



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

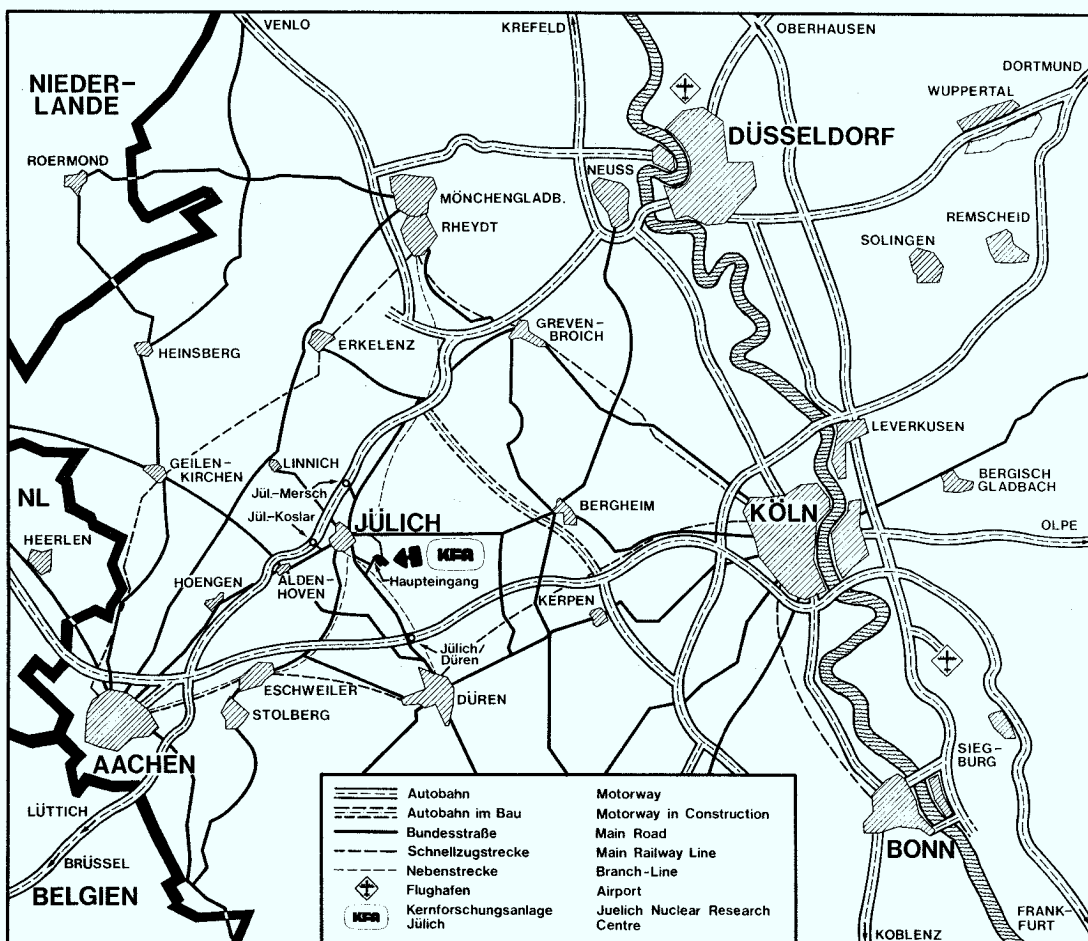
Institut für Festkörperforschung

**Neutronenstreuung an
zwischenvalenten Systemen**

von

U. Walter

**Jül – 1998
Juni 1985
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1998

Institut für Festkörperforschung Jül – 1998

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/610 · Telex: 833 556-0 kf d

Neutronenstreuung an zwischenvalenten Systemen

von

U. Walter

D 38 (Diss. Uni. Köln)

Abstract

The temperature dependence of the magnetic relaxation line widths (quasielastic (QE) line widths) and the crystal field excitations of some novel intermediate valent systems were measured by means of inelastic neutron scattering. Some striking new features of the alloys YbBe_{13} , YbPd and Yb_3Pd_4 appoint them to belong to a new type of intermediate valent systems. YbAl_3 shows several inelastic lines, but no QE-line was measurable. The heavy fermion systems CeCu_6 and URu_2Si_2 show a strongly temperature dependent QE-line width, in course of which CeCu_6 tends towards a nonvanishing residual value for $T \rightarrow 0$, which matches with theoretical predictions. For the first time valence instabilities of Pr (PrPd) and Sm ($\text{Sm}_{0.51}\text{Y}_{0.49}\text{Al}_2$) could be proved by neutron scattering.

In addition to these experiments, in YbCu_2Si_2 and TmTe the shifts in valency, caused by external hydrostatic pressure, were studied with a pressure cell for neutron scattering, especially designed and constructed for these special purposes. The corresponding observed changes of the QE-line widths coincide with the expected values, both in sign and absolute value.

Zusammenfassung

Es wurden die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Relaxationslinienbreiten (quasielastische (QE) Linienbreiten) und die Kristallfeldanregungen von verschiedenen neuen zwischenvalenten Systemen mit inelastischer Neutronenstreuung gemessen. Die Verbindungen YbBe_{13} , YbPd und Yb_3Pd_4 zeichneten sich dabei durch mehrere andersartige Effekte als eine neue Gruppe zwischenvalenter Verbindungen aus. YbAl_3 zeigt viele inelastische Anregungen aber keine meßbare QE-Linie. Die Heavy Fermion Systeme CeCu_6 und URu_2Si_2 zeigen eine stark temperaturabhängige QE-Linienbreite, wobei CeCu_6 , in Übereinstimmung mit der Theorie, für $T \rightarrow 0$ eine endliche Restlinienbreite besitzt. Es konnte erstmals eine Valenzinstabilität von Pr (PrPd) und Sm ($\text{Sm}_{0.51}\text{Y}_{0.49}\text{Al}_2$) mit Neutronen nachgewiesen werden).

Darüber hinaus wurden die Valenzverschiebungen von YbCu_2Si_2 und TmTe durch äußeren hydrostatischen Druck, erzeugt durch eine eigens hierfür konstruierte Druckzelle für Neutronenstreuung, untersucht. Die beobachteten entsprechenden Änderungen der QE-Linienbreite entsprechen in Richtung und Stärke den erwarteten Werten.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. THEORIE	4
2.1 Einleitung	4
2.2 Zusammenfassung der Kristallfeld(CF)-Theorie	6
2.3 Abriß der magnetischen Neutronenstreutheorie	12
2.4 Statische und dynamische Suszeptibilitäten	19
2.5 Standard-Modelle	20
2.5.1 Single-Ion-Fall	20
2.5.2 Mean-field-Modell wechselwirkender Ionen	22
2.6 Valenzfluktuationsmodell	24
2.7 Fermiflüssigkeitstheorie	32
3. MESSUNGEN OHNE DRUCK	38
3.1 Experimenteller Überblick	38
3.2 YbBe ₁₃	44
3.2.1 Ein Überblick	44
3.2.2 Messungen und Diskussion	48
3.3 YbPd, Yb ₃ Pd ₄	56
3.3.1 Ein Überblick	56
3.3.2 Messung: YbPd (LuPd)	61
3.3.3 Messung: Yb ₃ Pd ₄ (Lu ₃ Pd ₄)	70
3.3.4 Diskussion	77
3.4 YbAl ₃ (LuAl ₃)	82
3.4.1 Ein Überblick	82
3.4.2 Messung und Diskussion	83
3.5 PrPd	90
3.5.1 Einführung	90
3.5.2 Messung und Diskussion	91
3.6 CeCu ₆ (Heavy Fermion System)	97
3.6.1 Einführung	97
3.6.2 Messung und Diskussion	99
3.7 Sonstige Systeme	108
3.7.1 TmTe	108
3.7.2 URu ₂ Si ₂	113
3.7.3 (La, Ce, Yb) Ni ₂ Ge ₂	115
3.7.4 (Sm,Yb) Y Al ₂	117
4. MESSUNGEN MIT DRUCK	120
4.1 Experimentelle Übersicht	120
4.2 YbCu ₂ Si ₂	123
4.3 TmTe	130

	Seite
5. ZUSAMMENFASSUNG	133
6. ANHANG	135
6.1 Druckabhängigkeit der Kristallfeldparameter	135
6.2 4f-Ladungsverteilungen	137
LITERATURVERZEICHNIS	149

VERZEICHNIS DER BENUTZTEN ABKÜRZUNGEN

BFK	- Becker, Fulde & Keller
CF	- Kristallfeld
CFP	- Kristallfeldparameter
Γ_{QE}	- quasielastische Linienbreite
Γ_{IN}	- inelastische Linienbreite
HWHM	- halbe Breite bei halber Scheitelhöhe (half width half maximum)
IN	- inelastisch
IV	- zwischenvalent (intermediate valent)
LLW	- Lea, Leask & Wolf
PCM	- Punktladungsmodell (point charge model)
QE	- quasielastisch
RE	- Seltene Erde (Rare Earth)
TOF	- Flugzeit (time-of-flight)
v	- Valenz (Definition in Abschn. 2.1)
WW	- Wechselwirkung

1 EINLEITUNG

Quo vadis, Zwischenvalenz? Für einen ersten Ausblick in die nahe Zukunft wagen wir zunächst einen Blick zurück in die Vergangenheit. Figur 1.1 gibt ihn.

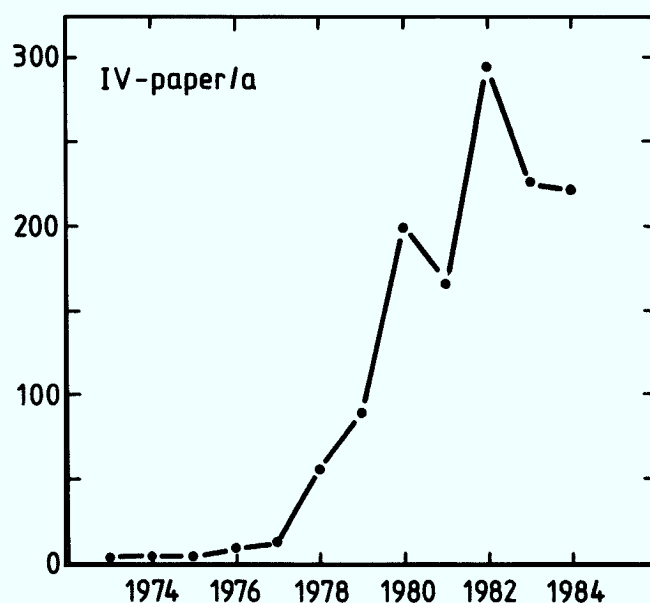


Fig. 1.1. Anzahl der Veröffentlichungen pro Jahr auf dem Gebiet der Zwischenvalenz (Quelle: Physics Abstracts)

Seit den Anfängen der Zwischenvalenz, zu Beginn der 70er Jahre, war das Interesse an dieser neuen Physik und entsprechend die Anzahl der Veröffentlichungen zunächst gering. Dann, ab 1977, nahm sie aber schlagartig zu und pendelte sich seit 1983 bei etwa 250 pro Jahr ein.

Hat also die relativ junge Physik der Zwischenvalenz bereits heute das Ende der Fahnenstange erreicht? Oder die Frage etwas anders gestellt: Ist nicht schon genug "Zwischenvalenz" gemessen worden, und sind nicht endlich die Theoretiker an der Reihe, Ordnung in die fast unübersehbare Flut gemessener Fakten zu bringen? Immerhin sind seit 1974 insgesamt etwa 1300 Arbeiten veröffentlicht worden, die, in der Mehrzahl experimenteller Natur, sich ausschließlich mit zwischenvalenten Effekten befassen. Man sollte also meinen, daß damit bereits alle wesentlichen Eigenschaften gemessen sind, anhand derer sich ein umfassendes Bild des Phänomens Zwischenvalenz bilden ließe. Die seit 1982 sich leicht abflachende Kurve

der Veröffentlichungen scheint einen solchen unausgesprochenen, inneren Konsens unter den Physikern zu bestätigen.

Von der allgemeinen Betrachtung zum Einzelschicksal. Die hier vorgelegte Arbeit begann im April 1981. Das selbst gesteckte Ziel war die Beantwortung der Frage: Reagiert das zwischenvalente Seltene-Erd-Ion auf äußeren Druck immer so, wie man es von ihm erwartet, nämlich mit einer Zunahme der Valenz, und verhält es sich dann hinsichtlich seiner Fluktuationsrate so, wie es die Theorie voraussagt? Es handelte sich offensichtlich um einen noch fehlenden Mosaikstein im Verständnis der Zwischenvalenz. Die notwendige Konstruktion und der Bau der Druckzelle für die Neutronenstreuung dauerte 2 lange Jahre. Und dann für diese Ergebnisse nur ein so knappes Kapitel, dazu am Ende dieser Arbeit? So ist es. Die Arbeit bekam nämlich nach den zwei Jahren ihre eigene Dynamik.

Es begann mit Routinemessungen an YbPd , einer nach stat. Suszeptibilitätsmessungen recht unscheinbaren Verbindung. Sie zeigte aber ein vollkommen neuartiges Temperaturverhalten der Fluktuationsrate, nämlich einen linearen Abfall mit der Temperatur. Hatten sich dann die besonderen Merkmale dieser neuartigen Verbindung aus den Ergebnissen erst herauskristallisiert, war die Suche nach weiteren Vertretern dieses Zwischenvalenztyps in der Tat nicht mehr allzu schwer. Yb_3Pd_4 und YbBe_{13} gesellten sich dazu. Mehr noch: Sie ordneten magnetisch - bis dahin einmalig für Yb! Es folgten PrPd - man wußte inzwischen, worauf man zu achten hatte - und CeCu_6 , gerade bekannt geworden als schwere Fermi-Flüssigkeit. Beide ordnen zwar nicht magnetisch, zeigen aber ein sehr ähnliches Relaxationsverhalten wie die anderen.

Alles in allem war also ein neuer Typ von Zwischenvalenz charakterisiert worden, der sich in keines der gängigen Zwischenvalenzmodelle einordnen läßt, ja ihnen sogar teilweise widerspricht. Im gleichen Zeitraum, in dem sich diese neuen Ergebnisse abzeichneten, entdeckte man eine ganz neue Art von Supraleitung, die verbunden ist mit einer hohen effektiven f-Bandmasse, wie z.B. in CeCu_2Si_2 , UBe_{13} und UPt_3 . Also Supraleitung in Anwesenheit lokaler magnetischer f-Momente!

Die Antwort auf die anfangs gestellten Fragen kann also nur lauten: Nein. Es scheint nur, als sei das Ende der Zwischenvalenzphysik erreicht - sie bleibt nach wie vor jung!

Auf eine an dieser Stelle übliche Darstellung ionischen Verhaltens von Seltenen-Erd-Ionen als Einführung in die Thematik der Zwischenvalenz wurde hier bewußt verzichtet. Dem unbedarften Leser, der an einer solchen Einführung interessiert ist, schlage ich folgende Literatur vor:

Einführung in die Physik Seltener Erden:

- D. Gignoux, D. Givard: "Metallic Magnetism in Rare Earth Alloys", in 'Physics of Modern Materials', Vol. II, Int. Atomic Energy Agency, Wien, 1980.
- J. Pierre: "Magnetism of Rare Earth Metals", in 'Magnetism of Metals and Alloys', M. Cryot (Ed.), North Holland Publ. Comp., N.Y., 1982.
- 'Magnetic Properties of Rare Earth Metals', R.J. Elliot (Ed.), Plenum Press, 1972.

Als allererste Einführung in die Zwischenvalenz Seltener Erden:

- E. Müller-Hartmann: "Mixed Valence Compounds of the Rare Earths", Europhysics News 13, No. 7, 9-11 (1982)

anschließend

- D. Wohlleben: "Valence instabilities in Rare Earth Systems", J. de Physique C-4, 231 (1976)

und darauf aufbauend

- B. Coqblin: "Intermediate Valence und Kondo effect in anomalous Rare-Earths", in 'Magnetism of Metals and Alloys', M. Cryot (Ed.), North Holland Publ. Comp., N.Y., 1982.

Derjenige, der sich auch einen optischen Eindruck "vom Ort des Geschehens" machen möchte, sei auf die 3-dimensionalen Darstellungen von 4f-Ladungsverteilungen verschiedener Seltener-Erd-Ionen im Anhang 6.2 dieser Arbeit verwiesen.

Die Erfahrung lehrt, daß eine Dissertationsarbeit, wie die hier vorliegende, selten zu mehr als schnellem Nachschlagen dient. Entsprechend ist diese Arbeit angelegt. Alle Kapitel sind so abgefaßt, daß sie unabhängig voneinander gelesen werden können. Wichtige Ergebnisse sind eingerahmt oder werden unter dem Zeichen • kurz zusammengefaßt.

2. THEORIE

2.1 Einleitung

Figur 2.1 beschreibt die typische Situation, wie sie bei der Streuung eines Neutrons – i.a. aber auch Phonon, Photon, Elektron usw. – an einem RE-Ion mit CF-Aufspaltung auftritt und dessen theoretische Beschreibung das Thema dieses Kapitels sein soll.

Auf der einen Seite befindet sich das gestreute Neutron. Die möglichen Informationen, die sich aus Ablenkwinkel, Drehimpulsübertrag (Spinflip) und Energieübertrag über die innere magnetische Struktur eines $4f^n$ -Ions ergeben, werden in Abschnitt 2.3 resümiert, bzw. den besonderen Erfordernissen der CF- und IV-Streuung angepaßt.

Auf der anderen Seite des Streuprozesses befindet sich das zu untersuchende RE-Ion, eingebettet und geprägt von den umgebenden Verhältnissen der gewählten Verbindung. Die Effekte, die sich hieraus für einen stabilen Hundschen Grundzustand ergeben, werden in Abschnitt 2.2 zusammengefaßt. Im Fall valenzfunktionierender, also instabiler $4f$ -Ionen, ist zusätzlich die Valenz v des Ions von zentraler Bedeutung.

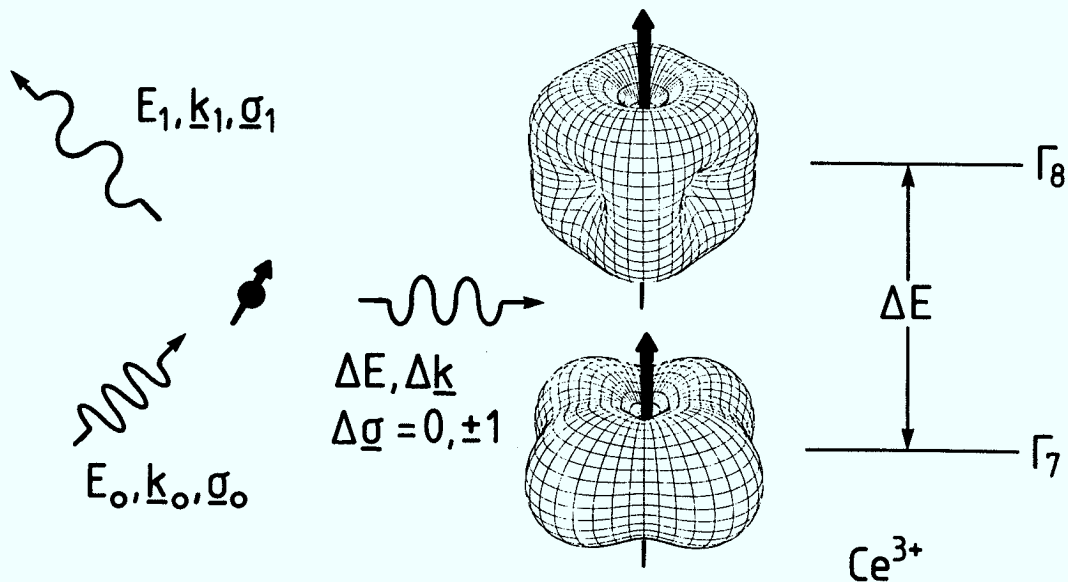


Fig. 2.1: Streuung eines Neutrons an den Kristallfeldzuständen von Ce^{3+}

Definition: Die Valenz v eines Seltenen-Erd(RE)-Ions ist identisch mit der Anzahl seiner Elektronen außerhalb (räumlich) der zuletzt aufgefüllten Edelgasschale (= Xe-Schale) ohne Rücksicht auf deren vielleicht umstrittenen Charakter.

Also explizit: $4f^n (\text{Xe})^{54} (5d\ 6s\ 4f)^v$, $n + v = Z - 54$

Beispiel: Ce^{3+} : $4f^1 (\text{Xe}) 5d^1 6s^2$ $v = 3$
 Ce^{4+} : $\left\{ \begin{array}{l} 4f^0 (\text{Xe}) 5d^1 6s^2 \\ 4f^0 (\text{Xe}) 5d^1 6s^2 4f^1 \end{array} \right\}^v = 4$

Unter n versteht man die Konfigurationszahl der $4f$ -Schale und Z ist die Kernladungszahl. Die derartig festgelegte Valenz v stimmt mit dem allgemein üblichen Sprachgebrauch überein und unterscheidet nur in Grenzfällen (siehe Ce^{4+}), was genau unter der Valenz zu verstehen ist.

Soweit zur Definition der Valenz, wie sie vorläufig für statische Bedingungen ausgelegt ist. Ein besonderes Charakteristikum einiger RE-Ionen wie Ce, Sm, Eu, Tm und Yb ist aber die Tatsache, daß sie auf einer Zeitskala von etwa 10^{-13} sec mehrere Konfigurationen mit unterschiedlicher Valenz einnehmen können. Aufgrund elementarer theoretischer Betrachtungen /2.1/ können allerdings selten mehr als 2 Konfigurationen an diesem Prozeß beteiligt sein. Die über die Zeitskala gemittelte Valenz wird dann je nach Aufenthaltsdauer in den beiden Konfigurationen einen gebrochenen Wert aufweisen. Ob und in welcher Weise im Festkörper 2 Konfigurationen um die Valenz konkurrieren, hängt nicht nur von den atomaren Eigenschaften des RE-Ions ab, sondern zusätzlich auch von zahlreichen anderen, wie chemischen, elastischen, entropischen und Mischkräfte, die auf das Ion einwirken /2.2, 2.3/. Die von solchen Kräften erzwungenen Valenzänderungen des RE-Ions führen, wie durch die Definition der Valenz offensichtlich, zu einer dynamischen Fluktuation von $4f$ -Elektronen in äußere Leitungselektronen und umgekehrt. Wegen der geforderten Paritätsvorhaltung (Konfigurationswechsel ändern die Parität!) können solche Prozesse nur in Gemeinschaft mit Elektronen benachbarter Atome ablaufen. Es ist also das Zusammenspiel von $4f$ -Elektronen und vorhandenen Leitungselektronen und damit die quantenmechanischen Eigenschaften dieser beiden elektronischen Systeme und ihre relative Kopplung zueinander, die die tatsächlich eingestellte Valenz bestimmen. Aufgrund dieser Vorüberlegungen erweisen sich fast zwangsläufig Art des Hundschen Grundzustandes einerseits, Fermiverteilung andererseits

und die Lage der beiden beteiligten 4f-Konfigurationen bezüglich der Fermi-niveaus als valenzbestimmende Größen. Die beiden letztgenannten Einflußgrößen sind Gegenstand aktueller und teilweise kontroverser (Existenz von Hybridierungsgaps) theoretischer Untersuchungen und sollen daher nicht weiter diskutiert werden. Sie sind auch aus der Sicht der magnetischen Neutronenstreuung bisher nicht von entscheidender Bedeutung, weil der Hauptbeitrag der gesamten Streuung von der Streuung an lokalen 4f-Zuständen bestimmt wird. Aus diesem Grund soll im übernächsten Abschnitt ein umfassender Abriß der Neutronenstreuung an solchen 4f-Zuständen gegeben werden. Der nun folgende Abschnitt gibt zunächst einen Überblick über den Effekt der Kristallfeldaufspaltung, der für jene Herleitungen von grundlegender Bedeutung sein wird.

2.2 Zusammenfassung der Kristallfeld (CF)-Theorie

Gegenstand dieses Kapitels ist die Beschreibung der inneren Struktur stabiler, Hundscher 4f-Zustände. Größen, die unabhängig von dieser inneren Struktur sind, sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt.

Tabelle 2.1

Ionische und magnetische Eigenschaften
von Seltenen Erd Ionen

	Anzahl der 4f-Elektronen	S	L	J	g_J	$g_J J(J+1)$	$g_J J$	$(g_J - 1)^2 J(J+1)$	σ_{tot} [barn]
La ³⁺ , Ce ⁴⁺	0	0	0	0	0	0.	0.	0.	0.
Ce ³⁺ , Pr ⁴⁺	1	1/2	3	5/2	6/7	2.535	2.143	0.179	3.913
Pr ³⁺	2	1	5	4	4/5	3.578	3.200	0.800	7.790
Nd ³⁺	3	3/2	6	9/2	8/11	3.618	3.273	1.841	7.968
Pm ³⁺	4	2	6	4	3/5	2.683	2.400	3.200	4.382
Sm ³⁺	5	5/2	5	5/2	2/7	0.845	0.714	4.464	0.435
Eu ³⁺ , Sm ²⁺	6	3	3	0	0	0.	0.	0.	0.
Gd ³⁺ , Eu ²⁺	7	7/2	0	7/2	2	7.937	7.000	15.750	38.344
Tb ³⁺	8	3	3	6	3/2	9.721	9.000	10.500	57.516
Dy ³⁺	9	5/2	5	15/2	4/3	10.646	10.000	7.083	68.978
Ho ³⁺	10	2	6	8	5/4	10.607	10.000	4.500	68.471
Er ³⁺	11	3/2	6	15/2	6/5	9.581	9.000	2.550	55.872
Tm ³⁺	12	1	5	6	7/6	7.561	7.000	1.167	34.793
Yb ³⁺ , Tm ²⁺	13	1/2	3	7/2	8/7	4.536	4.000	0.321	12.520
Lu ³⁺ , Yb ²⁺	14	0	0	0	0	0.	0.	0.	0.

Es ist eine heute gut bekannte, dafür aber nur unzureichend verstandene Tatsache, daß jeder der $2J+1$ -fach entarteten Hundschen Zustände, hervorgegangen aus der Kopplung von Gesamtdrehimpuls $\underline{L}$ und Gesamtspin $\underline{S}$, selbst in Metallen im allgemeinen eine Aufspaltung erfährt. In Isolatoren kann sie in guter Näherung durch mikroskopische elektrische Felder interpretiert werden - in Metallen ist dies nach dem augenblicklichen Stand der Erkenntnis nicht die einzige Ursache, weshalb auch die allgemeinere Abkürzung CF (crystal field) statt des üblichen CEF (crystal electric field) gewählt wurde. Die Größenordnung der Aufspaltung beträgt etwa $10 \text{ meV} \hat{=} 120 \text{ K}$ und ist für alle RE-Ionen in etwa die gleiche. Wesentliche Eigenschaften dieses Effektes lassen sich allein aus gruppentheoretischen Überlegungen, also aus Symmetriebetrachtungen, ableiten.

Wie erwähnt sind die Ursachen dieses Effektes vielfältig und gerade in Metallen wegen fehlender realistischer Modelle nicht vollständig beschreibbar. Sie gehen daher durch nicht näher bestimmte, sogenannte CF-Parameter (CFP), in den CF-Hamiltonian ein. Sie werden, wie die Wortwahl bereits andeutet, erst durch das Experiment bestimmt. Der mit Hilfe von CFP aufgebaute CF-Hamiltonian lautet in der Schreibweise, die auf Stevens zurückgeht /2.5, 2.6, 2.7/

$$H_{\text{CF}} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m (J) \quad (2.1)$$

$$\text{mit } B_n^m = A_n^m \langle r_{4f}^n \rangle \theta_n$$

$$\theta_n = \begin{cases} \alpha_J & n = 2 \\ \beta_J & n = 4 \\ \gamma_J & n = 6 \end{cases}$$

Die Größen A_n^m sind die eigentlichen CFP, durch die sich der Einfluß der Umgebung auf die 4f-Schale äußert. Die Größen $\langle r_{4f}^n \rangle$ /2.8/ und θ_n /2.5/ sind bereits aus den Hundschen Zuständen herausprojizierte Eigenschaften der 4f-Schale, die unabhängig vom Einfluß des CF sind (siehe Tabelle 2.2). Die sogenannten CF-Operatoren $O_n^m(J)$ befragen die CF-Eigenzustände $|\Gamma\rangle$ nach Drehimpulseigenschaften, die durch anschließende Multiplikation mit Stevens-Faktoren θ_n in zugehörige elektrische Multipolmomente überführt werden.

Tabelle 2.2

Radiale und kristallfeldabhängige Eigenschaften
von Seltenen Erd Ionen

	$\langle r^2 \rangle$ [Å ²]	$\langle r^4 \rangle$ [Å ⁴]	$\langle r^6 \rangle$ [Å ⁶]	$\alpha_J \langle r^2 \rangle$ [10 ⁻³ Å ²]	$\beta_J \langle r^4 \rangle$ [10 ⁻⁵ Å ⁴]	$\gamma_J \langle r^6 \rangle$ [10 ⁻⁷ Å ⁶]	F(4)	F(6)
Ce ³⁺	0.3666	0.3108	0.5119	-20.95	197.4	0.	60	—
Pr ³⁺	0.3350	0.2614	0.4030	-7.037	-19.21	245.8	60	1260
Nd ³⁺	0.3120	0.2282	0.3300	-2.005	-6.645	-125.4	60	2520
Pm ³⁺	0.2899	0.1991	0.2755	2.236	8.114	1842.	60	1260
Sm ³⁺	0.2728	0.1772	0.2317	11.26	44.33	0.	60	—
Eu ³⁺	0.2569	0.1584	0.1985	0.	0.	0.	—	—
Gd ³⁺	0.2428	0.1427	0.1720	0.	0.	0.	60	1260
Tb ³⁺	0.2302	0.1295	0.1505	-2.325	1.585	-1.687	60	7560
Dy ³⁺	0.2188	0.1180	0.1328	-1.389	-0.6988	1.375	60	13860
Ho ³⁺	0.2085	0.1081	0.1181	-0.4634	-0.3601	-1.528	60	13860
Er ³⁺	0.1991	0.09959	0.1058	0.5058	0.4421	2.189	60	13860
Tm ³⁺	0.1905	0.09206	0.09530	1.925	1.503	-5.342	60	7560
Yb ³⁺	0.1826	0.08539	0.08634	5.797	-14.79	127.8	60	1260

CUBIC

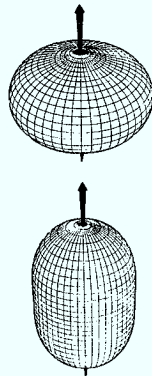
$b_4 = W \cdot x = B_4 F(4)$ $b_6 = W(1 - x) = B_6 F(6)$	↔	$Wx = A_4 \beta_J \langle r^4 \rangle F(4)$ $W(1 - x) = A_6 \gamma_J \langle r^6 \rangle F(6)$	↔	$W = \text{sign}(b_6)[b_4 + b_6]$ $x = \text{sign}(b_6)/[b_4 + b_6]$
$b_n^m = W \cdot x_{nm} = B_n^m \cdot F_{nm}$	↔	$Wx_{nm} = A_n^m \left(\frac{\alpha_J}{\beta_J} \right) \langle r^n \rangle F_{nm}$	↔	$W = \text{sign}(b_2^0) \sum_{n,m} b_n^m $ $x_{n,m} = b_n^m / W$

NON CUBIC

Beispiel:

$n = 2$ (Quadrupole), $M = J$

$$\theta_2 \equiv \begin{cases} \alpha_J > 0 \\ \alpha_J < 0 \end{cases}$$



linsenförmige Ladungsverteilung

zigarrenförmige Ladungsverteilung

Die neue Schreibweise

von Gl. (2.1)

$$\langle \Gamma | H_{CF} | \Gamma \rangle = \sum_{n,m} A_n^m * \langle r_{4f}^n \rangle \theta_n \langle \Gamma | O_n^m | \Gamma \rangle$$

läßt also deutlich die Beiträge der Kopplungsenergie von Multipolen der Ordnung n, m zwischen äußeren Ursachen A_n^m und der 4f-Schale $\langle r_{4f}^n \rangle \theta_n \langle \Gamma | O_n^m | \Gamma \rangle$ erkennen.

Tabelle 2.3. Normalisierungsfaktoren F_{nm} und resultierende mittlere Aufspaltung $\langle \overline{\Delta E} \rangle_{av}$ für alle CF-Operatoren $\overline{O}_n^m$.

	J (integral)										J (half-integral)							
	0	1	2	3	4	5	6	7	8		1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2
F_{20}	–	1	6	2	1	3/4	1/2	1/3	1/4		–	3	3	3/2	1	1/2	3/8	1/3
F_{22}	–	2/3	4	4/3	2/3	1/2	1/3	2/9	1/6		–	2	2	1	2/3	1/3	1/4	2/9
F_{40}	–	–	60	60	60	60	60	60	60		–	–	60	60	60	60	60	60
F_{42}	–	–	12	12	12	12	12	12	12		–	–	12	12	12	12	12	12
F_{43}	–	–	3	3	3	3	3	3	3		–	–	3	3	3	3	3	3
F_{44}	–	–	12	12	12	12	12	12	12		–	–	12	12	12	12	12	12
F_{60}	–	–	–	420	1260	2100	3780	5040	6930		–	–	–	840	1680	2520	3780	4620
F_{62}	–	–	–	60	180	300	540	720	990		–	–	–	120	240	360	540	660
F_{63}	–	–	–	30	90	150	270	360	495		–	–	–	60	120	180	270	330
F_{64}	–	–	–	60	180	300	540	720	990		–	–	–	120	240	360	540	660
F_{66}	–	–	–	40	120	200	360	480	660		–	–	–	80	160	240	360	440
$\langle \overline{\Delta E} \rangle_{av}$	–	1.22	0.40	2.12	5.94	12.9	24.0	40.5	63.8		–	1.30	1.05	3.70	8.95	17.8	31.5	51.2

Tabelle 2.4. Multiplettaufspaltung für die verschiedenen CF-Symmetrien (siehe Tabelle 2.5).

Type of CF-Symmetry	J (Integral)										J (half-integral)										Multiplet
	0	1	2	3	4	5	6	7	8		1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2		
Cubic	1	0	0	1	1	0	2	1	1		–	–	–	–	–	–	–	–	–	Singlet	
	0	0	1	0	1	1	1	1	2		1	0	1	2	1	2	3	2	3	Doublet	
	0	1	1	2	2	3	3	4	4		–	–	–	–	–	–	–	–	–	Triplet	
	–	–	–	–	–	–	–	–	–		0	1	1	1	2	2	2	3	3	Quartet	
	1	1	2	3	4	4	6	6	7		1	1	2	3	3	4	5	5	6	Total	
Hexagonal	1	1	1	3	3	3	5	5	5		J + 1/2 Doublets										Singlet
	0	1	2	2	3	4	4	5	6												Doublet
	–	–	–	–	–	–	–	–	–												–
	–	–	–	–	–	–	–	–	–												–
	1	2	3	5	6	7	9	10	11		1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total	
Tetragonal	1	1	3	3	5	5	7	7	9		J + 1/2 Doublets										Singlet
	0	1	1	2	2	3	3	4	4												Doublet
	–	–	–	–	–	–	–	–	–												–
	–	–	–	–	–	–	–	–	–												–
	1	2	4	5	7	8	10	11	13		1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total	
Lower Symmetry	2J + 1 Singlets										J + 1/2 Doublets										Singlet
																					Doublet
	1	3	5	7	9	11	13	15	17		1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total	

In einer Verallgemeinerung /2.9/ der LLW-Transformation für kubische Systeme /2.10/ lassen sich die unbeschränkten Größen B_n^m in beschränkte Parameter x_{nm} ($|x_{nm}| \leq 1$) und einen unbeschränkten Parameter W überführen. Die Transformationsgleichungen hierfür lauten

$$\begin{aligned}
 \text{kubisch:} \quad Wx &= B_4 \cdot F(4) = A_4 \langle r^4 \rangle \beta_J F(4) \\
 W(1 - |x|) &= B_6 \cdot F(6) = A_6 \langle r^6 \rangle \gamma_J F(6) \\
 \text{nichtkubisch:} \quad Wx_{nm} &= B_n^m F_{nm} = A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n F_{nm}
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Die Parameter x_{nm} sind dabei gerade das Maß des relativen Einflusses eines der Multipole mit der Ordnung nm , wohingegen W den Betrag der gesamten CF-Aufspaltung bestimmt. Die Konstanten $F(4)$ und $F(6)$ für kubische Symmetrie findet man in Tabelle 2.2 und die Konstanten F_{nm} nichtkubischer Symmetrien in Tabelle 2.3. Sie stellen Normierungsgrößen dar, die ein einheitliches Aufspaltungsvermögen der verschiedenen CF-Operatoren O_n^m bewirken. Welche Operatoren O_n^m und somit welche CFP B_n^m bei vorgegebener Punktsymmetrie des RE-Ions überhaupt auftreten, ist in Tabelle 2.5 beschrieben.

Tabelle 2.4 gibt an, wieviele Zustände mit welcher Entartung bei zugehörigem CF-Typ zu erwarten sind.

Es sind diese CFP W, x_{nm} , die durch Neutronenstreuexperimente bestimmt werden. Die Wahl der Vorzeichen gewisser x_{mn} ist hierbei unbestimmt und hängt von der Wahl des Koordinatensystems bzgl. der Kristallachsen ab (Fig. 2.2). Man erhält so ganz allgemein für einen Kristall mit p -zähliger Hauptachse zwei äquivalente Sätze von CFP

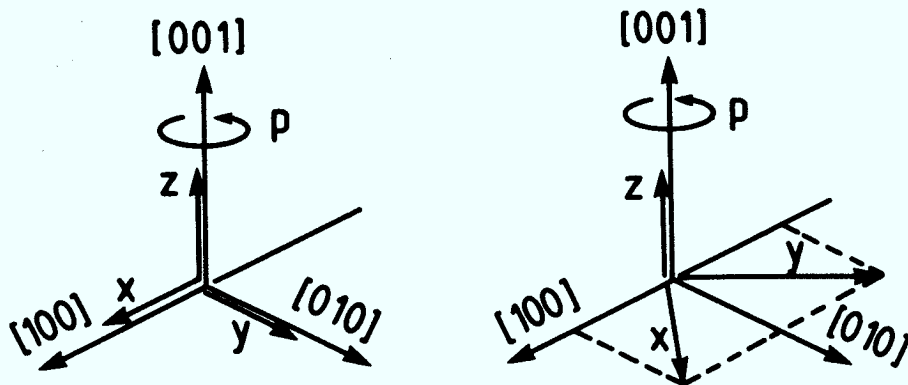


Fig. 2.2. Die zwei Koordinatensysteme für die beiden äquivalenten Sätze von CF-Parametern.

$$\{W, x_{no}, x_{np}, x_{n,2p}, x_{n,3p}, \dots |n \text{ gerade}\}$$

$$\{W, x_{no}, -x_{np}, x_{n,2p}, -x_{n,3p}, \dots |n \text{ gerade}\}$$

Der Einfluß des CF bewirkt, wie bereits beschrieben, eine Aufspaltung der $2J+1$ -fach entarteten Hundschen Zustände $|JM\rangle$, $M = -J, \dots, J$. Die Aufspaltung ist das Ergebnis der Anpassung der $4f$ -Schale an das äußere CF. Sie erreicht dies durch Superposition und Phasenschiebung der Ausgangszustände $|JM\rangle$ zu neuen sogenannten CF-Zuständen $|\Gamma_i\rangle$

$$|\Gamma_i\rangle = \sum_{M=-J}^J \gamma_{iM} |JM\rangle \quad i = 1, \dots, 2J+1$$

die energetisch oberhalb und unterhalb der freien Ionen-Zustände $|JM\rangle$ liegen.

Ausgehend von den experimentell bestimmten CFP W, x_{nm} lassen sich solche CF-Zustände $|\Gamma_i\rangle$ durch Diagonalisierung von Gl. (2.1) mit Gl. (2.2) berechnen. Die Ermittlung der mit den CF wechselwirkenden Ladungsverteilungen $\rho(\Gamma_i)$ aus den $|\Gamma_i\rangle$ ist, obwohl aus Anschauungsgründen oft interessant, nicht ganz einfach. Der Anhang zeigt die Ladungsverteilungen einiger ausgewählter CF-Zustände im Vergleich zu den Hundschen Zuständen.

2.3 Abriß der magnetischen Neutronenstreutheorie

Es ist das erklärte Ziel dieses Abschnittes, eine anwendungsfreundliche Beschreibung der in dieser Arbeit auftretenden Neutronenstreupektren zu geben. Die Einführung anschaulicher Größen und die Erweiterung bzw. Verallgemeinerung bisheriger Formalismen soll dabei den experimentellen Erfordernissen Rechnung tragen. Die im experimentellen Teil dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse werden daher mit Hilfe dieser Größen beschrieben werden. Es wird außerdem gezeigt, wie sich Neutronenstreuintensitäten modellunabhängig und direkt in statische Suszeptibilitäten umrechnen lassen können.

Die im folgenden benutzte theoret. Beschreibung basiert auf den Abhandlungen /2.12, 2.13, 2.14, 2.15/.

ACHTUNG! In /2.12/ muß $A(\underline{k}, \underline{k}')$ durch den Wert $1/2 A(\underline{k}, \underline{k}')$ ersetzt werden, was der fehlenden statistischen Mittelung über den unpolarisierten Eingangsstrahl entspricht (siehe z.B. /2.15/, S. 215).

Dem Neutron bieten sich im allgemeinen zwei Möglichkeiten, mit der Materie wechselzuwirken. Zum einen durch die Kontaktwechselwirkung mit den Atomkernen ($\rightarrow$ unmagnetische Bragg-Streuung, Phononen) und zum anderen durch die Wechselwirkung seines magnetischen Moments mit lokalen Magnetfeldern im Target ($\rightarrow$ magnetische Bragg-Streuung, inelastische magnetische Streuung). Da wir nur an der Struktur der stark lokalisierten 4f-Schale interessiert sind, beschränken wir uns im folgenden auf die magnetische Wechselwirkung des Neutrons mit ihrem im allgemeinen nichtverschwindenden magnetischen Moment. Zunächst soll aber ein allgemeiner Ausdruck für die Intensität magnetisch gestreuter Neutronen an einer im Target vorliegenden Magnetisierungsverteilung abgeleitet werden.

Für die Streuung eines Neutrons sei zunächst ganz allgemein definiert

$$\left. \begin{array}{l} |\underline{k}_0, \underline{\sigma}_0\rangle \text{ Eingangszustand} \\ |\underline{k}_1, \underline{\sigma}_1\rangle \text{ Ausgangszustand} \end{array} \right\} \text{ des Neutrons mit Impuls } \underline{k} \text{ und Spin } \underline{\sigma}$$

$$\underline{Q} = \underline{k}_0 - \underline{k}_1 \quad \text{Impulsübertrag des Neutrons auf das Target}$$

$$\hbar\omega = E_0 - E_1 = \frac{\hbar^2}{2m_n} (k_0^2 - k_1^2) \quad \text{Energieübertrag des Neutrons auf das Target}$$

Das Wechselwirkungspotential V_{mag} zwischen Neutron und der magnetisch streuenden Probe lautet

$$V_{\text{mag}} = - \gamma \mu_N \underline{\sigma} \cdot \underline{B} \quad (2.3)$$

mit γ dem magnetischen Moment des Neutrons in Einheiten des Kernmagnetons und

$$\underline{B}(\underline{r}, t) = \underline{H}(\underline{r}, t) + 4\pi \underline{M}_{\underline{r}}(t)$$

mit $\underline{M}_{\underline{r}}(t)$ der räumlich und zeitlich variierenden Magnetisierungsdichte der Probe, die im allgemeinen durch Spin- und Bahnmomente ungepaarter Elektronen hervorgerufen wird. Ein einzelnes Neutron streut also gleichzeitig mit

allen magnetischen Momenten einer Probe, die möglicherweise räumlich oder zeitlich miteinander wechselwirken, d.h. miteinander korreliert sind.

Gemäß der Bornschen Näherung erhält man mit Gl. (2.3) den Streuwirkungsquerschnitt (= Streuintensität pro Raumwinkel und Energieintervall) durch räumliche und zeitliche Fouriertransformation $FT_{\underline{r},t}$ der Streumatrixelemente

$$\frac{k_1}{k_0} |\langle \underline{k}_0 \sigma_0, A_0 | V_{\text{mag}} | A_1, \underline{k}_1 \sigma_1 \rangle|^2, \text{ wobei } A \text{ den Zustand des Ensembles aller}$$

streuenden Momente vor (A_0) bzw. nach (A_1) dem Streuvorgang darstellt.

Wegen

$$\text{div } \underline{B} = 0 \quad \text{und} \quad \text{rot } \underline{H} = 0$$

läßt sich aus der räumlichen Fouriertransformation ein effektives Streupotential $V_{\text{mag}}^{\text{eff}}$ ableiten

$$V_{\text{mag}}^{\text{eff}}(\underline{Q}, t) = - \gamma \mu_N 4\pi \sigma F(\underline{Q}) \underline{M}^{\perp}(\underline{Q}, t) \quad (2.4)$$

in dem nur noch der Anteil von $\underline{M} \perp \underline{Q}$ hingeht.

Außerdem wirkt sich in Gl. (2.4) die lokale Magnetisierungsdichteverteilung eines Streuers durch den Formfaktor $F(\underline{Q})$ aus.

Im Hinblick auf die in der Literatur übliche Schreibweise drücken wir $\underline{M}$ durch den zugehörigen Drehimpuls $\underline{S}$ (historisch Spin) aus

$$\underline{M} = \mu_B \underline{S} \quad (2.5)$$

Für den Fall einer stabilen 4f-Schale gilt also $\underline{S} \rightarrow g_J \underline{J}$.

Mit Gl. (2.4) und Gl. (2.5) erhält man aus der Bornschen Näherung für einen unpolarisierten Neutronenstrahl den doppelt differentiellen Streuwirkungsquerschnitt pro Streuatom

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\hbar\omega} &= \frac{k_1}{k_0} A^2 F^2(Q) \text{FT}_{\underline{r},t} \sum_{\alpha,\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta) \langle S_{\underline{0}}^\alpha(0) S_{\underline{r}}^\alpha(t) \rangle \\
&= \frac{k_1}{k_0} A^2 F^2(Q) \sum_{\alpha,\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta) S^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega)
\end{aligned} \tag{2.6}$$

mit

$$\begin{aligned}
\underline{S} &= (S^x, S^y, S^z) \\
\underline{Q} &= (Q_x, Q_y, Q_z) \\
\hat{Q} &= Q_\alpha / Q \quad \alpha = x, y, z \\
\hbar\omega &= \Delta E = E_0 - E_1 \\
A^2 &= \left(\frac{\gamma e^2}{2m_e c^2} \right)^2 = 0.072650 \text{ barn}
\end{aligned}$$

In Gl. (2.6) wurde Gebrauch gemacht von der Identität

$$\underline{S} \cdot \underline{S} = \sum_{\alpha,\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta) S^\alpha S^\beta$$

Die spitzen Klammern symbolisieren die thermische Mittelung über das kanonische Streuensembel. Das in Gl. (2.6) definierte Fluktuationsspektrum $S^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega)$ ist gerade die Fouriertransformierte der durch die Mittelung erhaltenen Spin-Spin-Korrelationsfunktion, also

$$S^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega) = \text{FT}_{\underline{r},t} \langle S_{\underline{0}}^\alpha(0) S_{\underline{r}}^\beta(t) \rangle$$

Diese Gleichung sagt in Verbindung mit Gl. (2.6) aus, daß nur räumlich korrelierte Spinverteilungen $S_{\underline{r}}^\alpha$ einen energieerhaltenden Impulsübertrag (z.B. Braggstreuung) auf das Neutron bewirken, wohingegen zeitliche Spin-korrelationen $S(t)$ zu einem Energieübertrag führen.

Durch Gl. (2.6) wird die Stärke der Streuung in einem vorgegebenen Raumwinkel Ω bei Energieübertrag $\hbar\omega$ ausgedrückt. Weitere Information über den Streuprozess erhält man aus Spinflip bzw. Nichtspinflip eines polarisierten Neutronenstrahls. Definiert man mit

$$\underline{P} = \langle \underline{\sigma} \rangle$$

die statistische Mittelung über alle vorhandenen Spinrichtungen, so gilt für die Eingangs ($\underline{P}_0$)- und die Ausgangs ($\underline{P}_1$)-polarisation

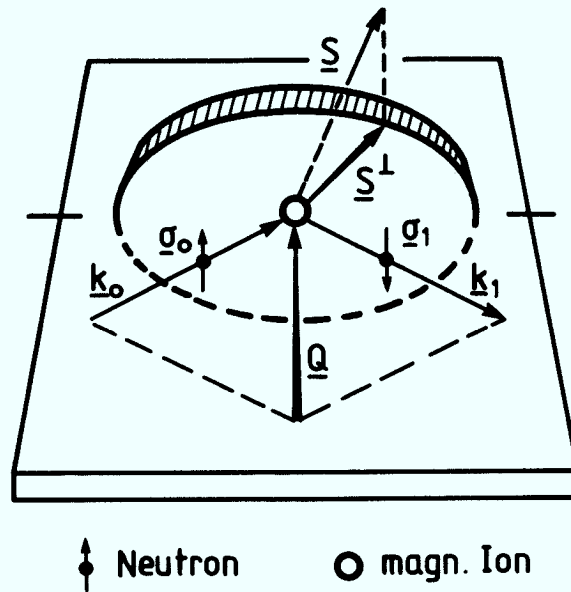


Fig. 2.3. Relevante Impulszustände und Impulsübertrag $\underline{Q}$ bei der magnetischen Streuung eines Neutrons an einem Ion mit Gesamtdrehimpuls $\underline{S}$.

$$\underline{P}_1 = \underline{P}_0^\perp - \underline{P}_0 = -\underline{Q}(\underline{Q}\underline{P}_0) \quad (2.7)$$

Das heißt, für $\underline{\sigma}_0 \parallel \underline{Q}$ treten nur Spinflip-Prozesse auf und für $\underline{\sigma}_0 \perp \underline{Q}$ gleichermaßen Spinflip- und Nichtspinflip-Prozesse. Figur 2.3 faßt die Aussagen der Gl. (2.6) und der Gl. (2.7) anschaulich zusammen.

Für die weiteren Überlegungen ist es sinnvoll, zwischen reiner Braggstreuung und aller übrigen Streuung zu unterscheiden.

$$S^{\alpha\beta}(\underline{Q}, \hbar\omega) = S_{\text{Bragg}}^{\alpha\beta}(\underline{Q}, \hbar\omega) + S_{\text{inc}}^{\alpha\beta}(\underline{Q}, \hbar\omega)$$

Dabei beinhaltet $S_{\text{inc}}^{\alpha\beta}$ sowohl die diffuse elastische Streuung als auch die QE- und IN-Streuung. Da in dieser Arbeit nur das zeitliche Verhalten (Va-

lenzfluktuationen) von RE-Ionen von Interesse sein wird, konzentrieren sich die weiteren Aussagen auf die Größe $S_{\text{inc}}^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega)$.

Das Fluktuations-Dissipations-Theorem verknüpft dieses Fluktuationsspektrum $S_{\text{inc}}^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega)$ mit dem Relaxationsspektrum $R^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega)$, das über die Fourier-transformierte mit der zeitlichen Responsefunktion des Systems verbunden ist.

$$S_{\text{inc}}^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega) = \frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} R^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega) \quad (2.8)$$

Figur 2.4 zeigt den typischen Verlauf der zeitlichen Relaxationsfunktion $R^{\alpha\beta}(Q, t)$ nach einer Störung zur Zeit $t = 0$. Es liegt nahe $R^{\alpha\beta}(Q, t)$ und somit auch $R^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega)$ in eine Relaxationsamplitude $\chi^{\alpha\beta}(Q)/\mu_B^2$ (die Bedeutung wird in Gl. (2.15) geklärt) und eine Relaxationsform $F^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega)$ mit

$$\int_{-\infty}^{\infty} F^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega) d\hbar\omega = 1 \quad (2.9)$$

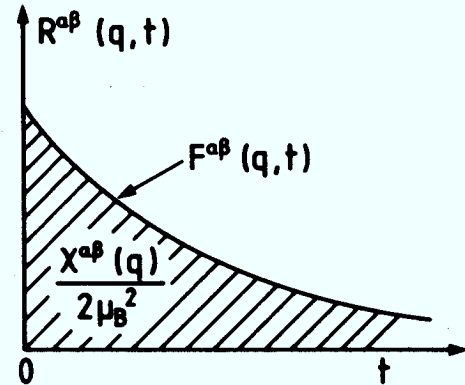
zu separieren.

$$R^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega) = \frac{\chi^{\alpha\beta}(Q)}{2\mu_B^2} F^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega) \quad (2.10)$$

Berücksichtigt man noch die unterschiedlichen Relaxationen zwischen den verschiedenen Energieeigenzuständen $|i\rangle$ und $|j\rangle$ des durch äußere Anregungen gestörten Systems, die wir durch Einschränkung der Allgemeinheit als wohldefiniert annehmen wollen, so erhält man mit Gl. (2.8)

$$S_{\text{inc}}^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega) = \frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \frac{1}{\mu_B^2} \sum_{i,j} \chi_{ij}^{\alpha\beta}(Q) F_{ij}^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega) \quad (2.11)$$

Im Falle rein paramagnetischer Streuung (auf diesen Fall konzentrieren sich die später vorgestellten Neutronenstreuungen) sind alle Spinrichtungen S^x, S^y, S^z gleichberechtigt und nur mit sich selbst korreliert. Die Summe in Gl. (2.6) reduziert sich daher auf den Wert $2S^{zz}$, und man erhält



Figur 2.4

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\hbar\omega} = \frac{k_1}{k_0} A^2 F^2(Q) \frac{2\hbar\omega}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \frac{1}{\mu_B^2} \sum_{i,j} \chi_{ij}^{zz}(Q) F_{ij}^{zz}(Q, \hbar\omega) \quad (2.12)$$

Als erstes einfaches Anwendungsbeispiel soll die diffuse elastische Spinstreuung berechnet werden. Es gilt dann

$$F_{ij}^{zz}(Q, \hbar\omega) = \delta(\hbar\omega)$$

Es folgt für den einfach differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\hbar\omega} d(\hbar\omega) = \frac{k_1}{k_0} A^2 F^2(Q) \frac{2kT}{\mu_B^2} \sum_{i,j} \chi_{ij}^{zz}(Q)$$

Wie später in Gl. (2.15) gezeigt werden wird, gilt im Fall nicht korrelierter Spins

$$\sum_{i,j} \chi_{ij}^{zz}(Q) = \chi_{ST} = \frac{\mu_B^2 S(S+1)}{3kT}$$

also

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_1}{k_0} A^2 F^2(Q) \cdot \frac{2}{3} S(S+1)$$

Dies ist die bekannte Formel von Halpern & Johnson /2.16/ für die diffuse paramagnetische Spinstreuung.

Gleichung (2.11) bzw. Gl. (2.12) stellen die Gleichungen dar, mit deren Hilfe später die gemessenen Neutronenstreuenspektren interpretiert werden. Als Intensitätsparameter wird aber nicht χ_{ij}^{zz} benutzt werden, sondern man definiert sich einen daraus abgeleiteten "Streuquerschnitt" σ_{ij}

$$\sigma_{ij}(Q) : = 4\pi A^2 \frac{1}{\mu_B^2} \frac{\Delta E_{ji}}{1-e^{-\beta\Delta E_{ji}}} 2 \chi_{ij}^{zz}(Q) \quad (2.13)$$

wobei $\Delta E_{ji} = E_j - E_i$ der Energieabstand zwischen den beiden Energiezuständen E_i und E_j darstellt, zwischen denen der Spin relaxiert. Durch diese Definition erhält σ_{ij} im Fall des freien RE-Ions (siehe Gl. (2.19)) eine besonders nützliche und anschauliche Bedeutung.

2.4 Statische und dynamische Suszeptibilitäten

Eine oft benutzte Größe zur Beschreibung zeitabhängiger Vorgänge ist die dynamische Suszeptibilität $\chi_{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega)$. Sie ist mit den bisher eingeführten Größen durch folgende Gleichungen verknüpft,

$$S_{\text{inc}}^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \frac{1}{\mu_B^2} \chi_{\alpha\beta}''(Q, \hbar\omega) \quad (2.14)$$

$$\chi_{\alpha\beta}''(Q, \hbar\omega) = \text{Im}(\chi_{\alpha\beta}) = \pi\hbar\omega \sum_{i,j} \chi_{ij}^{\alpha\beta}(Q) F_{ij}^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega)$$

Mit ihrer Hilfe und unter Einbeziehung der Kramers-Kronig-Relation läßt sich die statische Suszeptibilität χ_{ST} sehr leicht berechnen

$$\begin{aligned} \chi_{\text{ST}} &= \text{Re}(\chi_{\alpha\beta}(Q = 0, \hbar\omega = 0)) = \frac{1}{\pi} \oint \frac{\chi''(0, \hbar\omega')}{\hbar\omega'} d\hbar\omega' \\ &= \sum_{i,j} \chi_{ij}^{\alpha\beta}(0) \oint F_{ij}^{\alpha\beta}(Q, \hbar\omega') d\hbar\omega' \end{aligned}$$

also wegen Gl. (2.9)

$$\boxed{\chi_{\text{ST}} = \sum_{i,j} \chi_{ij}^{\alpha\beta}(0)} \quad (2.15)$$

Drückt man das Ergebnis im paramagnetischen Fall durch die gemessenen Streuquerschnitte aus Gl. (2.13) aus, dann erhält man

$$\boxed{\chi_{\text{ST}} = \chi_0 \sum_{i,j} \frac{e^{-\beta\Delta E_{ji}}}{\Delta E_{ji}} \sigma_{ij}(0)} \quad (2.16)$$

bzw.

$$\chi_{\text{ST}} = \chi_0 \left[\frac{1}{kT} \sum_i \sigma_{ii}(0) + 2 \sum_{E_j > E_i} \frac{e^{-\beta\Delta E_{ji}}}{\Delta E_{ji}} \sigma_{ij}(0) \right]$$

$$\chi_0 = \frac{N_A}{8\pi} \left(\frac{2m_e c^2}{\gamma e^2} \right)^2 \mu_B^2 = 0.017705 \frac{\text{emu} \cdot \text{meV}}{\text{mol} \cdot \text{barn}}$$

$$\Delta E_{ji} = E_j - E_i$$

Die von der Neutronenstreuung gemessenen Größen $\sigma_{ij}(0)$ lassen sich direkt ohne weitere Annahmen oder Modelle gemäß Gl. (2.16) in statische Suszeptibilitäten umrechnen!

Man beachte: Die inelastische Neutronenstreuung kann natürlich Anregungen prinzipiell nur bei endlichen Q bestimmen. Um die Gl. (2.16) nutzen zu können, muß man die Annahme

$$\sigma_{ij}(0) = \sigma_{ij}(Q)$$

$$\text{bzw. } \chi_{ij}^{zz}(0) = \chi_{ij}^{zz}(Q)$$

machen. Das heißt, man vernachlässigt Q -abhängige Wechselwirkungen zwischen den streuenden magnetischen Momenten.

2.5 Standard-Modelle

2.5.1 Single-Ion-Fall

Im Fall kleiner Linienbreiten Γ_{ii} ($\Gamma_{ii} \ll \Delta E_{ji}$), also falls die Wechselwirkung eines RE-Ions mit der Umgebung vernachlässigbar klein ist (Single-Ion-Fall), läßt sich die Responsestärke $\chi_{ij}^{zz}(0)$ des Systems schreiben als /2.17/

$$\chi_{ij}^{zz}(0) = \frac{e^{-\beta E_j} - e^{-\beta E_i}}{E_j - E_i} | \langle i | M_z | j \rangle |^2 / Z$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad \text{Zustandssumme}$$

oder nach einigen Umformungen und unter Berücksichtigung von Gl. (2.5)

$$\begin{aligned} \chi_{ij}^{zz}(0) &= g_J^2 \mu_B^2 \frac{\rho_i}{kT} \frac{|\langle i | J_z | j \rangle|^2}{B(\beta \Delta E_{ji})} \\ &= \frac{1}{2} g_J^2 \mu_B^2 \frac{\rho_i}{kT} \frac{|\langle i | J_\perp | j \rangle|^2}{B(\beta \Delta E_{ji})} \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\rho_i = e^{-\beta E_i} / Z$$

$$B(x) = x / (1 - e^{-x})$$

$$\Delta E_{ji} = E_j - E_i$$

Daraus folgt mit Gl. (2.11) (vgl. /2.18/)

$$S_{\text{ION}}^{\text{ZZ}}(Q, \hbar\omega) = g_J^2 \sum_{i,j} \frac{B(\beta \hbar\omega)}{B(\beta \Delta E_{ji})} |\langle i | J_{\perp} | j \rangle|^2 F_{ij}^{\text{ZZ}}(Q, \hbar\omega) \quad (2.18)$$

und für verschwindende Linienbreiten die Formel von Birgenau /2.19/

$$S_{\text{ION}}^{\text{ZZ}}(Q, \hbar\omega) = g_J^2 \sum_{i,j} \rho_i |\langle i | J_{\perp} | j \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - \Delta E_{ji})$$

Entsprechend folgt für die gemessenen Streuquerschnitte σ_{ij} aus Gl. (2.13)

$$\sigma_{ij}(0) = \sigma_o g_J^2 \rho_i(T) |\langle i | J_{\perp} | j \rangle|^2 \quad (2.19)$$

$$\sigma_o = 4\pi A^2 = 0.91295 \text{ barn}$$

Das heißt, die Streuquerschnitte messen im Falle des freien Ions das magnetische Moment eines Zustandes (σ_{ii}) bzw. eines Überganges (σ_{ij}).

Für $T \rightarrow \infty$ erhält man aus Gl. (2.19) für den gesamten Streuquerschnitt

σ_{tot}

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{tot}} &= \sum_{i,j} \sigma_{ij} = \sigma_o g_J^2 \frac{1}{2J+1} \sum_{i,j} |\langle i | J_{\perp} | j \rangle|^2 \\ &= \frac{2}{3} \sigma_o g_J^2 J(J+1) \end{aligned}$$

also

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{2}{3} \sigma_o p_{\text{eff}}^2 = 0.60863 \cdot p_{\text{eff}}^2 \text{ barn}$$

Der auf diese Weise meßbare Gesamtwirkungsquerschnitt ist für alle RE-Ionen in Tabelle 2.1 festgehalten.

Für die stat. Suszeptibilität χ_{ION} (Van-Vleck-Suszeptibilität) erhält man durch Einsetzen von Gl. (2.17) in Gl. (2.15)

$$\chi_{\text{ION}} = \frac{g_J^2 \mu_B^2}{kT} \sum_{i,j} \rho_i \frac{|\langle i | J_z | j \rangle|^2}{B(\beta \Delta E_{ji})} \quad (2.20)$$

aus der man durch einige weitere Umformungen die etwas bekanntere (dafür aber etwas schwerfälligere) Schreibweise erhält.

$$\chi_{\text{ION}} = g_J^2 \mu_B^2 \sum_i \rho_i \left[\frac{|\langle i | J_z | i \rangle|^2}{kT} - 2 \sum_j \frac{|\langle i | J_z | j \rangle|^2}{E_i - E_j} \right]$$

2.5.2 Mean-field-Modell wechselwirkender Ionen

In diesem Fall folgt für die Responsestärke des Systems (vgl. auch /2.12/, S. 721)

$$\chi_{ij}^{zz}(Q) = \frac{g_J^2 \mu_B^2}{k(T-\theta(Q))} \rho_i \frac{|\langle i | J_z | j \rangle|^2}{B(\beta \Delta E_{ji})}$$

Analog zum Single-Ion-Modell folgt

$$S_{\text{MF}}^{zz}(Q, \hbar\omega) = \frac{T}{T-\theta(Q)} \sum_{i,j} \rho_i |\langle i | J_z | j \rangle|^2 F_{ij}^{zz}(Q, \hbar\omega) \quad (2.21)$$

woraus man die Beziehung der Streufunktion im Single-Ion-Fall Gl. (2.18) und dem Mean-field-Modell erhält

$$S_{\text{MF}}^{zz}(Q, \hbar\omega) = \frac{T}{T-\theta(Q)} S_{\text{ION}}^{zz}(Q, \hbar\omega) \quad (2.22)$$

bzw. für die gemessenen Streuintensitäten

$$\sigma_{ij}(Q) = \sigma_o g_J^2 \frac{T}{T-\theta(Q)} |\langle i | J_{\perp} | j \rangle|^2$$

und für die stat. Suszeptibilität folgt

$$\chi_{MF} = \frac{g_J^2 \mu_B^2}{k(T-\theta)} \sum_{i,j} \rho_i \frac{|\langle i | J_z | j \rangle|^2}{B(\beta \Delta E_{ji})}$$

also

$$\chi_{MF} = \frac{T}{T-\theta} \chi_{ION}$$

Diese stat. Suszeptibilität ist, solange $\Gamma_{ij} \ll kT$, unabhängig von den Linienbreiten Γ_{ij} der Responsefunktion, für die bei quasielastischer Streuung das Korringagesetz gilt /2.17/

$$\Gamma_{ii} \sim \theta \cdot kT \quad (2.23)$$

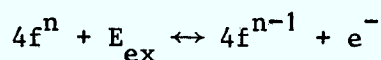
2.6 Valenzfluktuationsmodell

Dieses Kapitel soll einen Überblick geben über das Valenzfluktuationsmodell und dessen vielfältigen Lösungsmöglichkeiten (der Einfachheit halber auch Modelle genannt), mit denen versucht wird, die Zwischenvalenz in 4f-Verbindungen zu beschreiben. Die Zahl der Modelle ist groß, und die ihrer oft pathologischen Grenzfälle ist noch größer. Dies ist Ausdruck der Tatsache, daß bis heute keine geschlossene Lösung für den Zwischenvalenzeffekt existiert. Dieses Kapitel muß sich daher auf die wenigen Fälle konzentrieren, die bisher zu Teilerfolgen – was die praktische Anwendbarkeit und Übereinstimmung mit dem Experiment betrifft – geführt haben. Selbst alle diese Fälle können wegen ihrer oft komplexen theoretischen Darstellung hier nicht beschrieben werden. Es wird vielmehr versucht werden, nur ihre theoretischen Ansatz anschaulich zu beschreiben und die wichtigsten Ergebnisse hinsichtlich der magnetischen Linienbreiten und der dynamischen Suszeptibilität stichwortartig zusammenzufassen. Der an einer ausführlichen Darstellung interessierte Leser möge sich an die zahlreichen Zitate halten, die diesen Text begleiten.

Bevor aber eine Übersicht über die verschiedenen Modelle gegeben wird, sollen zunächst die wesentlichen Begriffe und ihre physikalischen Hintergründe in den beiden bekanntesten Bildern veranschaulicht werden.

"Band-Bild" (Fig. 2.5)

Die waagerechte Linie in Fig. 2.5 bezeichnet die Fermi-Energie E_F , die gefüllten (offenen) Kreise, relativ dazu, die Lage der verschiedenen 4f-Konfigurationen, für den Fall, daß sie besetzt (unbesetzt) sind. Der durch die Coulomb-Abstoßung bewirkte Abstand zwischen benachbarten Konfigurationen beträgt üblicherweise etwa 7 eV. Die schraffierten Teile bezeichnen die besetzten Leitungselektronenzustände bei der entsprechenden Temperatur. Der Abstand der ersten unterhalb von E_F gelegenen 4f-Konfiguration zu E_F sei die Anregungsenergie E_{ex} . (E_{ex} ist also positiv, falls die letzte besetzte 4f-Konfiguration unterhalb E_F liegt.) Es ist die Energie, die es kostet, ein Elektron aus der 4f-Schale an die Fermikante zu bringen. Die zugehörige Energiebilanz lautet



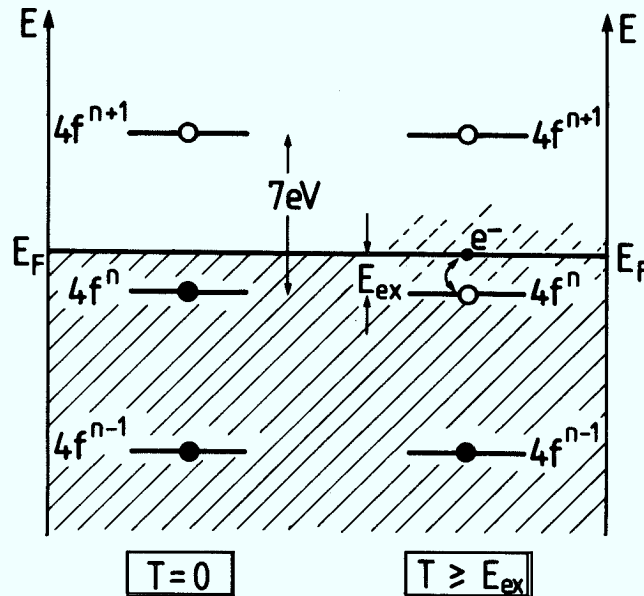


Fig. 2.5. 4f-Zwischenvalenz im "Band-Bild"

Liegt E_{ex} im Bereich einiger eV, dann findet eine solche hochenergetische Anregung im thermischen Gleichgewicht offensichtlich nicht statt: die 4f-Schale ist stabil. Ist aber E_{ex} genügend klein, das Übergangsmatrixelement V (Übergangswahrscheinlichkeit), die 4f-Zustandsbreite und/oder die Temperatur genügend groß, dann werden solche Übergänge spontan stattfinden; man sagt, die Leitungselektronen hybridisieren mit den 4f-Elektronen: die 4f-Schale ist instabil (Valenzfluktuation). Die Effekte, die gerade vor dem Einsatz solcher Fluktuation entstehen, also im Grenzbereich zwischen stabiler und instabiler 4f-Schale, heißen Kondoeffekte. Die Unterschiede zwischen den drei beschriebenen Fällen sind also eher quantitativer als qualitativer Natur. Trotzdem sind sie aus der Sicht der Rechentechnik sehr unterschiedlich.

"Ionisches Bild" (Fig. 2.6)

Die Situation, in der sich die instabile 4f-Schale befindet, läßt sich in der in Fig. 2.6 skizzierten Darstellungsweise beschreiben. Sie wird bevorzugt, wenn nur die Details der 4f-Konfigurationen, die bei tiefen Temperaturen eine entscheidende Rolle spielen, von Interesse sind. Sie spalten nämlich i.a. unter dem Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung, und die so erzeugten Hundschen Zustände wiederum unter dem Einfluß von Kristallfeldern, auf (siehe Fig. 2.6). Ihre Besetzungswahrscheinlichkeit und die daraus berechenbare nichtintegrale Valenz hängt ab von ihrer rela-

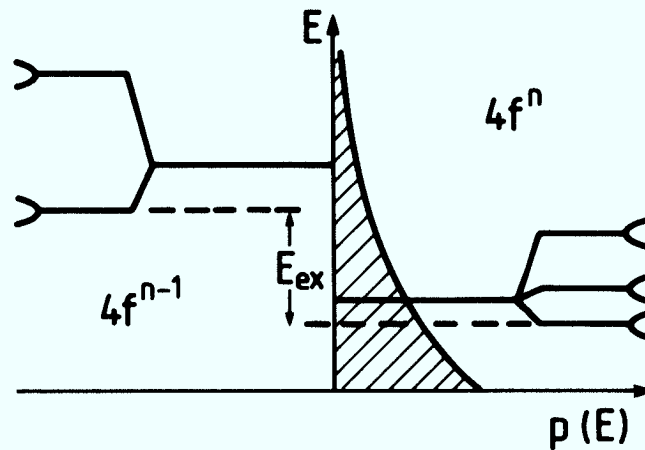


Fig. 2.6. 4f-Zwischenvalenz im "ionischen Bild"

tiven Lage, ihren Linienbreiten und vom Boltzmannfaktor $p(E)$ (schraffierte Fläche).

Obwohl es eine Vielzahl von Modellen gibt, die eine mathematische Lösung dieses Problems anstreben, beziehen sie sich alle auf ein gemeinsames Basis-Modell: das Valenzfluktuationsmodell (Anderson-Modell). Die einzelnen Modelle unterscheiden sich nur dadurch, welche Feinstrukturen der 4f-Konfigurationen sie berücksichtigen und welche Lösungsmethoden sie benutzen. Der zugrunde gelegte Hamiltonian ist also stets derselbe und hat die Form

$$H_{VF} = H_{4f} + H_{cond} + H_{hybr.}$$

mit

- | | | | |
|-------------|---|----------------------------|---|
| H_{4f} | = starke Coulomb-WW (7 eV) der 4f-Elektronen
(→ Berücksichtigung nur zweier 4f-Konfigurationen)
+ Austausch-WW zwischen 4f-Elektronen
+ <u>LS</u> -WW
+ Entartung des Grundzustandes
+ CF-Aufspaltungen | }

} | Anderson-Modell

erweiterte Modelle |
| H_{cond} | = die Bandenergien der untereinander nicht wechselwirkenden Leitungselektronen | | |
| $H_{hybr.}$ | = Hybridisierungsenergie $4f \leftrightarrow$ Leitungselektronen mit der Stärke
$\Delta = \pi V_O = \pi V^2 \rho_{cond}(E_F)$
(V = Hybridisierungsmatrixelement und ρ_{cond} die Zustandsdichte der Leitungselektronen bei E_F) | | |

In obigem Hamiltonian beschreibt H_{4f} das Bestreben der 4f-Schale zu einem stabilen Zustand hin. Der Term $H_{hybr.}$ wirkt dem entgegen, indem er versucht, die 4f- und Leitungselektronenzustände zu mischen. Er strebt daher einen instabilen Zustand an. Die verschiedenen beobachteten Formen der Zwischenvalenz bzw. Kondoeffekts basieren auf dem unterschiedlichen Wechselspiel dieser beiden Kräfte. Die Gültigkeitsbereiche der drei (historisch) unterschiedlichen Effekte lassen sich durch einen Vergleich der beiden Kräfte angeben als:

$\Delta \ll E_{\text{ex}} \rightarrow \infty$	stabile 4f-Schale
$\Delta < E_{\text{ex}}$	Kondo-Bereich
$\Delta \geq E_{\text{ex}} > -\infty$	Zwischenvalenzbereich

Die folgende Übersicht gibt, vielleicht aus sehr subjektiver Sicht, eine Kurzbeschreibung der aus dem Valenzfluktuationsmodell abgeleiteten und für die Anwendung wichtigsten Untermodelle ihrer eventuelle vorhandenen Zusammenhänge und ihrer Gültigkeitsbereiche. Sie erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

- 1 Hirst (1970) $\Delta < E_{\text{ex}}$
(erweitertes Anderson-Modell)
/2.20, 2.21/
- 2 Wohlleben (1975) $0 < T < \infty$
erweitertes Hirst-Modell
Berücksichtigung aller chemischen, elastischen, entropischen und
Mischkräfte auf die 4f-Schale /2.22, 2.23, 2.24, 2.25/
- 3 E. Müller-Hartmann, Y. Kuramoto (1980) $T \rightarrow \infty$
2. Ordnung Störungsrechnung bzgl. $H_{\text{hybr.}}$
/2.26, 2.27, 2.28/
- 4 Y. Kuramoto, H. Kojima (1984) $0 < T < \infty$
selbstkonsistente Störungsrechnung
bzgl. $H_{\text{hybr.}}$ /2.29, 2.30/
- 5 P. Schlottmann (1982) $0 < T < \infty$
erweiterter Mori-Formalismus
/2.31, 2.32, 2.33, 2.34/

- 6 G. Czycholl, H.J. Leder (1981) $0 < T < \infty$
 Legierungsnaherung
 /2.35, 2.36/

Die ersten beiden Konzepte basieren auf anschaulichen Prinzipien, während die Konzepte 3 bis 5 sehr formale Techniken benutzen, um im Grenzfall starker Verdünnung der RE-Ionen eine Lösung zu finden. Konzept 6 benutzt zwar ebenso eine formale Technik, ermöglicht es aber, wegen seiner besonderen Näherung, auch Aussagen, genauso wie die Konzepte 1 und 2, über konzentrierte Zwischenvalenzsysteme zu machen.

Die bzgl. magnetischer Linienbreite und dynamischer Suszeptibilität zusammengefaßten Ergebnisse im einzelnen:

1 Hirst:

Hirst selbst stellte nur ein neues Konzept zur Lösung eines verfeinerten Anderson-Modells vor. In Vorgriff auf Wohlleben ist vor allem die Veröffentlichung /2.20/ lesenswert.

- 2 Wohlleben: Erste Anwendungen dieses Konzeptes in /2.24/. Einen umfassenden Überblick geben die Veröffentlichungen von Wohlleben neueren Datums /2.22, 2.23/. Das weit über die Anfänge von Hirst hinausgehende Konzept ist vor kurzem durch quantenmechanische Rechnungen von Drzazga et al. /2.25/ bestätigt worden. Aus der genauen Analyse der elastischen, chemischen, entropischen und Mischkräfte werden ihr jeweiliger Einfluß auf die eingestellte Valenz und daraus viele statische Meßgrößen wie $\chi(T)$, $\rho(T)$ usw. berechnet. Daten der dynamischen Suszeptibilität liegen nicht vor. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Linienbreite kann erst aus den Hybridisierungsstärken Δ_i bzgl. jedes CF-Zustandes, berechnet aus der Messung stat. Suszeptibilitäten, angegeben werden (siehe Abschn. 3.2.3).

3 E. Müller-Hartmann, Y. Kuramoto

Aus Gründen der Störungsrechnung (Δ/T ist Entwicklungsparameter) sind die Ergebnisse auf den Temperaturbereich

$$T \gg W_0$$

beschränkt.

Die von E. Müller-Hartmann für die Beschreibung der Valenz neu eingeführte Größe δ hängt wie folgt mit der in Abschnitt 2.1 definierten Valenz v zusammen.

$$v = 4 - \delta \quad \text{Ce, Pr}$$

$$v = 3 - \delta \quad \text{Sm, Eu, Tm, Yb}$$

Die vorausgesagte magnetische Linienbreite $\Gamma_M \equiv \Gamma_{QE} [\text{HWHM}]$ ist für $T \gg W_0$ Q -unabhängig und, falls die Valenz konstant bleibt, temperaturunabhängig. Ihre Valenzabhängigkeit zeigt Fig. 2.7. Fluktuiert, wie in Pr oder Tm, die 4f-Schale zwischen zwei magnetischen Konfigurationen, dann ergeben sich zwei magnetische Linien mit sehr unterschiedlichen Linienbreiten Γ_M^+ , Γ_M^- und Intensitäten I_M^+ , I_M^- (Fig. 2.7 und Fig. 2.9). Die Gleichungen der genannten magnetischen Linienbreiten Γ_M und, für den Fall des Tm, der Intensitäten I_M lauten explizit:

$$\begin{aligned} \Gamma_M &= 2\pi W_0 \frac{6-6\delta}{6-5\delta} & \text{Ce} \\ \Gamma_M &= 2\pi W_0 \frac{22}{147} \frac{6\delta}{1+5\delta} & \text{Sm} \\ \Gamma_M &= 2\pi W_0 \frac{1}{7} \frac{8-8\delta}{8-7\delta} & \text{Eu} \\ \Gamma_M^{\pm} &= 2\pi W_0 \frac{169}{14(8+5\delta)} \left[1 \pm \left(1 - \frac{5770}{4563} \delta (1-\delta) \right) \right] & \text{Tm} \\ I_M^{\pm} &= \left[\frac{149201 \cdot \delta (1-\delta)}{7(2401-1537\delta)(8+5\delta)} - \Gamma_M^- \right] / \left[\Gamma_M^+ - \Gamma_M^- \right] & \text{Tm} \\ \Gamma_M &= 2\pi W_0 \frac{8\delta}{1+7\delta} & \text{Yb} \end{aligned} \tag{2.24}$$

In der statischen Suszeptibilität ergibt sich durch die Valenzfluktuation ein Curie-Weiß-Verhalten mit der Curie-Weiß-Konstanten T_f (genau das war bereits das Ergebnis des Konzepts von Wohllleben 1975). Im Fall von Ce, Sm, Eu und Yb sind Γ_M und T_f zueinander proportional. Die valenzabhängige Proportionalkonstante zeigt Fig. 2.8.

Die Hybridisierung erzeugt aber nicht nur magnetische Linienbreiten, sondern liefert auch einen temperaturabhängigen Beitrag zur Kristallfeldaufspaltung, gemäß

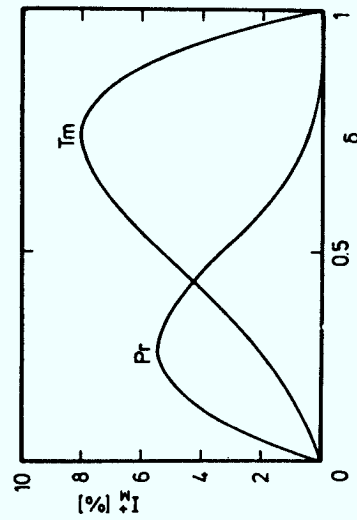
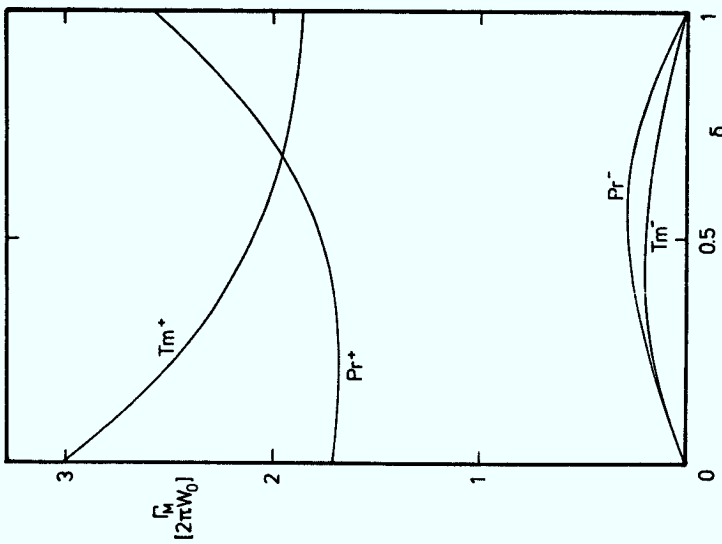


Fig. 2.7.

Magnetische Linienbreite Γ_M in Abhängigkeit der reduzierten Valenz δ für verschiedene RE-Ionen

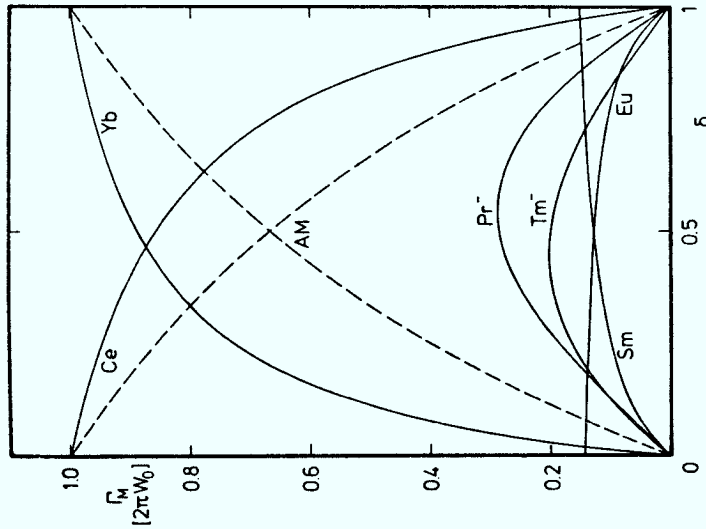


Fig. 2.8.

Die beiden magnetischen Linienbreiten $\Gamma_M^{\pm}$ und die relative magnetische Intensität $I_M^{\pm}$ als Funktion von δ für Pr und Tm .

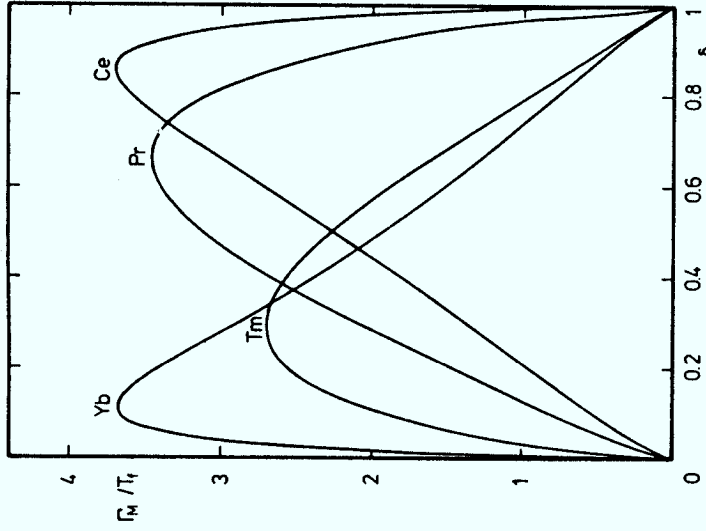


Fig. 2.9.

Das Verhältnis Γ_M/T_f (T_f Fluktuationstemperatur) als Funktion von δ für verschiedene RE-Ionen.

Für die Valenz v und δ gelten die Beziehungen

$$\begin{cases} v = 4 - \delta & Ce, Pr \\ v = 3 - \delta & Sm, Eu, Tm, Yb \end{cases}$$

$$\Delta_{CF}(T) \sim \ln(W_0/T) \quad T \gg W_0$$

wobei Δ_{CF} die mittlere Aufspaltung des Hundschen Grundzustandes durch die Hybridisierung ist.

4 Y. Kuramoto, H. Kojima

Die Rechnungen basieren auf einer selbstkonsistenten Störungsrechnung bzgl. $H_{\text{hybr.}}$. Der Anwendungsbereich der Ergebnisse erstreckt sich daher auf alle Temperaturen.

Für die magnetischen Linien ergibt sich:

Kondo-Fall ($\Delta < E_{\text{ex}}$)

Für $T > T_K$ gilt

- Die QE-Linie ist praktisch lorentzartig
- $\Gamma_M \sim \left(\frac{\Delta}{E_{\text{ex}}}\right)^2 \cdot T$ (Korringa-Verhalten)

Zwischenvalenzfall ($\Delta \geq E_{\text{ex}} > -\infty$)

- Die Linienform zeigt zunehmend Abweichungen von der Lorentzfunktion bei abnehmenden Temperaturen. Für $T \rightarrow 0$ geht die QE-Lorentzlinie in eine inelastische Linie über, die der Anregung $4f^{n-1} \rightarrow 4f^n$ entspricht.

- Die durch

$$\frac{1}{\Gamma_{\text{NMR}}} = \frac{1}{\chi_{\text{ST}}} \lim_{\hbar\omega \rightarrow 0} \frac{\chi''(\hbar\omega)}{\hbar\omega}$$

definierte magnetische Linienbreiten (vgl. Gl. (2.14) und Gl. (2.15)) - das ist die bei NMR gemessene Linienbreite und ist im Fall QE-Lorentzkurven identisch mit der Lorentzlinienbreite der Neutronenstreuungen - nimmt mit abnehmender Temperatur nur leicht zu, solange die Valenz konstant bleibt. Da für $T \rightarrow 0$ die QE-Linie zunehmend inelastischen Charakter zeigt, gilt

$$\Gamma_{\text{QE}} < \Gamma_{\text{NMR}} \quad \text{für } T \rightarrow 0$$

(vgl. z.B. YbCuAl-Linienbreiten!)

5 P. Schlottmann

Aufgrund des erweiterten Mori-Formalismus sind auch die Ergebnisse dieses Konzeptes gültig für alle Temperaturen. Sie sind mit denen von Y. Kuramoto identisch, was die Linienformen betrifft. Sowohl für Ce als auch für Tm findet er für $T \rightarrow 0$ eine inelastische Anre-

gung ($4f^{n-1} \rightarrow 4f^n$), die mit zunehmender Temperatur schnell in eine QE-Lorentzlinie übergeht.

Im Fall von Ce berechnet er allerdings leicht von der Temperatur abhängige, magnetisch Linienbreiten ($\pm 30\%$) und, im Fall von Tm und Nd, beobachtet er dasselbe Verhalten von Γ_M , wie es z.B. in TmSe gemessen wurde.

6 G. Czychołł + H.J. Leder

Die Konfigurationen $4f^{n-1}$ und $4f^n$ werden innerhalb des Anderson-Modells als Legierungspartner betrachtet. Die Ergebnisse für den zwischenvalenten Fall sind

- gleiches Verhalten der Linienformen wie Y. Kuramoto, H. Kojima im Bereich $0 < T < \infty$.
- Die QE-Linienbreiten sind nur sehr leicht von der Temperatur abhängig und zeigen bei $\Gamma_{QE} \approx kT$ ein flaches Minimum.
- Die QE-Linienbreiten sind nur schwach Q-abhängig.

Sie berechneten ebenfalls die Effekte, die sich aus einer möglichen Hybridisierungslücke in Sm oder Tm ergeben. In diesem Fall erhält man für $T \rightarrow 0$ eine inelastische Linie, die der Anregung über die Hybridisierungslücke entspricht. Für zunehmende Temperaturen glättet sich die Anregung schnell und geht in eine QE-Linie über.

Es sei an dieser Stelle auf die Arbeiten einer Gruppe argentinischer Theoretiker /2.37, 2.38, 2.39/ hingewiesen, die sich ausschließlich mit solchen $4f$ -Ionen beschäftigten, die zwischen zwei magnetischen Konfigurationen fluktuieren, also Pr und Tm. Sie erhalten, ähnlich wie P. Schlottmann, für $T \rightarrow 0$ eine inelastische $4f^{n-1} \rightarrow 4f^n$ Anregung, die für zunehmende Temperaturen in eine QE-Linie übergeht.

2.7 Fermiflüssigkeitstheorie

Die Vielfalt der Lösungskonzepte des Valenzfluktuationsmodells liegt begründet in der Schwierigkeit, für alle Temperaturen gleichermaßen gute Ergebnisse zu erhalten. Dennoch, entsprechend der Gültigkeit der Störungsrechnung für $T \rightarrow \infty$ (Theorie von E. Müller-Hartmann in Abschnitt 2.6), gibt es eine Möglichkeit, das Verhalten der $4f$ -Elektronen für

$T \rightarrow 0$ exakt zu beschreiben: das Fermiflüssigkeitsmodell. Genauso wie üblicherweise die Korrelationen der Leitungselektronen im Metall für $T < T_F$ durch eine Fermiflüssigkeit beschrieben werden können, läßt sich für tiefste Temperaturen ($T < T_K$ (Kondotemperatur)) auch für das korrelierte f-Band die Fermiflüssigkeitstheorie anwenden.

Die aus der Fermiflüssigkeitstheorie abgeleitete, wohl bekannteste Relation ist die Wilsonzahl R_W /2.40/

$$R_W = \pi^2 k_B^2 \frac{\chi(0)}{2 \mu_{\text{eff}} \gamma N_f^{-1}} \quad (2.25)$$

Sie verbindet den linearen spez. Wärmekoeffizienten γ mit dem Grenzwert der stat. Suszeptibilität für $T \rightarrow 0$. Der Wert μ_{eff} ist dabei das magnetische Moment des Grundzustandes der magnetischen f-Konfiguration und N_f dessen Entartung. Verhält sich die gemessene Verbindung tatsächlich wie eine Fermiflüssigkeit, dann sollte für R_W gelten: $R_W = 1$. Eine ähnliche Relation soll nun in diesem Modell für die QE-Linienbreite, wie sie in der Neutronenstreuung gemessen wird, abgeleitet werden.

Im Temperaturbereich $T \ll T_K$ gilt nach H. Shiba /2.41/ für die Suszeptibilität orbitaler magnetischer Momente

$$\lim_{\hbar\omega \rightarrow 0} \frac{\chi''(\hbar\omega)}{\hbar\omega} = \frac{\chi^2(0)}{C'}$$

$$\text{mit } C' = \frac{4}{3} \mu_{\text{eff}}^2 (2\ell+1)/2\pi$$

wobei μ_{eff} das magnetische Moment und $(2\ell+1)$ die Entartung des orbitalen Zustandes beschreibt.

Beim Übergang zu Gesamtdrehimpulsen

$$\underline{L} \rightarrow \underline{J}$$

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \underline{J}$$

erhält man

$$\lim_{\hbar\omega \rightarrow 0} \frac{\chi''(\hbar\omega)}{\hbar\omega} = \frac{3\pi}{2} \frac{\chi^2(0)}{(2J+1)\mu_{\text{eff}}^2} \quad (2.25)$$

Gleichung (2.25) sagt aus, daß weit unterhalb T_K die stat. Suszeptibilität temperaturunabhängig ist und ihr Grenzwert mit dem Grenzwert der dynamischen Suszeptibilität korreliert ist. Mit Gl. (2.14) erhält man unter der Annahme, daß alle $F_{ij}^{\alpha\beta}(\hbar\omega)$ dieselbe Lorentzform besitzen und dann weiter mit Gl. (2.15)

$$\frac{\chi''(\hbar\omega)}{\hbar\omega} = \frac{\chi(T) \Gamma_M}{\Gamma_M^2 + (\hbar\omega)^2}$$

also

$$\lim_{\hbar\omega \rightarrow 0} \frac{\chi''(\hbar\omega)}{\hbar\omega} = \frac{\chi(0)}{\Gamma_M(0)} \quad T \ll T_K \quad (2.26)$$

also mit Gl. (2.25)

$$\chi(0) = \frac{2}{3\pi} \frac{\mu_{\text{eff}}^2 N_f}{\Gamma_M(0)} \quad T \ll T_K \quad (2.27)$$

Γ_M ist die magnetische Linienbreite. Im allgemeinen ist die Kristallfeldaufspaltung größer als T_K , so daß für $T \ll T_K$ nur der CF-Grundzustand Γ_0 besetzt ist. Um für ihn μ_{eff}^2 zu berechnen, müssen wir auf die allgemeine Formel für μ_{eff}^2 im CF zurückgreifen (siehe Gl. (2.20)).

$$\begin{aligned} N_f \mu_{\text{eff}}^2 &= N_f \mu_B^2 g_J^2 J(J+1) \quad T \rightarrow \infty \\ N_f \mu_{\text{eff}}^2 &= N_f(T) \mu_B^2 g_J^2 \sum_{\Gamma_i, \Gamma_j} \rho_i \frac{|\langle \Gamma_i | \underline{J} | \Gamma_j \rangle|^2}{B(\beta \Delta E_{ji})} \quad 0 < T < \infty \\ N_f \mu_{\text{eff}}^2 &= N_{\Gamma_0} \mu_B^2 g_J^2 \frac{1}{N_{\Gamma_0}} \left[|\langle \Gamma_0 | \underline{J} | \Gamma_0 \rangle|^2 + \underbrace{kT \sum_{\Gamma_j} \frac{|\langle \Gamma_0 | \underline{J} | \Gamma_j \rangle|^2}{\Delta E_{ji}}}_{\text{van-Vleck-Beiträge}} \right] \quad T \rightarrow 0 \end{aligned}$$

Da Fermiflüssigkeitsverhalten nur für magnetische Grundzustände, also $|\langle \Gamma_0 | \underline{J} | \Gamma_0 \rangle|^2 \neq 0$, beobachtet werden kann, sind die durch angeregte CF-Niveaus induzierten Momente (van-Vleck-Beiträge) für $T \rightarrow 0$ vernachlässigbar und man erhält

$$N_f \mu_{\text{eff}}^2 = \mu_B^2 g_J^2 |\langle \Gamma_0 | \underline{J} | \Gamma_0 \rangle|^2$$

also

$$\boxed{\chi(0) = \frac{2}{3\pi} \frac{\mu_B^2 g_J^2 |\langle \Gamma_0 | \underline{J} | \Gamma_0 \rangle|^2}{\Gamma_M(0)}} \quad T \ll T_K \quad (2.28)$$

Gl. (2.28) ist eine exakte Relation ohne weitere Annahmen. Sie fordert eine nichtdivergierende stat. Suszeptibilität in Verbindung mit einer nichtverschwindenden magnetischen Linienbreite.

Sind die CF-Zustände bekannt, wie z.B. in CeCu_2Si_2 , dann läßt sich daraus das Produkt $\chi(0) \cdot \Gamma_M(0) = \text{const.}$ berechnen. Im Fall von CeAl_3 und CeCu_6 sind aber die CF-Zustände nicht bekannt, da es sich um hexagonale bzw. orthorhombische Strukturen handelt. Für solche Fälle sei im weiteren eine Abschätzung für $|\langle \Gamma_0 | \underline{J} | \Gamma_0 \rangle|^2$ angegeben.

Es sei $|i\rangle$ ein einzelner der $2J+1$ vielen CF-Zustände. Im allgemeinen bilden mehrere von ihnen ein CF-Niveau $|\Gamma\rangle$. Die Zustände $|i\rangle$ sind Linearkombinationen der Hundschen Zustände $|JM\rangle$

$$|i\rangle = \sum_{M_j = -J}^J a_{ij} |JM_j\rangle$$

Im Mittel sind die Beiträge jedes $|JM\rangle$ -Zustandes gleich wahrscheinlich. Daher gilt im Mittel für Kramers-Dubletts

$$|\langle i | \underline{J} | i \rangle|^2 = |\langle i | J_z | i \rangle|^2 = \frac{1}{2J+1} \sum_{M_j = -J}^J |M_j|^2$$

Die Summe ist für ganzzahlige als auch für halbzahlige M_i dieselbe und man erhält

$$|\langle i | \underline{J} | i \rangle|^2 = \frac{1}{3} J(J+1) \quad \text{alle } |i\rangle$$

Aus der Anwendung der Summenregel

$$\sum_j |\langle i | \underline{J} | j \rangle|^2 = J(J+1) \quad \text{alle } |i\rangle$$

die nichts weiter besagt, als daß alle Beträge zu einem Zustand $|i\rangle$ stets das volle magnetische Moment ergeben müssen, folgt, daß für inelastische Streuung im Mittel gelten muß

$$\sum_{j \neq i} |\langle i | \underline{J} | j \rangle|^2 = \frac{2}{3} J(J+1)$$

Für einen N-fach entarteten Zustand gibt es N-1 solcher inelastischen Streuprozesse zu einem Zustand $|i\rangle$, d.h. für den Hundschen Grundzustand insgesamt $2J$. Ist der CF-Grundzustand also N-fach entartet, so ist der Beitrag der inelastischen Streuprozesse zum magnetischen Moment des Grundzustandes für einen Zustand $|i\rangle$

$$\frac{2}{3} J(J+1) \cdot \frac{N-1}{2J}$$

Das gesamte magnetische Moment des CF-Grundzustandes Γ_o ist dann also

$$|\langle \Gamma_o | \underline{J} | \Gamma_o \rangle|^2 = \frac{N_{\Gamma_o}}{3} J(J+1) \left[1 + \frac{N_{\Gamma_o} - 1}{J} \right] \quad (2.29)$$

Beispiel: CeCu_2Si_2 (tetragonal) $J = 5/2$

Das CF ist in 3 Kramerdoubletts ($N_{\Gamma}=2$) aufgespalten, für die man gemäß Gl. (2.29) im Mittel erwartet

$$|\langle \Gamma | \underline{J} | \Gamma \rangle|^2 = 8.17 = \frac{7}{5} \cdot \frac{2}{3} J(J+1)$$

$$\text{und } |\langle \Gamma_{t6} | \underline{J} | \Gamma_{t6} \rangle|^2 = 7.53 \quad \text{Grundzustand}$$

$$|\langle \Gamma_{t7}^{(1)} | \underline{J} | \Gamma_{t7}^{(1)} \rangle|^2 = 9.51 \quad 1. \text{ angeregter Zustand}$$

$$|\langle \Gamma_{t7}^{(2)} | \underline{J} | \Gamma_{t7}^{(2)} \rangle|^2 = 4.38 \quad 2. \text{ angeregter Zustand}$$

sind die aus dem CF berechneten Werte. Das Beispiel zeigt, daß die Schwankung um das berechnete Mittel immerhin

$$\frac{\Delta \mu_{\text{eff}}^2}{\mu_{\text{eff}}^2} \approx 50 \% \quad (2.30)$$

betragen kann.

Aus den Gl. (2.28) und (2.29) erhält man insgesamt

$$\chi(0) = \frac{2}{9\pi} \frac{\mu_B^2 g_J^2 J(J+1) N_{\Gamma_o}}{\Gamma_M(0)} \left[1 + \frac{N_{\Gamma_o} - 1}{J} \right] \quad (2.31)$$

$$T \ll T_K \ll \Delta_{\text{CF}}$$

unter Vorbehalt von Gl. (2.30).

Um die realen Abweichungen - gemeint sind die, die sich selbst dann noch ergeben, wenn das angenommene mittlere Moment zutrifft - von dieser Relation erfassen zu können, definieren wir uns eine zur Wilson-Zahl R_W äquivalente Zahl R_S (der Index S trägt der Tatsache Rechnung, daß in Gl. (2.28) bzw. Gl. (2.31) Größen der dynamischen und statischen Suszeptibilität miteinander verknüpft werden).

$$R_S = \frac{2}{3\pi} \frac{\mu_B^2 g_J^2 |\langle \Gamma_o | \underline{J} | \Gamma_o \rangle|^2}{\chi(0) \Gamma_M(0)} \quad (2.32)$$

Verhält sich eine gemessene Verbindung für $T \ll T_K$ wie eine Fermi-Flüssigkeit, dann muß also gelten

$$R_S = 1$$

mit $\frac{\Delta R_S}{R_S} \approx 0.5$

bei Anwendung der Gl. (2.31).

Diese Ergebnisse werden in Abschnitt 3.6 für CeCu_6 überprüft werden.

3. MESSUNGEN OHNE DRUCK

3.1 Experimenteller Überblick

Mittels inelastischer Neutronenstreuung ist es prinzipiell möglich, die linke Seite der Basisgleichung (2.12), also den doppelt differentiellen Streuwirkungsquerschnitt - anschaulich beschreibt er die effektive Streufläche, die ein Neutron "sieht" - zu bestimmen. Die resultierende, gewonnene Größe ist die Neutronenstreurrate $C(\theta, \hbar\omega)$ (counts) abhängig vom Streuwinkel θ und dem Energieübertrag $\hbar\omega$. Ist die Q -Abhängigkeit der Rate von untergeordnetem Interesse, so erweist sich die Flugzeitmeßmethode als die effektivste.

Mit dieser Methode läßt sich die Abhängigkeit $C(\hbar\omega)$ relativ schnell und genau, $C(Q)$ aber nur indirekt messen. Die Bestimmung von $\hbar\omega = E_0 - E_1$, dem Energieübertrag des Neutrons auf die Probe, erfolgt nach dem Streuprozeß durch Messung der Flugzeit des Neutrons zwischen Probe und Detektor. Die Abhängigkeit $C(Q)$ erhält man dann durch Umrechnung von Streuwinkel θ und Energieübertrag $\hbar\omega$ auf Q

$$Q = k_0 \sqrt{2 - \frac{\hbar\omega}{E_0} - 2 \cdot \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_0}} \cos \theta} \quad (3.1)$$

Figur 3.1 zeigt den Aufbau des Flugzeitspektrometers IN6 in vertikalem Schnitt.

Die Neutronenflugzeit wird gemessen, indem die gechoppten Neutronen, die auf einen Detektor D im Raumwinkel Ω_D treffen, durch eine Elektronik in Flugzeitkanäle K einsortiert werden. Die Neutronenzählrate $C(t_K)$ ist dann die Anzahl der Neutronen, die im Zeitintervall $[t_K - \Delta t/2, t_K + \Delta t/2]$ auf den Detektor treffen. Das zugehörige Energieintervall sei $[E_K - \Delta E/2, E_K + \Delta E/2]$. Die Zählrate einer Probe mit N^{Pr} Streuatomen und ihr differentieller Wirkungsquerschnitt $d^2\sigma/d\Omega d\hbar\omega$ stehen nach diesen Definitionen in folgendem Zusammenhang:

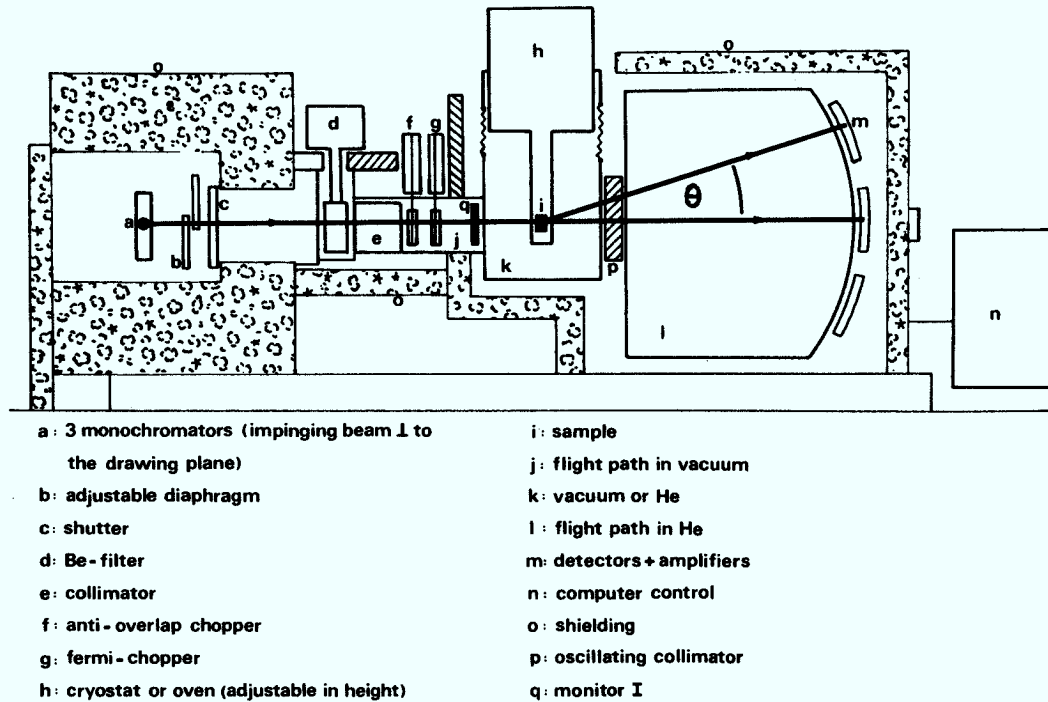


Fig. 3.1. Schematischer Aufbau des Flugzeitspektrometers IN6 (vertikaler Schnitt) mit Flugweg der Neutronen.

$$C^{\text{Pr}}(t_K) = 4\pi S \cdot T(D, t_K) \cdot W(D, t_K) \int_{\Omega_D} \int_{E_K - \Delta E/2 - E_0}^{E_K + \Delta E/2 - E_0} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\hbar\omega} d\Omega d\hbar\omega \quad (3.2)$$

mit

$$S = \frac{N^{\text{Pr}}}{N^{\text{V}} \cdot \sigma_{\text{inc}}^{\text{V}}} \sum_{\text{alle } K} C^{\text{V}}(t_K) = : \frac{N^{\text{Pr}} \cdot C^{\text{V}}}{N^{\text{V}} \cdot \sigma_{\text{inc}}^{\text{V}}} \quad \text{Eichfaktor}$$

$T(D, t_K)$ - Transmission der Probe in Richtung D

$W(D, t_K)$ - Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors D

Eine Zusammenfassung weiterer notwendiger Korrekturen an $C^{\text{Pr}}(t_K)$ geben /3.1, 3.2/.

Voraussetzung für eine solche indirekte Eichung in absolute Streueinheiten ist eine Eichmessung mit N^{V} streuenden Vanadiumatomen. Der hierfür bekannte totale inkohärente Wirkungsquerschnitt ist $\sigma_{\text{inc}}^{\text{V}} = 4.96$ barn.

Für das Verhältnis zwischen elastisch (E_0) und inelastisch (E) gestreuten Neutronen in Abhängigkeit der Flugzeiten t_0 bzw. t gilt

$$\frac{E}{E_0} = \left(\frac{t_0}{t}\right)^2$$

und für den Energieübertrag auf die Probe und die Kanalbreite ΔE

$$\begin{aligned} \frac{\hbar\omega}{E_0} &= 1 - \frac{E}{E_0} = 1 - \left(\frac{t_0}{t}\right)^2 \\ \frac{\Delta E}{E_0} &= 2 \frac{\Delta t}{t_0} \left(\frac{t_0}{t}\right)^3 \end{aligned} \quad \Delta t \ll t \quad (3.3)$$

Der Zusammenhang zwischen Flugzeit t und Energieübertrag $\hbar\omega$ bzw. Kanalbreite ΔE ist also stark nichtlinear. Daher haben die Kanäle für kleine Flugzeiten einen stark integrierenden Charakter (vgl. Gl. (3.2)). Dies führt einerseits zu starken Verzerrungen der beobachteten Relaxationslinienformen F_{ij} sowohl als Funktion von t (Gl. (3.3) als auch $\hbar\omega$ (Gl. (3.3) und Gl. (3.2)). Dies ist am Beispiel der Lorentzfunktion für ein Flugzeit-spektrum in Fig. 3.2 dargestellt.

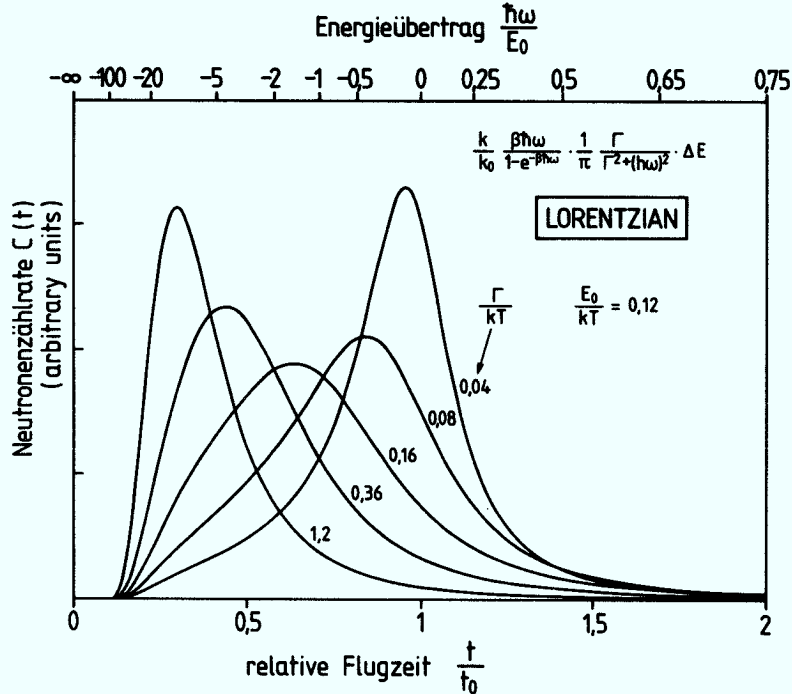


Fig. 3.2. Neutronenzählrate in Abhängigkeit der relativen Flugzeit ($t/t_0 = 1$: elastisch gestreute Neutronen) für eine lorentzförmige QE-Linie

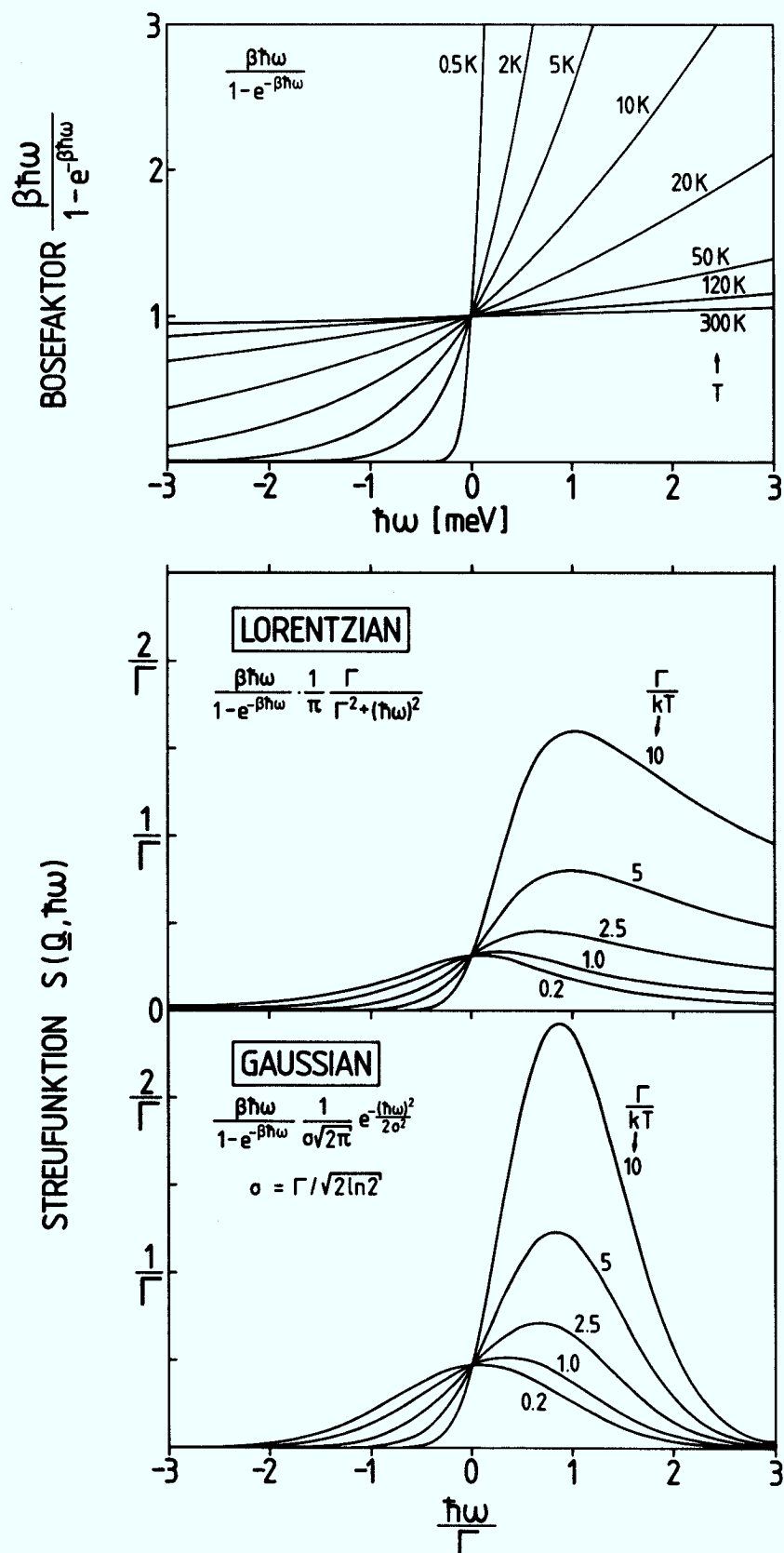


Fig. 3.3. Energiedarstellung der Streufunktion einer lorentzförmigen und einer gaußförmigen QE-Linie unter Einfluß des Bosefaktors bei verschiedenen Temperaturen.

Darüber hinaus werden die verschiedenen Bereiche der Relaxationslinienformen unterschiedlich gewichtet. Die Ursache liegt im Übergang von den Relaxationen F_{ij} zu den entsprechenden, meßbaren Dissipationen (vgl. Fluktuations-Dissipations-Theorem Gl. (2.8) bzw. Gl. (2.11)) gemäß

$$S(\underline{Q}, \hbar\omega) \sim \frac{\hbar\omega/kT}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} F_{ij}(\underline{Q}, \hbar\omega)$$

Diese durch den Bosefaktor erzeugten Verformungen sind in Fig. 3.3 für ein Energiespektrum dargestellt.

Man erkennt deutlich, daß bei einer solchen Auftragung die Energieverlustseite ($\hbar\omega > 0$) der Relaxationsfunktion für $\Gamma \gg kT$ sehr stark angehoben wird. Sie besitzt dann keinerlei Ähnlichkeit mehr mit der ursprünglich symmetrischen Form, sondern formt bei $\hbar\omega = \Gamma$ ein Maximum aus. Trotz der gewöhnungsbedürftigen Tatsache, daß dies natürlich immer noch eine QE-Linie darstellt, entstehen durch die Verzerrung zwei wichtige Vorteile:

- Gaußartige und lorentzartige Linienformen lassen sich für $kT < \Gamma < E_0$ sehr gut voneinander unterscheiden (vgl. Fig. 3.3).
- Die gemessenen Streuwirkungsquerschnitte σ_{ij} und die Relaxationslinienbreiten Γ_{ij} lassen sich selbst dann noch gut bei abnehmender Temperatur verfolgen, falls

$$\sigma_{ij} \sim T \quad \text{für } T \rightarrow 0$$

abnimmt.

Der zweite Punkt (siehe auch Fig. 3.3) folgt aus der Eigenschaft, daß die Neutronenzählrate gemäß Gl. (3.2), Gl. (2.12) und Gl. (2.13)

$$C(\hbar\omega) \sim \frac{\hbar\omega/kT}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \sigma_{ij} F_{ij}$$

ist, und der Bosefaktor für $T \rightarrow 0$ wie $B(\hbar\omega/kT) \sim \frac{1}{T}$ verläuft.

Im Fall sehr großer Linienbreiten $\Gamma > kT$ und hoher Temperaturen, also $\Gamma > kT > E_0$, ist die Situation eine andere. Die Energiedarstellung ist dann recht ungünstig, da auf der Energieverlustseite die Einfallensenergie als natürliche Grenze die Linienform zu früh "abschneidet", während auf der Energiegewinnseite sowohl das Auflösungsvermögen schnell abnimmt als auch die Statistik, wegen der relativ geringen thermischen Besetzung,

schlecht ist. In diesem Fall ist die Flugzeitdarstellung wegen des zunehmend integrierenden Charakters der Kanäle, besonders bei Auftreten von weit ausgedehnten Lorentz-Kurven, der Energiedarstellung überlegen. Es gilt dann:

- Im Fall $\Gamma > kT > E_0$ ist die aus einem Fit an die Flugzeitspektren gewonnene Linienbreite Γ verlässlicher, als es nach den Energiedarstellungen den Anschein hat!

Für die gemessenen Linienbreiten gilt ganz allgemein:

- Die später angegebenen Linienbreiten Γ_{ij} sind, unabhängig von der Linienform, die halbe Breite der Linie im Energiespektrum bei halber Scheitelhöhe (half width half maximum [HWHM]).

Die so definierte Linienbreite steht im folgenden Zusammenhang mit der zugehörigen Spinrelaxationszeit τ

$$\tau \cdot \Gamma_{\text{HWHM}} = \hbar/2 \quad (3.4)$$

Bei der Messung magnetischer Intensitäten tritt grundsätzlich folgendes Problem auf. Neben der gesuchten magnetischen Streuung erschweren unerwünschte Phononenbeiträge die Interpretation der gemessenen Spektren zum Teil erheblich oder machen sie sogar ganz unmöglich. Soweit sie die magnetische Streuung nicht vollkommen verdecken (vgl. CeNi_2Ge_2 oder YbNi_2Ge_2 in Abschnitt 3.7.3), werden sie als zusätzliche Lorentzlinien mitberücksichtigt. Die entsprechenden Phononenlagen und relativen Phononenintensitäten werden dann üblicherweise aus Referenzproben gewonnen, in denen die leichten RE-Ionen durch La oder Y und die schweren durch Lu ersetzt werden.

Die Phononenbeiträge lassen sich oft durch Beschränkung auf kleine Impulsüberträge reduzieren, da die Phononenintensitäten dann in etwa proportional zu Q^2 abnehmen, während die magnetischen Beiträge proportional zu $F^2(Q)$ zunehmen. Auf diese Weise lassen sich Phononen mit Linienlagen $\Delta E_{\text{Ph}} \gg E_0$ total unterdrücken. Dies ist einer der Gründe, warum in dieser Arbeit bevorzugt kalte Neutronen ($E_0 \approx 3 \text{ meV}$) benutzt wurden. Bei thermischen und heißen Neutronen ($E_0 > 10 \text{ meV}$) tritt neben dem Effekt ansteigender Phononenintensitäten, bei gleichem Streuwinkel θ , zunehmend das Problem der Mehrfachstreuung in Erscheinung. Sie erschwert nicht nur die absolute

Eichung durch zusätzliche Korrekturen an Gl. (3.2), sondern sie verhindert auch die gerade beschriebene Möglichkeit, die Phononen durch Berücksichtigung genügend kleiner Streuwinkel zu unterdrücken /3.3/.

3.2 YbBe_{13}

3.2.1 Ein Überblick

Die Gruppe der REBe_{13} -Systeme zählt zu den wenigen Verbindungen /3.4/, die für durchgehend alle Lanthaniden, einschließlich Y und Sc, existieren. Der Grund hierfür wird aus dem Phasendiagramm von Be-Y deutlich (Fig. 3.4). YBe_{13} ist die einzig mögliche Verbindung von Y und Be, und die steile Liquidus-Linie spricht für eine große Stabilität.

Eine Kurzcharakterisierung dieser Verbindungsklasse gibt Tabelle 3.1.

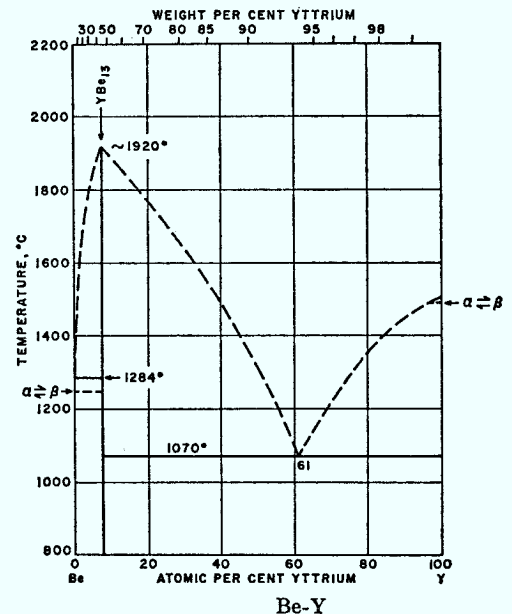


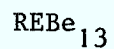
Fig. 3.4: Phasendiagramm von Be-Y

Die zugehörige Gitterstruktur zeigt

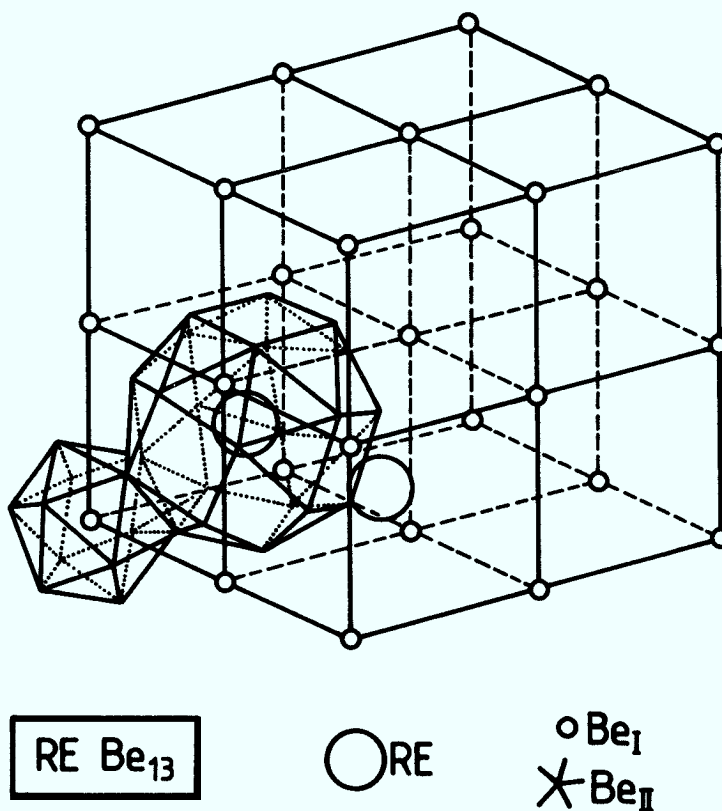
Fig. 3.5. 24 Be_{II} -Atome bilden, anschaulich gesprochen, einen regelmäßigen Käfig im Abstand $0.294 a_0 = 3,00 \text{ \AA}$ um jedes RE-Atom. Erst jenseits mehrerer weiterer Koordinationsschalen mit Be-Atomen befinden sich 6 RE-Atome im Abstand $0.500 a_0 = 5.10 \text{ \AA}$. Die Punktsymmetrie der RE-Atome ist kubisch, was die Anwendung des einfacheren LLW-Formalismus zur Beschreibung von CF-Effekten erlaubt, mit x , W als CF-Parametern.

Mitte der 70er Jahre begannen systematische Messungen der elektronischen und magnetischen Eigenschaften (bemerkenswert sind dabei die sehr großen Debye-Temperaturen von etwa 800 - 900K (außer CeBe_{13})) an dieser Verbindungsklasse /3.5, 3.6/, über die zwei spätere Arbeiten /3.7, 3.8/ einen guten Überblick geben. Das Interesse an diesen Systemen galt stets zwei Eigenschaften: den magnetischen Wechselwirkungen der RE-Ionen und der Zwischenvalenz von CeBe_{13} . Aufgrund des relativ großen RE-RE-Abstandes

Tabelle 3.1

Kristallographische Daten von REBe_{13}  $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$, O_h^6 , NaZn_{13} -Typ, $Z = 8$, No. 226

Atom	Punktsymmetrie	Anzahl nächster Nachbarn	im Abstand
8 RE	43 (kubisch)	24 Be_{II}	0.294 a_0
		8 Be_{I}	0.432 a_0
		24 Be_{II}	0.442 a_0
		⋮	
		6 RE	0.500 a_0
8 Be_{I}	$m\bar{3}$ (kubisch)	12 Be_{II}	0.210 a_0
96 Be_{II}	m (monoklin)	10 Be_{II}	0.228 a_0
	$y = 0.114$	2 RE	0.294 a_0
	$z = 0.176$		

Fig. 3.5. Kristallstruktur von REBe_{13}

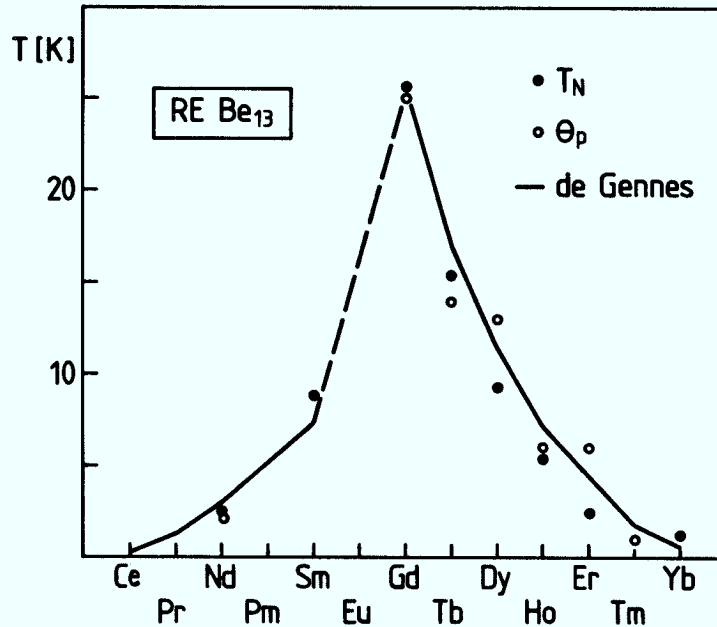


Fig. 3.6. Magnetische Ordnungstemperaturen T_N und Curie-Weiß-Temperaturen Θ_p im Verhältnis zur de-Gennes-Skalierung für REBe_{13}

in Verbindung mit der besonderen Käfigstruktur der nächsten Be-Nachbarn ergeben sich relativ geringe CF-Aufspaltungen von etwa 4 bis 5 meV und besonders geringe magnetische Wechselwirkungen zwischen den RE-Ionen. Als direkte Folge dieser Abschirmung ordnen diese Verbindungen erst bei relativ niedrigen Temperaturen (Fig. 3.6), wobei die Ordnungstemperaturen T_N bzw. Curie-Weiß-Temperaturen Θ_p recht gut mit $(g_J - 1)^2 J(J+1)$ (de Gennes) skalieren. Unterhalb von T_N bilden sich magnetische Strukturen /3.8, 3.9/, die teils kommensurable (DyBe_{13} , ErBe_{13}) und teils inkommensurabel (GdBe_{13} , TbBe_{13} , HoBe_{13}) mit der Gitterstruktur sind.

Die Zwischenvalenz von CeBe_{13} war recht früh bekannt. Bucher et al. /3.5/ wiesen bereits 1975 auf die Gitteranomalie von CeBe_{13} und YbBe_{13} (!) hin (Fig. 3.7). Nur: an dieser Stelle hat eine kleine Ungenauigkeit weitreichende Folgen. Obwohl sie auch die YbBe_{13} -Anomalie erwähnen - wohl im Rückgriff auf eine Graphik von Borsa /3.6/, in der dieser Punkt als Randeffekt recht unscheinbar wirkt - und die sie bereits als IV-Effekt interpretieren, geben sie mit $a_0 = 10.180 \text{ \AA}$ einen Gitterparameter an, der keineswegs anomal, sondern völlig normal ist. Leider fehlt in der Veröffentlichung eine graphische Darstellung der Gitterkonstanten, die diese Ungenauigkeit klärt. (Sie blieben die einzigen, die je einen normalen Gitterparameter angegeben haben.) Glücklicherweise geben sie zusätzlich (ohne Graphik) ein anomales Verhalten der magnetischen Suszeptibilität an - " YbBe_{13} ... shows

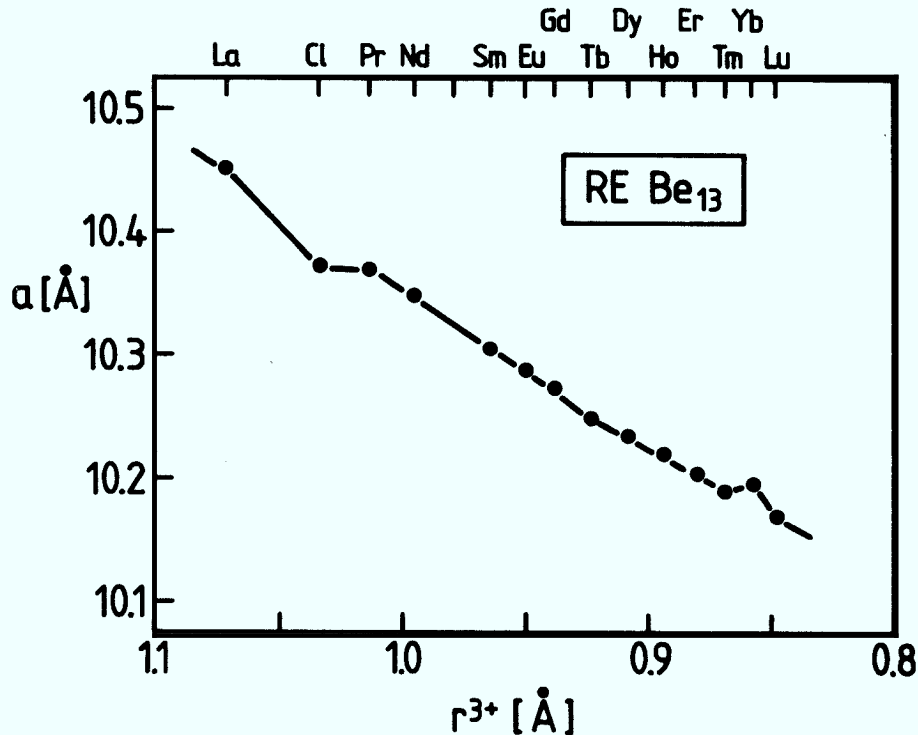


Fig. 3.7. Gitterkonstanten der REBe_{13}

complex magnetic behaviour" - (das später nicht bestätigt werden konnte) und verweisen auf den wahrscheinlichen Zusammenhang mit der Zwischenvalenz. Die Gitteranomalie gerät in Vergessenheit, obwohl YbBe_{13} mit $a_0 = 10.195 \text{ \AA}$ tatsächlich anomal ist (siehe Fig. 3.7). Die angeblich anomale Suszeptibilität nimmt Nowik 1936 /3.10/ als Anlaß zu Mössbauer-Messungen an YbBe_{13} und bestätigt den anomalen Charakter von Yb! - "... at 4.1 K Yb in YbBe_{13} is divalent (or of mixed valence)". Die Straßburger Gruppe um Prof. A. Meyer, die ebenfalls seit 1975 die REBe_{13} -Verbindungen untersucht, veröffentlicht 1979 /3.11/, ausgehend von diesen beiden Vermutungen, eine Arbeit, die sich erstmals ausschließlich mit YbBe_{13} befaßt. Aber: Yb stellt sich in ESR, $\chi(T)$ und Magnetisierungsmessungen als nahezu vorbildlich 3-wertig dar! Als einzig neue Eigenschaft wird lapidar eine antiferromagnetische Ordnungstemperatur $T_N = 1.28 \text{ K}$ genannt, obwohl magnetische Ordnung für Yb-Verbindungen bis dahin einzigartig ist! In einem späteren Übersichtsartikel über REBe_{13} -Verbindungen /3.12/ klassifizieren sie Yb in YbBe_{13} als voll 3-wertig mit einem zusätzlichen Hinweis auf eine unveröffentlichte Mössbauer-Messung von P. Bonville, die angeblich den 3-wertigen Zustand bestätigt! Noch im selben Jahr erscheint aber ein weiterer Artikel über Mössbauer-Messungen an YbBe_{13} /3.13/. Ausgehend von einer, wie sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit herausstellen wird, falschen von A. Meyer angegebenen CF-Aufspaltung

finden sie verständlicherweise einen Widerspruch der ESR-Messungen von A. Meyer und ihren Ergebnissen und schließen daraus, daß Yb zwischenvalent sein muß! Die Verwirrung ist komplett!

Nach dem augenblicklichen Stand der Messungen bietet sich heute folgendes Bild der Valenz von Yb in YbBe_{13} (chronologisch).

Gitterparameter a_0	$v < 3^+$	/3.5, 3.14/
Mössbauer	$v = 2^+ - 3^+$	/3.10/
ESR	$v = 3^+$	/3.11/
$\chi(T)$, $M(T)$	$v = 3^+$	/3.11/
L_{III} -Kanten	$v = 2.91$	/3.15/
XPS	$v = 2.9 \begin{smallmatrix} + 0.1 \\ - 0.02 \end{smallmatrix}$	/3.16/
NMR ($\Gamma \sim \sqrt{T}$)	$v < 3^+$ (Kondo)	/3.18/

ESR, $\chi(T)$ und $M(T)$ sind die einzigen Messungen, die bisher gegen ein instabiles Yb-Ion sprechen (falls die Suszeptibilitätsmessungen von Bucher tatsächlich falsch sind). Ein sehr starkes Argument ist das volle aus der Curie-Konstanten gemessene magnetische Moment von $p_{\text{eff}} = 4.54 \mu_B$. Andererseits ergeben sich bei den ESR-Messungen inzwischen Bedenken wegen einer unüblichen Verbreiterung der Γ_7 -Resonanz, die zum Verschwinden der Resonanz oberhalb 10K führt (!) und einer, bisher nicht erklärbaren, zusätzlichen breiten Resonanz oberhalb 100K /3.19/.

3.2.2 Messungen und Diskussion

YbBe_{13} mit einem Gesamtgewicht von 2,20 gr wurde von Dr. Z. Fisk in Los Alamos hergestellt. Die Röntgendiffraktometrieaufnahme zeigte sehr scharfe Strukturreflexe, aus denen der Gitterparameter zu $a_0 = 10.195 \pm 0.005 \text{ \AA}$ (anomal) bestimmt wurde. Intensitätsschwache Fremddlinien deuten auf eine leichte Verunreinigung ($\lesssim 5\%$) durch Be-Ausscheidungen hin. Sie sind daher für die magnetische Neutronenstreuung belanglos.

Die Probe wurde am IN6 mit einer Einfallenergie $E_0 = 3.145 \text{ meV}$ im Temperaturbereich 1,2K - 300K gemessen. Wegen der hohen Debyetemperatur wurden die Phononenbeiträge erst bei hohen Energieüberträgen erwartet, so daß eine Überlappung mit magnetischen CF-Anregungen nicht zu befürchten war. Eine Referenzprobe, wie z.B. LuBe_{13} , wurde daher nicht gemessen. Die be-

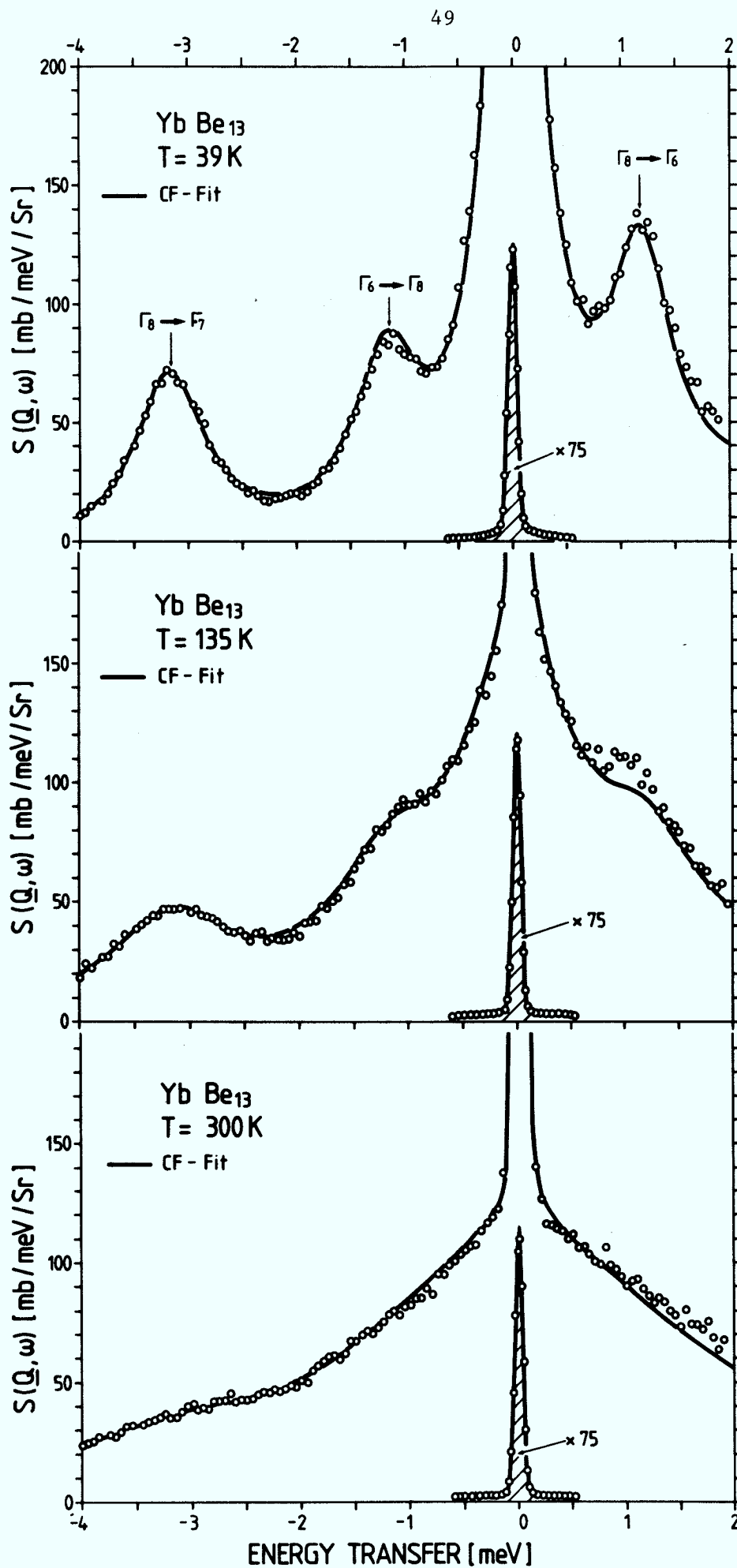


Fig. 3.8. Kristallfeldstreuung von YbBe₁₃ zwischen T = 40 K und 300 K. Die durchgezogene Linie ist ein Fit an die Spektren mit den CF-Parametern aus Fig. 3.9 und einer zusätzlichen lorentzförmigen QE-Linie (siehe Text). Die inkohärente Kernstreuung ist durch die schraffierte Fläche angedeutet.

reits an anderer Stelle /3.20/ veröffentlichten Ergebnisse dieser Messung sollen nun etwas ausführlicher diskutiert werden.

Wie erwartet lassen sich die phononischen Beiträge deutlich von den magnetischen Beiträgen unterscheiden, indem die Hochtemperaturspektren großer und kleiner Impulsüberträge Q verglichen werden. Während die magnetische Streuung auf den Energiebereich $|\Delta E| < 6$ meV beschränkt ist, tritt das erste scharfe Maximum in der Phononenzustandsdichte (kurz Phonon) erst bei $\Delta_1 = 14,6$ meV (RE-Schwingungsmode) auf. Das nächste schwache Phonon folgt bei $\Delta_2 = 27,6$ meV, woran sich ein breites Band sehr intensitätsreicher Phononenzustände im Bereich 40 - 100 meV anschließt. Dieses hochenergetisch gelegene Band von Be-Schwingungen ist konsistent mit der eingangs erwähnten hohen Debye-Temperatur von $\theta_D \approx 900$ K.

Die Valenz der Yb-Ionen in YbBe_{13} beträgt, ausgehend von L_{III} -Kantenmessungen, etwa $v = 2,9$. Man erwartet für die gegebene kubische Punktsymmetrie eine Aufspaltung des Grundzustandes des nahezu 3-wertigen Yb-Ions in 3 CF-Zustände, zwischen denen zwei inelastische Übergänge erlaubt sind. Diese beiden Übergänge sind in Fig. 3.8 ($T = 39$ K) deutlich erkennbar, sowohl im Energiegewinn ($\hbar\omega < 0$) als auch im Energieverlust ($\hbar\omega > 0$) für die Neutronen. Sowohl die Lagen als auch die Intensitäten der gemessenen QE- und IN-Übergänge lassen sich allein bei dieser Temperatur eindeutig durch die CF-Parameter

$$x = 0,911 \pm 0,003$$

$$W = 0,1543 \pm 0,002 \text{ meV}$$

erklären. Das zugehörige CF-Schema zeigt Fig. 3.9. Die QE-Linienbreiten Γ_{QE} aller 3 CF-Niveaus erweisen sich als gleich groß und haben zudem dieselbe Größe wie die IN-Linienbreiten Γ_{IN} (Fig. 3.10). Die Übereinstimmungen gelten bei allen gemessenen Temperaturen.

Mit abnehmender Temperatur ($T < 39$ K) verringert sich Γ_{QE} (Symbol (•) in Fig. 3.10). Zusätzlich tritt aber ein neuer Streumechanismus auf. Er äußert sich unterhalb 10K in einer drastischen Zunahme QE-Streuintensität mit gaußförmiger Energieverteilung (vgl. die unteren beiden Abbildungen in Fig. 3.11) auf Kosten der (lorentzförmigen) quasielastischen CF-Streuung, deren Spur sich dadurch unterhalb von etwa $T = 6$ K verliert. Ursprung und Form dieser neuartigen Streuintensität sind durch CF-Effekte nicht erklärbar.

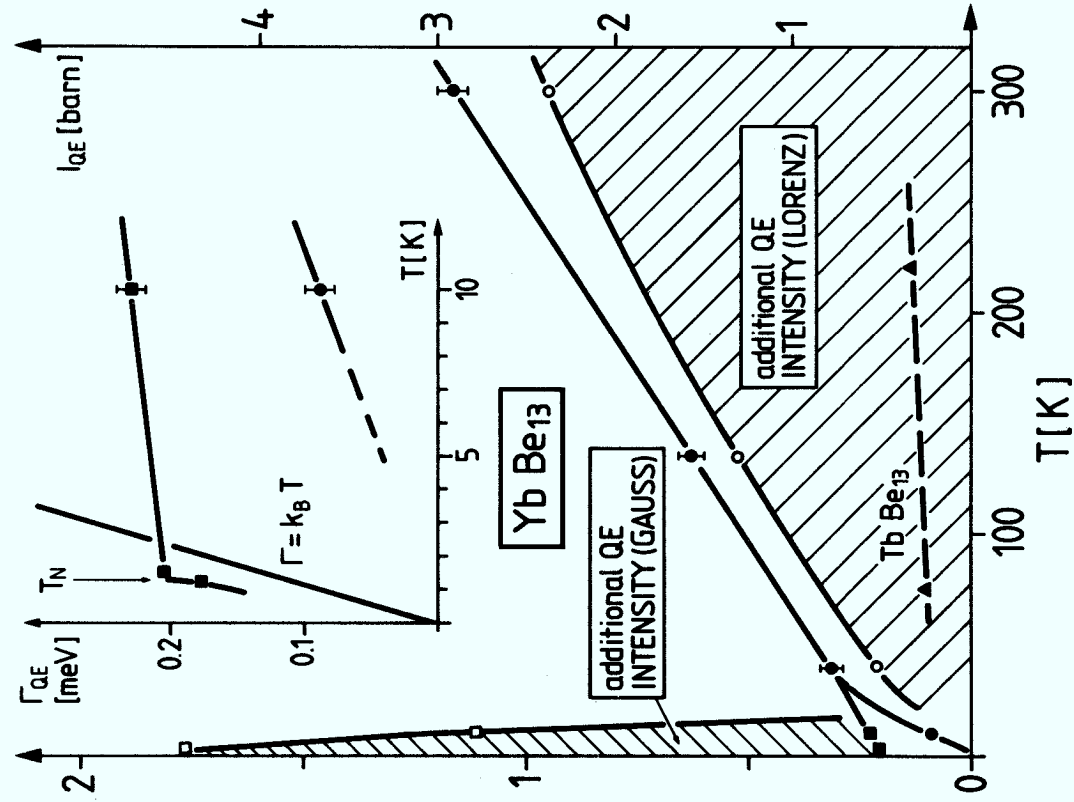


Fig. 3.10. Magnetische Streuintensitäten (offene Symbole) und QE-Linienbreiten $[\text{HWHM}]$; volle Symbole) von YbBe_{13} als Funktion der Temperatur. Zur Diskussion der zusätzlichen QE-Intensitäten mit Lorentzform (Kreise) und Gaußform (Quadrate) siehe Text.

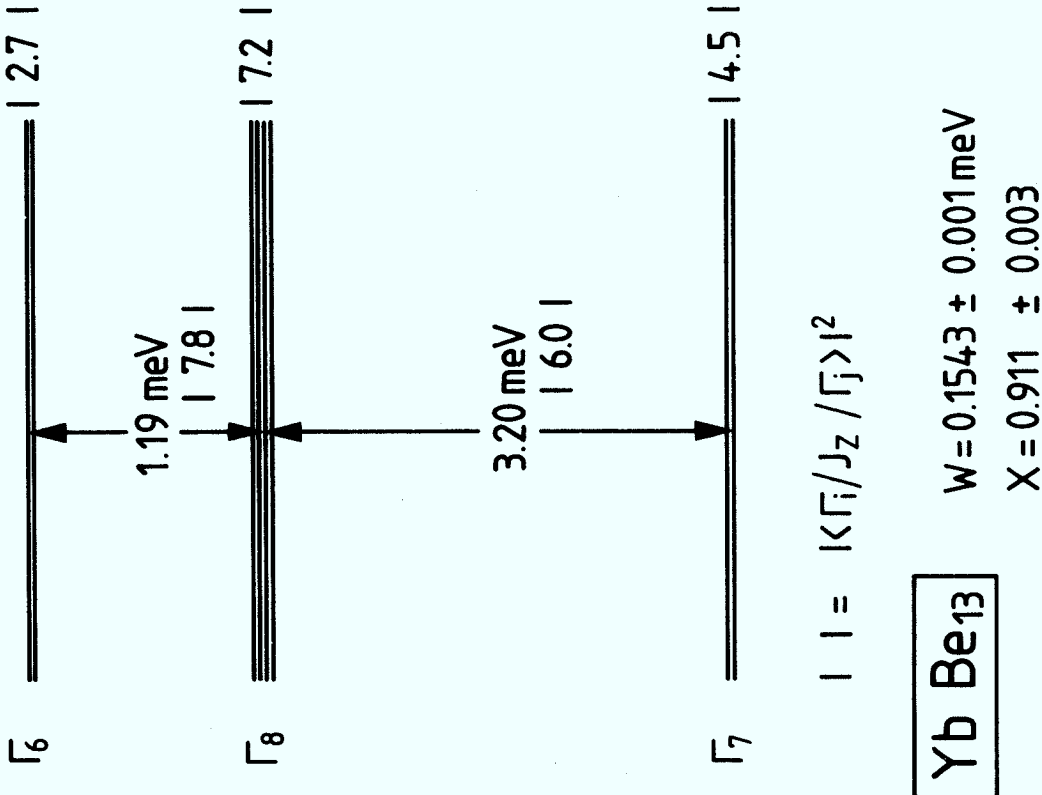


Fig. 3.9. Das Kristallfeldschema mit Übergangsenergien und Übergangsmatrixelementen $|\langle \Gamma_i | J_z | \Gamma_j \rangle|^2$ für 3-wertige Yb ($J = \frac{7}{2}$) in YbBe_{13} .

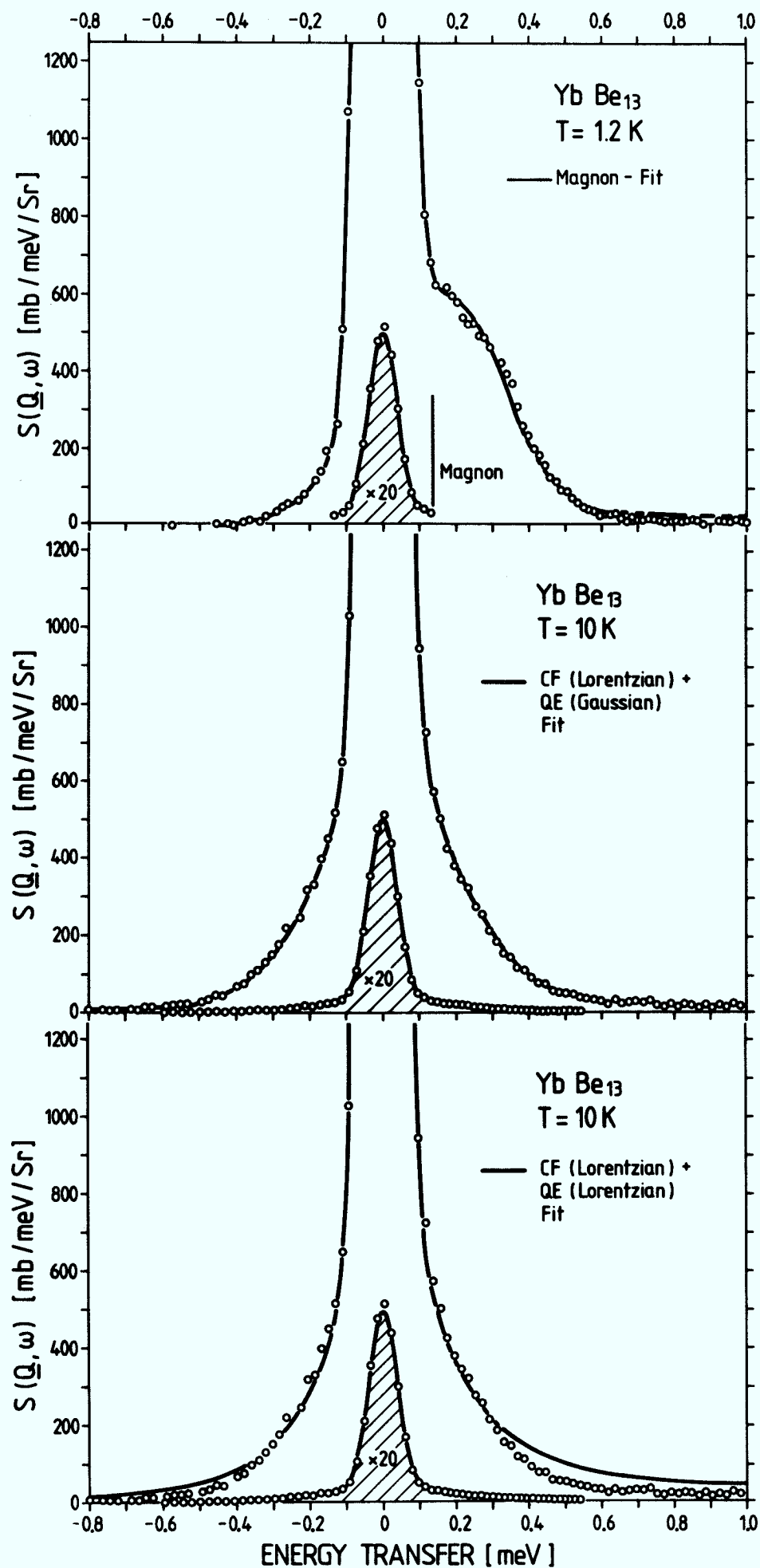


Fig. 3.11. Magnetisches Streuspektrum von YbBe₁₃ bei T = 1.2 K und 10 K. Die durchgezogene Linie ist bei T = 1.2 K ein Fit an das Spektrum mit einer inelastischen Linie (Magnon). Die beiden Abbildungen bei T = 10 K zeigen den qualitativen Unterschied bei Berücksichtigung einer QE-CF-Linie und einer zusätzlichen quasielastischen Lorentz- bzw. Gaußlinie als kritische Spinfluktuationen.

Erst das Spektrum bei $T = 1.2\text{K}$ (oberste Abb. in Fig. 3.11) liefert eine mögliche Interpretation. Bei dieser Temperatur befindet sich YbBe_{13} bereits im geordneten Zustand /3.11/. Im Spektrum ist dies durch den Einsatz eines Magnons erkennbar, das, wie auch später bei Yb_3Pd_4 , eine typisch gaußförmige Energieverteilung besitzt. Die neuartigen gaußförmigen QE-Streuintensitäten im Temperaturbereich $T_N < T < 10\text{K}$ scheinen also durch kritische Spinfluktuationen als Vorläufer der magnetischen Ordnung erzeugt zu werden (auch dies in Übereinstimmung mit Yb_3Pd_4). Eine theoretische Beschreibung dieses Effektes für magnetische QE-Neutronenstreuung existiert bisher nicht.

Die unteren beiden Abbildungen in Fig. 3.8 zeigen die gemessene Streufunktion im oberen Temperaturbereich. Im Vergleich zu $T = 39\text{K}$ vergrößert sich Γ_{QE} drastisch. Figur 3.10 zeigt ein lineares Verhalten von $\Gamma_{\text{QE}}(T)$ in diesem Temperaturbereich. Im Vergleich zu der magnetischen stabilen Referenzprobe TbBe_{13} , deren temperaturabhängige QE-Linienbreite durch einen Fit alter Meßdaten /3.21/ mit den CF-Parametern neueren Datums /3.12/ neu bestimmt wurde, liegen die Werte von YbBe_{13} etwa 1 Größenordnung darüber. Außerdem weist die stark unterschiedliche Steigung der beiden Geraden auf ein anomales Verhalten von YbBe_{13} hin. Wie auch aus Fig. 3.8 erkennbar, führen diese relativ großen Linienbreiten zu einer Überlappung der CF-Zustände. Eine solche Überlappung wiederum führt i.a. zu einer Renormalisierung und somit einer Verschiebung der CF-Zustände (narrowing-Effekt /2.17/). Darüber hinaus führt sie zu einer Abnahme inelastischer Streuintensitäten und einer damit verbundenen Zunahme QE-Streuintensitäten /2.17/, die auch tatsächlich beobachtet wurde. Die zusätzliche QE-Streuintensität ist in Fig. 3.10 durch das Symbol (o) angedeutet. Diese Verschiebung magnetischer Streuintensität aus dem inelastischen in den quasielastischen Bereich, bei gleichzeitigem "Narrowing" der inelastischen Linienlagen, läßt sich anhand einer bisher gut bestätigten Theorie von Becker, Fulde & Keller (BFK) /2.17/ quantitativ überprüfen. Die ursächlichen Linienbreiten werden in dieser Theorie auf die in Metallen im allgemeinen dominierende Austauschstreuung und/oder asphärischem Coulomb-Streuung der Leitungselektronen an den stabilen, magnetischen Momenten der 4f-Schale zurückgeführt. Figur 3.12 zeigt den bestmöglichen Fit dieser Theorie an das Spektrum bei $T = 39\text{K}$ unter der Annahme reiner Austauschstreuung. Man erkennt eine gute Übereinstimmung im QE-Energiebereich $|\hbar\omega| < 0.5\text{ meV}$. Im inelastischen Bereich stimmen allerdings nur die Intensitäten, nicht aber die Linienformen überein! Dieselben Er-

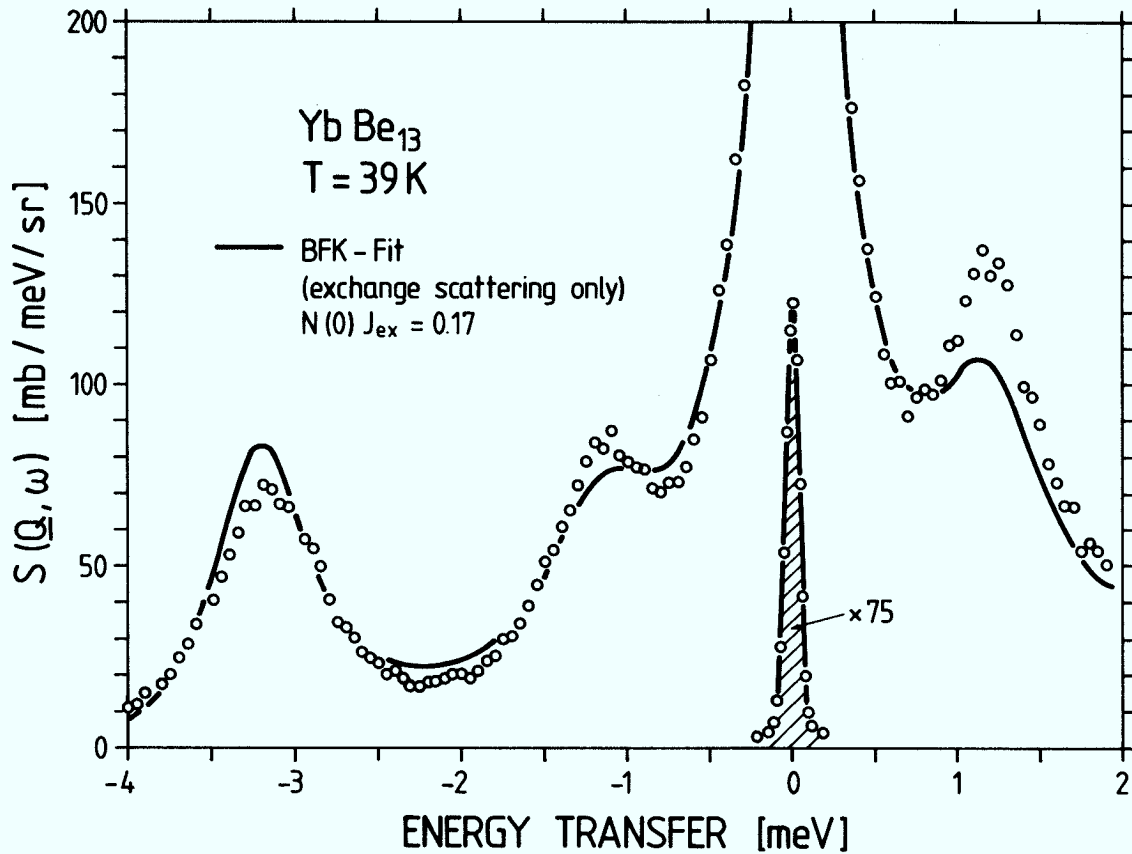


Fig. 3.12: Fit des Spektrums von YbBe_{13} bei $T = 39\text{K}$ mit reiner Austauschstreueung (durchgezogene Linie)

gebnisse folgen auch aus den gemessenen Spektren oberhalb 39K. Eine Interpretation der Spektren mit reiner asphärischen Coulomb-Streuung oder einer Kombination beider Streumechanismen führt zu keiner nennenswerten Qualitätsverbesserung der Fits. Unter der Annahme reiner Austauschstreueung als Ursache für die gemessenen Linienbreiten, wie in Fig. 3.12, folgt für die Austauschkonstante der Wert $N(0)J_{\text{ex}} = 0.17$. Er liegt damit mehr als 1 Größenordnung über dem Wert ($N(0)J_{\text{ex}} = 0.01$), der aufgrund der Ordnungstemperatur erwartet wird. Dieser Vergleich bestätigt die Annahme, daß die beobachtete QE-Linienbreite in YbBe_{13} anomal groß ist und daß ihre Ursache nicht die üblicherweise angenommene Coulomb- oder Austauschstreueung der Leistungselektronen ist. Andererseits folgt aus den Übereinstimmungen der Intensitäten (Fig. 3.12), daß die gemessene Zunahme QE-Intensität aufgrund von Renormalisierungseffekten erklärt werden kann.

Zusammenfassend läßt sich folgendes feststellen:

- Eine CF-Aufspaltung in YbBe_{13} ist eindeutig feststellbar, mit den CF-Parametern

$$X = 0,911 \pm 0,003$$

$$W = 0,1543 \pm 0,002 \text{ meV}$$
- Die CF-Linienbreiten (Γ_{QE} und Γ_{IN}) zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur oberhalb 40K.
- Es treten zusätzliche QE-Streuintensitäten auf. Sie sind für $T > 40\text{K}$ lorentzförmig und können durch eine Renormalisierung der CF-Zustände erklärt werden. Für $T < 40\text{K}$ sind sie gaußförmig und können wahrscheinlich kritischen Spinfluktuationen, als Vorläufer der magnetischen Ordnung, zugeordnet werden.
- Das Auftreten eines Magnons bei $T = 1,2\text{K}$ bestätigt die Existenz magnetischer Ordnung unterhalb $T = 1,28\text{K}$.
- Die ungewöhnlich großen, absoluten Werte der QE-Linienbreite $\Gamma_{\text{QE}}(T)$ und ihre große Steigung ist nicht durch die übliche Austausch- oder Coulombstreuung der Leitungselektronen erklärbar. YbBe_{13} verhält sich diesbezüglich anomal!

Die Neutronenstreuung unterstützt somit die Ergebnisse, wie z.B. der hoch-energetischen Meßmethoden, nach denen Yb in YbBe_{13} einen instabilen Charakter hat. Allerdings ist YbBe_{13} hierin weniger mit YbCu_2Si_2 oder CePd_3 , also den gemeinhin als zwischenvalent bezeichneten Systemen, vergleichbar, sondern die temperaturabhängige QE-Linienbreite zeigt vielmehr eine Ähnlichkeit mit denen der sogenannten Kondo-Systeme, also CeAl_2 , CeAg und CeCu_2Si_2 . YbBe_{13} ist damit aus der Sicht magnetischen Relaxationsverhaltens die erste Yb-Verbindung, die als Gegenstück zu den Ce-Kondo-Systemen am anderen Ende der Seltenden-Erd-Reihe angesehen werden kann.

3.3 YbPd, Yb₃Pd₄

3.3.1 Ein Überblick

Ytterbium als reines Metall ist zweiwertig. Palladium hingegen besitzt ein 4d-Band, dessen Kante nur knapp oberhalb der Fermikante liegt. Palladium hat also die starke Tendenz, das d-Band zu füllen: es ist daher stark elektronegativer. Es fehlen etwa 0.5 Leitungselektronen pro Einheitszelle zum aufgefüllten d-Band. YbPd₂, falls existent, sollte, diesen Überlegungen folgend, bereits 3-wertig sein. Im Legierungsbereich $x < 1/3$ von Yb_xPd_{1-x} ist somit ein Übergang vom 2-wertigen zum 3-wertigen Zustand zu erwarten. Daß diese Vermutungen den Tatsachen entsprechen, soll im folgenden gezeigt werden.

<u>YbPd</u>	<u>Yb₃Pd₄</u>
Pm3m, O _h ¹ ,	R $\bar{3}$, C _{3i} ² ,
CsCl-Typ (kubisch)	Pu ₃ Pd ₄ -Typ (trigonal)
Z = 1, No. 221	Z = 6, No. 147
Yb: 1 a m3m	Yb: 18 f 1 (triklin)
(kubisch)	x=0.045, y = 0.211, z = 0.237
Pd: 1 b m3m	Pd: 18 f 1 (triklin)
(kubisch)	x=0.273, y = 0.218, z = 0.278
	Pd: 3 b $\bar{3}$ (trigonal)
	Pd: 3 a $\bar{3}$ (trigonal)

Figur 3.13 zeigt das Phasendiagramm für Yb-Pd-Verbindungen. Ausführliche Untersuchungen, sowohl über Struktur /3.22, 3.23, 3.24/ als auch physikalischer und chemischer Eigenschaften /3.25, 3.26, 3.27, 3.28/ an den auftretenden Verbindungen sind vorwiegend von Iandelli & Palenzona durchgeführt worden. Ihren Meßergebnissen der magnetischen Suszeptibilität /3.22, 3.28/ folgend stellt YbPd eine Scheidelinie zwischen zweiwertigen ($x > 0.5$) und dreiwertigen ($x < 0.5$) Yb dar, wobei YbPd selbst, genau wie YbFe, YbCo und YbNi, gerade noch 3-wertig ist.

Neuere Ergebnisse aus L_{III}-Kantenmessungen, die zusammen mit den Daten von Iandelli et al. in Abhängigkeit der Yb-Konzentration x in Yb_xPd_{1-x} in Fig. 3.14 dargestellt sind, bestätigen diese Annahmen. In weiterer Übereinstimmung zeigt der Gitterparameter (Fig. 3.15) von YbPd gegenüber dem

Fig. 3.13. Das Phasendiagramm von YbPd

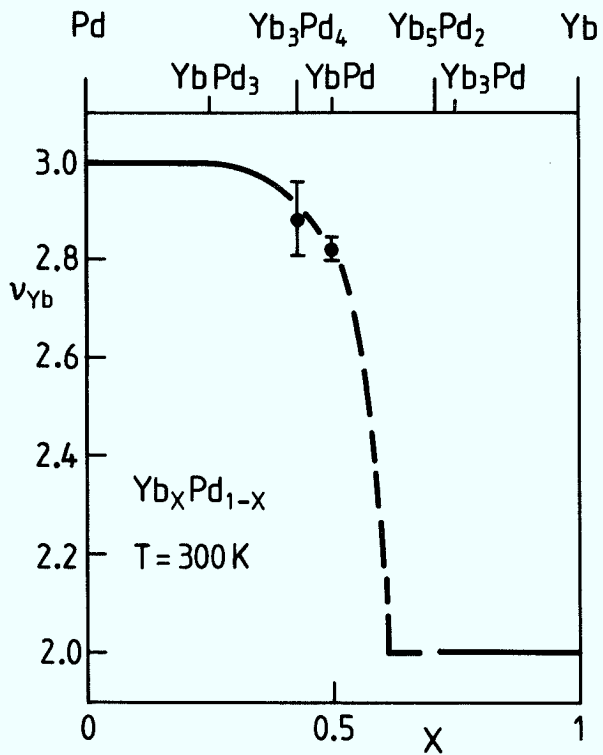
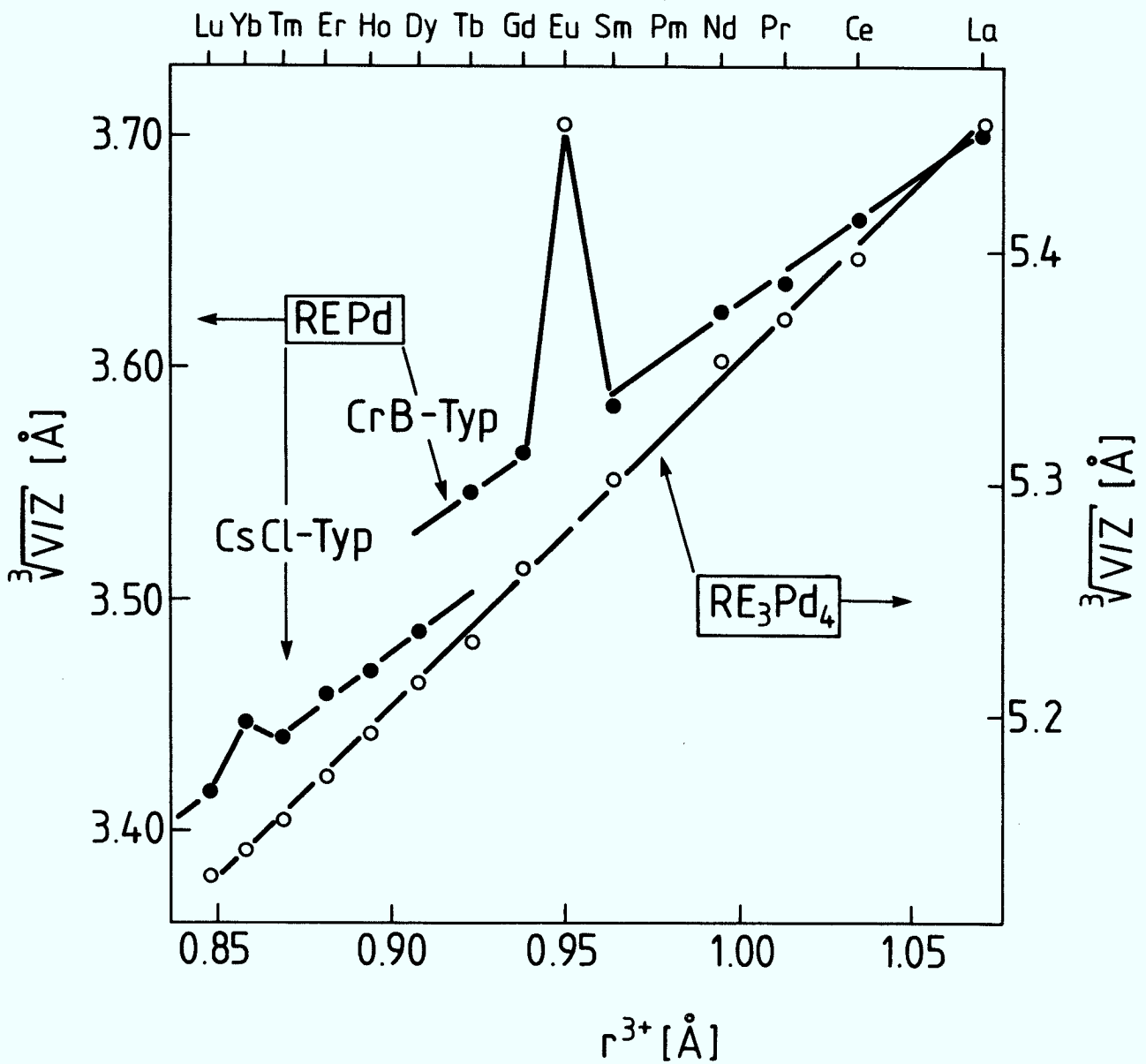


Fig. 3.15. Über die Einheitszelle gemittelter Gitterparameter von YbPd und Yb_3Pd_4 .



von Yb_3Pd_4 eine wesentlich stärkere Anomalie. Für YbPd läßt sich hieraus eine Valenz von $v = 2.79 - 2.83$ /3.25, 3.29/ ableiten (L_{III} -Kanten /3.29/: $v = 2.82$, $\chi(T)$ /3.28/ $v = 2.84$, Schmelzpunktanomalie /3.25/: $v = 2.80$). Im Gegensatz dazu zeigt Yb_3Pd_4 eine höhere Valenz (L_{III} -Kanten /3.30/: $v = 2.81$, $\chi(T)$ /3.30/: $v = 2.96$, Gitterparameter /3.31/ (Fig. 3.15): $v \approx 3.0$). YbPd_3 ist, magnetischen Suszeptibilitätsmessungen entsprechend, bereits voll 3-wertig /3.32, 3.33, 3.34/, was auch scharf ausgeprägte CF-Anregungen von verdünntem Yb in chemisch äquivalentem YPd_3 bei $T = 120\text{K}$ bestätigen /3.35/. Das eigentlich Reizvolle an den Yb-Pd-Verbindungen ist aber erst die durch Yb-Ionen verursachte magnetische Ordnung, die bisher eher die Ausnahme denn die Regel ist. Einzig YbBe_{13} (siehe Kap. 3.1) und neueste Messungen an YbIr_2 /3.36/ ($T_N = 0.4\text{K}$) zeigen ein solches Verhalten. Nach der bisher umfassendsten Untersuchung verschiedener physikalischer Eigenschaften zeigt YbPd /3.29/ einen magnetischen Phasenübergang bei $T = 0.5\text{K}$ und Yb_3Pd_4 /3.30/ sogar einen bei $T = 3.0\text{K}$. In YbPd_3 hingegen steht der Nachweis einer zu erwartenden magnetischen Ordnung bei etwa $T = 0.15\text{K}$ (aus de Gennes Skalierung von $T_N = 7.5\text{K}$ für GdPd_3) noch aus. Dieser Wert liegt weit unterhalb des Temperaturbereiches ($T > 1.4\text{K}$) bisheriger ordnungsempfindlicher Messungen /3.32, 3.37/. Der verblüffend hohe Wert von Yb_3Pd_4 und die nicht de-Gennes-skalierenden magnetischen Ordnungstemperaturen aller anderen RE_3Pd_4 sind eventuell auf eine sehr stark anisotrope Austauschwechselwirkung mit den Leitungselektronen /3.26/ zurückzuführen. Es ist allerdings wahrscheinlicher, daß eine die magnetische Ordnung unterstützende, quadrupolare WW zwischen den Yb-Ionen dafür verantwortlich ist. Für diese Erklärung spricht, daß nur solche RE_3Pd_4 -Verbindungen oberhalb 3K magnetisch ordnen /3.26/, die auch ein hohes Quadrupolmoment besitzen (der Ausdruck $1/2 \alpha_J O_2^0$ ($M = J$) entspricht in grober Näherung diesem Wert).

$$\begin{array}{lll}
 \text{Gd}_3\text{Pd}_4: & T_N < 4.2\text{K} & \leftrightarrow 1/2 \cdot \alpha_J O_2^0 = 0 \\
 \text{Tb}_3\text{Pd}_4: & T_N = 20\text{K} & \leftrightarrow 1/2 \cdot \alpha_J O_2^0 = -1/3 \\
 \text{Yb}_3\text{Pd}_4: & T_N = 3.0\text{K} & \leftrightarrow 1/2 \cdot \alpha_J O_2^0 = 1/3
 \end{array}$$

Hierbei ist anzumerken, daß Tb_3Pd_4 die höchste magnetische Ordnungstemperatur besitzt und $|1/2 \alpha_J O_2^0| = 1/3$ das maximal mögliche Quadrupolmoment ist. Außerdem zeigt YbPd (kubisch) bei 1.9K einen Phasenübergang /3.29/, der, wie bisher vermutet, quadrupolarer Natur ist. Wie die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen werden, besitzen Yb_3Pd_4 und YbPd nahezu denselben

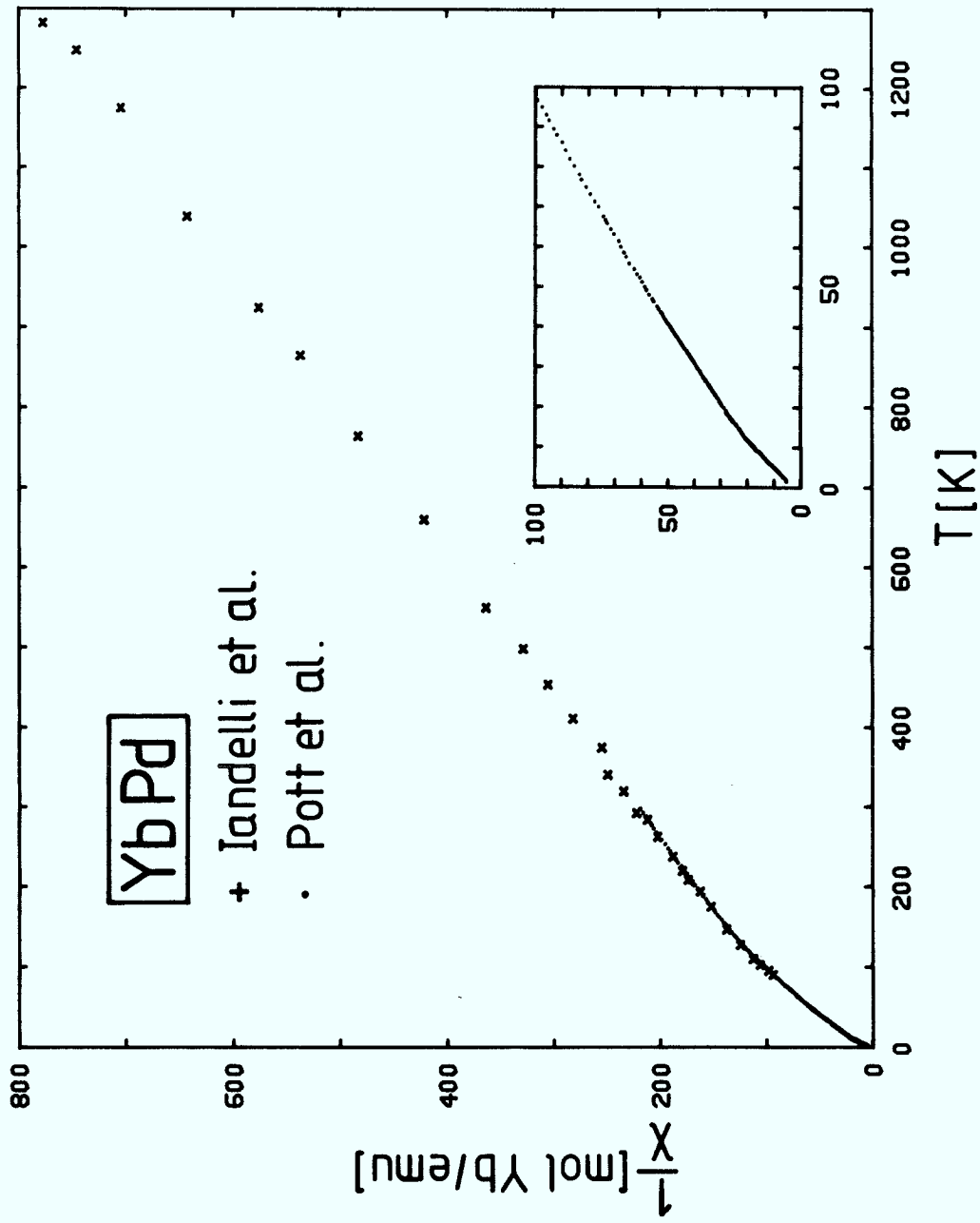


Fig. 3.16. Idealiisierte inverse statische Suszeptibilität von YbPd gewonnen aus den Daten von Landelli /3.28/ und Leson /3.39/.

CF-Grundzustand und damit dasselbe Quadrupolmoment. Die anisotrope Kristallstruktur von Yb_3Pd_4 (trigonal) verstärkt nun diese ebenfalls stark anisotrope Quadrupol-WW und sollte daher, wie z.B. in RECu_2Si_2 nachgewiesen /3.38/, die magnetische Ordnungstemperatur entsprechend erhöhen. Aber unabhängig davon, ob anisotrope Austausch-WW oder Quadrupol-WW für eine Anhebung magnetischer Ordnungstemperaturen verantwortlich sind, beide Effekte haben offensichtlich die relativ niedrige Kristallsymmetrie als gemeinsame Ursache.

Als weitere Besonderheit von YbPd sind zwei Anomalien bei 105K und 125K zu erwähnen. Spez. Wärme und Ausdehnungskoeffizient deuten durch jeweils einen scharfen Peak an diesen Stellen auf zwei strukturelle Phasenübergänge hin /3.29/, die aber durch Röntgenstrukturanalysen, trotz sorgfältiger Auswertungen, nicht bestätigt werden konnten.

Hand in Hand mit diesen besonderen Eigenschaften von YbPd geht seine erschwerte Herstellbarkeit. Wie Leson in seiner Diplomarbeit /3.39/ beschreibt, hängen die Ergebnisse makroskopischer Meßgrößen nicht nur sehr empfindlich vom Yb-Gehalt der Probe ab, was sich auf Verunreinigungen durch Yb_3Pd_4 zurückführen ließe. Iandelli et al. /3.28/ weisen darauf hin, daß sich mit demselden Ausgangsmaterial von Yb und Pd Proben unterschiedlichster magnetischer und mikrostruktureller Eigenschaften herstellen lassen, einzig davon abhängig, wie und mit welchem Probenbehälter das Ausgangsgemisch reagiert. Die homogensten YbPd-Proben sind, ihren Ergebnissen folgend, diejenigen, die im Tantaltiegel geschmolzen wurden und die einen Gitterparameter zwischen 3.447 und 3.442 Å aufweisen. Solche Proben zeigen dann ein Hochtemperatur-Curie-Verhalten mit $C = 1.82 \frac{\text{emu} \cdot \text{K}}{\text{mol}}$ ($p_{\text{eff}} = 3.82 \mu_B$) und $\theta = -92\text{K}$. Ausgehend von diesen Fakten wurde die ideale magnetische Suszeptibilität von YbPd im Temperaturbereich 1.5 - 1300K aus den Hochtemperaturdaten von Iandelli und durch Anpassung entsprechender Tieftemperaturdaten von Leson gewonnen. Sie ist in Fig. 3.16 dargestellt.

3.3.2 Messung: YbPd (LuPd)

Es wurden von W. Boksch 5 verschiedene Proben mit einem jeweiligen Gewicht von etwa 10 gr hergestellt. Die Proben wurden in stöchiometrischem Verhältnis eingewogen, in Tantaltiegeln eingeschmolzen und am Induktionsofen zur Reaktion gebracht. Die so erzeugten Proben wurden mit Röntgenaufnahmen

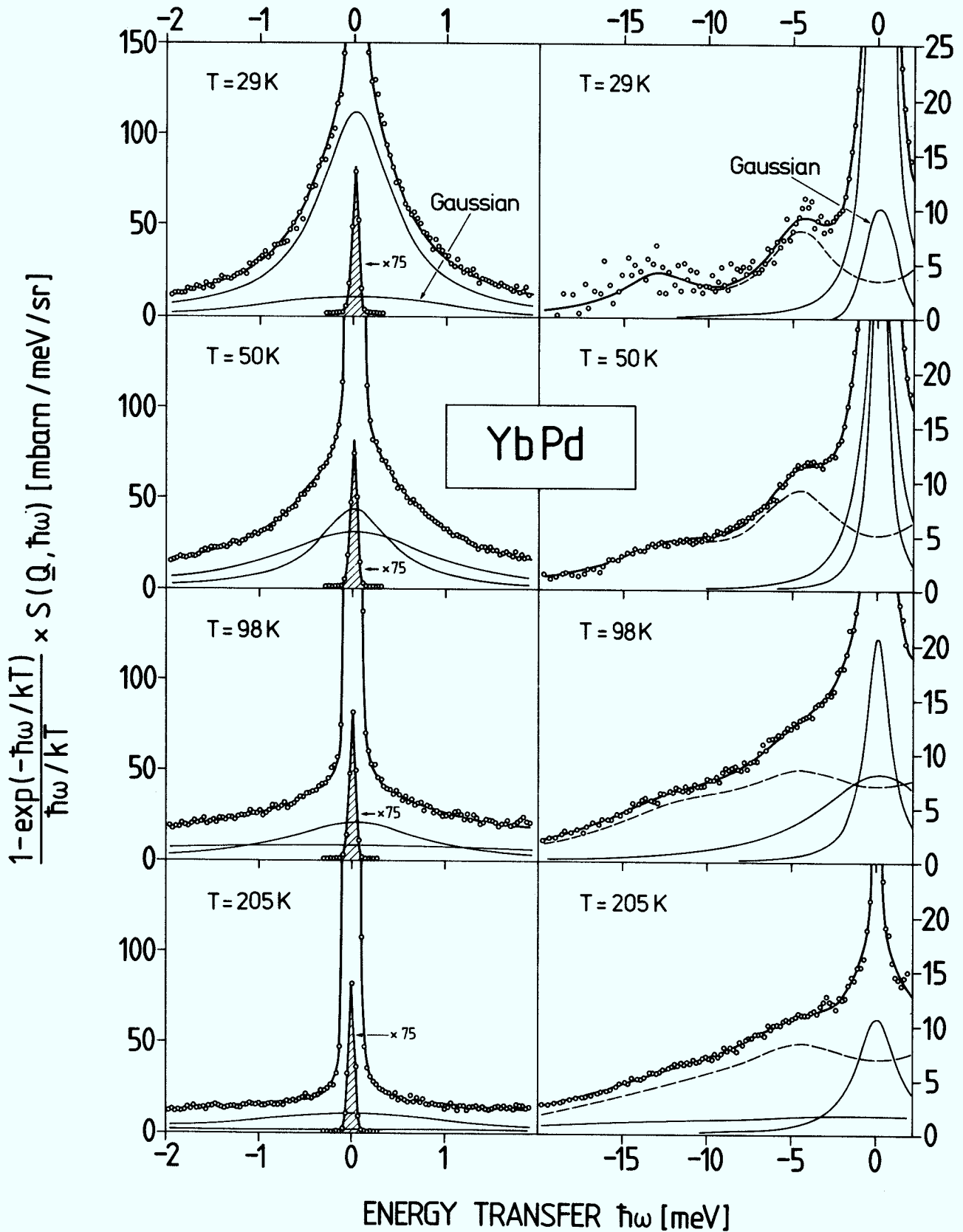


Fig. 3.18. Bosefaktorkorrigierte Streuspektren von YbPd zwischen $T = 29\text{K}$ und 205K im QE (linke Spektren) - bzw. IN (rechte Spektren) - Bereich. Der Fit an die Spektren, unter Annahme des CF-Schemas aus Fig. 3.20, ist die Summe der beiden QE-Linien (durchgezogene Linien) und der IN-Beiträge (gestrichelte Linie).

Figur 3.18 zeigt eine Auswahl der gemessenen Spektren zwischen 30K und 205K, wobei die linke Spalte den Bereich mit geringem Energieübertrag (QE-Bereich) darstellt und die rechte den Bereich großer Energieüberträge (inelastischer Bereich). Im Vergleich dazu zeigt Fig. 3.19 das Phononenspektrum der nichtmagnetischen Referenz LuPd. Eine zusätzliche Phononenstreuung, identisch mit der von LuPd, konnte ebenfalls bei YbPd gefunden werden, allerdings erst bei Streuwinkeln oberhalb von $\theta = 50^\circ$, d.h. bei größeren Q -Überträgen. Die im folgenden gezeigten und gefitteten Spektren von YbPd besitzen aber einen Streuwinkel $\theta < 40^\circ$, so daß die phononischen Beiträge in diesen Spektren vollkommen unterdrückt sind.

Aufgrund der kubischen Punktsymmetrie des nahezu 3-wertigen Yb-Ions ($J = 7/2$) erwartet man eine Aufspaltung des Grundzustandes in ein Γ_8 -Quartett (2 entartete Kramers-Dubletts) und zwei Dubletts Γ_6, Γ_7 , zwischen denen zwei Übergänge stattfinden können. Tatsächlich beobachtet man für $T \leq 50K$ zwei inelastische Übergänge. Berücksichtigt man neben der Lage dieser Linien auch deren temperaturabhängige Intensitäten einschließlich der Intensitäten der QE-Streuung, dann existiert nur ein Satz von CF-Parametern, mit denen man die gemessene CF-Aufspaltung im gesamten Temperaturbereich $1.3K < T < 300K$ zufriedenstellend beschreiben kann. Er lautet:

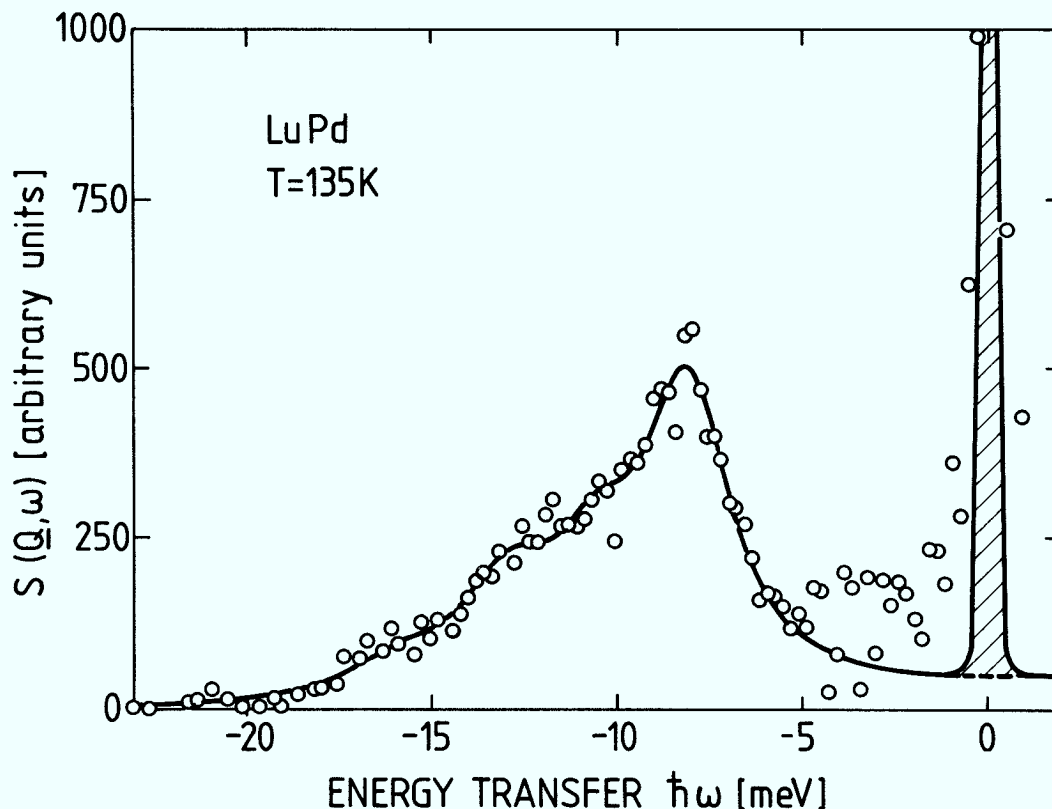


Fig. 3.19. Fit an das Phononenspektrum der Referenzprobe LuPd

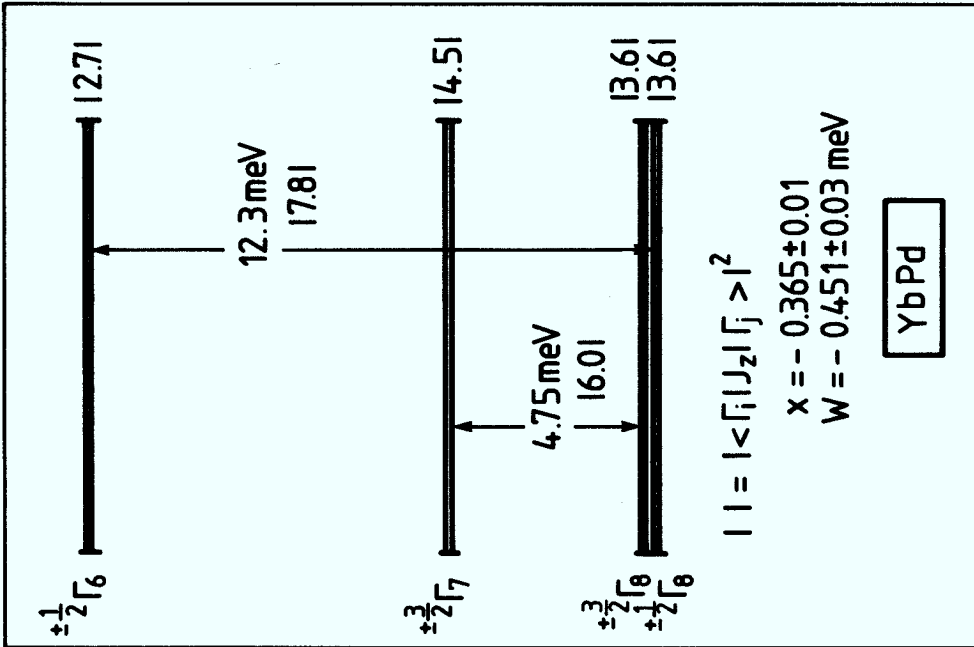


Fig. 3.20. Das Kristallfeldschema mit Übergangsenergien und -matrixelementen

$|\langle \Gamma_i | J_z | \Gamma_j \rangle|^2$ für dreiwertiges Yb ($J = \frac{7}{2}$) in YbPd. Die Indizes links oben am CF-Zustandssymbol sind die zugehörigen CF-Quantenzahlen (siehe Fußnote Seite 66).

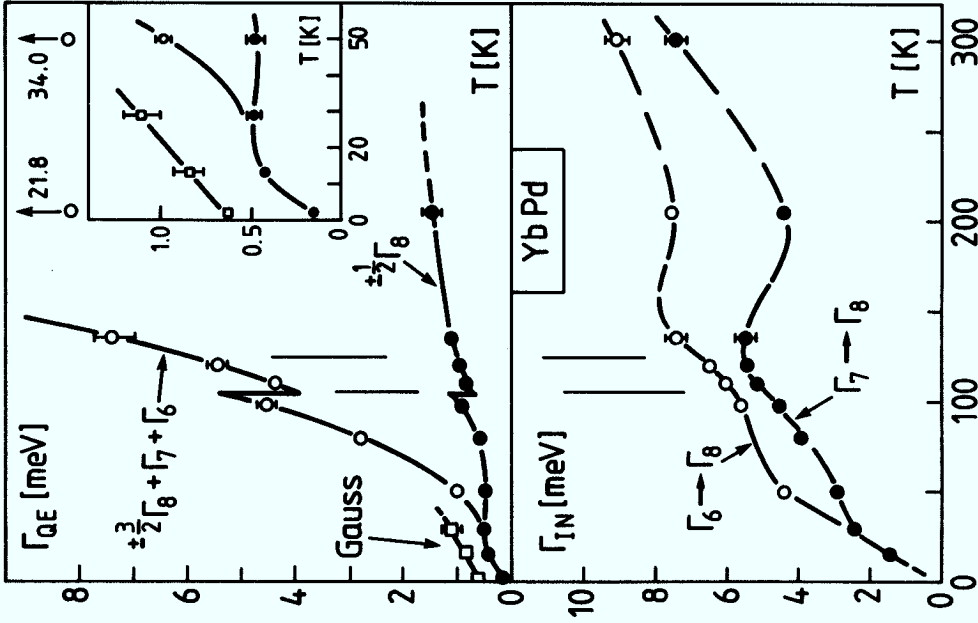


Fig. 3.21. QE- und IN-Linienbreiten [HWHM] von YbPd als Funktion der Temperatur. Bei den QE-Linienbreiten entsprechen die vollen Kreise der Linienbreite nur eines Dubletts des Γ_8 -Zustandes, die offenen Kreise der Linienbreite aller anderen CF-Dubletts und die offenen Quadrate der Linienbreite der gaufförmigen Spinfluktuationsrate.

$$x = -0.365 \pm 0.001$$

$$W = -0.451 \pm 0.03 \text{ meV}$$

In Figur 3.20 ist das zugehörige CF-Schema und in Tabelle 3.1 die Matrixelemente $|\langle \mu_{\Gamma_i} | J_z | \nu_{\Gamma_j} \rangle|^2$ unterschieden nach Spinflip- und Nicht-Spinflip (eingekreist) Streuung, dargestellt. Um die nicht ganz einfachen Zusammenhänge in diesem System zu erfassen, sind die CF-Zustände Γ links oben mit der zugehörigen CF-Quantenzahl indiziert.¹

Tabelle 3.1.

Matrixelemente $|\langle \mu_{\Gamma_i} | J_z | \nu_{\Gamma_j} \rangle|^2$ für Yb^{3+} ($J = 7/2$). Reine Nicht-Spinflip-übergänge sind eingekreist, alle anderen sind reine Spinflipübergänge.

	$1/2_{\Gamma_8}$	$-1/2_{\Gamma_8}$	$3/2_{\Gamma_8}$	$-3/2_{\Gamma_8}$	$3/2_{\Gamma_7}$	$-3/2_{\Gamma_7}$	$1/2_{\Gamma_6}$	$-1/2_{\Gamma_6}$
$1/2_{\Gamma_8}$	$\left(\frac{121}{54}\right)$	$\frac{25}{27}$	$4/9$	-	3	-	$\left(\frac{70}{27}\right)$	$\frac{35}{27}$
$-1/2_{\Gamma_8}$	$\frac{25}{27}$	$\left(\frac{121}{54}\right)$	-	$4/9$	-	3	$\frac{35}{27}$	$\left(\frac{70}{27}\right)$
$3/2_{\Gamma_8}$	$4/9$	-	$\left(\frac{1}{6}\right)$	3	$\left(\frac{2}{2}\right)$	1	$\frac{105}{27}$	-
$-3/2_{\Gamma_8}$	-	$4/9$	3	$\left(\frac{1}{6}\right)$	1	$\left(\frac{2}{2}\right)$	-	$\frac{105}{27}$
$3/2_{\Gamma_7}$	3	-	$\left(\frac{2}{2}\right)$	1	$\left(\frac{3}{2}\right)$	3	0	-
$-3/2_{\Gamma_7}$	-	3	1	$\left(\frac{2}{2}\right)$	3	$\left(\frac{3}{2}\right)$	-	0
$1/2_{\Gamma_6}$	$\left(\frac{70}{27}\right)$	$\frac{35}{27}$	$\frac{105}{27}$	-	0	-	$\left(\frac{49}{54}\right)$	$\frac{98}{54}$
$-1/2_{\Gamma_6}$	$\frac{35}{27}$	$\left(\frac{70}{27}\right)$	-	$\frac{105}{27}$	-	0	$\frac{98}{54}$	$\left(\frac{49}{54}\right)$

¹ Die CF-Quantenzahl ist identisch mit der betragsmäßig kleinsten im CF-Zustand auftretenden M_J -Quantenzahl /3.40/. Es gilt bei höherer als einzähliger Symmetrieachse

$$\langle \mu_{\Gamma_i} | J_z | \nu_{\Gamma_j} \rangle = 0 \quad \mu \neq \nu \rightarrow \text{reine Spinflipübergänge}$$

$$\langle \mu_{\Gamma_i} | J_{x,y} | \nu_{\Gamma_j} \rangle = 0 \quad \mu = \nu \rightarrow \text{reine Nichtspinflipübergänge}$$

und zusätzlich gilt im Kubischen

$$\sum_{\mu\nu} |\langle \mu_{\Gamma_i} | J_z | \nu_{\Gamma_j} \rangle|^2 \equiv |\langle \Gamma_i | J_z | \Gamma_j \rangle|^2 = |\langle \Gamma_i | J_x | \Gamma_j \rangle|^2 = |\langle \Gamma_i | J_y | \Gamma_j \rangle|^2$$

Zwingend für die Annahme eines Grundzustandes mit Γ_8 -Symmetrie ist neben der Temperaturabhängigkeit der inelastischen Übergangsintensitäten vor allem die gemessene QE-Streuung für $T \rightarrow 0$, die genau der des Γ_8 entspricht und etwa doppelt so groß ist wie die von Γ_6 und Γ_7 .

Ein überraschendes Ergebnis ist die bisher weder bei stabilen noch instabilen Ionen nachgewiesene Existenz von zwei sehr unterschiedlich breiten QE-Linien oberhalb 30K. Bei $T = 50\text{K}$ ist die eine bereits doppelt so breit wie die andere. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Linienbreite der schmalen nur langsam zu (siehe Fig. 3.21), wohingegen die breitere sich dramatisch weiter verbreitert. Der Nachweis dieser etwa 20 - 30 meV breiten QE-Linie bei $T = 200 - 300\text{K}$ folgt weniger aus den abgebildeten Energiespektren in Fig. 3.18 (hier ist diese Annahme nicht zwingend), als vielmehr aus den (hier nicht gezeigten) Flugzeitspektren, bei denen für sehr große Energieüberträge der Beitrag dieser äußerst breiten Linie dominiert (vgl. Fig. 3.2).

Ein Vergleich der beiden gemessenen QE-Intensitäten und den daraus berechneten Matrixelementen mit denen aus Tabelle 3.1 führt zu folgendem Schluß:

- Die schmale QE-Linienbreite stimmt exakt mit der QE-Streuintensität von einem der beiden Γ_8 -Dubletts überein. Um welches es sich dabei handelt, kann man wegen der genau gleichen QE-Matrixelemente der beiden Dubletts ($|\langle \pm 1/2 \Gamma_8 | J_\perp | \pm 1/2 \Gamma_8 \rangle|^2 = |\langle \pm 3/2 \Gamma_8 | J_\perp | \pm 3/2 \Gamma_8 \rangle|^2 = \frac{19}{3}$) nicht entscheiden. Bei einer Messung der Nicht-Spinflipstreuung mit polarisierten Neutronen wäre dagegen die QE-Streuung des $\pm 1/2 \Gamma_8$ etwa 13.4 mal größer als die des $\pm 3/2 \Gamma_8$ und damit wohl unterscheidbar!
- Die breite QE-Linie zeigt in Abhängigkeit der Temperatur eine Intensität, die man aufgrund des CF-Schemas als die Summe der Dubletts Γ_6 , Γ_7 und der restlichen Hälfte des Γ_8 identifizieren kann. Daraus folgt, daß diese drei Dubletts in etwa alle dieselbe Linienbreite besitzen.

Diese beiden Schlußfolgerungen sind deshalb zwingend, weil sich nur anhand dieser Interpretation ein gleichmäßig guter Fit bei allen gemessenen Temperaturen erzielen läßt. Jede andere Interpretation, die nicht

von unterschiedlichen Γ_8 -Dubletts ausgeht, führt zu wesentlich schlechteren Fit-Ergebnissen, deren Qualität dann zudem noch temperaturabhängig sind.

Neben der QE-Streuung verhält sich auch die IN-Streuung unterschiedlich (Fig. 3.21). Die Linienbreite des Übergangs $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ ist stets größer als die Breite des $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ -Übergangs. Der Unterschied fällt bei hohen Temperaturen aber bei weitem nicht so drastisch aus wie zwischen den beiden QE-Linien.

Um den Einfluß der beiden eingangs erwähnten Anomalien des YbPd bei $T = 105\text{K}$ und $T = 125\text{K}$ auf die magnetische Streuung zu bestimmen, wurde kurz unterhalb ($T = 98\text{K}$), zwischen ($T = 110\text{K}, 120\text{K}$) und kurz oberhalb ($T = 135\text{K}$) der beiden kritischen Temperaturen gemessen. Deutlich erkennbar zeigen beide QE-Linienbreiten einen Sprung bei $T = 105\text{K}$, dagegen keine Anomalie bei $T = 125\text{K}$. Die IN-Linienbreiten zeigen sich in beiden Fällen unbeeinflusst.

Im Bereich tiefer Temperaturen ($T \leq 30\text{K}$) läßt sich nicht mehr zwischen zwei unterschiedlichen lorentzförmigen QE-Linien unterscheiden. Die beiden Γ_8 -Dubletts besitzen also in etwa die gleiche Lebensdauer und führen zu einer einzigen, quasielastischen CE-Linie. Die gemessene Intensität dieser QE-Linie entspricht tatsächlich dem theoretischen Wert des gesamten Γ_8 -Zustandes für $T \rightarrow 0$. Die CF-Interpretation für den Hochtemperaturbereich ist somit auch mit dem Bereich tiefer Temperaturen konsistent und unterstützt die Annahme eines Γ_8 -Grundzustandes.

Betrachtet man die CF-Streuung als Ganzes, dann fällt ein wesentlicher Unterschied zu dem sich ähnlich verhaltenden YbBe_{13} auf. Hier wie dort überlappen die IN-Linien oberhalb von 30K deutlich (vgl. Fig. 3.8 und gestrichelte Linie in Fig. 3.18). Dieser Überlapp führt bei YbBe_{13} zu einer Verringerung der IN-Streuintensität und Verstärkung der QE-Streuintensität bei einer gleichzeitig leichten Reduktion der CF-Aufspaltung (CF-Parameter W nimmt etwas ab). Keiner dieser Effekte konnte bei YbPd beobachtet werden. Die Fits konnten bei konstantem W ohne irgendeine Änderung am kubischen CF-Hamiltonian durchgeführt werden. Bei YbPd liegen also keine Anzeichen einer Renormalisierung der CF-Zustände durch Überlappung vor. Bei YbBe_{13} hatte sich diese Interpretation der Verschiebungseffekte als sinnvoll erwiesen.

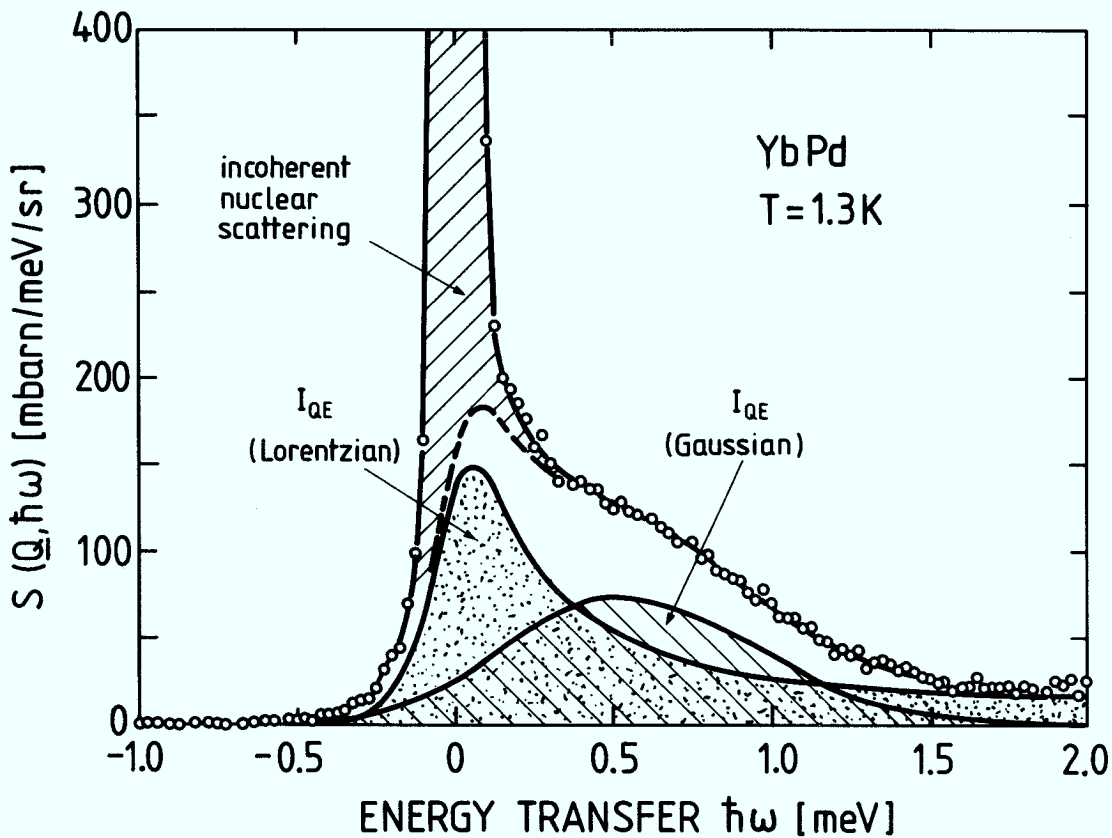


Fig. 3.21. Zerlegung der magnetischen Streuung von YbPd bei $T = 1.3\text{K}$ in QE-Kristallfeldstreuung (lorentzartig) und QE-krit. Spinfluktuationsstreuung (gaußartig)

Neben der lorentzartigen CF-Streuung tritt erstmals bei $T = 29\text{K}$ eine zusätzliche gaußartige QE-Streuung auf. Diese neuartige Streuung nimmt mit abnehmender Temperatur sehr schnell zu und erreicht bei 1.3K etwa die gleiche Intensität wie die quasielastische CF-Streuung. In Fig. 3.21 ist dabei deutlich der Unterschied zwischen den beiden Linienformen erkennbar (vgl. Fig. 3.3). Im Vergleich mit YbBe_{13} und mit Yb_3Pd_4 (Abschn. 3.3.3) ist die Interpretation eindeutig:

- Bei der zusätzlichen gaußförmigen QE-Linie handelt es sich um kritische Spinfluktuationen als Vorläufer eines magnetischen Phasenüberganges,
- YbPd wird demnach unterhalb von $T = 1.3\text{K}$ magnetisch ordnen.

3.3.3 Messung: Yb_3Pd_4 (Lu_3Pd_4)

Es wurden 47 gr (9.5 gr) Yb (Lu) und Pd in stöchiometrischem Verhältnis eingewogen, im Wolframtiegel eingeschmolzen und am Induktionsofen zur Reaktion gebracht. Die so hergestellten Proben zeigten Strukturreflexe, aus denen die Gitterkonstanten zu $a_o = 12.917 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ($12.880 \pm 0.008 \text{ \AA}$) und $c_o = 5.664 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ($5.660 \pm 0.005 \text{ \AA}$) berechnet werden konnten. Sie zeigen damit kein anormales Verhalten (vgl. Fig. 3.15). Im Streubereich $38^\circ < 2\theta < 40^\circ$ treten für Yb_3Pd_4 zwei fremdartige Strukturreflexe auf, die nicht der YbPd-Phase zugeordnet werden können. Aufgrund ihrer Intensität macht diese nicht identifizierbare Fremdpaare etwa 10% der gesamten Probe aus. In Lu_3Pd_4 hingegen sind keine fremden Reflexe sichtbar. Der Anteil von Fremdphasen wird hier somit auf <2% geschätzt.

Inelastische Neutronenstreuung an Yb_3Pd_4 (Lu_3Pd_4) wurde unter identischen Bedingungen wie YbPd am IN6 (ILL Grenoble) durchgeführt. Figur 3.22 zeigt in der gleichen Darstellungsart wie Fig. 3.18 die Spektren von Yb_3Pd_4 bei Temperaturen oberhalb 40K und zwar sowohl den QE- (linke Seite) als auch den IN- (rechte Seite) Streubereich. Ganz analog zu YbPd wurde auch hier die Phononenstreuung (siehe Fig. 3.23 für Lu_3Pd_4) durch Einschränkung auf Streuwinkel $\theta < 40^\circ$ vollkommen unterdrückt.

Die Spektren zeigen praktisch dieselben Verhältnisse wie YbPd. Die einzigen Unterschiede sind

- Der IN-Übergang bei $\Delta E = 4.08 \text{ meV}$ ist aufgrund einer halb so großen Linienbreite wesentlich deutlicher ausgeprägt. Er ist um 0.7 meV zu kleineren Energien verschoben.
- Bei allen Temperaturen tritt im Bereich $-15 \text{ meV} < \Delta E < -10 \text{ meV}$ magnetische Streuung auf, die bei YbPd dem $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ -Übergang entspricht, in Yb_3Pd_4 aber aufgrund der enorm großen Linienbreite nicht mehr als solcher direkt erkennbar ist. Die integrierte Intensität in diesem Bereich entspricht aber tatsächlich dem des $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ -Übergangs.
- Die breite QE-Linie sättigt für $T \rightarrow \infty$ bei etwa 3 bis 4 meV und erreicht bei weitem nicht den Wert von etwa 30 meV ($T = 300 \text{ K}$) wie bei YbPd.

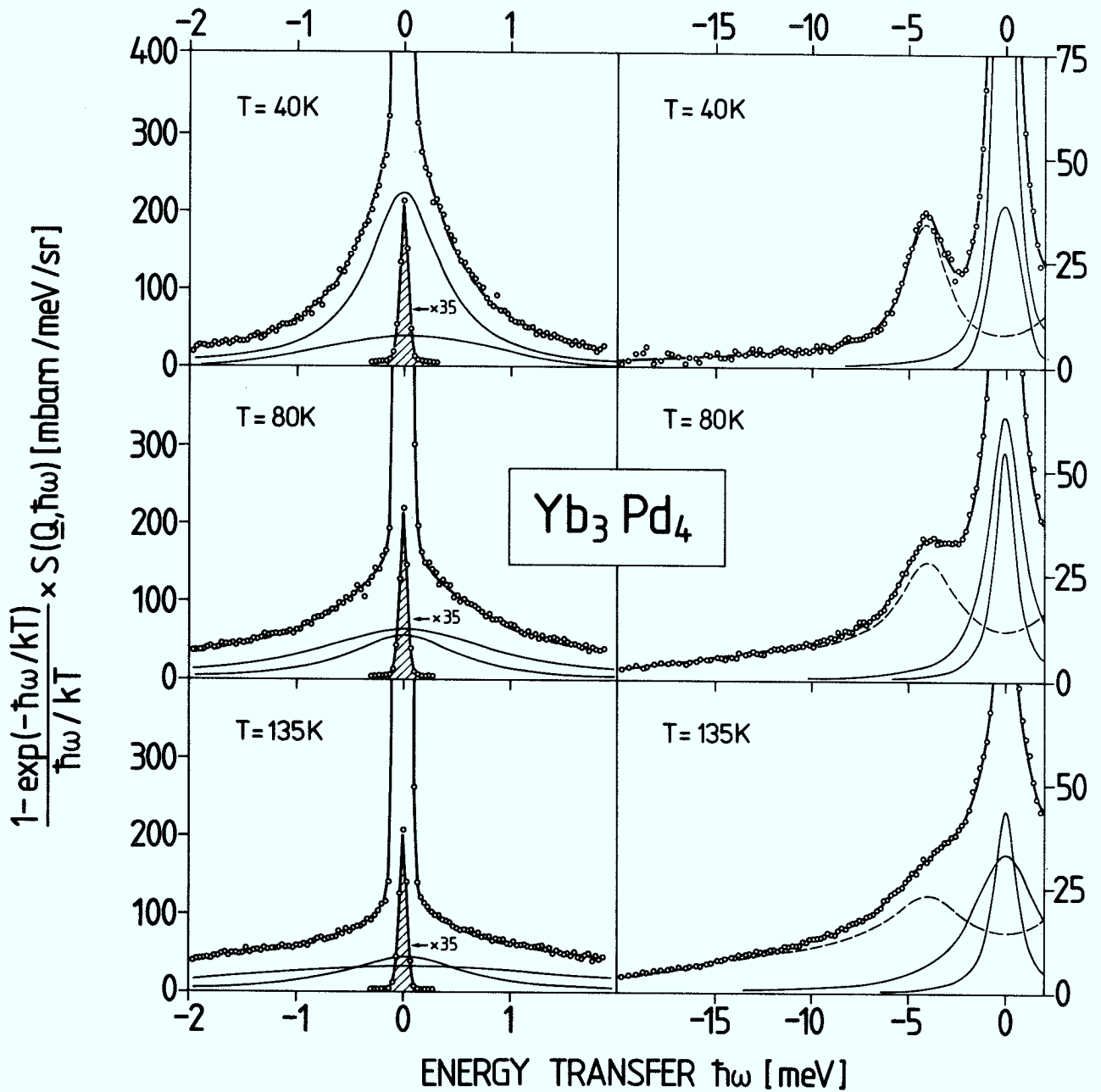


Fig. 3.22. Bosefaktorkorrigierte Streuspektren von Yb_3Pd_4 zwischen $T = 40\text{K}$ und 135K im QE (links Spektren) - bzw. IN (rechte Spektren) -Bereich. Der Fit an die Spektren, unter Annahme des CF-Schemas aus Fig. 3.24, ist die Summe der beiden QE-Linien (durchgezogene Linie) und der IN-Beiträge (gestrichelte Linie).

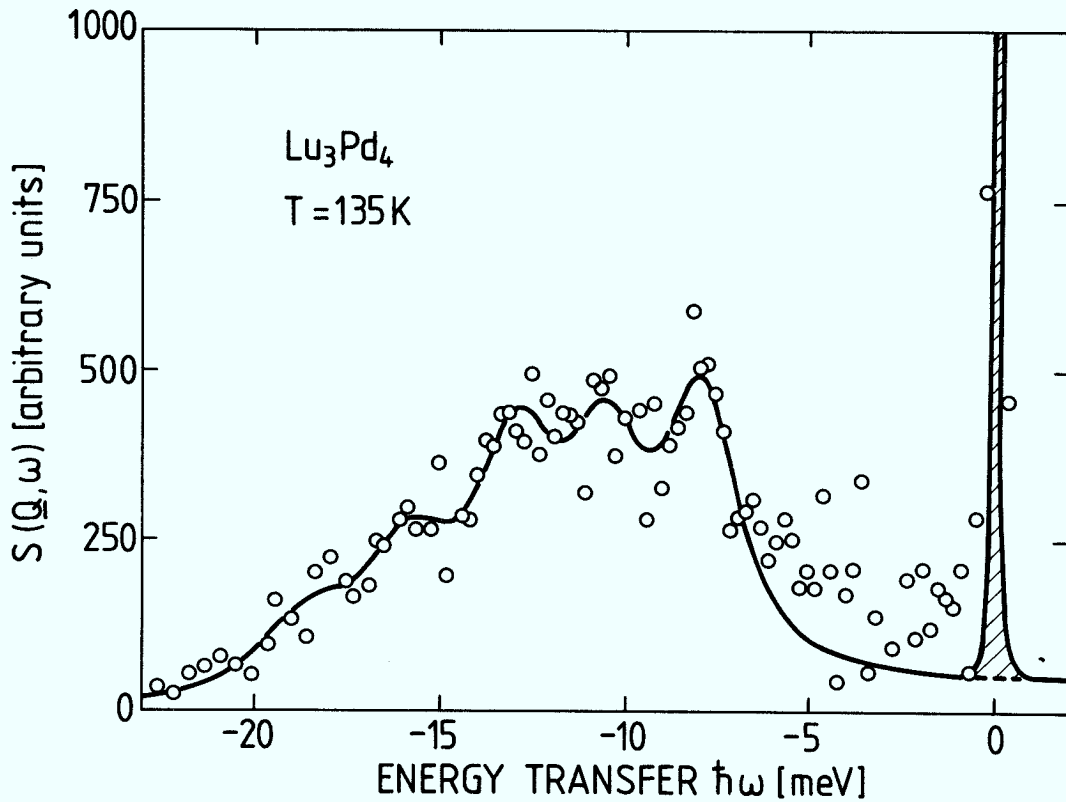


Fig. 3.23. Fit an das Phononenspektrum der Referenz Lu_3Pd_4

Obwohl Yb in Yb_3Pd_4 eine triklone Punktsymmetrie besitzt und daher zur Beschreibung der CF-Aufspaltung 26 CF-Parameter notwendig wären /2.9/, ist es möglich, die gemessene Aufspaltung aus der Sicht der kubischen Punkt-Symmetrie zu interpretieren, mit den LLW-Parametern

$$x = -0.39 \pm 0.02$$

$$W = -0.44 \pm 0.05 \text{ meV}$$

Die so durchgeführten Fits an die Spektren (Fig. 3.22 durchgezogene Linie) zeigen, daß diese Annahme angebracht ist. Das zugehörige CF-Schema ist in Fig. 3.24 dargestellt, und zwar in analoger Weise zu YbPd . Der aufgrund der nichtkubischen Punktsymmetrie zu erwartende 3. CF-Übergang $\Gamma_{\text{tc6}} \rightarrow \Gamma_{\text{tc7}}$ konnte nicht beobachtet werden. Sollte seine Linienbreite in etwa der des extrem breiten $\Gamma_{\text{tc7}} \rightarrow \Gamma_{\text{tc8}}$ -Übergangs entsprechen, so kann man dies auch nicht erwarten. Ähnlich wie bei YbPd werden die beiden QE-Linien

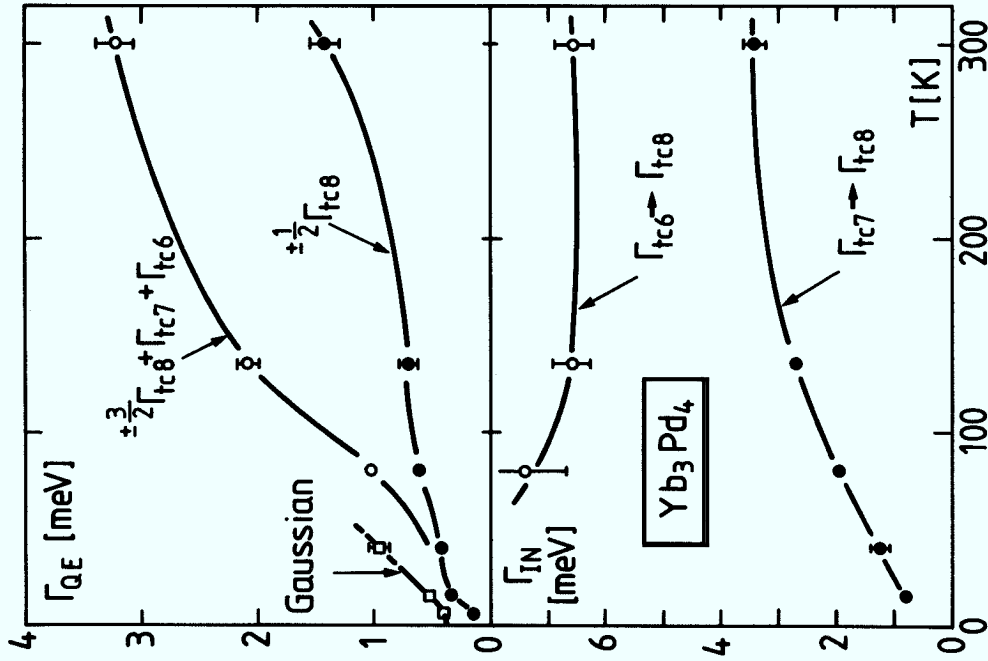


Fig. 3.25. QE- und IN-Linienbreiten $[\text{HWHM}]$ von Yb_3Pd_4 als Funktion der Temperatur. Bei den QE-Linienbreiten entsprechen die vollen Kreise der Linienbreite nur eines Dubletts des Γ_8 -Zustandes, die offenen Kreise der Linienbreite aller anderen CF-Dubletts und die offenen Quadrate der Linienbreite der gaußförmigen kritischen Spinfluktuationsrate.

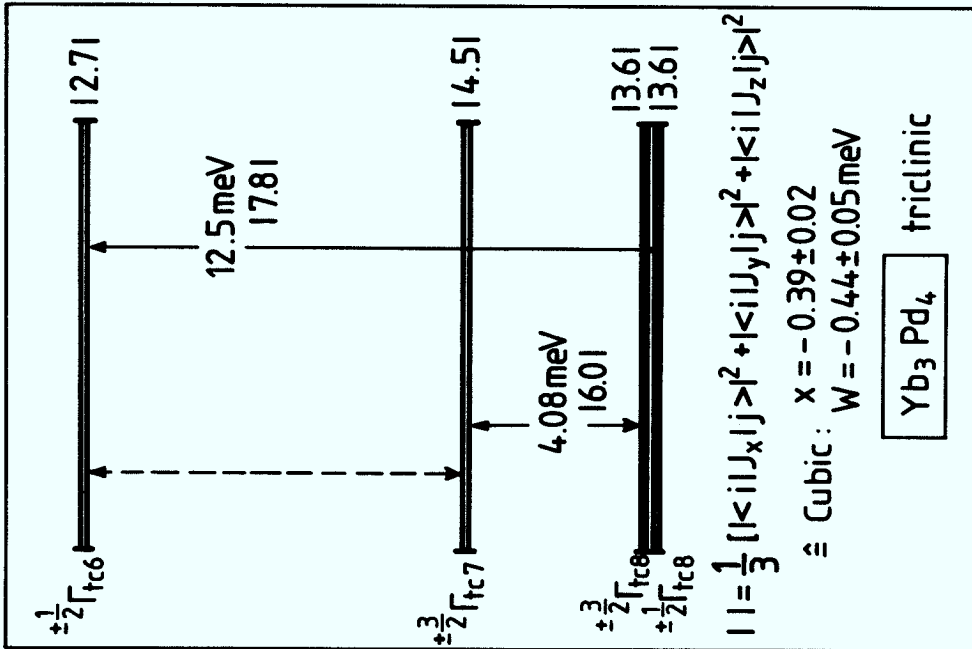


Fig. 3.24. Das in kubischer Symmetrie genäherte Kristallfeldschema mit Übergangsenergien und -matrixelementen $|\langle \Gamma_i | J_z | \Gamma_j \rangle|^2$ für 3-wertiges Yb ($J = 7/2$) mit trikliner Punktsymmetrie in Yb_3Pd_4 . Die Indizes links oben am CF-Zustandssymbol sind die zugehörigen CF-Quantenzahlen (siehe YbPd).

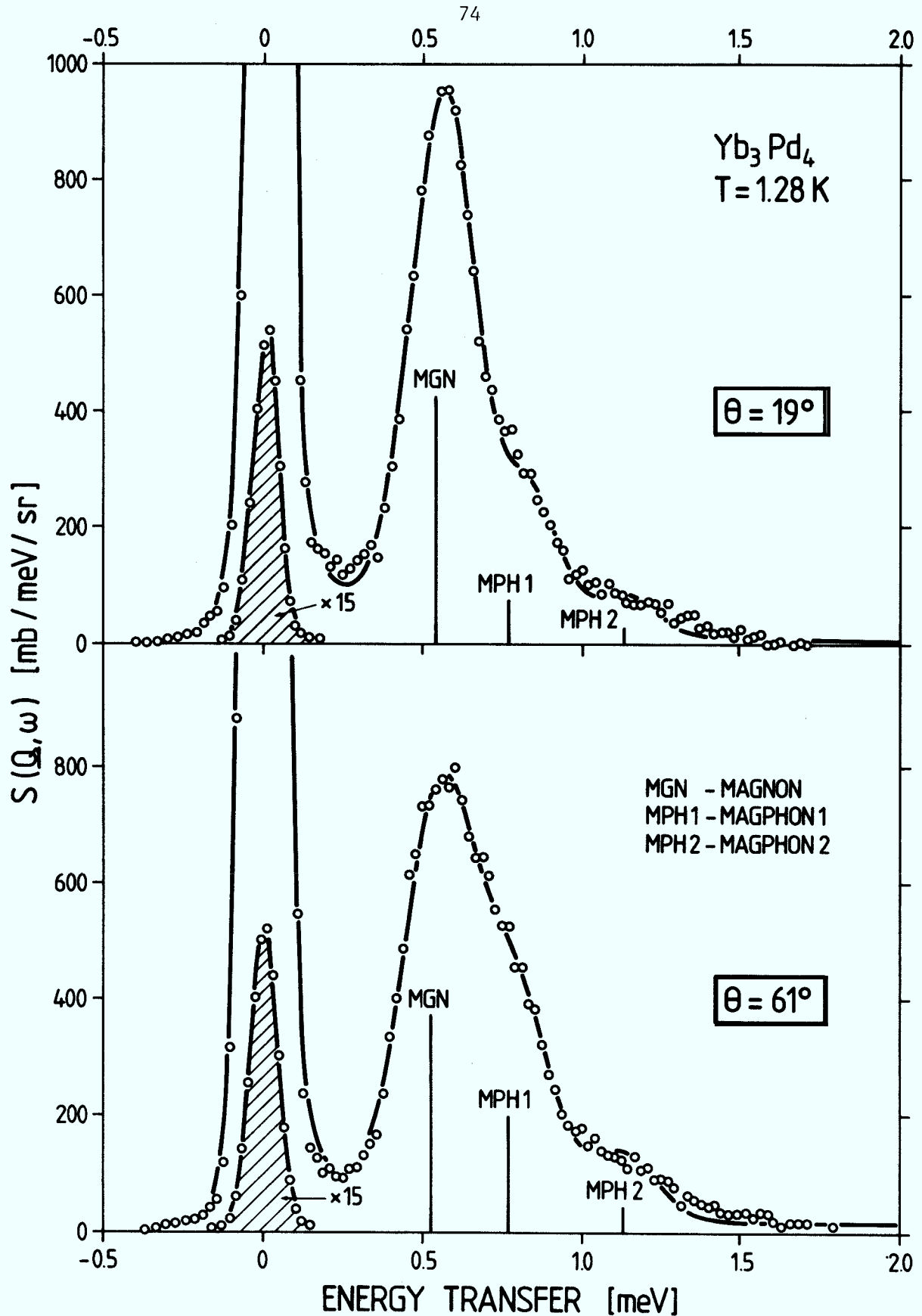


Fig. 3.26. Magnonstreuung und die durch Hybridisierung erzeugten Phononenzustandsdichten MPH1 und MPH2 für kleine ($\theta = 19^\circ$) und große ($\theta = 61^\circ$) Impulsüberträge in Yb_3Pd_4 . Die Änderungen der Streuintensitäten mit θ bestätigen ihren magnetischen bzw. nichtmagnetischen Charakter.

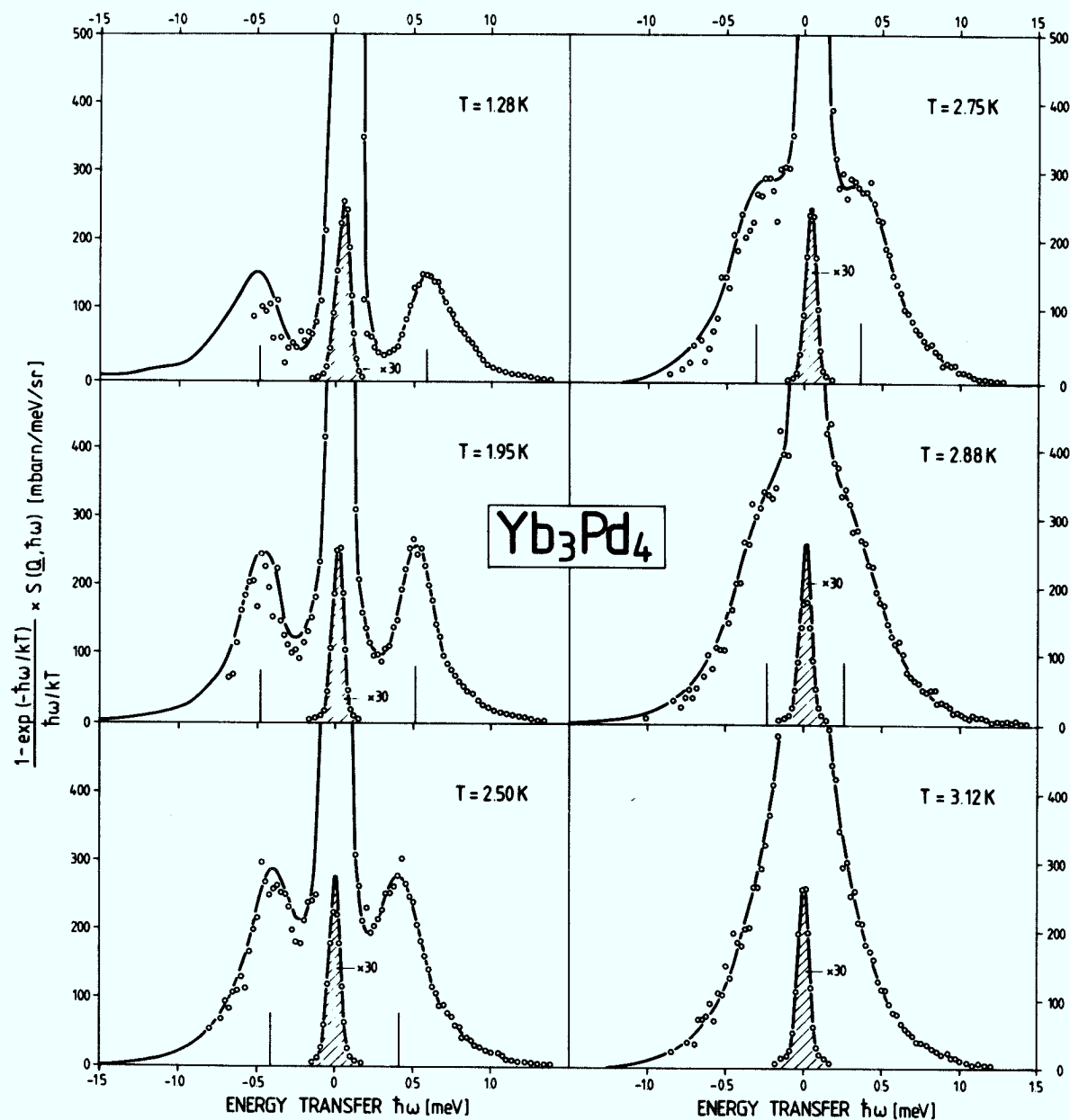


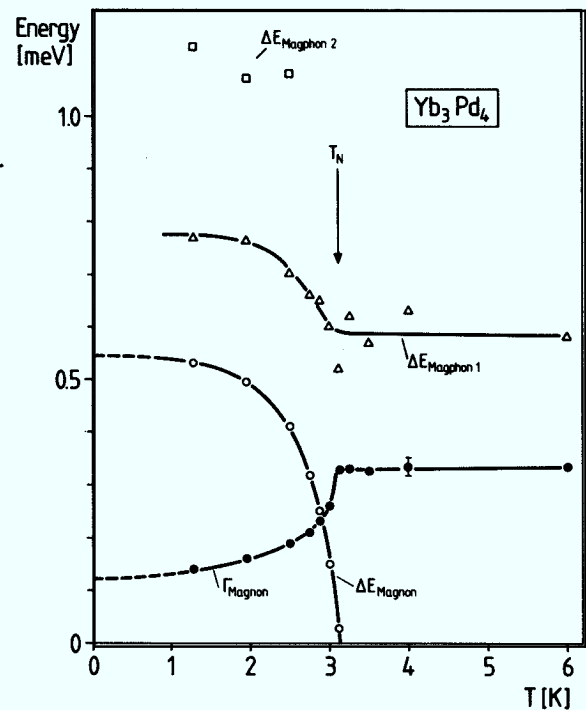
Fig. 3.27. Streuspektren des in der Nähe des Phasenübergangs ($T_N = 3.1\text{ K}$) instabil werdenden Magnons in Yb_3Pd_4 .

den vier verschiedenen Kramers-Dubletts zugeordnet. Die Ergebnisse bezüglich der Linienbreiten QE- als auch IN-Linien sind in Fig. 3.25 wiedergegeben. Sie zeigen anschaulich das bisher diskutierte Verhalten der Linienbreiten.

Wie in der Übersicht erwähnt, deuten verschiedene Experimente darauf hin, daß Yb_3Pd_4 bei $T = 3.1\text{K}$ magnetisch ordnet. Die Ordnungstemperatur sollte demnach deutlich oberhalb des bei dieser Messung zugänglichen Temperaturbereichs ($T > 1.3\text{K}$) liegen. Um den magnetischen Charakter dieses Phasenübergangs zu verifizieren, wurde eine Meßreihe im Temperaturbereich $1.3\text{K} < T < 6\text{K}$ durchgeführt. Figur 3.26 und Fig. 3.27 zeigen die gemessenen Spektren. Das temperaturabhängige Verhalten des auftretenden Magnons, das für $T \rightarrow 0$ bei $\Delta E = 0.55\text{ meV}$ stabilisiert, läßt keinen Zweifel am magnetischen Charakter des Phasenübergangs. Daß der Phasenübergang dabei 2. Ordnung ist, zeigt Fig. 3.28, in der die IN-Energie ΔE_{Magnon} und die zugehörige Linienbreite durch Kreise angedeutet sind. Figur 3.26 macht aber auch verschiedene Details der Anregungsmöglichkeiten der magnetischen geordneten Momente deutlich. Insgesamt sind drei Anregungsmoden erkennbar mit $\Delta E_{\text{MGN}} = 0.54\text{ meV}$, $\Delta E_{\text{MPH1}} = 0.78\text{ meV}$ und $\Delta E_{\text{MPH2}} = 1.13\text{ meV}$.

Fig. 3.28.

Temperaturverlauf der Anregungsenergie des Magnons ΔE_{Magnon} und seiner Linienbreite Γ_{Magnon} am magnetischen Ordnungspunkt T_N . $\Delta E_{\text{Magnon1}}$ und $\Delta E_{\text{Magnon2}}$ sind die gemessenen und dem Magnon zuzuordnenden Phononen bzw. ihre Anregungsenergien.



Das winkelabhängige und somit Q -abhängige Intensitätsverhalten der drei Anregungen schreibt der 1. Anregung magnetischen Charakter (die Intensität nimmt mit $F^2(Q)$ ab) und den beiden anderen phononischen Charakter (Intensitäten nehmen mit zunehmendem Q zu) zu. Alle drei Anregungen zeigen eindeutig eine gaußförmige Energieverteilung und besitzen im betrachteten Streubereich keine meßbare Dispersion. Mit zunehmender Temperatur beginnen zunächst alle drei Anregungen instabil zu werden, bis schließlich bei $T = 3.1\text{K}$ das Magnon zusammenbricht, während sich die 2. Anregung erneut bei $\Delta E = 0.6\text{ meV}$ stabilisiert. Die gleichzeitig ansteigenden Linienbreiten erschweren die Analyse der höheren Anregungen beträchtlich. Dies ist auch der Grund, warum die 3. Anregung oberhalb von $T = 2.5\text{K}$ nicht weiter verfolgt werden konnte. Es bleibt zu erwähnen, daß unterhalb der Ordnungstemperatur von $T = 3.1\text{K}$ praktisch keine lorentzartige, quasielastische CF-Linie zu erkennen ist (Fig. 3.27). Sie setzt erst (meßbar) bei $T = 6\text{K}$ ein und ist in Fig. 3.25 durch einen ausgefüllten Kreis symbolisiert.

Die Intensität des Magnons bricht bei $T = 3.1\text{K}$ aber keineswegs zusammen. Wie die genaue Analyse der Fits ergab, geht die Intensität der inelastischen Magnons vielmehr stetig und differenzierbar ($\frac{dI}{dT} \approx 0$) in eine quasielastische Linie über, die genauso wie das Magnon eine gaußförmige Energieverteilung besitzt. Erst oberhalb von $T = 10\text{K}$ weicht die Form dieser kritischen Spinfluktuation (ohne merkliche Intensitätsverluste) langsam von der gaußförmigen Verteilung ab und wird breiter (Fig. 3.25). Bei etwa 40K verschmilzt die relativ breite Spinfluktuation mit dem Fuß der quasielastischen CF-Linie zu einer einzigen lorentzartigen Linie.

3.3.4 Diskussion

Die gerade ausführlich diskutierten Vorgänge, die in Verbindung mit dem magnetischen Phasenübergang stehen und besonders drastisch an Yb_3Pd_4 beobachtet werden können, laufen, wenn auch nicht so gut erkennbar, genauso auch bei den bisher beschriebenen magnetisch ordnenden Yb-Verbindungen YbBe_{13} und YbPd ab und können des auffälligen Charakters wegen als Indiz für die Existenz eines magnetischen Phasenübergangs genommen werden, selbst dann, wenn, wie in YbPd , der Ordnungspunkt nicht erreicht wird. Daher läßt sich zusammenfassend sagen:

- YbPd und Yb₃Pd₄ sind magnetisch ordnende Verbindungen mit
 $T_N(\text{Yb}_3\text{Pd}_4) = 3.1 \pm 0.1\text{K}$
 $T_N(\text{YbPd}) < 1.32\text{K}$

Diese Ergebnisse aus der Neutronenstreuung stehen im Einklang mit Messungen von $\chi(T)$, $C(T)$ und $\rho(T)$ /3.29, 3.30/ an YbPd und Yb₃Pd₄, die eine magnetische Ordnung bei $T_N(\text{Yb}_3\text{Pd}_4) = 3.0\text{K}$ und $T_N(\text{YbPd}) = 0.5\text{K}$ messen.

Es scheint offensichtlich, daß die CF-Aufspaltung in beiden Verbindungen "überlebt". Inelastische Linien sind in beiden Fällen erkennbar, obwohl beide Verbindungen stark zwischenvalent sind. Sie bestätigen damit eine ähnliche Erfahrung von einigen anderen IV-Yb-Verbindungen, wie YbCuAl und YbCu₂Si₂. Der zwischenvalente Charakter von Yb in YbPd zeigt sich, wie erwartet, in einer ungewöhnlich breiten QE-Linie. Der gravierende Unterschied zu bisherigen Yb-Verbindungen ist aber der, daß es zwei verschiedene QE-Linien gibt, von denen die eine eine vollkommen normale, schmale Linienbreite besitzt, also eine temperaturabhängige Linienbreite, wie man sie bei konzentrierten Systemen erwartet. Die zweite QE-Linie ist anomal breit, aber nicht wie bisher gewohnt, nämlich temperaturunabhängig, sondern drastisch temperaturabhängig. Dieses Verhalten entspricht dem, wie es nach dem "Selection rules"-Modell von D. Wohlleben (siehe Abschn. 2.6) aufgrund unterschiedlicher Ankopplung der CF-Zustände an die Valenzfluktuation erwartet wird. Im Fall des YbPd wurde ein verschwindendes Mischmatrixelement zwischen dem gesamten Γ_8 -Grundzustand des 3-wertigen Ions und dem 2-wertigen Ion angenommen. Die angeregten CF-Zustände sollen dagegen stark an den 2-wertigen Zustand angekoppelt sein (intra-CF-Übergänge bleiben vorerst unberücksichtigt). Die dermaßen berechnete QE-Linienbreite (Fig. 3.29) zeigt zwar keine exakte Übereinstimmung mit den Meßergebnissen, gibt aber das Temperaturverhalten ($\bar{\Gamma}_{2,3}$) wenigstens qualitativ wieder.

Was die bisher unberücksichtigt gebliebene intra-CF-WW durch die übliche Austausch-WW mit den Leitungselektronen betrifft, so kann diese nur solche zusätzlichen Linienbreiten induzieren, die dem normalen Korringaverhalten entsprechen, also $\Gamma \approx 10^{-3}$ kT. Sind also, wie im "Selection rules"-Modell angenommen, nur einige CF-Zustände an die Valenzfluktuation angekoppelt, so bleiben die übrigen CF-Zustände, solange sie nur über die Austausch-WW mit den Leitungselektronen wechselwirken, von der Fluk-

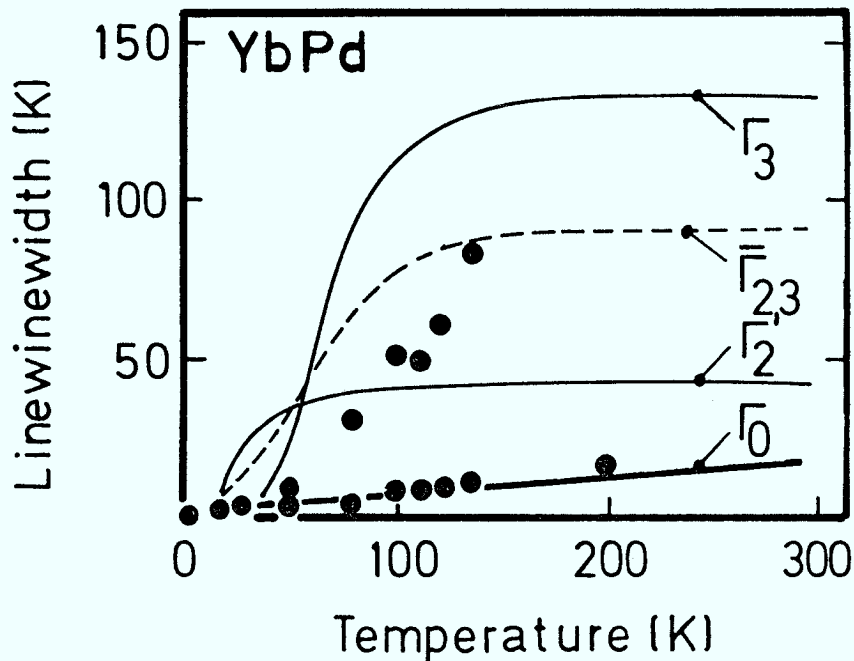


Fig. 3.29. Gemessene (●) (vgl. Fig. 3.25) und von D. Wohlleben /3.41/ berechnete Linienbreiten des Grundzustandes (Γ_0) und der angeregten Zustände (Γ_2 , Γ_3) bzw. deren Mittelwert ($\bar{\Gamma}_{2,3}$)

tuation entkoppelt: ihre Linienbreiten bleiben relativ schmal. Das "Selection rule"-Modell gewinnt also (bisher als einziges) allein dadurch an Bedeutung, daß es das Auftreten verschieden breiter QE-Linien in IV-Verbindungen, die nur eine magnetische 4f-Konfiguration hat, ermöglicht – in IV-Tm(Pr)-Verbindungen sind zwei unterschiedliche QE-Linienbreiten wegen des magnetischen Charakters beider 4f-Konfigurationen vorhergesagt worden (Abschn. 2.6). "Selection rules" scheinen also ein Schlüssel zur Interpretation dieser neuen Klasse von IV-Yb-Verbindungen, wie YbPd und Yb₃Pd₄, zu sein.

Es sollte aber darauf hingewiesen werden, daß die 4f-Phonon-WW ebenfalls "Selection rules" unterliegt, verursacht durch die Γ -Symmetrie der Phononen. Die stark nichtlineare (in T) Besetzungswahrscheinlichkeit der Phononen für $T \ll \theta_D$ könnte über eine anomal starke Phononen-Kopplung (vgl. anomale Phononendispersion in einigen IV-Verbindungen) eine ebenso nichtlineare T-Abhängigkeit einer sehr breiten QE-Linie verursachen. Die gemessene breite QE-Linie wäre mit dieser Interpretation kompatibel.

Das zwischenvalente Verhalten zeigt sich aber außer in einer breiten QE-Linie zudem noch in sehr breiten IN-CF-Überlegungen, deren recht un-

terschiedliches Verhalten mit der Temperatur allerdings nur rudimentär verstanden ist. Weiterreichende Modelle, die solche IN-Linienbreiten interpretieren könnten, fehlen bisher.

Für $T \leq 30\text{K}$ konvergieren die beiden gemessenen QE-Linien zu einer einzigen Schmalen. Die somit gestoppte Spinfluktuation ermöglicht es den Systemen YbPd und Yb_3Pd_4 zu ordnen. Sie zählen somit, neben YbBe_{13} (Abschn. 3.2) und YbIr_2 /3.36/, zu den einzig bekannten metallischen Yb-Verbindungen, die aufgrund von 4f-4f-Wechselwirkungen magnetisch ordnen. Für $T > 30\text{K}$ zeigen die Spektren von YbPd und Yb_3Pd_4 keine Renormalisierungseffekte, d.h. zusätzliche QE-Streuung und weniger IN-Streuung und "CF narrowing", wie man es wegen der stark überlappenden CF-Zustände erwarten könnte. Die Spektren von YbPd und Yb_3Pd_4 einerseits und YbBe_{13} andererseits zeigen, obwohl insgesamt recht ähnlich, in diesem Punkt recht unterschiedliches Verhalten.

Bereits in Abschn. 3.3.1 ist darauf hingewiesen worden, daß in YbPd bei $T = 1.9\text{K}$ wahrscheinlich ein Quadrupol-Phasenübergang auftritt und in Yb_3Pd_4 eine Quadrupol-WW die magnetische Ordnungstemperatur stark anhebt ($T_N = 3.1\text{K}$). In Übereinstimmung mit dieser Auffassung ist das für YbPd vorgestellte CF-Schema mit einem Γ_8 -Grundzustand. Denn wegen der kubischen Punktsymmetrie des Yb-Platzes in YbPd besitzen die angeregten Γ_6 - und Γ_7 -Dubletts kein Quadrupolmoment - im Kubischen verschwindet der Quadrupolanteil des Kristallfeldes - und für das Quadrupolmoment des Γ_8 gilt:

$$\begin{aligned} \langle \pm 1/2_{\Gamma_8} | \frac{1}{2} \alpha_J O_2^0 | \pm 1/2_{\Gamma_8} \rangle &= \frac{2}{21} \\ \langle \pm 3/2_{\Gamma_8} | \frac{1}{2} \alpha_J O_2^0 | \pm 3/2_{\Gamma_8} \rangle &= -\frac{2}{21} \end{aligned}$$

Das heißt, die beiden Γ_8 -Dubletts besitzen komplementäre Momente, die sich im Mittel aufheben. Also nur ein Γ_8 -Grundzustand mit nicht verschwindenden Quadrupolmomenten ermöglicht durch seine WW über die Leitungselektronen die beobachteten Effekte sowohl in YbPd als auch in Yb_3Pd_4 , das aufgrund der kubischen Näherung dieselben Quadrupolmomente besitzen sollte.

Die in Abschn. 2.4 bewiesene direkte Korrespondenz zwischen magnetischen

Neutronenstreuquerschnitten und der stat. Suszeptibilität soll nun am Beispiel von YbPd und Yb_3Pd_4 gezeigt werden. In Fig. 3.30 sind die gemessene und die, gemäß Gl. (2.16) aus der Neutronenstreuung berechnete, stat. Suszeptibilität im Bereich $0 < T < 300$ K aufgetragen. Berücksichtigt man die Fehler, die aus der schwierigen absoluten Eichung der Streuquerschnitte und aus der Näherung $\chi_{ij}^{zz}(0) \approx \chi_{ij}^{zz}(Q)$ entstehen, so ergibt sich alles in allem eine einigermaßen zufriedenstellende Übereinstimmung der Daten bei YbPd und eine recht gute im Fall von Yb_3Pd_4 .

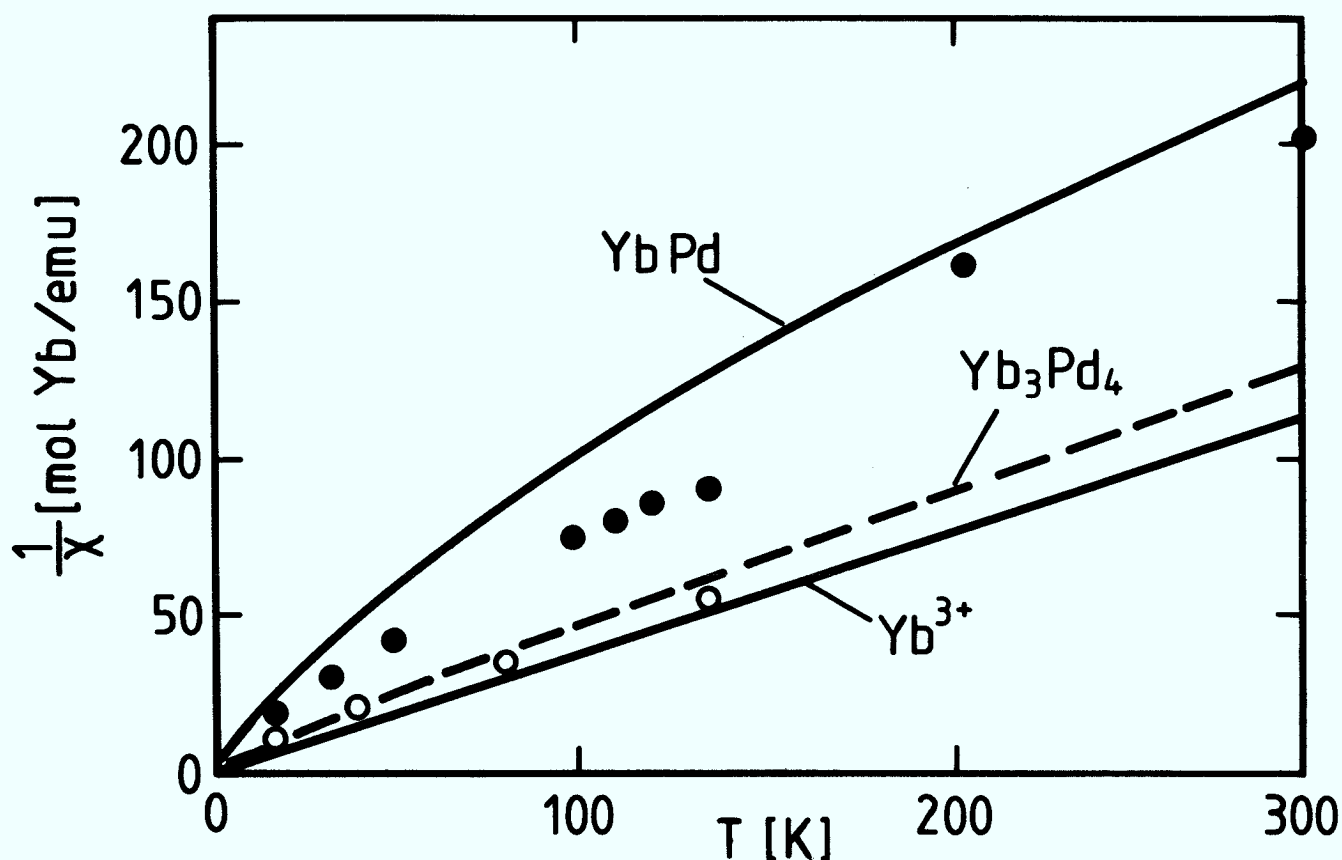


Fig. 3.30. Gemessene stat. Suszeptibilität im Vergleich mit berechneten aus Neutronenstreuintensitäten.

3.4 YbAl₃ (LuAl₃)

3.4.1 Ein Überblick

YbAl₃ kristallisiert bei T=980K peritektisch in eine kubische Struktur mit der Raumgruppe Pm3m (O_h¹, Cu₃Au-Struktur). Die Punktsymmetrie von Yb in dieser Verbindung ist mit m3m ebenfalls kubisch. Wegen der relativ schwierigen Herstellbarkeit wurde YbAl₃ als zwischenvalente Verbindung bisher nicht in dem Umfang untersucht, wie z.B. YbAl₂. Trotzdem ist YbAl₃ im Licht der Ergebnisse verschiedener Messungen, für die Zwischenvalenz im allgemeinen und die inelastische Neutronenstreuung im speziellen, die interessantere Substanz von beiden. So folgt aus den - mit 26 gemessenen Zwischenvalenzen Yb-Verbindungen wohl umfassendsten - Messungen von J. Klaasse /3.42, 3.43/ für die stat. Suszeptibilität von YbAl₃ ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei $T_{\max} = 125$ K, was innerhalb seiner Systematik einer Valenz von $v = 2.90 \pm 0.05$ (YbAl₂: $v = 2.6$) entspricht. Dieser Wert steht im Einklang mit dem Wert aus der Anomalie des Gitterparameters ($v = 2.95$) /3.43/, dem aus Mössbauer-Isomershift-Messungen ($v = 2.7 \pm 0.3$) /3.44, 3.45/, den Ergebnissen aus XPS-Messungen /3.47/ und Röntgenabsorptionsmessungen /3.46/, aber im Widerspruch zu den ersten Interpretationen der stat. Suszeptibilität anhand des ICF-Modells von Sales & Wohlleben /3.48/ ($v = 2.7$). Versucht man, die 3-wertige Konfiguration durch einen höheren Gitterdruck zu stabilisieren, etwa indem man eine Yb_xSc_{1-x}Al₃-Legierung mit kleinerem Gitterparameter herstellt /3.49/, so verschiebt sich $T_{\max}$ schnell zu höheren Temperaturen, und die Probe zeigt mehr und mehr diamagnetisches Verhalten: Yb wird 2-wertiger!

Dieser Widersprüchlichkeiten wegen und weil der Verdacht bestand, daß die im Kubischen einfach zu interpretierenden CF-Übergänge in YbAl₃ überleben, wurden inelastische Neutronenstreuemessungen mit kalten Neutronen durchgeführt. Erst nach Abschluß dieser Messungen wurde bekannt, daß von anderer Seite /3.52/ ebenfalls Neutronenstreuemessungen an YbAl₃ vorgenommen worden waren, allerdings mit thermischen und epithermischen Neutronen. Daher erstrecken sich die Aussagen beider Meßergebnisse auf zwei völlig unter-

schiedliche Energiebereiche und ergänzen sich, wie die Diskussion in Abschnitt 3.4.2 zeigen wird, in idealer Weise.

Es sei aber bereits hier das wichtigste Ergebnis der Hochenergiemessung vorweggenommen. Der Interpretation von A. Murani zufolge zeigt das Spektrum eine scharfe stufenförmige Struktur bei $\Delta E = 30$ meV, die sich angeblich mit einer Hybridisierungslücke, wie sie das "Anderson lattice model" voraussagt, erklären läßt. Inwieweit dabei CF-Übergänge eine Rolle spielen, werden die nun folgenden Ergebnisse der Messung mit kalten Neutronen zeigen.

3.4.2 Messung und Diskussion

Für diese Messung wurde von Z. Fisk (Los Alamos National Laboratory) eine YbAl_3 -Probe mit einem Gesamtgewicht von 8.5 gr hergestellt. Um die Schwierigkeiten der üblichen Herstellungsmethode (Schmelzen im Lichtbogenofen - Tempern /3.44/) zu umgehen, werden diesmal aus einer übersättigten Al-Schmelze ($\sim +15\%$ Al) durch langsames Abkühlen kleine YbAl_3 -Schwämme herauskristallisiert. Das überschüssige Al wurde langsam durch Essigsäure herausgeätzt. Wie die Röntgen-Diffraktometrieaufnahme auswies, war das Ergebnis eine phasenreine, polykristalline YbAl_3 -Probe mit einer Gitterkonstanten $a_0 = 4.203 \pm 0.003 \text{ \AA}$. Sie stimmt mit Literaturwerten exakt überein. Parallel dazu wurde eine etwa 7.7 gr schwere Referenzprobe LuAl_3 in der üblichen Art (Aufschmelzen im Lichtbogenofen, anschließend 4,5 Tage tempern bei 950°C) hergestellt. Diese Probe zeigte eine etwa 5%ige Verunreinigung der Phase durch LuAl_2 . Der gemessene Gitterparameter von LuAl_3 betrug $a_0 = 4.190 \pm 0.003 \text{ \AA}$.

Inelastische Neutronenstreuemessungen an YbAl_3 wurden mit kalten Neutronen ($E_0 = 3.075$ meV) am IN6 (ILL Grenoble) bei $T = 20, 50, 80$ und 120 K durchgeführt. Figur 3.31 zeigt hiervon die drei wichtigsten Spektren im Streuwinkelbereich $18^\circ < \theta < 65^\circ$. Die schraffierten Flächen markieren die Phononenstreuung, die für Yb-Verbindungen sehr leicht durch die Q-Abhängigkeit identifiziert werden kann (vgl. Abschn. 3.1). Die so erhaltenen Phononenlagen und -linienbreiten stimmen mit den gemessenen Phononen von LuAl_3 überein (Fig. 3.32).

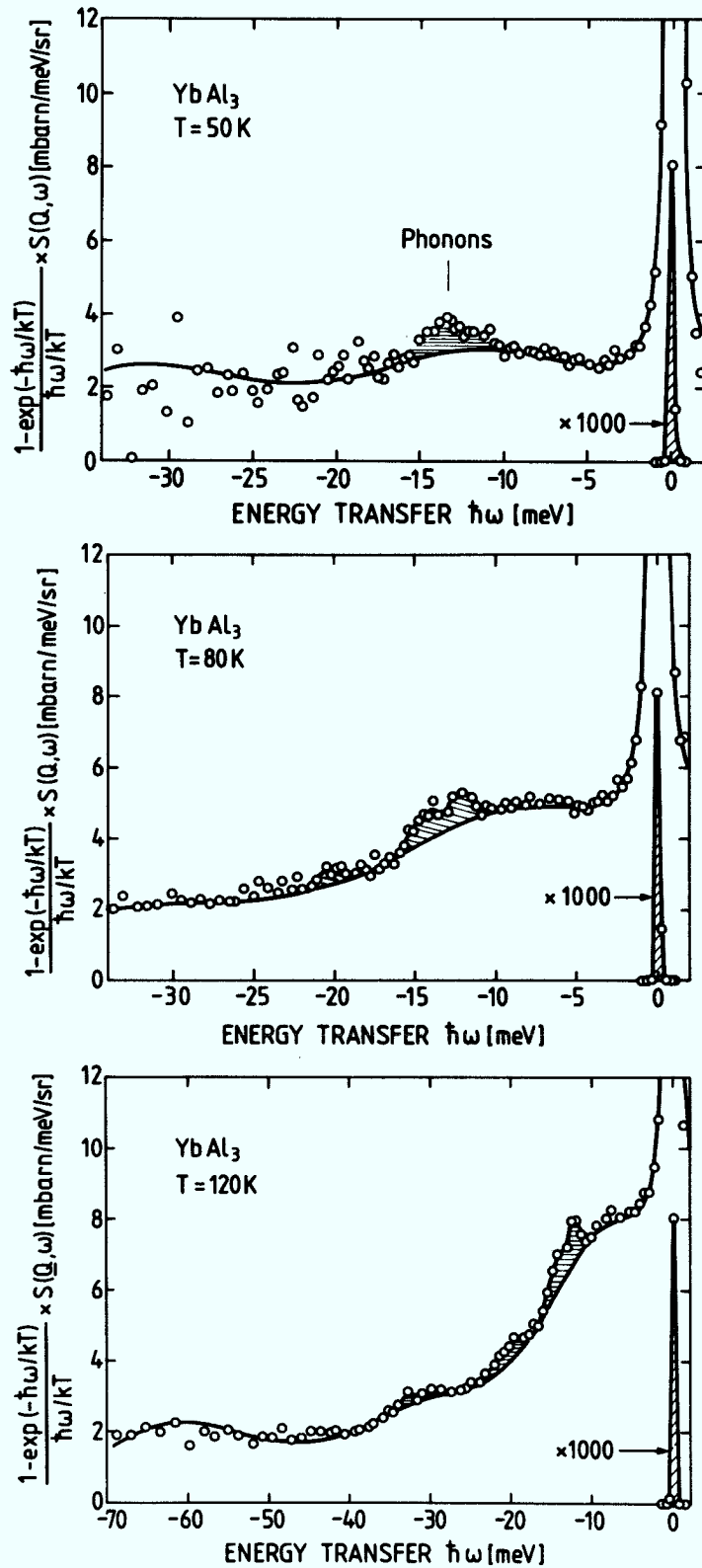


Fig. 3.31. Bosefaktorkorrigierte Streuspektren von YbAl₃ im Temperaturbereich T = 50K bis 120K. Die phononischen Beiträge bzw. die inkohärente Kernstreuung sind schraffiert gezeichnet.

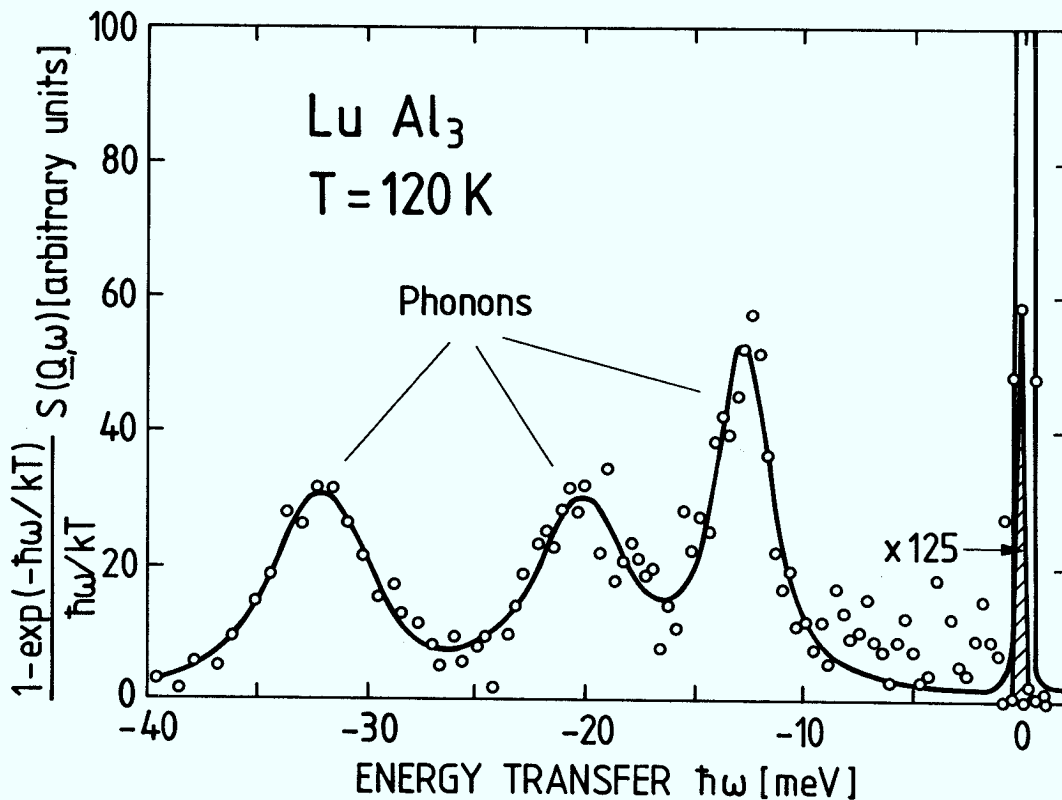


Fig. 3.32: Fit an das Phononenspektrum der Referenz LuAl_3

Der dominierende Beitrag im angegebenen Streuwinkelbereich ist aber die magnetische Streuung (durchgezogene Linie). Sie zeigt bei $T = 120\text{K}$ drei inelastische Linien bei

$$\Delta_1' = 9.5 \text{ meV}$$

$$\Delta_2' = 32.2 \text{ meV}$$

$$\Delta_3' = 62 \text{ meV}$$

mit praktisch identischen Linienbreiten (Fig. 3.33). Im Bereich $T \geq 80\text{K}$ bleiben sie mit $\Gamma_{\text{IN}} = 10.7 \text{ meV}$ konstant. Unterhalb von 80K deutet sich eine drastische Abnahme der Linienbreite an, so daß etwa gilt $\Gamma_{\text{IN}} \approx 2 \text{ kT}$. Unterhalb von 50K sind keine genaueren Angaben möglich.

Diese ersten Ergebnisse sollen zunächst mit denen von A. Murani mit thermischen (Fig. 3.34) und epithermischen (Fig. 3.35) Neutronen verglichen werden. Dabei sollen die unterschiedlichen Auftragungsarten berücksichtigt werden, für die nach Gl. (2.14) gilt

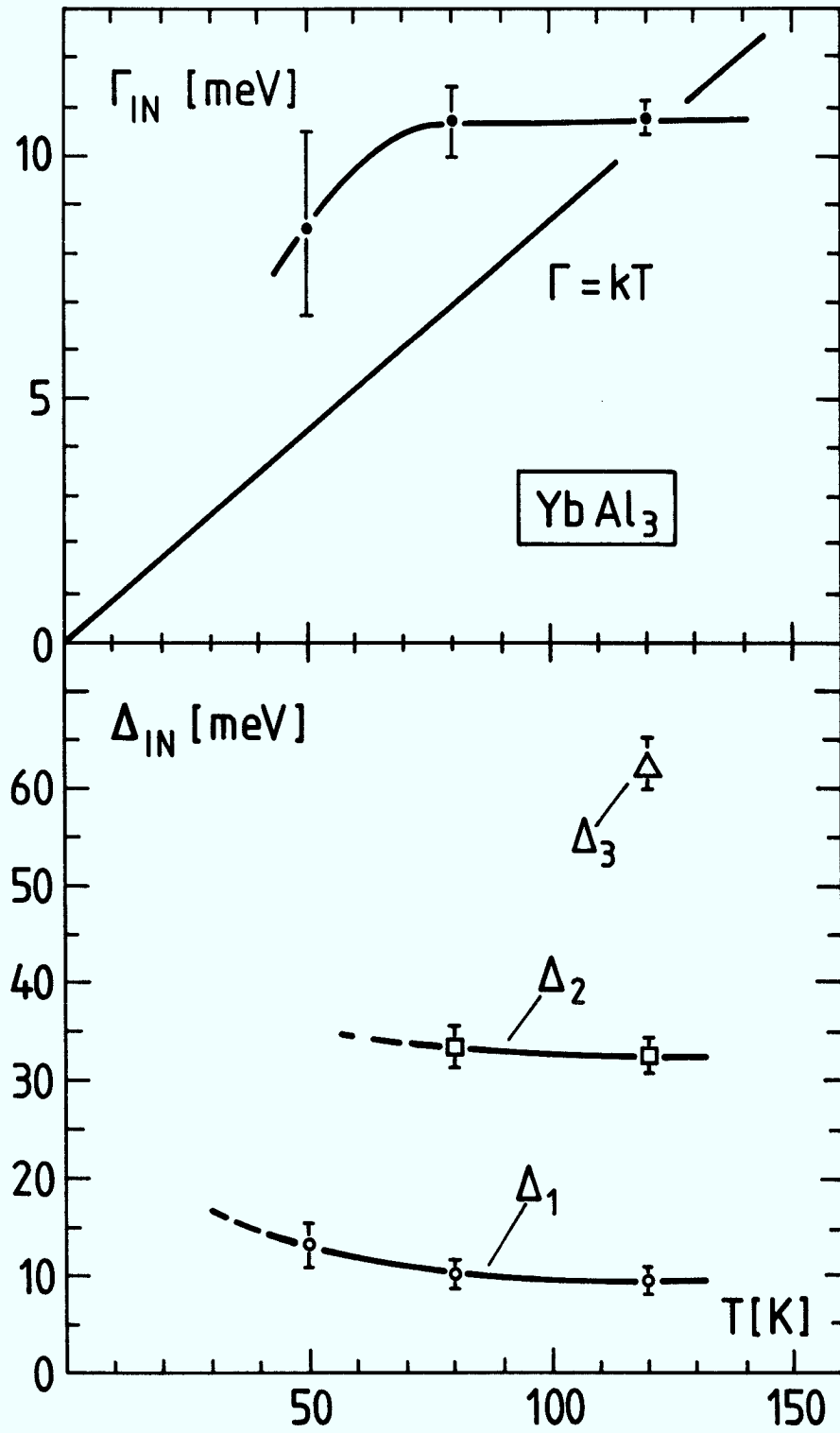


Fig. 3.33. Anregungsenergien und gemeinsame Breiten der drei magnetischen IN-Linien in YbAl_3 als Funktion der Temperatur.

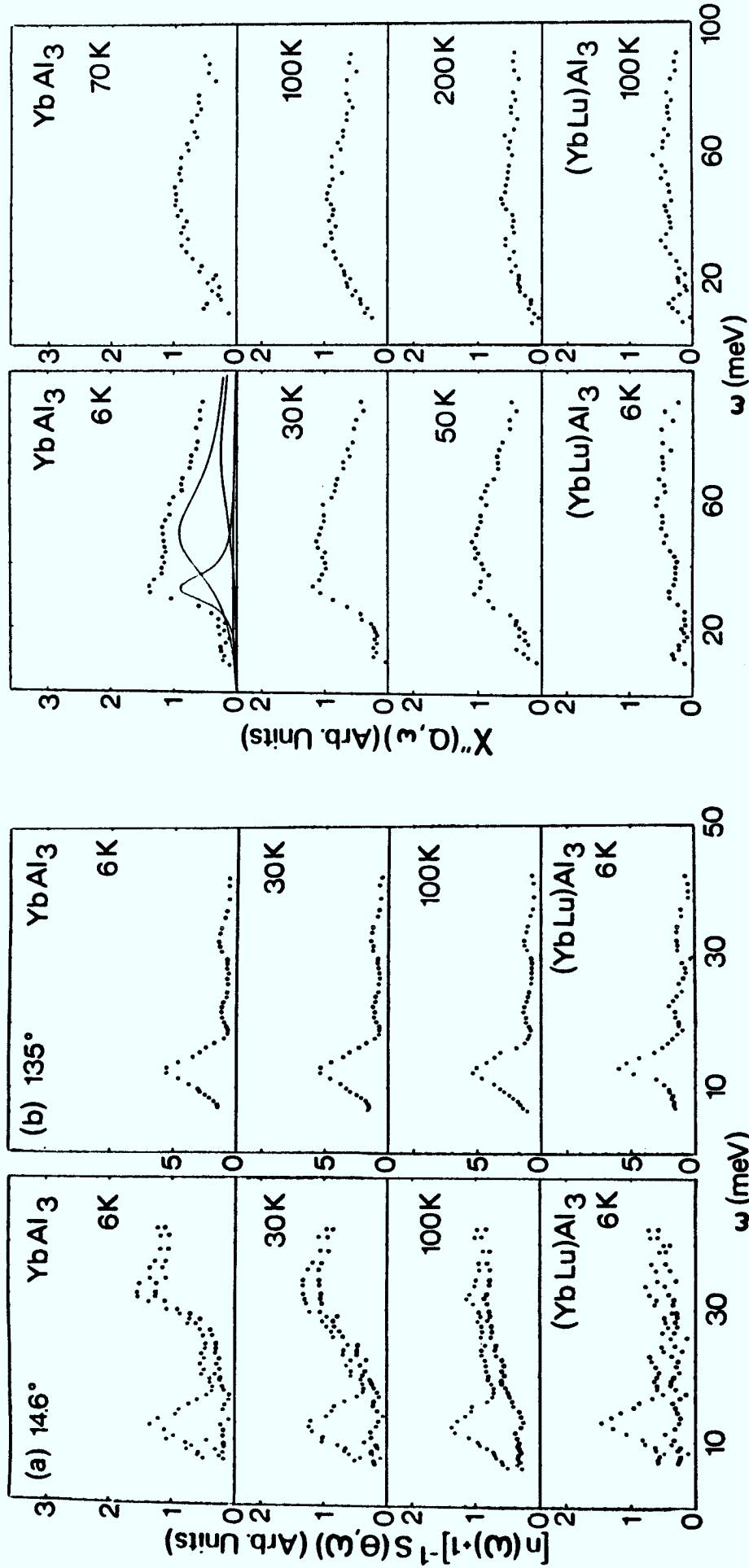


Fig. 3.34. Streuspektrum von YbAl₃ und Yb_{0.5}Lu_{0.5}Al₃ bei $\theta = 14.6^\circ$ bzw. $\theta = 135^\circ$ und verschiedenen Temperaturen. Die reine Phononenstreuung bei $\theta = 135^\circ$ wurde benutzt, um bei $\theta = 14.6^\circ$ die magnetischen Streubeiträge zu separieren (untere Punktreihe ($E_0 = 50$ meV)).
Nach A. Murani (Phys. Rev. Lett. 54, 1444 (1985)).

Fig. 3.35. Streuspektren von YbAl₃ und Yb_{0.5}Lu_{0.5}Al₃ bei $Q = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ mit epithermischen Neutronen ($E_0 = 115$ meV). Die durchgezogenen Linien stellen die Zerlegung des 6K-Spektrums in Lorentzlinien dar.
Nach A. Murani (Phys. Rev. Lett. 54, 1444 (1985)).

$$\frac{1 - e^{-\hbar\omega/kT}}{\hbar\omega/kT} S(\underline{Q}, \hbar\omega) \sim T \cdot \frac{\chi''(\underline{Q}, \hbar\omega)}{\omega} \sim T \cdot \chi_{ij}^{zz}(\underline{Q}) .$$

Die drei eingezeichneten Linien (Fig. 3.34, $T = 6K$) besitzen Anregungsenergien bei

$$\Delta_1'' = 32 \text{ meV}$$

$$\Delta_2'' = 46 \text{ meV}$$

$$\Delta_3'' = 70 \text{ meV}$$

Offensichtlich (siehe Fig. 3.31, $T = 120K$) lassen sich die verschiedenen Messungen folgendermaßen in Verbindung bringen: Die tatsächlichen magnetischen Anregungsenergien sind

$$\Delta_1 = 9.5 \text{ meV}$$

$$\Delta_2 = 32 \text{ meV}$$

$$\Delta_3 = 46 \text{ meV}$$

$$\Delta_4 = 70 \text{ meV}$$

Dies folgt aus der Tatsache, daß im Fall kalter Neutronen (eigene Messung) im Energiebereich $\Delta E > 40 \text{ meV}$ mit nur schlechter, im Bereich $\Delta E < 25 \text{ meV}$ aber mit guter Statistik und Auflösung gemessen werden kann. Im Fall epithermischer Neutronen (Fig. 3.35) ist es genau anders herum. Im Überlappungsbereich stimmen die Ergebnisse beider Messungen überein ($\Delta_2' = \Delta_1'' = 32 \text{ meV}$). Dies trifft selbst für die T -Abhängigkeit der Linienlage zu, die nach Murani mit zunehmender Temperatur abnimmt (vgl. Fig. 3.33, Δ_2).

Die Abhängigkeiten der inelastischen Linienbreiten stimmen ebenfalls qualitativ überein. Auch die Tieftemperaturspektren von A. Murani zeigen deutlich schärfere Strukturen als oberhalb von $T = 50K$. Die Regel

$$\Gamma_{IN} \approx 2 kT \text{ scheint somit auch für } T \leq 50K \text{ erfüllt zu sein.}$$

Zusätzlich zur inelastischen Streuung wurde in den hier vorgestellten Messungen nur eine schwache QE-Linie gemessen. Da sich deren Charakter ($\Gamma_{QE} = 0.23 \text{ meV}$, $I_{QE} = 0.7 \text{ barn}$) über den gesamten gemessenen Temperaturbereich nicht änderte, kann angenommen werden, daß es sich hierbei eher um nicht-magnetische Streuung handelt. Es fehlt mit anderen Worten eine quasi-elastische magnetische Streuung, wie sie üblicherweise in stabil- oder

zwischenvalenten Verbindungen beobachtet wird. Diese magnetische Streuung kann nur dann scheinbar verschwinden, wenn sie durch eine sehr große Linienbreite nur einen geringen, nahezu konstanten Beitrag im beobachteten Energiebereich bildet. Für ein TOF-Spektrum muß sie dazu in etwa die Bedingung $\Gamma_{\text{QE}} \gtrsim 4.5 k_{\text{B}}T$ erfüllen. Dies entspricht bei $T = 120\text{K}$ $\Gamma_{\text{QE}} \gtrsim 50\text{ meV}$ und stimmt mit den Ergebnissen von A. Murani überein, der selbst bei $T = 6\text{K}$ eine Linienbreite $\Gamma_{\text{QE}} \geq 100\text{ meV}$ fordert (vgl. Fig. 3.35).

Eine Interpretation der sich in diesem Licht darstellenden Spektren fällt schwer. Die gemessenen 4 inelastischen Linien können mit Sicherheit nicht nur CF-Effekten zugeschrieben werden. Das liegt daran, weil bei der vorliegenden kubischen Punktsymmetrie nur zwei inelastische Linien und selbst bei niedrigster Symmetrie nur 3 inelastische Linien zwischen 3 Kramers-Dubletts zu erwarten sind. Darüber hinaus ist es unwahrscheinlich, daß die Gesamtaufspaltung durch das Kristallfeld größer oder gleich 70 meV betragen sollte, wie es die Ergebnisse suggerieren, weil die gemessenen CF-Aufspaltungen in vergleichbaren stabilen Verbindungen wie den REAl_2 -Verbindungen den Wert von 15 meV nicht überschreiten. Nimmt man diese Analogie etwas genauer, so bedeutet dies, daß nur die Anregung bei $\Delta_1 = 9.5\text{ meV}$, die unter Umständen sogar mehrere breite Anregungen beinhalten könnte, der CF-Aufspaltung zuzuordnen wäre. Gegen diese Interpretation spricht allerdings das Fehlen jeglicher quasielastischen Streuung mit entsprechender Linienbreite von etwa 10 meV. Andererseits zeigt die Erfahrung mit anderen Yb-Verbindungen mit ähnlicher, fast integraler Valenz, wie z.B. YbPd und Yb_3Pd_4 , daß die CF-Aufspaltung überleben sollte.

Wie die CF-Aufspaltung in YbAl_3 aber auch immer sein mag, die völlig verschiedenen QE-Linienbreiten in YbPd und Yb_3Pd_4 einerseits und YbAl_3 andererseits machen deutlich, wie unterschiedlich diese beiden Typen von zwischenvalenten Substanzen sich verhalten, trotz gleicher Valenz von $v \approx 2.8-2.9$.

Zum Abschluß sei auf eine Widersprüchlichkeit hingewiesen. A. Murani weist in seiner Veröffentlichung darauf hin, daß bei tiefen Temperaturen die inelastischen Anregungen eine stufenförmige Struktur bei 32 meV annehmen. Er sieht dies als einen Beweis für das "Anderson Gitter"-Modell, das eine Hybridisierungslücke zwischen 4f-Zuständen und Leitungsband vorhersagt, da eine stufenförmige Anregung genau die Anregungen über diese Lücke darstellt. Dieser Beweis ist nach meiner Meinung nicht stichhaltig. In allen von ihm gezeigten Spektren (Fig. 3.34, Fig. 3.35) ist die magnetische

Streuung im Bereich $0 < \Delta E < 15$ meV bei allen Temperaturen vernachlässigbar klein. Dies folgt zum einen aus der schwierigen Zugänglichkeit der Daten in diesem Bereich für thermische Neutronen und zum anderen aus der von ihm gewählten Auftragung $\chi''(\underline{Q}, \hbar\omega)$ gegen $\hbar\omega$. Da gemäß Gl. (2.14) gilt

$$\chi''(\underline{Q}, \hbar\omega) = \pi \hbar\omega \sum_{i,j} \chi_{ij}(\underline{Q}) F_{ij}(\underline{Q}, \hbar\omega)$$

(F_{ij} ist die bzgl. $\hbar\omega$ symmetrische Relaxationsformfunktion, also die Linienform) unterdrückt χ'' die Streubeiträge für $\hbar\omega \rightarrow 0$. Die mit kalten Neutronen gemessenen Spektren zeigen aber deutlich einen nichtverschwindenden und bei $T \rightarrow 80$ K sogar einen dominierenden Beitrag der magnetischen Streuung im Bereich $\Delta E = \hbar\omega < 20$ meV. Daß also für $T \rightarrow 0$ K keine magnetische Streuung in diesem Bereich auftritt, ist nicht erwiesen und sollte daher mit einer Einfallensenergie von $E_0 = 12$ meV am IN4 geklärt werden.

3.5 PrPd

3.5.1 Einführung

Der $\gamma \rightarrow \alpha$ Phasenübergang in metallischem Cer bei $p = 7.5$ kbar ($T = 300$ K) ist hinreichend bekannt und gilt als Standardbeispiel für Zwischenvalenz in Cer. Weniger bekannt ist der dazu scheinbar äquivalente PrIII $\rightarrow$ PrIV-Phasenübergang in metallischem Pr bei $p = 210$ kbar ($T = 300$ K) /3.53, 3.54/. Er zeigt, ähnlich wie bei Cer, eine relative Volumenänderung von $\Delta V/V = -19$ %, die in Cer einer Volumenänderung des Cer-Ions als Folge einer Valenzverschiebung zugeschrieben wird. Sollte der in Pr gemessene Phasenübergang ebenfalls zwischenvalenter Natur sein, so weist der hohe Druck auf eine deutlich stärkere Bindung der 4f-Elektronen in Pr hin. In Abschn. 3.3.1 wurde die äußerst starke Elektronegativität von Pd beschrieben, die in YbPd_3 zum selten beobachteten stabilen 3-wertigen Zustand von Yb führt. Verdünntes Pr in metallischem Pd wäre demnach eine aussichtsreiche Legierung, um Pr in einen zwischenvalenten Zustand zu zwingen.

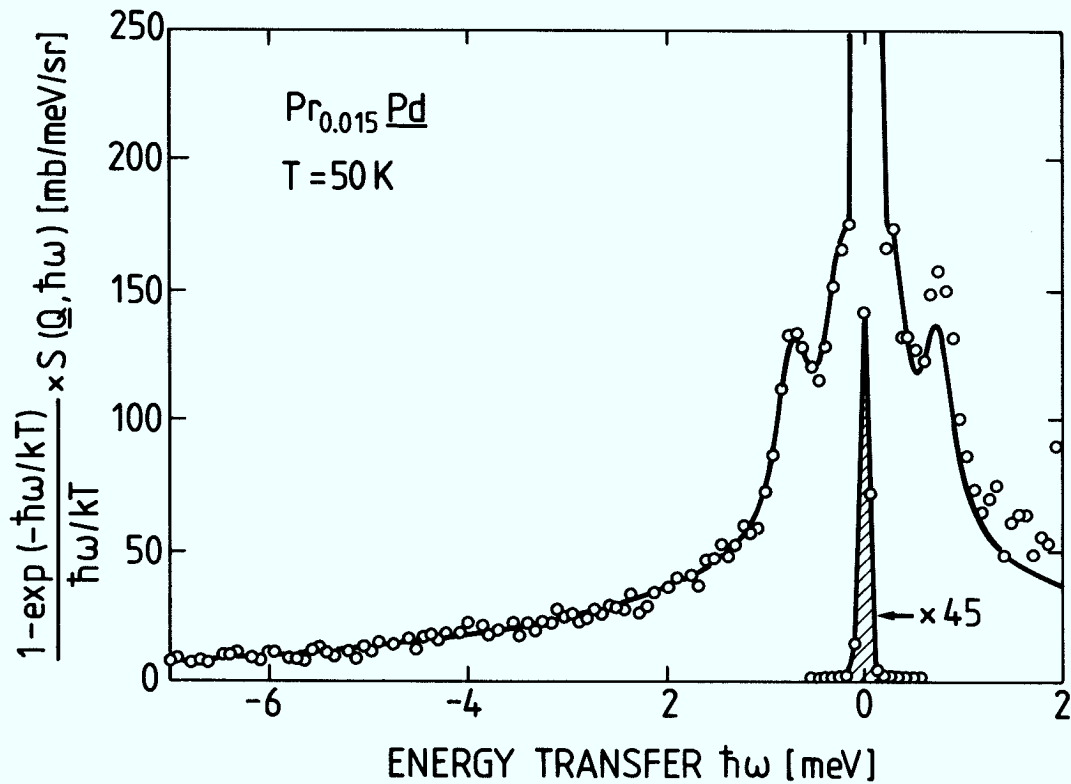
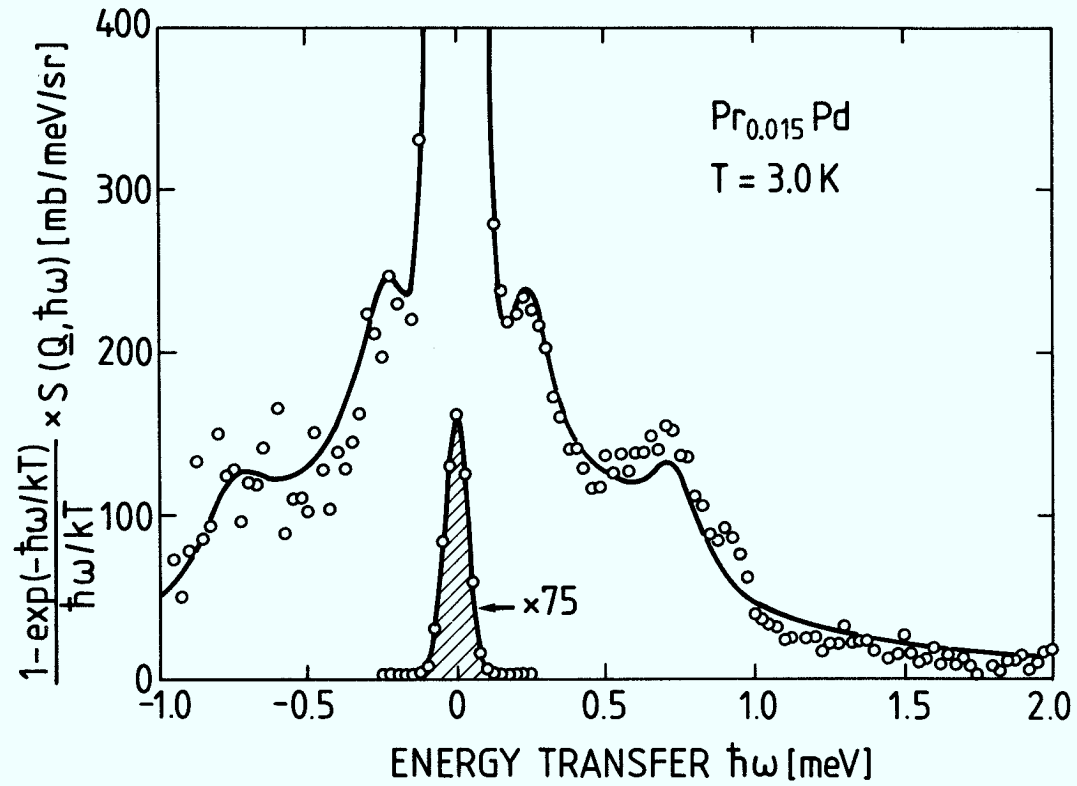
Erste Messungen von 1,4 % und 3 % Pr in Pd geben folgendes Bild von Pr /3.55/: Röntgenabsorptionsmessungen schreiben Pr eine Valenz von $v = 3.10 \pm 0.01$ zu. Der elektrische Widerstand zeigt im Kondo/Zwischen-

valenz-Minimum bei $T = 20\text{K}$, was mit einem Maximum in der Thermokraft zusammenfällt. Die bekannte, hohe Polarisierbarkeit der 4d-Leitungselektronen in Pd (Fe: giant moments) verursacht eine Verstärkung des magnetischen Moments von Pr, wie es z.B. in der stat. Suszeptibilität beobachtet wird. Die Curie-Konstante im Bereich von Heliumtemperaturen ordnet dem Grundzustand mit $\mu_{\text{eff}} = 2.85 \mu_B$ ein Γ_5 -Triplett zu. Die relativ hohe Curie-Weiss-Konstante $\theta = -1.6\text{K}$ deutet darauf hin, daß dieser Zustand für $T \rightarrow 0$ durch Kondo- bzw. Zwischenvalenzeffekte unmagnetisch wird. Alles in allem: PrPd verhält sich offensichtlich anomal.

Die mögliche Beobachtung der Eigenschaften des Pr in der inelastischen Neutronenstreuung wird durch die geringe Löslichkeit von Pr in Pd erschwert; mit anderen Worten, die erforderliche geringe Pr-Konzentration von etwa 1 % erfordert lange Meßzeiten und liefert ein schlechtes Signal/Untergrund-Verhältnis. Aus diesem Grund wurden nur Messungen bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, um das wesentliche Verhalten zu klären.

3.5.2 Messung und Diskussion

Figur 3.36 und Fig. 3.37 zeigen die Energiespektren von $\text{Pr}_{0.015}\text{Pd}$ bei $T = 3\text{K}$ bzw. 50K . Man erkennt bei der Tieftemperaturmessung eine relativ scharfe inelastische Anregung bei 0.25 meV und eine relativ breite bei 0.72 meV . Detailliertere Untersuchungen zeigen, daß die breite Anregung besser durch insgesamt 3 Linien wiedergegeben werden kann, mit einer Hauptlinie bei 0.69 meV und zwei schwächeren Satellitenlinien bei 0.54 und 0.91 meV . Aus ähnlichen Messungen [3.56, 3.57] ist bekannt, daß solche Verhältnisse bevorzugt durch magnetische Cluster verursacht werden, die die ursprüngliche Punktsymmetrie brechen und dadurch zu einer kleinen Aufspaltung entarteter CF-Niveaus führen. Ist diese Erklärung richtig, dann wird verständlich, warum der in Fig. 3.36 angegebene CF-Fit (durchgezogene Linie) mit nur einer Anregungslinie bei 0.72 meV das Anregungstriplett nur angenähert wiedergeben kann, obwohl die integralen Intensitäten in etwa übereinstimmen. Der Hinweis auf ein Clustertriplett bedeutet, daß entweder ein Γ_4 oder Γ_5 -Triplett bei diesem CF-Übergang involviert sein muß. Tatsächlich lassen sich für dieses Spektrum bei $T = 3\text{K}$ 2 Sätze von CF-Parametern finden, die den Verlauf gleich gut wiedergeben:



Figuren 3.36 und 3.37.

Bosekorrigierte Streuspektren von $\text{Pr}_{0.015}\text{Pd}$ bei $T = 3.0 \text{ K}$ und $T = 50 \text{ K}$. Die durchgezogene Linie ist ein Fit an die Spektren mit den CFP: $x = -0.819$, $W = -0.0256 \text{ meV}$ und den Linienbreiten gemäß Fig. 3.40.

$$x = -0.819 \pm 0.001$$

$$W = -0.0256 \pm 0.0003 \text{ meV}$$

und

$$x = -0.647$$

$$W = -0.0260 \text{ meV}$$

und die beide den 0.72 meV-Übergang mit einem CF-Triplett-Zustand in Verbindung bringen.

Was die Linienbreiten betrifft, so zeigt das Spektrum keine anomal breiten IN-Linien. Die gemessene breite QE-Linienbreite $\Gamma_{QE} = 0.85 \text{ meV}$ soll erst später interpretiert werden.

Ein anderes Bild ergibt sich, wenn man zu höheren Temperaturen übergeht. Figur 3.37 veranschaulicht bei $T = 50\text{K}$, was sich bereits bei $T = 20\text{K}$ andeutete. Zusätzlich zu den beiden scharfen inelastischen Linien taucht eine strukturlöse magnetische Streuung auf, die sich ohne weitere Voraussetzungen mit nur einer breiten, lorentzartigen, quasielastischen Linie beschreiben läßt. Tatsächlich sind aber aus der 3K-Messung zwei mögliche Sätze von CF-Parametern vorgegeben. Benutzt man diese Vorinformation, so erhält man für den ersten Satz von CF-Parametern die in Fig. 3.37 eingezeichnete Linie, die recht gut mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmt. Die (hier nicht gezeigte) Anpassung mit dem zweiten CFP-Satz führt zu einem extrem schlechten Ergebnis, weil das berechnete Verhältnis der Intensitäten der beiden schmalen inelastischen Linien bei dieser Temperatur um einen Faktor 3 von dem gemessenen Verhältnis abweicht. Daß die breite QE-Anregung bei $T = 50\text{K}$ wirklich einer magnetischen 4f-Streuung zugeordnet werden kann und nicht durch die Polarisationswolke der 4d-Elektronen verursacht wird, läßt sich folgendermaßen zeigen. Zum ersten gehört zu den beiden scharfen inelastischen Linien mit der gemessenen Intensität genau die vom zugehörigen CF-Schema geforderte zusätzliche magnetische Streuung, wie sie die breite Anregung darstellt. Zweitens bleibt nur durch diese Interpretation die Anzahl der streuenden Pr-Ionen bei $T = 3\text{K}$ und 50K wie zu erwarten konstant. Und drittens stimmt die gemessene Q -Abhängigkeit der Intensität der breiten Anregung im Energiebereich $\hbar\omega = -3.8 \text{ meV}$ besser mit einem 4f-Formfaktor von Pr^{3f} als mit einem 4d-Formfaktor von Pd überein (siehe Fig. 3.38).

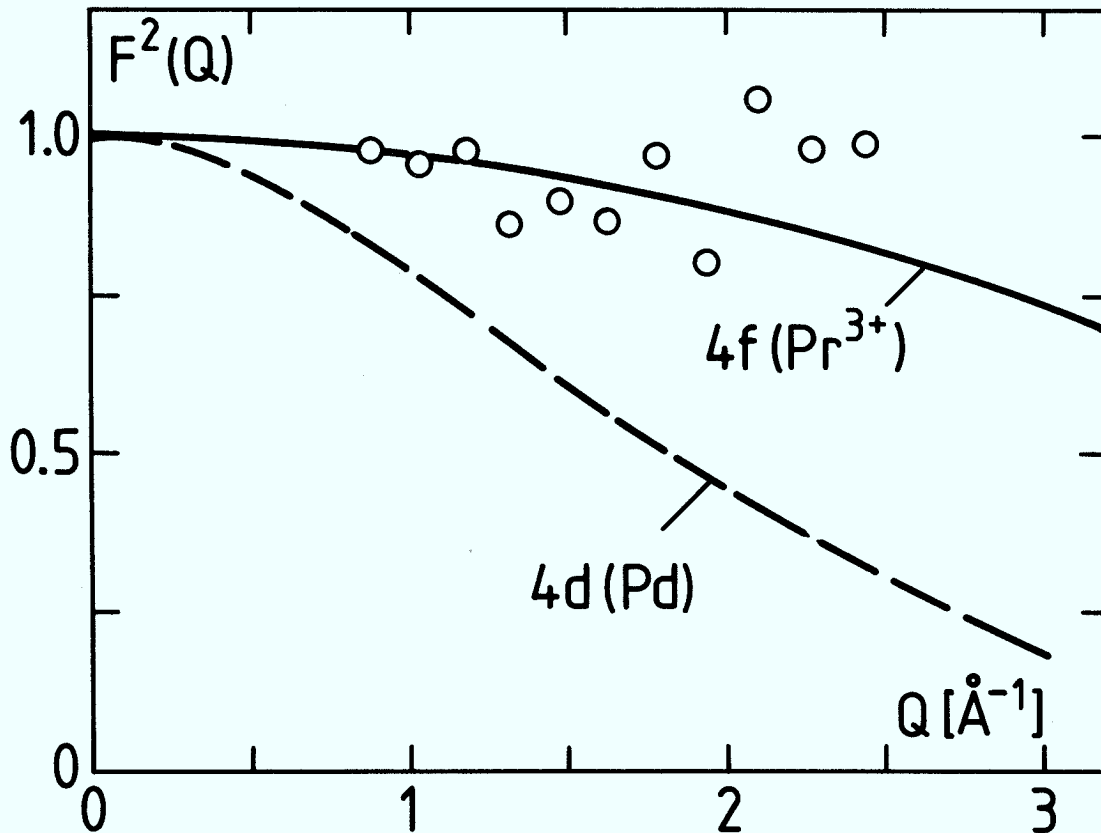


Fig. 3.38. Gemessener Formfaktor von $\text{Pr}_{0.015}\text{Pd}$ im Energiebereich $\hbar\omega = -3.8$ meV im Vergleich zu theoretischen $4f(\text{Pr}^{3+})$ - und $4d(\text{Pd})$ -Formfaktoren

Man erhält somit aus der bisherigen Interpretation der Spektren das in Fig. 3.39 angegebene CF-Schema und die in Fig. 3.40 angegebene Temperaturabhängigkeit der QE- und IN-Linienbreiten. Bei den IN-Linienbreiten sieht man deutlich die "Schere" zwischen der normalen Schmalen der beiden beobachtbaren CF-Übergänge und der anomal Breiten, die den restlichen beiden CF-Übergängen zuzuordnen sind und die in der breiten Anregung aufgehen. Die gemessene QE-Linienbreite zeigt nahezu dieselbe Steigung wie die schmale IN-Linienbreite, aber mit einer Restlinienbreite von etwa $\Gamma_0 = 0.8$ meV. Diese konstante Restlinienbreite lässt sich vor dem Hintergrund eines Γ_5 -Clustersplittings durchaus verstehen. Durch dieses Clustersplitting wird die ursprünglich reine QE-Streuung in eine QE-Linie und eine Vielzahl inelastischer Linien mit nur geringer Aufspaltung überführt. Die Summe dieser QE- und IN-Linien lässt sich dann in grober Näherung mit nur einer breiten QE-Linie wiedergeben.

Entsprechend dem CF-Schema sind die beiden schmalen IN-Linien (0.24 meV, 0.75 meV) mit dem Γ_5 -Grundzustand verknüpft, während die breiten IN-

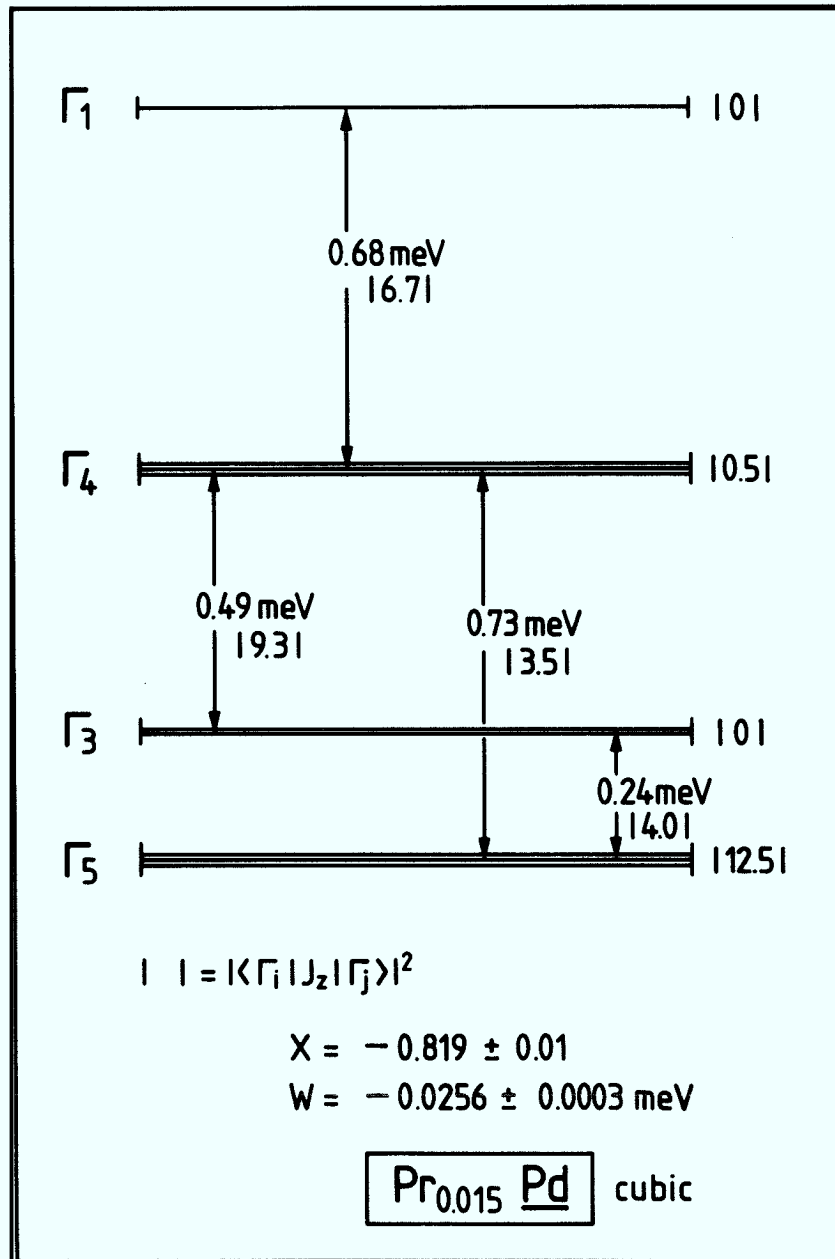


Fig. 3.39. CF-Schema von $\text{Pr}_{0.015}\text{Pd}$

Linien Übergänge zwischen angeregten Niveaus darstellen. Analog zu YbPd ließe sich daher die gemessene Temperaturabhängigkeit mit Hilfe der "Selection Rules"-Modells (vgl. Abschn. 2.6) erklären. Der Γ_5 -Zustand koppelt danach schwach oder gar nicht an den $4f^1$ -Zustand an, die angeregten Zustände dagegen stark. Bei $T = 3\text{K}$ ist nur der Γ_5 - und der Γ_3 -Zustand besetzt. Die beiden beobachteten IN-Linien sind daher schmal, und da der Γ_5 -Zustand mit Abstand das stärkste QE-Streumatrixelement besitzt, ist die QE-Linie ebenfalls relativ schmal (abgesehen vom Cluster-splitting). Mit zunehmender Temperatur tragen die breiten IN-CF-Übergänge, die die stark gekoppelten Zustände verbinden, immer mehr zur gesamten

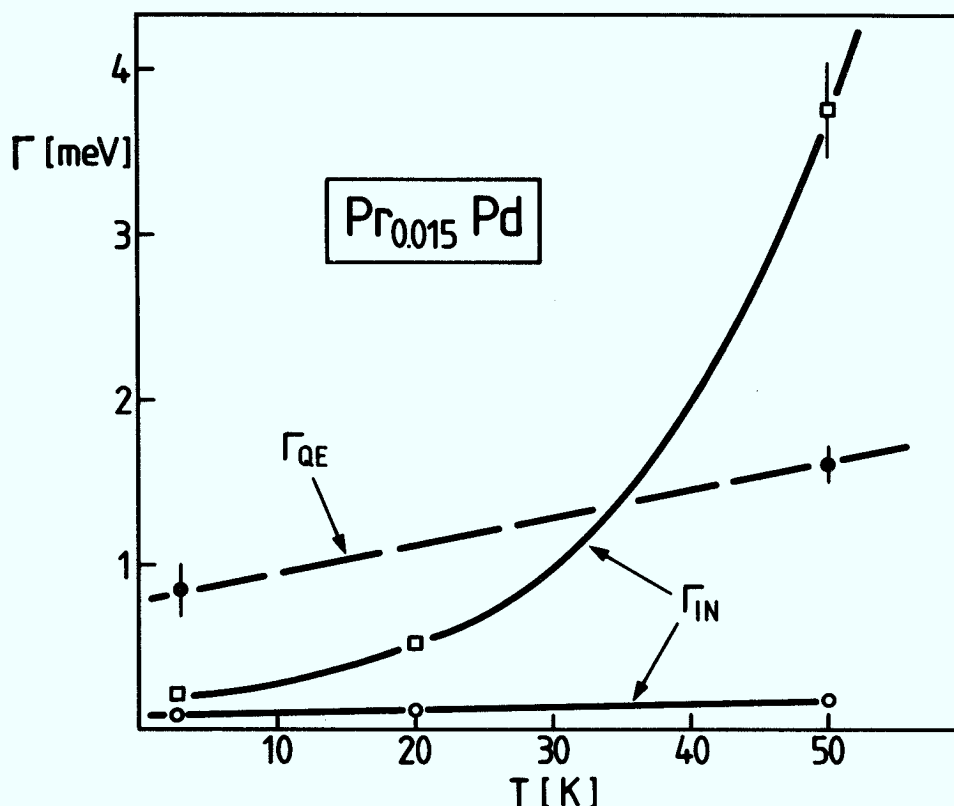


Fig. 3.40. Temperaturabhängigkeit der QE- und der beiden IN-Linienbreiten

Streuung bei. Durch die nun thermisch getriebene, zunehmende Valenzfluktuation verbreitern sie sich außerdem stark (vgl. Fig. 3.40).

Soweit die bisherige Interpretation. Sie steht zwar im Einklang mit dem Ergebnis aus der stat. Suszeptibilität, die einen Γ_5 -Grundzustand vorhersagt (vgl. Einführung), aber die Gesamtaufspaltung von

$\Delta_{\text{tot}} = 1.4 \text{ meV} \hat{=} 16.3 \text{ K}$ erscheint zu gering. Ein Vergleich mit den Werten der sehr ähnlichen Legierungsreihe $\text{RE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Pd}_3$ /3.58/ ($45\text{K} < \Delta_{\text{tot}} < 140\text{K}$) macht dies deutlich. Insbesondere $\text{Pr}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Pd}_3$ zeigt eine Gesamtaufspaltung von etwa 140K und liegt damit um eine Größenordnung über der von $\text{Pr}_{0.015}\text{Pd}$. Es ist nicht ohne weiteres verständlich, warum die relativ geringfügige Substitution $\text{YPd}_3 \rightarrow \text{Pd}_4$ die CF-Aufspaltung so drastisch ändern sollte. Um diese Unsicherheit aus dem Weg zu räumen, sollten in Zukunft weitere Messungen an PrPd bei höheren Temperaturen durchgeführt werden, um nach weiteren CF-Anregungen bei höheren Energien zu suchen.

3.6 CeCu₆ (Heavy Fermion System)

3.6.1 Einführung

Die erst vor kurzem für eine besondere Klasse von, allerdings schon länger bekannten, Verbindungen mit f-Ionen eingeführte Bezeichnung "Heavy Fermion Systems" oder "schwere Fermiflüssigkeitssysteme" bezieht ihre Bedeutung aus der besonders hohen effektiven Masse der f-Elektronen ($m^* \approx 100-200 m_e$). Sie wird üblicherweise aus dem Beitrag der linearen, elektron. spez. Wärme $C = \gamma \cdot T$ bestimmt, der in diesen Systemen einen ungewöhnlich hohen Wert annimmt ($\gamma = 500-1000 \text{ mJ/mol/K}^2$, statt wie sonst $\gamma \approx 10-100 \text{ mJ/mol/K}^2$). Unter geeigneten Bedingungen scheint die hohe effektive Masse zu einem neuen Typ von Elektron-Gitter-WW zu führen, die bei tiefsten Temperaturen Supraleitung erzeugt (CeCu₂Si₂: $T_c = 0.56\text{K}$). Das Besondere an dieser neuartigen WW wird klar durch die Koexistenz von Supraleitung und fast stabilen, lokalen f-Momenten, die offensichtlich nicht wie üblich paarbrechend wirken, sondern die Supraleitung erst indirekt ermöglichen.

Folgende Heavy-Fermion-Systeme sind bisher bekannt (SL = Supraleiter, NL = Normalleiter). Es sind CeCu₂Si₂ (SL) /3.59/, CeAl₃ (NL) /3.60/, UBe₁₃ (SL) /3.61/, U₆Fe (SL) /3.62/, UPt₃ (SL) /3.63/, CeCu₆ (NL) /3.64/, U₂PtC₂ (SL) /3.65/ und URu₂Si₂ (SL) /3.66/. CeCu₆ wurde erst 1984 als solches erkannt. CeCu₂Si₂ /3.67/ und CeAl₃ /3.68, 3.69/ sind in den vergangenen Jahren auch mit inelastischer Neutronenstreuung untersucht worden. Die QE-magnetische Linienbreite zeigt in diesen Systemen ein stark nichtlineares Verhalten mit der Temperatur, ähnlich dem von Yb₃Pd₄.

Da uns über Z. Zisk (Los Alamos National Laboratory) eine gute CeCu₆-Probe in ausreichender Menge zugänglich war, wurden auch an dieser Verbindung Neutronenstremessungen durchgeführt, um eventuell vorhandene Gemeinsamkeiten der Linienbreiten mit YbBe₁₃, YbPd, Yb₃Pd₄ und CeCu₂Si₂, CeAl₃ herauszuarbeiten.

CeCu₆ kristallisiert in einer orthorhombischen Struktur: Pnma, D_{2h}^{16} , Z = 4, No. 62, 8 Cu (triklin), 4 x 4 Cu (monoklin), 4 Cl (monoklin) mit den Gitterkonstanten $a_o = 8.108 \text{ \AA}$, $b_o = 5.102 \text{ \AA}$, $c_o = 10.160 \text{ \AA}$ /3.70/. Wegen der monoklinen Punktsymmetrie der Ce-Ionen spaltet der 6-fach ent-

artete Hundsche Grundzustand mit $J = 5/2$ in drei Kramers-Dubletts auf, die theoretisch mit 7 unabhängigen CF-Parametern beschrieben werden können. Ihre eindeutige Bestimmung ist praktisch kaum möglich. Man hofft daher durch die Neutronenstreuung aller drei möglichen inelastischen CF-Übergänge das CF-Schema wenigstens indirekt bestimmen zu können.

Einen ersten Anhaltspunkt für die CF-Auspaltungen liefert die Messung der spezifischen Wärme /3.64, 3.71, 3.72/. Aus einem breiten Maximum bei $T = 27\text{K}$, das als Schottky-Beitrag der CF-Aufspaltung interpretiert werden kann, läßt sich der Abstand vom CF-Grundzustand zum ersten angeregten CF-Niveau mit etwa $\Delta = 5.6\text{ meV}$ abschätzen. Aus dem elektronischen Beitrag zur spezifischen Wärme unterhalb $T = 0.5\text{K}$ erhält man den Koeffizienten $\gamma = 1530\text{ mJ/mol/K}^2$ /3.71/. CeCu_6 besitzt damit neben CeAl_3 ($\gamma=1620\text{ mJ/mol/K}^2$) den bisher größten gemessenen linearen Wärmekoeffizienten. Es ist also eine Verbindung mit deutlich ausgeprägtem Heavy-Fermion-Charakter.

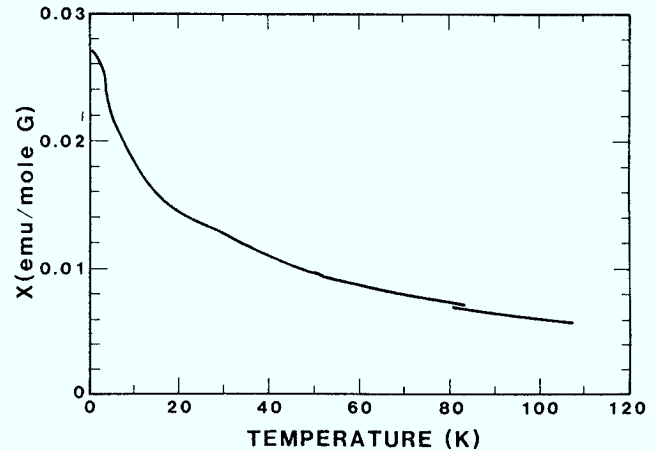
Der spezifische Widerstand $\rho(T)$ nimmt ausgehend von Raumtemperatur ($70\text{ }\mu\Omega\text{cm}$) bis $T = 13\text{K}$ (etwa $100\text{ }\mu\Omega\text{cm}$) kontinuierlich zu, um anschließend nach einem steilen Abfall ($\rho \sim T$) in einen Restwiderstand von $7.2\text{ }\mu\Omega\text{cm}$ (getemperte Probe /3.71/) einzumünden. Das für Fermiflüssigkeiten erwartete Tieftemperaturverhalten $\rho \sim T^2$ tritt erst unterhalb $T = 0.1\text{K}$ auf.

Es existieren auch Widerstandsmessungen an einem Einkristall /3.73/. Die einzig vorgestellte Messung $j \parallel b$ -Achse zeigt aber sowohl qualitativ als auch quantitativ nahezu dasselbe Verhalten wie die bereits beschriebene polykristalline Probe in /3.71/.

Die statische Suszeptibilität (Fig. 3.41/3.64/) verhält sich oberhalb $T = 20\text{K}$ nahezu Curie-artig und bleibt ohne ein Zwischenmaximum auszubilden und ohne Andeutungen eines magnetischen Phasenübergangs für $T \rightarrow 0$ mit $\chi(0) = 0.027\text{ emu/mol Ce}$ endlich. Es ist zu erwähnen, daß die Ergebnisse der Arbeit /3.64/ und somit Fig. 3.41 mit Vorsicht zu behandeln sind, da die Probe eine Fremdphase enthielt /3.74/. (Diese Probe zeigte daher über den gesamten Temperaturbereich $0 < T < 300\text{K}$ mit abnehmender Temperatur einen monoton fallenden Widerstand (Fig. 1 in /3.64/)).

Fig. 3.41.

Die temperaturabhängige statische Suszeptibilität von CeCu_6 nach /3.64/.



3.6.2 Messung und Diskussion

Freundlicherweise wurde uns von Z. Fisk (Los Alamos National Laboratory) eine 23.2 gr schwere polykristalline Probe CeCu_6 zur Verfügung gestellt. Die beobachteten Reflexe in der Röntgenstrukturaufnahme waren durchweg scharf und konnten alle der CeCu_6 -Phase zugeordnet werden. Es gibt somit nicht das geringste Anzeichen einer Fremdphase, insbesondere von CeCu_5 , in dieser Probe. Die aus den Reflexen berechneten Gitterparameter sind $a_0 = 8.108 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.103 \text{ \AA}$, $c_0 = 10.142 \text{ \AA}$. Sie stimmen sehr gut mit den Literaturwerten überein. Im eigenen Hause wurde zusätzlich die Referenzprobe LaCu_6 hergestellt, die sich ebenfalls durch Fremdphasenreinheit auszeichnet. Ihre Gitterparameter sind $a_0 = 8.145 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.150 \text{ \AA}$ und $c_0 = 10.20 \text{ \AA}$.

Beide Proben wurden am IN6 (ILL Grenoble) mit kalten Neutronen ($E_0 = 3.07 \text{ meV}$) gemessen. Figur 3.42 zeigt ein für höhere Temperaturen typisches Energiespektrum von CeCu_6 bei $T = 50\text{K}$. Ähnlich wie bei den bisher beschriebenen Spektren wurden nur solche vorderen Streuwinkelbereiche erfaßt, bei denen die Phononenbeiträge im Bereich $-8 \text{ meV} < \Delta E < 0 \text{ meV}$ zu vernachlässigen sind (vgl. Abschn. 3.1). Erst die am Rande des Bildes sich andeutende inelastische Linie ist Teil eines Phonons (die unterliegende magnetische Streuung ist bei $\Delta E = -10 \text{ meV}$ noch dominant). Die zu erwartende Phononenstruktur bei hohen Impulsüberträgen kann direkt aus der von LaCu_6 abgelesen werden (Fig. 3.43).

Zwei verschiedene magnetische Streubeiträge sind bei CeCu_6 erkennbar (Fig. 3.42). Zum einen die ausgeprägte magnetische QE-Linie mit einer Breite von $\Gamma_{\text{QE}}(50\text{K}) = 2.3 \text{ meV}$ und zum anderen ein Beitrag inelastischer Streuung im Bereich $-8 \text{ meV} < \Delta E < -3 \text{ meV}$. Diese inelastische magnetische

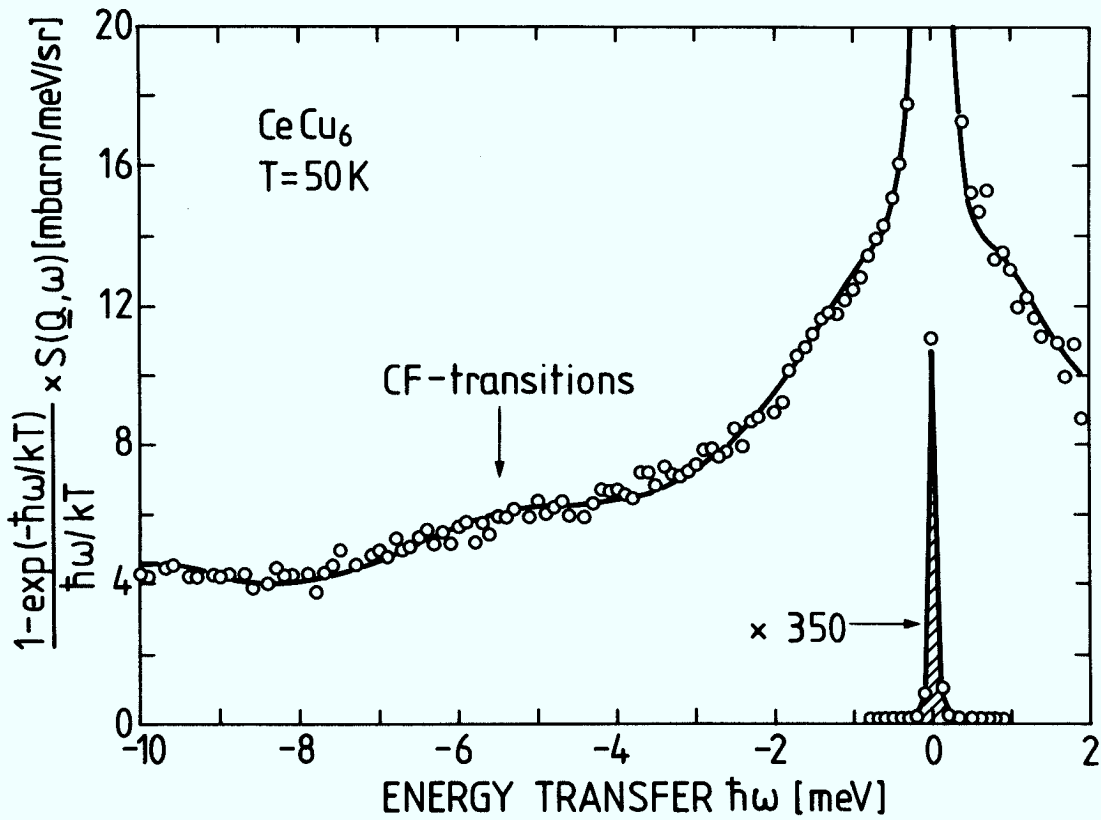


Fig. 3.42. Bosefaktorkorrigiertes Streuspektrum von CeCu_6 bei $T = 50 \text{ K}$. Der Fit (durchgezogene Linie) berücksichtigt 1 QE- und 1 IN-Linie und ein Phononenspektrum analog zu Fig. 3.43.

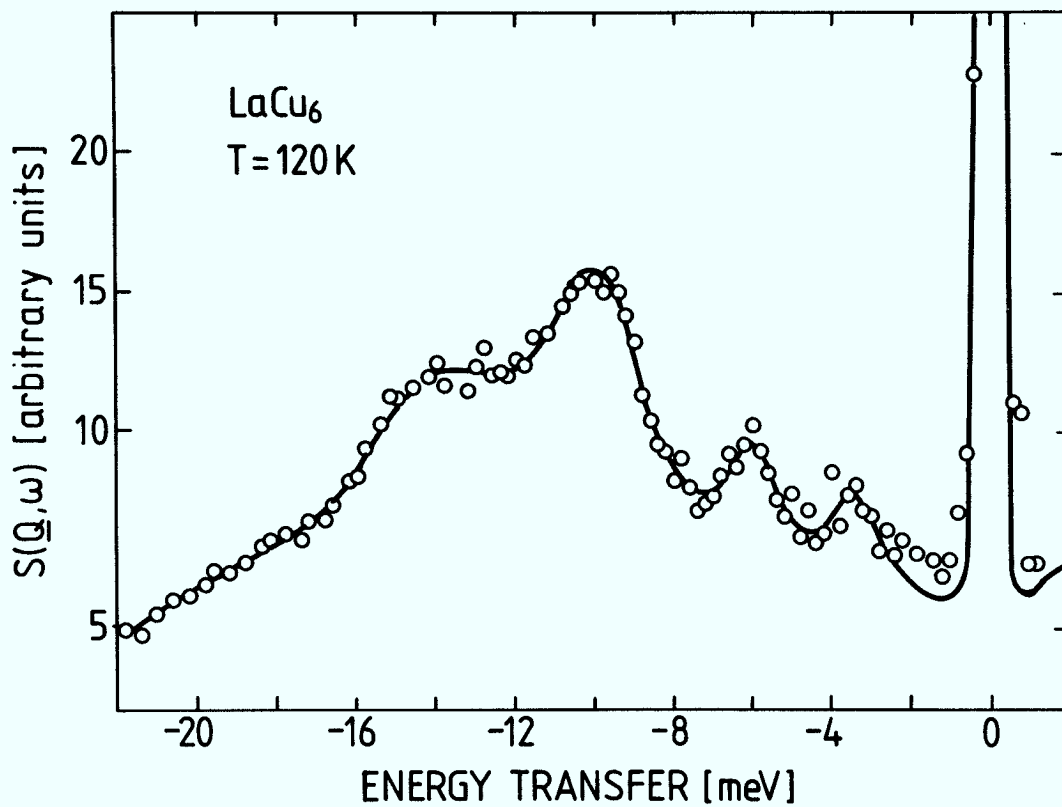


Fig. 3.43. Phononenspektrum der Referenzprobe LaCu_6

Streuung, die der CF-Streuung zugeordnet wird, läßt sich, zusammen mit der QE-Linie, mit nur einer IN-Linie anpassen (durchgezogene Linie), deren Anregungsenergie

$$\Delta_{CF} = 5.5 \pm 0.2 \text{ meV}$$

ist. Selbst bei $T = 120\text{K}$ ist das Spektrum mit nur einer IN-Linie beschreibbar. Dies ist ungewöhnlich, da insgesamt drei inelastische CF-Linien erwartet werden. Es ist aber denkbar, daß entweder zwei CF-Niveaus nahezu entartet sind (zufällige Entartung), oder die drei CF-Niveaus relativ zueinander äquidistant sind und zusätzlich das Matrixelement zwischen dem Grundzustand und dem 2. angeregten CF-Niveau nur schwach ist. In beiden Fällen wäre nur eine IN-Anregungsenergie meßbar und der erste angeregte CF-Zustand läge 5.5 meV oberhalb des Grundzustandes. Diese Feststellung stimmt mit der Schottky-Anomalie der spezifischen Wärme überein, die ebenfalls die erste Anregungsenergie bei $\Delta = 5.6 \text{ meV}$ voraussagt /3.64, 3.72/.

Zu tieferen Temperaturen hin ($T < 50\text{K}$) nimmt sowohl die QE-Linienbreite als auch die zugehörige QE-Intensität I_{QE} ab. Sie ist gemäß Gl. (2.13) und Gl. (2.17) definiert als

$$I_{QE} = \sum_{\Gamma_i} \sigma_{ii} = 4\pi A^2 \sum_{\Gamma_i} \rho_i(T) |\langle i | J_{\perp} | i \rangle|^2$$

und daher für $T \rightarrow 0$

$$I_{QE} = 4\pi A^2 |\langle \Gamma_0 | J_{\perp} | \Gamma_0 \rangle|^2$$

mit

$$4\pi A^2 = 0.9129 \text{ barn.}$$

Die QE-Intensität mißt also das thermische Mittel der magnetischen Momente der CF-Zustände und insbesondere bei $T = 0$ das magnetische Moment des Grundzustandes. In der Fig. 3.44 wird das Verhalten dieser QE-Intensität und der QE-Linienbreite mit abnehmender Temperatur deutlich. Die berechneten Werte sind in Fig. 3.45 in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen.

Die einzige gemessene QE-Linie zeigt dabei folgende Merkmale. Die QE-Linienbreite ist bei allen gemessenen Temperaturen anomal breit. Sie

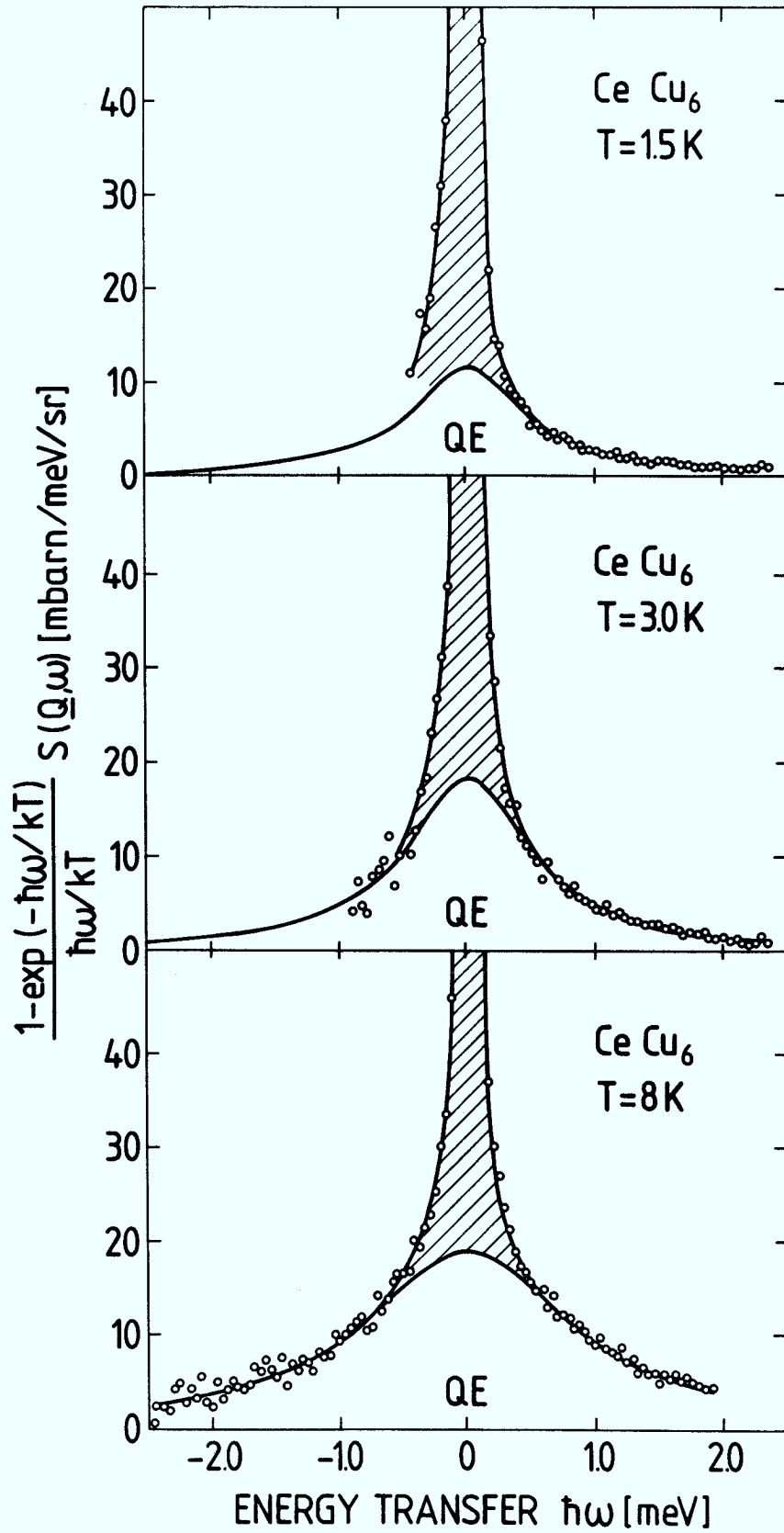


Fig. 3.44. Bosefaktorkorrigiertes Streuspektrum von CeCu_6 zwischen $T = 1.5\text{ K}$ und 8 K . Der Fit berücksichtigt die inkohärente Kernstreuung (schraffierte Fläche) und eine lorentzförmige QE-Linie.

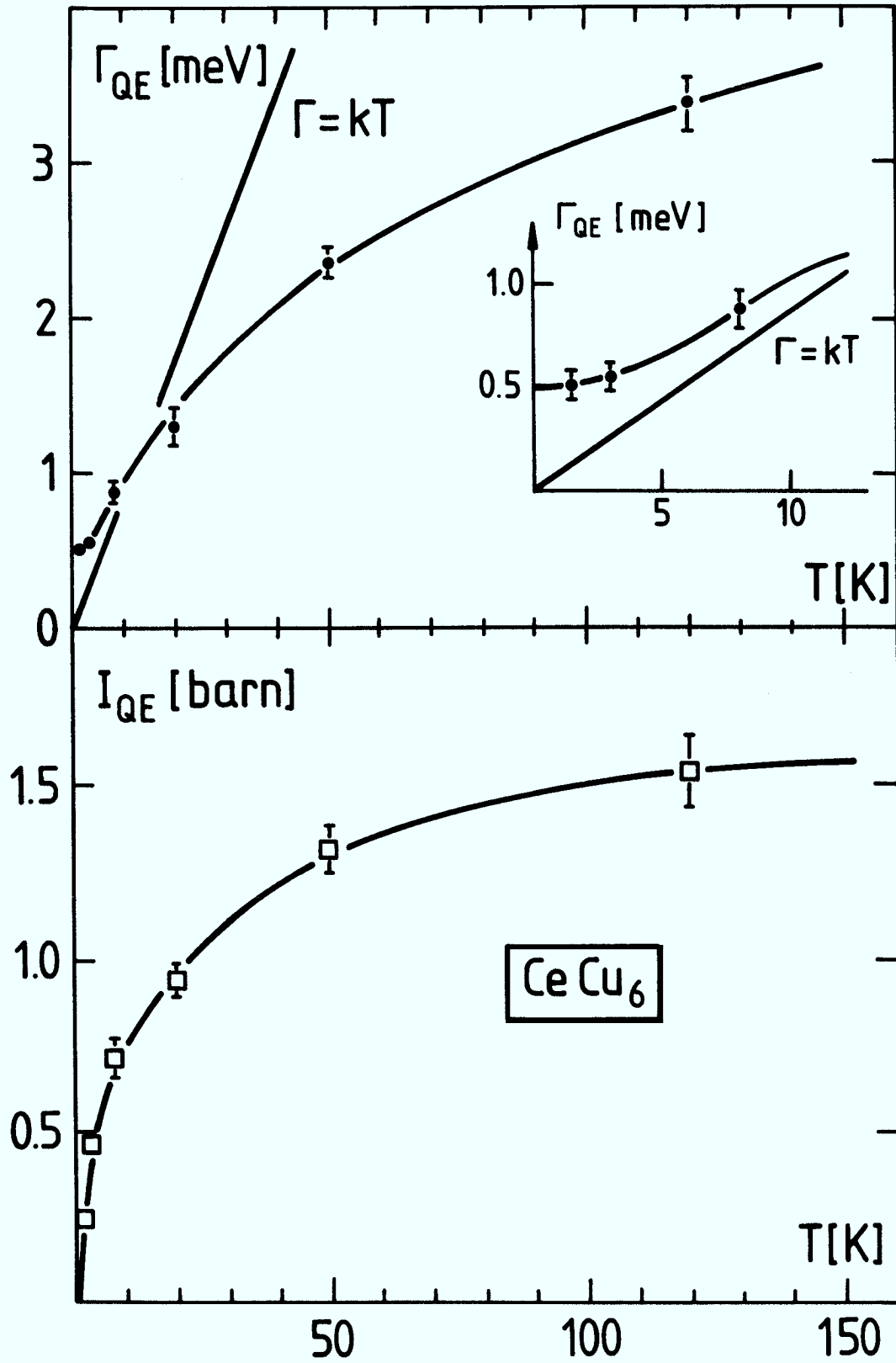


Fig. 3.45. Temperaturabhängigkeit der QE-Linienbreite $\Gamma_{QE}^{[HWHM]}$ und der QE-Intensität I_{QE} in $CeCu_6$.

nimmt bei abnehmender Temperatur bis $T = 10\text{K}$ mit etwa $\Gamma_{\text{QE}} \sim \sqrt{T}$ ab, hat bei $T = 13\text{K}$ ein "Crossover" mit $\Gamma = kT$, ändert das Vorzeichen ihrer Krümmung bei etwa $T = 7\text{K}$ und zeigt schließlich eine Restlinienbreite von

$$\Gamma_0 = 0.50 \text{ meV}$$

für $T \rightarrow 0$. Die QE-Intensität nimmt gleichzeitig zuerst langsam, dann aber ab $T = 5\text{K}$ linear mit der Temperatur ab.

Ein Vergleich der QE-Linienbreite mit der von CeCu_2Si_2 /3.67/ und CeAl_3 /3.68/ macht deutlich, daß sich die drei Heavy-Fermion-Systeme nicht nur hinsichtlich ihrer statischen Eigenschaften (siehe Einleitung zu diesem Abschnitt), sondern auch bezüglich ihrer QE-Linienbreiten oberhalb $T = 10\text{K}$ fast identisch verhalten. Durch die vorliegende Messung an CeCu_6 bis hinunter zu $T = 1.5\text{K}$ wird aber erstmals deutlich:

- Die QE-Linienbreite nimmt für $T \rightarrow 0$ einen endlichen Wert an. Gleichzeitig verschwindet die QE-Intensität linear in T .

Dabei fällt die Koinzidenz des Verhaltens der QE-Linie mit der Kondotemperatur $T_K = 3.9\text{K}$ /3.72/ auf. Die Kondotemperatur ist genau die Temperatur, unterhalb der die QE-Linienbreite konstant bleibt und die QE-Intensität linear mit der Temperatur verschwindet. Diese Zusammenhänge werden weiter unten diskutiert werden.

Bei den in Fig. 3.44 gezeigten Spektren sollte nicht vergessen werden, daß die gewählte Darstellung keineswegs den tatsächlich gemessenen Spektren entspricht. Die Meßgröße ist vielmehr die Streufunktion $S(\underline{Q}, \hbar\omega)$, wie sie in Fig. 3.3 im oberen Bild für eine Lorentz- und im unteren für eine Gaußlinie dargestellt ist. Trotz linear abnehmender Intensität lassen sich daher, wie in Abschn. 3.1 ausführlich diskutiert, sowohl Linienform als auch Linienbreite und Linienintensität sehr genau messen, was in den relativ geringen Fehlerbalken zum Ausdruck kommt. Aus der Messung an CeCu_6 bei $T = 1.5\text{K}$ läßt sich also sicher entnehmen:

- Das QE-Spektrum von CeCu_6 bei $T = 1.5\text{K}$ ist im Bereich $0.20 \text{ meV} < \Delta E < 2.5 \text{ meV}$ streng lorentzförmig.
- Es existieren keine Anzeichen einer zusätzlichen gaußförmigen QE-Linie.

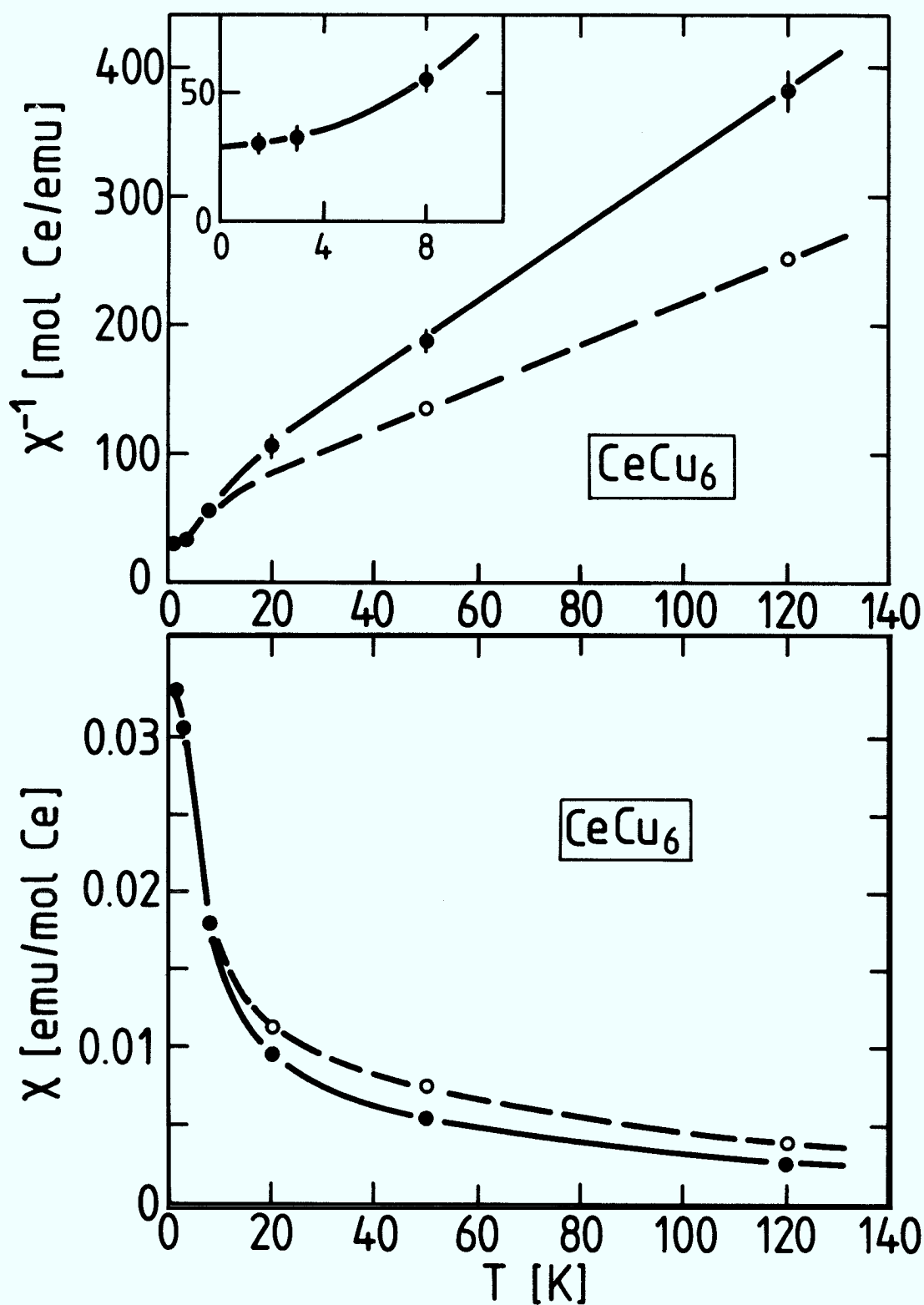


Fig. 3.46. $\chi(T)$ und $\chi^{-1}(T)$ von CeCu_6 als Funktion der Temperatur, berechnet aus rein magnetischen QE-Neutronenstreuintensitäten (volle Kreise) bzw. aus QE- und IN-Neutronenstreuintensitäten (offene Kreise).

Der erste Punkt ist im Hinblick auf die neuesten Ergebnisse theoretischer Rechnungen /3.75/ wichtig, denen zufolge nicht nur IV-Systeme, sondern selbst Kondo-Systeme unterhalb der Kondotemperatur, abhängig vom Entartungsgrad, Abweichungen von der Lorentzform zeigen sollten. Mit Hilfe des zweiten Punktes läßt sich mit den Erkenntnissen von Abschnitt 3.2 und 3.3 das Ausbleiben einer magnetischen Ordnung oberhalb von etwa $T = 0.1\text{K}$ vorhersagen. Diese Aussage ist wiederum in Übereinstimmung mit Messungen des elektrischen Widerstandes und der spezifischen Wärme /3.71/ ($T > 0.04\text{K}$). Zusammenfassend läßt sich also feststellen:

- Das Ausbleiben einer gaußförmigen QE-Streuung, die endliche Restlinienbreite und das Verschwinden der QE-Intensität linear mit T für $T \rightarrow 0$ sind voll konsistent mit einem unmagnetischen (nicht-ordnenden) Grundzustand von CeCu_6 .

Die recht genau meßbaren Linienintensitäten ermöglichen es, die im theoretischen Teil dieser Arbeit (Abschn. 2.4) aufgezeigte Möglichkeit zu nutzen, Neutronenstreuintensitäten modellfrei in stat. Suszeptibilitäten umzurechnen. Das Ergebnis solcher Rechnungen zeigt Fig. 3.46. Die vollen Kreise beschreiben den Anteil der rein quasielastischen Streuung und die offenen Kreise die gesamte Streuung, einschließlich der inelastischen Streuung (van Vleck-Beiträge). Im Vergleich mit der gemessenen stat. Suszeptibilität (Fig. 3.41) fällt die qualitative und quantitative Übereinstimmung des Temperaturverlaufes auf. Mit einem Unterschied: Die Neutronenstreuung liefert einen etwas höheren Grenzwert $\chi(0)$, nämlich

$$\chi(0) = 0.035 \text{ emu/mol Ce}$$

Da für reine QE-Streuung gilt (Gl. (2.13) mit $I_{\text{QE}} \equiv \sigma_{ii}$)

$$\chi(T) \sim \frac{I_{\text{QE}}(T)}{T}$$

verdeutlicht die im Nebenbild von Fig. 3.45 erkennbare Konstanz von $\chi(T)$ für $T < 3\text{K}$ noch einmal die lineare Abnahme von I_{QE} mit der Temperatur.

Zur quantitativen Überprüfung des Zusammenhangs zwischen linearer Abnahme der QE-Intensität, also endlicher, konstanter, stat. Suszeptibilität

$\chi(0)$ und endlicher magnetischer Linienbreite $\Gamma_M \equiv \Gamma_{QE}$ greifen wir auf den in Abschnitt 2.7 hierfür abgeleiteten Ausdruck (Gl. (2.31) mit Gl. (2.32)) zurück.

$$R_S = \frac{2}{9\pi} \frac{\mu_B^2 g_J^2 J(J+1) N_{\Gamma_0}}{\chi(0) \Gamma_M(0)} \left[1 + \frac{N_{\Gamma_0} - 1}{J} \right]$$

Der Ausdruck gilt für einen Grundzustand Γ_0 mit N_{Γ_0} -facher Entartung, einschließlich des Falls: Γ_0 ist Hundscher Grundzustand ($N_{\Gamma_0} = 2J+1$). Ist $CeCu_6$ eine ideale Fermiflüssigkeit, so erwartet man (Gl. (2.32))

$R_S = 1 \pm 0.5$. Unter Benutzung der Werte

$$J = 5/2$$

$$\chi(0) = 0.035 \text{ emu/mol Ce}$$

$$\Gamma_M(0) = 0.50 \text{ meV}$$

$$\gamma = 1.53 \text{ J/mol/K}^2$$

erhält man

	mit CF	ohne CF
R_S	2.35	15.13
R_W	3.34	0.93

bei Berücksichtigung ($N_{\Gamma_0} = 2$) bzw. Vernachlässigung ($N_{\Gamma_0} = 2J+1$) einer CF-Aufspaltung. Entsprechend ist auch die Wilsonzahl R_W gemäß Gl. (2.25) mit aufgeführt. Bei Berücksichtigung des CF zeigen beide Werte R_S und R_W eine etwa gleich große Abweichung von eins. Diese Abweichung beruht nicht auf der Unsicherheit des angenommenen mittleren magnetischen Momentes (vgl. Abschn. 2.7), da

$$\begin{aligned} R_S &\sim \mu_{\text{eff}}^2 \\ \text{während} \quad R_W &\sim 1/\mu_{\text{eff}}^2 \end{aligned}$$

Eine Änderung des angenommenen Moments μ_{eff} führt daher zu keiner gemeinsamen Verbesserung der Ergebnisse. Dasselbe Argument gilt natürlich auch im Fall vernachlässigbarer CF-Aufspaltungen. Nur hier nimmt R_W einen fast idealen Wert an, während für R_S dieser Fall unrealistisch ist. Geht man also von der realistischeren Annahme eines Kramersdoubletts als CF-

Grundzustand aus, dann verhält sich CeCu_6 anscheinend fast, aber nicht ganz wie eine ideale Fermiflüssigkeit.

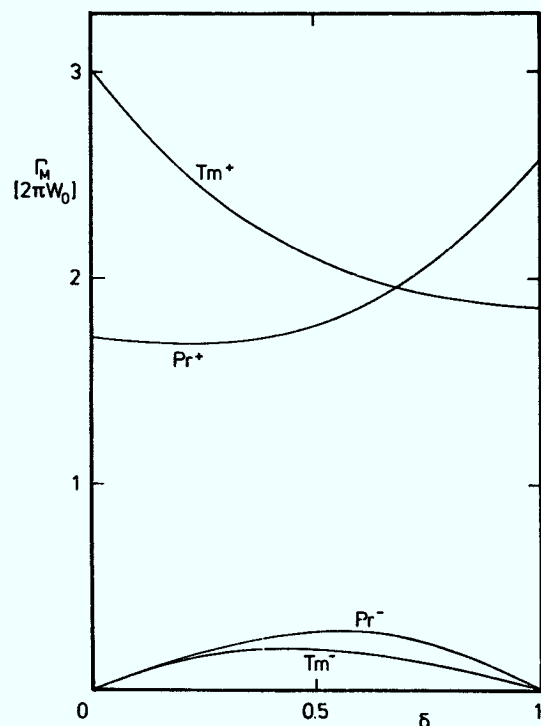
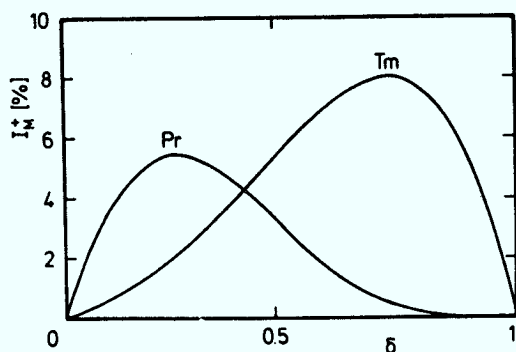
3.7 Sonstige Systeme

3.7.1 TmTe

Thulium ist neben Praseodym das einzige 4f-Ion, das zwischen zwei magnetischen Zuständen fluktuieren kann und es auch tut. Theoretische Rechnungen /2.26/ sagen daher zwei verschieden breite QE-Linien voraus, mit ebenfalls sehr unterschiedlichen Intensitäten (siehe Abschn. 2.6 und Fig. 3.47). In TmSe, das bisher bestuntersuchte Tm-Monochalcogenid mit deutlich ausgeprägter Zwischenvalenz, konnte bisher eine QE-Linie nachgewiesen werden, die der Γ_M^- -Linie (Fig. 3.47) zugeordnet wurde /3.76/. Ihre Breite erwies sich als stark temperaturabhängig.

Fig. 3.47.

Die beiden theoretisch vorausgesagten QE-Linienbreiten I_M^+ und relativen Verhältnisse ihrer Intensitäten I_M^+ für Tm(Pr). Der Zusammenhang zwischen der Valenz v und δ ist $v = 3 - \delta$ ($v = 4 - \delta$).



TmTe, ebenfalls ein Monochalcogenid, ist unter Normaldruck nicht so stark zwischenvalent wie TmSe. Erst unter Druck ($p \approx 10$ kbar) weicht es, ausgehend vom fast 2-wertigen Zustand, langsam zum 3-wertigen Zustand aus. Die zugehörige starke Änderung von Γ_M^- (Fig. 3.47) macht es, im Gegensatz zu TmSe, zu einer aussichtsreichen Verbindung für das Studium der

Druckabhängigkeit der magnetischen Linienbreite. Abschnitt 4.3 wird sich mit diesem Punkt ausführlich befassen. Voraussetzung hierfür ist eine gute Kenntnis des dynamischen Verhaltens von TmTe unter Normalbedingungen. Aufgabe dieses Abschnittes ist es, diese nötigen Vorkenntnisse zu schaffen.

Ein für alle Tm-Monochalcogenide spezifisches Problem ist das gehäufte Auftreten von Störstellen (Ott et al. /3.77/) und den damit verbundenen Valenzverschiebungen im Bereich $2.0 < v < 2.2$. Ausgangspunkt für eine Messung der Valenzverschiebung unter Druck ist daher eine möglichst 2-wertige, d.h. möglichst störstellenfreie TmTe-Probe. Eine solche Probe würde darüber hinaus, wegen ihrer besonders schmalen QE-Linienbreite, die Messung der CF-Aufspaltung des 2-wertigen Ausgangszustandes wesentlich erleichtern. Hauptgesichtspunkt einer Probenanalyse ist also die genaue Messung des Gitterparameters, aus dem sich die zugehörige Valenz abschätzen läßt /3.77/.

Die TmTe-Proben wurden von E. Holland-Moritz in Jülich nach einem in seiner Promotionsarbeit /3.21/ beschriebenen Verfahren hergestellt und am IN6 mit kalten Neutronen ($E_0 = 3.076$ meV) gemessen. Unsere Probe wies, nachdem sie in einem Mörser unter Schutzflüssigkeit (Petroleumbenzin) gemahlen wurde, einen Gitterparameter von $a_0 = 6.366 \text{ \AA}$ auf, was nach den Erfahrungen von Ott et al. einer Störstellenkonzentration von 1.4 % und einer Valenz $v = 2.02$ entspricht. Genau dieselbe feingemahlene Probe wurde anschließend mit L_{III} -Kantenmessungen untersucht. Die Ergebnisse sind sehr stark vom Oxidationsgrad abhängig und schwanken zwischen $v = 2.2 \pm 0.05$ (wenige Minuten oxidiert) und 2.35 ± 0.05 (10 Stunden oxidiert). Die Valenz von TmTe scheint also nicht nur von der Störstellenkonzentration, sondern, im Zustand feiner Pulverisierung, auch stark vom Oxidationsgrad abzuhängen.

Die hier vorgestellten Messungen wurden an einem mittelfeinen Pulver nach etwa 15minütiger Oxidationszeit gemessen. Es ist also mit einer Valenz von $v \approx 2.1$ ($\delta = 0.9$) zu rechnen. Die Ergebnisse der Messungen zeigen Fig. 3.48 und Fig. 3.49.

Figur 3.48 zeigt deutlich, daß neben einer schmalen lorentzartigen QE-Linie bei $T = 2.0\text{K}$ zusätzlich eine breitere QE-Linie existiert, die (siehe Fig. 3.2) eine gaußartige Linienform hat. Ab 50K tritt zusätzlich zu diesen beiden QE-Linien noch eine weitere, wesentlich breitere, lorentz-

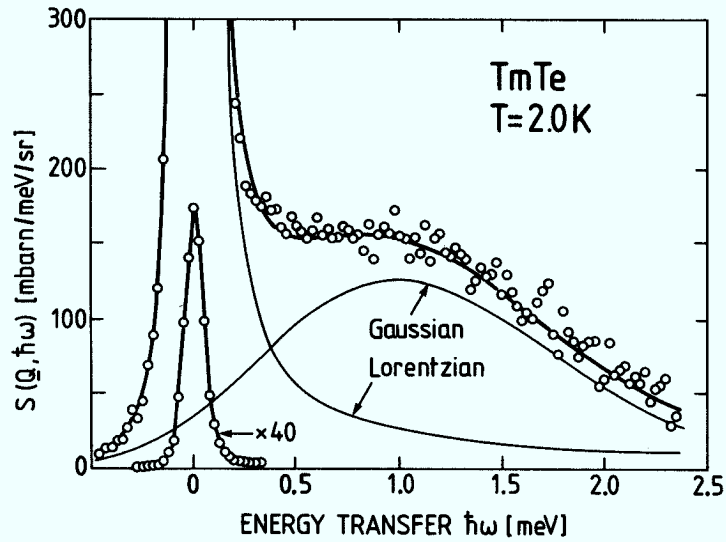
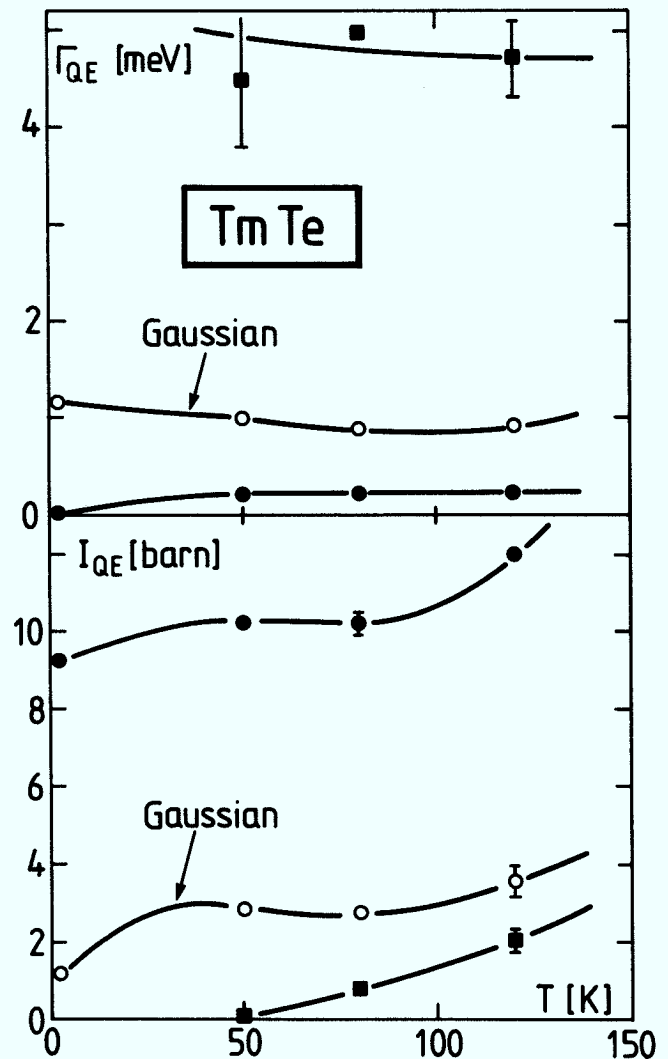


Fig. 3.48.
Magnetisches Streuspektrum
von TmTe bei $T = 2.0\text{K}$. Der Fit
an das Spektrum berücksichtigt
eine lorentzförmige QE-Linie
und eine gaußförmige QE-Linie
(getrennt gezeichnet).

Fig. 3.49.
Temperaturabhängigkeit der drei
QE-Linienbreiten (2 Lorentz-
linien, 1 Gaußlinie) Γ_{QE} [HWHM]
und der zugehörigen
QE-Intensitäten in TmTe.



artige QE-Linie auf. Sie nimmt die in Flugzeitspektren für breite QE-Linien typische asymmetrische Form an (siehe Fig. 4.7, $p = 0$ kbar; vgl. auch mit der Kurve in Fig. 3.2 für $\Gamma/kT = 0.04$), wodurch sie trotz anfangs relativ geringer Intensität gut nachweisbar ist. Die gemessene Temperaturabhängigkeit der insgesamt 3 QE-Linien ist in Fig. 3.49 dargestellt, wobei I_{QE} mit der in Gl. (213) definierten Intensität σ identisch ist.

Da die Theorie in Zwischenvalenzsystemen im allgemeinen QE-Lorentzlinien voraussagt, scheint die Zuordnung der Linien zunächst eindeutig. Die breite Lorentzlinie ist Γ_M^+ , die schmale Γ_M^- . Unter dieser Voraussetzung erhält man die folgende Gegenüberstellung von theoretischen und gemessenen Verhältnissen für $v = 2.1$ ($\delta = 0.9$)

	theor.	gemessen	
		50K	120K
Γ_M^+/Γ_M^-	34.0	21 ± 3	20.3 ± 3
I_M^+/I_M^-	0.05	0.005	0.17 ± 0.02

Aus den Absolutwerten der Linienbreiten erhält man für das 4f-d Hybridisierungsintegral (siehe /2.26/) $W_0 = 0.39 \pm 0.04$ meV. Offensichtlich decken sich die theoretischen und experimentell ermittelten Verhältnisse der Linienbreiten nicht innerhalb ihrer Fehlergrenzen. Außerdem ergibt sich ein W_0 , das etwa eine Größenordnung kleiner ist, als man für einen solchen Zwischenvalenzler erwartet. Oder umgekehrt, in Linienbreiten ausgedrückt, erwartet man, ähnlich wie in TmSe, bei $T=150K$ einen Wert von $\Gamma_M^- \approx 4$ meV /3.76/. Die bisherige Interpretation scheint also wenig sinnvoll.

Ein Vergleich mit TmSe legt nahe, die breite QE-Linie mit Γ_M^- zu identifizieren. (Eine Berücksichtigung der Gaußlinie als eine der beiden Γ_M^- -Linien scheitert an den dann noch ungünstigeren Linienbreitenverhältnissen). In der Tat, gemessene ($\Gamma_M^- = 4.5$ meV) und die durch TmSe erwartete ($\Gamma_M^- \approx 4.0$ meV) Linienbreite stimmen dann voll überein. Wie die Ergebnisse der Druckmessung am TmTe in Abschn. 4.3 zeigen werden, unterstützen auch sie diese Annahme. W_0 läßt sich dort relativ genau berechnen und hat den realistischeren Wert von

$$W_O = 9.6 \pm 1 \text{ meV}$$

Benutzt man ihn, um die vorhergesagte breite QE-Linie Γ_M^+ abzuschätzen, erhält man

$$\Gamma_M^+ \approx 150 \text{ meV}$$

$$I_M^+ \approx 0.10 \text{ barn}$$

Es ist, besonders wegen der sehr großen Breite, nicht verwunderlich, warum diese Linie nicht beobachtet werden konnte.

Merkwürdig ist das Temperaturverhalten der breiten QE-Linie. Im Gegensatz zu TmSe oder $\text{TmSe}_{0.85}\text{Te}_{0.15}$ scheint die Linienbreite unterhalb $T = 120\text{K}$ nicht linear mit T abzunehmen, sondern die Linie stirbt unterhalb 50K aus. Es verbleiben dann nur noch die QE-Gaußlinie und die extrem scharfe QE-Lorentzlinie. Ihre Herkunft bleibt unklar.

Kennzeichen der schmalen Lorentzlinie ist ihre nahezu temperaturunabhängige und äußerst geringe Breite von $\Gamma = 0.23 \text{ meV}$, nur vergleichbar mit Linienbreiten verdünnter, stabiler RE-Ionen in metallischen Verbindungen, wo die indirekte WW der RE-Ionen extrem klein ist. Die geringe Breite läßt eine genaue Analyse der Q -Abhängigkeit der Linienintensität nicht zu, so daß selbst die bisherige Annahme, sie sei magnetisch, nicht ganz sicher ist. Denkbar wäre auch eine starke Streuung der Neutronen an den ausführlich diskutierten, zahlreichen Störstellen in dieser Probe, die durch ein geändertes elastisches Streuprofil eine ähnlich breite (unmagnetische) QE-Linie vortäuschen könnten. Dafür spräche auch ihre relativ geringe Temperaturabhängigkeit.

Unklar ist auch der Ursprung der QE-Gaußlinie. Die über den gesamten gemessenen Temperaturbereich nahezu konstante Intensität spricht gegen eine Deutung als kritische Spinfluktuation, wie sie in dieser Arbeit etwa in Yb_3Pd_4 beobachtet wurde. Auch die antiferromagnetische Ordnung bei $T_N = 0.43 \text{ K}$ /3.78/ bekräftigt diese Interpretation nicht, da die mit ihr verknüpfte gaußartige Linie erfahrungsgemäß oberhalb von 10K verschwinden sollte.

Abgesehen von den QE-Linien wurden keinerlei Anzeichen inelastischer CF-Streuung gefunden. Das bedeutet, daß weder das Ergebnis von Furrer et al. /3.79/ bestätigt werden kann (zwei inelastische Linien bei 8.6 meV und 17.3 meV), das im übrigen auch im Widerspruch zu vielen anderen Messungen steht, noch das von Ott et al. /3.77/ ($\Gamma_8(0K) - \Gamma_7(10K) - \Gamma_6(16K)$). Eine entsprechend zu TmSe /3.80, 3.81/ bei tiefen Temperaturen beobachtete inelastische Anregung bei etwa 8 meV, die wegen ihrer Breite bei 50K bereits nicht mehr nachweisbar war /3.76/, läßt sich mit den bei diesen Messungen benutzten, kalten Neutronen ($E_0 = 3.1$ meV) grundsätzlich nicht nachweisen. Zur Existenz solch einer Linie in TmTe kann daher keine Aussage gemacht werden.

3.7.2 URu₂Si₂

Eine Reihe von Eigenschaften dieser Uranverbindung wurde in der Dissertationsarbeit von J. Baumann /3.82/ ausführlich untersucht. Ihre besonderen Merkmale sind

- oberhalb 50K ein Curie-Weiß-Verhalten der stat. Suszeptibilität mit $p_{\text{eff}} = 1.70 \mu_B$
- unterhalb 50K ein drastischer Abfall von χ_{ST}
- bei 17.3K ein itineranter antiferromagnetischer Ordnungspunkt
- unterhalb von 1.52K ist URu₂Si₂ supraleitend mit $dH_C/dT|_{T=T_C} = 74$ kG/K
- in der spez. Wärme existiert bei 2K ein $\gamma = 70$ mJ/mol/K², was einer effektiven Elektronenmasse von 50 entspricht,
- χ_{ST} zeigt bei 13K ein Minimum.

Es wurden inelastische Neutronenstreuemessungen ($E_0 = 3.075$ meV) an URu₂Si₂ am IN6 durchgeführt, um aus dem dynamischen Verhalten weitere Aufschlüsse über diese "Heavy Fermion"-artige Verbindung zu erhalten. Gemessen wurde bei 3K, 8K, 15.5K, 22.5K, 50K und 120K. Die Spektren bei 15.5K und 120K sind in Fig. 3.50 wiedergegeben. Die Hochtemperaturmessung zeigt deutlich die im Bereich $T > 30K$ dominierende, breite QE-Linie mit $\Gamma_{\text{QE}} = 6.75$ meV. Die QE-Streuintensität beträgt bei $T = 120K$ $I_{\text{QE}} = 1.88$ barn, was einem effektiven Moment $p_{\text{eff}} = 1.76 \mu_B$ entspricht und ist somit in recht guter Übereinstimmung mit dem entsprechenden Wert aus der stat. Suszeptibilität. Außer relativ scharfen Phononenstrukturen sind keinerlei

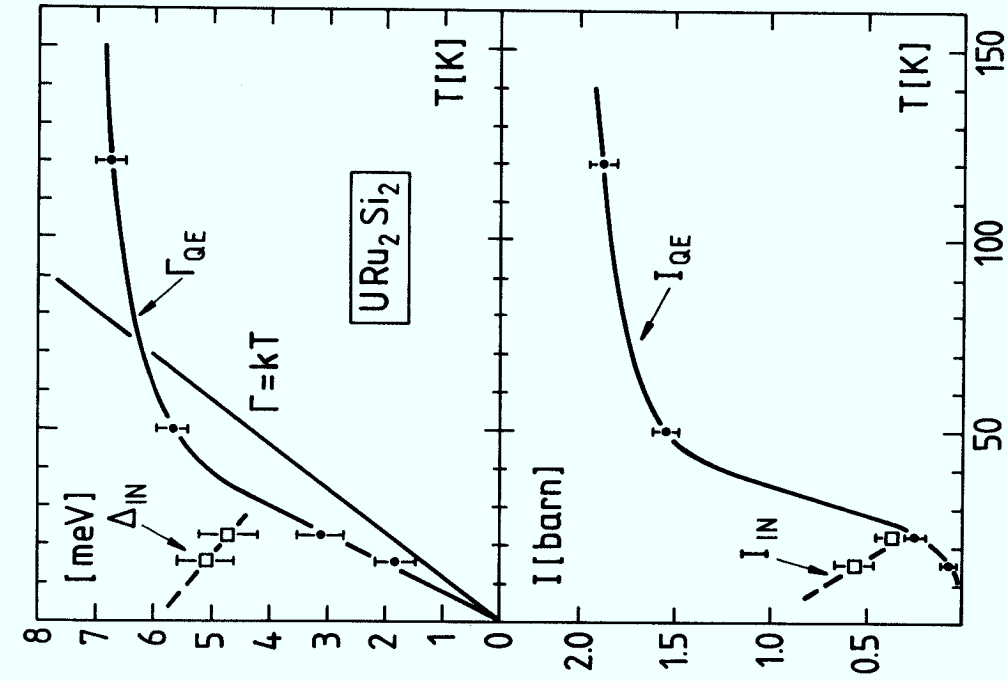


Fig. 3.51. QE-Linienbreite und QE-Intensität von URu_2Si_2 als Funktion der Temperatur. Zusätzlich eingezeichnet ist die unterhalb $T = 30$ K auftretende IN-Linie mit Anregungsenergie Δ_{IN} und Intensität I_{IN} .

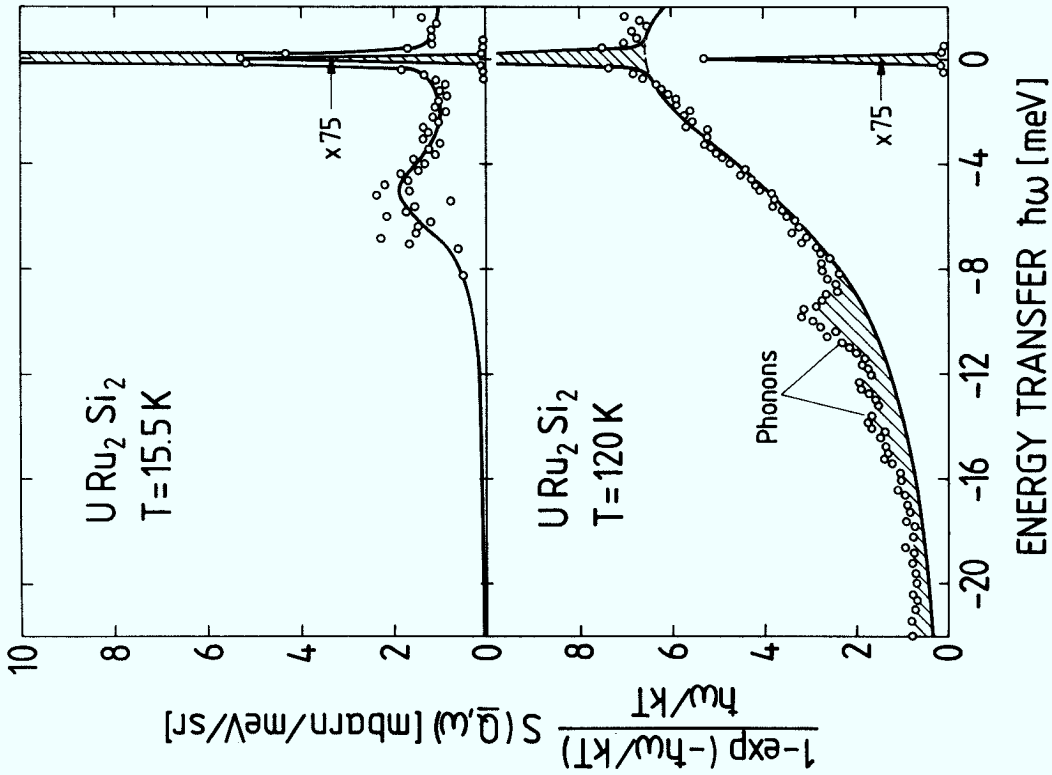


Fig. 3.50. Bosekorrigierte Streuspektren von URu_2Si_2 bei $T = 15.5$ K und 120 K. Der Fit berücksichtigt neben einer QE-Linie eine IN-Linie bei $T = 15.5$ K, bzw. bei $T = 120$ K die Phononenstreuung (schraffierte Fläche; abgezogen vom Fit).

inelastische Anregungen sichtbar. Wie Fig. 3.51 deutlich macht, nehmen Linienbreite und -intensität bis 50K nur relativ langsam ab. Unterhalb 50K verschwindet die QE-Intensität mit etwa exponentiellem Verlauf. Sie zeigt damit ein fast identisches Verhalten wie die stat. Suszeptibilität. Die QE-Linienbreite nimmt für $T < 50\text{K}$ ebenfalls ab, zeigt aber ein lineares Verhalten gemäß $\Gamma_{\text{QE}} = 1.5 \text{ kT}$. Unterhalb etwa 30K scheint sich eine inelastische Anregung anzudeuten, deren Anregungsenergie mit abnehmender Temperatur zunimmt. Zu tieferen Temperaturen hin läßt sich das Verhalten der inelastischen Linie wegen dieser Eigenschaft nicht weiter verfolgen. Der Einsatzzpunkt bei $T = 30\text{K}$ und die relativ hohe Anregungsenergie von $\Delta \approx 5 \text{ meV} \hat{=} 58\text{K}$ schließen einen Zusammenhang mit der antiferromagnetischen Ordnung bei $T = 17.3\text{K}$ so gut wie aus. Die Spektren bei $T = 3\text{K}$ und 8K zeigen keine meßbaren Streuintensitäten.

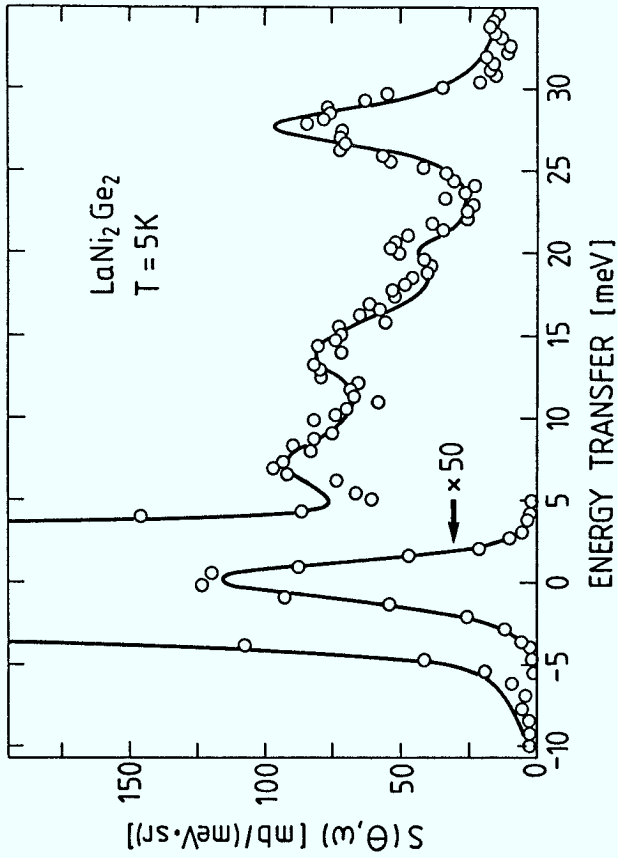
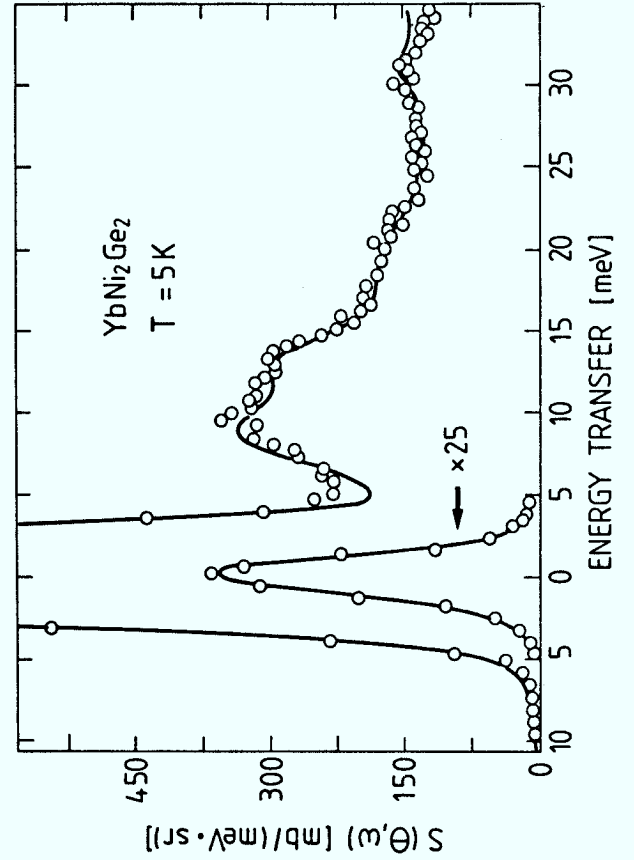
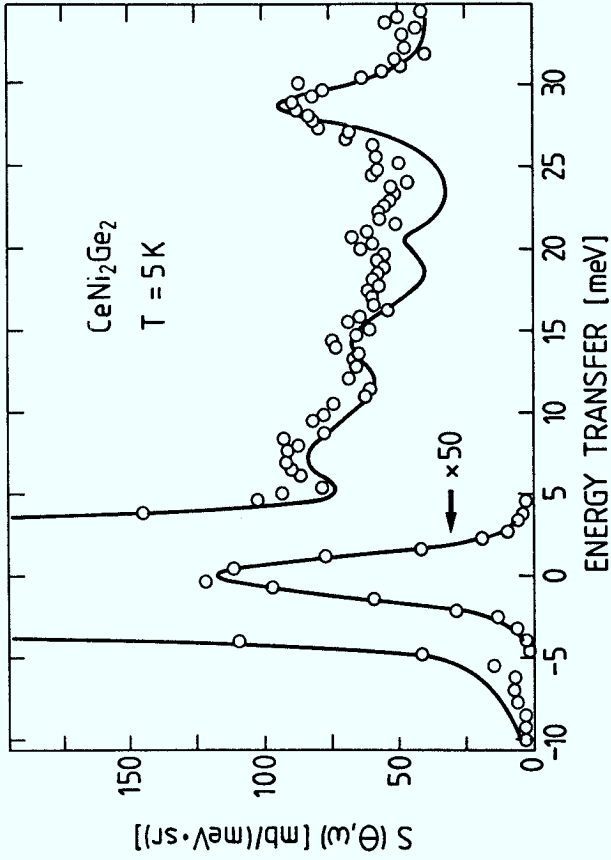
Zusammenfassung

Mit dem Auftreten einer sehr breiten QE-Linie verhält sich URu_2Si_2 ähnlich wie viele andere Uranverbindungen (siehe z.B. /3.83/). Die sehr große Linienbreite mit $\Gamma_{\text{QE}}(T) = 1.5\text{kT}$ unterhalb $T = 50\text{K}$ deutet auf eine nicht allein temperaturgetriebene Spinfluktuation hin. Der Verdacht einer Valenzinstabilität der 5f-Schale liegt also nahe. Der Grund für das Auftreten einer inelastischen Linie bei etwa 5 meV ist unklar. Es besteht offenbar kein Zusammenhang mit der antiferromagnetischen Ordnung. Kürzlich durchgeführte elastische Neutronenstreuungen zeigen selbst bei 4K keine zusätzliche magnetische Braggstreuung. Eine direkte Bestätigung der magnetischen Ordnung steht somit noch aus.

3.7.3 (La, Ce, Yb) Ni_2Ge_2

Die erfolgreiche Suche nach anomal breiten QE-Linien in CeCu_2Si_2 und YbCu_2Si_2 mittels inelastischer Neutronenstreuung ließ hoffen, ähnliche Ergebnisse auch bei CeNi_2Ge_2 und YbNi_2Ge_2 zu erzielen. Messungen der stat. Suszeptibilität deuteten auf eine QE-Linienbreite von etwa 3 bis 4 meV hin.

Es wurden daher Neutronenstreuungen mit thermischen Neutronen ($E_0 = 50 \text{ meV}$) am IN4 durchgeführt. Die schwierigen Verhältnisse bei dieser Verbindungsreihe sollen an den Figuren 3.52 - 3.54 ($T = 5\text{K}$) er-



Figuren 3.52 - 3.54.
Streuspektren von LaNi_2Ge_2 , CeNi_2Ge_2 und YbNi_2Ge_2
bei $T = 5\text{ K}$ ($E_0 = 50\text{ meV}$). Die durchgezogenen Linien
geben die aus dem Rückstrebereich gewonnenen Pho-
nonenbeiträge an.
(YbNi_2Ge_2 besitzt eine abweichende Skalierung!)

läutert werden. Bei dieser Temperatur sind die inelastischen Strukturen am ausgeprägtesten. Um die Beiträge der Phononen zu bestimmen, wurden zunächst die Spektren bei hohem Impulsübertrag ausgewertet, wo die magnetische Streuung wegen des Formfaktors verschwindet. Die so gemessenen Phononenlagen, -breiten und relativen -intensitäten wurden für die Spektren bei kleinen Streuwinkeln übernommen. Den Fit mit nur einem Intensitätsparameter für alle Phononen zeigen die drei Figuren (durchgezogene Linie). Im Fall der Referenzverbindung LaNi_2Ge_2 erhält man hierdurch eine relativ gute Anpassung an die vier gefundenen Phononenzustandsdichten bei

$$\Delta_1 = 6.9 \text{ meV}$$

$$\Delta_2 = 13.9 \text{ meV}$$

$$\Delta_3 = 20.2 \text{ meV}$$

$$\Delta_3 = 27.7 \text{ meV}$$

Bei CeNi_2Ge_2 erhält man mit Hilfe dieser Prozedur im Bereich $\Delta = 20 \text{ meV}$ einen signifikanten magnetischen Beitrag zur Gesamtstreuung. Es ist allerdings nicht möglich, diese magnetische Streuung als zusätzliche CF-Streuung oder auch nur als reine breite QE-Streuung zu interpretieren.

In YbNi_2Ge_2 werden die Probleme sogar noch größer, da Ytterbium eine größere Kernstreuulänge als Lanthan oder Cer besitzt und dadurch eine noch stärkere Phononenstreuung zeigt (vgl. die unterschiedlichen Skalen für die Streufunktion $S(\theta, \omega)$). Außerdem läßt sich die angegebene Phononenkorrektur nicht mehr anwenden, da die niederenergetischen Phononen eine Dispersion zeigen. Aus diesem Grunde lassen sich über die magnetische Streuung in YbNi_2Ge_2 überhaupt keine Angaben mehr machen.

3.7.4 (Sm, Yb) Y Al₂

In Fortführung der systematischen Untersuchung der $(\text{REY})\text{Al}_2$ -Legierungsreihe /3.84/ nach CF-Parametern wurden am IN6 Neutronenstreuemessungen an $\text{Yb}_{0.04}\text{Y}_{0.96}\text{Al}_2$ und $\text{Sm}_{0.51}\text{Y}_{0.49}\text{Al}_2$ bei $T = 120\text{K}$ durchgeführt.

Das Spektrum von $(\text{YbY})\text{Al}_2$ zeigt, wie erwartet, keine magnetische Streuung im Bereich $-8 \text{ meV} < \hbar\omega < 0 \text{ meV}$. Der Grund ist wahrscheinlich eine sehr große Valenzfluktuationsrate, wie man sie etwa in YbAl_2 mit einer Fluktuationstemperatur $T_f \approx 1000 \text{ K}$ beobachtet. Die damit verbundene außer-

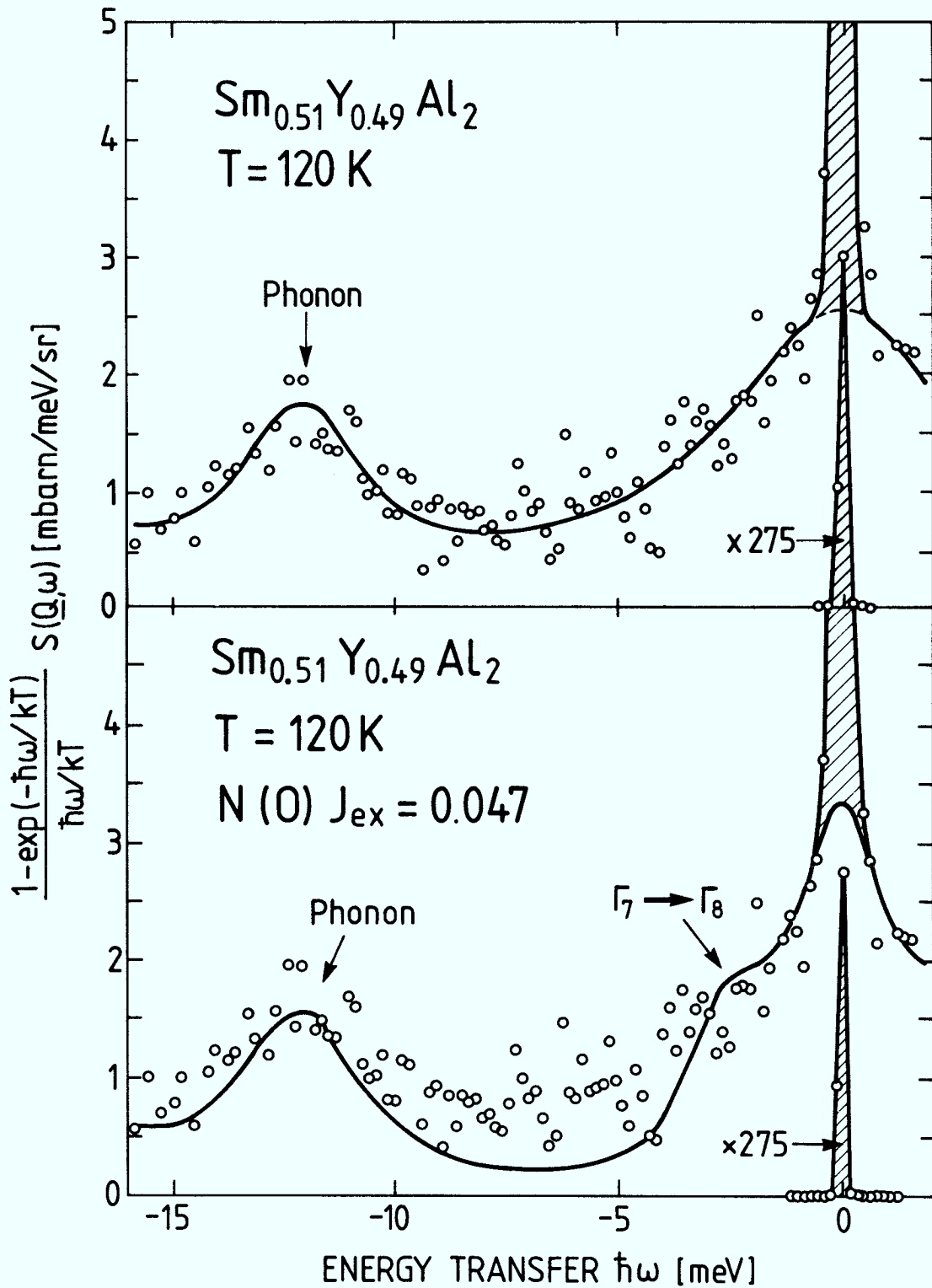


Fig. 3.55. Bosefaktorkorrigiertes Streuspektrum von $\text{Sm}_{0.51}\text{Y}_{0.49}\text{Al}_2$ bei $T = 120 \text{ K}$. Neben dem Phonon wurde im Fit (durchgezogene Linie) des oberen Bildes nur eine QE-Linie berücksichtigt, während im unteren Bild die Linie die Vorhersagen aus den verschiedenen CF-Systematiken wiedergibt.

ordentlich große Linienbreite ist mit kalten Neutronen nicht mehr nachweisbar.

Die Ergebnisse von $(\text{SmY})\text{Al}_2$ (Fig. 3.55) sind hingegen anders als erwartet. Erwartet wurde ein inelastischer CF-Übergang zwischen den beiden CF-Zuständen Γ_7 und Γ_8 , erzeugt durch die kubische Umgebung des 3-wertigen Sm-Ions. Mit der in dieser Legierungsreihe bisher bekannten CF-Systematik /3.84/ und der Systematik über die durch Leitungselektronen-WW induzierte CF-Linienbreiten /3.85/ läßt sich das erwartete Spektrum genauestens vorhersagen. Die durchgezogene Linie im unteren Bild von Fig. 3.55 gibt diese Vorhersage wieder. Die Abweichung von der Messung ist signifikant. Das Spektrum beinhaltet offensichtlich keine Andeutung einer inelastischen CF-Linie. Versucht man dagegen das magnetische Spektrum mit nur einer QE-Linie anzupassen, dann erhält man eine sehr gute Übereinstimmung mit der Messung (oberes Bild). Die zugehörige Linienbreite hat den Wert

$$\Gamma_{\text{QE}} = 3.3 \text{ meV} \quad \text{bei } T = 120\text{K} \quad .$$

Dieses Ergebnis deutet zunächst auf eine Valenzfluktuation des Sm-Ions bei dieser Temperatur hin. Messungen der stat. Suszeptibilität an $\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$ ($x = 0.014$) /3.86/ führen aber wegen eines guten Curie-Verhaltens mit $p_{\text{eff}} = 1.5 \mu_B$ (!) unterhalb von 50K zu dem Schluß, daß stark verdünntes Sm in dieser Verbindung voll 3-wertig sein sollte. Die Diskrepanz der Ergebnisse kann folgende Gründe haben:

- $\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$ ist für kleine Konzentrationen $x \approx 1\%$ stabil ($v = 3^+$) und wird mit zunehmender Konzentration instabil, so daß bei $x = 0.5$ (eigene Probe) zwischenvalentes Verhalten vorliegt.
- $\text{Sm}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_2$ verhält sich analog zu der mit YbPd , Yb_3Pd_4 bzw. YbBe_{13} vorgestellten neuen Klasse zwischenvalenter Verbindungen, die aufgrund eines linearen Temperaturverhaltens der anomal breiten QE-Linie ein normales Curie-Weiß-Verhalten mit oft vollem magnetischen Moment zeigen.

Da augenblicklich nichts eindeutig für den einen oder anderen Fall spricht, ist keine Entscheidung möglich. Es wird daher vorgeschlagen, die Temperaturabhängigkeit der QE-Linie mit Neutronen zu messen. Im Fall einer konstanten Linienbreite träge die erste Vermutung zu, bei linearer Abhängigkeit die zweite oder auch beide.

4 MESSUNGEN MIT DRUCK

4.1 Experimentelle Übersicht

Eines der Ziele dieser Arbeit war die Bestimmung der Druckabhängigkeit der quasielastischen Linienbreite $\Gamma_{QE}(p)$. Aus dieser Funktion lassen sich wichtige Größen (vgl. /2.2/, /2.3/) wie

$$\frac{\partial T_f}{\partial p} \quad \text{und daraus} \quad \frac{\partial v}{\partial p}, \quad \frac{\partial E_{ex}}{\partial p}$$

ableiten. Daß die QE-Linienbreite im Rahmen des zugänglichen Druckbereiches tatsächlich meßbar druckabhängig ist, folgt aus den stark unterschiedlichen RE-Ionenradien bei verschiedenen Valenzen. Dieses valenzabhängige "Atmen" des Ions beruht auf der starken Coulombabstoßung zwischen 4f-Schale und den äußeren Hüllenelektronen. Eine valenzabhängige Besetzung der 4f-Schale bewirkt auf diesem Weg unterschiedlich starke Coulombabstoßungen.

In Anlehnung an bereits existierende Druckzellen wurde eine eigene, tragbare hydrostatische Druckzelle entworfen und gebaut, die die besonderen Anforderungen der inelastischen Neutronenstreuung berücksichtigt. Dazu zählen eine geringe Untergrundstreuung und eine möglichst kleine inelastische Phononenstreuung am Druckbehälter, der die Probe einschließt. Eine ausführliche Beschreibung technischer Details dieser Zelle liegt bereits vor /4.1/. Die wichtigsten Daten seien hier kurz zusammengefaßt (siehe Fig. 4.1).

$p_{\max}$	= 35 kbar	maximaler Druck bei
$V_{\max}$	$\approx 0.1 \text{ cm}^3$	Probenvolumen
ϕ	= 69 mm	Gesamtdurchmesser
G	= 2.0 kg	Gewicht der Druckzelle

Während der ersten Probemessungen stellte sich als besonderes Problem die zusätzliche quasielastische Streuung der Druckflüssigkeit FC75 heraus, die als druckübertragendes Medium für hydrostatische Bedingungen unumgänglich ist. Figur 4.2 zeigt die typische Untergrundstreuung der Zelle im TOF-Spektrum, aufgeschlüsselt nach Phononenbeiträgen ($\Delta_{ph} = 24 \text{ meV}$ und 53 meV) des Druckbehälters und nach den beiden gaußförmigen (!) QE-

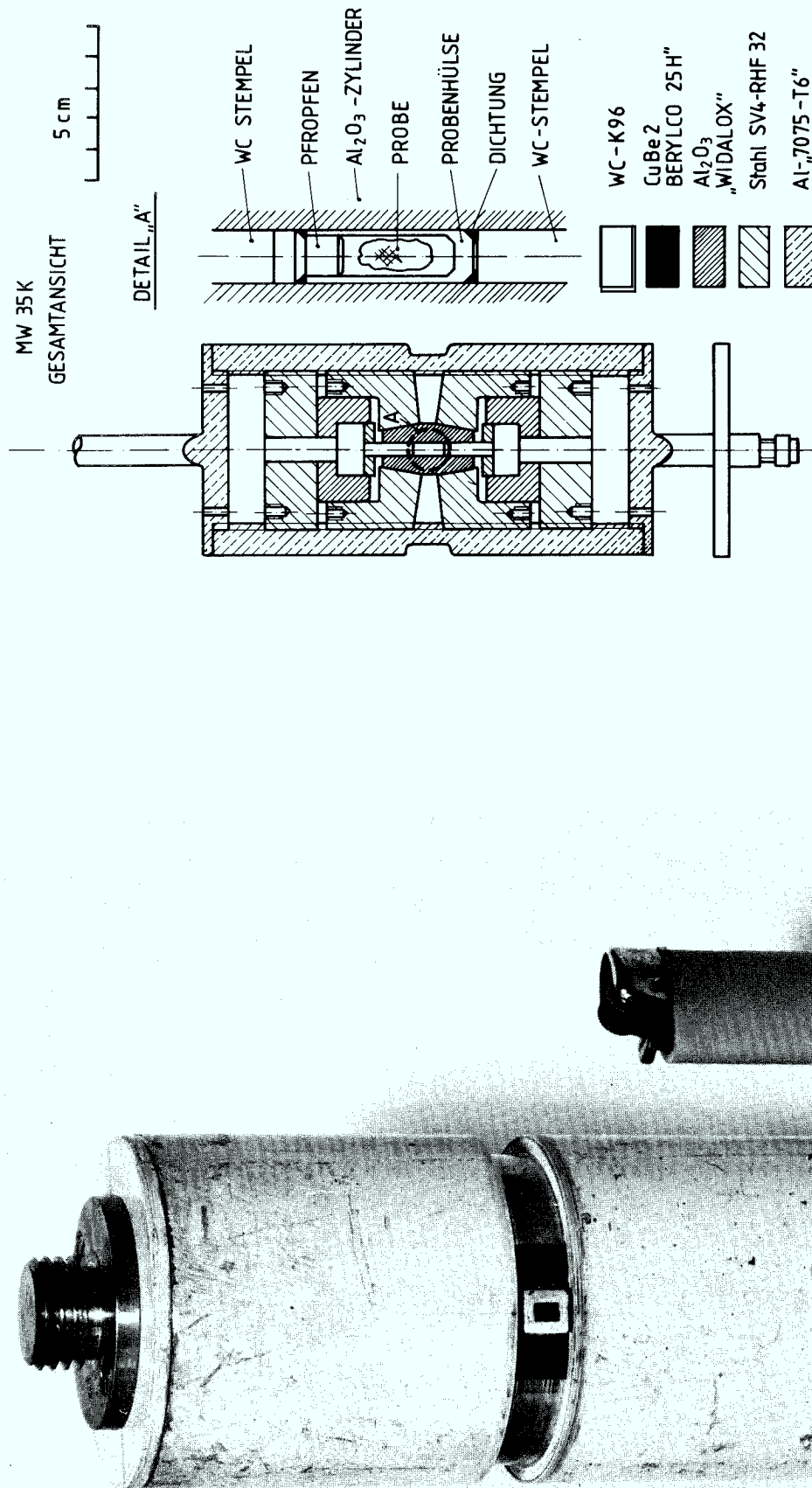


Fig. 4.1. Die Druckzelle MW 35K
für Neutronenstreuung

Linien, hervorgerufen durch Diffusion ($\Gamma = 0.70$ meV) und Rückstoß ($\Gamma = 2.2$ meV) an den Flüssigkeitsmolekülen. Diese beiden QE-Linien haben leider ähnliche Breiten wie z.B. die magnetischen QE-Linien in YbPd oder YbCu_2Si_2 . Die Auswertung von Raumtemperaturmessungen mit und ohne Druck erwies sich daher als extrem schwierig. Bei Normaldruck verfestigt sich die Druckflüssigkeit unterhalb $T = 207\text{K}$ (bei höheren Drücken früher) und entsprechend verschwinden dann die beiden unerwünschten QE-Linien. Bei Tieftemperaturmessungen liegen also wesentlich bessere Bedingungen für eine unbeeinträchtigte Messung magnetischer QE-Linien vor. Wegen der zusätzlichen technischen Unwägbarkeiten, verbunden mit dem Einsatz der Zelle in einen Kryostaten, wurden die Tieftemperaturmessungen allerdings erst nach den Erfahrungen bei Raumtemperaturmessungen durchgeführt.

Die Messungen im Bereich $5\text{K} < T < 40\text{K}$ waren erfolglos. Wie sich später herausstellte, wurde die von KRUPP WIDIA bei diesen Temperaturen garantierte Zugfestigkeit des Druckzylindermaterials nicht eingehalten: der Zylinder riß. Die Zeit von etwa 9 Monaten zwischen einer Neubestellung und fertig geschliffenen neuen Druckzylindern schien der Sache nicht gerechtfertigt. Es wurden daher nach der letzten Tieftemperaturmessung im September 1984 keine neuen Meßzeiten mehr beantragt. Daß eine Tieftemperaturmessung bei angeregtem Druck aber durchaus erfolgreich sein kann,

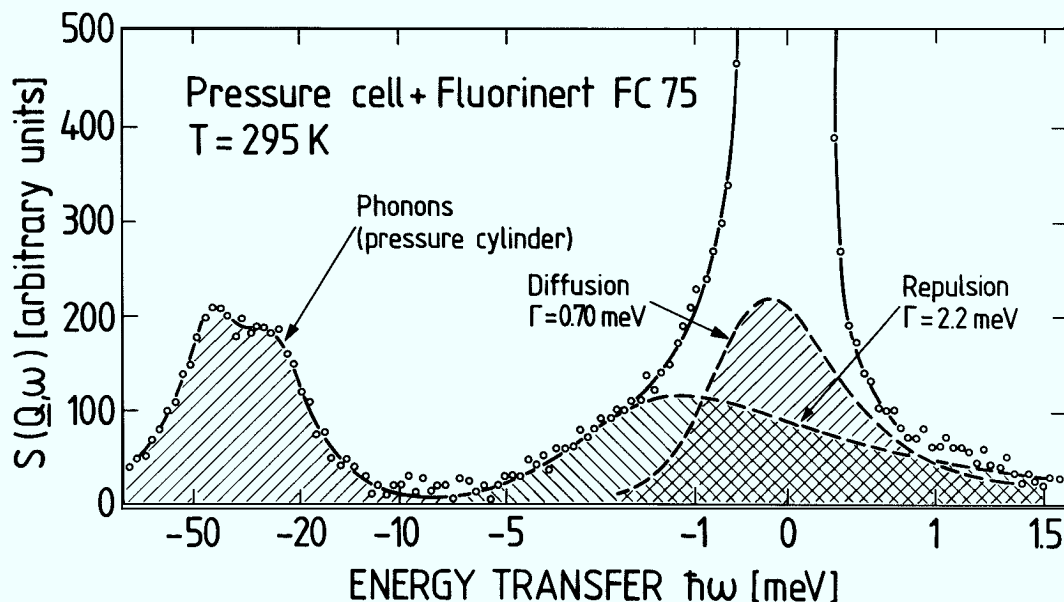


Fig. 4.2. Das TOF-Spektrum der nur mit Druckflüssigkeit (FC75) gefüllten Druckzelle MW35K bei Raumtemperatur. Die Diffusions- bzw. Rückstoßanteile stammen von der Druckflüssigkeit.

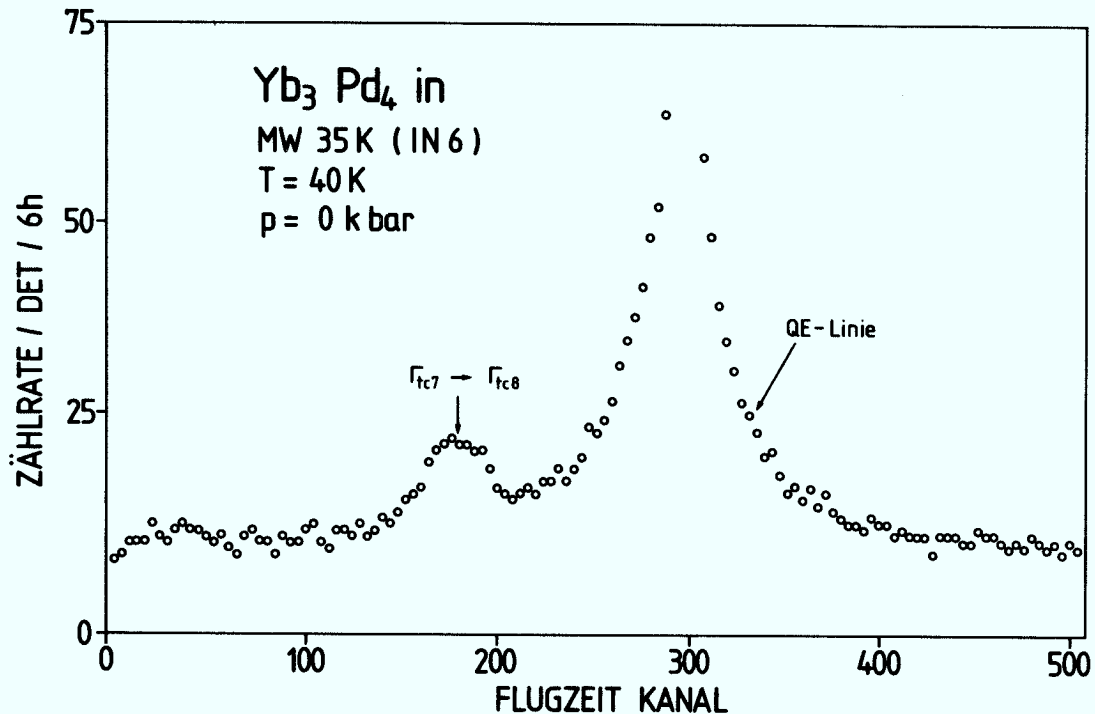


Fig. 4.3. Das unkorrigierte Spektrum von Yb_3Pd_4 in der Druckzelle MW35K (ohne Druckflüssigkeit) bei $T = 40\text{K}$ und Nulldruck

zeigt Fig. 4.3 anhand des originalen, unkorrigierten Spektrums von Yb_3Pd_4 (ohne Druckflüssigkeit) am IN6 bei $T = 40\text{K}$ und $p = 0\text{ kbar}$. Nicht zu übersehen ist die starke magnetische QE-Linie, wie sie auch ohne Druckzelle gemessen wurde (siehe Abschn. 3.3.3). Sogar der CF-Übergang bei 4.08 meV ist erkennbar. Eine Druckabhängigkeit der CF-Linienlagen oder der QE-Linienbreite müsste unter diesen Umständen beobachtbar sein.

Druckmessungen konnten aus oben genannten Gründen nur bei Raumtemperatur erfolgreich durchgeführt werden. Die beiden nächsten Abschnitte berichten über die Ergebnisse der Messungen von YbCu_2Si_2 und TmTe .

4.2 YbCu_2Si_2

Als Ausgangsmaterial wurde die Probe von E. Holland-Moritz aus seinen früheren Messungen benutzt [4.2, 4.3]. Als Referenz diente die Mischung $(\text{La}_{0.68}\text{Lu}_{0.32})\text{Cu}_2\text{Si}_2$, die genau dieselbe Neutronenabsorption zeigt wie YbCu_2Si_2 . Dieses Verfahren wurde gewählt, um zusätzliche Untergrundmessungen mit der Druckzelle zu vermeiden. Die jeweiligen Spektren gleicher Drücke konnten daher ohne weitere Korrekturen voneinander abgezogen werden. Die bei $T = 300\text{K}$ derart erzeugten Spektren sind in Fig. 4.4 für $p = 0\text{ kbar}$ (mittleres Bild) und $p = 17\text{ kbar}$ (unteres Bild) als Funktion

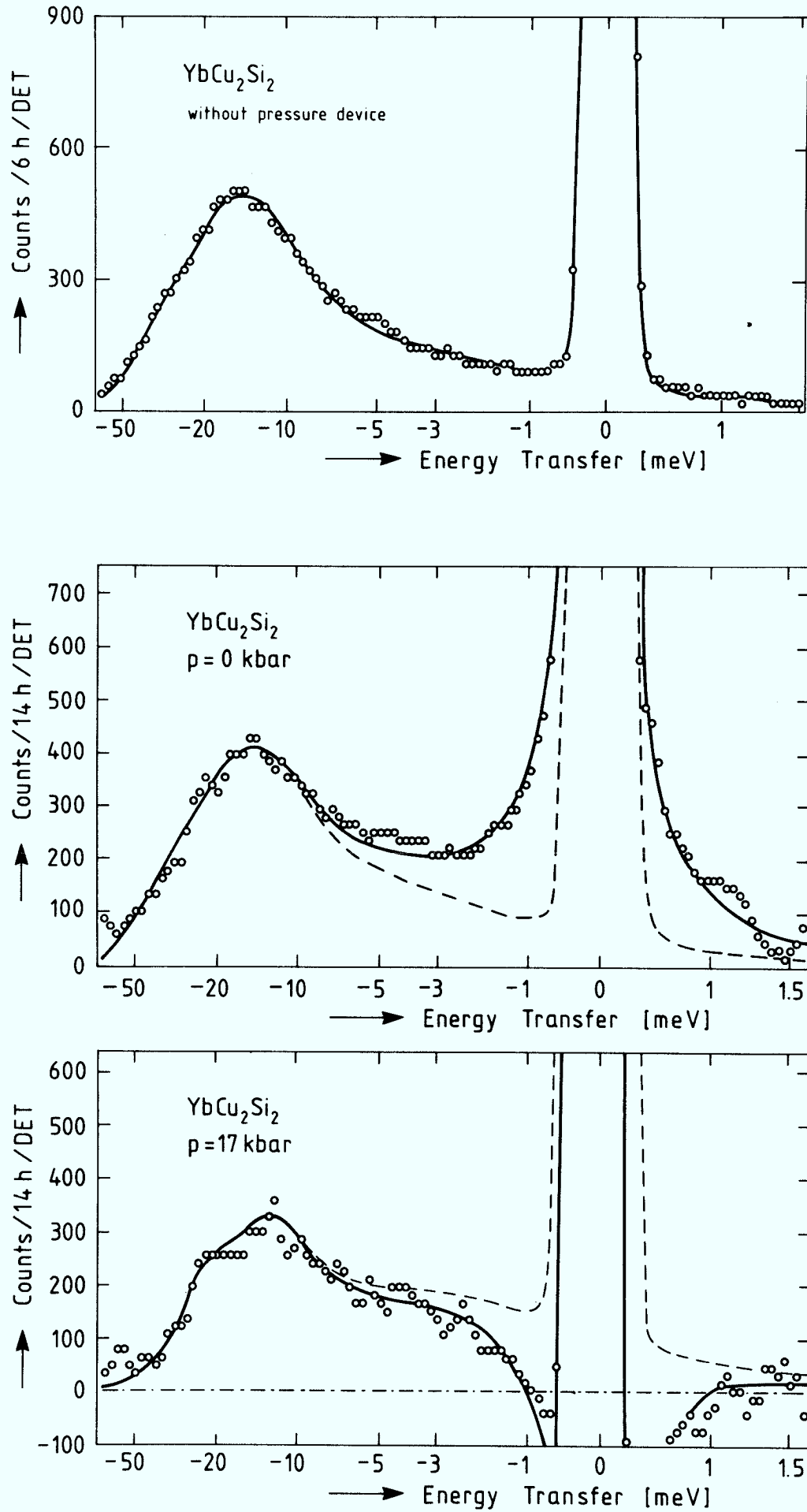


Fig. 4.4. Das Flugzeitspektrum von YbCu₂Si₂ ohne Druckzelle (oberes Bild) und mit Druckzelle (Nulldruck: mittleres Bild / p = 17 kbar: unteres Bild) bei T = 295 K. Der Fit (durchgezogene Linie) berücksichtigt neben CF-Effekten auch die Druckflüssigkeitsstreuung. Der Abzug der Flüssigkeitsstreuung vom Spektrum ergibt die gestrichelte Linie.

der Flugzeit aufgetragen. Die Messungen erfolgten am D7 ($E_0 = 3.65$ meV). Im Vergleich dazu eine alte Messung an YbCu_2Si_2 darüber, unter denselben Bedingungen, ebenfalls am D7 aufgenommen, aber gemessen in einem gewöhnlichen Probenhalter. Die durchgezogene Linie stellt in beiden $p = 0$ kbar Spektren den Fit an die Meßwerte mit demselben Satz von CF-Parametern dar,

$$\begin{aligned} W &= -30.67 \text{ meV} \\ x_{20} &= 0.115 \\ x_{40} &= 0.394 \\ x_{44} &= 0.129 \\ x_{60} &= -0.041 \\ x_{64} &= 0.322 \end{aligned}$$

In den unteren beiden Spektren mit der Druckzelle wurde die Flüssigkeitsstreuung an FC75 durch eine zusätzliche Gaußlinie mit berücksichtigt. Bei der Druckmessung mit $p = 0$ kbar befand sich bei YbCu_2Si_2 offensichtlich mehr Druckflüssigkeit im Probenraum als bei der Referenzprobe $(\text{La}_{0.68}\text{Lu}_{0.32})\text{Cu}_2\text{Si}_2$. Der umgekehrte Fall lag bei $p = 17$ kbar vor, so daß dort durch die Differenzbildung eine zusätzliche negative Flüssigkeitsstreuung entstand. Zieht man die jeweilige Flüssigkeitsstreuung vom Spektrum ab, so erhält man die gestrichelten Linien. Im Fall $p = 0$ kbar stimmen dann die Spektren (oberstes und mittleres Bild) gut überein. Vergleicht man die beiden Druckspektren (gestrichelte Linien) etwas genauer, so stellt man bei $p = 17$ kbar folgendes fest:

- Im Energiebereich -5 meV bis -1 meV ist eine Zunahme der Neutronenzählrate zu erkennen. (Die Streurrate in diesem Bereich nimmt mit wachsendem Q ab, was andeutet, daß es sich um eine zusätzliche magnetische Streuung handelt).
- Die Struktur des Spektrums wird im Bereich -40 meV bis -8 meV schärfer.
- Es existiert eine leichte Verschiebung dieser Struktur zu kleineren Energieüberträgen.

Punkt 1 und Punkt 2 sind typische Effekte im Flugzeitspektrum für den Fall einer schmaler werdenden QE-Linie. Die tatsächliche Änderung der QE-Linienbreite erkennt man etwas besser in der Energiedarstellung (Fig. 4.5).

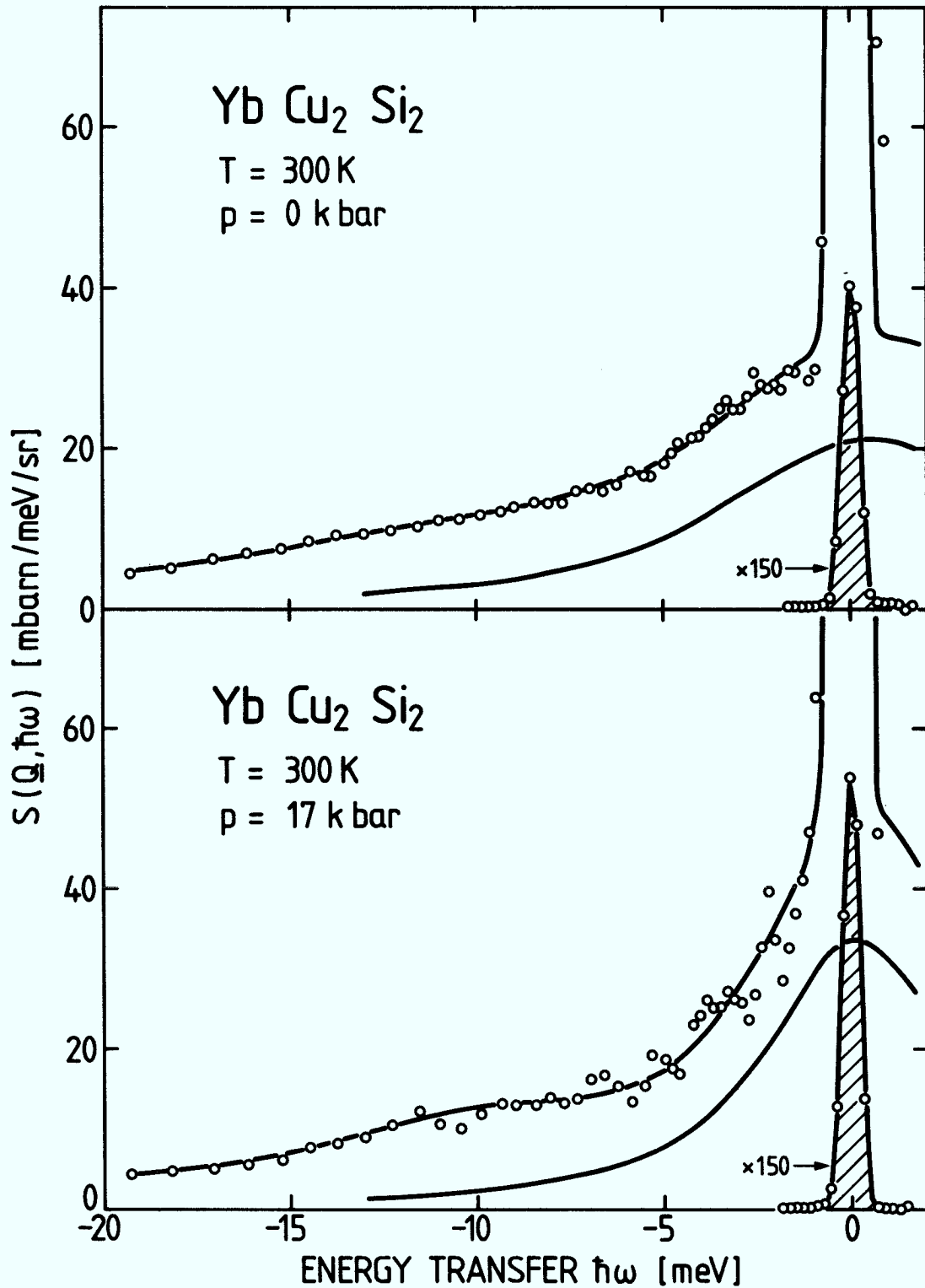


Fig. 4.5. Die Energiespektren von YbCu₂Si₂ bei abgezogener Druckflüssigkeitsstreuung gemessen mit Druckzelle. Die durchgezogene Linie ist ein Fit an das CF-Spektrum, bzw. stellt die QE-Linie einzeln dar.

Die QE-Linien sind hier durch Einzeldarstellungen hervorgehoben. Für ihre Breite wurden gemessen

$$\Gamma_{QE} = 5.25 \pm 0.8 \text{ meV} \quad p = 0 \text{ kbar}$$

$$\Gamma_{QE} = 3.06 \pm 0.6 \text{ meV} \quad p = 17 \text{ kbar}$$

$$\text{also } \frac{1}{\Gamma_{QE}} \frac{\Delta \Gamma_{QE}}{\Delta p} = -0.0245 \text{ kbar}^{-1}$$

Punkt 3 äußert sich in der Fitprozedur durch eine Änderung des W-Parameters hin zu kleineren Werten

$$\frac{1}{W} \cdot \frac{\Delta W}{\Delta p} = -0.009 \text{ kbar}^{-1}$$

Die Verschiebung ist, wie man auch mit dem bloßen Auge sieht, relativ klein und mit einem Fehler von etwa 50 % behaftet.

Die QE-Linienbreite stellt gemäß Abschn. 2.6 die magnetische Relaxationsrate Γ_M dar. Ihre Änderung läßt sich durch theoretische Berechnungen von E. Müller-Hartmann /2.26/ in Zusammenhang mit der zugehörigen Valenzänderung bringen. Figur 4.6 stellt sie bildlich dar.

Nimmt man $v = 2.91$ ($\delta = 0.09$) als den wahrscheinlichsten Wert der Valenz bei Nulldruck an, gemessen durch L_{III} -Kanten-Spektren, dann erhält man mit Gl. (2.24) den theoretischen Wert

$$\Gamma_M = 2\pi W_0 \frac{8 \cdot 0.09}{7 \cdot 0.09 + 1} = 0.442 \cdot 2\pi W_0$$

Daraus folgt mit der gemessenen Linienbreite $\Gamma_{QE} = \Gamma_M$ für das Hybridisierungsintegral W_0

$$W_0 = 1.89 \pm 0.3 \text{ meV} .$$

Umgekehrt erhält man daraus für die Valenz bei $p = 17 \text{ kbar}$

$$3.06 \text{ meV} = 2\pi W_0 \frac{8 \cdot \delta}{7 \cdot \delta + 1}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{also } \delta = 0.0416 \\ \text{oder } v = 2.96 \end{array} \right\} p = 17 \text{ kbar}$$

also

$\Delta v = -0.0484$

 für $\Delta p = 17 \text{ kbar} .$

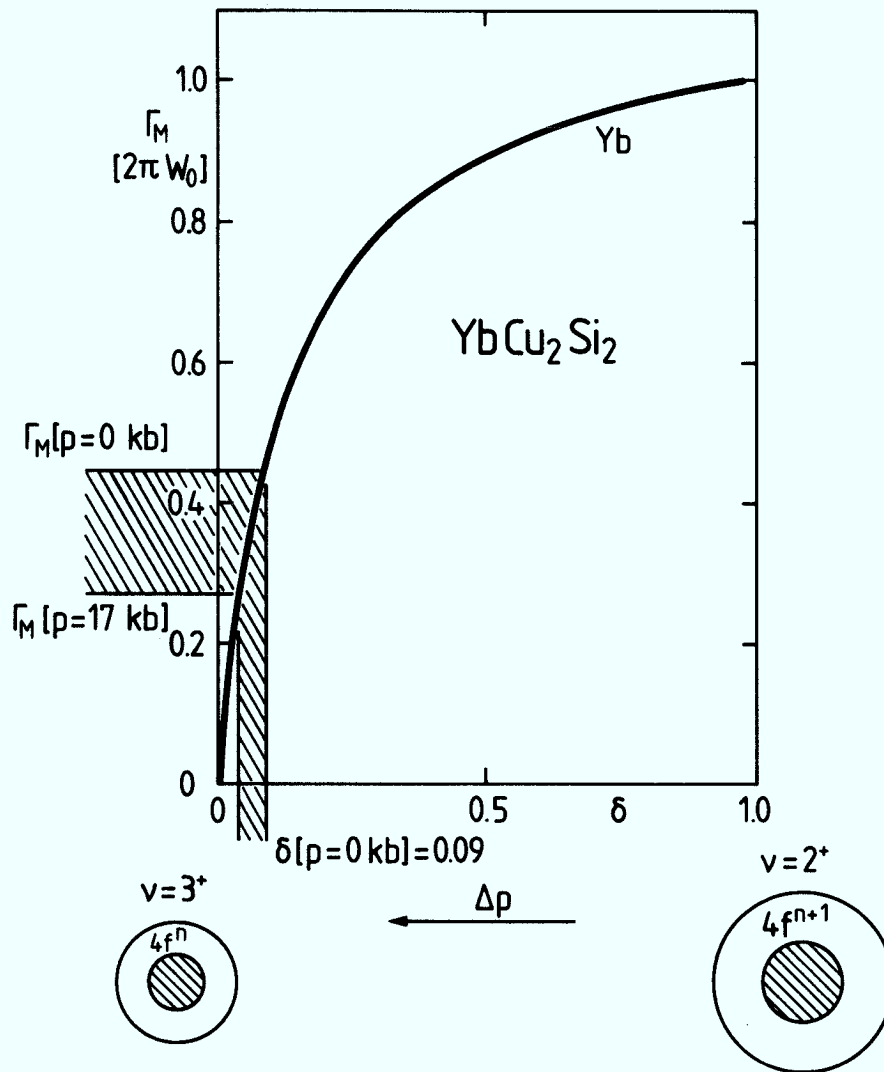


Fig. 4.6. Druck- bzw. Valenzabhängigkeit der magnetischen Linienbreite Γ_M von Yb in YbCu_2Si_2 . Die Kreise skizzieren die unterschiedlichen Ionenradien der beiden stabilen Valenzzustände.

Die beobachtete Valenzänderung zeigt tatsächlich das Vorzeichen, das man aufgrund einfacher ionischer Vorstellungen erwartet (siehe Ionenradien in Fig. 4.6): Wegen des größeren Ionenvolumens der 2-wertigen Konfigurationen erzwingt man durch einen erhöhten äußeren Druck eine Valenzänderung in Richtung des 3-wertigen Zustands. Es bleibt abzuwarten, ob Druckmessungen der L_{III} -Kanten zu einem ähnlichen Ergebnis kommen.

Eine Interpretation der Änderung des CF-Parameters W mit dem Druck fällt schwer. Das einfachste und einzig analytisch rechenbare Modell ist das Punktladungsmodell (PCM). Obwohl seit geraumer Zeit der starke Einfluß der Leitungselektronen auf die Bildung der CF-Aufspaltung bekannt ist, soll hier überprüft werden, ob das PCM wenigstens das richtige Vorzeichen voraussagt.

Im Anhang 6.1 wird gezeigt, daß im PCM für die CF-Parameter W , x_{nm} gilt

$$\frac{dW}{da_o} = - \frac{W}{a_o} \sum_{n,m} (n+1) |x_{nm}| \quad (4.1)$$

wobei a_o der Gitterparameter ist. Also ist

$$\frac{1}{W} \frac{dW}{dp} = - \underbrace{\frac{1}{a_o} \frac{da_o}{dp}}_{>0} \underbrace{\sum_{n,m} (n+1) |x_{nm}|}_{>0} \quad (4.2)$$

Die relative Änderung von W ist daher stets positiv

$$\boxed{\frac{1}{W} \frac{\Delta W}{\Delta p} > 0} \quad \text{im PCM}$$

Dies steht im Widerspruch zum Meßergebnis, das lautete

$$\frac{1}{W} \frac{\Delta W}{\Delta p} = -0.009 \text{ kbar}^{-1}$$

Zum Abschätzen der Größe des Effekts setzen wir die CFP in Gl. (4.2) ein und erhalten mit dem Bulkmodell B aus der Literatur

$$- \frac{1}{a_o} \frac{da_o}{dp} \approx \frac{1}{3B} = 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ kbar}^{-1}$$

den Wert

$$\frac{1}{W} \frac{dW}{dp} = 2.2 \cdot 10^{-4} \cdot 5.5 \cdot \text{kbar}^{-1} = 0.0012 \text{ kbar}^{-1} .$$

Also im Vergleich:

$$\frac{1}{W} \frac{\Delta W}{\Delta p} = \begin{cases} 0.0012 \text{ kbar}^{-1} & \text{theoretisch PCM} \\ -0.0090 \text{ kbar}^{-1} & \text{gemessen} \end{cases}$$

Der gemessene Effekt zeigt also nicht nur das falsche Vorzeichen (vgl. /4.4/), sondern er übertrifft den vom Punktladungsmodell vorhergesagten Wert um etwa eine Größenordnung. Der Effekt ist also eindeutig auf den veränderten Einfluß der Leitungselektronen zurückzuführen.

4.3 TmTe

In Abschnitt 3.7.1 ist über die Neutronenstreuergebnisse von TmTe ($v = 2.1$) bei Nulldruck berichtet worden. Setzt man TmTe einem äußeren Druck aus, dann verschiebt sich die Valenz im Bereich $p = 10$ bis 30 kbar in Richtung des 3-wertigen Zustands $/4.5, 4.6/$. Übertragen auf Neutronenstreumessungen heißt das zunächst eine Verbreiterung der Γ_M^- (schmalen)-Linienbreite um einen Faktor 3 bis etwa $v = 2.4 - 2.5$ (vgl. Fig. 3.47). Würde die Valenz noch weiter in den 3-wertigen Bereich getrieben, führte dies wiederum zu einem Abfall der Γ_M^- -Linienbreite. Die breite Γ_M^+ -Linie erfährt hingegen zunächst kaum eine Änderung, um dann schließlich bei etwa 50 %iger Zunahme der Linienbreite mangels genügender Intensität zu verschwinden. Obwohl keine verlässlichen Daten der Valenz im Druckbereich $p = 10$ bis 30 kbar vorliegen, gilt es als gesichert, daß der Valenzphasenübergang bei $p = 30$ kbar noch nicht abgeschlossen ist, sondern Tm noch voll zwischenvalent ist. Vorsichtigen Schätzungen $/4.5/$ zufolge wäre z.B. die aus der Gitterkonstanten abgeleitete Valenz bei $p = 30$ kbar etwa $v = 2.35$.

Da gerade das Linienbreitenmaximum der Γ_M^- -Linie im Bereich $2.4 < v < 2.7$ liegt, wurde für die Neutronenstreumessung ein Druck von $p = 28$ kbar gewählt, um eine maximale Linienbreitenänderung zu beobachten. Die Messungen wurden bei $T = 300\text{K}$ zusammen mit YbCu_2Si_2 am D7 (Grenoble) mit $E_0 = 3.65$ meV durchgeführt. Für die Untergrundkorrektur wurden diesmal je 2 Leermessungen aufgenommen und von der eigentlichen Probenmessung abgezogen. Die derart korrigierten Spektren gibt Fig. 4.7 wieder. Geringe Dezentrierungen der Druckzelle gegenüber dem Mittelpunkt der Detektorbänke verursachten bei den Nulldruckmessungen eine relative Verschiebung der elastischen Linien. Die bei der Differenzbildung dadurch erzeugte Deformierung (siehe schraffierte Fläche) der elastischen Linie ist für die folgende Diskussion belanglos.

Von Interesse ist einzig die in Abschn. 3.7.1 beschriebene breite QE-Linie, die in der gezeigten Flugzeitdarstellung eine typisch asymmetrische Form annimmt (vgl. die ähnliche Kurve mit $\Gamma/kT = 0.04$ in Fig. 3.2). Ihre Breite beträgt

$$\Gamma_0 = 4.5 \text{ meV} \quad p = 0 \text{ kbar.}$$

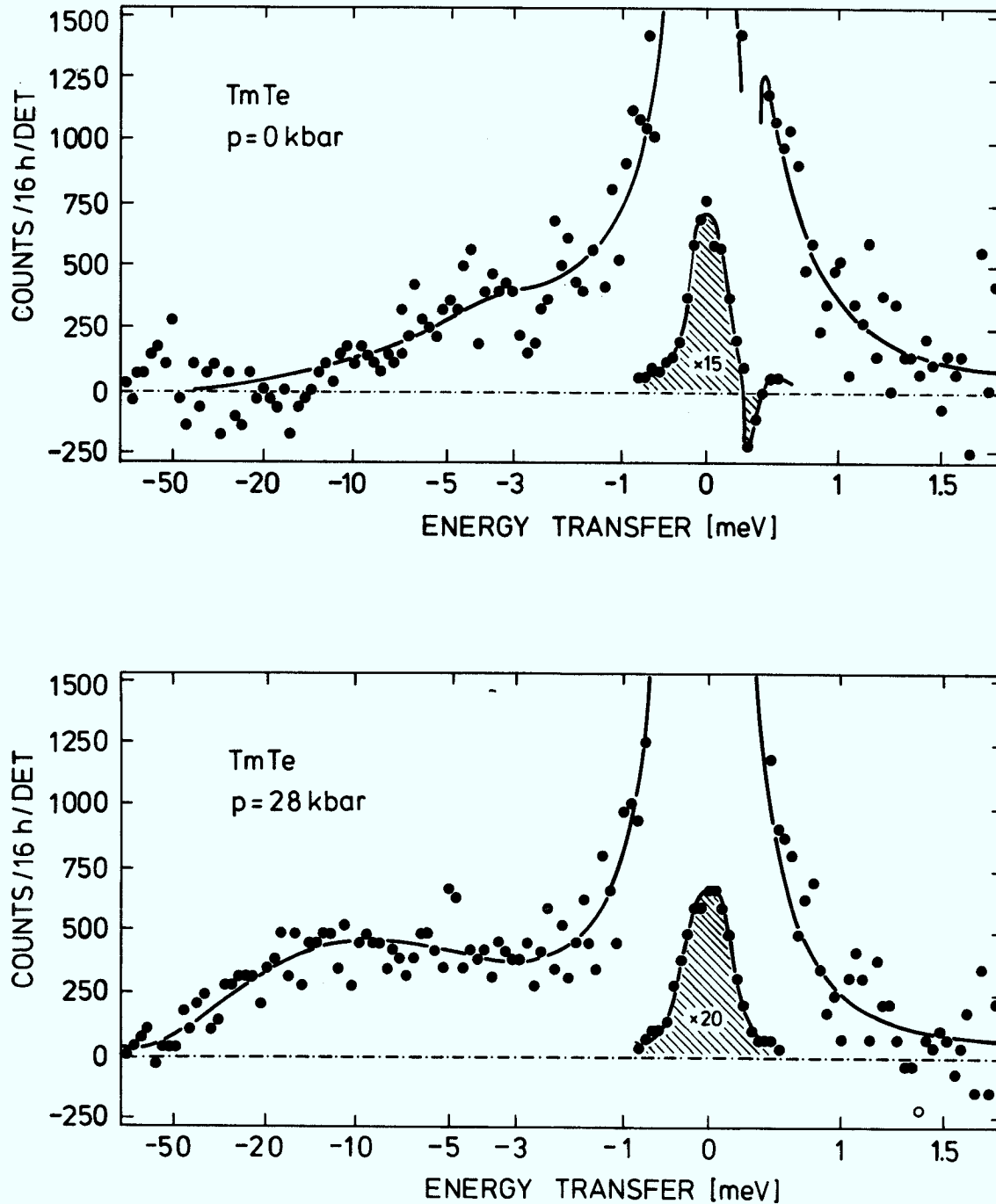


Fig. 4.7. Das Flüssigkeitsspektrum von TmTe gemessen mit der Druckzelle bei Nulldruck (oberes Bild) und $p = 28$ kbar (unteres Bild). Neben der rein elastischen Streuung (schraffierte Fläche) berücksichtigt der Fit (durchgezogene Linie) nur eine QE-Linie.

Die ebenfalls vorhandene Gaußlinie ($\Gamma \approx 1$ meV) und die schmale Lorentzlinie ($\Gamma \approx 0.25$ meV) (siehe Abschn. 3.7.1) gehen bei dieser Auftragung in der elastischen Linie und der Flüssigkeitsstreuung (siehe Abschn. 4.1) unter.

Das untere Bild in Fig. 4.7 zeigt das Spektrum nach angelegtem Druck. Deutlich zu sehen ist eine zusätzliche magnetische Streuung im Energiebereich $-50 \text{ meV} < \Delta E < -5 \text{ meV}$. Die durchgezogene Linie gibt einen Fit an dieses Spektrum mit nur einer, sehr breiten magnetischen QE-Linie wieder. (Der Leser möge sich anhand Fig. 3.2 davon überzeugen, daß eine solch stark asymmetrische Verteilung eine QE-Linie darstellt, allerdings mit sehr großer Breite.) Die zugehörige QE-Linienbreite beträgt

$$\Gamma_{\text{QE}} = 10.6 \pm 1 \text{ meV} \quad p = 28 \text{ kbar.}$$

Für diese Linie lassen sich weder eine absolute (Eichschwierigkeiten) noch relative (Flüssigkeitsstreuung und schlechte Statistik der $p = 0$ kbar Messung) Intensität bzgl. der Nulldruckmessung angeben.

Gehen wir bei einem Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen zunächst von der, gemäß Abschn. 3.7.1, unwahrscheinlichen Annahme aus, die beobachteten QE-Linien entsprächen der breiten Γ_{M}^{+} -Linie. Die Theorie sagt mit der erwarteten Valenzänderung $v = 2.1$ (0 kbar) $\rightarrow v \approx 2.4$ (28 kbar) eine Zunahme der Linienbreite von etwa 10 bis 20 % voraus. Der beobachtete Anstieg um einen Faktor 2.4 scheidet diesen Fall klar aus.

Die andere Annahme $\Gamma_{\text{QE}} \equiv \Gamma_{\text{M}}^{-}$ führt für die genannte Valenzänderung zu einem Faktor 3.0 für das entsprechende Verhältnis der QE-Linienbreiten und trifft damit etwa den gemessenen Wert. Die Analyse des Abschn. 3.7.1 deckt sich somit vollkommen mit dem Ergebnis der Druckmessung. Für das Hybridisierungsintegral W_0 erhält man daraus

$$W_0 = 9.6 \pm 1 \text{ meV}$$

Der Wert ist fast unabhängig von der nur ungenau bekannten Valenz, weil Γ_{M}^{-} im Bereich $2.3 < v < 2.6$ ein sehr flaches Maximum besitzt. Umgekehrt läßt sich keine definitive Aussage über die Valenz bei $p = 28$ kbar machen. Sie liegt irgendwo im Bereich $2.25 < v < 2.65$.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit seien hier nochmals stichpunktartig zusammengefaßt:

- YbPd, Yb₃Pd₄ und YbBe₁₃ sind erste Vertreter einer neuen zwischenvalenten Yb-Verbindungsklasse. Ihre besonderen Merkmale sind:
 - anomal große magnetische Linienbreite, die aber innerhalb des Bereiches thermischer Aktivierung ($\Gamma < kT$) bleibt.
 - Dieses Verhalten führt für $T \rightarrow 0$ zu beliebig kleinen Linienbreiten, die sowohl scharfe Kristallfeldstrukturen als auch magnetische Ordnung (neu für Yb-Verbindungen mit Nichtübergangsmetallen) ermöglichen.
 - Vorläufer der magnetischen Ordnung sind stets gaußförmige QE-Linien, hervorgerufen durch kritische Spinfluktuationen, die bei abnehmender Temperatur spätestens eine Größenordnung oberhalb des Ordnungspunktes einsetzen.
 - Vorhersagen über das Eintreten oder Ausbleiben magnetischer Ordnung, auch für meßtechnisch nicht zugängliche Temperaturbereiche, sind damit möglich.
 - Die Kristallfelddniveaus von YbBe₁₃ zeigen wegen der starken Relaxationen Renormalisierungseffekte, wie sie z.B. die Rechnungen von Becker, Fulde & Keller für das stabile 4f-Ion voraussagen; YbPd und Yb₃Pd₄ nicht.

Im Vergleich mit dem sehr ähnlichen Verhalten von CeAl₂ und CeB₆ deutet sich also eine tiefergehende Elektron-Loch-Symmetrie zwischen den beiden Enden der Seltenen-Erd-Reihe an.

- YbAl₃ verhält sich in dazu genau umgekehrter Weise extrem.
 - Es hat offenbar eine, wegen ihrer Größe bisher nicht meßbare, magnetische Linienbreite von $\Gamma_{QE} > 100$ meV.
 - Dies obwohl es nahe der 3-wertigen Valenz ($v = 2.90$) liegt, das Maximum in der stat. Suszeptibilität "nur" bei etwa 100K auftritt und 4 relativ scharfe, inelastische Anregungen nachgewiesen werden konnten.

- CeCu₆ ist ein neuer, typischer Vertreter der "Heavy Fermion"-Systeme.
 - Es zeigt eine mit abnehmender Temperatur eine starke Reduktion der magnetischen Linienbreite und ein "Crossover" mit $\Gamma = kT$ bei $T = 13K$.
 - Die für $T \rightarrow 0$ extrapolierte Restlinienbreite und der lineare Abfall der magnetischen Intensität (entspricht $\chi(0) \neq 0$) lassen sich im Rahmen der Fermiflüssigkeitstheorie befriedigend erklären.
 - Dieses Verhalten und das Ausbleiben einer gaußartigen, kritischen Spinfluktuation ist konsistent mit einer bisher nicht beobachteten magnetischen Ordnung ($T > 40$ mK) bzw. mit einem nichtmagnetischen Grundzustand.

- Sm_{0.51}Y_{0.49}Al₂ zeigt nicht die gewohnte Kristallfeldaufspaltung.
 - Es ist die erste Sm-Verbindung, die eine breite QE-Linie zeigt: Es scheint eine neue zwischenvalente Verbindung zu sein.

Voraussetzung für die Ermittlung all dieser Ergebnisse war eine genaue Analyse der QE- und IN-Linienformen mittels kalter Neutronen, bei voller, aber fein abgestimmter (YbPd) Berücksichtigung von Kristallfeldeffekten.

- Die Druckmessungen der inelastischen, magnetischen Streuung bewegten sich, trotz signifikanter Ergebnisse bei Raumtemperatur, an der Grenze des unter heutigen Bedingungen technisch Möglichen.
 - Sowohl Vorzeichen als auch Größe der durch äußeren Druck hervorgerufenen Valenzverschiebung stimmen in $YbCu_2Si_2$ und $TmTe$ mit der anschaulichen Vorstellung eines valenzabhängigen "Atmens" von Seltenen Erd-Ionen überein, genauso wie mit den generellen Aussagen theoretischer Modelle.
 - Die druckabhängige Valenzverschiebung konnte in $YbCu_2Si_2$ berechnet werden.
 - Die CF-Aufspaltung in $YbCu_2Si_2$ ist schwach druckabhängig. Die relative Änderung ist etwa eine Größenordnung größer und hat entgegengesetztes Vorzeichen als man nach dem Punktladungsmodell erwartet.

6 ANHANG

6.1 Druckabhängigkeit der Kristallfeldparameter

Für die in /2.9/ definierten und in Abschnitt 4.2 benutzten CF-Parameter W , x_{nm} sollen in diesem Anhang explizite Ausdrücke ihrer Druck- bzw. Gitterkonstantenabhängigkeit im Punktladungsmodell (PCM) hergeleitet werden. Obwohl heute der nicht unwesentliche Einfluß von Leitungselektronen auf die CF-Aufspaltung bekannt ist, bleibt das PCM das einzige Modell, für das ein geschlossener Ausdruck der Druckabhängigkeit der CFP angegeben werden kann. Um Mißverständnissen vorzubeugen: Dieser Anhang dient nicht dazu, dem PCM das Wort zu reden, sondern dem Experimentalphysiker eine Möglichkeit zu schaffen, die Unzulänglichkeiten des PCM in metallischen Verbindungen quantitativ zu belegen (siehe dazu Abschnitt 4.2 und /4.4/).

Im PCM gilt folgender Zusammenhang zwischen den CFP und dem Abstand d zu den nächsten Nachbarn bzw. dem damit verbundenen Gitterparameter a_o .

$$W \cdot x_{nm} \sim \frac{1}{d^{n+1}} \sim \frac{1}{a_o^{n+1}} \quad (6.1)$$

wobei

$$\sum_{n,m} |x_{nm}| = 1 \quad .$$

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß der durch äußeren Druck geänderte Beitrag der Leitungselektronen zum CF, der auf dem radialen Überlapp von 4f- und Leitungselektronen beruht, sich genauso verhält wie die nun folgenden Ergebnisse, also wie das PCM (siehe radiale Abhängigkeit der zugehörigen Slaterintegrale ($\sim r^{-(n+1)}$)).

Aus Gl. (6.1) folgt für die Änderungen der CFP nach a_o , also für W' und x'_{nm}

$$W' \cdot x_{nm} + W \cdot x'_{nm} = - \frac{(n+1)}{a_o} W x_{nm} \quad \text{alle } n,m \quad (6.2)$$

$$\sum_{n,m} |x'_{nm}| = 0$$

Als erstes Zwischenergebnis folgt aus Gl. (6.2)

$$\frac{dW}{W} + \frac{dx_{nm}}{x_{nm}} = -(n+1) \frac{da_o}{a_o} \quad (6.3)$$

Insbesondere gilt für ein festes n

$$\boxed{\frac{dx_{nm}}{x_{nm}} = \text{const}} \quad \text{für alle m} \quad (6.4)$$

Multipliziert man (6.2) mit $\text{sign}(x_{nm})$ und addiert alle Gleichungen auf, dann folgt

$$\underbrace{W' \sum_{n,m} |x_{nm}|}_{=1} + \underbrace{W \sum_{n,m} |x'_{nm}|}_{=0} = -\frac{W}{a_o} \sum_{n,m} (n+1) |x_{nm}|$$

also

$$\boxed{\frac{dW}{da_o} = -\frac{W}{a_o} \sum_{n,m} (n+1) |x_{nm}|} \quad (6.5)$$

Daraus folgt

$$\boxed{\frac{1}{W} \frac{dW}{da_o} < 0} \quad (6.6)$$

Oder was dasselbe ist:

- Im PCM ist die relative Änderung von W bzgl. des äußeres Druckes stets positiv!

Weiterhin folgt aus Gl. (6.2)

$$x'_{nm} = -\frac{W'}{W} x_{nm} - \frac{n+1}{a_o} x_{nm}$$

und mit Gl. (6.5)

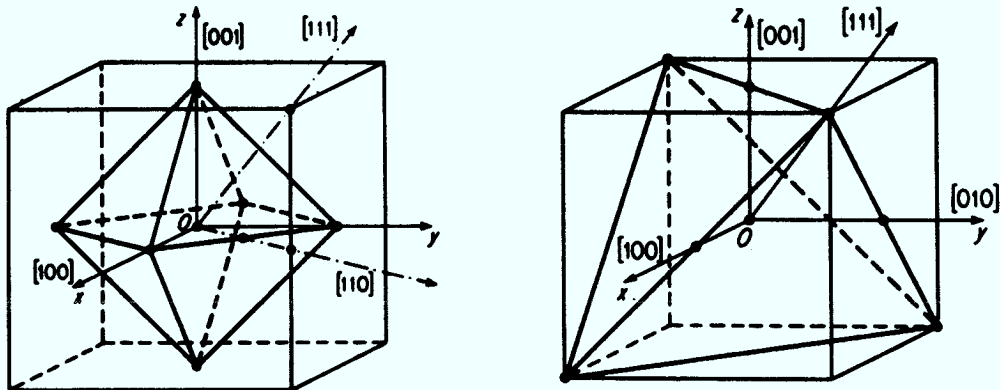
$$\boxed{\frac{dx_{nm}}{da_o} = \frac{x_{nm}}{a_o} \left[\sum_{i,j} (i+1) |x_{ij}| - (n+1) \right]} \\ \text{für alle n,m}$$

6.2 4f-Ladungsverteilungen

Dieser Anhang stellt die räumlichen Ladungsverteilungen verschiedener 4f-Schalen im Hundschen Grundzustand (ION) und den daraus gebildeten CF-Zuständen $|\Gamma_i\rangle$ in kubischer Symmetrie (Cubic) dar. Für Cer und Ytterbium sind zum Vergleich mit kubischen Verhältnissen die CF-Zustände der tetragonalen Verbindungen (Ce, Yb)Cu₂Si₂ ebenfalls gezeigt. Die Darstellung erfolgt in der in der Literatur üblichen Weise. Das heißt, für die Radiusvektoren R, die die gezeigte Oberfläche bilden, gilt

$$R(\theta, \phi) = \sqrt[3]{\rho(\theta, \phi)}$$

wobei $\rho(\theta, \phi)$ die winkelabhängige Ladungsverteilung der Zustände ist. Die Abbildung zeigt das für die verschiedenen Koordinationen nächster Nachbaratome zugrunde gelegte Koordinatensystem. Der Ort des Beobachters hat hierin die Koordinaten (2.6, 2.6, 2.6).



Das Abbildungsverhältnis aller (auch zwischen verschiedenen RE-Ionen) gezeigten Ladungsverteilungen ist so gewählt, daß gleich lange Radiusvektoren gleichen Ladungsdichten entsprechen. Davon ausgenommen sind sphärische Ladungsverteilungen, die in Form von Monopolen $\frac{n}{4\pi}$ von $\rho(\theta, \phi)$ vorher abgezogen werden, um die Strukturen deutlicher hervortreten zu lassen. Die von den RE-Ionen abhängigen ganzen Zahlen n

	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu(J=1)	Eu(J=2)	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
n	①	2	2	2	1	1	1	①	②	③	3	3	③

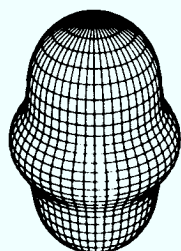
sind so gewählt, daß das daraus bestimmte $\rho(\theta, \phi)$ niemals negativ ist. Die eingekreisten Werte kennzeichnen gerade solche RE-Ionen, bei denen $\rho(\theta, \phi)$ in irgendeiner Richtung gerade Null werden kann.

Ce^{3+} $J=5/2$

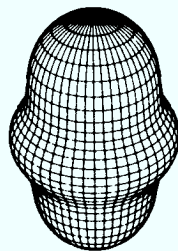
Ion

Cubic

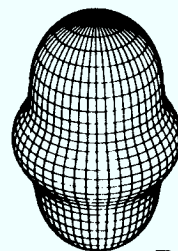
CeCu_2Si_2



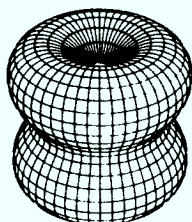
$|1/2\rangle$



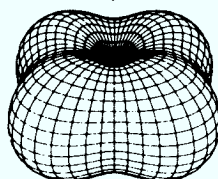
Γ_8



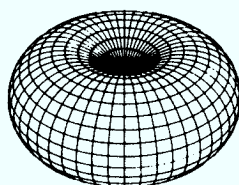
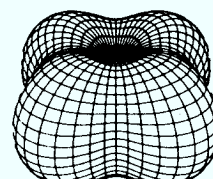
$\Gamma_{17}^{(1)}$



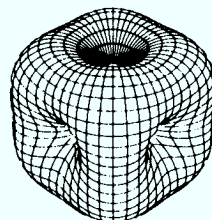
$|3/2\rangle$



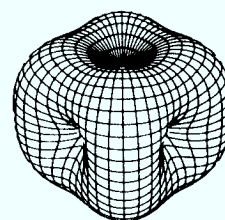
Γ_{16}



$|5/2\rangle$



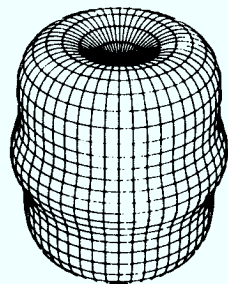
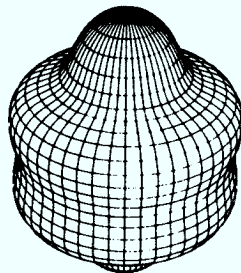
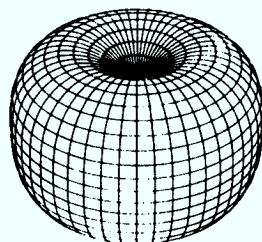
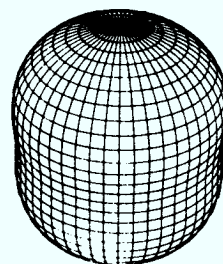
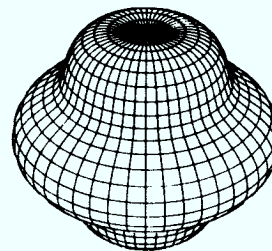
Γ_7



$\Gamma_{17}^{(2)}$

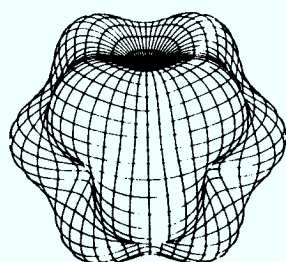
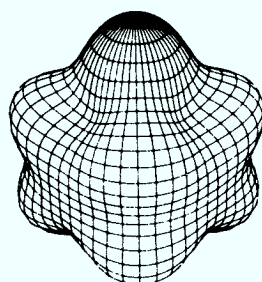
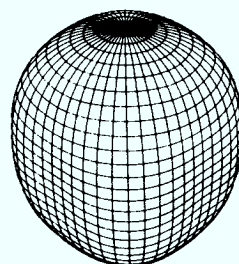
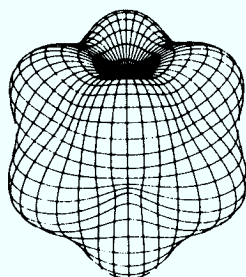
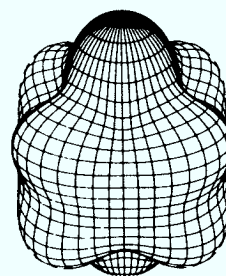
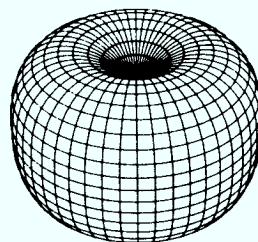
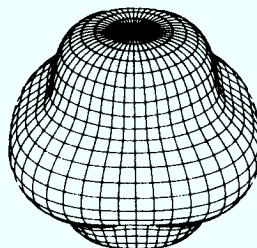
$\text{Pr}^{3+} \quad J=4$

Ion

 $|0\rangle$  $|2\rangle$  $|4\rangle$  $|1\rangle$  $|3\rangle$

$\text{Pr}^{3+} \quad J=4$

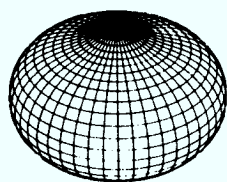
Cubic

 Γ_1  Γ_3  Γ_4  Γ_5 

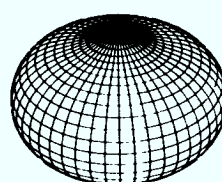
Sm^{3+} $J=5/2$

Ion

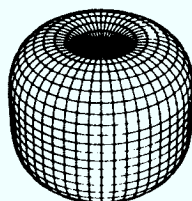
Cubic



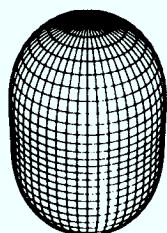
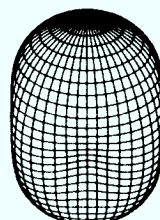
$|1/2\rangle$



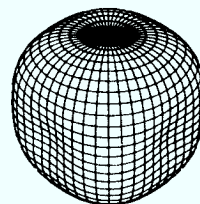
Γ_8



$|3/2\rangle$



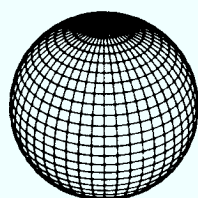
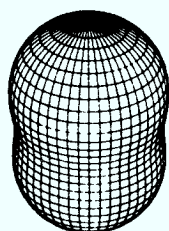
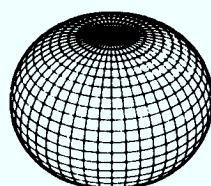
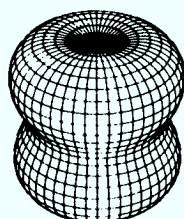
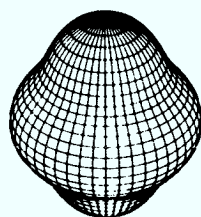
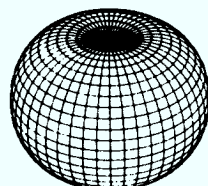
$|5/2\rangle$



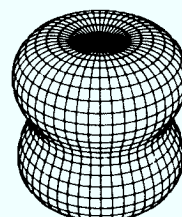
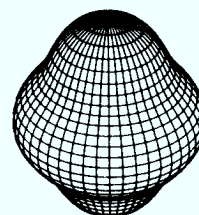
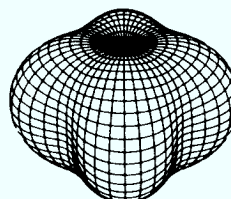
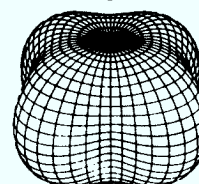
Γ_7

Eu^{3+}

Ion

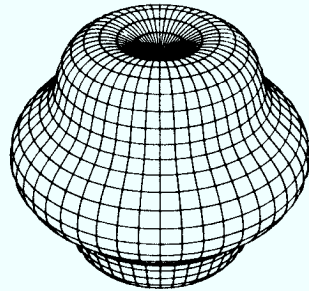
 $J=0,1$

 $|00\rangle$

 $|10\rangle$

 $|11\rangle$
 $J=2$

 $|20\rangle$

 $|21\rangle$

 $|22\rangle$

Cubic

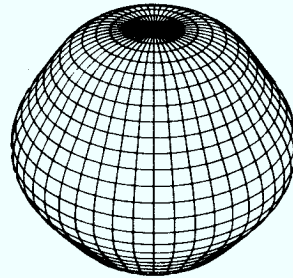

 Γ_3

 Γ_5


Er^{3+} $J=15/2$

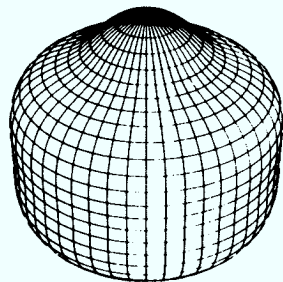
Ion



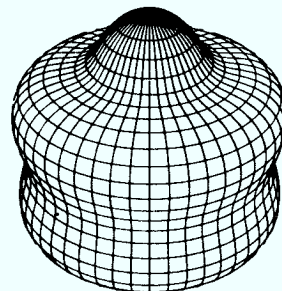
$|1/2\rangle$



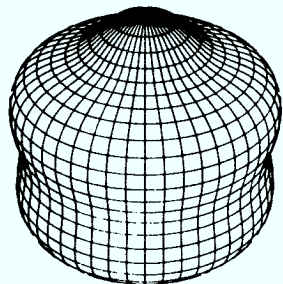
$|3/2\rangle$



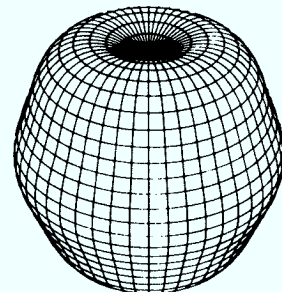
$|5/2\rangle$



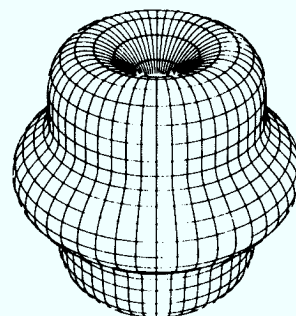
$|7/2\rangle$



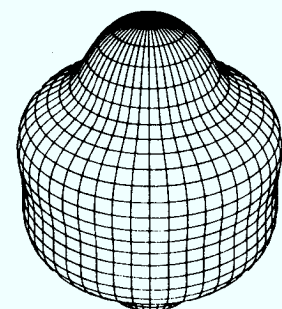
$|9/2\rangle$



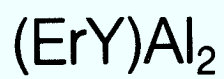
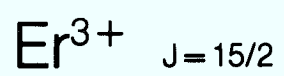
$|11/2\rangle$



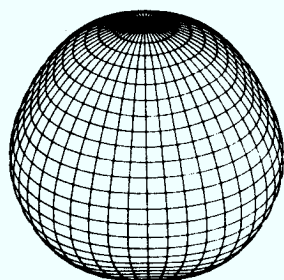
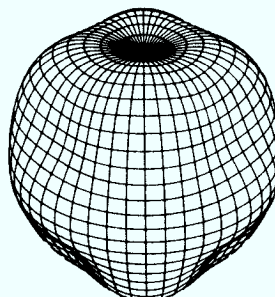
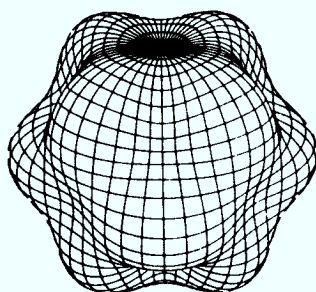
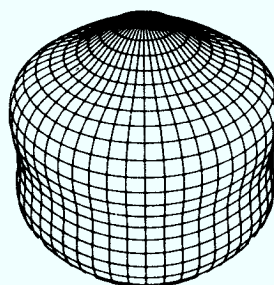
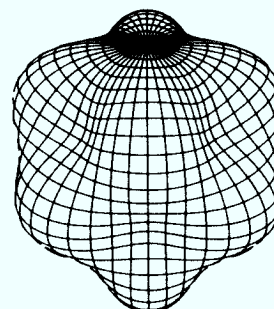
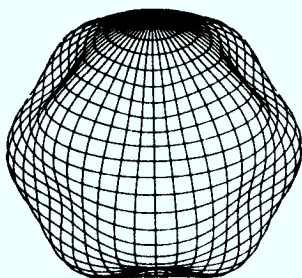
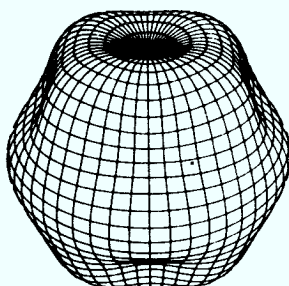
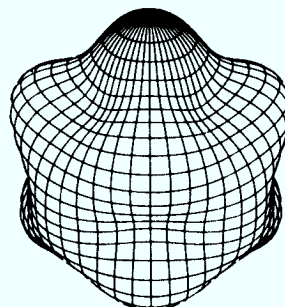
$|13/2\rangle$



$|15/2\rangle$

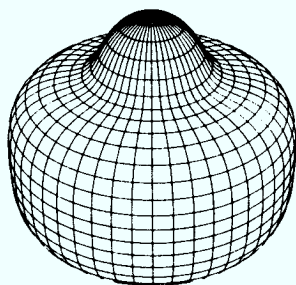
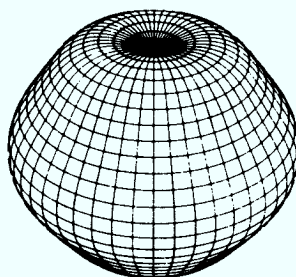
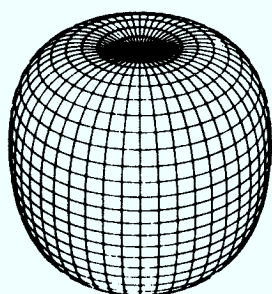
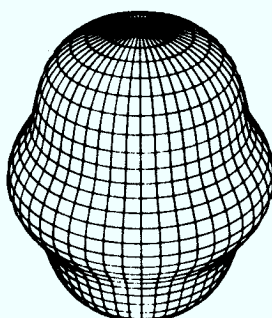
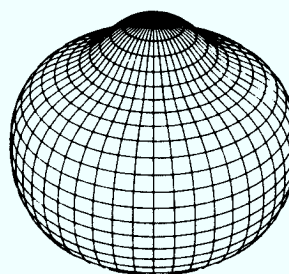
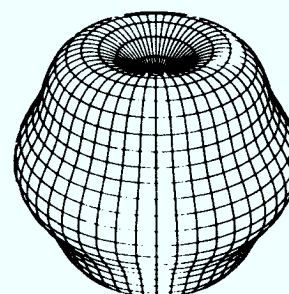
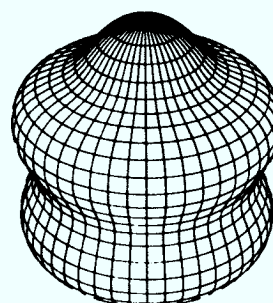


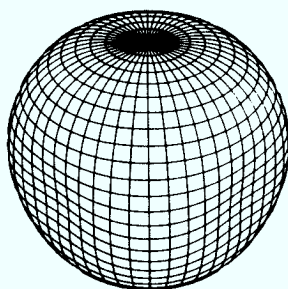
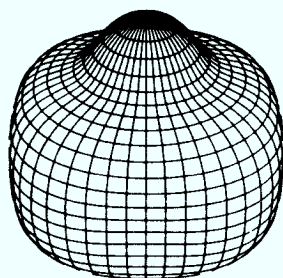
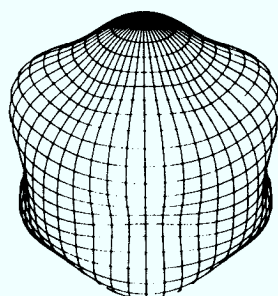
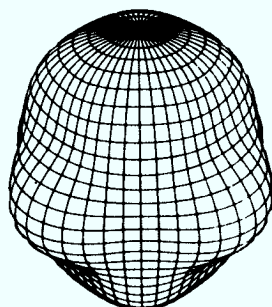
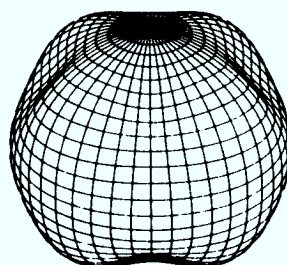
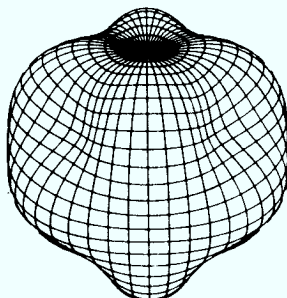
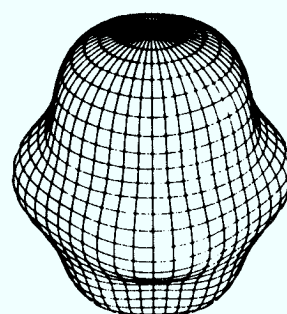
Cubic

 Γ_6  $\Gamma_8^{(2)}$  Γ_7  $\Gamma_8^{(1)}$  $\Gamma_8^{(3)}$ 

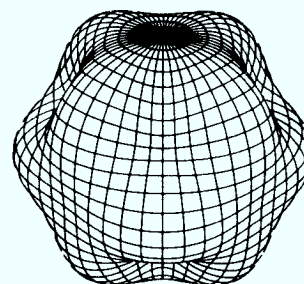
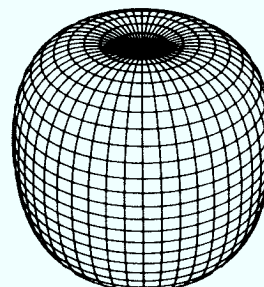
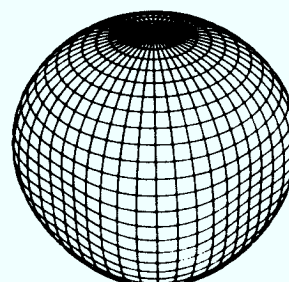
Tm^{3+} $J=6$

Ion

 $|0\rangle$  $|2\rangle$  $|4\rangle$  $|6\rangle$  $|1\rangle$  $|3\rangle$  $|5\rangle$

Tm^{3+}
 $J=6$

 Γ_1

 Γ_3

 $\Gamma_5^{(1)}$

 $\Gamma_5^{(2)}$

 $(\text{TmY})\text{Al}_2$

Cubic

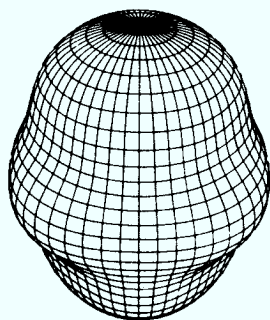

 Γ_2

 Γ_4


Tm^{3+} $J=6$

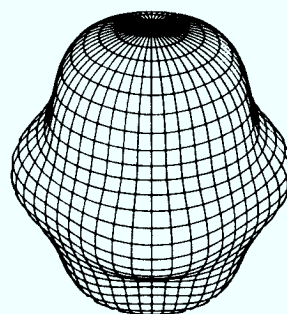
Cubic

$\Gamma_5^{(1)}$

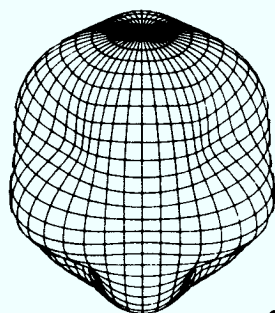
$\Gamma_5^{(2)}$



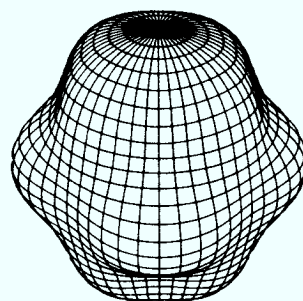
$x = -1.0$



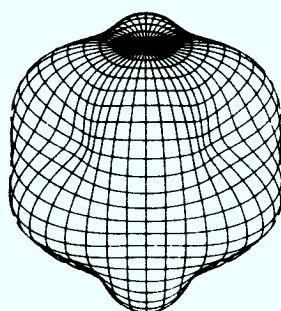
$x = 0.5$



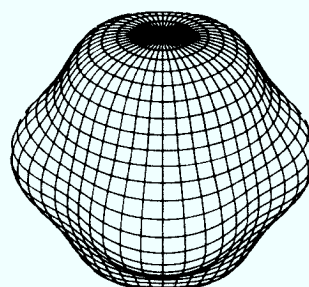
$x = -0.5$



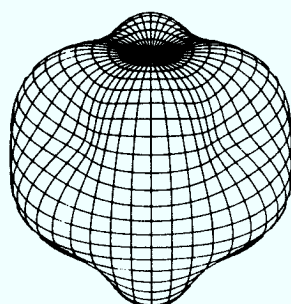
$x = 0.0$



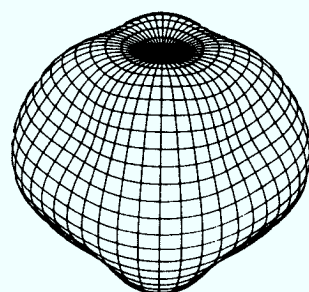
$x = 0.0$



$x = -0.5$



$x = 0.5$



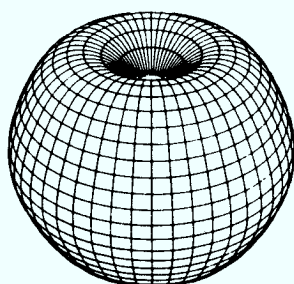
$x = -1.0$

Yb^{3+} $J=7/2$

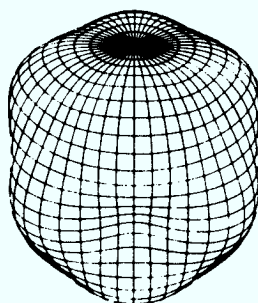
Ion

Cubic

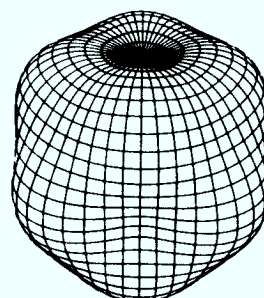
YbCu_2Si_2



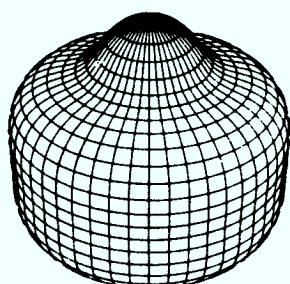
$|1/2\rangle$



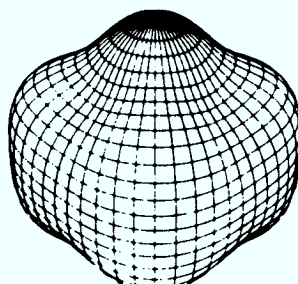
Γ_8



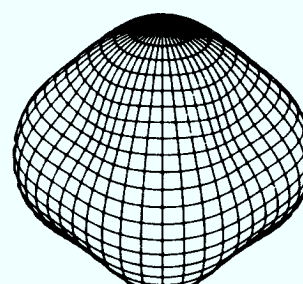
$\Gamma_8^{(1)}$



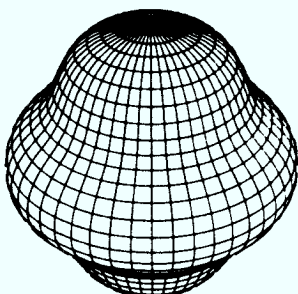
$|3/2\rangle$



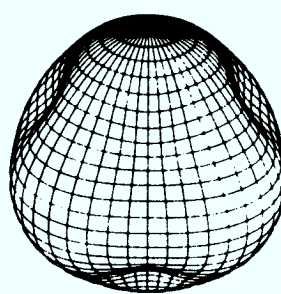
Γ_7



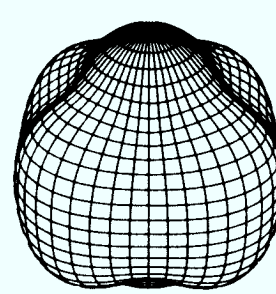
$\Gamma_7^{(1)}$



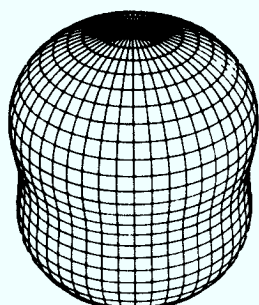
$|5/2\rangle$



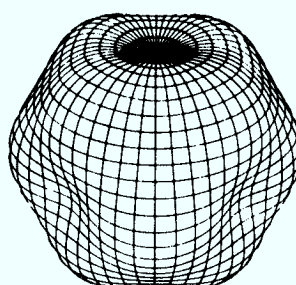
Γ_6



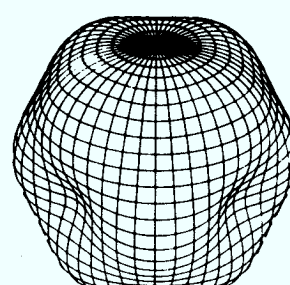
$\Gamma_6^{(2)}$



$|7/2\rangle$



Γ_8



$\Gamma_8^{(2)}$

LITERATURVERZEICHNIS

Kapitel 2

- /2.1/ E. Müller-Hartmann, in "Electron Correlations and Magnetism in Narrow Band Systems", Springer Series in Solid State Science, T. Moriya (Ed.), Vol. 29, Berlin, 1981.
- /2.2/ D. Wohlleben, in "Moment Formation in Solids", W.J.L. Buyers (Ed.), NATO ASI Series B, Vol. 117, Plenum Press, N.Y., 1984.
- /2.3/ D. Wohlleben, in "Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter", J.V. Acrivos, N.F. Mott, A.D. Yoffe (Eds), NATO ASI Series C, Vol. 130, D. Reidel Pub. Comp., Boston, 1984.
- /2.4/ Materlik, Sonntag, Tausch: Phys. Rev. Lett. 51, 1300 (1983).
- /2.5/ M.T. Hutchings, in "Solid State Physics", F. Seitz, B. Turnbull (Eds), Academic Press, Vol. 16, S. 227 (1964).
- /2.6/ W. Low: ibid, Suppl. 2, S.8 (1960).
- /2.7/ K.W.H. Stevens, Proc. Phys. Soc. London A65, 209 (1952).
- /2.8/ A.J. Freeman, J.P. Deslaux, J. Magn. Magn. Mat. 12, 11 (1979).
- /2.9/ U. Walter, J. Phys. Chem. Solids 45, 401 (1984).
- /2.10/ K.R. Lea, M.J.M. Leask, W.P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids 23, 1381 (1962).
- /2.11/ M. Marshall, S.W. Lovesey, "Theory of Thermal Neutron Scattering", Oxford University Press, 1971.
- /2.12/ M. Marshall, R.D. Lowde, Rep. Prog. Phys. 31, 705 (1968).
- /2.13/ S.W. Lovesey, in "Topics in Current Physics - Dynamics of Solids and Liquids by Neutron Scattering", S.W. Lovesey, T. Springer (Eds), Springer Verlag, Berlin, 1977.
- /2.14/ S.W. Lovesey, R.A. Meserve, J. Phys. C6, 79 (1973).
- /2.15/ R.M. White, "Quantum Theory of Magnetism", McGraw Hill Book, N.Y., 1970.
- /2.16/ O. Halpern, M.H. Johnson, Phys. Rev. 55, 898 (1939).
- /2.17/ K.W. Becker, P. Fulde, J. Keller, Z. Phys. B28, 9 (1977).
- /2.18/ U. Walter, E. Holland-Moritz, Z. Phys. B45, 107 (1981).
- /2.19/ R.J. Birgenau, J. Phys. Chem. Solids 33, 59 (1978).
- /2.20/ L.L. Hirst, in "Magnetism and Magnetic Materials - 1974", AIP Conference Proceedings No. 24, C.D. Graham, J.J. Rhyne, G.H. Lander (Eds), American Institute of Physics, N.Y., 1975.

- /2.21/ L.L. Hirst, Phys. kondens. Materie 11, 255 (1970).
- /2.22/ D. Wohlleben, in "Moment Formation in Solids", W.J.L. Buyers (Ed.), NATO ASI Series B, Vol. 117, Plenum Press, N.Y., 1984.
- /2.23/ D. Wohlleben, in "Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter", J.V. Acrivos, N.F. Mott, A.D. Yoffe (Eds), NATO ASI Series C, Vol. 130, D. Reidel Pub. Comp., Boston, 1984.
- /2.24/ B.C. Sales, D. Wohlleben, Phys. Rev. Lett. 35, 1240 (1975).
- /2.25/ M. Drzazga, A. Pawlikowski, E. Zipper, Jrl. Magnetism Magn. Mat. 47&48, 380 (1985).
- /2.26/ E. Müller-Hartmann, in "Electron Correlations and Magnetism in Narrow Band Systems", Springer Series in Solid State Science, T. Moriya (Ed.), Vol. 29, Berlin, 1981.
- /2.27/ Y. Kuramoto, E. Müller-Hartmann, in "Valence Fluctuations in Solids", L.M. Falicov, W. Hanke, M.B. Maple (Eds), North-Holland Pub. Comp., Amsterdam, 1981.
- /2.28/ Y. Kuramoto, Z. Phys. B37, 299 (1980).
- /2.29/ Y. Kuramoto, Z. Phys. B53, 37 (1984).
- /2.30/ H. Kojima, Y. Kuramoto, M. Tachiki, Z. Phys. B54, 293 (1984).
- /2.31/ P. Schlottmann, Phys. Rev. B25, 2371 (1982).
- /2.32/ P. Schlottmann, Phys. Rev. B29, 4468 (1984).
- /2.33/ P. Schlottmann, Phys. Rev. B29, 630 (1984).
- /2.34/ P. Schlottmann, Phys. Rev. B30, 1454 (1984).
- /2.35/ G. Czychołł, H.J. Leder, Z. Phys. B48, 67 (1982).
- /2.36/ G. Czychołł, H.J. Leder, in "Valence Fluctuations in Solids", L.M. Falicov, W. Hanke, M.B. Maple (Eds.), North-Holland Pub. Comp., Amsterdam, 1981.
- /2.37/ C.A. Balseiro, B. Alascio, Phys. Rev. B26, 2615 (1982).
- /2.38/ J. Mazzaferro, C.A. Balseiro, B. Alascio, Phys. Rev. Lett. 47, 274 (1981).
- /2.39/ A.A. Aligia, J. Mazzaferro, C.A. Balseiro, B. Alascio, J. Magn. Magn. Mat. 40, 61 (1983).
- /2.40/ H. Lustfeld, A. Bringer, Solid State Comm. 28, 119 (1978).
- /2.41/ H. Shiba, Prog. Theor. Phys. 54, 967 (1975).

Kapitel 3

- /3.1/ E. Holland-Moritz, Dissertationsarbeit, Universität Köln, 1978.
- /3.2/ C.G. Windsor, "Pulsed Neutron Scattering", Tayler & Francis Ltd., London, 1981.
- /3.3/ E. Holland-Moritz, D. Wohlleben, M. Loewenhaupt, Phys. Rev. B25, 7482 (1982).
- /3.4/ A. Iandelli, A. Palenzona, in "Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths", K.A. Gschneider Jr., L.R. Eyring (Eds), North-Holland Pub. Comp., Amsterdam, 1978.
- /3.5/ E. Bucher et al., Phys. Rev. B11, 440 (1975).
- /3.6/ F. Borsa, G. Olcese, phys. stat. sol. (a) 17, 631 (1973).
- /3.7/ J.P. Kappler, Dissertationsarbeit, Straßburg, 1980.
- /3.8/ F. Vigneron, Dissertationsarbeit, Paris, 1983.
- /3.9/ P. Meriel, A. Herr, A. Meyer, phys. stat. sol. (a) 46, K35 (1978).
- /3.10/ I. Nowik, I. Felner, R. Yanovsky, J. de Physique C6, 431 (1976).
- /3.11/ G. Heinrich, J.P. Kappler, A. Meyer, Phys. Lett. 74A, 121 (1979).
- /3.12/ M.J. Besnus et al., J. Magn. Magn. Mat. 31-34, 227 (1983).
- /3.13/ G.V. Eynatten et al., Z. Phys. B51, 37 (1983).
- /3.14/ M.M. Matyushenko, V.M. Karev, O.P. Svinarenko, Ukr. fiz. Zh. 8, 1266 (1963).
- /3.15/ J. Röhler (private Mitteilung).
- /3.16/ K.H. Frank, B. Reihl (wird veröffentlicht).
- /3.18/ A. Meyer (private Mitteilung).
- /3.19/ A. Meyer (private Mitteilung).
- /3.20/ U. Walter, Z. Fisk, E. Holland-Moritz, J. Magnetism Magn. Mat. 47&48, 159 (1985).
- /3.21/ E. Holland-Moritz, Dissertationsarbeit, Universität Köln, 1978.
- /3.22/ A. Iandelli, A. Palenzona: Rev. de Chim. Min. 10, 303 (1973).
- /3.23/ O. Loebich Jr., E. Raub, J. Less Comm. Met. 30, 47 (1973).
- /3.24/ A. Palenzona, A. Iandelli, J. Less Comm. Met. 34, 121 (1974).
- /3.25/ A. Palenzona, S. Cirafici, Thermochim. acta 12, 267 (1977).
- /3.26/ J.K. Yakinthos, H. Gamari-Seale, J. Laforest, phys. stat. sol. (a) 40, K105 (1977).

- /3.27/ J.C.P. Klaasse, Dissertationsarbeit, Universität Amsterdam, 1977.
- /3.28/ A. Iandelli, G.L. Olcese, A. Palenzona, J. Less Comm. Met. 76, 317 (1980).
- /3.29/ R. Pott et al., Phys. Rev. Lett. 54, 481 (1985).
- /3.30/ B. Politt, D. Dürkop, P. Weidner, Jrl. Magnetism Magn. Mat. 47&48, 583 (1985).
- /3.31/ A. Palenzona, A. Iandelli, J. Less Comm. Met. 34, 121 (1974).
- /3.32/ W.E. Gardener et al., J. Phys. F2, 133 (1972).
- /3.33/ I.R. Harris, G.V. Raynor, C.J. Winstanley, J. Less Comm. Met. 12, 69 (1967).
- /3.34/ H.H. Wickmann et al., J. Phys. Chem. Sol. 29, 181 (1968).
- /3.35/ U. Walter, E. Holland-Moritz (wird veröffentlicht in Z. Phys. B).
- /3.36/ J.O. Willis, Z. Fisk, J.L. Smith, Jrl. Magnetism Magn. Mat. 47&48, 581 (1985).
- /3.37/ I. Nowik, B.D. Dunlap, G.M. Kalvius, Phys. Rev. B6, 1048 (1972).
- /3.38/ E. Cattaneo, D. Wohlleben, J. Magn. Magn. Mat. 24, 197 (1981).
- /3.39/ G. Leson, Diplomarbeit, Universität Köln, 1984.
- /3.40/ K.-H. Hellwege, "Einf. in die Festkörperphysik", Springer Verlag, Berlin, 1976.
- /3.41/ D. Wohlleben, B. Wittershagen (wird veröffentlicht).
- /3.42/ J.C.P. Klaasse et al., Physics 86-88B, 234 (1977).
- /3.43/ J.C.P. Klaasse, F.R. de Boer, P.F. de Châtel, Physica 106B, 178 (1981).
- /3.44/ J.W. Ross, E. Tronc, J. Phys. F8, 983 (1978).
- /3.45/ P. Bonville et al., J. Phys. Chem. Solids 39, 1273 (1978).
- /3.46/ V. Prabhawalkar, B.D. Padalia, Curr. Sci. (India) 52, 799 (1983).
- /3.47/ K.H.J. Buschow, M. Campagna, G.K. Wertheim, Sol. Stat. Comm. 24, 253 (1977).
- /3.48/ B.C. Sales, D. Wohlleben, Phys. Rev. Lett. 35, 1240 (1975).
- /3.49/ R.E. Majewski, A.S. Edelstein, A.T. Alred, A.E. Dwigth, J. Appl. Phys. 49, 2096 (1978).
- /3.50/ E.E. Havinga, H. Damsma, M.H. van Maaren, J. Phys. Chem. Sol. 31, 2653 (1970).
- /3.51/ E.E. Havinga, K.H.J. Buschow, H.J. van Daal, Sol. Stat. Comm. 13, 621 (1973).

- /3.52/ A.P. Murani, Jrl. Magnetism Magn. Mat. 47&48, '42 (1985)
Phys. Rev. Lett. 54, 1444 (1985)
- /3.53/ H.K. Mao et al., J. Appl. Phys. 52, 4572 (1981).
- /3.54/ J. Wittig, Z. Phys. B38, 11 (1980).
- /3.55/ A. Slebarski et al., Jrl. Magnetism Magn. Mat. 47&48, 595 (1985).
- /3.56/ J.K. Kjems, P. Touborg, M. de Jong, Jrl. Magn. Magn. Mat. 14, 277 (1979).
- /3.57/ A. Furrer, H.U. Güdel, J. Magn. Magn. Mat. 14, 256 (1979).
- /3.58/ U. Walter, Diplomarbeit, Universität Köln, 1981.
- /3.59/ U. Rauchschwalbe et al., Phys. Rev. Lett. 49, 1448 (1982).
- /3.60/ K. Andres, J.E. Graebner, H.R. Ott, Phys. Rev. Lett. 35, 1779 (1975).
- /3.61/ H.R. Ott et al., Phys. Rev. Lett. 50, 1595 (1983).
- /3.62/ L.E. Long et al., Phys. Rev. Lett. 51, 312 (1983).
- /3.63/ J.W. Chen et al., Phys. Rev. B30, 1583 (1984).
- /3.64/ G.R. Stewart, Z. Fisk, M.S. Wire, Phys. Rev. B30 (Rapid Comm.), 482 (1984).
- /3.65/ G.P. Meissner et al., (wird veröffentlicht).
- /3.66/ J. Baumann, Dissertationsarbeit, Universität Köln, 1985.
- /3.67/ S. Horn et al., Phys. Rev. B23, 3171 (1981).
- /3.68/ A.P. Murani et al., Sol. Stat. Comm. 36, 523 (1980).
- /3.69/ A.P. Murani, K. Knorr, K.H.J. Buschow, in "Crystal Field Effects in Metals and Alloys", A. Furrer (Ed.), Plenum Press, N.Y., 1977.
- /3.70/ K.H.J. Buschow, A.S. van der Goot, J. Less Comm. Met. 20, 309 (1970).
- /3.71/ H.R. Ott et al., (wird veröffentlicht).
- /3.72/ T. Fujita, K. Satoh, Y. Ōnuki, T. Komatsubara, Jrl. Magnetism Magn. Mat. 47&48, 66 (1985).
- /3.73/ Y. Ōnuki, Y. Shimizu, T. Komatsubara, J. Phys. Soc. (Japan) 53, 1210 (1984).
- /3.74/ M.S. Wire (private Mitteilung).
- /3.75/ E. Müller-Hartmann (private Mitteilung).
- /3.76/ E. Holland-Moritz, J. Magn. Magn. Mat. 38, 253 (1978).

- /3.77/ H.R. Ott, F. Hullinger, Z. Phys. B49, 232 (1983).
- /3.78/ Y. Lasailly et al., Sol. Stat. Comm. 52, 717 (1984).
- /3.79/ A. Furrer, W. Bührer, P. Wachter, in "Valence Instabilities",
P. Wachter, H. Boppart (Eds), North-Holland Pub. Comp., N.Y., 1982.
- /3.80/ E. Holland-Moritz, M. Loewenhaupt, J. de Physique C5, 359 (1979).
- /3.81/ B.H. Grier, S.M. Shapiro, in "Valence Fluctuations in Solids",
L.M. Falicov, W. Hanke, M.B. Maple (Eds), North-Holland Pub. Comp.,
1981.
- /3.82/ J. Baumann, Dissertationsarbeit, Universität Köln, 1985.
- /3.83/ M. Loewenhaupt et al., J. Phys. C15, 6199 (1982).
- /3.84/ U. Walter, E. Holland-Moritz, Z. Phys. B45, 107 (1981).
- /3.85/ B. Frick, Dissertationsarbeit, Universität Köln, 1984.
- /3.86/ Henrichs, Staatsexamensarbeit, Universität Köln, 1980.

Kapitel 4

- /4.1/ U. Walter, Revue Phys. Appl. 19, 833 (1984).
- /4.2/ E. Holland-Moritz, Dissertationsarbeit, Universität Köln, 1978.
- /4.3/ E. Holland-Moritz, D. Wohlleben, M. Loewenhaupt, Phys. Rev. B25,
7482 (1982).
- /4.4/ D.B. McWhan, C. Vettier, Phys. Rev. B20, 4612 (1979).
- /4.5/ D. Wohlleben, J.G. Huber, M.B. Maple, AIP Conf. Proc. No.5, 1478
(1972).
- /4.6/ J. Jayaraman, E. Buchner, D.B. McWhan, in "Proc. of the 8th Rare
Earth Conf.", Vol. I, Reno, 19-22 April, 1970.

Am Ende meiner Arbeit angelangt, seien all die Menschen erwähnt, die bewußt oder vielleicht unbewußt diese Arbeit mitgeprägt haben:

Probenpräparation:	Z. Fisk, H. Schmitt, W. Bokscho
Messungen:	U. Steigenberger, W. Just, O. Schärpf
Bau der Druckzelle:	D.B. McWhan, C. Vettier, E. Graudus
Zeichen- und	K.H. Stange
Schreibhilfen:	S. Wood, A. Conrad-Wienands

Mein Dank gilt nicht nur ihnen, sondern auch ganz allgemein dem Sonderforschungsbereich 125 der DFG für den finanziellen Rückhalt und Herrn Prof. T. Springer für die mir gewährten Unterstützungen, nicht nur finanzieller Art, an der KFA Jülich.

Insbesondere danken möchte ich Herrn E. Holland-Moritz als ständigen Ansprechpartner und hilfsbereiten Mitarbeiter, desgleichen Herrn M. Loewenhaupt und Herrn B. Frick; Prof. E. Müller-Hartmann für seinen Beistand in theoretischen Nöten und überhaupt allen älteren und besonders jüngeren Mitgliedern des Lehrstuhls für Angewandte Physik in Köln, die mit ihrer manchmal nervenaufreibenden, aber immer kameradschaftlichen Art mir stets genau die richtige Arbeitsatmosphäre schafften.

Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich meinem Doktorvater Prof. D. Wohlleben als Initiator dieser Arbeit. Die Freiheit, die er mir im Handeln und im Denken wohlwollend gewährte, war die eigentliche Grundlage für das Gelingen meiner Arbeit.

Meinen innigen Dank an meine Ehefrau und Lebensgefährtin Beate und an meine Eltern, ohne die nichts so wäre, wie es ist.

