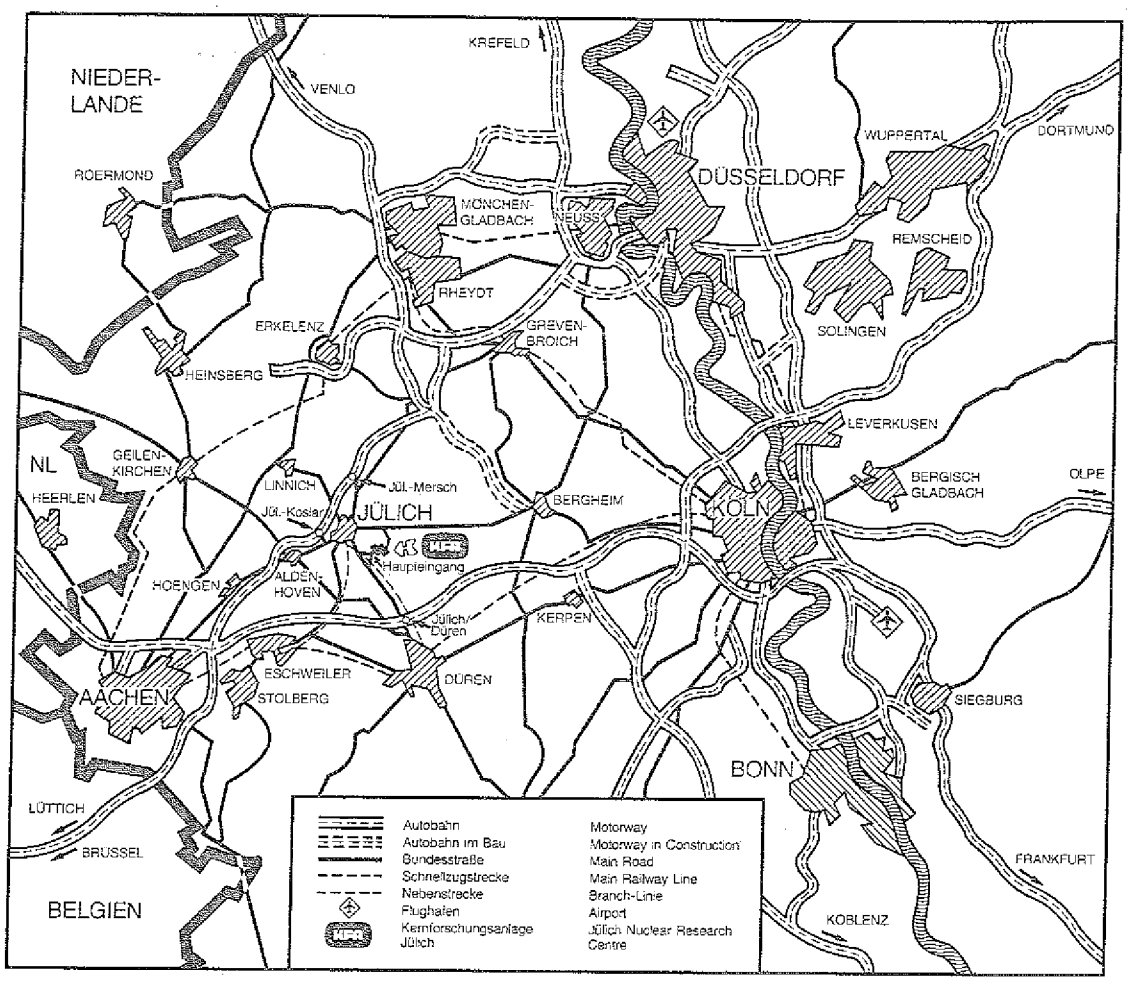
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH
Institut für Festkörperforschung

Magnetische Ordnung und Kristallfeldeffekte in Cer Deuterid

von

Angelika Abeln

Jül-2152
August 1987
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2152
Institut für Festkörperforschung Jül-2152

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

Magnetische Ordnung und Kristallfeldeffekte in Cer Deuterid

von

Angelika Abeln

D 38 (Diss. Uni. Köln)

Abstract

In this work investigations of the magnetic order, crystal field effects and structural transformations in Ce deuteride by measurements of the magnetization and susceptibility, specific heat, neutron scattering, DTA and X-ray diffraction are presented.

From this, it follows that both the exchange interaction and the crystal field ground state are strongly affected when the D atoms in the fcc lattice not only occupy the tetrahedral (T) sites but additionally the octahedral (O) sites.

For the lowest concentration of the range of homogeneity, corresponding to D/Ce = 1.95, only the T sites are occupied. This leads to an unsplit ground state, quartet Γ_8. Due to the occupation of the O sites, above D/Ce = 1.95 we observe a splitting of the Γ_8 state into two doublets, indicating a distortion of the cubic lattice, though macroscopically the lattice remains cubic. This local distortion is fully developed at a few percent octahedral D atoms and remains up to full occupation of the O sites, where X-ray investigations show also a cubic lattice. On the other hand, the excited state, doublet Γ_7, is nearly independent of the D concentration and is located at about 20 meV above the ground state.

Similar to the ground state, also the magnetic order is strongly affected by the octahedral D atoms. From the complicated magnetic phase diagram obtained, it is assumed that the *octahedral* D atoms involve a ferromagnetic exchange interaction via the conduction electrons. This is confirmed by the observation that for D/Ce > 2.75, where the conduction electrons are frozen out, an antiferromagnetic structure appears which is nearly the same as in the metallic $CeD_{1.95}$ where the O sites are empty.

Inhalt

1. Einleitung

Mit Ausnahme von Eu und Yb Dihydrid, die eine orthorhombische Struktur besitzen, bilden die Selten Erd Atome in deren Hydriden, SEH_{2+x} und SED_{2+x} ($x \geq -0{,}05$), eine kubisch flächenzentrierte (kfz) Kristallstruktur (siehe Abb. 1.1). Bei niedrigen Wasserstoff-Konzentrationen besetzen die H-Atome Tetraederplätze (T), die eine maximale Konzentration von H/SE = 2 erlauben. Tatsächlich aber werden bereits ab H/SE = 1,95 auch Oktaederplätze (O) besetzt, die zu einer maximalen Konzentration von H/SE = 3 führen [HMEKZ55, L66].

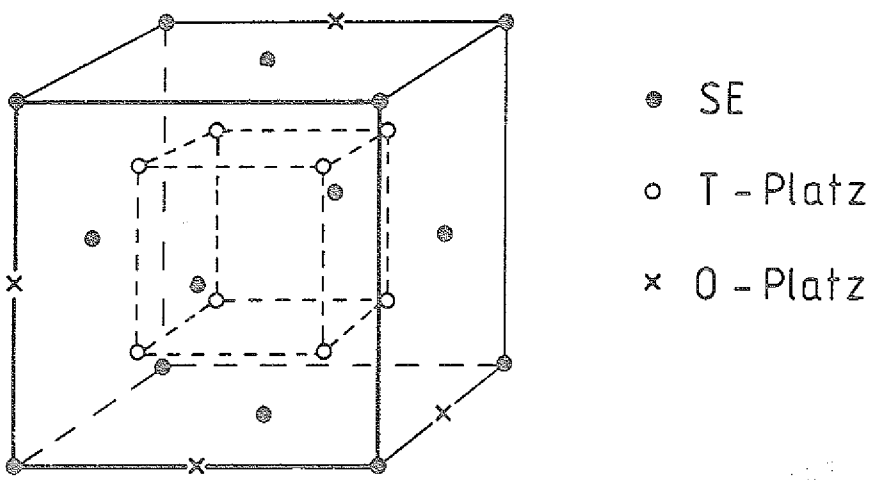


Abb. 1.1: *Elementarzelle der kubischen Struktur der SE Hydride. Die SE-Atome bilden ein kfz Gitter (●), in dem der Wasserstoff zunächst Tetraeder- (○) und dann Oktaeder-Plätze (×) besetzt.*

Wie Abb. 1.2 zeigt, wird dieses Maximum von H/SE = 3 nur für die Hydride von La und Ce erreicht, während der Homogenitätsbereich der kfz Phase in der Reihe der SE abnimmt und für die Hydride der schwersten SE zwischen H/SE = 1,95 und 2,05 liegt [A82]. Stattdessen besitzen die Trihydride der schweren SE (ab Nd) eine hexagonale Struktur.

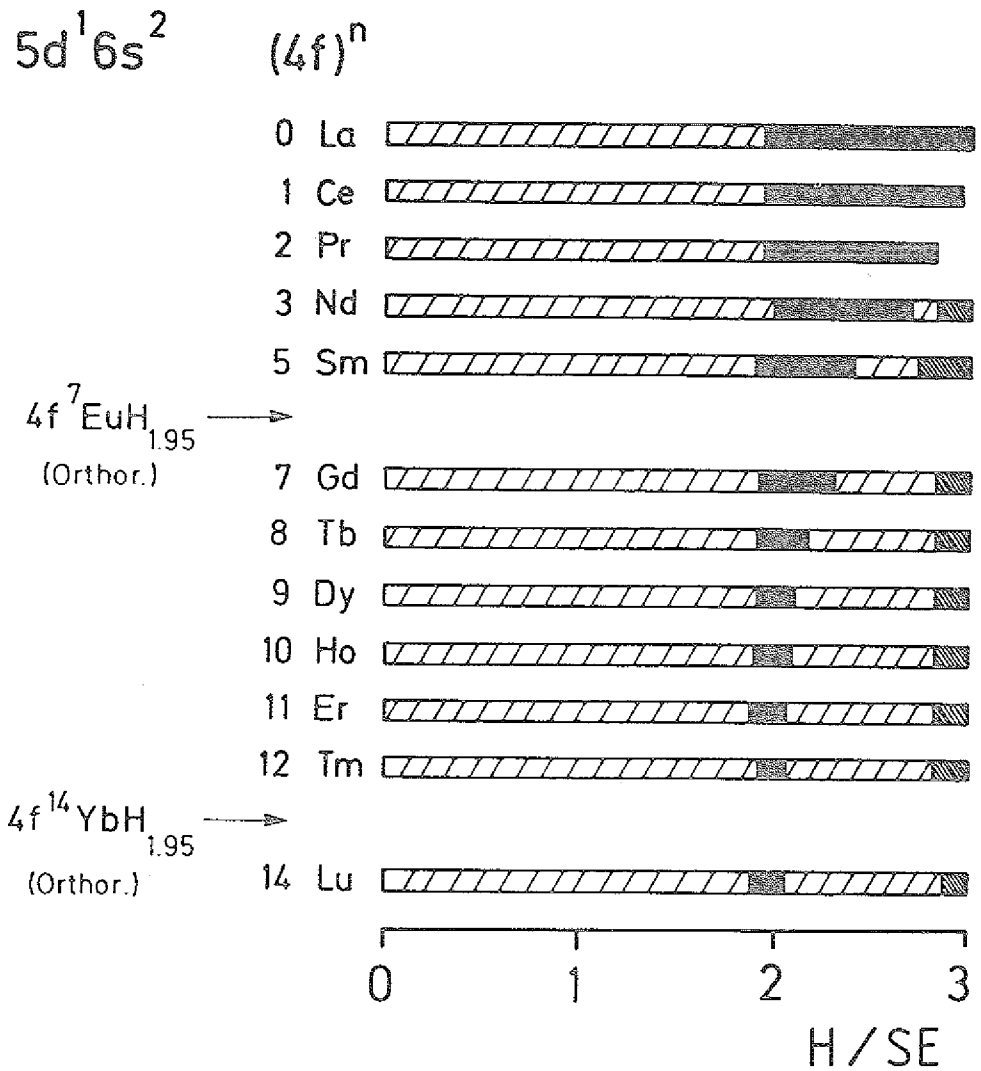


Abb. 1.2: *Phasendiagramm der SE Hydride bei Raumtemperatur.*
( ): kfz
( ): hexagonale Trihydrid-Phase
( ): Zweiphasengebiet.

Die übereinstimmende Kristallstruktur der SE-Hydride erlaubt eine systematische Untersuchung der magnetischen Eigenschaften nicht nur als Funktion der 4f-Besetzung, sondern auch in Abhängigkeit von der H-Konzentration.

Es ist bekannt, daß die Dihydride der schweren SE (SE = Sm, Gd,...Er) antiferromagnetisch (AF) ordnen [A82]. Sowohl die AF Strukturen als auch die Übergangstemperaturen T_N sind im Bereich H/SE = 1,95 bis 2,00 stark konzentrationsabhängig [A82, AS82, ASS82]. Für H/SE über 1,95 gibt es

Phasenübergänge von kommensurablen zu inkommensurablen magnetischen Strukturen, die der Besetzung von Oktaederplätzen durch H zugeschrieben werden, obwohl die Tetraederplätze noch nicht vollständig aufgefüllt sind.

Obwohl man in der Literatur verschiedene Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften der Dihydride der leichten SE wie Ce und Pr findet [KS67, WM68, B72, B73, OOSSF83], konnte hier keine magnetische Ordnung festgestellt werden. Aufgrund der starken Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Ordnung, die für die Hydride der schweren SE im Bereich zwischen H/SE = 1,95 und 2,05 beobachtet wurde, lag die Vermutung nahe, daß diese Ordnung in Ce und Pr Dihydrid übersehen wurde.

Im Rahmen einer erneuten Untersuchung konnten wir 1984 erstmals zeigen, daß auch $CeH_{1,95}$ und $PrH_{1,95}$ AF ordnen. Stärker noch, als in den Dihydriden der schweren SE ist im Ce Hydrid die Konzentrationsabhängigkeit ausgeprägt: in $CeH_{2,00}$ ist die AF Ordnung bis hinab zu 1,8 K zerstört. Auch bei höheren Konzentrationen zeigte sich eine AF Ordnung. [AHB84].

Mit diesem Nachweis der magnetischen Ordnung war die Grundlage gelegt für eine gründliche Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der leichten SE Hydride. Hier hat man wegen des breiten Homogenitätsbereiches der kfz Struktur nicht nur die Möglichkeit, den Einfluß der maximalen H-Konzentration von H/SE ≈ 3, sondern auch den des Metall-Halbleiter-Überganges auf die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen. Dieser Übergang liegt bei einer Konzentration von H/SE ≈ 2,75 [LPB72, BS79] und befindet sich damit nur in den Hydriden von La, Ce und Pr innerhalb des Homogenitätsgebietes der kfz Phase.

Ziel dieser Arbeit ist es, das magnetische Phasendiagramm des Ce Deuterids aufzustellen. Dabei wird insbesondere der Konzentrationsbereich um $CeH_{2,75}$ beachtet werden, um einen eventuellen Einfluß des Metall-Halbleiter-Überganges auf die magnetische Struktur nachzuweisen.

Da das Ce wegen der räumlich besonders weit ausgedehnten Aufenthaltswahrscheinlichkeit seines 4f-Elektrons starke Kristallfeldeffekte erwarten läßt, bietet sich dieses System für eine gründliche Untersuchung des Kristallfeldschemas an. Weil Suszeptibilitätsmessungen für einen Quartett-Grundzustand sprechen [AHB84], entsteht die Frage, ob bei tiefer Tempera-

tur die Entartung des Grundzustandes im gesamten Konzentrationsbereich durch eine magnetische Ordnung aufgehoben wird, oder ob man hier eine Aufspaltung des Quartetts in zwei Dubletts oder sogar einen Kondo-Zustand findet.

Nachdem das Kapitel 2 die Probenpräparation und Kapitel 3 Experimentelles behandelt, wird in Kapitel 4 das magnetische Phasendiagramm erstellt und mit dem strukturellen verglichen. In Kapitel 5 werden verschiedene Meßmethoden benutzt, um das Kristallfeldschema zu klären. Da sich in dieser Arbeit herausstellen wird, daß sich sowohl die magnetische Ordnung, als auch das Kristallfeldschema unter dem Einfluß der Wasserstoff-Konzentration stark ändern, ist es von besonderer Wichtigkeit, sämtliche verwendeten Meßmethoden auf die gleichen Proben anzuwenden. Insbesondere werden wir zeigen, daß wegen des schmalen Homogenitätsbereiches um $CeH_{2.7}$ alle Messungen an Einkristallen durchgeführt werden müssen, um das gemeinsame Auftreten zweier Phasen zu verhindern.

2. Probenpräparation

Als Ausgangsmaterial dient Ce von 99.999%-iger Reinheit; die restlichen Verunreinigungen bestehen überwiegend aus anderen Seltenen Erden.

Wegen geplanter Neutronen-Streuexperimente wird ausschließlich Deuterium (D) statt Wasserstoff (H) benutzt. Die magnetischen Eigenschaften von Hydrid und Deuterid sind identisch [A82], bei der Verwendung verschiedener Wasserstoff-Isotope wurde lediglich ein minimaler Unterschied im Gitterparameter gefunden [KM82]. Deswegen wird in dieser Arbeit zur Verallgemeinerung oft von Hydrid gesprochen, obwohl die Messungen am Deuterid durchgeführt wurden.

2.1 Beladung

Die meisten Messungen wurden an Einkristallen durchgeführt. Wegen deren geringer Größe (maximal 50 mg) wurde für die inelastischen Neutronen-Streuexperimente polykristallines Material benutzt.

Die Herstellung von Einkristallen erfolgte nach der Methode von Libowitz [LP67]. Es ist nicht möglich, einen Ce Deuterid Einkristall durch Beladung eines Ce-Einkristalls herzustellen, da bei Raumtemperatur eine Mischungslücke zwischen festem Ce und Ce Deuterid existiert und der Gitterparameter des reinen Ce mit 5.161 Å [GE78] sehr viel kleiner ist, als der von Ce Deuterid mit 5.560 Å [KM82]. Statt dessen wird das reine Ce aufgeschmolzen und über die maximale Temperatur des Zweiphasengebietes aufgeheizt (siehe Abb. 2.1).

Um eventuell vorhandenen Wasserstoff, Sauerstoff und ähnliche Verunreinigungen zu entfernen, wird während des Aufheizens das geschlossene Quarzrohr, in dem sich das Ce in einem Molybdän-Boot befindet, evakuiert und auf 1020 °C gehalten, bis ein Enddruck von unter 10^{-8} mbar erreicht ist. Erst danach wird Deuterium zugelassen. Wie man aus dem Phasendiagramm in Abb. 2.1 von [LP67] erkennt, erreicht man bei 1020 °C, daß das

feste Ce Hydrid sich direkt aus dem flüssigen CeH_x, ohne vorherige Bildung von festem α-CeH_x, ausscheidet. Die minimale Konzentration des Dihydrids beträgt bei dieser Temperatur H/Ce = 1,15, statt 1,95 unterhalb etwa 600 °C. Dies ist ersichtlich aus dem Gleichgewichtsdruck als Funktion der Konzentration, der in [OTHUU84] für das System Ce Hydrid abgebildet ist.

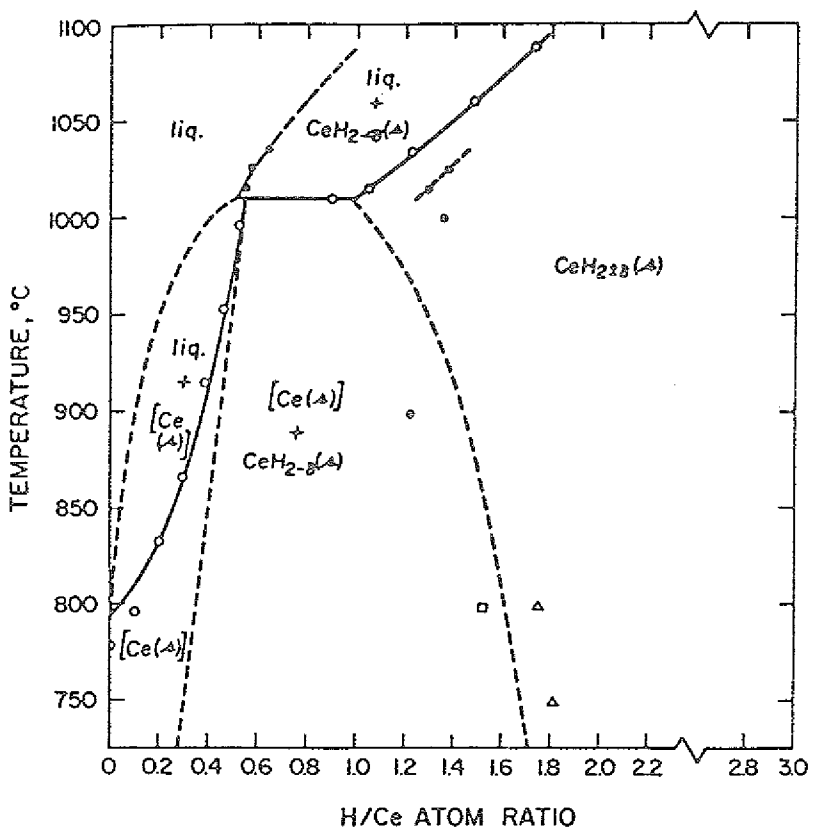


Abb. 2.1: *Phasendiagramm von Ce Hydrid nach Libowitz [LP67]*

Zur Herstellung von Einkristallen wird ein Mo-Boot benutzt, welches an einem Ende spitz zuläuft. Während der Begasung ist die Temperatur an dieser Spitze am niedrigsten, so daß hier das Wachstum eines CeH_{2+x}-Einkristalls beginnt. Durch langsames Einlassen des Wasserstoffs gelangt der Inhalt des gesamten Bootes in die homogene Ce Hydrid-Phase, wobei die Wachstumsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Zugabe bestimmt wird.

Während des Abkühlens (1 °C/min) muß noch immer Wasserstoff aufgenommen werden, da die minimale Konzentration des Dihydrids bei Raumtem-

peratur H/Ce = 1,95 beträgt. Dabei wird das Gitter weiterhin stark ausgedehnt, so daß Spannungen zwischen dem zu Beginn vorhandenen Einkristall und dem Mo-Boot entstehen. Dadurch bilden sich Risse, und die einzelnen Körner verdrehen sich um wenige Grad gegeneinander, so daß die Größe der Einkristalle auf ein Gewicht von etwa 50 mg begrenzt ist.

Die Herstellung der polykristallinen Proben ist weniger aufwendig. Diese werden bei etwa 750 °C beladen und zur Homogenisierung auf etwa 900 °C aufgeheizt, um dann langsam abgekühlt zu werden.

2.2 Analyse

Einige Proben wurden wieder entgast, um die H-Konzentration zu überprüfen. Hierzu wurde eine Probe in ein Quarzrohr eingeschlossen, welches wieder evakuiert wurde. Anschließend wurde das Ce Hydrid auf etwa 900 °C aufgeheizt und anhand des Druckes die Menge austretenden Wasserstoffs gemessen. Dies geschah so oft, bis der Restdruck auf 10^{-4} mbar abgesunken war. Die Konzentration wurde aus diesem Druck und der Menge an zu entgasendem Ce Hydrid berechnet.

2.3 Herstellung und Behandlung der Proben

Mit Hilfe des oben beschriebenen Verfahrens wurden Einkristalle im gesamten Konzentrationsbereich D/Ce = 1,95 bis 2,91 hergestellt. Die Genauigkeit der Konzentrationen beträgt unterhalb von D/Ce = 2,5 etwa ±0,01. Da bei höheren Konzentrationen die angebotene D_2-Gas-Menge nicht vollständig aufgenommen wird, ist hier eine Bestimmung aus der Beladung nicht genau möglich, so daß hier nur die anschließenden Entgasungen einiger Körner die richtige Bestimmung des D-Gehalts liefern. Der Fehler beträgt hier ±0,03.

Im Bereich zwischen D/Ce = 2,6 und 2,8 sind die Proben nicht ganz homogen; verschiedene Einkristalle aus der gleichen Charge zeigen Konzentrationsunterschiede von D/Ce = ±0,03. Dies hängt damit zusammen, daß die Höchstbeladung nur bei tieferen Temperaturen stattfinden kann, wo Oberflä-

cheneffekte zwischen den Körnern eine langreichweitige Diffusion des Deuteriums erschweren und damit eine über das gesamte Mo-Boot konstante Konzentration behindern. Hier wurde zum Teil ein gemessener Einkristall entgast, um dessen D-Gehalt nachträglich genau festzustellen.

Polykristalline Proben von etwa 25 g Gewicht wurden für inelastische Neutronen-Streuexperimente an $CeD_{1,93}$ und $CeD_{2,03}$ hergestellt.

Die Proben werden grundsätzlich unter einer Ar-Schutzgas-Atmosphäre behandelt und aufbewahrt, denn sowohl das reine Ce als auch seine Hydride reagieren sehr stark mit Luft und Wasser. Alle Proben werden innerhalb einer Ar-Handschuhbox abgewogen und in einen geeigneten Probenhalter eingeschlossen.

3. Experimentelles

3.1 Apparaturen

Zur Messung von Suszeptibilität und Magnetisierung wurden folgende Apparaturen benutzt.

a) In einem SQUID-Magnetometer wurden in niedrigem Feld von einigen mT und bei tiefer Temperatur zwischen 1,8 und 30 K die magnetischen Ordnungstemperaturen bestimmt.

b) Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen zwischen 2,8 und 400 K und in Feldern von maximal 5 T wurden mit Hilfe eines SHE-SQUID-Magnetometers durchgeführt.

c) Zur Magnetisierungsmessung bei 1,4 und 4,2 K diente der gepulste Hochfeldmagnet (bis 40 T) des "Natuurkundig Laboratorium" der Universität Amsterdam, der in [GBWMR83] beschrieben ist.

Weitere benutzte Apparaturen zur Messung von DTA, Röntgen- und Neutronen-Diffraktometrie, inelastischer Neutronen-Streuung und der spezifischen Wärme werden zu Beginn der jeweiligen Abschnitte kurz beschrieben.

3.1.1 SQUID-Magnetometer

Das SQUID weist Änderungen des magnetischen Flusses der Probe nach, die durch Einwirkung von Temperatur oder Feld erzeugt werden. Da sich sowohl Temperatur als auch Feld am SQUID nicht ändern dürfen, befindet sich die Probe in einem abgetrennten Probenraum, deren Flußänderungen ein Flußtransformator zum SQUID überträgt. Dieser besteht aus einer geschlossenen supraleitenden Drahtschleife, die zu einem astatischen Spulenpaar gewickelt ist, so daß nur Änderungen des Flusses übermittelt werden, nicht aber konstanter Fluß, wie z.B. der des äußeren Feldes.

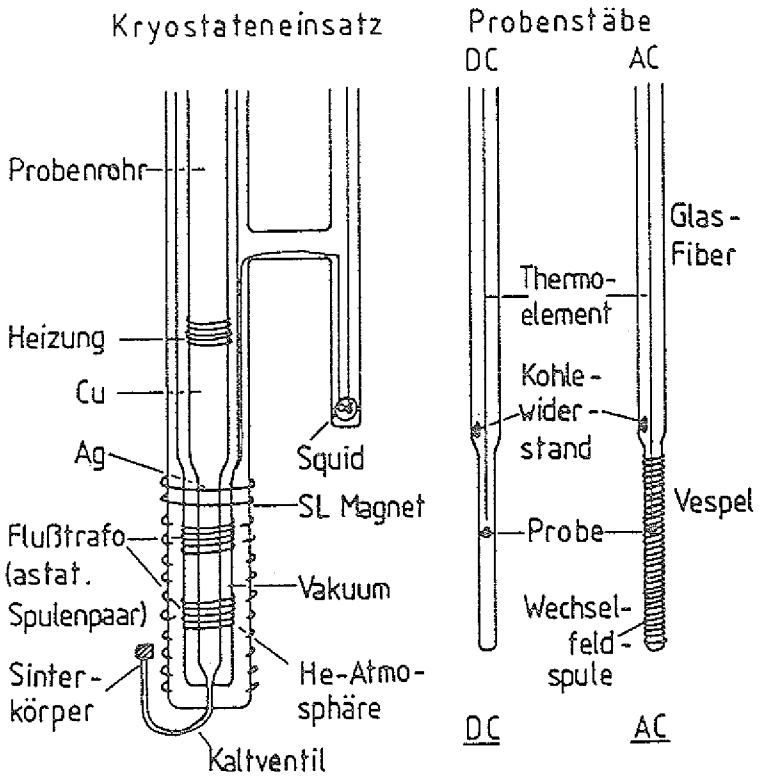


Abb. 3.1: *Aufbau des SQUID-Magnetometers*

Wie Abb. 3.1 zeigt, liegt dieser Flußtransformator, wie auch das SQUID, in einem abgeschlossenen Raum in einer He-Athmosphäre und bleibt durch Kontakt mit dem He-Bad auf 4,2 K. Innerhalb dieses Raumes befindet sich der Probenraum, der über ein Kaltventil und einen Sinterkörper mit dem He-Bad verbunden ist, so daß er mit flüssigem He geflutet werden kann. Dieser Probenraum besteht wegen seiner guten thermischen Leitfähigkeit aus Ag bzw. Cu und ist oberhalb des Flußtransformators mit einem Heizdraht umwickelt.

Diese ganze Anordnung wird von einem supraleitenden Magneten zur Erzeugung eines äußeren, statischen B-Feldes umschlossen. Mit einem μ-Metall-Schild, das außerhalb dieses Einsatzes im Kryostaten eingebaut ist, wird der größte Teil des Erdfeldes abgeschirmt. Der Rest wird durch eine supraleitende Abschirmung eingefroren, so daß Fluktuationen des Erdfeldes keine Störungen verursachen können.

Der Probenstab, der außer der Probe einen Kohlewiderstand und ein AuFe-Cr-Thermoelement enthält, wird von oben in den Probenraum gescho-

ben. Zur Messung der Wechselfeld-Suszeptibilität befestigt man an dem Probenstab eine Cu-Spule, die das Wechselfeld erzeugt.

Wird der Probenstab nach unten geschoben, und damit die Probe in den Flußtransformator, dann wächst das Signal zunächst an. Es ist maximal, wenn die Probe das Zentrum der oberen Spule des Flußtransformators erreicht hat, und nimmt dann ab, bis sich die Probe in der unteren Spule befindet. Verläßt die Probe den Flußtransformator, dann sinkt es schließlich auf Null.

Die Messung der Suszeptibilität geschieht wie folgt: der Probenstab wird langsam in den Flußtransformator hineingelassen, bis das Signal der Probe maximal ist, d.h. bis sich die Probe in der oberen Spule des Flußtransformators befindet. In dieser Stellung wird der Probenstab mit einer Quetschverschraubung befestigt und nur noch die Temperatur variiert.

Temperaturen oberhalb von 4,5 K werden erreicht, indem das Kaltventil geschlossen wird, mit der Heizung die Temperatur reguliert und zu ihrer Messung das Thermoelement benutzt wird. Tiefere Temperaturen werden ermöglicht, indem über das Kaltventil flüssiges He in den Probenraum eingelassen und dieses dann abgepumpt wird. in diesem Bereich wird die Temperatur mit dem Kohlewiderstand und dem He-Druck gemessen.

3.1.2 SHE-SQUID-Magnetometer

Der Aufbau dieses Magnetometers ist nahezu identisch zu dem in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen. Ein grundsätzlicher Unterschied besteht darin, daß die Probe an einem Faden hängt und für jeden Meßpunkt mit einem Schrittmotor durch beide Spulen des Flußtransformators gefahren wird. Das Signal wird durch Mittelung der maximalen und minimalen Spannung berechnet. Erst dann wird die Temperatur geändert, um den nächsten Meßpunkt aufnehmen zu können. Eine genaue Beschreibung dieses Magnetometers findet man in [K84].

Beide SQUID-Magnetometer erlauben die Messung von Absolutwerten der Magnetisierung, da die Probe jeweils von außerhalb des Flußtransformators in diesen hineingefahren wird.

In einem weiteren SQUID-Magnetometer wird die Suszeptibilität einer Probe bis hinab zu 0,35 K gemessen. Hierbei handelt es sich um einen ^{3}He-^{4}He-Mischkryostaten, der die Messung der Suszeptibilität in eingefrorenem Erdfeld oder maximal 20 mT erlaubt und genauer in [B86] beschrieben ist. Hier sitzt die Probe fest in der Mischkammer und kann daher in kaltem Zustand nicht aus dem Flußtransformator herausgefahren werden. Zur Bestimmung der Absolutwerte dieser Messungen wird ein Temperaturbereich zwischen 1,8 und 4 K mit diesem und dem in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Magnetometer gemessen und diese beiden aufeinander geeicht.

3.2 Probenhalter

Zur Messung der Magnetisierung dienen Probenhalter aus Cu oder aus Vespel, einem diamagnetischen Kunststoff, der nur wenige paramagnetische Verunreinigungen enthält. Diese Probenhalter werden mit einer Schraube verschlossen, deren Gewinde mit Vakuumfett eingerieben wurde. Während der Zeit von maximal einer Minute, die benötigt wird, um einen Probenhalter in den Kryostaten einzubauen, ist die Probe auf diese Art vor einem Kontakt mit Luft geschützt. Um eine Bewegung der Probe innerhalb des Probenhalters zu verhindern, wird dieser mit Teflonband aufgefüllt.

Proben, deren Hauptsymmetrieachse ⟨100⟩, ⟨110⟩ oder ⟨111⟩ parallel zum Magnetfeld liegen soll, werden in einem Probenhalter mit einer Mylarfolie befestigt. Dieser erlaubt eine Orientierung mit Hilfe von Laue-Aufnahmen. Anschließend wird die orientierte Probe, wiederum unter Ar, auf ein Cu-Plättchen aufgeklebt, das in den Vespel-Probenhalter eingepaßt ist. Auch zur Röntgen-Diffraktometrie bestimmte Einkristalle werden auf diese Art vororientiert und dann mittels einer Schleuse in den Kryostaten eingebaut.

Das Signal dieser Probenhalter beträgt im Temperaturbereich der magnetischen Ordnung nur etwa 0,1 bis 0,3 % des $CeD_{1,95}$, das die kleinste Suszeptibilität aller Ce Deuterid-Proben aufweist. Daher ist hier keine Korrektur des Probenhalters notwendig.

Bei Temperaturen von 400 K aber ist die Suszeptibilität des paramagnetischen Ce Deuterid schon so klein, daß der diamagnetische Beitrag des Probenhalters abgezogen werden muß. Dieser beträgt bei den hier

benutzten Mengen von 60-300 mg Ce Deuterid etwa 5 % des Signals der Probe selbst.

3.3 Feld- und Temperatureichung

3.3.1 Feldeichung

Die Eichung des Feldes geschieht in dem in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen SQUID-Magnetometer mit Hilfe einer Kugel des paramagnetischen Gadolinium-Sulfats, $Gd_2(SO_4)_3$. Dessen Suszeptibilität, χ_0, gehorcht dem Curie-Gesetz:

$$\chi_0 = \frac{C}{T} = \frac{N_P \ \mu_0 \ \mu_B^2 \ g_J \ J(J+1)}{3 \ k_B \ T} \qquad (1)$$

mit C = Curie-Konstante
N_P = Zahl der paramagnetischen Atome pro m^3
μ_B = Bohr'sches Magneton = $0{,}927 \cdot 10^{-23}$ J/T
J = Gesamt-Drehimpuls
g_J = Landé-Faktor

J ergibt sich nach den Hund'schen Regeln zu 7/2, g_J nach der Landé'-schen Gleichung zu 2. Bei bekanntem Entmagnetisierungsfaktor N, bei einer Kugel gleich 1/3, läßt sich die zu messende Suszeptibilität χ berechnen durch

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 + N \cdot \chi_0} \qquad (2)$$

und daraus ein Eichfaktor zwischen der berechneten Suszeptibilität und der im jeweiligen Feld gemessenen Spannung.

Wegen des großen Beitrages des Probenhalters zur Suszeptibilität bei hohen Temperaturen wird in dem in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen SHE-Magnetometer das Feld mittels einer Hall-Sonde direkt gemessen.

3.3.2 Temperatureichung

In dem in Abschnitt 3.1.1 erwähnten SQUID-Magnetometer geschieht die Eichung des Thermoelementes und des Kohlewiderstandes vor jeder Messung, indem man den Probenraum mit flüssigem He flutet. Außerdem wurden die supraleitenden Sprungtemperaturen von Pb (T_c = 7,2 K) und einer Sn-Ag-Legierung (T_c = 3,6 K) gemessen. In Feldern von 0,27 mT ergaben sich hier Sprungtemperaturen von 6,96 K für Pb und 3,64 K für $Sn_{0,95}Ag_{0,05}$. Man muß also oberhalb von 4,2 K, d.h. im Meßbereich des Thermoelementes mit einem Fehler von ±0,2 K rechnen, unterhalb von 4,2 K, im Meßbereich des Kohlewiderstandes, mit etwa ±0,1 K.

Zur Temperatureichung des in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen SHE-Magnetometers wurden auch hier die beiden oben erwähnten supraleitenden Sprungtemperaturen von Pb und $Sn_{0,95}Ag_{0,05}$ gemessen, sie liegen bei 7,0 bzw. 3,7 K. Auch der Übergang zu ferromagnetischer Ordnung in EuS wird bei 16,7 K gemessen, das dem Literaturwert von T_c = 16,6 K entspricht [Z76]. Aus diesen Übergangstemperaturen schließt man auf eine Abweichung der Temperatur von ±0,2 K.

3.4 Abschätzung der Meßfehler

3.4.1 Suszeptibilität

In die Messung der Suszeptibilität gehen Messungen von Spannung, Gewicht der Probe und des Eichfaktors zwischen Spannung und Suszeptibilität ein. In dem in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen SQUID-Magnetometer wird die Genauigkeit dieser Messung wie folgt abgeschätzt:

$$U = (1 \pm 0{,}01)\ \mathrm{V} = 1\ \mathrm{V} \pm 1\ \%$$

$$m = (40 \pm 0{,}05)\ \mathrm{mg} = 40\ \mathrm{mg} \pm 0{,}13\ \%$$

$$U\ (\text{Eichprobe}) = (4 \pm 0{,}01)\ \mathrm{V} = 4\ \mathrm{V} \pm 0{,}25\ \%$$

Bei der Messung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität einer Probe ergibt sich damit ein Meßfehler von 1 %. Ein größerer Fehler entsteht

bei dem Einlassen der Probe in den Flußtransformator, so daß der Absolutwert der Suszeptibilität nur mit etwa 5 % Genauigkeit bestimmt werden kann.

Die Suszeptibilitätsmessungen im SHE-Magnetometer weisen einen Fehler von nur etwa 2,5 % auf, da hier die Probe für jeden Meßpunkt mehrmals durch den Flußtransformator gefahren wird und das Gewicht der hier benutzten Proben größer (60 bis 300 mg) ist.

3.4.2 Magnetisierung

Die Magnetisierungsmessungen zur magnetischen Ordnung werden an orientierten Einkristallen durchgeführt, deren Gewicht wegen des kleinen Durchmessers der Probenröhrchen zwischen 10 und 40 mg liegt. Daher ist der Meßfehler der Absolutwerte relativ groß, er beträgt etwa 5 %.

Zur genauen Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung wurden weitere Messungen an polykristallinen Proben größerer Menge, nämlich etwa 130 mg, durchgeführt. Hier beträgt der Meßfehler nur etwa 1 %.

Die Meßfehler sind in die entsprechenden Abbildungen eingezeichnet, soweit sie nicht kleiner sind, als die für die jeweiligen Meßpunkte benutzten Zeichen.

4. Phasendiagramme von Ce Deuterid

4.1 Magnetisches Phasendiagramm

Um das magnetische Phasendiagramm von Ce Deuterid aufzustellen, wurden zunächst Suszeptibilitätsmessungen in sehr kleinen Feldern von maximal 0,27 mT durchgeführt. Proben, die hierbei eine Abweichung von einem Curie-Weiss-ähnlichen Verhalten, d.h. die Vermutung einer Übergangstemperatur zu einer magnetischen Ordnung zeigten, wurden zum Teil mit Hilfe von Magnetisierungsmessungen in Feldern bis zu 40 T untersucht. Zum Teil wurde auch in Feldern von maximal 5 T die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bei verschiedenen Feldern gemessen. Ergab sich hierbei die Annahme einer AF Ordnung, dann wurde die AF Struktur mit Neutronen-Diffraktometrie bestimmt.

Innerhalb des folgenden Abschnitts 4.1 erfolgt die Gliederung im Hinblick auf das sich ergebende magnetische Phasendiagramm, d.h. die folgenden Teilabschnitte sind nach verschiedenen Konzentrationsbereichen gegliedert.

4.1.1 Extreme Konzentrationen D/Ce < 2,00 und D/Ce > 2,75

Im folgenden Abschnitt wird deutlich, daß das magnetische Ordnungsverhalten der beiden extremen Konzentrationsbereiche große Ähnlichkeiten aufweist. Es handelt sich hier zum einen um den Bereich direkt oberhalb von D/Ce = 1,95, in dem keine bzw. nur sehr wenige Oktaederplätze besetzt sind, zum anderen um den Bereich unterhalb D/Ce = 3,0, in dem nur wenige O-Plätze leer sind. In beiden Fällen wirken die bereits besetzten bzw. die noch unbesetzten O-Plätze wie Defekte in einer sonst ideal kubischen Struktur und zeigen eine zerstörerische Wirkung auf die magnetische Ordnung. Diese besitzt in beiden extremen Konzentrationen fast die gleiche AF

Struktur und fast die gleichen magnetischen Ordnungstemperaturen T_N. Daher werden die magnetischen Eigenschaften beider extremer Konzentrationsbereiche in dem gemeinsamen Abschnitt 4.1.1 behandelt.

4.1.1.1 Suszeptibilität von $CeD_{1,95}$ und $CeD_{2,00}$

Die Suszeptibilitäten von $CeD_{1,95}$ und $CeD_{2,00}$, gemessen in B = 0,27 mT, wurden zum Teil bereits in [AHB84] veröffentlicht und werden in Abb. 4.1 wiedergegeben. Die Suszeptibilität von $CeD_{1,95}$ zeigt ein klares Maximum bei T = 6,2 K, unterhalb der sie nur leicht abnimmt bis zu einem temperaturunabhängigen Wert. Da dieses Maximum bis zu Feldern von 3 T erhalten bleibt, schließt man hier auf eine AF Ordnung unterhalb von T_N = (6,2±0,2) K.

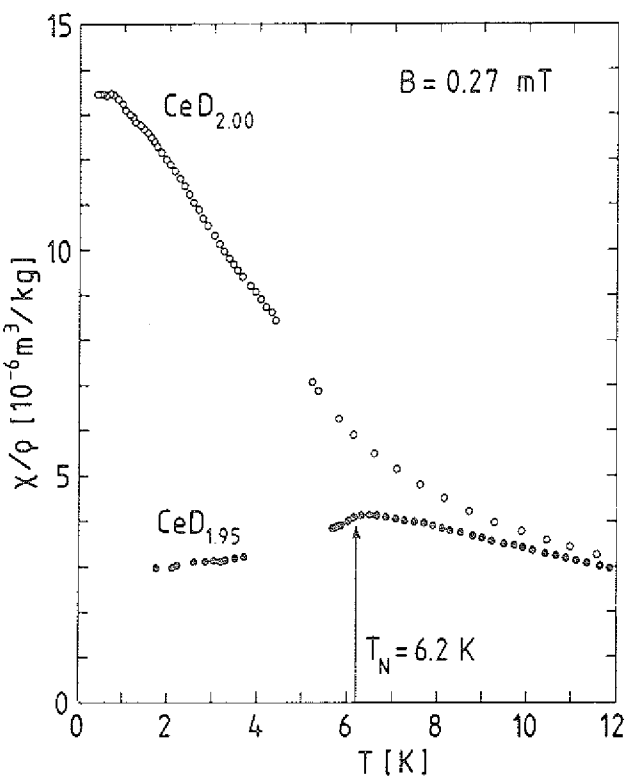


Abb. 4.1: *Suszeptibilität von $CeD_{1,95}$ bzw. $CeD_{1,97}$ (●) und $CeD_{2,00}$ (○), gemessen in B = 0,27 mT und aufgetragen gegen die Temperatur. $CeD_{1,95}$ zeigt bei T = 6,2 K seine Neél-Temperatur, $CeD_{2,00}$ ordnet bis hinab zu 0,7 K nicht. Der flache Verlauf unterhalb von 0,7 K wird in Abschnitt 5.1 diskutiert.*

Den gleichen Verlauf der Suszeptibilität und die gleiche Ordnungstemperatur zeigt die Probe $CeD_{1,87}$. Da die Ordnungstemperatur direkt oberhalb von D/Ce = 1,95 sehr stark konzentrationsabhängig ist, schließt man auf die Existenz eines Zweiphasengebietes unterhalb von D/Ce = 1,95. Bei solchen Konzentrationen besteht die Probe zum Teil aus $CeD_{1,95}$, zum Teil aus reinem α-Ce. Die Suszeptibilität von α-Ce [GE78] beträgt bei Temperaturen unter 30 K nur etwa den hundertsten Teil von der des Ce Deuterids, so daß sich dieser kleine Teil α-Ce bei den hier gemessenen Konzentrationen nahe bei 1,95 in der Messung nicht feststellen läßt.

Den gleichen Schluß zieht man aus Entgasungen des $CeD_{1,87}$. Nimmt man ein Stück aus dem vorderen Teil des Mo-Bootes (siehe Abschnitt 2.1), dann hat dieses die Konzentration D/Ce = 1,95. Erst Stücke aus dem hinteren Teil des Mo-Bootes zeigen Konzentrationen D/Ce < 1,95. Diese Tatsache bestätigt die Vorstellung, daß das Wachstum des CeD_{2+x}-Einkristalls an der Spitze des Mo-Bootes beginnt, an der die Temperatur während der Beladung am niedrigsten ist. Hier ist genügend Deuterium vorhanden, um die minimale Konzentration des Dideuterids, D/Ce = 1,95, zu bilden. Erst dann, wenn der größte Teil des Inhaltes des Bootes erstarrt ist, bildet sich an dessen Ende ein Phasengemisch zwischen reinem Ce und $CeD_{1,95}$.

Die untere Grenze des Homogenitätsbereiches des Hydrids liegt also bei D/Ce = 1,95 statt 1,80, wie aus Messungen des elektrischen Widerstandes von Daou [D58] geschlossen wurde. Auch Röntgen-Untersuchungen bei Raumtemperatur von Knappe und Müller [KM82] bestätigen die als D/Ce = 1,95 festgestellte niedrigste Konzentration des Ce Deuterids, wie man aus der Abnahme des Gitterparameters, in Abb. 4.2 aufgetragen als Funktion der Konzentration, erkennt. Da offensichtlich die untere Grenze des Dideuterids sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei tiefster Temperatur etwa D/Ce = 1,95 beträgt, folgert man daraus eine nahezu senkrechte Phasengrenze des Dideuterids unterhalb Raumtemperatur.

Im Gegensatz zu der Suszeptibilität von $CeD_{1,95}$ steigt die von $CeD_{2,00}$ bis hinab zu 0,7 K an. Sie zeigt weder ein Maximum, noch einen extremen Anstieg, d.h. $CeD_{2,00}$ ist paramagnetisch.

Oberhalb von D/Ce = 1,95 gibt es also eine sehr starke Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften. Eine Erhöhung der Was-

serstoff-Konzentration um nur 2,5 % hat eine vollkommene Zerstörung der magnetischen Ordnung zur Folge. Diese wird, wie bei den Hydriden der schweren SE, der Besetzung der O-Plätze zugeschrieben, die schon ab D/Ce = 1,95 beginnt, obwohl noch einige Tetraeder-Plätze leer sind [A82, AS82, ASS82]. Diese frühe Besetzung der O-Plätze geht auch aus inelastischer Neutronen-Streuung hervor (siehe Abschnitt 5.5), vo man in $CeD_{1,95}$ nur die optischen Phononen der D-Atome auf T-Plätzen beobachtet, oberhalb von D/Ce = 1,95 aber auch die der D-Atome auf O-Plätzen deutlich sichtbar sind.

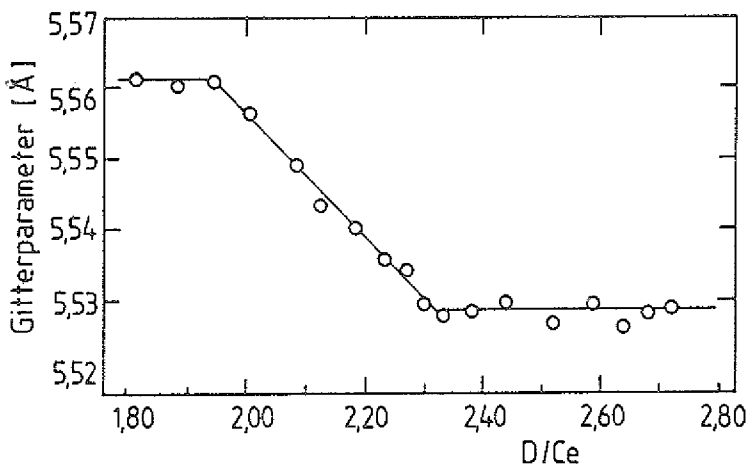


Abb. 4.2: *Gitterparameter bei Raumtemperatur von Ce Deuterid als Funktion der Konzentration [KM82].*

4.1.1.2 Magnetisierung von $CeD_{1,95}$

Um die AF Ordnung von $CeD_{1,95}$, auf die man aus Suszeptibilitätsmessungen schließt, zu bestätigen, wurden Magnetisierungsmessungen an Einkristallen durchgeführt, deren Symmetrieachsen <100>, <110> und <111> parallel zum äußeren Feld B ausgerichtet waren.

In Abb. 4.3 ist die Magnetisierungskurve von $CeD_{1,95}$ und $CeD_{2,00}$ gezeigt, wobei in $CeD_{1,95}$ die <100>-Richtung parallel zum äußeren Feld liegt. In Feldern unterhalb von 10 T zeigt diese Probe einen linearen Verlauf. Dieser Bereich stellt die Spin-flop-Phase dar, in der die Spins des Antiferromagneten unter dem Einfluß des äußeren Feldes eingedreht werden. Den Übergang zur Spin-flop-Phase haben wir weiter nicht untersucht, er liegt

wahrscheinlich unterhalb von 0,1 T. Oberhalb von 10 T wird die Steigung plötzlich größer, bis bei dem kritischen Feld von B_{krit} = 12 T der Übergang von der Spin-flop-Phase in den paramagnetisch gesättigten Zustand stattfindet. Der weitere Anstieg der Magnetisierung oberhalb des kritischen Feldes wird durch Kristallfeldeffekte verursacht; diese werden in Kapitel 5 genauer behandelt. Der Verlauf der Magnetisierung unterstützt die Annahme, daß $CeD_{1,95}$ unterhalb von T_N = 6,2 K ein AF ist. In der paramagnetischen $CeD_{2,00}$ wird statt dieser für einen AF charakteristischen linearen Abhängigkeit der Magnetisierung in der Spin-flop-Phase ein Brillouin-ähnliches Verhalten beobachtet.

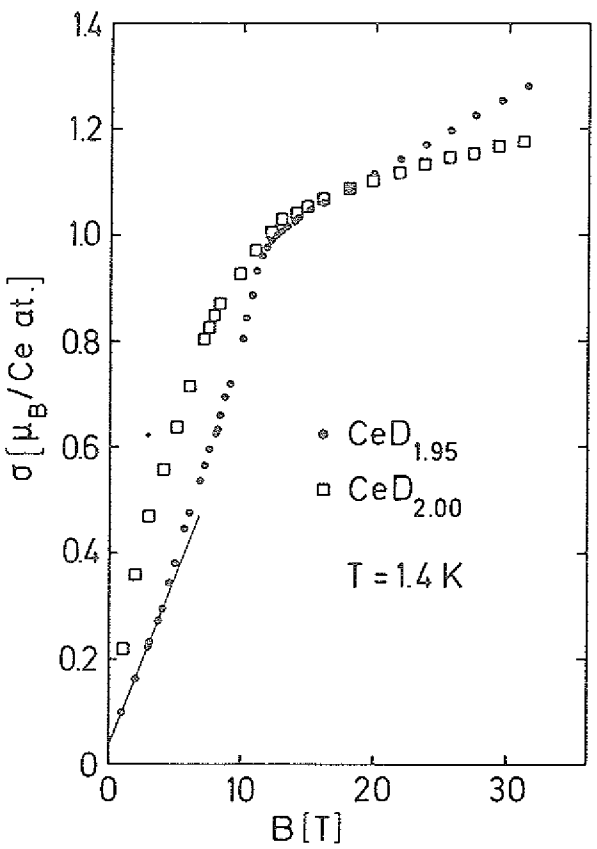


Abb. 4.3: *Magnetisierungsmessung von $CeD_{1,95}$ (●) und $CeD_{2,00}$ (□), aufgetragen gegen das angelegte Feld. Für die hier gezeigte <100>-Richtung in $CeD_{1,95}$ || B ist die AF Ordnung mit ihrem kritischen Feld von etwa 12 T am deutlichsten zu erkennen; $CeD_{2,00}$ ist paramagnetisch (<111> || B).*

Die Richtungsabhängigkeit der Magnetisierung zeigt Abb. 4.4. Sämtliche Kurven verlaufen sehr ähnlich, d.h. es gibt nur eine kleine Anisotropie. Unterschiede gibt es aber in den kritischen Feldern, diese sind bei 12, 14

und 16 T für die <100>, <111> bzw. <110>- Richtung erreicht. <100> scheint also die leichte Richtung im paramagnetisch gesättigten Zustand zu sein.

Die magnetische Ordnung geht aus dem Verlauf der einzelnen Kurven hervor; ein Vergleich der Absolutwerte untereinander ist nicht möglich, da wegen des geringen Gewichtes der orientierten Einkristalle die Absolutwerte relativ große Fehler von etwa 5 % haben. Zur genauen Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung wurden Messungen an größeren, polykristallinen Proben durchgeführt. Eine solche Messung an $CeD_{1,95}$, die einen Fehler von nur etwa 1 % hat, ist zum Vergleich in Abb. 4.4 eingezeichnet.

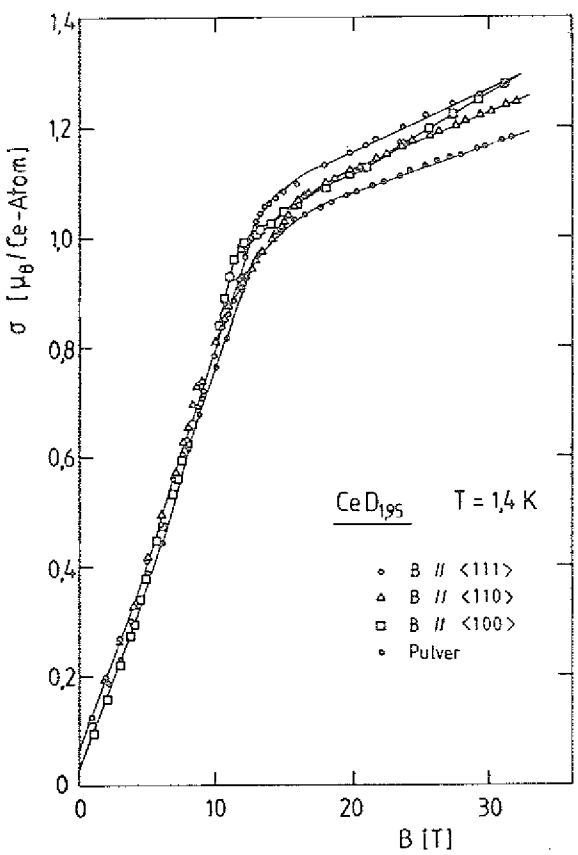


Abb. 4.4: *Magnetisierungsmessung von $CeD_{1,95}$, aufgetragen gegen das äußere Feld. Es liegen die Richtungen <111> (○), <110> (△) bzw. <100> (□) parallel zum Feld. Zur Bestimmung des Absolutwertes der Magnetisierung dient die zusätzlich eingezeichnete Pulver-Messung (●).*

4.1.1.3 Suszeptibilität von $CeD_{2,75}$ bis $CeD_{2,91}$

Da es in der Literatur Hinweise auf eine magnetische Ordnung bei sehr hohen Konzentrationen D/Ce gab [B72, OOSSF83], wurden einige Proben in diesem Bereich untersucht.

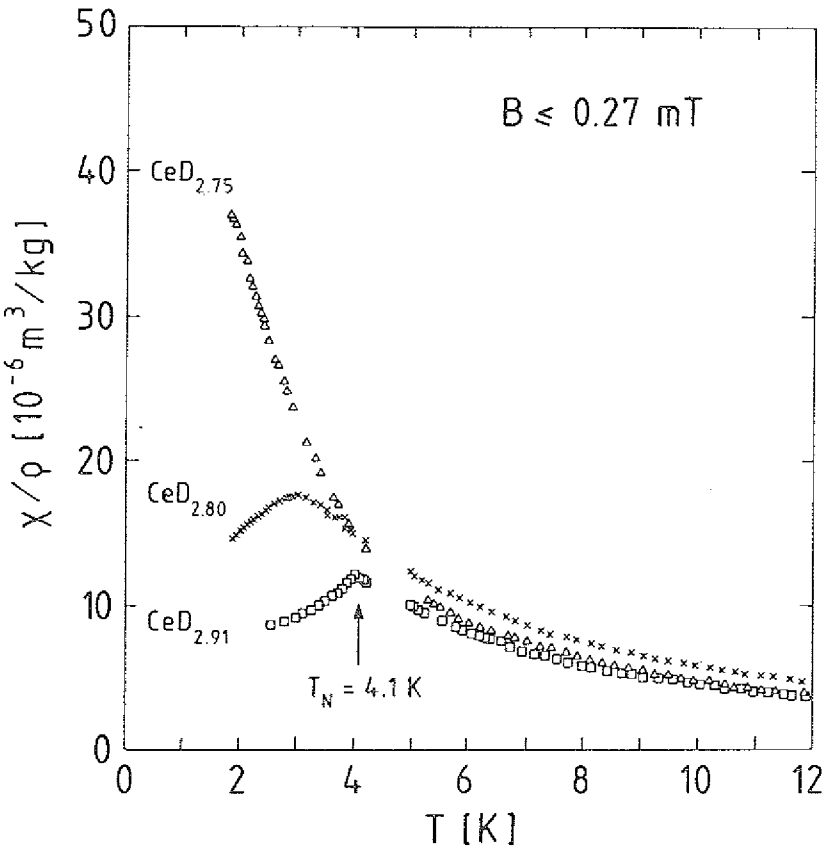


Abb. 4.5: *Suszeptibilität von $CeD_{2,91}$ (□), $CeD_{2,80}$ (×) und $CeD_{2,75}$ (△), aufgetragen gegen die Temperatur und gemessen in maximal 0,27 mT. Man erkennt die in $CeD_{2,91}$ vorhandene AF Ordnung und deren Zerstörung durch Verminderung der Konzentration auf D/Ce = 2,75.*

Abb. 4.5 zeigt den Vergleich der Suszeptibilitäten von hochkonzentriertem Ce Deuterid. Man erkennt für $CeD_{2,91}$ ein Maximum in der Suszeptibilität, und damit die Vermutung einer AF Ordnung mit einer Neél-Temperatur von T_N = 4,1 K. Auch $CeD_{2,80}$ ordnet offensichtlich AF, die Übergangstemperatur liegt aber niedriger, nämlich bei T_N = 3,0 K. In $CeD_{2,75}$ ist diese magnetische Ordnung bis hinab zu 1,8 K vollständig verschwunden.

Die hier benutzten Proben wurden bei Deuterium-Drucken von maximal 4,4 bar beladen. Um zu testen, ob die maximal mögliche Konzentration tat-

sächlich D/Ce = 2,91 und die in Ce Deuterid mögliche maximale Neél-Temperatur T_N = 4,1 K beträgt, wurden bereits beladene, hochkonzentrierte Proben höher beladen. Wegen des hohen benutzten Druckes von bis zu 50 bar wurde diese Behandlung in einem dünnen Stahlrohr durchgeführt. Die in Abb. 4.6 gezeigte maximale Neél-Temperatur von T_N = 4,7 K beweist, daß mit D/Ce = 2,91 nicht ganz die höchst mögliche Konzentration erreicht ist. Da aber ein ganz so sauberes Arbeiten, wie in einem Quarzrohr, in dem hierzu benutzten dünnen Stahlrohr nicht möglich ist, wurden die weiteren Messungen an der maximalen Konzentration von D/Ce = 2,91 durchgeführt.

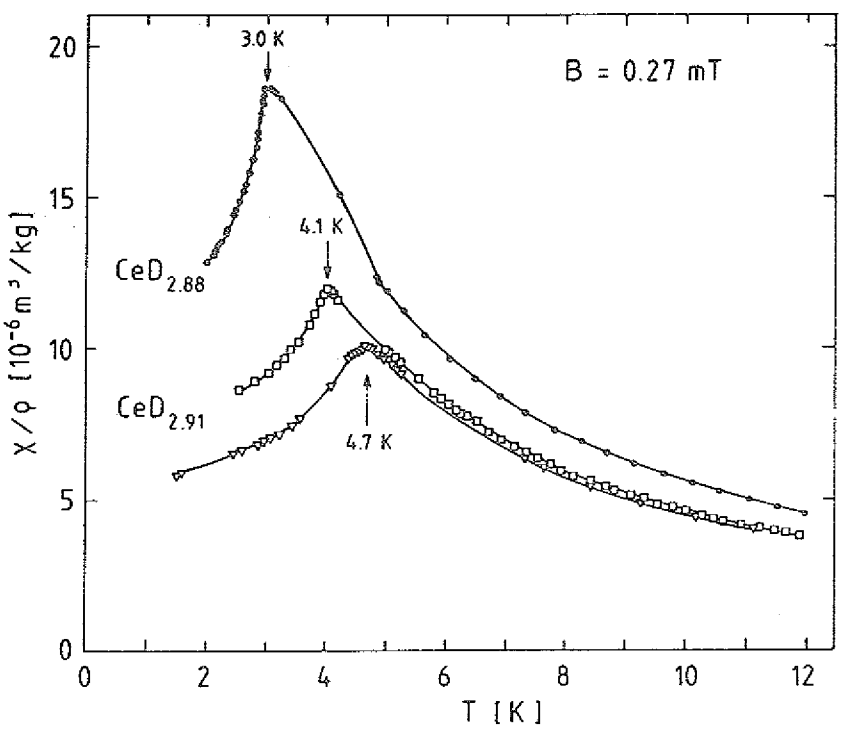


Abb. 4.6: *Suszeptibilität von hochkonzentriertem Ce Deuterid, aufgetragen gegen die Temperatur.*

Für diese hohen Konzentrationen, bei denen die Oktaederplätze nahezu vollständig aufgefüllt sind, ergibt sich also das gleiche Bild, wie für die niedrigsten. Hier wird mit abnehmender Zahl von Leerstellen auf dem Gitter der O-Plätze die AF Ordnung zerstört. Den gleichen Effekt haben wir schon für die niedrigsten Konzentrationen beobachtet (s. Abschnitt 4.1.1.1), wo die AF Ordnung durch Zunahme von besetzten O-Plätzen zerstört wird. In bei-

den Fällen hat also die Zunahme von Defekten auf den O-Plätzen die gleiche zerstörerische Wirkung auf die magnetische Ordnung.

4.1.1.4 Antiferromagnetische Struktur von $CeD_{1,95}$ und $CeD_{2,91}$

Um die AF Strukturen von $CeD_{1,95}$ und $CeD_{2,91}$ zu bestimmen, wurden Neutronen-Streuexperimente an diesen Einkristallen durchgeführt. Sie wurden an dem Dreiachsen-Spektrometer HB3 am "High Flux Isotope Reactor" (HFIR) des "Oak Ridge National Laboratory" (ORNL) gemessen. Dieses Spektrometer wurde im Zweiachsen-Betrieb gefahren, pyrolytischer Graphit (PG) wurde als Monochromator mit der Wellenlänge 2.344 Å, benutzt, PG-Filter dienten dazu, Neutronen mit kleinerer Wellenlänge auszublenden.

Eine AF Ordnung erzeugt im reziproken Gitter magnetische Überstrukturreflexe, die zwischen den Bragg-Reflexen (hkl) des Kristallgitters liegen. Wegen der Vielfalt der Übergänge von kommensurablen zu inkommensurablen Magnetstrukturen, die bei den SE Hydriden beobachtet wurden, ist eine allgemeine Beschreibung notwendig. Im Fall einer sinusoidalen Modulation des magnetischen Momentes wird diese beschrieben durch einen Wellenvektor $\underline{\tau}$, der die Stellen der magnetischen Reflexe $(hkl)^{\pm} = (hkl) \pm \underline{\tau}$ festlegt. Diese Darstellung erlaubt es auch, mit dem Kristallgitter kommensurable Magnetstrukturen zu beschreiben, da $\underline{\tau}$ in dem Fall ein rationales Vielfaches eines reziproken Gittervektors ist [AS82, ASS82, AC85]. Die Richtung der magnetischen Momente im Gitter erhält man aus der Intensität der einzelnen Reflexe, d.h. aus dem magnetischen Strukturfaktor. Dieser ist gegeben durch [AC85]:

$$|F_M|^2_{(hkl)^{\pm}} = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{e^2 \gamma}{2 m_e c^2} \right)^2 \cdot (\mu \cdot f)^2 \cdot \sin^2 \alpha \qquad (3)$$

Dabei ist α der Winkel zwischen dem Streuvektor $(hkl)^{\pm}$ und der Richtung des magnetischen Momentes, μ dessen Größe und f der magnetische Formfaktor; für die Konstante gilt $e^2\gamma/2m_ec^2 = 0{,}2695 \cdot 10^{-12}$ cm. Berücksichtigt man zusätzlich die Multiplizität j_M der jeweiligen Richtung im Kristall, dann gilt für die Intensität eines magnetischen Reflexes $(hkl)^{\pm}$:

$$I_{(hkl)\pm} \sim j_M \cdot |F_M|^2_{(hkl)\pm} \qquad (4)$$

Um die AF Struktur im reellen Raum zu betrachten, berechnet man mit Hilfe des Wellenvektors $\underline{\tau}$ für jedes Atom im realen Gitter die Größe des magnetischen Momentes durch

$$\mu(\underline{r}) = \mu_0 \cdot \exp(2\pi i \underline{r} \cdot \underline{\tau}) \qquad (5)$$

Zur Bestimmung einer AF Struktur sucht man also zunächst die magnetischen Reflexe. Diese werden von den Kernreflexen getrennt, indem man jeweils ein Spektrum oberhalb und eines unterhalb der Ordnungstemperatur T_N aufnimmt und dann durch Differenzbildung die Bragg-Reflexe des Kristallgitters eliminiert.

Die einfachste AF Struktur besteht aus ferromagnetischen (111)-Ebenen, die untereinander AF koppeln. Eine solche einfache AF Struktur, die sich durch $\underline{\tau} = \frac{1}{2}\cdot(111)$ beschreiben läßt, ist in $SmD_{1,95}$ und $GdD_{1,95}$ vorhanden [A82, AS82] und könnte daher auch im Ce Deuterid vermutet werden. Sie erzeugt im reziproken Gitter unter anderen einen magnetischen Reflex bei $\frac{1}{2}\cdot(111)$, der zusammengesetzt ist aus $(000)^+$ und $(111)^-$ so daß es vorteilhaft ist, als Streuebene die $(1\bar{1}0)$-Ebene zu wählen.

Dazu wird die Probe so in einen kleinen Al-Zylinder eingeklebt, daß ihre <111>-Richtung senkrecht zu dessen Boden steht. Grob ist dies mit dem Auge möglich, da Spaltflächen des Ce Deuterid fast immer (111)-Flächen sind. Die genaue Orientierung geschieht im Neutronenstrahl innerhalb des Kryostaten, in dem kleine Korrekturen der <111>-Richtung mit einem Biegemechanismus möglich sind. Einen weiteren Punkt der Streuebene findet man durch Drehung des Probenhalters um die <111>-Richtung. Damit ist die gesamte Streuebene festgelegt, alle Punkte dieser Ebene erreicht man, indem man den Kryostaten um seine senkrechte Achse dreht und den Detektor um diesen herumfährt.

In deren erster Arbeit an $CeD_{1,95}$ beobachteten Arons und Cable zwei magnetische Reflexe um $\frac{1}{2}\cdot(\bar{1}\bar{1}3)$, und zwar bei (-0,4 -0,4 1,3) und (-0,6 -0,6 1,7) [AC85]. Aus diesem Spektrum wurde die AF Ordnung

bestätigt, wobei deren Struktur durch den Wellenvektor $\underline{\tau}$ = ½·(111) - (1/10)·(11$\bar{2}$) beschrieben wurde.

Als sich bei einer späteren Untersuchung herausstellte, daß diese Probe aus zwei Körnern bestand, wurde dieses Experiment an einem richtigen Einkristall wiederholt. Dabei zeigt sich am Punkt (-0,6 -0,6 1,7) nur ein sehr kleiner magnetischer Beitrag. Wie Abb. 4.7 zeigt, erhalten wir dagegen magnetische Satelliten oberhalb und unterhalb der (1$\bar{1}$0)-Streuebene. Zusätzlich beobachten wir bei (-0,5 -0,5 1,5) einen magnetischen Reflex bei einem Drehwinkel von etwa +10 ° und -10 °. Wir erhalten also sechs magnetische Satelliten um ½·($\bar{1}\bar{1}$3), von denen kein einziger Reflex in der (1$\bar{1}$0)-Ebene liegt. Damit ist eindeutig, daß der Wellenvektor der AF Struktur $\underline{\tau}$ = ½·(111) + (1/5)·(1$\bar{1}$0) lautet. Daß wir mit diesem Wellenvektor sechs statt nur zwei Reflexe finden, müssen wir der Tatsache zuschreiben, daß es senkrecht zu <111> drei <1$\bar{1}$0>-Richtungen unter einem Winkel von 120 ° gibt. Damit erhalten wir drei Sorten von Domänen, die die gleiche Wahrscheinlichkeit haben, den Wellenvektor zu bilden und finden damit sechs Satelliten.

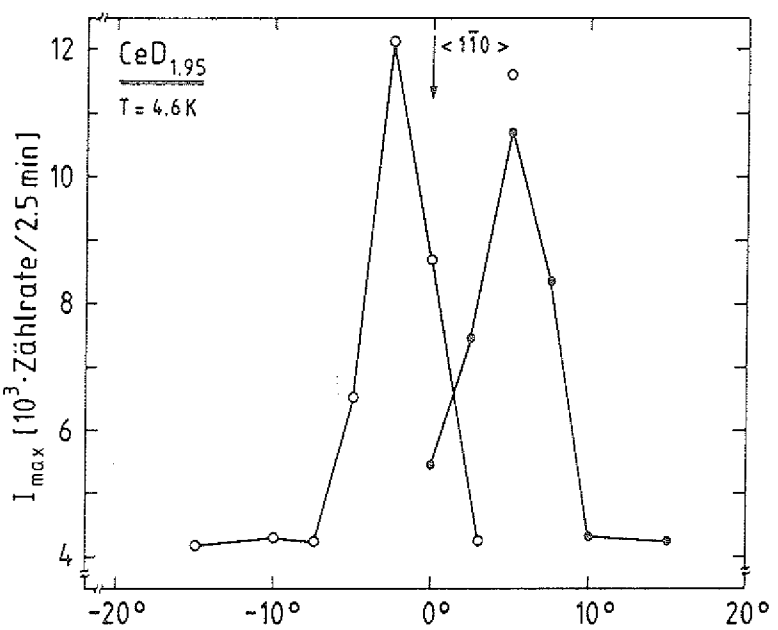


Abb. 4.7: *Durch Drehung des (-0,6 -0,6 1,7)-Reflexes aus der Streuebene findet man oberhalb und unterhalb dieser Ebene jeweils einen magnetischen Reflex.*

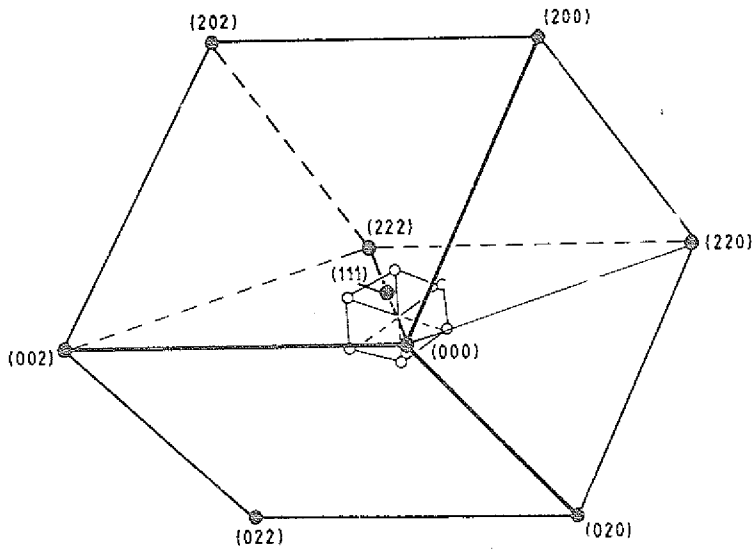


Abb. 4.8: *Reziprokes Gitter von $CeD_{1,95}$. Das kfz Kristallgitter bildet im reziproken Raum ein kubisch raumzentriertes Gitter (●), die magnetischen Reflexe liegen bei $(hkl)^* = (hkl) \pm \underline{\tau}$ mit $\underline{\tau} = ½\cdot(111) + (1/5)\cdot(1\bar{1}0)$ oberhalb und unterhalb des Punktes $½\cdot(111)$. Die magnetische Domänenstruktur erzeugt die beiden anderen Paare, so daß das abgebildete Hexadron entsteht (○) (siehe Text).*

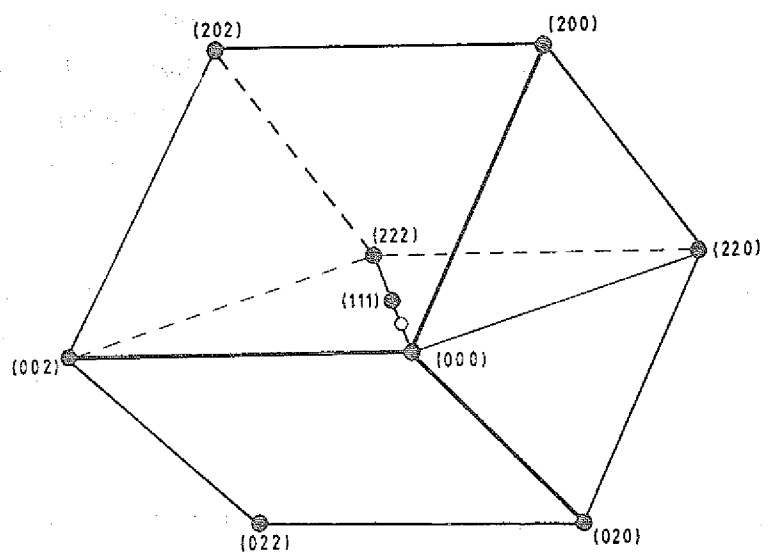


Abb. 4.9: *Reziprokes Gitter von $CeD_{2,91}$. Der magnetische Reflex liegt bei $(hkl)^* = (hkl) \pm \underline{\tau}$ mit $\underline{\tau} = ⅓\cdot(111)$.*

Ein entsprechendes Hexadron wurde um ½·(111) beobachtet. Hier war die Intensität erheblich schwächer, was sich erklären läßt durch die Annahme, daß das magnetische Moment parallel zur <111>-Richtung liegt. Dieses Hexadron wird in Abb. 4.8 gezeigt, in der das reziproke Gitter so abgebildet ist, daß man genau auf die Streuebene $(1\bar{1}0)$ blickt.

Die magnetische Struktur der zweiten AF Phase in $CeD_{2,91}$ wird auf die gleiche Art bestimmt, wie die von $CeD_{1,95}$. Hier liegen die magnetischen Reflexe bei $(hkl)^* = (hkl) \pm \underline{\tau}$ mit $\underline{\tau} = ½\cdot(111)$, so daß hier die zusätzliche, in $CeD_{1,95}$ vorhandene komplizierte Modulation entlang $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ fehlt. Das reziproke Gitter sieht also einfacher aus, in Abb. 4.9 blickt man wiederum auf die Streuebene und stellt fest, daß in dieser einfachen Struktur die beiden magnetischen Reflexe $(000)^+$ und $(111)^-$ entartet sind und im Punkt ½·(111) zusammenfallen. Während in $CeD_{1,95}$ nur vermutet werden konnte, daß die magnetischen Momente parallel zur <111>-Richtung liegen, kann diese Richtung der Momente in $CeD_{2,91}$ durch die Abwesenheit aller auf der <111>-Richtung liegenden magnetischen Reflexe eindeutig festgelegt werden (siehe Gleichung (3)).

Die magnetische Struktur ist vollständig beschrieben durch deren Reflexe im reziproken Gitter, anschaulicher wird sie jedoch durch Umrechnung in das reale Gitter. Dazu berechnet man mit Hilfe des Wellenvektors $\underline{\tau}$ für jedes Atom im realen Gitter die Größe des magnetischen Momentes durch Gleichung (5). In Abb. 4.10 wurde die chemische Zelle des kfz Gitters verdoppelt, um die AF Struktur des $CeD_{2,91}$ verdeutlichen zu können. Entsprechend dem Wellenvektor $\underline{\tau} = ½\cdot(111)$ erhalten wir ferromagnetische (111)-Ebenen, die mit den beiden benachbarten (111)-Ebenen AF koppeln. Die magnetischen Momente liegen senkrecht zu diesen (111)-Ebenen.

In dem realen Gitter von $CeD_{1,95}$, gezeigt in Abb. 4.11, erkennt man, zusätzlich zu der in $CeD_{2,91}$ vorhandenen, eine Modulation entlang $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ innerhalb der (111)-Ebenen, deren Periode dem fünffachen des Kristallgitters entspricht.

Der einzige Unterschied zwischen den AF Strukturen der minimalen und der maximalen Konzentration, nämlich $CeD_{1,95}$ und $CeD_{2,91}$, ist also die in $CeD_{1,95}$ vorhandene zusätzliche Modulation entlang $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Da die in $CeD_{2,91}$ vorhandene AF Phase gerade bei D/Ce = 2,75 zerstört ist, d.h. bei

der Konzentration, bei der Libowitz [LPB72] den Metall-Halbleiter-Übergang beobachtete, schreibt man die in $CeD_{1,95}$ gezeigte zusätzliche Modulation der Wechselwirkung über die hier vorhandenen Leitungselektronen, d.h. der RKKY-Wechselwirkung zu.

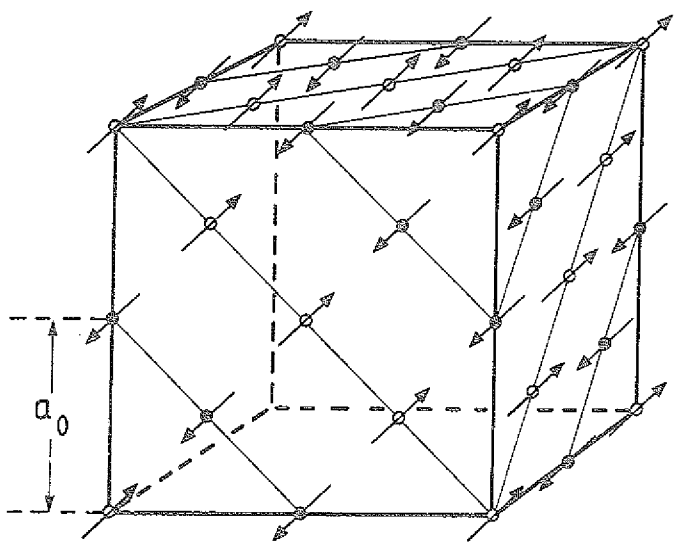


Abb. 4.10: *Antiferromagnetische Struktur von $CeD_{2,91}$. Man beobachtet eine AF Kopplung zwischen benachbarten ferromagnetischen (111)-Ebenen.*

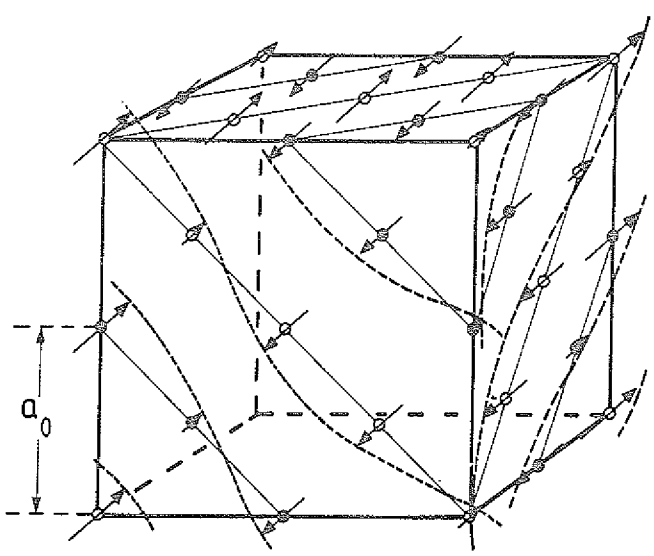


Abb. 4.11: *Magnetische Struktur von $CeD_{1,95}$. Die AF koppelnden (111)-Ebenen zeigen eine zusätzliche Modulation entlang $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.*

4.1.2 Mittlerer Konzentrationsbereich

Nachdem man festgestellt hat, daß an beiden Enden des Homogenitätsbereiches der kfz Phase nahezu die gleichen AF Strukturen und nahezu die gleichen Übergangstemperaturen T_N vorhanden sind, und daß eine Zunahme von Defekten auf den O-Plätzen diese AF Ordnung zerstört, stellt sich die Frage, ob auch für mittlere Konzentrationen das Ce Deuterid magnetisch ordnet. Dazu wird zunächst $CeD_{2,46}$ untersucht.

4.1.2.1 Suszeptibilität von $CeD_{2,46}$

Abb. 4.12 zeigt die Suszeptibilität einer $CeD_{2,46}$-Probe, deren <111>-Richtung parallel zum Feld orientiert ist. Oberhalb von 10 K ist $CeD_{2,46}$ paramagnetisch. Bei 6 K steigt die Suszeptibilität sehr stark an, bis sie bei 4,5 K ein kleines Maximum hat und unterhalb von 3 K flach verläuft. Dieser flache Verlauf und insbesondere der große Wert der Suszeptibilität von $\chi/\rho = 386 \cdot 10^{-6}$ m^3/kg zeigen eine ferromagnetische (F) Ordnung mit $T_C = 4{,}5 \pm 0{,}3$ K.

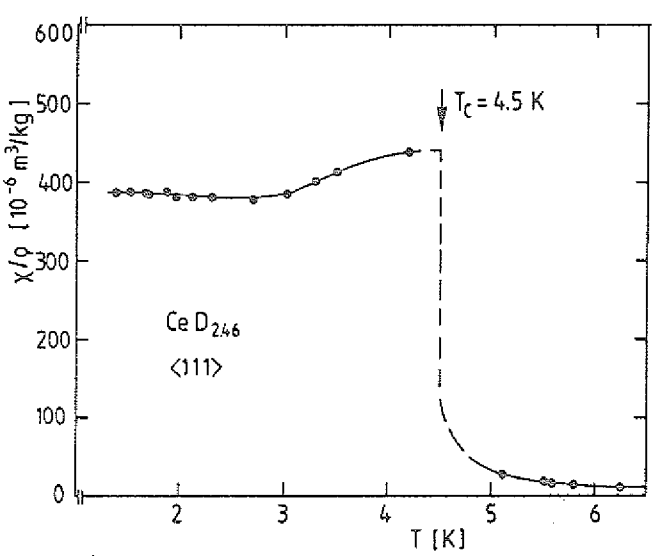


Abb. 4.12: *Suszeptibilität von $CeD_{2,46}$, aufgetragen gegen die Temperatur. B = 0,01 mT. Man erkennt die F Ordnung unterhalb von T_C = 4,5 K.*

Der tatsächliche Wert der Suszeptibilität eines Ferromagneten, χ_0, ist unendlich groß, der gemessene, χ, wird nur von dem Entmagnetisierungsfaktor N, d.h. von der geometrischen Form der Probe bestimmt. Es gilt:

$$\chi = \frac{\chi_0}{(1 + N\chi_0)} \rightarrow 1/N \quad \text{für} \quad \chi_0 \rightarrow \infty \qquad (6)$$

Der hier gemessene Wert von χ/ρ ergibt einen Entmagnetisierungsfaktor von N = 0,455, der nahe an dem Wert einer Kugel von 1/3 liegt.

Leider ist es nicht möglich, die Ce Deuterid Einkristalle zu Kugeln zu schleifen oder auf eine andere Art und Weise eine definierte Probenform herzustellen und damit den Entmagnetisierungsfaktor zu bestimmen.

4.1.2.2 Magnetisierung von $CeD_{2,46}$

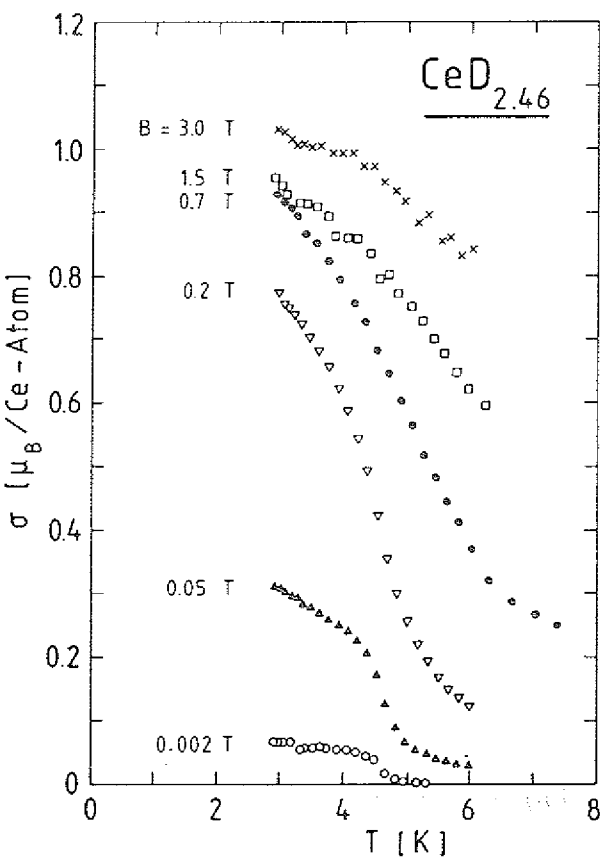


Abb. 4.13: *Magnetisierung von $CeD_{2,46}$ gegen Temperatur, gemessen in verschiedenen Feldern zwischen 2 mT und 3 T.*

Um das Sättigungsverhalten dieser Probe zu untersuchen, wurde die Magnetisierung als Funktion der Temperatur in verschiedenen Feldern gemessen. Bei den kleinsten hier benutzten Feldern von 2 mT (siehe Abb. 4.13) erkennt man noch die gleiche Form der Kurve, wie bei 0,01 mT in Abb. 4.12, nämlich das Plateau unterhalb von T_c und oberhalb von T_c zunächst einen steilen Abfall. Das Plateau ist jedoch nicht mehr ganz flach, es zeigt einen Anstieg zu tieferer Temperatur, der mit wachsendem Feld größer wird. Auch der steile Abfall oberhalb T_c verschmiert mit wachsendem Feld allmählich. Bei Feldern oberhalb 0,2 T schließlich ist die im Nullfeld vorhandene Struktur der Kurve völlig ausgeschmiert.

Mehr Informationen erhält man daher aus der in Abb. 4.14 gezeigten Auftragung dieser Magnetisierungen gegen das äußere Feld. Bei der niedrigsten gemessenen Temperatur von 2,9 K steigt diese zunächst sehr steil an,

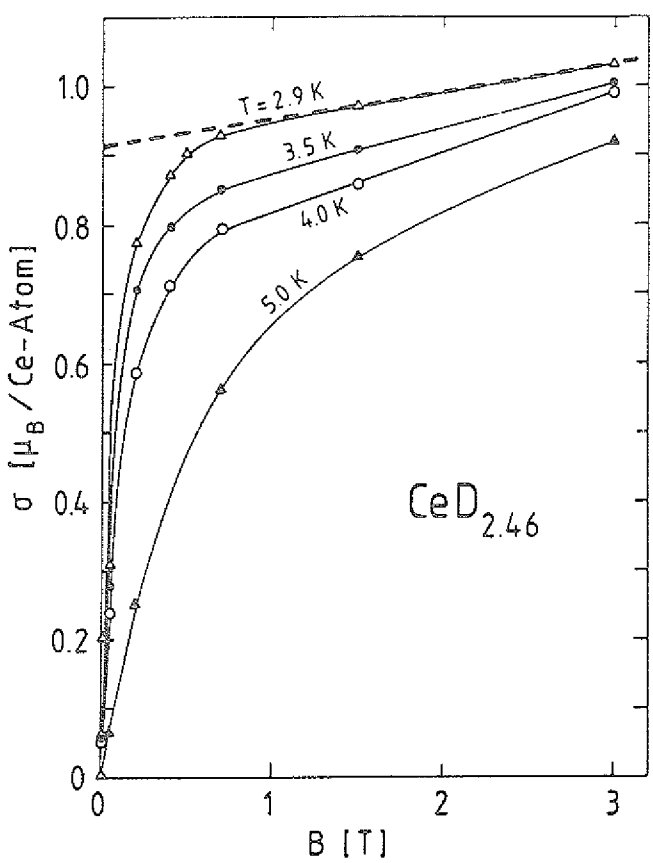


Abb. 4.14: *Magnetisierung von $CeD_{2,46}$, gemessen in verschiedenen Temperaturen unterhalb und oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur und aufgetragen gegen das äußere Feld.*

bis bei B = 1 T die Sättigung des Grundzustandes erreicht ist. Bei Erhöhung der Temperatur auf 3,5 bzw. 4,0 K ist die Form der Kurve gleich, die Magnetisierung bei einem festen Feld ist jedoch niedriger. Bei T = 5 K steigt die Magnetisierung mit wachsendem Feld langsamer an, diese Kurve ähnelt einer Brillouin-Funktion, d.h. die Probe ist hier paramagnetisch. Wir erhalten hier etwa die gleiche Curie-Temperatur von 4,5 K, die in Abb. 4.12 ersichtlich ist.

Die bei relativ kleinen Feldern von etwa 1 T erreichte Sättigung des Grundzustandes spricht für eine ferromagnetische Ordnung in $CeD_{2,46}$. Der bis zu Feldern von 35 T vorhandene Anstieg der Magnetisierung in der Sättigung (siehe auch Abschnitt 5.2) entsteht durch Beimischung des angeregten Kristallfeldniveaus zum Grundzustand und wird in Kapitel 5 genauer untersucht.

4.1.2.3 Suszeptibilität und Magnetisierung von $CeD_{2,62}$ und $CeD_{2,72}$

Besonders interessant ist jetzt noch der Übergang von dem F Bereich um $CeD_{2,46}$ zu dem AF Gebiet, das oberhalb von $CeD_{2,75}$ vorhanden ist. Es liegt nämlich nahe, zu vermuten, daß dieser Übergang mit dem Ausfrieren der Leitungselektronen um D/Ce = 2,75 [LPB72] zusammenhängt.

Die Suszeptibilitätsmessungen in 0,1 mT zeigen einen starken Unterschied zwischen der bereits aus Abb. 4.5 bekannten, paramagnetischen $CeD_{2,75}$ und den hier zu behandelnden Proben $CeD_{2,62}$ und $CeD_{2,72}$. Diese zeigen beide ein Plateau unterhalb einer bestimmten Temperatur T_0 und mit zunehmender Temperatur einen steilen Abfall der Suszeptibilität; bei höheren Temperaturen verlaufen alle Kurven gleich. Die Einsatz-Temperatur des Plateaus T_0 schwankt für verschiedene Proben aus diesem Konzentrationsbereich zwischen 2,6 und 3,2 K, auch der Wert des Plateaus unterhalb T_0 ist sehr unterschiedlich. Im Gegensatz zu der ferromagnetischen $CeD_{2,46}$ wird der Entmagnetisierungsfaktor von N = 0,455 lange nicht erreicht; da χ auf maximal 0,3 ansteigt, würde das einem Entmagnetisierungsfaktor von N = 3 entsprechen. Dieser aber ist zu groß für die hier gemessenen Proben, die eine unregelmäßige Form haben, näherungsweise aber den Entmagnetisierungsfaktor einer Kugel besitzen sollten.

Da sich aus diesen Nullfeldmessungen nicht auf eine bestimmte magnetische Ordnung schließen läßt, haben wir auch Messungen der Magnetisierung als Funktion der Temperatur in verschiedenen Feldern von maximal 5 T durchgeführt.

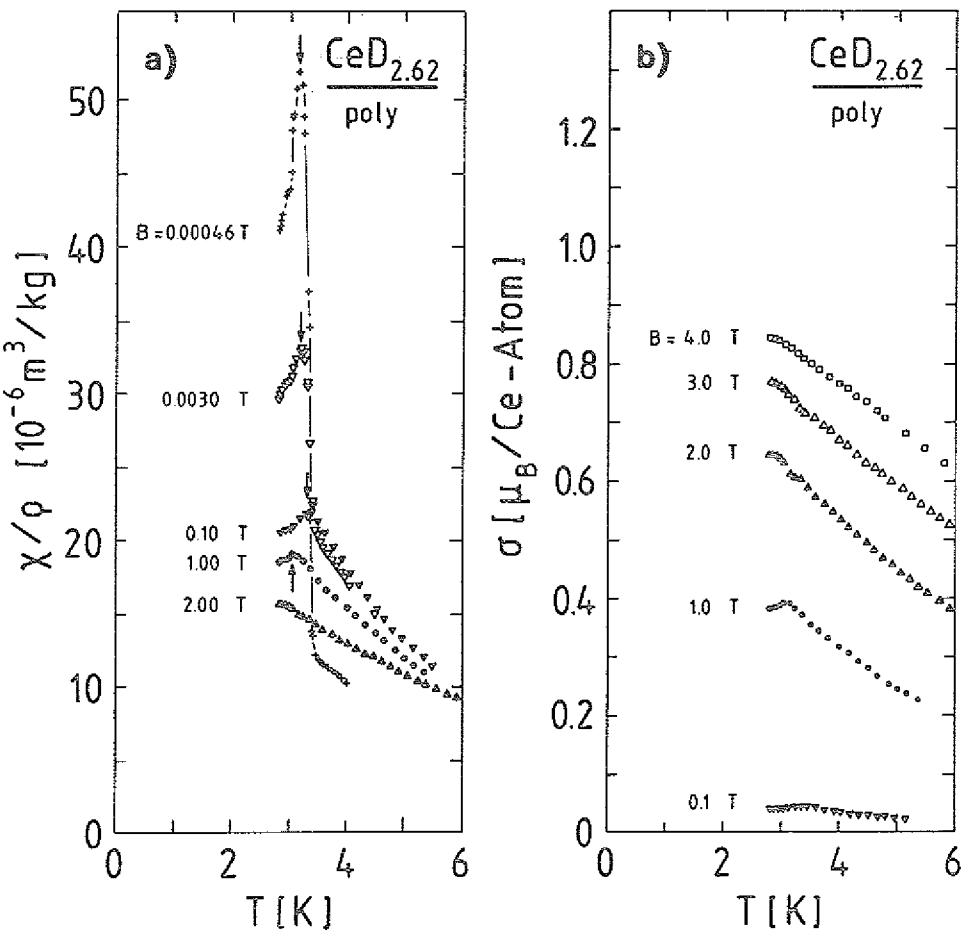


Abb. 4.15: *Magnetisierung eines mehrkörnigen Stückes $CeD_{2,62}$, aufgetragen zum einen als Suszeptibilität (a), zum anderen als Magnetisierung (b) gegen Temperatur.*

Diese in Abb. 4.15 dargestellten Kurven, zum einen aufgetragen als Suszeptibilität, zum anderen als Magnetisierung gegen Temperatur, lassen ein stark feldabhängiges Verhalten erkennen. Wie bei den Nullfeld-Suszeptibilitätsmessungen finden wir auch hier einen steilen Anstieg in kleinen Feldern, der auf eine F Ordnung hindeuten könnte. Im Gegensatz zu den Nullfeld-Messungen finden wir kein Plateau, sondern ein scharfes Maximum, das eine AF Ordnung vermuten läßt. Insbesondere bleibt diese AF Ordnung bis zu hohen Feldern erhalten. Dieses Verhalten könnte verursacht werden

durch eine Koexistenz zwischen einer AF Phase um $CeD_{2.62}$ und $CeD_{2.72}$ und der benachbarten F Phase um $CeD_{2.46}$.

Um dies zu klären, haben wir die Messungen aus Abb. 4.15 anhand von einkristallinen Körnern nochmals durchgeführt. Hiermit wird eine homogene Konzentration der Probe garantiert, was besonders in diesem schmalen Bereich sehr schwierig ist. Gleichzeitig ermöglicht dies Aussagen über Anisotropien, die gerade in diesem Bereich erwartet werden, in dem in Abschnitt 4.2.3.3 starke tetragonale Verzerrungen des kubischen Gitters nachgewiesen werden.

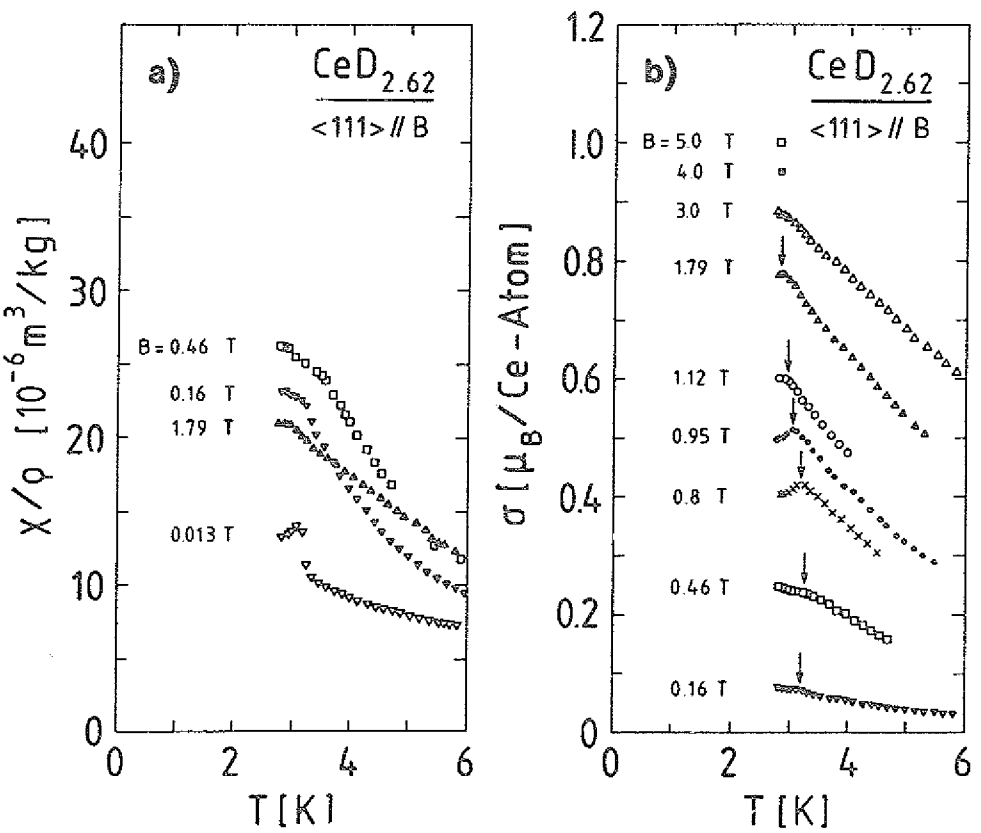


Abb. 4.16: *Magnetisierung eines Einkristalls von $CeD_{2.62}$. Analog zu Abb. 4.15 wurden die Messungen zum einen als Suszeptibilität (a), zum anderen als Magnetisierung (b) gegen die Temperatur aufgetragen. Das Verhalten von $CeD_{2.72}$ ist nahezu identisch.*

Große Unterschiede zwischen den Messungen, in denen die <111>- bzw. die <110>-Richtung parallel zum äußeren Feld lag, beobachtet man nicht, die weiteren Messungen werden daher anhand einer dieser beiden, nämlich der <111>-Richtung erklärt.

In der in Abb. 4.16 gezeigten Messung, in der die <111>-Richtung parallel zu B liegt, fällt zunächst auf, daß der steile Anstieg in kleinem Feld abwesend ist. Es ist also klar, daß der in Abb. 4.15 beobachtete Anstieg durch die oben vermutete sehr geringe Verunreinigung der polykristallinen Probe mit Ce Deuterid von niedrigerer Konzentration, nämlich aus dem F Bereich um D/Ce = 2,46 verursacht wird. Diese ferromagnetische Verunreinigung der Probe verursacht in kleinen Feldern den steilen Anstieg der Magnetisierung aus Abb. 4.15 und ist nach Vergrößerung des Feldes schneller als der restliche Teil der Probe gesättigt. Wegen seiner geringen Menge ist aber dessen Magnetisierung, bezogen auf die Gesamtprobe, sehr klein, so daß er in der Auftragung der Magnetisierung gegen das Feld nicht sichtbar ist. Bei Erhöhung des Feldes sieht man nur noch den wegen seiner größeren Menge überwiegenden Teil des $CeD_{2.62}$.

Die Schwierigkeiten, in diesem Konzentrationsbereich eine mehrkörnige und trotzdem einphasige Probe herzustellen, sind bereits anderen Autoren begegnet. Es gibt in der Literatur einige Versuche, mit polykristallinem Material ein detailliertes Phasendiagramm aufzustellen [TKJ85, BK87, KBT87], bei denen immer wieder Mischungslücken gefunden werden. Bei unserer hier beschriebenen Messung wurde gezeigt, daß durch eine mehrkörnige Probe leicht der Eindruck eines Zweiphasengebietes entstehen kann; die Messung an Einkristallen aber zeigt, daß es sich hier um eine reine Phase handelt.

Wir kommen jetzt wieder zu der einphasigen Probe, die in Abb. 4.16 gezeigt wird. Es ist ersichtlich, daß bei kleinen Feldern das Maximum in der Suszeptibilität bei 3,2 K erhalten bleibt, das auf eine AF Ordnung von $CeD_{2.62}$ hinweist. Bei Erhöhung des Feldes findet man unterhalb von T_N ein flaches Verhalten, das den Übergang von der AF Ordnung in die Spin-flop-Phase kennzeichnet. Bei weiterer Erhöhung des Feldes erscheint wieder ein Maximum, das mit dem Eindrehen der Spins im Feld verknüpft sein könnte. Bei Erhöhung des Feldes über 1,2 T verschwindet das Maximum aus dem Temperaturbereich der Apparatur. Bei der minimalen Temperatur von 2,8 K kreuzt man bei etwa 1,2 T die kritische Feldkurve und tritt in die paramagnetische Phase ein.

Die Anwesenheit der Spin-flop-Phase bei 2,8 K wird durch die Feldabhängigkeit der Magnetisierung in Abb. 4.17 verdeutlicht. Hier erkennt man

den linearen Verlauf bis hinauf zu B_{krit} = 1,2 T und den Übergang in die paramagnetische Phase.

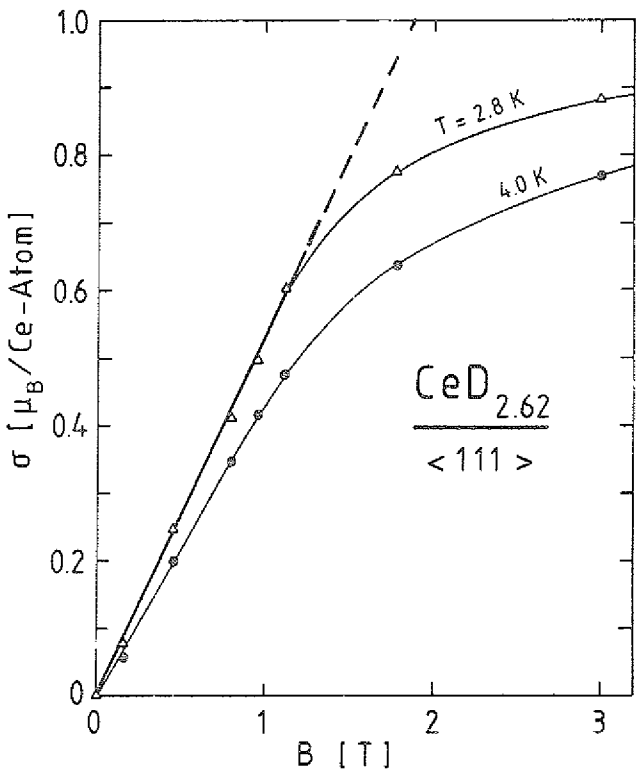


Abb. 4.17: *Magnetisierung von $CeD_{2.62}$ bei 2,8 und 4,0 K, aufgetragen als Funktion des äußeren Feldes im Bereich zwischen 0 und 3 T.*

4.1.3 Magnetisches Phasendiagramm von Ce Deuterid

Unter Berücksichtigung aller hier gemessenen Übergangstemperaturen erhält man das in Abb. 4.18 gezeigte magnetische Phasendiagramm. Die niedrigste Konzentration des Ce Deuterids ist D/Ce = 1,95, wie Messungen der Suszeptibilität niedrigerer Konzentrationen belegen.

Man beobachtet sowohl bei niedrigsten, als auch bei höchsten Konzentrationen eine AF Phase. Im mittleren Bereich um D/Ce = 2,46 ordnet Ce Deuterid F. In dem schmalen Konzentrationsbereich zwischen D/Ce = 2,6 und 2,7 gibt es eine weitere AF Phase, die gerade in dem Bereich erscheint, in dem man auch eine starke tetragonale Verzerrung des kubischen Gitters beobachtet (siehe Abschnitt 4.2.3.3).

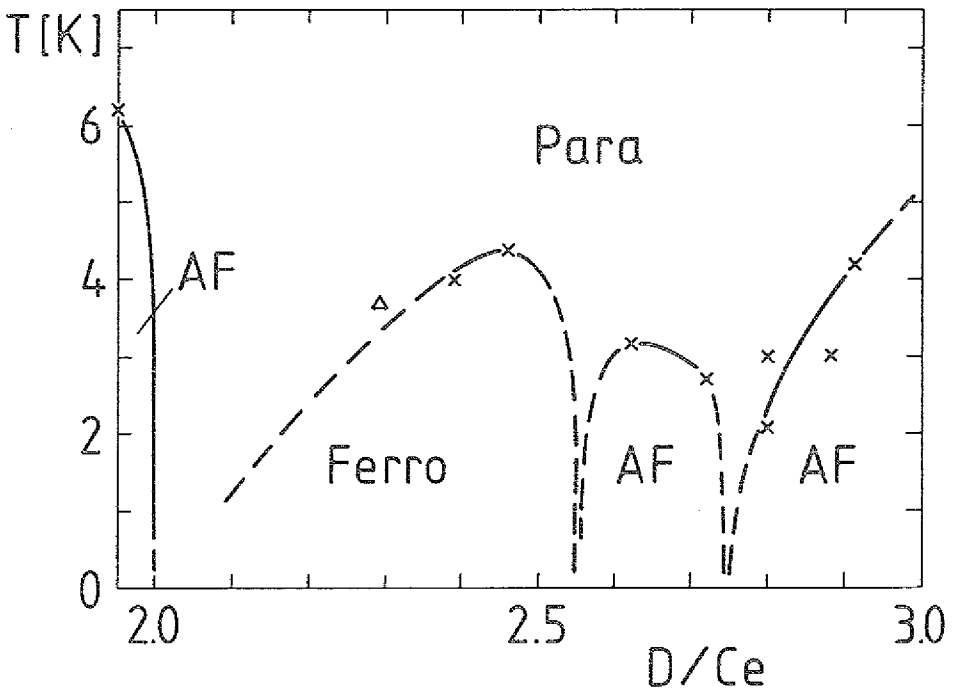


Abb. 4.18: *Magnetisches Phasendiagramm von Ce Deuterid.*

Die bei der niedrigsten Konzentration vorhandene AF Struktur wird bereits durch eine nur 5 %ige Besetzung der O-Plätze vollkommen zerstört. Im System CeD_{2+x} hat die Besetzung der O-Plätze also noch drastischere Folgen, als in den Dideuteriden der schweren SE. Bei diesen wird die bei D/SE = 1,95 vorhandene, mit dem Gitter kommensurable AF Struktur bei Erhöhung der Konzentration auf D/SE = 2,00 ersetzt durch eine inkommensurable [A82, ASS82]. Dieser Übergang wird der Besetzung der O-Plätze zugeschrieben, die schon ab D/SE = 1,95 stattfindet, obwohl noch nicht alle T-Plätze besetzt sind.

Durch die Besetzung der O-Plätze wird die Bandstruktur geändert, so daß zusätzlich zu der vorhandenen AF Wechselwirkung eine ferromagnetische erzeugt wird. Diese konkurrierende Wechselwirkung verursacht in den schweren SE Hydriden den Übergang von kommensurablen zu inkommensurablen AF Strukturen. In Ce Deuterid ist diese ferromagnetische Wechselwirkung so stark ausgeprägt, daß sie schließlich zu einer F Ordnung führt. Der paramagnetische Bereich um $CeD_{2,00}$, der die AF von der F Phase trennt, könnte durch eine Kompensation der beiden Wechselwirkungen erzeugt werden.

Da die ferromagnetische Wechselwirkung mit der Bandstruktur zusammenhängt, wird diese im Bereich des Metall-Halbleiter-Überganges bei D/Ce ≈ 2,75 ausgefroren, so daß nur die ursprüngliche, AF Wechselwirkung erhalten bleibt.

Die besonders starke Wirkung auf die Bandstruktur durch die Besetzung der O-Plätze auf die magnetischen Eigenschaften des Ce Hydrid wird verständlich, wenn man bedenkt, daß das 4f-Niveau des Ce wesentlich näher an der Fermi-Kante liegt, als in den schweren SE.

Auch bei der AF Phase bei höchsten Konzentrationen beobachtet man den gleichen Effekt, wie bei niedrigster Konzentration; durch Einführung von Defekten auf den O-Plätzen wird diese AF Phase zerstört. Dabei gelten oberhalb von D/Ce = 1,95 die wenigen bereits besetzten O-Plätze als Defekte, unterhalb von D/Ce = 3,0 wirken die wenigen noch *nicht* besetzten O-Plätze als Defekte. Eine Zunahme der Defekte hat also in beiden Fällen eine Zerstörung der AF Ordnung zur Folge. Diese Zerstörung ist bei hohen Konzentrationen gerade bei D/Ce = 2,75 vollkommen, d.h. bei der Konzentration, bei der man den Metall-Halbleiter-Übergang beobachtet [LPB72].

Es ist nicht klar, ob das analoge Verhalten dieser beiden Phasen nur mit dem Erscheinen bzw. Auslöschen der ferromagnetischen Wechselwirkung über die Bandstruktur zusammenhängt, oder ob die Defektstruktur selbst eine wesentliche Rolle zum Verschwinden der AF Ordnung spielt.

Nahezu gemeinsam sind in diesen beiden AF Phasen auch die AF Strukturen. Im hochkonzentrierten Bereich gibt es eine sehr einfache AF Struktur, hier sind die (111)-Ebenen ferromagnetisch und koppeln AF mit der jeweils benachbarten (111)-Ebene. Komplizierter ist die AF Struktur in $CeD_{1,95}$, da man hier zusätzlich zu der in $CeD_{2,91}$ vorhandenen AF Struktur noch eine Modulation entlang der $\langle 1\bar{1}0 \rangle$-Richtung hat. Da diese AF Strukturen nur in den nahezu defektfreien Konzentrationen vorhanden sind und sich diese beiden nur dadurch unterscheiden, daß $CeD_{2,91}$ ein Halbleiter ist und $CeD_{1,95}$ ein Metall, schreibt man die in $CeD_{1,95}$ beobachtete zusätzliche Modulation der AF Struktur den in dieser Konzentration vorhandenen Leitungselektronen zu.

4.1.4 Pr Deuterid

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, konnten wir 1984 erstmals zeigen, daß auch Pr Dideuterid AF ordnet [AHB84]. Die damals gemessene Probe zeigte die Neél-Temperatur T_N = 2,2 K. Erst später stellte sich heraus, daß diese Probe nicht die niedrigste mögliche Konzentration D/Pr = 1,95, sondern D/Pr = 1,98 besaß. Aufgrund unserer Kenntnisse der Konzentrationsabhängigkeiten der magnetischen Eigenschaften der bereits untersuchten SE Hydride vermuteten wir daraufhin eine höhere Ordnungstemperatur in $PrD_{1,95}$. Tatsächlich ordnet $PrD_{1,95}$ bereits bei T_N = 3,3 K (siehe Abb. 4.19), es zeigt eine Sättigungsmagnetisierung des Grundzustandes von $\sigma_{sät}$ = 1,54 μ_B/Pr-Atom. Damit nimmt auch hier, analog zum Ce Deuterid, die Neél-Temperatur mit wachsender Konzentration, d.h. mit wachsender O-Platz-Besetzung ab.

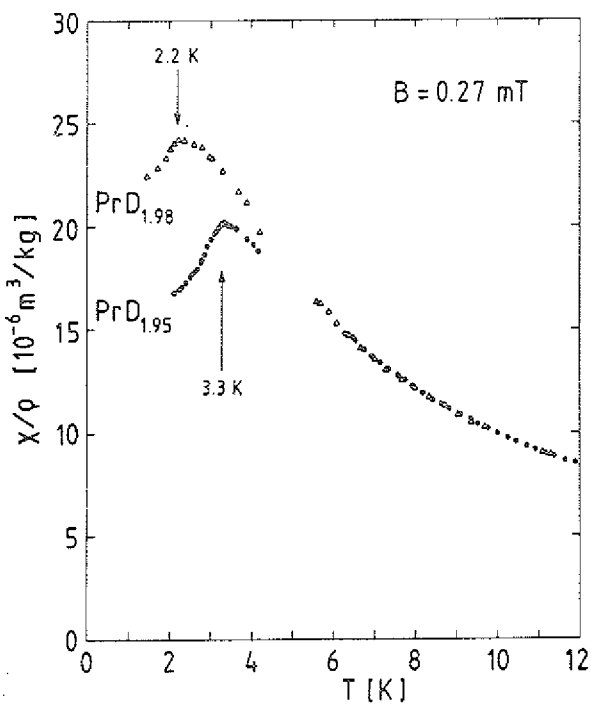


Abb. 4.19: *Suszeptibilität von $PrD_{1,95}$ (●) und $PrD_{1,98}$ (△) als Funktion der Temperatur, gemessen in B = 0,27 mT.*

Auch in Pr Deuterid läßt sich das kfz Gitter bis zu sehr hohen Konzentrationen von nahezu D/Pr ≈ 3 mit D auffüllen, wie Abb. 1.2 zeigt. Hier aber führt eine weitere Besetzung der O-Plätze nicht, wie in Ce Deuterid, zu einer erneuten magnetischen Ordnung, $PrD_{2,25}$ ist bis hinab zu 2 K ein schwacher, Van Vleck-induzierter Paramagnet [AHC87, WM68]. Dies zeigt die

reziproke Suszeptibilität der beiden Proben $PrD_{1,95}$ und $PrD_{2,25}$ in Abb. 4.20. Die bei hoher Temperatur vorhandene Steigung des $PrD_{1,95}$ und damit das effektive magnetische Moment des Pr^{3+}-Ions bleibt bis zur Ordnungstemperatur erhalten. Die Abweichung von einer Geraden im gesamten Temperaturbereich wird durch Kristallfeldeffekte verursacht. Diese werden hier nicht behandelt, sind aber in [ACN86, ACN87] einzusehen. Die reziproke Suszeptibilität von $PrD_{2,25}$ jedoch verläuft unterschiedlich, diese Kurve flacht unterhalb von 100 K ab, bis sie unterhalb von 30 K gar keine Steigung mehr aufweist. Das damit verknüpfte Ausfrieren des magnetischen Momentes in $PrD_{2,25}$ wurde erklärt durch einen Singlett-Grundzustand [ACN87].

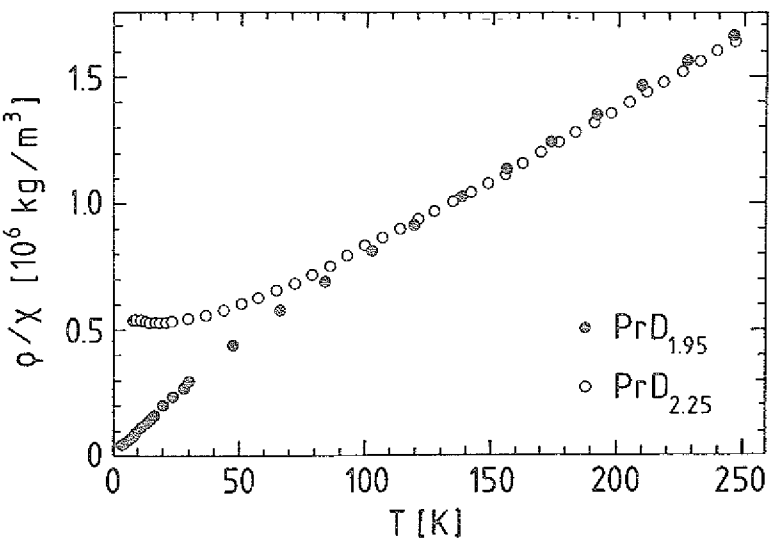


Abb. 4.20: *Die reziproke Suszeptibilität von $PrD_{1,95}$ (●) und $PrD_{2,25}$ (○), gemessen in B = 1 T, zeigt den Übergang von magnetischem Grundzustand in $PrD_{1,95}$ zu dem Van Vleck-induzierten Paramagneten $PrD_{2,25}$*

Mit dem Nachweis der AF Ordnung von $PrD_{1,95}$ konnte die Systematik aller SE Dideuteride vervollständigt werden: alle $SED_{1,95}$ ordnen AF, nur $NdD_{1,95}$ bildet eine Ausnahme, da dieses ferromagnetisch ordnet. In dieser Systematik fehlte nach der Bestimmung der AF Struktur des $CeD_{1,95}$ noch diejenige von $PrD_{1,95}$.

Da Pr Deuterid zu Beginn dieser Arbeit nicht einkristallin hergestellt werden konnte, wurde zur Untersuchung mittels Neutronen-Diffraktometrie eine polykristalline $PrD_{1,95}$-Probe in einer He-Handschuh-Box zu Pulver

zermörsert und in einen zylindrischen Al-Probenhalter gefüllt. Die Messung geschah, wie die des Ce Deuterid, am HFIR des ORNL. Auch hier wurde die Wellenlänge 2,344 Å benutzt.

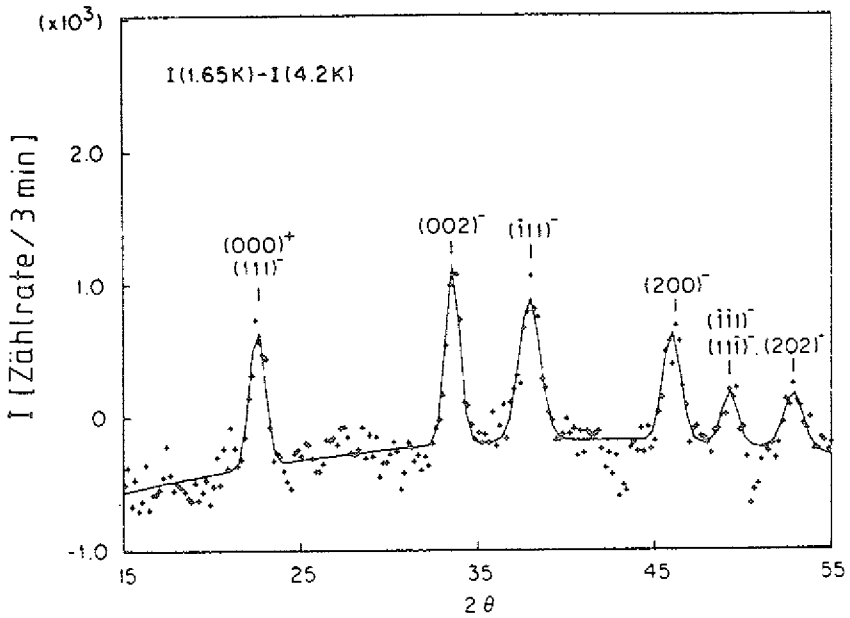


Abb. 4.21: *Neutronen-Spektrum von $PrD_{1,95}$ bzw. $PrD_{1,98}$ [AC85]. Dargestellt ist die Differenz der Spektren oberhalb bzw. unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur.*

Um die AF Struktur zu bestimmen, wurde ein Spektrum oberhalb und eines unterhalb der Neél-Temperatur aufgenommen. Das Differenz-Spektrum, das nur magnetische Linien enthält und in Abb. 4.21 dargestellt ist [AC85], läßt sich vollständig beschreiben durch eine sinusoidale Modulation mit dem Wellenvektor $\underline{\tau}$ = (3/8)·(112). Man erhält also Satelliten um die (hkl)-Reflexe des kfz Gitters bei $(hkl)^{\pm} = (hkl) \pm \underline{\tau}$ mit $\underline{\tau}$ = (3/8)·(112) = ½·(111) − (1/8)·(11$\bar{2}$). Dessen erster Teil repräsentiert die AF Kopplung zwischen den Pr^{3+}-Momenten benachbarter (111)-Ebenen. Der zweite Teil repräsentiert eine sinusoidale Modulation dieser AF Struktur entlang der (11$\bar{2}$)-Richtung.

Damit ist die Struktur kommensurabel mit dem kfz Gitter, wie auch in den Dihydriden der schwereren SE. Verglichen mit den AF Strukturen in $SmD_{1,95}$ und $GdD_{1,95}$, wo man keine zusätzliche Modulation beobachtet, ist

die Struktur von $PrD_{1,95}$ sehr viel komplizierter, ähnelt aber stark derjenigen von $CeD_{1,95}$.

In Abb. 4.22 sind jeweils die magnetischen Reflexe $(000)^+$ und $(111)^-$ der Dihydride der leichten SE gezeigt. Hier erkennt man deutlich eine Systematik: in $SmD_{1,95}$ und $GdD_{1,95}$ sind wegen des einfachen $\underline{\tau}$ = ½·(111) beide magnetischen Reflexe $(000)^+$ und $(111)^-$ entartet und liegen bei ½·(111). $NdD_{1,95}$ bildet die erwähnte ferromagnetisch ordnende Ausnahme. Sowohl in $CeD_{1,95}$ als auch in $PrD_{1,95}$ gibt es durch die Anwesenheit von jeweils drei $(1\bar{1}0)$ bzw. $(11\bar{2})$ Richtungen senkrecht zur <111> eine Aufspaltung in drei Domänen und daher drei AF Reflexe $(000)^+$ und $(111)^-$ auf den Ecken des Hexadrons in Abb. 4.22.

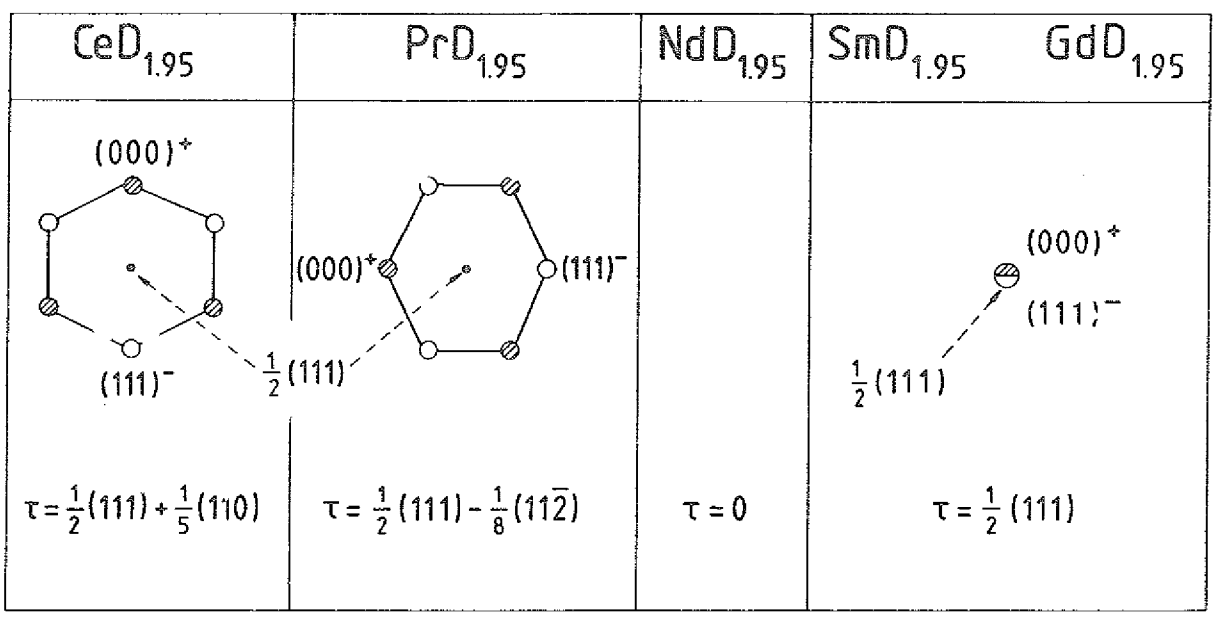


Abb. 4.22: *Vergleich der AF Strukturen der leichten SE Dihydride. Die <111>-Richtung liegt senkrecht zur Zeichenebene. Dargestellt sind die verschiedenen magnetischen Reflexe um ½·(111) und der zugehörige Wellenvektor* $\underline{\tau}$.

Zusammenfassend wurden in Tabelle 4.1 die magnetischen Ordnungstemperaturen und deren Wellenvektoren der SE Dihydride dargestellt. Dabei wurde das Hydrid des instabilen, und daher nicht untersuchten Pm ausgelassen, auch die orthorhombischen Hydride von Eu und Yb sind wegen ihrer nicht kubischen Struktur hier nicht aufgeführt. Anhand der kfz Dihydride

erkennt man die oben erwähnte Systematik. Je leichter das SE Ion ist, desto komplizierter ist die AF Struktur des Dihydrids. Das liegt wahrscheinlich an der immer größer werdenden räumlichen Ausdehnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des 4f-Elektrons, die eine besonders starke Hybridisierung mit den Leitungselektronen in den sehr leichten SE Hydriden verursacht.

$4f^n$	SE	Magnetische Ordnung	T_N	$\tau_{komm.}$
1	Ce	AF	6.2	$\frac{(111)}{2} + \frac{(1\bar{1}0)}{5}$
2	Pr	AF	3.3	$\frac{(111)}{2} - \frac{(11\bar{2})}{8}$
3	Nd	F	6.2	0
5	Sm	AF	9.6	$\frac{(111)}{2}$
7	Gd	AF	20.0	
8	Tb	AF	18.5	$\frac{(113)}{4}$
9	Dy	AF	3.3	
10	Ho	AF	6.0	
11	Er	AF	2.2	inkomm. bis hinab zu 1.7 K
12	Tm	?	?	?

Tab. 4.1: *Vergleich der magnetischen Ordnung, der Ordnungstemperaturen in Kelvin und der magnetischen Strukturen der SE Dihydride* $SED_{1,95}$.

4.2 Strukturelle Phasenübergänge in Ce Deuterid

4.2.1 Hinweise aus der Literatur

In seiner grundlegenden Arbeit über die elektronischen Eigenschaften des Ce Hydrid veröffentlichten Libowitz et al. 1972 eine Röntgen-Untersuchung von $CeD_{2.75}$, die eine bei 250 K einsetzende Gitterverzerrung zeigt. Er schrieb diese Verzerrung einem Übergang von der kfz Phase in eine tetragonale zu [LPB72]. Spätere Neutronen-Streuexperimente [CF72, TCF74, FFKP82, SFHOSJ84] zeigten im Konzentrationsbereich zwischen D/Ce = 2,15 und 2,43 Überstrukturen, die bei bzw. unterhalb von Raumtemperatur beobachtet wurden. In der Identifizierung dieser Überstrukturen aber gibt es keine Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Autoren. Eine Röntgenarbeit von Knappe und Müller [KM82] findet anhand der Gitterparameter bei Raumtemperatur einen schmalen tetragonalen Bereich zwischen D/Ce = 2,3 und 2,37, der nur nach sehr langsamer Beladung des Ce zum Ce Hydrid entsteht. Kaldis et al. [KBT87] bestätigen die bereits in den oben zitierten Neutronen-Streuexperimenten nachgewiesene tetragonale Verzerrung im mittleren Konzentrationsbereich, außerdem finden sie Mischungslücken um $CeH_{2,6}$ und $CeH_{2,7}$ bis $CeH_{3,0}$.

In der nicht verzerrten, bei hohen Temperaturen vorhandenen Phase finden alle bekannten Autoren elastischer Neutronen Streuexperimente eine leichte Verschiebung der Deuterium-Atome auf Oktaederplätzen (D_{okt}) in Richtung <111>, die auch im La Deuterid gefunden wird [DYFHS80]. Aus inelastischer Neutronen-Streuung gibt es Hinweise auf anomal weiche Phononen und damit auf die oben erwähnte Verschiebung der D_{okt} im kfz Gitter [VHW80]. Raman-Spektroskopie und Infrarot-Absorptions-Experimente zeigen eine große Zahl von optischen Schwingungen am Γ-Punkt und damit eine Verschiebung der D_{okt} im kfz Gitter bei Raumtemperatur [FT81].

Eine erste systematische Arbeit zur Klärung der strukturellen Übergänge wurde 1984 von Bashkin et al. veröffentlicht [BKP84]. Diese Autoren zei-

gen ein Phasendiagramm von Ce Hydrid, das im Konzentrationsbereich zwischen D/Ce = 2,05 und 2,8 und im Temperaturbereich zwischen 200 und 400 K mit Hilfe von DTA-Messungen erstellt wurde.

Um die hier gezeigten Phasen mittels Röntgen- und Neutronenstreuung zu identifizieren, werden wegen der Schwierigkeiten aller bisherigen Autoren, die Peaks ihrer Pulverspektren zu indizieren, alle unsere Messungen an Einkristallen durchgeführt. Um eventuell auftretende Isotopieeffekte bei der Ordnung auf den Oktaederplätzen ausschließen zu können, werden zunächst DTA-Messungen am System Ce Deuterid durchgeführt und verglichen mit den Ce Hydrid-Untersuchungen von Bashkin [BKP84]. Um die strukturellen Übergänge in Bezug zu dem magnetischen Phasendiagramm mit seinen starken Konzentrationsabhängigkeiten in Abb. 4.18 zu setzen, werden die nachfolgenden DTA, Röntgen- und Neutronen-Streuuntersuchungen an den gleichen Einkristallen durchgeführt, die bisher benutzt wurden.

4.2.2 Differential-thermische Analyse (DTA)

Die Messungen werden mit der Apparatur "Dupont 1090" der Firma Dupont durchgeführt. Diese erlaubt ein Kühlen der Probe mit flüssigem Stickstoff, und damit eine minimale Temperatur von 130 K. Die maximal mögliche Temperatur wird durch den Verlust des Deuteriums aus der Probe bestimmt und liegt damit weit oberhalb der erwarteten strukturellen Übergänge. Die Messungen wurden bis zu etwa 415 K durchgeführt.

Um die Probe während der Messung vor einem Kontakt mit Luft zu schützen, wird sie in einen kleinen Al-Tiegel gelegt, der innerhalb der Ar-Handschuhbox kaltverschweißt wird. Die Form der Probe wird so gewählt, daß sie den Al-Tiegel nahezu vollständig ausfüllt und Ober- und Unterseite relativ flach sind, so daß ein guter Wärmekontakt gewährleistet ist. Dazu muß ein mehrkörniges Stück benutzt werden, dessen maximales Gewicht bei etwa 100 mg liegt.

Für die Messung wird die Probe zunächst auf die minimale Temperatur von 130 K abgekühlt und dann mit einer Heizrate von 2 °C/min aufgeheizt.

Um die Probe zu kühlen, wird auf den Probenraum ein mit flüssigem Stickstoff gefüllter Behälter gestellt, der während der Messung ständig

nachgefüllt werden muß. Dadurch entstehen unterhalb von 0 °C relativ große Störungen des Signals, wie am Beispiel von $CeD_{1.95}$ und $CeD_{2.00}$, in denen kein struktureller Übergang stattfindet, ersichtlich ist (siehe Abb. 4.23). Da die Messung an Luft geschieht, kondensiert auf dem Al-Tiegel Wasser, das beim Aufheizen auf über 0 °C wieder verdampft und einen Abfall des Signals oder sogar einen Peak verursacht. Dieser ist bis zu 15 K breit und hat sein Maximum bei 5-8 °C. Damit läßt er sich gut von den sehr viel schmaleren Peaks der Proben selbst unterscheiden.

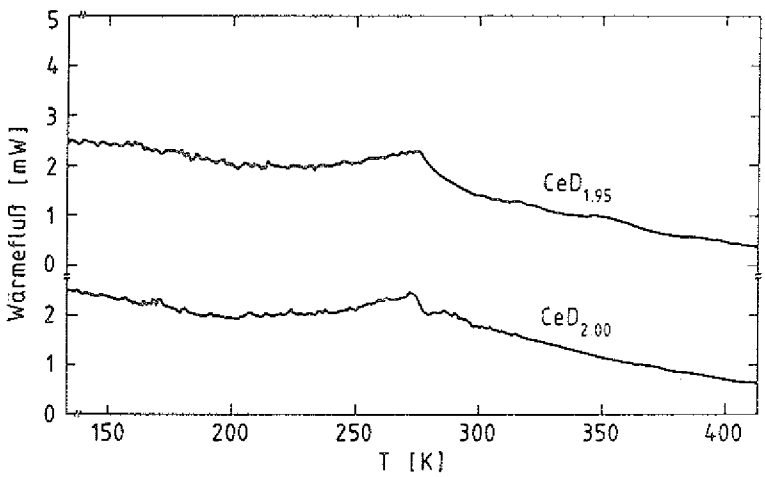


Abb. 4.23: *Typisches Beispiel einer DTA-Messung, bei der der Wärmefluß gegen die Temperatur aufgetragen ist. Die Ordinate wird für jede Probe unterbrochen. $CeD_{1.95}$ und $CeD_{2.00}$ zeigen keinen Phasenübergang; die größeren Schwankungen unterhalb von 0 °C werden durch das ständige Auffüllen mit flüssigem Stickstoff verursacht (siehe Text).*

Ein Beispiel eines strukturellen Überganges der Probe selbst ist in Abb. 4.24 für $CeD_{2.39}$ und $CeD_{2.46}$ gezeigt. Man erkennt in $CeD_{2.46}$ bei 404 K einen scharfen Peak mit einer Halbwertsbreite von 2,2 K. Die Energie, die während des Aufheizens über diesen strukturellen Übergang verbraucht wird, ist sehr gering, sie beträgt etwa 100 J/mol. Dieser geringe Energieverbrauch spricht für eine sehr kleine Verzerrung des Ce-Gitters oder eine Umordnung von D-Atomen auf Oktaederplätzen und wird in Abschnitt 4.2.3 mit Hilfe von Röntgen-Diffraktometrie genauer untersucht werden. Eine ähnliche Anomalie zeigt sich in $CeD_{2.39}$ bei etwa 389 K.

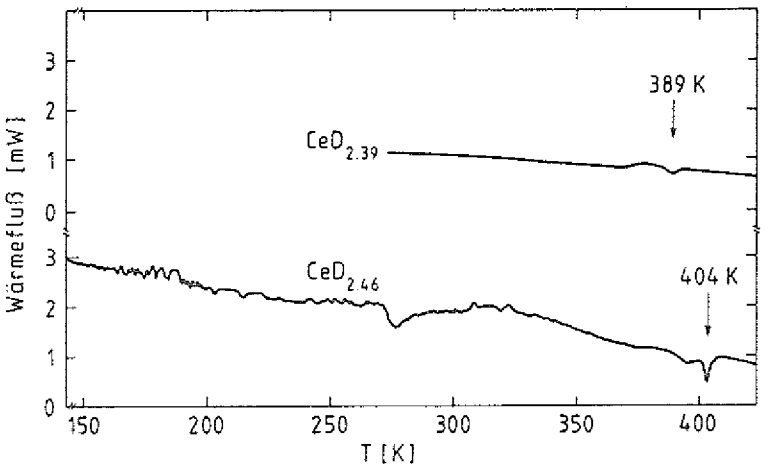


Abb. 4.24: *DTA-Messung von $CeD_{2,39}$ und $CeD_{2,46}$. Beide Proben zeigen einen Übergang bei 389 bzw. 404 K.*

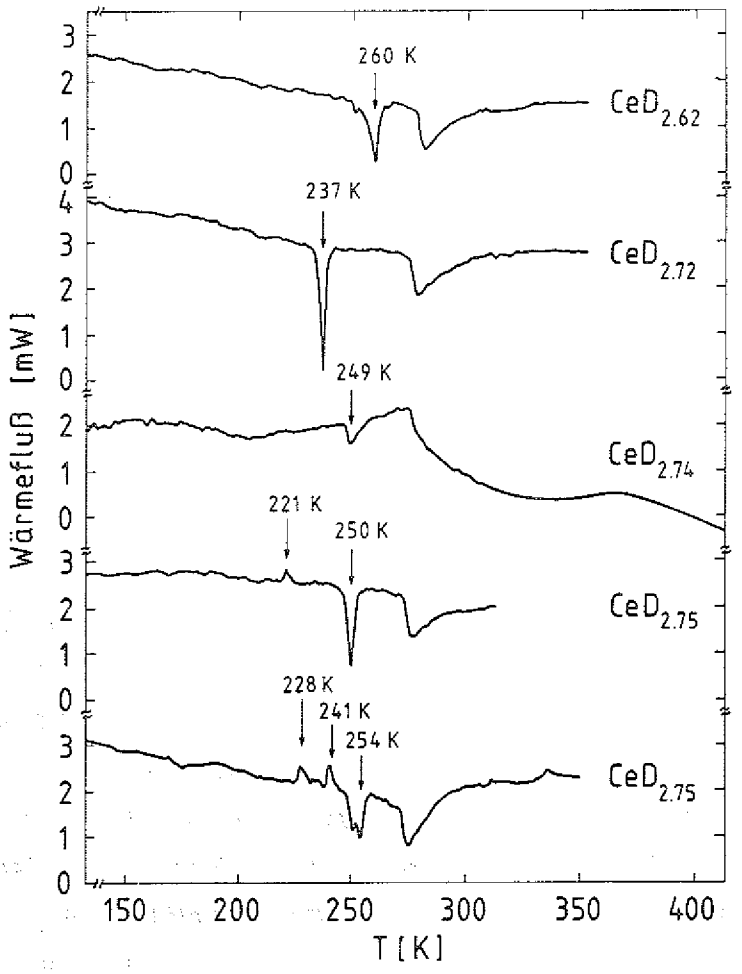


Abb. 4.25: *DTA im Konzentrationsbereich zwischen D/Ce = 2,62 und 2,75. Alle Proben weisen Übergänge zwischen 220 und 260 K auf. Für $CeD_{2,75}$ wurden zwei Durchgänge gemessen.*

In dem sich anschließenden, in Abb. 4.25 gezeigten Konzentrationsbereich zwischen D/Ce = 2,62 und 2,75 beobachtet man verschiedene Übergänge, die alle zwischen 220 und 260 K liegen und zum Teil sehr scharf sind. Einige Proben, wie z.B. die untere der in Abb. 4.25 gezeigten, weisen mehrere Übergänge auf; diese sind vor allem bei Proben zu finden, bei denen wegen ihrer geringen Größe besonders viele Körner zur DTA-Messung benutzt werden mußten. Daher werden diese Mehrfach-Übergänge Inhomogenitäten in der D-Konzentration in diesem Bereich zugeordnet, auf die schon in Abschnitt 2.3 hingewiesen wurde.

Die Breite der Übergänge in diesem Konzentrationsbereich ist vergleichbar mit denen in $CeD_{2.39}$ und $CeD_{2.46}$, der Energieverbrauch der Übergänge zwischen D/Ce = 2,62 und 2,75 aber ist größer und liegt bei etwa 400 J/mol.

Es schließt sich ein weiterer Konzentrationsbereich an, der oberhalb von D/Ce = 2,75 liegt, und der in Abb. 4.26 dargestellt ist. Hier liegen die Übergänge wieder oberhalb von Raumtemperatur.

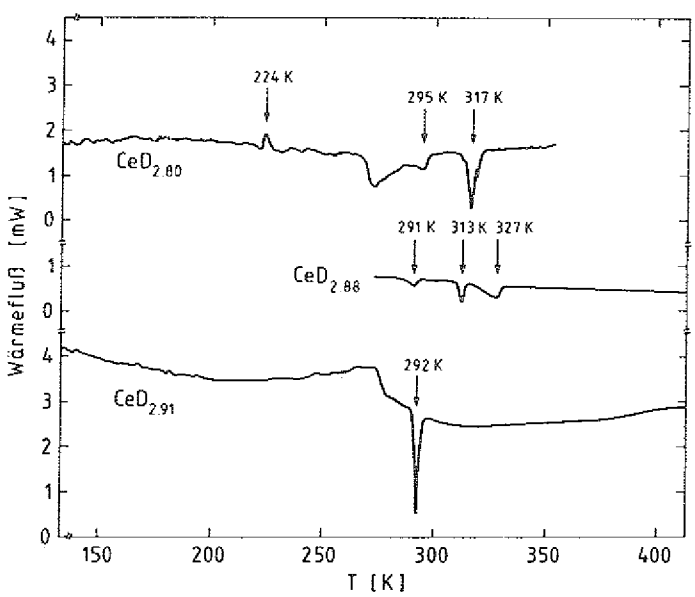


Abb. 4.26: *DTA im hochkonzentrierten Ce Deuterid. Die hier beobachteten Übergänge werden dem Metall-Halbleiter-Übergang zugeordnet (siehe Abschnitt 4.2.3.4).*

Trägt man alle diese Übergangstemperaturen aus den DTA-Messungen gegen die Konzentration auf, dann ergibt sich im wesentlichen das gleiche Phasendiagramm, das auch von Bashkin et al. veröffentlicht wurde [BKP84],

in unserer Arbeit aber werden weitaus weniger Mehrfachübergänge gefunden, als bei Bashkin's Experiment an polykristallinem Material. Dies kann mit der Probenpräparation zusammenhängen. Wie oben erwähnt, führt wegen geringer Inhomogenitäten die Verwendung besonders vieler Körner einer Konzentration für eine Messung leicht zu der Beobachtung mehrerer, relativ breiter Übergänge; scharfe, einfache Übergänge erhält man durch Verwendung möglichst großer und damit weniger Körner. Es ist also zweckmäßig, durch Herstellung von Einkristallen Inhomogenitäten der Proben auszuschließen.

Im System Ce Deuterid liegen die Übergänge im mittleren Konzentrationsbereich um D/Ce = 2,46 bei höheren Temperaturen, als im System Ce Hydrid. Dies kann ein Isotopieeffekt sein, der die Vermutung bestärkt, daß es sich hier um Übergänge von ungeordneter zu geordneter O-Platz-Besetzung handelt. Diese Vermutung wird unterstützt durch die geringe Energie, die bei den Übergängen in diesem Konzentrationsbereich benötigt wird.

Um die durch DTA-Untersuchungen gefundenen Phasenübergänge zu identifizieren, werden zunächst Röntgen-Experimente durchgeführt, die eine Verzerrung des Gitters der Ce-Ionen nachweisen werden. Eine eventuelle Ordnung der Deuterium-Atome wird mit Hilfe von Neutronen-Diffraktometrie untersucht.

4.2.3 Röntgen-Diffraktometrie

Um verschiedene mögliche Gitterverzerrungen der kubischen Struktur nachweisen zu können, ist es notwendig, verschiedene Reflexe zu vermessen. Eine tetragonale Verzerrung äußert sich durch Aufspaltung des (200)- und (220)-Reflexes, während eine orthorhombische den (111)-Reflex aufspalten würde.

Daher werden die Proben so auf ein Cu-Plättchen aufgeklebt, daß die <111>-Richtung senkrecht zu diesem Plättchen steht und die Drehachse des Probenhalters mit der <110>-Richtung der Probe übereinstimmt. Damit hat man die Möglichkeit, alle niedrig indizierten Reflexe, wie (111), (200) und (220) durch Drehung des Probenhalters um dessen Drehachse beobachten zu können.

Die Messungen werden in einem He-Kryostaten durchgeführt, dessen Probenraum mit flüssigem He geflutet werden kann, so daß man den gesamten Temperaturbereich zwischen 4,2 K und Raumtemperatur zur Verfügung hat. Der Transport der Probe von der Ar-Box und der Einbau in den Kryostaten geschehen in einer mit Ar gefüllten Schleuse, so daß sich die Probe vor und während der Messung in einer Edelgas-Atmosphäre befindet.

4.2.3.1 $CeD_{1,95}$

Obwohl die DTA-Messungen an $CeD_{1,95}$ keinen Übergang zeigen, wird wegen der in den Abschnitten 5.1, 5.2, 5.4 und 5.5 erwähnten Vermutung einer Gitterverzerrung, die eventuell erst bei tiefen Temperaturen unterhalb des Meßbereichs der DTA, d.h. unterhalb von 130 K einsetzen könnte, zunächst diese Probe untersucht. Beide gemessenen Reflexe, nämlich (440) und (444) bleiben im gesamten Temperaturbereich zwischen 300 und 4,2 K unaufgespalten. Dies wird in Abb. 4.27 für (440) bei 4,2 und 12 K gezeigt. Damit gibt es hier keine makroskopisch sichtbare Verzerrung der kubischen Struktur.

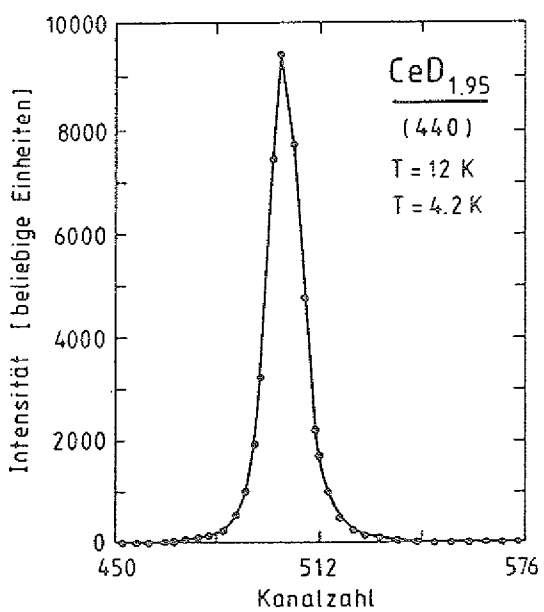


Abb. 4.27: *(440)-Reflex von $CeD_{1,95}$, gemessen mit Röntgen-Diffraktometrie bei T = 12 und 4,2 K. Der Reflex bleibt scharf und spaltet nicht auf, d.h. die Probe bleibt bis zur tiefsten Temperatur kubisch.*

4.2.3.2 $CeD_{2,46}$

Beide Proben $CeD_{2,39}$ und $CeD_{2,46}$ zeigen in den DTA-Messungen Übergänge bei 389 bzw. 404 K, also weit oberhalb von Raumtemperatur. Es ist daher nicht erstaunlich, daß die Röntgen-Diffraktometrie bereits bei Raumtemperatur eine Verzerrung des kfz Gitters nachweist. Wie Abb. 4.28(a) zeigt, ist der (440)-Reflex aufgespalten; da der (444)-Reflex keine Aufspaltung zeigt, muß es sich hier um eine tetragonale Verzerrung handeln. Die Größe der Verzerrung beträgt $\Delta a/a \approx 1{,}5 \cdot 10^{-3}$.

Kühlt man diese Probe ab, dann findet bei etwa 70 K eine weitere Phasenumwandlung statt; die bei Raumtemperatur beobachtete Verzerrung verschwindet, das Gitter wird kubisch (siehe Abb. 4.28(b)).

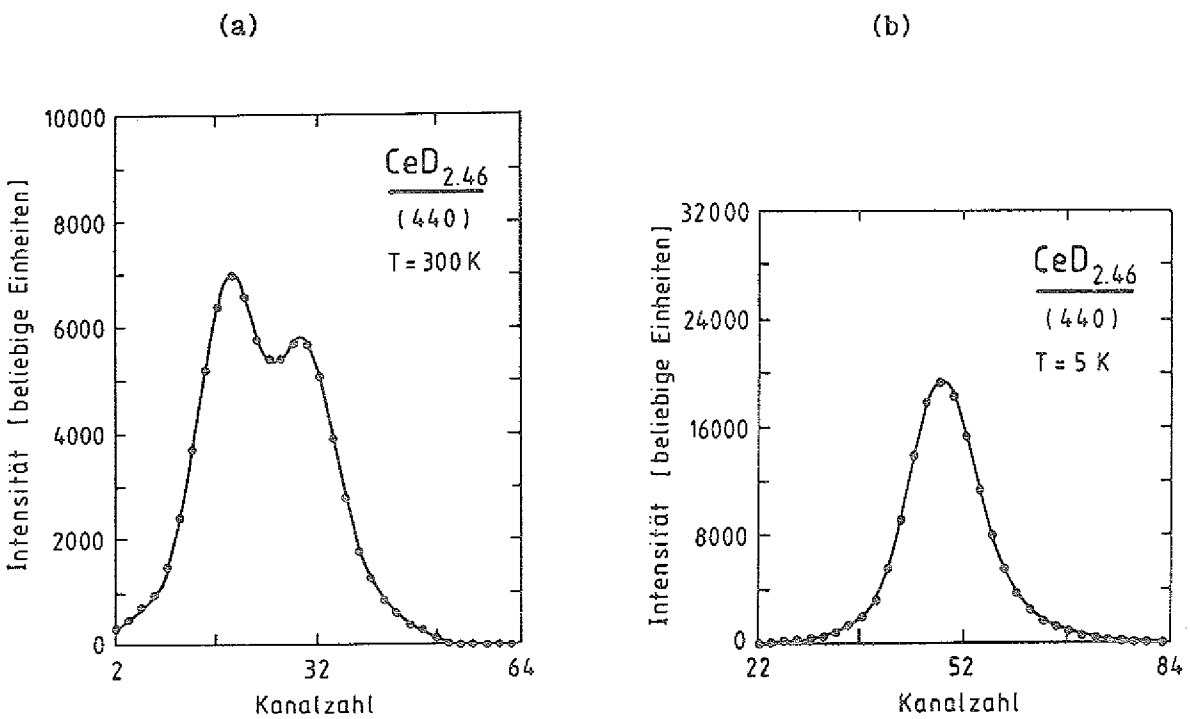


Abb. 4.28: *Der (440)-Reflex in $CeD_{2,46}$ ist (a) bei Raumtemperatur aufgespalten und (b) bei etwa 5 K nicht. Das Gitter ist unterhalb von 70 K kubisch.*

Die Tatsache, daß eine tetragonale Gitterverzerrung beobachtet wird, stimmt überein mit Ergebnissen von Neutronen-Streuexperimenten ähnlicher Konzentrationen [TCF74, SFHOSJ84]. Da die meisten Neutronen-Streuexperi-

mente nur zwischen 90 und 300 K durchgeführt wurden, zeigt keine Arbeit den in $CeD_{2,46}$ bei etwa 70 K stattfindenden Übergang zu kubischer Symmetrie. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, ist die in diesem Konzentrationsbereich beobachtete Tetragonalität vernachlässigbar klein, verglichen mit der in der Phase um $CeD_{2,70}$ beobachteten.

4.2.3.3 $CeD_{2,52}$ bis $CeD_{2,73}$

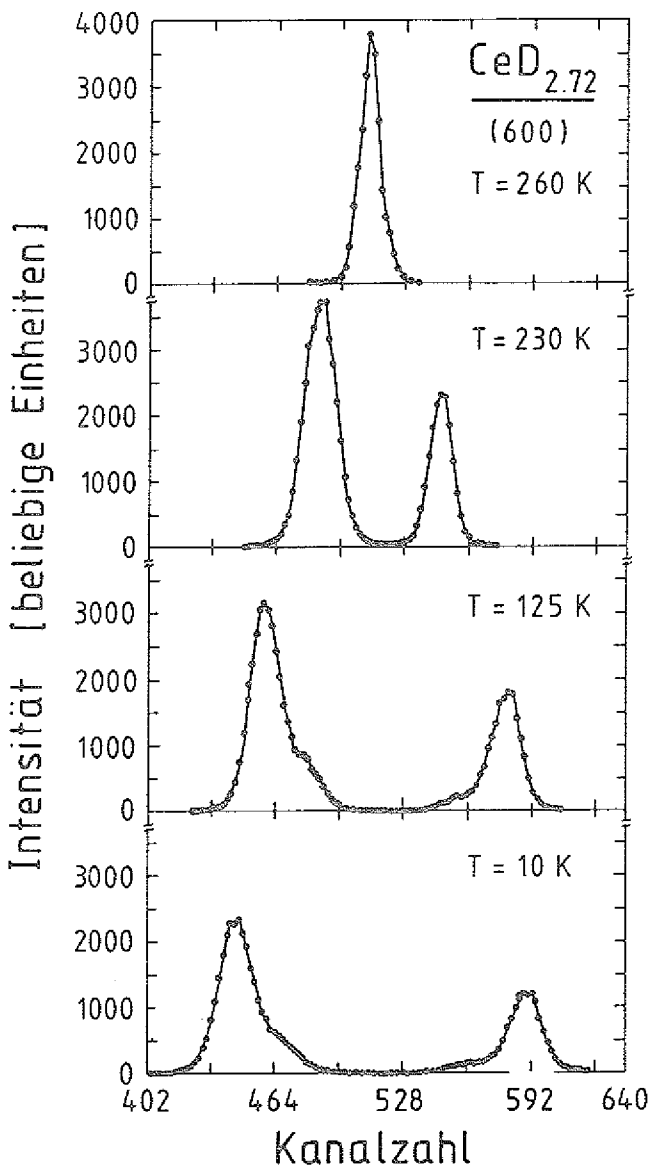


Abb. 4.29: *Der (600)-Reflex in $CeD_{2,72}$ ist bei 260 K nicht aufgespalten. Bei 230 K ist eine deutliche Aufspaltung sichtbar, deren Größe mit abnehmender Temperatur wächst.*

In diesem Konzentrationsbereich gibt es in den DTA-Messungen nahezu temperaturunabhängige Übergänge bei T ≈ 250 K, so daß diese in einem gemeinsamen Abschnitt behandelt werden. Mit Hilfe der Röntgen-Diffraktometrie erkennt man, daß es sich hier um eine Gitterverzerrung handelt, die bei der Konzentration D/Ce = 2,72 maximal ist. Sie wird daher anhand der Messungen an dieser Probe gezeigt.

In Abb. 4.29 erkennt man in $CeD_{2,72}$ eine Aufspaltung des (600)-Reflexes, die unterhalb von 260 K einsetzt und deren Übergangstemperatur mit dem Peak aus der DTA-Messung übereinstimmt. Diese Aufspaltung des (600)-Reflexes ist bei 230 K schon gut ausgeprägt, nimmt aber mit abnehmender Temperatur bis zu einem maximalen Wert von $\Delta a/a = 12 \cdot 10^{-3}$ weiter zu, wie in Abb. 4.29 und 4.30 gezeigt wird.

Auch der (440)-Reflex spaltet auf, nicht aber der (333)-Reflex. Es handelt sich also um eine tetragonale Verzerrung des kubischen Gitters.

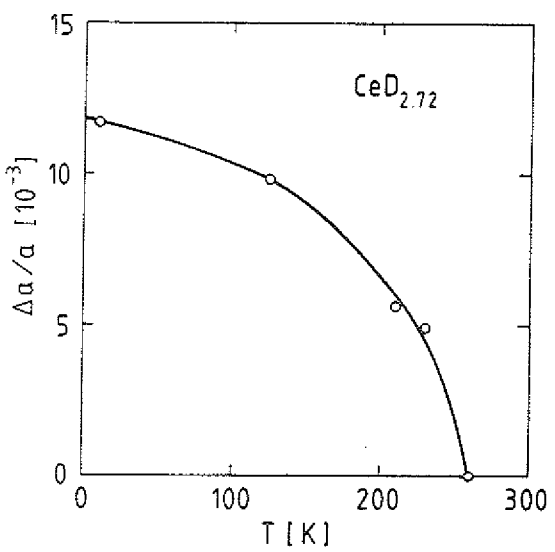


Abb. 4.30: *Temperaturabhängigkeit der in $CeD_{2,72}$ beobachteten tetragonalen Verzerrung.*

Die gleiche Temperaturabhängigkeit der Gitterverzerrung gibt es in $CeD_{2,62}$, hier ist $\Delta a/a$ aber kleiner. Diese Verzerrung, in Abb. 4.31 bei der festen Temperatur von T = 10 K als Funktion der Konzentration dargestellt, zeigt bei D/Ce = 2,72 ihr Maximum und ist bei $CeD_{2,46}$, wie schon in Abb. 4.28 gezeigt, und in $CeD_{2,75}$ nicht mehr nachweisbar.

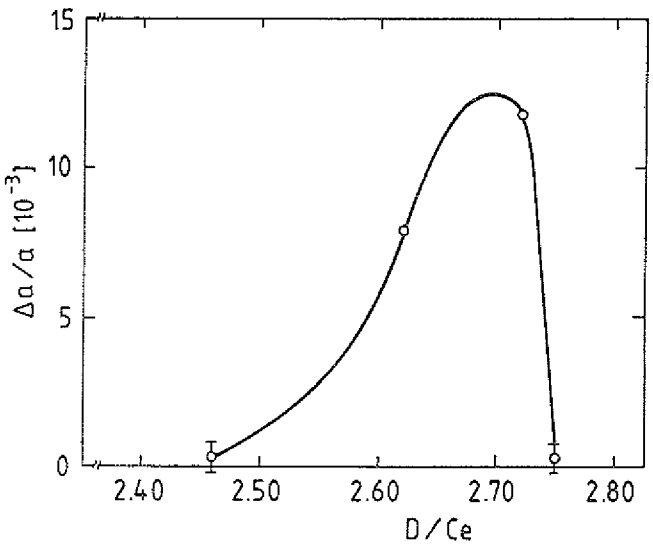


Abb. 4.31: *Konzentrationsabhängigkeit der tetragonalen Gitterverzerrung bei T = 10 K.*

4.2.3.4 $CeD_{2,75}$ bis $CeD_{2,91}$

Alle Proben oberhalb von $CeD_{2,75}$ zeigen im gesamten gemessenen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis hinab zu etwa 8 K keinerlei Gitterverzerrungen. Diese Beobachtung stimmt überein mit der Feststellung von Schefer et al. [SFHOSJ84], daß $CeD_{2,96}$ zwischen Raumtemperatur und 1,5 K kubisch bleibt.

Die oberhalb von D/Ce = 2,75 beobachteten Peaks in den DTA-Messungen müssen also von dem bereits von Libowitz [LPB72] gezeigten Metall-Halbleiter-Übergang verursacht sein.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, daß es nur um D/Ce = 2,7 einen schmalen Konzentrationsbereich gibt, in dem eine stark tetragonal verzerrte Phase vorliegt. Diese Phase weicht ab von der Phase um D/Ce = 2,46, wo nur eine unwesentlich kleine Verzerrung vorliegt. Dies wird noch bestätigt von Neutronen-Streuexperimenten im nächsten Abschnitt.

Ein ähnliches Verhalten wurde auch in La Hydrid Pulver-Untersuchungen beobachtet [KSBB84]. Diese Autoren finden eine maximale tetragonale Gitterverzerrung von $c/a - 1 = 10^{-2}$, die in $LaH_{2,80}$ bei 250 K einsetzt.

Die Tatsache, daß hier die maximale Gitterverzerrung bei H/La = 2,80 auftritt, statt bei 2,72 im System Ce Deuterid, könnte durch die Probenpräparation verursacht sein. Die Autoren der Arbeit über La Hydrid analysieren den H-Gehalt ihrer Proben nicht, sondern gehen nur von der Beladung aus [IBGT83]. Diese stimmt aber bei diesen hohen Konzentrationen nicht ganz mit der wahren Konzentration überein, wie unsere Analysen des D-Gehaltes zeigen (siehe Abschnitt 2.2 und 2.3).

4.2.4 Neutronen-Diffraktometrie

Da wegen der kleinen Kernladungszahl Z_D von Deuterium gegenüber Z_{Ce} des Cers das D-Gitter nicht mit Röntgenstrahlung beobachtet werden kann, muß eine eventuelle Ordnung der D_{okt} mit Hilfe von Neutronen nachgewiesen werden. Diese Messungen wurden an dem Dreiachsen-Spektrometer HB2 am "High Flux Isotope Reactor" (HFIR) des "Oak Ridge National Laboratory" (ORNL) durchgeführt.

Besonders interessant ist hierzu der Bereich zwischen D/Ce = 2,62 und 2,75, der bei tiefen Temperaturen die größte Gitterverzerrung des Ce-Gitters zeigt. Auch wurde dieser Bereich bisher nicht von anderen Autoren untersucht. Es wurde daher eine Untersuchung des $CeD_{2,62}$ durchgeführt.

Um analog zu den Röntgen-Untersuchungen die Reflexe (200), (220) und (111) messen zu können, ohne die Orientierung der Probe zu ändern, wird als Streuebene die $(1\bar{1}0)$-Ebene gewählt, die alle diese Punkte des reziproken Gitters enthält. Dazu wird die Probe, wie bereits in Abschnitt 4.1.1.4 beschrieben, in einen kleinen Al-Zylinder eingeklebt, so daß ihre <111>-Richtung senkrecht zu dessen Boden steht. Um einen weiteren Punkt der Streuebene zu finden, und damit die gesamte Orientierung der Probe festzulegen, wird die Probe in ihrem Al-Zylinder auf einem Goniometerkopf befestigt und im Neutronenstrahl vororientiert, bevor sie in den Kryostaten eingebaut wird.

Zum Schutz gegen Oxidation wird hierzu das Gewinde des Al-Probenhalters mit etwas Vakuumfett abgedichtet. Auch wird der Goniometerkopf mitsamt der Probe von einer Plastikhülle umschlossen, die ständig unter He-Überdruck gehalten wird. Damit strömt aus eventuell vorhandenen Undichtigkeiten He aus und hindert damit Luft an einem Eindringen durch

diese Undichtigkeiten. Nachdem die gewünschte Streuebene durch Markierungen auf dem Al-Zylinder festgelegt ist, wird die Probe in den Kryostaten eingebaut.

Die in Abschnitt 4.2.3.3 gezeigte, bei 250 K einsetzende Verzerrung des kubischen Gitters der Ce-Ionen zu einem tetragonalen verursacht eine Aufspaltung des Reflexes (002) um nur etwa 1 %. Diese liegt unterhalb der Auflösung des Spektrometers und kann daher mit Neutronen nicht beobachtet werden. Die im folgenden beschriebenen Überstruktur-Reflexe werden also durch eine Überstruktur des D-Gitters verursacht.

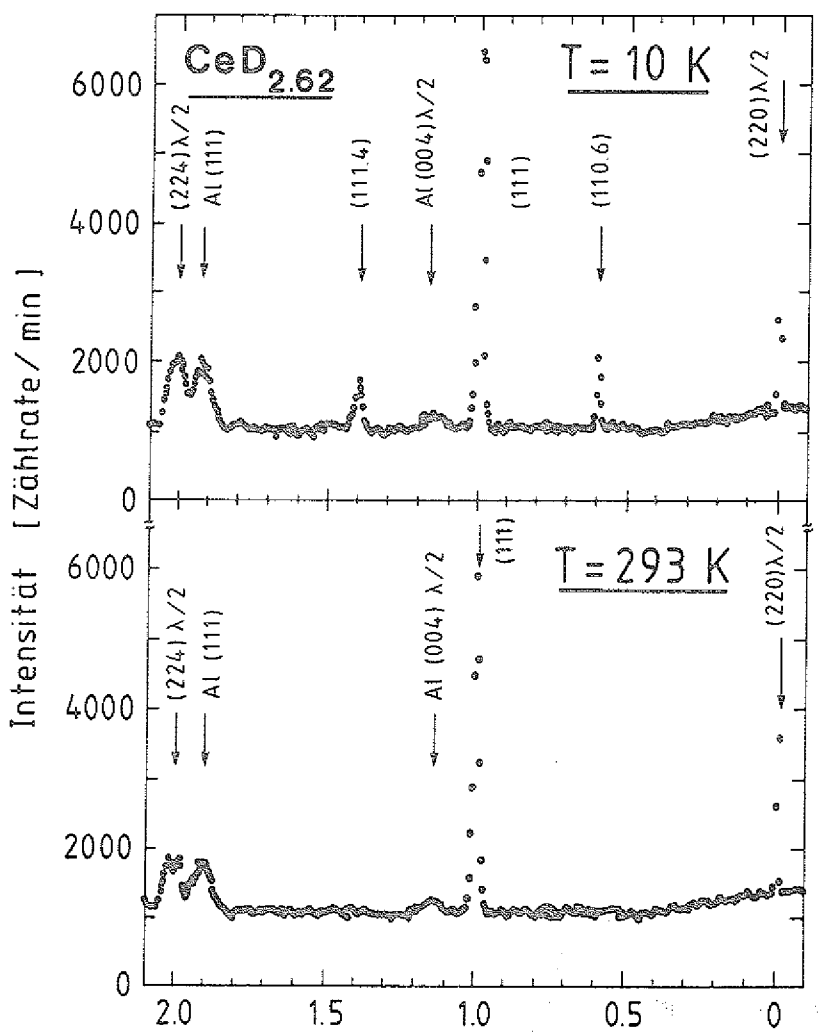


Abb. 4.32: *Neutronen-Spektrum von $CeD_{2,62}$, erhalten aus einem Scan von (112) nach (110) bei T = 10 und 293 K.*

Zunächst wurden bei T = 10 und 293 K jeweils ein Scan von (112) nach (110) durchgeführt. Aus der Temperaturabhängigkeit der beiden Spektren, gezeigt in Abb. 4.32, erkennt man, daß nur die Reflexe (1 1 0,6) und (1 1 1,4) durch eine Überstruktur verursacht wurden. Aus einem weiteren Scan von (220) nach (002), nicht abgebildet, erhalten wir ebenso die Überstrukturreflexe (0,6 0,6 1,4) und (1,4 1,4 0,6). Entsprechende Reflexe bei (0 0 0,4), (0,4 0,4 0) und (0,4 0,4 0,4) werden um (000) gefunden.

Abb. 4.33 zeigt die Temperaturabhängigkeit des stärksten Überstrukturreflexes (0 0 0,4). Man erkennt, daß der Reflex bei etwa 260 K entsteht und bei 200 K voll ausgeprägt ist. Da die Intensität bei 240 K auf die Hälfte angestiegen ist, betrachten wir diese als Ordnungstemperatur, in Übereinstimmung mit der DTA und Röntgen-Untersuchungen.

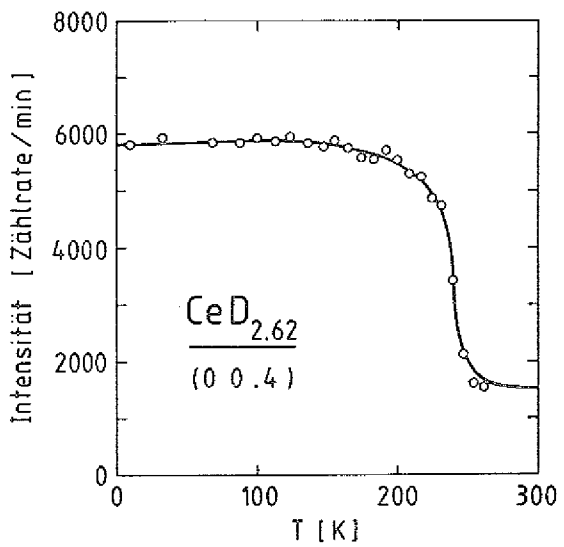


Abb. 4.33: *Temperaturabhängigkeit des Überstruktur-Reflexes (0 0 0,4) in $CeD_{2,62}$.*

Bis jetzt haben wir keine richtige Beschreibung für diese Überstruktur. Auffallend ist jedoch, daß diese Struktur abweicht von der von anderen Autoren beobachteten Überstruktur für D/Ce zwischen 2,15 und 2,45, die Reflexe vom Typ (001) finden. Dies ist in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen der Röntgen-Untersuchungen in Abschnitt 4.2.3, die ganz klar unterschiedliches Verhalten für die beiden tetragonalen Phasen um $CeD_{2,46}$ und $CeD_{2,72}$ zeigen.

4.3 Vergleich des strukturellen und magnetischen Phasendiagrammes

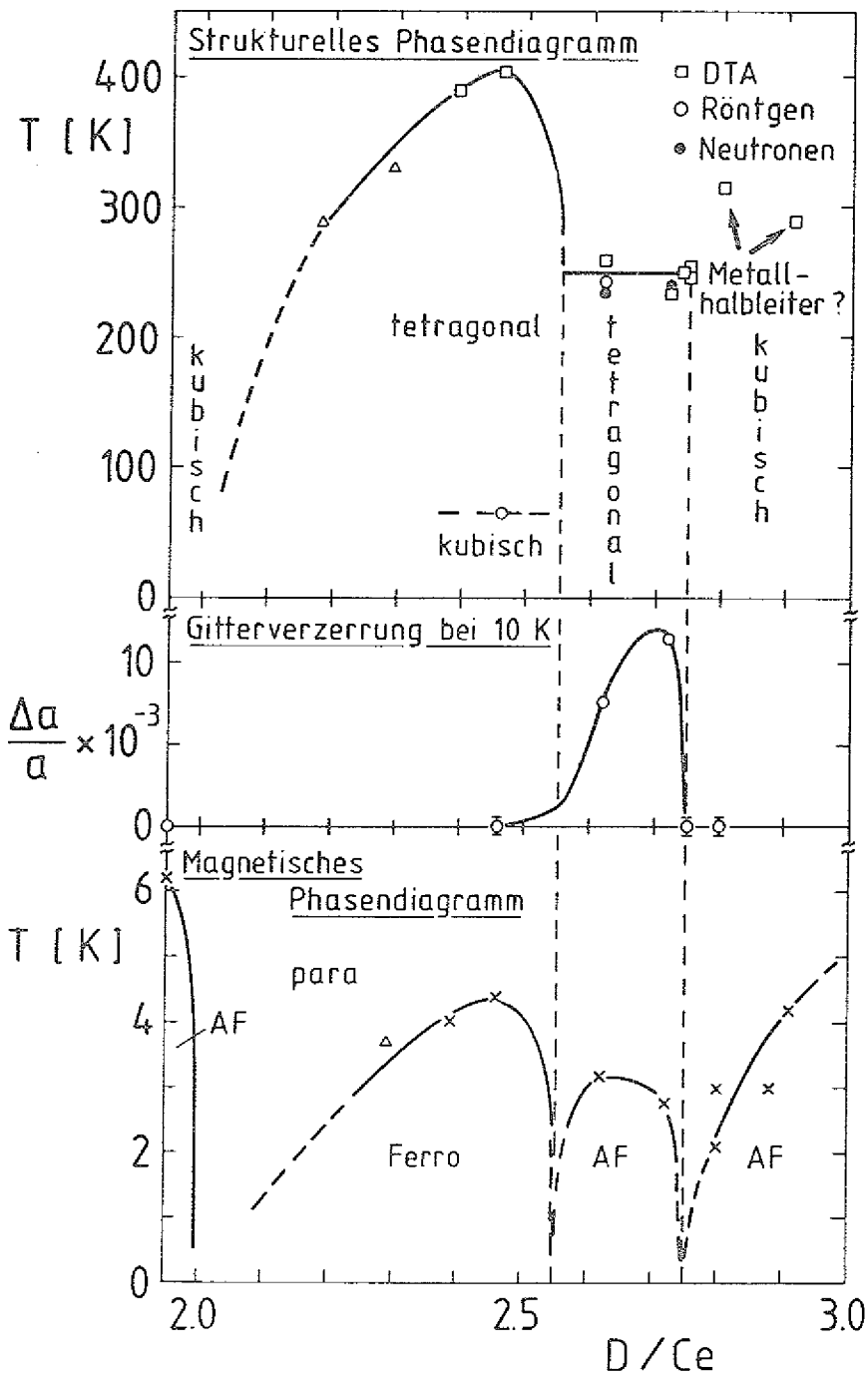


Abb. 4.34: *Vergleich des strukturellen und magnetischen Phasendiagrammes in Ce Deuterid. Es ist zusammengestellt aus DTA- (□), Röntgen- (○), Neutronen (●) und Suszeptibilitäts-Messungen (×). Außer den eigenen Messungen enthält es drei Messpunkte aus [SFHOSJ84] (△).*

Trägt man alle in den DTA-, Röntgen- und Neutronen-Experimenten gefundenen Phasenübergänge gegen die Konzentration auf, dann erhält man das in Abb. 4.34 gezeigte Phasendiagramm. Außer den eigenen Messungen wurden dabei zwei Übergänge anderer Autoren benutzt, nämlich die Übergänge in $CeD_{2.18}$ und $CeD_{2.29}$ aus [SFHOSJ84].

Zunächst fällt auf, daß wir, im Gegensatz zu [BK87, KBT87], im gesamten Bereich zwischen D/Ce = 1,95 und 2,91 keine mehrphasigen Gebiete finden.

Bei niedrigsten und höchsten Konzentrationen bleibt das Gitter bis hinab zu 4,2 K kubisch. Im mittleren Konzentrationsbereich erhält man eine schwach tetragonale Phase um D/Ce = 2,46, die unterhalb von 70 K wieder kubisch wird und eine stark tetragonale Phase zwischen D/Ce = 2,62 und 2,72, deren Tetragonalität bis zur tiefsten Temperatur anwächst.

Im hochkonzentrierten Bereich oberhalb von D/Ce = 2,75 zeigt die DTA weitere Übergänge. Da diese in den Röntgen-Experimenten nicht beobachtet wurden, schreiben wir sie dem von Libowitz [LPB72] gemessenen Metall-Halbleiter-Übergang zu.

Insbesondere fällt auf, daß in dem schmalen Bereich der starken tetragonalen Verzerrung auch magnetisch eine neue Phase auftritt. Der schmale Bereich dieser Phase erklärt die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der magnetischen Ordnung, die wir in Abschnitt 4.1.2.3 beschrieben haben.

5. Kristallfeldeffekte

Bisher gezeigte Magnetisierungsmessungen (siehe Abschnitt 4.1) weisen auch im paramagnetisch gesättigten Zustand einen Anstieg der Magnetisierung auf. Da bekannt ist, daß das 4f-Elektron des Ce eine räumlich sehr ausgedehnte Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat, und daher in Ce-Legierungen allgemein sehr starke Kristallfeld (KF)-Effekte auftreten, liegt es nahe, diesen Anstieg mit solchen Effekten zu korrelieren. Um diese Effekte genauer zu untersuchen, wurden außer der Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung des Grundzustandes auch Suszeptibilitätsmessungen bis zu Temperaturen von 350 K durchgeführt. Die aus diesen Messungen gefittete Kristallfeldaufspaltung wird für einige Proben mit Hilfe von inelastischer Neutronen-Streuung bestätigt, der KF-Grundzustand durch Messung der spezifischen Wärme.

In Ce Hydrid hat das Ce^{3+}-Ion eine nahezu kubische Umgebung. Darin wird das $^2F_{5/2}$-Niveau des 4f-Elektrons, das im freien Ion sechsfach entartet ist, in ein Dublett (Γ_7) und ein Quartett (Γ_8) aufgespalten [MM57]. Die KF-Aufspaltung zwischen diesen beiden wird als Δ bezeichnet, die Sättigungsmagnetisierung der einzelnen Niveaus werden aus deren Wellenfunktionen berechnet und betragen 2,14 μ_B im freien Ion, 1,57 μ_B für Γ_8 und 0,71 μ_B für Γ_7.

5.1 Suszeptibilität

Eine Aufspaltung Δ zwischen Γ_7 und Γ_8 modifiziert das Curie-Weiss-Gesetz wie folgt [MM57]:

$$\chi = \frac{C \cdot F(T)}{T - \Theta \cdot F(T)} \qquad (7)$$

mit (8)

$$F(T) = \frac{4}{7}\cdot\left(\frac{1}{2+e^{\Delta/k_B T}}\right)\cdot\left[\frac{1}{12}\cdot\left(26+5e^{\Delta/k_B T}\right) + \frac{8}{3}\cdot\frac{k_B T}{\Delta}\cdot\left(e^{\Delta/k_B T}-1\right)\right]$$

Bei einem Grundzustand Γ_7 ist Δ positiv, bei Γ_8 negativ. Bei einem effektiven Moment des freien Ce^{3+}-Ions 2,54 μ_B und einem Θ von 10 K ist diese Funktion für beide möglichen Grundzustände und eine Aufspaltung Δ von 200 K in Abb. 5.1 graphisch dargestellt. Bei tiefer Temperatur treten deutliche Abweichungen von einem Curie-Weiss-Gesetz auf. Aus dem Verlauf bei hohen Temperaturen sieht man, daß es sehr wichtig ist, zur Bestimmung des effektiven Momentes die Messungen bis zu genügend hohen Temperaturen vorzunehmen.

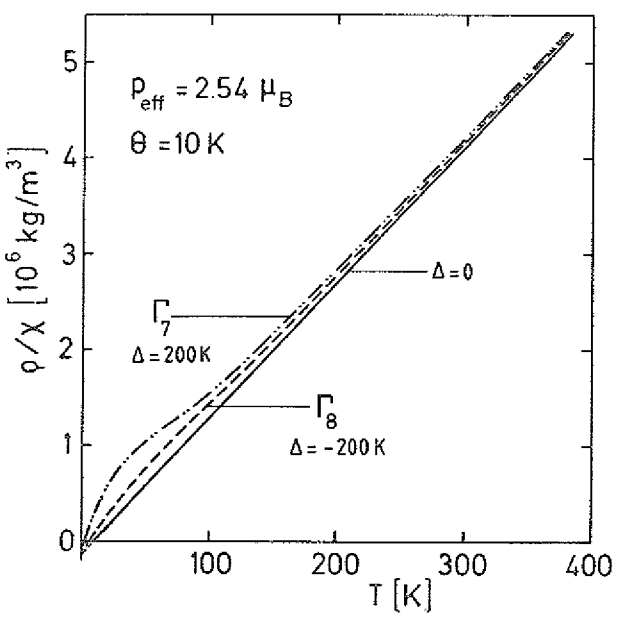


Abb. 5.1: *Reziproke Suszeptibilität eines Ce^{3+}-Ions im kubischen Kristallfeld für beide möglichen Grundzustände Γ_7 (–··–··–) und Γ_8 (– – – –). Zum Vergleich ist eine Curie-Weiss-Gerade mit dem effektiven Moment des freien Ions, 2,54 μ_B, eingezeichnet (——). Um das Verhalten bei tiefster Temperatur besser erkennen zu können, wurde ein Θ von 10 K gewählt.*

Da innerhalb dieses Abschnittes die Suszeptibilitäten von Proben unterschiedlicher Konzentrationen quantitativ miteinander verglichen werden, ist es wichtig, diese auf ein Mol Ce-Atome zu beziehen. Daher wird die

Suszeptibilität hier nicht als χ/ρ aufgetragen, wie in Abschnitt 4.1, sondern als $M\chi/\rho$, da die Konstante CM/ρ nur von dem effektiven magnetischen Moment p_{eff} abhängt, und nicht, wie die Curie-Konstante C, von der Konzentration der paramagnetischen Atome:

$$C = N_{Ce} \cdot \mu_0 \cdot \mu_B^2 \cdot p_{eff}^2 \;/\; 3k_B \qquad (9)$$

$$\frac{C \cdot M}{\rho} = \frac{N_A \cdot \mu_0 \cdot \mu_B^2 \cdot p_{eff}^2}{3k_B} \qquad (10)$$

mit N_{Ce} = Zahl der Ce-Atome in der Probe
$p_{eff} = g_J \cdot \sqrt{J(J+1)}$
ρ = Dichte
M = Molgewicht

und daraus

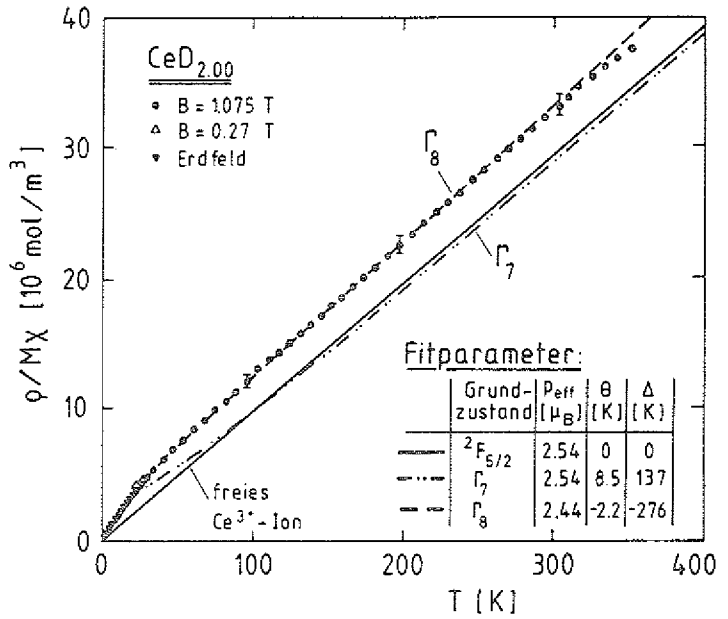
$$\frac{C}{\rho}\left[\frac{m^3\,K}{kg}\right] = 1{,}5708 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{p_{eff}^2\ [\mu_B/\text{Ce-Atom}]}{M\ [kg/mol]} \qquad (11)$$

5.1.1 Suszeptibilität von $CeD_{2,00}$

Abb. 5.2 zeigt die reziproke Suszeptibilität des bis zur tiefsten Temperatur von 0,35 K paramagnetischen $CeD_{2,00}$ als Funktion der Temperatur. Die Messung wurde in verschiedenen Feldern durchgeführt, nämlich bei hohen Temperaturen zwischen 5 und 350 K in etwa 1 T. In einem zweiten SQUID-Magnetometer wurde ein Bereich zwischen 1,8 und 30 K in einem Feld von 0,27 mT gemessen, der ergänzt wurde durch Messungen in einer weiteren SQUID-Apparatur in einem ^3He-^4He-Mischkryostaten. Hier wurde als äußeres Feld das eingefrorene Erdfeld benutzt. Damit reicht die Messung der Suszeptibilität über den weiten Temperaturbereich von 0,35 bis 350 K.

Außer dieser Messung wurde in Abb. 5.2 eine Curie-Gerade mit dem effektiven Moment des freien Ce^{3+}-Ions von 2,54 μ_B eingezeichnet. Besonders bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 60 K erkennt man große Abweichungen der Meßpunkte von einer solchen Geraden. Daher wurden außerdem zwei Fitkurven mit den Gleichungen (7) und (8) für beide möglichen Grundzustände eingezeichnet.

(a)



(b)

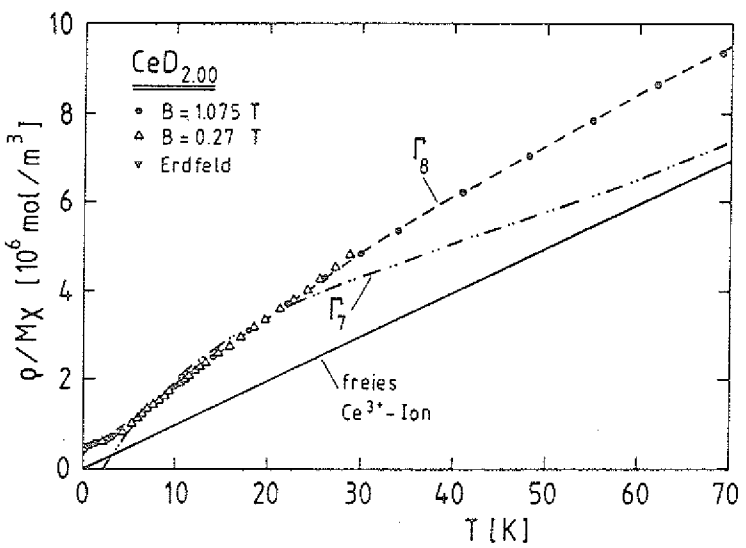


Abb. 5.2: *Reziproke Suszeptibilität von $CeD_{2.00}$, z.T. gemessen in B = 1,075 T (●), z.T. in B = 0,27 mT (△) bzw. im Erdfeld (▽) mit jeweils einem Fit für beide möglichen Grundzustände. Dabei wurde für Γ_8 (----) der gesamte Temperaturbereich zwischen 10 und 300 K benutzt, für Γ_7 (-·-·-·-) nur die Werte zwischen 10 und 30 K. Zum Vergleich zeigt die durchgezogene Gerade ein Curie-Weiss-Gesetz mit dem effektiven Moment des freien Ce^{3+}-Ions. Die Fitparameter sind in der eingefügten Tabelle angegeben.*

(a) zeigt den gesamten Meßbereich zwischen 0,35 und 350 K, (b) einen Ausschnitt unterhalb 70 K aus (a).

Der Fit mit dem Grundzustand Γ_8 stimmt im gesamten Fitbereich zwischen 10 und 300 K mit den Meßpunkten überein. Als Fitparameter erhält man p_{eff} = 2,44 μ_B, Δ = -276 K und Θ = -2,2 K, wie man anhand der in Abb. 5.2 angegebenen Tabelle der Fitparameter erkennt. Das effektive magnetische Moment liegt also in der Nähe des Wertes des freien Ions, der endliche, aber kleine Wert von Θ könnte auf eventuell vorhandene Nahordnungsphänomene hinweisen.

Benutzt man für einen Fit mit dem Grundzustand Γ_7 nur die Meßpunkte bei tiefer Temperatur, nämlich zwischen 5 und 30 K, dann weicht die Fitkurve sofort oberhalb von 30 K von den Meßpunkten ab, wie man in Abb. 5.2 (b) erkennt. Wegen des kleinen Fitbereiches wurde hier das effektive magnetische Moment, d.h. die Steigung der reziproken Suszeptibilität, festgehalten und entspricht dem Wert des freien Ce^{3+}-Ions, 2,54 μ_B. Bei diesem Fit erhält man die Parameter Δ = 137 K und Θ = 8,5 K. Der Wert für Θ ist zu groß, für das paramagnetische $CeD_{2,00}$ sollte etwa Θ = 0 gelten.

Wegen der sehr guten Übereinstimmung zwischen dem Fit mit dem Γ_8-Grundzustand und der Messung muß man davon ausgehen, daß das Quartett Γ_8 der Grundzustand ist, die KF-Aufspaltung zwischen Γ_8 und Γ_7 beträgt 276 K.

Vergleicht man diesen Fit mit den Meßpunkten unterhalb von 10 K, d.h. unterhalb des Fitbereiches, dann beobachtet man eine Übereinstimmung bis hinab zu etwa 5 K, darunter weicht die Fitkurve von der Messung ab. Da dieses Verhalten in Abb. 5.2 schlecht zu erkennen ist, wird die Suszeptibilität von $CeD_{2,00}$ in Abb. 5.3 nochmals gezeigt, hier aber logarithmisch gegen T aufgetragen. Unterhalb von 5 K erkennt man jetzt deutlich ein Abflachen der experimentellen Suszeptibilitätskurve, bis sie unterhalb von etwa 1 K keinerlei Temperaturabhängigkeit mehr aufweist. Die theoretische Kurve jedoch steigt bis zur tiefsten Temperatur an bis auf $27 \cdot 10^{-6}$ m^3/kg.

Dies ist exakt der Verlauf der Suszeptibilität, den Rajan [R83] für eine Verunreinigung mit dem Drehimpuls J in einem Metall mit Leitungselektronen, d.h. für das Coqblin-Schrieffer-Modell [CS69] berechnete. In seiner Arbeit wandte Rajan erstmals das Kondo-Modell auf Verunreinigungen mit J > 1/2 an und berechnete die Temperaturabhängigkeit der Nullfeld-Suszep-

tibilität (siehe Abb. 5.4) und der spezifischen Wärme für beliebige J = 1/2,...7/2.

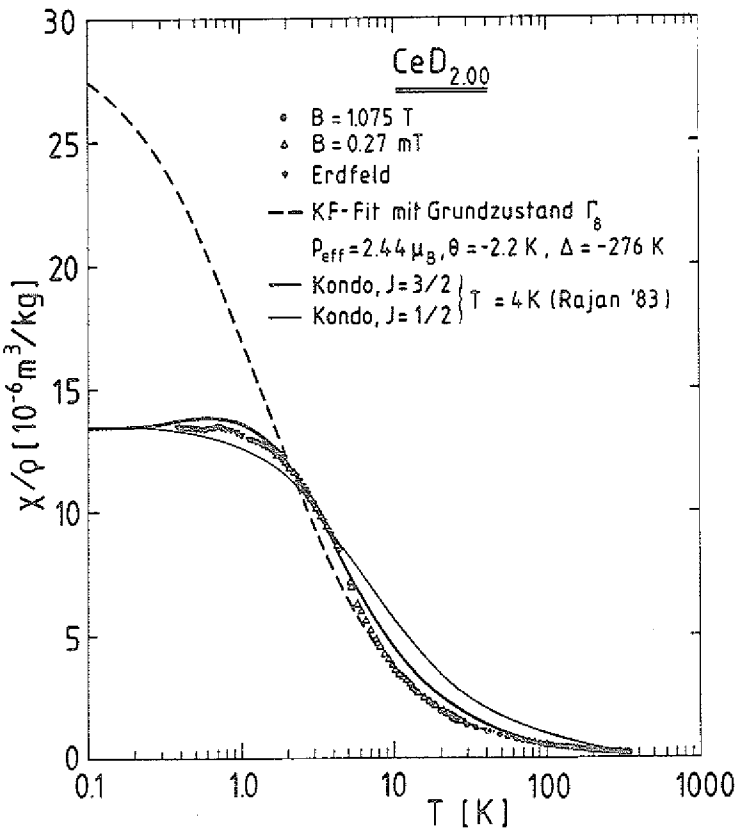


Abb. 5.3: *Suszeptibilität von $CeD_{2,00}$ aus Abb. 5.2, logarithmisch gegen die Temperatur aufgetragen.*

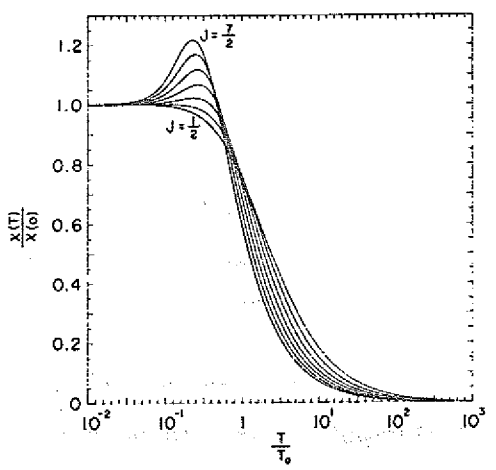


Abb. 5.4: *Nullfeld-Suszeptibilität des Coqblin-Schrieffer-Modells für verschiedene Drehimpulse J = 1/2,...7/2 der Verunreinigung [R83].*

Die Nullfeld-Suszeptibilität zeigt bei niedriger Temperatur, d.h. im Bereich der starken Kopplung zwischen dem Spin der Verunreinigung und den Leitungselektronen einen flachen Verlauf, das effektive Moment der Verunreinigung ist Null, da dessen Spin durch das Leitungselektronengas vollständig abgeschirmt ist. Steigt die Temperatur, dann gibt es einen Übergang zu einem Curie-Gesetz, der für den Fall $J > 1$ ein Maximum in der Suszeptibilität verursacht. Die Größe dieses Maximums steigt mit wachsendem J an und ist für $J = 3/2$, d.h. für einen vierfach entarteten Grundzustand, nur sehr schwach ausgeprägt.

Wie Abb. 5.4 zeigt, läßt sich aus dem Verlauf der Suszeptibilität die Skalen-Temperatur T_0 abschätzen, die bestimmt wird durch die Kopplungskonstante zwischen dem Elektronengas und der Verunreinigung. Diese Skalen-Temperatur steht in direktem Verhältnis zur Kondo-Temperatur T_K über die Beziehung $T_K = 1{,}29 \cdot T_0$ [RLA82]. Bei $T = T_0$ erreicht die Suszeptibilität gerade 75 % des Wertes von $T = 0$, so daß in $CeD_{2,00}$ gilt: $T_0 = 3{,}15$ K. Die daraus berechnete Kondo-Temperatur beträgt 4,06 K.

Mit dem so bestimmten $T_0 = 3{,}15$ K wurden die beiden Kurven aus [R83] mit $J = 1/2$ und $J = 3/2$ aus Abb. 5.4 mit unseren Experimenten verglichen. Deutlich erkennt man in Abb. 5.3, daß sich unterhalb von 6 K beide theoretischen Kurven sehr viel besser an die Messung anschmiegen, als der Kristallfeld-Fit, so daß man aus dieser Abbildung auf die Existenz einer Kondo-Wechselwirkung mit $T_K \approx 4$ K in $CeD_{2,00}$ schließen muß. Bei Temperaturen oberhalb von 5 K stimmt diese Kurve nicht mehr mit der Messung überein. Dies ist plausibel, da Rajan in seiner Theorie das angeregte Γ_7 nicht berücksichtigt. Hier läßt sich die Messung weitaus besser mit dem KF-Fit beschreiben.

Da es bisher keine Theorie für konzentrierte Kondo-Systeme oder sogar magnetisch ordnende Kondo-Gitter gibt, trifft die hier benutzte Theorie von Rajan [R83] nur für Systeme mit $\Theta = 0$ zu. Das bedeutet, daß diese Theorie für $CeD_{2,00}$, wo wir experimentell bei höheren Temperaturen ein $\Theta = -2{,}2$ K bestimmt haben, nur qualitativ gilt. Daher kann diese Kondo-Temperatur von 4 K nur als Abschätzung dienen. Das Vorliegen eines Kondo-Effektes in Ce Deuterid aber scheint wegen des bei tiefen Temperaturen verschwindenden magnetischen Momentes unzweifelhaft. Diese Theorie ergibt

auch ein Maximum in der spezifischen Wärme in der Nähe der Kondo-Temperatur, wie es in $CeD_{2.00}$ beobachtet wird (siehe Abschnitt 5.4.2).

Damit wurde gezeigt, daß der Quartett-Grundzustand in $CeD_{2.00}$ nur oberhalb von etwa 5 K existiert, das tatsächliche T = 0 -Verhalten aber ein Kondo-Zustand ist.

5.1.2 Konzentrationsabhängigkeit der Suszeptibilität

Da im magnetischen Ordnungsverhalten des Ce Deuterid sehr starke Konzentrationsabhängigkeiten beobachtet und auch Verzerrungen des kfz Gitters gezeigt wurden (siehe Abb. 4.34), wird die Untersuchung der KF-Effekte für verschiedene Konzentrationen durchgeführt. Wie Abb. 5.5 zeigt, verlaufen aber alle Messungen fast gleich, daher wurde die Ordinate für jede Probe unterbrochen und so die einzelnen Messungen etwas auseinandergezogen.

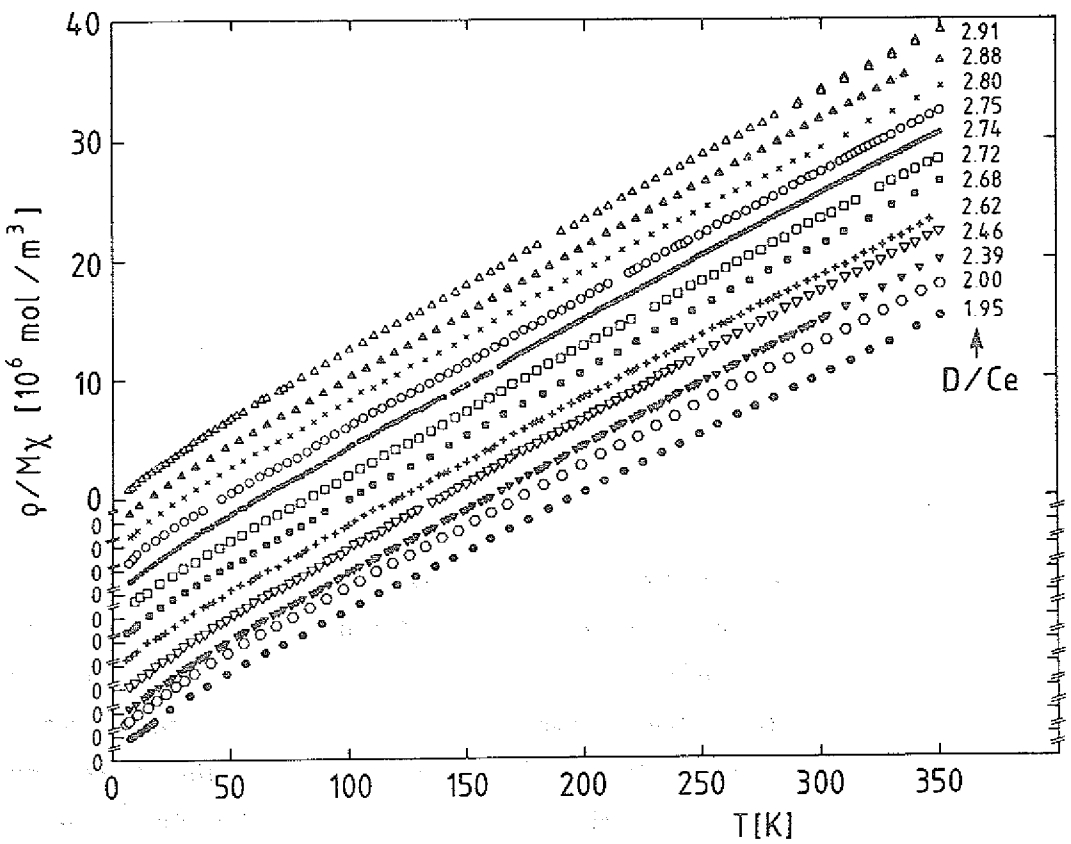


Abb. 5.5: *Konzentrationsabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität von Ce Deuterid. Für jede Konzentration wurde die Ordinate unterbrochen.*

Um eventuelle kleine Konzentrationsabhängigkeiten, die in dieser Auftragung nicht sichtbar sind, ausfindig zu machen, wurden alle diese Kurven mit beiden möglichen Grundzuständen gefittet. Die Meßpunkte unterhalb von 10 K wurden nicht benutzt, da hier die Suszeptibilität von der magnetischen Ordnung beeinflußt wird. Auch eine eventuelle Kondo-Wechselwirkung, wie in $CeD_{2,00}$, kommt hier also nicht zur Geltung.

Bei allen Konzentrationen ergibt, analog zu $CeD_{2,00}$, der beste Fit den Grundzustand Γ_8, die Fitparameter Δ, p_{eff} und Θ sind in Abb. 5.6 als Funktion der Konzentration aufgetragen.

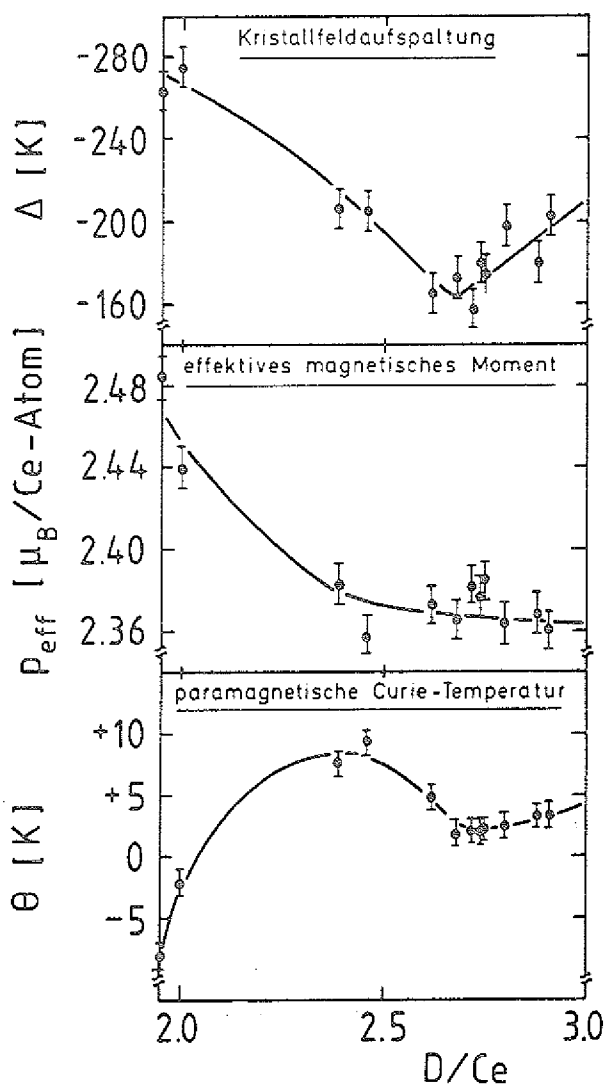


Abb. 5.6: *Fitparameter Δ, p_{eff} und Θ der reziproken Suszeptibilität mit dem Grundzustand Γ_8, aufgetragen als Funktion der Konzentration.*

Die KF-Aufspaltung nimmt zunächst mit wachsender Konzentration ab, um oberhalb von D/Ce = 2,7 wieder leicht zuzunehmen. Ein Vergleich mit dem Phasendiagramm in Abb. 4.34 zeigt, daß es einen Zusammenhang zwischen der Kristallstruktur und der KF-Aufspaltung gibt. Diese ist maximal in den beiden nicht verzerrten, kubischen Phasen. Im Bereich größter tetragonaler Gitterverzerrung, nämlich zwischen D/Ce = 2,6 und 2,7 ist Δ minimal.

Das effektive magnetische Moment ist nahezu konzentrationsunabhängig, es nimmt mit zunehmender Konzentration leicht ab. Da dieses Moment bei hohen Temperaturen vorhanden ist, ist verständlich, daß es nicht von Gitterverzerrungen beeinflußt wird, da sich diese nur bei niedriger Temperatur zeigen.

In der paramagnetischen Curie-Temperatur Θ spiegelt sich das magnetische Phasendiagramm wider. Θ nimmt bis zu D/Ce = 2,46 zu und ist bei D/Ce = 2,91 wieder kleiner. Das kommt der Molekularfeldtheorie nahe, da die ferromagnetischen Proben das größte Θ besitzen. Jedoch sollte nach dieser Theorie das Θ des AF ordnenden $CeD_{2,91}$ negativ sein, das von $CeD_{2,00}$ Null. Das positive Θ des AF ordnenden $CeD_{2,91}$ kann durch eine geeignete Kombination der Austauschparameter zwischen nächsten (J_1) und übernächsten (J_2) Nachbarn zustande kommen und wird in Abschnitt 5.3 genauer diskutiert.

Werden für die Fits statt des gesamten Temperaturbereiches nur die Messungen bei tiefer Temperatur zwischen 10 und 30 K benutzt, dann weichen die Fitkurven, wie bei $CeD_{2,00}$, sofort oberhalb von 30 K von den Meßpunkten ab. Wegen des kleinen Fitbereiches wurde hier das effektive magnetische Moment festgehalten und entspricht dem Wert des freien Ce^{3+}-Ions, 2,54 μ_B. Die aus diesen Fits erhaltene KF-Aufspaltung ist konzentrationsunabhängig und beträgt etwa 160 K, Θ ist positiv und im mittleren Konzentrationsbereich am größten. Da die Fits mit dem Grundzustand Γ_7 bei allen Proben nur in einem sehr kleinen Temperaturbereich den Messungen entsprechen, schließt man aus den Suszeptibilitätsmessungen auf den im gesamten Konzentrationsbereich vorhandenen Grundzustand Γ_8.

5.2 Magnetisierung

Wie in Abschnitt 4.1.1.2 erwähnt, steigt die Magnetisierung von $CeD_{1,95}$ auch oberhalb von B_{krit}, d.h. im paramagnetisch gesättigten Zustand weiterhin an. Dieser Anstieg wird durch Beimischung des angeregten KF-Zustandes verursacht, so daß man aus der Feldabhängigkeit der Magnetisierung Informationen über das KF-Schema gewinnen kann. Dazu betrachtet man die Magnetisierung oberhalb des kritischen Feldes, da wegen der stark konzentrationsabhängigen magnetischen Ordnung nur hier alle Proben im gleichen Zustand, nämlich im paramagnetisch gesättigten, sind und so deren KF-Schemata verglichen werden können.

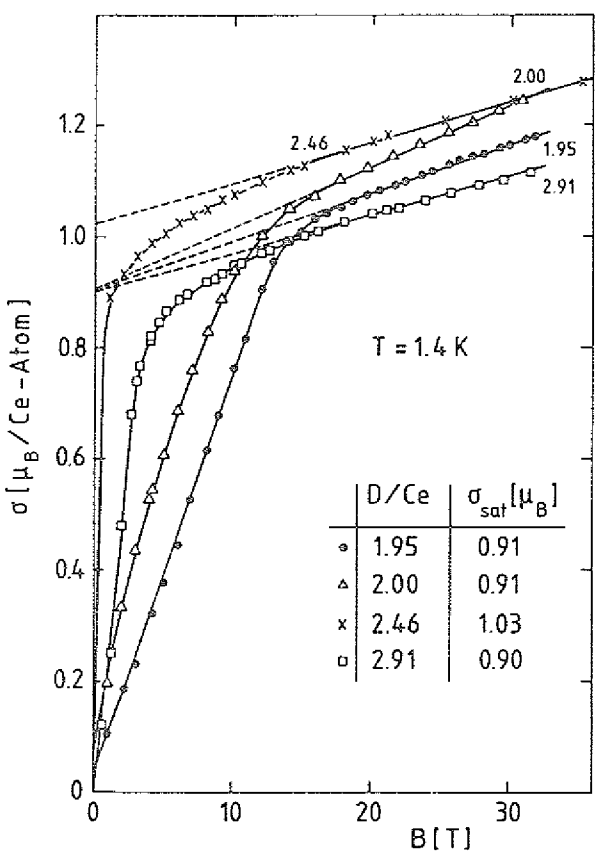


Abb. 5.7: *Magnetisierung der Pulverproben $CeD_{1,95}$ (●), $CeD_{2,00}$ (△), $CeD_{2,46}$ (×) und $CeD_{2,91}$ (□) als Funktion des äußeren Feldes bei T = 1,4 K. Die Sättigungsmagnetisierung des Grundzustandes erhält man durch Extrapolation des Anstieges bei hohen Feldern zu B = 0, sie ist in der Tabelle angegeben.*

Die Sättigungsmagnetisierung des Grundzustandes erhält man durch Extrapolation des bei Feldern oberhalb von 15 T beobachteten Anstiegs auf B = 0. Für die bereits in [AHB84] gezeigten Magnetisierungsmessungen extremer Konzentrationen $CeD_{1,95}$ und $CeD_{2,91}$ erhält man auf diese Weise $\sigma_{sät}$ = 0,9 μ_B/Ce-Atom. Auch der mittlere Konzentrationsbereich zeigt etwa die gleiche Sättigungsmagnetisierung, nämlich 1,0 μ_B/Ce-Atom, wie Abb. 5.7 zeigt. Trotz der in niedrigen Feldern sehr verschiedenen Magnetisierungen, die durch die unterschiedliche magnetische Ordnung verursacht werden, ergibt sich also im paramagnetisch gesättigten Zustand ein nahezu konzentrationsunabhängiges Verhalten. Diese Tatsache stimmt überein mit der Feststellung aus Abschnitt 5.1, daß im gesamten Konzentrationsbereich der KF-Grundzustand erhalten bleibt.

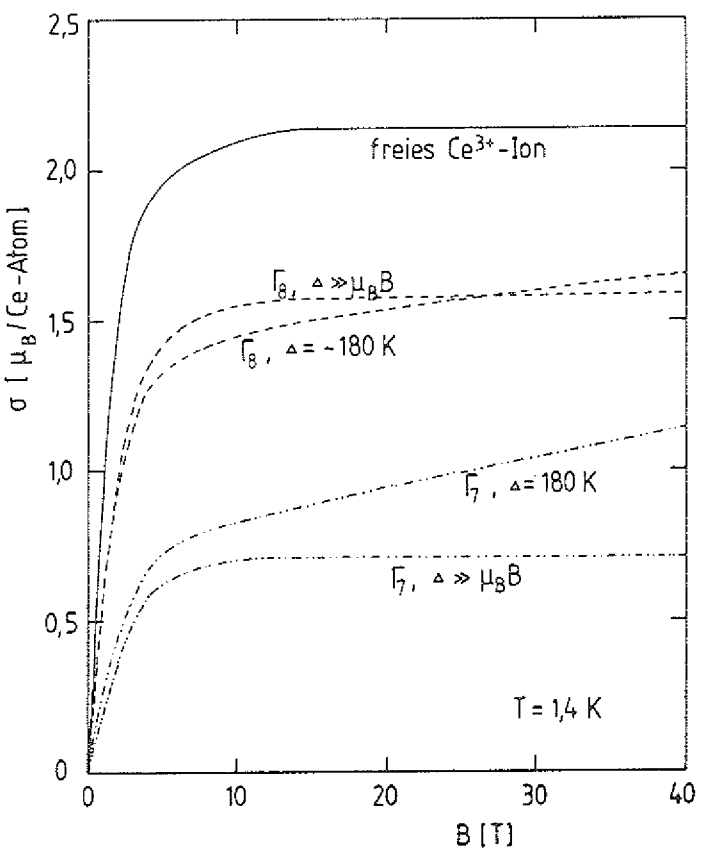


Abb. 5.8: *Magnetisierung des Ce^{3+}-Ions bei T = 1,4 K als Funktion des äußeren Feldes für verschiedene Grundzustände, das freie Ion (———), Γ_7 (-·-·-·) und Γ_8 (- - - -), wobei Δ zum einen sehr groß ist, zum anderen 180 K beträgt.*

Eine quantitative Betrachtung der Magnetisierung wurde u.a. von Aarts [A84] durchgeführt. Als Beispiel wurde diese Magnetisierung in Abb. 5.8 für

beide möglichen Grundzustände und das freie Ion gegen das angelegte Feld aufgetragen. Ist die KF-Aufspaltung groß gegen das äußere Feld, dann verläuft die Magnetisierung im paramagnetisch gesättigten Zustand flach bis zu den größten benutzten Feldern von 40 T und beträgt 0,71 μ_B für den Grundzustand Γ_7 und 1,57 μ_B für Γ_8. Eine Aufspaltung Δ von 180 K erzeugt einen Anstieg der Magnetisierung, der ähnlich aussieht, wie der in den Messungen in Abb. 5.7 beobachtete.

Ein Vergleich dieser theoretischen Kurven mit der Messung in Abb. 5.7 zeigt, daß der Absolutwert der Sättigungsmagnetisierung zu groß ist für den Grundzustand Γ_7, aber zu klein für Γ_8. Da eine Erhöhung der Magnetisierung durch keinen Effekt vorstellbar ist, bestätigen diese Magnetisierungsmessungen den in Abschnitt 5.1 erhaltenen Grundzustand Γ_8.

Ein die Magnetisierung reduzierender Effekt könnte zum Beispiel eine Aufspaltung des Quartetts Γ_8 in zwei Dubletts sein. Da eine solche Aufspaltung durch einen Jahn-Teller-Effekt verursacht sein kann, muß es eine gleichzeitig auftretende Verzerrung des kubischen Gitters geben. Diese Verzerrung muß im gesamten Konzentrationsbereich vorhanden sein, da die Sättigungsmagnetisierung konzentrationsunabhängig ist. Tatsächlich wurde sowohl von spezifischer Wärme, Raman- und Neutronen-Streuung für alle Konzentrationen ab $CeD_{2,00}$ diese Aufspaltung des Grundzustandes nachgewiesen (siehe Abschnitt 5.4 und 5). Nur in $CeD_{1,95}$ konnte leider diese Verzerrung bis hinunter zu 4,2 K nicht beobachtet werden, wie wir schon in Abschnitt 4.2.3.1 erwähnt haben. Hier könnte ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt vermutet werden.

Ein weiterer, die Magnetisierung reduzierender Effekt könnte der Kondo-Effekt sein, wie das typische Abflachen der Suszeptibilität des paramagnetischen $CeD_{2,00}$ unterhalb von 1 K vermuten läßt. Dieser müßte wegen der Konzentrationsunabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung aber auch in $CeD_{2,91}$ vorhanden sein, die laut [LPB72] als Halbleiter bekannt ist.

Hier stellt sich die Frage, ob CeD_3 tatsächlich ein Halbleiter ist. Es wurde zwar von [LPB72] die Energielücke des Halbleiters $CeH_{2,81}$ zu 0,1 eV bestimmt. Auch sollte nach Berechnungen der elektronischen Bandstruktur [S70, S71, PHMW79, GB80, MH82, K85] die Größe der Lücke mit der Konzentration zunehmen. Jedoch zeigen NMR-Untersuchungen [ZBSCPTP84, RZC85],

daß Ce Deuterid mit D/Ce > 2,75 nur eine sehr kleine oder gar keine Lücke besitzt. Eine solche kleine Lücke könnte während des Überganges zur magnetischen Ordnung verschwinden, so daß auch hier ein Kondo-Effekt denkbar ist.

5.3 Abschätzung der Austauschparameter

Betrachtet man in Abb. 5.7 das Verhalten der Magnetisierung in kleinen Feldern, nämlich unterhalb von 15 T, dann fällt auf, daß die Magnetisierung des AF ordnenden $CeD_{1,95}$ langsamer ansteigt, als die des paramagnetischen $CeD_{2,00}$. Dies ist verständlich, da in der Spin-flop-Phase in $CeD_{1,95}$ das äußere Feld gegen das Austauschfeld arbeitet, um die Spins parallel zu drehen. Dann ist jedoch erstaunlich, daß die Magnetisierung des ebenfalls AF ordnenden $CeD_{2,91}$ steiler ansteigt, als die von $CeD_{2,00}$.

Dies läßt sich erklären, wenn man aus der Neél-Temperatur T_N und der in Abschnitt 5.1 gezeigten paramagnetischen Curie-Temperatur Θ die Austauschparameter J_1 und J_2 zwischen nächsten bzw. übernächsten Nachbarn abschätzt, und das kritische Feld B_{krit} berechnet. Hierzu dienen die im Rahmen der Molekularfeld-Theorie für die AF Struktur von EuTe berechneten Zusammenhänge zwischen J_1, J_2, Θ, T_N und B_{krit} [S84]. Es handelt sich hier um die gleiche AF Struktur, wie die in $CeD_{2,91}$ beobachtete (siehe Abschnitt 4.1.1.4), die sogenannte AF II Struktur.

Aus der Molekularfeld-Theorie ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$k_B \cdot T_N = \frac{2}{3} \cdot S \cdot (S+1) \cdot (-6J_2) \qquad (12)$$

$$k_B \cdot \Theta = \frac{2}{3} \cdot S \cdot (S+1) \cdot (12J_1 + 6J_2) \qquad (13)$$

$$\mu_B \cdot B_{krit} = -\frac{4S}{g} \cdot (6J_1 + 6J_2) \qquad (14)$$

Damit erhält man für die in Ce Deuterid bei hohen Konzentrationen vorhandene AF II Phase mit Hilfe der in Abb. 5.6 gezeigten Θ und T_N folgende kritischen Felder und Austauschparameter, die wegen der ungenauen Bestimmung von Θ relativ große Fehler von bis zu 30 % aufweisen.

D/Ce	T_N [K] (±0,2 K)	Θ [K] (± 1 K)	B_{krit} [T] (± 30 %)	J_1 [K] (± 30 %)	J_2 [K] (± 5 %)	J_2/J_1 (± 30 %)
2,91	4,1	3,2	3,13	1,22	-1,37	-1,12
2,88	3,0	3,2	-0,70	1,03	-1,00	-0,97
2,80	2,1	2,5	-1,39	0,77	-0,70	-0,91

Tab. 5.1: *Austauschparameter und kritische Felder in der AF II-Phase, berechnet aus den in Abschnitt 5.1 angegebenen T_N und Θ.*

Tatsächlich ergibt sich aus dieser Abschätzung für $CeD_{2,91}$ ein kritisches Feld von 3,13 T. Dieses ist sehr viel kleiner, als das von $CeD_{1,95}$, so daß also in der Spin-flop-Phase von $CeD_{2,91}$ dessen Magnetisierung steiler ansteigen muß, als die von $CeD_{1,95}$.

Aus dem Verhältnis der Austauschparameter übernächster zu nächster Nachbarn, J_2/J_1, läßt sich nach Tahir-Kheli et al. [TCJ66] ein magnetisches Phasendiagramm berechnen. Diese Autoren zeigen, daß die Molekularfeld-Theorie gerade bei den von uns beobachteten Verhältnissen J_2/J_1 gar nicht anwendbar ist, da hier eine AF II und eine F Phase konkurrieren. Berechnet man stattdessen das Phasendiagramm mit der "Green-Funktions-Methode", erhält man eine Trennung der AF II und F Phase durch einen schmalen paramagnetischen Bereich bei endlicher Temperatur, wie Abb. 5.9 zeigt. Betrachten wir jetzt die oben erwähnten Verhältnisse J_2/J_1, dann liegt bei T = 0 die Probe $CeD_{2,91}$ in der AF II Phase, während die beiden übrigen gerade auf der Grenze zwischen der AF II und F Phase liegen. Wie aus dieser Abbildung zu erkennen ist, bewegt man sich mit abnehmender Konzentration von der AF II in die F Phase. Genau dieses Verhalten haben wir in unserem experimentellen magnetischen Phasendiagramm gefunden.

Die in Ce Deuterid beobachtete Zerstörung der AF II Phase bei D/Ce = 2,75 (siehe Abb. 4.34) sollte nach dieser Theorie bei $J_2/J_1 = -1$ stattfinden, so daß die hier bestimmten Verhältnisse $|J_2/J_1|$ etwas zu niedrig abgeschätzt wurden.

Der Eintritt in die F Phase sollte also unterhalb D/Ce = 2,75 erscheinen. Leider entsteht in Ce Deuterid in dem Bereich zwischen D/Ce = 2,62

und 2,72 die stark tetragonale Phase, die den Vergleich mit der Theorie in diesem Gebiet unmöglich macht. Erst der fast kubische Bereich um D/Ce = 2,46 weist tatsächlich die von der Theorie vorhergesagte F Ordnung auf.

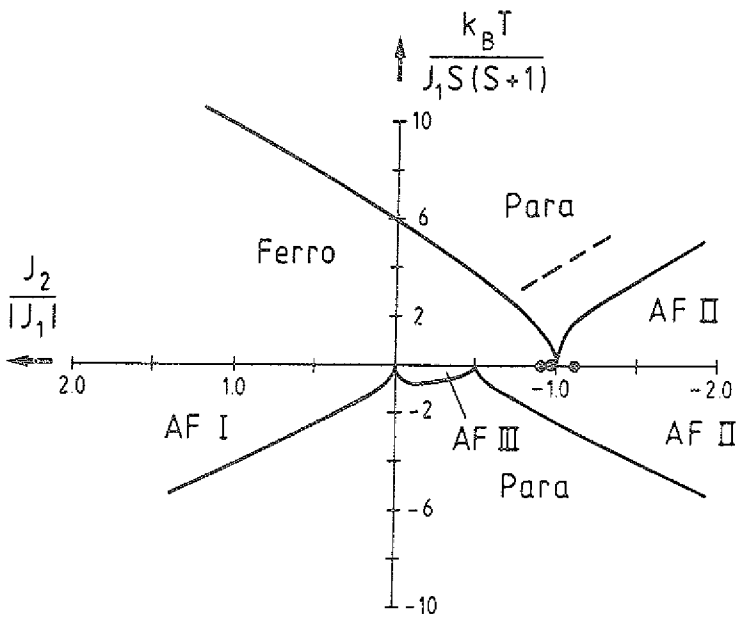


Abb. 5.9: *Vergleich des theoretischen magnetischen Phasendiagramms [TCJ66] mit experimentellen Ergebnissen von Ce Deuterid. Die gemessene Ordnungstemperatur ist als (----) in Einheiten von T/J_1 angegeben.*

Wie man aus Abb. 5.9 erkennt, erlaubt die Theorie auch eine Bestimmung der Ordnungstemperaturen, vorausgesetzt, daß J_1 bekannt ist. Die gestrichelte Kurve zeigt die experimentelle Ordnungstemperatur, wobei die in Tab. 5.1 angegebenen J_1-Werte benutzt wurden. Im Rahmen der groben Abschätzung der Austauschparameter ergibt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit der Theorie.

5.4 Spezifische Wärme

Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, schließt man aus Suszeptibilitätsmessungen auf den im gesamten Konzentrationsbereich vorhandenen Grundzustand Γ_8. Unterhalb von 5 K aber finden wir Abweichungen der Messungen von den Fits mit diesem Grundzustand (s. Abb. 5.3). Messungen der Sättigungsmagnetisierung des Grundzustandes ergeben $\sigma_{sät}$ = 0,9 μ_B/Ce-Atom anstatt des theoretisch erwarteten Wertes von 1,57 μ_B/Ce-Atom. Die daraus folgende Annahme einer Feinaufspaltung des Quartetts Γ_8 oder eine Kondo-Wechselwirkung, bzw. beides soll mit Hilfe der spezifischen Wärme bestätigt werden.

Hierzu werden das bis hinab zu 0,35 K paramagnetische $CeD_{2.00}$ und das unterhalb von T_N = 6,2 K AF ordnende $CeD_{1.95}$ gemessen. Die Auswahl dieser beiden Proben gibt die Möglichkeit, den Einfluß der magnetischen Ordnung auf den Kristallfeld-Grundzustand zu untersuchen.

5.4.1 Probenpräparation zur spezifischen Wärme

Die Messungen wurden im "Natuurkundig Laboratorium" der Universität Amsterdam durchgeführt. Die benutzte Apparatur erlaubt Messungen im Temperaturbereich zwischen 1,3 und 40 K und in einem Magnetfeld von bis zu 5 T und ist in [E80] beschrieben.

Da der Einbau der Probe in den Kryostaten über eine Stunde dauerte, wurde die Probe in einen Cu-Probenhalter eingepreßt, der zum Schutz gegen Oxidation der Probe verlötet wurde. Hierzu diente Rose-Metall, eine Legierung aus Pb, Sn und Bi, die schon bei 60 °C schmilzt, so daß ein Entweichen des Deuteriums aus der Probe während des Lötvorgangs verhindert wurde.

Als Probe dienten jeweils zwei etwa zylinderförmige mehrkörnige Stücke Ce Deuterid, die an den Enden planparallel waren. Durch das Einpressen in

den Probenhalter erhielt man guten Wärmekontakt über die Stirnflächen der Zylinder.

Die spezifische Wärme von Cu ist sehr gut bekannt und wird später von der spezifischen Wärme der Gesamtprobe abgezogen. Rose-Metall zeigt bei T_c = 8,8 K einen supraleitenden Übergang, der durch Messung der Suszeptibilität nachgewiesen wurde; eine Messung der spezifischen Wärme des Rose-Metalls zeigt aber keinen Peak bei T_c. Auch dessen spezifische Wärme wird von der der Gesamtprobe abgezogen. Die Gesamtprobe besteht aus etwa 1,6 g Ce Deuterid, 1,3 g Cu und 0,5 - 1,5 g Rose-Metall. Abb. 5.10 zeigt als Beispiel die gemessene spezifische Wärme von $CeD_{1.95}$ und nach Abzug der einzelnen Beiträge von Rose-Metall und Cu. Hieraus erkennt man, daß bei hohen Temperaturen die Beiträge von Rose-Metall und Cu zusammen etwa 60 % betragen, während diese bei tiefer Temperatur vernachlässigt werden können. Im folgenden wird die spezifische Wärme nur noch nach Abzug dieser Korrekturen dargestellt.

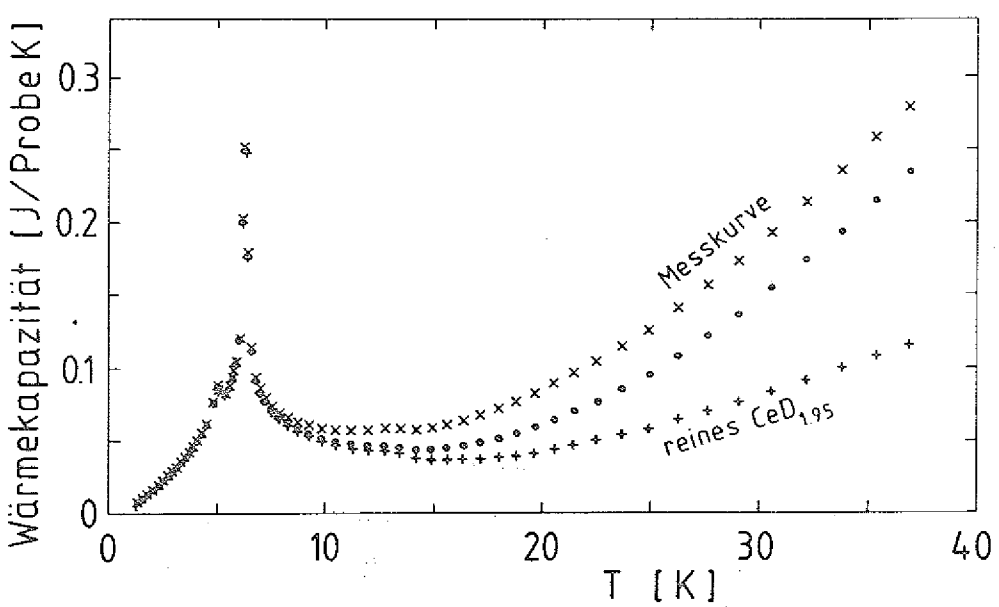


Abb. 5.10: *Beitrag des Cu-Probenhalters und des Rose-Metalls (siehe Text) zur spezifischen Wärme von $CeD_{1.95}$. Dabei bedeuten (×) die Meßkurve, (●) die Meßkurve nach Abzug des Rose-Metalls und (+) nach Abzug von Rose-Metall und Cu-Probenhalter.*

5.4.2 Spezifische Wärme von $CeD_{2,00}$

Die spezifische Wärme von $CeD_{2,00}$ in Abb. 5.11 zeigt bei hohen Temperaturen, d.h. oberhalb von etwa 20 K, einen Anstieg, der von Phononen verursacht wird. Besonders auffällig aber ist das große Maximum bei etwa 5 K, das einer Schottky-Anomalie gleicht. Dies könnte die vermutete Aufspaltung des Grundzustandes Γ_8 sein.

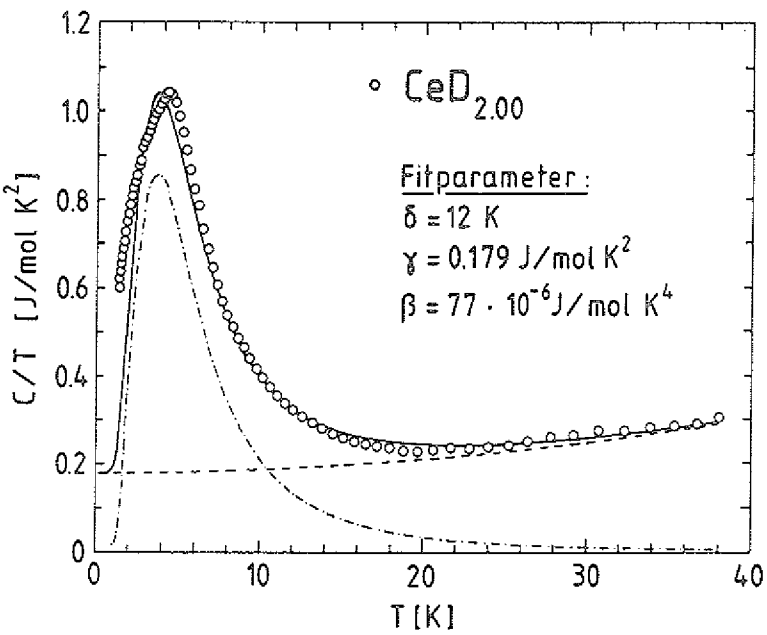


Abb. 5.11: *Spezifische Wärme von $CeD_{2,00}$.*
(○): Meßpunkte
(———): Fitkurve mit den angegebenen Fitparametern
(– – – –): elektronischer und phononischer Beitrag
(–·–·–): Schottky-Anomalie

Daher wird diese Kurve mit der Summe eines elektronischen und eines phononischen Beitrages und einer Schottky-Anomalie mit der Aufspaltung δ gefittet, die Gleichung (15) angibt:

$$c = \gamma T + \beta T^3 + N \cdot \frac{\delta^2}{k_B T^2} \frac{g_0}{g_1} \frac{e^{\delta/k_B T}}{(1 + \frac{g_0}{g_1} e^{\delta/k_B T})^2} \qquad (15)$$

Hier stellen g_0 und g_1 die Entartungen der beiden Niveaus dar. Entsprechend der Vermutung, daß das Quartett in zwei Dubletts aufspaltet, wird $g_0/g_1 = 1$ gesetzt. Dieser Fit ergibt im Bereich zwischen 0 und 30 K folgende Fitparameter:

$\delta = 12$ K

$\gamma = 179$ mJ/mol K²

$\beta = 77 \cdot 10^{-6}$ J/mol K⁴

Die gesamte Fitkurve ist in Abb. 5.11 eingezeichnet, außerdem auch die einzelnen Beiträge der Elektronen, der Phononen und der Schottky-Anomalie. Die gute Übereinstimmung der Fitkurve mit den Meßpunkten spricht dafür, daß es sich hier tatsächlich um eine Schottky-Anomalie handelt. Damit wird die vermutete Feinaufspaltung δ des Grundzustandes bestätigt.

Der elektronische Beitrag ist mit $\gamma = 180$ mJ/mol K² relativ groß, Ce Deuterid ist also zu den "Heavy-Fermion"-Systemen zu rechnen, obwohl es nach [St84] unter diesen Systemen einige mit sehr viel größerem γ von bis zu 1,5 J/mol K² gibt.

Dieser Fit enthält verschiedene Fehlerquellen. Zum einen wurde das angeregte KF-Niveau Γ_7 nicht berücksichtigt. Die Schottky-Anomalie dieser Aufspaltung von 232 K (siehe Abschnitt 5.5) liegt bei etwa 100 K und macht bei den hier gemessenen maximalen Temperaturen von 40 K etwa 10 % der spezifischen Wärme aus. Dieser Fehler beeinträchtigt insbesondere die Genauigkeit der Bestimmung des phononischen Beitrages β, das in diesem Zusammenhang nicht interessant ist. Zum anderen wurde der elektronische Beitrag γ als temperaturunabhängig angenommen. Tatsächlich aber ist in den "Schwer-Fermion"-Systemen dieses γ nur bei tiefer Temperatur groß, bei den hier betrachteten Temperaturen von bis zu 40 K aber sollte es nahezu auf das γ eines "normalen" Metalls abgesunken sein [St84]. Weiterhin gehorcht die spezifische Wärme der Phononen bei diesen Temperaturen nicht mehr einem reinen T^3-Gesetz [G66]. Obwohl gezeigt wurde, daß im Hochtemperatur-

bereich der Beitrag der Schottky-Anomalie durch die Ungenauigkeit von β und γ ungewiß ist, ist die Lage des Maximums und damit die Größe der Feinaufspaltung δ von 12 K sehr genau bestimmt.

In Abschnitt 5.5 werden wir mit Hilfe von Neutronen- und Raman-Streuung Feinaufspaltungen des Grundzustandes zwischen 30 und 55 K zeigen. Wegen dieser Diskrepanz zu dem oben beschriebenen Fit und wegen der in Abschnitt 5.1 gezeigten Hinweise auf einen Kondo-Zustand in $CeD_{2.00}$ haben wir nach einer weiteren Erklärung des Maximums in der spezifischen Wärme gesucht. Tatsächlich kann ein solches Maximum auch durch eine Kondo-Wechselwirkung erzeugt werden, wie Rajan in seiner bereits zitierten Arbeit [R83] für das Coqblin-Schrieffer-Modell [CS69] angibt. Rajan hat neben der Temperaturabhängigkeit der Nullfeld-Suszeptibilität auch die der spezifischen Wärme für beliebige J = 1/2,...7/2 berechnet. Benutzt man die aus der Suszeptibilität in Abschnitt 5.1.1 abgeschätzte Kondo-Temperatur von T_K = 4 K, dann ergibt sich laut [R83] ein Maximum in der spezifischen Wärme bei etwa 2 K. Das Maximum in der Messung aber erscheint bei T = 5 K, wie in Abb. 5.12 noch einmal zu sehen ist.

Hier wird nur der elektronische Beitrag gemeinsam mit der Schottky-Anomalie der bereits in Abb. 5.11 gezeigten Messung betrachtet. Wegen der oben erwähnten Fehler wurde zum Abzug des phononischen Beitrages nicht der dort erhaltene Fitparameter β benutzt, sondern die spezifische Wärme der isostrukturellen La-Verbindung $LaH_{2.00}$ [B71].

Auch dieser Abzug der Phononen bringt Fehler mit sich. Zum einen ist der Beitrag der Phononen wegen der größeren Masse des Ce und des D in Ce Deuterid um etwa 3 % größer, als der in La Hydrid. Zum anderen ist nicht ganz sicher, ob die von [B71] gemessene Probe tatsächlich die Konzentration H/La = 2,00 besitzt, da zu dieser Zeit noch nicht klar war, wie wesentlich eine genaue Konzentrationsbestimmung ist. Daher wird die oberhalb von 20 K auftretende Diskrepanz zwischen der Messung und den im folgenden zitierten theoretischen Modellen nicht beachtet, wesentlicher ist das Tieftemperatur-Verhalten.

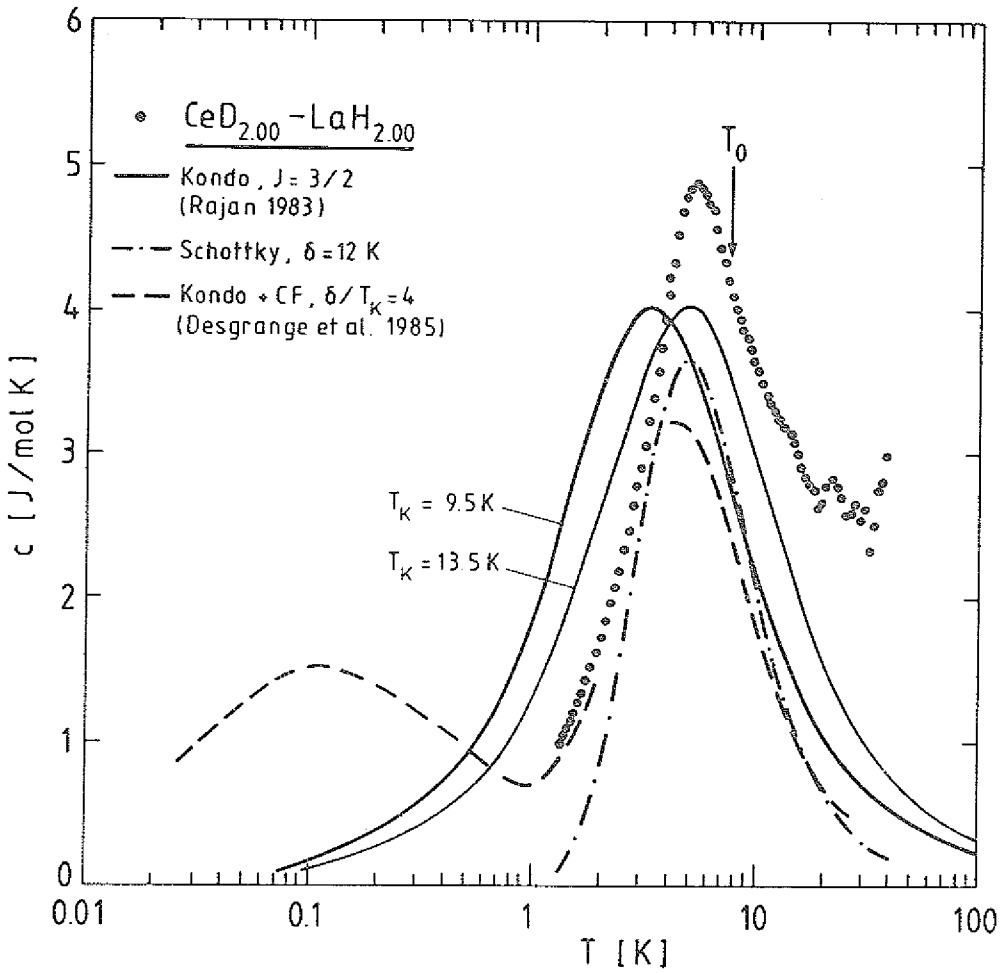


Abb. 5.12: *Vergleich der Messung der spezifischen Wärme von $CeD_{2.00}$ mit verschiedenen theoretischen Modellen.*

(●) Messung aus Abb. 5.11 nach Abzug des phononischen Beitrages mit Hilfe von $LaH_{2.00}$.

(–·–·–) theoretische Schottky-Anomalie aus Abb. 5.11,

(——) von [R83] berechnetes Coqblin-Schrieffer-Modell mit J = 3/2 für zwei verschiedene Kondo-Temperaturen

(– – – –) von [DR85] berechnetes Coqblin Schrieffer-Modell für ein um δ aufgespaltenes Quartett als Grundzustand.

Im folgenden werden die Meßdaten aus Abb. 5.12 mit den theoretischen Vorhersagen von Rajan verglichen. Um die Kondo-Temperatur zu bestimmen, haben wir die Temperatur des experimentellen Maximums dem theoretischen Maximum aus [R83] mit J = 3/2 angepaßt. An der Stelle des Maximums beträgt das Verhältnis T/T_0 = 10,5, wobei T_0 die Skalentemperatur ist. Hieraus erhalten wir mit Hilfe der in Abschnitt 5.1.1 benutzten Beziehung zwischen T_0 und T_K eine Kondo-Temperatur T_K = 13,5 K. Wie Abb. 5.12

zeigt, liefern die experimentellen Daten ein erheblich schmaleres Maximum, als von der Theorie vorhergesagt wird. Dessen Breite ändert sich nicht, wenn eine niedrigere Kondo-Temperatur von beispielsweise 9,5 K gewählt wird. Diese Kondo-Temperatur ergibt sich, wenn man für die Anpassung statt der Temperatur des Maximums die Temperatur $T = T_0$ nimmt.

Eine viel bessere Erklärung für die Breite des Maximums bietet das von Desgranges und Rasul berechnete Coqblin-Schrieffer-Modell für ein Quartett, das in zwei Dubletts aufgespalten ist [DR85]. Diese Autoren geben die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme für verschiedene Verhältnisse zwischen der Größe der Aufspaltung des Quartetts und der Kondo-Temperatur an. Ein nicht aufgespaltenes Quartett ergibt das in Abb. 5.12 bereits eingezeichnete Ergebnis von [R83]. Wenn die Aufspaltung δ in der Größe der Kondo-Temperatur liegt, wird dieses Maximum verbreitert (nicht eingezeichnet). Eine weitere Vergrößerung der Aufspaltung erzeugt zwei Maxima, von denen eines schließlich mit der Schottky-Anomalie übereinstimmt. Der Fall $\delta/T_K = 4$, der in Abb. 5.12 mit der Messung von $CeD_{2,00}$ verglichen wird, zeigt eine gute Übereinstimmung in dem gemessenen Temperaturbereich. Unterhalb von 1 K sollte dann ein weiteres, breites Maximum erscheinen. Dies bietet die Möglichkeit, die Anwendbarkeit dieser Theorie auf das System Ce Deuterid durch Erweiterung des Meßbereiches der spezifischen Wärme bis unter 0,1 K zu überprüfen, konnte in dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt werden.

Der Wert $\delta/T_K = 4$ ergibt eine Kondo-Temperatur von $T_K = 3$ K, die in schöner Übereinstimmung steht zu $T_K = 4$ K aus der Nullfeld-Suszeptibilität (siehe Abschnitt 5.1.1). Während dieses Verhältnis $\delta/T_K = 4$ sowohl die Stelle, als auch die Breite unseres Maximums erklärt, stimmt dessen Höhe nicht vollständig mit der Theorie überein. Zur Zeit ist es unklar, ob diese Diskrepanz mit dem Abzug der phononischen Beiträge mit Hilfe der Referenzprobe $LaH_{2,00}$ zusammenhängt.

Die Konsistenz der aus den beiden verschiedenen Meßmethoden erhaltenen Kondo-Temperaturen ist erstaunlich gut, da das Coqblin-Schrieffer-Modell stark verdünnte Ce-Ionen in einem Metall behandelt, Ce Deuterid aber zu den konzentrierten Kondo-Systemen gezählt werden muß, für die bisher keine Theorie entwickelt werden konnte.

5.4.3 Spezifische Wärme von $CeD_{1,95}$

Wie in Abb. 5.13 ersichtlich ist, fällt in der spezifischen Wärme von $CeD_{1,95}$ zunächst der große, scharfe Peak bei T = 6,2 K auf. Er stimmt mit der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Neél-Temperatur überein. Da er außerdem von einem äußeren Feld von 5 T zu niedrigerer Temperatur, nämlich auf 5.8 K verschoben wird (s. Abb. 5.14), zeigt er den Übergang zur AF Ordnung.

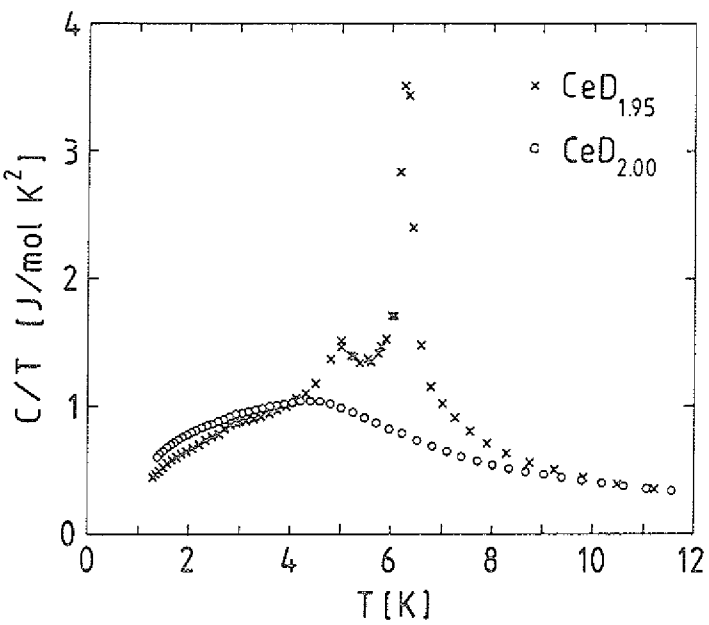


Abb. 5.13: *Spezifische Wärme von $CeD_{1,95}$ (×), verglichen mit der von $CeD_{2,00}$ (○). Man erkennt in dem scharfen Maximum bei T_N = 6,2 K die Neél-Temperatur von $CeD_{1,95}$. Ein weiteres Maximum erscheint bei T = 5 K (siehe Text).*

Ein zweites, kleineres Maximum zeigt sich bei T = 5 K. Dessen Ursache ist nicht klar; man könnte eine Quadrupolordnung oder eine Änderung der magnetischen Struktur vermuten. Eine Quadrupolordnung wurde aber bisher nur oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur beobachtet und ist unterhalb von T_N auch nicht zu erwarten, da eine stattfindende Dipolordnung die der Quadrupole mit sich bringt [SB72]. Es liegt nahe, daß das Maximum bei 5 K mit einer zweiten magnetischen Phasenumwandlung zusammenhängt, die wir jedoch noch nicht nachweisen konnten.

Um eine bei T = 5 K einsetzende Gitterverzerrung auszuschließen, wurde diese Probe nochmals mit Röntgen-Diffraktometrie untersucht. Diese Messung wurde im flüssigen Helium durchgeführt, um eine Temperatur von T < 5 K zu garantieren. Hierbei ergibt sich eine rein kubische Umgebung der Ce^{3+}-Ionen, auch bei tiefster Temperatur sieht man keine Gitterverzerrung.

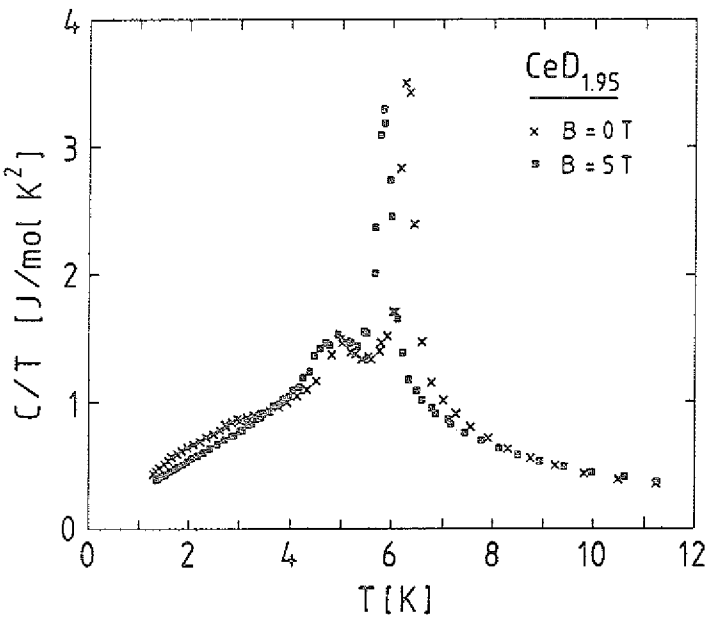


Abb. 5.14: *Spezifische Wärme von $CeD_{1,95}$ im Nullfeld (×) und in B = 5 T (▪). Das Maximum bei T_N = 6,2 K wird in 5 T zu 5,8 K verschoben.*

5.4.4 Entropie und Kristallfeldschema

Die Bestimmung der Entropie erlaubt Aussagen über den Entartungsgrad des Grundzustandes. Sie ist definiert als

$$S(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{c}{T}\, dT \qquad (16)$$

und wird aus der Fläche unter der Kurve c/T gegen T bestimmt. Hierzu muß der phononische Beitrag von der Messung abgezogen werden, was bei

hohen Temperaturen nur durch Messung der isostrukturellen La-Verbindung gelingt. Da die Phononen in Ce Dihydrid in dem Bereich von D/Ce = 1,95 bis 2,00 keine gravierenden Konzentrationsabhängigkeiten zeigen können, wurde für den Abzug der Phononen beider Proben $CeD_{1,95}$ und $CeD_{2,00}$ die spezifische Wärme von $LaH_{2,00}$ [B71] benutzt, wie Abb. 5.15 zeigt.

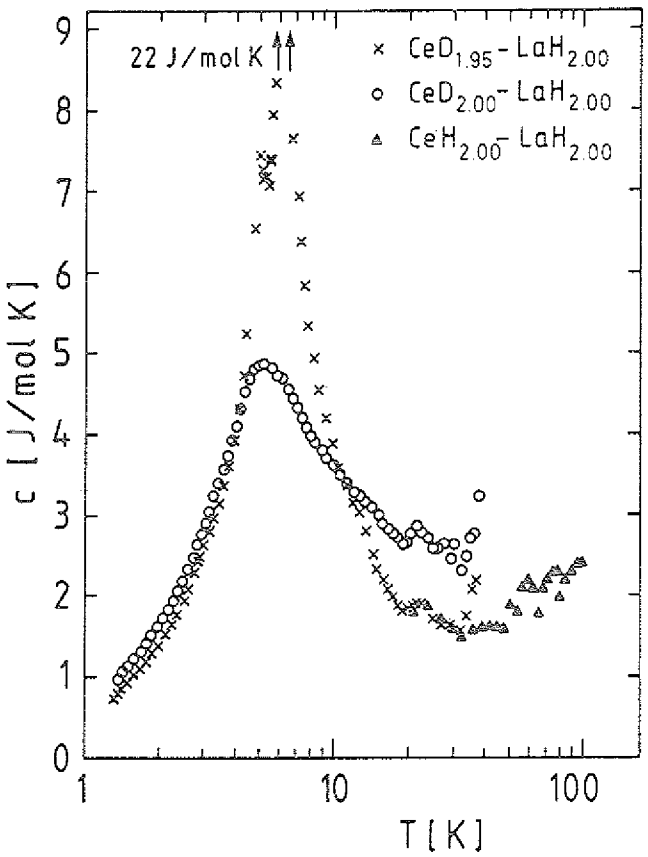


Abb. 5.15: *Spezifische Wärme von $CeD_{1,95}$ (×), $CeD_{2,00}$ (○) und $CeH_{2,00}$ (△) [B71], logarithmisch gegen die Temperatur aufgetragen. Mit Hilfe von $LaH_{2,00}$ [B71] wurde der phononische Beitrag abgezogen. Die Daten oberhalb von 100 K wurden wegen eintretender Selbstdiffusion in $LaH_{2,00}$ weggelassen.*

Um die Zunahme der Entropie bis zu höheren Temperaturen verfolgen zu können, wurden der Literatur Messungen von $CeH_{2,00}$ [B71] entnommen. Beide Messungen, nämlich von $CeH_{2,00}$ und $LaH_{2,00}$, wurden bis hinauf zu 350 K durchgeführt, die spezifische Wärme von $LaH_{2,00}$ wird aber oberhalb von 100 K durch die Selbstdiffusion der auf Oktaederplätzen sitzenden Wasserstoff-Atome beeinflußt, die für Konzentrationen oberhalb von H/La = 2,0 bei etwa 180 K einsetzt [SC63]. Da eine Messung der spezifischen Wärme von $LaH_{1,95}$, in dem keine O-Plätze besetzt sind und keine

Selbstdiffusion auftritt [SC63], nicht vorliegt, wird die spezifische Wärme von $LaH_{2,00}$ zum Abzug des phononischen Beitrages benutzt.

Die daraus berechnete Entropie beider Proben ist in Abb. 5.16 gegen die Temperatur aufgetragen. Da die Messung nur bis hinab zu T = 1,3 K reicht, und damit der Verlauf der spezifischen Wärme unterhalb von dieser Temperatur nicht bekannt ist, zeigt Abb. 5.16 die Entropie $\Delta S = S(T) - S(1,3\ K)$ der beiden gemessenen Proben.

Die Entropie von $CeH_{2,00}$ wird bei der minimalen Temperatur dieser Messung, T = 20 K, an die Entropie von $CeD_{1,95}$ und $CeD_{2,00}$ angeschlossen. Da die Messung der spezifischen Wärme von $CeH_{2,00}$ nicht exakt an die eigenen Messungen anschließt, ergibt sich besonders bei $CeD_{2,00}$ eine Diskrepanz in dem Temperaturbereich, in dem beide Messungen überlappen. Solche Diskrepanzen zwischen den verschiedenen Messungen sind nicht erstaunlich, da der Beitrag der Phononen wegen der größeren Masse des Ce und des D in Ce Deuterid um etwa 3 % größer ist, als der in $LaH_{2,00}$. Da die oben erwähnte Selbstdiffusion der D_{okt} in $LaH_{2,00}$ bereits oberhalb von 100 K sichtbar wird, kann die Entropie nur bis zu dieser Temperatur betrachtet werden.

Betrachtet man zunächst die Entropie von $CeD_{1,95}$, dann ist der Wert $R \cdot \ln 4$ bei T = 37 K erreicht. Da die Kristallfeldaufspaltung Δ etwa 230 K beträgt (siehe Abschnitt 5.5), ist das angeregte Niveau hier noch fast unbesetzt. Hier muß also, analog zu Folgerungen aus Suszeptibilitäts- und Magnetisierungs-Messungen, das Quartett Γ_8 der Grundzustand sein. Die Entropie dieser Probe steigt bis 100 K auf nahezu $R \cdot \ln 6$ an, so daß die Annahme gerechtfertigt ist, daß bei Raumtemperatur beide Kristallfeldzustände Γ_8 und Γ_7 nahezu gleichbesetzt sind und damit die Entropie des freien Ions erreicht wird.

Die Entropie von $CeD_{2,00}$ liegt im gesamten Temperaturbereich zwischen 10 und 100 K niedriger, als die von $CeD_{1,95}$. Da sich diese beiden Proben in der Kristallfeldaufspaltung Δ nur unwesentlich voneinander unterscheiden (siehe Abschnitt 5.5), deren Tieftemperatureigenschaften aber stark konzentrationsabhängig sind (siehe Abschnitt 4.1), schließt man hier, daß unterhalb von T = 1,3 K die fehlende Entropie zu finden sein müßte. Dies ist entweder durch das Auftreten einer magnetischen Ordnung bei sehr tiefer

Temperatur oder durch einen Kondo-Effekt mit einer Kondo-Temperatur von $T_K \approx 4$ K möglich, worauf Abb. 5.3 und 5.12 hindeuten.

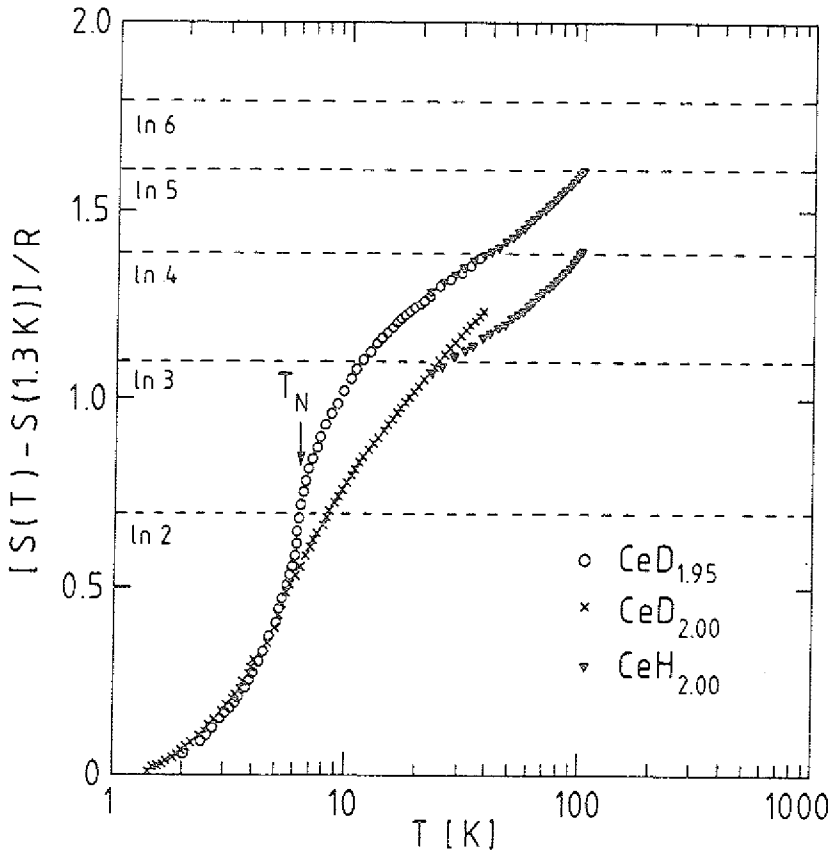


Abb. 5.16: *Entropie von $CeD_{1.95}$ (o) und $CeD_{2.00}$ (x) nach Abzug der spezifischen Wärme von $LaH_{2.00}$ [B71].*

Damit zeigt die spezifische Wärme, analog zu Folgerungen aus Suszeptibilitäts- und Magnetisierungs-Messungen, daß das Quartett Γ_8 der Grundzustand ist und daß dieser Grundzustand in der paramagnetischen $CeD_{2.00}$ eine Feinaufspaltung von $\delta = 12$ K in zwei Dubletts zeigt. Qualitativ stimmt das überein mit Ergebnissen der inelastischen Neutronen-Steuung, die im nächsten Abschnitt behandelt werden.

5.5 Inelastische Neutronen-Streuung

5.5.1 Experimentelles

Alle bisher bekannten Informationen über das Kristallfeld in Ce Deuterid wurden in den vorhergehenden Abschnitten aus makroskopischen Eigenschaften wie Suszeptibilität, Magnetisierung und spezifischer Wärme gewonnen. Damit konnte gezeigt werden, daß der KF-Grundzustand im gesamten Konzentrationsbereich das Quartett Γ_8 ist und daß der angeregte Zustand Γ_7 160 bis 280 K oberhalb des Grundzustandes liegt. Aus der Schottky-Anomalie in $CeD_{2,00}$ konnten wir Andeutungen finden, daß dieses Quartett ein wenig aufgespalten ist. Die Frage, ob die Aufspaltung des Grundzustandes in allen Konzentrationen vorhanden ist, und ob diese Aufspaltung die alleinige Ursache für die Reduktion der Sättigungsmagnetisierung des Grundzustandes ist, konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden.

Es ist daher zweckmäßig, eine direkte, spektroskopische Messung der KF-Aufspaltung vorzunehmen. Da in deren Energiebereich auch akustische Phononen liegen [GRLM79, GRRLM77, VHS79, VHT78, VHD80], und außerdem während einer Zusammenarbeit mit Zirngiebl et al. [ZWBGHA86] der Vorschlag einer resonanten Kopplung zwischen Phononen und KF entstand, ist hierzu deren Trennung durch eine impulsabhängige Messung notwendig. Es wurden daher inelastische Neutronen-Streuexperimente durchgeführt.

Um die vermutete Feinaufspaltung des Γ_8 nachweisen zu können, bedarf es hierbei einer sehr guten Auflösung, die man nur bei einer sehr kleinen Einfallsenergie der Neutronen hat. Auch eine hohe Intensität der Neutronen-Quelle ist notwendig, so daß diese Messungen an dem Flugzeit-Spektrometer IN6 des "High Flux Reactor" (HFR) des ILL in Grenoble durchgeführt wurden.

Dieses Instrument bezieht seine Neutronen aus einer kalten Quelle (flüssiges Deuterium mit T = 25 K), die die Neutronen-Intensität im Wellenlängenbereich oberhalb von 4 Å verstärkt und einen Fluß kalter Neutronen von $2 \cdot 10^9$ n/cm²sec liefert. Um einen möglichst hohen Fluß auf die

Probe zu fokussieren, besteht der Monochromator aus drei hintereinandergestellten pyrolytischen Gaphit-Monochromatoren, ein Beryllium-Filter eliminiert Wellenlängen höherer Ordnung. Die Detektorbank besteht aus 337 ^{3}He-Detektoren, die zwischen den Streuwinkeln 2Θ = 10° und 115° um die Probe herum aufgestellt sind.

Diese Detektoren werden bereits vor der Datenaufnahme zu 44 Gruppen zusammengefaßt. Einige dieser Gruppen müssen vor der Auswertung aussortiert werden, da in diese ein Bragg-Reflex hineingestreut wird, der in der Probe entsteht und von einer Wand (des Al-Probenhalters oder des Kryostaten) reflektiert wird. Diese reflektierten Bragg-Reflexe lassen sich anhand ihrer Schärfe gut von den wirklich inelastischen Übergängen der Probe trennen.

Die wegen ihrer großen Menge von 22 bis 25 g polykristalline Probe befindet sich innerhalb eines zylindrischen Al-Probenhalters in einem He-Kryostaten, so daß Temperaturen zwischen 1,5 und 300 K möglich sind. Die Beiträge des Probenhalters, im wesentlichen akustische Phononen des Al, sind fast vernachlässigbar gegenüber der Probe, werden aber trotzdem separat gemessen und abgezogen.

Um die Ansprechwahrscheinlichkeit der verschiedenen Detektoren zu bestimmen, wird eine Vanadium-Probe gemessen. Daher können später die in verschiedenen Detektorgruppen gemessenen Intensitäten verglichen werden. Eine zusätzliche Messung der Transmission der Probe erlaubt zusammen mit der Messung der elastischen Intensität des Vanadiums sogar eine Umrechnung der Zählraten in absolute Streuquerschnitte.

Um im Energiebereich zwischen 0,5 und 20 meV eine gute Auflösung zu bekommen, benutzen wir Neutronen mit einer Einfallsenergie von 3,145 meV. Aus der oben erwähnten Vanadium-Messung ergibt sich eine Auflösung von besser als 100 μeV im gesamten Q-Bereich. Übergänge der Probe unterhalb dieser Energie können daher im Energie-Verlust und -Gewinn der Neutronen gemessen werden. In dieser Arbeit werden wir Übergänge mit größerer Energie diskutieren, die nur durch Energiegewinn der Neutronen erhalten werden können. Hochenergetische Niveaus müssen dazu thermisch besetzt sein. Die im folgenden gezeigten Spektren wurden wegen der hohen Intensität der einfallenden Neutronen jeweils innerhalb von 1 bis 3 Stunden aufgenommen.

Zur Untersuchung des Kristallfeldes werden, wie bei der Messung der spezifischen Wärme, zwei Proben untersucht, nämlich $CeD_{1.93}$ und $CeD_{2.03}$. Hier läßt sich die Wirkung der beginnenden O-Platz-Besetzung untersuchen. Die Konzentration D/Ce = 1,93 wurde gewählt, um sicherzugehen, an der unteren Grenze des Homogenitätsbereiches der kfz Phase mit D/Ce = 1,95 zu liegen, so daß in dieser Probe kein O-Platz besetzt ist. Um Verwirrung zu verhindern, wird diese Probe weiterhin mit $CeD_{1.95}$ bezeichnet. Das hier vorhandene reine Cer stört wegen seiner geringen Menge von 1 % nicht. Die Auswahl von $CeD_{1.95}$ und $CeD_{2.03}$ bietet die Möglichkeit, das KF einer magnetisch ordnenden Probe mit dem einer paramagnetischen zu vergleichen.

5.5.2 KF-Anregungen in $CeD_{1.95}$ und $CeD_{2.03}$

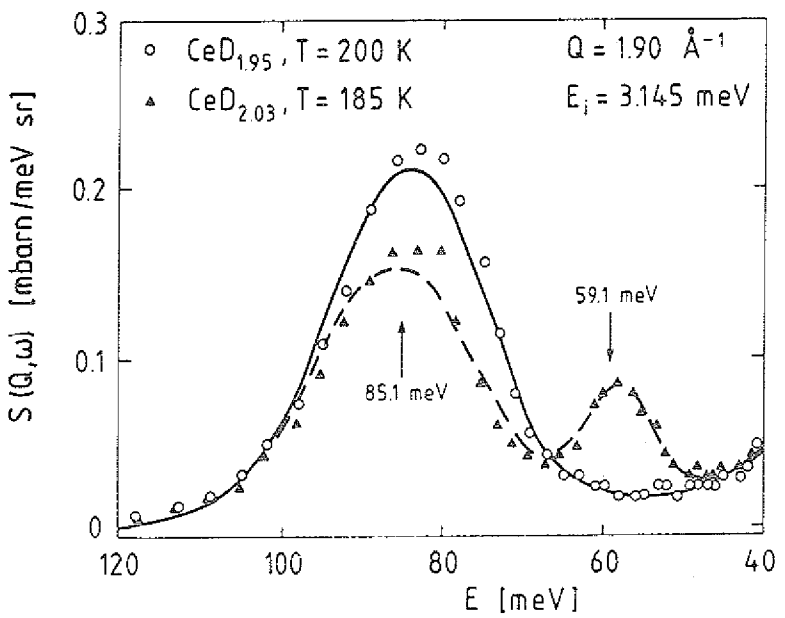


Abb. 5.18: *Optische Phononen in $CeD_{1.95}$ (○) und $CeD_{2.03}$ (▲) bei T = 200 bzw. 185 K. Man beobachtet zum einen die Schwingungen der D-Atome auf T-Plätzen bei 85,1 meV, zum anderen die der D-Atome auf O-Plätzen bei 59,1 meV, die in $CeD_{2.03}$ bereits besetzt sind.*

Im inelastischen Spektrum von $CeD_{1.95}$ und $CeD_{2.03}$ beobachtet man bei hohen Temperaturen von 200 bzw. 185 K mehrere Peaks. In Abb. 5.18 erkennen wir ein einzelnes Maximum bei 85,1 meV für $CeD_{1.95}$, während für

$CeD_{2,03}$ zusätzlich ein Maximum bei 59,1 meV beobachtet wird. Diese werden verursacht von optischen Phononen, d.h. zum einen von Schwingungen der D-Atome auf T-Plätzen [VHD80, VHT78, GRRLM77], zum anderen von D-Atomen auf O-Plätzen, die von [VHD80] bereits in $CeD_{2,72}$ beobachtet wurden. Hier sieht man ganz deutlich, daß in $CeD_{1,95}$ nur T-Platz-Schwingungen vorhanden sind, in $CeD_{2,03}$ aber bereits einige O-Plätze besetzt sind. Diese hochenergetischen Phononen sind zwar bei 200 K noch fast unbesetzt, können aber wegen der hohen Intensität am Spektrometer bereits nachgewiesen werden.

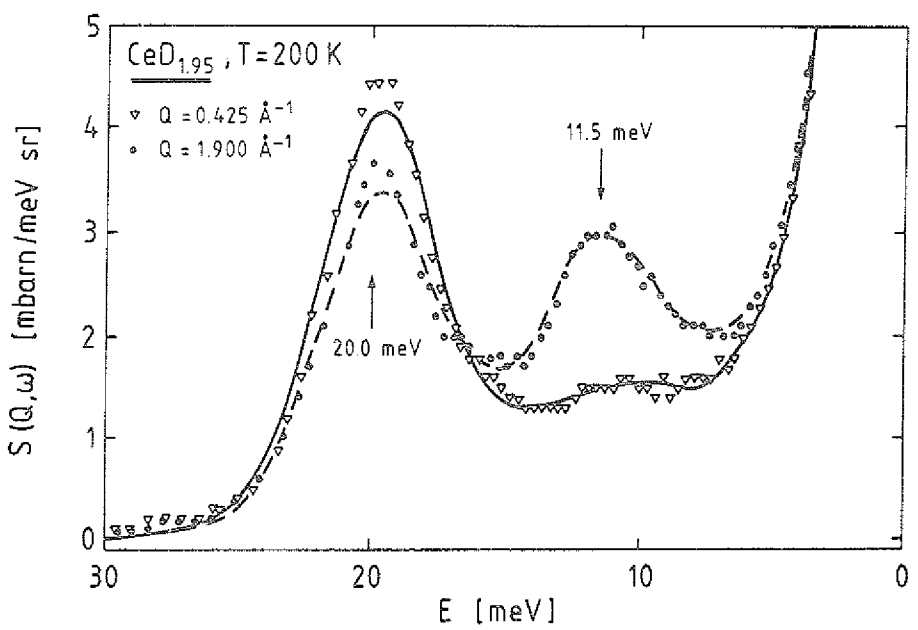


Abb. 5.19: *KF-Übergang bei 20 meV und akustische Phononenzustandsdichte bei 11,5 meV in $CeD_{1,95}$ bei T = 200 K, für zwei verschiedene Q-Werte.*

Die gesuchten KF-Übergänge liegen im Energiebereich unterhalb von 30 meV. Abb. 5.19 zeigt in $CeD_{1,95}$ ein Maximum bei 11,5 meV und eines bei 20 meV. Die Intensität des Überganges bei 11,5 meV nimmt mit wachsendem Q zu und wird daher akustischen Phononen zugeordnet. Das Maximum bei 20 meV jedoch zeigt eine mit Q abnehmende Intensität und ist daher ein KF-Übergang. Die Beobachtung dieses einzigen KF-Überganges spricht für die bereits in Abschnitt 4.2.3 nachgewiesene kubische Struktur, die einen Übergang zwischen dem Quartett Γ_8 und dem Dublett Γ_7 erlaubt.

Komplizierter ist jedoch das in Abb. 5.20 gezeigte Spektrum von $CeD_{2,03}$. Hier beobachtet man zwischen den beiden Peaks bei 11,5 und 20 meV die Entstehung eines dritten Peaks bei 15,3 meV. Die beiden abgebildeten Spektren bei Q = 0,425 bzw. 1,900/Å zeigen bereits, daß dieser dritte Peak bei kleinen Q eine größere Intensität besitzt, als bei größeren Q. Um dessen Intensität als Funktion von Q genauer zu analysieren, wurden alle drei Peaks durch Gaußkurven gefittet. Wegen des großen Überlapps zwischen den Peaks war dies nur durch Festhalten der Position von zwei der Maxima und der Breite der Peaks möglich; die so erhaltenen Fitkurven wurden zusätzlich in Abb. 5.20 eingezeichnet. Genauer erkennt man die Q-Abhängigkeit der Intensität in Abb. 5.21, in der ein Vergleich mit $CeD_{1,95}$ aufgeführt ist.

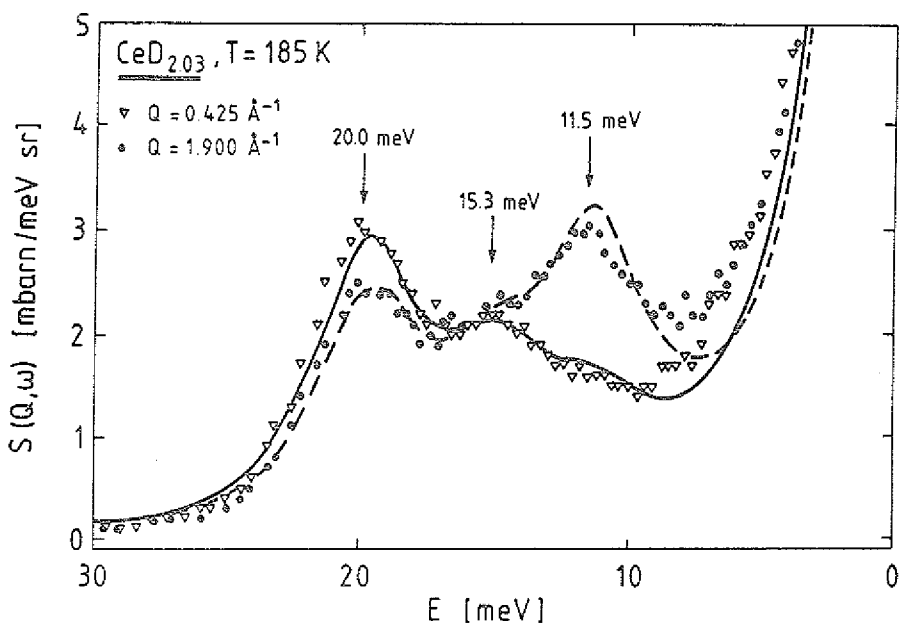


Abb. 5.20: *Inelastisches Neutronen-Spektrum von $CeD_{2,03}$, das abgesehen von dem KF-Übergang bei 20 meV und der akustischen Phononenzustandsdichte bei 11,5 meV zusätzlich einen KF-Übergang bei 15,3 meV zeigt.*

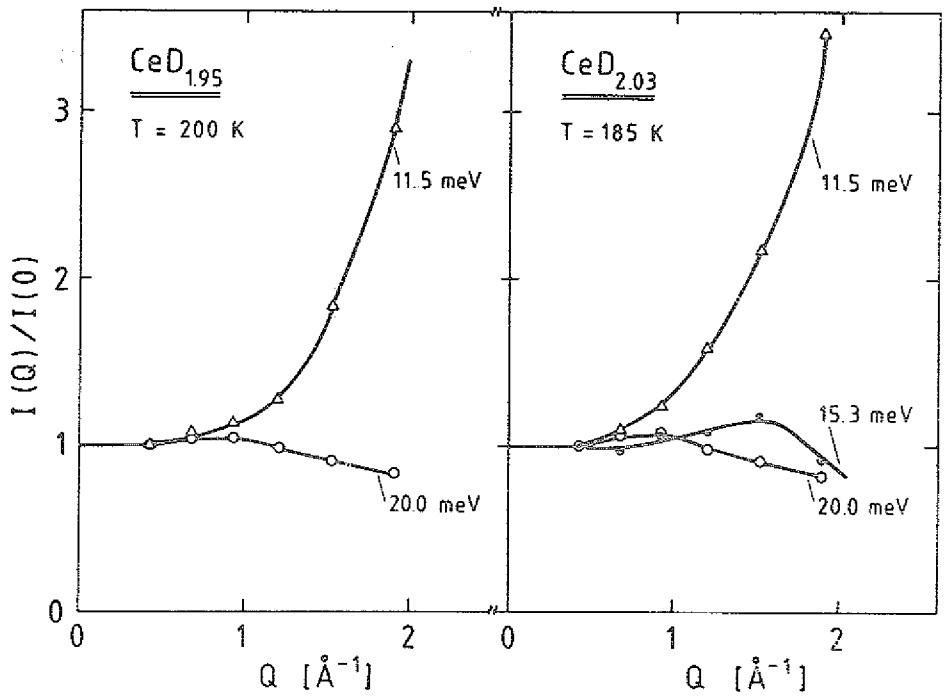


Abb. 5.21: *Q-Abhängigkeit der Übergänge in $CeD_{1.95}$ und $CeD_{2.03}$. Der 11,5 meV-Peak (△) zeigt eine Q^2-Abhängigkeit, die Übergänge bei 20 (○) und 15,3 meV (●) nehmen mit wachsendem Q ab und sind damit KF-Übergänge.*

Ganz deutlich ist in beiden Proben der Anstieg der Intensität des 11,5 meV-Peaks mit Q^2 und damit dessen Interpretation als Phononenzustandsdichte zu erkennen. Der KF-Übergang bei 20 meV nimmt zunächst ganz leicht zu und dann ab; ganz ähnlich verhält sich die Intensität des Überganges bei 15,3 meV in $CeD_{2.03}$, so daß dieser einem weiteren KF-Übergang zugeordnet werden muß.

Eine Trennung von KF und Phononen ist in diesem Experiment nur über die Q-Abhängigkeit der Intensität möglich, nicht aber über die Temperaturabhängigkeit, da wegen der niedrigen Einfallsenergie der Neutronen nur thermisch besetzte Niveaus nachgewiesen werden können. Daher ist die entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit der Intensität von Phononen und KF-Anregungen, die bei Energieverlust der Neutronen deren Trennung ermöglicht, hier nicht auszunutzen.

5.5.3 Kristallfeld-Schema

Trägt man die mit Neutronen-Streuung gemessenen KF-Übergänge gegen die Konzentration auf, dann erhält man zusammen mit den Messungen der oben erwähnten Raman-Arbeit [ZWBGHA86] Abb. 5.22. Bei 11,5 meV liegen die akustischen Phononen, die in der Raman-Arbeit nicht sichtbar sind, da in der Licht-Streuung nur mit Q = 0 gemessen werden kann. Um 20 meV liegen die KF-Übergänge. Sowohl die Neutronen-, als auch die Raman-Spektroskopie zeigen in $CeD_{1,95}$ einen einzigen KF-Übergang bei 20 meV. Dieser spaltet bei Erhöhung der Konzentration, und damit bei beginnender O-Platz-Besetzung, auf in zwei KF-Übergänge. Die Aufspaltung beträgt in $CeD_{2,00}$ 2,6 meV, in $CeD_{2,03}$ bereits 4,7 meV und bleibt im gesamten Konzentrationsbereich bis hinauf zu D/Ce = 2,91 erhalten.

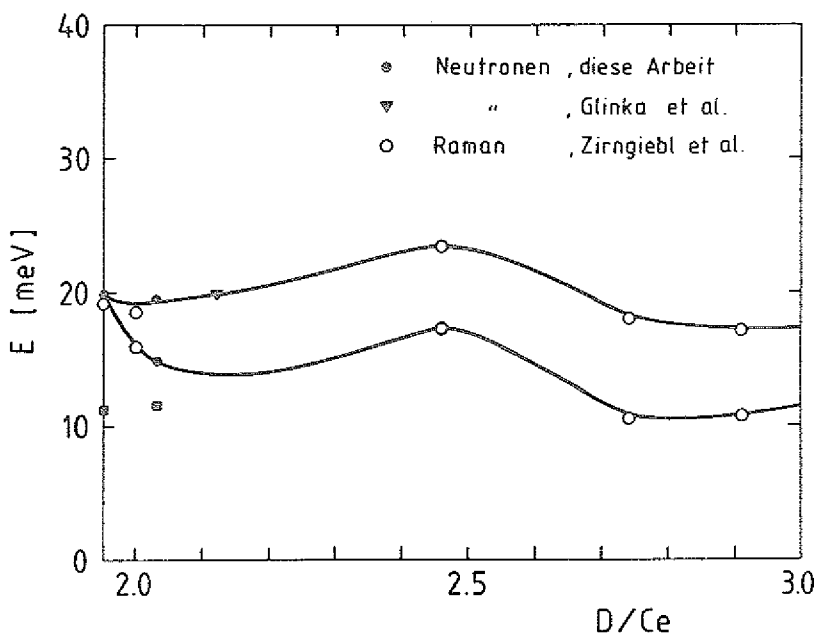


Abb. 5.22: *KF-Übergänge in Ce Deuterid, beobachtet mit Neutronen- und Raman-Spektroskopie. (●) Neutronen, diese Arbeit, (○) Raman [ZWBGHA86], (▼) Neutronen [GRRLM79]. Zum Vergleich wurden auch die akustischen Phononen aus der eigenen Arbeit (■) eingezeichnet.*

Mit Hilfe dieser gemessenen Übergänge läßt sich das in Abb. 5.23 gezeigte KF-Schema aufstellen. Dabei ist Γ_8 der Grundzustand, wie aus der Messung der spezifischen Wärme hervorgeht.

In $CeD_{1,95}$, in der Probe also, in der nur T-Plätze, aber keinerlei O-Plätze besetzt sind, beobachtet man nur *einen* KF-Übergang bei 20 meV. Dieses Schema läßt sich erklären durch eine kubische Umgebung der Ce^{3+}-Ionen, die eine Aufspaltung in ein Quartett Γ_8 und ein Dublett Γ_7 verursacht. Sobald aber einige O-Plätze besetzt sind, spaltet das Quartett Γ_8 auf in zwei Dubletts. Wegen der beiden bei 15,3 und 20 meV beobachteten Übergänge beträgt diese Aufspaltung in $CeD_{2,03}$ 4,7 meV. Eine direkte Beobachtung zwischen den Dubletts des Γ_8-Quartetts ist mit Neutronen-Streuung bisher nicht gelungen.

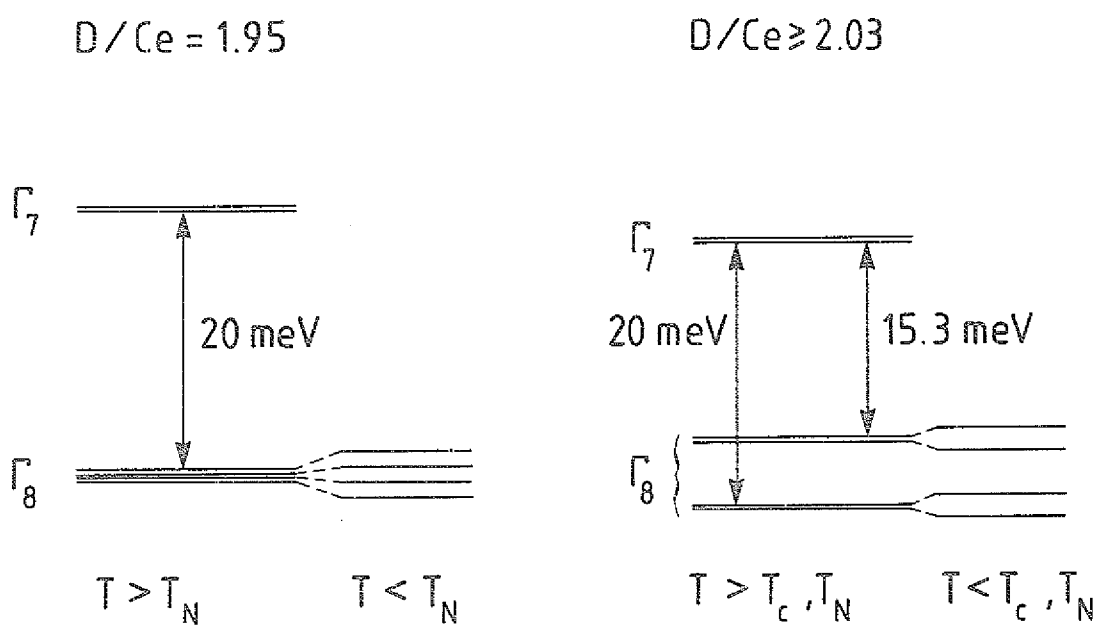


Abb. 5.23: *Die aus Neutronen-Streuung erhaltenen KF-Schemata von $CeD_{1,95}$ und $CeD_{2,03}$. Der in $CeD_{1,95}$ vierfach entartete Grundzustand ist in allen höheren Konzentrationen aufgespalten in zwei Dubletts. Durch die magnetische Ordnung werden sowohl das Quartett in $CeD_{1,95}$, als auch die Dubletts bei höheren Konzentrationen in Singletts aufgespalten.*

Unterhalb von einigen Kelvin findet man in den meisten Konzentrationen eine magnetische Ordnung, wie wir in Abb. 4.18 gezeigt haben. Unterhalb der Ordnungstemperatur spaltet das Austauschfeld in $CeD_{1,95}$ das

Grundzustands-Quartett in vier Singletts auf, während in allen höheren Konzentrationen jeweils ein Dublett in zwei Singletts aufgespalten wird. Wie Suszeptibilitätsmessungen des paramagnetischen $CeD_{2,00}$ in Abschnitt 5.1.1 zeigen, wird hier die Entartung des Grundzustands-Dubletts durch einen Kondo-Zustand aufgehoben.

Dieses, aus drei Dubletts bestehende KF-Schema, läßt sich nicht mehr durch eine rein kubische Umgebung erklären. Hier muß eine mikroskopische Verzerrung des Gitters vorliegen, die makroskopisch nicht sichtbar ist, da sie in den Röntgen-Untersuchungen in Abschnitt 4.2.3. nicht beobachtet wurde. Diese Experimente zeigen nur im Bereich zwischen D/Ce = 2,6 und 2,75 eine tetragonale Verzerrung, die bis zu tiefster Temperatur erhalten bleibt (siehe Abb. 4.34). Die Konzentrationen oberhalb von D/Ce = 2,75 sind im gesamten Temperaturbereich zwischen 4 und 300 K makroskopisch kubisch, zeigen aber in Abb. 5.22 trotzdem die Aufspaltung des Γ_8 in zwei Dubletts.

Die Besetzung von O-Plätzen hat also nicht nur drastische Auswirkungen auf die magnetische Ordnung in Ce Deuterid, wie Abb. 4.18 zeigt; auch das Kristallfeld-Schema wird erheblich beeinflußt.

5.6 Diskussion der Kristallfeldeffekte

Die inelastische Neutronen-Streuung in Abschnitt 5.5 liefert den Beweis für ein kubisches Kristallfeld in $CeD_{1,95}$. Jedoch eine minimale Erhöhung der Konzentration und damit der O-Platz-Besetzung verursacht ganz klar eine Aufspaltung des Grundzustands-Quartetts Γ_8. Dies bedeutet, daß die Besetzung der O-Plätze eine Gitterverzerrung erzeugt, die vielleicht von einem Jahn-Teller-Effekt verursacht wird. Diese Verzerrung geht bei Mittelung über den gesamten Kristall verloren und ist daher mit Röntgen-Diffraktometrie (Abschnitt 4.2.3) nicht nachweisbar.

Dieser Übergang von kubischem zu verzerrtem Gitter durch die Besetzung der O-Plätze bestätigt die Vermutung aus der spezifischen Wärme, in

der das bei 5 K beobachtete Maximum als Schottky-Anomalie interpretiert wurde.

Die Fits der Suszeptibilität in Abschnitt 5.1 liefern den Grundzustand Γ_8 und etwa die richtige KF-Aufspaltung von 20 meV zu dem angeregten Zustand Γ_7. Durch das Auftreten der magnetischen Ordnung in den meisten Konzentrationen bzw. durch das Kondo-Verhalten in $CeD_{2,00}$ bei tieferen Temperaturen konnte mit den Suszeptibilitätsmessungen die Feinstruktur des Γ_8-Quartetts nicht nachgewiesen werden.

Die Aufspaltung des Γ_8-Quartetts erklärt auch die niedrige Sättigungsmagnetisierung von 0,9 μ_B/Ce-Atom bei tiefen Temperaturen, die in Abschnitt 5.2 beobachtet wurde.

Da in $CeD_{1,95}$ keine Aufspaltung des Γ_8 in zwei Dubletts beobachtet wurde, müßte der geringe Wert der Sättigungsmagnetisierung in diesem Fall durch einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt entstehen. Eine andere Möglichkeit für die Reduktion der Sättigungsmagnetisierung von 1,57 auf 0,9 μ_B/Ce-Atom könnte ein Kondo-Zustand sein. Dieser sollte dann wegen der Konzentrationsunabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung auch in Ce Deuterid höchster Konzentrationen vorhanden sein, die aber laut [LPB72] ein Halbleiter-Verhalten zeigen. Wie bereits in Abschnitt 5.2 erwähnt, handelt es sich hier um einen Halbleiter mit einer sehr kleinen Energielücke, die durch die magnetische Ordnung eventuell verschwindet, so daß ein Kondo-Zustand auch hier vorstellbar ist.

Bei tiefsten Temperaturen liefern Suszeptibilitätsmessungen an $CeD_{2,00}$ Anzeichen für eine Kondo-Wechselwirkung mit $T_K \approx 4$ K, so daß der Grundzustand bei $T = 0$ in dieser nicht magnetisch ordnenden Probe ein Kondo-Zustand sein könnte.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß die Besetzung der O-Plätze durch die D-Atome sowohl die Austausch-Wechselwirkung als auch den Grundzustand, das Γ_8-Quartett, stark beeinflußt.

Die maximale Aufspaltung des Γ_8, welche auf eine Gitterverzerrung hinweist, ist schon bei einigen Prozent O-Platz-Besetzung voll entwickelt. Daher kann diese Verzerrung nicht für die starke Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Ordnung im gesamten Bereich der kfz Phase verantwortlich sein. Die Änderung der Austausch-Wechselwirkung muß also von Einflüssen der O-Platz-Besetzung auf die Bandstruktur hervorgerufen werden. Offensichtlich erzeugen die D-Atome auf O-Plätzen über die Bandstruktur eine ferromagnetische Wechselwirkung, die die anfänglich vorhandene AF Ordnung umschlagen läßt in eine ferromagnetische. Dies wird bestätigt durch die Tatsache, daß die AF Ordnung wieder erscheint oberhalb D/Ce = 2,75, wenn die Leitungselektronen ausfrieren und erklärt auch die fast vollständige Übereinstimmung der beiden AF Strukturen in den extremen Konzentrationsbereichen. Die in $CeD_{1,95}$ beobachtete, zusätzliche Modulation entlang der $\langle 1\bar{1}0 \rangle$-Richtung muß mit dessen Leitungselektronen zusammenhängen, die in $CeD_{2,91}$ nicht vorhanden sind.

Im Gegensatz zu der magnetischen Ordnung wird das KF-Schema weniger stark von der Besetzung der O-Plätze beeinflußt. Im ganzen Bereich liegt das angeregte Dublett Γ_7 etwa 20 meV über dem Grundzustand Γ_8. Das Quartett Γ_8 wird lediglich durch eine geringfügige Besetzung der O-Plätze aufgespalten und bleibt anschließend konzentrationsunabhängig. Diese Feinaufspaltung des Γ_8 bedeutet, daß mikroskopisch eine Gitterverzerrung vorliegen muß, obwohl sie makroskopisch nicht bei allen Konzentrationen nachgewiesen werden konnte.

Das Abflachen der Nullfeld-Suszeptibilität des paramagnetischen $CeD_{2,00}$ unterhalb von 1 K läßt ein Kondo-Verhalten vermuten. Spezifische Wärme-Untersuchungen müssen ergeben, ob dieser Kondo-Zustand bei tieferen Temperaturen erhalten bleibt oder ob auch hier magnetische Ordnung einsetzt.

Literatur-Verzeichnis

A82 *R.R. Arons, in Landolt-Börnstein, Group III, Vol.12c, "Magnetic and other properties of oxides and related compounds", Ch.6.3, p.372, Springer-Verlag, Berlin (1982)*

A84 *J. Aarts, Diss. Universität Amsterdam (1984)*

AC85 *R.R. Arons, J.W. Cable, Solid State Commun. 55, 835 (1985)*

ACN86 *R.R. Arons, J.W. Cable, R.M. Nicklow, Physica 136B, 407 (1986)*

ACN87 *R.R. Arons, J.W. Cable, R.M. Nicklow, J. Appl. Phys. (1987), im Duck*

AHB84 *R.R. Arons, A. Heidel, F.R. deBoer Solid State Commun. 51, 159 (1984)*

AHC87 *R.R. Arons, A. Heidel, J.W. Cable, J. Less-Common Met. 130, 205 (1987)*

AS82 *R.R. Arons, J. Schweizer J. Appl. Phys. 53, 2645 (1982)*

ASS82 *R.R. Arons, W. Schaefer, J. Schweizer, J. Appl.Phys. 53, 2631 (1982)*

B71 *Z. Bieganski, Bull. Acad. polon. Sci., Sér. Sci. chim. 9, 581 (1971)*

B72 *Z. Bieganski, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 1183 (1972)*

B73 *Z. Bieganski, J. Chem. Thermodyn.* **5**, *1 (1973)*

B86 *F.J. Börgermann, Diss. Universität zu Köln (1986)*

BK87 *E. Boroch, E. Kaldis, Proc. Intern. Conf. on Chem. of f-trans., Lisboa, Portugal (1987)*

BKP84 *I.O. Bashkin, M.E. Kost, E.G. Ponyatovskii, Phys. Stat. Sol. (a)* **83**, *461 (1984)*

BS79 *Z. Bieganski, B. Stalinski, Z. Phys. Chem., Neue Folge* **116**, *109 (1979)*

CF72 *A.K. Cheetham, B.E.F. Fender, J. Phys.* **C5**, *L35 (1972)*

CS69 *B. Coqblin, J.R. Schrieffer, Phys. Rev.* **185**, *847 (1969)*

D58 *J.N. Daou, C.R. hebd. Séances Acad. Sci.,* **247**, *1595 (1958)*

DR85 *H.-U. Desgranges, J.W. Rasul, Phys. Rev.* **B32**, *6100 (1985)*

DYFHS80 *J.-J. Didisheim, K. Yvon, P. Fischer, W. Hälg, L. Schlapbach, Phys. Lett.* **78A**, *111 (1980)*

E80 *R.A. Elenbaas, Diss. Universität Amsterdam (1980)*

FFKP82 *V.K. Fedotov, V.G. Fedotov, M.E. Kost, E.G. Ponyatovskii Sov. Phys. Solid State* **24**, *1252 (1982)*

FT81 *A. Fujimori, N. Tsuda, J. Phys.* **C14**, *L69 (1981)*

G66 *E.S.R. Gopal, "Specific heats at low temperatures", Plenum, New York (1966)*

GB80 *M. Gupta, J.P. Burger, Phys. Rev.* **B22**, *6074 (1980)*

GBWMR83 *R. Gersdorf, F.R. de Boer, C.J. Wofrat, F.A. Muller, L.W. Roeland, in "High Field Magnetism" (Herausgeber M. Date), s. 277, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1983)*

GE78 *K.A. Gschneidner, L.R. Eyring, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth", Vol. 1, Ch.4, North Holland Publishing Co., Amsterdam (1978)*

GRLM79 *C.J. Glinka, J.M. Rowe, G.G. Libowitz, A. Maeland, J. Phys.* **C12**, *4229 (1979)*

GRRLM77 *C.J. Glinka, J.M. Rowe, J.J. Rush, G.G. Libowitz, A. Maeland, Solid State Commun.* **22**, *541 (1977)*

HMEKZ55 *C.E. Holley, R.N.R. Mulford, F.H. Ellinger, W.C. Koehler, W.H. Zachariasen, J. Phy. Chem.* **59**, *1226 (1955)*

IBGT83 *T. Ito, B.J. Beaudry, K.A. Gschneidner, Jr., T. Takeshita, Phys. Rev.* **B27**, *2830 (1983)*

K84 *W. Kalsbach, Diss. Universität zu Köln (1984)*

K85 *N.I. Kulikov, J. Less-Common Met.* **107**, *111 (1985)*

KBT87 *E. Kaldis, E. Boroch, M. Tellefsen, J. Less-Common Met.* **129**, *57 (1987)*

KM82 *P. Knappe, H. Müller, Z. anorg. allg. Chemie* **487**, *63 (1982)*

KS67 *J.P. Kopp, D.S. Schreiber,*
J. Appl. Phys. **38**, *1373 (1967)*

KSBB84 *P. Klavins, R.N. Shelton, R.G. Barnes, B.J. Beaudry,*
Phys. Rev. **B29**, *5349 (1984)*

L66 *C.E. Lundin,*
Trans. Met. Soc., AIME **236**, *978 (1966)*

LP67 *G.G. Libowitz, J.G. Pack*
Proc. Internat. Conf. on Crystal Growth,
J. Phys. Chem. Solids, Suppl. **129**, *129 (1967)*

LPB72 *G.G. Libowitz, J.G. Pack, W.P. Binnie,*
Rhys. Rev. **B6**, *4540 (1972)*

MH82 *D.K. Misemer, B.N. Harmon,*
Phys. Rev. **B26**, *5634 (1982)*

MM57 *T. Murao, T. Matsubara,*
Progr. Theor. Phys. **18**, *215 (1957)*

OOSSF83 *J. Osterwalder, H.R. Ott, L. Schlapbach, J. Schefer, P. Fischer,*
J. Less-Common Met. **94**, *129 (1983)*

OTHUU84 *C. Ohki, M. Tada, Y.C. Huang, H. Uchida, H. Uchida,*
J. Less-Common Met. **103**, *103 (1984)*

PHMW79 *D.J. Peterman, B.N. Harmon, J. Marchiando, J.H. Weaver,*
Phys. Rev. **B19**, *4867 (1979)*

R83 *V.T. Rajan,*
Phys. Rev. Lett. **51**, *308 (1983)*

RLA82 *V.T. Rajan, J.H. Lowenstein, N. Andrei,*
Phys. Rev. Lett. **49**, *497 (1982)*

RZC85 *A. Raizman, D. Zamir, R.M. Cotts, Phys. Rev. B31, 3384 (1985)*

S70 *A.C. Switendick, Solid State Commun. 8, 1463 (1970)*

S71 *A.C. Switendick, Int. J. Quantum Chem. 5, 459 (1971)*

S84 *B.R.I. Schwarz, Diss. Universität zu Köln (1984)*

SB72 *J. Sivadière, M. Blume, Phys. Rev. B5, 1126 (1972)*

SC63 *D.S. Schreiber, R.M. Cotts, Phys. Rev. 131, 1118 (1963)*

SFHOSJ84 *J. Schefer, P. Fischer, W. Hälg, J. Osterwalder, L. Schlapbach, J.D. Jorgensen, J. Phys. C17, 1575 (1984)*

St84 *G.R. Stewart, Rev. of Mod. Phys. 56, 755 (1984)*

TCF74 *C.G. Titcomb, A.K. Cheetham, B.E.F. Fender, J. Phys. C7, 2409 (1974)*

TCJ66 *R.A. Tahir-Kheli, H.B. Callen, H.Jarrett, J. Phys. Chem. Solids 27, 23 (1966)*

TKJ85 *M. Tellefsen, E. Kaldis, E. Jilek, J. Less-Common Met. 110, 107 (1985)*

VHD80 *P. Vorderwisch, S. Hautecler, B. Dorner, Solid State Commun. 34, 853 (1980)*

VHS79 *P. Vorderwisch, S. Hautecler, J.B. Suck, Phys. Stat. Sol. (b) 94, 569 (1979)*

VHT78 *P. Vorderwisch, S. Hautecler, W.D. Teuchert, Solid State Commun.* **25**, *213 (1978)*

VHW80 *P. Vorderwisch, S. Hautecler, W. Wegener, J. Less-Common Metals* **74**, *117 (1980)*

WM68 *W.E. Wallace, K.H. Mader, J. Chem. Phys.* **48**, *84 (1968)*

Z76 *W. Zinn, J. Mag. Mag. Mat.* **3**, *23 (1976)*

ZBSCPTP84 *D. Zamir, R.G. Barnes, N. Salibi, R.M. Cotts, T-T. Phua, D.R. Torgeson, D.T. Peterson, Phys. Rev.* **B29**, *61 (1984)*

ZWBGHA86 *E. Zirngiebl, H. Wolke, S. Blumenröder, G. Güntherodt, A. Heidel, R.R. Arons, J. Mag. Mag. Mat.* **54-57**, *443 (1986)*

Danksagung

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

Besonderen Dank sage ich Herrn Dr. R.R. Arons, der mit zahlreichen und anregenden Diskussionen und Ratschlägen zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Von den zahlreichen Mitarbeitern und Kollegen, denen ich für viele Diskussionsbeiträge und ihre Geduld in der Zusammenarbeit herzlich danke, möchte ich einige namentlich hervorheben:

Herr H.J. Bierfeld sorgte durch sein großes Engagement für die Präparation der Ce Deuterid Einkristalle.

Frau R. Fischer danke ich sehr für die Anfertigung von Laue-Aufnahmen, Herr Dr. P. Ehrhart führte die Röntgen-Untersuchungen durch. Herrn B. Bischof danke ich für die DTA-Messungen. Herr Dr. F.J. Börgermann ermöglichte die Suszeptibilitätsmessung im mK-Bereich, Herr Dr. M. Loewenhaupt und Herr Dr. E. Holland-Moritz stellten ihre Auswerte-Programme für die inelastischen Neutronen-Streuexperimente zur Verfügung.

Die Arbeit in der "Solid State Division" des "Oak Ridge National Laboratory" ermöglichten mir Herr Dr. R.R. Arons und Herr Dr. J.W. Cable.

Für die gute Zusammenarbeit bei den Hochfeldmagnetisierungsmessungen und der Messung der spezifischen Wärme im "Natuurkundig Laboratorium" der Universität Amsterdam danke ich Herrn Dr. F.R. de Boer, Herrn Dr. J.P. Klaasen und Herrn P.A. Veenhuizen.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei Frau J.H. Arons für die mit großer Sorgfalt und Geschwindigkeit hergestellten Zeichnungen.