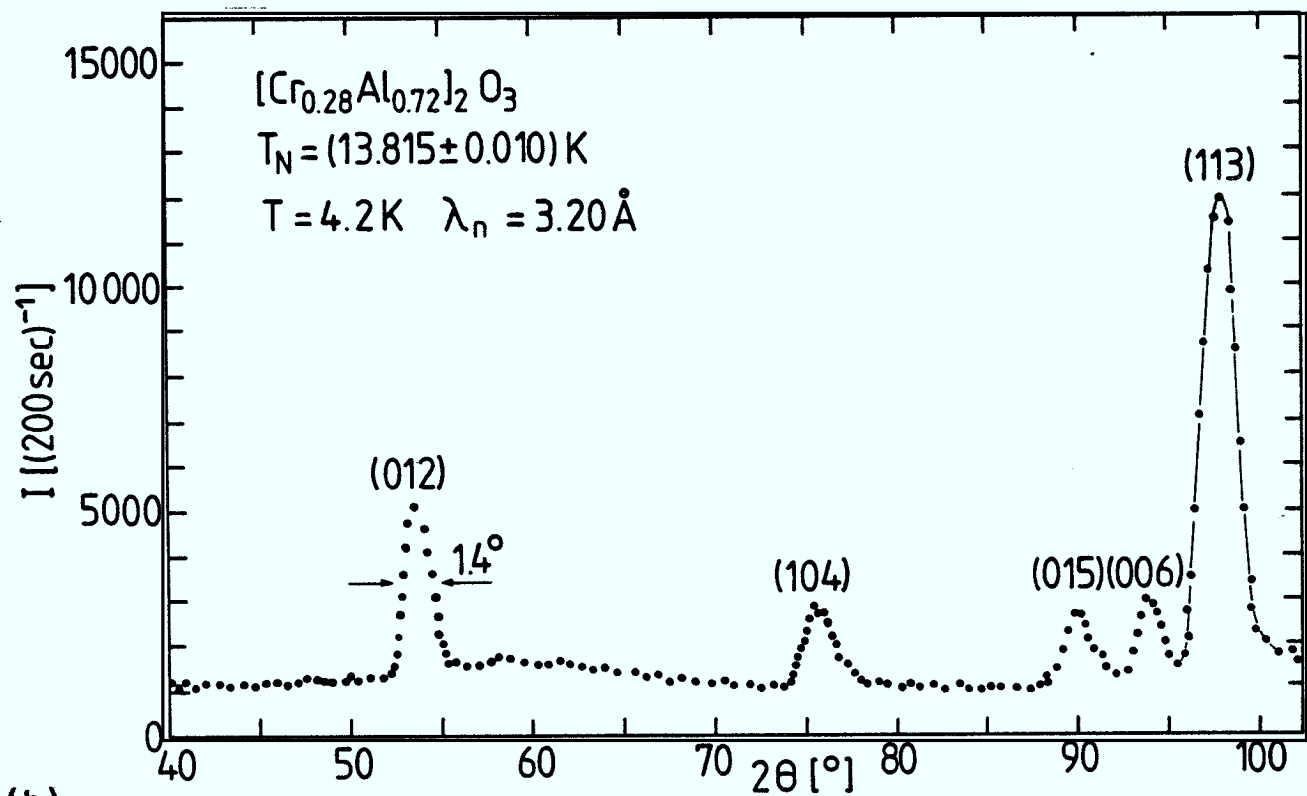
Die Auswahlregeln für die Indizes (hkl) der "erlaubten" magneti- schen Reflexe, die sich für das Cr_2O_3 aus diesen Bedingungen er- geben, lauten

$$\begin{aligned} - h + k + l &= 3n \\ l &\text{ gerade} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Sie sind von denen für den Ferromagneten gleicher Kristallstruk- tur und für die Kernstreuung verschieden. Die unterschiedlichen Auswahlregeln für Kernstreuung und magnetische Streuung im anti- ferromagnetischen Kristall implizieren, daß Reflexe der einen oder der anderen Art wie auch solche, die Intensitätsanteile beider Streuprozesse enthalten, auftreten können. Im Cr_2O_3 gibt es wegen der fehlenden magnetischen Überstruktur nur Reflexe, die entweder von der Kernstreuung allein oder von der Kern- und der magnetischen Streuung gemeinsam verursacht werden. Magneti- sche Anteile sind gemäß den Auswahlregeln (4.9) in den Reflexen (012) , (104) und (006) zu erwarten. Von diesen ist lediglich der Reflex (012) wegen des mit zunehmendem Streuwinkel stark



(a)



(b)

Abb. 7: Neutronenbeugungsbilder für die Probe $(Cr_{0.28}Al_{0.72})_2O_3$ bei hoher (a) und tiefer Temperatur (b)

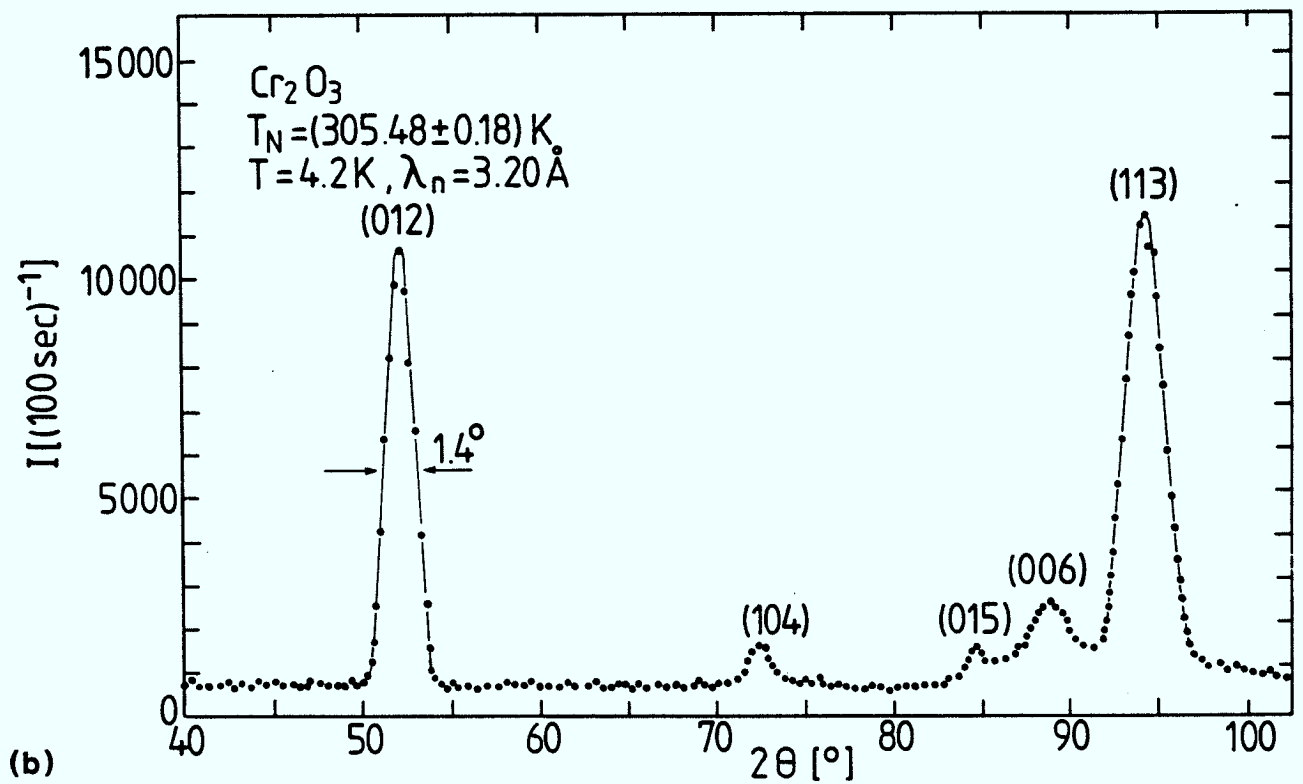
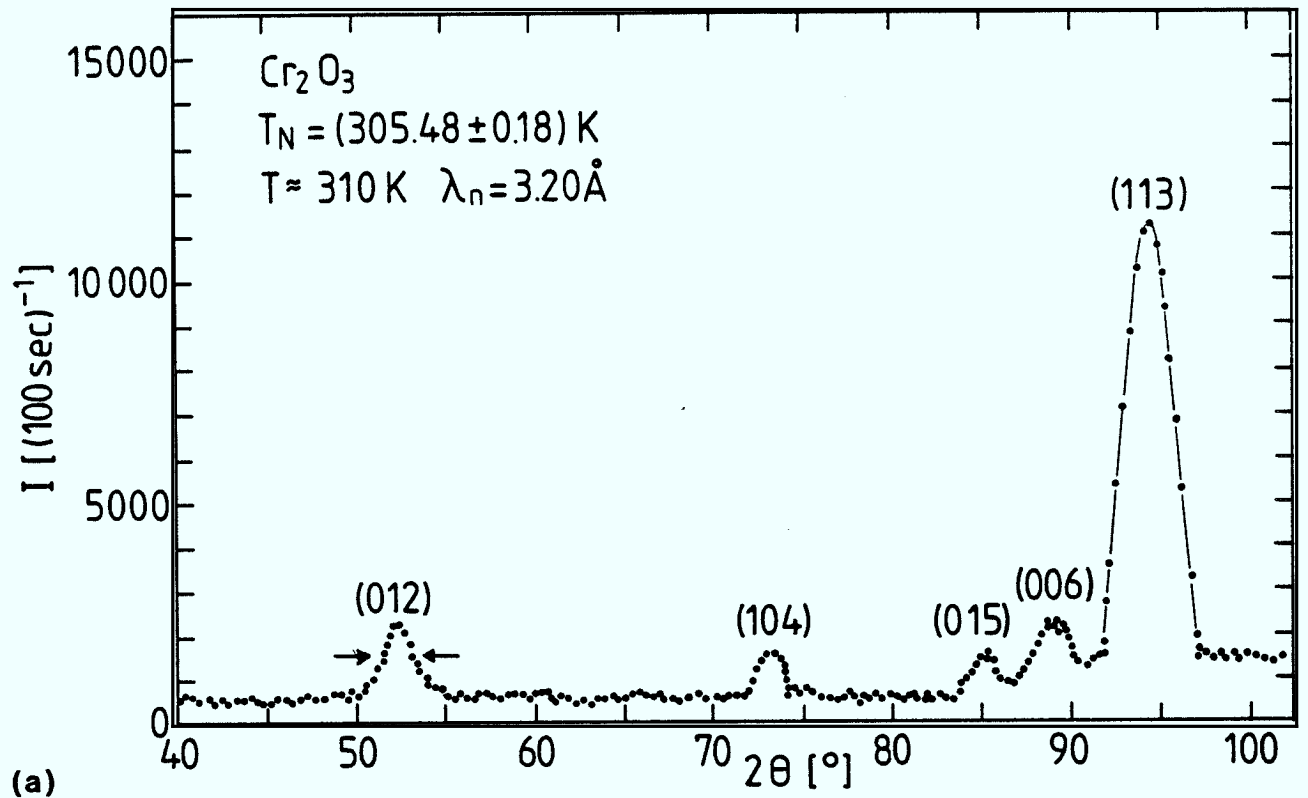


Abb. 8: Neutronenbeugungsbilder für die Probe Cr₂O₃ bei hoher (a) und tiefer Temperatur (b)

abfallenden Formfaktors $f(Q)$ mit $f \approx 0.6$ von genügender Intensität für die temperaturabhängige Messung des Ordnungsparameters.

4.2 Paramagnetische Streuung

Oberhalb der Néeltemperatur T_N verschwindet die antiferromagnetische Ordnung und mit ihr die magnetische Streuintensität der Reflexe. Die kohärente Braggstreuung geht in die diffuse paramagnetische Streuung der nun ungeordneten magnetischen Momente über, die nach Bacon /34/ die Intensität

$$I_{pm} \propto \frac{d\sigma}{d\Omega}_{pm} = \frac{2}{3} S(S+1) \frac{e^2 \gamma}{2mc^2} \cdot f^2(Q) \quad (4.10)$$

hat, worin S die Spinquantenzahl der streuenden Atome und $\frac{d\sigma}{d\Omega}_{pm}$ den Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß bedeuten. Die paramagnetische Streuung wird außer durch die Konstanten e , γ , m , c nur durch die Q -Abhängigkeit des magnetischen Formfaktors $f(Q)$ bestimmt und macht sich bei der Messung des Kernreflexes (012) bei $T > T_N$ durch eine Erhöhung der Intensität zwischen den Reflexen bemerkbar. Die Q -Abhängigkeit von $f(Q)$ für Chrom ist schwierig zu bestimmen und nur ungenau bekannt /36/.

4.3 Fluktuationen und kritische magnetische Streuung

In Abschn. (2.1) wurde beschrieben, wie die kritischen Fluktuationen, die sich in der Nähe der Néeltemperatur ausbilden, zu Bereichen korrelierter magnetischer Momente der Länge ξ führen, auch wenn die makroskopische Magnetisierung verschwindet. Diese Fluktuationen geben Anlaß zu der kritischen magnetischen Streuung der Größe

$$I_{kr} \propto \chi(\kappa, t) \quad (4.11a)$$

wobei $\underline{\kappa} = \underline{Q} - \underline{G}$ und $\underline{G}$ ein Vektor des reziproken Gitters bedeutet. Da die Suszeptibilität

$$\chi(\kappa, t) = \chi_0(\kappa) t^{-\gamma} \quad (4.11b)$$

ist, läßt sich aus der Temperaturabhängigkeit der kritischen magnetischen Streuung der kritische Exponent $\gamma \approx 2\nu$ bestimmen. Die Skizze in Abb. 9 verdeutlicht die experimentellen Verhältnisse bei der Messung von χ . Suszeptibilitätsstreuung tritt gemeinsam mit der magnetischen Braggstreuung auf, beide Streuannteile überlagern sich und können durch ihre unterschiedliche k -Abhängigkeit voneinander unterschieden werden.

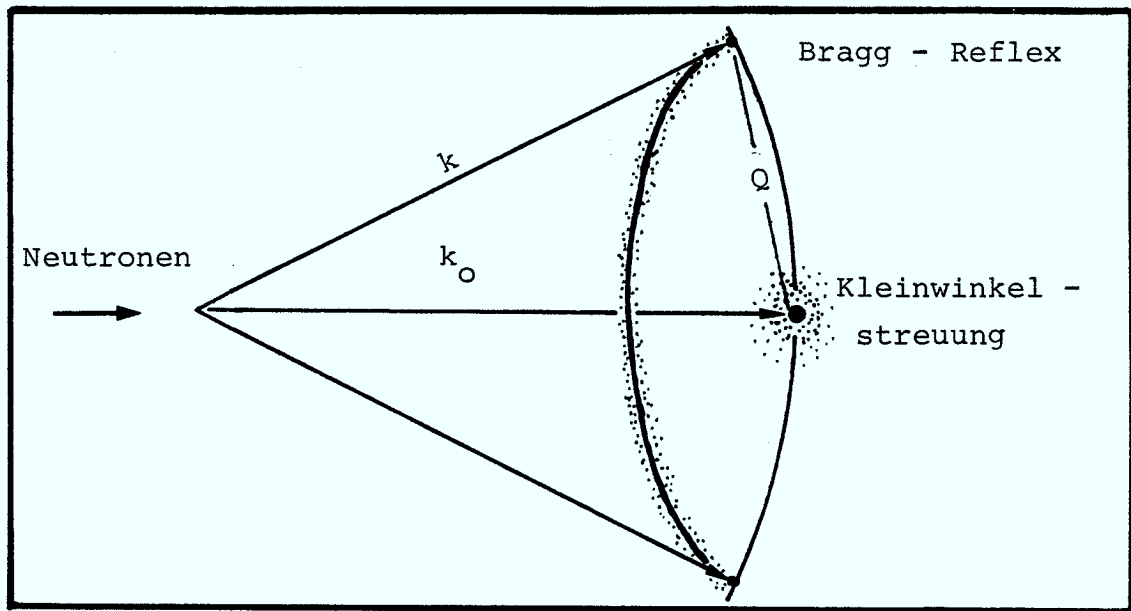


Abb. 9: Streugeometrie bei dem Neutronenstreuexperiment zur Bestimmung von Bragg- und Suszeptibilitätsstreuung

Im Pulverkristall ist die Intensität aller Bragg-Reflexe ebenso wie die Suszeptibilitätsstreuung auf sphärische Kreisringe verteilt, und nur um den "(000)"-Reflex bei $Q=0$ ist dessen Intensität punktförmig konzentriert. Im Antiferromagneten existiert der magnetische (000)-Reflex wegen des verschwindenden Struktur-faktors $F_{K,m}^2(000) = 0$ nicht. Die sonst aufgrund ihrer k -Abhängigkeit als Kleinwinkelstreuung gemessene Suszeptibilitätsstreuung muß daher bei dem Experiment am $(Cr_xAl_{1-x})_2O_3$ zusammen mit dem magnetischen Bragg-Reflex gemessen werden und ist um den Geometriefaktor reduziert. Die gemessene Streuintensität der von den kritischen Fluktuationen hervorgerufenen Streuung war dadurch, wie die spätere Auswertung ergab, in diesem Experiment so gering, daß die k - und Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitätsstreuung nicht verläßlich bestimmt werden konnte.

4.4 Angaben zum Experiment

4.4.1 Experimentelle Anordnung

Das Neutronenbeugungsexperiment wurde am Hochauflösenden Dreiachsen-Spektrometer (HADAS) des Instituts für Festkörperforschung der KFA Jülich durchgeführt. Das Instrument ist im externen Neutronenlabor an der kalten Quelle des Forschungsreaktors FRJ-2 (DIDO) aufgestellt. Diese Anlage ist in Ref. /37/ beschrieben. Für Neutronenstreuexperimente stehen dort Neutronen der Wellenlängen 2-6 Å mit unterschiedlicher Intensität zur Verfügung. Für die Wahl dieses Instrumentes, das in diesem Experiment als Zweiachsenspektrometer betrieben wurde, waren seine gute Q-Auflösung ($\Delta Q \approx \pm 0.013 \text{ Å}^{-1}$), die für die Auswertung der Suszeptibilitätsstreuung notwendig erschien und seine Verfügbarkeit für relativ lange Meßperioden ausschlaggebend. Ein Schema dieses Instrumentes mit der Strahlführung der Neutronen ist in Abb. 10 wiedergegeben:

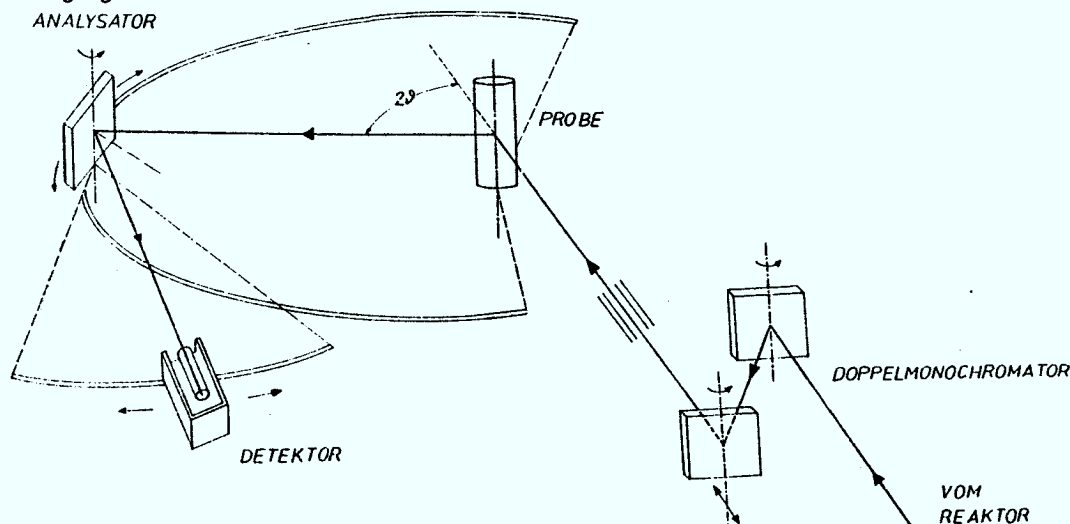


Abb. 10: Hochauflösendes Dreiachsenspektrometer (HADAS) an der Kalten Quelle des Reaktors FRJ 2 (DIDO)

Für die Thermostatisierung der Proben, deren Temperatur im Meßbereich $320 \text{ K} > T > 3 \text{ K}$ auf 0.5 bis 0.01 K konstant gehalten werden mußte, wurde der in Abb. 11 schematisch dargestellte Kryostat verwendet. Die Probe befand sich während des Experimentes in dem mit Helium-Gas gefüllten Probenraum im unteren Teil des Kryostaten. Zur Abkühlung der Probe wurde über ein Dosier-Nadelventil und eine Kapillarleitung flüssiges Helium aus dem Vorratstank

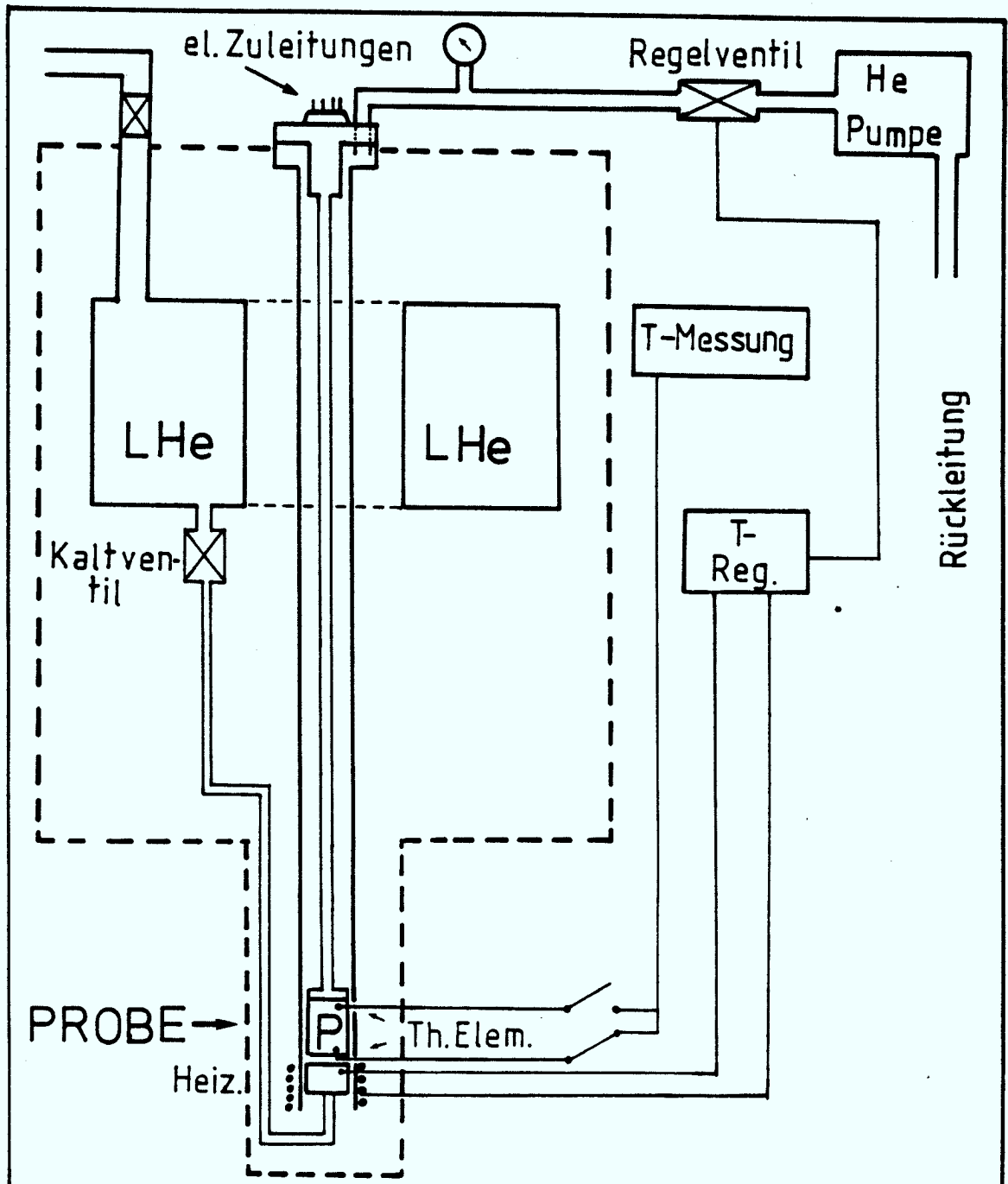


Abb. 11: Schemazeichnung des im Neutronenbeugungsexperiment verwendeten Kryostaten, ohne LN_2 -Vorkühlsystem (LN_2 = Flüssig-Stickstoff, LHe = Flüssig-Helium).

in einen Sinterkörper im Probenraum unterhalb der Probe geführt, wo das Helium verdampfte und mittels einer Abpumpvorrichtung entfernt wurde. Das aufsteigende kalte Helium-Gas kühlte dabei die Probe. Durch eine außerhalb des Neutronenstrahls am unteren Ende der Probe auf einem zylindrischen Strahlungsmantel angebrachte Heizwicklung wurde das entstehende He-Gas temperiert und die Probe auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Durch zwei im unteren und mittleren Teil der Probe angebrachte geeichte AuCr-Thermoelemente (bei einem Teil der Messungen wurden auch GaAs-Dioden verwendet) wurde während des Experimentes der Temperaturgradient in der Probe überwacht und darüberhinaus sichergestellt, daß die genannten Bedingungen für die Temperaturkonstanz eingehalten wurden.

Alle Zuleitungen zur Probe wurden von außen durch abgedichtete Durchführungen durch das zylindrische Rohr des Probenhalters zugeführt. Probenhalter und Zuleitungen sowie sonstige Verbindungsteile zwischen Probe und Außenraum, die eine Wärmeübertragung von außen auf die Probe bewirken konnten, wurden nach Versuchen auf so geringe Materialstärken reduziert, daß dieser Einfluß vernachlässigt werden konnte.

Die Temperaturregelung über die elektrische Heizwicklung wurde mit einem handelsüblichen Regelgerät automatisch vorgenommen.

4.4.2 Durchführung des Experimentes und Beugungsdiagramme

Die Intensitätscharakteristik der Neutronen, die am HADAS zur Verfügung stehen, weist für die Neutronenwellenlängen $3.2 \text{ \AA}$ und $4.5 \text{ \AA}$ Maxima auf. Für die Übersichtsmessungen an den Proben, die alle Reflexe bis zu möglichst großen Beugungsvektoren zeigen sollen, wurden die Neutronen der Wellenlänge $\lambda = 3.2 \text{ \AA}$ verwendet. Zur Unterdrückung von Neutronen der Wellenlänge $\lambda/2$ wurde ein gekühltes Bi-Filter verwendet. Bei der Messung der Reflexintensität zur Bestimmung des kritischen Exponenten β , wofür nach Abschn. (4.1.3) der Reflex (012) mit Anteilen der magnetischen und der Kernstreuung gewählt wurde, konnte die höhere Intensität der $4.5 \text{ \AA}$ -Neutronen genutzt werden. Die Berechnung er-

gab, daß ohne den intensitätsreduzierenden Bi-Filter für den (012)-Reflex keine Störung durch den geringen Anteil der $\lambda/2$ -Neutronen zu erwarten war.

Die Übersichtsmessung der Reflexstruktur wurde an allen Proben für die Temperaturen $T \approx 4.2$ K und $T > T_N$ durchgeführt, um die magnetischen Reflexe zu verifizieren und die Intensitätsverhältnisse zu klären. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Streuung wurde anschließend durch Messung der Intensität des (012)-Reflexes bei ca. 30-40 verschiedenen Temperaturen und Bestimmung des magnetischen Streuanteils ermittelt.

In den Abb. 7a und b und 8a und b sind die Neutronenbeugungsinterferenzen von zwei verschiedenen Proben für hohe und tiefe Temperaturen einander gegenübergestellt ($T > T_N$ und $T \approx 4.2$ K). Die Diagramme enthalten alle Reflexe mit $Q \leq 3.1 \text{ \AA}^{-1}$. Für die Darstellung wurden die Probe Cr_2O_3 mit der höchsten vorkommenden Cr-Konzentration und die Probe $(\text{Cr}_{0.28}\text{Al}_{0.72})_2\text{O}_3$ mit der geringsten Konzentration, bei der die magnetische Streuintensität noch verlässlich zu bestimmen war, ausgewählt, um die Intensitätsverhältnisse aufzuzeigen. Wegen der abnehmenden Ordnungstemperatur war bei Konzentrationen $x < 0.28$ bis zur Perkolationsgrenze $x = 0.24$ in dieser experimentellen Anordnung die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Intensitäten zur Ermittlung von kritischen Exponenten nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit möglich.

Alle Reflexe in den Beugungsdiagrammen (7a,b) und (8a,b) sind Reflexe der Kernstreuung, mit magnetischen Anteilen in den Reflexen (012), (104) und (006). Es ist ersichtlich, wie bei der Probe mit der geringen Konzentration magnetischer Momente ($x = 0.28$) der Anteil der magnetischen Streuintensität gegenüber der reinen Cr_2O_3 -Probe abgenommen hat. Die magnetischen Anteile der Reflexe (104) und (006) treten selbst bei dieser Probe ($x=1.$) wegen der starken Abnahme des Formfaktors $f(Q)$ zu höheren Streuwinkeln kaum in Erscheinung. Die Intensität des reinen Kernreflexes (113) ist wegen der für Chrom und Aluminium nahezu identischen Kernstreuulängen konzentrationsunabhängig und für alle Proben die Gleiche. Die Intensität der Untergrundimpulse von in-

kohärent an der Probe und der Apparatur gestreuten Neutronen und des Raumuntergrundes sowie der paramagnetischen Streuung bei $T > T_N$ betrug bei diesen Beugungsdiagrammen 300 - 500 Impulse/min.

Die Verschiebung der Braggschen Winkel der Reflexe für verschiedene Chrom-Konzentrationen ist in der Konzentrationsabhängigkeit der Gitterparameter des Kristallgitters begründet (s. Abschn. 3.2.4). Die Lage der Beugungsreflexe wurde für die Proben mit den in Abschn. (3.2.4) ermittelten Gitterparametern für die Neutronenwellenlängen $\lambda = 3.2$ und $4.5 \text{ \AA}$ berechnet. Sie stimmt exakt mit dem experimentellen Befund der Neutronenstreuung überein.

4.5 Auswertung und statistische Fehler

4.5.1 Auswertungsmethodik und Darstellung der Messungen

Die Intensitätsverteilung des (012)-Reflexes, die mit den $4.5 \text{ \AA}$ -Neutronen für die verschiedenen Temperaturen gemessen wurde, dient zur Grundlage der Intensitätsbestimmung der magnetischen Streuung, die in diesem Reflex enthalten ist und somit nach Gl. (4.6) zur Ermittlung einer Meßgröße, die dem magnetischen Ordnungsparameter proportional ist, benötigt wird.

In den Abb. 12a und b sind für zwei Proben mit den Konzentrationen $x=1.$ und $x=0.33$ jeweils zwei solche Intensitätsprofile gezeigt, die sich für die Grenzfälle der größten und der geringsten Temperatur ergeben: $T > T_N$ und $T \approx 4.2 \text{ K}$. Da $T = 0$ experimentell nicht erreichbar ist, wird auch die maximale magnetische Streuintensität nicht erreicht und die Intensitäten im Experiment sind bei gleicher Temperatur (z.B. 4.2 K) wegen der verschiedenen Néeltemperaturen der verschiedenen Proben unterschiedlichen reduzierten Temperaturen $t = (T_N - T)/T_N$ zugeordnet. Die Verteilungen mit der jeweils geringeren Intensität enthalten nur noch die Kernstreuung. In Abb. 12 erkennt man, daß die Intensität der magnetischen Streuung wegen ihrer quadratischen Abhängigkeit vom mittleren magnetischen Moment pro Gitterplatz mit zunehmender Verdünnung der magnetischen Substanz stark abnimmt.

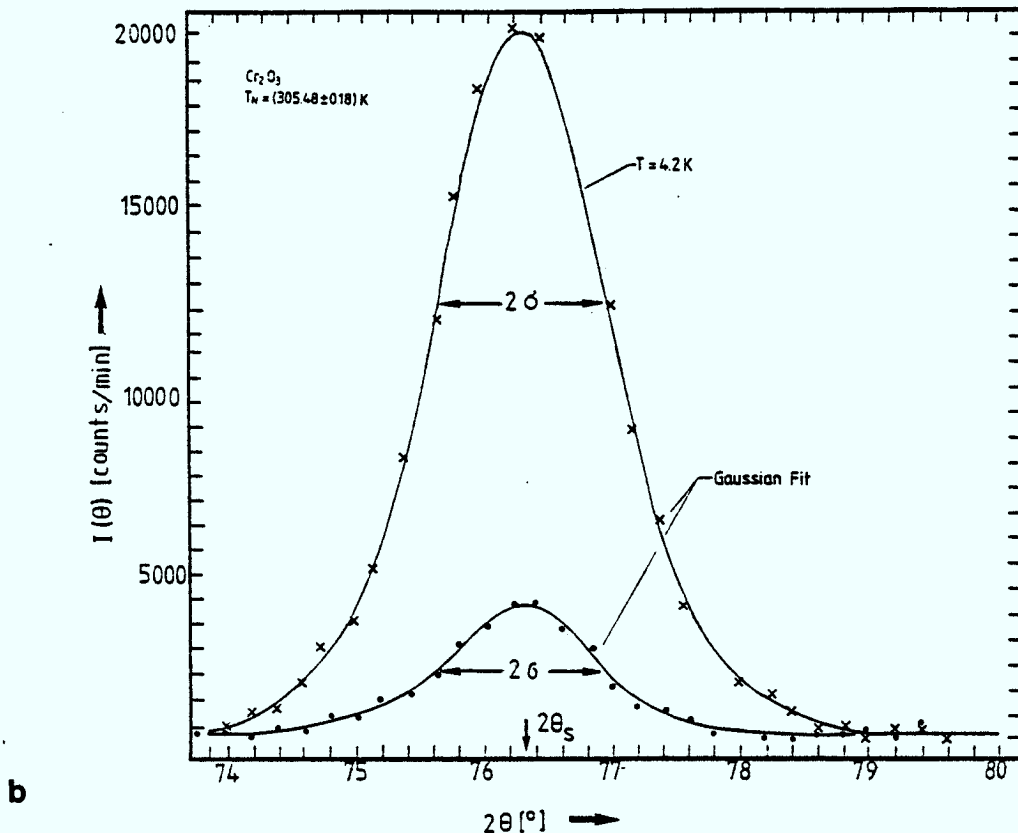
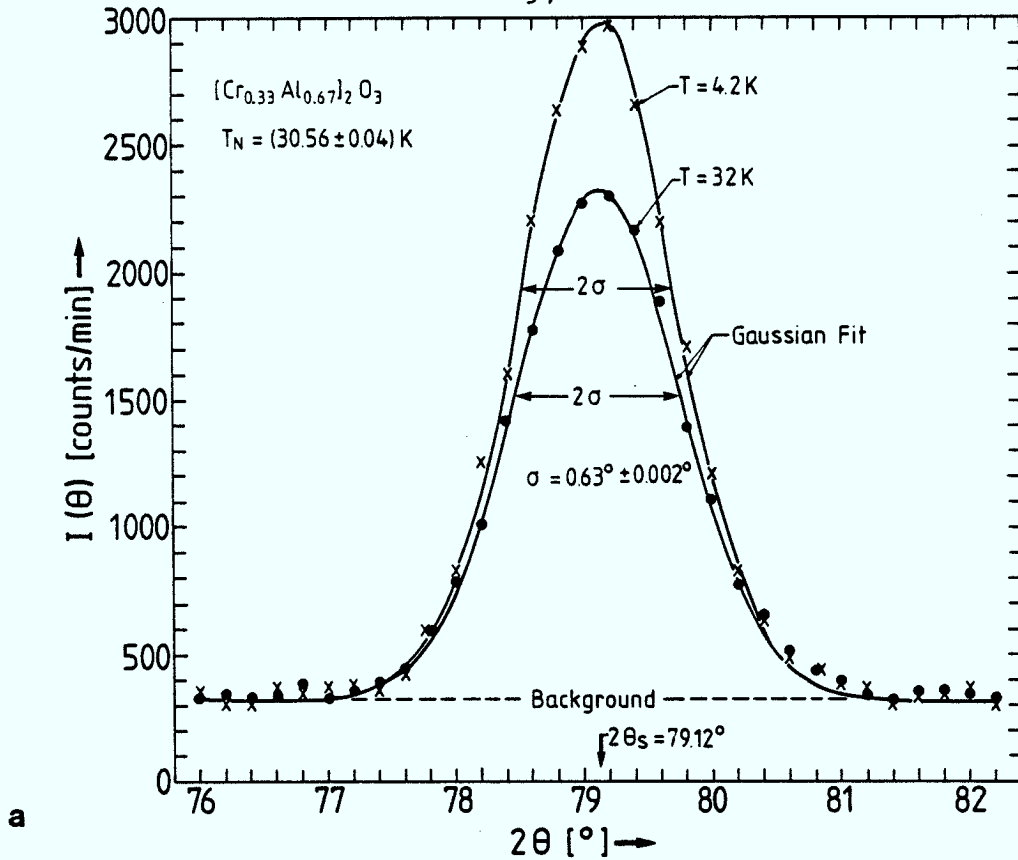


Abb. 12a, b: Intensitätsprofile des Bragg-Reflexes (012) mit angepaßter Gaußscher Kurve für zwei verschiedene Temperaturen und Proben unterschiedlicher magnetischer Verdünnung. Die Verteilung mit der jeweils geringeren Intensität wurde bei $T > T_N$ gemessen und enthält nur noch die Kernstreuung. a) $x=0.33$ b) $x=1$.

Mit der Annahme, daß das Intensitätsprofil eines Reflexes durch die Form einer Gaußschen Kurve beschrieben werden kann, wurde eine Gaußfunktion der Form

$$I_G(T) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \frac{-(2\theta_i - 2\theta_s)^2}{2 \cdot \sigma^2} + I_u \quad (4.12)$$

an die Meßpunkte bei den Streuwinkeln $2\theta_i$ angepaßt. Es bedeuten $2\theta_s$ den Streuwinkel des Schwerpunktes dieser Verteilung (= Braggwinkel des Reflexes), σ die halbe Standardabweichung und I_u die Untergrundstreuung. $I_0 = A/\sigma\sqrt{2\pi}$ mit der konstanten Amplitude A ist die Maximalintensität bei dem Winkel $2\theta_s$. Die Anpassung wurde auf der Rechananlage der KFA mit dem für diese Zwecke eingeführten Rechenprogramm "VA05D" /38/ durchgeführt und ergab die statistischen Bestwerte der Parameter A , σ , θ_s , sowie die mittlere Intensität des Untergrundes I_u für jede Messung. Der Verlauf der so angepaßten Gaußfunktion ist in den Abb. 12a und b zusammen mit den Meßpunkten eingetragen.

Integration über das gesamte Intensitätsprofil in festen Grenzen bei Eliminierung des Untergrundes ergab die Meßgröße $I(T)$. Andere Definitionen einer Meßgröße I waren denkbar (z.B. $I = I_0$ oder $I = \sum I_i$, Summierung über eine beschränkte Anzahl Meßwinkel θ_i), jedoch hatte die gewählte Festlegung den Vorteil, daß $I(T)$ unabhängig von statistischen Schwankungen der Einzelkanäle I_i oder der Reflexbreite wurde, die bei konstanter Gesamtintensität mit einer Veränderung des Maximums der Intensität verbunden sind.

Da bekannt ist, daß der magnetische Phasenübergang mit einer geringfügigen Streckung der rhomboedrischen Kristallgitterzelle verbunden ist ($\Delta a/a = 3.5 \cdot 10^{-4}$ /39,40/), könnte eine darausfolgende Verschiebung der Reflexlage Intensitätsveränderungen in den winkelfesten Kanälen zur Folge haben. Bei der beschriebenen Auswertungsmethode sind hierdurch keine Störungen zu erwarten, zumal die geringe Veränderung des Braggwinkels der (012)-Reflexion beim Phasenübergang von der geringeren Auflösung des Reflexes (relative Auflösung $\approx 8 \cdot 10^{-3}$) verdeckt wurde.

Die Abb. 13a-e verdeutlichen die Intensitätsverhältnisse bei den Messungen an den verschiedenen Proben. Die integralen Intensitäten $I(T)$, die nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt wurden und deren Temperaturverlauf hier dargestellt ist, enthalten noch den temperaturunabhängigen Kernstreuanteil I_{nuc} . Der Übergang zwischen dem temperaturabhängigen und dem konstanten Bereich ist durch die Markierung der Néeltemperaturen T_N bezeichnet. I_{nuc} wurde aus den Messungen bei $T > T_N$ ermittelt. Durch Subtraktion $I(T) - I_{\text{nuc}} = I_m(T)$ erhält man die Intensität der magnetischen Streuung, aus der nach Gl. (4.7) die der Magnetisierung proportionale Größe $M(T) = \sqrt{I_m(T)}$ gewonnen wird. Um I_{nuc} zu bestimmen, war die exakte Kenntnis der Néeltemperatur nicht notwendig, die angegebenen Werte sind das Ergebnis der folgenden Auswertung.

Die angegebenen statistischen Fehler sind aus der Zählstatistik der gemessenen Intensitäten und den möglichen Schwankungen, die aus geringen, unvermeidbaren Instabilitäten der Nachweisapparatur resultieren, berechnet worden. Wegen dieser Instabilitäten war eine Fehlerstatistik mit Fehlern von 1.-1.5% ausreichend.

Die Auswertung der Magnetisierungskurven $M(T) = \sqrt{I_m(T)}$, die sich aus der magnetischen Streuung ergeben und in den Abb. 14a-e vorgestellt sind, führte schließlich auf den Exponenten β . Die Methodik dieser Auswertung sei hier kurz erläutert:

Der kritische Exponent muß in dem kritischen Bereich der Temperatur bestimmt werden, wo die Fluktuationen die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung beeinflussen. Nur dort gilt die Gl. (2.1) bzw. (2.47) oder

$$M(t) = \sqrt{I_m(t)} = M_0 t^\beta \quad \text{mit} \quad t = (T_N - T)/T_N \quad (4.13)$$

Da die Ausdehnung des kritischen Bereiches theoretisch kaum vorherzubestimmen ist, wurden an allen Proben Messungen bis zu den tiefsten experimentell in dieser Anordnung zu erzielenden Temperaturen durchgeführt und versucht, bei der Auswertung ein Kriterium zu finden, welche Meßdaten man dem kritischen Bereich zuordnen kann.

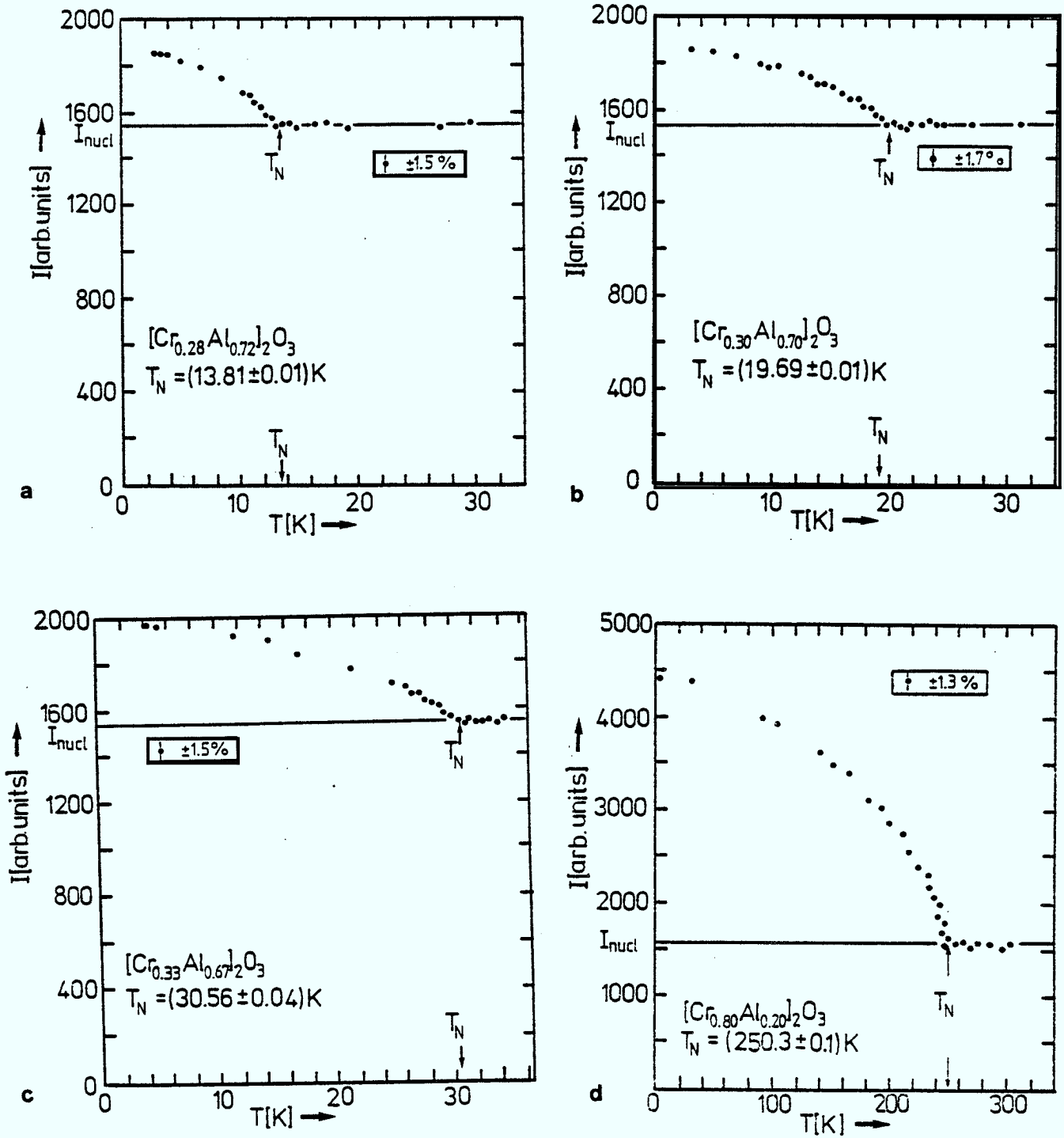


Abb. 13 a-d: Temperaturabhängigkeit der integralen Intensitäten $I(T) = I_m(T) + I_{\text{nuc}}$ für die Proben a) $x=0.28$, b) $x=0.30$, c) $x=0.33$, d) $x=0.80$.

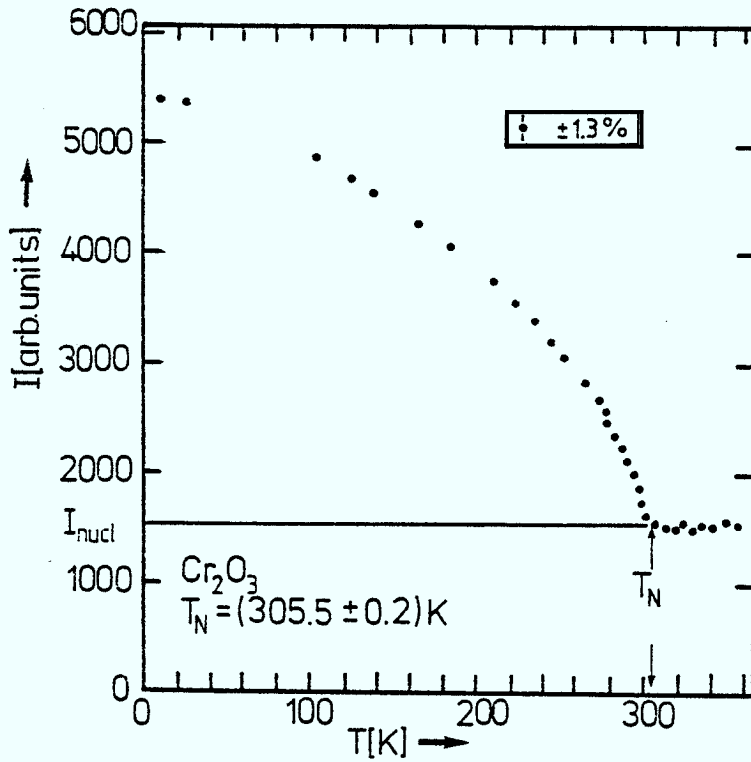


Abb. 13e:
Temperaturabhängigkeit der
integralen Intensität
 $I(T) = I_m(T) + I_{\text{nucl}}$ für
die Probe Cr_2O_3 .

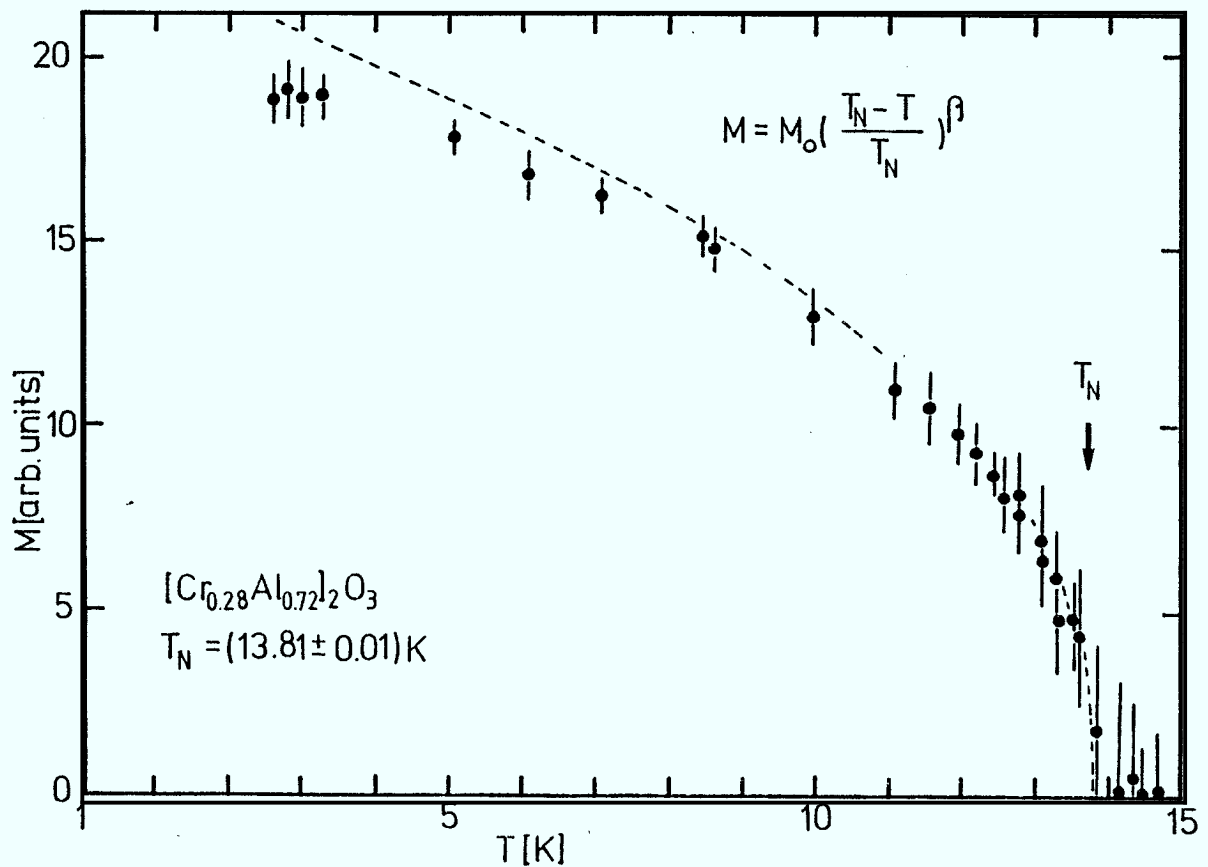


Abb. 14a: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters $M(T)$
für die Probe $x=0.28$.

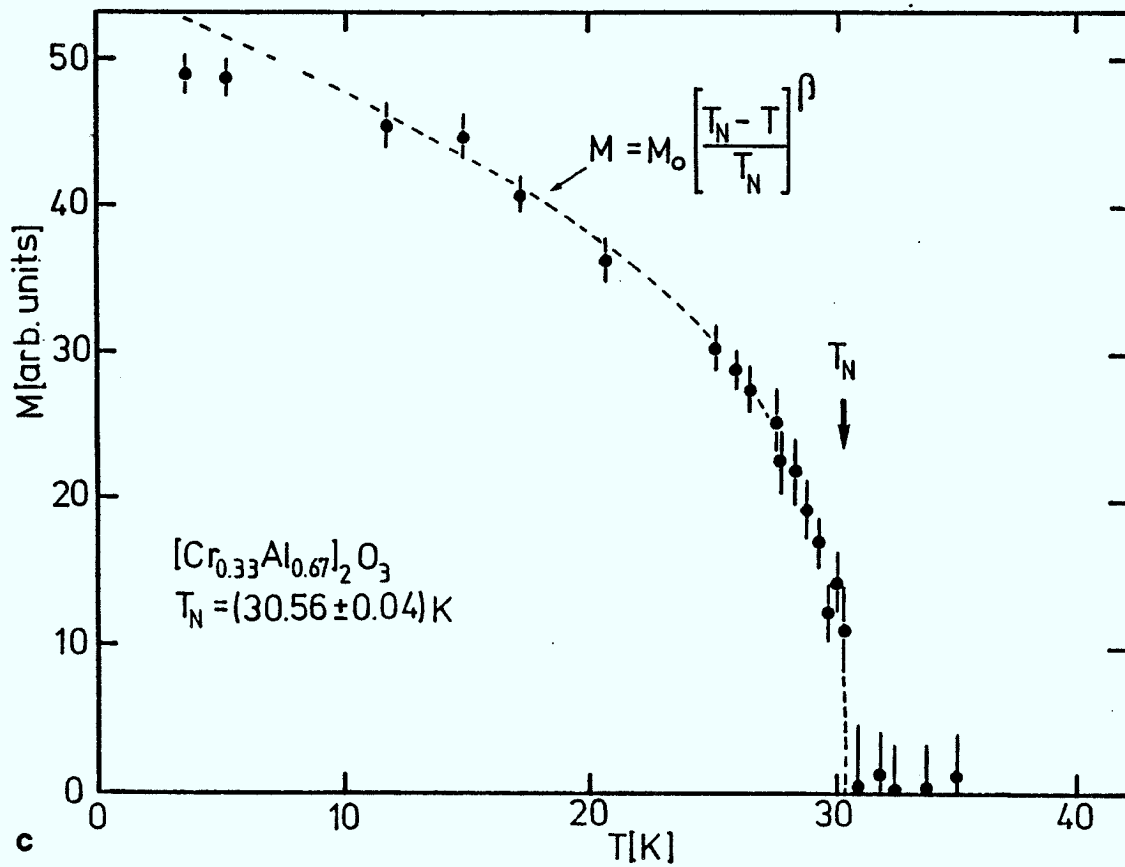
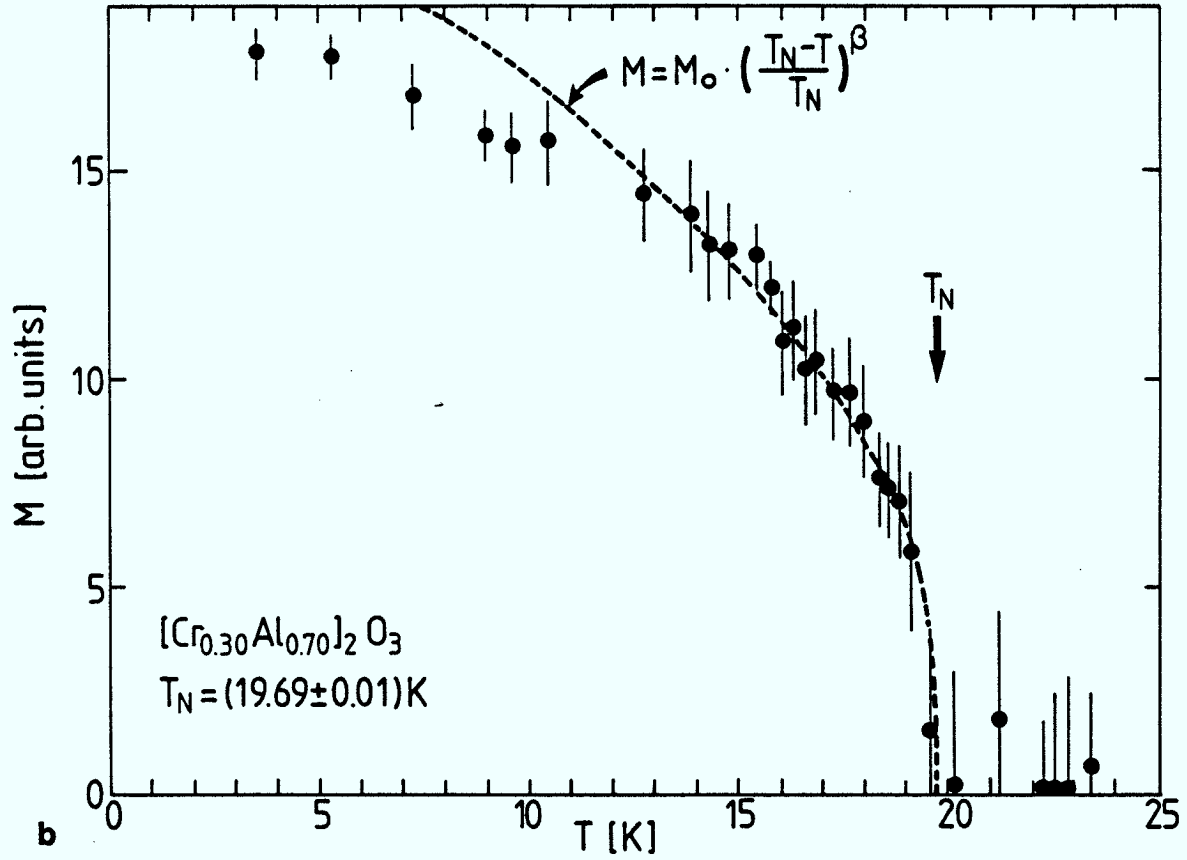


Abb. 14b, c: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters $M(T)$ für die Proben b) $x=0.30$ und c) $x=0.33$.

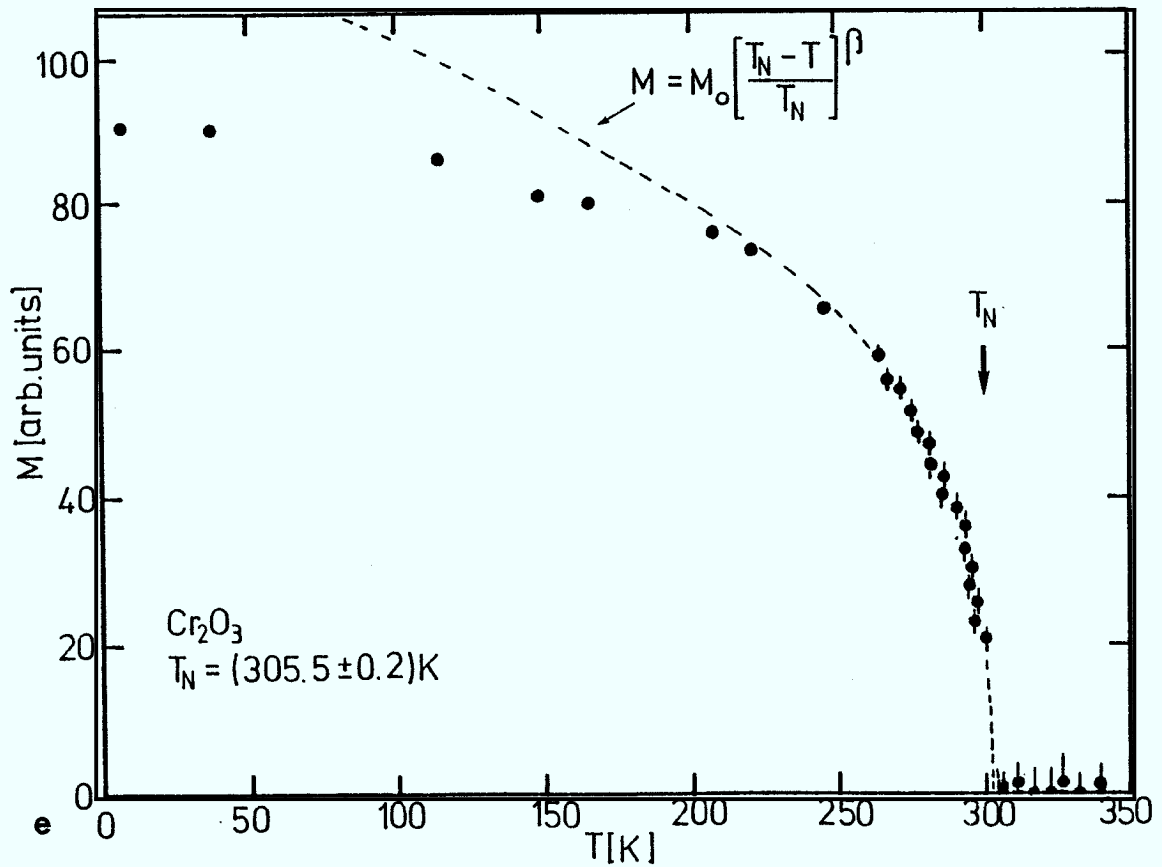
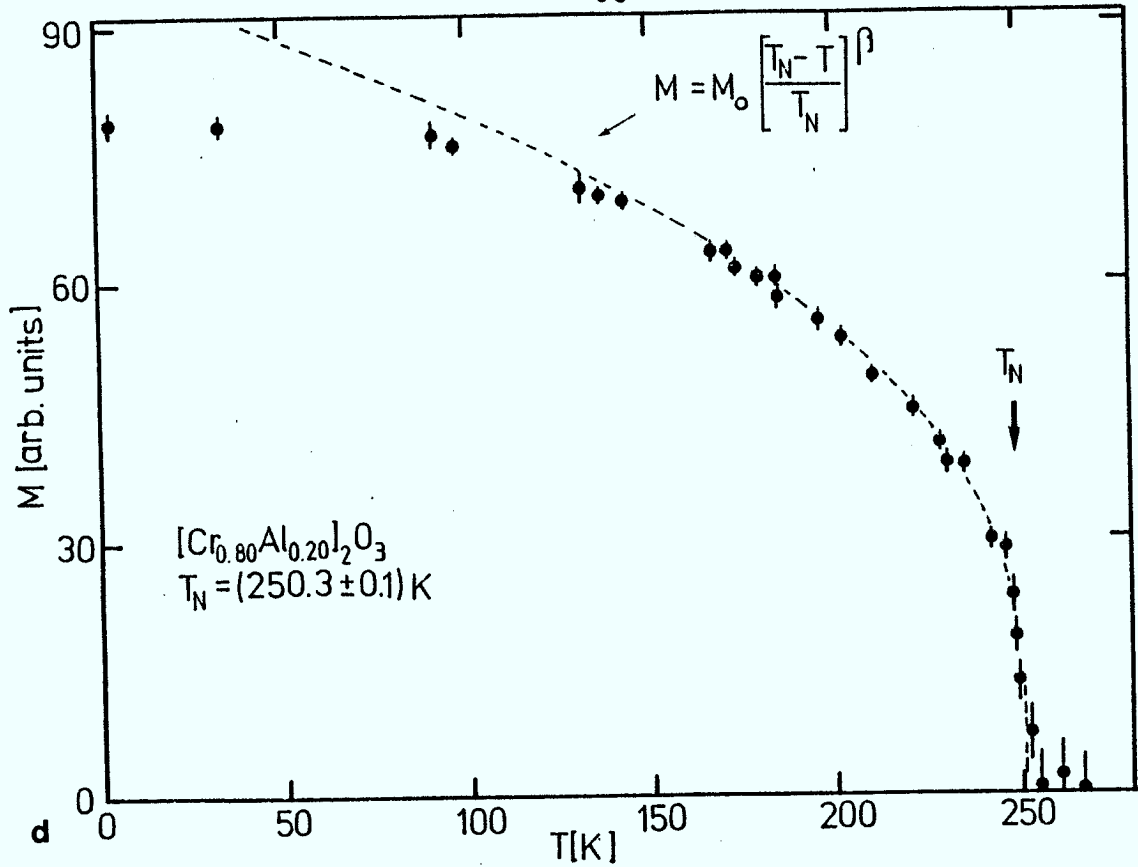


Abb. 14d, e: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters $M(T)$ für die Proben d) $x=0.80$ und e) Cr_2O_3 .

Eine Magnetisierungskurve der Form (4.13) wurde an die Meßdaten $M(t)$ angepaßt. Die Anpassungsprozedur mit dem Rechenprogramm "VA05D" lieferte die drei freien Parameter M_0 , T_N und β , für die sich bei der statistisch besten Anpassung die Ergebnisse $T_N(x)$ und $\beta(x)$ für die jeweils untersuchte Probe fanden. Neben dem kritischen Exponenten β konnte demnach aus dem Neutronenstreuexperiment inhärent auch die Néeltemperatur bestimmt werden. Die Amplitude M_0 ist hier ohne Belang.

Bei der Durchführung der Anpassung mußte gleichzeitig eine Entscheidung zur Wahl des kritischen Bereiches getroffen werden, damit die so ermittelten experimentellen Ergebnisse für β die kritischen Exponenten sind. Dies wurde durch folgendes Vorgehen erreicht, das durch die exemplarische Abb. 15 erläutert wird: Unter der Annahme, daß die Meßwerte bei den tieferen Temperaturen nicht mehr zum kritischen Bereich gehören, wurden diese nacheinander mit zunehmender Temperatur eliminiert. Eine Folge von Anpassungsrechnungen mit den um jeweils einen Meßpunkt reduzierten Datensätzen, die noch $N(T^*)$ Daten enthielten, wobei alle Meßpunkte mit $T < T^*$ eliminiert waren, ergab dann eine ebensolche Folge von Bestwerten β^* und T_N^* .

Die Folge der Werte von β^* ist in Abb. 15 in Abhängigkeit der unteren Grenztemperatur T^* bzw. von der Zahl $N(T^*)$ der Meßpunkte aufgetragen, die für die Anpassung verwendet wurden. Die Daten des Tieftemperaturbereiches bis zu $T_N/2$ beeinflussen das Ergebnis für β^* (und auch für T_N^*) offensichtlich erheblich, denn erst oberhalb dieses durch eine gestrichelte Trennungslinie bezeichneten Wertes ergeben sich - mit statistischen Abweichungen - konstante Werte. Die endgültigen Ergebnisse für β und T_N wurden deshalb als die Mittelwerte der Größen β^* und T_N^* in diesem Temperaturbereich ermittelt.

Parallel zu dieser Auswertungsprozedur wurde eine Anpassung einer linearisierten Form von Gl. (4.13) an dieselben Daten und auf die gleiche Weise vorgenommen:

$$\ln M = \ln M_0 + \beta \ln t \quad (4.14)$$

welche dieselben numerischen Ergebnisse für β und T_N erbrachte. Die freien Parameter waren hierbei $A_0 = \ln M_0$, T_N und β . Für die lineare Darstellung dieser Daten in Abb. 16 muß T_N , ein Ergebnis dieser Auswertung, bereits bekannt sein, da hier die Werte von $\ln M$ gegen die Abzisse $\ln t$ aufgetragen sind, wobei in t der exakte Wert von T_N eingeht.

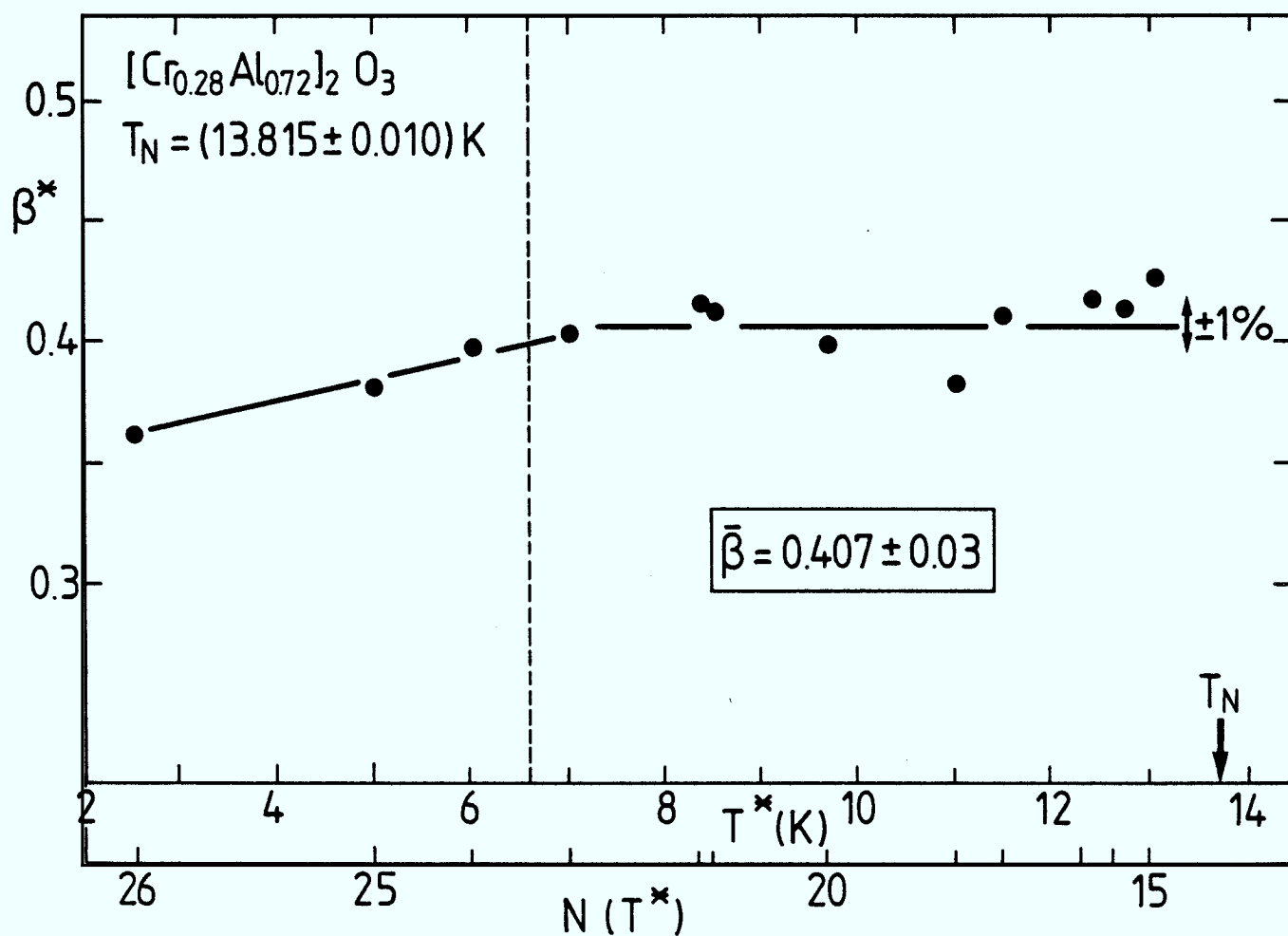


Abb. 15: Beispiel für die Festlegung des Temperaturbereiches, in dem der kritische Exponent bestimmt werden muß.
 $x = 0.28$.

Probe	T_N [K] _{exp}	β_{exp}	β_{theor} (Ising, d=3)	Fixpunkt
Cr_2O_3	305.48 ± 0.2	0.3005 ± 0.007	$5/16 = 0.3125$	II
$(\text{Cr}_{0.80}\text{Al}_{0.20})_2\text{O}_3$	250.29 ± 0.1	0.3233 ± 0.006	-	II $\rightarrow$ IV
$(\text{Cr}_{0.33}\text{Al}_{0.67})_2\text{O}_3$	30.556 ± 0.04	0.3180 ± 0.012	-	IV
$(\text{Cr}_{0.30}\text{Al}_{0.70})_2\text{O}_3$	19.693 ± 0.01	0.3906 ± 0.018	-	IV
$(\text{Cr}_{0.28}\text{Al}_{0.72})_2\text{O}_3$	13.815 ± 0.01	0.4075 ± 0.019	-	IV $\rightarrow$ III
$(\text{Cr}_{x_g}\text{Al}_{1-x_g})_2\text{O}_3$	-	-	0.5	III

Tab. IV Meßergebnisse des Neutronenstreuexperimentes für die Néeltemperatur T_N und den kritischen Exponenten β_{exp} des Ordnungsparameters. β_{theor} sind die Werte, die sich aus der Theorie von Wagner und Sobotta /8,9/ für das Ising-System ergeben. Für die reine Cr_2O_3 -Probe (Fixpunkt II) gilt der gewöhnliche Ising-Exponent, an der Perkolationsgrenze mit der Konzentration x_g sein nach Fisher renormalisierter Wert.

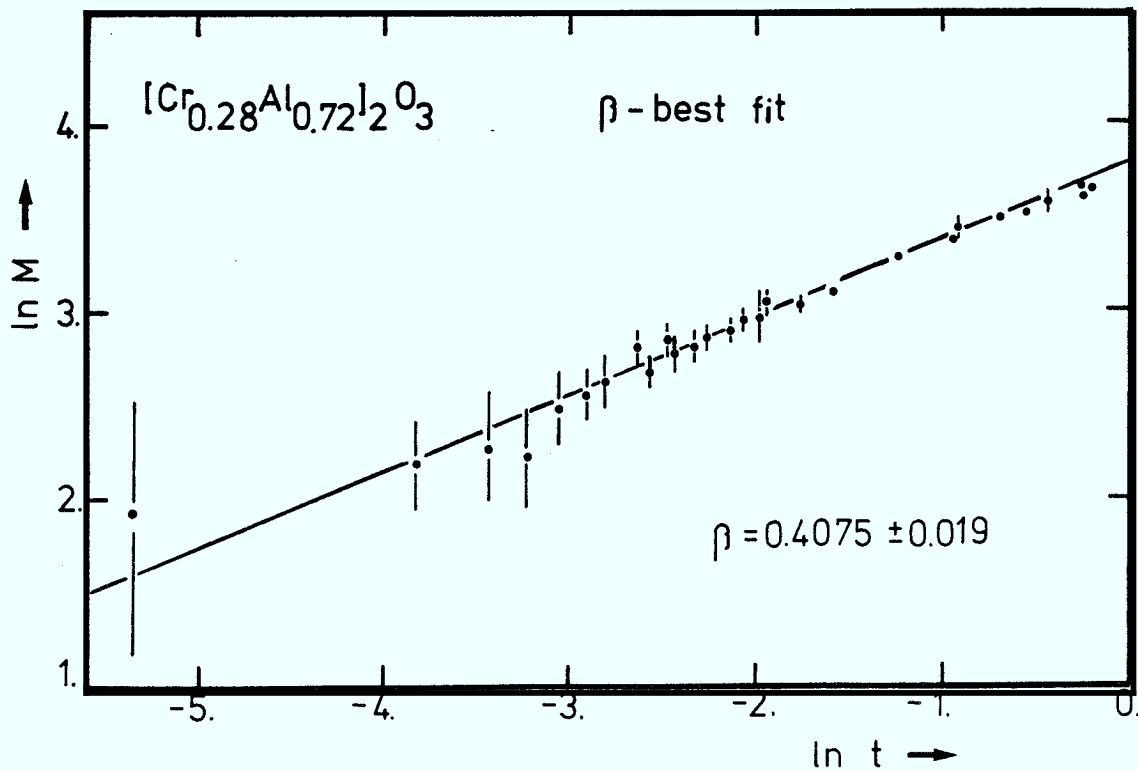


Abb. 16: Lineare Darstellung der Magnetisierung. Die an die Meßwerte angepaßte Gerade hat die Steigung β .

4.5.2 Statistische Fehler

Bei der Auswertung der Neutronenintensitäten des (012)-Reflexes, wie sie in Abschn. (4.5.1) beschrieben wurde, ist zu beachten, daß in der Nähe der Néeltemperaturen ($T \lesssim T_N$) die Intensitäten der magnetischen Streuung mit zunehmender Temperatur geringer werden, der Anteil der Kernstreuung aber konstant ist. Die Meßgröße $I_m(T)$ stellt die Differenz zwischen den gemessenen Impulszählraten $I(T)$ und diesem konstanten Kernstreuanteil I_{nuc} , der separat bestimmt wird, dar. Da $I_m(T)$ somit eine sehr kleine Größe werden kann, die durch Differenzbildung relativ hoher Zählraten gewonnen wird, ist die folgende Fehleranalyse notwendig, um die statistischen Fehler der magnetischen Streuung bei kleinen reduzierten Temperaturen t unterhalb T_N abzuschätzen.

Bei jedem Streuexperiment sind die gemessenen Impulszählraten I mit einem statistischen Fehler behaftet, dessen bester absoluter Schätzwert mit $\Delta I = \sqrt{I}$ angegeben werden kann, wenn man für die Statistik des atomaren Streuprozesses und des Neutronennachweises die Gültigkeit der Poisson'schen Verteilungsfunktion zugrunde legt /41/. Ist die Meßgröße das Ergebnis mehrerer voneinander unabhängiger Einzelmessungen, wie im vorliegenden Experiment, wo die Gesamtintensität $I(T)$ des (012)-Reflexes im Prinzip aus der Summe der bei den Streuwinkeln θ_i unabhängig voneinander gemessenen Intensitäten I_i gebildet wird, so muß zur Berechnung des gesamten Fehlers ΔI die Fehlerformel

$$\Delta I = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial I}{\partial I_i}\right)^2 \cdot \Delta I_i^2} \quad (4.15)$$

herangezogen werden. Die magnetische Streuintensität $I_m(T)$ bzw. die Magnetisierungsgröße $M(T)$ sind schließlich mit den Fehlern ΔI_m und ΔM behaftet, die sich entsprechend Gl. (4.15) wiederum aus den so bestimmten Fehlern der Zählraten $I(T)$ und I_{nuc} ableiten lassen. Diese Fehler sind in den Abb. 12-14 angegeben und wurden für die beschriebene rechnerische Anpassung zur Ermittlung von β benutzt. Auf ähnliche Weise wurde schließlich der statistische Fehler von β berechnet.

4.6 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse dieses Neutronenstreuexperimentes sind in Tab. IV zusammengestellt. Neben den kritischen Exponenten β erhält man auch die Néeltemperaturen der Proben. Eine lineare Abhängigkeit der Ordnungstemperaturen des Systems $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ von der Chromionen-Konzentration x wird in Abb. 17 durch die experimentellen Werte gut wiedergegeben, auch im Bereich hoher Konzentrationen ($x=1.$ und $x=0.80$),

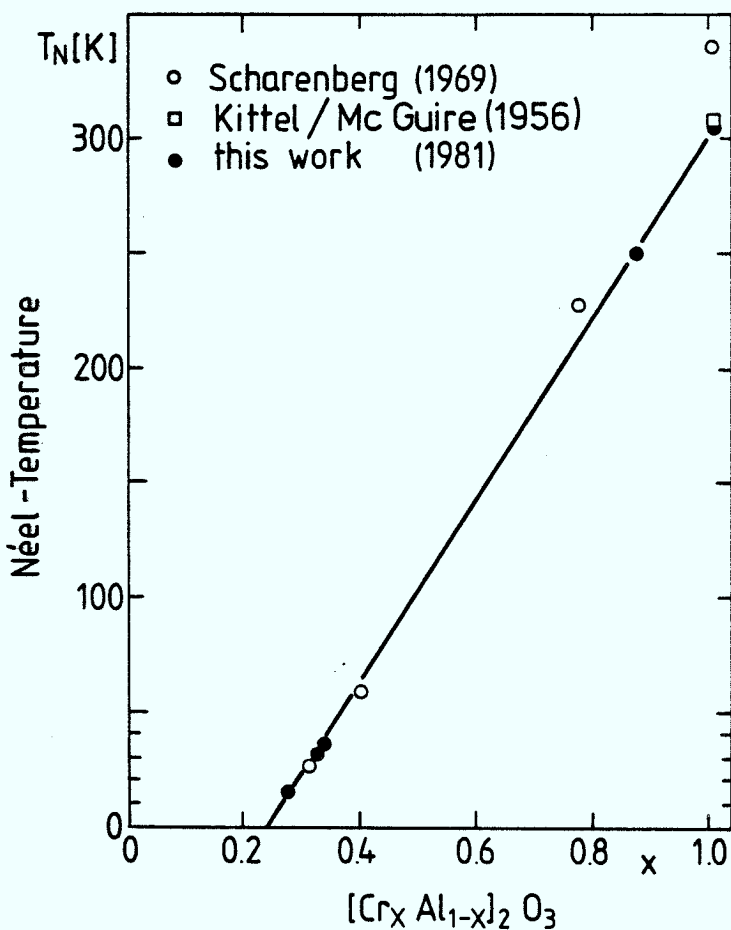


Abb. 17: Néeltemperatur der Verdünnungsreihe $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$.

wo Abweichungen zu Literaturangaben festzustellen sind /19/. Die Néeltemperatur des reinen Cr_2O_3 wurde von McGuire et al /24/ in Übereinstimmung mit diesem Experiment gemessen. Die systematischen Abweichungen bei Scharenberg /19/ können durch die Verunreinigung seiner Substanzen mit magnetischen Fremdionen verstanden werden. Die angegebenen Absolutwerte der Temperaturen sind mit dem Eichfehler der Temperaturmessung behaftet, der sich in der Skala dieser Darstellung ebenso wie der relative Meßfehler aus Tab. IV nicht bemerkbar macht.

In der Abb. 18 schließlich sind die in diesem Experiment bestimmten Exponenten $\beta(x)$ für die fünf $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ -Proben zusammengefaßt dargestellt. Es ergibt sich für die Konzentrationsabhängigkeit von β das folgende Bild: Bei hohen Konzentrationen der magnetischen Atome ergeben sich innerhalb der angegebenen Feh-

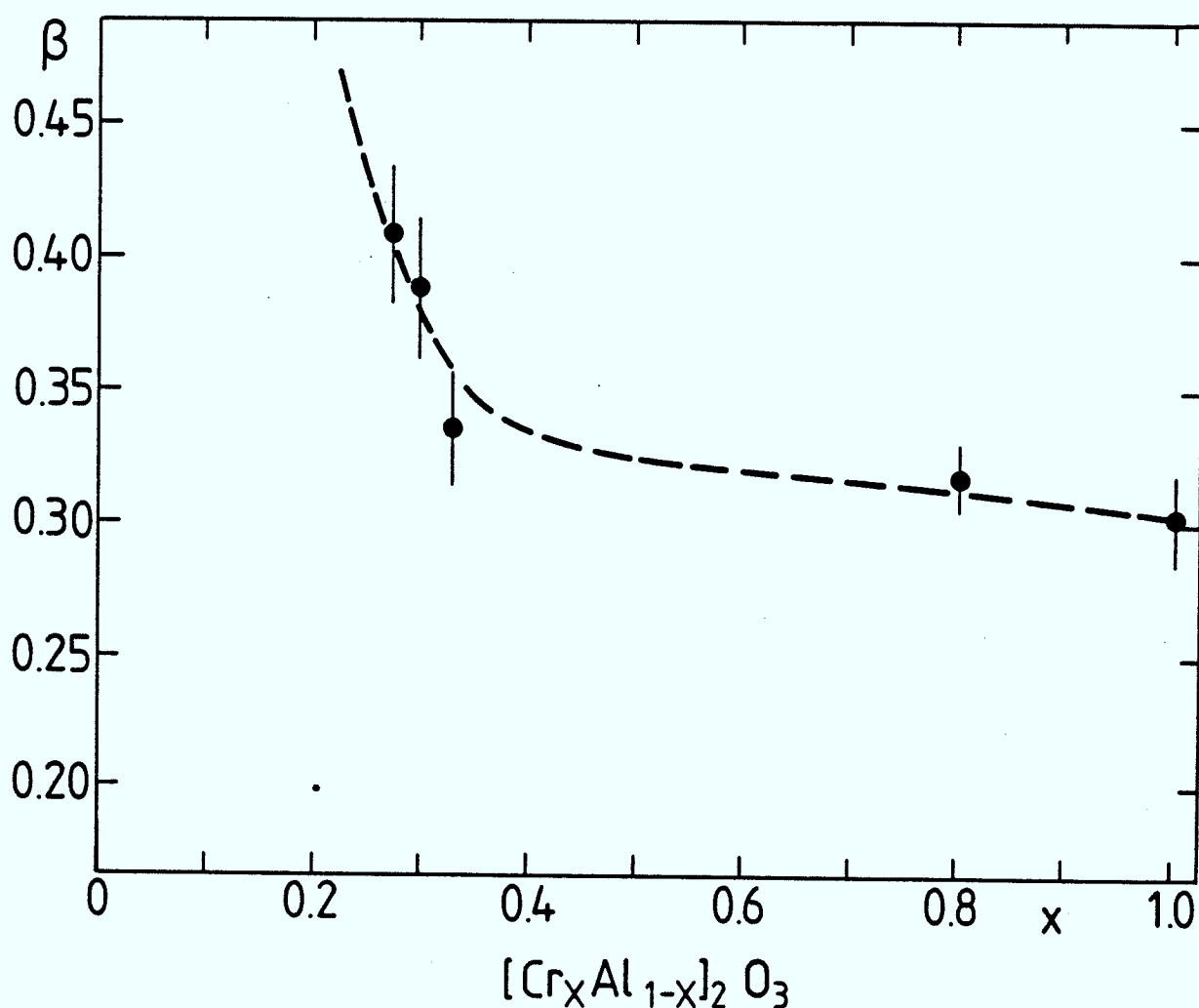


Abb. 18: Effektive kritische Exponenten $\beta(x)$ des Ordnungsparameters in der Verdünnungsreihe $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$.

lermargen im Wesentlichen die theoretisch und experimentell gesicherten β -Werte des Ising-Modells. Hohe Konzentration bedeutet danach $x > 0.33$ d.h. in diesem Falle eine Konzentration, die die Perkulationsgrenze um etwa 40% übersteigt. In dem Konzentrationsbereich, der näher an der Perkulationsgrenze x_g liegt, steigt β außerhalb der Fehlergrenzen deutlich an und nimmt bei der Probe mit der größten Verdünnung den Wert $\beta(x = 0.28) = 0.4075 \pm 0.007$ an. Die in Abb. 18 eingetragene gestrichelte Linie verdeutlicht diesen Verlauf.

Theoretisch würde bei einem reinen Ising-Verhalten konzentrationsunabhängig $\beta \approx 5/16$ erwartet werden. Nach der Theorie des kritischen Verhaltens verdünnter Magnete von Wagner und Sobotta /8,9/

existieren die folgenden stabilen Fixpunkte: An FP II für $x = 1$. (reines Cr_2O_3) gilt mit dem reinen Potenzgesetz $\beta \approx 0.31$. Für den FP IV des Übergangsbereiches $x_g < x < 1$. gilt ein gebrochenes Potenzgesetz, Gl. (2.47), das zwei Terme mit verschiedenen Exponenten enthält und in dem mit $x \rightarrow x_g$ die Amplitude des Zusatzterms zunehmend an Bedeutung gewinnt. Da eine separate Bestimmung der einzelnen Terme nicht möglich ist, wird ein effektiver Exponent gemessen, in dem die Mischterme bei der Auswertung rein formal zu einem reinen Potenzgesetz vereinigt werden. Angaben theoretischer Werte sind hier nicht möglich, da zwar die Exponenten der beiden Anteile berechnet werden können, (s. Tab. IIIb), die Amplituden jedoch unbekannt sind. Für FP III bei $x = x_g$ gilt wieder das reine Potenzgesetz, jetzt mit dem nach Fisher renormalisierten Exponenten $\beta = 1/2$, der in der letzten Spalte von Tab. IV aufgeführt ist.

Nachdem eine Variation verschiedener kritischer Exponenten mit der Konzentration der effektiven magnetischen Momente in einer Substanz für verschiedene Legierungen, die in den meisten Fällen im Sinne des Magnetismus Bandmagnete waren, bereits häufig festgestellt werden konnte (Beispiele dafür sind in Tab Ic enthalten), konnte diese Konzentrationsabhängigkeit für den Exponenten β der Magnetisierung in diesem Experiment für ein Ising-System ebenfalls gezeigt werden. Die Konzentrationsabhängigkeit von β ist hierbei deutlich schwächer ausgeprägt als bei den meisten bekannten Ergebnissen an anderen Systemen, ein merkliches Anwachsen ist erst in der unmittelbaren Nähe der Perkolationsgrenze zu beobachten, in diesem System im Konzentrationsbereich $x_g \leq x < 1.4 \cdot x_g$. Die Exponenten des übrigen Bereiches können durch die reinen Ising-Werte erklärt werden.

4.7 Kritischer Bereich

In den Abb. 14a-e sind für jede Probe zu den gemessenen Ordnungsparametern auch die bestangepaßten theoretischen Kurven als Darstellung des Potenzgesetzes $M = M_0 t^{\bar{\beta}}$ mit den auf die beschriebene Weise ermittelten experimentellen Werten $\bar{\beta}$ des Exponenten β eingetragen. Die Darstellungen vermitteln den Eindruck, daß die reduzierte Temperatur t_k , die den kritischen Bereich $0 \leq t \leq t_k$ definiert, $t_k = (T_N - T_k)/T_N$, ebenfalls mit der Konzentration variiert. Die quantitative Analyse ergab die in Tab. V aufgeführten Werte von $t_k(x)$. Durch Abb.19, worin $t_k(x)$ für alle Proben gegen die Konzentration x der magnetischen Momente aufgetragen wurde, scheint belegt, daß die Ausdehnung des kritischen Bereichs der Temperatur bei abnehmender Konzentration wächst, sofern man die Abweichung für die Probe mit $x = 0.30$ als nicht signifikant ansieht und vernachlässigt. Eine Regressionsgerade, die die gemessene Konzentrationsabhängigkeit von $t_k(x)$ repräsentiert, ist eingefügt. Die statistischen Fehler von Steigung und Achsenabschnitt der Regressionsgeraden betragen 57% bzw.9%.

Probe	x	T_k	t_k
Cr_2O_3	1.0	150	$0.49 \pm .02$
$(\text{Cr}_{0.80}\text{Al}_{0.20})_2\text{O}_3$	0.80	100	$0.60 \pm .07$
$(\text{Cr}_{0.33}\text{Al}_{0.67})_2\text{O}_3$	0.33	10.5	$0.66 \pm .04$
$(\text{Cr}_{0.30}\text{Al}_{0.70})_2\text{O}_3$	0.30	10.5	$0.47 \pm .05$
$(\text{Cr}_{0.28}\text{Al}_{0.72})_2\text{O}_3$	0.28	5.0	$0.64 \pm .07$

Tab.V: Ausdehnung des kritischen Bereichs. Für den kritischen Temperaturbereich gilt $T_k \leq T \leq T_N$ bzw. $0 \leq t \leq t_k$.

Über die Ausdehnung des kritischen Bereichs der Temperatur läßt sich noch auf andere Weise Aufschluß gewinnen. Das Rechenprogramm

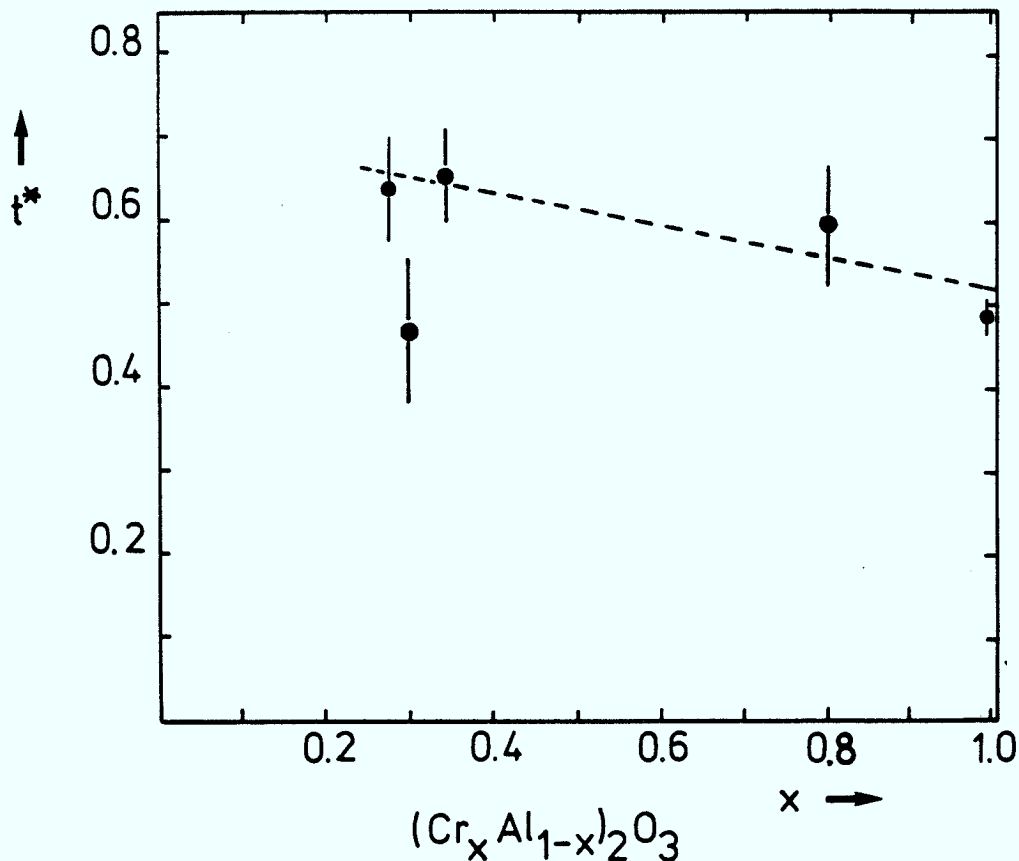


Abb.19: Abhängigkeit des kritischen Temperaturbereichs von der Konzentration x der magnetischen Momente.

VA05D /38/, mit dem die experimentellen Werte für den kritischen Exponenten β ermittelt wurden, berechnet ein Gütemaß D aus den quadratischen Abweichungen der Meßpunkte von der angepaßten theoretischen Kurve. Meßwerte, die von der angepaßten Kurve signifikant abweichen, können zu großen Werten von D führen. Nimmt man an, daß nur die Meßwerte aus dem kritischen Bereich der Temperatur $0 \leq t \leq t_k$ gute Anpassungen mit D nahe dem Sollwert $D = 1$ ergeben, so muß D signifikant anwachsen, wenn der bei der Rechnung verwendete Temperaturbereich den kritischen Bereich überschreitet. Die Analyse der in Abschn.4.5.1 beschriebenen Anpassungsprozeduren ergibt das in Abb. 20 dargestellte Bild. Es enthält die normierten D -Werte aller Proben, die sich bei den Anpassungsrechnungen für jedes experimentelle t ergeben, in ähnlicher Weise, wie in Abb.15 die Folge der β^* -Werte für eine Probe aufgetragen ist. Jeder Einzelwert ergibt sich aus der Anpassungsrechnung mit Meßwerten aus dem Temperaturbereich $T^* \leq T \leq T_N$ bzw. $0 \leq t \leq t^*$. Dazu sind die nach dem in Abschn.4.5.1 beschriebenen Verfahren ermittelten Werte für die Grenzen des kritischen Bereichs markiert, die den Ergebnissen von Tab. IV zugrunde liegen.

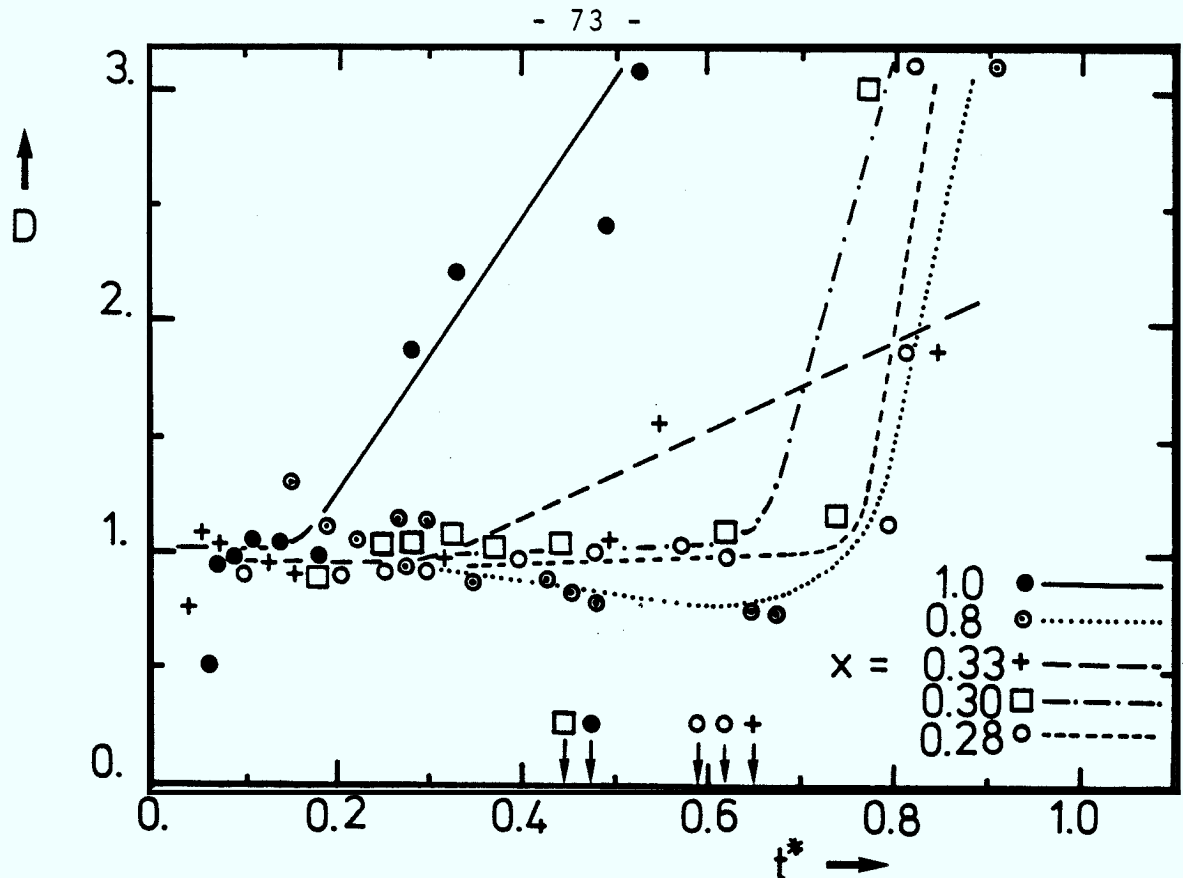


Abb.20: Abschätzung des kritischen Temperaturbereiches mit Hilfe des Gütemaßes D .

Die Interpretation von Abb.20 erlaubt den Schluß, daß mit einer Ausnahme alle Anpassungen mit Werten aus einem großen Bereich der reduzierten Temperatur bis $t^* \approx 0.75$ von hoher Güte sind ($D \lesssim 1.2$). Wie die über der Abzisse eingetragenen Markierungen zeigen, liegen die oben auf andere Weise bestimmten kritischen Werte t_k der verschiedenen Proben unterhalb dieser Grenze. Allein die reine Cr_2O_3 -Probe zeigt abweichendes Verhalten, da hier der kritische Temperaturbereich eine geringere Ausdehnung hat, was schnell zu einem Anwachsen von D schon für kleine t^* führt. Eine signifikante Veränderung von β konnte bis zu dem angegebenen kritischen Wert $t_k = 0.49$ jedoch nicht festgestellt werden.

Die beiden beschriebenen Verfahren zur Bestimmung des Bereichs kritischer Temperaturen sind qualitativ in guter Übereinstimmung und können zusammengekommen auch quantitativ eine vertrauenswürdige Abschätzung ergeben.

5. Schlußbemerkung

Die untersuchte antiferromagnetische Verdünnungsreihe $(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ weist ein kritisches Verhalten des Ordnungsparameters auf, das gut mit den Ergebnissen der in Abschn. (2.4) beschriebenen Theorie, in der das Verfahren der Renormalisierungsgruppenmethode benutzt wird, übereinstimmt. Die gemessenen effektiven kritischen Exponenten $\beta(x)$ können auch quantitativ in der Nähe der von der Theorie eingeführten Fixpunkte II ($x=1.$) und III ($x=x_g$) von ihr wiedergegeben werden. Im Übergangsbereich $x_g < x < 1.$, Fixpunkt IV, kann die Theorie keine Voraussage über den effektiven kritischen Exponenten machen. Experimentell ergeben sich die Werte des Isingmodells. Nach dem experimentellen Ergebnis erfolgt der Übergang zum Fixpunkt III bei diesem System erst bei Konzentrationen sehr nahe an der Perkolationsgrenze. Aus experimentellen Gründen war eine ausreichend genaue Bestimmung von $\beta(x)$ bei Konzentrationen $x < 0.28$ nicht möglich, bei Verwendung einer Apparatur, die Temperaturen < 1 K mit hoher Genauigkeit einstellen läßt, ist dies aber denkbar und nach Abb. 18 kann der von der Theorie vorhergesagte Wert $\beta(x_g) = \hat{\beta} = 0.5$ erreicht werden. Da es sich bei dem untersuchten System um ein reines Ising-System handelt, ist experimentell ein Verhalten nach der Molekularfeldtheorie mit ebenfalls $\beta = 0.5$ ausgeschlossen.

Das Ergebnis dieses Experimentes stützt die Annahme einer Konzentrationsabhängigkeit des kritischen Exponenten β . Die Konsequenz aus den theoretischen und experimentellen Ergebnissen ist, daß das in der Einleitung angeführte Universalitätsprinzip der kritischen Phänomene neu formuliert werden muß. Das Universalitätsprinzip fordert die Einteilung von Universalitätsklassen, die nur von den beiden Parametern n und d bestimmt werden. Innerhalb einer Universalitätsklasse ändern sich die Werte der kritischen Exponenten nicht.

Dieses Prinzip muß daher nach den vorgelegten Ergebnissen neu überdacht und modifiziert werden, nachdem das Auftreten konzentrationsabhängiger kritischer Exponenten gesichert ist.

Literaturverzeichnis

1. P. Heller, G.B. Benedek; Phys. Rev. Lett. 8, 428 (1962)
2. C. Domb; Adv. Phys. 9, 149
3. M.E. Fisher; Physica 28, 172 (1962)
4. M.E. Fisher; J. Math. Phys. 5, 944 (1964)
5. G.S. Rushbrooke; J. Chem. Phys. 39, 842
6. L.P. Kadanoff; Physics 2, 263 (1965)
7. K.G. Wilson; Phys. Rev. B4, 3174, 3184 (1971)
8. G. Sobotta, D. Wagner; J. Phys. C, 11, 1467 (1978)
9. G. Sobotta; Dissertation, Ruhr Universität Bochum (1977)
10. M.E. Fisher; Phys. Rev. 176, 257 (1968)
11. H.E. Stanley; Introd. to Phase Trans., Clarendon Press, Oxford (1971)
12. Toulouse et Pfeuty; Introduction au groupe de renormalisation, Press Univ., Grenoble (1975)
13. L.P. Kadanoff et al.; Rev. Mod. Phys. 39, 395 (1967)
14. S.K. Ma; Modern Theory of Critical Phenomena, W.A. Benjamin Inc., Reading, Mass., USA (1976)
15. R. Brout; Phys. Rev. 115, 824 (1959)
16. R.B. Griffith; Phys. Rev. Lett. 23, 17 (1969)
17. K.G. Wilson, J. Kogut; Phys. Rep. 12C, 75 (1974)
18. M.E. Fisher; Rev. Mod. Phys. 46, 597 (1974)
19. W. Scharenberg; Dissertation, D5, Uni Bonn (1969), JÜL REP. 611 RX (1969)
20. R.W.G. Wyckoff; Crystal Structures (1948)
21. J. Foex, M. Graff; Compt. rend. 209, 160 (1939)
22. G. Foex, J. Wucher; Compt. rend. 232, 2193 (1951)
23. B.N. Brockhouse; J. Chem. Phys. 21, 961 (1953)
24. T.R. Mc Guire, E.J. Scott, F.H. Grannis; Phys. Rev. 102, 1000 (1956)
25. J. Hönigschmid; Dissertation, JÜL REP. 1233, KFA, Jülich (1975)
26. Handbook of Chemistry and Physics, 60. Ausg. 1979/80, CRC Press Inc., Boca Raton, USA
27. G.C. Kuczynski; Ferrites, Proc. of Intern. Conf., Japan (1970)
28. J. Graham; J. Phys. Chem. Solids, 17, 1/2, 18 (1960)
29. O. Schmitz-Du Mont, D. Reinen; J. Electrochem. Soc. 108, 12, 1140 (1961)
30. A.E. Paladino, W.D. Kingery; J. Chem. Phys. 37, 5, 957 (1962)

31. W.C. Hagel, A.U. Seyboldt; J. Electrochem. Soc. 108, 12, 1146 (1961)
32. International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, England (1968)
33. O. Halpern, M.H. Johnson; Phys. Rev. 55, 898 (1939)
34. G. Bacon; Neutron Diffraction, Clarendon Press, Oxford, England (1975)
35. G. Shirane; Acta Cryst. 12, 282 (1959)
36. J.A. Izijumow, R.P. Oserow; Magnet. Neutron Diffraction, 374, Plenum Press, N.Y. (1970)
37. G.S. Bauer, A. Zinken, A. Tholen; JÜL REP. 1075-FF, (1974) und K. Rick, private Mitteilung, Institut für Festkörperforschung
38. Subroutine VAØ5D, HARWELL-Subroutine Library (1969)
39. S. Greenwald, Nature 167, 397 (1951)
40. S. Greenwald; Nature 177, 4502 (1956)
41. S. Brandt; Statistische Methoden der Datenanalyse, BI 816, Hochschultaschenbücher, Mannheim (1968)
42. C. Kittel; Einführung in die Festkörperphysik, 559, München (1969)

Danksagung

Herrn Prof. Dr. D. Wagner, Ruhruniversität Bochum, und Herrn Privatdozent Dr. habil. J. Schelten, Institut für Festkörperforschung der KFA Jülich, danke ich für die Anregung und Unterstützung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Schelten, der durch sein stetiges Interesse, die Förderung der experimentellen Arbeiten und die wertvollen Diskussionen mit Vorschlägen und konstruktiver Kritik zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Herrn K. Rick und Herrn G. Pohl danke ich für die technische Hilfe bei den Experimenten.

Frau R. Fischer bin ich für die Durchführung der Röntgeninterferenz-Messungen dankbar, und Frau U. Wyrwich danke ich schließlich für die geduldige und gewissenhafte Bearbeitung des Manuskriptes.

