



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

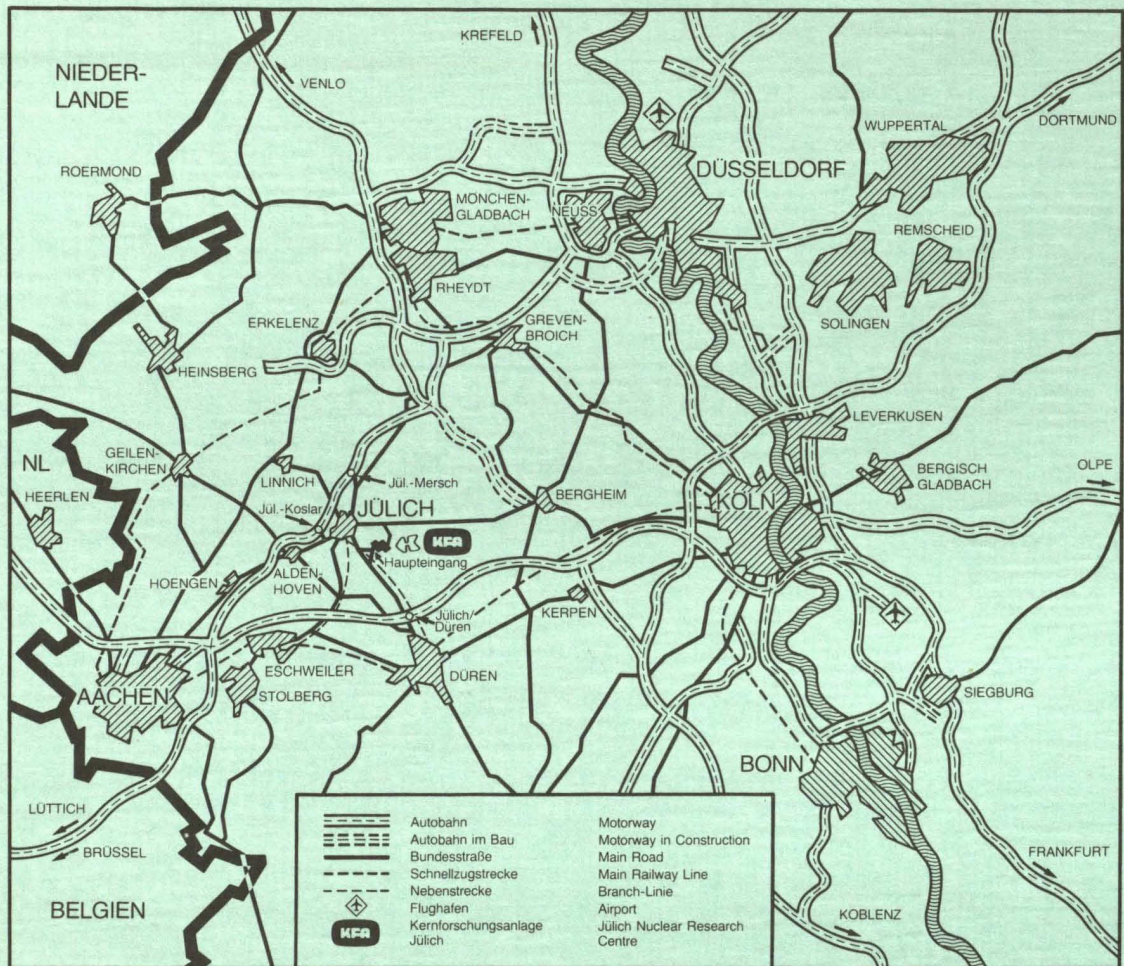
Institut für Festkörperforschung

**Einfluß der Leitungselektronen
auf Kristallfeldzustände
von Seltenen Erden in Metallen
– Eine Untersuchung mit
inelastischer Neutronenstreuung**

von

B. Frick

Jül-1941
August 1984
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1941
 Institut für Festkörperforschung Jül-1941

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

**Einfluß der Leitungselektronen
auf Kristallfeldzustände
von Seltenen Erden in Metallen
– Eine Untersuchung mit
inelastischer Neutronenstreuung**

von

B. Frick

D 38 (Diss. Uni. Köln)

Rep 1703/14

Abstract

The influence of conduction electrons on the crystal-field (CF) potential acting on rare earth (RE) atoms was studied by inelastic neutron scattering. The magnetic RE-atoms Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm were doped into the isostructural, non-magnetic lattices LaAl_2 , YAl_2 and ScAl_2 with concentrations between 0.1 at-% and 2 at-%. Because of this low concentration the interaction between magnetic moments was suppressed and single ion CF-parameters and coupling constants between RE-moments and conduction electrons were determined.

The CF-parameters for these RE-ions show a typical curve with a minimum near Dysprosium, similar in the three lattices but characterized by a shift of the curves. The coupling constants show also a minimum for Dysprosium and Holmium and an increase for the light and heavy RE-atoms.

A simple model taking point charges and the influence of the conduction electrons into account can give a qualitative explanation of the observed CF-parameters. The relative distance of the CF-parameter curves can be regarded as consequence of point charge influence, whereas the sign reversal for the 4th-order CF-Parameters are ascribed to 5 d -conduction electron contributions, not contributing to 6th-order parameters. Furthermore the concentration dependence of the magnetic ions on the magnetic excitation spectrum was studied and for Tm in LaAl_2 the influence of the onset of the superconducting phase on the CF-linewidths.

The relaxation behaviour of Ce in CeAg at normal and hydrostatic pressures (2 up to 2.3 GPa) was measured. The observed increase of the quasielastic linewidth with pressure gives a hint to a growing Kondo instability of the Ce^{3+} ions in CeAg.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. <u>Einleitung</u>	1
II. <u>Magnetismus der Seltenen Erden und ihrer Verbindungen</u>	3
II.1 Lokaler und "itinerant" Magnetismus	3
II.2 Valenz- und 4f-Elektronen der Seltenen Erden	3
II.3 Magnetischer Grundzustand des freien SE-Atoms	5
II.4 Kristallfeldaufspaltung	6
II.5 Kristallfeldmodelle	10
II.6 Linienbreiten von Kristallfeldanregungen durch Kopplung an die Leitungselektronen	14
II.7 Einfluß der Supraleitung auf KF-Linienbreiten	19
II.8 Weitere linienverbreitende Wechselwirkungen	21
III. <u>Inelastische Neutronenstreuung</u>	22
III.1 Magnetische Streuung	22
III.2 Kernstreuung	24
IV. <u>Experimentelle Details</u>	26
IV.1 Flugzeitexperimente	26
IV.2 Auswertmethode	27
IV.3 Probenumgebung	28
IV.4 Probenauswahl und -herstellung	30
IV.5 Notwendigkeit starker Verdünnung	31
V. <u>Bestimmung der KF-Parameter verdünnter $SEAl_2$-Legierungen</u>	33
V.1 <u>Beschreibung der experimentellen Ergebnisse</u>	35
V.1.1 Praseodym in RAI_2	35
V.1.2 Neodym in RAI_2	40
V.1.3 Terbium in RAI_2	42
V.1.4 Dysprosium in RAI_2	50
V.1.5 Holmium in RAI_2	52
V.1.6 Erbium in RAI_2	56
V.1.7 Thulium in RAI_2	61
V.2 Zusammenfassung der Kristallfeld-Parameter	65
V.3 Diskussion der KF-Parameter anhand von Modellen	70
V.4 Ergebnisse für die Kopplung an die Leitungselektronen	75
V.5 Experimentelle Überprüfung der BFK-Theorie	77
V.6 Experimentelle Linienbreiten beim Übergang zur Supraleitung	79
V.7 Konzentrationseffekte	82
V.7.1 Aufhebung der KF-Entartung	82
V.7.2 Änderung der Anregungsspektren	83
V.7.3 Experimentelle Beobachtung der Konzentrationsabhängigkeit	85
V.7.4 Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit	90
V.8 Allgemeine Daten für $LaAl_2$, YAl_2 , $ScAl_2$ und $SEAl_2$	91
VI. <u>Experimente an CeAg</u>	98
VI.1 Problemstellung	98
VI.2 CeAg bei Normaldruck	99
VI.3 CeAg unter Anwendung von äußerem Druck	106

VII. Zusammenfassung

110

Literaturverzeichnis

112

LISTE DER ABKÜRZUNGEN

x, W	Kristallfeldparameter nach /11/
KF	Kristallfeld
LLW	<u>L</u> ea, <u>L</u> eask, <u>W</u> olf /11/
BFK	<u>B</u> ecker, <u>F</u> ulde, <u>K</u> eller /20/
\mathcal{J}	Kopplungskonstante
c	Konzentration
Γ	Linienbreite
FWHM	full width half maximum
HWHM	half width half maximum
Ww.	Wechselwirkung
R	Elemente: Scandium, Yttrium, Lanthan
SE	Seltene Erde(n)

$$1 \text{ meV} = 11,6 \text{ k}_B\text{K} = 11,6 \text{ K}$$

I. EINLEITUNG

Der Magnetismus von Metallen ist auch heute noch - mindestens 23 Jahrhunderte nach der Entdeckung des Magnetit und etwa 60 Jahre nach dem ersten quantenmechanischen Verständnis des Magnetismus - ein wichtiges Gebiet der Grundlagenforschung in der Festkörperphysik. Das Hauptinteresse liegt auf magnetischen Phänomenen, die mit deokalisierten Elektronen verknüpft sind und meist in Metallen auftreten. Eine einfache Modellvorstellung, nämlich die Elektronen in Metallen in zwei Klassen einzuteilen, wobei die eine Art mit den magnetischen Eigenschaften verbunden und, wie die 4f-Elektronen, vielleicht sogar streng lokalisiert ist, und die andere Art, z.B. die Leitungselektronen, die am Magnetismus nicht teilhaben, muß ein unzulänglicher Denkansatz bleiben. Denn gerade die kollektiven magnetischen Phänomene der Seltenen Erd (SE)-Metalle zeigen, daß wegen der geringen Ausdehnung der 4f-Wellenfunktionen ($\approx 0,3 \text{ \AA}$) im Vergleich zu den Nachbarabständen ($\approx 3 \text{ \AA}$) die Kopplung der lokalisierten magnetischen 4f-Momente untereinander nur über die Leitungselektronen ("indirekter Austausch", RKKY-Ww.) stattfinden kann. Will man die Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander reduzieren und verdünnte magnetische Momente in Metallen studieren, dann trifft man auf eine Menge neuer Phänomene, wie etwa "Spinglaseffekte", "Kondoeffekt", und Verlust oder Verstärkung der magnetischen Momente. Mattis sagt über das Gebiet der verdünnten magnetischen Legierungen (in /A/, S. 35): "At first sight, no topic could appear less intellectually challenging than that of dilute magnetic alloys. Yet some of the great recent conceptual advances of theoretical physics have their inception in this seemingly modest subject!"

Ein wichtiges Thema der vorliegenden Arbeit wird die Kristallfeld (KF)-Aufspaltung der SE-Ionen in Metallen sein. Die Frage nach Kristallfeldern beschäftigte schon 1929 Bethe auf der Basis von Symmetriebetrachtungen, und die gruppentheoretisch abgeleiteten Ergebnisse sind auch heute noch gültig. Der Großteil der experimentellen Arbeiten wurde an Isolatoren durchgeführt, schon deshalb, weil mit der Lichtstreuung eine gute spektroskopische Methode existierte. Bei Metallen übernahm (≈ 1960) schließlich die Neutronenstreuung die dominierende Rolle der KF-Spektroskopie, und mit der Verbesserung der Neutronenquellen und der Probenherstellung blieben die Ergebnisse nicht auf die Bestimmung von KF-Parametern be-

schränkt, sondern es war die Möglichkeit gegeben, Aussagen aus KF-Linienbreiten zu gewinnen und wie in dieser Arbeit stark verdünnte magnetische Legierungen zu untersuchen.

Die Frage nach der Ursache von Kristallfeldern in Metallen ist trotz starker Aktivität auf diesem Gebiet [B, C, D, E] noch ungelöst und theoretisch erst in Ansätzen behandelt. Es ist bekannt, daß Punktladungen von Nachbaratomen nur in einigen Fällen die KF-Aufspaltungen erklären können, und daß Leitungselektronen einen großen Einfluß haben. Die theoretische Beschreibung ist jedoch weit davon entfernt, die experimentellen Parameter erklären, geschweige denn a priori Aussagen machen zu können. Auf der experimentellen Seite gibt es bereits systematische KF-Parameterbestimmungen in SE-Verbindungen unterschiedlicher Struktur, d.h. die SE-Atome wurden gegeneinander ausgetauscht; doch zeigte sich, daß die KF-Parameter in Abhängigkeit von der Struktur und Leitungsbandstruktur drastischen Änderungen unterworfen sind.

Zum ersten Mal werden deshalb in dieser Arbeit die KF-Parameter mehrerer SE-Ionen in drei ähnlichen Wirtsmatrizen (ScAl_2 , YAl_2 , LaAl_2) bei extrem niedriger Konzentration der SE-Ionen gleichzeitig bestimmt. Dabei werden frühere Neutronenstreuungsmessungen an meist konzentrierteren Proben derselben Legierungen zum Vergleich oder als Ergänzung herangezogen. Außerdem lassen sich die bekannten KF-Parameter der vollen SEAl_2 -Verbindungen vergleichen (s. dazu Kap. V.1 - V.3).

Außer den KF-Parametern können Linienbreiten und damit Kopplungskonstanten für die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten und den Leitungselektronen bestimmt (Kap. V.4) und der Einfluß der Supraleitung, z.B. an $(\text{Tm}, \text{La})\text{Al}_2$, studiert werden (Kap. V.6). An einigen Beispielen wird die Auswirkung einer Konzentrationserhöhung der SE-Atome auf Linienbreiten und Kristallfelder studiert (Kap. V.7).

In Kap. VI wird die intermetallische Verbindung CeAg untersucht werden, bei der außer KF-Effekten auch Wechselwirkung zwischen den Cer-Ionen, Strukturänderung und Kondoinstabilität die Situation erheblich komplizieren. An diesem System wird versucht werden, durch äußeren Druck die Instabilität der Cer-Ionen zu verstärken.

II. MAGNETISMUS DER SELTENEN ERDEN UND IHRER VERBINDUNGEN

II.1 Lokaler und "itinerant" Magnetismus

Magnetismus beruht auf der Tatsache, daß Atomschalen bzw. -bänder nur teilweise mit Elektronen gefüllt sind, wobei die unkompensierten Elektronenspins über die unterschiedlichsten Wechselwirkungen eines Vielteilchensystems für eine Vielfalt magnetischer Eigenschaften sorgen. Eine grobe Einteilung führt

- (i) auf Systeme, die lokale magnetische Eigenschaften aufweisen, und bei denen die magnetischen Momente auch im Festkörper auf Gitterplätzen lokalisiert angesehen werden können, weil die intraatomaren Wechselwirkungen dominieren;
- (ii) auf Systeme, die als "itinerant" (delokalisierte)-Magnet charakterisiert werden, weil die interatomaren Wechselwirkungen die magnetischen Eigenschaften bestimmen.

Beide Grenzfälle werden selten in reiner Form vorliegen. Von hier an soll nur noch vom lokalen Magnetismus der "Seltenen Erden" (SE) die Rede sein, und zwar von stabilen SE-Metallen und -Legierungen. Es soll kurz der Weg von den magnetischen Zuständen eines freien SE-Atoms bis zu den magnetischen Eigenschaften eines SE-Atoms mit KF-Aufspaltung in Metallen skizziert werden.

II.2 Valenz- und 4f-Elektronen der Seltenen Erden

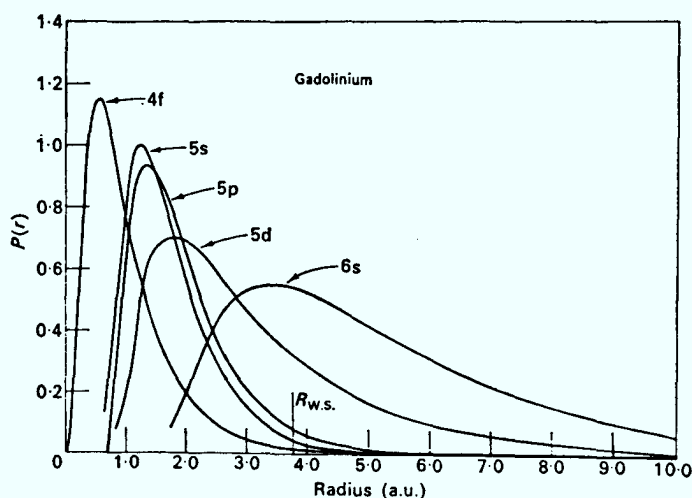
Die normalen Seltenen Erden von La bis Lu ($Z = 57$ bis 71) besitzen die atomare "Konfiguration" * $(Xe) 4f^n 5d^1 6s^2$, und innerhalb der SE-Reihe wird die 4f-Schale aufgefüllt (sTab.II.1). Es sollen gleich hier die homologen Elemente Sc und Y mit den atomaren Konfigurationen $(Ar) 3d^1 4s^2$ und $(Kr) 4d^1 5s^2$ eingeführt werden. Alle diese Elemente sind chemisch wegen der gleichen Valenzelektronenkonfiguration sehr ähnlich, so daß auch im Festkörper der Magnetismus über die unaufgefüllte 4f-Schale geändert werden kann, ohne daß die Bindungsverhältnisse sich ändern. Außerdem ist in vielen Fällen die lokale magnetische Eigenschaft auch im Festkörper

* (Xe) = atomare Konfiguration von Xe

erhalten, da die 4f-Schale, wie Abb. II.1 /1/ zeigt, innerhalb der auf-gefüllten 5s5p-Schalen und der 5d,6s-Schalen liegt, die alle zur Abschirmung der 4f-Schale gegenüber Störungen von außen beitragen können.

Abb. II.1

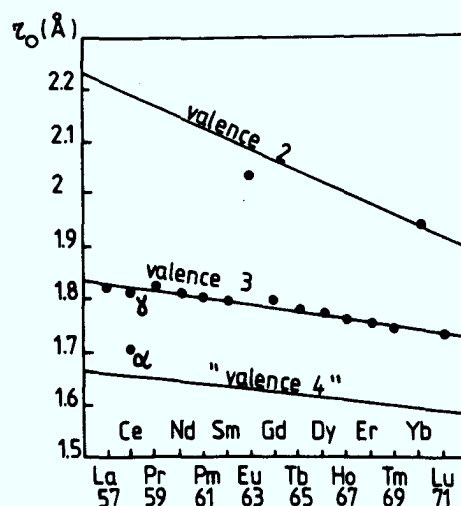
Radiale Verteilung der Wellenfunktionen für das freie Gadolinium /1/ (1 a.u. = 0,529 Å).



In Metallen bilden die 5d- und 6s-Elektronen die Leitungsbänder, sind also delokalisiert, im Gegensatz zu den 4f-Elektronen ($r \approx 0,3 \text{ \AA}$), die keinen Überlapp mit den benachbarten Atomen haben. Die Radien der 4f-Schalen nehmen mit zunehmender 4f-Elektronenzahl ab ("Lanthanidenkontraktion"). Die stabilen SE weisen ganzzahlige Valenz auf; sie ist in Metallen gleich der Zahl der Leitungselektronen, also "3+" für die stabilen SE-Metalle. Abweichend davon treten andere Wertigkeiten zum Beginn der Auffüllung der 4f-Schale (Ce, Pr \rightarrow "4+"), zum Ende (Yb, Tm \rightarrow "2+") und für die (sehr stabilen) halbgefüllten 4f-Schalen (Sm, Eu, Tb) auf. Den Zusammenhang zwischen Valenz und den metallischen Radien, also dem Volumen der 4f-Ionen, veranschaulicht Abb. II.2 für die SE-Metalle. Die metallischen

Abb. II.2

Metallische Radien der SE-Metalle /2/. Die Gerade für "Valenz 4" liegt nach neueren Erkenntnissen bei viel kleineren Radien, und α -Cer ist etwa 3,2-wertig /3, 4/.



Radien der 3-wertigen SE-Metalle liegen auf einer Geraden, während bei davon abweichenden Wertigkeiten eine deutliche Volumenerhöhung bzw. -erniedrigung beobachtet wird. Anschaulich kann man sich z.B. die Volumenerhöhung dadurch klar machen, daß ein 5d-Elektron beim Übergang zur 4f-Schale ($3^+ \rightarrow 2^+$) zur Abschirmung des Kernpotentials beiträgt, was zu einer Ausdehnung der weiter außen liegenden Schalen führt.

II.3 Magnetischer Grundzustand des freien SE-Atoms

Die "Konfiguration" der SE-Atome, nämlich die $2(2l_i + 1)$ -fach entarteten Eigenwerte n_i, l_i , ergeben sich aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein "effektives Kernpotential", daß eingeführt wird, um den üblichen Separationsansatz für die Lösungsfunktion in Radial- und Winkelanteile durchführen zu können. Der Energieabstand zur nächsten angeregten Konfiguration beträgt etwa $4 - 10 \text{ eV}$ ($5 \cdot 10^4 \text{ K} - 1 \cdot 10^5 \text{ K}$).

Die Entartung der Konfiguration wird aufgehoben durch

- a) "intraatomare Austauschwechselwirkung" zwischen den Elektronenspins als Folge des Pauli-Prinzips, mit $\underline{S} = \sum \underline{S}_i = \text{Max}$ für den energetisch günstigsten Zustand, und durch die
- b) "elektrostatische Restwechselwirkung" (nicht durch das effektive Potential beschrieben) als Folge der Coulombabstoßung zwischen den Elektronen, mit $\underline{L} = \sum \underline{l}_i = \text{Max}$ für den Grundzustand und unter Berücksichtigung von a) und dem Pauliprinzip.

Dies entspricht den "Hund'schen Regeln", und die Aufspaltung führt auf "Terme" L, S, die $(2S+1) \cdot (2L+1)$ -fach entartet sind. (Energieabstand zum nächsten Term $0,6 - 4 \text{ eV} \cong 7 \cdot 10^3 - 4,6 \cdot 10^4 \text{ K}$).

Die "Terme" werden über die "Spin-Bahn-W.w." in sogenannte J,M,-"Multipletts" zerlegt (Entartung $(2J+1)$ -fach). Für den Hund'schen Grundzustand der leichten SE ($4f^n$ mit $n < 7$) gilt $J = |L-S|$ und für die schweren SE ($n > 7$) $J = |L+S|$. In Tab. I.1 sind die SE-Atome mit den zugehörigen J, L, S-Werten und den Landé-Faktoren g_J tabelliert. Der Abstand zu den nächst höheren Multipletts ist meist größer als 250 meV ($\approx 3000 \text{ K}$), daher bestimmt der Hund'sche Grundzustand die magnetischen Eigenschaften des freien SE-Atoms, und auch im Festkörper können alle zusätzlich auftretenden Ww. als Störung be-

handelt werden. Bei tiefen Temperaturen (im Vergleich zum ersten angeregten Multiplett) sind die magnetischen Eigenschaften vom Grundzustandsmultiplett mit dem magnetischen Moment $\underline{\mu} = \mu_B (\underline{L} + 2\underline{S})$ und dem Mittelwert $\mu_B \cdot g_J \cdot J(J+1)$ bestimmt ($\mu_B =$ Bohr'sches Magneton). Spin-Spin-Ww. sind proportional zum sogenannten "de Gennes Faktor": $(g_J - 1)^2 J(J+1)$, da für den Spin des Grundzustandsmultipletts gilt: $S = (g_J - 1) \cdot J$.

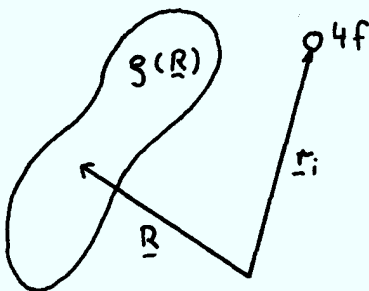
II.4 Kristallfeldaufspaltung /5, 6, 9/

Die Entartung des Hund'schen Grundzustandes wird in einer nicht isotropen Ladungsverteilung, also z.B. im Kristall, teilweise aufgehoben. Schon 1929 wurden die Eigenwerte zum KF-Hamiltonian von Bethe /8/ nach irreduziblen Darstellungen Γ_i der Punktgruppe des betrachteten Atoms eingeteilt. Für die kubische Punktgruppe ist die Entartung der Γ_i in Tab. I.2 dargestellt:

Tab. I.2	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8
Entartung	1	1	2	3	3	2	2	4
J	ganzzahlig			halbzahlig				
s. (II.10)	unmagnetisch			magnetisch				

Potentialentwicklung

Betrachten wir nun das Potential $V(\underline{r}_i)$, das ein 4f-Elektron am Ort $\underline{r}_i = (r_i, \theta_i, \varphi_i)$ hervorgerufen durch eine Ladungsverteilung $\rho(\underline{R})$ spürt:



$$V(\underline{r}_i) = -e \int \frac{\rho(\underline{R})}{|\underline{R} - \underline{r}_i|} d^3r \quad (\text{II-1})$$

Eine Entwicklung des $1/|\underline{R} - \underline{r}_i|$ -Terms in Kugelflächenfunktionen /6/ ergibt

$$V(\underline{r}_i) = -e \sum_{n,m} \int \frac{4\pi}{2n+1} \frac{r_<^n}{r_>^{n+1}} (-1)^m Y_n^m(\theta_i, \varphi_i) Y_n^m(\theta, \varphi) \rho(\underline{R}) d^3r \quad (\text{II.2})$$

wobei $r_<$ bzw. $r_>$ bedeuten: $r_< = \text{Min}(r, R)$; $r_> = \text{Max}(r, R)$.

Tab. I.1

	S	L	J	g_J	$\beta_J \times 10^4$	$\gamma_J \times 10^6$	F(4)	F(6)	$\langle r^4 \rangle_{4f}^{[R^4]}$	$\langle r^6 \rangle_{4f}^{[R^6]}$
La ³⁺	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-
Ce ³⁺	1/2	3	5/2	6/7	63,492	0	60	0	0,3108	0,5118
Pr ³⁺	1	5	4	4/5	-7,3462	60,994	60	1260		
Nd ³⁺	3/2	6	9/2	8/11	-2,911	-37,988	60	2520	0,2282	0,3300
Pm ³⁺	2	6	4	3/5	4,0755	60,781	60	1260		
Sm ³⁺	5/2	5	5/2	2/7	25,012	0	60	0	0,1772	0,2316
Eu ³⁺	3	3	0	0	-	-	-	-	0,1584	0,1985
Gd ³⁺	7/2	0	7/2	2			60	1260	0,1427	0,1719
Tb ³⁺	3	3	6	3/2	1,2244	-1,1212	60	7560	0,1295	0,1504
Dy ³⁺	5/2	5	15/2	4/3	-0,592	1,035	60	13860	0,1180	0,1328
Ho ³⁺	2	6	8	5/4	-0,333	-1,2937	60	13860	0,1081	0,1181
Er ³⁺	3/2	6	15/2	6/5	0,444	2,0699	60	13860	0,0996	0,1057
Tm ³⁺	1	5	6	7/6	1,6325	-5,6061	60	7560	0,09213	0,0953
Yb ³⁺	1/2	3	7/2	8/7	-17,316	148,0	60	1260	0,0854	0,0863
Lu ³⁺	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-

S = Spinquantenzahl

L = Bahndrehimpuls

J = Gesamtdrehimpuls

$$g_J = \text{Landéfaktor} = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$$\beta_J, \gamma_J = \text{"Stevens-Faktoren"} / 7 /$$

$\langle r^n \rangle [R^n]$ = Erwartungswerte der n-ten Potenz der radialen 4f-Wellenfunktionen nach Freeman, Desclaux /10/ umgerechnet in Å.

$$F(n) = \text{s. Gl. (II.8)}$$

Für den Fall, daß die Ladungsverteilung $\rho(\underline{R})$ und die 4f-Ladungsdichte nicht überlappen ($r_i < R$), kann der Ausdruck (II.2) in einen "externen Anteil" und einen "4f-Anteil" separiert werden. Um die Wechselwirkung mit der ganzen 4f-Schale zu berücksichtigen, wird über die 4f-Ladungsdichte $\rho_{4f}(\underline{r})$ integriert. Es ist dann

$$V_{KF} = \sum_{n,m} \frac{4\pi e^2}{2n+1} \cdot \gamma_{nm} \int_{4f} r_i^n Y_n^m(\theta_i, \varphi_i) \rho_{4f}(\underline{r}_i) d^3 r_i \quad (II.3)$$

$$\gamma_{nm} = \int_{ext.} (-1)^m \frac{\rho(\underline{R})}{R^{n+1}} Y_n^{-m}(\theta, \phi) d^3 r$$

Auf diesen Separationsansatz werden wir bei den Kristallfeldmodellen zurückkommen.

KF-Hamilton-Operator

Wie schon weiter oben erwähnt, kann man sich bei der Berechnung der Matrixelemente des KF-Hamiltonian meist auf den Hund'schen Grundzustand $|JM\rangle$ beschränken.

Durch Einführung von "Stevens-Operatoren" /7/, die auf die ungefüllte 4f-Schale als Ganzes wirken, läßt sich die Rechnung erheblich vereinfachen:

Beispiel: $\sum_i (x_i^2 - y_i^2) \rightarrow \alpha_3 \langle r^2 \rangle [J_x^2 - J_y^2] = \alpha_3 \langle r^2 \rangle O_2^2$

α_J = "Stevenskoeffizienten" für Terme 2. Ordnung;
für die Terme 4. und 6. Ordnung heißen diese β_J, γ_J und sind in Tab. I.1 für alle J nach Ref. /6/ aufgelistet; die O_n^m findet man bei /6/.

Damit erhalten wir den KF-Hamilton-Operator

$$H_{KF} = \sum_{n,m} A_n^m \langle r^n \rangle \cdot \theta_n \cdot O_n^m \quad (II.4)$$

mit den Stevenskoeffizienten $\theta_n = \alpha_J, \beta_J, \gamma_J$ (s. II.5), den Stevensoperatoren O_n^m /6/ und den "Kristallfeldparametern" $A_n^m \langle r^n \rangle$, die aus dem Experiment bestimmt (s. Kap. V) bzw. theoretisch aus Modellen (Kap. II.5) berechnet werden müssen.

Die Summation in (II.4) kann wesentlich eingeschränkt werden, da gilt /6, 9/:

- i) Terme mit $n > 2 l_{4f}$ verschwinden, also $n \leq 6$
 (s. Tab. I.1: Max (l_{4f}) = 3 für SE) (II.5)
- ii) ungerade n-Terme verschwinden

Die radialen Wellenfunktionen der 4f-Elektronen

$$\langle r^n_{4f} \rangle = \int [f(r)] r^n r^2 dr \quad (II.6)$$

müssen theoretisch berechnet werden, und man vergleicht deshalb meist die KF-Parameter $A_n^m \langle r^n \rangle$, statt A_n^m . Um bei systematischen Untersuchungen der KF-Parameter jedoch das Abfallen von $\langle r^n \rangle$ als Funktion der 4f-Elektronenzahl (Lanthanidenkontraktion) zu eliminieren, kann man die A_n^m unter Hinnahme eines über die SE etwa konstanten Fehlers vergleichen. In dieser Arbeit werden für $\langle r^n \rangle$ relativistische Werte nach Freeman, Desclaux /10/ verwendet; sie sind in Tab. I.1 mitaufgeführt.

Kubisches Kristallfeld

Für die kubische Punktgruppe O_h , nur diese wird in dieser Arbeit behandelt, vereinfacht sich der KF-Hamilton-Operator bei der Wahl einer 4-zähligen Achse weiter:

$$H_{KF} = A_4^0 \langle r^4 \rangle \beta_3 \tilde{O}_4 + A_4^6 \langle r^6 \rangle \beta_3 \tilde{O}_6 \quad (II.7)$$

oder nach einer Variablentransformation, in der Schreibweise nach Leask-Wolf (LLW) /11/

$$H_{KF} = W \left\{ x \cdot \frac{\tilde{O}_4}{F(4)} + (1-x) \frac{\tilde{O}_6}{F(6)} \right\} \quad (II.8)$$

mit $\tilde{O}_4 = O_4^0 + 5 O_4^4$ und $\tilde{O}_6 = O_6^0 - 21 O_6^4$
 und den LLW-KF-Parametern x , W .

Dabei gilt $-1 \leq x \leq 1$ und $W \geq 0$. W skaliert die Gesamtaufspaltung, und x wichtet die Terme 4. und 6. Ordnung (Beispiel: $x = 1$: rein 4. Ordnung). $F(4)$ und $F(6)$ sind numerische Faktoren, die in Tab. I.1 zu finden sind.

Aus (II.7) folgen die Beziehungen:

$$x \cdot W = \beta_3 \cdot F(4) \cdot A_4 \langle r^4 \rangle \text{ und } W \cdot (1 - |x|) = \gamma_3 \cdot F(6) A_6 \langle r^6 \rangle \quad (\text{II.9})$$

Die Eigenwerte von H_{KF} sind als Funktion der LLW-Parameter von Ref. /11/ in sogenannten "LLW-Diagrammen" dargestellt (s. Abb. V.1). Der Parameter E multipliziert mit $W[K]$ gibt die Aufspaltung in Kelvin an.

Die zugehörigen Wellenfunktionen $\gamma_i = \sum_{k=1}^{2J+1} a_{ik} |m_k\rangle$

sind ebenfalls in Ref. /11/ tabelliert.

Beispiel: Ce^{3+} mit $J = 5/2 \rightarrow \Gamma_7, \Gamma_8$; nur Terme 4. Ordnung

$$\Gamma_7: 0.4083 | \underline{+} 5/2 \rangle - 0.9129 | \bar{+} 3/2 \rangle = \gamma_{\Gamma_7}$$

$$\begin{aligned} \Gamma_8: 0.9129 | \underline{+} 5/2 \rangle + 0.4083 | \bar{+} 3/2 \rangle \\ + 1.0 | \underline{+} 1/2 \rangle = \gamma_{\Gamma_8} \end{aligned}$$

Ein Zustand $|i\rangle$ wird magnetisch genannt, falls das magnetische Moment des Niveaus $|i\rangle$ nicht verschwindet /9/:

$$g_3 \langle i | J_z | i \rangle = g_3 \sum_k m_k a_{ik}^2 \neq 0 \quad (\text{II.10})$$

Die Zustände $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ heißen unmagnetisch, da für sie (II.10) verschwindet (s. Tab. I.2).

II.5 Kristallfeldmodelle

Hier sollen Modelle besprochen werden, die auf die Kristallfeldparameter $A_4 \langle r^4 \rangle$ in Gl. (II.4) führen. Das einfachste, aber bei Metallen selten zutreffende Modell, ist das

Punktladungmodell.

Die benachbarten Gitterplätze \underline{r}_j des 4f-Atoms sind mit Punktladungen q_j

besetzt; der Separationsansatz in (II.3) ist also gültig, und für die Ladungsdichte kann $\rho(\underline{R}) = \sum_j q_j \delta(\underline{r}_j - \underline{R})$ geschrieben werden. Speziell für die kubische Lavesphasenstruktur der (RAI_2) -Verbindung (Abb. V47) ergibt sich mit Summation über die externe Ladungsverteilung in (II.3) /6/ bis zu Nachbarplätzen der 6. Schale /12/

$$A_4 \langle r^4 \rangle = -13.5 \frac{|e|^2}{a^5} (1.30 \cdot Z_{\text{Al}} - Z_{\text{R}}) \langle r^4 \rangle \quad (\text{II.11})$$

$$A_6 \langle r^6 \rangle = -17.79 \frac{|e|^2}{a^7} (0.459 Z_{\text{Al}} + Z_{\text{R}}) \langle r^6 \rangle$$

mit $Z_{\text{Al}} \cdot e$ für die Ladung des Al-Ions, $Z_{\text{R}} \cdot e$ für die Ladung der R-Atome ($R = \text{La}, \text{Y}, \text{Sc}$), $a =$ Gitterkonstante und $e^2 = 1,4400 \cdot 10^4 \cdot \text{meV} \cdot \text{\AA}$. Die Ergebnisse (II.11) sind ähnlich den Werten von Ref./13/ für eine Summation nur bis zur 2. Schale.

Die mangelnde Übereinstimmung zwischen Punktladungsmodell und Experiment, speziell bei Metallen, versuchte man zu verbessern, indem man z.B. die Abschirmung der 5s, 5p Elektronen über einen Abschirmfaktor berücksichtigte, oder indem man den Einfluß der Leitungselektronen bei der Berechnung der Ladungen mit APW-Bandrechnungen zu erfassen versuchte.

Alle diese Versuche bewegen sich im Rahmen des Punktladungsmodells, wobei die Separation von äußeren und 4f-Ladungen (II.3) benutzt wird; dies führt auf Modelle, die proportional $\langle r^4 \rangle$ sind.

Einfluß der Leitungselektronen

In Metallen wird der Einfluß der Leitungselektronen von Bedeutung sein, und besonders die asphärischen d-Elektronen, die nach APW-Rechnungen /14/ 60 bis 70 % der Leitungselektronen in der APW-Kugel ausmachen können, werden einen starken Beitrag zum Kristallfeld liefern /15/. Die 5d-Orbitale spalten im kubischen Kristallfeld in Orbitale der Symmetrie t_{2g} und e_g auf, für die Modelle der Ladungsverteilungen in Abb. II.3 nach Ref. /16/ dargestellt sind. In Metallen bilden diese Orbitale Bänder mit e_g und t_{2g} -Symmetrie, die sich auf die Kristallfeldparameter unterschiedlich auswirken. Analog spalten die f-Bänder in Unterbänder der Symmetrie a_{2u} , t_{1u} , t_{2u} auf.

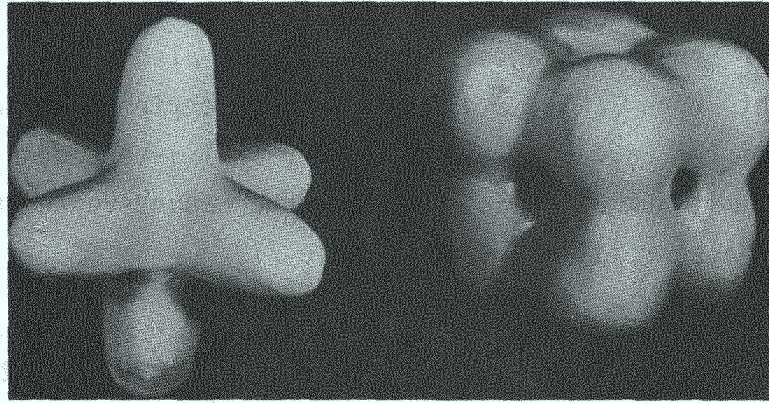


Abb. II.3: Modelle für Ladungsverteilungen der e_g - (links; Ausdehnung in $h00$ -Richtungen) und der t_{2g} -Symmetrie (Ausdehnung in hhh -Richtungen) nach Ref. /16/.

Für SE-Atome mit Konzentrationen $c \ll 1$ at% in den Wirtsmetallen von Au und Ag wurde in Ref. /17/ das Konzept der unmagnetischen 5d-"virtual bound states" (vbs) an der SE-Verunreinigung vorgeschlagen. Die "vbs" spalten im Kristallfeld der Nachbarn in $d\varepsilon (\Gamma_5)$ und $d\psi (\Gamma_3)$ Orbitale auf und sind dann die eigentliche Ursache für die KF-Aufspaltung der 4f-Ionen. Anschaulich läßt sich mit Abb. II.3 der Einfluß all dieser Effekte klar machen: da nichtsphärische Ladungsverteilungen zur KF-Aufspaltung führen, erwartet man die größten Beiträge für reine e_g -($d\varepsilon$)- oder reine t_{2g} -($d\psi$)-Symmetrie. Beide Anteile kompensieren sich, da die Summen der Ladungsverteilungen $e_g + t_{2g}$ ($d\varepsilon + d\psi$) sphärisch sind, wie man in Abb. II.3 schön sieht.

Leitungselektronenbeitrag nach D. Schmitt /18/

Im Gegensatz zum Punktladungsmodell wird hier nicht direkt vom Separationsansatz (II.3) Gebrauch gemacht, sondern von der Potentialentwicklung (II.1) und (II.2):

$$V(\underline{r}') = -e \int_0^{R_{SE}} \frac{\rho(\underline{r})}{|\underline{r}-\underline{r}'|} d\underline{r} = \sum_{LM} V_L^M(r') \cdot Y_L^M(\hat{r}') \quad (II.12)$$

$$\text{mit} \quad V_L^M(r') = -\frac{4\pi e}{2L+1} \int_0^{R_{SE}} \rho_L^M(\underline{r}) \frac{r^L}{r^{L+1}} r^2 dr$$

r_z und r_y wie in (II.2).

Die Integration in (II.12) wird auf den SE-Radius beschränkt. Die Ladungsdichten werden aus APW-Wellenfunktionen berechnet.

Für den "direkten Coulomb-Beitrag" der Leitungselektronen um das SE-Atom ergeben sich dann aus diesem Potential die KF-Parameter /18/

$$A_L^M \langle r^L \rangle_{\text{direkt}} = \frac{4\pi e^2}{2L+1} \cdot \epsilon_L^M \cdot \sum_{\lambda, \lambda'} F_{\lambda\lambda'}^L \cdot F_{L\lambda\lambda'}^M \quad (\text{II.13})$$

mit dem direkten Slaterintegral

$$F_{\lambda\lambda'}^L = \int_0^{R_{SE}} \left\{ R_{\lambda'}'(r) R_{\lambda}'(r) \cdot \frac{r_c^L}{r^{L+1}} \cdot |\psi_{4f}^{\text{rad}}(r)|^2 \right\} r^2 dr r'^2 dr'$$

die ϵ_L^M sind numerische Koeffizienten, $R_{\lambda}'(r)$ ist die Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung der Ordnung λ und ψ_{4f}^{rad} ist der radiale Teil der 4f-Gesamtwellenfunktion.

Die Indizes λ geben den Typ der Leitungswellenfunktionen an:

$\lambda = 2$: d-Orbitale mit e_g und t_{2g} -Charakter

$\lambda = 3$: f-Orbitale mit a_{2u} , t_{1u} und t_{2u} -Charakter

Im Kubischen nimmt L nur die Werte $L = 0, 4$ und 6 und $M = 0, \pm 4$ an.

"Direkter Coulomb-Beitrag":

p-, d- und f-Elektronen tragen zum KF-Parameter 4. Ordnung bei, zu Termen 6. Ordnung nur f-Elektronen. Der Hauptbeitrag zu den Termen 4. Ordnung kommt von d-Elektronen und $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ ist das Resultat von entgegengesetzten Beiträgen mit e_g bzw. t_{2g} -Symmetrie.

Für die "Austauschbeiträge" der Leitungselektronen mit d und f-Charakter ergeben sich die KF-Parameter /18/

$$A_L^0 \langle r^L \rangle_{\text{exch.}} = \sum_{\lambda, \lambda'} J_{\lambda, \lambda'}^{L, \lambda} \cdot G_{\lambda\lambda}^L \quad (\text{II.14})$$

mit den Slaterintegralen

$$G_{\lambda\lambda}^L = \int \left\{ R_{\lambda}'(r) R_{\lambda}'(r') \cdot \frac{r_c^L}{r^{L+1}} \cdot \psi_{4f}^{\text{rad}}(r) \psi_{4f}^{\text{rad}}(r') \right\} r^2 dr r'^2 dr'$$

$J_{\lambda, \lambda'}^{L, \lambda}$ muß durch numerische Integration des Austauschintegrals zwischen der 4f-Gesamtwellenfunktion und den Leitungselektronenwellenfunktionen bestimmt werden (tabelliert bei Ref. /18/). Die anderen Größen haben die

Bedeutung von (II.13). Es treten in kubischer Symmetrie nur Terme mit $L = 0, 4$ und 6 auf.

"Austauschbeitrag":

d-Elektronen tragen nur zu Termen 4. Ordnung (und 0. Ordnung) in den KF-Parametern bei, während die f-Elektronen überall Beiträge liefern.

Abschließend zu diesem Kapitel kann man sagen, daß nach Ref. /18/ 5d und 5f Leitungselektronenbeiträge zu den KF-Parametern wichtig sind. Für die $A_4 \langle r^4 \rangle$ Parameter können beide Beiträge von gleicher Größenordnung sein. 5f-Austauschbeiträge werden sich besonders auf $A_6 \langle r^6 \rangle$, 5d Coulomb-Beiträge auf $A_4 \langle r^4 \rangle$ auswirken. Auch in dieser Beschreibung mit der APW-Methode wird kein Überlapp der 4f- und Leitungsband-Wellenfunktionen zugelassen. Ein wichtiger Unterschied zum Punktladungsmodell ist, daß die berechneten Beiträge zu den KF-Parametern in (II.13) und (II.14) auf der rechten Seite des Gleichheitszeichens nicht proportional $\langle r^L \rangle$ sein müssen /18/.

Bei diesen Berechnungen /18/ wurde die Kristallfeldaufspaltung allein als Ursache der 5d, 5f Leitungselektronen innerhalb der APW-Sphäre um das SE-Atom angesehen. Punktladungsbeiträge durch nicht abgeschirmte Ladungen außerhalb wurden nicht betrachtet. Vermutlich werden aber die beobachteten KF-Parameter durch eine Überlagerung naher und ferner Beiträge zustandekommen.

Die experimentelle Untersuchung der Ursache von Kristallfeldern findet man in Kap. V.1 bis V.3.

II.6 Linienbreiten von Kristallfeldanregungen durch Kopplung an die Leitungselektronen

Im letzten Kapitel wurde der Einfluß der Leitungselektronen auf die Entstehung der Kristallfelder in Metallen besprochen; der KF-Hamiltonian führt auf scharfe Energieeigenwerte und damit auf ein δ -artiges Anregungsspektrum für ein magnetisches SE-Moment. Bisher hat man sozusagen nur statische Eigenschaften untersucht. Jetzt sollen Prozesse besprochen werden, die zu einer Relaxation eines magnetischen Moments führen, das sich in Ww. mit Leitungselektronen befindet.

Nach Hirst /19/ ist die Relaxation durch die Übergangsrate $W_{i \rightarrow f}$ des SE-Moments vom Anfangszustand $|i\rangle$ zum Zustand $|f\rangle$ bestimmt, bei einer Energieänderung $\hbar\omega_{fi} = E_f - E_i$:

$$W_{i \rightarrow f} = \sum_{Qq} \underbrace{|\langle f | B_q^Q | i \rangle|^2}_{\textcircled{I}} \cdot \underbrace{J^Q(\omega_{fi}, T)}_{\textcircled{II}} \quad (\text{II.15})$$

ⓐ = Auswahlregel bezüglich einer bestimmten Kopplungsart, beschrieben durch den Operator B_q^Q ,

ⓑ = spektrale Dichte oder Summe über die Kopplungskonstanten I

$$J^Q(\omega, T) = 2\pi \sum_{\ell\ell'\Lambda\Sigma} |I_{\ell\ell'\Lambda\Sigma}^Q \cdot N(E_F)|^2 \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

$N(E_F)$ ist die Zustandsdichte der Leitungselektronen bei der Fermi-Energie. Die diversen (\mathbf{k} -f)-Kopplungsarten zwischen Leitungselektronen eines bestimmten \mathbf{k} -Zustands und f-Elektronen wurden von Ref. /19/ mit (Λ, Σ) -Indizes klassifiziert, wonach man Λ, Σ als Art der "Flips" im Bahn- bzw. Spinraum ansehen kann, die durch diese Kopplung bewirkt werden können ($\Lambda = 0, \dots, 6$; $\Sigma = 0, 1$).

Wir wollen hier nur zwei Kopplungsarten besprechen:

$(\Lambda, \Sigma) = (0, 1)$, die "isotrope Austauschwechselwirkung" der Form

$-2 J_{\text{ex}} s(g-1) \underline{J}_{4f}$ und $(2, 0)$, die Quadrupol- oder asphärische Coulombwechselwirkung" der Form $A_0^1 O_2^m(\underline{J}) O_2^m(\underline{l})$, mit dem Quadrupoloperator O_2^m

des SE-Ions und mit \underline{J} bzw. \underline{l} für die Drehimpulse des 4f-Ions bzw. der Leitungselektronen. Zu den beiden Kopplungsarten gehören unterschiedliche Auswahlregeln für die KF-Übergänge, die in Tab. II.3 nach Ref. /5/ für kubische Punktsymmetrie zusammengestellt sind. Die Relaxation der magnetischen Momente über die \mathbf{k} -f-Ww. ändert die Einzelionenssuszeptibilität und führt zu einer Verbreiterung und Verschiebung der KF-Linien. Dies wurde für die beiden Kopplungsarten in der Becker-Fulde-Keller-Theorie und teilweise in Ref. /23/ berechnet.

Tab. II.3

Irreducible representation	Connected by exchange scattering to	Connected by aspherical Coulomb scattering to
Γ_1 Γ_2 Γ_3 Γ_4 Γ_5	Γ_4 Γ_5 Γ_4, Γ_5 $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$	Γ_3, Γ_5 Γ_3, Γ_4 $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3', \Gamma_4, \Gamma_5$ $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4', \Gamma_5$ $\Gamma_1', \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5'$

Becker-Fulde-Keller-Theorie /20/ (BFK)

Die Theorie geht von der Beschreibung des Systems mit dem Hamiltonoperator

$$H = H_{KF} + H_{e1} + H_{kf} \quad (\text{II.16})$$

aus. Die ersten beiden Terme beschreiben Kristallfeld und Leitungselektronen, der Operator H_{kf} die kf -Ww. zwischen dem KF-aufgespaltenen magnetischen Moment und den Leitungselektronen. Die kf -Ww. kann prinzipiell alle im letzten Kapitel beschriebenen Kopplungen darstellen, wird aber in Ref. /20/ speziell für isotropen Austausch (0,1) berechnet, mit

$$H_{kf} = - (g_J - 1) J_{ex} \underline{\sigma} \cdot \underline{J} \quad (\text{II.17})$$

dabei steht $1/2 \underline{\sigma}$ für den Pauli-Operator der Leitungselektronen, \underline{J} für den Drehimpulsoperator des 4f-Ions und g_J für den Landé-Faktor. Daraus kann der Imaginärteil der q - und ω -abhängigen dynamischen Suszeptibilität $\chi''(q, \omega)$ berechnet werden, der mit dem Neutronenstreuquerschnitt über eine einfache Relation (III.2) verknüpft ist. Da hier nur die Kopplung des Einzelions an die Leitungselektronen interessiert, fällt die q -Abhängigkeit weg und $\chi''(q, \omega)$ wird durch die dynamische Einzelionenssuszeptibilität $u''(\omega)$ ersetzt. BFK berechnen daraus die Linienbreiten der KF-Übergänge speziell für ein 2-Niveausystem mit KF-Aufspaltung $\delta \gg kT$:

$$\Gamma_{qe} = 4\pi \cdot g'^2 \cdot |M_{nn}|^2 \cdot kT \quad (\text{II.17a})$$

beschreibt die elastische Linienbreite aufgrund der Relaxation innerhalb des Grundzustands $|n\rangle$ ("quasielastisch"). g' ist die Kopplungskonstante für isotrope Austauschstreuung

$$\boxed{g' = (g_J - 1) \cdot N(E_F) \cdot J_{ex}} = (g_J - 1) \cdot g \quad (\text{II.17b})$$

mit Landéfaktor g_J und Zustandsdichte $N(E_F)$ der Leitungselektronen an der Fermikante und J_{ex} = Austauschintegral zwischen Leitungselektronen und 4f-Moment.

Weiterhin gilt für die Linienbreite der inelastischen KF-Anregung im 2-Niveausystem:

$$\Gamma_{in} = 4\pi g'^2 \{ |M_{nn}| |M_{mm}| \cdot kT + \delta \cdot |M_{nm}|^2 f(T, \delta) \} \quad (\text{II.17c})$$

Die M_{nm} stellen dabei Matrixelemente zwischen den Niveaus $|n\rangle, |m\rangle$ dar (Beispiel: $M_{nm} = \langle m | J_z | n \rangle$); $f(T, \delta)$ ist eine Funktion der Temperatur und der betrachteten KF-Anregung (Beispiel: $\Gamma_7 - \Gamma_8$):

$$f(T, \delta) = \frac{1 + 2 \exp(-\delta/kT)}{1 + \exp(-\delta/kT)}$$

In (II.17a,b) tauchen Beiträge zur Linienbreite auf, die proportional $k_B T$ sind. Dies entspricht dem bekannten "Korringa-Verhalten": $\Gamma \sim \alpha \cdot T$ mit $\alpha = \text{Kopplungsstärke} / 2I$.

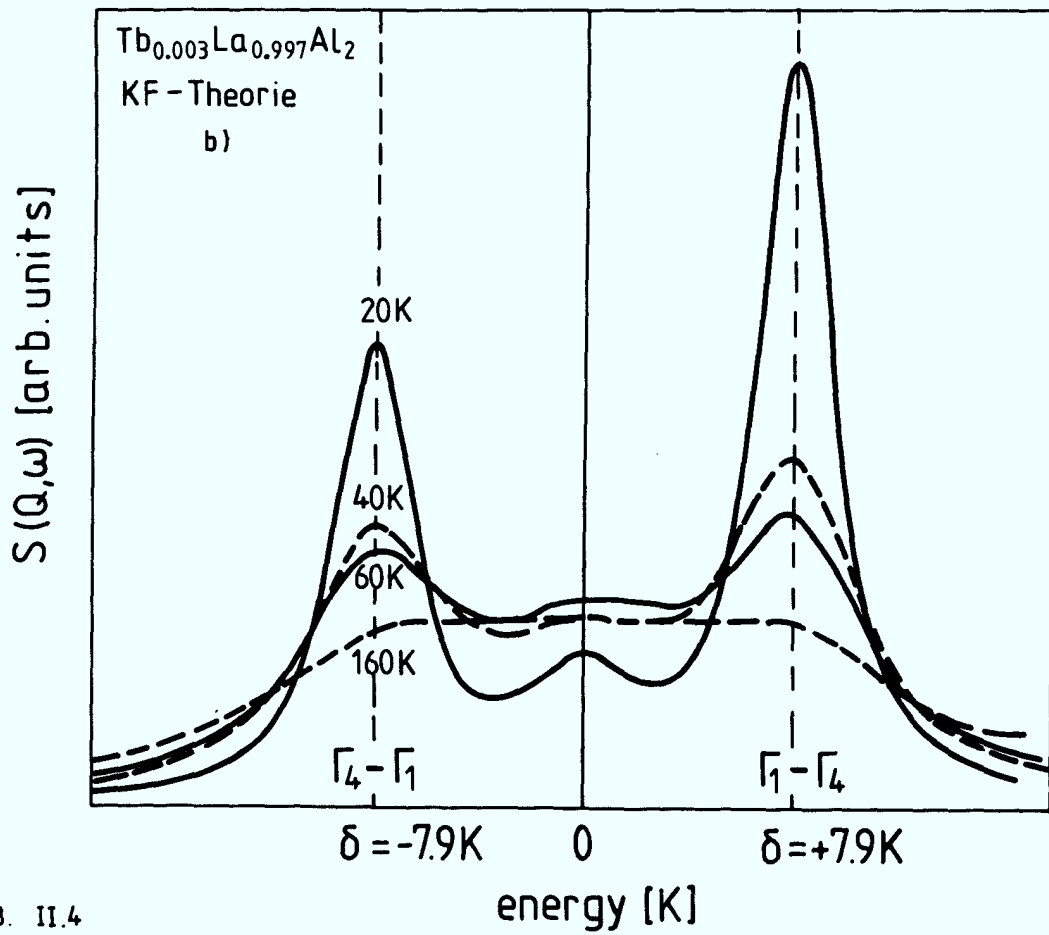
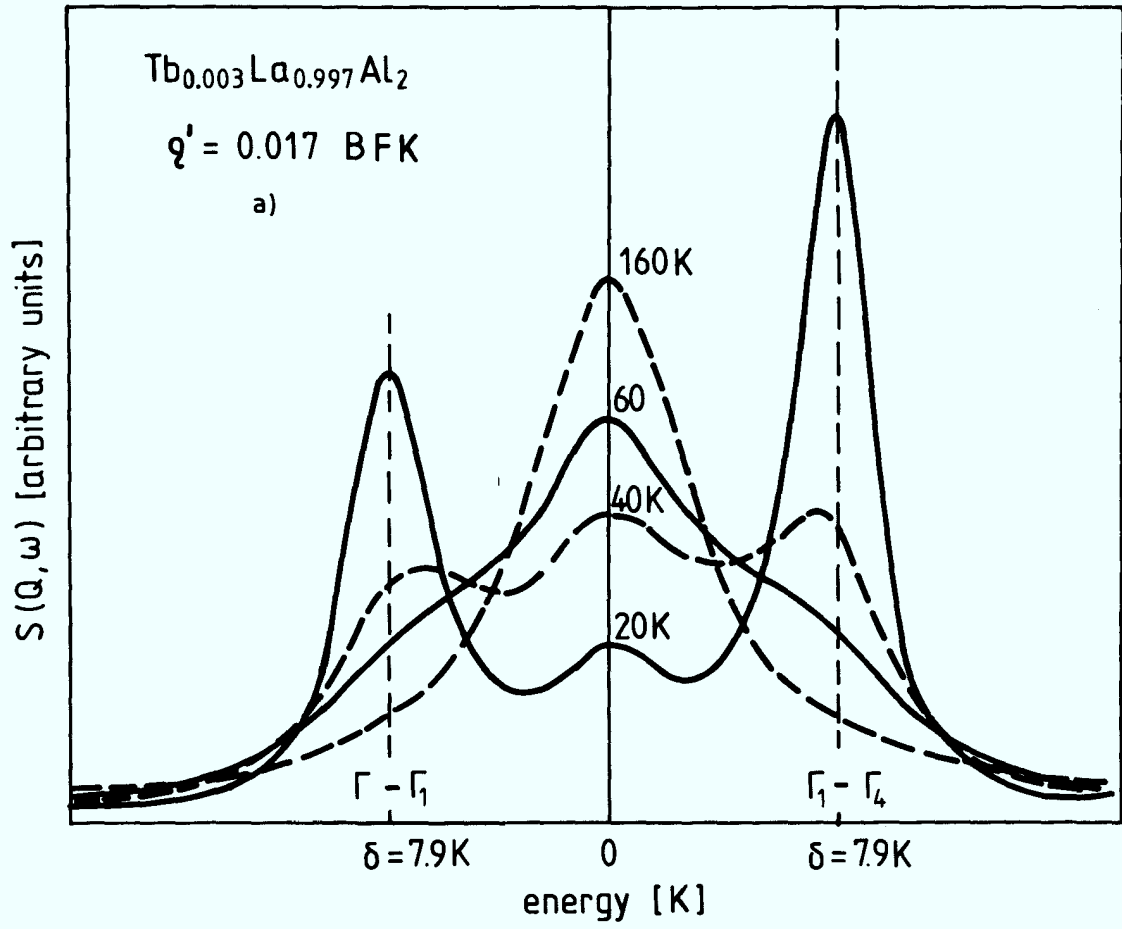
Für $T \rightarrow 0$ erwartet man also eine verschwindende quasielastische Linienbreite. Bei der inelastischen Linienbreite kommt zum Korringa-ähnlichen Term ein Beitrag, der eine endliche Restlinienbreite ($T = 0$) liefert, er ist proportional zur betrachteten Aufspaltung und hängt von den Übergangsmatrixelementen zwischen den KF-Niveaus ab.

Als Beispiel soll die inelastische Linienbreite eines $\Gamma_1 - \Gamma_4$ KF-Übergangs unter Vernachlässigung höherer Niveaus für $J = 6$ nach (II.17c) angegeben werden, für $kT \ll \delta_{14}$ /41/

$$\begin{aligned} \Gamma_{14} &= 2\pi g'^2 \left\{ |M_{14}|^2 \cdot \frac{1}{3} T + |M_{14}|^2 \cdot \frac{1}{3} \cdot \delta \cdot \frac{1 + 3 \exp(-\delta/kT)}{1 - \exp(-\delta/kT)} \right\} \\ &= 2\pi g'^2 \left\{ \frac{1}{2} T + 14 \delta \cdot f(\delta, T) \right\} \quad f(\delta, T) \quad (\text{II.18}) \end{aligned}$$

Neben der endlichen Restlinienbreite für inelastische KF-Anregungen wird nach der BFK-Theorie die Lage dieser Linie mit zunehmender Temperatur zu niedrigeren Energien verschoben, falls quasielastische und inelastische Beiträge energetisch überlappen. Weiterhin sollte die quasielastische Linienbreite mit zunehmender Temperatur nach dem "Überdämpfen" der inelastischen Anregung zunächst abnehmen ("narrowing"), bevor sie in das "Hochtemperatur-Korringa-Verhalten" einmündet.

In Abb. II.4a ist für Tb^{3+} in LaAl_2 das Verhalten der inelastischen und quasielastischen Streuung für die KF-Niveaufolge $\Gamma_1 - \Gamma_4 - \Gamma_5^{(1)}$ (0 - 7.9 K - 15.6 K) (s. Niveauschema Abb. V.11) mit der BFK-Theorie berechnet wor-



den (mit Auflösungsfunktion von SV5 gefaltet). Vergleichsweise ist in Abb. II.4b die Rechnung ohne Kopplung an die Leitungselektronen durchgeführt. Die Linienbreiten der inelastischen Anregung entsprechen der experimentellen Beobachtung. Ohne BFK-Theorie muß die Linienbreite der quasielastischen Intensität, die unter der etwa 60 mal größeren Kernstreuung verschwindet, aus der inelastischen Anregung berechnet werden. Dies geht für scharfe inelastische Übergänge (20K) gut; wenn diese in die quasielastische Streuung eintauchen, wird allerdings das Gesamtspektrum sehr breit berechnet ($T = 160$ K; Abb. II.4a) und wenig Intensität bleibt bei $\hbar\omega = 0$. Die BFK-Theorie zieht mit der Kopplungskonstanten von $T = 20$ K für höhere Temperaturen ($T = 160$ K) sehr viel Intensität in den elastischen Bereich. Eine experimentelle Entscheidung ist wegen der starken Kernstreuung schwierig. Mit polarisierten Neutronen könnte man in Zukunft durch Trennung der magnetischen und unmagnetischen Streuung diesen Bereich besser untersuchen.

In der BFK-Theorie kann der Ww-Hamiltonian H_{kf} in (II.17) auch durch asphärische Coulomb-Streuung ((2,0)-Prozesse) ersetzt werden. Nach (II.15) müssen die Streuprozesse für (0,1) und (2,0)-Streuung additiv überlagert werden.

In den Kapiteln V.4 und V.5 werden die experimentellen Resultate hierzu verglichen.

II.7 Einfluß der Supraleitung auf KF-Linienbreiten

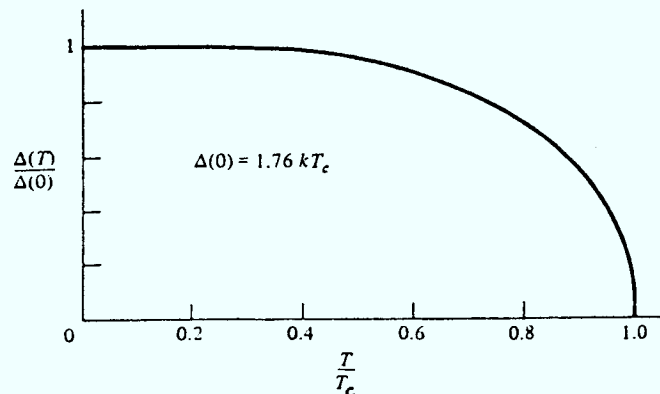
In der supraleitenden Phase sind die Leitungselektronen zu Cooper-Paaren gebunden, d.h. es besteht eine feste Beziehung zwischen den Wellenvektoren \underline{k} und den Spins von Leitungselektronenpaaren. Ein Cooper-Paar wird definiert durch $(\underline{k}\uparrow, -\underline{k}\downarrow)$, d.h. zu einem besetzten Zustand \underline{k} mit Spin \underline{s} gehört ein Zustand mit $-\underline{k}$ und entgegengesetztem Spin $-\underline{s}$.

Wie in Kap. II.6 besprochen, ist die Ww. zwischen 4f-Moment und Leitungselektronen über $(\Lambda, \Sigma) = (0,1)$ -Kopplung (Austauschstreuung) mit einem Spinflip der Leitungselektronen verbunden. Dies bedeutet aber, daß in der supraleitenden Phase, bei dominierender (0,1)-Streuung, Cooper-Paare aufgebrochen werden müssen, damit überhaupt die Energie von 4f-Ionen

in einem Bad von Cooper-Paaren dissipieren kann. Dazu muß jedoch eine endliche Energie aufgebracht werden, die der supraleitenden Lücke Δ_{SL} entspricht. Die Energie Δ_{SL} der supraleitenden Lücke ist bei $T = 0$ K mit der kritischen Temperatur T_c , unterhalb derer die Supraleitung einsetzt, über folgende Relation verbunden:

$$2 \Delta_{SL}(0) = 3.5 k T_c \quad (\text{II.19})$$

Außerdem ist die Energielücke temperaturabhängig, wie hier skizziert:



Das Aufbrechen von Cooperpaaren durch (0,1)-Ww. ist mit einer Reduzierung der supraleitenden Sprungtemperatur T_c in Abhängigkeit von der Konzentration magnetischer Verunreinigung verbunden, während (2,0)-Prozesse T_c sogar erhöhen können /24/.

Es sollen nun zwei Fälle unterschieden werden:

- a) KF-Aufspaltung $\Delta_{KF} > 2\Delta_{SL}$ und
 b) $\Delta_{KF} < 2\Delta_{SL}$

Im Fall a) wird die Energie des betrachteten KF-Übergangs immer ausreichen, um Cooper-Paare zu brechen, und der Einsatz der Supraleitung wird sich in der Linienbreite des Übergangs nicht stark bemerkbar machen.

Im Fall b) aber wird unterhalb T_c die Energie des KF-Übergangs kleiner als die zum Aufbrechen von Cooper-Paaren notwendige Energie sein, so daß eine Relaxation über diese Ww. ausfällt. Dies macht sich in einer schnellen Reduzierung der Kristallfeldlinienbreite bei T_c bemerkbar, wenn man die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite unterhalb T_c verfolgt. Dieser Effekt konnte erstmals an $Tb_{.003}La_{.997}Al_2$ in Ref. /25,22/ beobachtet werden und in dieser Arbeit an $Tm_{.003}La_{.997}Al_2$ (Kap. V.6).

II.8 Weitere linienverbreitende Wechselwirkungen

Bisher wurde nur die Kopplung des magnetischen Moments an die Leitungselektronen betrachtet. Die Kopplung an Phononen, wichtiger in Isolatoren, soll hier nicht untersucht werden. Aber über die Leitungselektronen können die SE-Atome an andere magnetische Atome koppeln, z.B.

isotrope Austausch-Ww.: $H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij}^{\text{ex}} \mathfrak{J}_i \mathfrak{J}_j$,

die zu magnetischen Phasenübergängen führt, oder

quadropolare Coulomb-Ww. $H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} O_{ij}^{\text{q}} O_{ij}^{\text{q}}$,

die auf quadropolare Phasenübergänge führen kann (TmZn, TmCd ...)

Diese effektiven Ion-Ion-Kopplungen, die über die Polarisierung der Leitungselektronen übertragen werden, führen auf eine Verbreiterung der KF-Übergänge, wie auch zu einer Erhöhung der Restlinienbreite für quasi- und inelastische KF-Übergänge /26/. Dieses Abweichen vom Einzelionenverhalten ist auch bei relativ niedrigen SE-Konzentrationen noch bemerkbar, wie in Kap. V.7.3 gezeigt wird. Einige weitere Änderungen des Anregungsspektrums sind in Kap. V.7 besprochen, und in Kap. VI wird am Beispiel von CeAg eine Überlagerung der hier besprochenen Effekte mit Kondoinstabilität und strukturellem Phasenübergang gezeigt.

III. INELASTISCHE NEUTRONENSTREUUNG

In diesem Kapitel werden einige Formeln zur Neutronenstreuung angegeben, die notwendig sind, um die Messungen in dieser Arbeit zu verstehen. Es soll also nur die Frage beantwortet werden, wie man mit Neutronen magnetische Momente in Metallen und deren KF-Aufspaltung spektroskopieren kann. Weitere Literatur Ref. /26-29/.

III.1 Magnetische Streuung

Die unmittelbare Information aus dem Streuexperiment mit unpolarisierten Neutronen ist die

$$\begin{array}{ll} \text{Energieänderung} & \hbar\omega = E_i - E_f \quad \text{und} \\ \text{Impulsänderung} & \hbar Q = \hbar (k_i - k_f) \quad \text{der Neutronen,} \end{array}$$

mit Index i für die Neutronen vor ("initial") und f ("final") nach dem Streuprozess. Diese werden über den "doppelt differentiellen Streuquerschnitt" $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ gemessen, der die Zahl der Neutronen angibt, die in ein Raumwinkelelement $d\Omega$ und ein Energieintervall $d\omega$ gestreut werden, bezogen auf den einfallenden Neutronenstrom.

Der Wirkungsquerschnitt ist mit dem "Streugesetz" oder der "Streufunction" $S(Q, \omega)$ verknüpft:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} \cdot S(Q, \omega) \quad (\text{III.1})^*$$

Weiterhin kann man die Streufunction mit dem Imaginärteil der "dynamischen Suszeptibilität" $\chi''(Q, \omega)$ verbinden:

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} (\gamma r_e)^2 \cdot \frac{1}{\mu_B} \frac{1}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} \chi''(Q, \omega) \quad (\text{III.2})$$

(Mit dem magnetischen Moment $\gamma = 1,91$ (Kernmagnetonen) des Neutrons, dem klassischen Elektronenradius $r_e = e^2/m_e c^2 = 2,8 \cdot 10^{-13}$ cm, dem Bohr'schen Magneton μ_B (um eine Anknüpfung an die statische Suszeptibilität zu bekommen) und $\beta = 1/kT$).

* abweichend von der für Kernstreuung üblichen Konvention wird hier das Streulängenquadrat in die Streufunction gezogen!

Die dynamische Suszeptibilität wird in der BFK-Theorie (Kap. II.6) für kristallfeldaufspaltende Systeme mit Kopplung an die Leitungselektronen berechnet. Dazu werden die LLW-Kristallfeldparameter x , W (II.8) und die Kopplungsstärke an die Leitungselektronen g (II.17b) benötigt, die mit einer "Fitroutine" aus dem Experiment angepaßt werden können.

Es soll noch die Streufunktion für SE-Ionen im Kristallfeld ohne Wechselwirkung mit den Leitungselektronen in der üblichen Form angegeben werden /30/:

$$S(Q, \omega) = N (\gamma r_0)^2 \cdot \frac{1}{4} f^2(Q) g_J^2 \sum_{n,m} P_n |\langle n | J_{\perp} | m \rangle|^2 \delta(\omega_{nm} - \omega) \quad (\text{III.3})$$

(N Zahl der Streuer; $f(Q)$ magnetischer Formfaktor; g_J Landéfaktor; $P_n = \exp(-\beta \hbar \omega_n) / Z$, wobei Z die Zustandsumme $Z = \sum_n \exp(-\beta \hbar \omega_n)$ ist, als Besetzungswahrscheinlichkeit für das KF-Niveau $|n\rangle$; J Gesamtdrehimpuls).

Mit $|\langle n | J_{\perp} | m \rangle|^2 = 2 |\langle n | J_z | m \rangle|^2$ in kubischer Punktsymmetrie, als Übergangsmatrixelemente zwischen den KF-Niveaus $|n\rangle$ und $|m\rangle$ (Eigenzustände zum Operator H_{KF} in (II.8), die bei Birgenau /30/ für diverse J als Funktion des LLW-Parameters x aufgetragen sind. In Abb. III.1 wird am Beispiel von Ho^{3+} gezeigt, wie sich die inelastischen und quasielastischen Übergangsmatrixelemente mit x ändern.

Im Gegensatz zur BFK-Theorie, bei der die dynamischen Eigenschaften des Systems in (III.2) direkt eingehen, beschreibt (III.3) die statische KF-Aufspaltung mit δ -förmigen Resonanzen bei $\hbar \omega_{nm}$. Durch Ersetzung der δ -Funktion (III.4) mit Lorentzfunktionen (Fouriertransformierte der Exponentialfunktion), die mit Bose-Faktoren korrigiert sind, läßt sich auch hier die Relaxation der magnetischen Momente und damit die Dynamik beschreiben, indem man theoretische Aussagen über das Verhalten der Linienbreiten der Lorentzfunktion macht.

Der Bezug zur statischen Suszeptibilität läßt sich über die Kramers-Kronig-Beziehung herstellen, der die Gleichung

$$\chi''(Q, \omega) = \chi'(Q, \omega) P(Q, \omega) \cdot \hbar \omega \cdot \pi \quad (\text{III.4})$$

genügt /31/. Einsetzen von (III.4) in (III.2) und Aufspalten der statischen

Suszeptibilität in Curie- und van-Vleck-Beiträge verknüpft die beiden Streufunktionen (III.2) und (III.3) über die statische Suszeptibilität /31/. Es soll noch auf das Prinzip des "detaillierten Gleichgewichts" - "detailed balance" hingewiesen werden,

$$S(Q, \omega) = \exp(-\beta \hbar \omega) \cdot S(Q, -\omega) \quad (III.5)$$

das zeigt, daß Energien mit $\hbar \omega \gg kT$ nur in Energieverlust der Neutronen beobachtet werden können (s. z.B. Abb.V.10 für die 7.9 K-Linie (0,68 meV) von (Tb, La)Al₂ bei T = 1,5 K bis 25 K).

III.2 Kernstreuung

Der rein magnetischen Streuung überlagert sich die Streuung der Neutronen an den Atomkernen (vgl. Abb. II.4 mit V.10). Sie setzt sich hier im wesentlichen aus einem dominanten elastischen Beitrag (kohärente und inkohärente Kernstreuung) und bei höheren Temperaturen zusätzlich aus Phononen zusammen.

Auf die Streuformeln wird nicht weiter eingegangen, da die zugehörige Physik im Rahmen dieser Arbeit nicht interessiert. Es soll nur ein Kriterium angegeben werden, das für die Unterscheidung von Kristallfeldübergängen und Phononen gut ist.

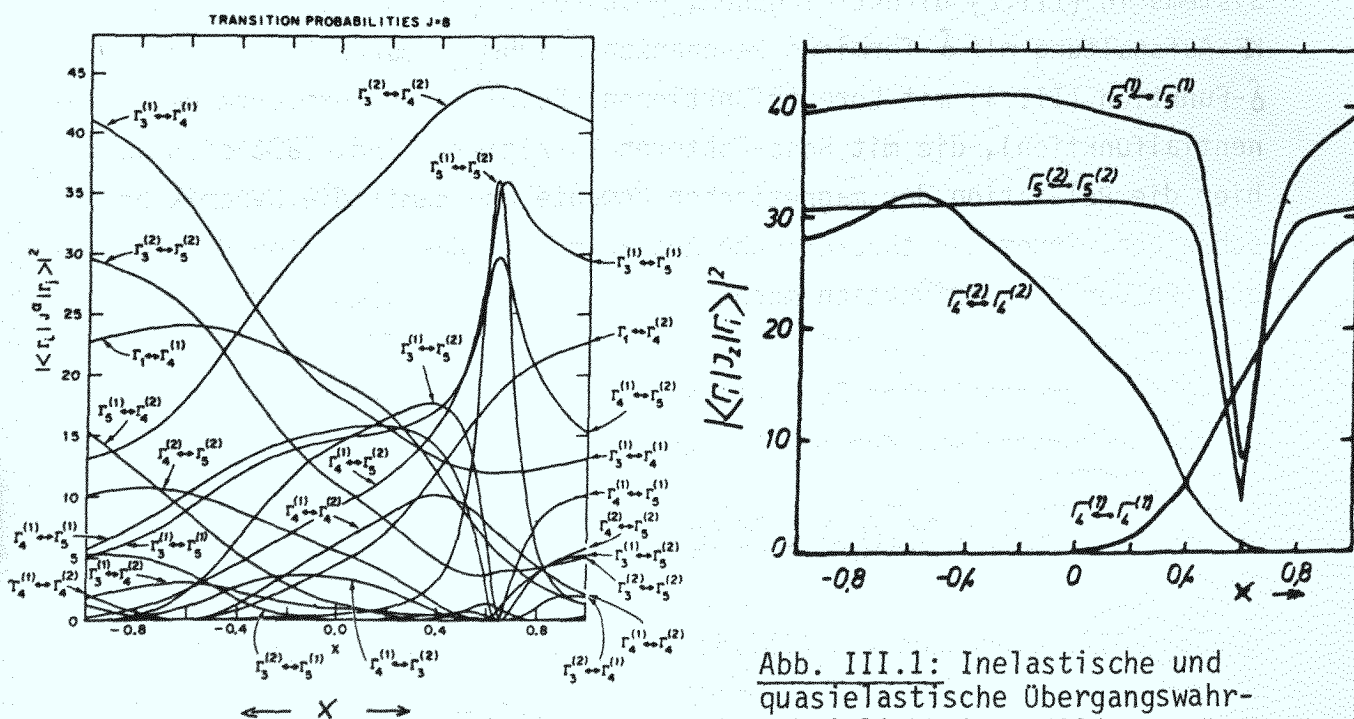


Abb. III.1: Inelastische und quasielastische Übergangswahrscheinlichkeiten /30/

Die Q -Abhängigkeit der magnetischen Streuung von KF-Systemen ist nach (III.3) durch den Formfaktor gegeben, d.h. mit zunehmendem Q nimmt die Streuintensität ab.

Die Q -Abhängigkeit der Phononenintensität ist proportional Q^2 .

Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit liegt in der Temperaturabhängigkeit und in manchen Fällen in der Dispersion der Lage der Streuintensitäten.

IV. EXPERIMENTELLE DETAILS

IV.1 Flugzeitexperimente

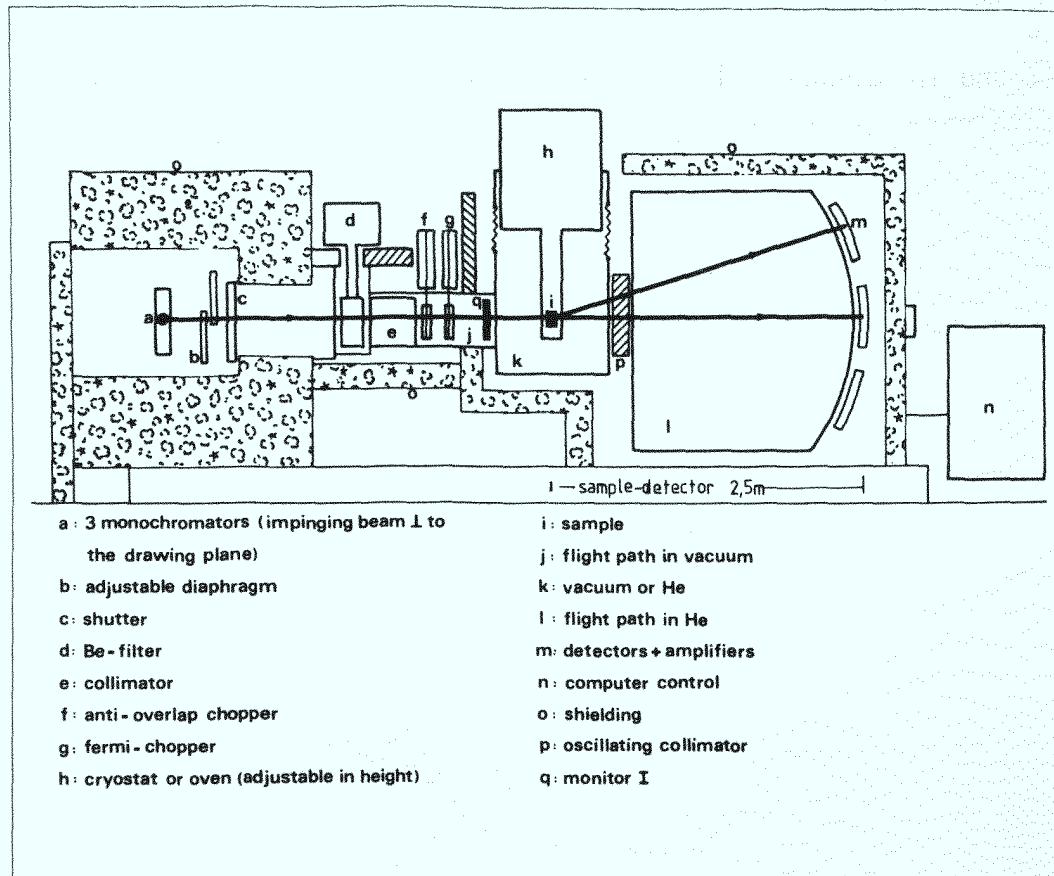


Abb. IV.1: Schematische Seitenansicht des Flugzeitspektrometers IN6 nach Ref. /32/

Die meisten Experimente in dieser Arbeit wurden am Flugzeitspektrometer IN6, ILL Grenoble, das anhand von Abb. IV.1 beschrieben werden soll, durchgeführt.

Alle in Kap. V gezeigten Spektren wurden am IN6 gemessen.

Vom Reaktorkommand (senkrecht zur Zeichenebene) treffen die kalten Neutronen (moderiert in flüssigem Deuterium) im Neutronenleiter am Ort a

auf die Monochromatoren, die wahlweise $\lambda = 4,1, 4,6, 5,1, 5,9 \text{ \AA}$ Neutronen auf die Probe am Ort i fokussieren. Mit Hilfe des "Choppers" g wird der Neutronenstrahl gepulst, so daß aus der Flugzeit der Neutronen für den Weg vom Chopper g über Probe i zu den Detektoren m aus der bekannten Eingangsenergie der Energieübertrag von oder zur Probe gemessen werden kann. Dazu werden die in den 337 Detektoren (bei unterschiedlichem Winkel) ankommenden Neutronen jeweils in Zeitkanäle (hier z.B. 512) einer bestimmten Zeitbreite t (z.B. $10 \mu\text{sec}$) einsortiert. Zur elektronischen Verarbeitung der Daten und Steuerung des Experiments dient der Computer n . Alle weiteren in Abb. IV.1 eingezeichneten Instrumente sind für die exakte Definition des Strahls (Wellenlänge, Divergenz etc.) bzw. für die Unterdrückung von störendem Untergrund nötig.

Eine spezielle Eigenschaft dieses TOF (time-of-flight)-Instrumentes ist die Zeitfokussierung. Das Prinzip besteht darin, daß man langsamere Neutronen vor den schnelleren Neutronen starten läßt. Nach einer bestimmten Flugstrecke werden die schnellen Neutronen am gleichen Ort wie die langsameren sein; dort befindet sich der Detektor, wenn man auf die elastische Energie fokussiert. Man kann jedoch auch auf inelastische Energien fokussieren. Der Vorteil der Zeitfokussierung liegt im Intensitätsgewinn, wobei allerdings meist eine schlechtere Energieauflösung in Kauf genommen werden muß (Näheres s. /33/).

Außer an diesem Instrument wurden weitere Experimente an den Flugzeitinstrumenten SV5 (Jülich) und D7 (Grenoble) durchgeführt (siehe Tab. IV.1).

IV.2 Auswertemethode

Die beim Experiment gewonnenen Flugzeitdaten wurden, wenn die Winkelabhängigkeit der magnetischen Streuung nur durch den Formfaktor bedingt war, für alle Detektoren zusammengefaßt. Für die $RA1_2$ ($R = \text{Sc, Y, La}$)-Verbindungen sind Phononen und magnetische Streuung ohnehin gut getrennt (s. Abb. IV.3). Für CeAg wurde als unmagnetische Referenzsubstanz LaAg gemessen, um die unmagnetischen Streubeiträge zu bestimmen. Untergrundmessungen wurden für die Proben in Kap. V nicht für jedes Flugzeitspektrum, aber nach jeder experimentellen Veränderung, durchgeführt (Leermessung, evtl. Cadmium). Der Untergrund wurde bei den experimentellen Spektren

teilweise mit "gefittet". Vorher wurden die Flugzeitspektren auf Absorption und Extinktion korrigiert und auf die Ansprechwahrscheinlichkeit der Detektoren normiert. Durch Messung eines Vanadiumstandards ähnlicher Geometrie wie die der Probe wurden die Intensitäten auf Absolutwerte geeicht (Intensität pro magnetischem Atom [barn]).

Die geschilderte Untergrundbehandlung war deshalb möglich, weil die geringe magnetische Konzentration auf schmale Linien und damit auf ein gutes Untergrund-Signal-Verhältnis führte, so daß der Meßzeitgewinn durch Auslassen von Leermessungen überwog. Außerdem wurde der Untergrund dadurch stark verringert, daß ein Probenhalter für Einkristalle konstruiert wurde, der praktisch trägerfreie Messungen erlaubte, wo nur Probe und Cadmium zur Abdeckung von Aluminiumteilen im Neutronenstrahl war.

Die korrigierten und normierten Spektren wurden dann mit den Theoriefunktionen verglichen, d.h. die freien Parameter der Theoriefunktion wurden mit "least-squares-fit" (bezogen auf den Fehler der einzelnen Meßpunkte) aus dem experimentellen Spektrum bestimmt. Dabei waren die Parameter neben einem Skalierungsfaktor wahlweise

- a) Linienlagen, -breiten und -intensitäten,
- b) KF-Parameter x , W und die Parameter von a) (nach Gl. (III.3))
- c) nur x , W und Kopplungskonstante (II.17b) mit der BFK-Theorie.

Zur Darstellung wurden die Flugzeit- meist in Energiespektren umgerechnet. Die durchgezogenen Linien stellen, wenn nicht anders erwähnt, Fits dar. Zu den erwähnten Auswerteprogrammen s. Ref. /34/.

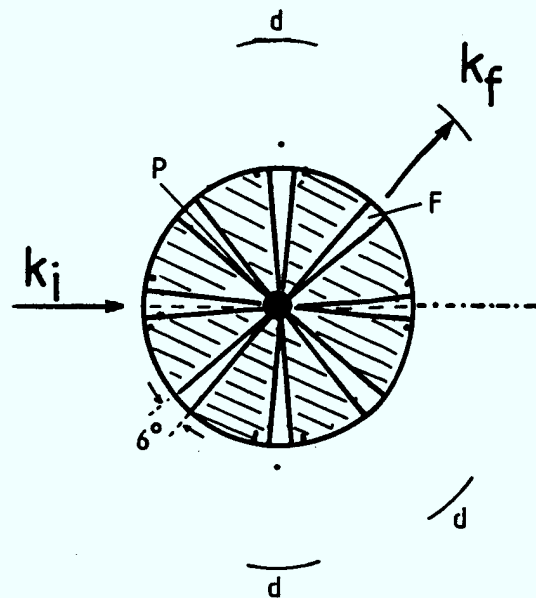
IV.3 Probenumgebung

Fast alle Experimente wurden bei tiefen Temperaturen, meist mit einem He^4 -Kryostat (bis etwa 1,5 K) bzw. für das System $\text{Tm}_{.003}\text{La}_{.997}\text{Al}_2$ mit einem He^3 - He^4 -Mischkryostat (bis $T = 0,5$ K) durchgeführt; Messungen bei Raumtemperatur in einem Vakuumtopf.

Für die Druckexperimente an CeAg wurde eine Druckzelle von Ref. /35/ benutzt, die hydrostatische Drucke bei 2,5 GPa = 25kbar erzeugt. Der

Tab. IV.1: Tabelle der untersuchten Proben

Probe	magn. Konz.	Inst.	E_i	Temperaturen
(Pr,La)Al ₂	0,01	PK IN6	3,14	15, 25, 100, 200, RT
(Pr,Sc)Al ₂	0,02	PK	3,14	10, 25, 50, 100, 200, RT
(Nd,Sc)Al ₂	0,02	PK IN6	3,14	25, 80, 120, RT
(Tb,La)Al ₂	0,003 0,001	EK SV5 EK IN6	3,14	20, 40, 60, 80, 120, 160 1,5, 3,5, 10, 25, 50, 100, RT
(Tb,Y)Al ₂	0,003	EK IN6	3,14	1,5, 5/10, 20, 40, 110, 180, RT
(Tb,Sc)Al ₂	0,01 0,04	PK IN6 PK IN6	3,14/4,8 3,14	1,5, 5, 10, 25, 50, 100, RT/1,5, 10, 25, 50 1,5, 5, 10, 25, 50, 100
(Dy,Sc)Al ₂	0,01	PK IN6	3,14	1,5, 5, 10, 25, 50, 100, RT
(Ho,La)Al ₂	0,01	PK IN6	3,14	1,5, 3, 5, 10, 50, 100, RT
(Ho,Sc)Al ₂	0,01	PK IN6	3,14	2, 10, 25, 50, 100, RT
(Er,La)Al ₂	0,003	PK IN6	3,14	1,7, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 45, 50, 70, 100, RT
(Er,Y)Al ₂	0,003	EK IN6	3,14	1,5, 5, 10, 30, 50, 75, 100, RT
(Tm,La)Al ₂	0,003	EK IN6	4,8 3,14 2,54	1,5, 25, 50 2, 4, 10, 16, 30, 40, 70, 100, RT 0,5, 0,8, 1,34, 1,5, 2, 2,5, 2,95, 3,2, 4, 5, 6, 7, 8,5, 12,5
(TmY)Al ₂	0,003	EK IN6	3,14	1,5, 5, 10, 20, 50, 100, RT
(Tm,La)Al ₂	0,01	PK IN6	3,14/4,8 4,8	1,5, 5, 10, 25, 50, 100 1,5, 25
"	0,02	PK IN6	3,14/4,8	1,5, 5, 10, 25, 50, 100/1,5, 25
"	0,04	PK IN6	3,14/4,8	1,5, 5, 10, 25, 50, 100/1,5, 25
"	0,06	PK IN6	3,14/4,8	1,5, 5, 10, 25, 50, 100/1,5, 5, 10, 25



\underline{k}_i (\underline{k}_f) einlaufender (auslaufender) Neutronenstrahl

F = Fenster

d = Detektoren

P = Probe

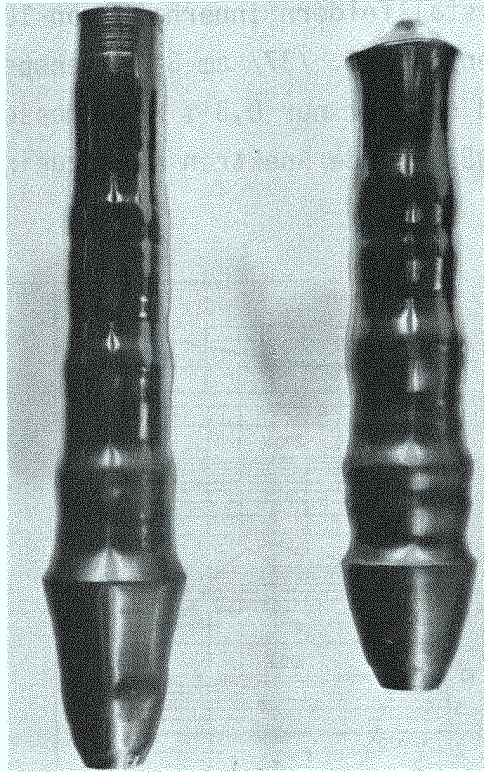
Druckzelle /35/

Abb. IV.2

Druck wird dabei über einen Manganindraht direkt in der Druckzelle gemessen. Um hohe Drucke zu erreichen, muß das Probenvolumen sehr klein sein. Die verwendeten Proben sind etwa $0,3 \text{ cm}^3$ CeAg bzw. LaAg als Polykristalle in zylindrischer Form ($\varnothing = 0,45 \text{ cm}$, $1,9 \text{ cm}$ lang), die in der Druckflüssigkeit schwimmen (Fluoriniert). Die Skizze eines Schnitts durch die Druckzelle zeigt Abb. IV.2. Man erkennt, daß außer dem kleinen Probenvolumen der eingeschränkte Raumwinkel (schraffierte Flächen sind undurchsichtig) die Intensität drastisch vermindert. Die Winkel bei $\pm 135^\circ$ waren zudem wegen schlechten Untergrund/Signal-Verhältnisses unbrauchbar. Der Untergrund (hauptsächlich von außerhalb der Druckzelle) wurde mit Detektoren bei $\pm 20^\circ$ kontrolliert. Außerdem wurde zu jedem eingestellten Druck auch LaAg gemessen.

IV.4 Probenauswahl und -herstellung

Die untersuchten Proben sind in Tab. IV.1 zusammengestellt. In Spalte 2 sind die verwendeten Konzentrationen aufgeführt. Die Konzentrationen sind meist kleiner als 2 % magnetischer Verunreinigung um die Ww. zwischen den magnetischen Momenten zu reduzieren, d.h. Einzelionenverhalten zu sichern. Die nächste Spalte gibt an, ob Poly- oder Einkristalle hergestellt wurden. Um sinnvolle Zählraten zu erreichen, mußten größere Proben genommen werden, wenn die magnetische Konzentration stark reduziert (z.B. bei 0,3 %) wurde; dies setzt jedoch voraus, daß eine hohe Packungsdichte im verfügbaren Strahlquerschnitt vorliegt, was hier mit Einkristallen erreicht wurde, womit gleichzeitig Effekte auf die magnetischen Ionen, die von



$\text{Er}_{.003} \text{Y}_{.997} \text{Al}_2$ $\text{Tm}_{.003} \text{Y}_{.997} \text{Al}_2$

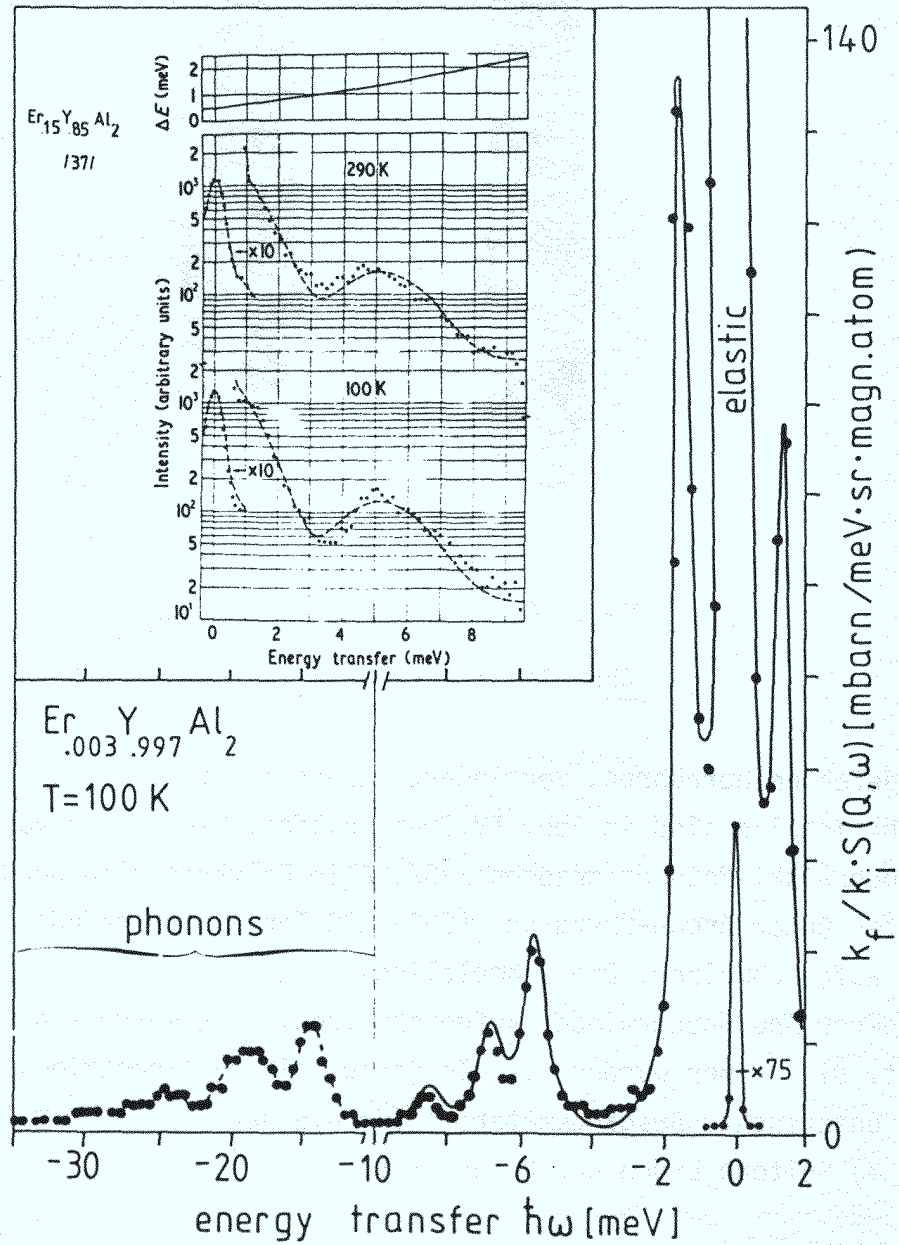
Abb. IV.3: Einkristalle /36/

Gitterdefekten herrühren, vermindert werden sollten. Beispiele für solche Einkristalle sind in Abb. IV.3 abgebildet. Sie wurden von Beyß nach der Chochralski-Methode gezogen /36/. Alle Polykristalle wurden im Induktionsofen unter Argon-Überdruck (800-1200 Torr) nach gründlicher Evakuierung aufgeschmolzen. Die Schmelzlinge wurden in Teile gebrochen und mit anderer Anordnung wieder aufgeschmolzen, dies wurde 2 bis 3 mal wiederholt. Die Proben wurden mittels Röntgendiffraktometrie auf Fremdphasen untersucht. Ausgangsmaterial für die Herstellung war Al (5 N = 99,999 %) Seltene Erden der Reinheit (4 N).

IV.5 Notwendigkeit starker Verdünnung

Zum Schluß soll am Beispiel von $(\text{Er},\text{Y})\text{Al}_2$ nochmals die Verwendung extrem starker magnetischer Verdünnung, unter der notwendigen Nebenbedingung intensitätsstarker Flugzeitinstrumente anhand von Abb. IV.4 veranschaulicht werden. Gleichzeitig macht dieses Beispiel den Fortschritt in der

Spektroskopie von Kristallfeldern innerhalb von 10 Jahren deutlich. Links oben: 15 % Er gemessen in Ref. /37/ am 3-Achsenspektrometer eines Mittel-flußreaktors 1973 und das mit nur 0,3 % Er gemessene Flugzeitspektrum, IN6, ILL Grenoble, 1983. Beide Spektren sind zueinander seitenverkehrt.



V. BESTIMMUNG DER KF-PARAMETER VERDÜNNTER $SEAl_2$ -LEGIERUNGEN

Die kubischen Laves-Phasenverbindungen, zu denen die $SEAl_2$ -Legierungen gehören (Abb. V.49), haben für die SE-Atome 12 nächste Al-Nachbarn und 4 tetraedrisch gebundene SE-Atome als übernächste Nachbarn. Um systematisch Kristallfelder zu untersuchen, wurden diese Legierungen gewählt, weil sie bereits durch unterschiedlichste Messungen gut charakterisiert sind. Systematisch heißt das, es sollte versucht werden, den Einfluß der Sonde, sprich des magnetischen Atoms, vom Einfluß des unmagnetischen Wirtsgitters ($ScAl_2$, YAl_2 , $LaAl_2$) auf die KF-Parameter zu trennen.

Man hofft, den Einfluß der dotierten Seltenen Erden in den Griff zu bekommen, indem in einer ausgewählten Matrix unterschiedliche SE-Atome verteilt werden, und zwar mit so niedriger Konzentration, daß Einzelionenverhalten gesichert ist. Einzelionenverhalten heißt, durch Verdünnung soll die magnetische Ww. zwischen den SE-Ionen unterdrückt werden, so daß nur noch Kopplung an die Leitungselektronen besteht. In früheren Arbeiten wurde allgemein angenommen, daß sich die Bandstruktur der Matrix beim Dotieren mit den magnetischen SE-Atomen für diesen Verbindungstyp nicht stark ändern sollte, da die SE-Atome und Sc, Y, La gleich viel 5d und 6s Elektronen besitzen. Außerdem sind keine Mischungslücken für diese Systeme bekannt. Man könnte deshalb annehmen, daß nach Eliminierung der sondenabhängigen Faktoren die für das Kristallfeld der Matrix charakteristischen Parameter konstant sind. Gerade die Eliminierung der sondenabhängigen Parameter wird jedoch schwierig sein, da aus den experimentell bestimmten KF-Parametern $A_n \langle r^n \rangle$ (Kap. II.5) die Faktoren $\langle r^n \rangle$ nicht ohne weiteres abzutrennen sind, oder weil der Einfluß lokaler Gitterverzerrungen um das dotierte Atom nicht bekannt ist. Auch lokale Bandstrukturänderungen, wie 'virtual bound states' (Kap. I.5), könnten eine bedeutende Rolle spielen. Man erhält jedoch schon mehr Information, wenn man dieselbe Dotierungsreihe in einer anderen, ähnlichen Wirtsmatrix vornimmt und damit ein systematisches Verhalten von einer zufälligen, fehlerhaften Abweichung unterscheiden kann.

Weiterhin hofft man, Aussagen über den Beitrag des Wirtsgitters zu den KF-Parametern zu erhalten, indem man dasselbe magnetische Atom in diverse Matrizen legiert, bei denen möglichst wenig Parameter geändert sind. Die

hier verwendeten Matrizen LaAl_2 , YAl_2 , ScAl_2 unterscheiden sich in der Gitterkonstanten (Tab. V.5), sollten aber in der Bandstruktur ähnlich sein (Kap. V.8). Der Einfluß der Gitterkonstante und damit des Volumens, das dem SE-Gast zur Verfügung steht, kann vor allen Dingen bei instabilen magnetischen Atomen entscheidend sein ("positiver und negativer Gitterdruck"; s. Abb. II.2). Ein weiterer Parameter, der sich beim Wechsel dieser Wirtsgitter ändert, ist die Elektronegativität von La, Y und Sc (Kap. V.8); doch ist die Bedeutung dieser Größe in Metallen umstritten.

In Tab. V.1 sind die in Kap. V.1 untersuchten Legierungen und deren SE-Konzentrationen zusammengestellt.

Tab. V.1
SE-Konzentrationen (at-%) der (SE,R) Al_2 -Legierungen

in RAl_2	ScAl_2	YAl_2	LaAl_2
SE			
Pr	2.	-	2.
Nd	2.	-	-
Tb	1.	0.3	0.3/0.1
Dy	1.	-	1.
Ho	1.	-	1.
Er	-	0.3	0.3
Tm	-	0.3	0.3

Die Neutronenspektren für diese Legierungen werden im folgenden für jedes SE-Atom diskutiert. Für diese SE-Atome wird auch zu Beginn der Einzelkapitel das "LLW-Diagramm" zum zugehörigen Gesamtdrehimpuls J dargestellt, in die der experimentell bestimmte LLW-KF-Parameter x für die drei RAl_2 -Matrizen ($R = \text{La}, \text{Y}, \text{Sc}$) eingezeichnet ist, ergänzt durch Literaturwerte (Symbol: *). Die dick eingezeichneten Querbalken kennzeichnen den Grundzustand und damit das Vorzeichen von W . Für die Einzelproben wird dann jeweils das KF-Niveauschema mit den erlaubten Übergängen (starke Übergänge dick, sehr schwache gestrichelt) und den Niveauabständen gezeichnet. Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß bei den Hochtemperaturspektren, deren Energieskalen bis -40 meV aufgetragen sind, diese Skala links und

rechts von -10 meV unterschiedlich ist, was durch die eingezeichnete Trennungslinie markiert wird. Die durch die Meßpunkte gehende durchgezogene Linie gehört (falls nicht anders erwähnt) zu "least square fits" mit BFK und isotroper Austauschstreuung.

V.1 Beschreibung der experimentellen Ergebnisse

V.1.1 Praseodym in RAI_2

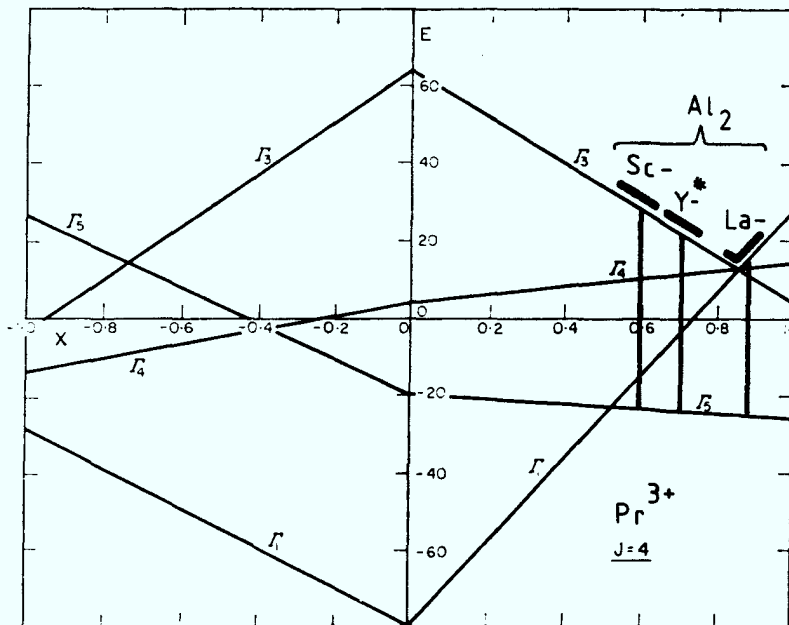


Abb. V.1: LLW-Diagramm für Praseodym mit Werten für RAI_2
* $Pr_{0.05}Y_{0.95}Al_2$ von Ref. /38/

Die Messungen an Praseodym, hier in $LaAl_2$ und $ScAl_2$, gestalteten sich im Vergleich zu den anderen SE ungleich schwieriger, da die magnetische Streuung bei den niedrigen SE-Konzentrationen gering und die Einfallenergie klein gegen die Kristallfeldaufspaltung ist, so daß die Hauptinformation aus Hochtemperaturspektren kommt, bei denen die KF-Übergänge teilweise mit Phononenüberlappen und die Linienbreiten, die ohnehin schon breiter als für die anderen SE sind, temperaturbedingt stark zugenommen haben. Es wird dennoch versucht, KF-Parameter anzugeben. Die Unsicherheit bei diesen Parametern läßt sich nicht mit dem angegebenen Fehler fassen, da möglicherweise auch andere (x,w)-Bereiche mit der Messung kompatibel sind. Die Werte für $(Pr,Y)Al_2$ wurden Ref. /38/ entnommen.

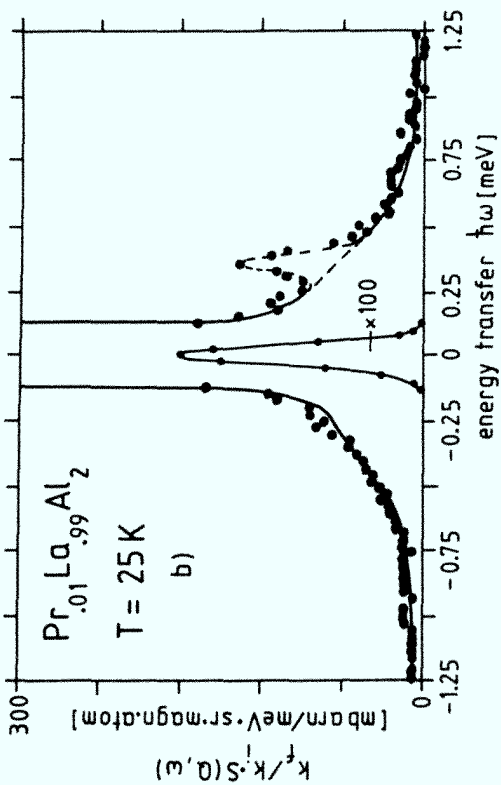
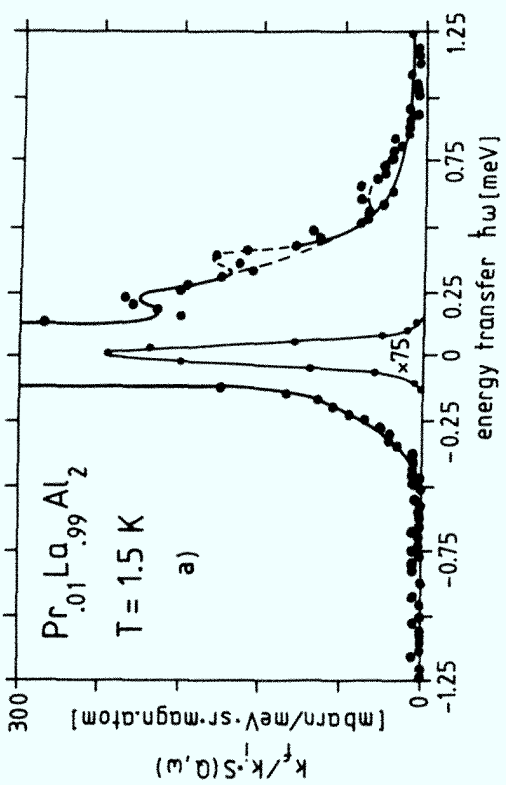
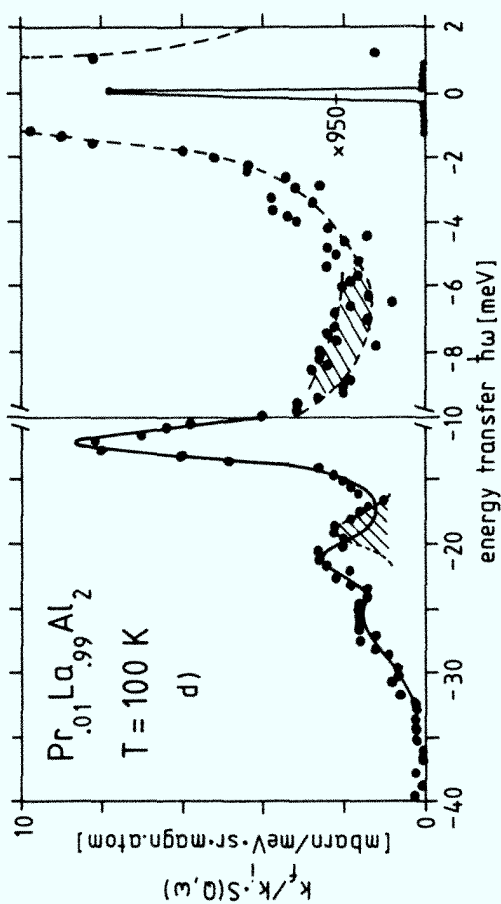
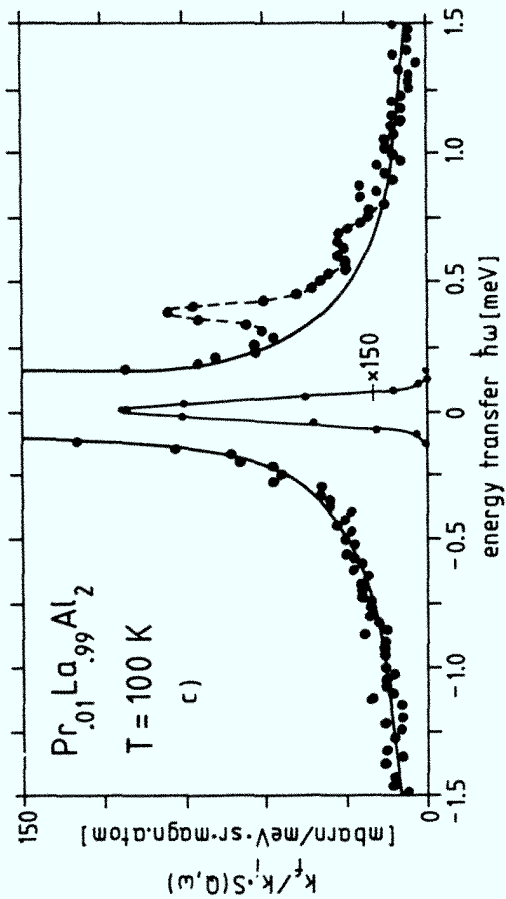


Abb. V.2

$\text{Pr}_{.01}\text{La}_{.99}\text{Al}_2$ (Abb. V.2)

Bei $T = 1,5$ zeigt sich auf der Energieverlustseite nahe der elastischen Linie Struktur (Abb. V.2a), die jedoch teilweise auch durch probeninduzierten Untergrund verursacht ist, wie ein Vergleich mit Abb. b) und c) zeigt. Nur die Linie bei $\delta = 0,23$ meV (2,78 K) wird als KF-Übergang angesehen. Bei $T = 25$ K (Abb. V.2b) tritt beidseitig der elastischen Linie deutlich magnetische Intensität auf, die nicht als quasielastische Streuung innerhalb der Niveaus, sondern als nicht aufgelöste inelastische magnetische Streuung interpretiert wird, da nur der Γ_5 -Zustand, der thermisch noch nicht besetzt ist, nennenswerte quasielastische Intensität zeigt. Ein Γ_5 als Grundzustand wird aus Gründen der Systematik ausgeschlossen (A_4 und A_6 würden das Vorzeichen wechseln). Für $T = 100$ K (Abb. V.2c,d) ist außer quasielastischer Streuung keine deutliche Zusatzintensität sichtbar. Schlechte Statistik und Unsicherheit bezüglich des nichtmagnetischen Untergrundes verhindern eine klare Aussage über weitere inelastische Linienlagen. Wie in Abb. V.2d) schraffiert angedeutet, könnte bei etwa 8 meV (93 K) oder bei $\delta = 18,5$ meV (218 K) magnetische Intensität vorliegen. Die durchgezogene Linie in Abb. V.2d) entspricht einem Fit für die Phononen, wie sie bei anderen LaAl_2 -Proben beobachtet wurden. Die niederenergetische Anregung bei $T = 1,5$ K und die Intensität bei 18,5 meV (218 K) würden sich mit den KF-Parametern $x = .85$ (5), $W = -5,7$ (5) K erklären lassen. Diese Parameter wären sowohl im Vergleich zu den x -Werten von Pr in YAl_2 und ScAl_2 als auch in den $A_4 \langle r^4 \rangle$, $A_6 \langle r^6 \rangle$ kompatibel, und das Niveauschema entspräche etwa Abb. V.3. Jedoch sollten das angegebene KF-Schema und die KF-Parameter nur ein Vorschlag sein! Will man die Intensität bei 8 meV erklären und den "Peak" bei $T = 1,5$ K nicht als KF-Übergang ansehen, so kann man W auch kleiner annehmen: $W = -2,4$ K, $x = 0,85$. Diese Werte würden nicht sehr gut in die Systematik passen.

Bei Neutronenstreuexperimenten mit höherer Einfallenergie wurde an $\text{Pr}_{.10}\text{La}_{.90}\text{Al}_2$ von einem KF-Übergang bei $\delta = 8,5$ meV (99 K) berichtet /39/, doch ist fraglich, ob bei 10 % Pr noch Einzelionenverhalten vorliegt. Die Autoren geben keine KF-Parameter an.

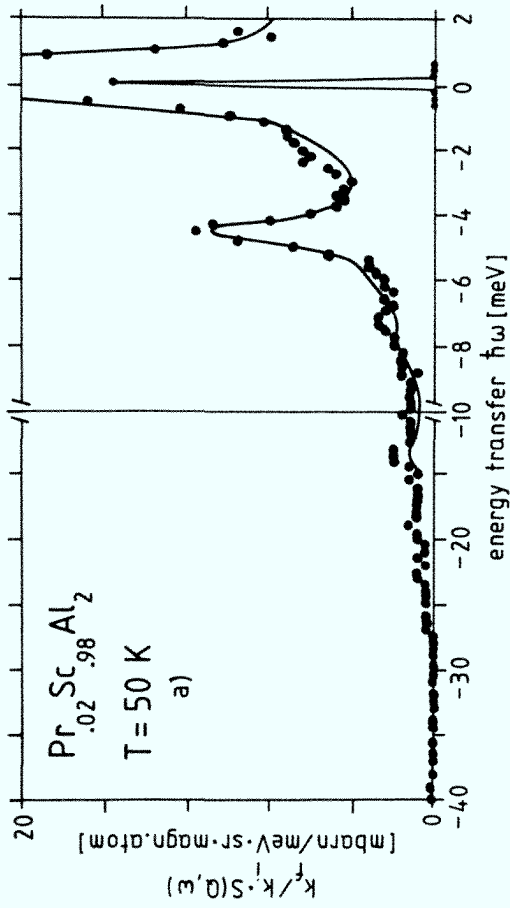
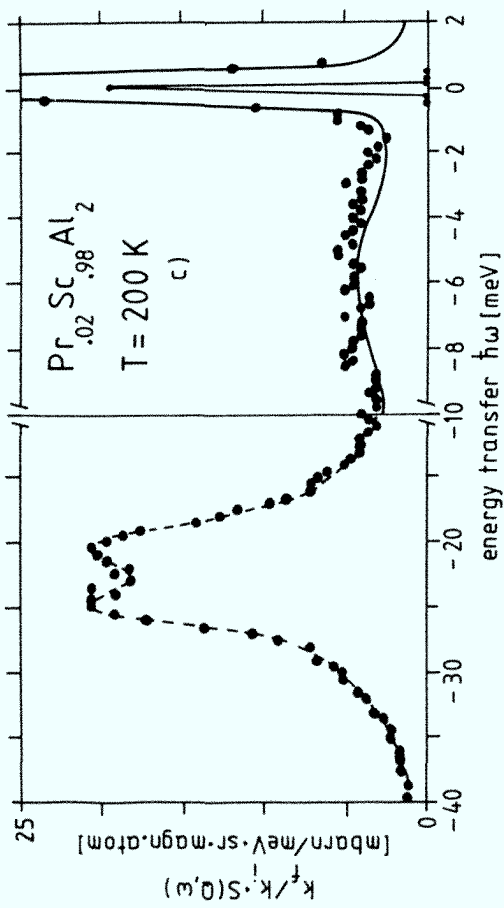
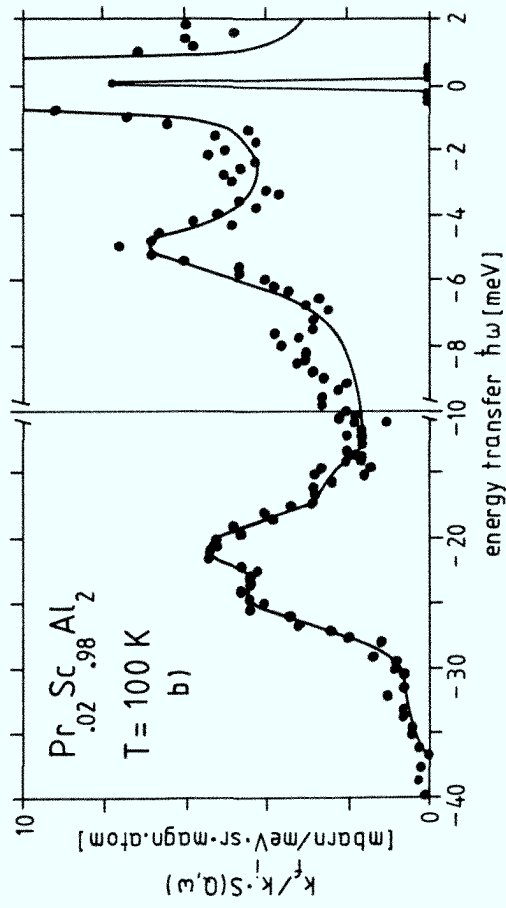


Abb. V.4



Pr_{0.02}Sc_{0.98}Al
x = 0.59
w = -3.0K

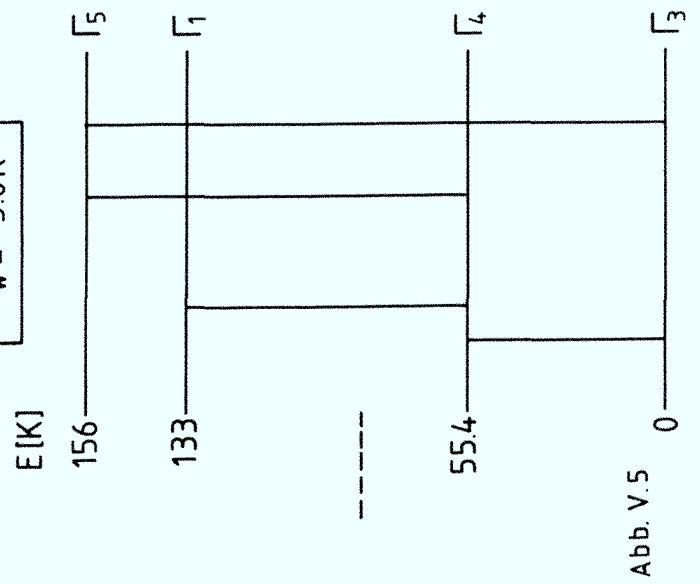


Abb. V.5

Spezifische Wärmemessungen /40/ zeigen einen magnetfeldunabhängigen Anstieg bei tiefen Temperaturen bis 1 K. Daraus schließen die Autoren auf einen magnetischen Grundzustand, eine Aufspaltung zum 1. angeregten Zustand $\delta \approx 30$ K und vermuten eine Gesamtaufspaltung zwischen 90 K und 500 K. Deren Vorschlag $W < 0$, $X < 0.70$; vermutlich würde eine inelastische Anregung bei tiefen Temperaturen, wie in Abb. V.2a) beobachtet, ebenfalls zu einem Anstieg führen.

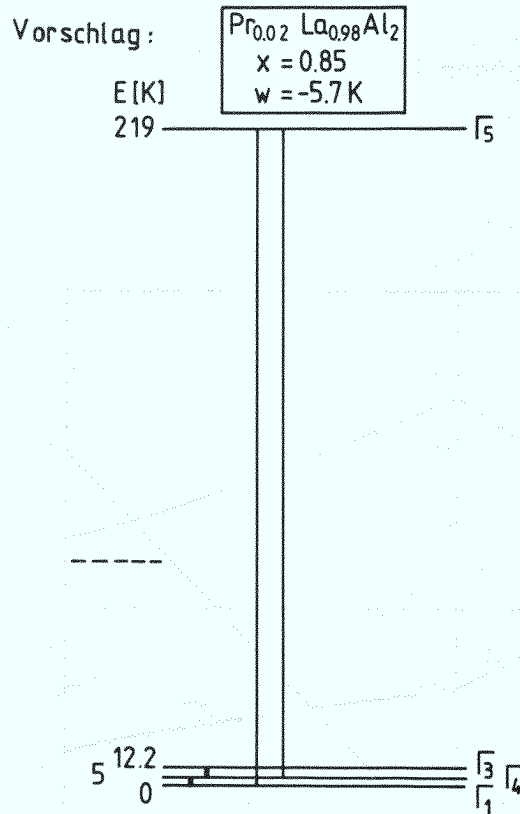


Abb. V.3

Pr_{0.02}Sc_{0.38}Al₂ (Abb. V.4)

Für $T = 1.5$ K beobachtet man nur die elastische Linie. Quasielastische Streuung kann nicht identifiziert werden. Bei $T = 25$ K findet man mit sehr schlechter Statistik bei $\delta = 4.8$ meV (55 K) einen KF-Übergang. Dieser Übergang ist auch in den Spektren für $T = 50$ K und 100 K (Abb. V.4a und b) sichtbar, zusammen mit zwei weiteren Linien schwacher Intensität bei $\delta = 7,5$ bis 8 meV und etwa 13,5 meV (156 K). Bei $T = 200$ K erkennt man zwischen -2 meV und -10 meV verbreitert magnetische Intensität (Abb. c). Die dominierenden Linien im Energiegewinn zwischen 15 und 35 meV für $T > 100$ K sind Phononen von ScAl_2 .

Die durchgezogenen Linien sind Kurven für eine Anpassung mit den Parametern $x = 0,59$ (2), $W = -3,00$ (10) K. Die Übereinstimmung ist nicht sehr gut, ähnlich wie für einen weiteren möglichen Satz: $x = 0,20$, $W = -1,00$ K. Die zuerst angegebenen Werte stimmen mit der Systematik besser überein. Das in Abb. V.5 angegebene KF-Schema ist nur ein Vorschlag. Für eine sichere Bestimmung der Parameter sind weitere Messungen notwendig. Die drastische Linienverbreiterung wird der großen Kopplungskonstante ξ $\xi \approx 0,090$ (20) zugeschrieben.

Es sind keine Referenzmessungen bekannt.

V.1.2 Neodym in Al_2

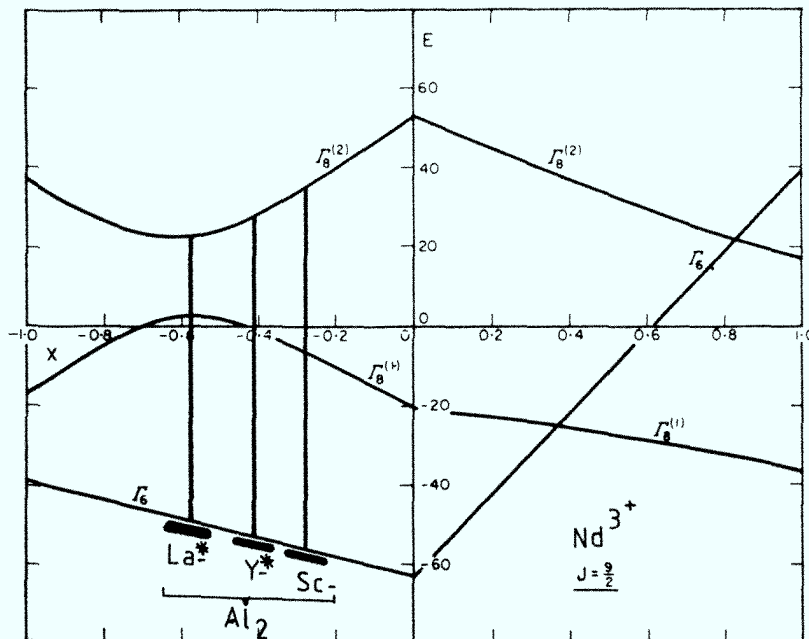


Abb. V.6: LLW-Diagramm für Neodym mit Werten für Al_2

* $Nd_{.10}La_{.90}Al_2$ von Ref. /39/
 $Nd_{.05}Y_{.95}Al_2$ von Ref. /38/

$Nd_{.02}Sc_{.98}Al_2$ (Abb. V.7)

Für Nd in $ScAl_2$ wurde eine große Gesamtaufspaltung erwartet, und man findet dementsprechend in den Spektren für $T \leq 80$ K keine KF-Übergänge. In Abb. V.7a ist das Energiegewinnspektrum bei $T = 80$ K, in b) für $T = 120$ K aufgetragen. Es wurden bei beiden Temperaturen KF-Übergänge bei $\delta = 8,2$ meV (95 K) und $\delta = 9,9$ meV (209 K) gefunden, die, wie Abb. V.8 zeigt, $\Gamma_6 - \Gamma_8^{(1)}$ und $\Gamma_8^{(1)} - \Gamma_8^{(2)}$ Übergängen zugeordnet werden. Der $\Gamma_6 - \Gamma_8^{(2)}$ Übergang

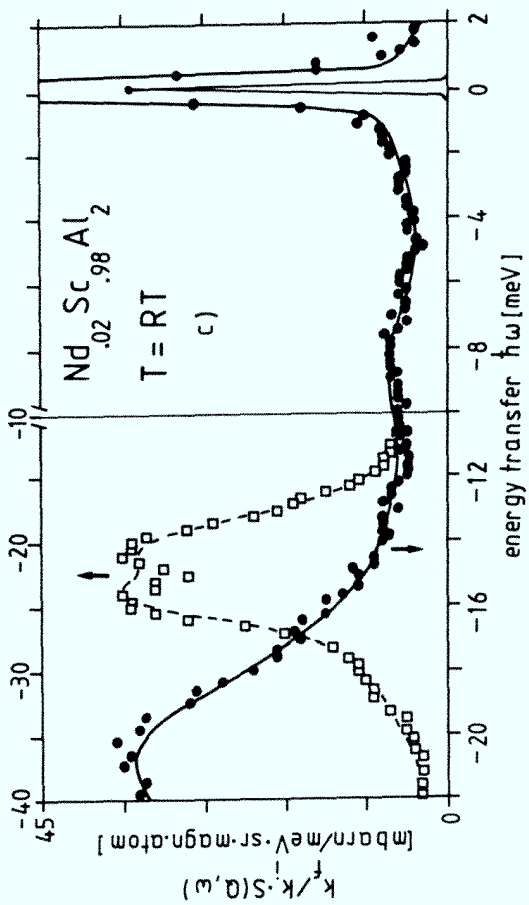
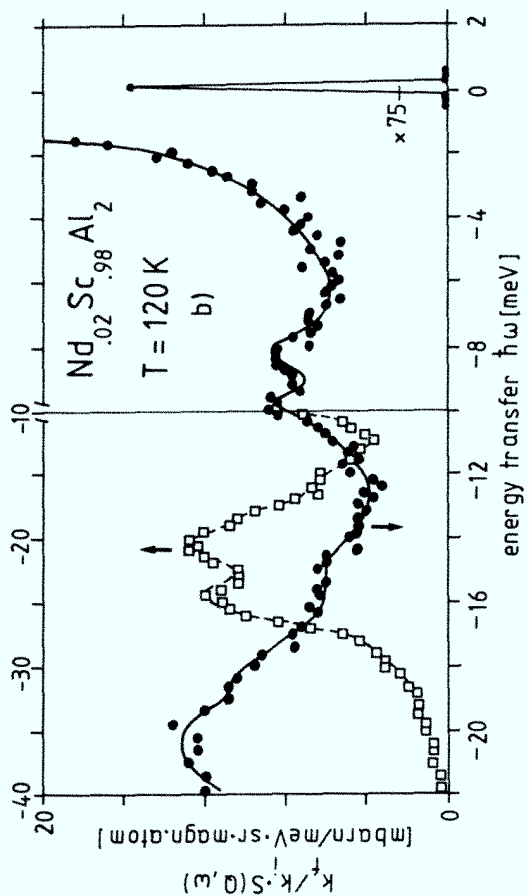


Abb. V.7

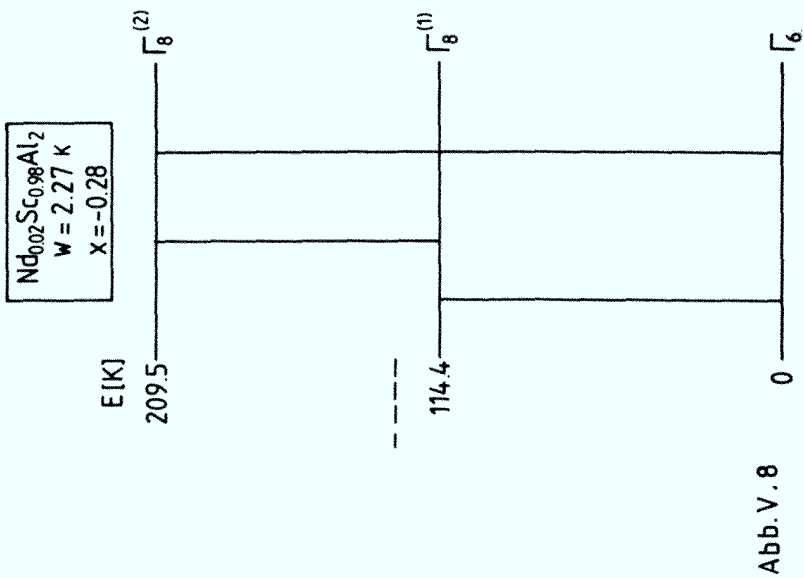
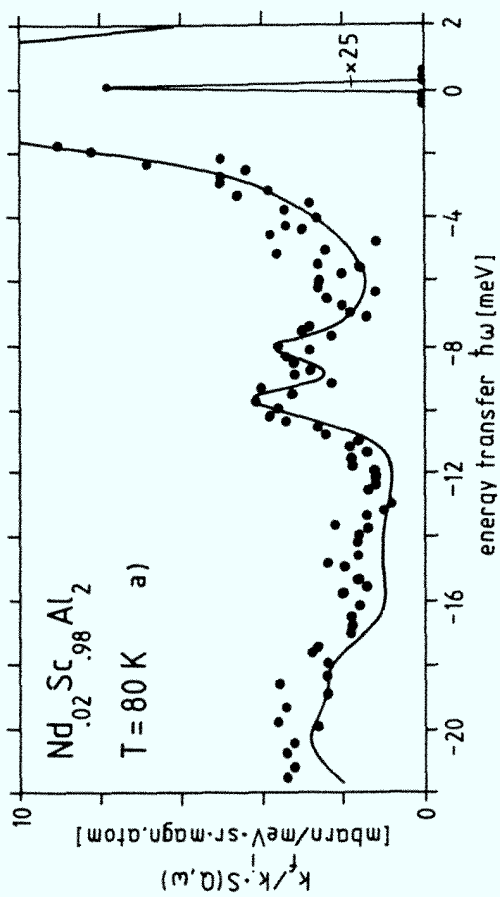


Abb. V.8

sollte unter den Phononen liegen, die als Quadrate bezüglich der oberen Skala nochmals eingezeichnet sind. Bei Raumtemperatur ist um etwa 8 meV breite magnetische Streuung zu finden. Die Messungen wurden mit $x = -0,28$ (2), $W = 2,27$ (20) K angepaßt, mit einer Kopplungskonstante $g \approx 0,060$ (10). Die durchgezogenen Linien entsprechen den "Fits".

Es existieren meines Wissens keine Vergleichsmessungen. Die gefundenen Werte sind sinnvoll im Vergleich mit Nd in LaAl_2 /39/ und Nd in YAl_2 /38/.

Eine exakte Bestimmung der KF-Parameter müßte bei tiefen Temperaturen und höherer Einfallenergie vorgenommen werden.

V.1.3 Terbium in RAl_2

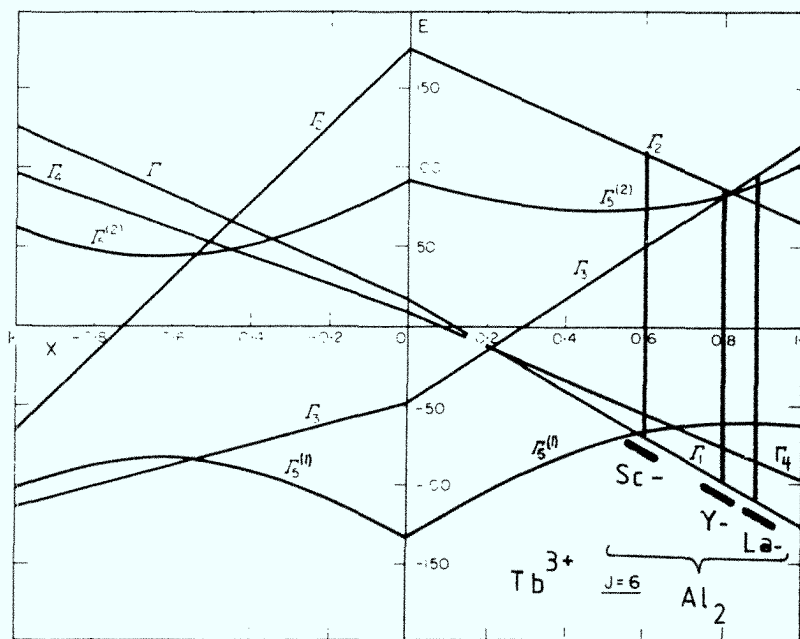


Abb. V.9: LLW-Diagramm für Terbium mit Werten für RAl_2

Die Systeme $\text{Tb}_c\text{La}_{1-c}\text{Al}_2$ und $\text{Tb}_c\text{Y}_{1-c}\text{Al}_2$ gehören zu den am besten untersuchten RAl_2 -Proben. Die KF-Parameter für $\text{Tb}_c\text{La}_{1-c}\text{Al}_2$ waren dennoch in der Literatur bisher sehr widersprüchlich. An diesem System konnte bei den Konzentrationen $c = 0,001$ und $c = 0,003$ erstmals /25/ der Einfluß der Supraleitung nachgewiesen werden (s. auch Kap. V.6).

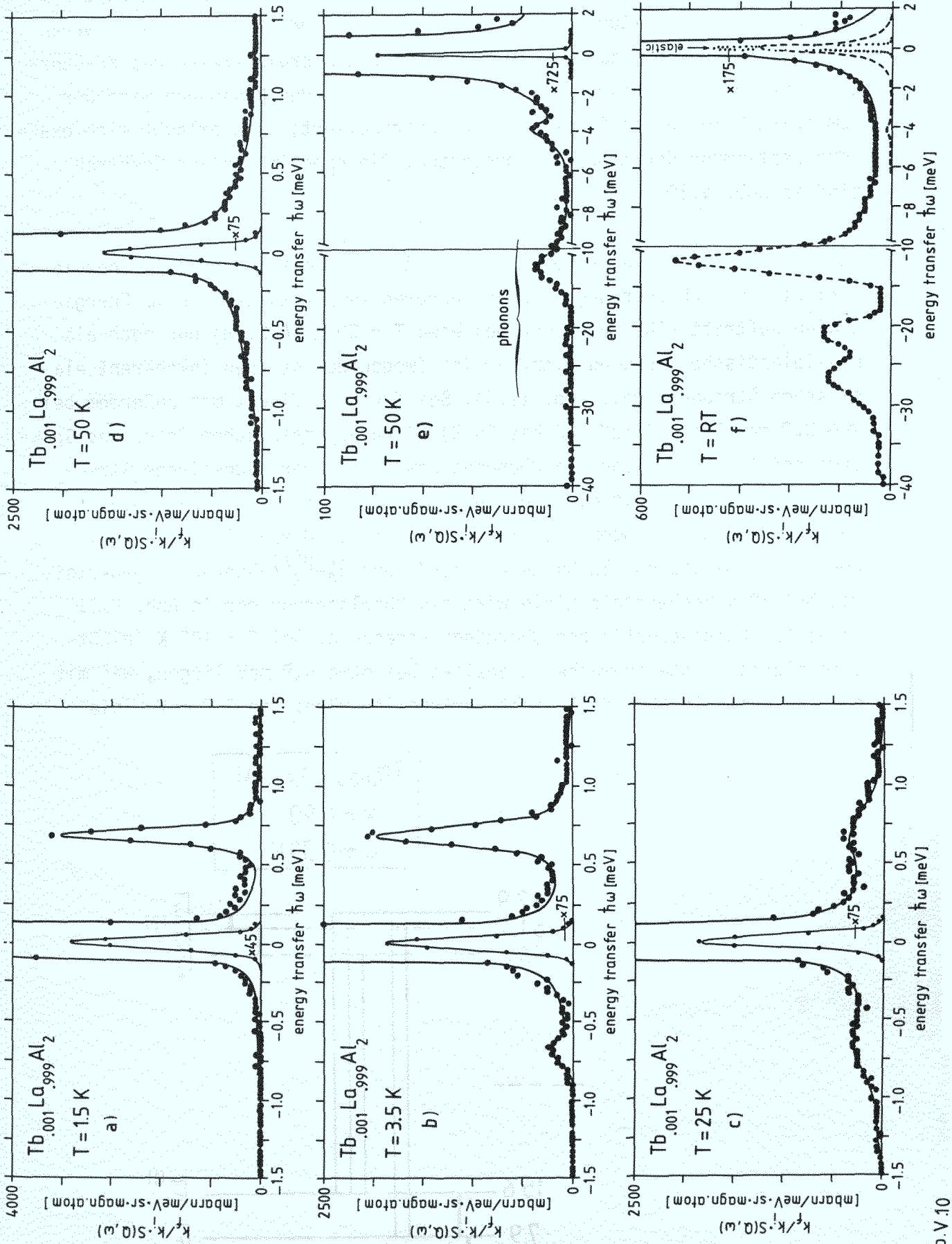


Abb.V.10

Tb.001La.999Al₂ (Abb. V.10)

Es handelt sich um denselben Einkristall, an dem in Ref. /25/ auch der Einfluß der Supraleitung auf die Linienbreite studiert wurde; dort waren die Messungen jedoch auf $T \leq 10$ K und auf den Energiebereich des KF-Übergangs bei 0,68 meV beschränkt. Mit den vorliegenden Messungen wird der Temperaturbereich bis Raumtemperatur extrapoliert; dies erlaubt eine exaktere Bestimmung der Kopplungskonstanten. Die experimentellen Spektren sind in Abb. V.10 zu finden.

Bei $T = 1,5$ K (Abb. a) erkennt man bei $\delta = 0,68$ meV ($\approx 0,86$ K) im Energieverlust einen KF-Übergang, der bei höheren Temperaturen auch im Energiegewinn auftritt (Abb. b,c) und bei etwa $T = 50$ K (Abb. d) nur noch als quasielastische Streuung sichtbar ist (wegen der starken inkohärent elastischen Streuung, vgl. Abb. II.4). Bei $T = 50$ K findet man außerdem bei $\delta \approx 3,8$ meV bis 4,3 meV (40 bis 50 K) einen asymmetrischen Peak. Das Spektrum bei $T = RT$ ist von den Phononen dominiert; der magnetische Streuteil ist gestrichelt eingezeichnet. Abb. V.11 gibt das KF-Schema an, das aus diesen Messungen bestimmt wurde. Die 0,68 meV-Linie wird bei höheren Temperaturen als Summe des $\Gamma_1 - \Gamma_4$ und $\Gamma_4 - \Gamma_5^{(1)}$ -Übergangs gedeutet. Die bei 50 K beobachtete Linie wird als Überlagerung der in Abb. V.11 gezeigten hochenergetischen Übergänge angesehen. Bei $T = 100$ K (nicht abgebildet) könnte schwache Intensität bei etwa 5,8 meV liegen, was mit dem KF-Schema in Abb. V.11 nicht verträglich wäre; die 3,8 meV-Linie

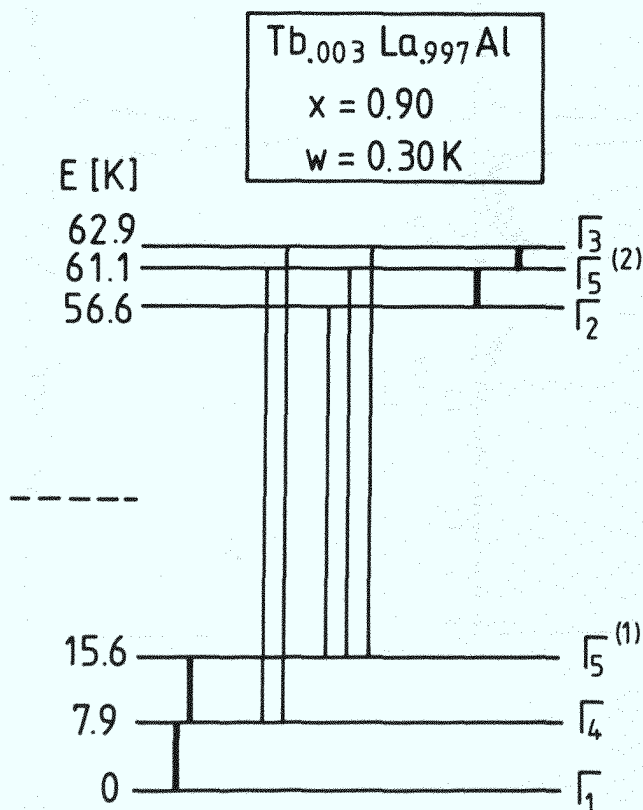


Abb. V.11

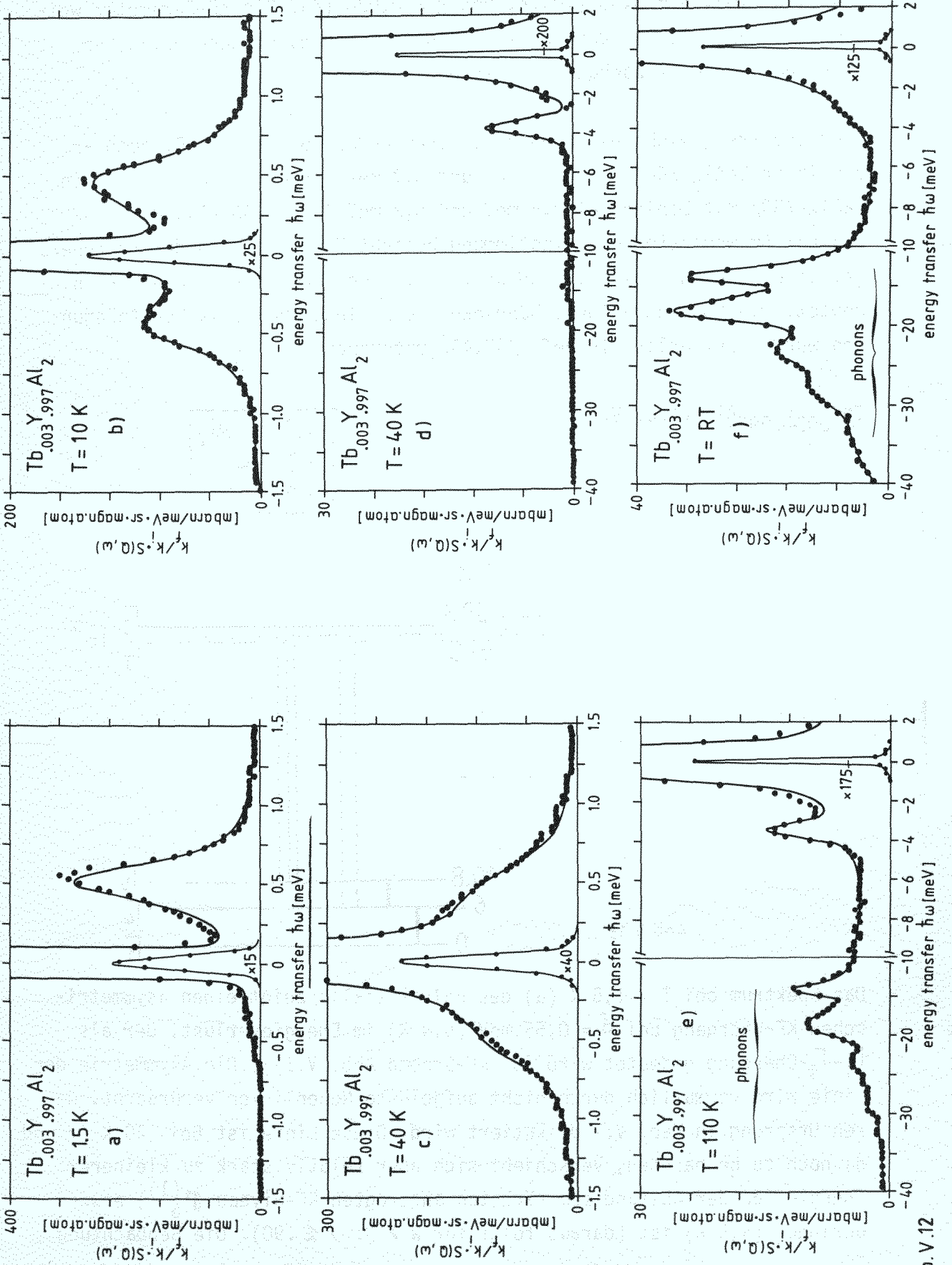


Abb. V.12

ist dort nicht mehr beobachtbar. Folgende Parameter wurden bestimmt:
 $x = 0,90$ (10), $W = 0,30$ (10) K, und $g = 0,034$ (4). Die KF-Parameter weisen den großen Fehler auf, weil die inelastischen, hochenergetischen Übergänge schlecht nachgewiesen werden konnten.

Neutronen-Vergleichsmessungen existieren außer Ref. /22/ z.B. auch an 2 % Tb in LaAl_2 /40/ bei 0,68 meV und 3,7 meV-Linien und an 10 % Tb in LaAl_2 /39/ mit Linien bei 3,6 meV und 5,3 meV ($x = 0,95$ (3), $W = 0,32$ (1) K). Am wenigsten Übereinstimmung besteht über die Lage der hochenergetischen Linien, was möglicherweise auf einen Konzentrationseffekt hinweist. Die Konzentrationsabhängigkeit der niederenergetischen Anregungen wurde ausführlich in Ref. /42,43/ untersucht.

$\text{Tb}_{0.003}\text{Y}_{0.997}\text{Al}_2$ (Abb. V.12)

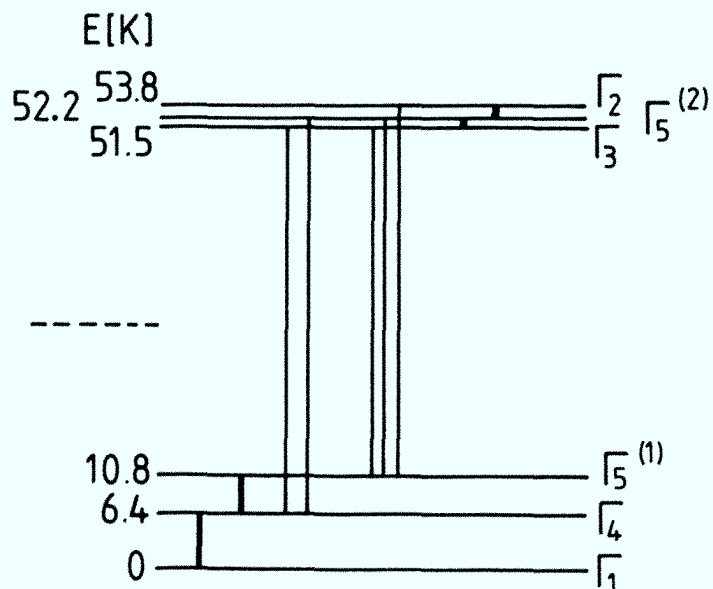
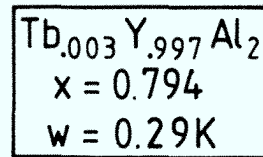


Abb. V.13

Das Spektrum bei $T = 1,5$ K (a) des Polykristalls zeigt einen asymmetrischen KF-Übergang bei $\delta = 0,55$ meV (6,4 K) im Energieverlust, der als $\Gamma_1 - \Gamma_4$ -Übergang gedeutet wird (s. KF-Schema Abb. V.13). Die Asymmetrie der Linie wird vermutlich durch nicht aufgelöste Nebenlinien verursacht, deren Ursprung in Kap. V.7 diskutiert wird. Diese Linie ist bei 40 K (c und d) noch zu beobachten, verschiebt sich aber relativ stark zu kleinerer Energie, da der Abstand zum nächsten angeregten KF-Niveau ($\Gamma_5^{(1)}$) etwas geringer (4,5 K) ist (daraus folgt für $W > 0$: $x \lesssim .90$). Die Beobachtung

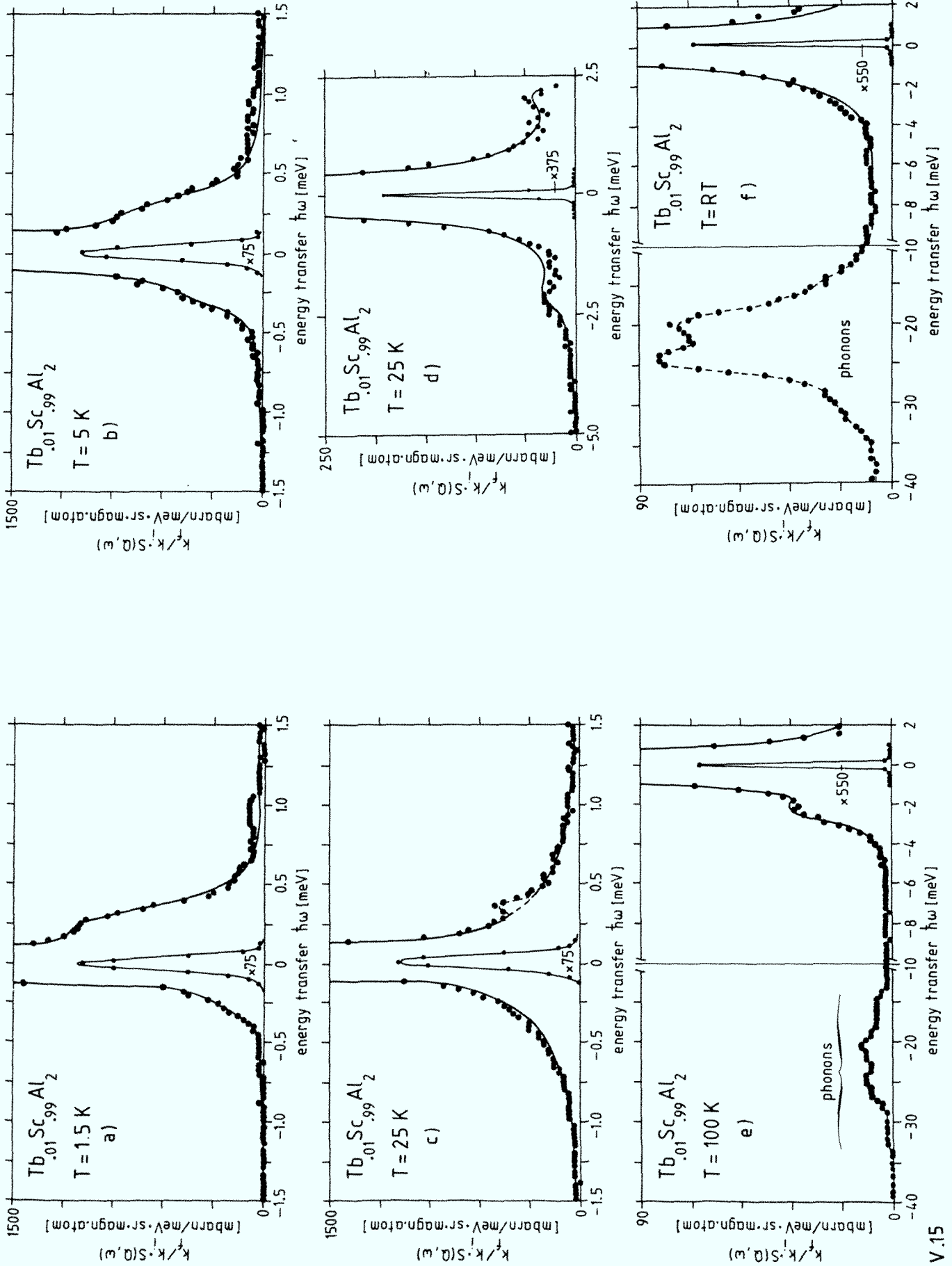


Abb. V.15

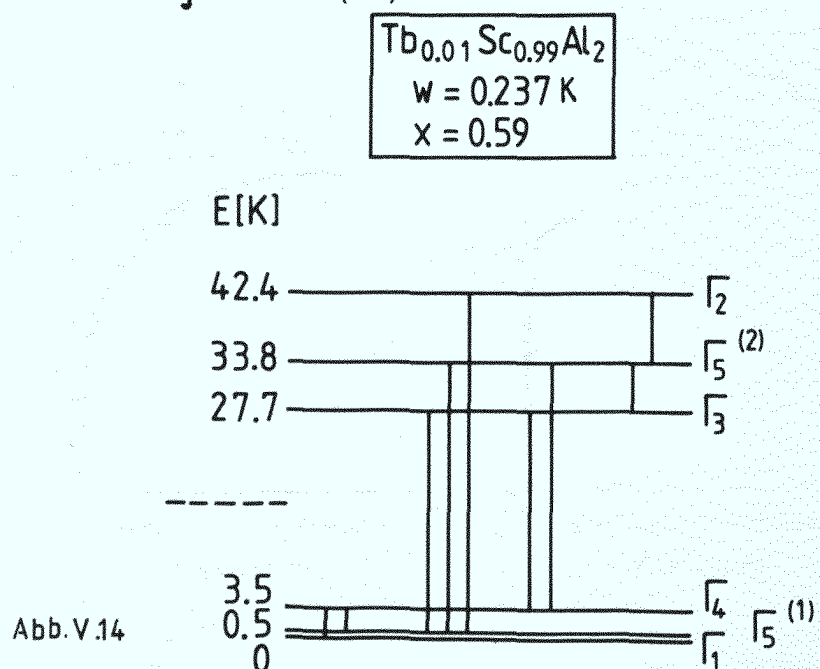
einer weiteren inelastischen Linie bei $\delta \approx -3,8$ meV (44 K) oberhalb $T = 20$ K (d,e) läßt die Bestimmung der KF-Parameter $x = 0,80$ (4), $W = 0,29$ (3) K zu. Diese Werte sind in Übereinstimmung mit Ref. /38/ an $\text{Tb}_{0.04}\text{Y}_{0.96}\text{Al}_2$: $x = 0,82$ (6), $W = 0,27$ (2) K und den aus $A_n \langle r^4 \rangle$ von Ref. /39/ berechneten Werten (falls $W > 0$). Aus den BFK-Theorie-Fits folgt $\mathcal{S} = 0,035$ (5).

Tb_{0.01}Sc_{0.99}Al₂ (Abb. V.15)

In Abb. V.15 wird für $T = 1,5$ K (a) ein inelastischer KF-Übergang bei $\delta = 0,3$ meV (3,5 K) als Schulter an der elastischen Linie im Energieverlust und bei $T = 5$ K (b) auch im Energiegewinn beobachtet. Wie in Abb. V.14 zu sehen, wird dies den Übergängen $\Gamma_1 - \Gamma_4$ (bei 1,5 K) und zusätzlich $\Gamma_5^{(1)} - \Gamma_4$ bei $T = 5$ K zugeschrieben. Bei 25 K sind diese Übergänge als quasielastische Streuung zu sehen (c) (gestrichelt: Untergrundpeak), und zusätzlich bei $\delta = -2,4$ meV (27,7 K) eine weitere Linie (d), wie auch bei $T = 100$ K (d), wo diese zu höheren Energie verbreitert ist. Die Intensität bei 2 - 3 meV wurde auch mit größerer Einfallenergie E_i bei $T = 1,5$ und 10 K beobachtet. Wegen schlechter Statistik konnten die vom KF-Schema (Abb. V.14) erwarteten Linien nicht aufgelöst werden, und die KF-Parameter $x = 0,58$ (4), $W = 0,22$ (3) K müssen deshalb mit relativ großem Fehler versehen werden.

Vergleichsmessungen sind nicht bekannt.

Für die Kopplungskonstante wurde $\mathcal{S} = 0,040$ (10) bestimmt.



$Dy_{0.01}Sc_{0.99}Al_2$
 $x = 0.273$
 $w = -0.166 K$

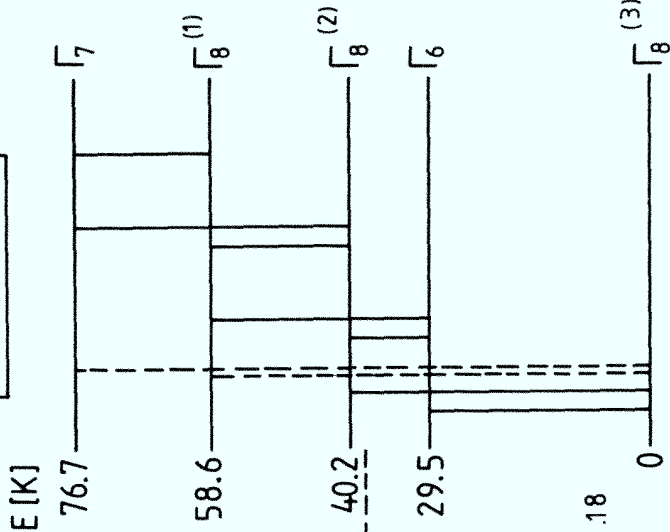


Abb. V.18

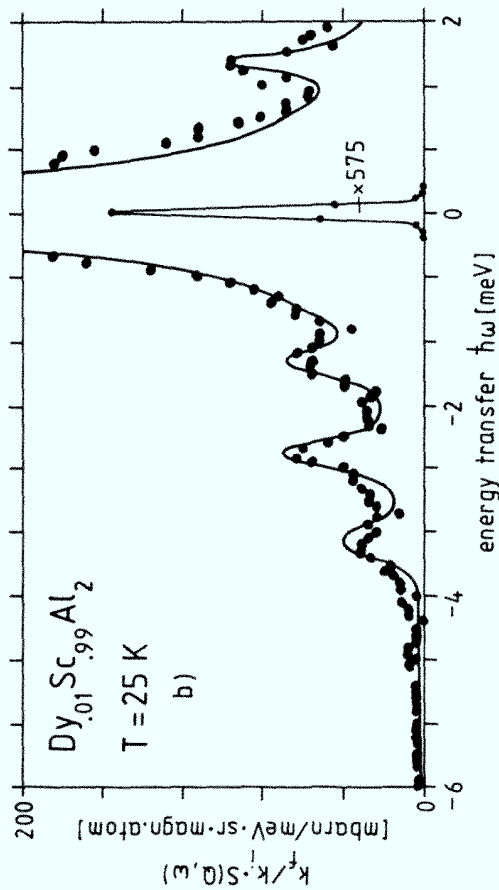
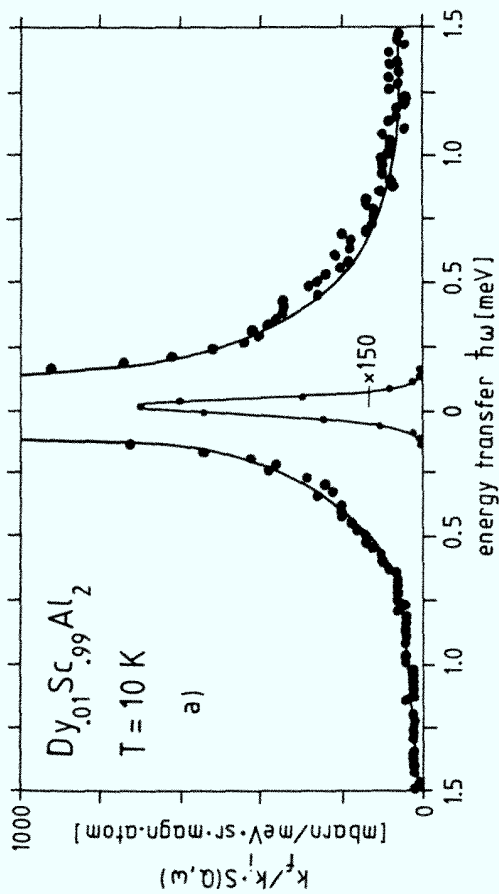
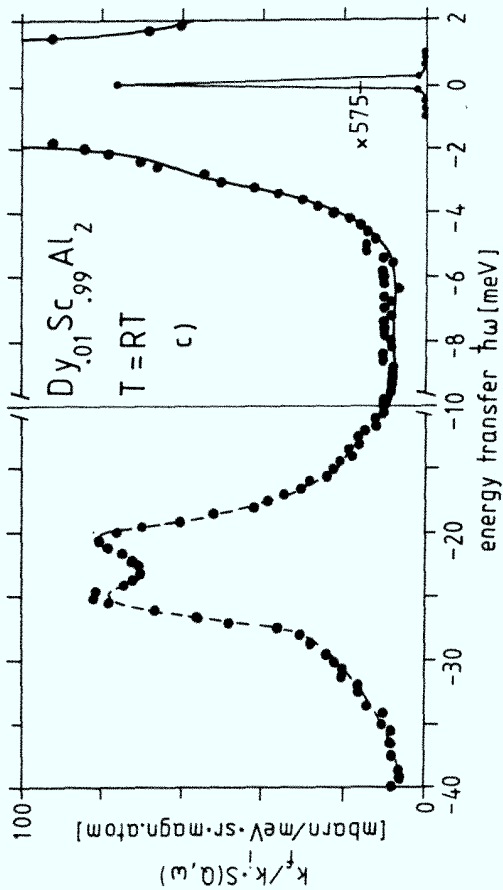
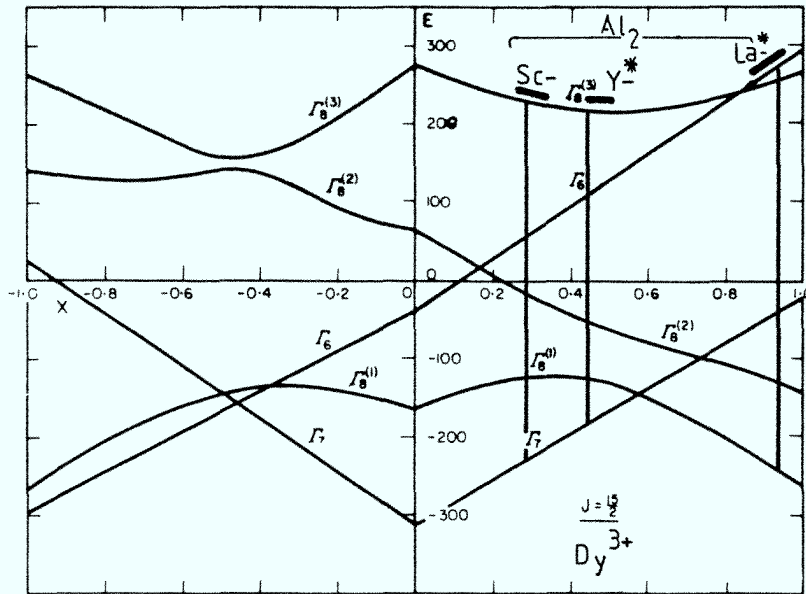


Abb. V.17



V.1.4 Dysprosium in Al_2 Abb. V.16: LLW-Diagramm für Dysprosium mit den X-Werten für Al_2 .

* $\text{Dy}_{.10}\text{La}_{.90}\text{Al}_2$ nach Ref. /39/+
 $\text{Dy}_{.05}\text{Y}_{.95}\text{Al}_2$ nach Ref. /38/

$\text{Dy}_{.01}\text{Sc}_{.99}\text{Al}_2$ (Abb. V.17)

Bei $T = 1,5 \text{ K}$ und 10 K (a) zeigt das beobachtete Spektrum nur quasielastische Streuung (zu niedere Einfallenergie E_i). Erst bei $T = 25 \text{ K}$ (b) werden inelastische Übergänge beobachtet: $\delta_1 = 1,6 \text{ meV}$ (18 K), $\delta_2 = 2,5 \text{ meV}$ (30 K), $\delta_3 = 3,5 \text{ meV}$ (40 K). Aus dem Niveauschema Abb. V.18 wird die Zuordnung klar: $\delta_1 \cong \Gamma_8^{(2)} - \Gamma_8^{(1)}$ (großes Übergangsmatrixelement), $\delta_2 \cong \Gamma_8^{(3)} - \Gamma_6$ und $\delta_3 \cong \Gamma_8^{(3)} - \Gamma_8^{(2)}$. Bei RT (Abb. c) ist noch eine Schulter von magnetischer Streuung sichtbar. Alle Temperaturen konnten mit $x = 0,273$ (10), $W = -0,165$ (10) K erklärt werden. Aus der BFK-Theorie ergab sich für die Kopplungskonstante: $\mathfrak{S} = 0,028$ (5).

+Neueste noch nicht ausgewertete Messungen zeigen für $\text{Dy}_{.005}\text{La}_{.995}\text{Al}_2$ eine Aufspaltung vom Grundzustand zum 1. angeregten Zustand von $0,35 \text{ meV}$ ($4,1 \text{ K}$).

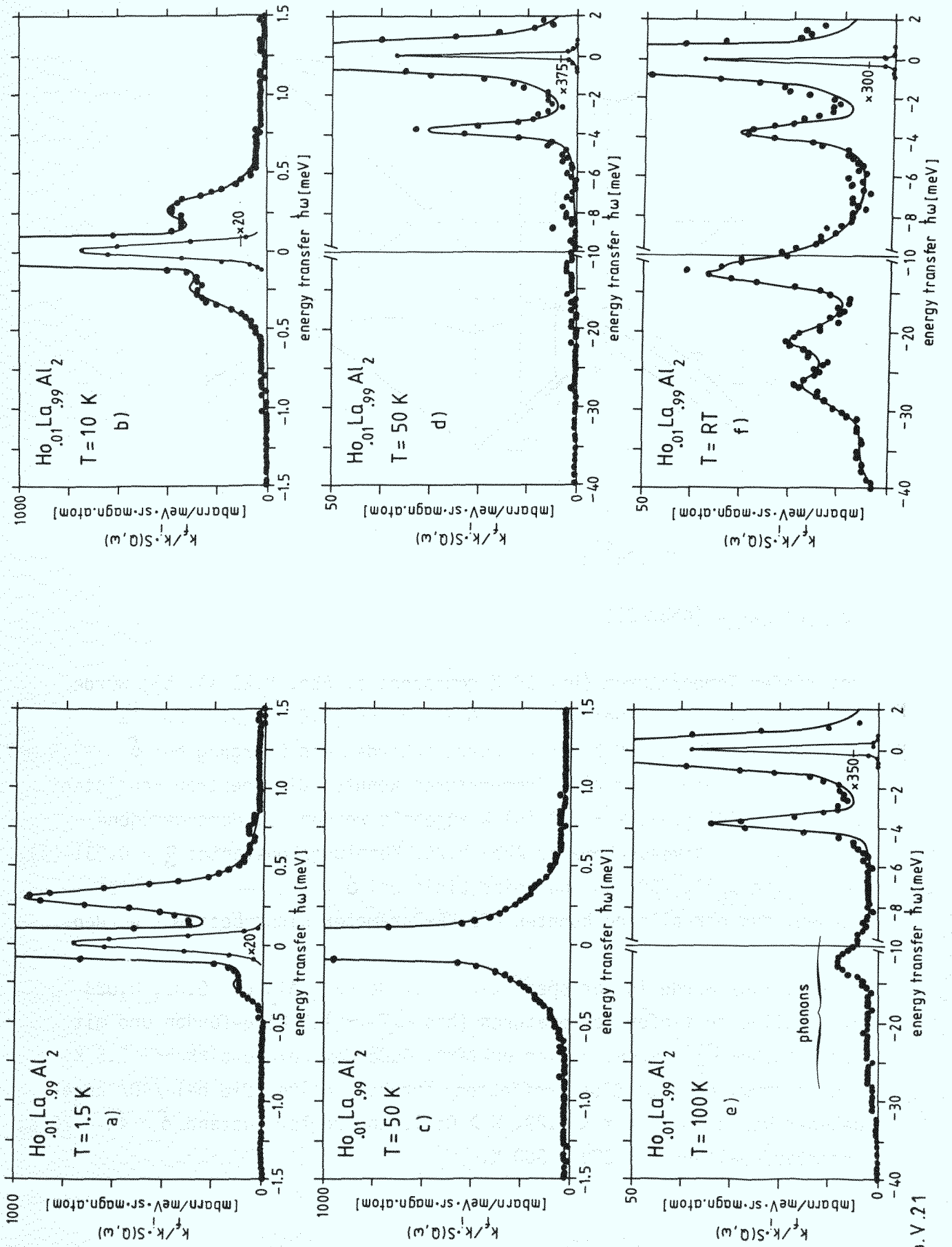
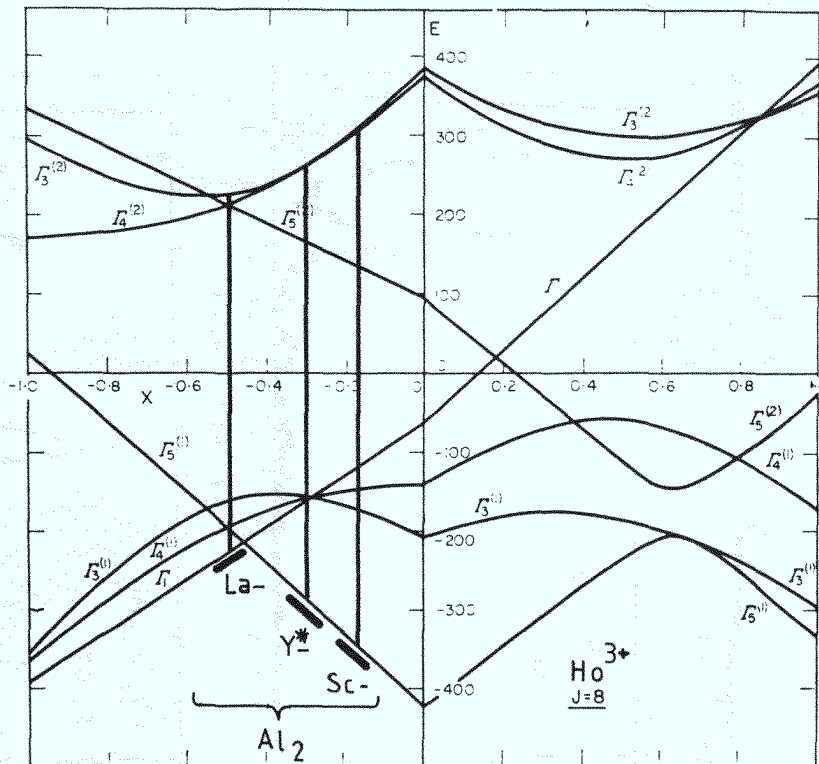


Abb. V.21

V.1.5 Holmium in RAl_2 Abb. V.19: LLW-Parameter für Holmium in RAl_3 * $\text{Ho}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_2$ nach Ref. /38/ $\text{Ho}_{0.01}\text{La}_{0.99}\text{Al}_2$ (Abb.V.21)

Bei tiefen Temperaturen (bis 10 K gemessen; s. Abb. V.21 a), b)) wurde ein inelastischer KF-Übergang bei $\delta = 0,3$ meV (3,5 K) gefunden. Im Spektrum von $T = 50$ K, 100 K und RT wurde außerdem ein Übergang bei $\delta = -3,8$ meV (44 K) beobachtet. Für alle Temperaturen konnten die Spektren konsistent mit $x = -0,495$ (10), $W = 107$ (5) K angepaßt werden (s. durchgezogene "Fitlinien"). Niveauschema s. Abb. V.20. Kopplungskonstante: $g = 0,031$ (3). An $\text{Ho}_{0.10}\text{La}_{0.90}\text{Al}_2$ /39/ war nur eine Linie bei $\delta = -3,9$ meV beobachtet worden; aus der alleine konnten die KF-Parameter nicht bestimmt werden.

In Ref. /40/ wurde in der spez. Wärme für $\text{Ho}_c\text{La}_{1-c}\text{Al}_2$ $c = 0,03, 0,023$ ein Anstieg zu tiefen Temperaturen (bis $T = 1,5$ K) gefunden und mit magnetischem $\Gamma_5^{(1)}$ Grundzustand erklärt. Außerdem zeigte sich bei 7,5 K ein Maximum, das auf Clustereffekten beruhen sollte. Die bei /40/ angegebenen Werte: $0,24 < x < 0,29$, $W > 0$; 1. angeregter Zustand $\delta = 45 - 75$ K; Gesamtaufspaltung $\Delta = 200 - 300$ K.

Ein Blick auf Abb. V.20 zeigt, daß der Anstieg zu tiefen Temperaturen und das Maximum bei $\approx 7,5$ K durch die niederenergetischen KF-Übergänge und der vermutete Abstand zum 1. angeregten Niveau durch die Gesamtaufspaltung verursacht sein könnte, so daß die Messungen, aber nicht die Interpretation, mit den hier bestimmten KF-Parametern konsistent wären.

Abb.V.20

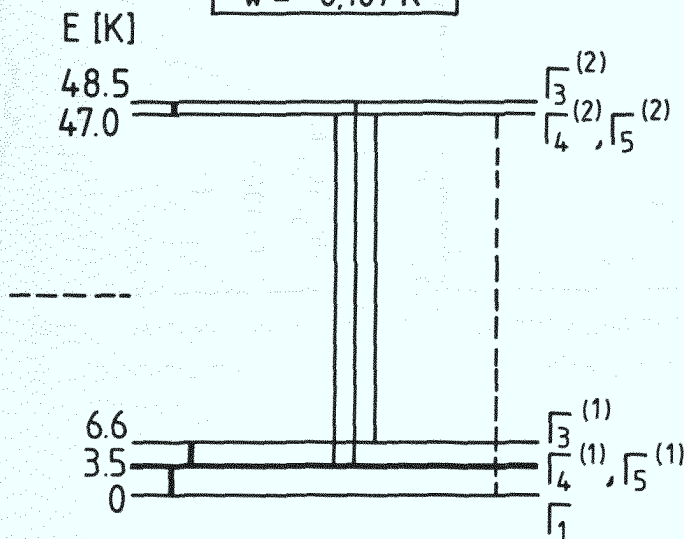
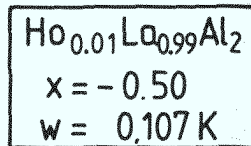
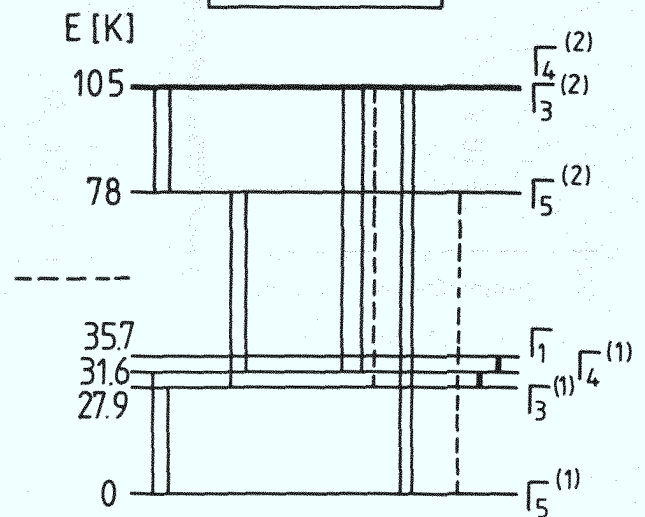
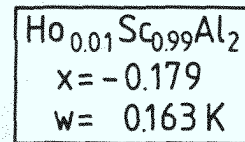


Abb.V.22


 $\text{Ho}_{0,01}\text{Sc}_{0,99}\text{Al}_2$ (Abb. V.23)

Bei $T = 1,5$ K (a) wird im Energieverlust bei $\delta = 2,4$ meV (27,9 K) ein KF-Übergang beobachtet, der mit der Temperatur abnimmt (b) $T = 10$ K und auch im Energiegewinn bei höheren Temperaturen erscheint (d) $T = 25$ K. Wie schon bei $T = 1,5$ und 10 K angedeutet, ist bei $T = 25$ K (c) eine inelastische Linie bei $\delta = +0,33$ meV (3,8 K) sichtbar. Im Energieverlust bei $T = 25$ K (d) findet man außerdem einen KF-Übergang bei $\delta = -4,3$ meV (50 K). Für $T = 100$ K ist die 0,33 meV Intensität in der quasielastischen Streuung verschwunden, deren magnetischer Anteil in e) gestrichelt eingezeichnet ist; im Energieverlust sind dieselben Übergänge wie für $T = 25$ K noch vorhanden (die 2,4 meV-Linie verstärkt durch Übergänge zwischen den obersten Niveaus mit gleichem Energieabstand), und zusätzlich Übergänge bei $\delta = -6,3$ meV (73 K) und der Gesamtaufspaltung $\delta = -9,1$ meV (105 K). Die Zahl der deutlich getrennten und scharfen Linien erlaubt eine sehr genaue Bestimmung der KF-Parameter: $x = -0,179$ (5), $W = 0,163$ (10) und der Kopplungskonstanten $\mathfrak{g} = 0,024$ (2). Das zugehörige KF-Schema zeigt Abb. V.22. Vergleichsmessungen sind nicht bekannt.

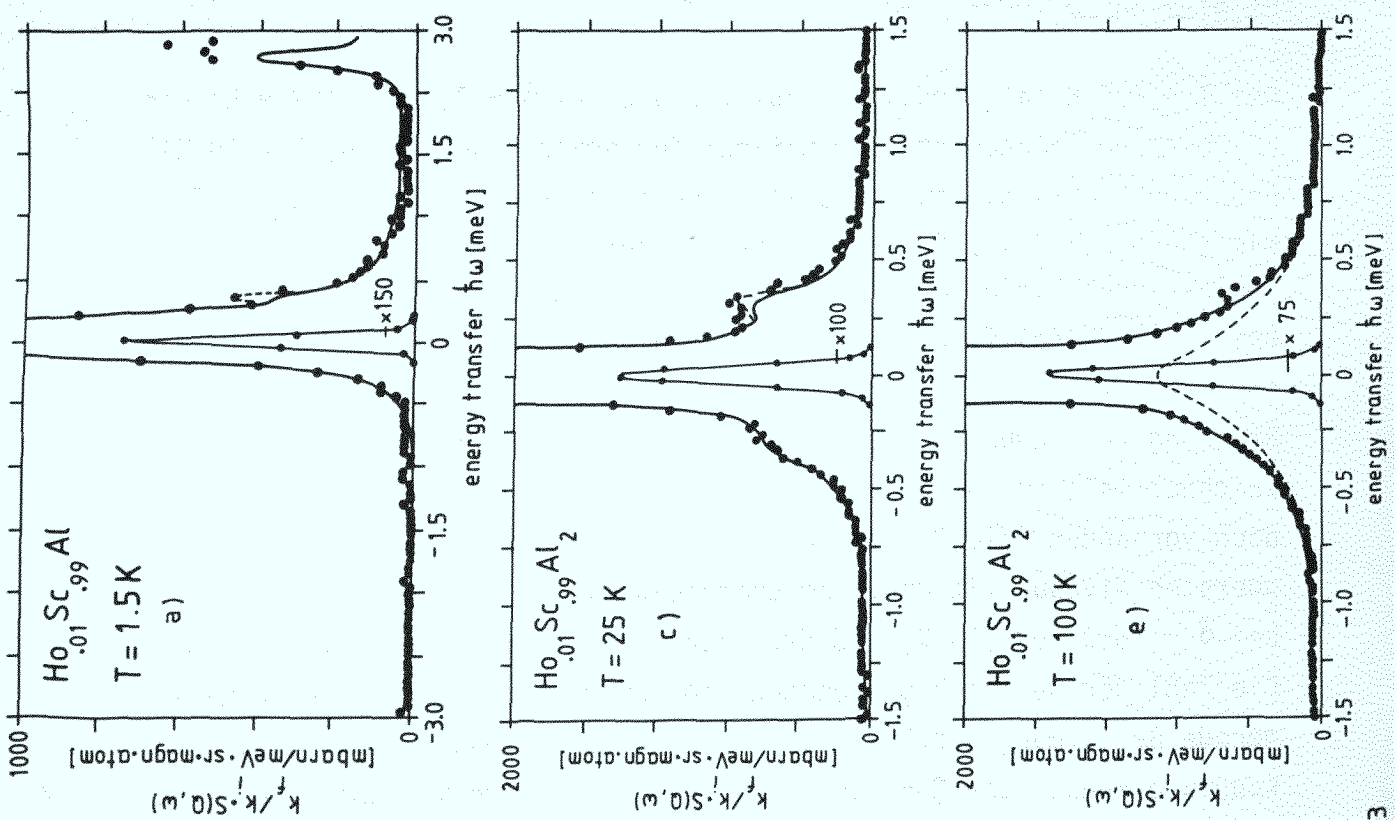
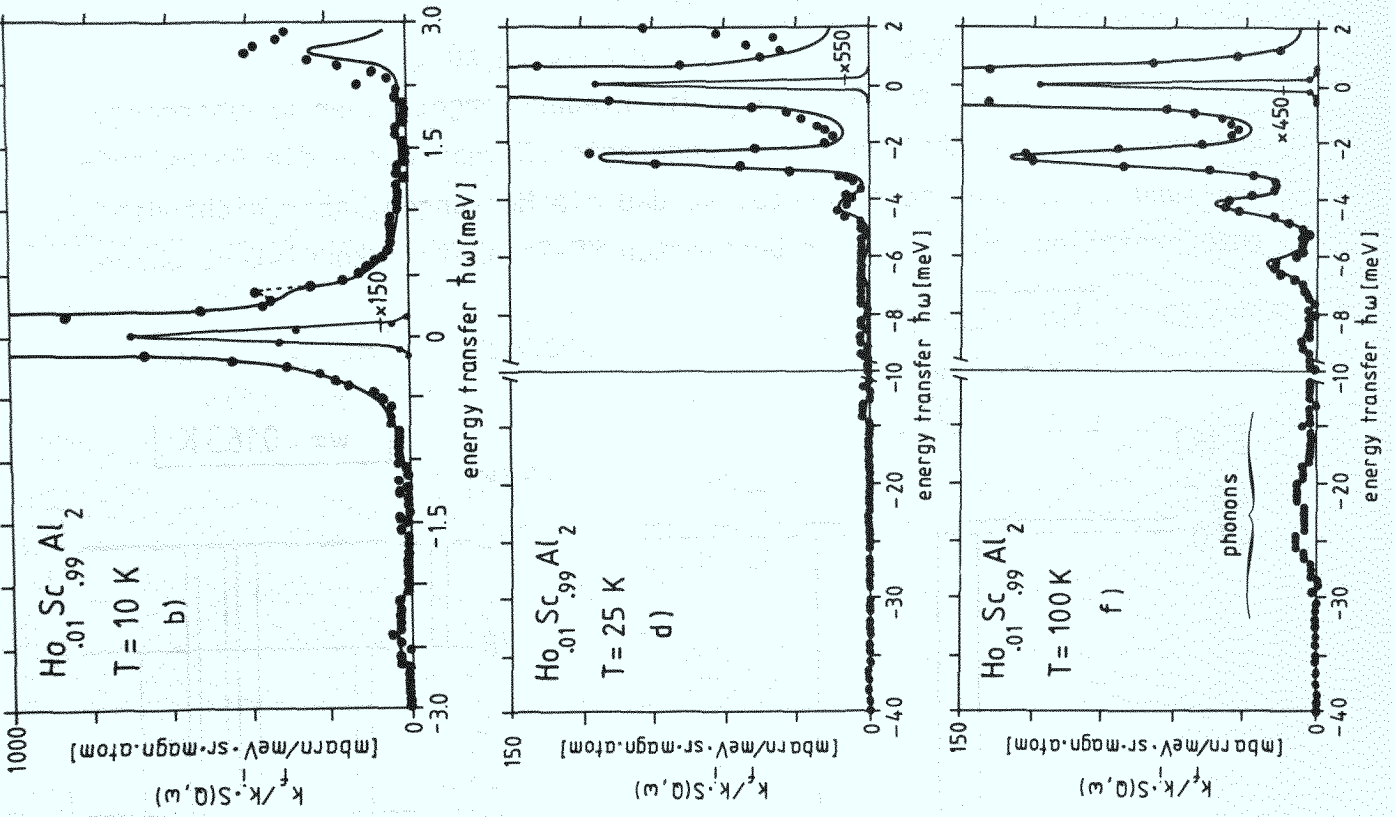


Abb. V.23

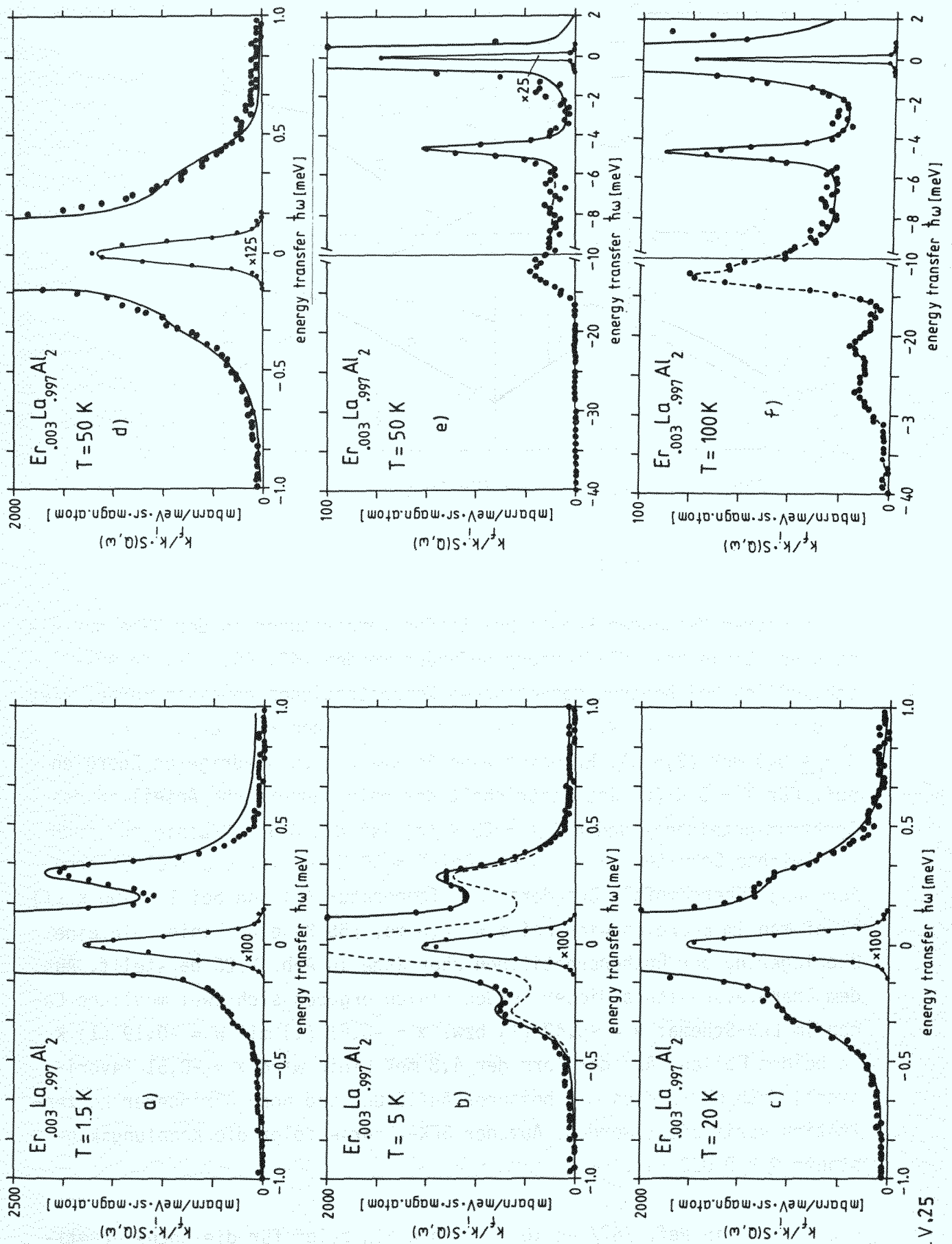
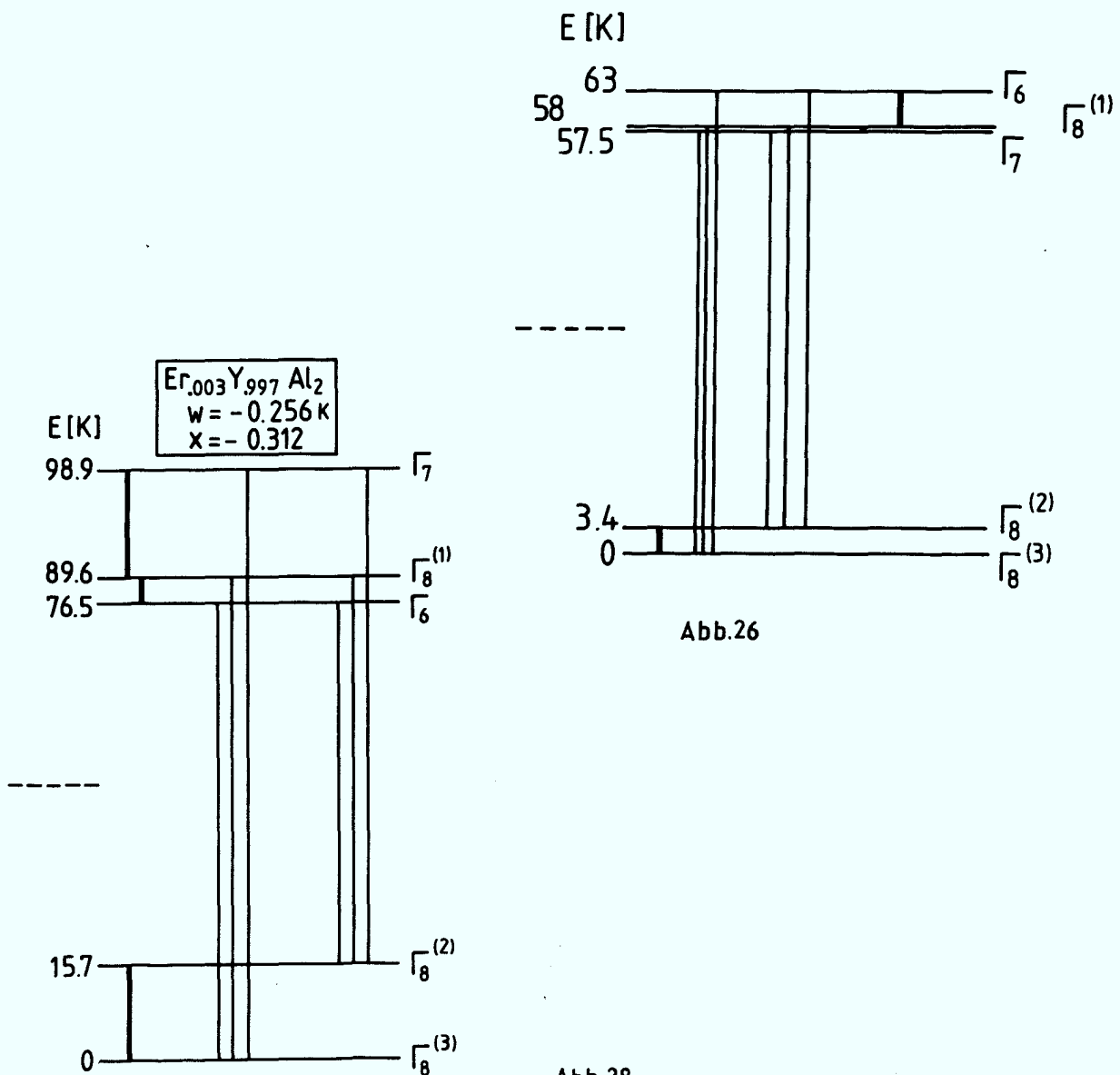


Abb. V.25

3 %-Probe nicht auftrat, scheint es sich um einen konzentrationsabhängigen Effekt zu handeln. Denkbar wäre eine Aufspaltung der Niveaus oder eine Tendenz in Richtung ErAl_2 -KF-Parameter (s. Kap. V.7).

In Ref. /40/ wurden spezifische Wärmemessungen an 5 %-Proben durchgeführt, die bei 2,5 K eine λ -Anomalie aufwiesen, was mit Ordnungseffekten von Clustern erklärt wurde. Folgende Werte wurden dort angegeben: $0,22 < x < 0,26$, $w < 0$, Grundzustand $\Gamma_8^{(3)}$, 1. angeregter Zustand 70 bis 110 K; Gesamtaufspaltung von 200 bis 300 K. Wie auch schon in vorher besprochenen Proben, wurde in /49/ der extrem niedrig liegende Grundzustand aus der spez. Wärme nicht interpretiert und deshalb der 1. angeregte Zustand als sehr viel höher liegend angesehen (s. auch $(\text{Pr},\text{La})\text{Al}_2$, $(\text{Ho},\text{La})\text{Al}_2$).



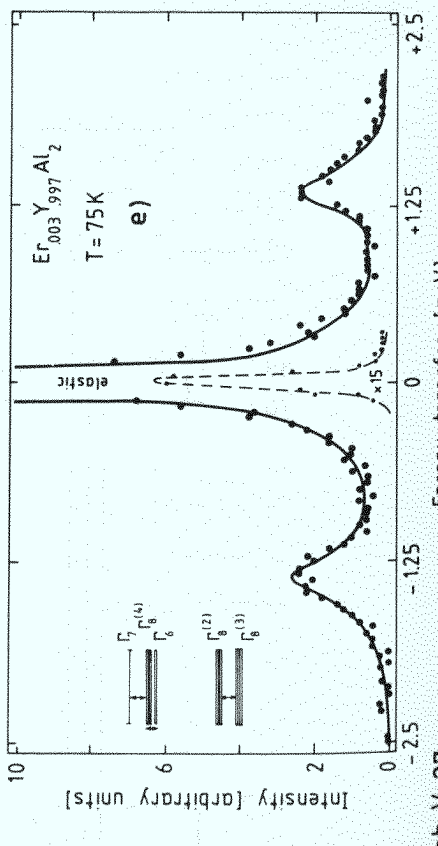
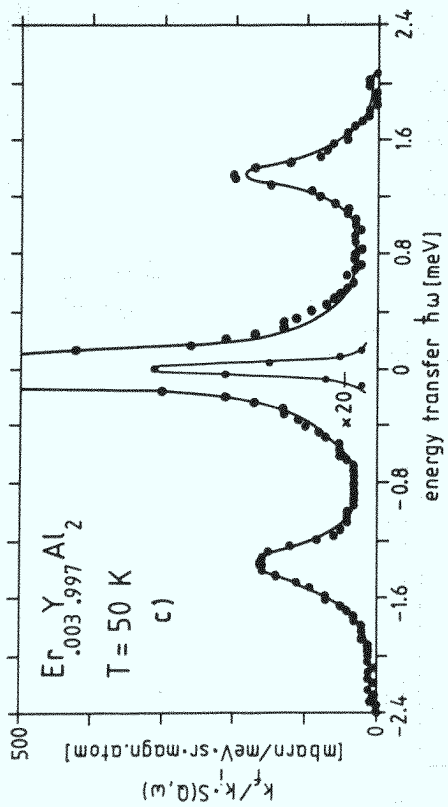
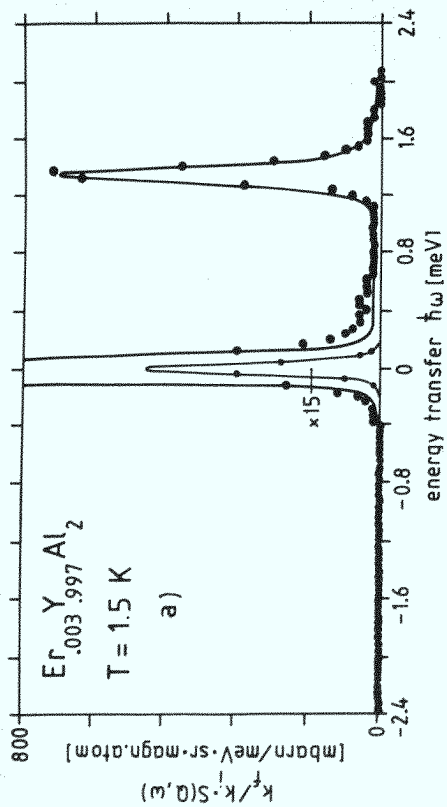
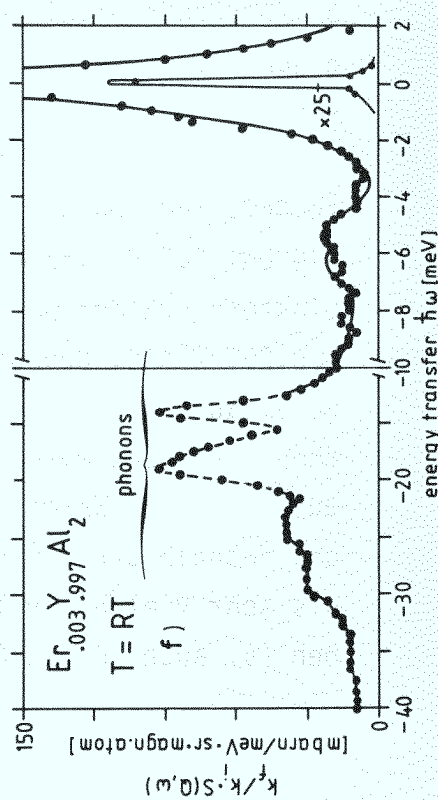
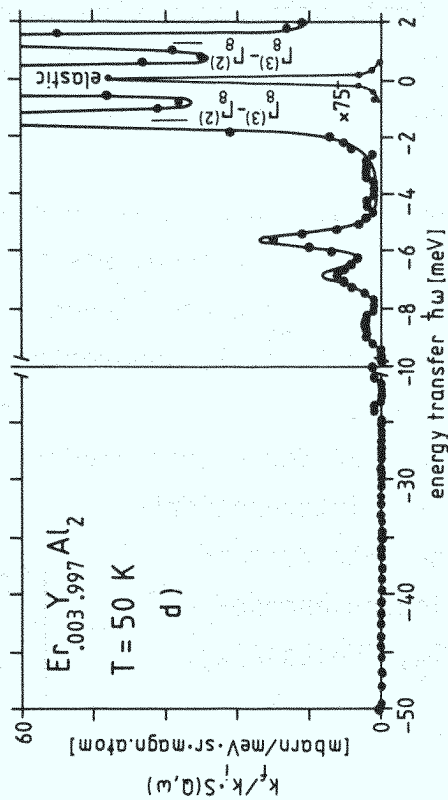
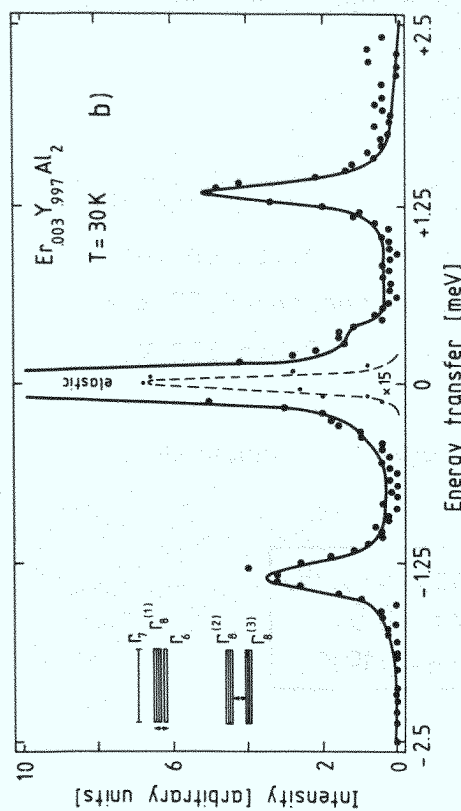


Abb. V.27

Er.003Y.997Al2 (Abb. V.27)

Dieses System wurde in der Vergangenheit mit den unterschiedlichsten Meßmethoden und verschiedenen Konzentrationen untersucht, dabei ergaben sich wie in Ref. /48/ zusammengestellt widersprüchliche KF-Parameter, auch mit wechselnden Vorzeichen. Ein Grund hierfür wurde anhand von Abb. IV.4 erläutert.

Bei $T = 1,5$ K (Abb. V.27 a)) findet man bei $\delta = + 1,35$ meV (15.7 K) einen scharfen KF-Übergang, der bei $T = 30, 50, 70$ K (b-e) auch im Energiegewinn sichtbar ist, zusätzlich zu einer Schulter bei $\delta = +0,25$ meV (3K) für $T = 30$ K (b). Im Energiegewinn treten für $T = 50$ K (d) weitere Übergänge bei $\delta \approx 5,5$ meV (64 K), $\delta \approx 6,8$ meV (78 K) und $\delta = 8,5$ meV (99 K) auf, die Überlagerungen der in Abb. V.28 eingezeichneten Übergänge sind und bei $T = 100$ K (Abb. IV.4) und RT noch zu erkennen sind. Die KF-Parameter sind: $x = -0,313$ (5), $W = 0,256$ (5) K und die Kopplungskonstante $\mathfrak{S} = 0,033$ (2).

Die KF-Parameter wurden für 2 % Er zu $x = -0,30(2)$ und $W = 0,25(2)$ K durch Neutronenstreuung bestimmt /45/; die jetzt vorliegenden Parameter sind sicher genauer (schärfere und mehr Linien).

Es existieren weiterhin ausführliche ESR-Messungen zu diesem System /49/ bei ähnlichen Er-Konzentrationen (0,05, 0,2 und 0,5 %):

$$x = -0,322(20) \qquad W = -0,29(2) \qquad \mathfrak{S} = 0,450(25) \text{ bzw.}$$

$\mathfrak{S} = 0,0295(25)$. Während der x -Wert im Rahmen des Fehlers übereinstimmt, ergibt sich für W eine 10 %-ige Abweichung. Die Kopplungskonstante aus der thermischen Linienverbreiterung der ESR-Linien (letzter Wert) stimmt gut mit dem BFK-Wert überein.

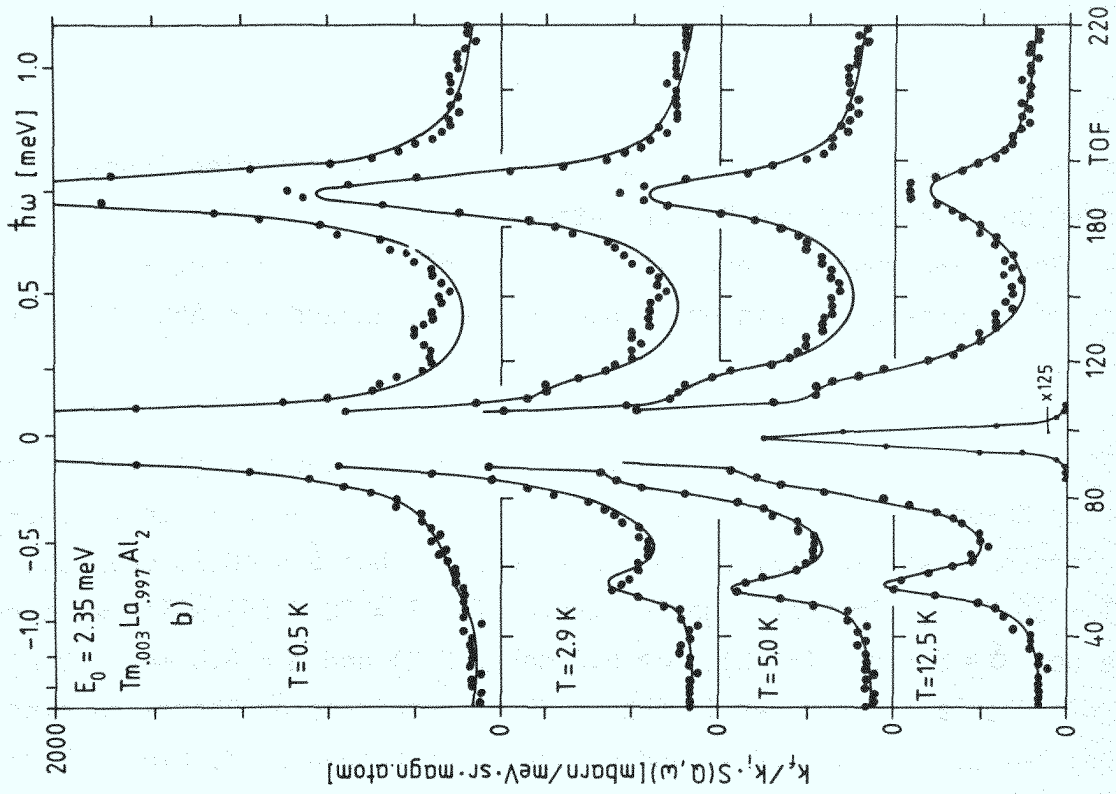
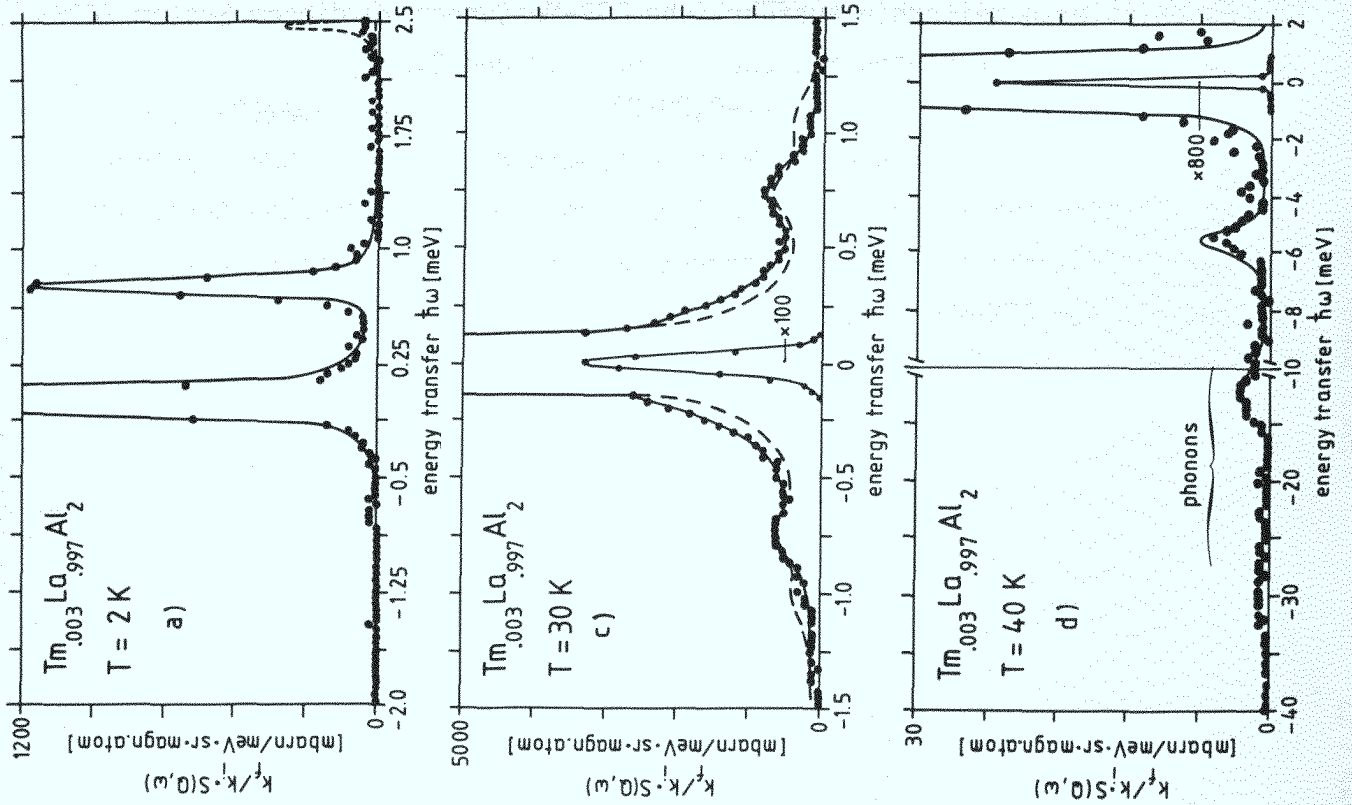


Abb. V.30

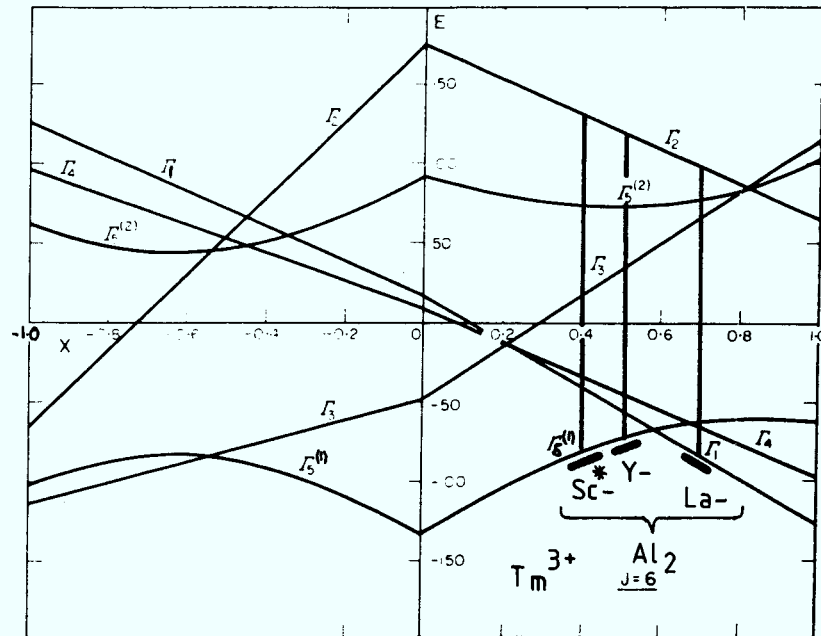
V.1.7 Thulium in Al_2 

Abb. V.29: LLW-Parameter für Thulium mit X-Werten für Al_2 .

*Wert für $\text{Tm}_{.02}\text{Sc}_{.98}\text{Al}_2$, Ref. /44/

$\text{Tm}_{.003}\text{La}_{.997}\text{Al}_2$ (Abb. V.30)

Für dieses System wurden in dieser Arbeit die ausführlichsten Messungen gemacht, was die Temperaturabhängigkeit, Konzentrationsabhängigkeit und Variation der Neutroneneinfallsenergie betrifft (s. Tab. IV.1). Jetzt soll nur die Bestimmung der KF-Parameter am 0,3%-Einkristall diskutiert werden (Konzentrationseffekt: Kap. V.7; Einfluß der Supraleitung Kap. V.6), und erläutert werden, wieso hier andere KF-Parameter als in früheren Messungen /44/ (Tm -Konzentration $C \geq 2\%$: $x = 0,50$ (10), $W = 0,30$ (10) K) angegeben werden.

Für Temperaturen $T \leq 1,5$ K (s. Abb. V.30 a)) findet man bei $\delta = 0,75$ meV (8,7 K) einen KF-Übergang, der bis etwa $T = 40$ K auch im Energiegewinn, gut abgelöst, erkennbar ist. In (b) sind die Spektren für geringere Einfallenergie ($E_i = 2,35$ meV) und deshalb besserer Energieauflösung im Flugzeitmaßstab gezeigt. Außer der Linie bei 0,75 meV tritt an der elastischen Linie mit zunehmender Temperatur ein weiterer KF-Übergang bei $\delta = 0,22$ meV (2,5 K), der also als Übergang von einem angeregten Niveau zu höheren Niveaus angesehen werden muß. Beide hier auftretenden Übergänge wurden in Ref. /44/ nicht oder nur als Schulter beobachtet, was durch

schlechte Auflösung und Konzentrationseffekt (Kap. V.7) bedingt war. Abb. (d) zeigt außerdem im Energiegewinn eine Linie bei $\delta \approx -5,5$ meV (64 K) mit schwacher Intensität und schlechter Statistik. Aus diesen Messungen wird auf die KF-Parameter $x = 0,72$ (2), $w = 0,47$ (2) K geschlossen, mit einer Kopplungskonstante $g = 0,065$ (5). Die zugehörigen "least square fits" sind mit durchgezogenen Linien eingezeichnet. Die gestrichelten Linien gehören zu den KF-Parametern nach Ref. /44/. Zusammenfassend sollen nochmals die Argumente für die angegebenen KF-Parameter (Niveauschema Abb. V.31) zusammengestellt werden:

- 1) Die $\delta = +0,75$ meV Linienintensität nimmt mit der Temperatur schneller ab als für die Parameter nach /44/ erwartet (Singlett-Triplett statt Triplett-Triplett Übergang).
- 2) Bei tiefen Temperaturen wurde nur die 0,75 meV Linie beobachtet. Nach Abb. V.31 sind andere Übergänge verboten. Nach /44/ müßte bei etwa 2. bis 2,5 meV eine Linie beobachtet werden

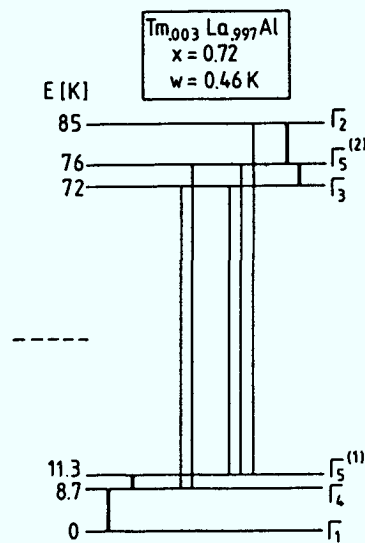


Abb. V.31

(gestrichelt in (a)); diese konnte hier auch nach Erhöhung der Einfallenergie auf $E_i = 4,8$ meV nicht gefunden werden (auch nicht für höhere Konzentrationen, $E_i = 4,8$ meV und $T = 1,5$ K).

Es wird hier geschlossen, daß der Einzelionengrundzustand von Tm in $LaAl_2$ unmagnetisch ist und daß die Interpretation eines magnetischen Grundzustandes in Ref. /44/ auf der drastischen Änderung des Anregungsspektrums mit der Tm-Konzentration beruht (Kap. V.7).

In der spezifischen Wärme sollten die beiden KF-Parameter-Sätze zu unterscheiden sein (Abb. V.32), falls die Schottky-Anomalie vom Supraleitungseffekt zu trennen ist. Spezifische Wärmemessungen wurden an $Tm_cLa_{1-c}Al_2$ für $c \geq 1,7$ % mit magnetischem Grundzustand und Aufspaltung zum 1. angeregten Niveau von 5 bis 15 K interpretiert /40/. Mit abnehmender Konzentration zeigte sich bei $\delta = 2$ bis 3 K ein Maximum, das nicht als Schottky-Anomalie interpretiert wurde.

$Tm_{.003}Y_{.997}Al_2$ (Abb. V.34)

Bei $T = 1,5$ K (a) findet man einen KF-Übergang bei $\delta = 1,08$ meV (12,4 K); die Linie ist asymmetrisch verbreitert und in der Nähe der elastischen Linie befindet sich Intensität, die nicht durch höhere Temperatur erklärt werden kann, da auf der Energiegewinnseite kaum Streuung vorhanden ist (Kap. V.7).

Bei $T = 5$ K (b) erscheint zusätzlich eine Linie bei $\delta = + 0,56$ meV (6,5 K).

Diese Übergänge und Linien bei $\delta = + 1,6$ meV (18,5 K) und $\delta = + 2,0$ meV (23,6 K) treten bei $T = 50$ K (d)

auf. Weiterhin bei $T = 50$ K Linien im Energiegewinn (c) bei $\delta = 3,9$ meV

(45 K), $\delta \approx 5,2$ meV (60 K) (bestehend aus zwei Linien) und $\delta \approx 6,6$ meV (76 K).

Bei RT sind diese Linien stark verbreitert () als quasielastische Streuung und bei 4 bis 5 meV als Schulter (e) erkennbar. Die KF-Parameter sind $x = 0,53$ (1) und $W = 0,53$ (1) K; die zugehörigen "BKF-Fits" für isotrope Austauschtrennung mit $\mathcal{S}_{ex} = 0,055$ (5) sind mit durchgezogener Linie gezeichnet; Abb. V.33 zeigt das Niveauschema. Die KF-Parameter dürfen als sehr genau angesehen werden, da sämtliche möglichen Übergänge erkannt werden können ($\Gamma_5^{(1)} - \Gamma_2$ sehr schlecht). Dennoch ist der Fit für isotrope Austauschstreueung, was den $\Gamma_1 - \Gamma_4$ -Übergang anbetrifft, nicht befriedigend. Beim Vergleich mit Tab. II.3 fällt auf, daß diese KF-Übergänge nur durch Austausch- aber nicht durch Quadrupol-Streuung verknüpft sind, während alle anderen Übergänge über beide Streuprozesse verbunden sind. Die beiden Streuprozesse können zu verschiedenen Kopplungskonstanten und damit unterschiedlichen Linienbreiten führen (Kap. II.6). Die Spektren wurden deshalb auch mit einer Mischung aus Quadrupol- (\mathcal{S}_Q) und Austauschstreueung (\mathcal{S}_{ex}) gerechnet (gestrichelt: 60 % Quadrupolstreueung: $\mathcal{S} = 0,060$). Die Verbesserung der Anpassung wird als Hinweis auf, jedoch nicht als Beweis für den Einfluß von Quadrupolkopplung ((2,0)-Ww. in $(Tm, Y)Al_2$ gewertet.

Die KF-Parameter stimmen gut mit den Werten für $TmAl_2$ /44/ überein; bei $Tm_{.02}Y_{.98}Al_2$ $x = 0,52$ (2), $W = 0,42$ (4) K /44/ weicht W um 20 % ab, bei $Tm_{.25}Y_{.75}Al_2$ /50/ werden die Werte $x = 0,47$ (3), $W = 0,39$ (15) K angegeben.

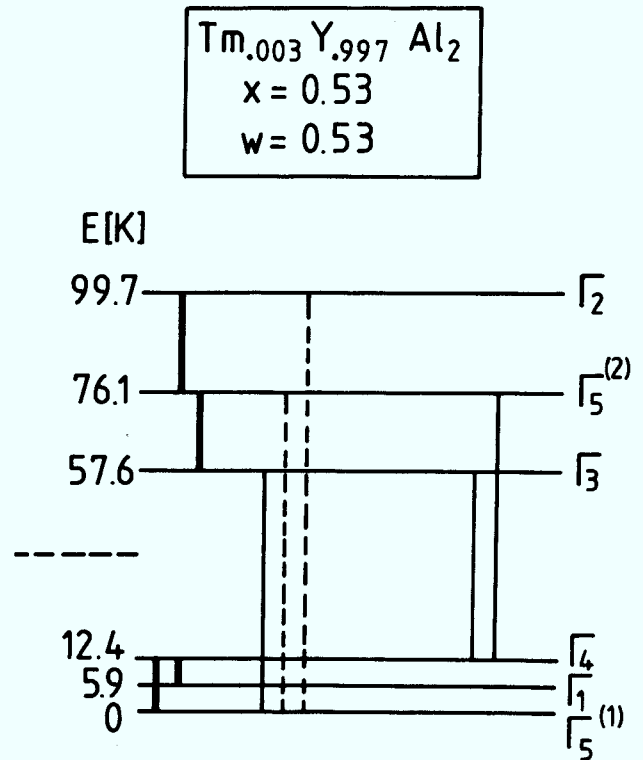


Abb. V.33

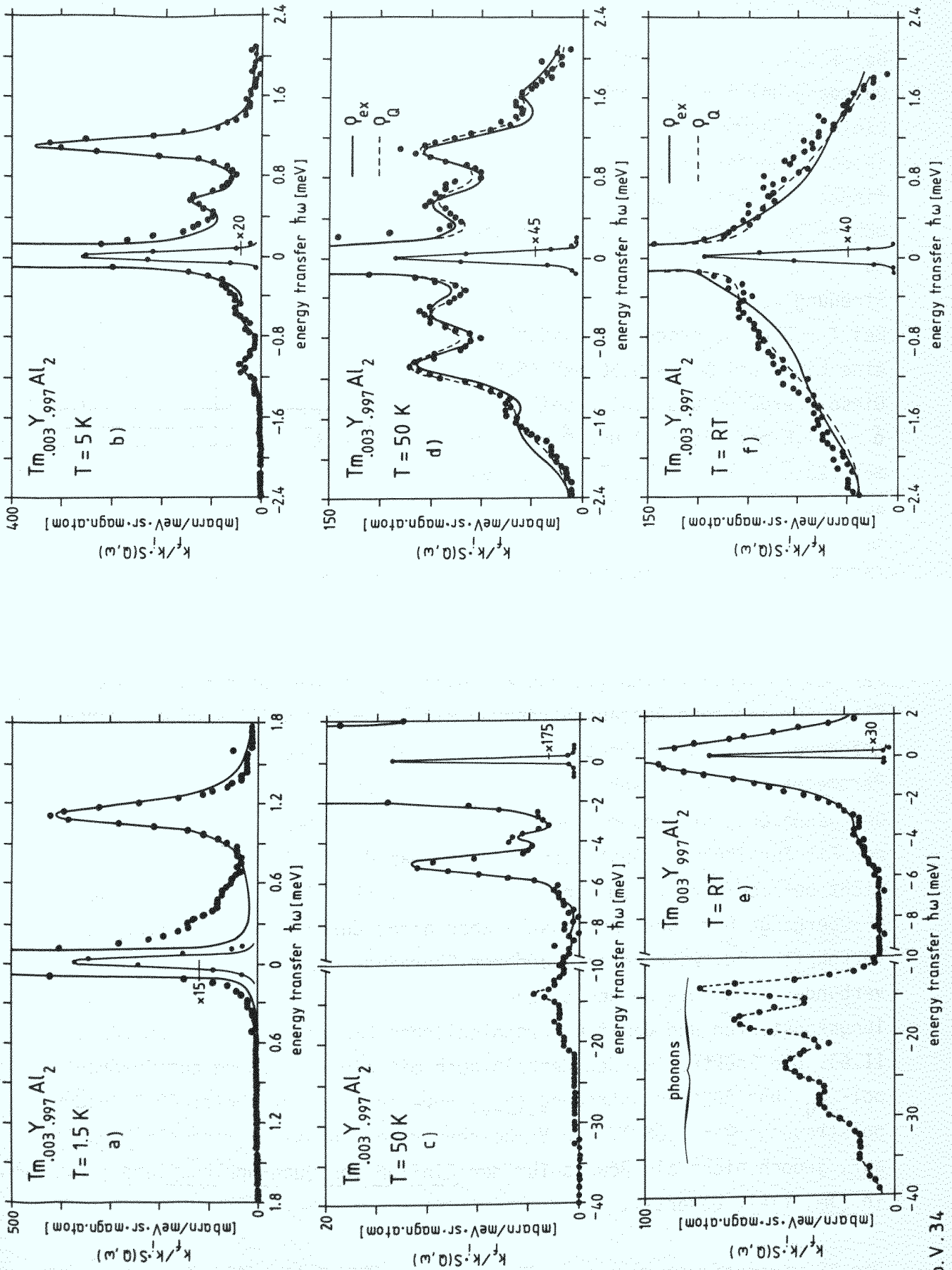


Abb. V. 34

V.2 Zusammenfassung der Kristallfeld-Parameter

Die LLW-Parameter x und W , die im letzten Kapitel bestimmt wurden, sind in Tab. V.2 zusammengestellt. Die Liste der Parameter ist vervollständigt mit den Werten von Ref. /38/ (*) für Pr, Nd, Dy, Ho mit jeweils 5 % in YAl_2 dotiert, mit Werten von Ref. /39/ für Nd, Dy (10 %) in $LaAl_2$ und mit Werten von Ref. /44/ für Er, Tm (2 %) in $ScAl_2$.

Beim Vergleich der LLW-Diagramme (zu Beginn eines jeden Kapitels des letzten Abschnitts) wird sofort eine Tendenz deutlich:

$$\boxed{|x|_{ScAl_2} < |x|_{YAl_2} < |x|_{LaAl_2}} \quad (V.1)$$

für alle SE-Atome, die in diese Matrizen dotiert werden. Da x ein Maß für das Verhältnis von Termen 4. Ordnung zu Termen 6. Ordnung im KF-Hamiltonian (II.8) ist, heißt dies, daß die Beiträge 6. Ordnung in $ScAl_2$ bedeutender als in YAl_2 und in $LaAl_2$ sind.

Ein Vergleich der KF-Parameter W in Tab. V.2 zeigt, daß es kein systematisches Verhalten von W beim Wechsel der Matrizen gibt.

Beide Parameter zeigen keine Systematik beim Vergleich unterschiedlicher SE-Atome in derselben Matrix. Daß dies eine Folge der LLW-Schreibweise ist, zeigt sich, wenn man die KF-Parameter $A_n \langle r^n \rangle$ (II.4) vergleicht, die aus x und W nach (II.9) mit den Werten aus Tab. I.1 berechnet werden können. Auch diese Parameter sind in Tab. V.2 zusammengestellt und in Abb. V.35 gegen die 4f-Elektronenzahl aufgetragen.

Dabei wird folgendes Verhalten deutlich:

$$\begin{aligned} \underline{A_4 \langle r^4 \rangle} & \text{ ist positiv für alle SE-Atome in allen Matrizen.} \\ \underline{A_6 \langle r^6 \rangle} & \text{ ist negativ für alle SE-Atome in allen Matrizen.} \end{aligned}$$

Und es gilt:

$$\boxed{\begin{aligned} A_4 \langle r^4 \rangle_{LaAl_2} & > A_4 \langle r^4 \rangle_{YAl_2} > A_4 \langle r^4 \rangle_{ScAl_2} \\ |A_6 \langle r^6 \rangle|_{LaAl_2} & < |A_6 \langle r^6 \rangle|_{YAl_2} < |A_6 \langle r^6 \rangle|_{ScAl_2} \end{aligned}} \quad (V.2)$$

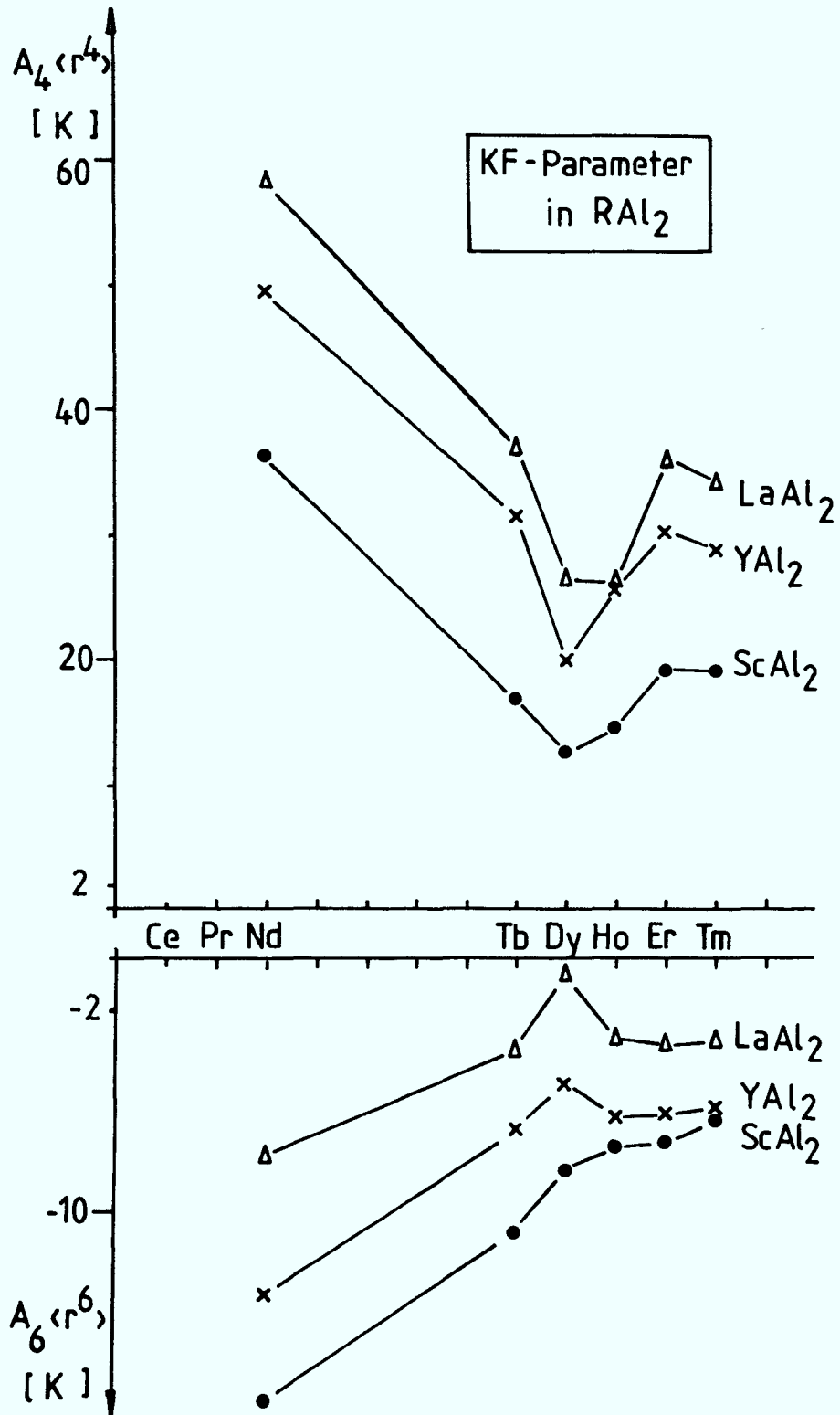


Abb. V.35

Tabelle der Kristallfeldparameter

Tab. V.2	X	W [K]	$A_{4<r^4>} [K]$	$A_{6<r^6>} [K]$	$A_4 [meV \cdot A^{-4}]$	$A_6 [meV \cdot A^{-6}]$	ρ
ScAl ₂	0,59 (2)	-3,00 (10)	40,16	-15,61	-	-	0,090 (20)
Pr YAl ₂ ⁽³⁸⁾	0,732 (20)	-3,758 (110)	62,43	-13,10	-	-	-
LaAl ₂	0,85 (5)	-5,7 (5)	109,9	-11,13	-	-	-
ScAl ₂	-0,28 (2)	2,27 (20)	36,39	-16,8	13,66	-4,39	0,060 (10)
Nd YAl ₂ ⁽³⁸⁾	-0,403 (15)	2,14 (11)	49,38 (300)	-13,3 (8)	18,65	-3,49	-
LaAl ₂ ⁽³⁹⁾	-0,58 (8)	1,76 (6)	58,44 (800)	-7,7 (10)	22,1	-2,02	-
ScAl ₂	0,58 (2)	0,22 (2)	17,37 (20)	-10,9 (4)	11,56	-6,25	0,040 (10)
Tb YAl ₂	0,80 (4)	0,29 (3)	31,58 (36)	-6,8 (8)	22,02	-3,92	0,035 (5)
LaAl ₂	0,90 (10)	0,30 (10)	36,75 (100)	-3,5 (12)	24,47	-2,03	0,034 (4)
ScAl ₂	0,273 (10)	-165 (10)	12,68 (90)	-8,4 (6)	9,26	-5,43	0,028 (5)
Dy YAl ₂ ⁽³⁸⁾	0,430 (10)	-0,164 (6)	19,85 (86)	-4,9 (2)	14,50	-3,19	0,033 (6)
LaAl ₂ ⁽³⁹⁾	0,94 (4)	-0,10 (5)	26,46 (1330)	-0,4 (2)	19,33	-0,27	-
ScAl ₂	-0,179 (5)	0,163 (10)	14,60 (98)	-7,5 (5)	11,65	-5,45	0,024 (2)
Ho YAl ₂ ⁽³⁸⁾	-0,310 (15)	0,164 (12)	25,44 (220)	-6,3 (5)	20,29	-4,61	0,031 (3)
LaAl ₂	-0,495 (10)	0,107 (5)	26,51 (130)	-3,0 (2)	21,14	-2,20	0,031 (3)
ScAl ₂ ⁽⁴⁵⁾	-0,20 (2)	-0,26 (2)	19,52 (246)	-7,3 (9)	16,89	-5,91	0,040 (10)
Er YAl ₂	-0,313 (5)	-0,256 (5)	30,08 (75)	-6,1 (2)	26,03	-5,0	0,033 (2)
LaAl ₂	-0,51 (1)	-0,19 (1)	36,37 (200)	-3,2 (2)	31,48	-2,6	0,033 (3)
ScAl ₂ ⁽⁴⁵⁾	0,41 (2)	0,46 (2)	19,25 (125)	-6,4 (4)	18,02	-5,79	0,048 (12)
Tm YAl ₂	0,53 (1)	0,53 (1)	28,68 (76)	-5,9 (2)	26,84	-5,32	0,055 (5)
LaAl ₂	0,72 (1)	0,47 (2)	34,55 (155)	-3,1 (1)	32,33	-2,81	0,065 (5)

Der mittlere Abstand der $A_4\langle r^4 \rangle$ -Kurven ist zwischen LaAl_2 und YAl_2 kleiner als zwischen YAl_2 und ScAl_2 . Aber dieser Abstand ist für die $A_6\langle r^6 \rangle$ -Kurven zwischen LaAl_2 und YAl_2 größer als zwischen YAl_2 und ScAl_2 :

$$\begin{aligned} (A_4\langle r^4 \rangle)_{\text{LaAl}_2} - (A_4\langle r^4 \rangle)_{\text{YAl}_2} &< (A_4\langle r^4 \rangle)_{\text{YAl}_2} - (A_4\langle r^4 \rangle)_{\text{ScAl}_2} \\ |A_6\langle r^6 \rangle|_{\text{YAl}_2} - |A_6\langle r^6 \rangle|_{\text{LaAl}_2} &> |A_6\langle r^6 \rangle|_{\text{ScAl}_2} - |A_6\langle r^6 \rangle|_{\text{YAl}_2} \end{aligned} \quad (\text{V.3})$$

Die $A_4\langle r^4 \rangle$ verursachende(n) Größe(n) oder Ww. ändern sich also beim Wechsel von ScAl_2 nach YAl_2 stärker als beim Wechsel von YAl_2 nach LaAl_2 , während sich die Ursachen von $A_6\langle r^6 \rangle$ stärker beim Wechsel der Matrix von YAl_2 nach LaAl_2 als beim Wechsel von ScAl_2 nach YAl_2 ändern. Der Einfluß der unmagnetischen Wirtsgitter (ScAl_2 , YAl_2 , LaAl_2) auf die KF-Parameter wird also durch die Beziehungen (V.1) - (V.3) beschrieben.

Der sehr ähnliche Verlauf der $A_4\langle r^4 \rangle$ Kurven als Funktion der SE-Atome, ebenso wie der ungefähr ähnliche Verlauf der $A_6\langle r^6 \rangle$ -Kurven, spiegelt den Einfluß der Sonde, also der SE-Atome wieder.

Eine triviale Abhängigkeit von der Sonde muß von den gemittelten 4f-Wellenfunktionen $\langle r^n \rangle$, die nicht ohne weiteres eliminiert werden können (Kap. II.5), herrühren. Dies spiegelt sich im generellen Abfall der Kurven mit der 4f-Elektronenzahl, bedingt durch die Lanthanidenkontraktion, wider. Eliminiert man diesen Parameter und ist sich des Fehlers bewußt, so erhält man die A_4 , A_6 -Parameter, die in Abb. V.36 dargestellt und in Tab. V.2 tabelliert sind, wobei hier die gemittelten radialen Wellenfunktionen nach Ref. /10/ benutzt wurden. Man sieht, daß die Aussagen von (V.2), (V.3) auch für A_4 , A_6 gültig sind und der Verlauf der Kurven immer noch auf eine Abhängigkeit der KF-Parameter von den SE-Atomen hinweist. Besonders wird in beiden Auftragungen das Minimum bei Dy, Ho in den A_4 und $A_4\langle r^4 \rangle$ Kurven deutlich.

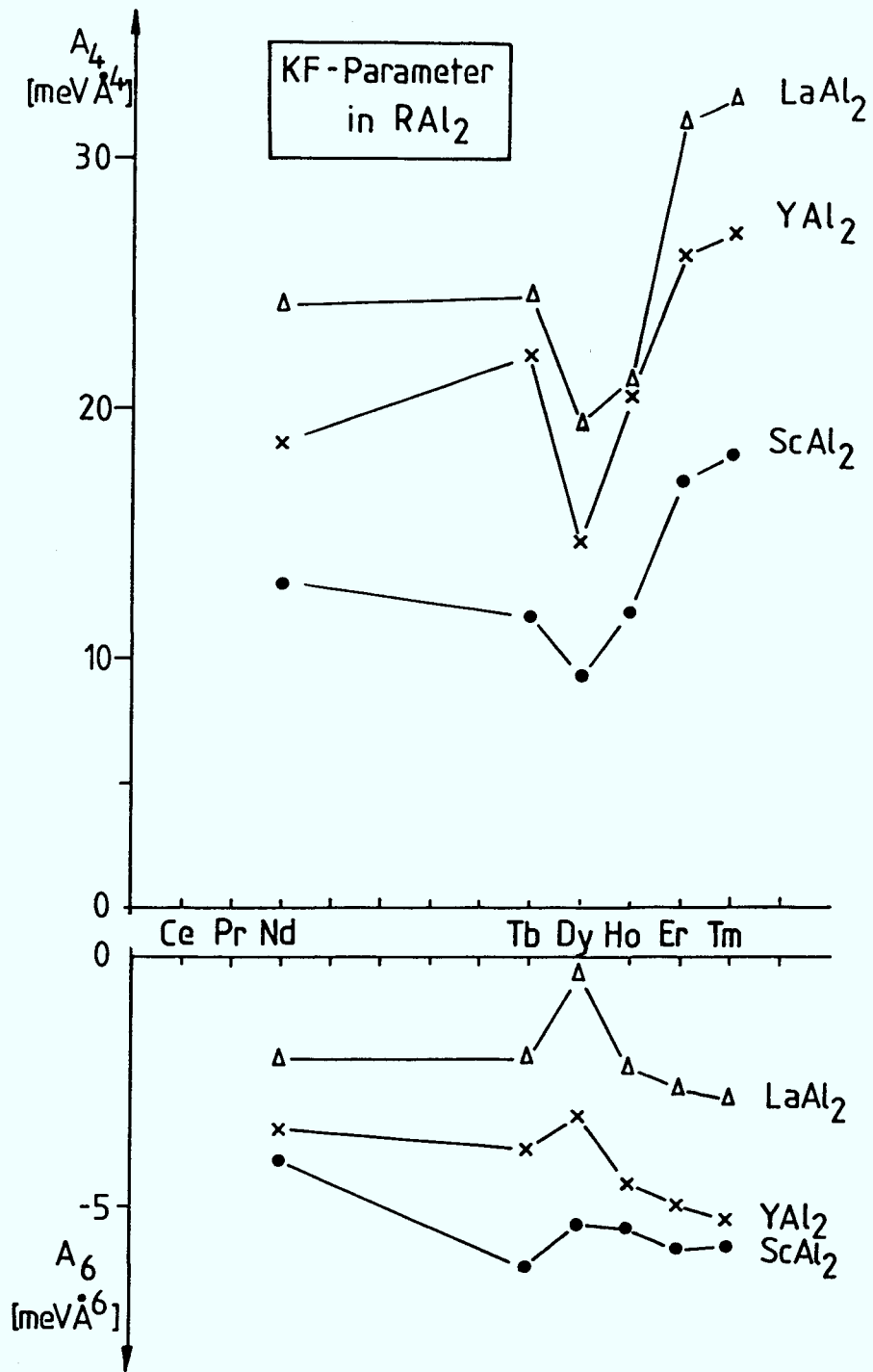


Abb. V.36

V.3 Diskussion der KF-Parameter anhand von Modellen

Die Modelle wurden in Kap. II.5 besprochen. Hier soll versucht werden, einige qualitative Aussagen über die Gültigkeit dieser Modelle aus den experimentellen Parametern zu erhalten.

Punktladungsmodell

In diesem Modell sind die KF-Parameter proportional $\langle r^n \rangle$ (s. Gl. (II.11)) und können deshalb eliminiert werden. Als freie Parameter treten die effektiven Ladungen der Aluminiumatome (Z_{Al}) und der Wirtsgitteratome (Z_R) auf. Weiterhin besteht Unsicherheit über die richtigen lokalen Gitterabstände a , nämlich ob sich lokal um das dotierte Atom R die Wirtsgitterabstände oder die der vollen Al_2 -Verbindung einstellen (Einfluß und Reichweite von Gitterverzerrungen). Trägt man $A_4 a^5$ gegen $A_6 a^7$ auf, so sollte sich im Punktladungsmodell unabhängig vom Sondenatom für jede Matrix ein Punkt ergeben. In Abb. V.3 ist diese Auftragung unter Verwendung der Gitterkonstanten der $ScAl_2$ -Verbindungen dargestellt. Die zugehörigen Ladungen Z_{Al} und Z_R , berechnet aus den gemittelten experimentellen \bar{A}_4 , \bar{A}_6 Werten, sind in Tab. V.3 zu finden; sie nehmen von $ScAl_2$ nach $LaAl_2$ ab und sind unsinnig groß. Zum Vergleich werden (Tab. V.4) mit sinnvolleren Ladungen die A_n -Parameter berechnet und zwar a) für $Z_{Al} = Z_R = 3$ und b) $Z_{Al} = 0$ und $Z_R = 3$. Für positive Ladungen (a) ergeben sich also negative $A_4^{(*)}$ und A_6 -Parameter, die dem Betrag nach von $LaAl_2$ nach $ScAl_2$ abnehmen. Im Fall b) ist $A_4 > 0$, nimmt aber von $LaAl_2$ nach $ScAl_2$ zu, und $A_6 < 0$ nimmt dem Betrag nach von $LaAl_2$ nach $ScAl_2$ zu. Im Fall c) wurde aus den experimentellen A_4 -Werten unter Vernachlässigung der A_6 -Werte und mit $Z_R = 3$ die Aluminiumladung berechnet ($A_6(\text{exp})$ führt auf andere Z_R). Alle diese Betrachtungen zeigen, wie erwartet, daß das Punktladungsmodell die experimentellen Parameter nicht erklären kann.

Leitungselektronenbeiträge

Die einzige quantitative Auswertung der Beiträge der Leitungselektronen zu den KF-Parametern wäre über die Gl. (II.13), (II.14) aus Coulomb- und Austauschbeiträgen der p-, d- und f-Elektronen mit unterschiedlichem Symmetriecharakter zusammensetzen. Für diese Einzelbeiträge kann ohne konkrete Berechnung nichts über Größe und Vorzeichen der KF-Parameter ge-

(*) Für $Z_R < 1,3 \cdot Z_{Al}$; s. Gl. (II.11)

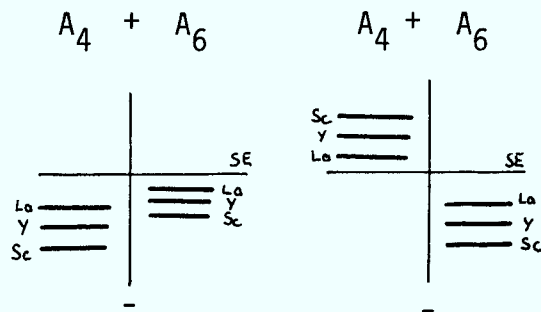
Tab. V.3: Punktladungen für Z_{Al} und Z_R aus den experimentellen, gemittelten Parametern \bar{A}_4, \bar{A}_6 nach Gl. (II.11)

Matrix	Z_{Al}	Z_R	\bar{A}_4	\bar{A}_6
ScAl ₂	16,15	22,6	13,11	-5,37
YAl ₂	16,05	24,14	21,33	-4,38
LaAl ₂	7,94	14,92	24,91	-2,0

Tab. V.4: Berechnete KF-Parameter und Ladungen nach dem Punktladungsmodell, unter folgenden Annahmen:

- a) $Z_R = 3, Z_{Al} = 3$ b) $Z_{Al} = 0, Z_R = 3,$
 c) $\bar{A}_4(\text{exp}), Z_R = 3$

	a)		b)		c)
	A_4	A_6	A_4	A_6	Z_{Al}
ScAl ₂	-6,99	-0,78	23,3	-0,535	1,01
YAl ₂	-5,85	-0,61	19,5	-0,416	-0,22
LaAl ₂	-4,88	-0,47	16,27	-0,32	-1,23



allgemein:

$$A_4 > 0 \quad \text{falls} \quad Z > 0 \quad (Z < 0) \quad \text{und} \quad Z_R > 1,3 Z_{Al} \quad (Z_R < 1,3 Z_{Al})$$

$$A_6 < 0 \quad \text{falls} \quad Z > 0$$

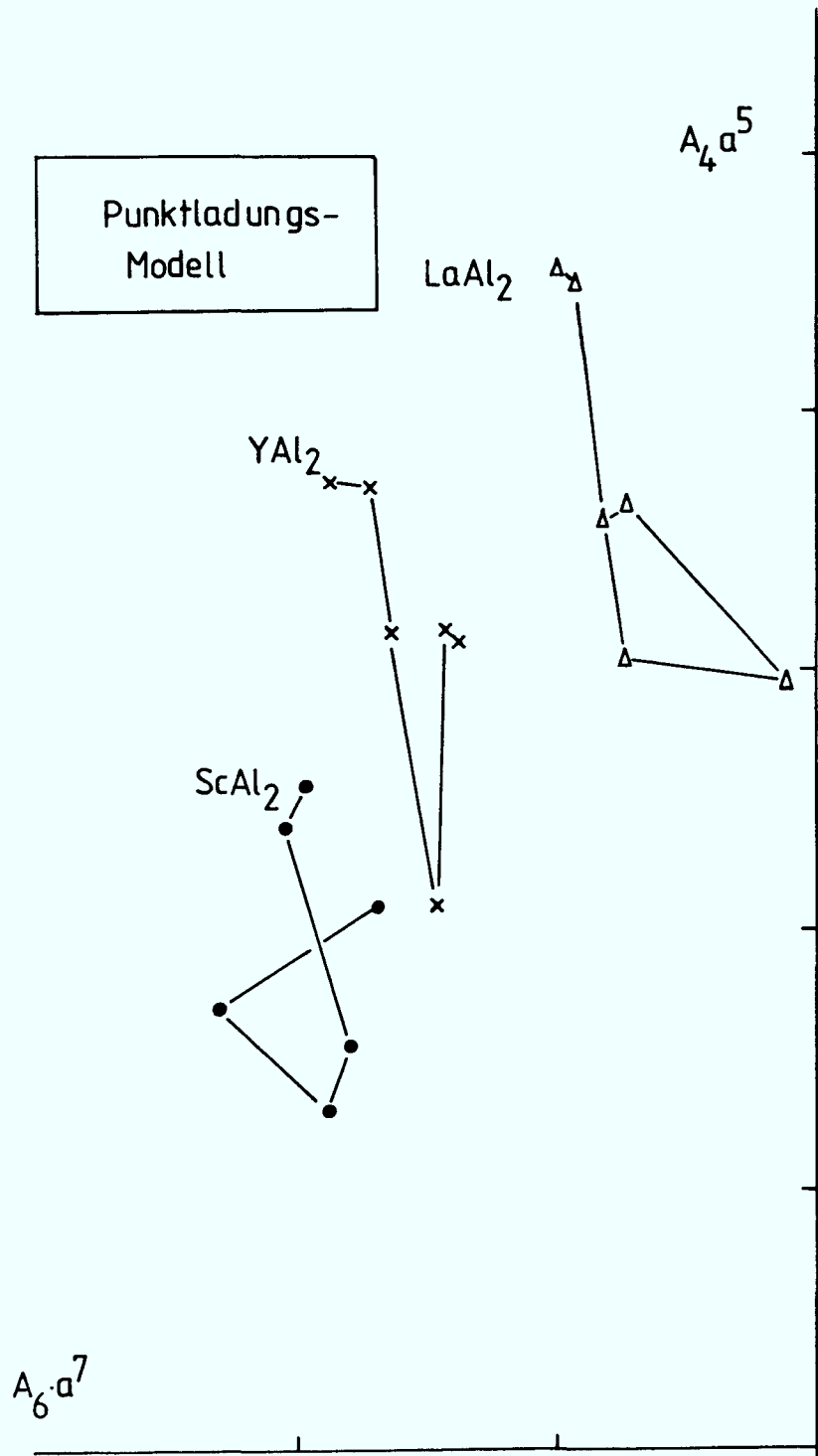


Abb. V.37

sagt werden. Damit ist es also hier nicht möglich, die Theorie von Schmitt /18/ einer experimentellen Überprüfung zu unterziehen.

Andererseits zeigen die Ergebnisse in V.2 und Vergleich mit dem Punktladungsmodell, daß Leitungselektronenbeiträge sicher berücksichtigt werden müssen. Auch kann vermutet werden, daß Punktladungsbeiträge nicht ganz vernachlässigt werden dürfen (wie bei /18/). Dies soll zur Spekulation mit einem Modell führen, das wesentliche Züge der gemessenen KF-Parameter richtig beschreibt.

"Überlagerungsmodell"

Ohne weiteren Beweis wird angenommen, Punktladungs- und Leitungselektronenbeiträge verursachen die KF-Parameter. Die Modellrechnung in Tab. V.4 für Fall (a) $Z_R = Z_{A1} = +3$ dient als Ausgangspunkt, da sie auf KF-Parameterkurven mit der richtigen Reihenfolge für die diversen Matrizen führt und die positiven experimentellen A_4 -Parameter durch einfache Addition eines zusätzlichen positiven Beitrags (der Leitungselektronen?) erklärt werden können. Für positiv gleiche Ladungen, $Z_{A1} = Z_R > 0$, ergäbe sich ein Punktladungsbeitrag gemäß der Skizze in Spalte a der Tabelle V.4.

Die nahezu äquidistanten Kurven kommen durch die unterschiedlichen Gitterparameter der Matrizen zustande. Berücksichtigt man zusätzlich eine Ladungsänderung beim R-Atom, wenn man die Wirtsmatrix ändert, z.B. über die Miedema-Elektronegativität (Tab. V.6), so wird sich der A_4 -Parameter (A_6 -Parameter) von YAl_2 näher zu dem Wert von $LaAl_2$ ($ScAl_2$) verschieben, wie in Abb. V.38 skizziert, dies als Folge der stärkeren Elektronegativitäts- (oder Ladungs-)änderung beim Wechsel von La zu Y, gegenüber dem Wechsel von Y zu Sc (s. Gl.II.11)). Ein Vergleich mit den experimentellen Parametern zeigt, daß so die Reihenfolge und die Abstandsverhältnisse der experimentellen KF-Parameter richtig beschrieben werden, falls ein Zusatzbeitrag gefunden werden kann, der eine starke positive Verschiebung für die A_4 -Parameter bewirkt.

Es liegt nahe, diese Verschiebung den Leitungselektronen zuzuschreiben, und dies müßte durch konkrete Rechnungen bewiesen werden. Jedoch kann man schon vermuten, daß die 5d-Elektronen (e_g oder $+2g$ Symmetrie) maßgeblichen Einfluß haben werden*, da nach /18/ (Kap. II.5) deren Austausch und Coulomb-Beiträge nur eine Änderung von A_4 nicht aber von A_6 bewirken.

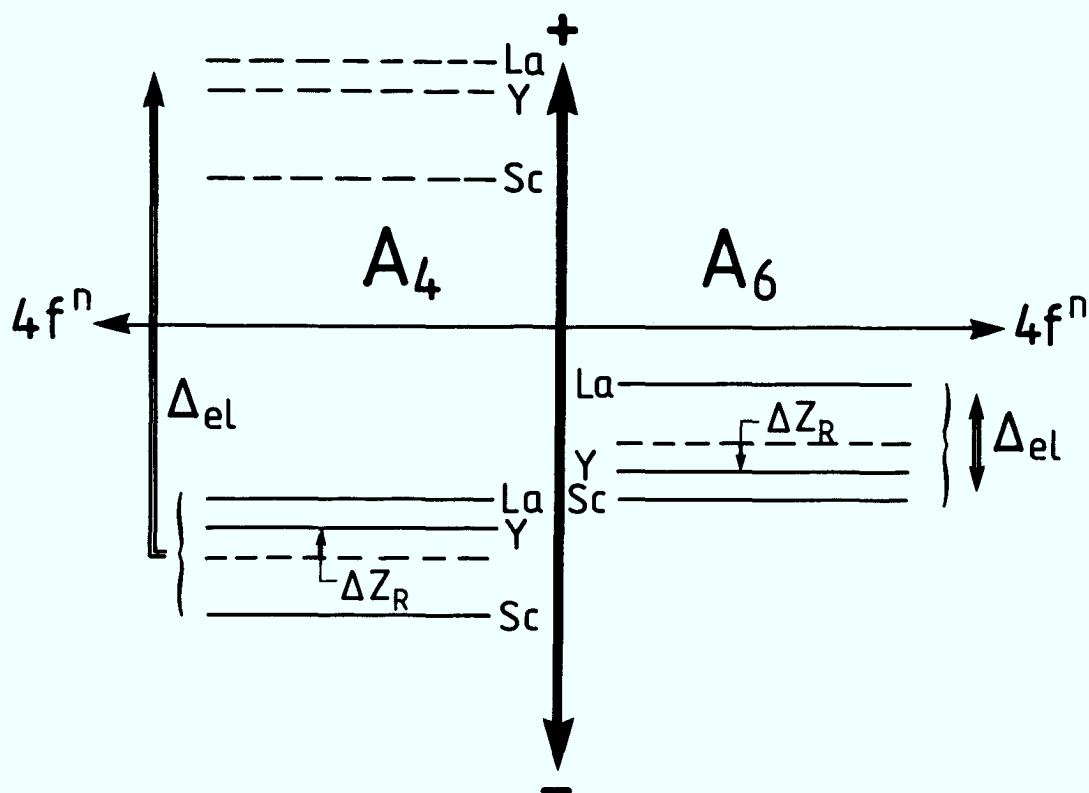


Abb. V.38

Sollten diese Überlegungen zum Einfluß der Leitungselektronen durch konkrete Rechnungen bestätigt werden, wäre weiter zu prüfen, ob die tieferliegenden A_4 -Parameter von Ho und Dy und das Ansteigen zu Er und Tm durch schwächere bzw. stärkere Leitungselektronenbeiträge erklärt werden können, und ob die Kopplungskonstanten (s. Kap. V.4), die für Dy, Ho klein sind und zu Er, Tm zunehmen, damit zusammenhängen.

Es soll nochmals der spekulative Charakter dieses Modells betont und darauf hingewiesen werden, daß für konkrete theoretische Berechnungen zur Ursache von Kristallfeldern in Metallen, mit den KF-Parametern in Tab. V.2, der bisher wohl vollständigste Satz von experimentellen Daten zur Verfügung steht.

* Bandstrukturrechnungen für LaAl_2 zeigen einen hohen Lanthan-5d-Elektronenanteil bei E_F /59/, s. Kap. V.8.

V.4 Ergebnisse für die Kopplung an die Leitungselektronen

Im Gegensatz zum letzten Kapitel, wo der Einfluß der Leitungselektronen auf die KF-Aufspaltung deutlich gemacht wurde, soll jetzt deren Einfluß auf die beobachteten KF-Linienbreiten diskutiert werden; vorher war ein SE-Ion im "effektiven Kristallfeld", unter anderem von Leitungselektronen verursacht, betrachtet worden, jetzt werden die "Fluktuationen" untersucht, denen das SE-Moment durch Kopplung an Leitungselektronen unterworfen ist.

Das Temperaturverhalten von Einzelionenlinienbreiten (für stabile Ionen ohne Kopplung an magnetische Nachbarn oder Phononen) wird für Elektron-Loch-Anregung (isotrope Austauschtrennung) als dominantem Streuprozess in Metallen durch die BFK-Theorie mit der Austauschkopplungskonstanten $\mathfrak{S} = N(E_F) \cdot J_{ex}$ oder bei hohen Temperaturen durch das lineare Korringa-Verhalten ($\Gamma \sim \alpha \cdot T$) beschrieben.

Hier werden die Kopplungskonstanten der BFK-Theorie, die in V.1 bestimmt wurden, zusammengestellt (Tab. V.2 und Abb. V.39). Im Mittel liegen die Werte der Kopplungskonstanten zwischen $\mathfrak{S} = 0,030$ und $\mathfrak{S} = 0,040$ (für $30 \text{ K} \gtrsim T \lesssim \text{RT}$), doch sind sie für die leichten SE-Atome und für Tm größer. Die Werte stammen von Proben mit unterschiedlichen SE-Konzentrationen (s. Tab. V.1), so daß ein Vergleich derselben Konzentrationen teilweise noch veränderte Werte liefern könnte (z.B. 2 % Er und 1 % Tb in ScAl_2 oder 5 % Ho in YAl_2). Dies wäre deshalb interessant, weil gerade die hier angeführten, höher konzentrierten SE-Legierungen Ausnahmen zu der Tendenz der Kopplungsparameter für schwere Seltene Erden

$$\mathfrak{S}_{\text{ScAl}_2} < \mathfrak{S}_{\text{YAl}_2} < \mathfrak{S}_{\text{LaAl}_2} \quad (\text{V.4})$$

bilden.

Für 3 0/00 Tm in LaAl_2 liegt die Kopplungskonstante deutlich höher als für 3 0/00 Tm in YAl_2 (beides Einkristalle), während dieser Unterschied für die anderen SE-ATome in diesen Wirtsgittern nicht so deutlich ausfällt. Weil Tm als Tm^{2+} oder Tm^{3+} in Metallen auftreten kann und eine Valenzänderung, wie in Kap. II.2 erläutert, mit einer Volumenänderung verknüpft ist, kann man hoffen, durch Volumendilatation ($\text{YAl}_2 \rightarrow \text{LaAl}_2$)

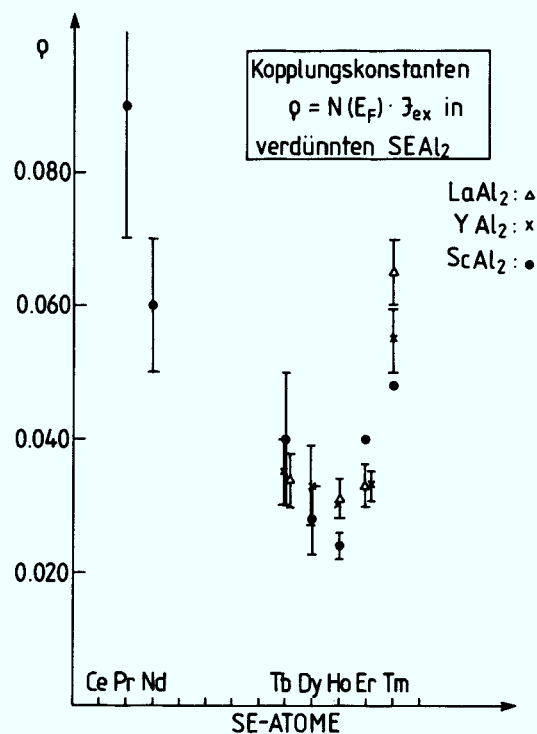


Abb. V. 39

einen Valenzübergang, oder, was wahrscheinlicher ist, eine beginnende "Instabilität" zu erzeugen (s. auch Restlinienbreite von $(Tm,La)Al_2$ in Kap. V.6 und Konzentrationsabhängigkeit V.7.3), dies würde zu einer Erhöhung der Kopplungskonstanten führen. Es sei jedoch an dieser Stelle auch nochmals auf die Anzeichen für Quadrupolkopplung in $(Tm,Y)Al_2$ hingewiesen (V.1.7), die, ebenso wie Kopplung an Phononen, größere Kopplungskonstanten liefern kann. (ρ wird dann nicht mehr durch $N \cdot J_{ex}$ beschrieben).

Der Anstieg der Kopplungskonstanten für die leichten SE-Atome könnte mit der ausgedehnteren 4f-Wellenfunktion für diese Atome zusammenhängen. Doch können auch hier andere Ww. nicht ausgeschlossen werden, wie das "kondoartige" $Ce_C Sc_{1-C} Al_2$ zeigt, für das eine Kopplungskonstante von $\rho \approx 0,300$ abgeschätzt wird /51/. Der Einfluß von Gitterdruck müßte für die leichten SE eine Zunahme der Kopplungskonstanten von $LaAl_2$ nach $ScAl_2$ bewirken. Leider sind für die leichten SE zu wenig Kopplungskonstanten bekannt.

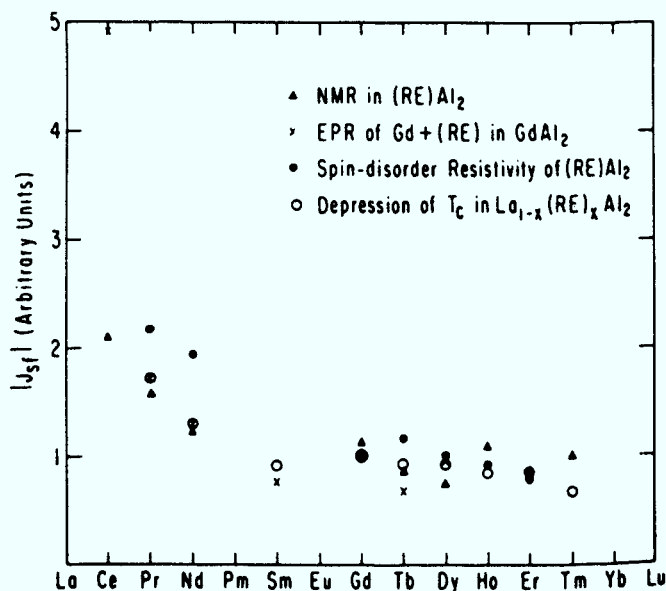


Abb. V.40 Kopplungskonstanten

nach /52/

Die verdünnten RAI_2 -Verbindungen eignen sich gut, um die Kopplungsparameter aus der BFK-Theorie, die hier erstmals für eine ganze Legierungsserie angegeben werden, mit den Kopplungsparametern aus anderen Meßmethoden zu vergleichen. Die wichtigsten Methoden sind NMR, ESR, EPR, elektrischer Widerstand und T_C -Absenkung. Die Austauschintegrale, die aus diesen unterschiedlichen Messungen resultieren, wurden von Maple /52/ als Funktion der SE-Atome in $LaAl_2$ aufgetragen (Abb. V.40). Da dort die Austauschintegrale J_{sf} ($\cong J_{kf}$ für s-f Streuung: isotrope Austauschstreuung) in beliebigen Einheiten angegeben werden, lassen sich diese unter der Annahme, daß $N(E_F)$ nicht von den dotierten SE-Atomen abhängt, unmittelbar mit den BFK-Kopplungskonstanten vergleichen. Wie die BFK-Werte steigen die J_{sf} -Werte (in Abb. V.40) für die leichten SE-Atome an. NMR und T_C -Absenkung zeigen allerdings keine erhöhte Kopplungskonstante für $(Tm,La)Al_2$.

Zum quantitativen Vergleich seien noch einige Werte für $\mathfrak{g} = N \cdot J$ angegeben:

$\mathfrak{g} = 0,035$	aus T_C -Absenkung	in $(Gd,La)Al_2$ /52/
$\mathfrak{g} = 0,034$	aus T_C -Absenkung + BFK (Neutron)	in $(Tb,La)Al_2$ /22/
$\mathfrak{g} = 0,0295$ (25)	aus ESR	in $(Er,Y)Al_2$ /49/

V.5 Experimentelle Überprüfung der BFK-Theorie

Der Vergleich der Kopplungskonstanten im letzten Kapitel war bereits eine Bestätigung für die BFK-Theorie. Eine weitere Aussage dieser Theorie ist das Auftreten von endlichen Restlinienbreiten Γ_0 ($T \rightarrow 0$) für inelastische KF-Anregungen, die proportional zum Quadrat der Kopplungskonstante ($\Gamma_0 \sim \mathfrak{g}^2$) und proportional zur Energie δ der betrachteten Anregung ($\Gamma_0 \sim \delta$) sind. Alle untersuchten Proben, auch Einkristalle mit nur 0,1 % - 0,3 % magnetischer Verunreinigung, zeigten unterhalb $T = 10 - 30$ K einen Anstieg der Kopplungskonstante. Dies ist nur möglich, wenn Effekte, die nicht in der BFK-Theorie beschrieben sind, zusätzliche Beiträge zur Linienbreite liefern. Einige mögliche Ursachen werden in Kap. V.7 bei Konzentrationseffekten beschrieben.

Eine weitere Folge der Kopplung der 4f-Momente an die Leitungselektronen ist die "Dämpfung" von inelastischen Anregungen mit steigender Temperatur,

falls quasielastische und inelastische Anregungen überlappen. Dies sollte zu einer Linienverschiebung und zum "Überdämpfen", also Eintauchen der inelastischen Linie in die quasielastische Streuung, führen. An einem 2-Niveausystem wurde in Ref. /20/ gezeigt, daß dies mit zunehmender Temperatur zu einer zeitweiligen Abnahme der quasielastischen Linienbreite führen kann ("motional narrowing"), was experimentell bisher nie betrachtet wurde.* Auch in dieser Arbeit konnte kein motional narrowing gefunden werden - dabei hatten sich die beiden Quasi-2-Niveausysteme $(\text{Er},\text{La})\text{Al}_2$ und $(\text{Tb},\text{La})\text{Al}_2$ ($\delta_{0-1} = 3,4\text{K}$ und $\delta_{0-1} = \delta_{1-2} = 7,9\text{K}$ und höhere Niveaus weit entfernt) angeboten. Ursache könnte das Auftreten nichtmagnetischer quasielastischer Streuung bei hohen Temperaturen und zusätzliche magnetische Streuung von Übergängen zwischen hochenergetischen KF-Niveaus sein.

Die Linienverschiebung konnte an einigen tief liegenden inelastischen Anregungen deutlich beobachtet werden. Die relative Linienverschiebung δ/δ_0 ($\delta_0 =$ Linienlage für $T \rightarrow 0$) als Funktion der Temperatur wird an 3 Beispielen in Abb. V.41 gezeigt; sie hängt von der Linienlage, der

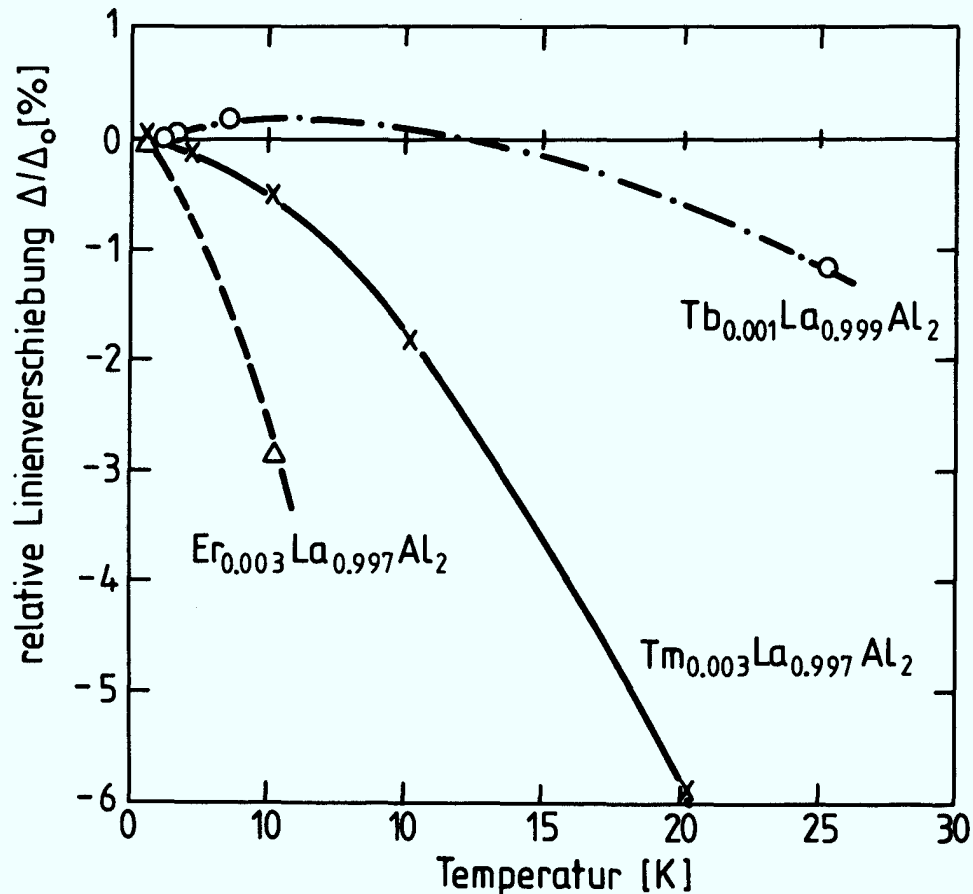


Abb. V.41

* Ein "motional narrowing" Effekt wie von $\text{Tb}_{.10}\text{La}_{.90}\text{Al}_2$ /39/ zwischen $T = 100 - 300\text{K}$ berichtet (2-Niveausystem nur aufgrund schlechter Auflösung) scheint auf einer temperaturabhängigen Veränderung der Übergangsintensitäten und der relativ schlechten Auflösung zu beruhen.

Kopplungskonstante und den KF-Niveaus ab. Bei $(\text{Tb},\text{La})\text{Al}_2$ setzt die Verschiebung später ein, weil zwei aufeinander folgende Niveaus den gleichen Energieabstand haben.

Die geschilderte "Dämpfung" und "Überdämpfung" von inelastischen KF-Anregungen kann in Kap. V.1 an mehreren Beispielen temperaturabhängig verfolgt werden.

V.6 Experimentelle Linienbreiten beim Übergang zur Supraleitung

LaAl_2 wird bei $T_c = 3,26$ K supraleitend. Wie in Kap. II. erläutert, sollte deshalb beim Übergang Supraleiter-Normalleiter ein Effekt in der KF-Linienbreite von dotierten magnetischen SE-Atomen sichtbar sein. Dies wurde erstmals an $\text{Tb}_c\text{La}_{1-c}\text{Al}_2$ ($c = 0,003, 0,001$) /25/ beobachtet. Messungen zu höheren Temperaturen an diesem Einkristall zeigen für den einzigen Punkt, der in der supraleitenden Phase in der vorliegenden Arbeit gemessen wurde, wie nach Ref. /25/ erwartet, eine deutlich verringerte Linienbreite.

Ausführlichere Messungen wurden hier am System $\text{Tm}_{0,003}\text{La}_{0,997}\text{Al}_2$ ($T_c = 3.14$ K /22/) vorgenommen, das wegen möglicher Quadrupol (2,0)-Ww. ein anderes Verhalten der Linienbreite beim Übergang zur Supraleitung zeigen sollte, als man für Austausch (0,1)-Ww. erwartet. Dies ist ausführlich in Ref. /22/ diskutiert, wo auch bei T_c ein Absinken der Linienbreite, mit weiter abnehmender Temperatur, aber ein unerklärter Wiederanstieg beobachtet wurde (s. auch /41/). Die Interpretation dieser Messungen ging von den bis dahin verfügbaren KF-Parametern /45/ für die höherkonzentrierten Tm-Proben aus, und die Messungen selbst waren auf tiefe Temperaturen ($T \leq 10$ K) und den Energiebereich des interessierenden KF-Übergangs bei $\delta = 0,75$ meV beschränkt.

Hier wurden Messungen an $\text{Tm}_{0,003}\text{La}_{0,997}\text{Al}_2$ zwischen $T = 0,5$ K und RT durchgeführt, und es konnte in Kap. V.1 gezeigt werden, daß die 0,75 meV-Linie zu einem $\Gamma_1 - \Gamma_4$ -KF-Übergang gehört; die Linie selbst konnte bis etwa 50 K beobachtet werden, und die Energieauflösung (bei $E_i = 2,35$ meV etwa $45 \mu\text{eV}$ (HWHM)) war deutlich besser als in früheren Experimenten. Es zeigte sich, daß außer der 0,75 meV-Linie die zur niederenergetischen Seite asymmetrisch verbreitert war, weitere schwache Nebenlinien bei 1,0 meV und 0,4 meV auftraten, die nicht mit Einzelionenverhalten erklärt werden

können (s. Kap. V.7); diese "niederenergetische Schulter" und die 1,0 meV Linie mußten zur Bestimmung der Γ_1 - Γ_4 KF-Linienbreite mitgenommen werden.

Die Linienbreiten sind in Abb. V.42 eingetragen. Dabei wurden die Werte zwischen $T = 10 - 40$ K linear extrapoliert, was auf eine Restlinienbreite Γ_0 (NL) für den Normalleiter (NL) von Γ_0 (NL) $\approx 40 \mu\text{eV}$ führt. Mit der ermittelten Kopplungskonstanten $g \approx 0,065$ folgt für die erwartete BFK-Restlinienbreite Γ_0 (BFK) nach (II.18) Γ_0 (BFK) $\approx 10 \mu\text{eV}$ und damit eine intrinsische Restlinienbreite Γ_i (bei einfacher Addition) von $\Gamma_i \approx 30 \mu\text{eV}$, die im Supraleiter bei $T = 0$ gemessen werden müßte. Man sieht, daß die experimentellen Linienbreiten bei etwa 10 K von der linearen Extrapolation abweichen, was bei dem durch die BFK-Theorie beschriebenen Verhalten durchaus möglich ist (aber hier nicht nachgerechnet werden konnte) und über T_c hinaus extrapoliert bei $\Gamma_0/2 \approx 40 \mu\text{eV}$ enden würden. Tatsächlich nehmen die experimentellen Linienbreiten jedoch bei T_c nochmals ab, was auf den Effekt der Supraleitung zurückgeführt wird.

Der Effekt der Supraleitung fällt hier für $\text{Tm}_{.003}\text{La}_{.997}\text{Al}_2$ sehr viel schwächer aus als für $\text{Tb}_{.003}\text{La}_{.997}\text{Al}_2$ /25/. Es Grund dafür ist, daß für Tm eine größere Restlinienbreite im Vergleich zum erwarteten Effekt auftritt ($\Gamma_i : \Gamma_0$ (BFK) = 3 : 1) als für Tb ($\Gamma_i : \Gamma_0$ (BFK) = 1 : 1). Ein Anstieg der Linienbreiten für $T \rightarrow 0$, wie in Ref. /22,41/ (Punkte \odot in Abb. V.42), konnte hier nicht gefunden werden.

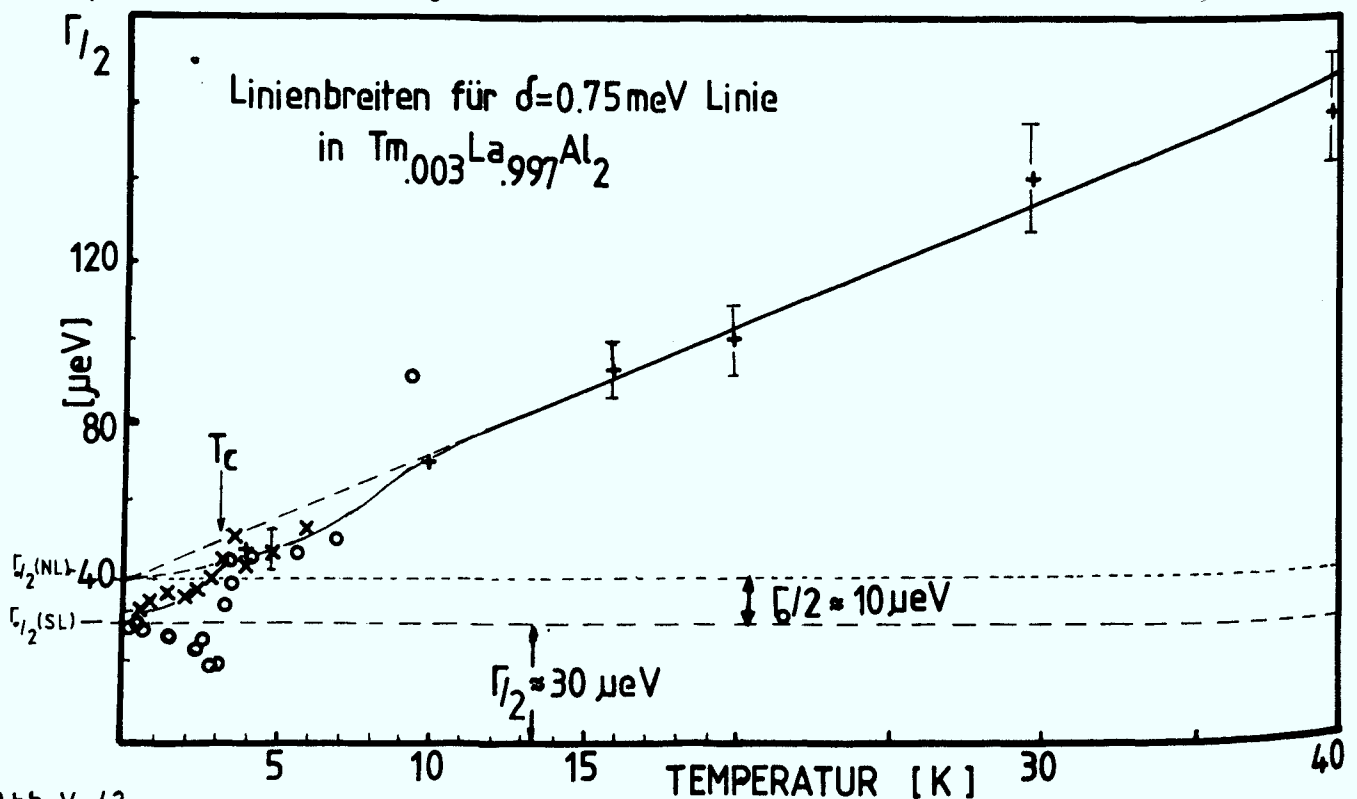


Abb. V. 42

Das System (Tm,La)Al₂ wäre das zweite System, an dem ein Einfluß der Supraleitung auf die Linienbreite von KF-Anregungen festgestellt wurde. Mit den zum ersten Mal beobachteten Anregungen in (Ho,La)Al₂ und (Er,La)Al₂, die ebenfalls $\delta < \Delta_{SL}$ erfüllen, wären jetzt weitere Systeme der LaAl₂-Reihe geeignet. Allerdings lassen sich bei diesen Systemen, wegen der frühen "Überdämpfung" der inelastischen Anregungen, die Linienbreiten nicht zu sehr hohen Temperaturen verfolgen. In der folgenden Tabelle sind nochmals die Grundzustände der (SE,La)Al₂-Legierungen, die Aufspaltungen δ_{0-1} zum 1. angeregten Zustand, die Tc-Absenkungen /52/ und die kritischen Konzentrationen für Zusammenbruch der Supraleitung c_{Kr} /52/ zusammengestellt:

	ΔT_c [K/at-%]	c_{Kr} [at-%]	Tab. V.45		δ_{0-1} [K]
			Γ_n	Γ_m	
Pr	0,6	3,75		?	2,3
Nd	0,75	3,0	Γ_6	Γ_8	?
Tb	2,2	1,04	Γ_1	Γ_4	7,9
Dy	1,4	1,56	Γ_6	Γ_8	4,1
Ho	0,8	2,81	$(\Gamma_8 - \Gamma_6)$	$\Gamma_1 - \Gamma_4^{(1)}$	3,5
			$(\Gamma_5^{(1)})$		
Er	0,48	4,8	$\Gamma_8^{(3)}$	$\Gamma_8^{(2)}$	4,0
Tm	0,12	18,4	Γ_1	Γ_4	~8,7
Yb	0,1	22,5	-	-	-

V.7 Konzentrationseffekte

Bisher wurden KF-Parameter und Kopplungskonstanten zwischen 4f-Ion und Leitungselektronen unter der Voraussetzung des Einzelionenverhaltens bestimmt. Dies sollte durch möglichst geringe Konzentration magnetischer Atome gesichert werden. d.h. die Wahrscheinlichkeit, als nächsten Nachbarn ebenfalls ein magnetisches Atom zu finden (Tab. V. 7), sollte, mit der Einschränkung noch ausreichender magnetischer Streuung, möglichst gering gehalten werden.

In diesem Kapitel wird die Abhängigkeit der KF-Parameter und Linienbreiten von der Konzentration der SE-Atome innerhalb eines bestimmten Wirtsgitters der $(SE,R)Al_2$ -Legierungen untersucht. Dabei spielt die Frage, wieviel Schalen von Nachbaratomen zum Kristallfeld beitragen und wie weitreichend die Ww zwischen magnetischen Atomen ist, eine wichtige Rolle. Aus Tabelle V.7 ist ersichtlich, daß die "single ion"-Wahrscheinlichkeit $p(0)$ in der $SE_c R_{1-c} Al_2$ -Legierung für $c = 0,003$ (0,01), bei Berücksichtigung der nächsten magnetischen Nachbarn $p(0) \approx 99\%$ (96%), unter Erweiterung auf die übernächsten magnetischen Nachbarn aber nur $p(0) 95\%$ (85%), ist. Ebenso wichtig ist die Frage, ob das dotierte magnetische Atom eine starke Störung darstellt, und ob sich die Bandstruktur bei der Substitution des Wirtsatoms durch ein magnetisches Atom ändert. Wenn die KF-Parameter nur von Elektronen in der unmittelbaren Nähe bestimmt werden, so sollte sich bei Erhöhung der SE-Konzentration ohne Berücksichtigung anderer Ww. keine Änderung der Einzelionen-KF-Parameter ergeben; erst die Berücksichtigung anderer konzentrationsabhängiger Ww. führt zu einer Änderung.

Es sollen nun solche Ww. diskutiert werden: i) Störungen, die zu einer Aufhebung der Entartung von Einzelionen KF-Niveaus führen können, ii) Störungen, die qualitativ neue KF-Aufspaltungen liefern, iii) Instabilität der magnetischen Momente.

V.7.1 Aufhebung der KF-Entartung

Statische Störung: Sieht das magnetische Ion innerhalb des Bereichs, der für das KF-Potential relevant ist, eine Störung wie Leerstelle, Atom mit anderem Radius oder die Auswirkung dieser Störung auf die Elektro-

nenstruktur in der Umgebung der 4f-Elektronen, so kann dies zur Änderung der kubischen Symmetrie und zu einer Aufhebung der KF-Entartung führen.

Magnetische Störung: Sieht das magnetische Ion innerhalb der Reichweite der magnetischen Ww. ein anderes magnetisches Atom, so kann dies (außer Linienverbreiterung über Spinkorrelation /26/) zu einer Aufspaltung der KF-Niveaus führen (Zeeman-Aufspaltung). Die Aufspaltung für Austausch-Ww., beschrieben durch

$$H_{ww} = - \frac{1}{2} \sum J_{ex} \underline{J}_i \cdot \underline{J}_j$$

unterscheidet sich von der für Quadrupol-Ww., beschrieben z.B. durch

$$H_{ww} = - \frac{1}{2} \sum K_{ij} Q_i \cdot Q_j$$

da letztere eine Entartung bezüglich des Vorzeichens der magnetischen Quantenzahl nicht aufhebt. Die Aufspaltung kann so klein sein, daß sie nur als verbreiterte Linie beobachtet wird.

V.7.2 Änderung der Anregungsspektren

Clusterkristallfeld: Wenn die magnetischen Ww. so stark sind, daß der Einzelionen-Hamiltonian nicht mehr gültig ist, so kann man nach Furrer /53, 54/ die KF-Aufspaltung für Spincluster (hier werden nur Paarcluster besprochen) berechnen:

$$H_p = H_{KF}(1) + H_{KF}(2) - 2 \cdot \underline{J} \cdot \underline{J}_1 \cdot \underline{J}_2$$

mit H_{KF} nach Gl. (II.4) für die einzelnen 4f-Ionen und mit dem Austauschintegral \underline{J} zwischen den Drehimpulsen $\underline{J}_1, \underline{J}_2$. Der Gesamtdrehimpuls $\underline{J} = \underline{J}_1 + \underline{J}_2$ ist dann eine gute Quantenzahl und ohne KF sind die Eigenwerte $E(\underline{J})$ mit $|\underline{J}_1 - \underline{J}_2| \leq \underline{J} \leq |\underline{J}_1 + \underline{J}_2|$ dann $(2\underline{J}+1)$ 2-fach entartet (Tm^{3+} : $\underline{J}_i = 6 \rightarrow 169$ -fach); die Entartung wird in Kristall teilweise aufgehoben.

Der Formfaktor entspricht nicht mehr dem Einzelionenformfaktor $f(Q)$, und es muß beim Streuquerschnitt ein Zusatzterm berücksichtigt werden, der den "Einzelionen-Formfaktor" moduliert:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \sim f^2(Q) \left(1 + (-1)^{3-\underline{J}} \frac{\sin QR}{QR} \right)$$

wobei R der Abstand zwischen den magnetischen Ionen angibt.

Compound-Kristallfeld: Mit zunehmender Konzentration der magnetischen Ionen nimmt die Wahrscheinlichkeit für 4 magnetische Nachbaratome ("compound"-Koordination) zu und schließlich sollten sich die KF-Parameter der "compounds" einstellen". Diese besitzen ähnliche Werte wie die SE in YAl_2 . Man sollte also bei den Parametern von SE in $LaAl_2$ und $ScAl_2$ eine Änderung der KF-Parameter bei Konzentrationserhöhung in Richtung "compound" erwarten, was wegen der zunehmenden 4f-4f-Ww. möglicherweise schwer beobachtbar ist.

Instabilität der magnetischen Momente: Das Auftreten von Kondo- oder Valenzinstabilität kann zu stark veränderten Anregungsspektren führen. Typisch zwischervalente Verbindungen weisen dabei große quasielastische Linienbreiten auf /55/, doch sind bei tiefen Temperaturen auch scharfe Anregungen möglich /56/.

Eine Kopplung der magnetischen Momente an Phononen, wie im Fall von $CeAl_2$ /57/, führt ebenfalls auf geänderte Anregungsspektren, wie auch Dispersionseffekte durch magnetische Ww.

V.7.3 Experimentelle Beobachtung der Konzentrationsabhängigkeit

Meist beobachtet man bei Erhöhung der Konzentration der magnetischen Atome eine Verbreiterung der KF-Übergänge, was am Beispiel von $\text{Er}_c\text{Y}_{1-c}\text{Al}_2$ erläutert wird:

Ein Vergleich der Spektren für 0,3 % und 15 % magnetischer Verunreinigung war in Abb. IV.4 gezeigt worden. Die bei 0,3 % aufgelösten KF-Übergänge bleiben offensichtlich auch bei 15 % Er noch bei derselben Lage und überlappen wegen zunehmender Linienbreite. Bei diesem System kann die Linienbreite des $\Gamma_8^{(3)} - \Gamma_8^{(2)}$ -Übergangs bei $\delta = 1,35$ meV bis zu hohen Konzentrationen beobachtet werden, und die Linienbreite in Abhängigkeit von der Er-Konzentration ist in Abb. V.43 aufgetragen. Der Wert für $c = 0,003$ ist aus dieser Arbeit, für höhere Konzentration nach [45, 51]. Für kleine Konzentrationen (≤ 2 %) ist die quasielastische Linienbreite kleiner als die Auflösung, sie steigt linear mit c an, ebenso wie die inelastische Linienbreite.

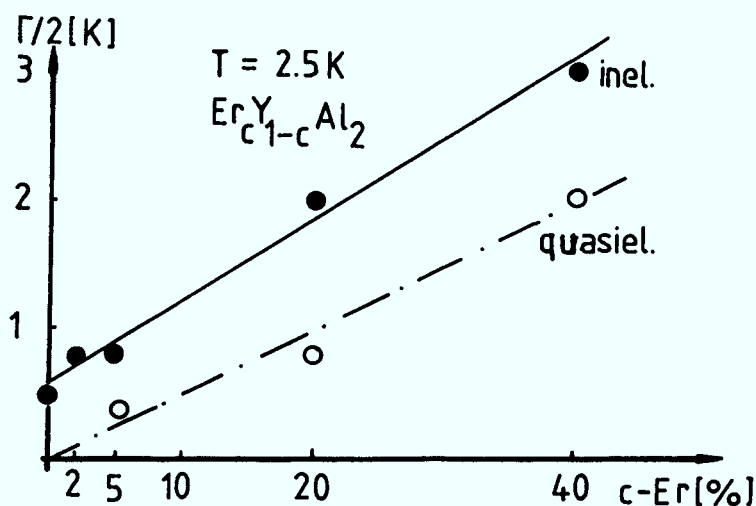
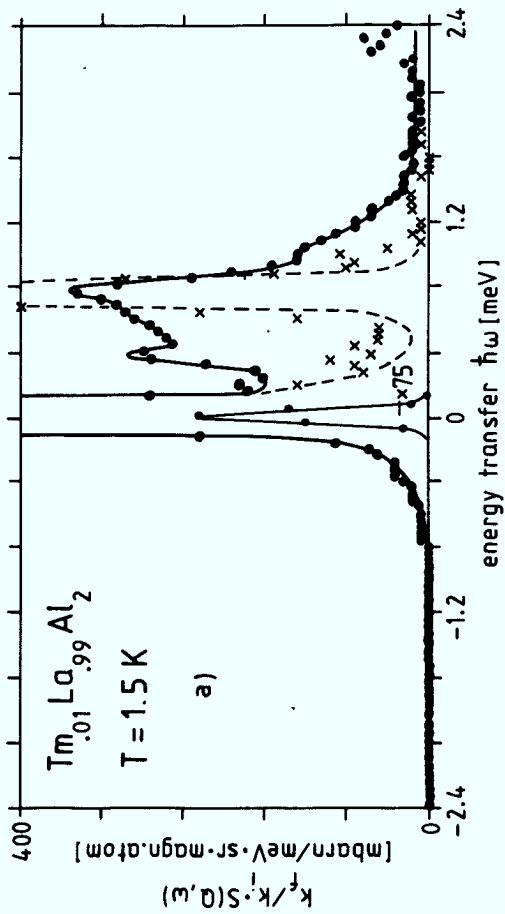
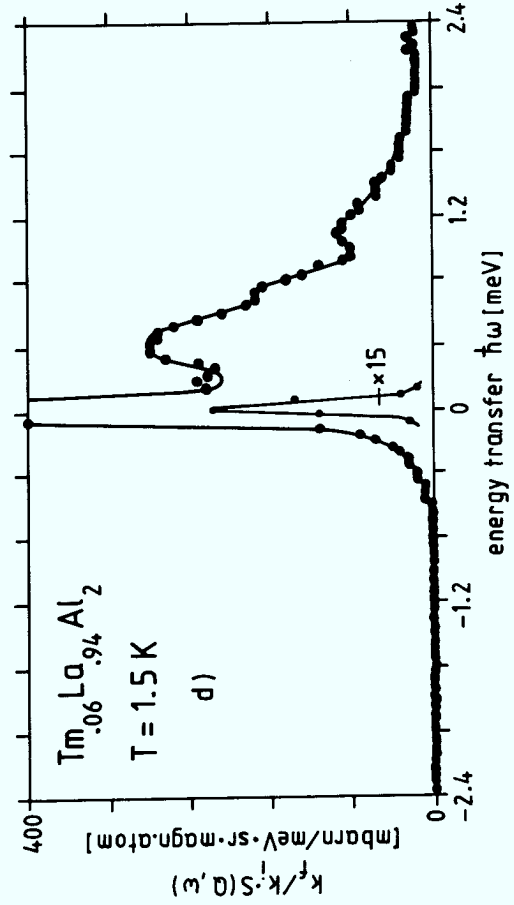
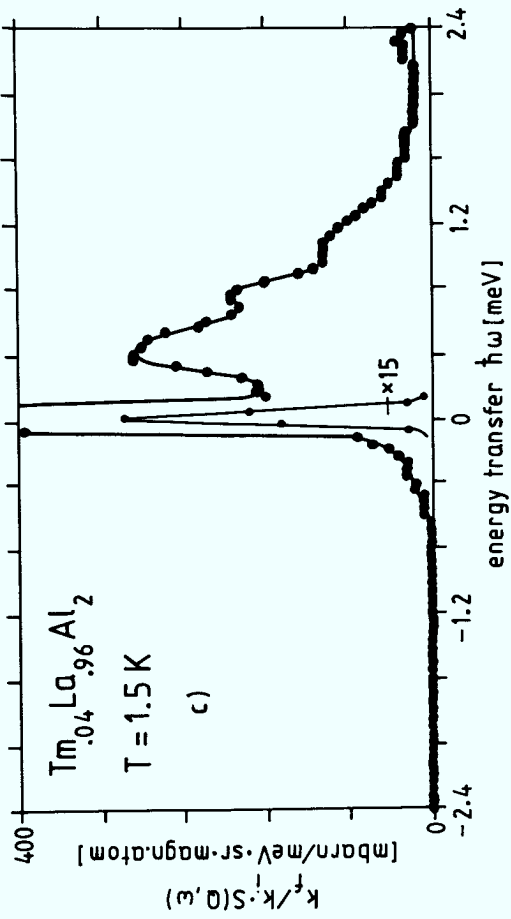


Abb. V.43: Linienbreiten als Funktion des Er-Gehalts für den inelastischen KF-Übergang $\delta = 1,35$ meV und die quasielastische Linie.



$\times Tm_{0.003}La_{0.997}Al_2 - EK$

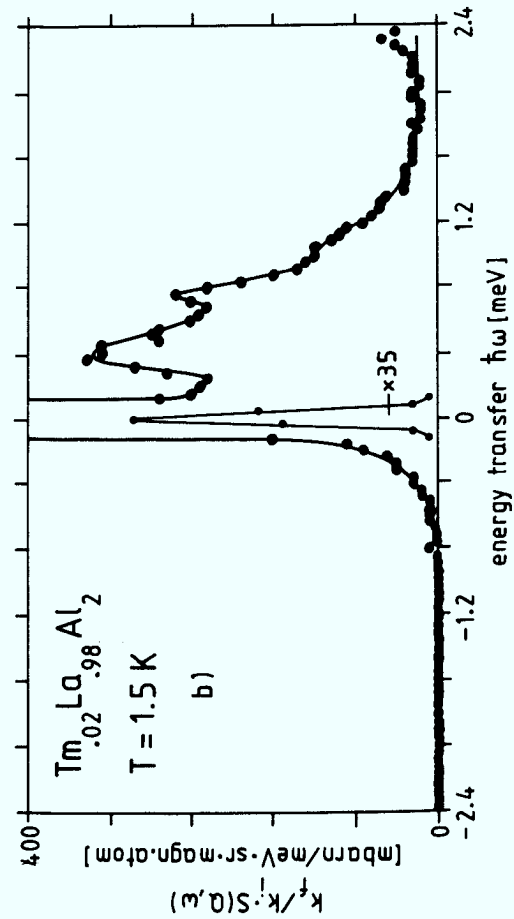


Abb. V.44

In anderen Fällen, z.B. $Tb_{0.01}La_{0.99}Al_2$ /22/, konnte die Linienverbreiterung mit guter Auflösung als Aufspaltung der KF-Niveaus beobachtet werden. An diesem System wurden konzentrationsabhängige Veränderungen jedoch auch mit "induzierten Momenten" erklärt, wo mit zunehmender Konzentration in dem ansonsten unmagnetischen Γ_1 -Grundzustand durch Beimischung höherer Zustände ein magnetisches Moment induziert wird.

Das System $Tm_cLa_{1-c}Al_2$ (Polykristalle) zeigt ein sehr viel ausgeprägteres Konzentrationsverhalten. Dies ist schon bei einem Einkristall mit nur 0,3 % Tm angedeutet, wie in Kap. V.6 besprochen. Bei $T = 1,5$ K sind beidseitig der $\delta = 0,75$ meV Einzelionenlinie, die auf der niederenergetischen Seite verbreitert ist, zwei weitere schwache Linien zu erkennen, aus denen bei Konzentrationserhöhung auf 1 % Tm starke Linien erwachsen, wobei die Einzelionenlinie an Intensität verliert, ihre Lage aber beibehält. Dies ist in Abb. V.44 a) zu verfolgen (Punkte: 1 % Tm; Kreuze: 0,3 % Tm (EK); gestrichelt: Einzelionen-"Fit"). Im weiteren Konzentrationsverlauf (b-d) werden alle Linien breiter, die $\delta = 0,75$ meV-Linie nimmt ab, die Linie bei $\delta \approx 0,4$ meV nimmt noch an Intensität zu, und die Linie auf der hochenergetischen Seite, bei $\delta \approx 1,0$ meV, löst sich etwas zu höheren Energien ab. Das Integral über die beobachteten inelastischen Anregungen bleibt im Rahmen des Fehlers für alle Konzentrationen konstant ($\approx 31 \pm 2$ barn). Die Linie bei 1,1 meV war in früheren Messungen an 2, 7, 15 % Tm in $LaAl_2$ /58/ schon beobachtet worden, die Lage verschiebt sich mit zunehmender Konzentration auf 1,3 - 1,4 meV. Eine 2 meV-Linie, die in /58/ gemessen wurde, konnte hier nicht gefunden werden (auch nicht mit $E_j = 4,8$ meV); die dort beobachtete Schulter an der elastischen Linie wurde hier aufgelöst. Eine Erhöhung der Temperatur resultiert in breiteren Linien für alle Konzentrationen (s. Abb. V.45, $T = 5$ K) und einer zusätzlichen $\delta = 0,22$ meV-Linie, die im Einzelionenverhalten bei $T = 5$ K auch auftritt. In Abb. V.46 sind noch die Energiegewinnspektren für $T = 50$ K gezeigt, in denen eine inelastische Linie bei etwa $\delta = 5,2$ meV beobachtet wird, die konzentrationsabhängig breiter wird, aber in der Lage stabil bleibt. Ab 4 % Tm liegt im Energiegewinn (nur bei $T \gg 5$ K) eine Linie bei etwa 1,9 meV, die bei 6 % etwas zu höheren Energien verschoben erscheint ($\approx 2,1$ meV).

Es muß an dieser Stelle erwähnt werden, daß soeben erhaltene Daten an einem Einkristall $Tm_{0.01}La_{0.99}Al_2$ die geschilderten Konzentrationseffekte bestätigen, daß aber die Änderung zwischen 0,3 % und 1 % Einkristall nicht mehr so drastisch ist.

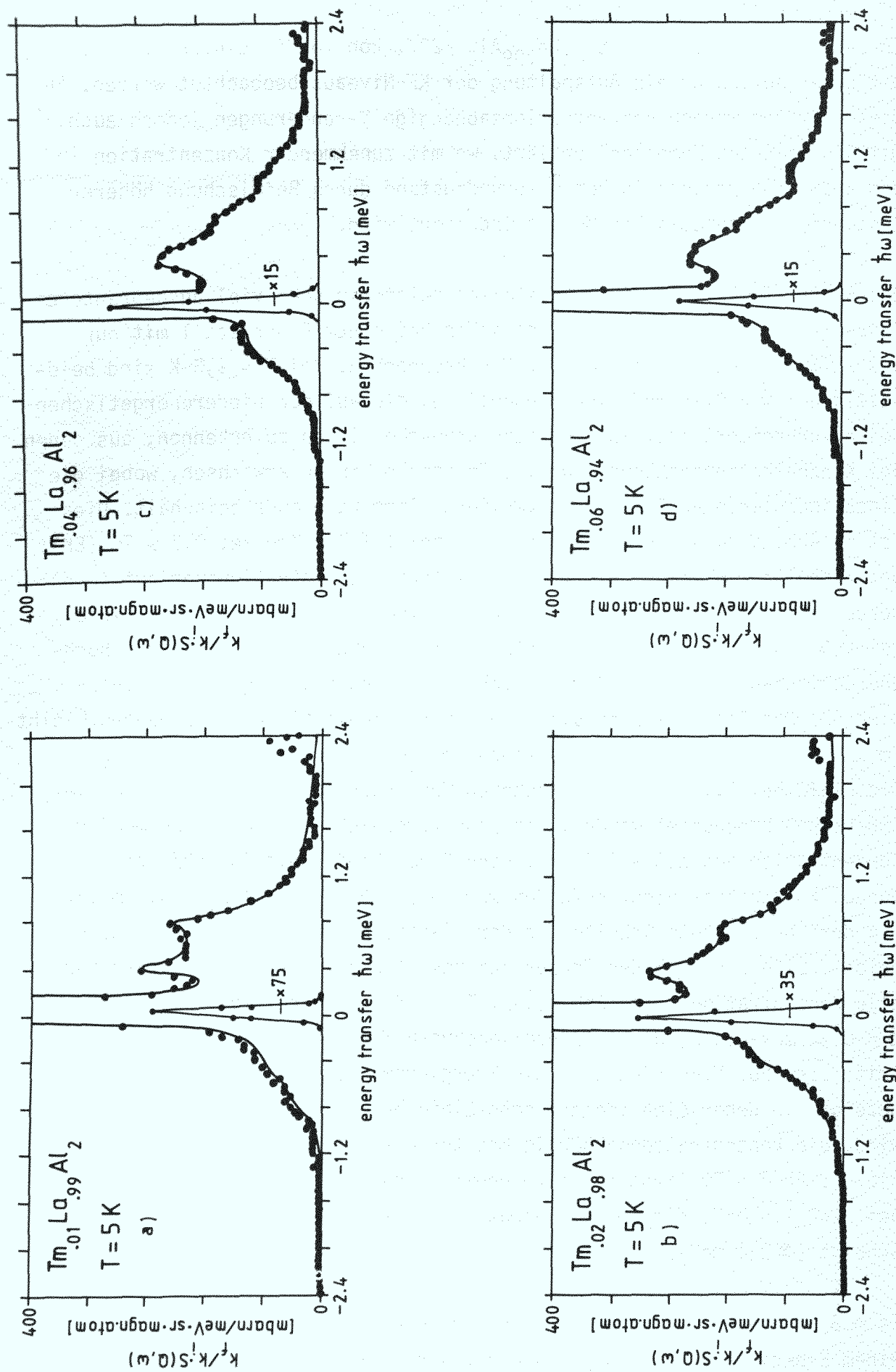


Abb. V.45

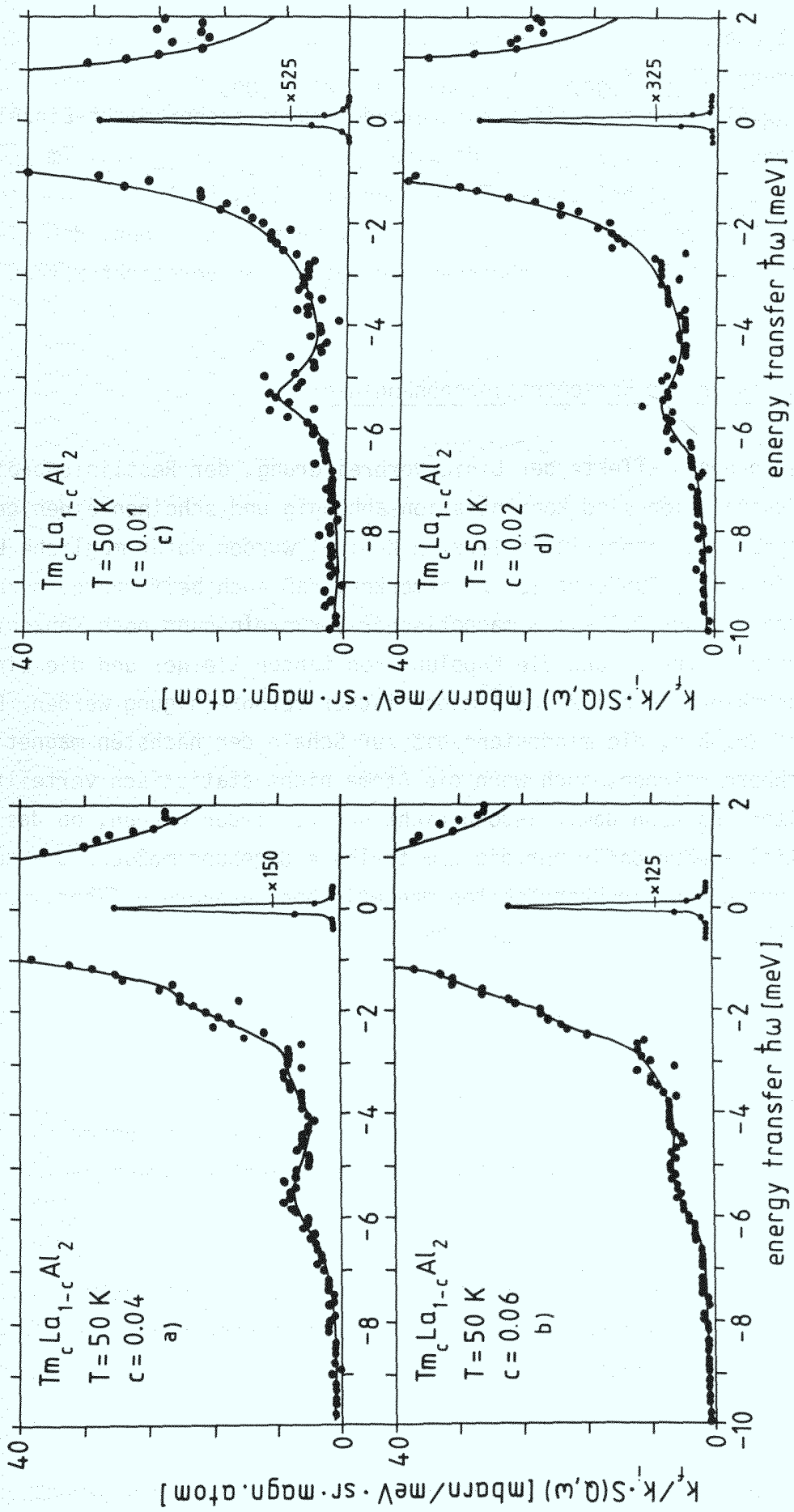


Abb. V.46

Wie in V.1 angekündigt, muß hier auf Effekte der asymmetrischen Linienverbreiterung ($Tb_{.003}Y_{.997}Al_2$, $Tm_{.003}Y_{.997}Al_2$, $Er_{.003}La_{.997}Al_2$ und $Tm_{.003}La_{.997}Al_2$) und zusätzlich auftretender magnetischer Nicht-Einzelioneneintensität ($Tb_{.01}Sc_{.99}Al_2$, $Ho_{.01}La_{.99}Al_2$, $Er_{.003}Y_{.997}Al_2$, $Tm_{.003}Y_{.997}Al_2$ (!) und $Tm_{.003}La_{.997}Al_2$) bei tiefer Temperatur ($T = 1,5, 5, 10$ K) hingewiesen werden. Im Fall von $Ho_cLa_{1-c}Al_2$ konnte jetzt bestätigt werden, daß diese Zusatzpeaks für 0,1 % Ho verschwinden und bei 4 % Ho verstärkt werden.

V.7.4 Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit

Die angesprochenen Effekte der Linienverbreiterung, der Restlinienbreiten und der Zusatzlinien sind konzentrationsabhängig und scheinen einen gemeinsamen Ursprung zu haben; im vorletzten Kapitel wurden dafür mögliche Ursachen aufgeführt. Zunächst ist zu bemerken, daß auch beim Übergang zu Legierungen mit nur 0,1 - 1 % magnetischer Verunreinigung noch Konzentrationseffekte auftreten und die Kopplungskonstanten kleiner und die Linienbreiten schmaler als bei 2 - 5 % magnetischer Verunreinigung werden. Dies deutet auf Ww. hin, die mindestens bis zur Schale der nächsten magnetischen Nachbarn reichen, auch wenn die Atome nicht statistisch verteilt sein sollten. Es kann damit jedoch nicht unterschieden werden, ob das KF-Potential - wäre dafür nur die unmittelbare Umgebung maßgebend - nur eine Störung durch die übernächsten magnetischen Nachbarn erfährt, oder ob das KF-Potential von all diesen Nachbarn gebildet wird.

Eine Berechnung der Zusatzlinien nach der Clustertheorie bzw. einer Aufspaltung durch innere Magnetfelder wurde bisher nicht durchgeführt, könnte aber eine Erklärung für Nicht-Einzelionlinien liefern. Das verschiedene Konzentrationsverhalten der untersuchten Proben müßte über unterschiedliche Reichweite der Ww. oder unterschiedliche Clustertendenz erklärt werden.

Eine Erklärung durch Gitterverzerrungen oder lokale Bandstrukturänderungen und damit eine Störung der kubischen Symmetrie könnten ebenfalls die geschilderten Effekte bewirken.

Weiterhin gibt es nur schwache Hinweise für eine Tendenz der KF-Parameter, sich mit zunehmender Konzentration den Werten der "compounds" zu nähern.

Bei all diesen Erklärungsversuchen bleibt die Frage offen, wieso Tm in den Polykristallen von LaAl_2 so starke Konzentrationsabhängigkeit zeigt (auch bei 1 % Tm im EK von LaAl_2 noch stärker als bei anderen Legierungen).

Eine spezielle Möglichkeit, daß Tm in LaAl_2 (LaAl_2 bietet Tm im Vergleich zu den anderen Wirtsgittern das größte Volumen an) schon mit der Wertigkeit "2⁺" vorliegt, würde erfordern, daß die Einzelionenlinien (0,22, 0,75, 5,3 meV) mit dem LLW-Diagramm für $J = 7/2$ erklärbar sind, für das nur 2 inelastische Linien beobachtet werden dürften.

Mit den vorliegenden Messungen zur Konzentrationsabhängigkeit der KF-Anregungsspektren kann noch keine eindeutige Aussage über die Ursache der beobachteten Effekte gemacht werden. Weitere systematische Konzentrationsuntersuchungen, auch mit anderen Methoden als Neutronenstreuung, sind notwendig, um diese Effekte zu verstehen. Zunächst müßte mit einer geeigneten Methode die Frage nach Clustern geklärt werden. Für die Frage, ob sich die KF-Potentiale auch im niedrigen Konzentrationsbereich ($c < .20$) schon denen der compounds nähern, und welche Auswirkungen Gitterverzerrungen haben, müßten gezielt untersucht werden.

V.8 Allgemeine Daten für LaAl_2 , YAl_2 , ScAl_2 und SEAl_2

In diesem Kapitel sind einige Daten zusammengestellt, die sich auf die Wirtsgitter oder die "compounds" SEAl_2 beziehen.

In Abb. V.47 ist die kubische Laves-Phasenstruktur der SEAl_2 -Verbindung dargestellt /59/ (Raumgruppe $O_h^7/\text{Fd}3m$ /77/). Die großen Kugeln stehen für die magnetischen Atome, bzw. R-Atome ($R = \text{La}, \text{Y}, \text{Sc}$), die tetraedrisch gebunden sind. Die kleinen Kugeln symbolisieren die Al-Atome. Die Gitterabstände für die Wirtsgitter RAl_2 sind nach den Elektronegativitäten

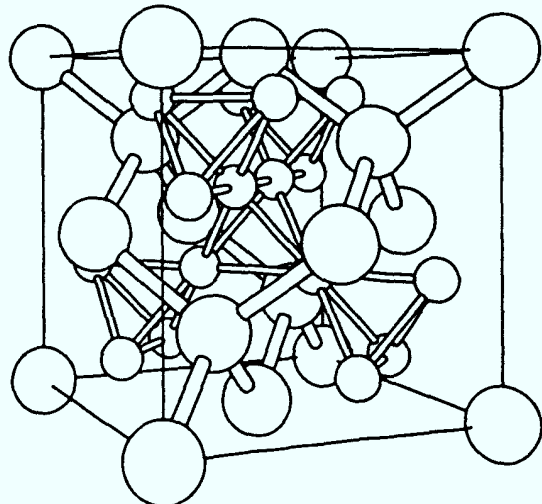


Abb. V.47 /59/

Tab. V.6: Eigenschaften der Wirtsmatrix RAI_2^x ($R = Sc, Y, La$)

	Sc	Y	La
Pauling Elektronegativität	1.3	1.3	1.9
Miedema Elektronegativität ϕ^* [V] /80/	3.05	3.20	3.25
	ScAl ₂	YAl ₂	LaAl ₂
Gitterkonstante a [Å]	7,579	7,855	8,145
Debye-Temperatur [K] /75/	-	473	352

Koordinationschalen:

$r_1 = \sqrt{11/8} \cdot a$	12 Al-Atome	3,142	3,257	3,377
$r_2 = \sqrt{3/4} \cdot a$	4 R-Atome	3,282	3,401	3,527
$r_3 = 0,65 \cdot a$	Al-Atome	4,926	5,106	5,294
$r_4 = 0,71 \cdot a$	12 R-Atome	5,381	5,577	5,783

x atomare Konfiguration von Aluminium: (Ne) 3 s² 3 p¹

Tab. V.7: Wahrscheinlichkeit für SE-Cluster in $SE_c R_{1-c} Al_2$

- M = Gesamtzahl der betrachteten Nachbarn
 c = Konzentration der SE-Atome
 n = Zahl der magnetischen SE-Nachbarn
 P(n) = Wahrscheinlichkeit für (n+1)-Cluster
 o unmagnetisches Atom (R)
 ● magnetisches Atom (SE)

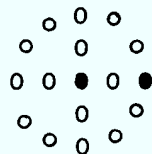
allgemein: $P(n) = \binom{M}{n} c^n (1-c)^{M-n} \cdot 10^2 \text{ [%]}$

Beispiel: 1. magnetische Schale Koordinationszahl = 4

$c \cdot 10^2$ [%]	P(0)	P(1)	P(2)	P(3)	P(4)
	o ooo o	● ooo o	● ooo o	● ooo o	● ooo ●
	$(1-c)^4$	$4(1-c)^3 \cdot c$	$6(1-c)^3 c^2$	$4(1-c)c^3$	c^4
0,3	98,8	1,19	$5 \cdot 10^{-3}$	$\approx 10^{-5}$	10^{-9}
1.	96,1	3,88	$6 \cdot 10^{-2}$		
2.	92,2	7,53	0,23		
4.	84,9	14,2	0,88		
6.	78	19,9	1,9	<0,1	

Beispiel: 1. und 2. magn. Schale Koordinationszahl 4 + 12 = 16

$c \cdot 10^2$ %	P(0)	P(1)	P(2)
0,3	95,3	4,63	0,05
1,0	85,15	13,76	0,5



Tab. V.8

	a [\AA] /61/	T_C/T_N /61, 62/	x *	W [K]*	$A_4\langle r^4 \rangle$ [K]	$A_6\langle r^6 \rangle$ [K]
CeAl ₂ **	8,059	4	für: 1,0	23,78	62,4	-
PrAl ₂	8,025	33	0,77	-4,408	77,0	-13,19
			0,7	-3,48	55,26	-13,58
NdAl ₂	8,000	65	-0,37	2,32	49,15	-15,27
			-0,37	1,856	39,3	-12,21
SmAl ₂	7,940	120-122				
EuAl ₂	8,125	15				
GdAl ₂	7,900	168-182				
TbAl ₂	7,867	100	0,91	0,232	28,74	-2,46
DyAl ₂	7,840	62	0,3	0,1276	10,78	6,22
HoAl ₂	7,813	32	-0,32	0,1508	24,15	-5,72
ErAl ₂	7,795	14	-0,26	-0,29	28,30	-7,48
TmAl ₂ ***	7,780	4,2 /58/	0,50(2)	0,50(2)	26,54	-11,32

* entnommen aus /62/ (außer TmAl₂ und CeAl₂); s. auch Referenzen in /62/

** nach /48/

*** nach /58, 44/

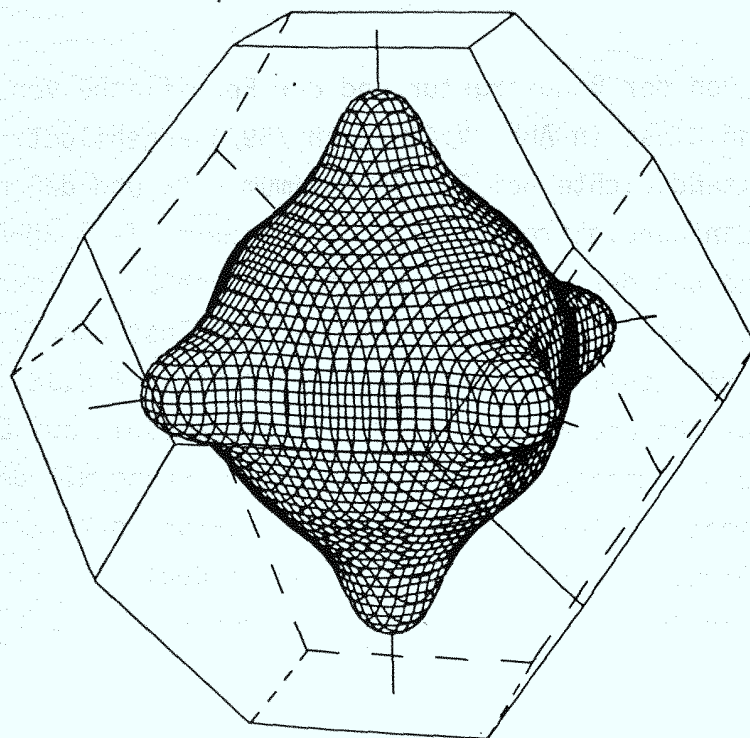
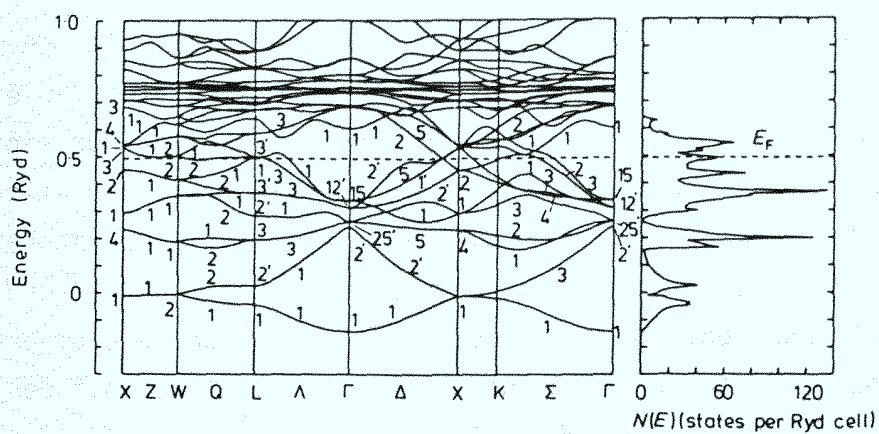


Abb. V.48: Fermifläche und Bandstruktur für LaAl_2 /59/.
 Die Fermifläche zeigt deutliche Ausbeulungen in $\langle 100 \rangle$ -
 Richtung in Übereinstimmung mit de-Haas-van-Alphen-
 Messungen /73/. 1 Ry = 13,605 eV.

der R-Atome in Tab. V.6 aufgeführt. In der gleichen Tabelle folgen die Abstände für die ersten vier Koordinationsschalen eines R-Atoms. Gleich anschließend sind dann in Tab. V.7 die Wahrscheinlichkeiten für einige Cluster in dieser Struktur aufgelistet: in 1) für die erste magnetische Nachbarschale und in 2) für diese und die nächste magnetische Nachbarschale zusammen. Die Gitterkonstanten, Ordnungstemperaturen /61/ und KF-Parameter (Ref. /62/ entnommen; s. auch Ref. dort), und die umgerechneten $A_n \langle r^4 \rangle$ und A_n -Werte der "compounds" für den Vergleich mit den hier bestimmten Werten findet man in Tab. V.8.

Um einen Eindruck von der Bandstruktur und der Fermifläche von LaAl_2 zu vermitteln, sind diese in Abb. V.48 (nach /59/) abgebildet. Man beachte, daß die Zustandsdichte bei E_F ein Maximum hat, und daß nach /59/ hauptsächlich 5d-Lanthanenelektronen, und ein kleinerer Teil 3p-Al-Elektronen dazu beitragen, und daß der 4f-Elektronen-Anteil von La kleiner 10 % ist. Die Zustandsdichte ist nach /59/ $N(E_F) \approx 0,52$ Zustände/eV.Atom im Vergleich zum experimentell bestimmten Wert /75/ $N(E_F) \approx 0,387$ Zst./eV.at aus der Wärme Kapazität und $N(E_F) = 0,47$ Zust./eV.at.Spin aus ESR-Messungen /76/. Die hohe 5d-Zustandsdichte ist im Zusammenhang mit der Interpretation der KF-Parameter interessant. Die Bandstruktur in YAl_2 ist nach Ref. /60, 74/ ähnlich, doch ohne die ausgeprägten Beulen in (100)-Richtung. Messungen oder Berechnungen der Bandstruktur von ScAl_2 sind noch nicht bekannt.

In Abb. V.49, links, werden die in dieser Arbeit gemessenen Phononen der Wirtsgitter (ähnlich der Phononenzustandsdichte, da über Q summiert, $E_j = 3,14$ meV und mittlerer Streuwinkel $\overline{2\theta} \approx 36^\circ$) den Dispersionskurven und Phononenzustandsdichten von LaAl_2 und YAl_2 nach Ref. /63/ (rechts) gegenübergestellt. Man sieht, daß die Phononen von ScAl_2 weiter zu höheren Energien verschoben liegen ($1 \text{ THz} = 4,1355 \text{ meV}$). Die Dispersionskurven sind zueinander seitenverkehrt. Magnetische und phononische Streuung sind bei den schweren SE gut voneinander getrennt.

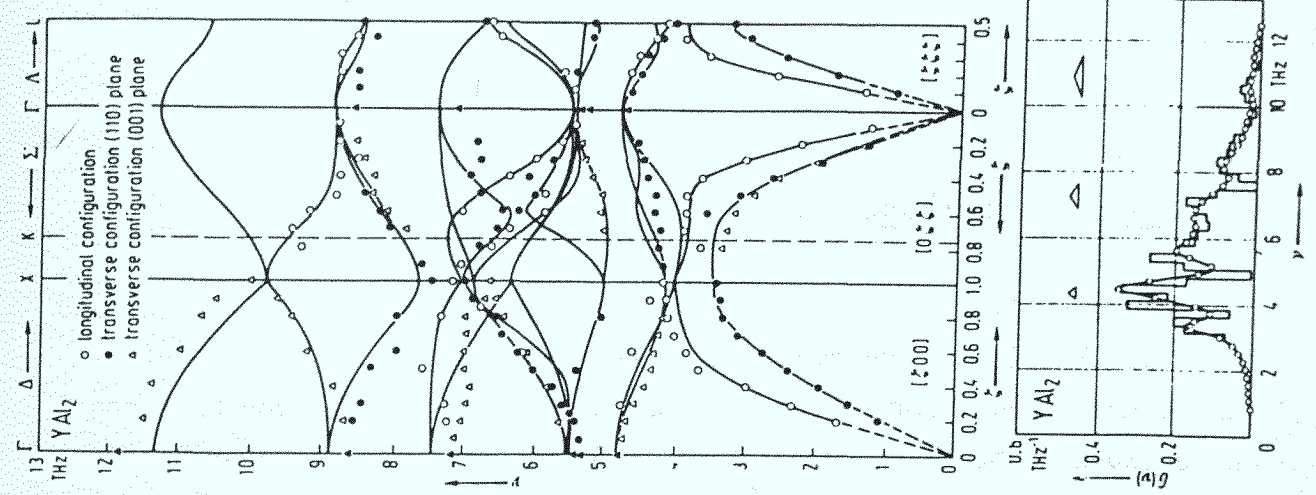
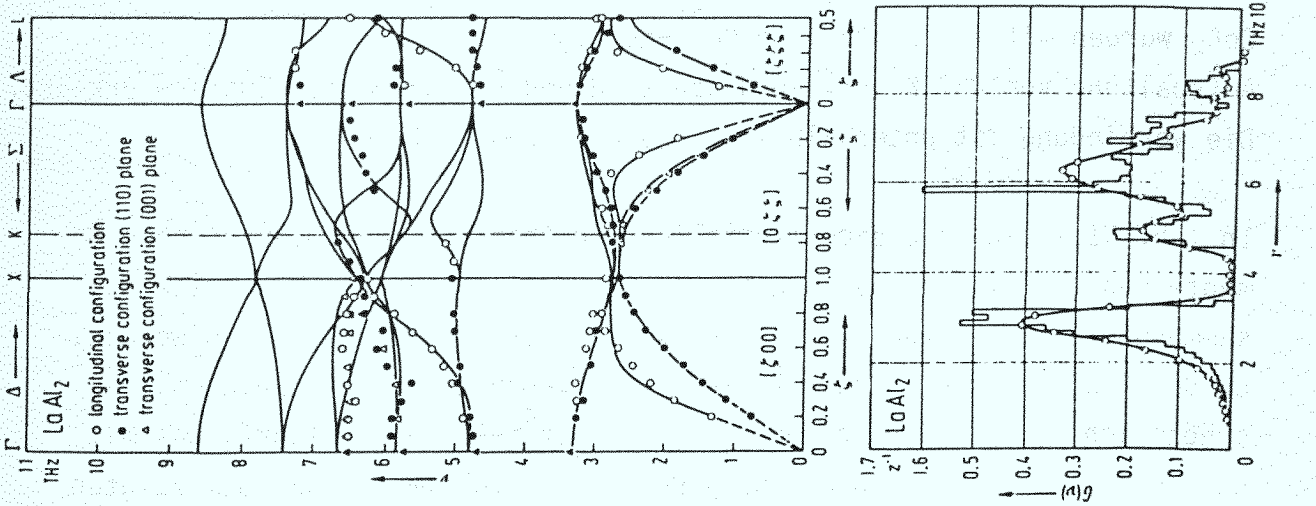
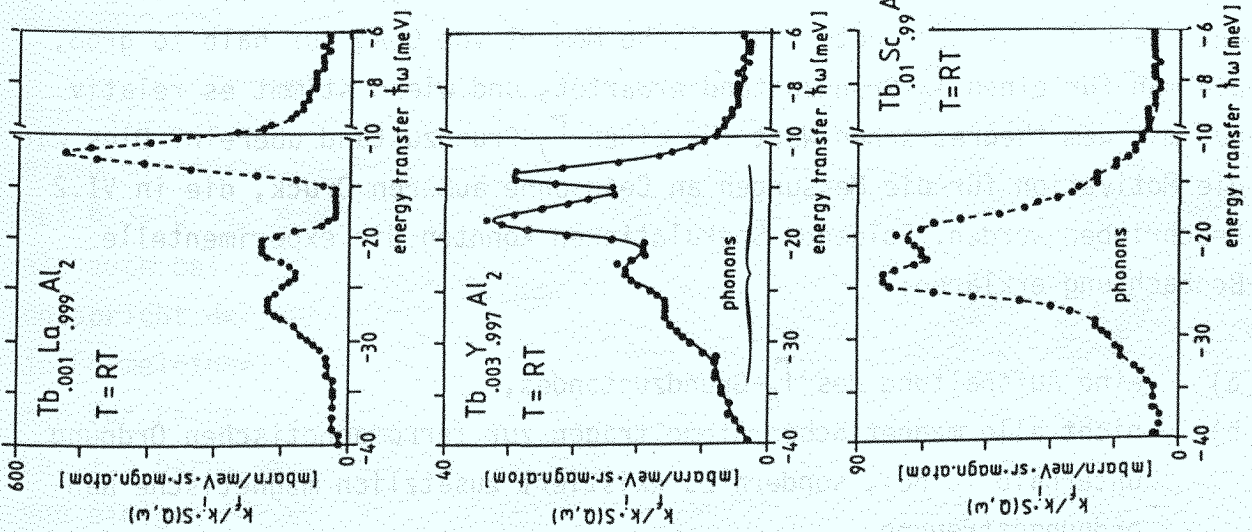


Abb. V.49

VI. EXPERIMENTE AN CeAg

VI.1 Problemstellung /78/

Die intermetallische Verbindung CeAg kristallisiert in CsCl-Struktur und zeigt bei $T = 15$ K einen martensitischen Phasenübergang in eine tetragonale Phase /64/. Der Übergang wurde auf ein Weichwerden von Phononen an der Zonengrenze /65/ bzw. auf einen 5d 6s Leitungselektronen-Band-Jahn-Teller-Effekt zurückgeführt /64/. Die magnetischen Eigenschaften von CeAg wurden mit einer stabilen Ce^{3+} -Konfiguration ($J = 5/2$) und einer Aufspaltung von 267 K in Γ_8 -Grundzustand und Γ_7 angeregten Zustand erklärt. Die Verbindung ist unterhalb $T_c = 5,3$ K ferromagnetisch.

In Tab. VI.1 sind die experimentellen und theoretischen magnetischen Momente von CeAg in der paramagnetischen und ferromagnetischen Phase zusammengestellt. Es kann von diesen Werten her nicht entschieden werden, ob der Grundzustand Γ_7 oder Γ_8 ist. Ein Γ_8 -Grundzustand scheint wahrscheinlicher, weil dies zu positivem $A_4\langle r^4 \rangle$ -Parameter führt, was mit den anderen Verbindungen der SEAg-Reihe übereinstimmt. Außerdem zeigten Suszeptibilitätsmessungen an Cer - verdünnt in LaAg - eine gute Übereinstimmung mit einem Γ_8 -Grundzustand, i.G. zu der Annahme eines Γ_7 -Grundzustandes. Keine gute, jedoch bessere, Übereinstimmung als für Γ_7 wurde für einen Γ_8 -Grundzustand auch bei CeAg gefunden /65/. Dies war auch das Ergebnis früherer Neutronenstreuexperimente /66, 67, 68/. Wieso ist jedoch unterhalb T_c das geordnete magnetische Moment von CeAg nur halb so groß, wie man für einen Γ_8 -Grundzustand erwartet, und wieso stimmt es relativ gut mit dem theoretischen Wert für einen Γ_7 -Grundzustand überein? Dies war die Motivation für die Messungen an CeAg ohne äußeren Druck, die in VI.2 beschrieben werden. Folgende Spekulationen könnten die experimentelle Beobachtung erklären:

- a) eine Aufspaltung des Γ_8 -Grundzustandes,
- b) nicht alle magnetischen Atome tragen zur ferromagnetischen Ordnung unterhalb T_c bei, sondern es existiert zusätzlich magnetische Nahordnungsstreuung,
- c) das magnetische Moment ist geschwächt aufgrund von Kondo- oder Valenzinstabilität.

Punkt b) wurde in einem früheren Neutronendiffraktionsexperiment nicht bestätigt und in dieser Arbeit nochmals untersucht.

Spekulation c) führt auf die Experimente an CeAg unter Anwendung von äußerem Druck - beschrieben in Kap. VI.3. Denn Messungen des elektrischen Widerstandes bei Drucken bis 3,9 GPa (39 kbar) /69,70/ liefern Hinweise auf ein Kondo-Gitter-Verhalten (Abb. VI.7) (Kondo-Effekt nicht an der verdünnten, sondern der vollen Verbindung) und lassen für Drucke $P \gtrsim 5$ GPa ein zwischervalentes Verhalten vermuten. Beobachtung der quasielastischen Linienbreite unter Druck mit Neutronenstreuung sollte weitere Hinweise bringen können. Leider war der max. erreichbare Druck nur 2,3 GPa.

Was die früher durchgeführten inelastischen Neutronenstreuexperimente betrifft, die alle mit höherer Einfallenergie gemessen werden ($E_0 = 50$ meV) /67, 68/, so fanden diese eine unerklärt starke Temperaturabhängigkeit für die Linienbreite des Γ_7 - Γ_8 KF-Übergangs bzw. eine temperaturabhängige Kopplungskonstante (entgegen BFK) und außerdem unerklärte Zusatzintensität bei ≈ 30 meV Energieübertrag.

VI.2 CeAg bei Normaldruck

Die Messungen bei Normaldruck wurden oberhalb des martensitischen Übergangs ($20 \text{ K} \leq T \leq \text{RT}$), zwischen martensitischem und magnetischem Phasenübergang und in der geordneten Phase bei 2 K durchgeführt.

Abb. VI.1 zeigt die TOF-Spektren von CeAg^(●) und LaAg^(○) bei 240 K und einem mittleren Streuwinkel von 46° (D7; $E_0 = 3,62$ meV). Die Intensität bei $\hbar\omega = 0$ ist dominiert von elastischer Kernstreuung, sowohl bei CeAg als auch bei LaAg, und die Breite der elastischen Linie (verkleinert) entspricht der Auflösungsfunktion. Die Intensität beträgt 4,1 (3) barn je Formeleinheit für CeAg und 4,0 (3) barn für LaAg, dies ist mehr als man für reine inkohärente Kernstreuung erwarten würde (Ce: 0,2 barn, La: 1,5 barn, Ag: 0,5 barn). Eine Erklärung dafür konnte die Existenz von einigen Prozent Wasserstoff in der Probe sein (H: 80 barn). Dies ist umso wahrscheinlicher, als nach längerer Lagerung der Probe nach der Messung (ca. 1 Jahr) in Argon die Probe stark zerstört war.

Table VI.1 Magnetische Momente für CeAg in der geordneten Phase ($T < 5K$) und der paramagnetischen Phase

T (K)	Magnetisches Moment (μ_B)			
	experimentell		theoretisch	
	Ref. /66/	Ref /65/	Γ_8 Grundzustand	Γ_7
300	2.59	2.44	2.54	($T \gg \Delta_{CF}$)
6 - 30	1.96	2.1	1.56	1.24($T \rightarrow 0$)
< 5	0.8	0.7	1.57	0.71

Table VI.2 Experimentell bestimmte Kopplungskonstanten S' im Vergleich zu Literaturwerten für CeAg

T (K)	Ref. /67/*		Ref. /68/	diese Arbeit	
	S_{qe}	S_{in}	S_{ex}	S_{ex}	S_{q}
300	0.044	0.0618	-	0.033(2)	0.043(2)
240	0.045	0.0616	-	0.032(2)	0.042(2)
150	0.046	0.0602	0.057	0.032(2)	0.042(2)
50	0.053	0.515	-	-	-
20	0.066	0.044	0.048	-	-

mit S' nach Gl.(II.17b) $S' = (g_3 - 1) \cdot S$

* die Werte wurden aus den in /67/ angegebenen Linienbreiten berechnet.

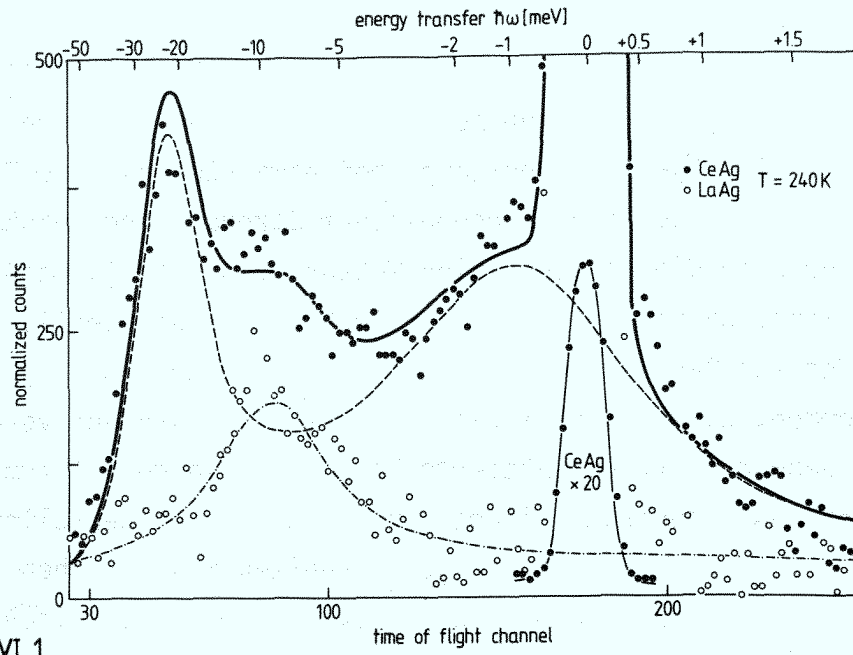


Abb. VI.1

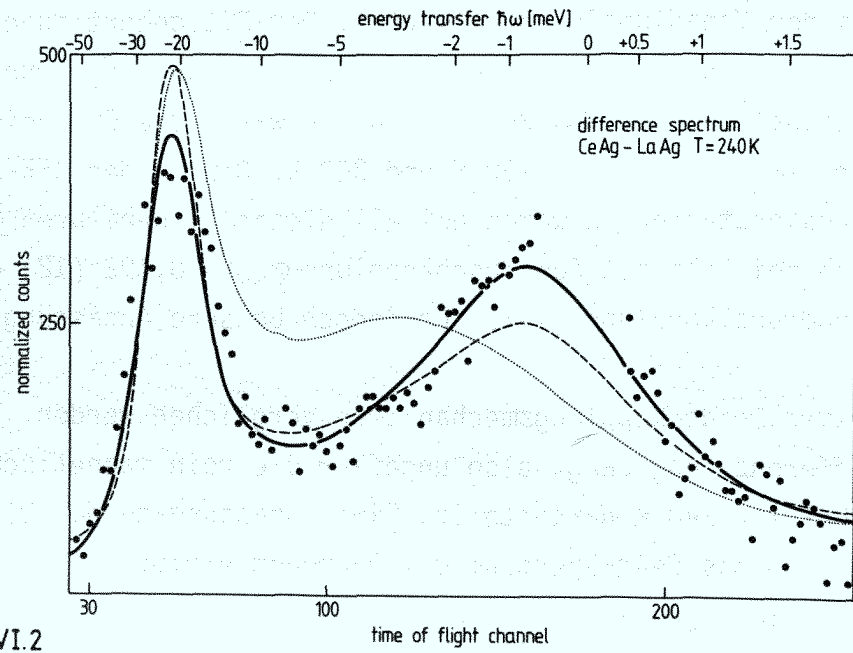


Abb. VI.2

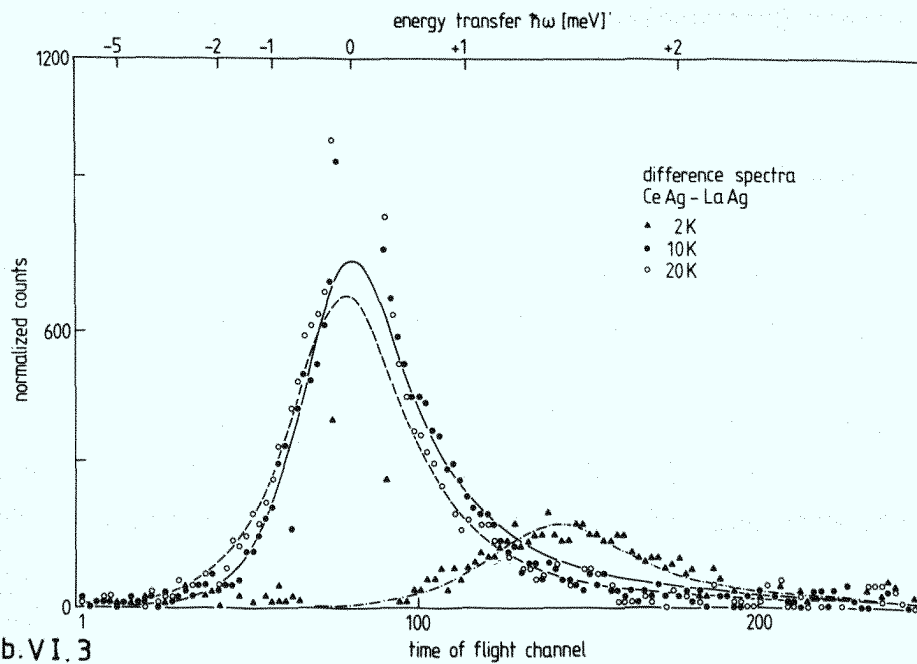


Abb. VI.3

Außer der elastischen Streuung zeigt das CeAg-Spektrum deutliche quasi-elastische Streuung bei einigen meV, die ebenso magnetischen Ursprungs ist wie die Linie (Γ_8 - Γ_7 KF-Übergang) bei etwa -20 meV. Die Trennung der magnetischen Streuteile von phononischer Streuung und inkohärenter Kernstreuung wird über die gleichzeitige Messung von LaAg (unmagnetisch) und CeAg ermöglicht. Da sich die Phononen in CeAg nur unwesentlich von LaAg unterscheiden sollten, wurden die Lagen der Phononen in LaAg auch bei CeAg übernommen. Wie Abb. VI.1 zeigt, führt dies auch auf vernünftige Anpassung, denn die strichpunktierte Phononenlinie gehört zum Fit des beobachteten CeAg-Spektrums, liegt gut auf dem experimentellen LaAg-Spektrum und addiert sich mit der gestrichelten magnetischen Streuung zur durchgezogenen Fit-Linie an das CeAg-Spektrum. Die magnetische Intensität stimmt im Rahmen der experimentellen Genauigkeit mit dem Wert überein, den man aus der Vanadiumeichung erwartet. Der Fit gehört zu einer Berechnung mit der BFK-Theorie für reine Quadrupolkopplung, Γ_8 Grundzustand und einer KF-Aufspaltung von $\Delta \approx 264$ K. Ähnlich waren die Ergebnisse für die anderen Temperaturen $T = 150$ K und 300 K. Die in den BFK-Fits bestimmten Kopplungskonstanten \mathfrak{J}_Q waren bei all diesen Temperaturen: $\mathfrak{J}_Q = 0,258$ (12), während sich bei Fits mit Austauschkopplung $\mathfrak{J}_{ex} = 0,192$ (12) ergab. Die Fits mit Quadrupolkopplung lieferten jedoch bessere Anpassung.

Es sollen kurz beide Kopplungsmechanismen verglichen werden. In Abb. VI.2 ist die Differenz CeAg-LaAg, also ungefähr die rein magnetische Streuung für CeAg, bei $T = 240$ K dargestellt. Eine Anpassung an das Differenzspektrum und an das CeAg-Spektrum mit Phononen ergibt etwa dieselben Ergebnisse für die magnetischen Parameter. Die eingezeichneten Kurven beruhen auf unterschiedlichen Kopplungsarten. Die durchgezogene Linie entspricht reiner Quadrupolkopplung (s.a. Abb. VI.1), während die punktierte Linie reiner Austauschkopplung entspricht (\mathfrak{J} für beide Kurven gleich). Die beste Anpassung mit Austauschkopplung ergibt die gestrichelte Linie. Man sieht, daß die Linienbreiten von quasielastischer und inelastischer Linie relativ gut durch reine Quadrupolkopplung beschrieben werden, während eine einigermaßen korrekte Linienbreite bei reiner Austauschkopplung für quasi- und inelastische Linie gleichzeitig nicht erreichbar ist.

Was die zusätzliche Intensität beim Energieübertrag von $\delta \approx -35$ meV betrifft, die bei Ref. /67, 68/ gefunden wurde, so wird diese auch hier beobachtet, wenn auch nicht so deutlich vom KF-Übergang abgelöst. Außer-

dem tritt bei dieser Energie auch Streuung von geringerer Intensität im LaAg-Spektrum auf, so daß möglicherweise eine Verbindung zur überhöhten elastischen Kernstreuung besteht. Es kann anhand dieser Spektren jedoch keine Entscheidung darüber getroffen werden, ob Wasserstoffstreuung die Ursache ist, oder ob in CeAg beispielsweise Kopplungseffekte an die Phononen von Bedeutung sind, wie sie für CeAl₂ beobachtet wurden /57/.

Es wurde in dieser Arbeit auch versucht, den Γ_8 -KF-Zustand aufgespalten zu fitten, ohne daß dabei ein befriedigendes Ergebnis für alle Temperaturen erzielt wurde.

Für tiefere Temperaturen (Abb. VI.3) kann man den KF-Übergang im Energiegewinn nicht mehr beobachten, und man bleibt auf die quasielastische Streuung beschränkt. Fits mit den KF-Parametern der Hochtemperaturspektren sind für die quasielastische magnetische Streuung der CeAg-LaAg-Spektren eingezeichnet (T = 10 K und 20 K). Die beobachtete Intensität wird der Streuung des magnetischen Γ_8 -Grundzustandes zugeschrieben. Die Form und Intensität der beobachteten Streuung scheint sich zwischen T = 20 K und 10 K kaum zu ändern, außer der Änderungen, die durch die unterschiedlichen Besetzungswahrscheinlichkeiten bei beiden Temperaturen bedingt sind. Beide Temperaturen waren jedoch gut oberhalb bzw. unterhalb des martensitischen Phasenübergangs gewählt, so daß eine Aufspaltung des Γ_8 -Grundzustandes aufgrund der tetragonalen Umgebung beobachtet werden müßte. Hierfür liegen jedoch keine Anhaltspunkte vor, was diese und auch frühere Neutronenstreuexperimente betrifft. Aus elektr. Widerstandsmessungen war eine solche Aufspaltung von ca. 30 K abgeleitet worden /69/, konnte aber auch von magn. Suszeptibilitätsmessungen nicht bestätigt werden /65/.

Diese Messungen hier lassen eine Aufspaltung zwischen $\Gamma = 5$ K und $\Gamma = 50$ K des Grundzustandes als unwahrscheinlich erscheinen. Kleinere Aufspaltungen würden in der quasielastischen Streuung verschwinden, größere Aufspaltungen wären im Energiegewinn und -verlust der Neutronen bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet worden. Jedoch sprechen auch die Spektren bei höheren Temperaturen, bei denen zu sehr viel größeren Energiegewinnen beobachtet wurde, gegen eine Aufspaltung größer 50 K.

Fits mit Γ_7 -Grundzustand würden eine viel zu geringe magnetisch quasielastische Streuung ergeben.

In derselben Abbildung (VI.3) ist auch die beobachtete Streuung in der ferromagnetischen Phase bei $T = 2\text{K}$ eingezeichnet. Ganz deutlich ist die quasielastische Streuung verschwunden, und die restliche elastische Streuung besitzt die Auflösungsbreite. Jedoch findet man hier eine inelastische Anregung bei etwa $\hbar\omega = 1,5\text{ meV}$ mit einer Breite von $\Gamma/2$ (HWHM) $\approx 0,4\text{ meV}$ und Intensität von $0,9$ barn pro Ce-Atom. Diese Magnonenlinie ist relativ breit, was vielleicht durch Dispersion (da PK und Summation über Q) verursacht wird, doch ist eine intrinsische Eigenschaft als Ursache (z.B. Lebensdauereffekt) nicht auszuschließen.

Die Ergebnisse für CeAg ohne äußeren Druck sollen nochmals zusammengefaßt werden:

Für $T > 150\text{ K}$ lassen sich die Spektren mit der BFK-Theorie für stabile, nicht-wechselwirkende, KF-aufgespaltene Ce^{3+} -Ionen erklären, die an die Leitungselektronen mit starker Quadrupolwechselwirkung gekoppelt sind. Die Kopplungskonstanten $g' = 1/6 g$ (II.17b) sind für $T \geq 150\text{ K}$ nahezu temperaturunabhängig. Sie sind in Tab. V.2 mit Werten aus früheren Arbeiten verglichen.

Die quasielastische Linienbreite nimmt bei Extrapolation auf $T = 0$ einen endlichen Wert von ungefähr $\Gamma_0/2$ (HWHM) $= 0,5\text{ meV}$ an (Abb. VI.4) i.G. zu Erwartungen von der BFK-Theorie. Dies ist ein hoher Wert im Vergleich zu konzentrierten SEAl_2 -Verbindungen (z.B. $(\text{Er},\text{Y})\text{Al}_2$; $c = 40\%$, $\Gamma_0/2$ (HWHM) $\approx 0,25\text{ meV}$, bei einer Ordnungstemperatur der vollen Verbindung von ca. $T_C = 20\text{ K}$). Berechnet man sich die Korringa-Steigung aus dem linearen Verhalten der Linienbreiten oberhalb $T = 150\text{ K}$, so erhält man $\alpha \approx 6 \cdot 10^{-2}$ aus $\Gamma/2(T) = \alpha \cdot k T$, im Vergleich zu $\alpha \approx 10^{-2} - 10^{-4}$ für stabile Seltene Erden in metallischer Umgebung.

Als Ursache für die endliche Restlinienbreite können a) Spin-Spin-Ww. (Größenordnung 5 K) b) Kondo-Effekt ($T_K \leq 6\text{ K}$) oder c) Aufspaltung des Γ_8 -Grundzustandes mit $\delta < 5\text{ K}$ angesehen werden. Die Punkte b) und c) könnten auch eine Reduzierung des geordneten magnetischen Moments (Tab. VI.1) erklären, da eine magnetische Nahordnung in CeAg zwischen $T = 1,5$ und 10 K in dieser Arbeit bei Diffraktionsexperimenten an DIA, ILL Grenoble, bis zu Winkeln von $2\theta \approx 1^\circ$ nicht beobachtet werden konnten, in Übereinstimmung mit Ref. /66/.

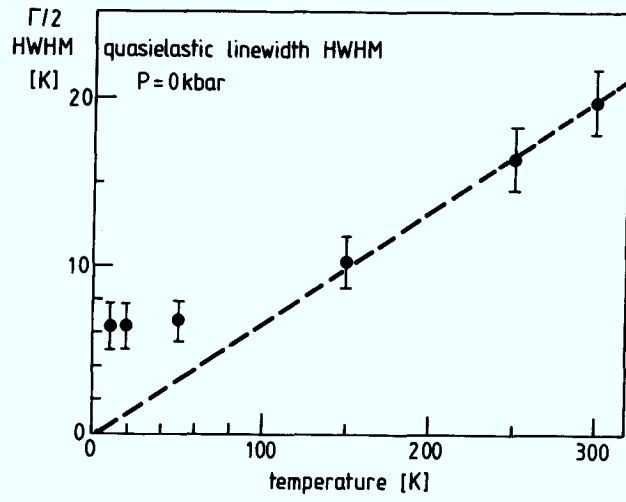


Abb. VI.4

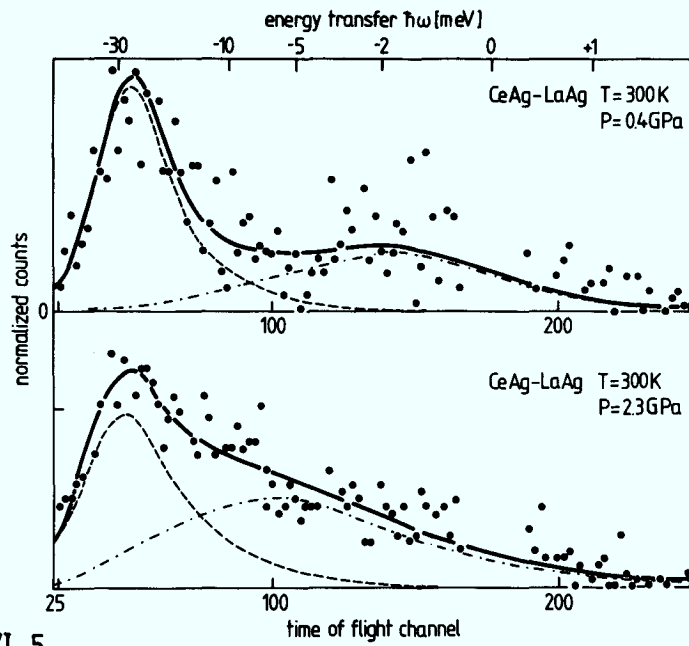


Abb. VI.5

Es ist nicht möglich, die echte Ursache aus dem vorliegenden Experiment zu bestimmen: die folgenden Druckexperimente und Ref./69/ könnten für eine Instabilität nach der Kondogittertheorie sprechen, und eine Aufspaltung des Γ_8 -Grundzustandes könnte derart sein, daß der Übergang ein äußerst geringes Übergangsmatrixelement besitzt, so daß er mit Neutronen nicht beobachtet wird. Die vorangegangenen Aussagen weisen außerdem eine starke Leitungselektronenkopplung nach, möglicherweise über (2,0)-Quadrupolkopplung, so daß ein Zusammenhang zwischen Aufspaltung des Grundzustandes und der Theorie eines Band-Jahn-Teller-Effektes /64/ nicht von der Hand zu weisen ist.

VI.3 CeAg unter Anwendung von äußerem Druck

Von der Anwendung äußeren Drucks erwartet man einen Anstieg der Kopplungskonstanten J zwischen magnetischem Moment und Leitungselektronen. Dies führt auf eine Verstärkung der Wechselwirkung J_{ij} zwischen den magnetischen Momenten, da $J_{ij} \sim J^2 \cdot N(\hat{E}_F)$, und damit auf einen Anstieg der magn. Ordnungstemperatur. Andererseits ist jedoch ein Anstieg von J mit einem Anstieg der Kondotemperatur T_K verbunden, da $T_K \sim 1/N(E_F) \cdot \exp(-1/JN(E_F))$ und dies führt zu einer Kompensation des magnetischen Moments (Abb. VI.7). Die Kondogitter-Theorie /71/ sagt deshalb ein Maximum für die Druckabhängigkeit der magnetischen Ordnungstemperatur voraus für Verbindungen, die ohne äußeren Druck stabil oder schwach kondoartig sind. Nach allem, was im letzten Kapitel besprochen wurde, treffen diese Bedingungen auf CeAg zu, und in Ref. /69/ wurde auch tatsächlich ein Maximum in der magnetischen Ordnungstemperatur gefunden (Abb. VI.7); außerdem wurden dort Vermutungen über einen zwischervalenten Zustand von Cer in CeAg wegen der anomalen Widerstandsabhängigkeit für $P = 2,1 \text{ GPa} = 21 \text{ kbar}$ angestellt.

In dieser Arbeit wurden bei $P = 0,4, 0,7, 1,5$ und $2,3 \text{ GPa}$ inelastische Flugzeitexperimente an CeAg und gleichzeitig an LaAg durchgeführt, mit dem Ziel, aus der quasielastischen Linienbreite mit zunehmendem Druck und bei unterschiedlicher Temperatur Aussagen über den magnetischen Zustand von Cer machen zu können. Die Experimente unter Druck erwiesen sich als äußerst intensitätsschwach, wie in Kap. IV.3 erläutert wurde. Für alle Spektren wurde die Differenz CeAg-LaAg gebildet, die in Abb. VI.5 (Spektren bei anderen Drucken waren schlechter). Beide Flugzeitspektren müssen mit Abb. VI.2 verglichen werden ($P = 0$). Man kann bei beiden Drucken ($P = 0,4 \text{ GPa}$ und

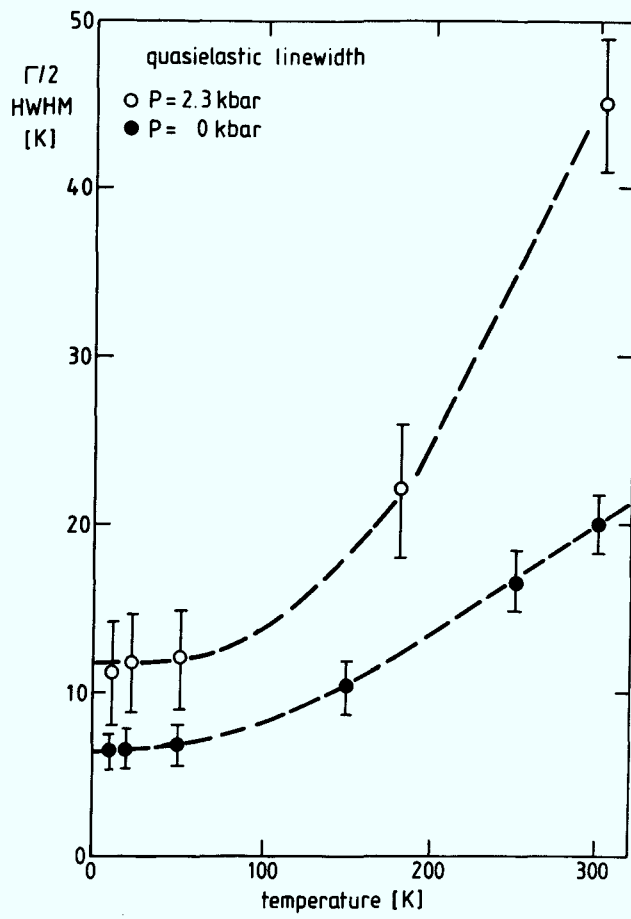


Abb. VI.6

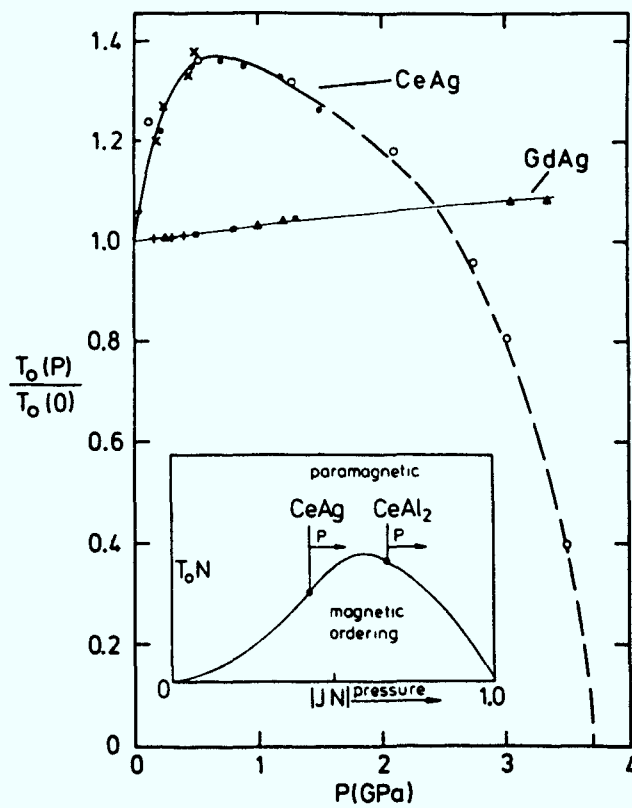


Abb. VI.7

nach /69/

$P = 2,3 \text{ GPa}$) den Kristallfeldübergang $\Gamma_7 - \Gamma_8$ erkennen, der breiter geworden ist, und quasielastische magnetische Streuung (strich-punktiert), deren Breite ganz deutlich zunimmt (das Verschieben des Maximums der quasielastischen Streuung mit der zunehmenden Breite beruht auf der Darstellung in Flugzeitkanälen ($E \sim 1/t^2$); s. /55/). Für $P = 2,3 \text{ GPa}$ wurden auch Messungen bei tieferen Temperaturen durchgeführt. Das Ergebnis der gewonnenen quasielastischen Lineinbreiten zeigt Abb. VI.6 im Vergleich zu den Breiten bei Normaldruck.

Die quasielastischen Linienbreiten bei $P = 2,3 \text{ GPa}$, wo nach Ref. /69/ das Maximum in der Ordnungstemperatur bereits überschritten und von ähnlicher Größe wie für $P = 0 \text{ GPa}$ sein sollte, zeigt ein ähnliches Temperaturverhalten wie bei Normaldruck. Es ergeben sich zwei wesentliche Unterschiede: i) die Restlinienbreite ist etwa um einen Faktor 2 angestiegen, und ii) die Steigung bei höheren Temperaturen ist im Vergleich zum Normaldruck mindestens doppelt so groß.

Will man den Anstieg der Restlinienbreite mit Kondoverhalten interpretieren, so würde sich eine Kondotemperatur von $T_K \leq 12 \text{ K}$ ergeben. Ein Anstieg durch Erhöhung der Ordnungstemperatur sollte nach Messungen von Ref. /69/ nicht die Ursache sein, während dort ein sehr schneller Anstieg der Kondotemperatur mit dem Druck gefunden wurde. Durch Erhöhung von $N \cdot J$ mit dem Druck wird jedenfalls die Kopplungskonstante \mathfrak{g} ($\mathfrak{g}_{ex} \approx 0,450$ bei $2,3 \text{ GPa}$) und damit die Steigung der Linienbreiten mit T größer werden. Da jedoch eine Aufspaltung des Γ_8 - Grundzustandes im letzten Kapitel nicht ausgeschlossen werden konnte, muß auch mit einer Vergrößerung der Aufspaltung unter Druck gerechnet werden, zumal in Ref. /69, 70/ gezeigt wurde, daß sich der strukturelle Phasenübergang mit zunehmendem Druck zu höheren Temperaturen verschiebt. Sollte die Aufspaltung der einzige Grund für die Restlinienbreite sein, würde man etwa mit einer Verdoppelung der Grundzustandsaufspaltung bei $2,3 \text{ GPa}$ gegenüber Normaldruck rechnen.

Die Situation ist zu komplex, um aus den vorliegenden Experimenten eine Entscheidung über die Ursachen der Beobachtungen zu treffen, zumal Kondoeffekt und erhöhte Ordnungstemperatur durch verstärkte Leitungselektronen-Kopplung bei der Neutronenstreuung über $N \cdot J$ in die Linienbreiten und Restlinienbreiten eingehen und eine mögliche Aufspaltung nicht beobachtet wurde, so daß eine Trennung der Einzeleffekt nicht möglich ist. Es

kann jedoch ein klassisch zwischenvalentes Verhalten, bei dem eine temperaturunabhängige quasielastische Linienbreite erwartet würde, ausgeschlossen werden.

Ein anderer Zugang für das Verständnis der magnetischen Eigenschaften von CeAg wurde von Ref. /68/ gewählt, die Gitterdruck mit $\text{CeAg}_c\text{In}_{1-c}$ erzeugten. Daraus resultierte mit BFK-Fits für $c = 0,20$ die Kopplungskonstante /68/ $\mathcal{S}_{\text{ex}} = 0,432$ im Vergleich zu $\mathcal{S}_{\text{ex}} = 0,450$ (60) aus den vorliegenden Neutronenmessungen.

VII. ZUSAMMENFASSUNG

Mit inelastischer Neutronenstreuung wurde der Einfluß der Leitungselektronen auf das Kristallfeld (KF)-Potential untersucht, das magnetische "Seltene Erd" (SE)-Ionen in Metallen spüren. Dazu wurden die SE-Atome Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm jeweils in den verschiedenen, isostrukturellen Wirtsgittern LaAl_2 , YAl_2 und SeAl_2 studiert. Die Wechselwirkung der magnetischen Ionen untereinander wurde mit für Neutronenstreuung äußerst niedriger Konzentration ($0,1 \% \leq c \leq 2 \%$) unterdrückt. Aus den Anregungsspektren der magnetischen SE-Momente konnten die KF-Parameter und Austausch-Kopplungskonstanten zwischen Leitungselektronen und SE-Momenten bestimmt werden.

Die KF-Parameter der verschiedenen SE in einem bestimmten Wirtsgitter zeigen einen typischen Kurvenverlauf mit Minimum bei Dysprosium, der für die anderen Wirtsgitter ähnlich ist. Für unterschiedliche Wirtsgitter sind diese Kurven im Betrag der KF-Parameter charakteristisch gegeneinander verschoben. Die Kopplungskonstanten als Funktion der SE-Atome zeigen eine ähnliche Struktur, mit einem Anstieg zu den leichten und schweren SE-Atomen und Minimum bei Dysprosium und Holmium.

Mit einem einfachen Modell, das Punktladungs- und Leitungselektronenbeiträge überlagert, lassen sich die beobachteten KF-Parameter qualitativ erklären. Dabei werden die relativen Kurvenabstände von Punktladungen bestimmt, die durch Leitungselektronen nicht vollständig abgeschirmt sind. Die Vorzeichenumkehr bei den Parametern 4. Ordnung wird auf den Einfluß von 5d-Leitungselektronen zurückgeführt, die keine Beiträge zu den Parametern 6. Ordnung liefern können. Für eine detaillierte theoretische Berechnung zur Ursache von Kristallfeldern in Metallen steht mit den hier experimentell bestimmten KF-Parametern und Kopplungskonstanten ein vollständiger Satz von Daten zur Verfügung.

Weitere Hinweise zum Verständnis der KF-Parameter könnten von der Auswirkung der Konzentration magnetischer Ionen auf die Anregungsspektren kommen. Es konnte gezeigt werden, daß auch bei 0,3 % magnetischer Verunreinigung teilweise noch deutliche Hinweise auf Nicht-Einzelionverhalten zu finden sind.

An $\text{Tm}_{.003}\text{La}_{.997}\text{Al}_2$ wurde das Relaxationsverhalten von Tm in der normal- und supraleitenden Phase studiert.

An CeAg konnte das Relaxationsverhalten von Ce bei Normaldruck und hydrostatischem Druck von 2,3 GPa untersucht werden. Die beobachteten quasi-elastischen Linienbreiten deuten auf eine mit dem Druck zunehmende Kondo-instabilität von Ce in CeAg hin.

LITERATURNACHWEIS

- /A/ Mattis, D.C.; *The Theory of Magnetism*, Ed. Fulde, P., Springer Series, in *Solid-State Science*, Heidelberg, 1981.
- /B/ *Crystal Field Effects in Metals and Alloys*, Ed.: Furrer, A., Plenum Press, New York (1977).
- /C/ *Rare Earths and Actinides*, Ed. Corner, W.D., and Tanner, B.K., Institute of Physics Conference Series number 37, London 1977.
- /D/ *Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems*, Ed. Crow, J.E., Guertin, R.P., and Mihalisin, T.W., Plenum Press, New York, 1980.
- /E/ *Crystalline Electric Field Effects in f-Electron Magnetism*, Ed. Guertin, R.P., Suski, W., Zołnierak, Z.; Plenum Press, New York 1982.
- /F/ *Magnetism of Metals and Alloys*, Ed. Cyrot, M., North Holland Publishing Company, 1982.
- /1/ Freeman, A.Z., in *Magnetic properties of rare earth metals*, Ed. Elliot, R.J., Plenum Press, 1972, S. 245.
- /2/ Coqublin, B., in /F/, S. 296.
- /3/ Wohlleben, D., *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 1904.
- /4/ Lengeler, B., Materlik, G., Müller, J.E., *Phys. Rev.* B28 (1983) 2276.
- /5/ Fulde, P., in *Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ed. Gschneider, K.A., Eyring, L.R., North Holland Publ. Comp. 1978.
- /6/ Hutchings, M.T., *Sol. State Phys.* 16 (1964), 227.
- /7/ Stevens, K.W.H., *Proc. Phys. Soc.* A65 (1952) 209.
- /8/ Bethe, H., *Ann. Phys.* 3 (1929) 133.
- /9/ Pierre, J., in /F/, S. 245 ff.
- /10/ Freeman, A.J., Desclaux, J.P., *J. Magn. Magn. Mat.* 12 (1979) 11.
- /11/ Lea, K.P., Leask, M.J.M., Wolf, W.P., *J. Phys. Chem. Sol.* 23 (1962),
- /12/ Walter, U., *Jül-Spez-96* (1981) ISSN-0343-7639.
- /13/ Bleaney, B., *Proc. Roy. Soc.* A276 (1963) 28.
- /14/ Belakhovsky, M., Ray, D.K., *Phys. Rev.* B12 (1975) 3956.
- /15/ Ray, D.K., in /C/, S. 143.
- /16/ Weiss, R.J., in *X-Ray Determination of Electron Distributions*, Ed. E.P. Wohlfarth, Series of Monographs in Selected Topics in Solid State Physics, Band 8, North Holland 1966, S. 64.
- /17/ Williams, G., Hirst, L.L., *Phys. Rev.* 185 (1969) 407.
- /18/ Schmitt, D., *J. Phys.* F7 (1977) 1521.
Schmitt, D., *J. Phys.* F9 (1979) 1745.
Schmitt, D., *J. Phys.* F9 (1979) 1759.
- /19/ Hirst, L.L., *Adv. Phys.* 27 (1978) 231.
- /20/ Becker, K.W., Fulde, P., Keller, Z. *Phys.* B28 (1977) 9.
- /21/ Koringa, J., *Physica XVI*, 7-8 (1950) 601.
- /22/ Feile, R., Dissertation Univ. Mainz, 1982.
- /23/ Sugawara, K., *Phys. Stat. Sol.* 81 (1977) 313.
Sugawara, K., *Phys. Stat. Sol.* 92 (1979) 317.
- /24/ Fulde, P., Hirst, L.L., Luther, A., *Z. Phys.* 230 (1970) 155.
- /25/ Feile, R., Loewenhaupt, M., Kjems, J.K., Hoenig, H.E., *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 610.
- /26/ de Gennes, P., in *Magnetism*, Vol. 3, Ed. Rado, G., Suhl, H., Academic Press, New York 1966, S. 155 ff.
- /27/ Marshall, W., Lovesey, S., *Theory of thermal neutron scattering*, Clarendon Press, Oxford 1971.
- /28/ Windsor, C.G., *Pulsed Neutron Scattering*, Taylor & Francis, London 1981.
- /29/ Scherm, R., *Ann. Phys.* t7, 5 (1972) 349.
- /30/ Birgenau, R.J., *J. Phys. Chem. Solid* 33 (1972) 59.

- /31/ Holland-Moritz, E., Wohlleben, D., Loewenhaupt, M., *Phys. Rev. B.* 25 (1982) 7482.
- /32/ ILL Neutron Beam Facilities, Grenoble 1983.
- /33/ Scherm, R., Carlile, C., Dianoux, J., Suck, J., White, J., ILL Scientific Rep. 76S235S.
- /34/ Holland-Moritz, E., Horn, S., Loewenhaupt, M., Walter, U., demnächst in Jül.-Rep.
- /35/ Millet, R., Papoular, R., Proc. Workshop Sample Env. in Neutron anx-Ray Scattering, erscheint in *Rev. Physique Appliquée*, 1984.
- /36/ Beyss, M., Welter, J.M., Kaiser, T., *Journ. Cryst. Growth.* 50 (1980) 419.
- /37/ Heer, H., Furrer, A., Walker, E., Treyrand, A., Purwins, H.G., Kjems, J., *J. Phys.* C7 (1974) 1207.
- /38/ Walter, U., Holland-Moritz, E., *Z. Phys.* B45 (1981) 107.
- /39/ Barbara, B., Berthier, Y., Devine, R.A.B., Rossignol, M.F., *J. Phys.* F12 (1982) 2625.
- /40/ Happel, H., Dissertation Uni Frankfurt 1975.
- /41/ Feile, R., Knorr, K., Kjems, J.K., Frick, B., Loewenhaupt, M., *J. Phys.* C16 (1983) 2465.
- /42/ Hoenig, H.E., Loewenhaupt, M., *Journ. Physique Colloque* 5 (1979) 136.
- /43/ Loewenhaupt, M., in /D/, S. 589.
- /44/ Horn, S., Dissertation Uni Darmstadt, 1982.
- /45/ Loewenhaupt, M., Horn, S., Frick, B., in /E/, S. 125.
- /46/ Barbara, B., Rossignol, M.F., Devine, R.A.B., Berthier, Y., Murani, A.P., in /D/, S. 481.
- /47/ Blanckenhagen, P.K., Happel, H., Knorr, K., *Journ. Magn. Magn. Met.* 9 (1978) 20.
- /48/ Loewenhaupt, M., Frick, B., Walter, U., Holland-Moritz, E., Horn, S., *J. Magn. Magn. Mat.* 31-34 (1983) 187.
- /49/ Döbler, U., Baberschke, K., Barnes, S.E., *Phys. Rev.* B27 (1983) 6593.
- /50/ Heiniger, F., Purwins, H.G., Walker, E., *Phys. Lett.* 47A (1974) 53.
- /51/ Loewenhaupt, M., priv. Mitteilung.
- /52/ Maple, M.B., *Sol. State Comm.* 8 (1970) 1915.
- /53/ Furrer, A., Güdel, H.U., *J. Magn. Magn. Mat.* 14 (1979) 256.
- /54/ Furrer, A., Vogt, O., *Physica* 102B (1980) 157.
- /55/ Holland-Moritz, E., Diss. Univ. Köln, 1978.
- /56/ Schlottmann, P., *Phys. Rev.* B29 (1984) 630.
- /57/ Thalmeier, P., Fulde, P., *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 1588.
- /58/ Horn, S., Loewenhaupt, M., Scheuer, H., Steglich, F., *Journ. Magn. Magn. Mat.* 14 (1979) 239.
- /59/ Hasegawa, A., Yanase, A., *J. Phys.* F 10 (1980) 847.
- /60/ Switendick, A., Proc. 10th Rare Earth Res. Conf., Carefree, Arizona, 1973, Vol. I., S. 235.
- /61/ Taylor, K.N.R., *Adv. Phys.* 20 (1971) 551.
- /61/ Eyers, A., Alke, A., Leson, A., Kohake, D., Purwins, H.G., *J. Phys.* C15 (1982) 2459.
- /63/ Yeh, C.T., Reichardt, W., Renker, B., Nücker, N., Primärbericht 11.02.707 B, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1981.
Yeh, C.T., Reichardt, W., Nücker, N., Loewenhaupt, M., *J. Phys. (Paris)* C6, 42 (1981) 371.
- (64) Ihrig, H., Methfessel, S., *Z. Phys. B - Condensed Matter* 24 (1976) 381.
- /65/ Takke, R., Dolezal, N., Assmus, W., Lüthi, B., *J. Magn. Mater.* 23, 247 (1981).
- /66/ Schmitt, D., Morin, P., Pierre, J., *J. Magn. Magn. Mater.* 8 (1978) 249.
- /67/ Pierre, J., Murani, A.P., in /D/.
- /68/ Wehr, H., Knorr, K., Murani, A.P., Assmus, W.: *J. Phys.* C15 (1982) L255.
- /69/ Eiling, A., Schilling, J.S., *Phys. Rev. Lett.* 46 (1981) 364.
- /70/ Kurisu, M., Kadomatsu, H., Fuijwara, *Journ. Phys. Soc. Japan* 52 (1983) 4349.

- /71/ Doniach, S., in *Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena*, Ed. R.D. Parks, Plenum, New York 1977, S. 169.
- /72/ Flouquet, J., Hoen, P., Vettier, C., *Journ. Magn. Magn. Mat.* 29 (1982) 159.
- /73/ Seitz, E., Lengeler, B., Kamm, G., Kopp, J., *J. Physique C5* (1979) 76.
- /74/ Seitz, E., *J. Phys. F.* 8 (1978) L189.
- /75/ Hungsberg, R.E., Gschneider, K.A., *J. Phys. Chem. Solids* 33 (1972) 401-407.
- /76/ Koopmann, G., Diss. FU Berlin, 1975.
- /77/ Wernick, J.K., Geller, S., *Trans. AIME* 218 (1960) 806.
- /78/ Frick, B., Loewenhaupt, M., Debray, D., Just, W., *Z. Phys. B.* 52 (1983) 223.
- /79/ Frick, B., *Inform. Nuclear* 2 (1984) 5.
- /80/ Miedema, A.R., Boom, R., de Beer, F.R., in *Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry*, Eds. Rooymans, C.J.M., Rabenau, A., North Holland (1975) 163 ff.

Mein Dank für die Unterstützung beim Zustandekommen dieser Arbeit gilt Priv. Doz. M.Loewenhaupt für viele fruchtbare Diskussionen und die gute Zusammenarbeit. Gemeinsam mit Prof.D.Wohlleben hat er diese Arbeit angeregt. Weiterhin dank ich Dr.E.Holland-Moritz und Dipl.Phys.U.Walter für ihre ständige Bereitschaft zu fachlichen Gesprächen, ebenso wie Dr.A.Bringer für seine theoretische Unterstützung. Die Herstellung der Einkristalle verdanke ich Herrn M.Beyss.

Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium der KFA-Jülich und die Probenherstellung durch Geldmittel des Sonderforschungsbereichs 125 gefördert. Der Großteil der Meßzeit wurde vom ILL-Grenoble zur Verfügung gestellt; für die hervorragende Unterstützung bei diesen Messungen bin ich Dr.M.Bee, Dr.W.Just, Dr.A.Murani und Prof.O.Schärpf zu besonderem Dank verpflichtet.

Schließlich danke ich auch Frau A.Arons, Herrn K.H.Stange, Herrn W.Fisseler und Frau A.Conrad-Wienands für die sorgfältigen grafischen-, fotografischen- und Schreivarbeiten.

