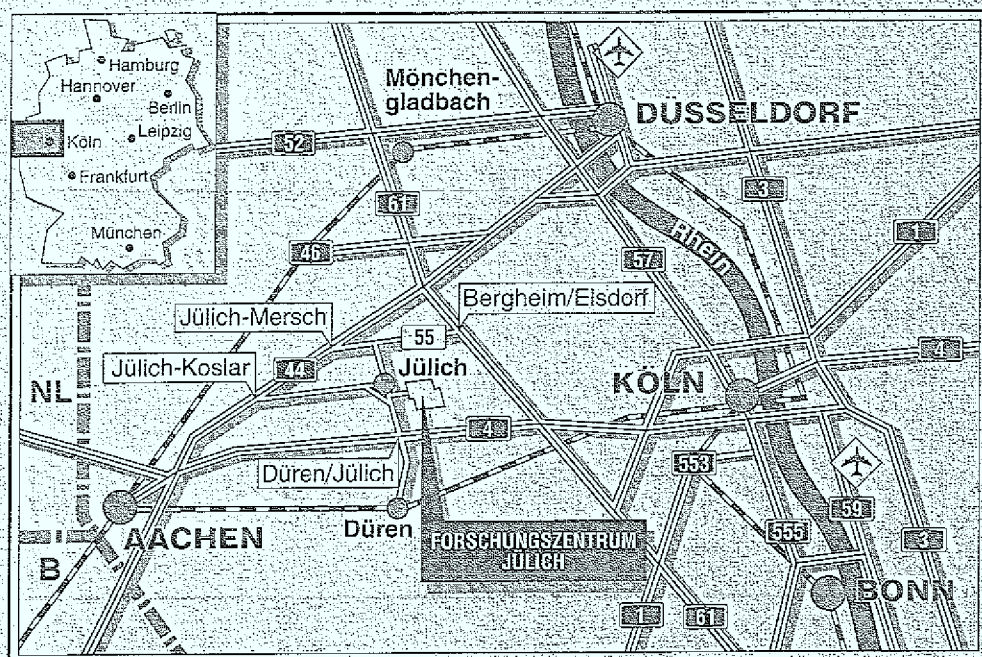


Institut für Festkörperforschung

**Bestimmung kommensurabler und
inkommensurabler Magnetstrukturen
aus Neutronenpulverdiffraktometrie
an Verbindungen der Selten-Erd (R)
Systeme RXO_4 , RFe_5Al_7 und $R(Co,Ni)C_2$**

Winfried Kockelmann



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3025

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jüli-3025

D5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes the need for transparency and accountability in financial reporting.

2. The second part of the document outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data. It includes a detailed description of the experimental procedures and the statistical analysis performed.

3. The third part of the document presents the results of the study. It includes a series of tables and graphs that illustrate the findings of the research. The data shows a clear trend of increasing activity over time.

4. The fourth part of the document discusses the implications of the findings. It suggests that the results have significant implications for the field of study and may lead to further research in this area.

5. The fifth part of the document concludes the study. It summarizes the main findings and provides a final statement on the importance of the research.

**Bestimmung kommensurabler und
inkommensurabler Magnetstrukturen
aus Neutronenpulverdiffraktometrie
an Verbindungen der Selten-Erd (R)
Systeme RXO_4 , RFe_5Al_7 und $\text{R}(\text{Co,Ni})\text{C}_2$**

Winfried Kockelmann

Mitteilung aus dem Mineralogischen Institut der Universität Bonn
Außenstelle für Neutronenbeugung in Jülich
in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Jülich
PFR-Förderungskennzeichen W13BON

Der Herrmannsberg ist ein Berg im
Mittelgebirge, der sich aus
Kalksteinen bildet, die aus
der Zeit des Jura stammen. Der
Berg ist heute ein Naturdenkmal
und wird als Naturpark
Hermannsberg bezeichnet.

Der Herrmannsberg ist ein Berg im

Der Herrmannsberg ist ein Berg im
Mittelgebirge, der sich aus
Kalksteinen bildet, die aus
der Zeit des Jura stammen.

Der Herrmannsberg ist ein Berg im
Mittelgebirge, der sich aus
Kalksteinen bildet, die aus
der Zeit des Jura stammen.

INHALTSVERZEICHNIS

1.0	Einleitung	1
2.0	Klassifizierung von geordneten Magnetstrukturen	5
2.1	Ausbreitungsvektoren und Fourier-Entwicklung der Momentverteilung	5
2.2	Typen von Magnetstrukturen	7
2.2.1	Kommensurable Magnetstrukturen	8
2.2.2	Inkommensurable Magnetstrukturen	10
2.3	Magnetische Wechselwirkungen und Übergänge	13
3.0	Grundlagen der elastischen Neutronenstreuung	17
3.1	Elastischer Wirkungsquerschnitt für nukleare Neutronenstreuung	17
3.2	Elastischer Wirkungsquerschnitt für magnetische Neutronenstreuung	19
3.3	Neutronenintensitäten von Bragg-Reflexen	23
3.3.1	Strukturfaktor der Kristallstruktur	24
3.3.2	Strukturfaktor für kommensurable Magnetstrukturen	24
3.3.3	Strukturfaktor für inkommensurable Magnetstrukturen	26
3.4	Informationsverlust durch Domänen- oder Pulvermittelung	32
4.0	Messungen und Datenanalyse	35
4.1	Zusammenstellung der Proben und genutzten Diffraktometer	35
4.2	Auswertemethoden und Programme	37
4.3	Programm-Neuentwicklungen für inkommensurable Magnetstrukturen	39
4.3.1	Bestimmung des Ausbreitungsvektors mit IC-KS	42
4.3.2	Magnetstrukturverfeinerung mit IC-POWLS	45
4.4	Anmerkungen zur Symmetrieanalyse	52
5.0	Ergebnisse an $R\text{XO}_4$ -Verbindungen TbAsO_4 , ErPO_4 und ErVO_4	53
5.1	Einleitung	53
5.2	Inkommensurable magnetische Ordnung in TbAsO_4	58
5.2.1	Experimentelles	58
5.2.2	Kristallstrukturverfeinerung	60
5.2.3	Analyse der Magnetstrukturreflexe	61
5.2.4	Magnetstrukturverfeinerung	65
5.2.5	Temperaturverlauf der Magnetisierung	71
5.2.6	Diskussion der Ergebnisse	72
5.3	Magnetisches Ordnungsverhalten von ErPO_4 und ErVO_4	75
5.3.1	Experimentelles	75
5.3.2	Analyse der Neutronenbeugungsmessungen	78
5.3.3	Diskussion der Ergebnisse	84

6.0	Ergebnisse an intermetallischen RFe_5Al_7 -Verbindungen	87
	($R=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y$)	
6.1	Einleitung	87
6.2	Experimentelles	93
6.3	Strukturelle Ordnung in RFe_5Al_7 -Verbindungen	103
6.3.1	Kristallstrukturparameter	106
6.3.2	Diskussion der Eisenverteilung	109
6.4	Magnetische Ordnungen in RFe_5Al_7 -Verbindungen	110
6.4.1	Ferrimagnetische Fernordnungen	111
6.4.2	Inkommensurable Momentmodulationen	118
6.4.3	Magnetische Nahordnung	122
6.5	Diskussion der Ergebnisse	127
7.0	Ergebnisse an $R(Co,Ni)C_2$ -Verbindungen $DyNiC_2$, $HoNiC_2$ und $TbCo_{0.5}Ni_{0.5}C_2$	133
7.1	Einleitung	133
7.2	Experimentelles	137
7.3	Die Zwei-Komponenten-Magnetstrukturen von $DyNiC_2$ und $HoNiC_2$	141
7.3.1	Details für $DyNiC_2$	144
7.3.2	Details für $HoNiC_2$	146
7.3.3	Diskussion der Modellstrukturen von $DyNiC_2$ und $HoNiC_2$	149
7.4	Magnetische Ordnung in $TbCo_{0.5}Ni_{0.5}C_2$	151
7.4.1	Kristallstrukturverfeinerung	151
7.4.2	Magnetstrukturverfeinerung	154
7.5	Abschließende Diskussion der Ergebnisse	159
8.0	Zusammenfassung	163
9.0	Literaturverzeichnis	167

1.0 Einleitung

Permanente magnetische Momente im kristallinen Festkörper haben ihre Ursache in teilweise gefüllten Elektronenschalen von Atomen. Im Periodensystem der Elemente findet man Kandidaten für magnetische Momentträger bei den Ionen der "Eisengruppe" (3d-Elemente), in der Reihe der Selten-Erd-Metalle (4f-Elemente) und in der Reihe der Aktiniden (5f-Elemente). Im paramagnetischen Zustand, oberhalb einer charakteristischen Ordnungstemperatur einer Verbindung, sind die magnetischen Momente zunächst beliebig zueinander orientiert. Kühlt man die Verbindung unter die Ordnungstemperatur ab, kommt es aufgrund bestimmter Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Atomen zu einer kollektiven Ordnung der Momente im gesamten Kristall. Dabei nehmen die magnetischen Momente definierte Orientierungen relativ zueinander und relativ zu den Kristallachsen ein.

Man kennt eine Vielzahl von einfachen, aber auch teilweise exotischen Ordnungstypen von magnetischen Momenten. Die Grundkonfigurationen magnetischer Ordnung stellen ferromagnetische, antiferromagnetische und ferrimagnetische Strukturen mit parallel oder antiparallel zueinander orientierten magnetischen Momenten dar. Viele dieser Strukturen haben eine magnetische Einheitszelle, die entweder mit der kristallographischen Zelle übereinstimmt, oder durch ein ganzzahliges Vielfaches dieser Zelle beschrieben werden kann. Neben diesen, mit der Kristallstruktur kommensurablen Konfigurationen gibt es inkommensurable Magnetstrukturen, deren magnetische Perioden nicht als Vielfaches der kristallographischen Gitterkonstanten ausgedrückt werden können. Eine inkommensurable Variante bilden helimagnetische Strukturen, bei denen die magnetischen Momente spiralförmig angeordnet sind. Eine andere Variante, die amplitudenmodulierten Anordnungen, sind durch von Ort zu Ort variierende magnetische Momentbeträge gekennzeichnet. Inkommensurable Magnetstrukturen sind keine seltenen Formen von magnetischen Fernordnungen; sie werden zum Beispiel in den elementaren Selten-Erd-Metallen beobachtet. Die Entdeckung neuer inkommensurabler Strukturen hängt mit der heute zunehmenden Komplexität von Verbindungen zusammen, bei der einfache Ausgangsverbindungen zu ternären und quaternären Systemen aufgebaut werden. Mit zunehmender Komplexität der Verbindungen werden kompliziertere magnetische Konfigurationen beobachtet. Dies gilt vor allem dann, wenn es zur Konkurrenz von verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten in der Struktur kommt.

Die wichtigste experimentelle Methode zur Untersuchung und Bestimmung von Magnetstrukturen ist die Neutronenbeugung. Neutronen haben ein magnetisches Moment und können deshalb als Sonde zur Untersuchung von magnetischen Ordnungen benutzt werden. Die kohärente Bragg-Streuung liefert Informationen über die Größe und Orientierung von einzelnen magnetischen Momenten in der Struktur. Im Unterschied zu Magnetisierungs-

messungen werden die magnetischen Ordnungen durch die Meßmethode nicht beeinflusst. Die Aussagefähigkeit der Neutronenbeugung ist einzigartig in Bezug auf die Periodizität magnetischer Konfigurationen und in Bezug auf die Bestimmung definierter Momentverteilungen. Dies gilt vor allem für inkommensurable Magnetstrukturen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Magnetstrukturen von ausgesuchten Selten-Erd (R)-Verbindungen aus unterschiedlichen Verbindungssystemen mit Hilfe von Neutronenpulverdiffraktometrie untersucht. Es handelt sich dabei um nicht-metallische Verbindungen RXO_4 ($X=As, P, V$), sowie um die intermetallischen Verbindungen RFe_5Al_7 und $R(Co,Ni)C_2$. Aufgrund des unterschiedlichen magnetischen Charakters der inneren, abgeschirmten 4f-Elektronenschalen sind die magnetischen Ordnungen innerhalb einer Verbindungsreihe mit verschiedenen Selten-Erd-Partnern häufig sehr unterschiedlich. In intermetallischen R-T-Verbindungen mit 3d-Übergangsmetallen (T) haben die Selten-Erd-Atome (R) in der Regel die größeren magnetischen Momente und sorgen für eine ausgeprägte magnetische Anisotropie. Wenn zusätzlich der 3d-Metallanteil so groß ist, daß die Ordnungstemperaturen im Bereich der Raumtemperatur liegen, dann sind solche R-T-Verbindungen eventuell auch interessant im Hinblick auf technische Anwendungen der Magnete. In vielen intermetallischen Selten-Erd-Verbindungen hat die RKKY-Austauschwechselwirkung¹, die die magnetischen Momente indirekt über die Spinpolarisation der Leitungselektronen koppelt, sehr großen Einfluß auf die Periodizität der Magnetstruktur. Das RKKY-Austauschintegral oszilliert in Abhängigkeit vom Ort und verursacht sowohl ferromagnetische als auch antiferromagnetische Wechselwirkungen im System der magnetischen Momente. Diese Art der Wechselwirkung ist in vielen Verbindungen verantwortlich für kommensurable Strukturen mit großen Perioden oder für inkommensurable Magnetstrukturen.

Inkommensurable Magnetstrukturen in Selten-Erd-Verbindungen und die Bestimmung dieser Strukturen aus Neutronenbeugungsmessungen bilden den roten Faden der vorliegenden Arbeit. Neutronenpulverdiagramme kann man mit Hilfe der in unserem Institut seit vielen Jahren eingesetzten Zwei-Schritt-Methode analysieren (Will, Parrish & Huang, 1983; Jansen, Schäfer & Will, 1988; Will, 1989). Für die Beschreibung von inkommensurablen Magnetstrukturen im Rahmen dieser Methode mußten neue Programme entwickelt werden. Für die Magnetstrukturanalyse benötigt man ein Programm zur Indizierung von magnetischen Überstrukturreflexen und ein Programm zur Verfeinerung der Modellparameter einer Magnetstruktur. Für die Modellverfeinerungen wurde das existierende Strukturverfeinerungsprogramm POWLS (Will, 1979) erweitert für die Behandlung von inkommensurablen Magnetstrukturen. Die mathematische Beschreibung von Magnetstrukturen, die Zusammenstellung der relevanten Strukturparameter und die Beschreibung der Arbeitsweise der neuen Programme nehmen einen breiten Raum in der vorliegenden Arbeit ein.

¹RKKY=Ruderman & Kittel (1954), Kasuya (1956), Yosida (1957).

Im zweiten Kapitel werden zunächst die verschiedenen Magnetstrukturtypen und die wichtigsten Wechselwirkungen zwischen magnetischen Atomen vorgestellt. In Kapitel 3 geht es um die elastische Neutronenstreuung an Kristallstrukturen sowie an Magnetstrukturen beliebiger Periodizität. Die Wirkungsquerschnitte für elastische Neutronenstreuung machen Aussagen über die Positionen von Magnetreflexen im Beugungsdiagramm und enthalten die Strukturformfaktoren für die Intensitätsberechnung. Für die wichtigsten Typen von Magnetstrukturen werden die Formeln zur Berechnung der Reflexintensitäten angegeben. In Kapitel 4 wird die Auswertung von Pulverdiagrammen mit der Zwei-Schritt-Methode und die Arbeitsweise der neuen Programme an Beispielen vorgeführt.

In den Kapiteln 5, 6, und 7 werden die erzielten wissenschaftlichen Ergebnisse getrennt nach den verschiedenen Verbindungssystemen dargestellt. Kapitel 5 befaßt sich mit den Verbindungen TbAsO_4 , ErPO_4 und ErVO_4 aus dem System RXO_4 . Verbindungen dieses Systems sind heute von aktuellem technologischem Interesse, unter anderem für die Herstellung von Speichermedien für radioaktive Abfälle. Kapitel 6 ist den Substanzen RFe_5Al_7 aus dem System $\text{RFe}_x\text{Al}_{12-x}$ gewidmet. Die magnetischen Eigenschaften dieser intermetallischen Verbindungen werden an unserem Institut im Rahmen einer langjährigen Kooperation mit Prof. Gal, Universität Beer-Sheva, Israel, untersucht. In Kapitel 7 geht es um die ternären bzw. quasi-ternären Dicarbide DyNiC_2 , HoNiC_2 und $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ aus dem System $\text{R}(\text{Co},\text{Ni})\text{C}_2$, das an unserem Institut in Zusammenarbeit mit Prof. Yakinthos, Universität Thrakien, Griechenland, untersucht wird. Verbindungen aus den Systemen RXO_4 und $\text{R}(\text{Co},\text{Ni})\text{C}_2$ sind im Hinblick auf ihre vielfältigen magnetischen Eigenschaften für Neutronenbeugungsuntersuchungen besonders attraktiv.

2.0 Klassifizierung von geordneten Magnetstrukturen

2.1 Ausbreitungsvektoren und Fourier-Entwicklung der Momentenverteilung

Die Positionen von lokalisierten atomaren magnetischen Momenten in einem Kristall werden mit den Ortsvektoren R_{is} der Atome des Kristallgitters beschrieben durch:

$$R_{is} = r_i + R_s \quad (2.1)$$

r_i bezeichnet die Position des i-ten magnetischen Moments innerhalb der kristallographischen Einheitszelle und R_s bezeichnet die Lage der s-ten Einheitszelle im Kristall. Die Einheitszelle wird durch Gittervektoren a, b, c aufgespannt, so daß sich die Vektoren r_i und R_s darstellen lassen durch:

$$\begin{aligned} r_i &= x a + y b + z c & \text{mit } 0 < x, y, z < 1 \\ R_s &= s_x a + s_y b + s_z c & \text{mit } s_x, s_y, s_z \text{ ganzzahlig} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Das Volumen der kristallographischen Einheitszelle ist $V_0 = a \cdot (b \times c)$. Das reziproke Gitter der Kristallstruktur ist definiert durch reziproke Gittervektoren h :

$$h = h a^* + k b^* + l c^* \quad \text{mit } h, k, l \text{ ganzzahlig} \quad (2.3)$$

Es gilt die kristallographische Definition des reziproken Gitters, d.h. die Basisvektoren a, b, c des Kristallgitters und die Basisvektoren a^*, b^*, c^* des reziproken Gitters sind verknüpft über $a \cdot a^* = b \cdot b^* = c \cdot c^* = 1$. Das Volumen der reziproken Zelle ist $1/V_0$.

Die Translationssymmetrie einer Magnetstruktur wird durch die *Ausbreitungsvektoren* (oder *Fortpflanzungsvektoren*) der Magnetstruktur beschrieben. Über die Ebenengleichung $k \cdot R_{is} = \text{konst}$ werden Kristallebenen senkrecht zum Ausbreitungsvektor definiert, in denen die magnetischen Momente parallel zueinander ausgerichtet, also in Phase sind. Der Ausbreitungsvektor k ist im reziproken Gitter definiert durch: (Bertaut, 1962)

$$k = k_x a^* + k_y b^* + k_z c^* \quad \text{mit } k_x, k_y, k_z \text{ reell} \quad (2.4)$$

Der Ausbreitungsvektor liegt innerhalb der ersten Brillouin-Zone der Kristallstruktur. Wenn bei antiferromagnetischen Strukturen chemische Zelle und magnetische Zelle zusammenfallen ($k = [0, 0, 0]$ der Brillouin-Zone) gibt man häufig einen Ausbreitungsvektor $[h_x, h_y, h_z]$ mit ganzen Zahlen h_i an, um Ebenen gleicher Phase anzuzeigen.

Im allgemeinen wird eine Magnetstruktur beschrieben durch einen Satz $\{k\}$ mit abzählbar vielen k -Vektoren, den man den Stern $\{k\}$ von k nennt. Die Elemente des Sterns sind

diejenigen, nicht-identischen Vektoren, die man durch Anwendung der Punktsymmetrioperationen der kristallographischen Raumgruppe auf einen der Vektoren k erhält. Die Translationseigenschaften der Magnetstruktur sind eindeutig bestimmt, wenn man die Beiträge ("Kanäle") der einzelnen Vektoren zur Magnetstruktur kennt. Wird die Magnetstruktur innerhalb einer magnetischen Domäne durch mehrere k -Vektoren des Sterns beschrieben, spricht man von einer "multi- k "-Struktur. Eine "single- k "-Struktur liegt vor, wenn die Momentverteilung innerhalb einer magnetischen Domäne durch einen einzigen Ausbreitungsvektor k beschrieben wird. Die single- k -Struktur beinhaltet allerdings noch die negative Lösung ($-k$); außerdem kann man höhere Harmonische (nk , n ganz) in die single- k -Lösung einbeziehen. Für eine single- k -Struktur beschreiben die einzelnen Vektoren des Sterns $\{k\}$ verschiedene magnetische Konfigurations-Domänen ("K-Domänen") im Kristall (Rossat-Mignod, 1987, S. 80 ff).

Aufgrund der periodischen Anordnung von magnetischen Momenten im magnetisch geordneten Kristall kann jede Momentverteilung mit Hilfe der Ausbreitungsvektoren als Fourierreihe geschrieben werden. Ein magnetisches Moment m_{is} am Ort R_{is} im Kristall ist gegeben durch: (Lyons, Kaplan, Dwight & Menyuk, 1962; Barbara, Gignoux & Vettier, 1988, S. 76)

$$m_{is} = \sum_{\{k\}} m_k^i \exp\{2\pi i k \cdot R_{is}\} \quad (2.5)$$

m_k^i sind die komplexzahligen Fourier-Komponenten der Verteilung. Die Summe läuft über alle Ausbreitungsvektoren k des Sterns $\{k\}$. Der Index i bezeichnet die einzelnen Bravaisgitter der Struktur¹. Zur Bestimmung der Magnetstruktur müssen die Beiträge der einzelnen Ausbreitungsvektoren sowie die Kopplungen zwischen den verschiedenen Momenten m_{is} der Bravais-Untergitter bestimmt werden.

Für den Fall einer single- k -Struktur, unter Berücksichtigung der negativen, komplex konjugierten (c.c.) Lösung sowie höherer Ordnungen der Magnetstruktur, kann die Zerlegung (2.5) folgendermaßen geschrieben werden:

$$m_{is} = \sum_n [m_{nk}^i \exp\{2\pi i nk \cdot R_{is} - i\gamma_n\} + m_{-nk}^i \exp\{-2\pi i nk \cdot R_{is} - i\gamma_n\}] \quad (2.6)$$

Die Summe läuft jetzt über alle Harmonischen $n=1, 2, \dots$ von k . Da magnetische Momente

¹Man stellt sich den Kristall aufgebaut vor aus einzelnen, ineinandergestellten Bravaisgittern. Geht man von der primitiven Elementarzelle der Kristallstruktur aus, ist die Zahl der Bravaisgitter gleich der Zahl der Atome in der Zelle. In der Kristallographie und Diffraktometrie wählt man häufig die "Bravais-Zelle" als Einheitszelle der Kristallstruktur. Im Gegensatz zur primitiven Elementarzelle enthält die Bravaiszelle bei zentrierten Strukturen mehr als einen Gitterpunkt des Translationsgitters. Die Zahl der Bravaisgitter ist also gleich der Zahl der Atome in der Zelle ohne Berücksichtigung der Zentrierungen.

reelle Größen sind, muß gelten $m_{-nk}^i = m_{nk}^{*i}$ (Bertaut, 1962). Die Phasenwinkel γ_n zwischen verschiedenen Oberwellen können nicht in einem Beugungsexperiment bestimmt werden, weil die Beugungsmethoden die Fourier-Zerlegung einer Momentverteilung und nicht die reale Magnetstruktur liefern. Wenn eine Magnetstruktur keine höheren Ordnungen hat (nur $n=1$) und wenn die magnetischen Atome nur ein Bravaisgitter besetzen (nur $i=1$), werden die Phasenbeziehungen zwischen den magnetischen Momenten der Struktur allein durch den Ausbreitungsvektor beschrieben:

$$m_s = m_k \exp\{2\pi i k \cdot R_{js}\} + c.c. \quad (2.7)$$

2.2 Typen von Magnetstrukturen

Man kann Magnetstrukturen klassifizieren anhand der Orientierung der magnetischen Momente in der Struktur. Es werden kollineare und nicht-kollineare Momentanordnungen beobachtet. Beispiele für *kollineare Magnetstrukturen* sind ferromagnetische Strukturen oder einfache antiferromagnetische Strukturen, in denen die magnetischen Momente in einem oder mehreren magnetischen Untergittern parallel oder antiparallel in die gleiche Richtung orientiert sind. Die einfache antiferromagnetische Struktur ist ein Spezialfall der allgemeineren ferrimagnetischen Anordnung mit antiparallel ausgerichteten Untergittern, aber unterschiedlichen Größen der magnetischen Momente in den verschiedenen Untergittern. In *nicht-kollinearen Strukturen* oder *gekanteten Strukturen* bilden die Momente von verschiedenen magnetischen Untergittern einen Winkel zueinander. Beispiele sind die bekannten multi-k Strukturen der kubischen Bravaisgitter mit magnetischen Momenten entlang mehrerer kristallographischer Symmetrierichtungen (Rossat-Mignod, 1987, S. 124). In der Regel wird man eine kollineare bzw nicht-kollineare magnetische Ordnung vorfinden, wenn eine oder mehrere der folgenden Aussagen zutreffen: (Barbara, Gignoux & Vettier, 1988, S. 82 ff; Rossat-Mignod, 1987, S. 120 ff)

Kollineare Struktur:

- single-k Struktur
- Ausbreitungsvektor in einem Symmetriepunkt der Brillouin-Zone
- ein einziges Bravaisgitter wird von magnetischen Atomen besetzt
- magnetische Atome besetzen höher-symmetrische Punktlagen der Struktur

Nicht-kollineare Struktur:

- multi-k Struktur
- mehrere kristallographische Lagen sind mit magnetischen Atomen besetzt
- magnetische Atome besetzen Atomlagen mit niedriger Punktsymmetrie

Geordnete magnetische Momentverteilungen können auch klassifiziert werden anhand der räumlichen Periodizität der Verteilung in Bezug auf das Kristallgitter, daß heißt anhand der Ausbreitungsvektoren. Je nach Lage der Ausbreitungsvektoren innerhalb der ersten Brillouin-Zone unterscheidet man zwischen *kommensurablen Magnetstrukturen* und *inkommensurablen Magnetstrukturen*. Abb. 2.1 veranschaulicht die in den nachfolgenden Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 vorgestellten Momentkonfigurationen.

2.2.1 Kommensurable Magnetstrukturen

Für kommensurable Magnetstrukturen kann man eine magnetische Einheitszelle angeben. Die Achsen der magnetischen Zelle ergeben sich aus den kristallographischen Gitterparametern und den rationalen Komponenten $k_i = p_i/q_i$ ($i=x, y, z$; p_i, q_i ganzzahlig) der Ausbreitungsvektoren. q_i gibt die Zahl der Kristallstrukturperioden an, die in p_i Perioden der Magnetstruktur passen. Kommensurable Strukturen sind dadurch ausgezeichnet, daß die Ausbreitungsvektoren k in Symmetrie-Punkten der Brillouin-Zone der Kristallstruktur liegen. Die zugehörigen Sterne $\{k\}$ nennt man Lifschitz-Sterne; sie spielen eine besondere Rolle in der Theorie der Phasenübergänge (Izyumov, 1980). In kommensurablen Magnetstrukturen kann man magnetische Momente gleicher Orientierung in Untergittern zusammenfassen. Die Zahl der Untergitter ist immer kleiner oder gleich der Zahl der magnetischen Atome in der magnetischen Einheitszelle. Beispiele für kommensurable Strukturen sind:

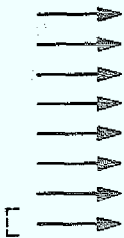
- Kommensurable Magnetstrukturen mit $k=[0, 0, 0]$: (Abb. 2.1a)
Der k -Vektor liegt im Nullpunkt (Γ -Punkt) der Brillouin-Zone. Die magnetische Einheitszelle fällt mit der chemischen Einheitszelle zusammen. Beispiele sind alle ferromagnetischen Strukturen sowie viele ferrimagnetische und antiferromagnetische Strukturen, z.B. die antiferromagnetische Ordnung in DyPO_4 (Will, Schäfer, Scharenberg & Göbel, 1971).
- Antiferromagnetische Magnetstrukturen mit $k_i=0, 1/2$ oder 1 : (Abb. 2.1b)
Die Ausbreitungsvektoren liegen auf dem Rand der Brillouin-Zone in Punkten hoher Symmetrie. Beispiele sind antiferromagnetische Strukturen mit verdoppelten Seitenlängen der magnetischen Einheitszelle in Relation zur kristallographischen Zelle, z.B. die AF-Typ-II antiferromagnetische Struktur von fcc-Kristallstrukturen² mit einem Ausbreitungsvektor $[1/2, 1/2, 1/2]$, wie in MnO (Shull & Smart, 1949). Die meisten antiferromagnetischen Strukturen dieser Kategorie werden in höhersymmetrischen Kristallsystemen (kubisch, tetragonal) beobachtet.

²Symmetriepunkte für alle 14 Bravaisgitter sind zusammengestellt in (Rossat-Mignod, 1987, S. 121 Tab. 3).

1.) Kommensurable Strukturen:

a) ferromagnetisch:

$$k=0$$



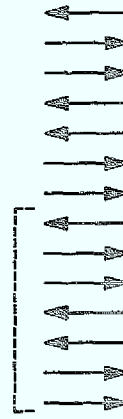
b) antiferromagnetisch:

$$k=1/2$$



c) periodische Stapelfehler:

$$k=4/7$$

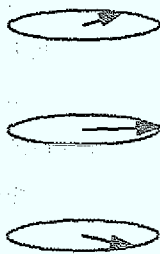


2.) Inkommensurable Strukturen:

A) Spiralstrukturen:

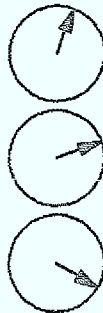
d) ebene Spirale:

$$k \parallel w$$



e) zyklische Spirale:

$$k \perp w$$



f) konische Spirale:

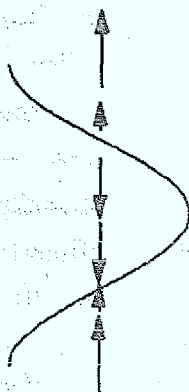
$$k_1 \neq 0 \quad k_1 \parallel w ; k_2 = 0$$



B) Amplitudenmodulationen:

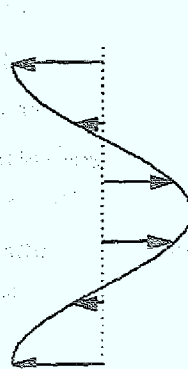
g) longitudinale Sinusmodulation:

$$k \parallel u$$



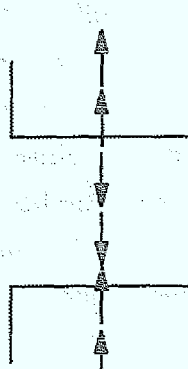
h) transversale Sinusmodulation:

$$k \perp u$$



i) longitudinale Rechteckmodulation:

$$k \parallel u$$



j) transversale Rechteckmodulation:

$$k \perp u$$

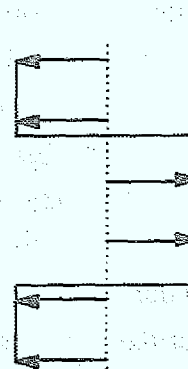


Abb. 2.1 Beispiele für kommensurable und inkommensurable magnetische Momentkonfigurationen. Der Ausbreitungsvektor $k=[0, 0, k]$ liegt hier für alle Typen in derselben Richtung. w ist ein Vektor in Richtung der Spiralachse; u zeigt in Richtung von kollinear ausgerichteten Momenten.

- Kommensurable Magnetstrukturen höherer Ordnung mit rationalen $k_i = p_i/q_i$:

Beispiele sind Strukturen mit großen Modulationsperioden, Antiphasen-Domänen oder Stapelfolgen von ferromagnetischen Ebenen mit (periodischen) Stapelfehlern. Zum Beispiel beobachtet man in CeSb mehrere, in unterschiedlichen Temperaturbereichen auftretende magnetische Phasen mit Ausbreitungsvektoren $[0, 0, p/(2p-1)]$, $p=1, 2, 3 \dots$ (Rossat-Mignod et al, 1977). Ein Ausbreitungsvektor mit $k_z=4/7$ zum Beispiel beschreibt eine Spinsequenz $(++--+-)$, bei der 7 Kristallstrukturperioden 4 Magnetstrukturperioden entsprechen und nur jedes 7. Moment gleich ausgerichtete nächste Nachbarn hat (siehe Abb. 2.1c).

2.2.2 Inkommensurable Magnetstrukturen

Die Periode von inkommensurablen Magnetstrukturen kann man nicht ausdrücken durch ein rationales Verhältnis k_i der Gitterkonstanten der Kristallstruktur: Ausbreitungsvektoren von inkommensurablen Strukturen haben mindestens eine, im allgemeinen drei, nicht-rationale Komponenten $[k_x, k_y, k_z]$ und können an beliebigen Punkten innerhalb der Brillouin-Zone liegen. Es ist streng genommen nicht mehr möglich, eine magnetische Einheitszelle anzugeben: Zu einem gegebenen magnetischen Moment findet man nach einer Translation um die inkommensurable Magnetstrukturperiode kein entsprechendes Moment. Das bedeutet auch, daß das Untergitter-Konzept nicht mehr anwendbar ist, da die Zahl der magnetischen Untergitter unbeschränkt wäre. Im folgenden werden die wichtigsten Typen inkommensurabler Magnetstrukturen beschrieben. Man unterscheidet zwei Klassen: die Spiralstrukturen und die amplitudenmodulierten Strukturen.

A.) Spiralstruktur:

(engl.: helical structure, screw structure)

Spiralstrukturen sind richtungsmodulierte Strukturen. Alle Momente haben dieselbe Länge, nur die Richtung der Momente ändert sich beim Fortschreiten längs der Ausbreitungsachse entsprechend der inkommensurablen Periode. Eine magnetische Spirale wird beschrieben durch einen Spiralachsen-Normalenvektor w , einen Ausbreitungsvektor k und ein magnetisches Moment m_0 . Der Vektor w steht senkrecht auf der Ebene der sich drehenden Momente, der Ausbreitungsvektor definiert den Drehwinkel $\alpha=2\pi k \cdot r$ der Momente um die Spiralachse in Abhängigkeit vom Ort. Die Fourier-Komponenten einer ebenen Spiralstruktur sind gegeben durch:

$$m_{\pm k}^i = \frac{m_{0,i}}{2} (u \mp iv) \exp(\pm i\phi_i) \quad (2.8)$$

Der Index i steht für das i -te Bravaisgitter der Struktur. u, v sind orthonormale Vektoren

in der Ebene der magnetischen Momente senkrecht zu w . ϕ_i sind Phasenwinkel zwischen verschiedenen Bravaisgittern. Durch Einsetzen in (2.6) erhält man die Momentverteilung der Spirale:

$$m_{is} = m_{o,i} u \cos(2\pi k R_{is} + \phi_i) + m_{o,i} v \sin(2\pi k R_{is} + \phi_i) \quad (2.9)$$

Für spezielle Orientierungen des Fortpflanzungsvektors k zur Spiralachse w sind besondere Bezeichnungen üblich:

- *Ebene Spirale* oder *normale Spirale*: k parallel w (Abb. 2.1d)

(engl.: flat spiral, simple spiral, "SS")

Beispiel: Ho zwischen 20 K und 130 K (Koehler, Cable, Wilkinson & Wollan, 1966)

- *Zykloidal Spirale*: k senkrecht w (Abb. 2.1e)

(engl.: cycloidal spiral)

Beispiel: $MnSO_4$ (Will, Frazer, Shirane, Cox & Brown, 1965)

- *Konische Spirale* oder *ferromagnetische Spirale*: (Abb. 2.1f)

(engl.: conical spiral, "FS")

Dieser Spiraltyp hat eine Komponente des magnetischen Momentes parallel zur Drehachse w . Die Struktur wird durch zwei Ausbreitungsvektoren $k_1=k$ (Spiralkomponente, normal oder zykloidal) und $k_2=0$ (ferromagnetische Komponente) beschrieben. Bezeichnet β_i den halben Öffnungswinkel des Momentkegels, dann gilt folgende Momentverteilung als Verallgemeinerung von Gleichung (2.9):

$$m_{is} = m_{o,i} \sin \beta_i u \cos(2\pi k R_{is} + \phi_i) + m_{o,i} \sin \beta_i v \sin(2\pi k R_{is} + \phi_i) + m_{o,i} \cos \beta_i w \quad (2.10)$$

Beispiel: Er-Metall unterhalb 20 K (Cable, Wollan, Koehler & Wilkinson, 1965)

B.) Amplitudenmodulierte Struktur:

(engl.: amplitude modulated structure)

In amplitudenmodulierten Strukturen ändert sich die Amplitude der magnetischen Momente von Ort zu Ort bei gleichbleibender Richtung der Momente. Die wichtigsten sind:

Sinusmodulation:

(engl.: oscillatory structure, sinusoidal structure)

Die Sinusmodulation wird beschrieben durch einen Ausbreitungsvektor k , eine

Amplitude A_k und eine konstante Momentrichtung (oder Polarisationsrichtung) u . Die Fourier-Komponenten der Sinusmodulation sind gegeben durch:

$$m_{\pm k}^i = \frac{A_{k,i}}{2} \exp(\pm i \phi_i) u \quad (2.11)$$

ϕ_i sind Phasenwinkel zwischen verschiedenen Bravaisgittern. Durch Einsetzen in (2.6) erhält man die Momentverteilung der Sinusmodulation:

$$m_{is} = A_{k,i} u \cos(2\pi k R_{is} + \phi_i) \quad (2.12)$$

Für spezielle Richtungen der magnetischen Momente u in Bezug auf den Ausbreitungsvektor k sind folgende Bezeichnungen üblich:

- *longitudinale Sinusmodulation*: k parallel u (Abb. 2.1g)
(engl.: longitudinal sine wave, "LSW")

Beispiel: Er zwischen 52 und 85 K (Cable, Wollan, Koehler & Wilkinson, 1965)

- *transversale Sinusmodulation*: k senkrecht u (Abb. 2.1h)
(engl.: transverse sine wave, "TSW")

Beispiel: HoRu_2Si_2 (Ślaski, Leciejewicz & Szytula, 1983)

● Rechteckmodulation oder Antiphasen-Domänen-Struktur: (Abb. 2.1i, 2.1j)

(engl.: square-wave structure, antiphase-domain structure)

Die Struktur wird beschrieben durch einen Ausbreitungsvektor k , ein magnetisches Moment m_0 und eine Momentrichtung u . Zur Darstellung der Rechteckmodulation braucht man höhere Ordnungen n von k . Für eine gleichförmige Rechteckmodulation mit $k_1=1/q$, für die die magnetischen Momente nach q Zellen in die Gegenrichtung umspringen (Antiphasen-Domänen), haben die Fourier-Komponenten eine besonders einfache Form:

$$m_{\pm nk}^i = \frac{m_{0,i}}{2} \frac{4}{\pi n} u \exp(\pm i \phi_i) \quad n=1, 3, 5, \dots \quad (2.13)$$

Diese Zerlegung einer kontinuierlichen Rechteckfunktion kann als Näherung für große Werte von q verwendet werden³. Die reale Momentverteilung dieser Rechteckmodulation kann geschrieben werden als:

³wenn $\sin(\pi/2q) \approx \pi/2q$ (vgl. Anhang von Rossat-Mignod et al, 1977).

$$m_{is} = m_{o,i} u \operatorname{sign}[\cos(2\pi k R_{is} + \phi_i)] \quad (2.14)$$

Beispiel: HoRu_2Ge_2 (Yakinthos & Roudault, 1987)

Die Grundstrukturen der Spiral- und Amplitudenmodulationen (Abb. 2.1d – 2.1j) können kombiniert werden zu komplexeren Momentanordnungen. Die Magnetstruktur von Er zwischen 20 und 52 K, zum Beispiel, besteht aus einer ebenen Spirale und einer parallel zur Spiralachse liegenden, (antiphasen-) amplitudenmodulierten Komponente (Cable, Wollan, Koehler & Wilkinson, 1965). Neben einfachen Spiralstrukturen und Amplitudenmodulationen gibt es noch beliebig komplexe inkommensurable Konfigurationen von magnetischen Momenten. Zum Beispiel erhält man ausgehend von einer einfachen Spiralstruktur, deren Momentvektoren in Projektion einen Kreis beschreiben, eine *elliptische Spirale*, wenn man unterschiedliche Momentlängen für die Richtungen u und v zulässt bei gleichbleibendem Drehwinkel der Momente (z.B. Lautenschläger et al, 1993). Ein weiteres Beispiel ist die *Fächerstruktur* oder *verzerrte Spirale*, die man wieder ausgehend von der Spirale erhält, wenn eine zusätzliche Anisotropie in der Momentebene (Kristallfeld, äußeres Magnetfeld) die Momente in Richtung der Anisotropieachse kippt (Koehler, Cable, Wilkinson & Wollan, 1966). Die Momente können alle dieselbe Länge haben, aber der Drehwinkel von Moment zu Moment ist nicht mehr konstant.

2.3 Magnetische Wechselwirkungen und Übergänge

Magnetstrukturen mit großen Modulationsperioden, entweder kommensurabel oder inkommensurabel mit der Kristallstruktur, sind keine seltenen Formen von magnetischer Ordnung. Solche Verteilungen werden häufig beobachtet. Ursache für solche Modulationen sind konkurrierende Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten der Atome und langreichweitige Wechselwirkungen mit oszillierendem Charakter. In intermetallischen Verbindungen mit Selten-Erd-Partnern, um die es in der Arbeit hauptsächlich geht, werden magnetische Ordnungstemperaturen und Magnetstrukturen wesentlich durch zwei Wechselwirkungsarten bestimmt: (Gignoux & Schmitt, 1991; Barbara, Gignoux & Vettier, 1988, S. 106 ff)

1. Bilineare Austauschwechselwirkung:

Das von Ruderman & Kittel (1954), Kasuya (1956) und Yosida (1957) entwickelte RKKY-Modell beschreibt eine langreichweitige oszillierende Austauschwechselwirkung, die indirekt über die Polarisierung der Leitungselektronen vermittelt wird. Für große Abstände r zwischen den magnetischen Momenten gilt für das RKKY-Austauschintegral $J(r)$: (vgl. Nolting, 1986, S. 269 ff)

$$J(r) \propto \frac{n_e^{4/3}}{r^3} \cos(2k_e r) \quad (2k_e r \gg 1) \quad (2.15)$$

Dabei ist k_e der Fermi-Wellenvektor der Elektronen. n_e ist die Dichte der Leitungselektronen.

Magnetische Momente benachbarter 3d-Ionen können zusätzlich zur RKKY-Wechselwirkung einen direkten Austausch haben, wenn entsprechende Orbitale überlappen. Dies ist bei den abgeschirmten, näher am Kern liegenden 4f-Orbitalen der Selten-Erden nicht der Fall. Im Vergleich zur $1/r^3$ -Abhängigkeit der RKKY-Wechselwirkung fällt die direkte Austauschwechselwirkung exponentiell mit dem Abstand r zwischen den Ionen ab (Nolting, 1986, S. 269).

2. Kristallfeld-Wechselwirkung:

Das Kristallfeld benachbarter Ionen im Kristall verursacht eine Aufspaltung der entarteten Grundzustands-Multipletts der freien magnetischen Ionen und sorgt dadurch für eine magnetische Richtungs-Asymmetrie. Der Einfluß des Kristallfeldes auf 3d- und 4f-Ionen ist sehr unterschiedlich: Die 4f-Orbitale der Selten-Erd-Ionen (R^{3+}) werden von äußeren, abgeschlossenen $5s^2 5p^6$ -Schalen abgeschirmt. Die Kristallfeld-Wechselwirkung ist deshalb im allgemeinen sehr viel schwächer als die Spin-Bahn-Wechselwirkung; die magnetischen 4f-Momente haben Spin- und Bahnanteile. Für 3d-Ionen ist die Kristallfeld-Wechselwirkung meistens sehr viel stärker als die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Der Bahnanteil von 3d-Momenten ist deshalb teilweise oder vollständig ausgelöscht.

Es ist die oszillierende RKKY-Austauschwechselwirkung, die für konkurrierende, sich widerstreitende ferromagnetische und antiferromagnetische Wechselwirkungen in einem System von magnetischen Momenten sorgt und so zu oszillierenden Momentkonfigurationen führt. Die langreichweitige Austauschwechselwirkung bestimmt im wesentlichen die Periodizität der Magnetstruktur. Die Momentverteilung wird denjenigen Ausbreitungsvektor k haben, der die Fourier-Transformierte $J(k)$ der Austauschwechselwirkungen maximiert und damit die freie Energie des Systems minimiert (Rossat-Mignod, 1987, S. 119 ff). Es gibt keine Notwendigkeit dafür, daß dieser Ausbreitungsvektor kommensurabel mit der Zelle der Kristallstruktur ist. Dies gilt erst recht, wenn, wie im Fall der RKKY-Wechselwirkung, der Austausch indirekt über die Leitungsbänder vermittelt wird (Gignoux & Schmitt, 1994).

Die Kristallfeld-Wechselwirkung bestimmt maßgeblich die Richtung der geordneten Momente in der Magnetstruktur. Die Rolle des Kristallfeldes besteht weiterhin darin, den magnetischen Charakter des Kristallfeld-Grundzustands festzulegen. Für inkommensurable Ausbreitungsvektoren ist die Kristallfeld-Anisotropie maßgebend dafür, ob eine kollineare Amplitudenmodulation oder eine nicht-kollineare Spiralstruktur stabil ist. Die Amplitudenmodulation wird

sich dann einstellen, wenn das Kristallfeld eine uniaxiale Anisotropie erzeugt. Dagegen benötigt die Spiralstruktur eine Ebene mit einer vernachlässigbaren oder schwachen magnetischen Anisotropie, in der die Momente rotieren können (Gignoux & Schmitt, 1991; Gignoux & Schmitt, 1994).

Bei Veränderung der Temperatur oder unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes kann eine inkommensurable Struktur in eine andere inkommensurable oder eine kommensurable Struktur transformiert werden. Beispiele für das Verhalten von inkommensurablen Magnetstrukturen im Magnetfeld findet man in den Arbeiten von Gignoux und Schmitt (1991, 1993, 1994). Im folgenden geht es nur um "thermisch induzierte" Umwandlungen, d.h. solche, die bei Temperaturänderung eintreten.

Eine Spinstruktur, die sich zunächst beim Abkühlen unterhalb der Ordnungstemperatur gebildet hat, kann sich prinzipiell bei weiterer Abkühlung ändern, da die magnetische Ordnung das Resultat der Konkurrenz von verschiedenen Wechselwirkungskräften zwischen den Momenten ist. Diese Wechselwirkungen können unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten unterworfen sein. Zum Beispiel ändert sich die Besetzung der Kristallfeld-Niveaus der magnetischen Atome mit der Temperatur. Das kann sich in unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Kristallfeld-Anisotropien für magnetische Momente auf verschiedenen kristallographischen Lagen äußern und zu Änderungen der Momentrichtungen führen. Eine Umorientierung der Momente bei Temperaturänderung kann verbunden sein mit einer Änderung der Ausbreitungsvektoren der Magnetstruktur. Auch können sich die verschiedenen Harmonischen der Spinstruktur unterschiedlich mit der Temperatur entwickeln (Gignoux & Schmitt, 1993).

Ein wichtiges Beispiel für die temperaturabhängige Umwandlung einer Magnetstruktur ist der "squaring-up"-Prozeß: Eine inkommensurable sinusmodulierte Magnetstruktur ist in der Regel nur in einem begrenzten Temperaturbereich unterhalb der Ordnungstemperatur stabil. Bei weiterem Abkühlen auf tiefere Temperaturen entwickelt sich die Sinusmodulation zu einer "equal moment" Struktur, die nur magnetische Momente gleicher Größe hat. Diese Magnetstruktur kann eine kommensurable oder inkommensurable Antiphasenstruktur sein oder eine noch einfachere ferromagnetische oder antiferromagnetische Struktur mit kleiner Periodizität. Der "squaring-up"-Prozeß kann auf unterschiedliche Weise ablaufen: (Gignoux & Schmitt, 1991; Gignoux & Schmitt, 1994)

- a.) Der Ausbreitungsvektor ändert sich nicht oder nur schwach mit der Temperatur. Der Übergang zu Momenten gleicher Größe verläuft kontinuierlich, indem höhere Harmonische der Magnetstruktur mit fallender Temperatur allmählich anwachsen, bis eine Rechteckverteilung vollständig ausgebildet ist.

b.) Der Ausbreitungsvektor ändert sich mit der Temperatur, wobei die Periode der Magnetstruktur mit sinkender Temperatur im allgemeinen kürzer wird. Oft ist der Übergang diskontinuierlich und verbunden mit einem "lock-in"-Prozeß, wobei der Ausbreitungsvektor von einem inkommensurablen Punkt niedrigerer Symmetrie zu einem kommensurablen Punkt höherer Symmetrie der Brillouin-Zone springt. Es handelt sich um einen Phasenübergang erster Ordnung. Veränderung des Ausbreitungsvektors k bedeutet, daß $J(k)$ nicht mehr maximal ist. Der Energieverlust wird aber überkompensiert durch den Energiegewinn durch höhere Ordnungen (Gignoux & Schmitt, 1993).

Das Entstehen einer Sinusmodulation mit magnetischen Momenten, die von Ort zu Ort variieren, kann man im Rahmen einer Molekularfeld-Näherung durch thermische Mittelungseffekte erklären (Elliott, 1961; Kaplan, 1961). Wenn eine uniaxiale magnetische Anisotropieachse vorhanden ist, kann nahe unterhalb der Ordnungstemperatur eine sinusmodulierte Momentkomponente in Richtung der Vorzugsachse geordnet sein, während andere Komponenten im thermischen Mittel noch ungeordnet sind. Weil die Entropie und freie Energie eines Systems mit räumlich veränderlichen magnetischen Momenten höher ist als die einer Verteilung mit konstanten magnetischen Momenten (Elliott, 1961), setzt im allgemeinen bei tieferer Temperatur der "squaring-up"-Prozeß ein. Eine Ausnahme bilden solche Verbindungen, in denen die magnetischen Ionen einen nicht-magnetischen Singulett-Zustand als Kristallfeld-Grundzustand haben. In diesem Fall kann die oszillierende Austauschwechselwirkung eine Sinusmodulation induzieren, die auch bei Abkühlung auf tiefe Temperaturen erhalten bleibt (Gignoux & Schmitt, 1991).

Im Gegensatz zu Sinusmodulationen können magnetische Spiralstrukturen stabil bleiben bei Abkühlung auf tiefe Temperaturen, weil die Spiralstruktur eine "equal moment" Struktur ist und alle Momente bei tiefen Temperaturen gesättigte Werte annehmen können. Wie bei der Sinusmodulation kann der Ausbreitungsvektor, und damit der Drehwinkel der Momente, temperaturabhängig sein und es sind "lock-in" Übergänge von inkommensurablen Strukturen in kommensurable Strukturen möglich (Rossat-Mignod, 1987, S. 140 ff).

Es gibt einige theoretische Ansätze zur Beschreibung der Eigenschaften von frustrierten magnetischen Systemen, die kommensurable Ordnungen mit langen Perioden oder inkommensurable magnetische Ordnungen zeigen. Es handelt sich dabei um Molekularfeld-Rechnungen, die mit *ANNNI-Modell* (Axial Next-Nearest-Neighbor Ising) (Bak & von Boehm, 1980) oder *PF-Modell* (Periodic Field) (Gignoux & Schmitt, 1993) bezeichnet werden. Das PF-Modell kann zum Beispiel das Auftreten von modulierten inkommensurablen Strukturen und kommensurablen Strukturen mit großen Perioden erklären, außerdem deren Temperatur-entwicklung hin zu Antiphasen-Strukturen oder einfacheren kommensurablen Strukturen.

3.0 Grundlagen der elastischen Neutronenstreuung

Neutronen wechselwirken mit einem System von Atomen einerseits über die nukleare Wechselwirkung der Neutronen mit den Nukleonen der Atomkerne und andererseits über die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung der magnetischen Neutronenmomente mit den atomaren magnetischen Momenten. In einem Beugungsexperiment beobachtet man die Kern- und Magnetstreuung eines Neutronenstrahls an einem Ensemble von Atomen. Die Streuung wird durch einen differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ beschrieben, der durch folgende Aussage definiert ist: Die Zahl z der in das Raumwinkelement $d\Omega$ in Richtung Ω pro Zeiteinheit gestreuten Neutronen ist gegeben durch: (Marshall & Lovesey, 1971, S. 4)

$$z = \Phi \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad (3.1)$$

Φ bezeichnet den einfallenden Primär-Neutronenfluß. Der Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ hat die Dimension einer Fläche.

Im folgenden geht es um die *kohärente elastische Streuung* von unpolarisierten Neutronen an periodisch angeordneten Streuzentren in einem Kristall. Den Wirkungsquerschnitt für die Streuung an einem einzelnen Atomkern oder einem atomaren magnetischen Moment kann man mit Hilfe der *Streuamplitude* a_{scat} berechnen: (z.B. Rossat-Mignod, 1987, S. 72)

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{elast.}} = |a_{\text{scat}}|^2 \quad (3.2)$$

Die Geometrie der Streuung wird durch den Streuvektor $\mathbf{K} = \mathbf{k}_n' - \mathbf{k}_n$ beschrieben. $\mathbf{k}_n$ ist dabei der Wellenvektor der einfallenden Neutronen und $\mathbf{k}_n'$ der Wellenvektor der gestreuten Neutronen. Die Wellenlänge der Neutronen ist $\lambda = 2\pi/k_n$. Für unpolarisierte Neutronen ist der differentielle Wirkungsquerschnitt die Summe der Einzelquerschnitte für Kernstreuung und Magnetstreuung: (Halpern & Johnson, 1939)

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{total, elastisch}} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Kern}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Magnet}} \quad (3.3)$$

3.1 Elastischer Wirkungsquerschnitt für nukleare Neutronenstreuung

Für langsame, thermische Neutronen ist die Kern-Streuung isotrop. Die Streuamplitude a_{scat} steht im allgemeinen Fall für die komplexzahlige *Streulänge* b des Atomkerns:

$$a_{\text{scat}} = \bar{b} \equiv b \quad (3.4)$$

Da hier nur kohärente Neutronenbeugung betrachtet wird, steht b für die mittlere Streulänge

einer Atomsorte. Der Realteil der Kernstreulänge beschreibt die Streustärke, der Imaginärteil die Absorption des Neutrons durch den Kern. Für die meisten Atomkerne ist die Absorption klein und die Streulänge de facto unabhängig von der Energie der Neutronen (Squires, 1978, S. 8). b bezeichnet deshalb den konstanten Realteil der Streulänge. Streulängen sind tabelliert in Koester, Rauch & Seymann (1991).

Für Kristalle läßt sich mit Gleichung (3.2) der differentielle Wirkungsquerschnitt für Kernstreuung berechnen, indem die von den einzelnen Atomkernen ausgehenden Streuwellen kohärent aufsummiert werden. Das Ergebnis ist:¹ (Marshall & Lovesey, 1971, S. 22)

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Kern} = \frac{N}{V_0} \sum_{\mathbf{h}} |F_N(\mathbf{h})|^2 \delta(\mathbf{K}-\mathbf{h}) \quad (3.5)$$

N ist die Zahl der Einheitszellen im Kristall und V_0 das Volumen einer Einheitszelle. Die Summe läuft über alle reziproken Gittervektoren $\mathbf{h}$. δ ist die dreidimensionale Dirac'sche Delta-Funktion², die dafür sorgt, daß es Streubeiträge nur an reziproken Gitterpunkten $\mathbf{h}$ gibt. Die δ -Funktion folgt aus der *Laue'schen Interferenzfunktion* (z.B. James, 1962, S. 9) für den Grenzfall, daß die Zahl der Einheitszellen des Kristalls entlang der Zellachsen a , b und c gegen unendlich geht. Der *Strukturfaktor* F_N in Gleichung (3.5) ist gegeben durch:

$$F_N(\mathbf{h}) = \sum_i b_i t_i \exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i\} \quad (3.6)$$

Die Summe i läuft über alle Atome der Einheitszelle. b_i ist die Streulänge des i -ten Atoms; t_i ist ein (anisotroper) Temperaturfaktor, $t_i = \exp(-\mathbf{h}^T \mathbf{B} \mathbf{h})$, und berücksichtigt die thermische Bewegung des i -ten Atoms. Hierbei sind die 6 Koeffizienten $B_{ik} = B_{ki}$ der Matrix $\mathbf{B}$ die Debye-Waller-Faktoren. $\mathbf{r}_i$ ist die Position des i -ten Atoms in der kristallographischen Zelle.

Nach Gleichung (3.5) gibt es in einem Kristall Beiträge zur kohärenten Streuung nur dann, wenn der Streuvektor $\mathbf{K}$ mit einem reziproken Gittervektor $\mathbf{h}$ zusammenfällt, also wenn $\mathbf{K}=\mathbf{h}$ ist. Dies ist eine Konsequenz der periodischen Struktur des Kristalls und unabhängig von der Art der Wechselwirkung. Faßt man die Beugung als Reflexion von Neutronen an Netzebenen des Kristalls auf, kann die Bedingung $\mathbf{K}=\mathbf{h}$ durch das *Bragg'sche Gesetz* ausgedrückt werden: (Marshall & Lovesey, 1971, S. 27)

$$|\mathbf{h}| = d^* = 2 \sin \theta / \lambda \quad \text{oder} \quad \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.7)$$

Der Netzebenenabstand d ist $1/d^*$. θ ist der *Bragg'sche Winkel* und 2θ der Streuwinkel.

¹Im Vergleich zu Marshall & Lovesey (1971) fehlt der Faktor $(2\pi)^3$ aus der Normierung der δ -Funktion wegen der unterschiedlichen Definition des reziproken Gitters.

²Die Delta-Funktion hat die Eigenschaften: $\delta(\mathbf{r})=0$ für $\mathbf{r} \neq 0$; $\delta(\mathbf{r})=\infty$ für $\mathbf{r}=0$; $\int \delta(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}=1$

3.2 Elastischer Wirkungsquerschnitt für magnetische Neutronenstreuung

Das Neutron hat ein magnetisches Dipolmoment $\mu_n = -\gamma \mu_K \sigma$. Dabei ist $\sigma = 2s_n$ der Pauli-Spinoperator mit Eigenwerten ± 1 für die einzelnen Komponenten und s_n der Spinoperator des Neutrons (Squires, 1978, S. 129). Die Größe des Momentes ist $|\mu_n| = 9.66 \cdot 10^{-27} [\text{Am}^2]$ entsprechend $\gamma = 1.913$ Kernmagnetonen μ_K . Die Streuung des magnetischen Neutronenmomentes an einem atomaren magnetischen Moment $\mathbf{m}$, das von den ungepaarten Elektronen eines Atoms herrührt, kann beschrieben werden durch die magnetische Streuamplitude: (Rossat-Mignod, 1987, S. 76)

$$a_{\text{scat}} = p \cdot q \quad (3.8)$$

Hier bedeuten:

p	$= \gamma r_0 / 2 \cdot f(\mathbf{K}) \cdot \mathbf{m} $ "magnetische Streulänge" (Will, 1972, S. 380)
$\gamma r_0 / 2$	$0.27 \cdot 10^{-12} [\text{cm}]$: magnetische Streulänge für ein magnetisches Moment von $1 \mu_B$ in Vorwärtsstreuung ($\mathbf{K} = 0$).
	$r_0 = (\mu_0 / 4\pi)(e^2 / m_e) = 0.28 \cdot 10^{-12} [\text{cm}]$ ist der "klassische Elektronenradius" (e : Elementarladung; m_e : Masse eines Elektrons).
f	magnetischer Formfaktor
$ \mathbf{m} $	Betrag des atomaren magnetischen Moments
$\mathbf{q} = \mathbf{e}_K (\mathbf{e}_K \cdot \mathbf{e}_m) - \mathbf{e}_m$	magnetischer Wechselwirkungsvektor
$\mathbf{e}_K$	Einheitsvektor in Richtung des Streuvektors $\mathbf{K}$
$\mathbf{e}_m$	Einheitsvektor in Richtung des magnetischen Moments $\mathbf{m}$

Die Definition des Wechselwirkungsvektors $\mathbf{q}$ zeigt, daß nur die Komponente des magnetischen Moments, die senkrecht zum Streuvektor liegt, zur magnetischen Streuung beiträgt. Den Wirkungsquerschnitt $(d\sigma/d\Omega)_{\text{Magnet}}$ für elastische magnetische Streuung von Neutronen an einem Ensemble von atomaren magnetischen Momenten erhält man analog zur Kernstreuung durch phasenrichtiges Aufsummieren der einzelnen Streuamplituden und anschließende Betragsbildung nach Gleichung (3.2). Auch hier erhält man nur dann Bragg-Streuung, also kohärente elastische Streubeiträge, wenn die magnetischen Momente geordnet sind. Ungeordnete magnetische Momente in einem Paramagneten tragen zur inkohärenten Untergrundstreuung bei. Für die nachfolgenden Rechnungen ist es günstig, den elastischen Streuquerschnitt für die magnetische Streuung folgendermaßen zu schreiben: (z.B. Lyons, Kaplan, Dwight & Menyuk, 1962; Barbara, Gignoux & Vettier, 1988, S.76)

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Magnet}} = |\mathbf{P}(\mathbf{K})|^2 - |\mathbf{e}_K \cdot \mathbf{P}(\mathbf{K})|^2 \quad (3.9)$$

Die Vektorgröße $\mathbf{P}$ ist dabei gegeben durch:

$$P(K) = \frac{\gamma r_o}{2} \sum_i \sum_s f_i(K) t_i(K) m_{is} \exp\{2\pi i K \cdot R_{is}\} \quad (3.10)$$

Hierbei bedeuten:

- $\sum_i$ Summe i über die Atome der kristallographischen Einheitszelle
- $\sum_s$ Summe s über die kristallographischen Einheitszellen des Kristalls
- f_i magnetischer Formfaktor des i-ten Atoms
- t_i Temperaturfaktor des i-ten Atoms
- m_{is} magnetisches Moment des i-ten Atoms in der Zelle s
- R_{is} Ortsvektor des i-ten Atoms in der Zelle s

Die Vektorgröße P zeigt in Richtung des resultierenden Gesamtmoments des Kristalls. Gleichung (3.9) drückt wieder aus, daß nur die Komponenten der magnetischen Momente senkrecht zum Streuvektor K zur Streuung beitragen. Der Ausdruck für P kann vereinfacht werden, indem man für R_{is} die Zerlegung (2.1) und für das magnetische Moment m_{is} die Fourier-Zerlegung (2.5) einsetzt:

$$P(K) = \frac{\gamma r_o}{2} \sum_k \sum_i f_i t_i m_k^i \exp\{2\pi i (K+k) \cdot r_i\} \sum_s \exp\{2\pi i (K+k) \cdot R_s\} \quad (3.11)$$

Die Summe k läuft über alle Ausbreitungsvektoren der Struktur. m_k^i sind die Fourier-Koeffizienten der Magnetstruktur. Die Summe über s ist die bekannte Interferenzsumme und kann mit Hilfe einer δ -Funktion ausgedrückt werden: (vgl. Marshall & Lovesey, 1971, S. 21)

$$\sum_s \exp\{2\pi i (K+k) \cdot R_s\} = \frac{N}{V_o} \sum_h \delta(K+k-h) \quad (3.12)$$

N ist die Zahl der Elementarzellen im Kristall und V_o das Volumen der kristallographischen Zelle. h ist ein reziproker Gittervektor der Kristallstruktur. Damit folgt:

$$P(K) = \frac{N}{V_o} \frac{\gamma r_o}{2} \sum_k \sum_h \sum_i f_i t_i m_k^i \exp\{2\pi i (K+k) \cdot r_i\} \delta(K+k-h) \quad (3.13)$$

oder

$$P(K) = \frac{N}{V_o} \sum_k \sum_h F_M(K, k) \delta(K+k-h) \quad (3.14)$$

Darin ist $F_M(K, k)$ ist der magnetische Strukturfaktor:

$$F_M(K, k) = \frac{\gamma r_o}{2} \sum_i f_i(K) t_i(K) m_k^i \exp\{2\pi i (K+k) \cdot r_i\} \quad (3.15)$$

Nach Gleichung (3.14) gibt es in jeder Brillouin-Zone der Kristallstruktur einen Magnetreflex für jeden Ausbreitungsvektor k der Magnetstruktur. Die Zahl der Reflexe in der Brillouin-

Zone ist in der Regel geradzahlig, außer wenn die Vektoren $\mathbf{k}$ und $-\mathbf{k}$ identisch sind.

In vielen Fällen wird die Magnetstruktur durch einen einzigen Ausbreitungsvektor beschrieben, das heißt es liegt eine single- $\mathbf{k}$ -Struktur vor. Für den Fall, daß höhere Ordnungen von $\mathbf{k}$ in die single- $\mathbf{k}$ -Struktur einbezogen werden, gilt:

$$P(\mathbf{K}) = \frac{N}{V_0} \sum_{\mathbf{h}} \sum_n [F_M(\mathbf{K}, +n\mathbf{k}) \delta(\mathbf{K} + n\mathbf{k} - \mathbf{h}) + F_M(\mathbf{K}, -n\mathbf{k}) \delta(\mathbf{K} - n\mathbf{k} - \mathbf{h})] \quad (3.16)$$

Die Summe $n=1, 2, \dots$ läuft über alle höheren Harmonischen der Struktur. Gleichung (3.16) drückt aus, daß magnetische Bragg-Streuung nur vorhanden ist, wenn $\mathbf{K}^{\pm n} = \mathbf{h} \mp n\mathbf{k}$ (Squires, 1978, S. 155). Die Bragg-Gleichung lautet jetzt:

$$|\mathbf{h} \pm n\mathbf{k}| = |\mathbf{d}^* \pm n| = 2 \sin \theta^{\pm} / \lambda \quad (3.17)$$

Magnetische Bragg-Reflexe mit $\mathbf{k}=0$ fallen mit reziproken Gitterpunkten $\mathbf{h}$ zusammen und heißen *Fundamentalreflexe*. Überstrukturreflexe mit $\mathbf{k} \neq 0$ heißen *Satellitenreflexe* $\mathbf{h}^{\pm n}$. Im reziproken Gitter sind die Ausbreitungsvektoren die Relativvektoren zwischen Fundamentalreflexen und Satellitenpeaks (Abb. 3.1) ³. Spiralstrukturen und Sinusmodulationen haben nur Fourier-Komponenten erster Ordnung ($n=1$). In diesem Fall hat jeder reziproke Gitterpunkt der Kristallstruktur zwei Satelliten $(\mathbf{h}\mathbf{k}\mathbf{l})^{\pm}$, entsprechend den Ausbreitungsvektoren $-\mathbf{k}$ und $+\mathbf{k}$.

Aus einem Pulverdiagramm können nur Beträge von Streuvektoren $\mathbf{d}^{\pm n}$ bestimmt werden. Deshalb definieren beobachtete Reflexe konzentrische Kugelschalen um den Ursprung des reziproken Gitters mit Radius d^* . Abb. 3.2 zeigt schematisch die Verteilung von magnetischen Überstrukturreflexen im reziproken Gitter und im Pulverdiagramm am Beispiel eines Ausbreitungsvektors der Form $[k_x, k_y, 0]$ und $n=1$. Die Reflexe von Abb. 3.2a sind in Abb. 3.2b im positiven Oktanten des reziproken Gitters dargestellt, um die Verteilung der Satelliten um einen Kernreflex $(\mathbf{h}\mathbf{k}\mathbf{0})$ mit Multiplizität 4 zu verdeutlichen. Die magnetische Überstruktur zeigt sich im Beugungsdiagramm $I > 2\theta$ (Abb. 3.2c) als Aufspaltung des Fundamentalreflexes $(\mathbf{h}\mathbf{k}\mathbf{0})$ in vier magnetische Satelliten. Je zwei der 8 Satelliten von Abb. 3.2a, z.B. $(\mathbf{h}\mathbf{k}\mathbf{0})^+$ und $(\mathbf{h}\mathbf{k}\mathbf{0})^-$ fallen zusammen.

³Reziproke Gitterpunkte sind durch die Nicht-Auslöschungsbedingungen des Bravais-Gittertyps gegeben. Fundamentalreflexe fallen i.a. mit Kernreflexen zusammen. Für spezielle Symmetrien der Punktlage können Kernreflexe ausgelöscht sein, so daß es auch magnetische Satelliten von "verbotenen" Kernreflexen geben kann.

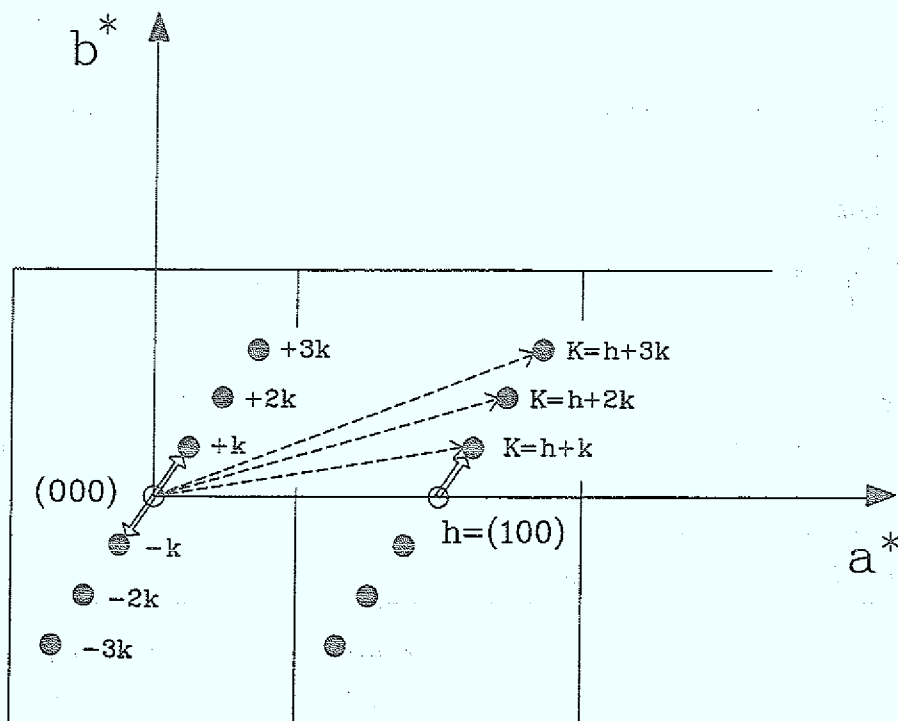


Abb. 3.1 Satelliten-Punkte (volle Kreise) im reziproken Gitter um den Ursprung für Ordnungen $n=1, 2, 3$ von k , sowie um einen repräsentativen Gittervektor $h=(100)$ (leerer Kreis).

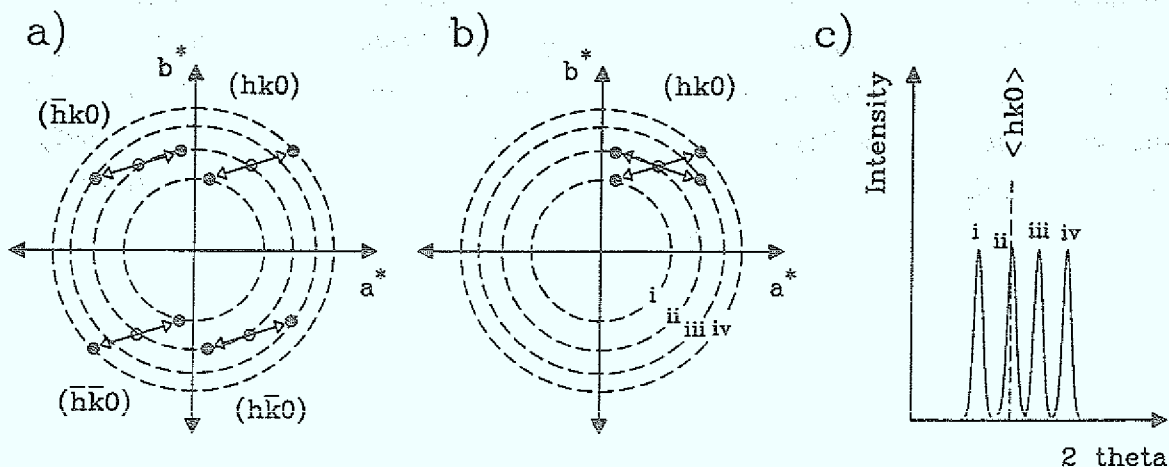


Abb. 3.2 Veranschaulichung der Verteilung von magnetischen Satelliten (volle Kreise) in der Umgebung eines Kernreflexes $(hk0)$ (leere Kreise) für einen Ausbreitungsvektor $[k_x, k_y, 0]$: (a) in der $l=0$ Ebene des reziproken Gitters; (b) in einem Oktanten des reziproken Gitters; (c) im Beugungsdiagramm. (Fundamentalreflex $\langle hk0 \rangle$ und Satellitenreflex ii fallen in diesem Beispiel zusammen).

3.3 Neutronenintensitäten von Bragg-Reflexen

Um eine Beziehung herzustellen zu den Intensitäten von Bragg-Reflexen im Neutronenbeugungsdiagramm, müssen aus den differentiellen Wirkungsquerschnitten $d\sigma/d\Omega$ die totalen elastischen Wirkungsquerschnitte σ_{tot} für bestimmte Streuvektoren $\mathbf{K}$ berechnet werden (Squires, 1978, S. 37ff). Es zeigt sich, daß die Modellintensität eines Reflexes durch eine Reihe von Faktoren dargestellt werden kann. Für die Intensität I eines Bragg-Reflexes bei der Neutronenbeugung an einer polykristallinen Probe gilt: (Will, 1989)

$$I(\mathbf{K}) = I_o * L_p(\mathbf{K}) * T_o(\mathbf{K}) * P_o(\mathbf{K}) * j * \langle |F(\mathbf{K})|^2 \rangle \quad (3.18)$$

Dabei bedeuten:

- I_o Skalenfaktor, der alle Größen enthält, die während einer Messung konstant bleiben (einfallende Intensität, Probenvolumen etc.)
- L_p Lorentz-Korrekturfaktor
 $= 1/\sin\theta\sin2\theta$ für 2 θ -Spektren aus Debye-Scherrer-Messungen (Bacon, 1975); zylindrischer Probenhalter
 $= d^4$ für lineare d-Wert-Spektren aus "Time-of-Flight"-Messungen (Schäfer, Jansen & Will, 1993); zylindrischer Probenhalter
- T_o $= \exp\{-2B_{ov}(\sin\theta/\lambda)^2\}$ "overall"-Temperatur-Korrekturfaktor
 B_{ov} : isotroper "overall"-Temperatur-Parameter
- P_o "Preferred orientation"-Korrekturfaktor
 $P_o = \exp\{-P_{ov}\alpha^2\}$ "Preferred orientation"-Maximum parallel zum Streuvektor (plättchenförmige Kristallite im zylindrischen Probenhalter)
 $P_o = \exp\{-P_{ov}(\pi/2 - \alpha)^2\}$ "Preferred orientation"-Maximum senkrecht zum Streuvektor (nadelförmige Kristallite im zylindrischen Probenhalter)
 P_{ov} : "preferred orientation"-Parameter
 α : Winkel zwischen "preferred orientation"-Richtung und Streuvektor
- j Flächenhäufigkeitsfaktor (Multiplizität) der reflektierenden Netzebene
- $|F|^2$ Strukturfaktor, unabhängig von den Meßbedingungen und nur abhängig von der Kristall- und Magnetstruktur der Probe. Für Kernstreuung ist F gleich dem Strukturfaktor F_N der kristallographischen Einheitszelle (Gleichung 3.6). Für Magnetstreuung bezeichnet $|F|^2$ das Absolutquadrat der Komponente des Magnetstrukturfaktors F_M (Gleichung 3.15) senkrecht zum Streuvektor. Die Klammern $\langle \rangle$ deuten an, daß Intensitäten über symmetrie-äquivalente, entartete Reflexe mit gleichem d-Wert gemittelt werden.

3.3.1 Strukturfaktor der Kristallstruktur

Kernreflexe werden nur an reziproken Gitterpunkten $\mathbf{h}=(hkl)$ eines Kristalls beobachtet. Die Intensität eines Kernreflexes im Pulverdiagramm ergibt sich aus den Gleichungen (3.6) und (3.18). Der Absolutbetrag des (komplexen) Kristallstrukturfaktors F_N aus Gleichung (3.6) wird berechnet als:

$$|F_N(\mathbf{h})|^2 = A_h^2 + B_h^2 \quad (3.19)$$

mit

$$A_h = \sum_i n_i/N_{r,i} \ b_i \ t_i \ \sum_r \cos\{2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{i,r}\} \quad (3.20)$$

$$B_h = \sum_i n_i/N_{r,i} \ b_i \ t_i \ \sum_r \sin\{2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{i,r}\} \quad (3.21)$$

Dabei bedeuten:

Σ_i Summe i über Atome in der asymmetrischen Einheit

n_i Besetzungszahl der i-ten Lage

$N_{r,i}$ Zahl der symmetrie-äquivalenten Atome der i-ten Lage

b_i Streulänge des i-ten Atoms

t_i individueller Temperatur-Korrekturfaktor des i-ten Atoms

isotroper Korrekturfaktor: $t_i = \exp(-B_i(\sin\theta/\lambda)^2)$

B_i : isotroper individueller Temperatur-Parameter

anisotroper Korrekturfaktor: $t_i = \exp(-\mathbf{h}^T \mathbf{B} \mathbf{h})$

$B_{ik}=B_{ki}$ der Matrix $\mathbf{B}$ sind anisotrope individuelle Debye-Waller-Faktoren.

Σ_r Summe r über Atome auf symmetrie-äquivalenten Positionen der i-ten Lage

$\mathbf{r}_{i,r}$ Ortsvektor des Atoms i in der r-ten äquivalenten Position

3.3.2 Strukturfaktor für kommensurable Magnetstrukturen

Die Intensität eines Magnetreflexes bei $\mathbf{K}=\mathbf{h}\pm\mathbf{n}\mathbf{k}$ ergibt sich aus Gleichung (3.18), wobei der Strukturfaktor-Ausdruck $|F|^2$ folgendermaßen berechnet wird:

$$|F|^2 = |F_M(\mathbf{K})|^2 - |e_K \cdot F_M(\mathbf{K})|^2 \quad (3.22)$$

Dabei bedeuten:

$\mathbf{K}=\mathbf{h}\pm\mathbf{n}\mathbf{k}$ Streuvektor mit Kernreflex $\mathbf{h}$, Ordnung des Reflexes n und Ausbreitungsvektor $\mathbf{k}$

e_K	Einheitsvektor in Richtung des Streuvektors
F_M	magnetischer Strukturfaktor der Einheitszelle

Zur Berechnung des magnetischen Strukturfaktors mit Gleichung (3.15) sind die (komplexzahligen) Fourier-Komponenten der Momentverteilung einzusetzen. Weil diese nicht immer bekannt sind, lassen sich konkrete Berechnungen der Intensitäten oft direkter anhand der realen Magnetstruktur durchführen. Man kann für kommensurable Magnetstrukturen eine *magnetische Einheitszelle* definieren und die Berechnung des Strukturfaktors für diese magnetische Zelle durchführen:

$$F_M(K) = F_0 \sum_j f_j(K) t_j(K) m_j \exp\{2\pi i K \cdot r_j\} \quad (3.23)$$

Dabei bedeuten:

$K=h\pm nk$ Magnetischer Bragg-Reflex

F_0 $\gamma_{Fe}/2=0.27 \cdot 10^{-12}$ cm

$\sum_j$ Summe j über die magnetischen Momente der magnetischen Einheitszelle

f_j magnetischer Formfaktor des Atoms j

t_j isotroper individueller Temperaturfaktor des Atoms j

m_j magnetisches Moment des Atoms j

r_j Ortsvektor des Atoms j in der magnetischen Zelle

Zur konkreten Berechnung ist es günstiger, den magnetischen Strukturfaktor in Komponenten aufzuteilen: (vgl. Rietveld, 1969a)

$$F_M = (A_x + A_y + A_z) + i (B_x + B_y + B_z) \quad (3.24)$$

Die Anteile $X=x, y, z$ in Richtung der Kristallachsen sind gegeben durch:

$$A_X = F_0 \sum_i n_i / (N_{r,i} N_s) f_i t_i \sum_r \sum_s m_{X,i,r,s} \cos\{2\pi K \cdot r_{i,r,s}\} \quad (3.25)$$

$$B_X = F_0 \sum_i n_i / (N_{r,i} N_s) f_i t_i \sum_r \sum_s m_{X,i,r,s} \sin\{2\pi K \cdot r_{i,r,s}\} \quad (3.26)$$

Es bedeuten:

$\sum_i$	Summe i über die magnetischen Atome in der asymmetrischen Einheit
n_i	Besetzungszahl der i-ten Lage der kristallographischen Zelle
$N_{r,i}$	Zahl der symmetrie-äquivalenten Positionen der i-ten Lage
N_s	Zahl der chemischen Zellen in der magnetischen Einheitszelle
$\sum_r$	Summe r über die magnetischen Atome in äquivalenten Positionen innerhalb der kristallographischen Zelle

$\sum_s$	Summe s über die einzelnen kristallographischen Zellen der magnetischen Zelle
$m_{X,i,r,s}$	X-Komponente des i-ten magnetischen Moments auf der r-ten äquivalenten Position in der s-ten kristallographischen Zelle
$r_{i,r,s}$	Ortsvektor des i-ten Momentes in der r-ten äquivalenten Position der s-ten kristallographischen Einheitszelle

Anstelle der Gleichungen (3.22) und (3.23) wird der Strukturfaktor für kollineare Magnetstrukturen oft mit Hilfe der "magnetischen Streulänge" und des Wechselwirkungsvektors formuliert (siehe Gleichung 3.8), um die Analogie zum Kristallstrukturfaktor deutlicher zu machen: (Will, 1969)

$$|F|^2 = |q|^2 \left| \sum_j p_j t_j \exp\{2\pi i K \cdot r_j\} \right|^2 \quad (3.27)$$

Dabei ist p_j die magnetische Streulänge des j-ten Atoms.

3.3.3 Strukturfaktor für inkommensurable Magnetstrukturen

Für inkommensurable Strukturen gibt es keine magnetische Einheitszelle. Deshalb können die Gleichungen (3.22) bis (3.26) nicht angewendet werden. Es gibt zwei Möglichkeiten, Reflexintensitäten von inkommensurablen Strukturen zu berechnen:

1. Die inkommensurable Periode wird durch eine kommensurable Periode angenähert, indem man die Komponenten des Ausbreitungsvektors k durch rationale Zahlen $k_i = p_i/q_i$ (p_i, q_i ganz) approximiert (quasi-kommensurable Magnetstruktur). In der damit definierten magnetischen Einheitszelle gibt man die magnetischen Momente an. Die Intensitäten werden mit den Beziehungen (3.22) bis (3.26) für kommensurable Strukturen berechnet.
2. Man verwendet die Fourier-Komponenten und Ausbreitungsvektoren der Momentverteilung. Man kann die Fourier-Zerlegungen der inkommensurablen Strukturen in Kapitel 2.2.2 benutzen, um einfache Ausdrücke für die magnetischen Strukturfaktoren abzuleiten.

Die erste Methode hat den Nachteil, daß die magnetische Zelle eventuell sehr groß gewählt werden muß, um eine gute Näherung für den tatsächlichen Ausbreitungsvektor zu bekommen. Die Zahl der magnetischen Atome in der magnetischen Zelle ist dann ebenfalls groß. Die zweite Methode, bei der man sich auf die chemische Einheitszelle beschränken kann, ist von Vorteil, wenn man analytische Ausdrücke für die Fourier-Komponenten hat, wie im Fall einfacher Spiralstrukturen und Amplitudenmodulationen. Im folgenden werden gemäß der zweiten Methode Strukturfaktoren $|F^{\pm n}|^2$ für die wichtigsten inkommensurablen Strukturen hergeleitet. Die Intensitäten $I^{\pm n}$ der Satellitreflexe sind dann durch Gleichung (3.18) gegeben.

$|F^{\pm n}|^2$ ist ungleich null an Positionen $\mathbf{K}^{\pm n} = \mathbf{h} \pm n\mathbf{k}$ des reziproken Gitters und nach Gleichung (3.22) gegeben durch:

$$|F^{\pm n}|^2 = |F_M^{\pm n}|^2 - |e \cdot F_M^{\pm n}|^2 \quad (3.28)$$

Dabei ist $e = e_{\mathbf{h} \pm n\mathbf{k}}$ ein Einheitsvektor in Richtung des Streuvektors $\mathbf{K}^{\pm n}$. Der magnetische Strukturfaktor $F_M^{\pm n}$ folgt aus Gleichung (3.15):

$$F_M^{\pm n} = F_o \sum_i f_i t_i m_{\pm n\mathbf{k}}^i \exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i\} \quad (3.29)$$

Die Summe läuft über alle magnetischen Atome der kristallographischen Einheitszelle. $m_{\pm n\mathbf{k}}^i$ sind die Fourier-Komponenten der i-ten Momentverteilung (d.h. des i-ten Bravaisgitters) zum Ausbreitungsvektor $\pm n\mathbf{k}$.

Konische Spirale:

Das magnetische Moment $m_{o,i}$ des Atoms i wird aufgeteilt in einen ferromagnetischen Anteil $m_{o,i} \cos(\beta_i)$ und einen Anteil $m_{o,i} \sin(\beta_i)$ der Spiralkomponente (vgl. Abb 3.3). β_i ist der halbe Konus-Öffnungswinkel der i-ten Spirale, also der Winkel zwischen dem magnetischen Moment und der Spiralachse. Die konische Spirale hat zwei Ausbreitungsvektoren: Die Intensitäten der ferromagnetischen Komponente ($\mathbf{k}=0$) und der Spiralkomponente ($\mathbf{k} \neq 0$) können getrennt berechnet werden, da sie zu verschiedenen Streuvektoren $\mathbf{K}$ gehören. Die (Fundamental-) Reflexe mit $\mathbf{k}=0$ liegen an reziproken Gitterpunkten und fallen mit Kernreflexen zusammen. Einschränkung wird angenommen, daß alle Momentkomponenten durch ein einziges orthonormales System u, v, w beschrieben werden (siehe Abb. 3.3). Ferromagnetische Momentkomponenten und Spiralachsen sollen parallel zueinander und parallel w liegen.

Einsetzen der ferromagnetischen Komponente $m_{\mathbf{k}}^i = w \cdot m_{o,i} \cos \beta_i$ in (3.29) ergibt:

$$F_M^0 = w F_o \sum_i f_i t_i m_{o,i} \cos \beta_i \exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i\}$$

Damit folgt für die Fundamentalreflexe:

$$\begin{aligned} |F_M^0|^2 - |e \cdot F_M^0|^2 &= [1 - (e \cdot w)^2] |F_o \sum_i f_i t_i m_{o,i} \cos \beta_i \exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i\}|^2 \\ &= \sin^2 \omega |F_o \sum_i f_i t_i m_{o,i} \cos \beta_i \exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i\}|^2 \end{aligned}$$

ω bezeichnet den Winkel zwischen Streuvektor und Spiralachse w .

Einsetzen der Fourier-Komponenten (2.8) der magnetischen Spirale in Gleichung (3.29) ergibt:

$$\begin{aligned} F_M^\pm &= \frac{(u \pm iv)}{2} F_o \sum_i f_i t_i m_{o,i} \sin \beta_i \exp\{2\pi i h \cdot r_i \mp i \phi_i\} \\ &= \frac{(u \pm iv)}{2} G^\pm \end{aligned}$$

mit der Abkürzung

$$G^\pm = F_o \sum_i f_i t_i m_{o,i} \sin \beta_i \exp\{2\pi i h \cdot r_i \mp i \phi_i\}$$

Damit folgt für die Satellitenreflexe:

$$\begin{aligned} |F_M^\pm|^2 - |e \cdot F_M^\pm|^2 &= \frac{|u|^2 + |v|^2}{4} |G^\pm|^2 - \frac{(e \cdot u)^2 + (e \cdot v)^2}{4} |G^\pm|^2 \\ &= \frac{1}{2} |G^\pm|^2 - \frac{(e \cdot u)^2 + (e \cdot v)^2 + (e \cdot w)^2 - (e \cdot w)^2}{4} |G^\pm|^2 \\ &= \frac{1 + (e \cdot w)^2}{4} |G^\pm|^2 \\ &= \frac{1 + \cos^2 \omega}{4} |G^\pm|^2 \end{aligned}$$

Die Strukturfaktoren der konischen Spirale (siehe Abb. 3.3) sind damit durch die Gleichungen (3.30) und (3.31) gegeben.

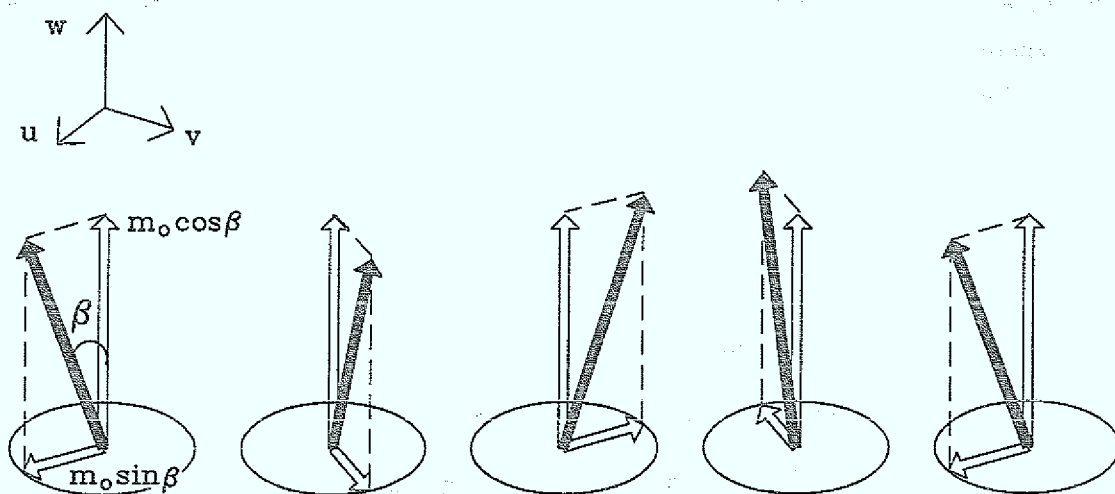


Abb. 3.3 Aufteilung der konischen Spiralanordnung in ferromagnetische Komponente (parallel w) und dazu senkrechte Spiralkomponente (in u - v -Ebene).

Fundamentalreflexe der konischen Spirale:

$$|F|^2 = \sin^2 \omega \left| F_0 \sum_i f_i t_i m_{o,i} \cos \beta_i \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2 \quad (3.30)$$

Satellitenreflexe der konischen Spirale:

$$|F^\pm|^2 = \frac{1 + \cos^2 \omega}{4} \left| F_0 \sum_i f_i t_i m_{o,i} \sin \beta_i \exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i \mp i\phi_i\} \right|^2 \quad (3.31)$$

Es bedeuten:

$\mathbf{K}=\mathbf{h}+\mathbf{k}$	Streuvektor
$\mathbf{h}$	Kernreflex (hkl)
$\mathbf{k}$	Ausbreitungsvektor
ω	Winkel zwischen Streuvektor $\mathbf{K}$ und Spiralachse w
F_0	$0.27 \cdot 10^{-12}$ [cm]
$\sum_i$	Summe i über die Momente der kristallographischen Einheitszelle
β_i	halber Konuswinkel der i -ten Spirale
f_i	magnetischer Formfaktor des i -ten Atoms
t_i	isotroper individueller Temperaturfaktor des i -ten Atoms
$m_{o,i}$	magnetisches Moment des i -ten Atoms
$\mathbf{r}_i$	Ortsvektor des i -ten Atoms
ϕ_i	Phasenwinkel des i -ten Atoms in der kristallographischen Zelle

Anmerkungen zu den Strukturfaktoren (3.30), (3.31) der Spiralstrukturen:

1. Alle Spiralachsen der magnetischen Atome i müssen parallel zueinander liegen.
2. Die Formel (3.31) für die ebene Spirale gilt nicht für den Spezialfall einer entarteten Spirale mit einem Drehwinkel der magnetischen Momente von 180° von Zelle zu Zelle (konventionelle antiferromagnetische Struktur). Für diese kollineare Struktur gibt es möglicherweise "Richtungs"-Auslöschungen aufgrund der Momentrichtung, während die Spiralformel (3.31) keine Auslöschungen zuläßt.
3. Bei mehreren magnetischen Atomen pro Zelle können die Phasendifferenzen ϕ_i zwischen verschiedenen Spiralen verfeinert werden.
4. Zwei Atome in der kristallographischen Zelle, die durch eine Flächen- oder Innenzentrierung verknüpft sind, haben dieselben Phasenwinkel ϕ_i . Die Phasendifferenzen zwischen magnetischen Momenten eines Bravaisgitters werden vollständig durch den Ausbreitungsvektor beschrieben.
5. Magnetische Parameter bei einer Strukturverfeinerung sind: w , $m_{o,i}$, β_i , ϕ_i .

Amplitudenmodulierte Strukturen:

Einschränkend wird angenommen, daß alle magnetischen Momente in dieselbe Richtung u zeigen (Abb. 3.4). Einsetzen der Fourier-Komponenten der Sinusmodulation (Gleichung 2.11) ergibt:

$$\begin{aligned} F_M^\pm &= \frac{1}{2} u F_o \sum_i f_i t_i A_{k,i} \exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i \mp i\phi_i\} \\ &= \frac{1}{2} u G^\pm \end{aligned}$$

mit der Abkürzung

$$G^\pm = F_o \sum_i f_i t_i A_{k,i} \exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i \mp i\phi_i\}$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} |F_M^\pm|^2 - |e \cdot F_M^\pm|^2 &= \frac{1}{4} |G^\pm|^2 - \frac{1}{4} (e \cdot u)^2 |G^\pm|^2 \\ &= \frac{1 - (e \cdot u)^2}{4} |G^\pm|^2 \\ &= \frac{\sin^2 \omega}{4} |G^\pm|^2 \end{aligned}$$

Dabei ist ω der Winkel zwischen dem Streuvektor $\mathbf{K}$ und der Richtung u der magnetischen Momente. Entsprechend erhält man für die Rechteckmodulation ("squared-up"-Struktur) mit den Fourier-Komponenten aus Gleichung (2.13):

$$|F_M^{\pm n}|^2 - |e \cdot F_M^{\pm n}|^2 = \left(\frac{4}{\pi n}\right)^2 \frac{\sin^2 \omega}{4} |G^\pm|^2$$

Die Strukturfaktoren der amplitudenmodulierten Strukturen sind damit durch die Gleichungen (3.32) und (3.33) gegeben.

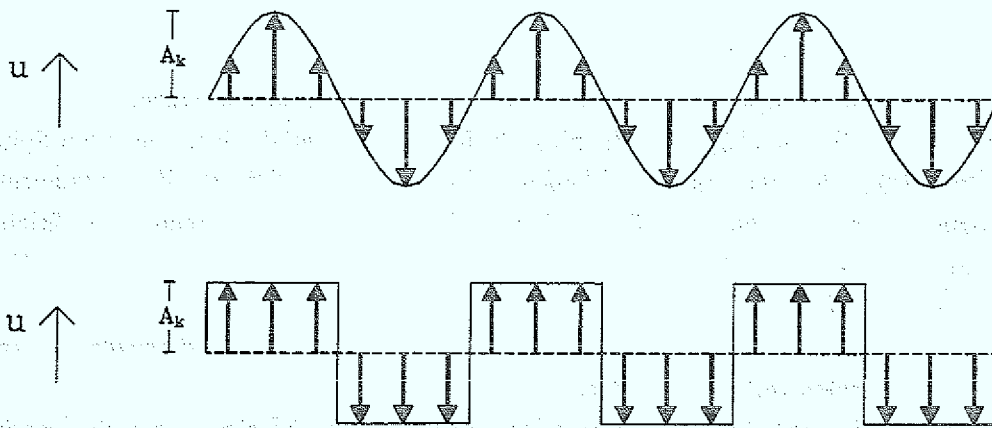


Abb. 3.4 Transversale Sinusmodulation und Rechteckmodulation von kollinear, parallel u geordneten magnetischen Momenten.

Satellitenreflexe der Sinusmodulation:

$$|F^{\pm}|^2 = \frac{\sin^2 \omega}{4} |F_o \sum_i f_i t_i A_{k,i} \exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i \mp i\phi_i\}|^2 \quad (3.32)$$

Satellitenreflexe der Rechteckmodulation:

$$|F^{\pm n}|^2 = \left(\frac{4}{n\pi}\right)^2 \frac{\sin^2 \omega}{4} |F_o \sum_i f_i t_i A_{k,i} \exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i \mp i\phi_i\}|^2 \quad (3.33)$$

Es bedeuten:

$\mathbf{K} = \mathbf{h} + \mathbf{k}$ Streuvektor

$\mathbf{h}$ Kernreflex (h, k, l)

$\mathbf{k}$ Ausbreitungsvektor

n Ordnung des Reflexes ($n=1, 3, 5$, etc.)

ω Winkel zwischen Streuvektor $\mathbf{K}$ und Momentrichtung $\mathbf{u}$

F_o $0.27 \cdot 10^{-12}$ [cm]

$\sum_i$ Summe i über die Momente der kristallographischen Einheitszelle

f_i magnetischer Formfaktor des i -ten Atoms

t_i isotroper individueller Temperaturfaktor des i -ten Atoms

$A_{k,i}$ Amplitude der Modulation des i -ten Atoms

$\mathbf{r}_i$ Ortsvektor des i -ten Atoms

ϕ_i Phasenwinkel des i -ten Atoms in der kristallographischen Zelle

Anmerkungen zu den Strukturformfaktoren (3.32), (3.33) der Amplitudenmodulationen:

1. Alle Momente liegen parallel $\mathbf{u}$.
2. Eine Besonderheit gilt für die longitudinal polarisierte Modulation ($\mathbf{k}$ parallel $\mathbf{u}$): Der $(000)^{\pm}$ Reflex ist ausgelöscht.
3. Zwei Atome, die durch eine Flächen- oder Innenzentrierung verknüpft sind, müssen dieselben Phasenwinkel ϕ_i haben.
4. Für den Fall, daß man nur ein magnetisches Atom in einer primitiven Zelle hat, entfällt die Summe über i und man erhält z.B. für die Sinusmodulation:
 $|F^{\pm}|^2 = (F_o \cdot f \cdot t)^2 \cdot A_k^2 \cdot \sin^2 \omega / 4$
5. Der Strukturformfaktor für die Rechteckmodulation ist eine Näherung für große Magnetstrukturperioden (siehe Gleichung 2.13 und Fußnote 3 in Kap. 2.2.2).
6. Magnetische Parameter bei einer Strukturverfeinerung sind: $\mathbf{u}$, $A_{k,i}$, ϕ_i .

Die Absolutbeträge $|G^\pm|^2$ in den Gleichungen (3.30) bis (3.33) werden berechnet mit:

$$|G^\pm|^2 = |F_o \sum_j f_j t_j M_j \exp\{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j \mp i\phi_j\}|^2 = A_h^2 + B_h^2 \quad (3.34)$$

$$A_h = F_o \sum_i n_i/N_{r,i} f_i t_i \sum_r M_{i,r} \cos\{2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{i,r} \mp \phi_{i,r}\} \quad (3.35)$$

$$B_h = F_o \sum_i n_i/N_{r,i} f_i t_i \sum_r M_{i,r} \sin\{2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{i,r} \mp \phi_{i,r}\} \quad (3.36)$$

Dabei bedeuten:

- Σ_i Summe i über Atome in der asymmetrischen Einheit
- n_i Besetzungszahl der i-ten Lage der kristallographischen Zelle
- $N_{r,i}$ Zahl der symmetrie-äquivalenten Positionen der i-ten Lage
- Σ_r Summe r über symmetrie-äquivalente Atome
- $M_{i,r}$ magnetisches Moment (Spirale: $m_o \cos\beta$; $m_o \sin\beta$) oder Momentamplitude (Modulation: A_k) des i-ten Atoms auf der r-ten äquivalenten Position
- $\phi_{i,r}$ Phasenwinkel des i-ten magnetischen Atoms auf der r-ten äquivalenten Position

3.4 Informationsverlust durch Domänen- oder Pulvermittlung

Eine eindeutige Bestimmung der Magnetstruktur⁴ ist mit Hilfe von Neutronenbeugung im allgemeinen nur möglich, wenn die Messungen an einem Eindomänen-Einkristall durchgeführt werden. Wenn mehrere magnetische Domänen vorhanden sind oder wenn die Messungen an einer polykristallinen Probe durchgeführt werden, kann man in höhersymmetrischen Kristallsystemen nur eingeschränkte Informationen über die Magnetstruktur erhalten, d.h. die ermittelte Struktur ist eine Modellstruktur und damit nicht eindeutig. Es sind zwei Arten von Domänen zu berücksichtigen (Rossat-Mignod, 1987, S. 82 ff): Konfigurations-Domänen (oder K-Domänen) unterscheiden sich durch verschiedene, äquivalente Ausbreitungsvektoren des Sterns $\{\mathbf{k}\}$. Spin-Domänen (oder S-Domänen) unterscheiden sich durch verschiedene, äquivalente Momentrichtungen.

Das Auftreten von K-Domänen hat zur Folge, daß man aus Neutronenbeugungsmessungen sowohl an Einkristallen mit statistisch gleichverteilten magnetischen Domänen als auch mit Pulvermessungen eine "multi-k-Struktur" nicht unterscheiden kann von einer "Multi-Domänen single-k-Struktur" (Rossat-Mignod, 1987, S. 80). Beide Strukturen ergeben dieselben

⁴abgesehen von Phasenwinkeln γ zwischen den Fourier-Komponenten verschiedener Ausbreitungsvektoren einer Magnetstruktur (vgl. Gleichung 2.6), die mit Neutronenbeugung prinzipiell nicht bestimmt werden können (analog zum sog. Phasenproblem der Kristallographie)

Beugungsintensitäten. Eine Unterscheidung ist nur möglich an Einkristallen, wenn durch äußere Störung, z.B. ein äußeres Magnetfeld, die Gleichverteilung der Domänen aufgehoben wird. Die einzelnen Vektoren des Sterns $\{k\}$ können prinzipiell aus Pulverdiagrammen bestimmt werden, da sie zu verschiedenen Bragg-Reflexen gehören.

S-Domänen in höhersymmetrischen Kristallsystemen haben zur Folge, daß die Richtungen der magnetischen Momente in Bezug auf die Kristallachsen aus Neutronenbeugungsmessungen nicht eindeutig bestimmt werden können. Im Gegensatz zu K-Domänen tragen verschiedene S-Domänen zum gleichen magnetischen Bragg-Peak bei, im allgemeinen mit unterschiedlichem Gewicht. Deshalb muß zur Berechnung der Magnetintensitäten über alle Domänenrichtungen gemittelt werden. Für die Berechnung von Pulverintensitäten ist es gleichgültig, ob man über S-Domänen mittelt oder ob man eine "Pulvermittlung" über alle äquivalenten Reflexe für eine einzige S-Domäne durchführt. Der Informationsverlust hinsichtlich der Momentorientierungen wird durch die *Konfigurationssymmetrie* der Magnetstruktur bestimmt. Für kollineare Magnetstrukturen mit einer einzigen Momentrichtung gelangt man zur Konfigurationssymmetrie, wenn man die Orientierung der Momentvektoren durch "+" und "-" Zeichen ausdrückt (Shirane, 1959). Für nicht-kollineare Strukturen mit mehreren Momentrichtungen gelangt man zur Konfigurationssymmetrie, wenn man den magnetischen Momenten gleicher Größe und Richtung jeweils gleiche skalare Werte zuweist (Wilkinson & Lisher, 1973). In der Sprache der Gruppentheorie bezeichnet die Konfigurationssymmetrie die Symmetrie einer Untergruppe G_k der kristallographischen Raumgruppe. Unter den Symmetrieelementen der Gruppe G_k ist der Ausbreitungsvektor der Magnetstruktur invariant (Rossat-Mignod, 1987, S. 82). Tab. 3.1 zeigt für die einzelnen Konfigurationssymmetrien, welche Magnetstrukturparameter aus Neutronenbeugung bestimmt werden können. Bei der Auswertung von Neutronenpulvermessungen ist es empfehlenswert, eine triklin Symmetrie anzunehmen und keine Pulvermittlung durchzuführen, wenn die Konfigurationssymmetrie der Magnetstruktur nicht offensichtlich ist.

Die Mittelung der Intensitäten über magnetische S-Domänen hat auch Konsequenzen für die Unterscheidbarkeit von inkommensurablen Sinusmodulationen und Spiralstrukturen in höhersymmetrischen Kristallsystemen. Dies soll am Beispiel einer Sinusmodulation mit magnetischen Momenten in der Basisebene einer tetragonalen Kristallstruktur vorgeführt werden. Zur Beschreibung wird ein orthonormales Dreibein (u, v, w) von Einheitsvektoren verwendet. Es gibt zwei magnetische Domänen innerhalb der tetragonalen Basisebene, wobei die Momente in der einen Domäne entlang u , die in der anderen entlang v liegen sollen. w sei parallel zur tetragonalen c-Achse. Zur Berechnung der Reflexintensitäten ist dann folgende Mittelung durchzuführen: (Nomenklatur siehe Abschnitt 3.3.3)

Tab. 3.1 Magnetstrukturparameter, die bei vorgegebener Konfigurationssymmetrie mit Neutronenbeugung ermittelt werden können.

Konfigurations-Symmetrie	Kollineare Struktur Shirane (1959)	Nicht-Kollineare Struktur Wilkinson & Lisher (1973)
kubisch	Größe der magnetischen Momente	Größe der magnetischen Momente; relative Winkel zwischen Momentrichtungen;
tetragonal trigonal hexagonal	Größe der magnetischen Momente; Winkel der Momente zur Hauptachse	Größe der magnetischen Momente; relative Winkel zwischen Momentrichtungen; Winkel der Momente zur Hauptachse
orthorhombisch monoklin triklin	keine Beschränkungen	keine Beschränkungen

$$\begin{aligned}
 \langle |F^\pm|^2 - |e \cdot F^\pm|^2 \rangle &= \frac{1}{2} [1 - (e \cdot u)^2 + 1 - (e \cdot v)^2] \frac{|G^\pm|^2}{4} \\
 &= \frac{1}{2} [2 - (e \cdot u)^2 - (e \cdot v)^2 - (e \cdot w)^2 + (e \cdot w)^2] \frac{|G^\pm|^2}{4} \\
 &= \frac{1}{2} [1 + (e \cdot w)^2] \frac{|G^\pm|^2}{4} \\
 &= \frac{1}{2} \frac{1 + \cos^2 \omega}{4} |G^\pm|^2
 \end{aligned}$$

Bis auf einen Faktor 1/2 erhält man das Quadrat des Strukturfaktors der Spiralstruktur mit Spiralachse parallel zur c-Achse (vgl. S. 28). Sinusmodulation und Spirale zeigen also dasselbe Beugungsmuster: die Momentrichtung in der Basisebene kann nicht ermittelt werden in Übereinstimmung mit den Aussagen in Tab. 3.1. Erhält man aus den Neutronendaten unter der Annahme einer Sinusmodulation eine Momentamplitude A_k , dann entspricht dies einem magnetischen Moment $m_0 = A_k/\sqrt{2}$ der gleichwertigen Spirallösung.

4.0 Messungen und Datenanalyse

4.1 Zusammenstellung der Proben und genutzten Diffraktometer

Im Rahmen dieser Arbeit wurden polykristalline Proben aus verschiedenen Verbindungssystemen mit Neutronenbeugung untersucht. Es handelt sich um ternäre Verbindungen, die paramagnetische Ionen entweder aus der Reihe der 3d-Übergangsmetalle und/oder 4f-Ionen aus der Reihe der Selten-Erd-Metalle enthalten. Wichtigstes Ziel der Messungen war die Bestimmung der magnetischen Ordnungen in diesen Verbindungen. In Tab 4.1 sind die untersuchten Proben und Angaben über die eingestellten Probentemperaturen zusammengestellt. Die Herkunft der in Tab 4.1 angegebenen Proben resultiert aus teilweise langjährigen Kooperationen mit befreundeten Instituten.

Tab. 4.1 Zusammenstellung der untersuchten Verbindungen. (Diffraktometer-Bezeichnungen siehe Tab. 4.2)

SUBSTANZ	TEMPERATUR- BEREICH	KOOPERATION	NEUTRONEN- DIFFRAKTOMETER
System RXO_4			
TbAsO ₄	0.4 - 300 K	Prof. Kahle Universität Karlsruhe	JÜLICH
ErPO ₄	0.4 - 300 K		
ErVO ₄	0.5 - 100 K		
System $\text{RFe}_x\text{Al}_{12-x}$			
TbFe ₅ Al ₇	12 - 250 K	Prof. Gal Universität Beer-Sheva Israel	LNS
DyFe ₅ Al ₇	15 - 300 K		
HoFe ₅ Al ₇	12 - 300 K		
ErFe ₅ Al ₇	5 - 300 K		
TmFe ₅ Al ₇	12 - 250 K		
YFe ₅ Al ₇	15 - 300 K		
System $\text{R}(\text{Co,Ni})\text{C}_2$			
DyNiC ₂	4 - 300 K	Prof. Yakinthos Universität Thrakien Xanthi, Griechenland	JÜLICH
HoNiC ₂	1.5 - 4.6 K		BENSC
TbCo _{0.5} Ni _{0.5} C ₂	2 - 300 K		BENSC

Die Neutronenbeugungsmessungen wurden an verschiedenen Pulverdiffraktometern (siehe Abb. 4.1) durchgeführt. Die wichtigsten Daten der Diffraktometer sind in Tab 4.2 zusammengefaßt. Zusätzliche Röntgendiagramme von $R\text{Fe}_5\text{Al}_7$ -Verbindungen wurden an einem Siemensdiffraktometer D5000 im Mineralogischen Institut in Bonn aufgenommen.

Tab. 4.2 Daten der genutzten Neutronen-Pulverdiffraktometer.

JÜLICH: Forschungszentrum Jülich	
Quelle:	FRJ-2
Diffraktometer:	SV7
Monochromator:	Ni (220), $\lambda=1.09 \text{ \AA}$
Kollimation $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$:	20 min, -, -
Detektor:	linearer, ortsauflösender Szintillationsdetektor JULIOS
2 θ -Bereich:	3° – 90°
Meßpunktstand:	$\Delta 2\theta=0.025^\circ$
Kryostate:	^3He -Kryostat, Badkryostat, Refrigerator
LNS: Labor für Neutronenstreuung der ETH Zürich, im Paul-Scherrer-Institut Würenlingen und Villigen	
Quelle:	Saphir-Reaktor
Diffraktometer:	DMC (double-axis multicounter)
Monochromator:	Ge (311), $\lambda=1.704 \text{ \AA}$ (vertikal fokussierend)
Kollimation $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$:	-, -, -
Detektor:	ortsauflösender BF_3 -Gasdetektor ("Banane")
2 θ -Bereich:	3° – 140°
Meßpunktstand:	$\Delta 2\theta=0.1^\circ$
Kryostate:	Refrigerator, "Orange"-Durchflußkryostat
BENSC: BErlin Neutron Scattering Center im Hahn-Meitner-Institut in Berlin	
Quelle:	BER-II
Diffraktometer:	E3
Monochromator:	Ge (311), $\lambda=1.25 \text{ \AA}$ (vertikal fokussierend)
Kollimation $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$:	30 min, 30 min, -
Detektor:	ortsauflösender BF_3 -Gasdetektor ("Banane")
2 θ -Bereich:	3° – 90°
Meßpunktstand:	$\Delta 2\theta=0.2^\circ$
Kryostate:	"Orange"-Durchflußkryostat

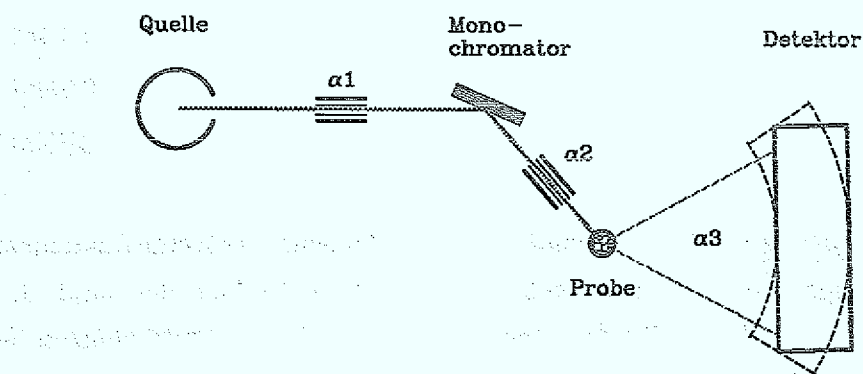


Abb. 4.1 Schematischer Aufbau der Pulverdiffraktometer. α_i sind die Winkel der horizontalen Kollimation.

4.2 Auswertemethoden und Programme

Für die Auswertung von Neutronenpulverdiagrammen gibt es zwei etablierte Methoden: die "Full pattern"-Rietveld-Methode und die "Zwei-Schritt-Methode". Die Rietveld-Methode (Rietveld, 1969a) basiert auf einer Punkt-zu-Punkt Anpassung des gemessenen Beugungsdiagramms mit einem berechneten Modelldiagramm. Basis für die Diagrammberechnung sind ein Strukturmodell zur Beschreibung der Bragg-Reflexe sowie instrumentabhängige Reflexprofilparameter. Die Rietveld-Methode ist für Kristallstrukturverfeinerungen aus Röntgen- und Neutronendiffraktometrie weit verbreitet; es steht eine Vielzahl von Programmversionen zur Verfügung. Für die Behandlung komplexer inkommensurabler Magnetstrukturen existieren vereinzelte Spezialprogramme. Die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Programmversionen sind in Tab. 4.3 zitiert.

Tab. 4.3 Auswertesoftware für die Strukturanalyse

PROGRAMM	ANWENDUNG	AUTHOR
RIETVELD-METHODE:		
DBW 3.2	Kristallstruktur; Neutronen und Röntgen; (Verfeinerung von zwei kristallographischen Phasen)	Wiles, 1982
F419, F418	Kristall- und Magnetstruktur; Neutronen; (kommensurable Magnetstrukturen)	Rietveld, 1969b
MINREF	Kristall- und Magnetstruktur; Neutronen; (inkommensurable Magnetstrukturen)	Elsenhans, 1990
ZWEI-SCHRITT-METHODE:		
1. Schritt:		
PATHAN	Diagrammbearbeitung	Jansen, 1994a
PROFAN	Einzelreflex-Profilanalyse	Merz, 1990
2. Schritt:		
GIT	Verfeinerung von Gitterparametern	Jansen, 1993
IC-KS	Indizierung von Magnetreflexen Verfeinerung des Ausbreitungsvektors	diese Arbeit (siehe Kap. 4.3.1)
IC-POWLS	Kristall- und Magnetstruktur; Neutronen und Röntgen; (inkommensurable Magnetstrukturen)	diese Arbeit (siehe Kap. 4.3.2)

Alternativ zur Rietveld-Methode gibt es die Zwei-Schritt-Methode, die eine Analogie zum Auswerteverfahren bei Einkristallmessungen darstellt. Die Grundzüge dieser Methode und ihre Anwendung in der Pulverdiffraktometrie wurden beschrieben von Jansen, Schäfer & Will (1988) und Will (1989). Die Analyse von Beugungsmessungen erfolgt in zwei unabhängigen Schritten:

1. Schritt: Diagrammbearbeitung und Bestimmung von Reflexlagen und Bragg-Intensitäten.

Der Untergrundverlauf des Diagramms wird analysiert und die Untergrundzählraten werden vom Beugungsdiagramm abgezogen. Positionen und integrierte Intensitäten von Bragg-Reflexen können durch Integration von Diagrammbereichen und Berechnung der Integrationsschwerpunkte dieser Bereiche bestimmt werden. Genauere Peakparameter und bessere Ausnutzung der Streuinformation erhält man durch Profilanalyse des Diagramms, zum Beispiel durch Einzelreflex-Profilanalyse mit dem Programm PROFAN (Merz, Jansen, Schäfer & Will, 1990). Dabei werden Profilkurven in einem least-squares-Verfahren an die gemessenen Datenpunkte angepasst, um Peakparameter von Einzelreflexen zu bestimmen oder Reflexcluster in Einzelreflexe zu separieren.

2. Schritt: Verfeinerung der Strukturparameter anhand der Peakparameter.

Anhand der Kernreflexpositionen werden Gitterkonstanten der Kristallstruktur verfeinert. Aus den Peaklagen der Magnetreflexe wird die Metrik der Magnetstruktur ermittelt und verfeinert. Integrierte Intensitäten werden benutzt, um Strukturparameter der Kristall- und Magnetstruktur zu verfeinern, zum Beispiel mit dem least-squares Programm POWLS (Will, 1979).

Wenn man beginnt, die Magnetstruktur einer Verbindung mit Hilfe von Neutronenbeugung zu untersuchen, sind kristallographische Raumgruppe und Gitterkonstanten des Kristalls bei Raumtemperatur in der Regel aus Röntgenbeugungsmessungen bekannt. Zunächst werden Neutronendiffraktogramme oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur im paramagnetischen Bereich aufgenommen, um Gitterparameter und Kristallstrukturparameter ohne Störung durch magnetische Reflexe zu bestätigen und zu verfeinern. Die Kenntnis von genauen Strukturparametern des Kristalls ist Voraussetzung für die Indizierung von Magnetreflexen und für die Bestimmung magnetischer Überstrukturen. Messungen unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur zeigen durch zusätzliche Magnetreflexe in den Beugungsdiagrammen die Ordnungen der magnetischen Momente an. Durch Subtraktion des "paramagnetischen" Diagramms erhält man ein Differenzdiagramm mit rein magnetischen Bragg-Peaks. Ein Vorteil von Pulvermessungen im Vergleich zu Einkristallmessungen besteht darin, daß die Intensitäten der Magnetreflexe mit Hilfe der Kernreflexe normiert werden können, da Extinktionseffekte vernachlässigbar sind. Im allgemeinen muß man davon

ausgehen, daß die Magnetstruktur eine andere Periode als die Kristallstruktur hat, d.h. der Ausbreitungsvektor der Magnetstruktur $\mathbf{k}$ ist ungleich $[0, 0, 0]$. Deshalb muß die Bestimmung der Magnetstruktur eines Kristalls in zwei Stufen erfolgen:

1. Stufe: Die Positionen der Magnetreflexe im Diagramm werden benutzt, um die Ausbreitungsvektoren $\mathbf{k}$ der Magnetstruktur zu bestimmen. Die Komponenten der Ausbreitungsvektoren werden verfeinert. Damit sind die Magnetstrukturreflexe des Beugungsdiagramms indiziert und die Periode der magnetischen Überstruktur ist festgelegt. (vgl. Kap. 4.3.1)
2. Stufe: Die integrierten Intensitäten der Magnetreflexe werden benutzt, um Größe und Richtung der magnetischen Momente der Magnetstruktur zu ermitteln. Dabei gelten folgende Einschränkungen: a) Da im Beugungsexperiment die Fourier-Komponenten der Momentverteilung gemessen werden, können Phasenwinkel zwischen verschiedenen $\mathbf{k}$ -Vektoren nicht bestimmt werden. b) In höher-symmetrischen Kristallsystemen ist die Bestimmung der Momentrichtung aufgrund der symmetrie-bedingten Entartung von Magnetreflexen nicht eindeutig. (vgl. Kap. 4.3.2)

Die Zwei-Schritt-Methode kommt dieser Aufteilung der Magnetstrukturanalyse in zwei Stufen entgegen, da der erste Schritt der Zwei-Schritt-Methode die Reflexparameter für beide Magnetstruktur-Analysestufen liefert. Im Vergleich dazu muß man vor Beginn einer Rietveld-Verfeinerung ebenfalls Peakparameter bestimmen und Magnetreflexe indizieren, weil gute Startwerte für die Komponenten des Ausbreitungsvektors benötigt werden. Die Rietveld-Methode ist im allgemeinen dann günstiger als die Zwei-Schritt-Methode, wenn der Ausbreitungsvektor näherungsweise bekannt ist und Magnetstrukturreflexe hochgradig überlappen. In diesem Fall ist die implizite Verknüpfung von Magnetreflexpositionen durch den Ausbreitungsvektor von Vorteil für die Profilanalyse (siehe Magnetstrukturanalyse von TbAsO_4 in Kap. 5).

4.3 Programm-Neuentwicklungen für inkommensurable Magnetstrukturen

Im Rahmen der Magnetstrukturauswertungen der in Tab. 4.1 aufgelisteten Substanzen erwies sich in vielen Fällen die Anwendung der Zwei-Schritt-Methode als notwendig, da keine Kenntnisse über die magnetischen Ausbreitungsvektoren vorlagen und es sonst keine Startwerte für Modellrechnungen nach der Rietveld-Methode gab. Bei der Anwendung der Zwei-Schritt-Methode ergab sich dann die Notwendigkeit für eine Erweiterung und

Umstrukturierung des in unserem Institut entwickelten und heute weit verbreiteten Strukturverfeinerungsprogramms POWLS im Hinblick auf seine Anwendung für komplexere inkommensurable Magnetstrukturen. Im zeitlichen Rahmen dieser experimentell orientierten Doktorarbeit nahmen Programm-Entwicklungen im Hinblick auf die Behandlung inkommensurabler Magnetstrukturen einen breiten Raum ein. Die Neuentwicklungen beziehen sich einmal auf die Bestimmung magnetischer Ausbreitungsvektoren im Rahmen des ersten Schritts (Programm IC-KS) und zum anderen auf die intensitätsmäßige Erfassung aller in den Kapiteln 2 und 3 aufgeführten magnetischen Ordnungskonfigurationen mit zugehörigen Strukturfaktoren im Rahmen des zweiten Schritts (Programm IC-POWLS).

In den beiden folgenden Abschnitten 4.3.1 und 4.3.2 werden Funktion, Realisierung und Handhabung der Programme IC-KS und IC-POWLS beschrieben, teilweise am konkreten Beispiel der Magnetstrukturanalyse von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ (Raumgruppe Amm2). Diese Substanz gehört zu der in Kap. 7 beschriebenen Verbindungsserie. Die unterhalb von 13 K magnetisch ordnenden Terbium-Momente besetzen in der Struktur nur ein Bravaisgitter und innerhalb der kristallographischen Einheitszelle die Positionen (0, 0, 0) und (0, 1/2, 1/2). Das in Abb. 4.2 gezeigte Differenzdiagramm 2K–35K enthält nur die magnetischen Bragg-Peaks bei 2 K. In Tab. 4.4 sind die durch Profilanalyse des Differenzdiagramms mit dem Programm PROFAN ermittelten magnetischen Reflexlagen und Bragg-Intensitäten zusammengestellt; gleichzeitig sind Gitterparameter angegeben, die anhand einer bei 35 K durchgeführten Messung verfeinert wurden.

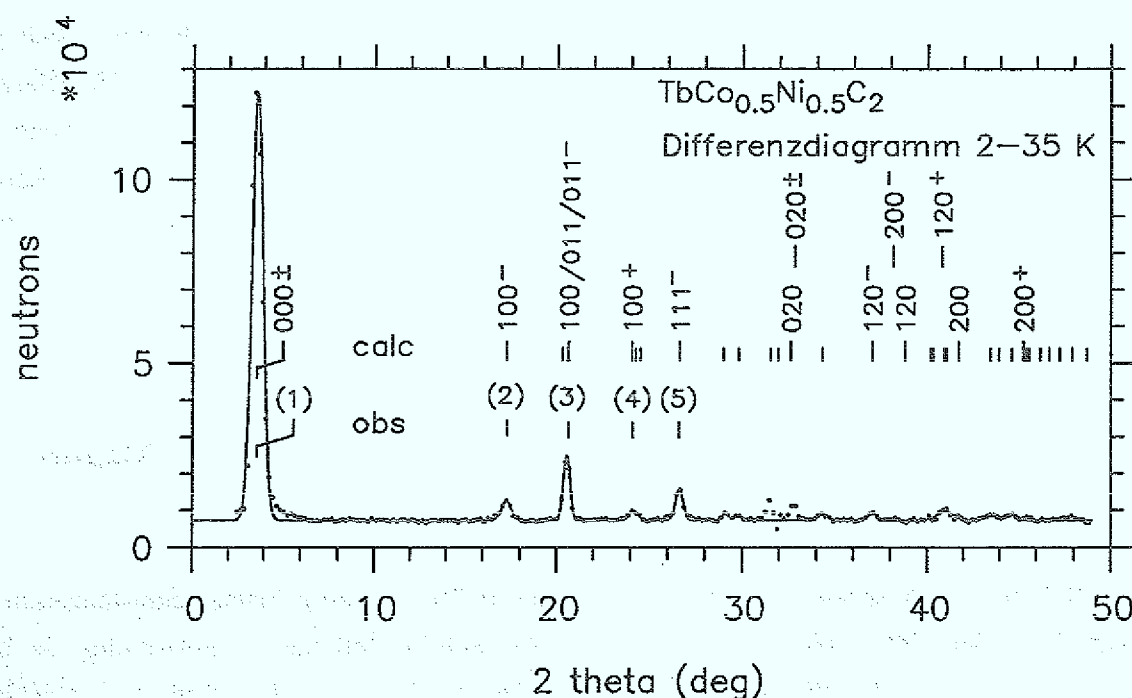


Abb. 4.2 Differenzdiagramm 2–35 K von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$. Die Parameter der profilanalysierten Reflexe (obs) sind in Tab. 4.4 eingetragen. Die berechneten Lagen (calc) folgen aus der Indizierung nach Abb. 4.3.

Tab. 4.4 Gitterparameter von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ bei 35 K und Parameter der stärksten Magnetreflexe bei 2 K.

Gitterkonstanten bei T=35 K:			Wellenlänge
$a = 3.543(1)$	$b = 4.499(1)$	$c = 6.034(1) \text{ \AA}$	$\lambda = 1.252 \text{ \AA}$
$a^* = 0.28225(8)$	$b^* = 0.22227(5)$	$c^* = 0.16573(3) \text{ \AA}^{-1}$	
Peak	2θ [Grad]	$d^* = 2\sin\theta/\lambda$ [$\text{\AA}^{-1}$]	Intensität
(1)	3.29(2)	0.0459(55)	76581
(2)	16.96(2)	0.2356(55)	3266
(3)	20.26(1)	0.2810(14)	7080
(4)	23.85(3)	0.3301(83)	1180
(5)	26.32(2)	0.3637(54)	3889

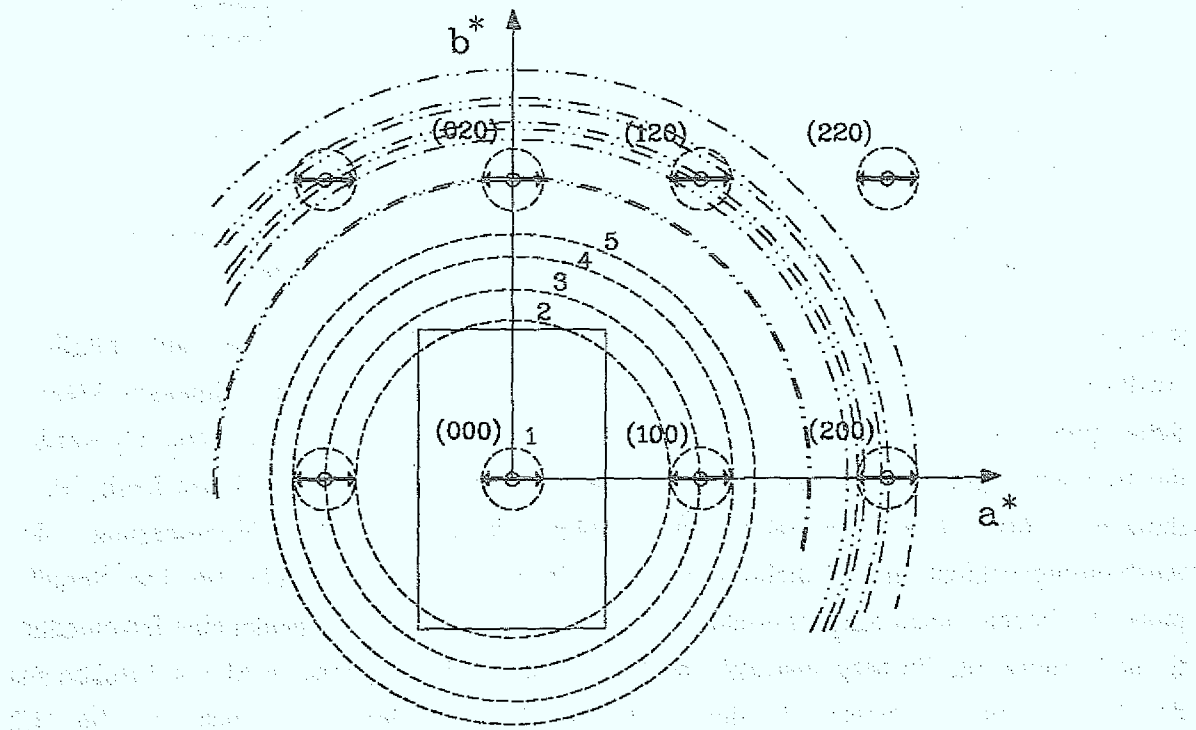


Abb. 4.3 Graphisches Verfahren zur Indizierung von Magnetreflexen am Beispiel von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$. Gestrichelte Kreise ergeben sich aus den beobachteten Reflexlagen der Tabelle 4.4. Die eingezeichneten Ausbreitungsvektoren (Pfeile) zeigen zu Schnittpunkten der Kreise. Strichpunktierte Kreise geben weitere, aus der Indizierung folgende Reflexlagen an. Das Rechteck zeigt die Brillouin-Zone des A-zentrierten Bravaisgitters der Kristallstruktur.

4.3.1 Bestimmung des Ausbreitungsvektors mit IC-KS

Die Bestimmung des Ausbreitungsvektors $\mathbf{k}=(k_x, k_y, k_z)$ anhand der Positionen von Magnetreflexen, die entweder als 2θ - oder als d -Werte vorliegen, erfolgt nach der Bragg-Gleichung (3.17). Für orthogonale Kristallsysteme und Satelliten 1. Ordnung gilt die quadratische Form:

$$(d^{\pm})^2 = (h \pm k_x)^2 \cdot a^{*2} + (k \pm k_y)^2 \cdot b^{*2} + (l \pm k_z)^2 \cdot c^{*2} = 4 \sin^2 \theta^{\pm} / \lambda^2 = (1/d^{\pm})^2 \quad (4.1)$$

Dabei ist $d^{\pm} \equiv |\mathbf{K}|$ der Abstand eines Satelliten vom Nullpunkt des reziproken Gitters und $d^{\pm}$ der Netzebenenabstand. Es gibt kein zielsicheres Verfahren, um aus Gleichung (4.1) und dem System von beobachteten Magnetreflexen den Ausbreitungsvektor herzuleiten. Die Indizierung der Magnetreflexe erfolgt oft auf empirischem Weg, zum Beispiel mit graphischen Methoden (Williams, 1966). Ein einfaches graphisches Verfahren (z.B. Rossad-Mignod, 1987, S. 79 ff) läßt sich anwenden, wenn der $(000)^{\pm}$ -Magnetreflex im Beugungsdiagramm auftritt, in der Regel im unteren 2θ - bzw. oberen d -Wertebereich des Diagramms. Der d^* -Wert des $(000)^{\pm}$ -Reflexes legt den Betrag $|\mathbf{k}|$ des Ausbreitungsvektors fest. Abb. 4.3 zeigt am Beispiel der Magnetreflexe von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$, wie die Richtung des Ausbreitungsvektors ermittelt wird. Folgende Schritte sind auszuführen:

1. Für eine Symmetrie-Ebene zeichnet man die reziproken Gitterpunkte der Kristallstruktur ein, d.h. alle für den Bravais-Gittertyp (hier A-zentriert) erlaubten Reflexe (o-Symbol)¹. Die Brillouin-Zone des Bravaisgitters (Rechteck in der Abbildung) gibt den Bereich der möglichen Lösungen an.
2. Um jeden Kernreflex wird ein $(000)^{\pm}$ -Kreis mit Radius $|\mathbf{k}|=2\sin\theta/\lambda$ eingezeichnet. (1. Peak von Tabelle 4.4 mit $|\mathbf{k}|=d^*=0.0459 \text{ \AA}^{-1}$).
3. Die restlichen Beobachtungen (2), (3), (4), (5) werden als konzentrische Kreise (gestrichelt) um den Nullpunkt des reziproken Gitters eingezeichnet.

Schnittpunkte der $(000)^{\pm}$ -Kreise mit den "Beobachtungskreisen" deuten auf mögliche Ausbreitungsvektoren hin. Beobachtungen, die nicht mit $(000)^{\pm}$ -Kreisen schneiden, können Schnittpunkte in anderen Ebenen des reziproken Gitters haben. Für $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ werden die Beobachtungen (1), (2) und (4) durch einen Ausbreitungsvektor der Form $\mathbf{k}=[k_x, 0, 0]$ indiziert. Mit $|\mathbf{k}|=k_x a^*=0.0459 \text{ \AA}^{-1}$ folgt: $k_x=0.163$. Die Verfeinerung des Ausbreitungsvektors anhand mehrerer Satellitenlagen ergibt $k_x=0.165(1) \approx 1/6$. Der Schnittpunkt des beobachteten Magnetreflexes (3) mit dem Kernreflex (100) deutet eine ferromagnetische Komponente der Magnetstruktur an. Die strichpunktierten Kreise in Abb. 4.3 folgen aus der Indizierung; die entsprechenden 2θ -Lagen dieser Reflexe sind auch in Abb. 4.2 eingetragen. Die Magnetstruktur von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ hat keine Konfigurationsdomänen, da die Symmetrieelemente (x,y,z) , $(\bar{x},\bar{y},z)$, $(\bar{x},y,z)$ und $(x,\bar{y},z)$ der Raumgruppe $\text{Amm}2$ aus dem

¹Für einige der reziproken Gitterpunkte können Kernreflexe ausgelöscht sein aufgrund von speziellen Punktlagensymmetrien. Bei $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ ist dies nicht der Fall.

Ausbreitungsvektor $[k_x, 0, 0]$ nur identische Vektoren erzeugen. Der Stern des Ausbreitungsvektors besteht nur aus zwei Vektoren $[k_x, 0, 0]$ und $[-k_x, 0, 0]$.

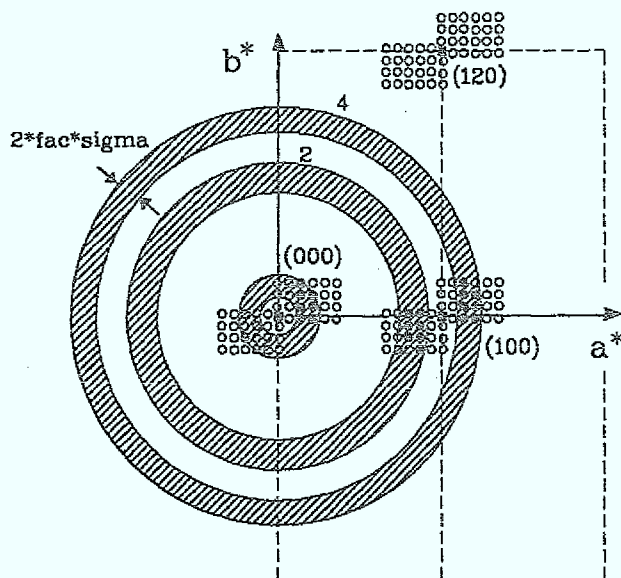


Abb. 4.4 Indizierung von Magnetreflexen mit dem Programms IC-KS durch systematischen Scan über ein Raster von Ausbreitungsvektoren (volle und leere Punkte) am Beispiel von drei $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ -Magnetreflexen (Kreisscheiben) und der Fundamentarreflexe (000), (100), (120) (kleine volle Quadrate). Die Breite der Kreisscheiben ist gegeben durch $2 \cdot \text{fac} \cdot \sigma$, wobei fac ein Multiplikator und sigma der Fehler der beobachteten Reflexposition ist. Ausbreitungsvektoren, die zu einer Indizierung aller Reflexe führen, sind durch volle Punkte gekennzeichnet.

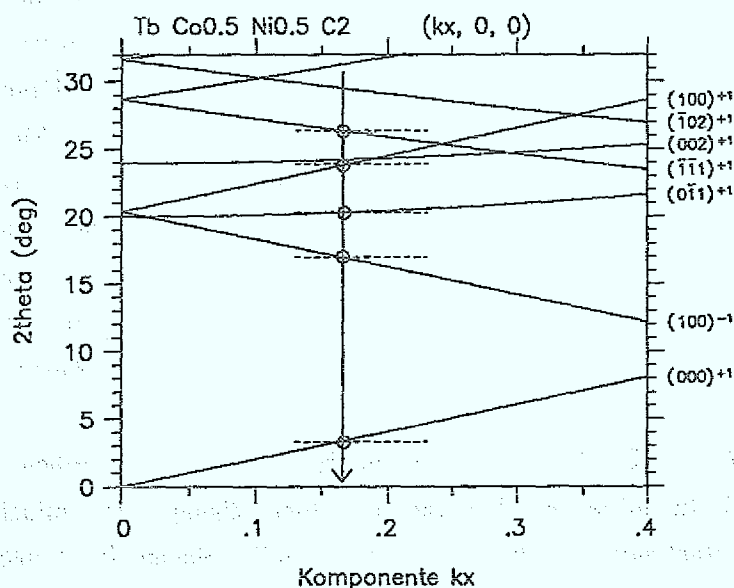


Abb. 4.5 Berechnete 2θ -Lagen von magnetischen Satelliten in Abhängigkeit von der Komponente k_x eines Ausbreitungsvektors $[k_x, 0, 0]$. Die horizontalen gestrichelten Linien geben die beobachteten Magnetreflexlagen von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ an. Der vertikale Pfeil zeigt eine mögliche Lösung $k_x=0.165$ zur Indizierung aller Beobachtungen an.

Wenn der $(000)^{\pm}$ -Reflex nicht beobachtet wird, zum Beispiel aufgrund einer "Richtungs-Auslöschung" mit magnetischen Momenten parallel zum Ausbreitungsvektor, oder wenn der Ausbreitungsvektor in einem allgemeinen Punkt der Brillouin-Zone liegt, führen graphische Verfahren oft nicht zum Ziel. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Fortran-Programm IC-KS (InCommensurate K-vector Search) zur Indizierung von Magnetreflexen erstellt. Das Programm beinhaltet folgende Möglichkeiten:

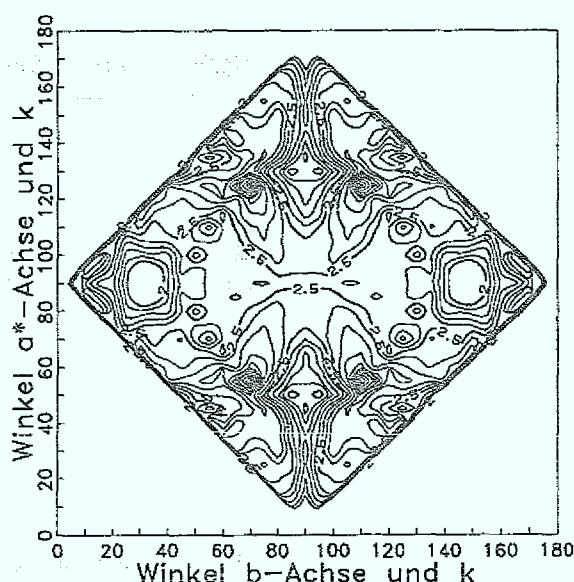
- Systematisches Ausprobieren von Ausbreitungsvektoren nach dem "trial-and-error" Prinzip.
- Graphische Darstellungen als Indizierungshilfe
- Least-squares-Verfeinerung des Ausbreitungsvektors

Das Programm kann auf dem IBM mainframe (VS Fortran compiler) und auf IBM kompatiblen PCs (MS Fortran compiler) benutzt werden.

Die Strategie des Programms IC-KS zur Indizierung der Satellitenreflexe nach dem trial-and-error Verfahren ist in Abb. 4.4 angedeutet. Das Programm benutzt die Daten der Tabelle 4.4 (Gitterkonstanten, Wellenlänge, Reflexlagen, Fehler der Reflexlagen) und eine Liste von Fundamentalreflexen. Außerdem gibt man durch Angabe von "start-step-stop" Werten für jede Komponente (k_x , k_y , k_z) ein Punktraster von Ausbreitungsvektoren vor. Das Programm benötigt einen Faktor "fac", mit dem die Fehlerbalken "sigma" der beobachteten Reflexpositionen multipliziert werden, mit dem also die Breite der Kreisscheiben der Beobachtungen in Abb. 4.4 verändert wird. Die künstliche Vergrößerung der Fehlerschranken ermöglicht eine Indizierung auch dann, wenn zum Beispiel das Suchraster zu grob ist oder wenn die Reflexlagen systematische Fehler haben. Das Programm durchläuft alle Ausbreitungsvektoren des Rasters einschließlich der negativen Vektoren $-\mathbf{k}$ und gibt als Ergebnis eine Liste von Ausbreitungsvektoren aus, die zu gegebenem Multiplikator "fac" alle eingegebenen beobachteten Satellitenlagen interpretieren. Abhängig von der Feinheit des Suchrasters und dem Wert von "fac" kann es mehrere Ausbreitungsvektoren geben, die die Satelliten indizieren. In diesem Fall sind immer solche Lösungen vorzuziehen, die auf Symmetriepunkten oder Symmetrielinien der Brillouin-Zone liegen. Die Komponenten des Ausbreitungsvektors können in einem least-squares-Verfahren verfeinert werden.

Das Programm IC-KS bietet die Möglichkeit von graphischen Darstellungen als Indizierungshilfe. In einfachen Fällen kann man eine Lösung einer einfachen Darstellung wie in Abb. 4.5 entnehmen, in der berechnete Satellitenlagen in Abhängigkeit von einer Komponente des Ausbreitungsvektors aufgetragen sind. Beobachtete Reflexlagen sind in diesem Diagramm als horizontale Linien eingezeichnet. Weiterhin bietet das Programm die Möglichkeit, die Punkte für eine graphische Darstellung nach einer Idee von Wilkinson, Lautenschläger, Hock & Weitzel (1991) zu berechnen. Dabei legt man zunächst den Betrag des Ausbreitungsvektors dadurch fest, daß man einen der beobachteten Satellitenreflexe als

(000)[±]-Reflex definiert. Der Reflex sollte, muß aber nicht in der ersten Brillouin-Zone liegen. Das Programm berechnet für alle Richtungen des Ausbreitungsvektors eines vorgegebenen Rasters einen Gütefaktor $r = -\log \Sigma (d_{\text{obs}}^* - d_{\text{calc}}^*)^2$. Da der Betrag des Ausbreitungsvektors $|k|$ festliegt und man nur in einer Hemisphäre suchen muß (wenn k Lösung, dann auch $-k$), genügen zwei Winkel von k zu zwei orthogonalen Achsen (z.B. a^* und b), um den Ausbreitungsvektor anzugeben. Trägt man alle berechneten r -Werte in einem Höhenlinien-Plot a^*-b-r gegen die Richtung des Ausbreitungsvektors auf, zeigen Diagrammbereiche mit hohen r -Werten mögliche Ausbreitungsvektoren an (Abb. 4.6).



Maxima: $r=3.5$

$(69^\circ, 54^\circ) \rightarrow (.45, .35, .95)$

$(69^\circ, 126^\circ) \rightarrow (-.45, .35, .95)$

$(111^\circ, 54^\circ) \rightarrow (.45, -.35, .95)$

$(111^\circ, 126^\circ) \rightarrow (-.45, -.35, .95)$

Abb. 4.6 Graphische Darstellung zur Indizierung von inkommensurablen Satellitenreflexen nach der Methode von Wilkinson, Lautenschläger, Hock & Weitzel (1991). Für das Beispiel wurden synthetische "Beobachtungen" verwendet, berechnet mit den Gitterparametern von DyNiC_2 (Raumgruppe Amm2, siehe Kap. 7) sowie mit einem magnetischen Ausbreitungsvektor $[0.45, 0.35, 0.95]$. Die vier Maxima stehen für Lösungen in verschiedenen Konfigurationsdomänen. (Plotprogramm: SURFER, Golden Software Inc)

4.3.2 Magnetstrukturverfeinerung mit IC-POWLS

Die Verfeinerung von Kristall- und Magnetstrukturparametern im zweiten Schritt der Zwei-Schritt-Methode erfolgt anhand der integrierten Intensitäten der Bragg-Reflexe. Dabei ist es unwichtig, ob die Intensitäten durch einfache Integration oder durch Profilanalyse bestimmt wurden. Berechnungen von Modellintensitäten und Verfeinerungen von Modellparametern können mit dem least-squares Programm POWLS durchgeführt werden. Dieses Programm wurde für die Verfeinerung von Kristall- und Magnetstrukturen sowohl für Röntgen- als auch für Neutronendaten entwickelt (Will, 1989; Will, Jansen & Schäfer, 1983). Im Rahmen dieser

Arbeit wurde eine neue Version IC-POWLS ("InCommensurate PoWder Least-Squares") dieses Programms erstellt, um die Behandlung von inkommensurablen Magnetstrukturen zu ermöglichen. Das Programm ist in Fortran-77 geschrieben und wird in unserem Institut auf dem IBM mainframe, einer VAX-3100 und auf IBM kompatiblen PCs eingesetzt. Eine detaillierte Programm-Beschreibung von IC-POWLS befindet sich in einem separaten Bericht (Kockelmann, Jansen, Schäfer & Will, 1995). Die wesentlichen Erweiterungen der neuen Version sind:

- Implementation von inkommensurablen Magnetstrukturen und kommensurablen Magnetstrukturen mit großen Modulationsperioden. Modell-Beschreibungen beziehen sich in der Regel auf Zellmetrik und Zellinhalt der kristallographischen Einheitszelle.
- Bereitstellung von Tabellen in externen Dateien für magnetische Formfaktoren ("MFORM.TAB") für viele 3d- und 4f-Ionen (Freeman & Watson, 1961; Freeman & Desclaux, 1979) und Neutronenstreuungen ("SCAT.TAB") für alle Elemente (Koester, Rauch & Seymann, 1991).
- Erzeugung von magnetischen Überstrukturreflexen mit i.a. nicht-rationalen Indizes. Alternativ dazu besteht die Möglichkeit, eine Liste mit Fundamental- und/oder Satellitenreflexen von einem externen File einzulesen oder auf File auszugeben.
- Definition von linearen "constraints" zwischen Modellparametern direkt im Eingabefile. Nichtlineare Abhängigkeiten zwischen Parametern werden weiterhin in der Prozedur PATCH definiert.

Abb. 4.7 zeigt die IC-POWLS-Eingabe zur Verfeinerung der Magnetstruktur von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$, gemessen bei 2 K. Das Startmodell umfaßt unterschiedliche Ordnungen für zwei Anteile der Tb-Momente. Die erste Komponente (Tb1) wird durch einen inkommensurablen Ausbreitungsvektor $k_1=[0.165, 0, 0]$ und eine Sinusmodulation mit $A_{k,1}=6.3 \mu_B$ und mit Momentrichtung parallel zur c-Achse beschrieben. Die zweite Komponente (Tb2) beschreibt eine ferromagnetische Ordnung mit $k_2=[0, 0, 0]$ mit magnetischen Momenten $m_2=2.5 \mu_B$ ebenfalls parallel zu c. Weil nur Magnetstrukturparameter verfeinert werden sollen, enthält die Eingabe nur die Tb-Atome (Tb1, Tb2) auf der Position (0, 0, 0), sowie beobachtete Intensitäten aus dem Differenzdiagramm 2K–35K (vgl. Abb. 4.2 und Tab. 4.4). Für die Definition eines Magnetstrukturmodells sind im IC-POWLS-Eingabefile folgende Angaben zu machen:

- Linie 1: Optionsschalter `integ(12)≠0` ("magnetische Modellrechnung")
- Linie 4: Laue-Code=4 (orthorhombische Laue-Gruppe) bestimmt die Mittelwertbildung über Magnetintensitäten von symmetrie-äquivalenten Reflexen.
- Linie(n) 5: Zeiger `mp=1,2` in Atomkarten der Atome Tb1 und Tb2 auf die jeweiligen magnetischen Modelle

Tb Co _{0.5} Ni _{0.5} C ₂	difference pattern	2-35 K	! Linie 1:	Titel
2 0 2 0 0 0 0 0 0 -3 1			! Linie 2:	Optionsschalter
1.252 3.543 4.499 6.034 90. 90. 90. 0. 80.			! Linie 3:	Wellenlänge, Gitterkonstanten
38 4			! Linie 4:	Raumgruppe-Nr., Lauegruppe-Code
Tb1 0 2.0 .000 .000 .000 .0 1.0			! Linie(n) 5:	Atomkarte mit magn. Pointer mp=1
Tb2 0. 2.0 .000 .000 .000 .0 2.0			!	Atomkarte mit magn. Pointer mp=2
Scale 22.7			! Linie(n) 6:	Skalenfaktor (overall Parameter)
TB SINUS / 6.3 .0 .0			! Linie(n) 7:	magn. Modellbeschreibung mp=1
TB C / 2.5 .0 .0			!	magn. Modellbeschreibung mp=2
0.165 0.0 0.0			! Linie(n) 8:	Ausbreitungsvektor mp=1 (Tb1)
++			!	Spin-Sequenz mp=1 (Tb1)
0. 0. 0.			!	Ausbreitungsvektor mp=2 (Tb2)
++			!	Spin-Sequenz mp=2 (Tb2)
3.0 -4.0 76581. 6942.			! Linie(n) 10:	Beobachtungen
17.0 -18.0 3266. 370.			!	(2 $\theta_{\min}$ - 2 $\theta_{\max}$, Intensität, sigma)
.			!	
.			!	
.			!	
26.0 -27.0 3889. 421.			!	
Tb1 0. 0. 0.0 0.0 0.0 0.			! Linie(n) 11:	Verfeinerungsschalter und/oder
Tb2 0. 0. 0.0 0.0 0.0 0.			!	lineare constraints
Scale 0.			!	
TB1 1.0 0. 0.			!	magn. Moment mp=1
TB2 1.0 0. 0.			!	magn. Moment mp=2

Abb. 4.7 Modelleingabe von IC-POWLS für die Verfeinerung der geordneten magnetischen Tb-Momente in TbCo_{0.5}Ni_{0.5}C₂. Die für die Magnetstrukturrechnung erforderlichen Angaben sind fett gedruckt.

Linie(n) 7: Beschreibung der Magnetstrukturkomponente mp=1,2: Zeiger zu magnetischen Formfaktoren; Magnetstrukturtyp; Modellparameter

Linie(n) 8: Ausbreitungsvektor für mp=1,2
Spin-Sequenz für mp=1,2

optional:

Linie(n) 9: Anstatt Formfaktor-Werte von einem externen File zu lesen, können Tabellen magnetischer Formfaktoren angegeben werden (nicht in Abb 4.7).

Durch einen Zeiger "mp" in Linie 5 kann man jedem Atom der asymmetrischen Einheit ein Magnetstrukturmodell zuordnen, das in den Linien 7 und 8 des IC-POWLS-Eingabefiles definiert ist. Linie 7 enthält den Pointer auf magnetische Formfaktor-Tabellen, den Magnetstrukturtyp, die Satelliten-Ordnung u.a., sowie die verfeinerbaren Modellparameter der Strukturkomponente. In der Regel definieren die Modellparameter die Größe und Richtung eines der magnetischen Momente auf der Atomlage. Linie 8 enthält den Ausbreitungsvektor, sowie die relativen Phasenwinkel zwischen den magnetischen Momenten der Atomlage in Form von Rotationsmatrizen oder Spin-Sequenzen. Ausbreitungsvektoren für verschiedene magnetische Lagen können identisch oder verschieden sein. Magnetische Momente zu identischen Ausbreitungsvektoren tragen zu denselben Magnetreflexen bei: Magnetische Strukturamplituden interferieren, d.h. müssen addiert werden. Magnetische Momente zu verschiedenen Ausbreitungsvektoren tragen zu verschiedenen Bragg-Reflexen bei: Die Reflexintensitäten können unabhängig voneinander berechnet werden. In IC-POWLS ist die maximale Zahl von magnetischen Atomen in der asymmetrischen Einheit auf derzeit 10 beschränkt wegen der festen Variablen-Dimension bei Fortran.

Der Typ der Magnetstruktur wird in Linie 7 entweder durch einen Integer-Code oder durch ein Schlüsselwort angegeben. Tabelle 4.5a faßt die wesentlichen derzeit in IC-POWLS implementierten Magnetstrukturtypen zusammen. Die inkommensurablen Modelltypen der Tabelle können auch für kommensurable Modulationen mit langen Perioden verwendet werden. Die Strukturfaktoren für die inkommensurablen Modulationen gelten aber nicht allgemein. So wurde der Strukturfaktor (3.31) für die Spiralstruktur, der keine Auslöschungen für Satellitenreflexe zuläßt, durch Mittelung über orthogonale Momentrichtungen abgeleitet. Die Formel (3.31) gilt damit z.B. nicht für eine "entartete Spirale" mit Drehwinkel 180° von Momentebene zu Momentebene. Für diese kollineare Spiralstruktur können Magnetreflexe für bestimmte Momentrichtungen ausgelöscht sein. Auch gilt der Strukturfaktor für die Rechteckmodulation nur für große Modulationsperioden (siehe Kap. 2.2.2), denn für kleine Perioden sind z.B. noch Satelliten geradzahlgiger Satelliten-Ordnung vorhanden (vgl. Abb. 4.8). Außerdem können die Strukturformeln der in Tab. 4.5a angegebenen Modelle nicht kombiniert werden, wenn verschiedene Momentkomponenten der Struktur zu einem Ausbreitungsvektor, aber zu verschiedenen Modulationstypen gehören. Ein Beispiel für eine

zusammengesetzte Struktur ist eine konische Spirale, bei der auch die Komponente parallel zur Spiralachse moduliert ist. Zur einfacheren Handhabung solcher zusammengesetzten Modulationen wurden zusätzliche kommensurable Strukturmodelle in IC-POWLS implementiert. Diese sind in Tab. 4.5b zusammengestellt. Die Berechnung der magnetischen Strukturfaktoren erfolgt mit den allgemeinen Formeln (3.22)–(3.26). Inkommensurable Modulationen können mit den Modelltypen von Tab. 4.5b berechnet werden, indem man durch Wahl einer großen magnetischen Einheitszelle die inkommensurable Periode durch eine kommensurable Periode approximiert (vgl. Kap. 3.3.3).

Um die relative Orientierung zwischen den magnetischen Momenten einer Atomlage festzulegen, werden in Linie(n) 8 des IC-POWLS-Eingabefiles Rotationsmatrizen bzw. Spin-Sequenzen angegeben. Für die inkommensurablen Modelle der Tabelle 4.5a müssen Rotationsmatrizen für alle N_r symmetrie-äquivalenten Atome der Lage in der kristallographischen Zelle angegeben werden. Für die kommensurablen Modelle in Tab. 4.5b benötigt das Programm Matrizen für alle $N_r \cdot N_s$ symmetrie-äquivalenten Atome der magnetischen Einheitszelle, wobei N_s die Zahl der kristallographischen Zellen innerhalb der magnetischen Einheitszelle bezeichnet. Die symmetrie-äquivalenten Positionen der magnetischen Atome werden automatisch vom Programm erzeugt. Das magnetische Moment $m_{1,1}$ des ersten Atoms ist durch die Modellparameter in Linie 7 definiert. Ein magnetisches Moment $m_{r,s}$ in der r -ten äquivalenten Position der s -ten kristallographischen Einheitszelle ist mit dem Moment $m_{1,1}$ verknüpft über:

$$m_{r,s} = ROT_{r,s} * m_{1,1} \quad (4.2)$$

ROT bezeichnet eine magnetische Rotationsmatrix, die eine Drehung und Streckung des Moments $m_{1,1}$ ausführt. Somit können unterschiedliche magnetische Momente für die einzelnen Atome der Lage definiert werden. Um die Eingabe von Rotationsmatrizen für einfache Strukturen zu verkürzen, können Spin-Sequenzen angegeben werden. Eine Spin-Sequenz besteht aus Plus- und Minuszeichen $c_i = '+'$ ($=+1$) oder $c_i = '-'$ ($=-1$). Ein Spin-Sequenz-Element ' $c_x c_y c_z$ ' (3 Vorzeichen ohne blank) steht für eine Rotationsmatrix:

$$ROT = \begin{pmatrix} c_x & 0 & 0 \\ 0 & c_y & 0 \\ 0 & 0 & c_z \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

Mit Hilfe von Spin-Sequenzen können sowohl kollineare als auch nicht-kollineare magnetische Modelle eingegeben werden.

Tab. 4.5a IC-POWLS-Magnetstrukturtypen. Die Berechnung im Programm erfolgt mit den in Kap. 3 hergeleiteten Strukturformeln. Für inkommensurable Modulationen können, zusätzlich zu Parametern der magnetischen Momentvektoren, die Phasenwinkel ϕ_i zwischen Momenten in der kristallographischen Zelle verfeinert werden (siehe Kap. 3.3.3).

Code	Strukturtyp	Formel Kap. 3	Modellparameter
0 "C"	kommensurabel $k=0$ (magn. Zelle = chem. Zelle)	(3.22)– (3.26)	magnetischer Momentvektor
1 "MC"	kommensurabel $k \neq 0$ (magn. Zelle > chem. Zelle)	(3.22)– (3.26)	magnetischer Momentvektor
2 "SP . . ."	inkommensurable Spiralstruktur	(3.30) (3.31)	Momentlänge, Spiralachse, Konuswinkel, Phasenwinkel
3 "SI . . ."	inkommensurable Sinusmodulation	(3.32)	Amplitude und Richtung des Moments, Phasenwinkel
4 "SQ . . ."	inkommensurable Rechteckmodulation	(3.33)	magnetischer Momentvektor, Phasenwinkel

Tab. 4.5b Kommensurable IC-POWLS-Magnetstrukturtypen. Die Spalte $ROT_{r,s}$ gibt die Vorschrift zur programm-internen Erzeugung von Rotationsmatrizen an. $ROT(\alpha)$ stellt eine Rotationsmatrix dar, die einen Momentvektor um den Winkel $\alpha=2\pi k R_{r,s}$ um die Spiralachse dreht.

Code	Strukturtyp	$ROT_{r,s} =$	Modellparameter
+1 "MC" –1 "XMC"	kommensurable Struktur	$\text{sign}(\cos \alpha) * ROT_{r,1}$	magnetischer Momentvektor
–2 "XSP . . ."	kommensurable Spiralstruktur	$ROT(\alpha) * ROT_{r,1}$	Momentlänge, Spiralachse, Konuswinkel
–3 "XSI . . ."	kommensurable Sinusmodulation	$\cos \alpha * ROT_{r,1}$	Momentamplitude, Momentrichtung

Anstatt für eine kommensurable Struktur alle $N_r \cdot N_s$ Rotationsmatrizen im Eingabefile anzugeben, kann man das Programm veranlassen, aus N_r Rotationsmatrizen einer kristallographischen Zelle alle anderen Matrizen der magnetischen Zelle automatisch zu berechnen. Das Programm benutzt dabei die Phasendifferenz $\alpha = 2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{r,s}$, wobei $\mathbf{R}_{r,s}$ der Ortsvektor des magnetischen Moments $\mathbf{m}_{r,s}$ ist. Die Berechnungsvorschrift für die Rotationsmatrizen $\text{ROT}_{r,s}$ ist in Tab 4.5b angegeben.

Abb. 4.8 zeigt als weiteres IC-POWLS-Beispiel berechnete Strukturfaktoren $|F_{hkl}|$ in Abhängigkeit von der Magnetstrukturperiode für eine einfache, fiktive Antiphasen-Domänenstruktur in $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$. Es wurden Strukturfaktoren für mehrere Satelliten-Ordnungen eines Fundamentalreflexes für eine kommensurable Struktur (Code: 1/MC) mit Modulationsrichtung parallel zur a-Achse berechnet. Man sieht, daß Satelliten 2. Ordnung (i.a. gerader Ordnung) nur für ungerade Z ungleich Null sind und mit wachsender Periode gegen Null abfallen (vgl. Koehler, 1961). Für große Perioden kann die Antiphasen-Domänenstruktur mit Hilfe der Formel für die einfache Rechteckmodulation (Code: 4/SQ) berechnet werden, die nur noch ungerade Harmonische berücksichtigt.

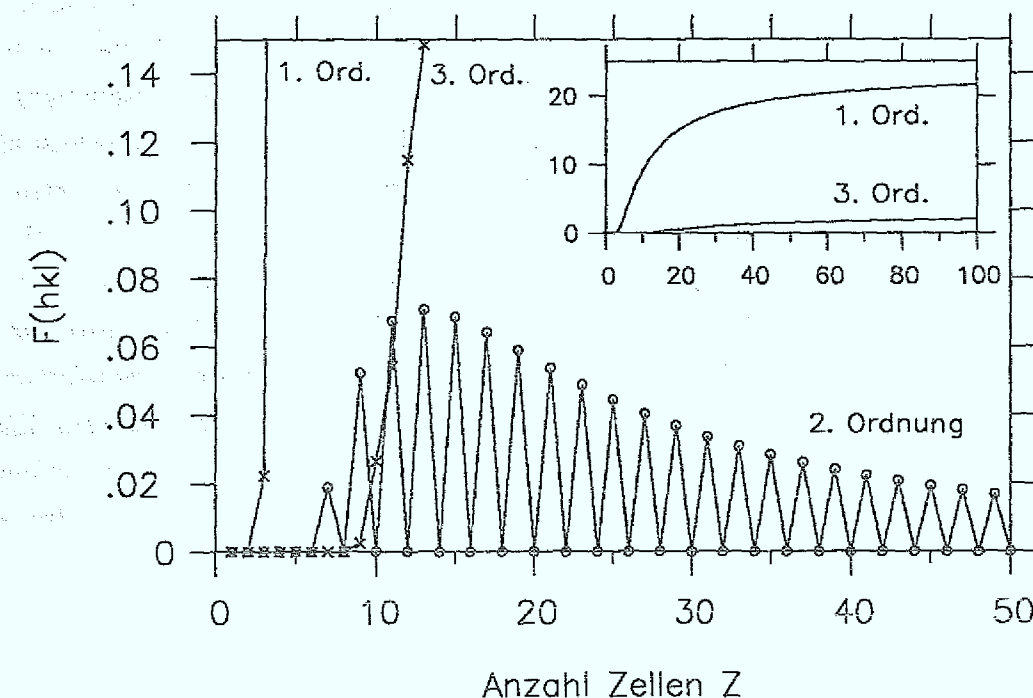


Abb. 4.8 Abhängigkeit des magnetischen Strukturfaktors von der magnetischen Periode für eine Antiphasen-Domänenstruktur für verschiedene Ordnungen eines Reflexes. Die Periode ist angegeben als Anzahl Z der kristallographischen Einheitszellen. Das eingeschobene Übersichtsdiagramm verdeutlicht die Größenverhältnisse der beitragenden Reflexordnungen.

4.4 Anmerkungen zur Symmetrieanalyse

Die Bestimmung der Magnetstruktur eines Kristalls aus Neutronenbeugungsmessungen erfolgt in der Praxis oft durch Ausprobieren und Anpassen verschiedener Magnetstrukturmodelle. Ein Modell wird akzeptiert, wenn es eine gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten gibt, zu belegen durch den R-Wert der Verfeinerung. Die Zahl der in Frage kommenden Modelle läßt sich meistens dadurch einschränken, daß man die Systematik von Reflexauslöschungen und eventuelle zufällige "Richtungs-Auslöschungen" von Magnetreflexen beachtet. Für Magnetstrukturen mit einem oder zwei magnetischen Atomen in der kristallographischen Zelle führt das "trial-and-error" Verfahren meistens schnell zum Ziel. Wenn man allerdings Verbindungen mit vielen magnetischen Atomen in der Zelle hat, kann das Ausprobieren aller möglichen Magnetstrukturmodelle sehr langwierig sein. In diesem Fall kann ein mathematisches Verfahren, das man Symmetrieanalyse nennt, sehr hilfreich sein, um die Zahl der in Frage kommenden Magnetstrukturmodelle sowie die Zahl von freien Modellparametern in den Verfeinerungsrechnungen einzuschränken. Für die Suche nach dem Ausbreitungsvektor bringt das Verfahren keine Hilfe, kann aber sehr nützlich sein für die Bestimmung der magnetischen Momente bzw. Kopplungen zwischen verschiedenen Momenten.

Die Methode der Symmetrieanalyse beruht auf gruppentheoretischen Betrachtungen und wurde von Bertaut (1968) und Izyumov (1979) zur Lösung von Magnetstrukturen vorgeschlagen. Im Vergleich zum Verfahren der magnetischen Raumgruppenbestimmung, bei dem man nach magnetischen Symmetrioperationen sucht, unter denen die Magnetstruktur invariant ist, arbeitet man bei der Symmetrieanalyse nur mit Symmetrieelementen der Kristallstruktur. Es werden nur solche Magnetstrukturmodelle berücksichtigt, die mit den Symmetrieelementen der paramagnetischen Raumgruppe vereinbar sind. Mit Hilfe der Gruppentheorie gewinnt man Symmetrie-Basisfunktionen ("Moden") der Magnetstruktur, die sich wie die irreduziblen Darstellungen der kristallographischen Raumgruppe transformieren. Die Magnetstrukturmodelle werden ausschließlich aus solchen Basisfunktionen linear-kombiniert, die zu einer einzigen irreduziblen Darstellung gehören. Ein Vorteil des Verfahrens ist, daß man Strukturen mit beliebigen Ausbreitungsvektoren behandeln kann, also auch inkommensurable Strukturen.

5.0 Ergebnisse an RXO_4 -Verbindungen TbAsO_4 , ErPO_4 und ErVO_4

5.1 Einleitung

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Verbindungen aus dem System RXO_4 (R =schwere Selten-Erd-Elemente; $\text{X}=\text{As}, \text{P}, \text{V}$) werden vor allem seit Ende der 60er Jahre immer wieder mit den unterschiedlichsten Meßmethoden untersucht. Der Grund für das große Interesse an den Selten-Erd Arsenaten, Vanadaten und Phosphaten beruht auf vielen bemerkenswerten Eigenschaften dieser Substanzen. Zum Beispiel, hohe Schmelzpunkte von etwa 2000° , besonders hohe strukturelle und chemische Stabilität und hohe Korrosionsbeständigkeit machen die Phosphate, zu polykristallinen Keramiken gepresst, interessant für die Herstellung von Hochtemperatur-Komponenten und auch von Speichermaterial für radioaktive Abfälle (Boatner & Sales, 1988, S. 495 ff). Auch für die physikalische Grundlagenforschung bietet das Verbindungssystem interessante Untersuchungsaufgaben mit Bezug auf kristallographische und magnetische Phasenübergänge bei tiefen Temperaturen. Die strukturellen Phasenumwandlungen beruhen auf einem kooperativen Jahn-Teller-Effekt, der an Verbindungen dieses Systems zum erstenmal experimentell für 4f-Ionen nachgewiesen wurde (Cooke et al, 1970). Seitdem sind die kristallographischen Übergänge und magnetischen Ordnungen in RXO_4 -Verbindungen intensiv untersucht worden, unter anderem an unserem Institut mit Hilfe von Neutronenbeugung. Aktuelle neutronenspektroskopische Messungen der Kristallfeld-Schemata der Selten-Erd-Ionen in RPO_4 -Verbindungen (z.B. Loong et al, 1993a 1993b) liefern neue, für die Interpretation der Phasenübergänge wichtige Daten.

Die Verbindungen RXO_4 kristallisieren bei Raumtemperatur in der tetragonalen Raumgruppe $\text{I4}_1/\text{amd}$ in der Struktur des Zirkons (ZrSiO_4) (Schwarz, 1963). Die Elementarzelle (Abb. 5.1) enthält vier Formeleinheiten, wobei die R^{3+} -Ionen die Lage 4a, die X^{5+} -Ionen die Lage 4b und die O^{2-} -Ionen die Lage 16h besetzen (Tab. 5.1). Die Mehrzahl der RXO_4 -Verbindungen ordnet magnetisch im Tieftemperaturbereich ($< 4 \text{ K}$), wobei unterschiedliche antiferromagnetische Momentkonfigurationen auftreten. Bei einigen Verbindungen wurden im Zusammenhang mit der magnetischen Ordnung, in der Regel oberhalb der magnetischen Ordnungstemperaturen und unterhalb von 40 K , kristallographische Phasenübergänge beobachtet, die zu einer Erniedrigung der Kristallsymmetrie von tetragonaler zu orthorhombischer Symmetrie führen. Diese strukturellen Übergänge wurden auf kooperative Jahn-Teller-Verzerrungen zurückgeführt (Gehring & Gehring, 1975); als Kopplungsmechanismus wurden effektive Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen zwischen den Selten-Erd-Ionen vorgeschlagen (Sivardiere & Blume, 1972). Tab. 5.2 gibt einen Überblick über die bisher bekannten magnetischen Momentkonfigurationen, Néel-Temperaturen T_N und Übergangstemperaturen T_d der kristallographischen Verzerrungen.

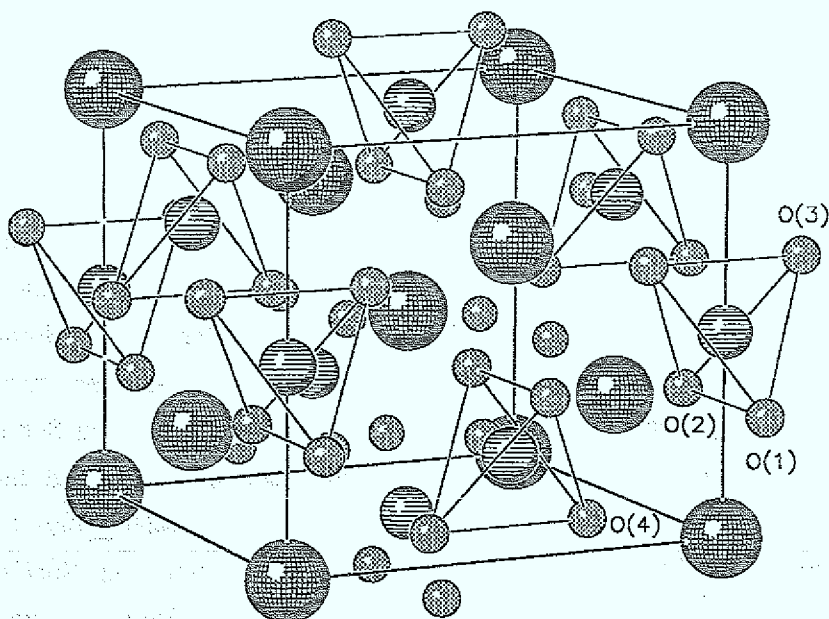


Abb. 5.1 Elementarzelle der Verbindungen RXO_4 bei Raumtemperatur mit Seltene-Erd-Ionen (große Kugeln), $X(=As, P, V)$ -Ionen (mittlere Kugeln) und O-Ionen (kleine Kugeln) (Plot-Programm SCHAKAL von Keller (1986)).

Tab. 5.1 Kristallstruktur und kommensurable magnetische Modellstrukturen, für RXO_4 -Verbindungen und speziell für $TbAsO_4$ unter 27.7 K. Kristallographische Zelle und magnetische Zelle haben dieselbe Größe. Relative magnetische Momentrichtungen für die Moden F, A, C, G sind durch Plus-Minus-Sequenzen definiert.

	tetragonale Raumtemperaturzelle RXO_4					orthorhombische Tieftemperaturzelle $TbAsO_4$ ($T < 27.7$ K)				
Kristallstruktur										
Raumgruppe	$I4_1/amd$					$Fddd$				
R-Lage	4a (0, 0, 0)					8a (0, 0, 0)				
X-Lage	4b (0, 0, 1/2)					8b (0, 0, 1/2)				
O-Lage	16h (0, x, z)					32h (x, y, z)				
magnetisch kollineare Basisstrukturen der R-Lagen		F	A	C	G		F	A	C	G
(0, 0, 0)		+	+	+	+	(0, 0, 0)	+	+	+	+
(0, 1/2, 1/4)		+	-	+	-	(1/4, 1/4, 1/4)	+	-	+	-
(1/2, 1/2, 1/2)		+	-	-	+	(1/2, 1/2, 0)	+	+	+	+
(1/2, 0, 3/4)		+	+	-	-	(3/4, 3/4, 1/4)	+	-	+	-
						(1/2, 0, 1/2)	+	-	-	+
						(3/4, 1/4, 3/4)	+	+	-	-
						(0, 1/2, 1/2)	+	-	-	+
						(1/4, 3/4, 3/4)	+	+	-	-

Tab. 5.2 Antiferromagnetische Ordnungen in RXO_4 -Verbindungen. Die Konfigurationen F, A, C, G beziehen sich auf die tetragonale Zelle (siehe Tab. 5.1). T_N und T_d sind Néel-Temperaturen bzw. Jahn-Teller (JT) Übergangstemperaturen. ϕ bezeichnet den Winkel der Momente m zur c-Achse; (Literatur: ¹ Bleaney (1988); ² Schäfer & Will (1979); ³ Nägele, Hohlwein & Domann (1980); ⁴ Will, Schäfer, Scharenberg & Göbel (1971); ⁵ Laugsch, Kahle, Schwab & Wüchner (1975); ⁶ Becher, Kalbfleisch & Müller-Vogt (1972); ⁷ Will, Lugscheider, Zinn & Patscheke (1971); ⁸ Metcalfe & Rosenberg (1972)). Die neu vermessenen Strukturen $TbAsO_4$, $ErPO_4$ und $ErVO_4$ sind schattiert.

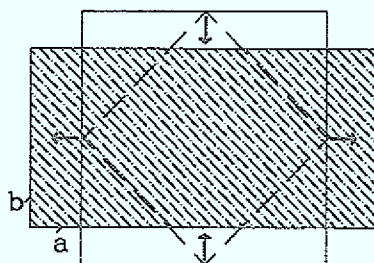
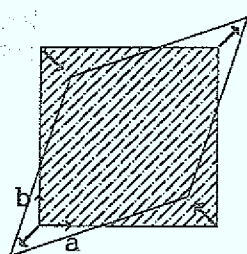
	AsO_4	PO_4	VO_4
Gd	$T_N=1.26 \text{ K}$ [¹]	$T_N < 1 \text{ K}$ [¹]	$m \parallel c$ $T_N=2.50 \text{ K}$ [¹]
Tb	inkommensurabel [²] Spiralstruktur: $m \perp c$ $T_N=1.5 \text{ K}$ [JT: $T_d=27.7 \text{ K}$]	kommensurabel [³] kollinear: G(+--+) $T_{N1}=2.28 \text{ K}$; $\phi_c=0$ $T_{N2}=2.15 \text{ K}$; $\phi_c \neq 0$ [JT: $T_d=2.15 \text{ K}$]	$T_N \approx 0.6 \text{ K}$ [¹] [JT: $T_d=33 \text{ K}$]
Dy	kommensurabel [⁴] gekantert: $m \perp c$ A(+--+) und C(++--) $T_N=2.50 \text{ K}$ [JT: $T_d=11.2 \text{ K}$]	kommensurabel [⁴] kollinear: $m \parallel c$ G(+--+) $T_N=3.5 \text{ K}$	kommensurabel [⁴] kollinear: $m \perp c$ C(++--) $T_N=3.05 \text{ K}$ [JT: $T_d=13.8 \text{ K}$]
Ho	$T_N=0.56 \text{ K}$ [⁵]	$m \parallel c$ $T_N=1.39 \text{ K}$ [¹]	nicht-magnetischer Singulett [¹]
Er	$T_N < 0.6 \text{ K}$ [⁶]	$T_N=0.8 \text{ K} ?$ [⁷]	$T_N=0.8 \text{ K} ?$ [⁷] $T_N=0.4 \text{ K}$ [⁸]
Tm	$T_N=?$ [JT: $T_d=6.13 \text{ K}$] [¹]	nicht-magnetischer Singulett [¹]	$T_N < 0.0001$ [¹] [JT: $T_d=2.16 \text{ K}$]

"Raumtemperatur-Zelle"

"Tieftemperatur-Zelle"

(monokline Verzerrung)

(orthorhombische Verzerrung)



////// $T > T_d$

\\\\\\\\ $T < T_d$

→ Verzerrungs-
Richtung

→ $\delta/4$ ←

Abb. 5.2 Schematische Darstellung der kristallographischen Verzerrung der TbAsO_4 -Gitterzelle in der tetragonalen Basisebene. Die Struktur unterhalb $T_d=27.7$ K kann entweder durch eine monokline Zelle (links) oder eine orthorhombische Zelle (rechts) beschrieben werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Neutronenbeugungsmessungen an polykristallinen Proben der Verbindungen TbAsO_4 , ErPO_4 und ErVO_4 vorgenommen. Alle drei Verbindungen wurden bereits früher an unserem Institut untersucht.

TbAsO_4 durchläuft bei $T_d=27.7$ K einen kristallographischen Phasenübergang, der auf einem kooperativen Jahn-Teller-Effekt basiert und zu einer Reduzierung der Kristallsymmetrie führt (Berkhahn, Kahle, Klein & Schopper, 1973; Schäfer, Will & Müller-Vogt, 1979). Abb. 5.2 verdeutlicht die Verzerrung der tetragonalen Raumtemperaturzelle von TbAsO_4 : Durch Deformation entlang der Flächendiagonalen $[110]$ bzw. $[\bar{1}\bar{1}0]$ entsteht aus der tetragonalen Zelle eine monokline Zelle (Abb. 5.2 links). Einfacher läßt sich der Übergang auf der Basis einer tetragonalen Zelle mit verdoppelter Grundfläche ($a=\sqrt{2} \cdot a'$, leeres Quadrat mit durchgezogenem Rand in Abb. 5.2 rechts) hin zu einer orthorhombischen Tieftemperaturzelle (gefülltes Rechteck) darstellen. Die orthorhombische Struktur läßt sich in der Raumgruppe $Fddd$ mit acht Formeleinheiten pro Einheitszelle beschreiben. Die Atome besetzen die Lagen 8a (Tb), 8b (As) und 32h (O) (siehe Tab. 5.1).

Unterhalb von $T_N=1.48$ K erfolgt in TbAsO_4 eine Fernordnung der magnetischen Tb-Momente (Wüchner, Böhm, Kahle, Kasten & Lausch, 1972). Auf der Grundlage von spektroskopischen Daten wurde zunächst eine einfache antiferromagnetische Zwei-Untergitter-Anordnung des Typs $G(+--+)$ für die magnetischen Terbium-Momente vorgeschlagen (Wüchner & Lausch, 1973). Dieses Modell mußte verworfen werden infolge von Neutronenbeugungsmessungen, die 1978 am Jülicher Pulverdiffraktometer unseres Instituts durchgeführt wurden. Die damals beobachteten Magnetreflexe konnten nicht durch eine

Linearkombination der kommensurablen Basisstrukturen F, A, C und G (Tab. 5.1) erklärt werden. Die stark verbreiterten Magnetpeaks wurden interpretiert als Aufspaltung von Fundamentalreflexen aufgrund einer inkommensurablen magnetischen Überstruktur. Die experimentell nicht-aufgelösten Satellitreflexe wurden mittels Profilanalyse mathematisch in Einzelreflexe separiert. Die Daten konnten durch eine ebene Spirale mit Spiralachse parallel zur c-Achse und einem Ausbreitungsvektor von $[0, 0, 0.032]$ erklärt werden (Schäfer & Will, 1979). In dieser Spiralstruktur drehen die magnetischen Tb-Momente um einen Winkel von etwa 11° von Zelle zu Zelle und müssen deshalb in der a-b-Ebene praktisch jede beliebige Richtung einnehmen können. Eine solche Struktur steht aber im Widerspruch zu Ergebnissen von spektroskopischen Untersuchungen, die eine starke g-Wert Anisotropie des Kristallfeld-Grundzustandes von TbAsO_4 innerhalb der a-b-Ebene zeigten (Wüchner & Laugsch, 1973).

Deshalb wurden jetzt nochmals Neutronenbeugungsmessungen an TbAsO_4 durchgeführt, um die ungewöhnliche Spiralstruktur in TbAsO_4 unterhalb von 1.48 K zu überprüfen. Seit der Messung im Jahr 1978 haben sich nicht nur die experimentellen Bedingungen am Jülicher Diffraktometer verbessert, sondern es gibt auch eine wesentlich erweiterte Software zur Daten- und Strukturanalyse.

Im Vergleich zu anderen RXO_4 -Verbindungen weiß man noch sehr wenig über die magnetischen Ordnungen der Er-Verbindungen (siehe Tab. 5.2). Deshalb sind im Verlauf dieser Arbeit auch die Verbindungen ErPO_4 und ErVO_4 nochmal untersucht worden. Die Kristallstrukturparameter von ErPO_4 und ErVO_4 wurden von Patscheke, Fuess & Will (1968) anhand von Neutronenbeugungsdaten verfeinert. Bei beiden Verbindungen sind bisher keine kristallographischen Phasenübergänge im Tieftemperaturbereich beobachtet worden. Zum magnetischen Ordnungsverhalten von ErPO_4 und ErVO_4 gibt es teilweise unterschiedliche Aussagen aus verschiedenen Untersuchungen: Aus früheren Neutronenpulvermessungen an ErPO_4 (bis herunter zu 2 K) und ErVO_4 (bis 4.2 K) von Will, Lugscheider, Zinn & Patscheke (1971) gab es keine Anzeichen eines magnetischen Phasenübergangs. In derselben Arbeit wurde aus Suszeptibilitätsmessungen (bis 1.2 K) und Berechnungen der Dipolwechselwirkungen eine Ordnungstemperatur von 0.8 K für beide Substanzen abgeleitet. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen zeigten Magnetisierungsmessungen an polykristallinen Proben keine Andeutung einer magnetischen Ordnung bis herunter zu 3.5 K für ErVO_4 (Guo, Aldred & Chan, 1987) und 1.9 K für ErPO_4 und ErVO_4 (Saji, Yamadaya & Asanuma, 1970). Suszeptibilitätsmessungen an ErPO_4 und ErVO_4 , an Einkristallen und an polykristallinem Material, zeigten keine magnetische Ordnung bis 0.6 K (Becher, Kalbfleisch & Müller-Vogt, 1972), im Widerspruch zu den vorausgesagten Ordnungstemperaturen von 0.8 K. Auf der Basis von magneto-thermischen Widerstandsmessungen an ErVO_4 wurde von Metcalfe & Rosenberg (1972) auf eine antiferromagnetische Ordnung unterhalb von 0.4 K geschlossen. Mit Hilfe eines im Forschungszentrum Jülich gebauten ^3He -Kryostaten

(Kockelmann, Schäfer, Will, Chatzipetros, Dujka & Schuster, 1991), mit dem Temperaturen bis 0.35 K erreichbar sind, war es jetzt experimentell möglich, das magnetische Ordnungsverhalten von ErPO_4 und ErVO_4 bis 0.4 K mit Neutronenbeugung zu überprüfen.

Die neu analysierten polykristallinen Proben von TbAsO_4 , ErPO_4 und ErVO_4 sind identisch mit denen der früheren Untersuchungen von Will, Lugscheider, Zinn & Patscheke (1971), Schäfer, Will & Müller-Vogt (1979) und Schäfer & Will (1979). Die Verbindungen wurden seinerzeit von Dr. G. Müller-Vogt vom Kristall- und Minerallabor der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe präpariert. Die Pulverproben wurden durch Zermahlen von Einkristallen gewonnen, die ihrerseits mit einer Flußmethode hergestellt wurden (Hintzmann & Müller-Vogt, 1969).

5.2 Inkommensurable magnetische Ordnung in TbAsO_4

5.2.1 Experimentelles

Die Neutronenbeugungsmessungen an TbAsO_4 erfolgten am Pulverdiffraktometer SV7 bei Inbetriebnahme des ^3He -Kryostaten im Rahmen einer Diplomarbeit (Kockelmann, 1989). Die Neutronenwellenlänge war 1.09 Å. Das polykristalline Material befand sich im ^3He -Kryostat in einem Vanadium-Zylinder mit einem Innendurchmesser von 7.8 mm. Zum Zeitpunkt der Messungen an TbAsO_4 war der Kryostat im Durchgangsbereich des Neutronenstrahls noch nicht komplett mit Vanadium-Fenstern ausgestattet. Deshalb enthalten die Spektren Aluminium-Reflexe. Es wurden Beugungsdiagramme oberhalb, zwischen und unterhalb der Phasenübergänge bei $T_d=27.7$ K und $T_N=1.48$ K bei 300, 120, 4.2 und 0.4 K aufgenommen. Abb. 5.3 zeigt die vollständigen Diagramme. Um die Temperaturabhängigkeit von Magnetintensitäten zu verfolgen, wurden im Bereich 0.4 K – 1.5 K weitere Diagramme (siehe Kockelmann, 1989) gemessen.

Kristallstrukturparameter von TbAsO_4 waren anhand der Neutronenbeugungsdiagramme bis zu 4.2 K im Rahmen der Diplomarbeit mit Hilfe der Zwei-Schritt-Methode ausgewertet worden (Kockelmann, 1989). Die jetzt durchgeführte Analyse der Beugungsdiagramme zur Aufklärung der Magnetstruktur bei 0.4 K erfolgte mit den Rietveld-Programmen von Wiles (1982) und Elsenhans (1990). Die bei 120 K und 4.2 K gemessenen Diagramme von TbAsO_4 wurden ebenfalls mit den Rietveld-Programmen analysiert, um die Bestimmung von Kristallstruktur-, Magnetstruktur- und Instrumentparametern auf eine einheitliche Basis zu stellen.

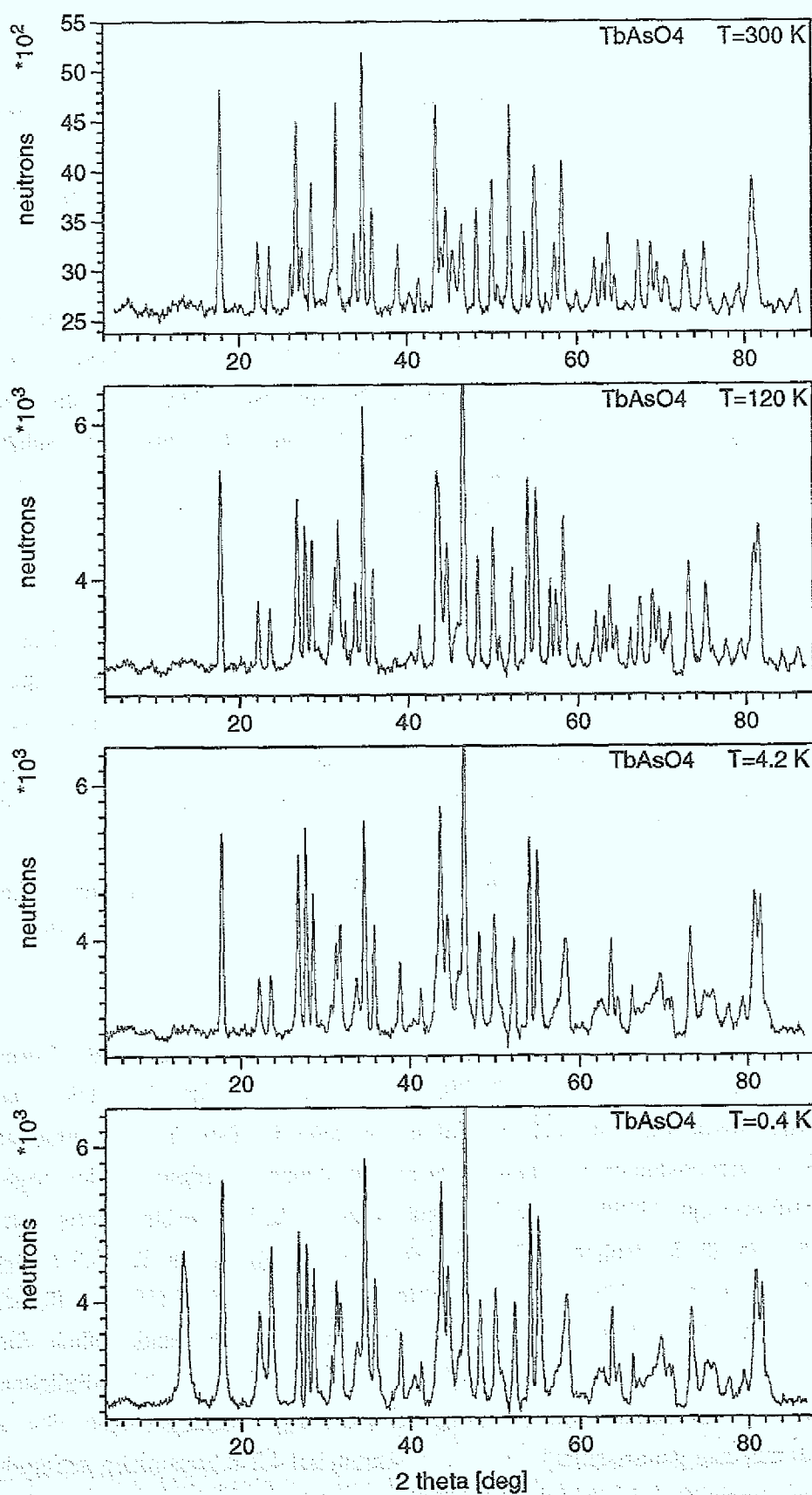


Abb. 5.3 Beugungsdiagramme von TbAsO₄ bei 300 K, 120 K, 4.2 K und 0.4 K.

5.2.2 Kristallstrukturverfeinerung

Zur Überprüfung der kristallographischen Verzerrung bei 27.7 K wurden Gitterkonstanten und Atompositionen von TbAsO_4 anhand der Beugungsdiagramme, die bei 120 K und 4.2 K gemessen sind, mit Hilfe der Rietveld-Methode verfeinert. Die Rechnungen basieren auf folgenden Annahmen:

- Der kristallographische Phasenübergang bei 27.7 K ist mit einer Deformation der tetragonalen Raumtemperatur-Zelle (Gitterkonstanten a' , c') entlang $[110]$ und $[\bar{1}\bar{1}0]$ verbunden (siehe Abb. 5.2 links). Die orthorhombische Tieftemperaturzelle unterhalb der Übergangstemperatur (Abb. 5.2 rechts) hat die Gitterkonstanten (Schäfer, Will & Müller-Vogt, 1979): $a=\sqrt{2}\cdot a'+\delta$, $b=\sqrt{2}\cdot a'-\delta$ und $c=c'$, wobei $\delta=a-b$ ein Deformationsparameter ist. Im folgenden beziehen sich Reflexindizes immer auf die große orthorhombische Zelle.
- Die Wechsel von tetragonaler zu orthorhombischer Symmetrie äußert sich im Beugungsdiagramm in der Aufspaltung von Reflexen (hkl) und (khl), während Reflexe (hhl) unverändert bleiben. Für die Verfeinerungsrechnungen wird angenommen, daß die in der tetragonalen Phase zusammenfallenden Reflexe symmetrisch aufspalten, d.h. gleiche Strukturfaktoren haben. Dies bedeutet $x(\text{O})=y(\text{O})$ für die Sauerstofflagen.
- Die Abhängigkeit der Halbwertsbreite der Beugungsreflexe vom Streuwinkel 2θ wurde anhand des 120K-Diagramms bestimmt und für die Rietveld-Analyse des 4.2K-Diagramms übernommen.

Die Verfeinerung der Diagramme erfolgte bis zu $2\theta=80^\circ$. Dabei wurden die Kernstreulängen $b_{\text{Tb}}=0.738$, $b_{\text{As}}=0.673$ und $b_{\text{O}}=0.5803$ [10^{-12} cm] verwendet. Die resultierenden Kristallstrukturparameter für 120 K und 4.2 K sind in Tab. 5.3 zusammengestellt. Die erhaltenen Gitterkonstanten weichen leicht ab von denen der früheren Messungen (Schäfer, Will & Müller-Vogt, 1979). Dies wird erklärt durch eine leichte Dejustierung der Probe im Neutronenstrahl in der früheren Messung. Die Berechnung der in Tab 5.3 angegebenen R-Werte erfolgte nach den Vorschlägen von Jansen, Schäfer & Will (1994b). Berechnet wurde ein gewichteter Profil-R-Wert R_{wp} und ein allein auf der statistischen Streuung der Meßpunkte basierender "erwarteter" Profil-R-Wert R_{exp} , der den "bestmöglichen" Wert für R_{wp} darstellt. Außerdem wird ein Bragg-R-Wert R_{B} berechnet. Abb. 5.4 zeigt einen Ausschnitt aus dem gemessenen Beugungsdiagramm bei 4.2 K zusammen mit der berechneten Kurve. Der untere Teil der Abbildung zeigt in vergrößertem Maßstab die berechneten Gauß-Profile einiger Reflexe, bei denen eine Peak-Aufspaltung aufgrund des kristallographischen Phasenübergangs zu beobachten ist.

Tab. 5.3 Strukturparameter von TbAsO₄ bei 120 K und 4.2 K. Interatomare Abstände zwischen nächsten (nn) und übernächsten (nnn) Tb-Ionen sowie Abstände innerhalb der As-O Tetraeder sind angegeben. Die Numerierung der Sauerstoff-Ionen ergibt sich aus Abb. 5.1. (R-Werte nach Rietveld)

	TbAsO ₄	
	T=120 K (tetragonal)	T=4.2 K (orthorhombisch)
Gitterparameter		
a [Å]	7.0869(4)	10.059(1)
b [Å]		9.944(1)
c [Å]	6.3222(7)	6.3229(8)
Deformation $\delta=a-b$ [Å]		0.115(2)
Sauerstoff-Positionen		
x(O)	0.1825(6)	0.0901(3)
y(O)		0.0901
z(O)	0.3304(6)	0.3292(7)
interatomare Abstände [Å]		
Tb – Tb (4 x nn)	3.880	3.873
Tb – Tb (4 x nnn)	5.919	5.915
Tb – Tb (4 x nnn)	5.925	5.892
Tb – Tb (4 x nnn)	5.925	5.941
Tb – As	3.161	3.161
Tb – O(4)	2.307	2.316
Tb – O(1)	2.457	2.441
As – O(1,2,3)	1.680	1.670
O(1) – O(2)	2.587	2.549
O(1) – O(3)	2.819	2.806
R-Werte [%]		
R _{wp}	18.7	19.5
R _{exp}	14.4	14.9
R _B	11.2	13.3

5.2.3 Analyse der Magnetstrukturreflexe

Das in Abb. 5.3 dargestellte Neutronenbeugungsdiagramm von TbAsO₄ bei 0.4 K enthält im Vergleich zum 4.2K-Diagramm zusätzliche Magnetreflexe, die von der magnetischen Ordnung der Tb-Momente unterhalb T_N=1.48 K herrühren. Die Magnetreflexe haben im Vergleich zu den Kernstreureflexen sehr große Halbwertsbreiten. Die Reflex-Verbreiterung muß wiederum,

wie schon in der früheren Untersuchung von Schäfer & Will (1979), auf eine experimentell nicht-aufgelöste Verteilung von magnetischen Überstruktur-Satelliten zurückgeführt werden. Die Periodizität der Magnetstruktur ist so groß, daß die magnetischen Satelliten nur in der näheren Umgebung von Kernreflexen auftreten. Dies vereinfacht die Zuordnung der Satellitenreflexe zu den zugehörigen Kernpeaks. Der stark verbreiterte, magnetische (111)-Reflex bei $2\theta=13.3^\circ$ liegt übrigens an einem Kernreflex mit sehr niedriger Intensität.

Bei der früheren Untersuchung war der (111)-Magnetreflex mit Hilfe von Profilanalyse in zwei Satelliten (111)[±] separiert worden. Die Festlegung des Ausbreitungsvektors beruhte damals entscheidend auf der Beobachtung, daß jeder Kernreflex nur zwei Satelliten hat und daß bei (hh0)-Kernreflexen nur "rechtsseitige" Satelliten bei höheren 2θ -Steuwinkeln relativ zur Kernreflexlage beobachtet wurden. Dies ließ nur eine Ausbreitungsrichtung der Überstruktur parallel zur kristallographischen c-Achse zu. Die damalige Analyse ergab einen Fortpflanzungsvektor [0, 0, 0.032] entsprechend ca. 200 Å (30 Einheitszellen) für eine ebene Spirale der Tb-Momente mit Spiralachse parallel zur c-Achse.

Die neuen Messungen dieser Arbeit zeigen ein Satellitenspektrum, das auf eine komplexere Momentkonfiguration hindeutet, als die einer Spirale, die sich in eine kristallographische Hauptrichtung ausbreitet. Abb. 5.5 zeigt einen Vergleich der gemessenen (111)- und (220)-Reflexprofile aus der Messung 1978 und der neuen Messung. Die neuen Daten sind offensichtlich von besserer Qualität in Bezug auf Meßpunktdichte und Zählratenstatistik. Dies wurde ermöglicht durch die Weiterentwicklung der Diffraktometer-Ausstattung am Jülicher Pulverdiffraktometer, vor allem durch den Einsatz von ortsauflösenden JULIOS-Detektoren (Schäfer, Jansen, Elf & Will, 1984) und des, in Bezug auf Temperaturstabilität, besseren ³He-Kryostaten. Die Qualität der Diagramme wird beeinträchtigt, einerseits durch Aluminiumreflexe von einem der Kryostat-Kälteschilde, andererseits durch einen unregelmäßigen, nichtlinearen Untergrundverlauf. Bei der Messung befand sich kein Kollimator zwischen Probe/Kryostat und Detektor. Das große Öffnungsfenster des Detektors und die inkohärente Streuung von Neutronen an mehreren Vanadiumfenstern des Kryostaten wirkte sich negativ sowohl auf das Peak-Untergrund-Verhältnis als auch auf die 2θ -Abhängigkeit des Untergrunds aus. Trotz dieser Einschränkungen zeigen die Messungen neue Details des magnetischen Satellitenspektrums von TbAsO₄ und begründen eine Modifikation des ursprünglichen, einfacheren Spiralmodells mit Fortpflanzungsvektor entlang der tetragonalen c-Achse.

Zunächst wurde versucht, die Satelliten ohne Modellannahme mit Hilfe von Einzelreflex-Profilanalyse zu entfalten. Dabei wurde die instrumentelle Halbswertsbreitenfunktion aus der 120K-Messung verwendet. Die Zuverlässigkeit dieser Instrumentfunktion wurde für den vorderen 2θ -Winkelbereich durch eine Quarz-Messung bestätigt. Die Analyse zeigt, daß der

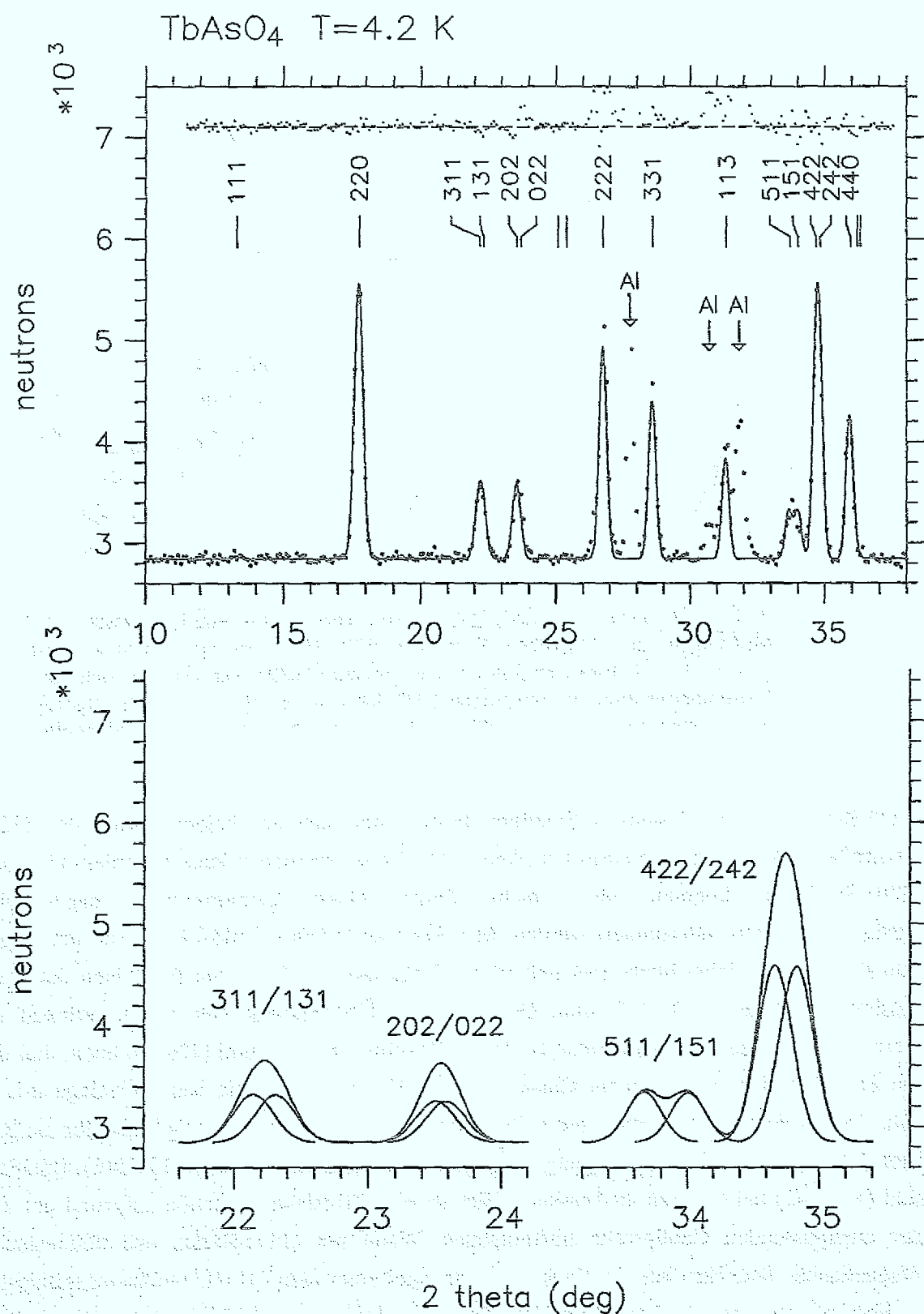


Abb. 5.4 Rietveld-analisiertes Beugungsdiagramm von TbAsO_4 bei 4.2 K. Oben: gemessenes Diagramm (Punkte) und berechnetes Diagramm (Kurve). Unten: Ausschnitte aus dem berechneten Diagramm von oben mit Einzelprofilen. Die Positionen von starken Aluminiumreflexen sind durch Pfeile gekennzeichnet.

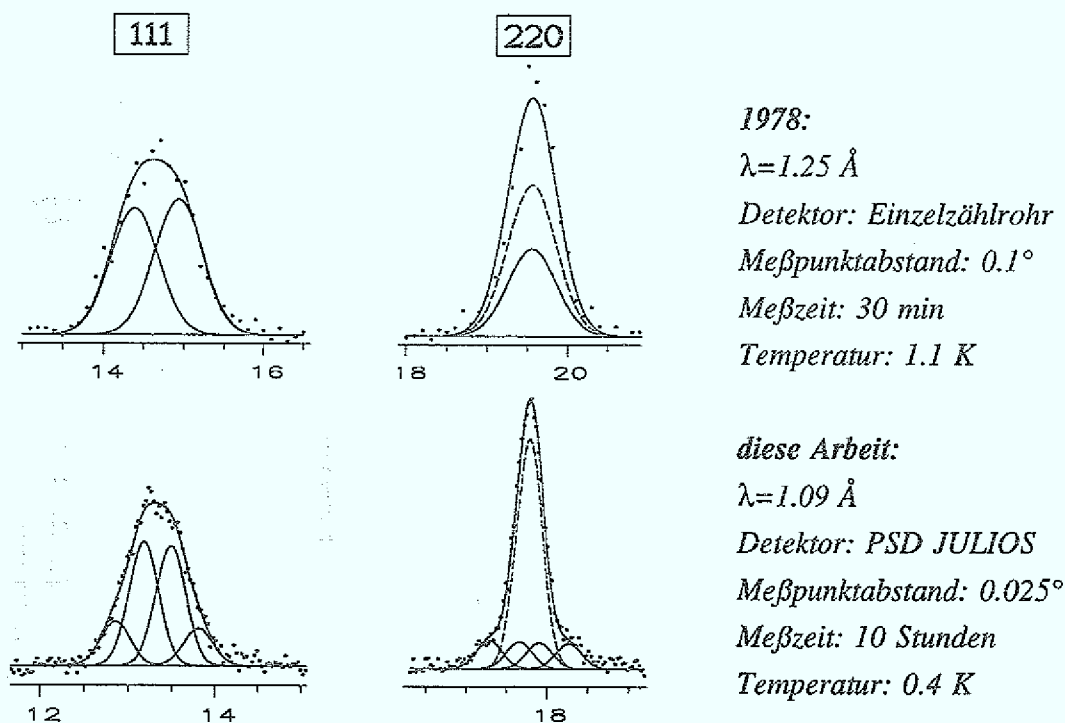


Abb. 5.5 Profile der (111)- und (220)-Reflexe von TbAsO_4 im Vergleich zwischen den Messungen von 1978 (oben; Schäfer & Will, 1979) und den neuen Messungen (unten). Die Halbwertsbreiten der angefiteten Gaußkurven ergeben sich aus der Instrumentfunktion der jeweiligen Diffraktometer-Konfiguration. Durchgezogene Kurven sind magnetische Satellitenreflexe, gestrichelte Kurven sind Kernreflexe.

(111)-Reflex aus mindestens 4 Satelliten besteht und daß auf beiden Seiten des (220)-Kernreflexes Magnetreflexe auftreten (Abb. 5.5). Die so erhaltenen Peaklagen der (111)- und (220)-Satelliten konnten aber nicht durch einen gemeinsamen magnetischen Ausbreitungsvektor interpretiert werden. Man kann zwar jedes Reflexcluster für sich alleine sehr gut anfiten, dabei bleibt aber unberücksichtigt, daß alle Satelliten-Positionen durch den Ausbreitungsvektor verknüpft sind. Der Grad der Überlappung von Magnetreflexen und Kernreflexen ist selbst in den ersten beiden Reflexclustern (111) und (220) so hoch, daß man die Zahl der Satelliten in einem Cluster und die Verteilung um die Kernreflexlage mit der Einzelreflex-Analyse nicht mehr eindeutig bestimmen kann. Umso mehr gilt dies für die beim kristallographischen Phasenübergang zusätzlich aufgespaltenen Reflexe (131/311), (202/022) und (511/151) bei höheren 2θ -Winkeln. Hier ist eine Profilanalyse schon aufgrund der Zahl der anzupassenden Gaußprofile hoffnungslos. Wenn der (111)-Reflex aus mindestens 4 magnetischen Satelliten besteht, liegen zum Beispiel unter dem (311/131)-Cluster mindestens 2 Kernreflexe und 16 Magnetreflexe. Die Einzelreflex-Profilanalyse kann daher keine zuverlässigen Profilparameter für die Bestimmung des Ausbreitungsvektors liefern. Sie ermöglicht aber wichtige qualitative Aussagen über die Struktur des Satellitenspektrums und damit des Ausbreitungsvektors.

Die Analyse der TbAsO₄-Magnetstruktur anhand des 0.4K-Diagramms kann mit der "full pattern"-Rietveld-Methode durchgeführt werden. In der Rietveld-Verfeinerung werden die Peaklagen aller Magnetreflexe durch den Ausbreitungsvektor verknüpft, so daß das Diagramm auch bei extremen Peaküberlappungen sinnvoll analysiert werden kann. Die Magnetstrukturanalyse läuft hier nicht wie sonst üblich in einem Zweischritt-Verfahren ab, wo in einem ersten Schritt der Ausbreitungsvektor anhand der Peaklagen und in einem zweiten Schritt die Spinkonfiguration anhand der Intensitäten bestimmt wird. Die Komponenten des Ausbreitungsvektors und die Ausrichtung der magnetischen Momente müssen hier in einem Schritt gemeinsam bestimmt werden. Ein Rietveld-Programm für die Analyse von inkommensurablen Magnetstrukturen wurde freundlicherweise von O. Elsenhans vom Labor für Neutronenstreuung, PSI Würenlingen, zur Verfügung gestellt. Das Programm MINREF (Elsenhans, 1990) wurde im Rahmen dieser Arbeit erweitert für die Behandlung spezieller Strukturfaktoren, die Handhabung von "excluded regions" und für die Berechnung eines Bragg-R Werts nach Jansen, Schäfer & Will (1994b).

5.2.4 Magnetstrukturverfeinerung

Um mehrere Satellitenreflexe in der Umgebung eines Kernreflexes zu erklären, wurden unterschiedliche Ausbreitungsvektor-Modelle in Betracht gezogen:

- (a) Ein allgemeiner Ausbreitungsvektor $\mathbf{k}=[k_x, k_y, k_z]$ führt zur Aufspaltung eines fundamentalen magnetischen Reflexes in Paare von Satellitenreflexen 1. Ordnung (siehe Abb. 3.2). Im allgemeinen Fall haben die Satelliten noch eine Multiplizität von 2. Zusätzlich kann an der 2 θ -Position eines Fundamentalexes ein "Reflex 0-ter Ordnung" vorhanden sein, z.B. bei einer ferromagnetischen Komponente der Magnetstruktur.
- (b) Es können mehrere Ausbreitungsvektoren zur Magnetstruktur beitragen. Um jedoch eine Überinterpretation der Daten zu vermeiden und die Zahl der Verfeinerungsparameter klein zu halten, wurden für ein Modell nur zwei Ausbreitungsvektoren entlang kristallographischer Hauptrichtungen zugelassen. Diese Modelle werden im folgenden als 2k-Strukturen bezeichnet. Die beiden Vektoren gehören nicht zu demselben Stern, sondern beschreiben die unterschiedliche Modulation von zwei Momentkomponenten entsprechend:

$$m_{Tb}^i(\mathbf{r}) = m_1^i \cos(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} + \alpha_1^i) + m_2^i \cos(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} + \alpha_2^i) \quad (i=x, y, z)$$

Bei geeigneter Wahl der Phasenwinkel $\alpha_{1,2}^i$ beinhaltet der Ausdruck sowohl sinusmodulierte als auch spiralförmige Strukturen.

- (c) Höhere Satelliten-Ordnungen aufgrund einer nicht-sinusförmigen Modulation der Momente können nicht für die große Zahl von Satelliten im 0.4K-Diagramm

verantwortlich sein. Im Vergleich zur 1. Ordnung sind schon Reflexintensitäten der 3. Ordnung um etwa einen Faktor 10 kleiner und deshalb zu klein, um als deutliche Reflexe im Beugungsdiagramm aufzutreten.

- (d) Die verbreiterten, aus nicht-aufgelösten Satelliten bestehenden Magnetreflex-Cluster können auf einer, möglicherweise kontinuierlichen, Verteilung von Ausbreitungsvektoren um einen mittleren Ausbreitungsvektor bezüglich Länge und/oder Richtung beruhen. Die vorliegenden Pulverdaten sind aber nicht geeignet, um solche Modelle zu überprüfen.

Im folgenden wurden nur noch Ausbreitungsvektor-Modelle des Typs (a) und (b) berücksichtigt. Es wurden sowohl sinusmodulierte Strukturen als auch Spiralstrukturen berechnet. Für die Rietveld-Rechnungen wurde aus dem gemessenen 0.4 K-Beugungsdiagramm (Meßpunktabstand: $\approx 0.025^\circ$) ein neues Diagramm erstellt durch Aufsummieren der Zählraten in äquidistante Kanäle von $\Delta(2\theta) = 0.1^\circ$. Magnetstruktur-Verfeinerungen wurden bis zu Streuwinkeln von $2\theta = 40^\circ$ durchgeführt, bei festgehaltenen Kristallstrukturparametern der 4.2K-Messung und Instrumentparametern der 120K-Messung. Diagrammbereiche mit Aluminiumreflexen wurden bei den Rechnungen ausgeschlossen. Verfeinert wurden die Komponenten der Ausbreitungsvektoren und die magnetischen Momente. Die verwendeten Werte für den magnetischen Formfaktor der Tb-Ionen stammen von Brun & Lander (1974).

Zur Beschreibung der Magnetstruktur müssen die Startphasen ϕ_j der magnetischen Momente innerhalb der kristallographischen Einheitszelle festgelegt werden. Diese Startphasen sind im allgemeinen verfeinerbare Modellparameter, ergeben sich im vorliegenden Fall aber aus der Beobachtung von Reflexauslöschungen: Es werden nur Magnetreflexe an Kernreflexpositionen beobachtet, für die die Nicht-Auslöschungsbedingungen $h+k+l=2n+1$ oder $4n$ gelten. Weil für Phasen $\phi_j \neq 0$ diese Regeln nicht erfüllt sind, muß gelten: $\phi_j = 0$. Damit entspricht die Kopplung der Momente in der chemischen Zelle der ferromagnetischen F-Struktur (Tab. 5.1).

Die Modellrechnungen zeigten, daß die magnetischen Tb-Momente in der a-b-Basisebene liegen müssen. Zum Beispiel resultierte für den Konuswinkel einer Spirale ein Verfeinerungswert von $\beta = 90 \pm 10^\circ$ für einen allgemeinen Ausbreitungsvektor. Die Rechnungen lieferten keine Hinweise für eine ferromagnetische Momentkomponente. Die Magnetstruktur ist also entweder eine Sinusmodulation mit Momenten senkrecht zur c-Achse oder eine ebene Spirale mit Spiralachse parallel zu c.

In Tab. 5.4 sind jene sechs Modelle zusammengestellt, die zu den besten Fit-Resultaten führten. Die Tabelle enthält die 1k-Modelle A, B, C und die 2k-Modelle D, E, F. Für alle Typen von Ausbreitungsvektoren gab es für eine spiralförmige Momentkonfiguration etwas

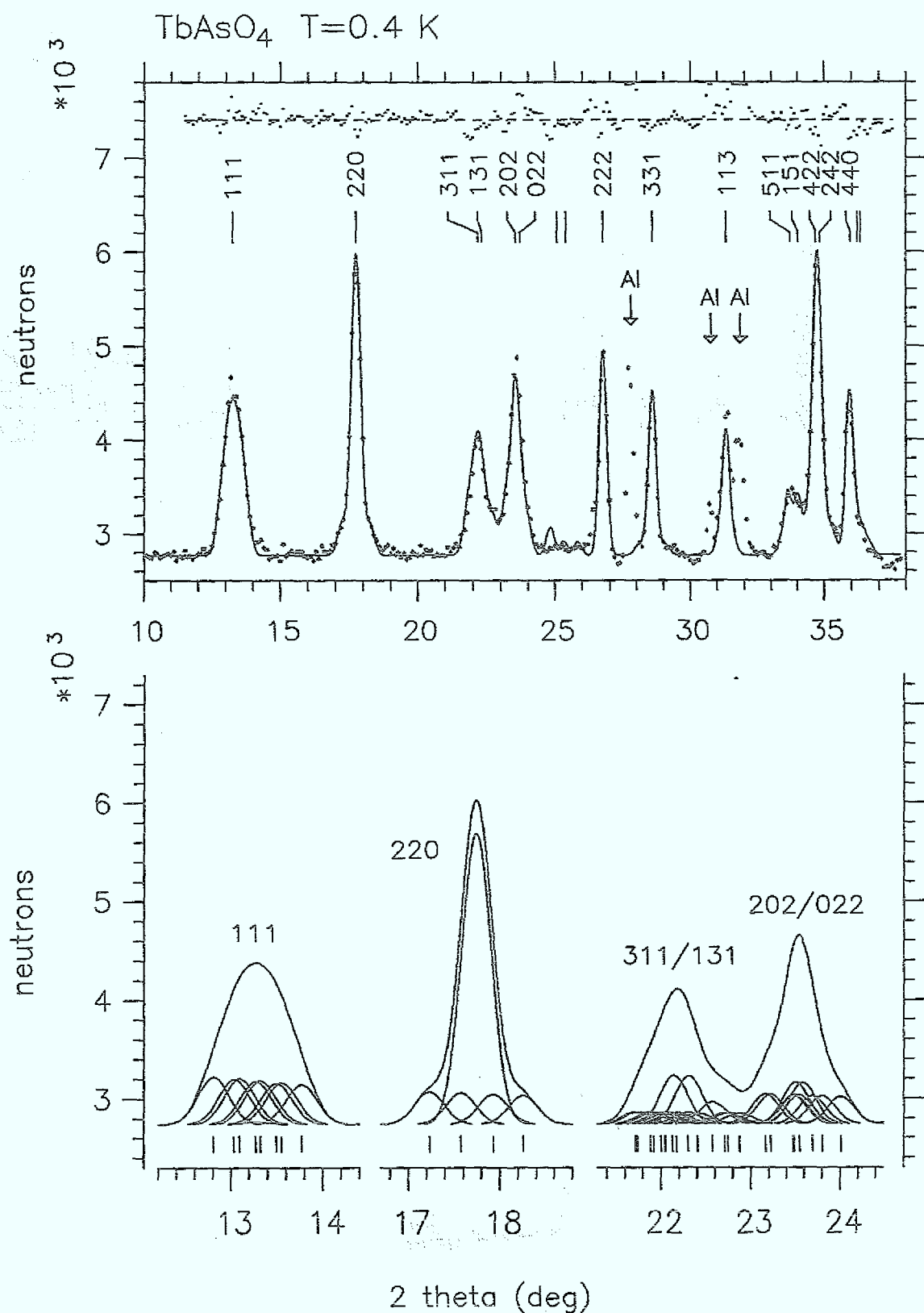


Abb. 5.6 Rietveld-analysiertes Beugungsdiagramm von TbAsO_4 bei 0.4 K. Oben: gemessenes Diagramm (Punkte) und berechnetes Diagramm (Kurve). Unten: Ausschnitte aus dem berechneten Diagramm von oben mit Einzelprofilen. Die Positionen von starken Aluminiumreflexen sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Tab. 5.4 Magnetstrukturmodelle für TbAsO₄ bei 0.4 K. Die Achsen der Spiralstrukturen liegen jeweils parallel zur c-Achse. m bezeichnet das magnetische Moment, bzw. die Momentamplitude der Sinusmodulation. R_{exp} beträgt 8.7 %. Die letztlich akzeptierten Modelle sind dunkel unterlegt.

Modell			k _x	k _y	k _z	m [μ _B]	R _{wp} [%]	R _B [%]
A	ebene Spirale	[k _x , k _y , 0]	0.042(9)	0.077(9)		7.0(3)	14.8	9.1
B	ebene Spirale	[k _x , k _y , k _z]	0.041(10)	0.075(8)	0.018(5)	7.1(3)	13.1	9.2
C	Sinus- modulation	[k _x , k _y , k _z] m a	0.039(4)	0.071(2)	0.019(2)	9.9(5)	13.5	10.1
D	ebene Spirale	[k _x , 0, 0] [0, k _y , 0]	0.124(13)	0.054(20)		4.5(6) 5.3(6)	15.2	9.6
E	ebene Spirale	[k _x , 0, 0] [0, 0, k _z]	0.107(6)		0.011(7)	5.6(5) 4.1(4)	17.0	10.6
F	ebene Spirale	[k _x , k _y , 0] [0, 0, k _z]	0.100(15)	0.042(14)	0.002(1)	6.3(4) 3.3(4)	14.6	9.1

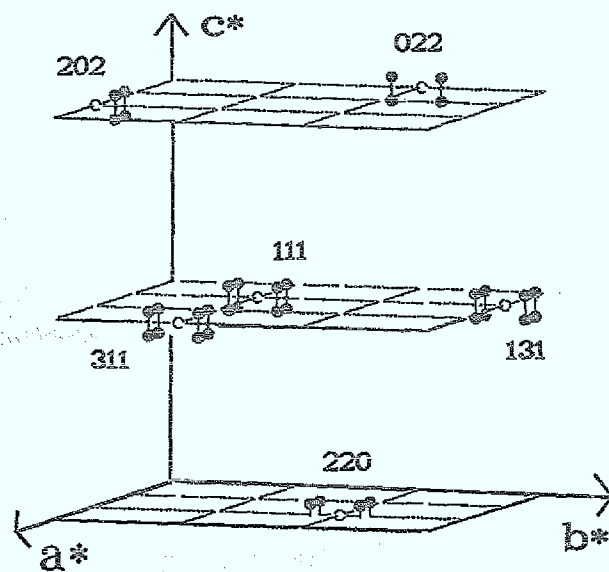


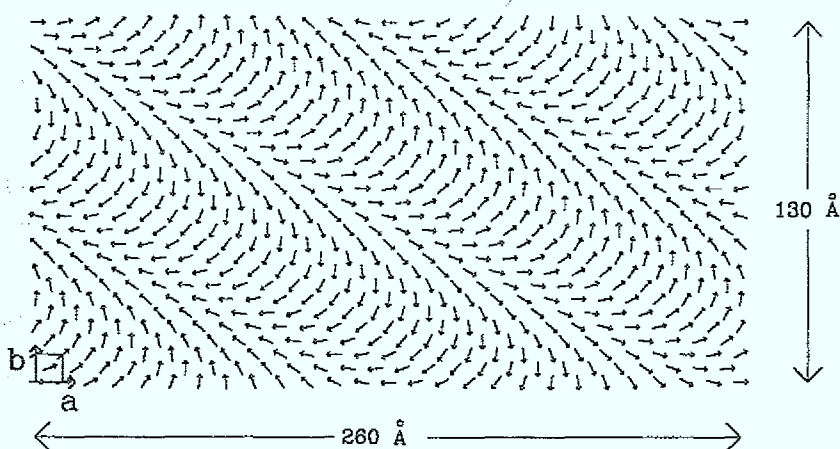
Abb. 5.7 Verteilung der Satellitenreflexe (volle Punkte) um die Kernreflexe (leere Punkte) im ersten Oktant des reziproken Gitters für einen Ausbreitungsvektor [0.04, 0.08, 0.02]. Alle Satelliten haben Multiplizität 2.

bessere R-Werte als für die sinusmodulierte Anordnung bei gleichem Ausbreitungsvektor. Deshalb enthält die Tabelle nur ein Modell mit einer Sinusmodulation. Die verschiedenen Modelle unterscheiden sich in den R-Bragg-Werten nur geringfügig um 1.5 %. Die Modelle B und C werden als die wahrscheinlichsten angesehen, weil die Profil-R-Werte günstiger sind, besonders aber auch, weil der optische Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Diagrammen für diese Modelle spricht. Interessant ist, daß man bestenfalls R-Werte von $R_{wp}=11.7\%$ und $R_B=8.8\%$ erreicht, wenn man alle 6 Komponenten der Ausbreitungsvektoren eines 2k-Modells freigibt. Dies ist nicht signifikant besser als das Fit-Ergebnis für die beste 1k-Struktur (Modell B). Allerdings gibt es bei diesen 2k-Modellen kein definiertes Konvergenzverhalten mehr: Die Verfeinerungswerte der Ausbreitungsvektor-Komponenten hängen von den Startwerten ab.

Die beste Anpassung wurde für eine magnetische Spirale von Tb-Momenten erzielt (Modell B). Die Rechnungen führten zu einem Ausbreitungsvektor $\mathbf{k}=[0.041, 0.075, 0.018]$ und einem Momentwert von $7.1 \mu_B$ bei R-Werten von $R_{wp}=13.1\%$ und $R_B=9.2\%$. Für eine Sinusmodulation mit magnetischen Momenten entlang zur a-Achse (Modell C) ist der Fit nur unwesentlich schlechter. In diesem Fall ist der Ausbreitungsvektor innerhalb der Fehlergrenzen gleich dem von Modell B. Die Amplitude der Modulation ist $A_k=9.9 \mu_B$. Für andere Momentrichtungen der Sinusmodulation erhält man nahezu identische Ergebnisse. Es ist prinzipiell möglich, die Momentrichtung in der orthorhombischen Phase von $TbAsO_4$ aus Pulvermessungen zu bestimmen. Allerdings ist der Unterschied $\delta=0.115 \text{ \AA}$ zwischen a- und b-Gitterkonstanten sehr klein. Die Momentrichtung in der a-b-Ebene muß nun gerade anhand der Satellitenreflexe bestimmt werden, die zu den beim Jahn-Teller-Übergang aufgespaltenen Kernreflexen gehören (z.B. 311/131). Der Überlapp der Satellitenprofile ist aber so groß, daß die Momentrichtung der Sinusmodulation aus den vorliegenden Daten nicht zu entscheiden ist. Dasselbe gilt natürlich für die Unterscheidung zwischen Spiralstruktur (Modell B) und Sinusmodulation (Modell C).

Auf der Basis der Neutronenbeugungsmessungen gibt es also zwei nicht unterscheidbare Magnetstrukturen für $TbAsO_4$ bei 0.4 K: eine magnetische Spirale der Tb-Momente und eine sinusförmige, amplitudenmodulierte Anordnung. Die magnetischen Momente liegen für beide Modelle in der a-b-Ebene. Der beste Rietveld-Fit (Modell B) ist in Abb. 5.6 abgebildet. Abb. 5.7 zeigt die magnetischen Satellitenreflexe im reziproken Gitter in Analogie zu Abb. 3.2b. In Abb. 5.8 ist die Verteilung der magnetischen Momente im Ortsraum für die beiden möglichen Magnetstrukturen veranschaulicht. Die inkommensurable magnetische Periode in a-Richtung ist gegeben durch ca. 24 kristallographische Einheitszellen ($245 \text{ \AA}$), in b-Richtung durch 13 Zellen ($133 \text{ \AA}$) und in c-Richtung durch 55 Zellen ($350 \text{ \AA}$). In Abb. 5.7 und Abb. 5.8 sind die Satelliten- und Momentverteilungen für einen angenäherten Ausbreitungsvektor der Form $[2\tau, 4\tau, \tau]$ mit $\tau=0.02$ gezeichnet.

a) Spirale



b) Sinusmodulation

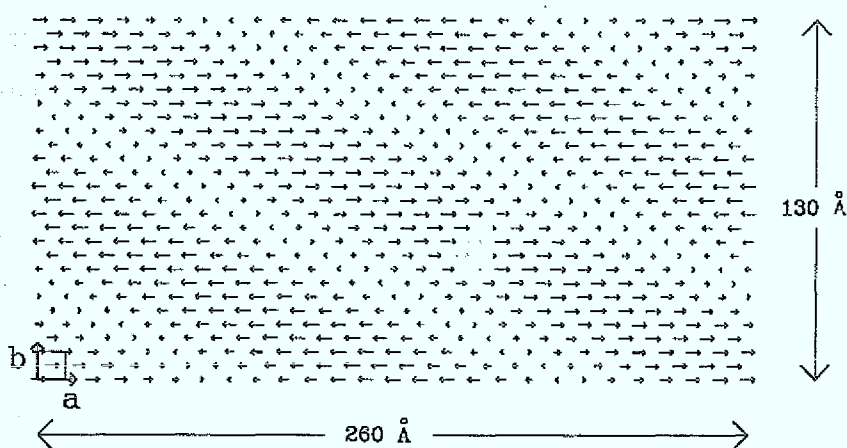


Abb. 5.8 Ununterscheidbare Momentkonfigurationen in TbAsO_4 bei 0.4 K. Die in der Ebene $z=0$ dargestellten Vektorfelder entsprechen ungefähr einer magnetischen Periode. Die Größe der chemische Zelle ist jeweils in der linken unteren Ecke angedeutet.

Die Profil-R-Werte der Verfeinerung liegen mit etwa 13 % noch relativ deutlich über den erwarteten, bestmöglichen Werten von $R_{\text{exp}}=8.8$ %. An der Differenzkurve in Abb 5.6 sieht man, daß es noch einige Stellen im Diagramm mit systematischen Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Zählraten gibt, abgesehen von den bei der Verfeinerung ausgeschlossenen Bereichen mit Aluminiumreflexen. Die Diskrepanzen sind zum Teil darauf zurückzuführen, daß der, aus den oben genannten Gründen, unregelmäßig mit 2θ verlaufende Untergrund durch einen Polygonzug mit linearen Teilstücken angenähert wurde. Außerdem gibt es im Bereich um $2\theta=25^\circ$ berechnete Beiträge der 400/040-Satellitenreflexe, die im gemessenen 0.4K-Diagramm zu fehlen scheinen. Diese Abweichung wird verursacht durch eine unvollkommene Anpassung von Diagramm-Teilbereichen, die bei zwei verschiedenen 2θ -Stellungen des ortsauflösenden Detektors gemessen wurden. Der betreffende Winkelabschnitt lag bei den Messungen am Rand des Detektors. Außerdem ist die Festlegung von Untergrundstützpunkten in diesem Bereich unsicher.

5.2.5 Temperaturverlauf der Magnetisierung

In Abb 5.9 ist der Verlauf der integrierten Intensität I des (111)-Peak-Clusters in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. In der Abbildung sind ebenfalls berechnete Kurven eingezeichnet, die auf verschiedenen Modellvorstellungen für magnetische Systeme basieren:

- a) $I \propto (b_{1/2})^2$ für einen effektiven Spin $1/2$, wobei die Brillouin-Funktion $b_{1/2}$ aus einem Molekularfeld-Ansatz hervorgeht (Bacon, 1975 S. 311).
- b) $I \propto B^2 \cdot (1 - T/T_N)^{2\beta}$: Potenzgesetz mit $B=1.5$, $\beta=0.36$ für ein $S=1/2$ 3D-Heisenberg-System (de Jongh & Miedema, 1974, S. 204).
- c) $I \propto B^2 \cdot (1 - T/T_N)^{2\beta}$: Potenzgesetz mit $B=1.661$, $\beta=0.314$ für ein $S=1/2$ 3D-Ising-System (de Jongh & Miedema, 1974, S. 204).
- d) Tieftemperaturentwicklung für ein $S=1/2$ 3D-Ising Diamantgitter (Essam & Sykes, 1963); die Entwicklung berücksichtigt nur Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn.

Alle Kurven sind normiert auf den Sättigungswert der Intensität $I_{\max}=614$ bei 0.4 K und auf eine Ordnungstemperatur $T_N=1.46$ K. Diese Temperatur stimmt sehr gut überein mit dem Wert 1.48 ± 0.04 K aus spektroskopischen Messungen und Magnetisierungsmessungen (Wüchner, Böhm, Kahle, Kasten & Laugsch, 1972).

Der gemessene Temperaturverlauf in Abb. 5.9 hat nur wenige Meßpunkte im Bereich der Übergangstemperatur. Deshalb ist ein Vergleich mit den berechneten Potenzgesetz-Kurven nur bedingt möglich. Die Ising-Kurve (Kurve c) beschreibt den Anstieg der Intensitäten unterhalb von T_N besser als die Kurven (a) und (b). Ein Ising-Verhalten des Magnetisierungsverlaufs steht in Übereinstimmung mit dem Tb^{3+} -Grundzustand in $TbAsO_4$, der aus spektroskopischen Methoden abgeleitet wurde (Wüchner, Böhm, Kahle, Kasten & Laugsch, 1972; Wüchner & Laugsch, 1973). Weit unterhalb der kristallographischen Übergangstemperatur von 27.7 K besteht der Kristallfeld-Grundzustand der Tb-Ionen aus zwei dicht benachbarten, nahezu entarteten Singulett-Niveaus. Diese beiden Zustände, die man als Quasi-Dublett mit effektivem Spin $S=1/2$ auffassen kann, sind durch stark anisotrope, uniaxiale g-Faktoren gekennzeichnet (siehe Tab. 5.8). Die Austauschwechselwirkungen zwischen den magnetischen Tb-Momenten können deshalb durch das Ising-Modell angenähert werden.

Die Profilform der Magnetreflex-Cluster ändert sich nicht zwischen 0.4 und 1.5 K. Dies weist darauf hin, daß sich auch die Magnetstruktur nicht mit der Temperatur verändert. Eine Rietveld-Analyse der zwischen 0.4 und 1.5 K gemessenen Diagramme bestätigte dies: Es wurden keine signifikanten Veränderungen des Magnetstruktur bezüglich des Ausbreitungsvektors oder der Momentrichtung festgestellt.

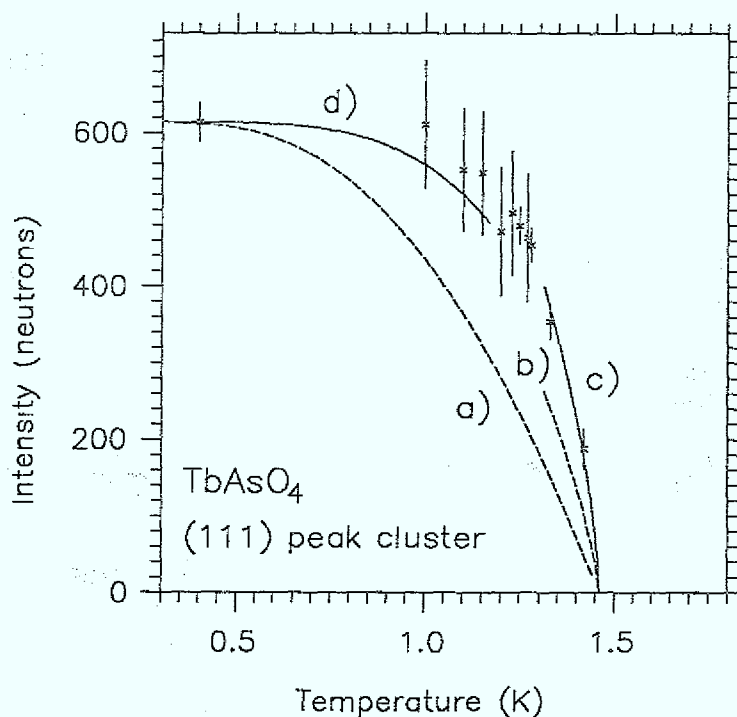


Abb. 5.9 Temperaturabhängigkeit des (111)-Magnetreflex-Clusters. Die theoretischen Kurven sind im Text erklärt.

5.2.6 Diskussion der Ergebnisse

Aus der Neutronenbeugung wurde für TbAsO_4 eine inkommensurable Magnetstruktur unterhalb von 1.46 K abgeleitet. Die Messungen bestätigen qualitativ die Befunde der früheren an unserem Institut durchgeführten Magnetstrukturuntersuchung von Schäfer & Will (1979): Die magnetische Ordnung ist nach wie vor durch eine ungewöhnlich große Periode im Vergleich zur Kristallstrukturperiode gekennzeichnet; die magnetischen Tb-Momente sind senkrecht zur c-Achse polarisiert. Die neuen Messungen zeigen nun aber, daß der Fortpflanzungsvektor $[k_x, k_y, k_z]$ nicht in einer speziellen kristallographischen Richtung liegt. Spiralförmige und sinusmodulierte Modulationen der Tb-Momente sind gleichberechtigte Lösungen auf der Basis der Neutronendaten. In der Spiralstruktur variieren die magnetischen Momente $m_0 = 7.1 \mu_B$ zyklodal für eine Richtung innerhalb der a-b-Basisebene (Abb. 5.8); zusätzlich hat man einen Drehwinkel der Momente von etwa 7° zwischen benachbarten (001)-Ebenen. Bei einer Sinusmodulation sind die magnetischen Momente entlang einer definierten Richtung innerhalb der Basisebene ausgerichtet; der Maximalwert der Momente ist $A_k = 9.9 \mu_B$, während das mittlere magnetische Moment pro Tb-Ion $1/\sqrt{2}A_k = 7.0 \mu_B$ beträgt; dies entspricht dem Moment der Spiralstruktur (vgl. Kap. 3.4). In der früheren Arbeit von Schäfer & Will (1979) war ein kleinerer Momentwert von $6.2 \mu_B$ ermittelt worden, besonders

auch wegen der bei 1.1 K noch nicht erreichten Sättigung. Die vorliegenden Neutronendaten schließen jedoch weitere Strukturtypen nicht völlig aus. Testrechnungen zeigen, daß die schwachen Reflexe höherer Satellitenordnungen nicht aus der Untergrundstreuung der vorliegenden Beugungsdiagramme hervortreten. Deshalb könnten die Daten z.B. auch durch eine kollineare Rechteckmodulation, die durch ein "squaring-up" aus der Sinusmodulation hervorgeht, interpretiert werden. Unter der Annahme, daß die für die Sinusmodulation verfeinerte Amplitude $A_k^{\sin}$ nur die erste Fourierkomponente $4/\pi \cdot A_k^{\text{sq}}$ einer rechteckförmigen Momentverteilung darstellt, erhält man $A_k^{\text{sq}} = 7.8 \mu_B$.

Bei den, in Bezug auf die Neutronendaten gleich wahrscheinlichen Magnetstruktur-Modellen handelt es sich um antiferromagnetische Konfigurationen, da das Gesamtmoment der Probe im geordneten Zustand null ist, in Übereinstimmung mit makroskopischen Messungen (Berkhahn, Kahle, Klein & Schopper, 1973). Abgesehen von der Inkommensurabilität der TbAsO_4 -Magnetstruktur gibt es deutliche Unterschiede zu den antiferromagnetischen Ordnungen anderer RXO_4 -Verbindungen bezüglich des Vorzeichens der Wechselwirkungen eines Selten-Erd Moments mit den Momenten seiner näheren Umgebung (siehe Tab. 5.1 - Tab. 5.3). In den Magnetstrukturen von TbPO_4 und DyPO_4 hat jedes Moment 4 antiparallele nächste Nachbarn (nn) gemäß der Basisstruktur $G(+--+)$. Die Strukturen von DyAsO_4 und DyVO_4 setzen sich aus den Moden $A(+--+)$ und $C(++--)$ zusammen, in denen jedes Moment 2 parallele und 2 antiparallele nächste Nachbarn hat. In TbAsO_4 dagegen gibt es keine antiferromagnetischen Kopplungen zwischen nächsten magnetischen Momenten. Ein beliebig herausgegriffenes Moment in den Momentkonfigurationen von Abb. 5.8 hat nur gleichsinnig ausgerichtete nächste Nachbarn, entsprechend der ferromagnetischen F-Basisstruktur. Diese ferromagnetische Kopplung von benachbarten Momenten steht im Widerspruch zu dem Modellvorschlag einer Zwei-Untergitter-Struktur des Typs G (Wüchner & Laugsch, 1973).

Eine Unterscheidung zwischen Spiralstruktur und kollinearer Sinusmodulation ist aufgrund der unzureichenden Auflösung der Überstrukturreflexe in den Neutronenbeugungsdiagrammen nicht möglich. Einen Hinweis auf die Orientierung der magnetischen Momente in der a-b-Ebene des Kristalls können aber die spektroskopischen g-Faktoren des Tb-Grundzustandes in TbAsO_4 geben. Die g-Faktoren charakterisieren die Anisotropie der am Grundzustand der Ionen beteiligten Kristallfeldzustände. Die g-Werte sind im allgemeinen nicht isotrop, sondern haben für verschiedene Symmetrierichtungen des Kristalls unterschiedliche Werte. Die g-Werte können bestimmt werden zum Beispiel aus Magnetisierungsmessungen oder mit Hilfe inelastischer Neutronenstreuung. Durch Messung der Zeeman-Aufspaltung des Tb^{3+} -Grundzustandes in der orthorhombischen Phase von TbAsO_4 bei 2 K haben Wüchner & Laugsch (1973) mit Hilfe optischer Spektroskopie die Faktoren $g_a = 17.4$, $g_b = 0$ und $g_c = 0$ erhalten (siehe Zusammenstellung von g-Werten der RXO_4 -Verbindungen in Tab. 5.8). Diese

Werte legen eine uniaxiale Anordnung der Tb-Momente parallel zur a-Achse nahe und sprechen damit für eine sinusmodulierte magnetische Ordnung unterhalb T_N . Eine magnetische Spirale dagegen setzt nahezu isotropes magnetische Verhalten in der a-b-Ebene voraus. Das uniaxiale Modell wird auch durch die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Neutronenstreuung unterstützt (siehe Abschnitt 5.2.5).

Die Kristallfeld-Wechselwirkung, deren Einfluß sich in den anisotropen g-Faktoren widerspiegelt, ist für die Momentrichtung in der TbAsO₄-Magnetstruktur verantwortlich. Daneben gibt es zwei Wechselwirkungsarten, die die magnetische Ordnung der Tb-Momente verursachen: die kurzreichweitige Super-Austauschwechselwirkung, die indirekt über die Sauerstoffatome erfolgt und die langreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Beide Wechselwirkungskräfte sind normalerweise vernachlässigbar im Vergleich zur direkten Austauschwechselwirkung. Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergien liegen typischerweise in der Größenordnung von (in Temperaturen umgerechneten) wenigen Kelvin. Auch der Superaustausch ist für 4f-Momente in der Regel sehr schwach, da die 4f-Schalen kaum an der chemischen Bindung beteiligt sind. Aber wenn kein direkter Austausch möglich ist, können bei sehr tiefen Temperaturen die beiden genannten Wechselwirkungskräfte für eine magnetische Ordnung verantwortlich sein.

Bei den magnetischen Momenten in TbAsO₄ handelt es sich um induzierte Momente, da der Grundzustand aus zwei dicht benachbarten, nicht-magnetischen Singulett-Zuständen besteht (Wüchener Laugsch, 1973). Man kann sich deshalb vorstellen, daß eine sinusmodulierte magnetische Ordnung der Tb-Momente bis zu sehr tiefen Temperaturen stabil ist, ohne daß ein "squaring-up"-Prozeß eintritt. Bei einer squared-up-Struktur (Antiphasen-Domänenstruktur) sind alle Momente ferromagnetisch ausgerichtet innerhalb eines Volumensegmentes (245 x 133 x 350) Å, während in den angrenzenden Blöcken die Momentrichtung gerade entgegengesetzt ist. Die Stabilität einer solchen ferromagnetischen Domänenstruktur wäre zu erklären mit den bekannten Argumenten für das Auftreten von magnetischen Domänen: die Domänen reduzieren aufgrund des Entmagnetisierungs-Effekts die Energie des magnetischen Dipol-Streufeldes außerhalb der Probe.

Die Bestimmung der Magnetstruktur von TbAsO₄ aus den Neutronenbeugungsdiagrammen basierte zu einem wesentlichen Teil auf der rechnerischen Entfaltung von nicht-aufgelösten Satellitenreflexen mit Hilfe der (Rietveld-) Profilanalyse. Eine endgültige Analyse der Satellitenstruktur kann nur aus Neutronenbeugungsmessungen an Einkristallen gewonnen werden. Aber auch weitere Messungen an Pulverpräparaten können zur Beantwortung einiger Fragen beitragen, wenn es gelingt, die magnetischen Satellitenreflexe experimentell aufzulösen. Legt man den Ausbreitungsvektor [0.041, 0.075, 0.018] zugrunde, benötigt man zur Trennung der Satelliten eine Auflösung von $\Delta d/d \sim 10^{-3}$ für Netzebenenabstände d.

Messungen mit verbesserter Auflösung können dazu beitragen, die Frage nach der Momentrichtung in der TbAsO_4 -Magnetstruktur zu entscheiden. Es kann überprüft werden, ob eine Trennung der Reflexcluster in Einzelreflexe experimentell überhaupt möglich ist, oder ob es eine kontinuierliche Verteilung von Ausbreitungsvektoren gibt. Eine Verbesserung des Peak-Untergund-Verhältnisses ist notwendig, um die Existenz oder Nicht-Existenz von höheren Satellitenordnungen nachzuweisen.

Für das Verständnis der magnetischen Ordnung in TbAsO_4 wäre ein Vergleich mit der Magnetstruktur von TbVO_4 von Nutzen. TbVO_4 hat sehr viele Gemeinsamkeiten mit TbAsO_4 hinsichtlich der kristallographischen und elektronischen Eigenschaften: Das Vanadat durchläuft bei 33 K einen strukturellen Phasenübergang. Bei tieferen Temperaturen haben die Tb-Ionen in TbVO_4 ebenfalls einen isolierten Quasi-Dublett-Grundzustand (Gehring, Kahle, Nägele, Simon & Wüchner, 1976). Deshalb stellt auch TbVO_4 ein System induzierter magnetischer Momente in der geordneten Phase dar. Für TbVO_4 ist auf der Basis von Messungen der spezifischen Wärme eine magnetische Ordnung des Typs G unterhalb von 0.6 K vorgeschlagen worden (Gehring, Kahle, Nägele, Simon & Wüchner, 1976). Da die makroskopischen Meßmethoden für TbAsO_4 dieselbe Struktur vorausgesagt haben, sind Neutronenbeugungsmessungen zur Überprüfung auch der TbVO_4 -Magnetstruktur wünschenswert.

5.3 Magnetisches Ordnungsverhalten von ErPO_4 und ErVO_4

5.3.1 Experimentelles

Die Neutronenbeugungsmessungen an ErPO_4 und ErVO_4 erfolgten am Pulverdiffraktometer SV7 des Mineralogischen Instituts (siehe Tab. 4.2). Die Neutronenwellenlänge war 1.09 Å. Das polykristalline Material befand sich im ^3He -Kryostat in Vanadium-Zylindern mit Innendurchmessern von jeweils 10.4 mm. Von ErPO_4 wurden Diffraktogramme bei 300, 100, 16, 4.4 und 0.4 K noch im zeitlichen Rahmen einer Diplomarbeit (Kockelmann, 1989) gemessen. Zum direkten Vergleich mit den ErVO_4 -Diagrammen sind drei der Diffraktogramme von ErPO_4 nochmals in Abb. 5.10 abgebildet. Von ErVO_4 wurden im zeitlichen Abstand von 2 Monaten zwei Meßserien von Beugungsdiagrammen aufgenommen. Weil die Diagramme der ersten Serie (100 K, 4.5 K, 2 K; Abb. 5.11) qualitativ mit denen der zweiten Serie (5 K und 0.5 K in Abb. 5.12; Zwischentemperaturen 0.5 bis 5 K) übereinstimmen, werden hier nur die zweiten Messungen behandelt. Aufgrund technischer Schwierigkeiten mit dem Kryostaten lag die tiefste Probertemperatur für ErVO_4 nur bei 0.5 K.

Die Diagramme von ErPO_4 und ErVO_4 wurden mit der Zwei-Schritt-Methode ausgewertet.

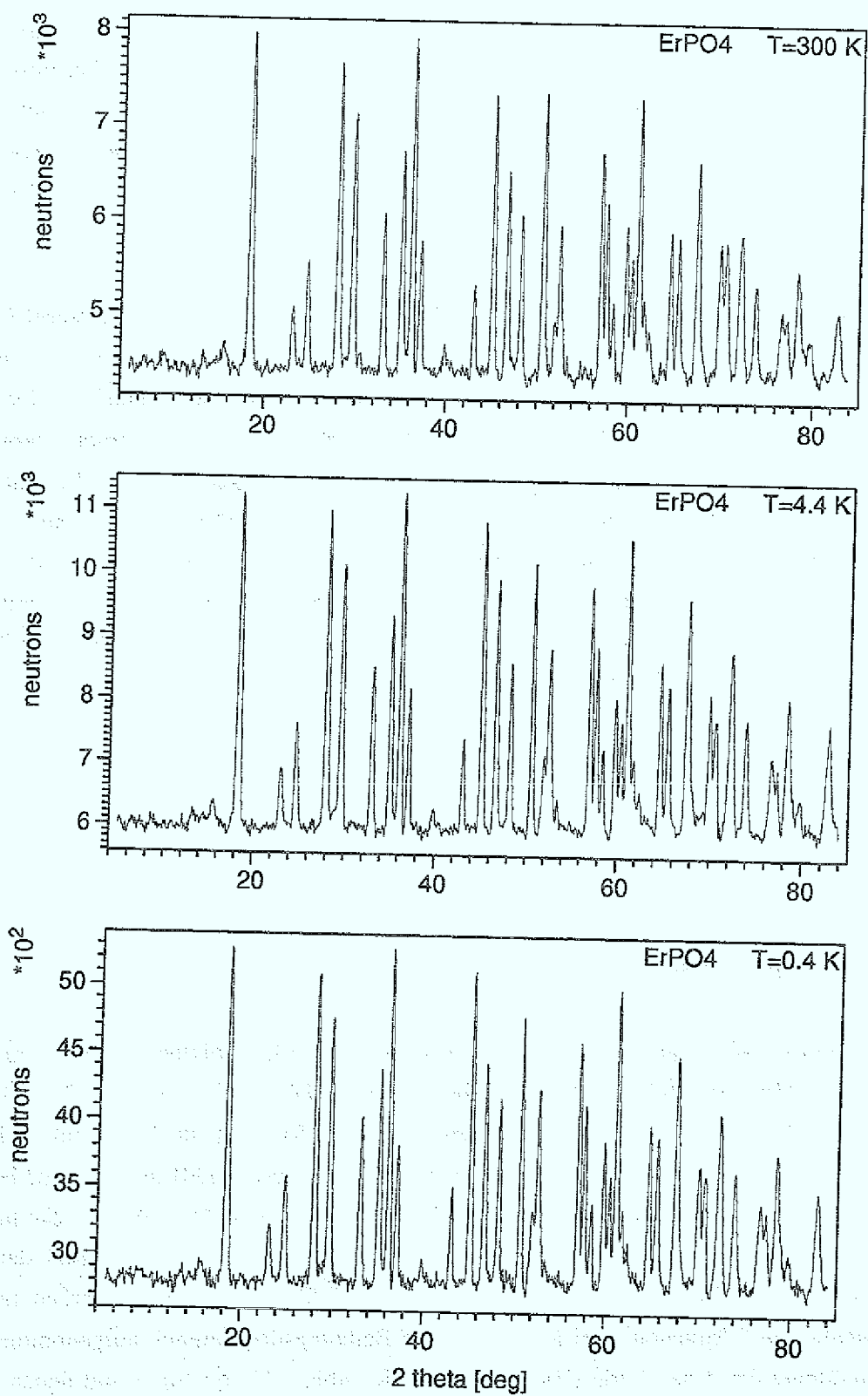


Abb. 5.10 Beugungsdiagramme von ErPO_4 bei 300 K, 4.4 K und 0.4 K.

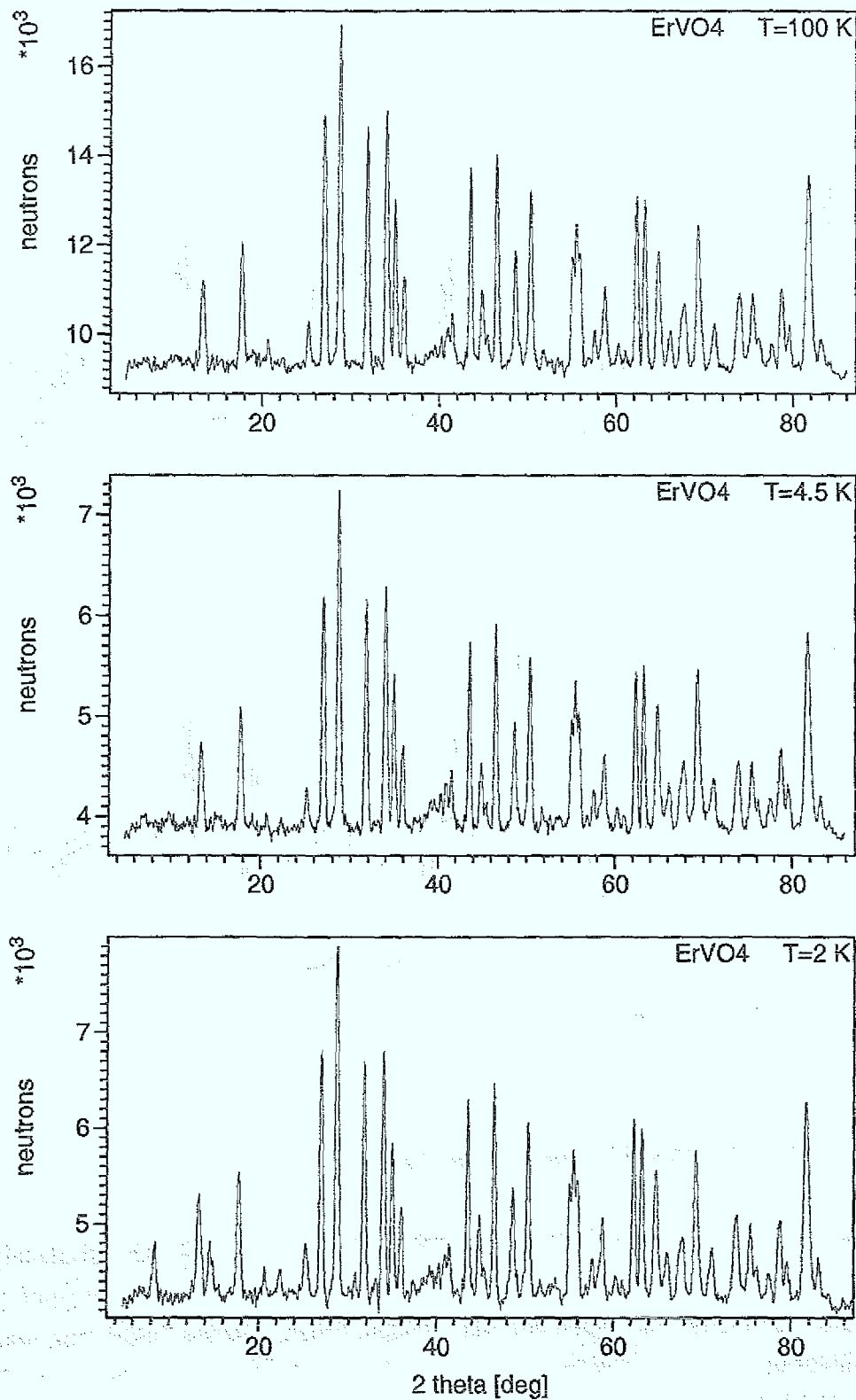


Abb. 5.11 Beugungsdiagramme von ErVO_4 bei 100 K, 4.5 K und 2 K.

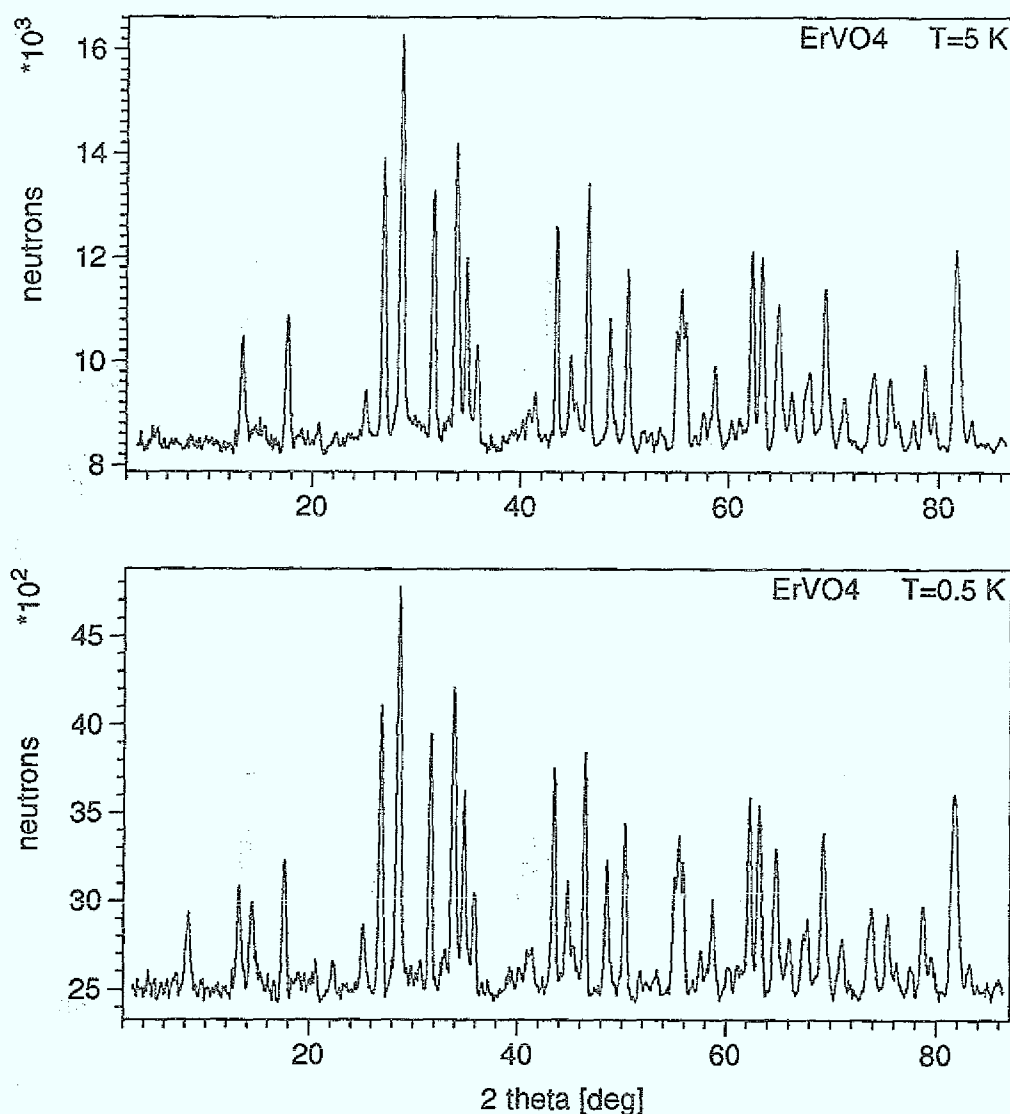


Abb. 5.12 Beugungsdiagramme von ErVO_4 bei 5 K und 0.5 K.

5.3.2 Analyse der Neutronenbeugungsmessungen

Die Beugungsdiagramme von ErPO_4 und ErVO_4 wurden mit PROFAN profilanalysiert; die strukturellen Parameter wurden mit POWLS anhand der Kernreflexparameter verfeinert. Tab. 5.5 enthält die resultierenden Gitterkonstanten, freien Sauerstoff-Positionsparameter und ausgewählte interatomare Abstände von ErPO_4 bei 4.4 K und 0.4 K sowie von ErVO_4 bei 5.0 K und 0.5 K.

Abb. 5.13 zeigt den vorderen Winkelbereich der Beugungsdiagramme von ErPO_4 bei 4.4 K und 0.4 K sowie die Differenz aus beiden Diagrammen. Im gesamten Temperaturbereich zwischen 0.4 K und 300 K treten keine magnetischen Reflexe auf. Eine magnetische Fernordnung kann deshalb für ErPO_4 bis zu Temperaturen von 0.4 K ausgeschlossen werden.

Tab. 5.5 Kristallstrukturparameter von ErPO_4 und ErVO_4 . Die Numerierung der Sauerstoff-Atome ergibt sich aus Abb. 5.1.

	ErPO_4		ErVO_4	
	T=4.4 K	T=0.4 K	T=5 K	T=0.5 K
Gitterparameter				
a [Å]	6.846(1)	6.843(2)	7.082(1)	7.082(1)
c [Å]	5.991(3)	5.989(3)	6.251(2)	6.250(3)
Atom-Positionen				
x(O)	0.176(2)	0.176(2)	0.184(1)	0.185(1)
z(O)	0.340(1)	0.338(2)	0.326(1)	0.325(1)
interatomare Abstände [Å]				
Er – Er (4 x nn)	3.736	3.735	3.871	3.870
Er – Er (4 x nnn)	5.649	5.646	5.875	5.875
Er – Er (8 x nnn)	5.693	5.690	5.903	5.903
Er – As	2.996	2.995	3.126	3.125
Er – O(4)	2.283	2.279	2.288	2.280
Er – O(1)	2.367	2.355	2.419	2.417
P, V – O	1.540	1.547	1.697	1.707
O(1) – O(2)	2.410	2.409	2.606	2.620
O(1) – O(3)	2.565	2.582	2.851	2.867
R-Bragg [%]	7.0	6.8	5.2	6.7

In den Beugungsdiagrammen von ErVO_4 beobachtet man bei 0.5 K zusätzliche magnetische Reflexe. Abb. 5.14 zeigt Diagramme bei 5 K und 0.5 K sowie das dazugehörige Differenzdiagramm im vorderen Winkelbereich. Aus dem Temperaturverlauf der beiden stärksten Magnetreflexe folgt eine Ordnungstemperatur von $T_N=3.0$ K. Im 0.5K-Diagramm von Abb. 5.14 zeigt das mit "calc" bezeichnete Strichmuster die theoretischen Magnetreflexpositionen der kommensurablen Magnetstrukturmodelle F, A, C und G an, die in vielen anderen RXO_4 -Verbindungen als magnetische Ordnungen realisiert sind (siehe Tab. 5.1 und Tab 5.2). Die Größe der magnetischen Zelle jeder dieser Basisstrukturen ist identisch mit der chemischen Zelle. Die Positionen der beobachteten ErVO_4 -Magnetreflexe ("obs"-Marken in Abb 5.14) werden nicht durch diese kommensurablen Modelle erklärt. Die Reflexe lassen sich auch nicht anhand einer größeren, kommensurablen Einheitszelle indizieren, indem man z.B. die chemische Zelle in einer oder in mehreren Richtungen verdoppelt oder verdreifacht. Die magnetische Überstruktur von ErVO_4 ist also inkommensurabel mit der Kristallstruktur.

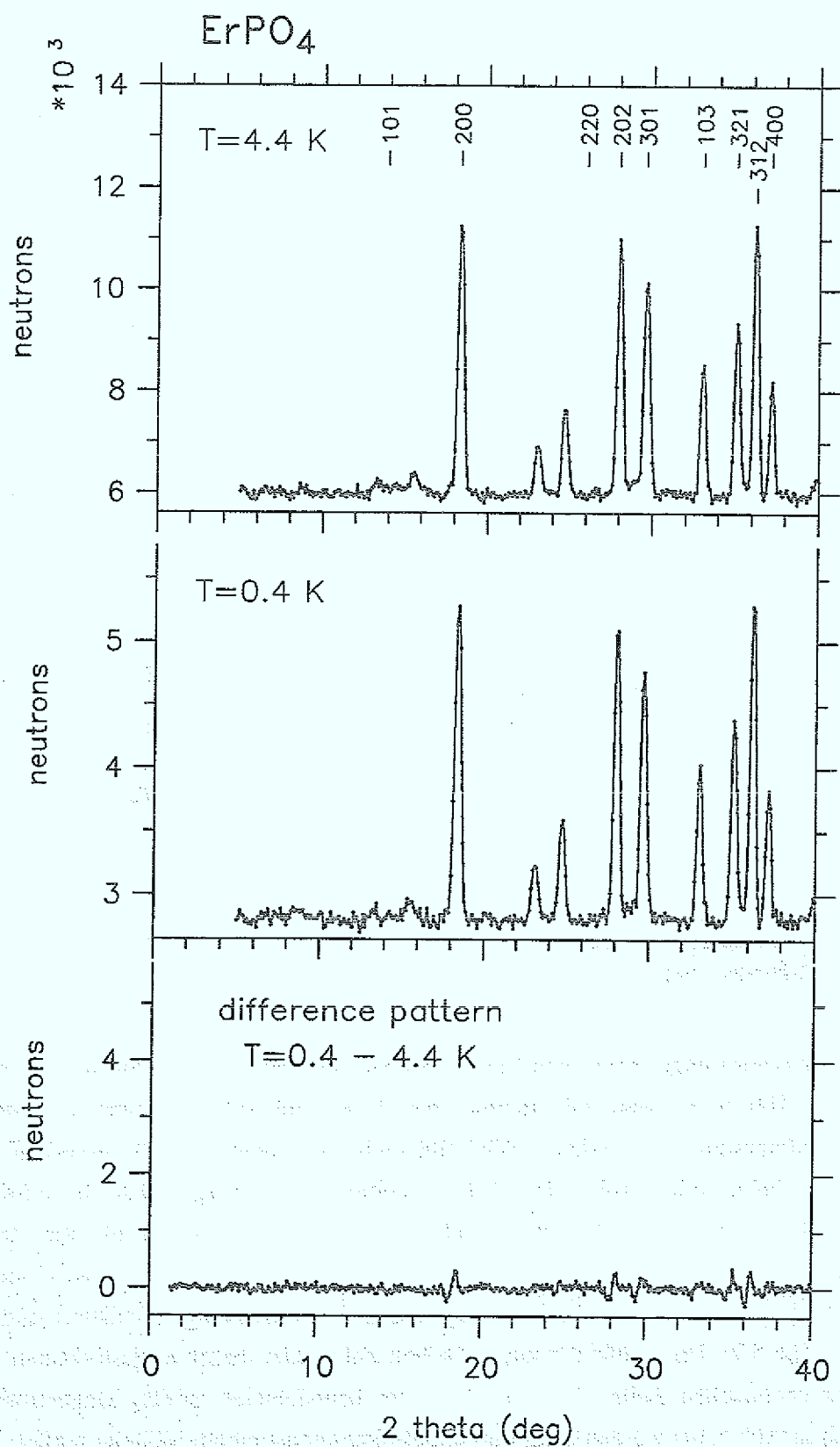


Abb. 5.13 Ausschnitte aus den Beugungsdiagrammen von ErPO₄ bei 4.4 K, 0.4 K und dem Differenzdiagramm 0.4–4.4 K.

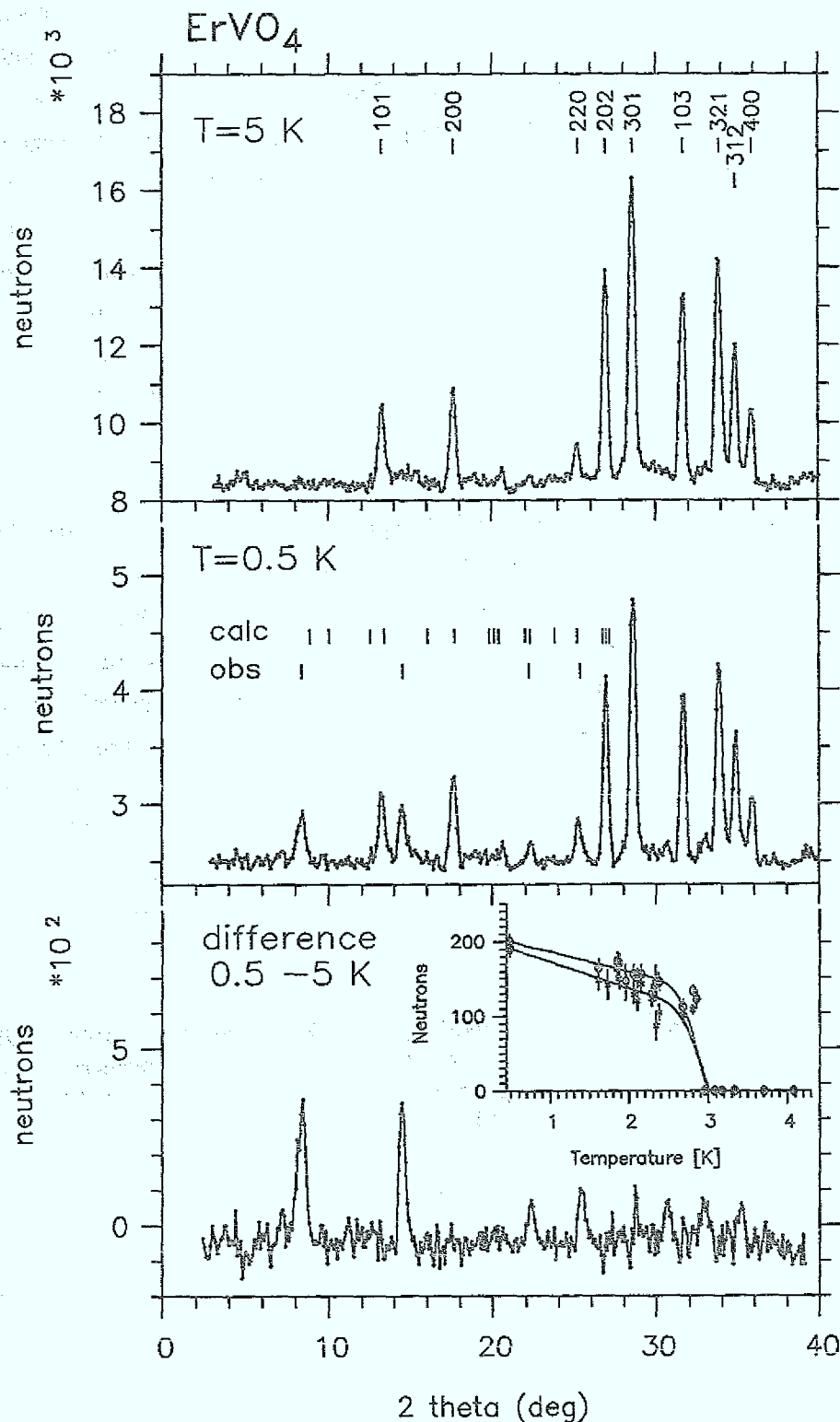


Abb. 5.14 Ausschnitte aus den Beugungsdiagrammen von ErVO₄ bei 5 K, 0.5 K und dem Differenzdiagramm 0.5–5 K. "calc"-Strichmuster: theoretische Lagen für kommensurable Basisstrukturen F, A, C, G. "obs": beobachtete Magnetreflexlagen. Einschub im unteren Diagramm: Temperaturverlauf der Magnetpeak-Intensitäten bei $2\theta=8.3^\circ$ (o, obere Kurve) und $2\theta=14.5^\circ$ (x, untere Kurve); durchgezogene Kurven dienen zur besseren Orientierung.

Die Intensitäten der Magnetreflexe von ErVO_4 bei 0.5 K sind schwach im Vergleich zu den erwarteten Magnetintensitäten bei einer Ordnung von Er^{3+} -Momenten. Da außerdem das Beugungsspektrum sehr von dem anderer RXO_4 -Magnetstrukturen abweicht, könnte geschlossen werden, daß die zusätzlichen Reflexe bei 0.5 K nicht magnetischen Ursprungs sind oder daß sie auf eine Fremdphase zurückzuführen sind. Bei Abkühlung der Substanz unter die Übergangstemperatur von 3 K beobachtet man allerdings die für magnetische Ordnungsprozesse typische Abnahme der paramagnetischen Untergrundstreuung im vorderen Winkelbereich. Außerdem zeigen die ErVO_4 -Diagramme im ganzen beobachteten Temperaturbereich keine Anzeichen für eine Fremdphase. Die R-Werte der Kristallstrukturverfeinerung liegen zwischen 5 und 7 % und sind akzeptabel für die relativ stark absorbierenden Er-Substanzen.

Die magnetischen Überstruktureflexe von ErVO_4 im 0.5K-Diagramm können nicht mit einem inkommensurablen Ausbreitungsvektor erklärt werden, der entlang einer Symmetrierichtung der Kristallstruktur liegt. Man muß also von einem allgemeinen Vektor $[k_x, k_y, k_z]$ ausgehen. Für die Indizierung stehen im wesentlichen nur vier Beobachtungen zur Verfügung (siehe Abb. 5.14 und Tab. 5.6), so daß das Auffinden eines geeigneten Ausbreitungsvektors zum Teil von Zufallslösungen abhängt. Graphische Verfahren zur Indizierung führen hier nicht zum Ziel. Das Programm IC-KS lieferte eine Reihe von Vorschlägen für den Ausbreitungsvektor. Darauf aufbauende Intensitätsmodellrechnungen waren jedoch unbefriedigend, weil einige, wenn auch schwache, Beobachtungen nicht erklärt werden, während auf der anderen Seite einige Modellreflexe nicht in den Diagrammen beobachtet werden.

Tab. 5.6 Magnetreflexparameter von ErVO_4 bei 0.5 K. Beobachtete Positionen $2\theta_{\text{obs}}$ und integrierte Intensitäten I_{obs} wurden aus dem Differenzdiagramm ermittelt. Berechnete $2\theta_{\text{calc}}$ und I_{calc} beruhen auf dem im Text beschriebenen Modell zum Ausbreitungsvektor $[0.45, 0.45, 0.45]$.

	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
110^- 101^-	8.33(2)	8.21 8.34	234(20)	254
$\bar{1}10^-$ $\bar{1}01^-$	14.50(2)	14.43 14.51	195(20)	165
?	22.19(5)	—	38(15)	—
310^-	—	23.61	—	40
002^+	25.29(4)	25.32	63(20)	1

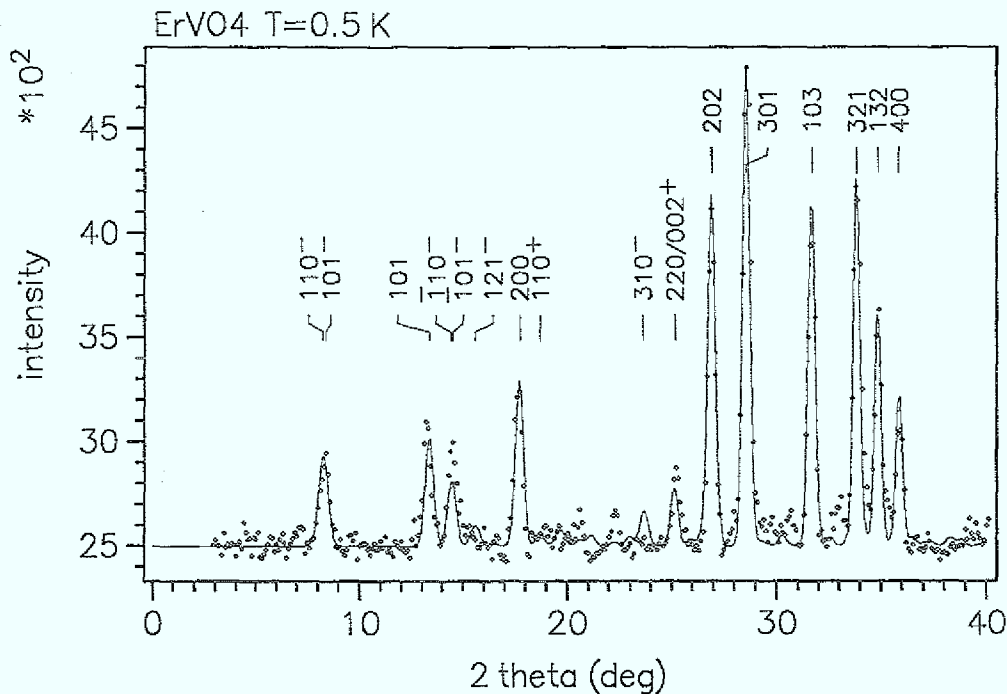


Abb. 5.15 Gemessenes und berechnetes Beugungsdiagramm von ErVO_4 bei 0.5 K. Die berechnete Kurve basiert auf dem im Text beschriebenen Modell zum Ausbreitungsvektor $[0.45, 0.45, 0.45]$.

Wenn man die beiden sehr schwachen Reflexe vernachlässigt, kann man die beiden stärksten Magnetreflexe bei 8.33° und 14.50° durch einen Ausbreitungsvektor $\mathbf{k}=[0.45, 0.45, 0.45]$ erklären. Peakintensitäten wurden mit IC-POWLS unter der Vorgabe möglichst einfacher Strukturmodelle berechnet. Dabei zeigt sich, daß die beobachteten Intensitäten am besten wiedergegeben werden für eine Sinusmodulation der magnetischen Er-Momente mit Amplitude $A_k=4 \mu_B$ und für eine Momentrichtung parallel zur c-Achse. Das mittlere Moment pro Er-Ion beträgt ungefähr $\langle m \rangle = 3 \mu_B$. Die Phasenbeziehungen zwischen den vier Momenten in der chemischen Zelle, die sich gemäß $m(\mathbf{r})=A_k \cos(2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \phi_i)$ fortpflanzen, sind gegeben durch $\phi_1=0^\circ$, $\phi_2=180^\circ$, $\phi_3=0^\circ$, $\phi_4=180^\circ$ für die Er-Ionen in $(0, 0, 0)$, $(0, 1/2, 1/4)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$ und $(1/2, 0, 3/4)$. Positionen und Intensitäten von Magnetreflexen für dieses Modell sind in Tab. 5.6 angegeben. Abb. 5.15 zeigt das berechnete Beugungsdiagramm zusammen mit dem gemessenen 0.5K-Diagramm. Es besteht eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den Spektren. Schwache Reflexe werden jedoch teilweise nicht erklärt und insbesondere der berechnete Reflex $(310)^-$ bei 23.61° wird nicht beobachtet. Das Modell sollte daher nicht als abschließendes Modell für ErVO_4 angesehen werden.

Tab. 5.7 faßt die Ergebnisse der Neutronenbeugungsmessungen bezüglich des magnetischen Ordnungsverhaltens von ErPO_4 und ErVO_4 zusammen. Auch wenn kein endgültiges Modell für die Magnetstruktur von ErVO_4 angegeben werden kann, liefern die Rechnungen doch

Aussagen über die Grundstruktur der Momentverteilung und die Größe der magnetischen Momente. Die Kopplung zwischen den Momenten in der chemischen Zelle entspricht wegen der oben angegebenen Phasenwinkel ϕ_j einer $G(+--+)$ -Basisstruktur (vgl. Tab. 5.1). Das Grundmuster des ErVO_4 -Modells entspricht damit der beobachteten Magnetstruktur von DyPO_4 (siehe Tab. 5.2). Auch DyPO_4 ordnet in einer $G(+--+)$ -Struktur, ebenfalls mit magnetischen Momente parallel zur c-Achse.

Tab. 5.7 Magnetisches Ordnungsverhalten von ErPO_4 und ErVO_4 . Die Angaben für ErVO_4 in Klammern beschreiben ein vorläufiges Modell.

ErPO_4	ErVO_4
keine magnetische Ordnung bis 0.4 K	inkommensurable Ordnung $T_N=3$ K ($k=[0.45, 0.45, 0.45]$) (sinusmodulierte Basisstruktur G) ($A_k=4.0 \mu_B$, $\langle m \rangle \approx 3 \mu_B$) (m parallel c-Achse)

5.3.3 Diskussion der Ergebnisse

In den Diagrammen von ErPO_4 und ErVO_4 gibt es keine Hinweise auf strukturelle Änderungen im Tieftemperaturbereich. Die Er^{3+} -Ionen sind nicht Jahn-Teller-aktiv: Der Grundzustand der Erbium-Ionen wird in beiden Verbindungen durch ein einzelnes Kramers-Dublett innerhalb des $I_{15/2}$ -Multipletts gebildet. Dieses Dublett liegt jeweils relativ weit vom ersten angeregten Zustand entfernt (Loong et al, 1993a; Kuse, 1967). Das heißt, es gibt weder zufällig entartete noch dicht benachbarte Energieniveaus, welche "auf Kosten" einer Gitterverzerrung aufspalten könnten.

Die Neutronenbeugungsmessungen zeigen ein ungewöhnliches magnetisches Ordnungsverhalten der beiden Er-Verbindungen. ErPO_4 bleibt überraschenderweise mindestens bis zu Temperaturen von 0.4 K paramagnetisch. Aufgrund des magnetischen Kramers-Dublett-Grundzustandes sollte sich in ErPO_4 bei endlicher Temperatur eine magnetische Ordnung einstellen, infolge der Austausch- und Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Er-Momenten. ErVO_4 hat unterhalb von $T_N=3$ K eine inkommensurable magnetische Ordnung mit kleinen Er-Momenten. Im Vergleich zu anderen RXO_4 -Magnetstrukturen, die große Selten-Erd-

Momente ausbilden, kommt es in ErVO_4 nur zu einer "unvollkommenen" Ordnung. Damit haben sich für beide Verbindungen die auf der Basis von Suszeptibilitätsmessungen vorausgesagten Ordnungstemperaturen von 0.8 K (Will, Lugscheider, Zinn & Patscheke, 1971) nicht bestätigt. Der magnetische Phasentübergang in ErVO_4 bei 3 K ist auch in einer Reihe von weiteren Suszeptibilitätsmessungen (Becher, Kalbfleisch & Müller-Vogt, 1972; Saji, Yamadaya & Asanuma, 1970) nicht beobachtet worden. Leider war aus technischen Gründen eine Abkühlung der Probe unter 0.4 K nicht möglich, so daß eine eventuelle Änderung der ErVO_4 -Spinstruktur bei 0.4 K (Metcalf & Rosenberg, 1972) nicht überprüft werden konnte.

Das magnetische Ordnungsverhalten der beiden Er-Verbindungen unterscheidet sich wegen der unterschiedlichen Kristallfeld-Aufspaltung der Er-Ionen im Phosphat (Loong et al, 1993a) und im Vanadat (Kuse, 1967). Die Kristallfeld-Parameter unterscheiden sich vor allem durch das Vorzeichen des Parameters B_0^2 . Dasselbe gilt zum Beispiel für die unterschiedlich magnetisch ordnenden Verbindungen DyPO_4 und DyVO_4 (siehe z.B. Kahle & Klein, 1970). Allerdings zeigt ein Blick auf die für einige RXO_4 -Verbindungen in Tab. 5.8 zusammengestellten spektroskopischen g-Faktoren, daß ErPO_4 und ErVO_4 hinsichtlich der magnetischen Anisotropie des Kristallfeld-Grundzustandes nicht so stark voneinander abweichen wie die entsprechenden Dy-Verbindungen.

Die g-Faktoren von ErPO_4 ($g_{||}=6.6$, $g_{\perp}=4.3$) und ErVO_4 ($g_{||}=3.5$, $g_{\perp}=7.1$) unterscheiden sich charakteristisch von denen der anderen RXO_4 -Verbindungen (Tab. 5.8). Die meisten Verbindungen haben stark anisotrope Ising-ähnliche g-Faktoren, während die Werte für die Gd-Substanzen entsprechend dem Heisenberg-Charakter isotrop sind. ErPO_4 und ErVO_4 nehmen eine Zwischenstellung ein. ErPO_4 hat beinahe isotrope g-Faktoren, und damit sphärisch symmetrische magnetische Momente (Loong et al, 1993b), während die Werte für ErVO_4 eine größere Anisotropie aufweisen. Eine beträchtliche g-Wert-Anisotropie $g_{\perp} \gg g_{||}$, wie bei ErVO_4 , ist Vorbedingung für die Anwendbarkeit des magnetischen XY-Modells. Außerdem sind XY-Systeme vor allem für uniaxiale Kristallstrukturen, wie für ErVO_4 , zu erwarten (Charlin, 1986 S. 128). Ob die magnetischen Wechselwirkungen in ErVO_4 tatsächlich durch ein XY-Modell beschrieben werden, läßt sich aus den vorliegenden Neutronendaten nicht entscheiden. Die Genauigkeit des gemessenen Temperaturverlaufs der Magnetisierung (siehe Einschub in Abb. 5.14) im Bereich der Ordnungstemperatur reicht nicht aus, um den Exponenten $\beta=0.345$ für das 3D-XY Modell (Gebhardt & Krey, 1980, S. 76) zu bestätigen.

In allen bekannten RXO_4 -Magnetstrukturen mit Ising-Charakter liegen die magnetischen Momente entlang der durch die g-Faktoren definierten leichten Achsen (vgl. Tab. 5.2 und Tab. 5.8). Die im paramagnetischen Bereich gemessenen, extrem uniaxialen g-Werte künden

somit die Richtung der magnetischen Momente unterhalb der Ordnungstemperatur an (Loong et al, 1993b). Zum Beispiel begünstigen die hochgradig anisotropen Faktoren $g_{||}=19.4$ und $g_{\perp}=0$ für DyPO_4 eine magnetische Ordnung mit Momenten parallel zur c-Richtung. Bei den Er-Verbindungen sorgt das Kristallfeld dagegen nicht für eine deutliche Vorzugsrichtung der magnetischen Momente. Die fehlende leichte Achse stellt eine weniger effektive Ausgangslage für den Aufbau einer Fernordnung durch Austausch- und Dipolkräfte dar. Aus diesem Grund ordnet ErPO_4 (schwache g-Wert Anisotropie) bis 0.4 K überhaupt nicht, während ErVO_4 (stärkere g-Wert Anisotropie) eine "unvollkommene" magnetische Ordnung mit schwach ausgebildeten magnetischen Momenten unterhalb von 3 K zeigt.

Tab. 5.8 Spektroskopische g-Faktoren der tiefsten R^{3+} -Kristallfeldzustände bei tiefen Temperaturen unterhalb von eventuell vorhandenen kristallographischen Phasenübergängen. (Literatur: ¹ Wüchner & Lausch (1973); ² Bleaney (1988); ³ Loong & Soderholm (1994); ⁴ Kasten (1980); ⁵ Lausch, Kahle, Schwab & Wüchner (1975))

	AsO_4	PO_4	VO_4
Gd	$g = 2$	$g = 2$	$g = 2$
Tb	$g_a = 17.4$ [¹] $g_b = 0$ $g_c = 0$	$g_{ } = 12.7$ [³] $g_{\perp} = 0$	$g_a = 16.3$ [²] $g_b \approx 0$ $g_c \approx 0$
Dy	$g_a = 18.9$ [⁴] $g_b \approx 0$ $g_c < 1.2$	$g_{ } = 19.4$ [³] $g_{\perp} = 0$	$g_a = 18.9$ [⁴] $g_b \approx 0$ $g_b < 1.6$
Ho	$g_{ } = 15.3$ [⁵] $g_{\perp} = 0$	$g_{ } = 16.5$ [⁵] $g_{\perp} = 0$	----
Er	----	$g_{ } = 6.6$ [³] $g_{\perp} = 4.3$	$g_{ } = 3.544$ [²] $g_{\perp} = 7.085$

6.0 Ergebnisse an intermetallischen RFe_5Al_7 -Verbindungen ($R=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y$)

6.1 Einleitung

Die ternären Verbindungen RFe_5Al_7 , wobei R für ein Selten-Erd-Element steht, bilden eine kleine Gruppe innerhalb einer Vielzahl von intermetallischen Verbindungen, die in der tetragonalen $ThMn_{12}$ -Struktur kristallisieren (Florio, Rundle & Snow, 1952). Die Mehrzahl dieser Substanzen wird durch die allgemeine Formel $(R, A)T_xM_{12-x}$ erfaßt (Tab. 6.1). Binäre Verbindungen $(R, A)T_{12}$ sind nur wenige bekannt, darunter z.B. RMn_{12} und RZn_{12} . Die meisten Substanzen benötigen ein drittes Element (M) zur Stabilisierung der $ThMn_{12}$ -Struktur. Von besonderem Interesse im Hinblick auf magnetische Anwendungen sind die Selten-Erd-Eisen-Verbindungen RFe_xM_{12-x} . Es gibt im wesentlichen drei Grundvoraussetzungen, die ein magnetisches Material zu einem Kandidaten für technisch nutzbare Permanentmagnete machen: hohe Curie-Temperatur weit oberhalb von Raumtemperatur, eine hohe Sättigungsmagnetisierung und eine beträchtliche, uniaxiale magnetische Anisotropie. In den R-Fe-Verbindungen sorgt ein hoher Eisenanteil für hohe Curie-Temperaturen und für einen Teil der magnetischen Anisotropie. Die Selten-Erd-Atome tragen mit großen magnetischen Momenten zu einer hohen Magnetisierung bei und haben oft wesentlichen Anteil an der magnetischen Anisotropie.

Eine vom magnetischen Standpunkt aus ideale Verbindung RFe_{12} ist nicht stabil; die Stabilität in der $ThMn_{12}$ -Kristallstruktur wird erst durch Zugabe eines dritten Elements erreicht. Im Hinblick auf die Verwendung als Permanentmagnet hat dieses dritte Element aber negative Folgen, weil es das System der Selten-Erd- und Eisenmomente verdünnt und damit die Sättigungsmagnetisierung und Curie-Temperatur herabsetzt. Es sind in den letzten Jahren Anstrengungen unternommen worden, Verbindungen mit einem möglichst hohen Eisenanteil nahe am Idealwert $x=12$ zu präparieren. Anagnostou, Devlin, Psycharis, Kostikas & Niarchos (1994) haben zum Beispiel eine stabile Verbindung $YFe_{11.5}Mo_{0.5}$ hergestellt.

Im folgenden geht es um die Serie RFe_xAl_{12-x} , in der Aluminium die Funktion der Strukturstabilisierung übernimmt. Verbindungen mit $ThMn_{12}$ -Struktur existieren im Konzentrationsbereich $4 \leq x \leq 11.5$ (siehe Tab. 6.1). Während Substanzen im Bereich $4 \leq x \leq 8$ relativ einfach durch Zusammenschmelzen der Ausgangsstoffe und eventuell nachfolgendes Tempern herzustellen sind, ist die Darstellung von Verbindungen mit einem höheren Eisenanteil ($x > 8$) sehr viel aufwendiger. Bei "konventioneller Präparation", d.h. Schmelzen und Tempern, erhält man für $x > 8$ meist ein Gemisch von mehreren Phasen, z.B. Anteile mit $ThMn_{12}$ -Struktur, α -Fe und/oder hexagonaler Th_2Fe_{17} -Struktur (z.B. Yang, Kebe, James, Deportes & Yelon, 1981). Xiang-Zhong et al (1988) haben für Gd-Fe-Al Verbindungen

gezeigt, daß man einphasige ThMn_{12} -Verbindungen mit Eisenkonzentrationen bis zu $x=10$ durch ein spezielles Abschreckverfahren der Schmelze ("melt spinning") herstellen kann.

Tab. 6.1 Intermetallische Verbindungen mit ThMn_{12} -Struktur.

$(\text{R}, \text{A})\text{T}_x\text{M}_{12-x}$		R=Selten-Erd-Elemente (4f) A=Aktinide (5f) T=Cr, Mn, Fe, Cu, Zn (3d) M=stabilisierendes Element	
$\text{RFe}_x\text{M}_{12-x}$		M=Al, Si, Ti, V, Mo, W	
$\text{RFe}_x\text{Al}_{12-x}$ oder $\text{R}(\text{Fe}_y\text{Al}_{1-y})_{12}$			
x=4	y=0.33	RFe_4Al_8	magnetische Ordnungen: R: <30 K; Fe: <150 K Neutronenbeugung Jülich: R=Tb, Dy, Ho, Er
x=5	y=0.42	RFe_5Al_7	diese Arbeit: R=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y Neutronenbeugung LNS
x=6	y=0.5	RFe_6Al_6	
x=8	y=0.67	RFe_8Al_4	
x=10	y=0.83	$\text{RFe}_{10}\text{Al}_2$	aufwendige Präparation ("melt spinning")
x=12	y=1	RFe_{12}	nicht stabil

Die magnetischen Eigenschaften der ternären $\text{RFe}_x\text{Al}_{12-x}$ -Verbindungen sind in den letzten Jahren intensiv mit Hilfe von Magnetisierungs- und Mössbauermessungen untersucht worden, vor allem von Buschow und Mitarbeitern (z.B. Buschow & van der Kraan, 1978: $x=4$), von Felner und Mitarbeitern (z.B. Felner, Nowik & Seh, 1983: $4 \leq x \leq 6$) und von Gal und Mitarbeitern (z.B. Gal et al, 1989: $x=4$). Es gibt jedoch nur wenige Magnetstrukturuntersuchungen mit Neutronenbeugung. Bislang wurden die magnetischen Ordnungen von RFe_4Al_8 -Verbindungen (R=Tb, Dy, Ho, Er) an unserem Institut mit Neutronenbeugung untersucht (Schäfer & Will, 1983; Schäfer, Grönfeld, Will & Gal, 1988; Schäfer, Will & Gal, 1991). Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen an der RFe_5Al_7 -Reihe mit R=Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Y bilden eine Fortsetzung der Neutronenbeugungsmessungen zur Aufklärung der Magnetstrukturen von $\text{RFe}_x\text{Al}_{12-x}$ -Verbindungen als Funktion des Selten-Erd-Partners und des Eisengehalts. Das magnetische Ordnungsverhalten der Substanzen wird in

Zusammenarbeit mit Prof. Gal, Universität Beer-Sheva, Israel, erforscht. Die israelische Gruppe stellt die Proben her und untersucht die Verbindungen mit Magnetisierungs- und Mössbauermethoden.

Die Modellstruktur ThMn_{12} kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 6.1). Es werden vier kristallographische Symmetrielagen besetzt: Th-Atome sitzen auf der Lage 2a, die Mn-Atome befinden sich auf den Lagen 8f, 8i und 8j. In Tab. 6.2 ist die Besetzung der Atomlagen sowohl für die ThMn_{12} -Struktur als auch für die Verbindungen RFe_4Al_8 aufgelistet, in der Mn-Atome durch Fe- und Al-Atome ersetzt sind. Die Eisen- und Aluminiumatome in RFe_4Al_8 sind nicht statistisch über die nicht-äquivalenten Lagen 8f, 8i, 8j verteilt, sondern es gibt eine wohlgeordnete Besetzung (Buschow & van Vucht & van den Hoogenhof, 1976; Felner & Nowik, 1978): Die Punktlage 8f ist vollständig mit Fe-Atomen besetzt, während die Lagen 8i und 8j reine Al-Lagen sind. Abb. 6.2 verdeutlicht die Schichtstruktur und strukturelle Vernetzung der Atome in ThMn_{12} und RFe_4Al_8 . Die Mn/Al-Atome auf den Lagen 8i und 8j bilden eine Netzstruktur von Quadraten, Vierecken und Dreiecken in den Schichten bei $z=0, 1/2$ etc. In den Zentren von großen und kleinen Vierecken liegen die Selten-Erd-Atome (Ecken bei $z=0$) und die Fe-Atome ($z=1/4$). Die Verbindung RFe_4Al_8 bildet damit eine nahezu ideal geordnete Struktur mit einander abwechselnden R/Al-Schichten ($z=0, 1/2$) und Fe-Schichten ($z=1/4, 3/4$). Für RFe_5Al_7 ist aufgrund der Stöchiometrie und des Fe/Al-Mischungsverhältnisses von 1/1.4 eine solche geordnete Verteilung mit Selten-Erd-, Eisen- und Aluminiumatomen auf verschiedenen Symmetrielagen nicht mehr möglich: In RFe_5Al_7 muß es gemischte Fe/Al-Lagen oder unvollständig besetzte Lagen geben.

Tab. 6.2 Atomlagenbesetzung in ThMn_{12} und RFe_4Al_8 . Raumgruppe ist $I4/mmm$. Für ThMn_{12} ist $x(8i)=0.361$ und $x(8j)=0.278$ (Florio, Rundle & Snow, 1952).

ThMn_{12}			RFe_4Al_8		
Th	in 2(a)	(0, 0, 0)	R	in 2(a)	(0, 0, 0)
Mn	in 8(f)	(1/4, 1/4, 1/4)	Fe	in 8(f)	(1/4, 1/4, 1/4)
Mn	in 8(i)	(x, 0, 0)	Al	in 8(i)	(x, 0, 0)
Mn	in 8(j)	(x, 1/2, 0)	Al	in 8(j)	(x, 1/2, 0)

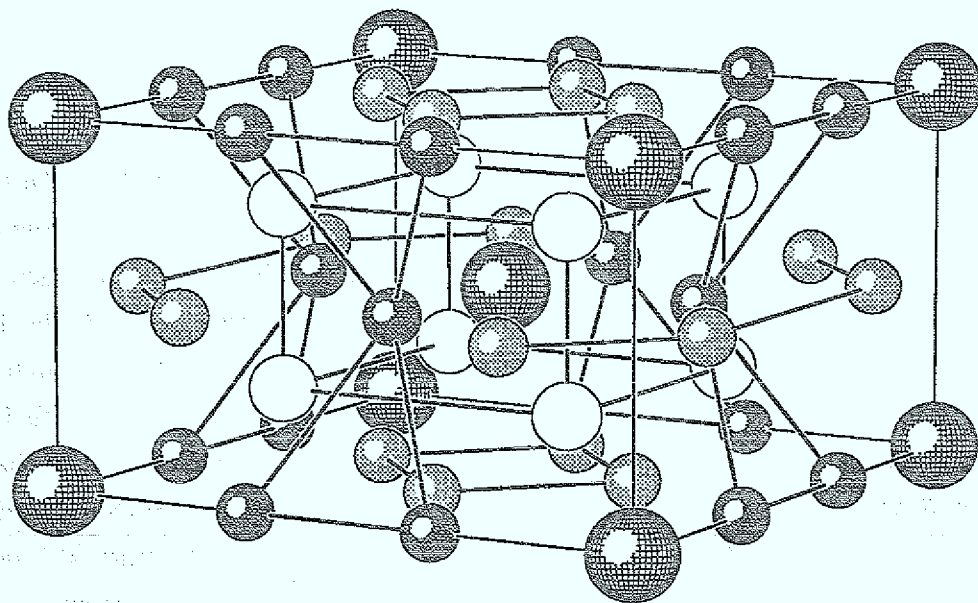


Abb. 6.1 Elementarzelle der Verbindungen ThMn_{12} und RFe_4Al_8 . Die Atome besetzen die Lage 2a (Th, R: große Kugeln), die Lage 8f (Mn, Fe: offene Kugeln), die Lage 8i (Mn, Al: dunkel gefüllte Kugeln) und die Lage 8j (Mn, Al; hell gefüllte Kugeln).

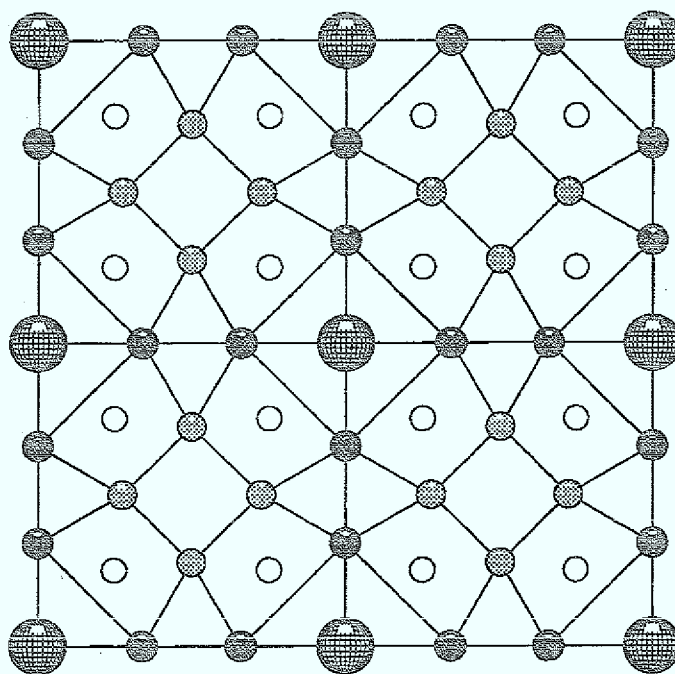


Abb. 6.2 Projektion von vier Elementarzellen der ThMn_{12} - bzw. RFe_4Al_8 -Struktur in die tetragonale Basisebene; Th/R-Atome in 2a bei $z=0$ (große Kreise), Mn/Fe-Atome in 8f bei $z=1/4$ (leere Kreise), Mn/Al-Atome in 8i bei $z=0$ (dunkel gefüllte Kreise) und Mn/Al-Atome in 8j bei $z=0$ (hell gefüllte Kreise).

In der Literatur gibt es teilweise widersprüchliche Angaben zu Eisenverteilungen und Magnetstrukturen in RFe_5Al_7 -Verbindungen. Folgende Liste gibt einen kurzen Überblick:

	<u>Fe-Verteilung</u>	<u>magnetische Ordnung</u>	<u>Literatur</u>
RFe_5Al_7	Fe auf 8i	magnetisches Moment auf 8i	Melamud, Bennet & Watson (1987)
RFe_5Al_7 $R=Tb,Dy,Ho,Er$	8f: 50-60 % 8i: <10 % 8j: 40 %	ferrimagn. Ordnungen: $T_c=200-250$ K. 8i-Lage nicht magnetisch	Felner, Nowik & Seh (1983)
YFe_5Al_7	8f: 20 % 8i: 40 % 8j: 40 %	ferrimagn. Ordnung: $T_c=165$ K Spinglas	Felner & Nowik (1986)
$TbFe_5Al_7$	8f: 20 % 8i: 40 % 8j: 40 %	ferrimagn. Ordnung: $T_c=240$ K Spinglas	Felner & Nowik (1988)
YFe_5Al_7	8f: 85 % 8i: 0 % 8j: 5 %	----	Moze, Ibberson & Buschow (1990)

Aufgrund theoretischer Überlegungen schlossen Melamud, Bennet & Watson (1987) auf einen erheblichen Eisenanteil auf der Lage 8i. Die Aussagen beruhen auf Wigner-Seitz-Konstruktionen, die für alle Atome in der Zelle zur Bestimmung der Nachbarschaftsverhältnisse durchgeführt wurden und für die Atome auf der 8i-Lage sog. "-72°-disclination" Verbindungslinien ergaben. Entlang solcher Bindungen vermutete man starke magnetische Wechselwirkungen und schloß deshalb auf ein beträchtliches magnetisches Moment auf der 8i-Lage. Felner, Nowik & Seh (1983) haben die prozentuale Verteilung der Eisenatome auf den nicht-äquivalenten Lagen 8f, 8i und 8j aus ^{57}Fe -Mössbauerdaten ermittelt. Für RFe_5Al_7 -Verbindungen mit $R=Tb, Dy, Ho, Er, Y$ fand man 50-60% des Eisens auf den 8f-Plätzen, etwa 40 % auf den 8j-Plätzen und wenige Prozent (<10) auf der 8i-Lage. Bei späteren Messungen erhielt man etwa 20 % Fe auf 8f, 40 % Fe auf 8i und 40 % Fe auf 8j für YFe_5Al_7 (Felner & Nowik, 1986) und für $TbFe_5Al_7$ (Felner & Nowik, 1988). Im Gegensatz dazu zeigten Raumtemperatur-Neutronenbeugungsmessungen an YFe_5Al_7 (Moze, Ibberson & Buschow, 1990), daß nur die Lagen 8f und 8j mit Fe besetzt sind.

Die magnetischen Eigenschaften der RFe_5Al_7 -Verbindungen wurden mit Hilfe von Mössbauer- und Magnetisierungsmessungen untersucht von Felner, Nowik, Baberschke & Nieuwenhuys (1982), Felner, Nowik & Seh (1983) und Felner & Nowik (1988). Die

Messungen zeigten ferrimagnetische Ordnungen der Selten-Erd- und Fe-Untergitter bei Curie-Temperaturen zwischen 200 K und 250 K. Für YFe_5Al_7 wurde ebenfalls eine ferrimagnetische Ordnung der Fe-Untergitter unterhalb 165 K abgeleitet (Felner & Nowik, 1986). Die Messungen offenbarten sehr ungewöhnliche magnetische Phänomene mit Maxima und Null-Durchgängen der Magnetisierung, sowie thermische und magnetische Hysterese und Zeitabhängigkeit der Magnetisierung. Magnetisierungsmessungen, die im Rahmen dieses Projekts von Prof. Gal an RFe_5Al_7 -Proben durchgeführt wurden, bestätigten dieses ungewöhnliche Temperaturverhalten der Suszeptibilitäten (Gal, 1993). Die Magnetisierungskurven der RFe_5Al_7 -Verbindungen zeigen das typische Verhalten von Spinglas-Systemen (Felner & Nowik, 1986; Felner & Nowik, 1988).

Magnetische Spinglas-Zustände waren auch schon bei einigen Verbindungen der Reihe $(\text{R},\text{A})\text{Fe}_4\text{Al}_8$ beobachtet worden (Gal et al, 1989, 1990). Das Spinglasverhalten wird verursacht durch konkurrierende ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Momenten einer Lage ("intrasublattice") oder verschiedener Lagen ("intersublattice") auf der Basis der RKKY-Kopplung, in Verbindung aber mit Abweichungen von der Ideal-Besetzungsverteilung von Tab. 6.2. Denn bei einigen RFe_4Al_8 -Substanzen wurden unvollständig besetzte Lagen und/oder Abweichungen von der ideal-geordneten Atombesetzung beobachtet und zurückgeführt auf nicht exakte Stöchiometrie und unterschiedliche Probenbehandlung bei der Präparation (Schäfer, Grönefeld, Will & Gal, 1988). Die Abweichungen von der Idealstruktur sorgen für die Unordnung im magnetischen System, die Voraussetzung für die Existenz eines Spinglases ist. Das magnetische Verhalten der RFe_4Al_8 -Verbindungen ist aber hauptsächlich charakterisiert durch die Fernordnungen, die sich bei den meisten Verbindungen bei zwei getrennten magnetischen Phasenübergängen des Selten-Erd-Gitters (bei ca. 20-30 K) und des Eisen-Untergitters (bei ca. 120-150 K) einstellt (Buschow & van der Kraan, 1978; Schäfer, Grönefeld, Will & Gal, 1988). Zusätzlich wurden bei einigen Substanzen im Tieftemperaturbereich inkommensurable Überstrukturen mit großen Periodizitäten (40 bis 85 Å) beobachtet (Schäfer, Grönefeld, Will & Gal, 1988).

Erstes Ziel der Neutronenbeugungsmessungen an RFe_5Al_7 im Rahmen dieser Arbeit war die Bestimmung der Fe/Al-Besetzungsverteilung. Die Kenntnis der Positionen der magnetischen Atome ist Grundvoraussetzung für die Magnetstrukturanalyse. Die Neutronenbeugung ist die geeignete Methode zur Bestimmung sowohl der Eisenverteilung als auch der magnetischen Ordnungen der 4f-Momente (R) und der 3d-Momente (Fe). Aufgrund der unterschiedlichen Neutronenstreuquerschnitte können Besetzungsverteilungen und Atompositionen der Selten-Erd-, Fe- und Al-Atome genau und zuverlässig bestimmt werden. Die Magnetstreuung liefert außerdem Informationen über die Momente der einzelnen magnetischen Untergitter; insbesondere kann man die Temperaturentwicklung der magnetischen Ordnungen der Untergitter verfolgen. Die getrennte Beobachtung der magnetischen Untergitter wird in den

RFe_xAl_{12-x} -Substanzen nur dadurch beschränkt, daß aufgrund eines speziellen Gitterkonstantenverhältnisses von etwa $c/a=0.58$, einige Bragg-Reflexe im Pulverdiagramm zufällig zusammenfallen, bzw. sehr stark überlagern. Die Untersuchung der Verbindung YFe_5Al_7 mit dem nicht-magnetischen Yttrium erlaubt es, den Fe-Magnetismus in RFe_5Al_7 isoliert zu betrachten und den Einfluß der Fe-Momente in den 4f-3d-Magnetstrukturen aufzuklären.

6.2 Experimentelles

Die Präparation der Proben erfolgte von der Arbeitsgruppe von Prof. Gal, Universität Beer-Sheva in Israel. Die polykristallinen Substanzen wurden durch Schmelzen der Ausgangsmetalle im Lichtbogen-Ofen hergestellt. Das Einschmelzen erfolgte in trockener Argonatmosphäre, um eine Oxidation der Proben zu verhindern. Die Proben wurden ca. eine Woche bei etwa 800° Celsius getempert.

Die Stöchiometrie der Probe $TbFe_5Al_7$ wurde mittels Atom-Emissions-Spektrometrie von der Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums Jülich überprüft. Das Ergebnis in Gewichtsprozent ist: 25.3 % Tb; 45.1 % Fe, 29.6 % Al (Fehler 2%). Bezogen auf ein Tb-Atom entspricht dies 5.07 Fe-Atomen und 6.89 Al-Atomen.

Zur Kontrolle der Phasenreinheit der Proben und zur Bestimmung und Kontrolle der Gitterkonstanten wurden Röntgenbeugungsdiagramme von allen Verbindungen an einem Siemensdiffraktometer D5000 mit CuK_{α} -Strahlung gemessen.

Der überwiegende Teil der Neutronenbeugungsmessungen an den RFe_5Al_7 -Verbindungen wurde am Pulverdiffraktometer DMC des Labors für Neutronenstreuung (LNS) der ETH Zürich durchgeführt. Das Diffraktometer ist am Forschungsreaktor Saphir des Paul-Scherrer Instituts in Würenlingen in der Schweiz installiert (Schefer, Fischer, Heer, Isacson, Koch & Thut, 1990). Kurz vor Abschaltung der Jülicher Quelle waren schon erste Messungen an $TbFe_5Al_7$ im Temperaturbereich 4 bis 290 K und an $DyFe_5Al_7^*$ bei 290 K erfolgt. Die $TbFe_5Al_7$ -Messungen in Jülich und Würenlingen erfolgten am identischen Probenmaterial. Dagegen wurden zwei verschiedene Dy-Proben in Jülich und Würenlingen vermessen. Für die Messungen in der Schweiz war eine neue Probe präpariert worden, da von der ersten Probe (mit * gekennzeichnet) nur wenig Material zur Verfügung stand. Sofern nicht anders angegeben, geht es im folgenden nur um die Ergebnisse der Messungen in Würenlingen.

Tab. 6.3 zeigt eine Zusammenstellung der durchgeführten Messungen. Die pulverisierten Proben befanden sich in 50 mm hohen Vanadium-Probenhaltern mit den in Tab. 6.3

angegebenen Innendurchmessern $\varnothing$. Die stark absorbierende Dy-Substanz befand sich in einem Vanadium-Doppelzylinder. Alle Messungen, bis auf ErFe_5Al_7 , erfolgten in einem Refrigeratorkryostat mit Temperaturbereich 12-250 K. Die Temperatur der Er-Probe wurde mit Hilfe eines "Orange"-Durchflußkryostaten zwischen 5 K und 250 K variiert. Zur Unterdrückung von "preferred orientation"-Effekten führten die Kryostate eine kontinuierliche Oszillation in einem Winkelbereich $\pm 15^\circ$ um die vertikale Achse aus (ω -Drehung). Die Neutronenwellenlänge war 1.704 Å.

Tab. 6.3 LNS-Messungen an RFe_5Al_7 -Verbindungen.

<u>Substanz</u>	<u>Temperatur</u>	<u>Probenhalter</u> $\varnothing$ [mm]	<u>Absorption</u> μ [mm ⁻¹]	<u>Meßzeit</u> [min]	<u>Abbildung</u>
TbFe_5Al_7	250 K	5 mm	0.512	200	Abb. 6.4a / 6.5
	12 K			200	Abb. 6.4a
	Zwischentemperaturen 12 – 250 K			25	
DyFe_5Al_7	293 K	10/6 mm	1.72	400	Abb. 6.4b / 6.5
	15 K			700	Abb. 6.4b
	Zwischentemperaturen 15 – 293 K			10	
HoFe_5Al_7	250 K	8 mm	0.723	100	Abb. 6.4c
	12 K			100	Abb. 6.4c
	Zwischentemperaturen 12 – 250 K			15	
	22 K	9 mm		50	
	Zwischentemperaturen 22 – 80 K			15	
ErFe_5Al_7	250 K	8 mm	0.953	200	Abb. 6.4d
	5 K			200	Abb. 6.4d
	80 K		bis 80°, $\delta 2\theta=0.1$	350	Abb. 6.14
	Zwischentemperaturen 5 – 250 K			25	
TmFe_5Al_7	250 K	8 mm	0.628	200	Abb. 6.4e
	12 K			200	Abb. 6.4e
	Zwischentemperaturen 12 – 250 K			25	
YFe_5Al_7	293 K	9 mm	0.309	120	Abb. 6.3
	250 K			120	Abb. 6.4f
	12 K			120	Abb. 6.4f
	12 K		bis 80°, $\delta 2\theta=0.1$	200	Abb. 6.10
	Zwischentemperaturen 12 – 290 K			30	

Für alle Proben wurden die Temperaturabhängigkeiten der Neutronenintensitäten bei aufeinanderfolgenden Aufwärm- und Abkühlzyklen ermittelt. Bei der Dy-Probe versagte die Probenheizung des Refrigeratorkryostaten, so daß eine Stabilisierung der Temperatur bei 250 K nicht möglich war; die "paramagnetische" Messung erfolgte hier bei 293 K. Die Temperaturabhängigkeit der DyFe_5Al_7 -Intensitäten wurde durch eine Serie von Messungen ermittelt, die während langsamen Aufwärmens bzw. Abkühlens der Probe zwischen 15 K und 300 K aufgenommen wurden.

Für jede Verbindung wurde mindestens ein vollständiges Diffraktogramm oberhalb und unterhalb der Ordnungstemperatur aufgenommen. Zur Aufnahme eines vollständigen Diagramms, das einen 2θ -Winkelbereich von etwa $3\text{--}140^\circ$ überdeckt bei einem Meßpunkt-
abstand von 0.1° , waren vier Detektorstellungen der "80°-Banane" (0.2° Drahtabstand) erforderlich. Messungen bei Zwischentemperaturen zur Bestimmung des Magnetisierungs-
verlaufs erfolgten bei nur einer Detektorstellung $3\text{--}80^\circ$.

Bei allen vollständigen Diagrammen wurde eine Absorptionskorrektur mit gemessenen Absorptionskoeffizienten μ angebracht, die durch Transmissionsexperimente bestimmt wurden entsprechend der Intensitätsbeziehung $I=I_0 \exp\{-\mu x\}$. Dazu wurde der Primärstrahl mit einer Blende auf einen Querschnitt $1 \times 10 \text{ mm}^2$ begrenzt und der Detektor in den Primärstrahl gefahren. Die absorptionskorrigierten Zählraten wurden normiert auf die erste (nicht korrigierte) Zählrate bei 3° .

Abb. 6.3 zeigt zunächst einen Vergleich von Diagrammen der Röntgenbeugung und Neutronenbeugung repräsentativ für YFe_5Al_7 . Vollständige Neutronenbeugungsdiagramme für alle Verbindungen sind in Abb 6.4 abgebildet. Die Profilanalyse der Diagramme in Abb. 6.4 erfolgte mit dem Rietveld-Verfeinerungsprogramm F418 (siehe Tab. 4.3), das nur eine kristallographische Phase behandeln kann. Die nicht angepaßten Reflexe, z.B. bei $2\theta=49^\circ$, sind in den Röntgendiagrammen (Abb. 6.3) kaum sichtbar. Die Reflexe stammen von einer Fremdphase, die erst bei den Neutronenmessungen entdeckt wurde und die als kubische Verbindung FeAl identifiziert wurde. In den Neutronenbeugungsdiagrammen von DyFe_5Al_7 treten keine FeAl-Reflexe auf, sondern sehr schwache, kaum aus dem Untergrund heraustretende Reflexe einer bisher nicht identifizierten Fremdphase.

Die Auswertung der Beugungsdiagramme erfolgte mit unterschiedlichen Auswertemethoden. Die Kristallstrukturverfeinerung der Verbindungen wurden mit Hilfe der Rietveld-Methode (Programm DBW3.2) durchgeführt. Die Analyse der magnetischen Reflexe erfolgte teilweise mit der Rietveld-Methode (kommensurable Strukturen mit dem Programm F418) und teilweise mit der Zwei-Schritt-Methode (inkommensurable Anteile der Magnetstrukturen mit dem Programm IC-POWLS).

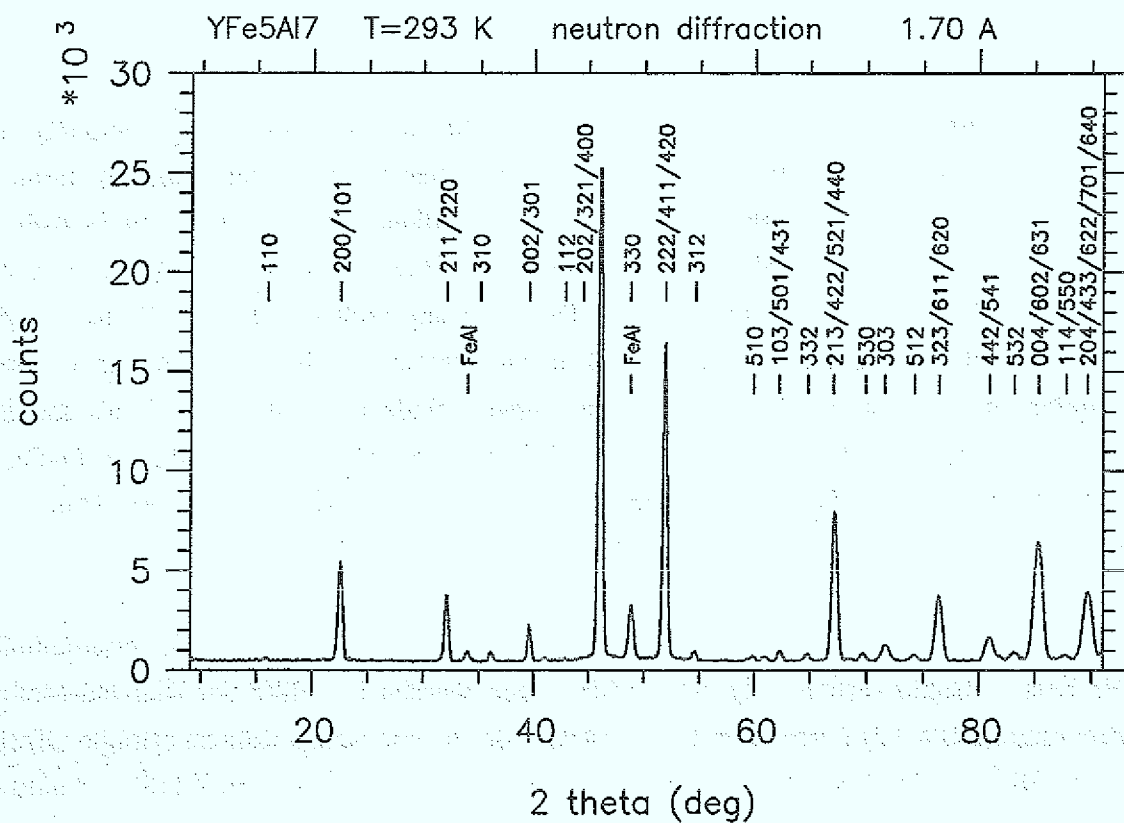
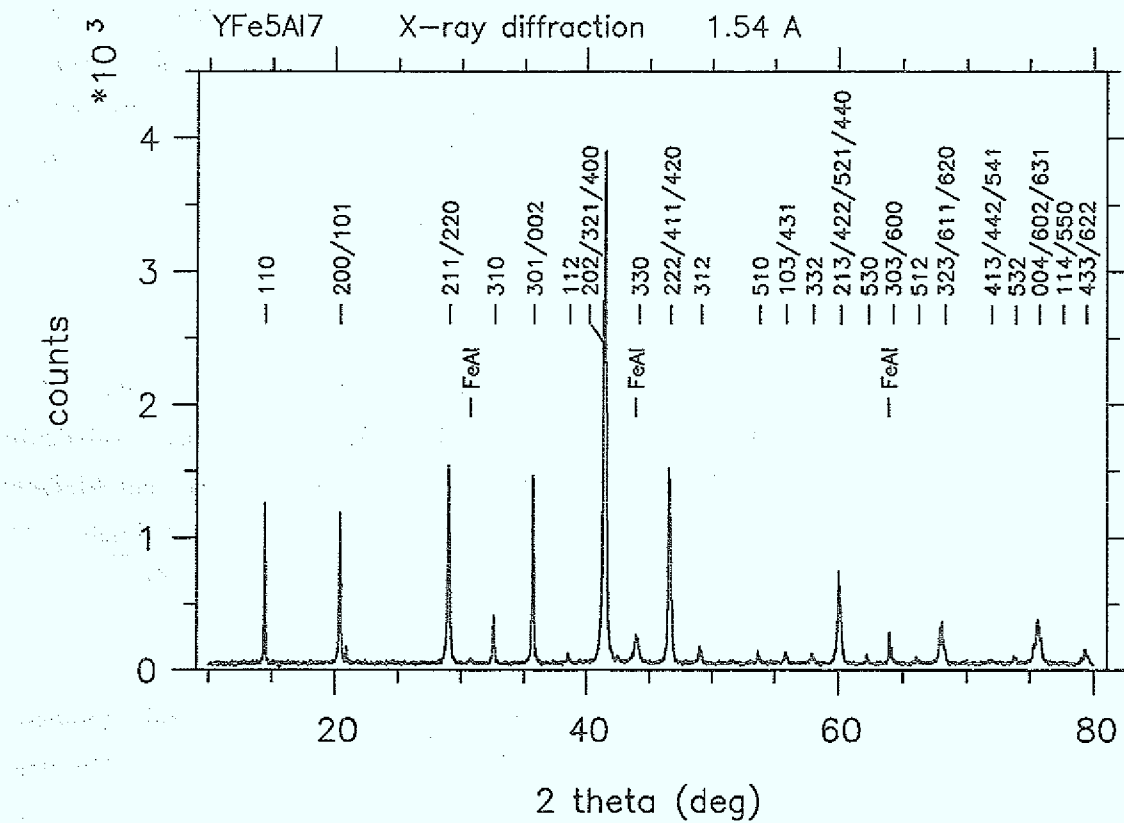


Abb. 6.3 YFe₅Al₇: Röntgenbeugungsdiagramm (oben) und Neutronenbeugungsdiagramm (unten)

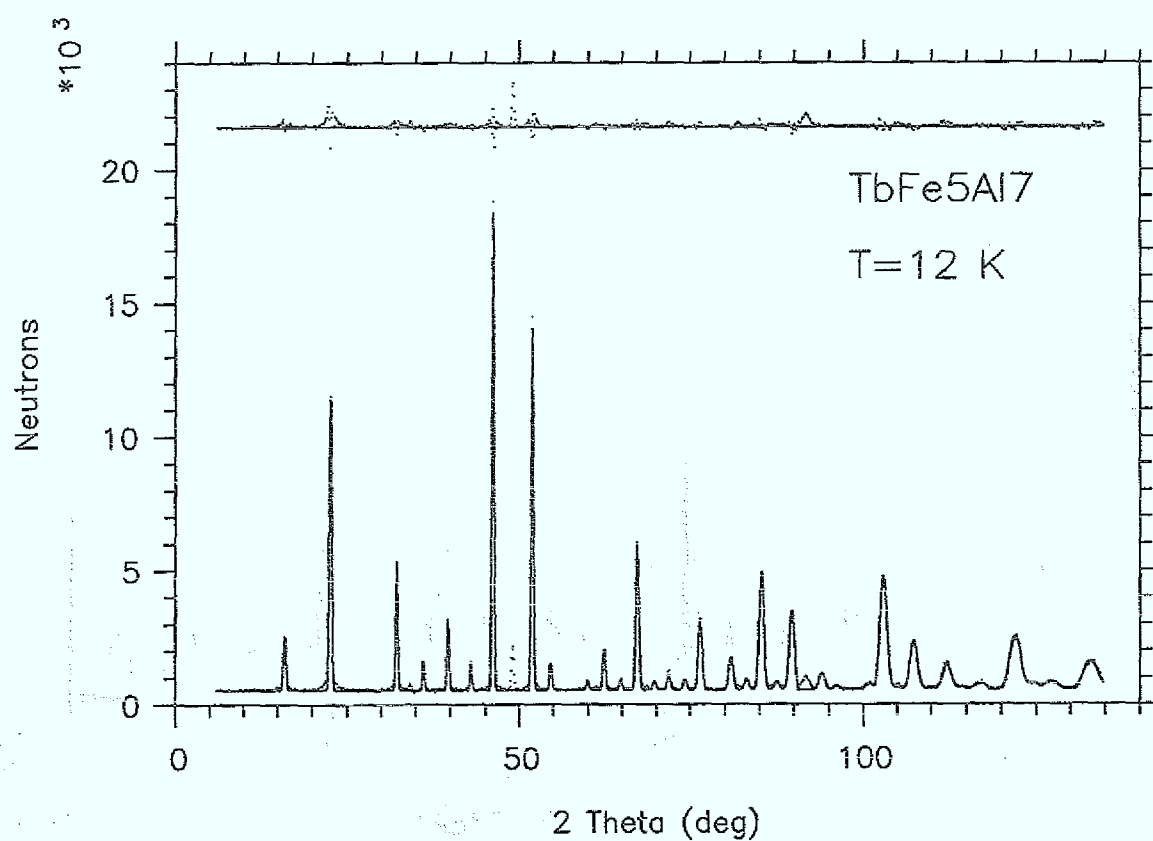
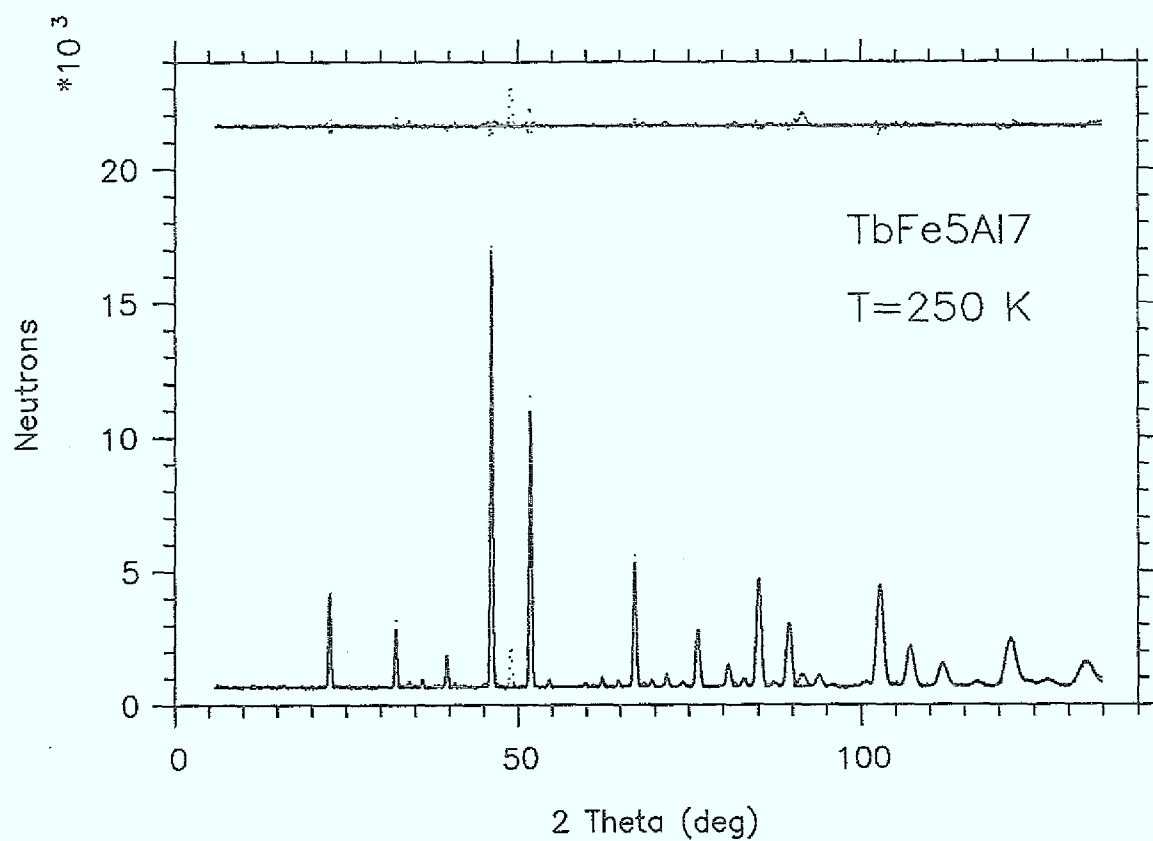


Abb. 6.4a Profilanalysierte Beugungsdiagramme von TbFe₅Al₇ bei 250 K (oben) und unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur bei 12 K (unten).

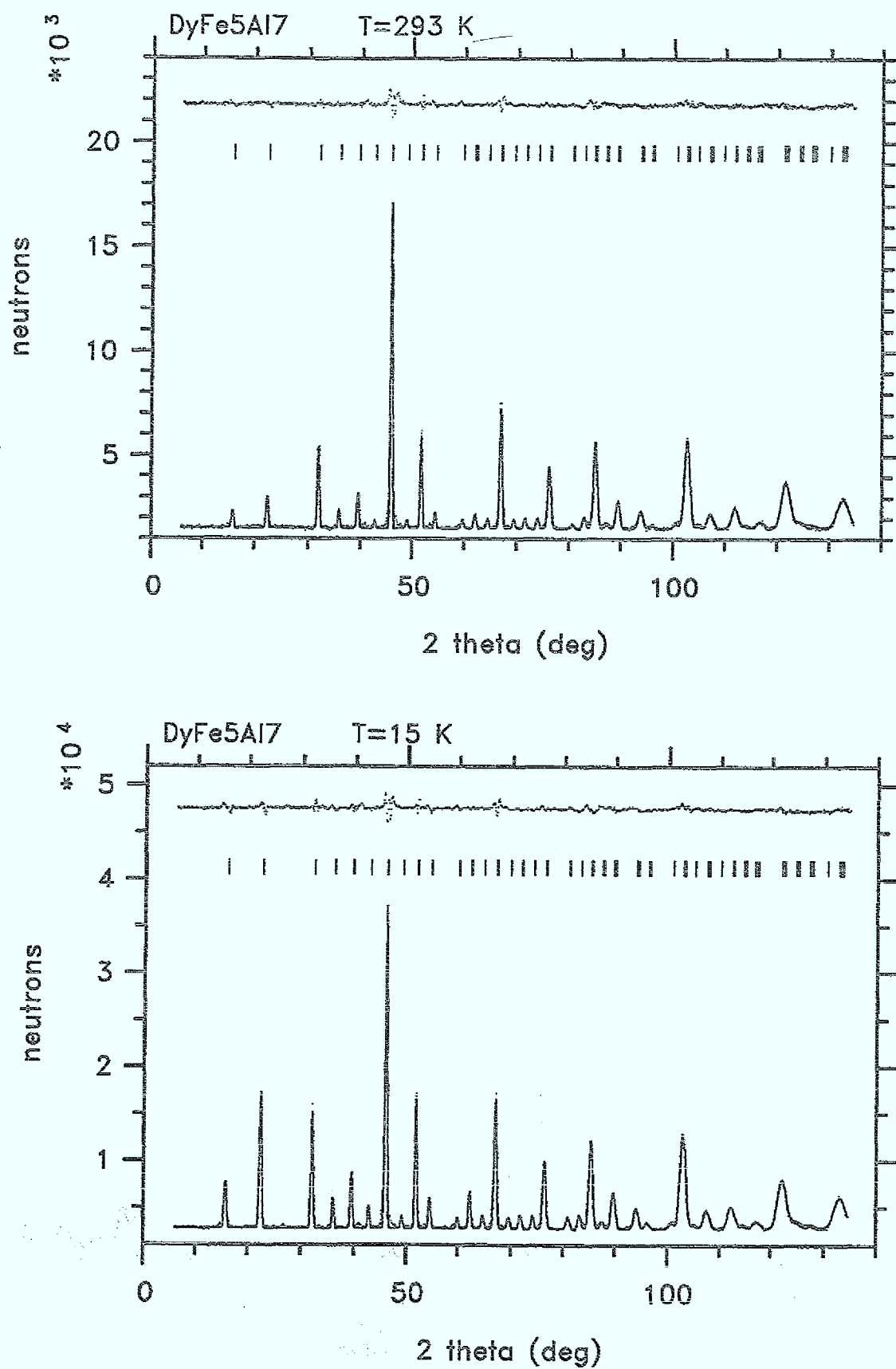


Abb. 6.4b Profilanalysierte Beugungsdiagramme von DyFe_5Al_7 bei 293 K (oben) und unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur bei 15 K (unten).

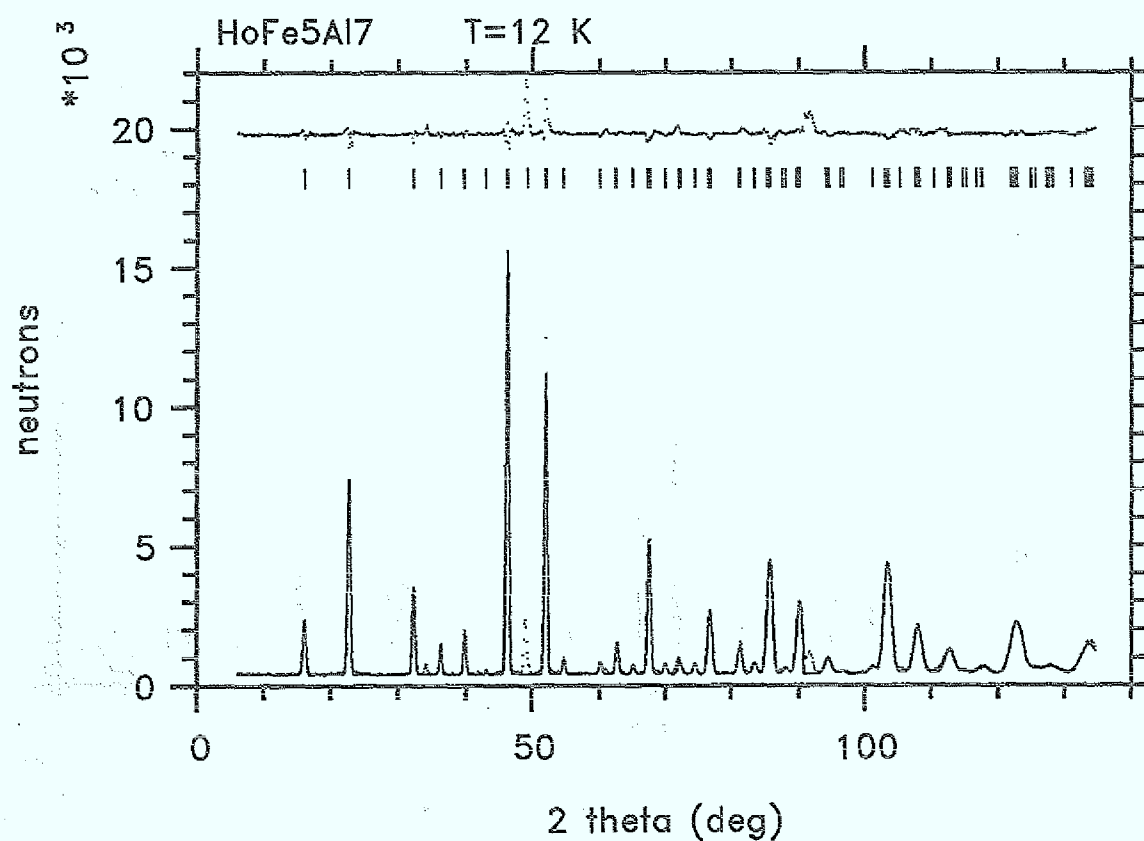
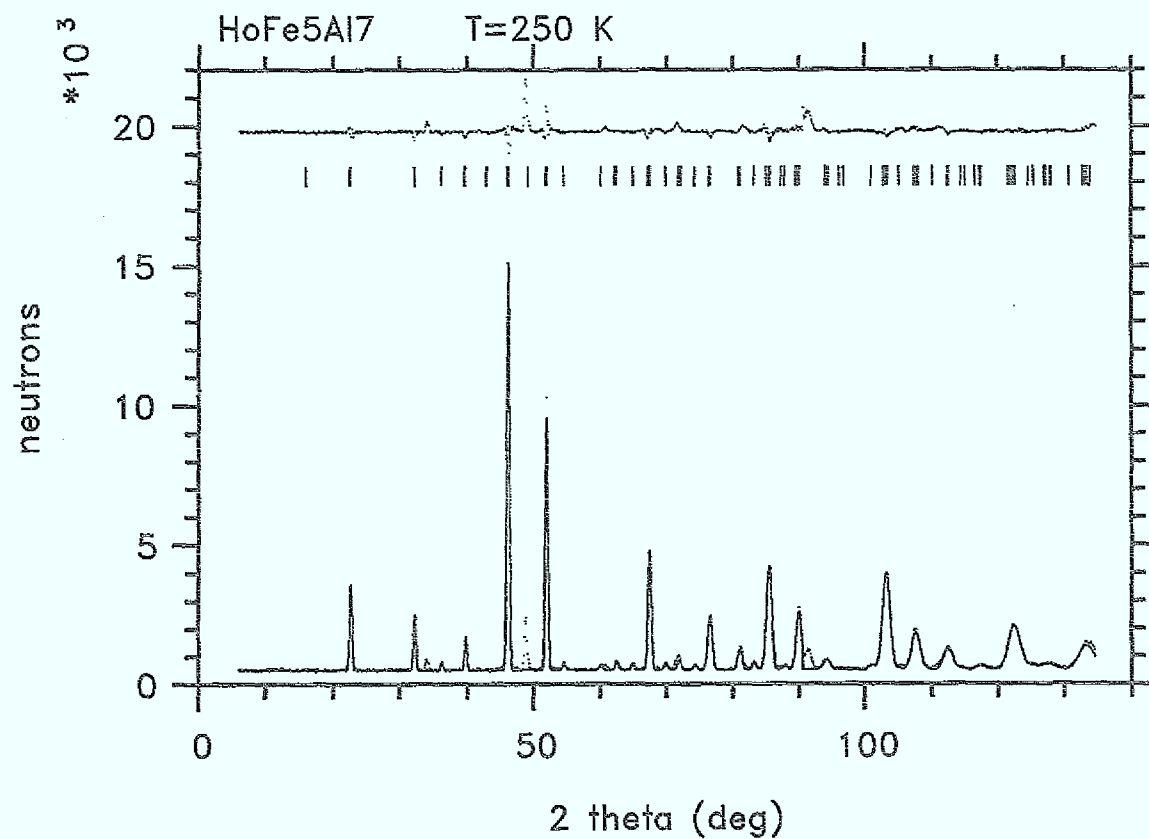


Abb. 6.4c Profilanalytisierte Beugungsdiagramme von HoFe₅Al₇ bei 250 K (oben) und unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur bei 12 K (unten).

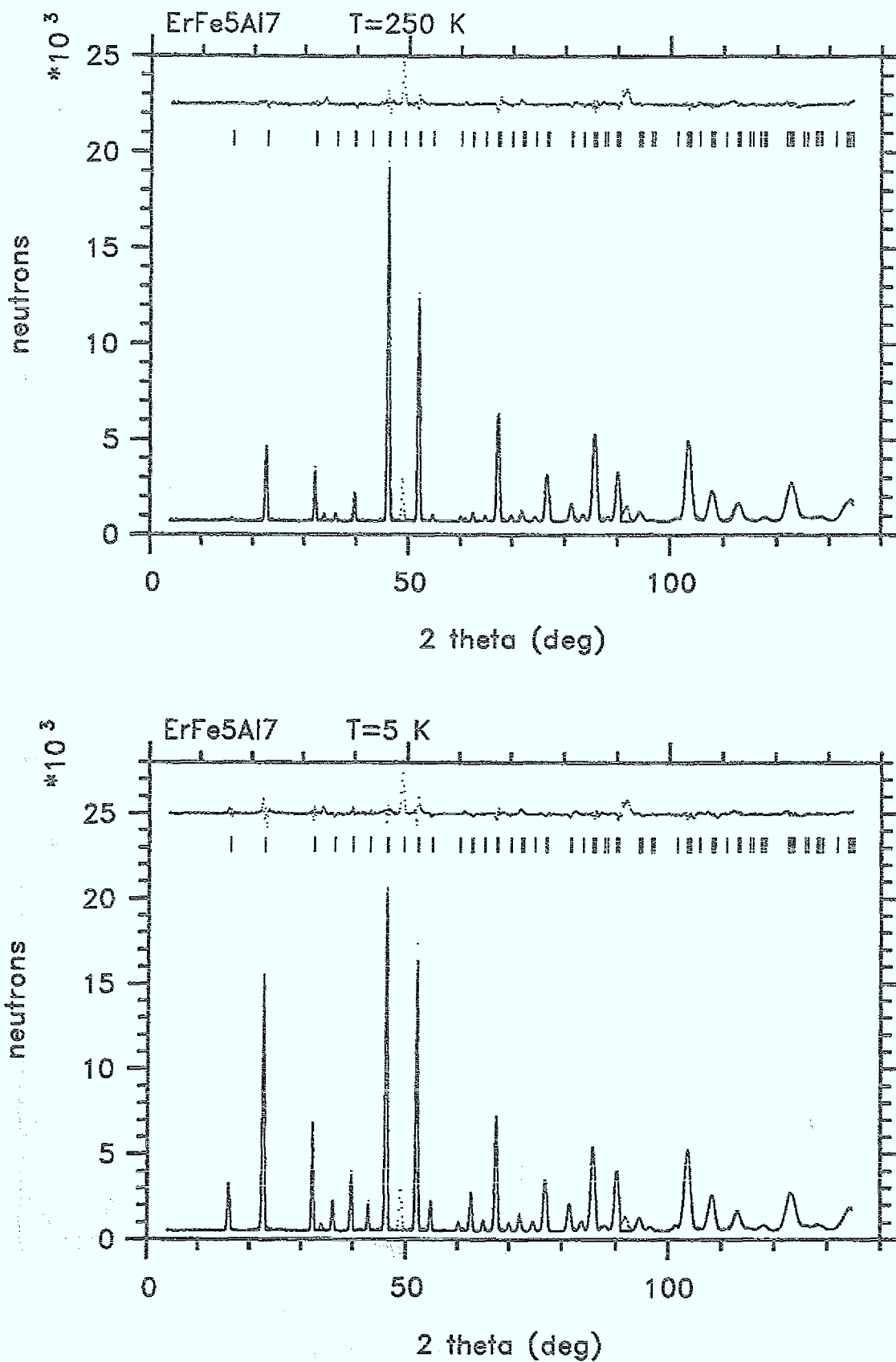


Abb. 6.4d Profilanalysierte Beugungsdiagramme von ErFe_5Al_7 bei 250 K (oben) und unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur bei 5 K (unten).

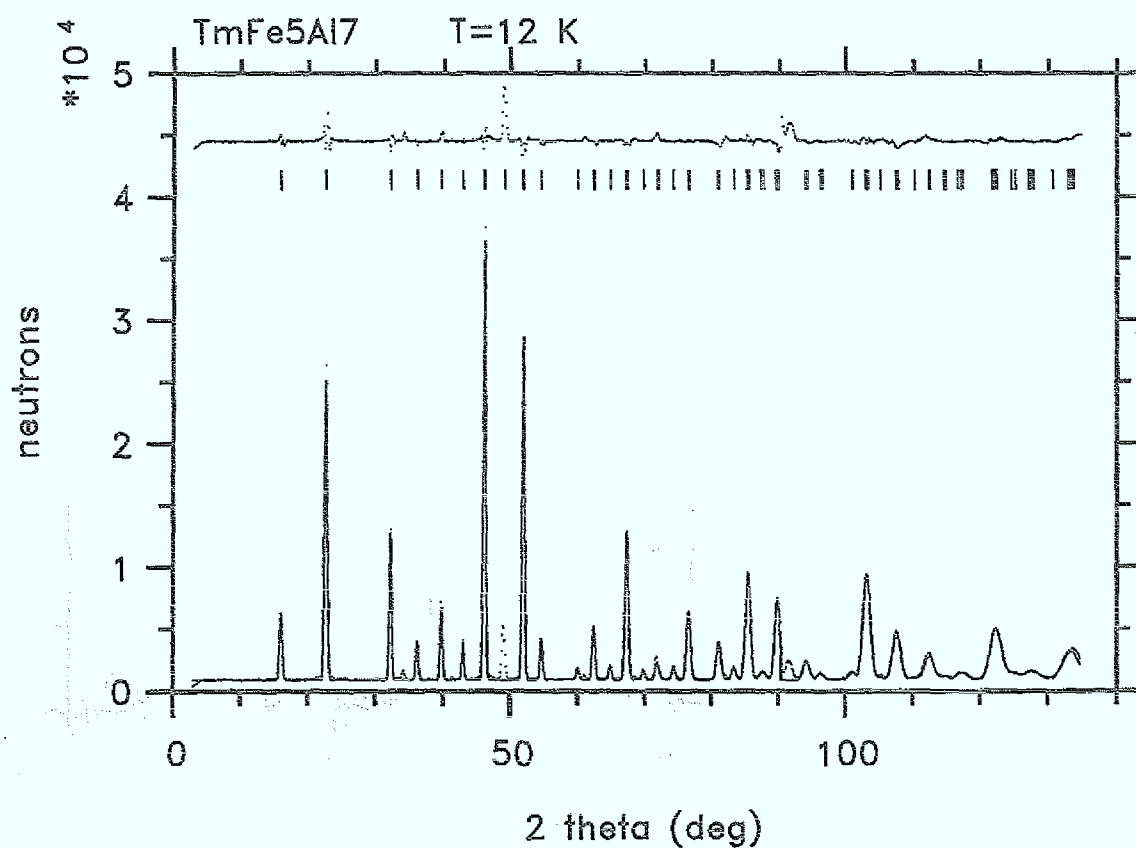
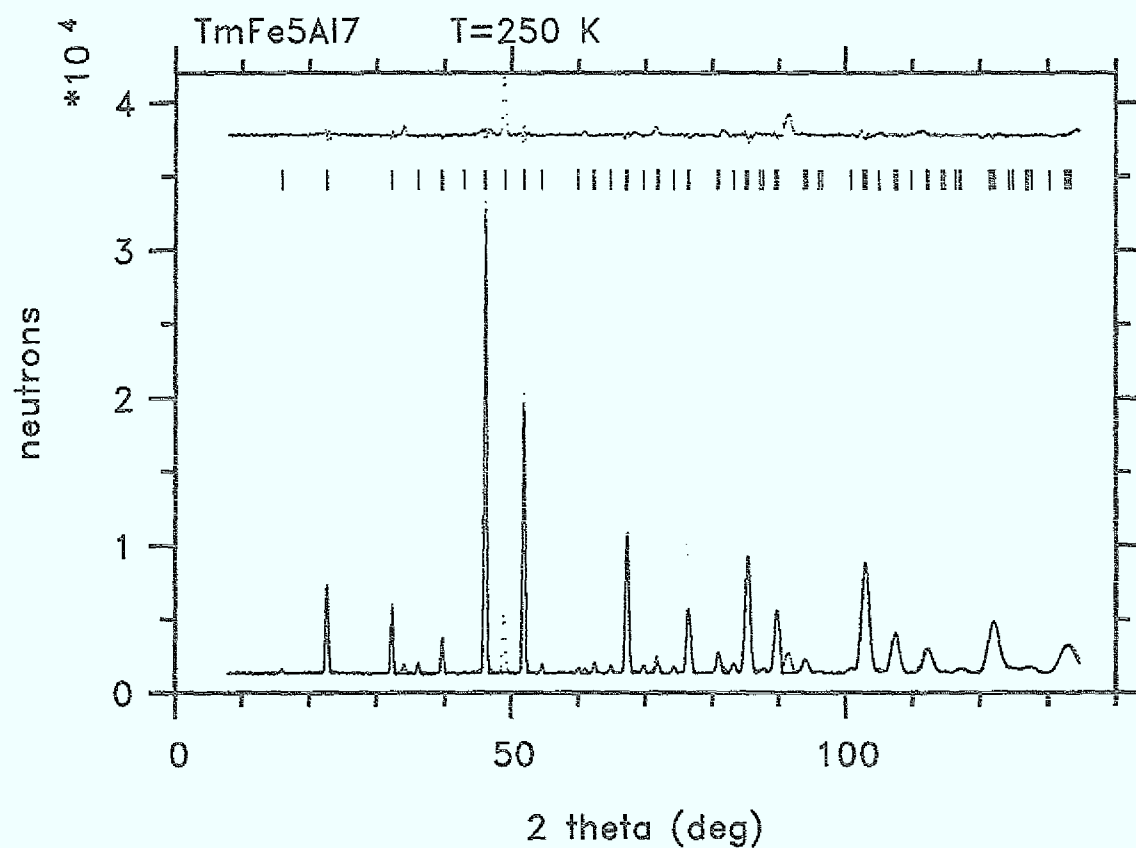


Abb. 6.4e Profilanalysierte Beugungsdiagramme von TmFe₅Al₇ bei 250 K (oben) und unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur bei 12 K (unten).

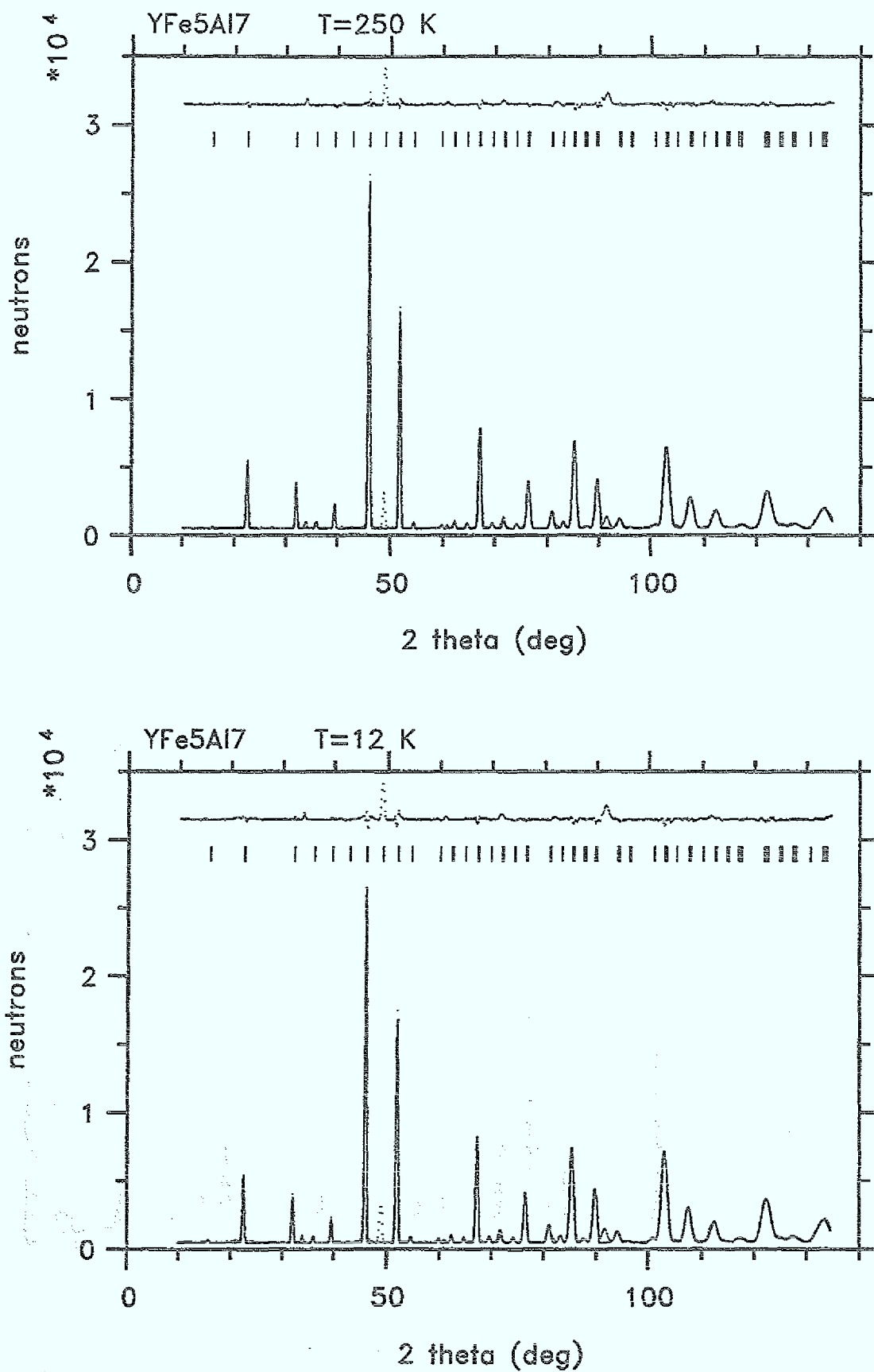


Abb. 6.4f Profilanalytisierte Beugungsdiagramme von YFe_5Al_7 bei 250 K (oben) und bei 12 K (unten).

6.3 Strukturelle Ordnung in RFe_5Al_7 -Verbindungen

Zur Klärung der kristallographischen Fragen wurden die oberhalb der magnetischen Ordnungstemperaturen gemessenen Beugungsdiagramme mit dem Rietveld-Verfeinerungsprogramm DBW3.2 analysiert. Die Aufnahmetemperatur der Diagramme für die Kristallstrukturanalyse betrug für alle Verbindungen 250 K, mit Ausnahme des bei 293 K gemessenen $DyFe_5Al_7$ -Diagramms. Die Rietveld-Verfeinerungen, die (außer für die Dy-Probe) eine zweite Phase FeAl berücksichtigten, wurden mit folgenden Vorgaben durchgeführt:

- Streulängen: (Koester, Rauch & Seymann, 1991)
 $b_{Tb}=0.738$, $b_{Dy}=1.69$, $b_{Ho}=0.801$, $b_{Er}=0.779$, $b_{Tm}=0.707$, $b_Y=0.775$, $b_{Al}=0.3449$,
 $b_{Fe}=0.945$ [10^{-12} cm]
- FeAl-Fremdphase:
FeAl kristallisiert in der CsCl-Struktur in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$. Fe besetzt die Lage 1a in (0, 0, 0) und Al die Lage 1b in (1/2, 1/2, 1/2). Die Gitterkonstante ist $a=2.909$ Å (Oles, 1964).
- verfeinerte Strukturparameter RFe_5Al_7 :
Gitterparameter a, c
Atompositionen $x(8i)$, $x(8j)$
Besetzungszahlen n_{8f} , n_{8i} , n_{8j} der Lagen 8f, 8i, 8j
"overall" Temperaturfaktor T_0
- weitere least-squares Parameter:
Untergrundpolynom-Parameter, Nullpunktverschiebung, Halbwertsbreiten-Parameter
Skalenfaktor K_1 der RFe_5Al_7 -Phase
Skalenfaktor K_2 der FeAl-Phase
- Der Anteil der FeAl-Phasen an den Proben ergibt sich aus der Beziehung: (Hill & Howard, 1987)
$$w_p = K_p Z_p M_p V_p / \sum_i (K_i Z_i M_i V_i)$$

(w_p =Anteil der p-ten Phase in Gewichtsprozent; K_p =Rietveld-Skalenfaktoren;
 Z_p =Anzahl der Formeleinheiten pro Einheitszelle; M_p =Masse einer Formeleinheit;
 V_p =Volumen einer Einheitszelle)
- Individuelle Temperaturfaktoren wurden nicht verfeinert, da diese stark mit Besetzungszahlen korrelieren. Testverfeinerungen ergaben teilweise negative individuelle Parameter.

Anhand der Röntgenbeugungsdiagramme wurden die Gitterkonstanten der Verbindungen

überprüft. Die aus den Röntgendiagrammen bestimmten Gitterparameter weichen systematisch von den aus den Neutronendaten ermittelten Gitterkonstanten ab. Diese Abweichungen lassen sich nicht durch die Kontraktion der Einheitszelle infolge des Temperaturunterschieds von 290 K zu 250 K erklären. Die a- und c-Achsen von YFe_5Al_7 , zum Beispiel, schrumpfen jeweils um etwa $0.004 \text{ \AA}$ bei Abkühlung von 293 K auf 250 K. Die Differenzen sind zum Teil auf die Unsicherheit der Neutronenwellenlänge zurückzuführen. Die Gitterparameter aus den Röntgenmessungen wurden deshalb benutzt, um die Neutronenwellenlänge nachträglich von $1.704 \text{ \AA}$ auf $1.700 \text{ \AA}$ zu korrigieren. Die im folgenden angegebenen Gitterparameter aus der Neutronenbeugung stimmen deshalb mit denen der Röntgenmessungen überein.

Für alle Verbindungen wurde die Raumgruppe $I4/mmm$ bestätigt. Die Verfeinerungsrechnungen bestätigten ebenfalls, daß die Lage 2a nur von Selten-Erd Atomen besetzt ist. Es gab keine Hinweise für ein Defizit von R-Atomen auf der 2a-Lage. Für die im folgenden angeführten Verfeinerungsrechnungen war die Besetzung der Selten-Erd-Lage auf dem Sollwert $n_{2a}=2$ festgehalten. Den Eisen- und Aluminiumatomen stehen die Lagen 8f, 8i und 8j zur Verfügung. Testrechnungen gaben keine Hinweise, daß Fe- oder Al-Atome andere, allgemeinere Lagen der Raumgruppe $I4/mmm$ einnehmen.

Die Beugungsintensitäten sind proportional zur mittleren Streulänge $\bar{n}$ der verschiedenen Atome auf einer kristallographischen Lage. Um die Anteile von Eisen und Aluminium an der Besetzung einer Lage angeben zu können, muß man eine Nebenbedingung zulassen, zum Beispiel eine der beiden folgenden Bedingungen A oder B:

Nebenbedingung A: Alle Lagen 8f, 8i, 8j sind voll mit 8 Atomen besetzt.

Ausgehend von der Struktur RFe_4Al_8 kann man für die Lage 8f eine Streulänge b_{Fe} von Eisen und für die Lagen 8i und 8j eine Aluminiumstreulänge b_{Al} ansetzen. Die Besetzungszahlen der drei Lagen wurden unabhängig voneinander verfeinert. Aus den resultierenden Verfeinerungswerten $\bar{n}_{8f}$, $\bar{n}_{8i}$ und $\bar{n}_{8j}$ kann man die Eisenbesetzung auf der 8f-Lage mit

$$n_{8f}^{\text{Fe}} = 8 - (\bar{n}_{8f} - 8) \cdot b_{\text{Fe}} / (b_{\text{Al}} - b_{\text{Fe}})$$

und die Eisenbesetzung auf den Lagen 8i und 8j mit

$$n_{8i, 8j}^{\text{Fe}} = (\bar{n}_{8i, 8j} - 8) \cdot b_{\text{Al}} / (b_{\text{Fe}} - b_{\text{Al}})$$

berechnen. Die Aluminiumbesetzung jeder Lage folgt aus: $n^{\text{Fe}} + n^{\text{Al}} = 8$. Aus den Besetzungszahlen folgt die Zusammensetzung $x = (n_{8f}^{\text{Fe}} + n_{8i}^{\text{Fe}} + n_{8j}^{\text{Fe}}) / 2$ der Formel $\text{RFe}_x\text{Al}_{12-x}$.

Nebenbedingung B: Stöchiometrie-Parameter $x=5$ ("Idealstruktur").

Diese Bedingung beinhaltet die Nebenbedingung A, da die 24 Fe- und Al-Atome nur die 8zähligen Lagen 8f, 8i, 8j besetzen.

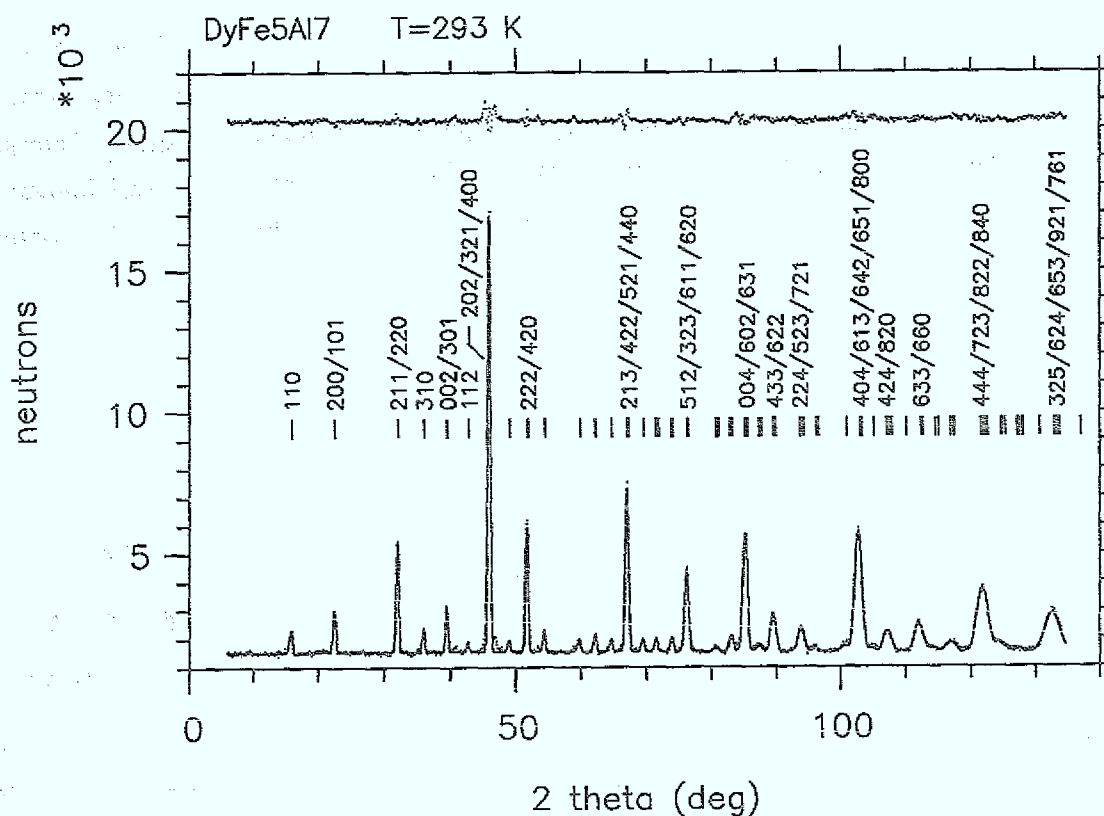
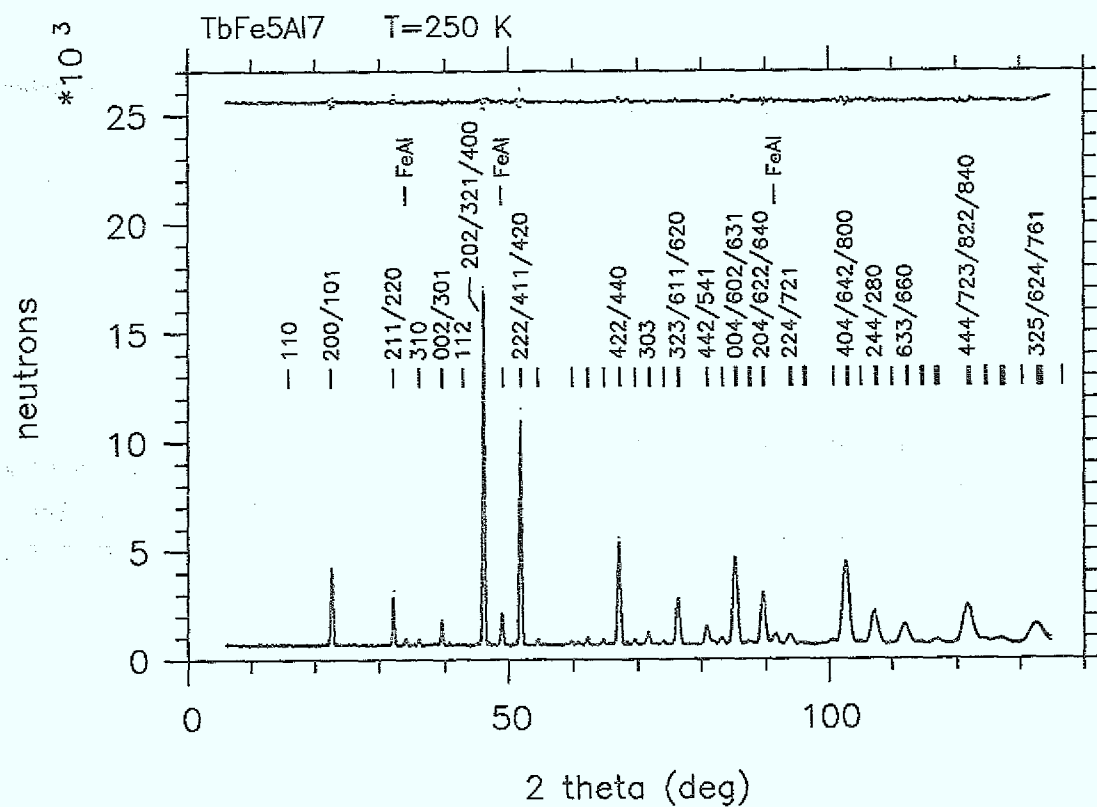


Abb. 6.5 Profilanalytisierte Beugungsdiagramme von TbFe₅Al₇ bei 250 K (oben) und DyFe₅Al₇ bei 293 K (unten). Die Analyse erfolgte mit dem Rietveld-Programm DBW3.2.

Zur Ermittlung der Fe/Al-Besetzung wurden Modell-Verfeinerungen mit beiden Nebenbedingungen (A oder B) durchgeführt. Die Rechnungen führten für die Annahmen A und B qualitativ zu denselben Ergebnissen; außerdem waren die Werte der verfeinerten Gitterkonstanten, Atompositionen etc. praktisch unabhängig von den Nebenbedingungen. Die Verfeinerungsrechnungen mit Bedingung A ergaben immer etwas bessere R-Werte, u.a. weil Annahme B eine stärkere Einschränkung der Modellparameter bedeutet. Die in den folgenden Tabellen aufgeführten Ergebnisse wurden unter Berücksichtigung der Nebenbedingung A ermittelt.

Abb. 6.5 zeigt stellvertretend für die Kristallstrukturverfeinerungen die Rietveld-analysierten Beugungsdiagramme von TbFe_5Al_7 und DyFe_5Al_7 . Im Vergleich zum in Abb. 6.4a abgebildeten 250K-Diffraktogramm von TbFe_5Al_7 sind in Abb. 6.5 (oben) zusätzlich die FeAl-Peaks gefittet. Die verfeinerten Strukturparameter aller Verbindungen sind in Tab. 6.4 zusammengefaßt. Die Tabelle enthält ebenfalls die Gewichtsanteile der FeAl-Fremdphase am Probenmaterial.

6.3.1 Kristallstrukturparameter

In Abb. 6.6 werden die Gitterparameter der RFe_5Al_7 -Verbindungen mit denen der eisenärmeren RFe_4Al_8 -Verbindungen verglichen, die ebenfalls mit Neutronenbeugung bestimmt wurden (Schäfer, Grönefeld, Will & Gal, 1988). Die absoluten Fehler der RFe_5Al_7 -Gitterparameter wurden mit $0.02 \text{ \AA}$ abgeschätzt. Dieser Wert begründet sich aus den Abweichungen der Gitterkonstanten bei Messungen an einer identischen Probe an verschiedenen Diffraktometern und mit verschiedenen Kryostatsystemen (TbFe_5Al_7 in Jülich und Würenlingen) bzw. aus den Differenzen bei Messungen an verschiedenen Dy-Proben nahezu gleicher Stöchiometrie (Messungen Jülich an $\text{DyFe}_5\text{Al}_7^*$ und Würenlingen an DyFe_5Al_7).

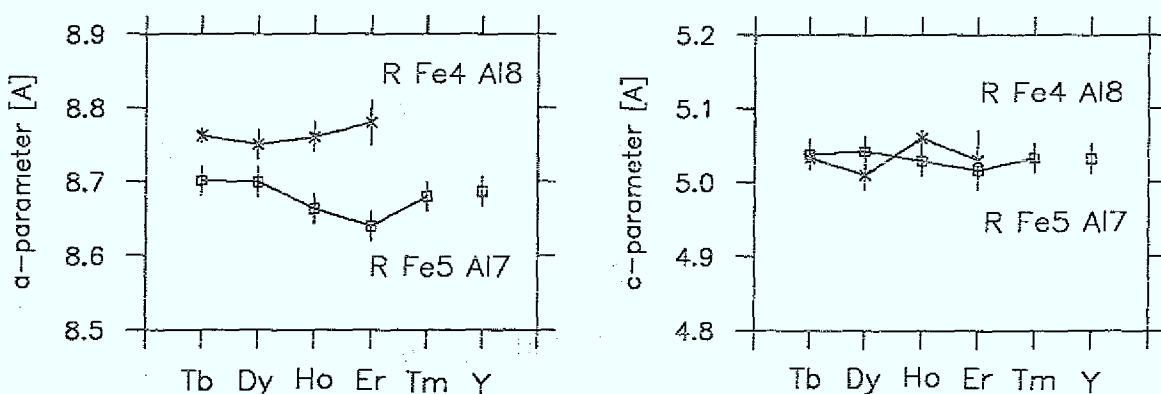


Abb. 6.6 Gitterparameter a (links) und c (rechts) von RFe_4Al_8 (Kreuze) und RFe_5Al_7 (Quadrate).

Tab. 6.4 Verfeinerte Kristallstrukturparameter von RFe_5Al_7 -Verbindungen. (Rietveld-R-Werte nach Jansen, Schäfer & Will (1994b.)

R-Fe-Al	R = Tb T=250 K	R = Dy T=293 K	R = Ho T=250 K	R = Er T=250 K	R = Tm T=250 K	R=Y T=250 K
Gitterparameter						
a [Å]	8.701(20)	8.700(20)	8.663(20)	8.640(20)	8.680(20)	8.687(20)
c [Å]	5.038(20)	5.042(20)	5.029(20)	5.016(20)	5.033(20)	5.032(20)
Atompositionen						
x(8i)	0.343(1)	0.342(1)	0.341(2)	0.342(1)	0.343(1)	0.341(1)
x(8j)	0.275(1)	0.277(1)	0.276(1)	0.277(1)	0.277(1)	0.275(1)
Besetzung [100 %]						
R in 2a	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Fe in 8f	1.00(1)	1.00(1)	1.00(1)	1.00(1)	0.99(1)	1.00(1)
Al in 8f	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.00(1)
Fe in 8i	0.02(1)	0.00(1)	0.03(1)	0.02(2)	0.00(1)	0.03(1)
Al in 8i	0.98(1)	1.00(1)	0.97(1)	0.98(2)	1.00(1)	0.97(1)
Fe in 8j	0.19(1)	0.19(1)	0.21(1)	0.18(1)	0.17(1)	0.19(1)
Al in 8j	0.81(1)	0.81(1)	0.79(1)	0.82(1)	0.83(1)	0.81(1)
RFe_xAl_{12-x}	x=4.8(2)	x=4.8(2)	x=5.0(2)	x=4.8(2)	x=4.7(2)	x=4.9(1)
Skalenfaktor K_1	0.020	0.014	0.022	0.027	0.041	0.033
overall T_o	0.21(2)	-0.20(3)	0.35(2)	0.44(13)	-0.04(2)	0.65(12)
R-Werte [%]						
R_{wp}	9.5	12.4	11.4	9.2	9.9	8.0
R_{exp}	6.6	7.0	6.3	5.8	4.5	4.6
R_B	3.5	5.7	6.5	4.4	6.5	3.1

FeAl						
Skalenfaktor K_2	0.074	–	0.123	0.134	0.227	0.161
Gewichtsprozent	1.6 %	–	2.4 %	2.1 %	2.3 %	2.3 %

Tab. 6.5 Interatomare Abstände (Å) und Koordinationszahlen KZ von Atomen in RFe_5Al_7 -Verbindungen. Nächste Nachbarn von Atomen innerhalb und zwischen den einzelnen Lagen 2a (R), 8f (Fe), 8j (Fe, Al) und 8i (Al) sind angegeben. Der untere Teil der Tabelle enthält die wichtigsten, über die Selten-Erd-Reihe gemittelten Abstände. Die Fehler der Mittelwerte betragen 0.01 Å.

RFe_5Al_7	KZ	R=Tb	R=Dy	R=Ho	R=Er	R=Tm	R=Y
2a – 8f	8	3.324	3.324	3.311	3.302	3.317	3.324
– 8j	8	3.190	3.181	3.176	3.162	3.175	3.192
– 8i	4	2.984	2.975	2.954	2.955	2.977	2.966
8f – 2a	2	3.324	3.324	3.311	3.302	3.317	3.324
– 8f	2	2.519	2.521	2.515	2.508	2.516	2.519
– 8j	4	2.523	2.525	2.514	2.508	2.519	2.523
– 8i	4	2.641	2.638	2.626	2.621	2.635	2.635
8j – 2a	2	3.190	3.181	3.176	3.162	3.175	3.192
– 8f	4	2.523	2.525	2.514	2.508	2.519	2.523
– 8j	2	2.768	2.744	2.744	2.725	2.737	2.768
– 8i	2	2.720	2.725	2.711	2.710	2.723	2.716
– 8i	2	2.755	2.774	2.759	2.755	2.764	2.763
8i – 2a	1	2.984	2.975	2.954	2.955	2.977	2.966
– 8f	4	2.641	2.638	2.626	2.621	2.635	2.635
– 8j	2	2.720	2.725	2.711	2.710	2.723	2.716
– 8j	2	2.755	2.774	2.759	2.755	2.764	2.763
– 8i	1	2.732	2.749	2.755	2.730	2.726	2.766
– 8i	4	3.175	3.183	3.181	3.165	3.170	3.191

Punktlage	8f (Fe)	8i (Al)	8j (Al,Fe)
Punktsymmetrie	2/m	mm	mm
Koordination zu R	8	4	8
mittlerer Abstand zu R	3.32	2.97	3.18
mittlerer Abstand untereinander	2.52	2.74	2.75
mittlerer Abstand zu 8f	2.52	2.63	2.52

Die Gitterkonstante a zeigt eine Abhängigkeit sowohl vom Selten-Erd-Partner als auch vom Eisengehalt der Verbindung, während sich die Gitterkonstante c innerhalb der Meßgenauigkeit nicht ändert. Die Abnahme der RFe_5Al_7 -Gitterparameter innerhalb der Basisebene im Vergleich zu den Fe_4Al_8 -Substanzen um etwa 0.1 Å wird auf den geringeren metallischen Radius von Fe (1.27 Å) im Vergleich zu Al (1.43 Å) zurückgeführt. (Die metallischen Radien der Selten-Erd-Atome liegen zwischen 1.746 (Tm) Å und 1.801 Å (Y) (Pearson, 1972)).

Weniger ausgeprägt als die Abhängigkeit vom Fe/Al-Verhältnis ist die Variation des Zellvolumens mit dem R-Partner. Der Effekt der Lanthanidenkontraktion wird teilweise überdeckt durch die beobachteten Abweichungen von der Idealstöchiometrie (siehe Tab. 6.4).

Das wesentliche Ergebnis der Kristallstrukturverfeinerung betrifft die Besetzungsverteilung von Fe- und Al auf die nicht-äquivalenten Lagen 8f, 8i und 8j. Die Rechnungen zeigen eine mehr oder weniger reine Besetzung der 8f-Lage mit Fe; ebenso wird die 8i Lage praktisch nur mit Al-Atomen besetzt. Die restlichen Fe- und Al-Atome besetzen die Lage 8j. Es wird also keine statistische Verteilung der Fe-Atome beobachtet, sondern es gibt eine Präferenz der Fe-Atome für die Besetzung der Symmetrielagen in der Reihenfolge 8f und dann 8j. Die 8i-Lage wird von Fe gemieden. Die teilweise geordnete Fe-Verteilung wird in Abschnitt 6.3.2 näher diskutiert. Die ermittelten Fe/Al-Besetzungsanteile führen zu leichten Abweichungen von der Idealstöchiometrie $x=5$ der Verbindungen.

Gitterparameter und Atompositionen wurden verwendet, um interatomare Abstände zu berechnen. Tab. 6.5 zeigt eine Zusammenstellung der Atomabstände zu den nächsten Nachbarn, sowie die Koordinationszahlen KZ der Lagenatome. So ist zum Beispiel jedes Selen-Erd-Atom in (0, 0, 0) von KZ=4 nächsten Al-Atomen auf 8i umgeben (vgl. Abb. 6.2).

6.3.2 Diskussion der Eisenverteilung

Die Vorzugsbesetzung der 8f-Lage mit Fe-Atomen erfolgt analog zu den Substanzen RFe_4Al_8 . In den eisenreicheren RFe_5Al_7 -Verbindungen befindet sich das zusätzliche Fe auf der Lage 8j, während 8i eine reine Al-Lage bleibt. Das im Vergleich zu der RFe_4Al_8 -Reihe zusätzliche Fe in den 5-7-Verbindungen wird diejenige Lage besetzen, die der 8f-Lage strukturell am ähnlichsten ist. Im unteren Teil von Tab. 6.5 sind Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Lagen bzgl. der interatomaren Abstände herausgestellt. Man stellt fest:

- Koordinationszahlen KZ von 8f und 8j zur R-Lage sind gleich KZ=8. Atome auf 8j haben mit KZ=8 eine doppelt so große Koordination zu R-Atomen als Atome auf 8i mit KZ=4.
- Die Abstände zu den R-Atomen sind am größten für 8f, kleiner für 8j und am kleinsten für 8i. Dies spiegelt die Reihenfolge der Präferenz der Fe-Atome für die Symmetrielagen wider.
- Nächste Abstände 8f–8f sind nahezu gleich den Abständen 8f–8j. Die Abstände 8f–8i sind systematisch größer.

Die beobachtete 8j-Präferenz der zusätzlichen Fe-Atome in RFe_5Al_7 resultiert demnach aus einer gewissen strukturellen Ähnlichkeit der Lagen 8f und 8j. Ein wesentliches Merkmal der Struktur ist, daß die Eisenatome diejenigen Positionen einnehmen, die die größtmöglichen Abstände zu den Selen-Erd-Atomen haben.

Es ist interessant, daß die Abstandsverhältnisse der Mn-Atome auf den Lagen 8f, 8i, 8j in ThMn_{12} ähnlich denen der Fe/Al-Atome in RFe_5Al_7 sind. Mit den Daten für die ThMn_{12} -Struktur ($a=8.74 \text{ \AA}$, $c=4.95 \text{ \AA}$, $x(8i)=0.361$, $x(8j)=0.277$ (Florio, Rundle & Snow, 1952)) erhält man $d(8f-8f)=2.47 \text{ \AA}$ und $d(8f-8j)=2.52 \text{ \AA}$, während der Abstand $d(8f-8i)=2.69 \text{ \AA}$ wieder deutlich größer ist. Auch für RFe_4Al_8 ergeben sich ähnliche Verhältnisse. Die gefundenen Abstandsverhältnisse in RFe_5Al_7 sind also nicht nur unabhängig vom R-Partner, sondern auch unabhängig vom Radius der Fe bzw. Al-Atome. Die gemessenen und in Tab. 6.5 aufgelisteten interatomaren Abstände sind nicht Folge einer geordneten Besetzung von Eisen auf 8f und 8j, sondern es gilt umgekehrt, daß die Besetzung aus den Abstandsverhältnissen und der Äquivalenz der Lagen 8f und 8j resultiert.

Die gefundene Eisenverteilung in RFe_5Al_7 -Verbindungen stimmt überein mit den Ergebnissen von Moze, Ibberson & Buschow (1990) für YFe_5Al_7 . Auch für "x=6"-Verbindungen RT_6Al_6 ($T=\text{Cr, Mn, Fe, Cu}$) wurde eine Besetzung des T-Metalls nur auf den Lagen 8f und 8j gefunden (Felner, 1980), unabhängig von der Atomsorte T. Dagegen wurde die Vorhersage von Melamud, Bennet & Watson (1987), daß sich ein Teil des Eisens auf 8i befinden sollte, nicht bestätigt. Eine mehr oder weniger gleichmäßige Verteilung des Eisens auf die drei in Frage kommenden Punktlagen (Felner, Nowik & Seh, 1983; Felner & Nowik, 1986/1988) ist mit den Ergebnissen der Neutronenbeugung nicht vereinbar. Moze, Ibberson & Buschow (1990) haben darauf hingewiesen, daß die Eisenverteilung möglicherweise von den Präparationsbedingungen abhängt, insbesondere davon, ob die Proben getempert wurden oder nicht.

Aus den Kernstreuintensitäten erhält man Mittelwerte für die Fe-Besetzungszahlen auf den 8j-Positionen. Über das Probenvolumen gemittelt erhält man gerade etwa 2 Fe-Atome pro Zelle und 8j-Lage. Es gibt aber Hinweise aus der magnetischen Neutronenstreuung bei tiefen Temperaturen, die für die Existenz von Eisenclustern auf 8j-Positionen sprechen. Damit ist gemeint, daß es im Probenvolumen Bereiche mit größerer und geringerer Fe-Konzentration gibt, mit mehr oder weniger als 2 Fe-Atomen pro Zelle und 8j-Lage. Die Fe-Cluster fallen mit Bereichen magnetischer Nahordnung zusammen (siehe Abschnitt 6.4.3).

6.4 Magnetische Ordnungen in RFe_5Al_7 -Verbindungen

Bei Abkühlung der Proben von 250 K (bzw. 293 K) auf Temperaturen unter 15 K wurden Änderungen in den Neutronen-Diffraktogrammen festgestellt, darunter zusätzliche magnetische Reflexe, Intensitätszunahmen von Reflexen, Reflexverbreiterungen, die auf verschiedene magnetische Ordnungskonfigurationen zurückzuführen sind:

- Magnetische Bragg-Reflexe an Fundamentalpositionen zeigen kommensurable Fernordnungen der magnetischen Momente an (Abschnitt 6.4.1).

- Magnetische Bragg-Reflexe als Satelliten von Kernreflexen weisen auf inkommensurable Fernordnungen von magnetischen Momenten hin (Abschnitt 6.4.2).
- Magnetisch diffuse Streuung deutet auf Nahordnung von magnetischen Momenten hin (Abschnitt 6.4.3).

Die Fremdphase FeAl, die in den gemessenen Proben nur zu etwa 2 % präsent war (siehe Tab. 6.4), liefert keine Beiträge zur magnetischen Streuung. Aus Neutronenbeugungsmessungen weiß man, daß FeAl bis mindestens 1.9 K nicht ordnet (Oles, 1964). Die fehlende Ordnung wird durch die Differenzdiagramme in Abb. 6.7. bestätigt.

6.4.1 Ferrimagnetische Fernordnungen

Bei tiefen Temperaturen (≤ 15 K) sind bei allen Verbindungen, bis auf YFe_5Al_7 , zusätzliche magnetische Bragg-Reflexe in den Neutronenbeugungsdiagrammen zu sehen (siehe Abb. 6.4). Die reine magnetische Bragg-Streuung sieht man in den Temperatur-Differenzdiagrammen in Abb. 6.7. Die Reflexe treten nur an Kernreflexpositionen auf und genügen damit der allgemeinen Nicht-Auslöschungsbedingung $h+k+l=2n$; die Ausbreitungsvektoren der Magnetstrukturen sind gleich $[0, 0, 0]$. Die Beibehaltung der Innenzentrierung schränkt die Zahl der

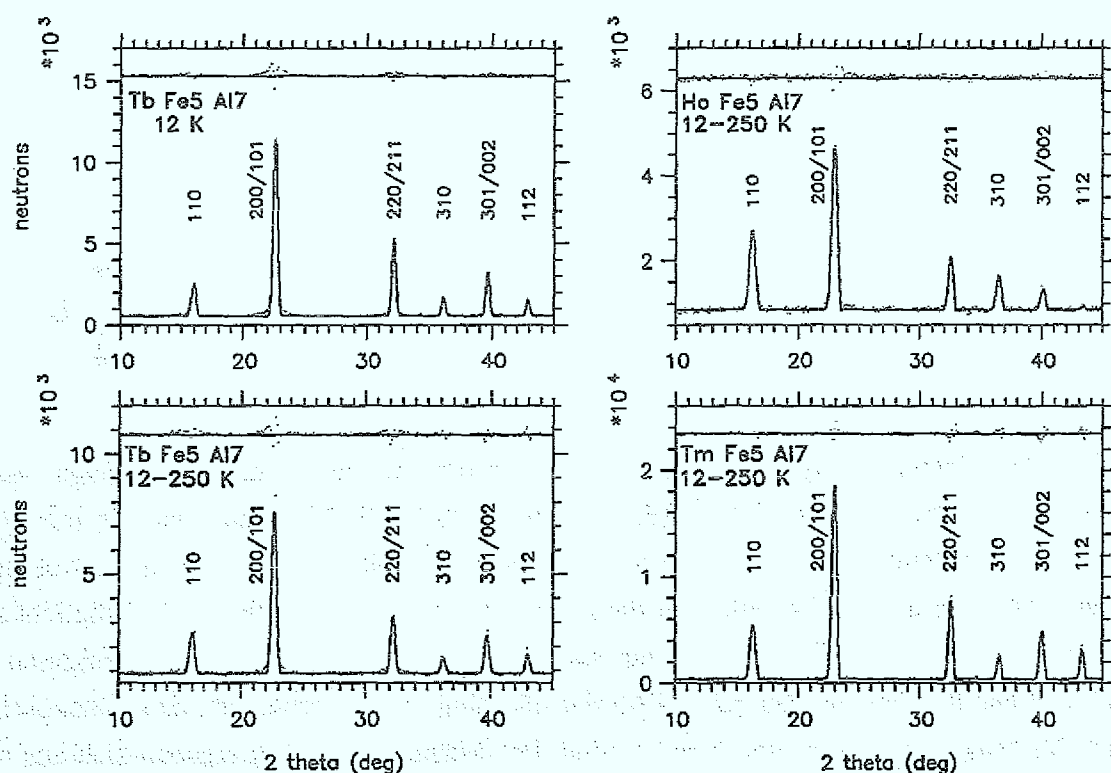


Abb. 6.7 Ausschnitte aus dem 12K-Beugungsdiagramm von TbFe_5Al_7 (oben links) und den Differenzdiagrammen 12-250 K von TbFe_5Al_7 (unten links), HoFe_5Al_7 (oben rechts) und TmFe_5Al_7 (unten rechts). Die Differenzdiagramme enthalten als Offset den mittleren Untergrund des jeweiligen 12K-Diagramms.

Tab. 6.6 Magnetische Momente und Basiskonfigurationen. Innenzentrierte Atome sind jeweils weggelassen.

Basisstruktur:	F	A1	A2	A3
R-Momente in 2a (1) 0, 0, 0				
Fe-Momente in 8f (1) 1/4, 1/4, 1/4 (2) 3/4, 1/4, 1/4 (3) 1/4, 3/4, 1/4 (4) 3/4, 3/4, 1/4	+ 	+ 	+ 	+
Fe-Momente in 8j (1) x, 1/2, 0 (2) 1/2, x, 0 (3) 1/2, $\bar{x}$, 0 (4) $\bar{x}$, 1/2, 0	+ 	+ 	+ 	+

möglichen Momentkonfigurationen ein. Tab. 6.6 informiert über die beteiligten magnetischen Momente auf 2a (R-Momente), 8f (Fe-Momente) und 8j (Fe-Momente) und die möglichen Basis-Konfigurationen. Für das magnetische Selten-Erd-Gitter gibt es nur die ferromagnetische Anordnung der Momente. Für die Fe-Untergitter 8f und 8j gibt es die Möglichkeiten für eine ferromagnetische Basisstruktur, sowie für drei antiferromagnetische Strukturen A1, A2, A3. Die Konfigurationen A2 und A3 sind allerdings ununterscheidbar, da sie identisch für eine Vertauschung von a- und b-Achse sind. Die Magnetintensitäten ergeben sich aus einer gemischten Konfiguration $1/2(A2+A3)$. Die kommensurablen Magnetstrukturen der RFe_5Al_7 -Verbindungen sind durch Linearkombination der Basismoden aufzubauen. Dabei sind noch verschiedene Momentrichtungen zu berücksichtigen.

Tab. 6.7 Modellrechnungen für fundamentale Basisstrukturen. Die Rechnungen wurden für TbFe_5Al_7 und eine Wellenlänge von 1.09 Å durchgeführt. φ ist der Winkel des Moments zur c-Achse. Die maximale Intensität jedes Modells ist auf 100 normiert.

		hkl=	110	200	101	220	211	310	301	002	112
R in 2a	ferro F	$\varphi=0^\circ$	100	47	23	21	52	32	19	0	3
	++	$\varphi=90^\circ$	61	29	100	13	70	19	19	8	23
Fe in 8f	ferro F	$\varphi=0^\circ$	–	100	–	39	–	–	–	0	–
	++++	$\varphi=90^\circ$	–	100	–	39	–	–	–	20	–
	antiferro A1	$\varphi=0^\circ$	100	–	–	–	–	25	–	–	2
	+-+-	$\varphi=90^\circ$	100	–	–	–	–	25	–	–	26
	antiferro A2	$\varphi=0^\circ$	–	–	51	–	100	–	70	–	–
	+-+-	$\varphi=90^\circ$	–	–	100	–	62	–	15	–	–
Fe in 8j	ferro F	$\varphi=0^\circ$	19	0	50	100	42	4	6	0	0
	++++	$\varphi=90^\circ$	5	0	100	29	27	1	3	17	1
	antiferro A1	$\varphi=0^\circ$	–	100	9	–	32	6	18	–	–
	+-+-	$\varphi=90^\circ$	–	100	64	–	70	6	30	–	–
	antiferro A2	$\varphi=0^\circ$	100	2	11	4	24	21	5	–	4
	+-+-	$\varphi=90^\circ$	100	2	77	2	52	21	9	–	25

Berechnete Modellintensitäten für die einzelnen Basisstrukturen sind in Tab. 6.7 zusammengestellt, sowohl für Momente parallel ($\varphi=0^\circ$) als auch senkrecht ($\varphi=90^\circ$) zur tetragonalen c-Achse. Die Selten-Erd-Momente tragen zu allen Reflexen mit $h+k+l=2n$ bei, während die 8f-Fe-Basisstrukturen sich nur jeweils auf bestimmte Reflexe auswirken. Es gilt z.B. die Bedingung $h,k,l=2n$ für die ferromagnetische F-Mode der 8f-Momente. Eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen 8f-Moden wird durch die zufällige Überlagerung von Reflexen, z.B. (200) und (101), erschwert. Die magnetischen 8j-Momente (im Mittel 2 Fe-Momente pro Zelle) tragen nur wenig zur magnetischen Streuung bei, da die Momentbeträge quadratisch in den Strukturfaktor eingehen.

Die Anpassung von Magnetstrukturmodellen durch Profilanalyse der Tieftemperaturdiagramme von Abb. 6.4 erfolgte mit dem Rietveld-Programm F418. Dabei wurden alle Kombinationen der magnetischen Basisstrukturen getestet. Verfeinert wurden außerdem Gitterparameter, während Besetzungen und Atompositionen festgehalten wurden. Die FeAl-Phase konnte nicht mitverfeinert werden, da das Programm F418 die Eingabe einer zweiten kristallographischen Phase nicht erlaubt. Die Diagrammbereiche mit den stärksten FeAl-Reflexen wurden deshalb bei der Verfeinerung ausgenommen. Die magnetischen Formfaktoren für Selten-Erd-Elemente wurden von Freeman & Desclaux (1979), die Fe-Formfaktoren von Freeman & Watson (1961) entnommen. Tab. 6.8 enthält die Ergebnisse der Rechnungen.

Die Rietveld-Verfeinerungen gaben für keine der Verbindungen einen Hinweis auf antiferromagnetische Anteile in den Magnetstrukturen. In jeder Verbindung ordnen alle Untergitter in sich ferromagnetisch. Die Rechnungen zeigten eindeutig, daß die R-Momente antiparallel zu den Fe-Momenten orientiert sind. Die Strukturen sind also ferrimagnetisch.

Eine Trennung der magnetischen Fe-Momente auf 8f von den Fe-Momenten auf 8j war anhand der Modellverfeinerungen aufgrund der starken Korrelation zwischen den Momentparametern nicht möglich. Diese Korrelation ging so weit, daß ein guter Fit auch ohne Berücksichtigung von geordneten 8j-Eisenmomenten gelang. Bei entkoppelter Verfeinerung von 8f- und 8j-Momenten waren die Momentbeträge abhängig vom Startwert der Parameter. Die Verfeinerungsrechnungen waren aber insofern stabil, daß die Summe der Fe-Momente in einer Einheitszelle nahezu immer gleich war. Außerdem ergaben die Verfeinerungsrechnungen immer eine antiparallele Orientierung beider Fe-Untergitter zu den Selten-Erd-Momenten. In Tab. 6.8 sind jeweils zwei Fe-Ordnungsmodelle angegeben, die zu praktisch identischen R-Werten führten: Das erste Modell berücksichtigt nur geordnete 8f-Momente, während das zweite Modell ein 8j-Moment zuläßt, dessen Betrag mit dem des 8f-Moments "constrained" wurde. Obwohl eine magnetische Ordnung auf der 8j-Lage anhand der Beugungsdaten nicht eindeutig nachzuweisen war, ist eine Ordnung auf 8j plausibel, schon aufgrund der Äquivalenz der nächsten Abstände zwischen 8f-8f-Atomen einerseits und 8f-8j-Atomen andererseits. Das in Tab. 6.8 durch Schattierung hervorgehobene zweite Modell, das ein mittleres Moment pro Fe-Atom liefert, wird deshalb als das plausibelste angesehen.

Die Messungen ergaben zwei Typen von ferrimagnetischen Strukturen, die sich durch die Richtung der Momente in den Untergittern unterscheiden. Die magnetischen Momente in TbFe_5Al_7 , DyFe_5Al_7 , ErFe_5Al_7 und TmFe_5Al_7 liegen in der tetragonalen Basisebene der Zelle ($\varphi=90^\circ$), zum Beispiel parallel zur a-Achse (siehe Abb. 6.8 links). Die Richtung innerhalb der Basisebene kann mit Pulvermessungen nicht bestimmt werden. Die Magnetstruktur von HoFe_5Al_7 ist anders; hier sind die Momente entlang der tetragonalen c-Achse ($\varphi=0^\circ$) orientiert (Abb. 6.8 rechts). Im Beugungsdiagramm äußert sich die unterschiedliche Momentrichtung in der Ho-Probe z.B. durch den vergleichsweise intensitätsschwachen magnetischen (112)-Reflex (siehe Abb. 6.7 und Tab. 6.7). Das Tieftemperaturdiagramm von YFe_5Al_7 bei 12 K zeigt keine Intensitätszunahme von Kernreflexen, die eine ferromagnetische Fernordnung der Fe-Untergitter anzeigen würde.

Die verfeinerten magnetischen Momente liegen mehr oder weniger weit unterhalb der Werte der freien Selten-Erd- bzw. Fe-Ionen. Die einzige Ausnahme bildet das Tm-Moment, das oberhalb des freien Tm^{3+} -Moments ($7.6 \mu_B$) liegt. Eine Erklärung hierfür wurde bisher nicht gefunden. Das Tm-Moment konnte durch zusätzliche antiferromagnetische Momentkomponenten der Fe-Atome auf 8f oder 8j nicht reduziert werden. Die Diskrepanz bzgl. des

erhöhten Tm-Moment steht u.U. in Zusammenhang mit dem, im Vergleich zu anderen Verbindungen, reduzierten mittleren Fe-Moment von $1.2 \mu_B$ und/oder der Abweichung der Tm-Gitterkonstanten vom Verlauf der Lanthanidenkontraktion (Abb. 6.6).

Das Temperaturverhalten der magnetischen Fernordnungen wurde untersucht, indem für jede Substanz eine Serie von Diagrammen temperaturabhängig gemessen wurde. Abb. 6.9 zeigt den Verlauf der Reflexe (110) und (200/101) für die verschiedenen Verbindungen. Der magnetische Streubeitrag zum (110)-Reflex repräsentiert die Ordnung des Selten-Erd-Gitters, abgesehen von kleinen Beiträgen der 8j-Momente (siehe Tab. 6.7); magnetische Beiträge zu den Reflexen (200/101) können von allen magnetischen Untergittern kommen. Ein eventueller Offset der Kurven in Abb. 6.9 oberhalb der Ordnungstemperaturen T_c resultiert aus dem Kernreflexanteil. Innerhalb der Meßgenauigkeit wurde keine Hysterese der Magnetintensitäten bei aufeinanderfolgenden Abkühl- und Aufwärmzyklen festgestellt.

Tab. 6.8 Verfeinerte Magnetstrukturparameter von RFe_5Al_7 -Verbindungen. Magnetische Momente in μ_B . Der untere Teil der Tabelle zeigt die Ergebnisse der Potenzgesetz-Fits an die mit der Temperatur variierenden (200/101)-Bragg-Intensitäten. (φ =Winkel zur c-Achse)

RFe_5Al_7	R = Tb T=12 K	R = Dy T=15 K	R = Ho T=12 K	R = Er T=5 K	R = Tm T=12 K	R=Y T=12 K
Gitterparameter a [Å] c [Å]	8.690(20) 5.033(20)	8.675(20) 5.037(20)	8.654(20) 5.021(20)	8.629(20) 5.007(20)	8.670(20) 5.025(20)	8.665(20) 5.021(20)
ferrimagn. Strukturen	$\varphi = 90^\circ$	$\varphi = 90^\circ$	$\varphi = 0^\circ$	$\varphi = 90^\circ$	$\varphi = 90^\circ$	
m(R) in 2a m(Fe) in 8f	7.94(9) 2.13(8)	9.5(1) 2.1(1)	6.15(8) 1.75(5)	8.85(9) 2.15(7)	9.71(9) 1.52(7)	
m(R) <m(Fe)> in 8f, 8j	8.12(9) 1.64(6)	9.5(1) 1.60(8)	6.29(8) 1.65(4)	8.96(8) 1.78(5)	9.79(7) 1.21(5)	-----
R-Werte [%] R _{wp} R _{exp} R _B	11.8 4.7 4.8	12.4 3.7 6.7	12.0 4.8 6.5	11.0 4.0 5.0	10.5 3.0 6.0	9.8 4.0 4.8
Curie-Temp. T _c [K]	235(10)	230(23)	61(1)	62(1)	235(20)	-----
B	0.9	0.9	0.87	1.0	0.7	
β	0.53(7)	0.74(22)	0.34(6)	0.34(3)	0.83(10)	

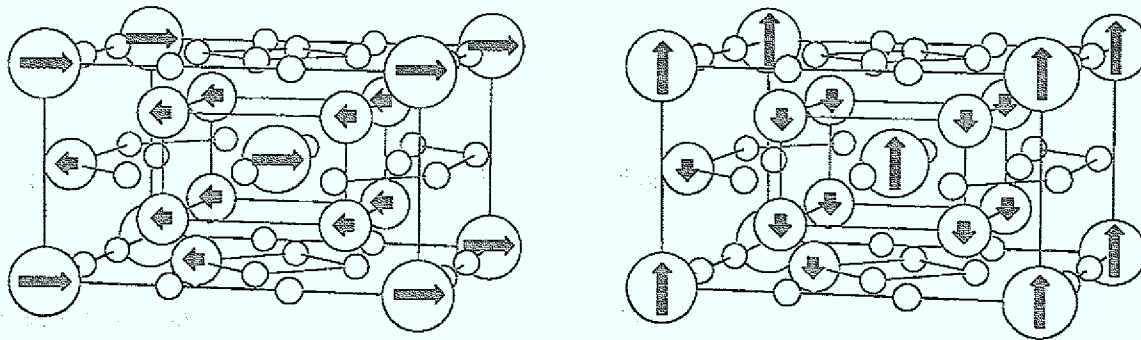


Abb. 6.8 Ferrimagnetische Strukturen in RFe_5Al_7 . links: Momente in der Basisebene für $R=Tb, Dy, Er, Tm$. rechts: Momente parallel zur c -Achse in $HoFe_5Al_7$.

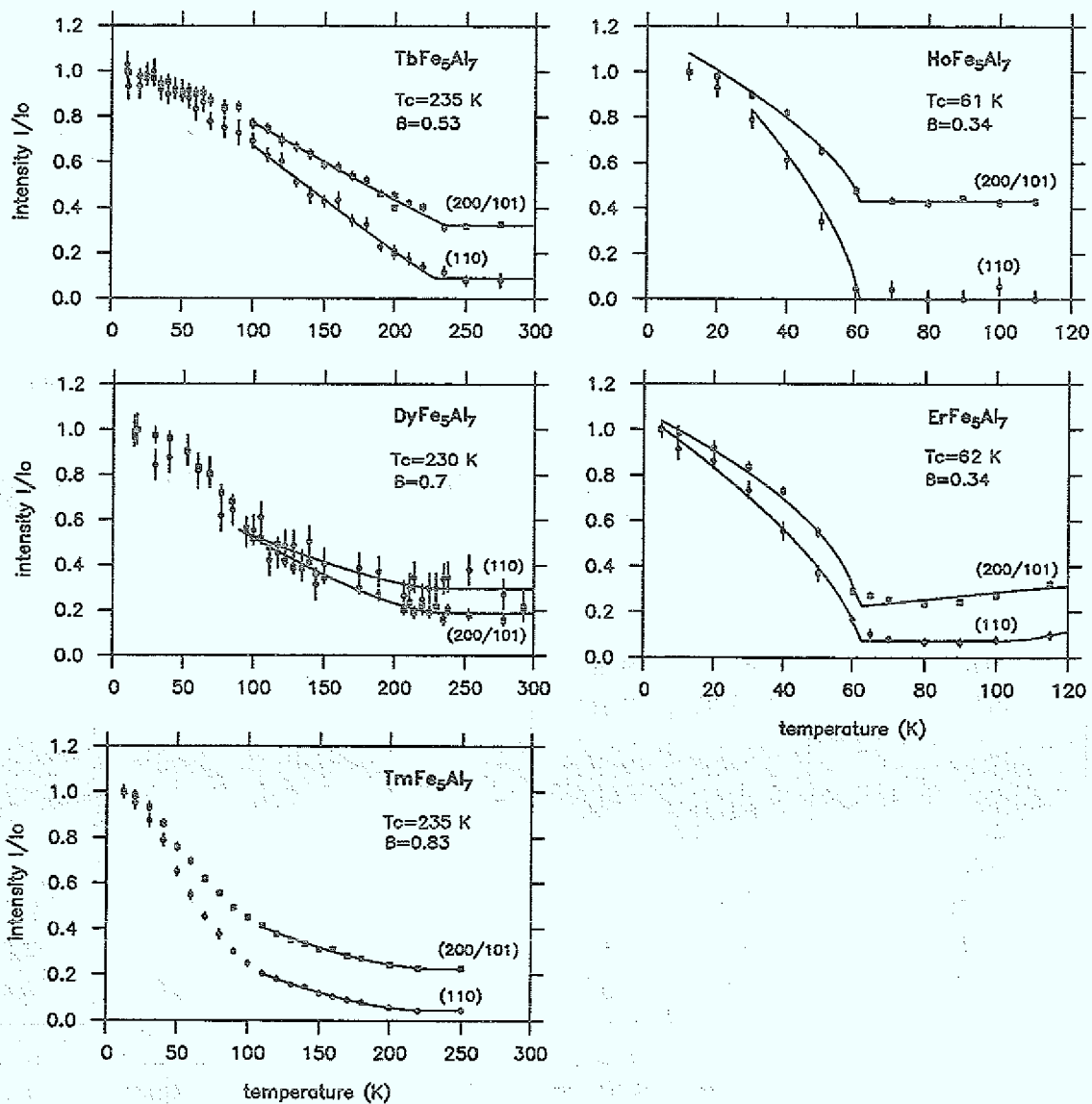


Abb. 6.9 Temperaturabhängigkeit der Intensität des (110)-Reflexes (Punkte) und des (200/101)-Reflexes (Quadrate). Durchgezogenen Linien sind Potenzgesetz-Kurven (siehe Text).

An jede Serie der auf Maximalintensität I_0 normierten (110)- und (200/101)-Reflexintensitäten wurde mit einem least-squares Programm eine Potenzgesetz-Kurve der Form

$$I/I_0 = B^2 (1 - T/T_c)^{2\beta} \quad (6.1)$$

angepaßt. Dabei waren die Amplitude B , der Exponent β und die Curie-Temperatur T_c anzupassende Parameter. Die verfeinerten Werte für die (200/101)-Kurven sind in Tab. 6.8 zusammengestellt. Die Fit-Parameter für die (110)-Kurven stimmen praktisch mit den Werten in der Tabelle überein; sie sind aber aufgrund der kleineren (110)-Magnetintensitäten mit einem größeren Fehler behaftet als die Parameter der (200/101)-Kurven.

In den RFe_5Al_7 -Verbindungen, die bis auf YFe_5Al_7 bei tiefen Temperaturen alle ferrimagnetische Strukturen haben, ordnen die magnetischen Untergitter von R und Fe bei der gleichen Temperatur T_c . Die Analyse der Diagramme bei verschiedenen Temperaturen zeigt, daß die ferrimagnetischen Ordnungen im gesamten beobachteten Gebiet unterhalb T_c existieren. Die Magnetreflexe (110) und (200/101) zeigen praktisch gleiches Temperaturverhalten, z.B. gleiches β . Daraus kann man schließen, daß der Aufbau der Ordnung in den Selten-Erd- und Fe-Untergittern synchron mit fallender Temperatur verläuft. Dies spricht für eine starke Kopplung zwischen den magnetischen Untergittern. Im Vergleich der Verbindungen untereinander ist das Temperaturverhalten der Magnetstrukturen allerdings sehr unterschiedlich in Bezug auf Curie-Temperaturen und Magnetisierungsverlauf. Die fünf ferrimagnetischen Verbindungen $TbFe_5Al_7$, $DyFe_5Al_7$, $HoFe_5Al_7$, $ErFe_5Al_7$ und $TmFe_5Al_7$ lassen sich in zwei Klassen einteilen:

Zur ersten Klasse gehören $TbFe_5Al_7$, $DyFe_5Al_7$ und $TmFe_5Al_7$. Diese Substanzen ordnen bei hohen Temperaturen bei etwa $T_c=235$ K. Die magnetischen Intensitäten, die proportional zum Quadrat der jeweiligen Untergitter-Magnetisierung sind, kennzeichnen einen sehr ungewöhnlichen, von einem normalen Brillouin-Verhalten sehr stark abweichenden Verlauf mit variierender Temperatur. Bei sinkender Temperatur unterhalb T_c steigen die Magnetintensitäten über mehrere hundert Kelvin hinweg relativ flach an und sind sogar bei Temperaturen unterhalb 20 K noch nicht vollständig in Sättigung übergegangen (Abb. 6.9). Der Anstieg der Reflexintensitäten in den Tb-Diagrammen ist praktisch linear; die Dy- und Tm-Proben zeigen sogar hyperbolische Temperaturkurven. Der Anstieg der Magnetisierung unterhalb T_c wird durch Exponenten $\beta=0.53$ (Tb), $\beta=0.74$ (Dy) und $\beta=0.83$ (Tm) charakterisiert.

Die Verbindungen der zweiten Klasse, $HoFe_5Al_7$ und $ErFe_5Al_7$, haben erst unterhalb von $T_c=60$ K eine magnetische Fernordnung. Beide Verbindungen weisen "Brillouin-artiges" Temperaturverhalten auf mit steil zu tiefen Temperaturen hin ansteigenden Magnetreflexen. Die Kurven werden für beide Verbindungen durch einen Exponenten $\beta=0.34$ beschrieben.

6.4.2 Inkommensurable Momentmodulationen

Im Beugungsdiagramm von TbFe_5Al_7 beobachtet man bei 12 K eine geringfügige Verbreiterung des (200/101)-Reflexfußes (siehe Abb. 6.7). Diese Verbreiterung wird nicht durch die ferrimagnetische Fernordnung erklärt. Auch in den Diagrammen von YFe_5Al_7 sieht man bei 12 K im Bereich des Kernreflexes (200/101) zusätzliche Streuung. In Abb. 6.10 ist der (200/101)-Reflexfuß in den YFe_5Al_7 -Diagrammen bei 12 K und 293 K stark vergrößert dargestellt. Im 12K-Diagramm ist ein etwa 5° breiter, diffuser Reflexhügel hinzugekommen, der nicht durch eine Fernordnung verursacht wird. Man beachte, daß die Zählraten der diffusen Streuung um zwei Größenordnungen kleiner sind als die des Kernreflexes (200/101) (vgl. dazu Abb. 6.4f). Zwei Maxima im diffusen Anteil im YFe_5Al_7 -Diagramm links und rechts des Kernreflexes (200/101) deuten auf zusätzliche Bragg-Satelliten einer magnetischen Überstruktur hin, die dem breiten diffusen Reflex überlagert sind. Entsprechendes kann man im Fall der Reflexfußverbreiterung im TbFe_5Al_7 -Diagramm bei 12 K erkennen.

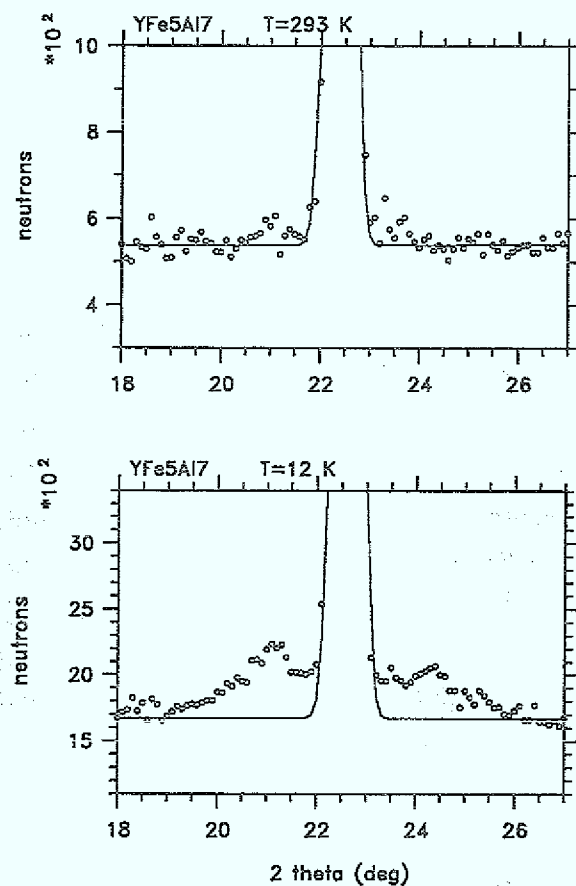


Abb. 6.10 Ausschnitte aus den Beugungsdiagrammen von YFe_5Al_7 bei 293 K und 12 K im Bereich des (200/101)-Reflexfußes.

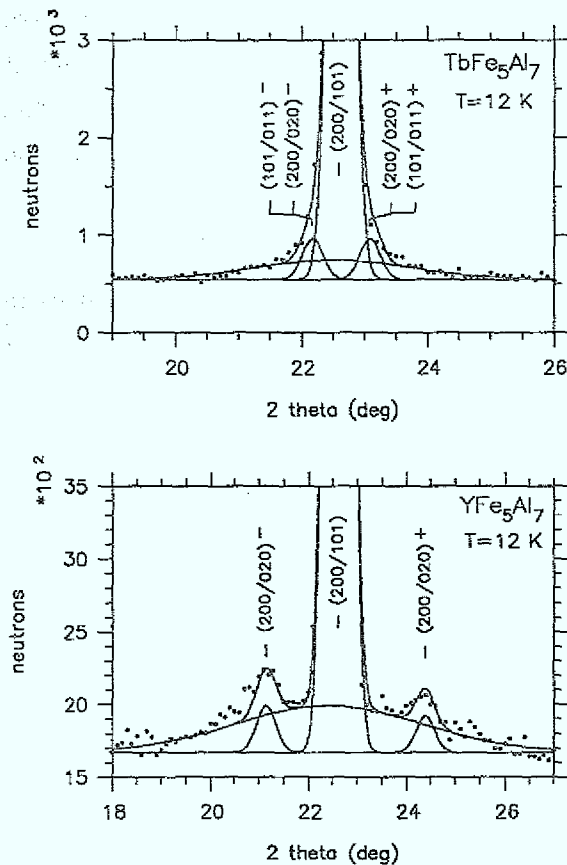


Abb. 6.11 Profilanalyse des (200/101)-Peaks von TbFe_5Al_7 bei 12 K (oben) und YFe_5Al_7 bei 12 K (unten).

Die (200/101)-Reflexprofile von TbFe_5Al_7 und YFe_5Al_7 bei 12 K wurden mit Hilfe von Profilanalyse in drei Gauß-Reflexe aufgeteilt (siehe Abb. 6.11): ein zentraler Bragg-Peak, zwei Satellitenreflexe links und rechts des Zentralpeaks und ein breiter diffuser Gaußpeak unter dem Zentralpeak. Fundamental- und Satellitenreflexe haben dieselbe Halbwertsbreite. Diese Analyse wurde für verschiedene Temperaturen zwischen 12 K und 250 K durchgeführt. In Abb. 6.12 sind die integrierten Intensitäten der diffusen Anteile und die Intensitäten der Satelliten in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die zwei Kurven zeigen sowohl für die Tb- als auch für die Y-Probe einen unterschiedlichen Abfall mit steigender Temperatur. Während die Satelliten oberhalb von 100 K verschwinden, ist der breite diffuse Reflex auch bei 250 K noch nicht ganz auf null abgesunken. Der unterschiedliche Temperaturverlauf der Satellitenpeaks und diffusen Reflexe bestätigt, daß es sich um zwei verschiedenen Effekte handelt. Die diffusen Reflexe werden in Abschnitt 6.4.3 als magnetische Nahordnungpeaks interpretiert.

Die quantitative Analyse der Satellitenreflexe bei 12 K erlaubt eine Abschätzung der Periodizitäten und magnetischen Momente der inkommensurablen Überstrukturen in TbFe_5Al_7 und YFe_5Al_7 . Modellrechnungen wurden mit dem Programm IC-POWLS durchgeführt. Die

Profilanalyse in Abb. 6.11 beruht allerdings auf der vereinfachenden Annahme, daß der diffuse Anteil durch eine Gaußkurve beschrieben wird und daß es jeweils nur einen Satellitreflex links und rechts des Fundamentalreflexes gibt. Außerdem werden Satelliten nur am (200/101)-Reflex beobachtet. Es sind deshalb nur sehr eingeschränkte Aussagen möglich:

- Die Übergangstemperaturen liegen bei etwa 100 ± 20 K sowohl für TbFe_5Al_7 als auch für YFe_5Al_7 .
- Es ist nicht klar, welche Untergitter zur Überstruktur beitragen und welche Grundstrukturen F, A1, A2 als Basis für die Modulation anzusetzen sind. Modelle für die Tb- als auch für die Y-Struktur müssen für die (200/101)-Satelliten die größte Intensität ergeben. Für TbFe_5Al_7 ist es sinnvoll, eine Modulation der ferrimagnetischen Ordnung, also der R- und Fe-8f-Momente anzunehmen, da der (200/101)-Reflex auch der stärkste Peak der ferrimagnetischen Fernordnung ist (siehe Abb. 6.7). Für YFe_5Al_7 wird eine Modulation einer ferromagnetischen Grundstruktur von Fe-Momenten auf 8f angenommen. Eine Beteiligung der 8j-Momente an der Modulation ist für beide Verbindungen nicht auszuschließen; 8j-Momente liefern aber vernachlässigbare Intensitäten.

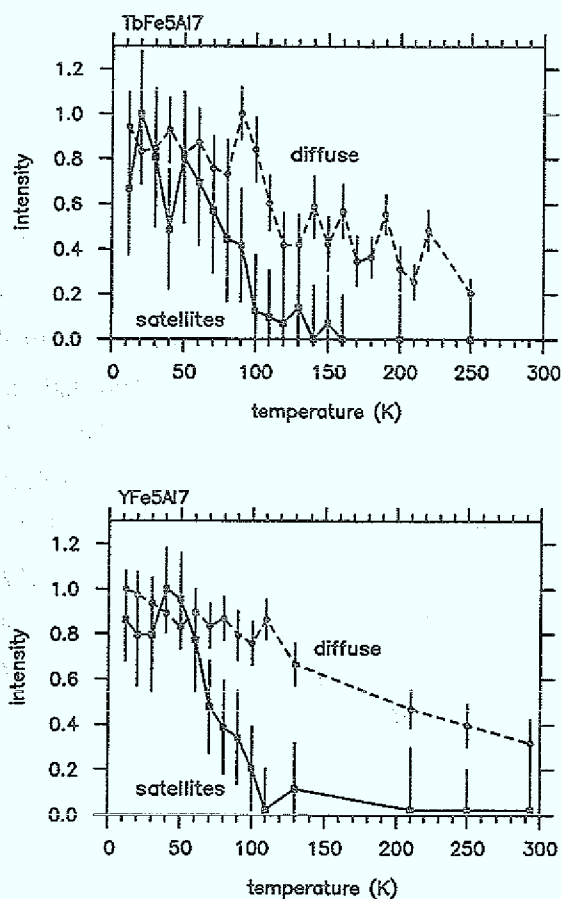


Abb. 6.12 Temperaturabhängigkeit der Intensitäten von Satelliten (durchgezogene Kurven) und diffusen (200/101)-Reflexen (gestrichelte Kurven) von TbFe_5Al_7 (oben) und YFe_5Al_7 (unten).

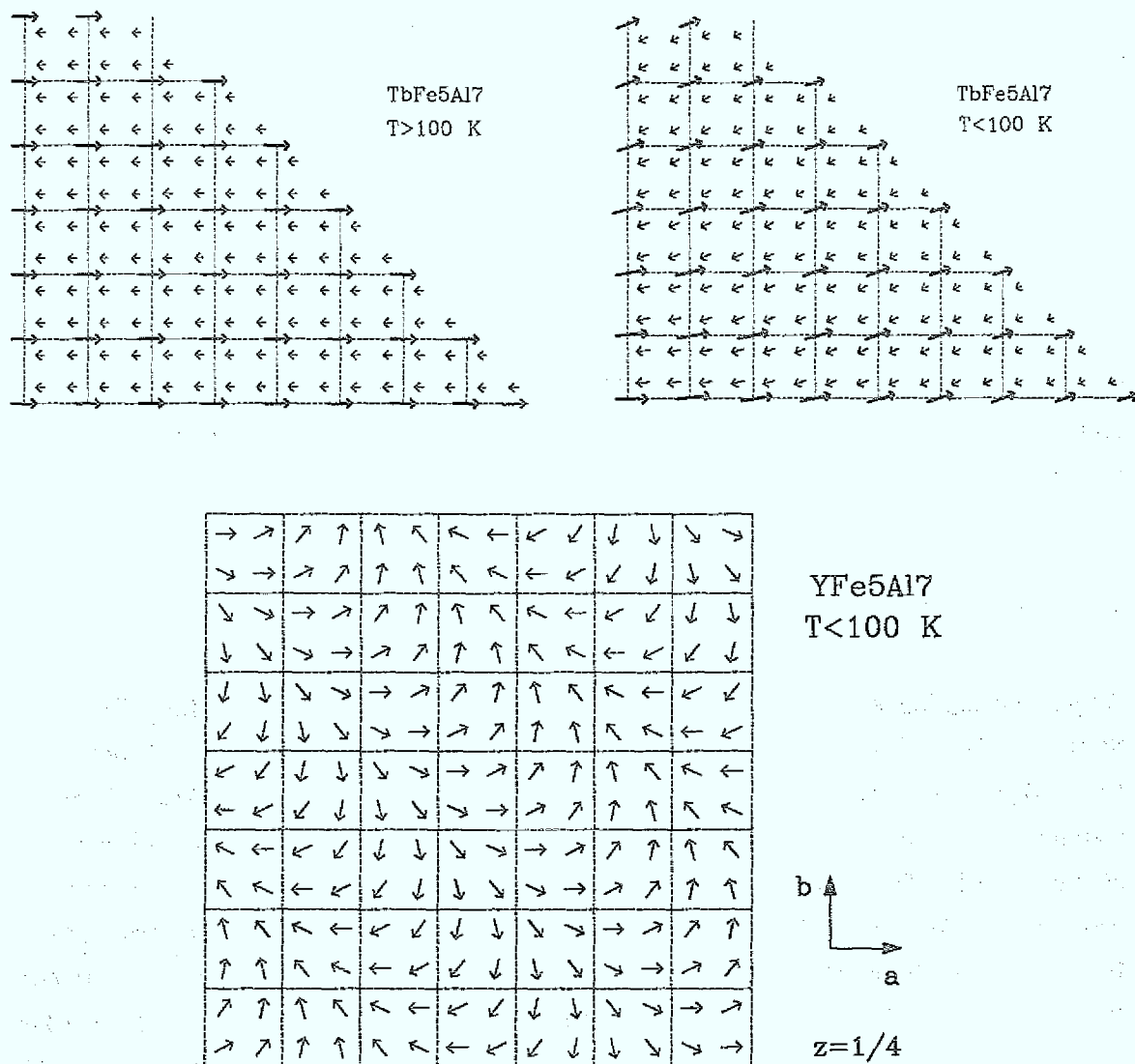


Abb. 6.13 Darstellungen von magnetischen Momentmodulationen in TbFe₅Al₇ und YFe₅Al₇.
oben links: ferrimagnetische TbFe₅Al₇-Struktur oberhalb 100 K mit Tb-Momenten (große Pfeile) auf z=0 und Fe-8f-Momenten (kleine Pfeile) auf z=1/4.
oben rechts: Spiralmodulation der ferrimagnetischen Ordnung unterhalb 100 K.
unten: Spiralmodulation der Fe-8f-Momente in YFe₅Al₇ unterhalb 100 K.

- c) Die Satellitenlagen werden am einfachsten durch Ausbreitungsvektoren des Typs $[k_x, k_x, 0]$ beschrieben. Für TbFe₅Al₇ ist $k_x \approx 1/20$, für YFe₅Al₇ ist $k_x \approx 1/7$.
- d) Die Momentrichtung kann anhand eines Satellitenpaares nicht bestimmt werden. Es ist deshalb auch eine Unterscheidung zwischen z.B. Sinusmodulation und Spirale nicht möglich. Man erhält aus den Satellitenintensitäten ein mittleres Moment $\langle m \rangle = m_0 = A_k \sqrt{2}$, wenn m_0 ein Spiralmoment und A_k die Amplitude einer Sinusmodulation bezeichnet:

$$\text{TbFe}_5\text{Al}_7: \langle m \rangle_{\text{Tb}} = 2.0(2) \mu_B, \quad \langle m \rangle_{\text{Fe}} = 0.5(2) \mu_B \quad (T = 12 \text{ K})$$

$$\text{YFe}_5\text{Al}_7: \langle m \rangle_{\text{Fe}} = 0.5(1) \mu_B \quad (T = 12 \text{ K})$$

Abb. 6.13 veranschaulicht die inkommensurablen Überstrukturen von TbFe_5Al_7 und YFe_5Al_7 unterhalb von 100 K am Beispiel einer spiralförmigen Modulation mit in der Basisebene liegenden inkommensurablen Momentkomponenten. Oberhalb von 100 K gibt es in TbFe_5Al_7 eine kollineare, ferrimagnetische Ordnung. Unterhalb von 100 K bewirkt die zusätzliche Spiralkomponente ein Kippen der Momente aus der Richtung der vorher uniaxialen Ordnung. Für YFe_5Al_7 hat man eine reine Spirale aus Fe-Momenten, die, wie in Abb. 6.13 nur die Fe-Atome auf 8f betrifft, oder auch die Fe-Momente auf 8j einschließen kann.

HoFe_5Al_7 zeigt bei 60 K Anzeichen von Satellitreflexen am (200/101)-Reflex. Anders als bei den Verbindungen TbFe_5Al_7 und YFe_5Al_7 sind diese Satelliten aber bei 12 K nicht mehr vorhanden. Eventuell gibt es eine Überstruktur in einem begrenzten Temperaturbereich. Die Statistik der gemessenen Diagramme reicht nicht aus, um diese Frage zu klären.

6.4.3 Magnetische Nahordnung

Andere Verbindungen der Serie RFe_5Al_7 zeigen eine noch ausgeprägtere diffuse magnetische Streuung als TbFe_5Al_7 und YFe_5Al_7 . Abb. 6.14 zeigt das (200/101)-Reflexprofil von ErFe_5Al_7 in einem Ausschnitt eines bei 80 K aufgenommenen Diagramms. Man erkennt eine unsymmetrisch verbreiterte Basis dieses Reflexes, der sowohl bei 12 K als auch bei 250 K eine gaussische Profil besitzt. Die Intensität dieses Streubeitrages unterhalb des Kernreflexes zeigt eine starke Korrelation mit der Intensität des (200/101)-Fernordnungspeaks (Einschub in Abb. 6.14). HoFe_5Al_7 zeigt ein entsprechendes Verhalten. Die Variation des (200/101)-Reflexes mit der Temperatur ist für die Ho-Probe in Abb. 6.15 dargestellt. Man erkennt besonders breite, diesmal symmetrisch um den Kernreflex verteilte, diffuse Streuung, die dicht oberhalb des Fernordnungsübergang bei 60 K besonders stark ist, die aber bei Abkühlung der Probe unter 60 K schnell abnimmt.

Die Korrelation der Temperaturabhängigkeit der diffusen Peaks mit der Fernordnungsmagnetisierung zeigt, daß es sich bei den breiten Peaks um magnetische Streuung handelt. Die stark verbreiterten Reflexe in ErFe_5Al_7 und HoFe_5Al_7 können nicht durch eine einfache Satellitenaufspaltung erklärt werden: Die 2 θ -Breiten der diffusen Anteile sind so groß, daß es einer großen Zahl von Satelliten bedarf, um das Profil auszufüllen.

Zur Entstehung der diffusen Reflexe wird eine Nahordnung von magnetischen Momenten angenommen, wobei die breiten Reflexhügel durch elastische magnetische Streuung an kleinen Bereichen mit statischer magnetischer Nahordnung entstehen. Im Vergleich zu den scharfen Bragg-Peaks der Fernordnung äußert sich die endliche Größe der Bereiche in breiten Hügeln im Beugungsdiagramm.

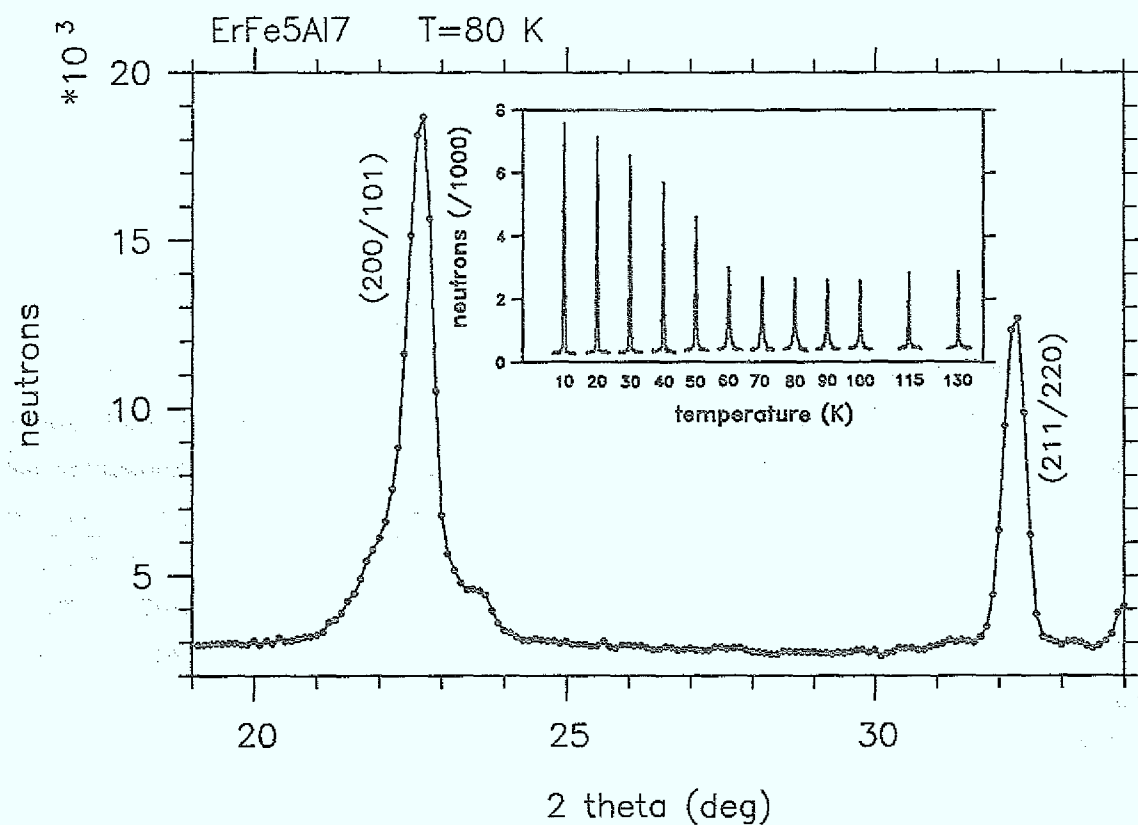


Abb. 6.14 Ausschnitt aus dem Beugungsdiagramm von ErFe₅Al₇ bei 80 K. Das eingefügte Bild zeigt das (200/101)-Reflexprofil bei $2\theta=22.6^\circ$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

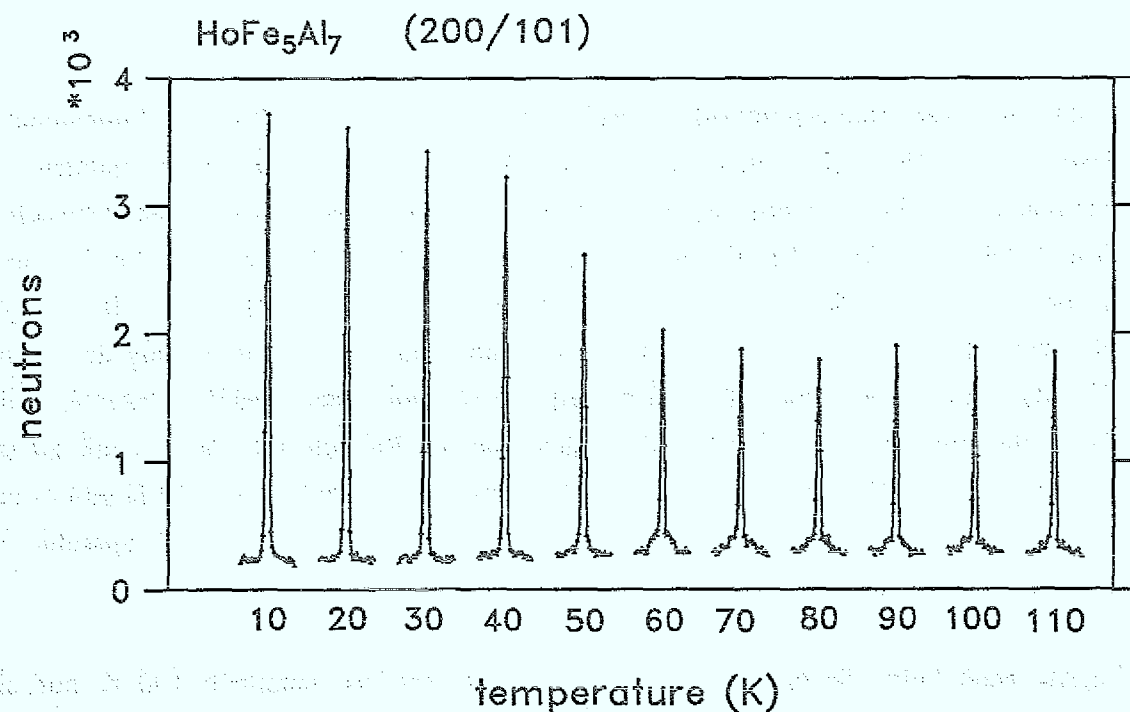


Abb. 6.15 (200/101)-Reflexprofil von HoFe₅Al₇ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Es handelt sich also nicht um kritische diffuse magnetische Streuung an zeitlich fluktuierenden magnetischen Momenten; kritische Streuung ist in der Regel nur in einem eng begrenzten Temperaturbereich in der Umgebung eines Phasenübergangs zu beobachten. Die breiten Reflexe in den Beugungsdiagrammen der RFe_5Al_7 -Verbindungen sind dagegen in einem weiten Temperaturbereich vorhanden.

Abb. 6.16 zeigt die Temperaturabhängigkeiten der Intensitäten der (200/101)-Nahordnungsreflexe für die einzelnen Verbindungen. Die Kurven für $TbFe_5Al_7$ und YFe_5Al_7 stammen aus Abb. 6.12. Auch in den Diagrammen von $DyFe_5Al_7$ und $TmFe_5Al_7$ gibt es schwache diffuse Reflexe. Die Statistik der $DyFe_5Al_7$ -Diagramme reicht aber nicht aus, um eine Nahordnung zu analysieren. Die Intensitäten wurden ermittelt durch Anpassung einer Gaußkurve an den breiten diffusen Reflexanteil von (200/101). Abweichungen von einem Gaußprofil sieht man erst in Diagrammen extrem guter Statistik, wie im Fall des in 10 Stunden gemessenen Diagrammausschnitts von $ErFe_5Al_7$ in Abb. 6.14. Die diffusen Reflexe in den Diagrammen der Zwischentemperatur-Messungen (10-30 Minuten Meßzeit) haben dagegen eher das Erscheinungsbild des YFe_5Al_7 -Nahordnungspeaks in Abb. 6.11. Die Halbwertsbreiten der Nahordnungsreflexe aller Verbindungen ändern sich praktisch nicht mit der Temperatur.

Die Nahordnungseffekte sind unterschiedlich stark ausgeprägt für die beiden in Abschnitt 6.4.1 angesprochenen Klassen mit $R=Tb, Dy, Tm$ auf der einen Seite und $R=Ho, Er$ auf der anderen Seite. Besonders deutlich treten Nahordnungseffekte in $HoFe_5Al_7$ und $ErFe_5Al_7$ auf, den Verbindungen mit den tiefen Curie-Temperaturen und den Brillouin-artigen Magnetisierungskurven (vgl. Abb. 6.9 und Abb. 6.16).

Die stärksten Nahordnungsintensitäten beobachtet man unter den (200/101)-Fundamentalreflexen, wo andererseits auch die größten kommensurablen Magnetintensitäten der ferrimagnetischen Fernordnung auftreten. Andere Reflexe, z.B. (110), haben schwächere diffuse Anteile. Man kann deshalb annehmen, daß sowohl Selten-Erd- als auch Fe-Momente nahgeordnet sind und daß innerhalb der Nahordnungsbereiche – auch schon oberhalb der Curie-Temperaturen – eine ferrimagnetische Ordnung existiert. Bei Abkühlung der Proben $HoFe_5Al_7$ und $ErFe_5Al_7$ unter 100 K (siehe Abb. 6.16) nimmt der Grad der Ordnung in den Nahordnungsgebieten bzw. die Zahl der nahgeordneten Bereichen zunächst stark zu und erreicht in der Nähe der Curie-Temperaturen ein Maximum. Unterhalb von 60 K gibt es eine Koexistenz von Nahordnung und Fernordnung, wobei bei fallender Temperatur die Fernordnung auf Kosten der Nahordnung ansteigt.

YFe_5Al_7 zeigt keine ferromagnetische Fernordnung, sondern unterhalb 100 K nur eine inkommensurable Fernordnung der sehr kleinen Fe-Momente. Es existiert aber im gesamten

Temperaturbereich zwischen 12 und 300 K eine Nahordnung von Fe-Momenten. Das Auftreten des stärksten Nahordnungspeaks am (200/101)-Kernreflex ist vereinbar mit einer ferromagnetischen lokalen Ordnung der Fe-Momente in den Nahordnungsbereichen. Die Existenz von Nahordnung auch in der Y-Probe verdeutlicht, daß die Nahordnungseffekte in den RFe_5Al_7 -Verbindungen von den Fe-Momenten ausgehen.

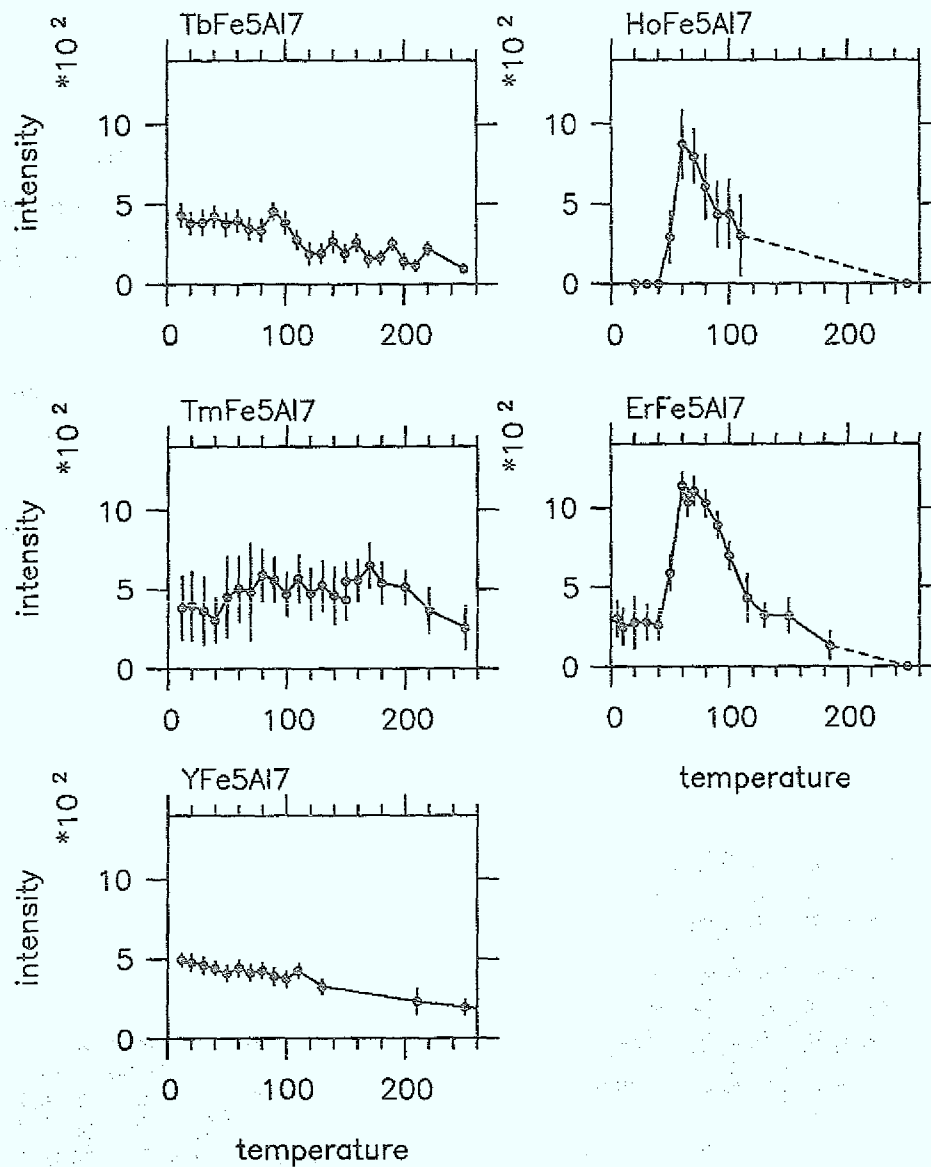


Abb. 6.16 Temperaturverlauf der magnetischen (200/101)-Nahordnungsintensitäten.

Die räumliche Ausdehnung der nahgeordneten Bereiche im Kristall läßt sich aus den Reflexbreiten der diffusen Reflexe abschätzen mit der Beziehung: (vgl. Int. Tab. Cryst. III, 1983, S. 318 ff)

$$D = \frac{180}{\pi} \frac{\lambda}{\Delta 2\theta \cos \theta} \quad (6.2)$$

D gibt den Durchmesser der Nahordnungsbereiche senkrecht zur betrachteten Netzebene an.

Die integrale Breite $\Delta 2\theta$ (integrierte Intensität/max. Intensität; in Grad) ist für Gaußkurven bis auf einen Faktor 1.06 gleich der Halbwertsbreite. Im Vergleich zur Peakbreite eines Nahordnungsreflexes kann die integrale Breite des ungestörten, "Instrument-verbreiterten" Bragg-Reflexes vernachlässigt werden. Aus den für eine Verbindung über alle Temperaturen gemittelten Werten für die 2θ -Breiten der Nahordnungspeaks wurden die Werte $D(\text{Tb})=30 \text{ \AA}$, $D(\text{Ho})=30 \text{ \AA}$, $D(\text{Er})=40 \text{ \AA}$, $D(\text{Tm})=30 \text{ \AA}$ und $D(\text{Y})=20 \text{ \AA}$ berechnet. Die Nahordnungsbereiche umfassen also nur wenige Einheitszellen der Kristallstruktur.

Die Nahordnung in den RFe_5Al_7 -Verbindungen wird, wie aus den YFe_5Al_7 -Messungen ersichtlich, maßgeblich durch die Fe-Momente ausgelöst. Da in RFe_4Al_8 -Substanzen Nahordnungsphänomene bisher nicht beobachtet wurden, kann man folgern, daß zur Entstehung der Nahordnung in RFe_5Al_7 die Fe-Atome auf 8j entscheidend beitragen. Das stark unterschiedliche Temperaturverhalten der Verbindungen in Bezug auf den Aufbau der ferrimagnetischen Magnetisierung (Abb. 6.9) und die Existenz von magnetischen Nahordnungspeaks oberhalb der Fernordnungstemperatur (Abb. 6.16) lassen außerdem vermuten, daß magnetische Nahordnungsbereiche mit Bereichen erhöhter Fe-Konzentration im Probenvolumen zusammenfallen. Aufgrund der Besetzungsvorliebe der zusätzlichen Fe-Atome für die Lage 8j ist es naheliegend, daß es zu einer Clusterbildung von Fe-Atomen auf 8j in bestimmten Bereichen der Probe kommt, während andere, eisenärmere Bereiche im Mittel weniger als 2 Fe-Momente pro Zelle und 8j-Lage aufweisen. Für die Existenz solcher Fe-Cluster spricht außerdem die Temperaturunabhängigkeit der 2θ -Breiten der magnetischen Nahordnungspeaks: die Größe der Nahordnungsbereiche liegt schon bei Raumtemperatur fest.

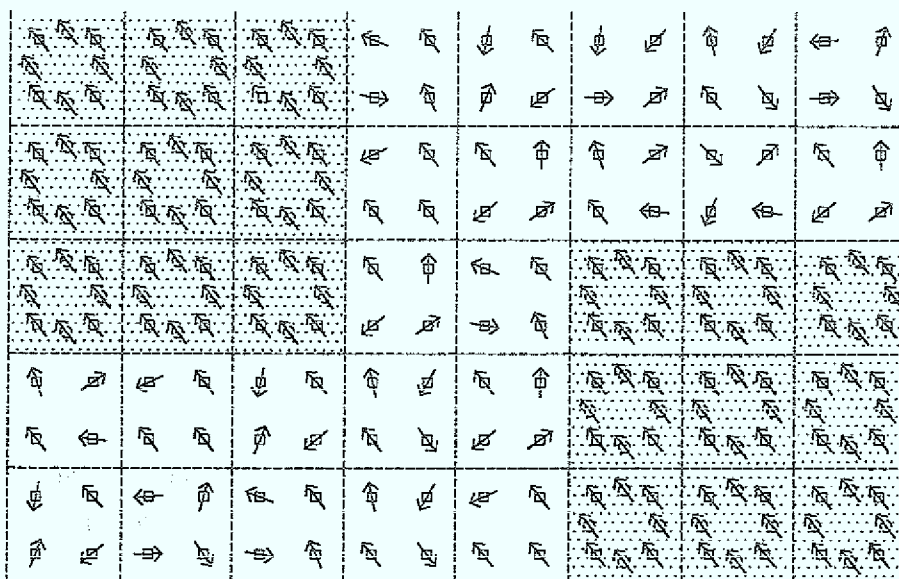


Abb. 6.17 Schematische Darstellung von Fe-Clustern in 8j (punktierte Bereiche) und daraus folgende magnetische Nahordnung. (8f-Fe-Momente auf Quadraten in $z=1/4$; 8j-Fe-Momente auf Kreisen in $z=0$)

Die Bildung von Fe-Clustern auf der 8j-Lage und damit einhergehend eine magnetische Nahordnung kann für verschiedene Proben, evtl. präparationsbedingt, mehr oder weniger stark ausgeprägt sein und unterschiedliches Temperaturverhalten der Fernordnung zur Folge haben, da Nah- und Fernordnung eng korreliert sind. Innerhalb der Fe-Cluster ist aufgrund der höheren Momentdichte die magnetische Wechselwirkung stärker als in Kristallbereichen mit mittlerer Fe-Dichte. Innerhalb der Cluster kann es deshalb schon oberhalb der Fernordnungstemperatur zur Ausrichtung von Momenten kommen. Damit wäre zum Beispiel zu erklären, daß YFe_5Al_7 selbst bei Raumtemperatur Nahordnung zeigt. Abb. 6.17 veranschaulicht die Vorstellung von Eisenclustern und Nahordnung in YFe_5Al_7 . Bei extremer Clusterbildung gibt es Bereiche, die stöchiometrisch einer YFe_8Al_4 -Verbindung entsprechen, während andere Gebiete einer YFe_4Al_8 -Stöchiometrie näherkommen. Für die anderen RFe_5Al_7 -Verbindungen kann man aufgrund der starken Kopplung zwischen den magnetischen Untergittern annehmen, daß auch die Selten-Erd-Momente an der Nahordnung teilnehmen und zusammen mit den Fe-Untergittern lokale ferrimagnetische Ordnungen innerhalb der Fe-Cluster bilden.

6.5 Diskussion der Ergebnisse

Tab. 6.9 faßt die Ergebnisse der Neutronenbeugungsmessungen an den Verbindungen der Serie RFe_5Al_7 zusammen. Die Eisenatome bevorzugen die Lagen 8f und 8j der ThMn_{12} -Struktur, während die Lagen 8i praktisch frei von Eisen sind. Das magnetische Ordnungsverhalten ist vor allem charakterisiert durch ferrimagnetische, uniaxiale Ordnungen, bei antiparalleler Ausrichtung der Selten-Erd-(R)-Momente auf den 2a-Lagen zu den Eisenmomenten auf den Lagen 8f und 8j. Im Vergleich zu den magnetischen Ordnungen in RFe_4Al_8 -Verbindungen (siehe Abb. 6.18) liegt auf den ersten Blick ein einfacheres Ordnungsverhalten vor, da magnetische R- und Fe-Untergitter in RFe_5Al_7 bei einer gemeinsamen Temperatur ordnen. Im Vergleich zu RFe_4Al_8 ordnen die Selten-Erd-Gitter in RFe_5Al_7 bei höheren Temperaturen. Das bedeutet, daß die ferrimagnetischen Ordnungen in RFe_5Al_7 -Verbindungen durch die Fe-Momente ausgelöst werden. Die hohe Fe-Momentdichte sorgt für eine starke Kopplung der magnetischen Untergitter schon bei hohen Temperaturen ($T_c \approx 235$ K für $\text{R}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$).

Dieses einfache Ordnungsschema wird gestört durch die tiefen Ordnungstemperaturen von HoFe_5Al_7 und ErFe_5Al_7 bei 60 K. Das zusätzliche Fe in RFe_5Al_7 im Vergleich zu den RFe_4Al_8 -Substanzen sorgt nämlich zugleich für eine komplizierte Situation dadurch, daß eine weitere magnetische Symmetrielage hinzukommt, die gemischt mit magnetischen und nicht-magnetischen Atomen besetzt ist. So ist die Unordnung, die in manchen RFe_4Al_8 -Verbindungen durch präparationsbedingte Abweichungen von der idealen Lagenbesetzung

entsteht und für Spinglas-Verhalten sorgt (Gal et al, 1989, 1990), in RFe_5Al_7 -Verbindungen inhärent und stöchiometriebedingt vorhanden. Die Existenz von Fe-Clustern und magnetischer Nahordnung offenbart eine inhomogene Spinverteilung im Probenvolumen, die offensichtlich mit Spinglaszuständen und damit einhergehenden irreversiblen magnetischen Phänomenen in einigen RFe_5Al_7 -Verbindungen zusammenhängt (Felner & Nowik, 1986, 1988).

Tab. 6.9 Strukturelle und magnetische Ordnungen in RFe_5Al_7 -Verbindungen.

RFe_5Al_7 R=	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Y
Strukturelle Ordnung	Fe/Al-Atome auf Mn-Lagen 8f, 8i, 8j der $ThMn_{12}$ -Struktur Fe-Besetzungspräferenz: 8f: 100 % Fe 8i: 100 % Al 8j: 20 % Fe, 80 % Al					
Ferrimagnetische Ordnung	kollinear $m \perp c$	kollinear $m \perp c$	kollinear $m \parallel c$	kollinear $m \perp c$	kollinear $m \perp c$	
T_c [K]	235	230	61	62	235	
β	0.53	0.74	0.34	0.34	0.83	-----
$m(R)$ [μ_B]	8.12	9.5	6.29	8.96	9.8	
$m(Fe)$ [μ_B]	1.64	1.60	1.65	1.78	1.21	
inkommensurable magnetische Ordnung	$[k_x k_x 0]$ $k_x=0.05$					$[k_x k_x 0]$ $k_x=0.14$
T_{c2} [K]	100	-----	-----	-----	-----	100
$\langle m(R) \rangle$ [μ_B]	2.0					---
$\langle m(Fe) \rangle$ [μ_B]	0.5					0.5
magnetische Nahordnung	schwach	schwach	stark	stark	schwach	schwach
D [Å]	30	..	30	40	30	20

Nahordnungscluster, die sich in diffusen Neutronenstreupeaks zeigen, und eingefrorene Spinzustände, die im Beugungsdiagramm nicht sichtbar sind, sind vermutlich verantwortlich für die ungewöhnlichen Temperaturkurven der Fernordnungen der bei 230 K ordnenden Verbindungen TbFe_5Al_7 , DyFe_5Al_7 und TmFe_5Al_7 (siehe Abb. 6.9). Die Ausbildung der Fernordnungen in diesen Substanzen wird offenbar dadurch behindert, daß die teilweise schon oberhalb der Curie-Temperaturen existierenden Nahordnungskonfigurationen oder auch zusätzlich eingefrorene Spinzustände nur langsam mit sinkender Temperatur "aufgebrochen" werden.

Bei den Verbindungen HoFe_5Al_7 und ErFe_5Al_7 , die die stärksten Nahordnungseffekte und damit wahrscheinlich einen hohen Grad an Fe-Clusterbildung aufweisen, wird eine magnetische Ordnung sogar bis zu Temperaturen von 60 K verhindert. HoFe_4Al_8 , zum Beispiel, hat dagegen schon bei 150 K eine ferromagnetische Fe-Fernordnung (Schäfer, Grönfeld, Will & Gal, 1988) (siehe Abb. 6.18). Unterhalb von 60 K erfolgt bei HoFe_5Al_7 und ErFe_5Al_7 ein schneller Aufbau der Fernordnung. Auffallend ist, daß auch die Dy- und die Tm-Proben einen ähnlich steilen Anstieg der Magnetintensitäten unterhalb von etwa 100 K zeigen (siehe Abb. 6.9). Felner, Nowik & Seh (1983) haben starke Magnetisierungsanstiege von HoFe_5Al_7 bei ca. 60 K und von DyFe_5Al_7 bei ca. 80 K auf eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der magnetischen Anisotropie zurückgeführt. Für die ErFe_5Al_7 -Verbindung fehlt dagegen ein Suszeptibilitätssprung bei 60 K in den Daten von Felner, Nowik & Seh (1983), während die vorliegenden Neutronenbeugungsdaten gleiches magnetisches Verhalten der Ho- und Er-Verbindungen zeigen. Magnetisierungsmessungen an den identischen, für diese Arbeit verwendeten Proben können hier eventuell Klarheit schaffen.

Das Fehlen einer kommensurablen ferro- oder antiferromagnetischen Ordnung der Fe-Momente in YFe_5Al_7 zeigt, daß eine vollständige magnetische Fernordnung in RFe_5Al_7 -Verbindungen erst durch die Wechselwirkung mit den Selten-Erd-Momenten ermöglicht wird. Zwischen Raumtemperatur und 100 K zeigen die Verbindungen HoFe_5Al_7 , ErFe_5Al_7 und YFe_5Al_7 ähnliches magnetisches Verhalten (Abb. 6.9, Abb. 6.16), d.h. keine Fernordnung und langsam ansteigende Nahordnung zu tiefen Temperaturen hin. Während die Nahordnung in YFe_5Al_7 weiter bis 12 K ansteigt, erfolgt in den beiden anderen Proben die Fernordnung der Selten-Erd und Fe-Gitter bei 60 K auf Kosten der Nahordnung. Eine ferrimagnetische Fernordnung der Fe-Untergitter 8f und 8j in YFe_5Al_7 unterhalb von 165 K (Felner & Novik, 1986) wird durch die Neutronenbeugungsdaten nicht bestätigt. Interessant ist, daß Chelkowski et al (1991) mit Magnetisierungsmessungen an YFe_4Al_8 neben einer antiferromagnetischen Fe-Ordnung unterhalb 195 K einen schwachen ferromagnetischen Beitrag unterhalb von 100 K beobachtet haben. Dieser zweite Übergang entspricht eventuell der inkommensurablen Modulation der Fe-Momente ($0.5 \mu_B$) in YFe_5Al_7 unterhalb 100 K.

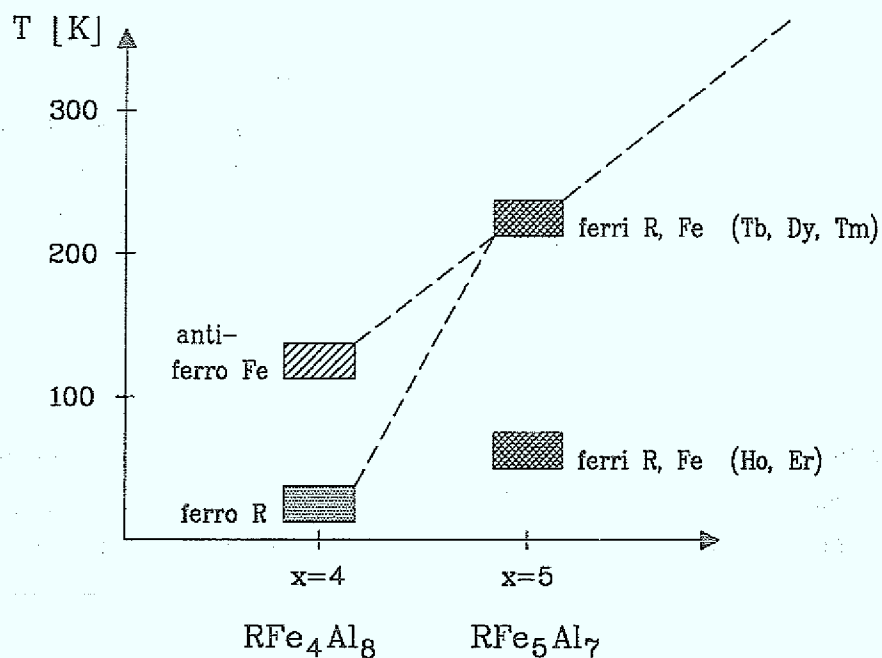


Abb. 6.18 Magnetische Ordnungen in RFe_xAl_{12-x} -Verbindungen für $x=4$ und $x=5$. Überstrukturmodulationen sind nicht eingetragen.

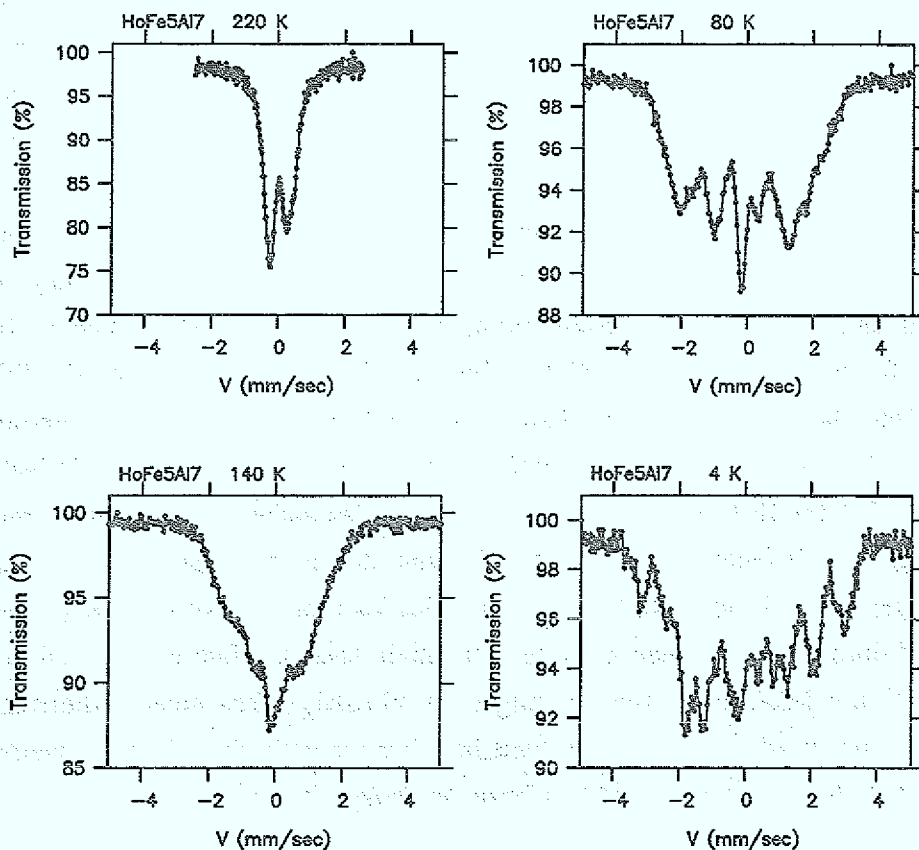


Abb. 6.19 Mössbauerspektren von $HoFe_5Al_7$ (Gal, 1993).

Die unterschiedlichen Curie-Temperaturen von TbFe_5Al_7 , DyFe_5Al_7 und TmFe_5Al_7 ($T_c=235$ K) auf der einen Seite und von HoFe_5Al_7 und ErFe_5Al_7 ($T_c=60$ K) auf der anderen Seite lassen sich in Zusammenhang bringen, wenn man die strenge Trennung zwischen Nah- und Fernordnung aufgibt. Die gefundenen Curie-Temperaturen (Tab. 6.9) sind definiert als die Temperaturen bei Einsetzen der ferrimagnetischen Fernordnungen. Die magnetischen Nahordnungspeaks zeigen aber, daß eine Ausrichtung der Momente auch in den Ho- und Er-Proben schon weit oberhalb der Curie-Temperaturen von 60 K stattfindet.

Mössbauer- und Suszeptibilitätsmessungen an identischen, für die Neutronenbeugungsuntersuchungen dieser Arbeit verwendeten TbFe_5Al_7 und HoFe_5Al_7 -Proben bestätigen die Existenz von magnetischer Ordnung sowohl für die Tb- als auch für die Ho-Probe oberhalb von 200 K (Gal, 1993). Die Magnetisierungskurven zeigen das Einsetzen einer (ferro- oder ferri-) magnetischen Ordnung bei 230 K in TbFe_5Al_7 und bei ca. 220 K in HoFe_5Al_7 . Während die Ordnungstemperatur der Tb-Probe übereinstimmt mit der aus den vorliegenden Neutronenbeugungsdaten ermittelten Curie-Temperatur von $T_c=235$ K, steht der Suszeptibilitätsanstieg von HoFe_5Al_7 bei 220 K vermutlich mit dem Einsetzen der magnetischen Nahordnung in Verbindung (vgl. extrapolierte Kurve in Abb. 6.16).

Auch Mössbauermessungen, die wie Neutronenbeugungsmessungen und im Gegensatz zu Suszeptibilitätsmessungen die magnetische Ordnung nicht durch ein äußeres Magnetfeld stören, zeigen geordnete Momente in HoFe_5Al_7 weit oberhalb von 60 K an (Gal, 1993). In Abb. 6.19 sind Mössbauerspektren von HoFe_5Al_7 bei 220 K, 140 K, 80 K und 4 K abgebildet. Das Fe-Dublett im 220K-Diagramm entspricht dem typischen ^{57}Fe -Mössbauerspektrum im paramagnetischen Bereich (vgl. Gal et al, 1989). Die Aufspaltung der Mössbauerpeaks bei 140 K und 80 K belegt eine magnetische Ordnung in HoFe_5Al_7 bei diesen Temperaturen. Bei 4 K hat eine weitere Aufspaltung stattgefunden, in Übereinstimmung mit dem Fernordnungsübergang bei 60 K in den Neutronenbeugungsdiagrammen.

Die von Felner, Nowik & Seh (1983) auf der Basis von Magnetisierung- und Mössbauer-messungen angegebenen Curie-Temperaturen von 200 K – 250 K sind mit den aus Neutronenbeugungsmessungen bestimmten Ordnungstemperaturen für TbFe_5Al_7 , DyFe_5Al_7 und TmFe_5Al_7 vereinbar. Die von Felner, Nowik & Seh (1983) für HoFe_5Al_7 und ErFe_5Al_7 gefundenen Ordnungstemperaturen (210–230 K) stehen nicht im Widerspruch zu den Neutronenmessungen dieser Arbeit, wenn man die Übergänge mit dem Einsetzen von Nahordnung in Verbindung bringt. Felner, Nowik & Seh (1983) haben eine ferrimagnetische 4-Untergitter-Magnetstruktur für RFe_5Al_7 vorgeschlagen. Für drei der Untergitter ist die vorgeschlagene Struktur in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Neutronenbeugungsmessungen: R-Momente auf 2a liegen antiparallel zu ferromagnetischen Fe-Untergittern auf 8f und 8j. Ein viertes Untergitter mit antiferromagnetischer Fe-Komponente auf 8f wird durch

die Neutronendiffraktion nicht bestätigt. Felner, Nowik & Seh (1983) geben keine Momentrichtungen an und damit auch keine, von den anderen RFe_5Al_7 -Strukturen abweichende Richtung der Momente in $HoFe_5Al_7$ (vgl. Abb. 6.8).

Mössbauer- und Magnetisierungsmessungen an weiteren RFe_5Al_7 -Proben, die in dieser Arbeit verwendet wurden, werden zur Zeit von Prof. Gal durchgeführt. Weitere Neutronenbeugungsmessungen an RFe_5Al_7 -Verbindungen sind notwendig, um vor allem folgende Punkte zu klären:

- Abhängigkeit der Eisenverteilung in RFe_5Al_7 -Verbindungen von der Probenpräparation, insbesondere vom Tempern.
- Verhalten der verschiedenen magnetischen Ordnungstypen (Fernordnung, Nahordnung, inkommensurable Modulation) im äußeren Magnetfeld.

Im nächsten Schritt kann man innerhalb der Serie RFe_xAl_{12-x} zu höheren Eisenkonzentrationen übergehen. Interessante magnetische Ordnungsphänomene kann man erwarten für Substanzen RFe_6Al_6 , deren Ordnungstemperaturen oberhalb von Raumtemperatur zwischen 300 K und 350 K liegen (Felner, Seh, Rakavy & Nowik, 1981).

7.0 Ergebnisse an $R(\text{Co,Ni})\text{C}_2$ -Verbindungen DyNiC_2 , HoNiC_2 und $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$

7.1 Einleitung

Es wurden Verbindungen aus der Substanzklasse RTC_2 untersucht, wobei R für ein Selten-Erd-Element und T für ein 3d-Übergangsmetall steht. Die meisten Verbindungen dieser Klasse mit $\text{T}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ kristallisieren in der orthorhombischen CeNiC_2 -Struktur in der Raumgruppe $\text{Amm}2$ (Jeitschko & Gerss, 1986). Einige Co-Verbindungen mit "leichten" Selten-Erd-Partnern ($\text{R}=\text{La}-\text{Nd}$) kristallisieren in der monoklinen CeCoC_2 -Struktur in der Raumgruppe Cc (Bodak, Marusin & Bruskov, 1980), wobei die monokline Struktur als verzerrte Version der orthorhombischen Struktur aufgefaßt werden kann. Während die Co- und Ni-Dicarbide über Jahre stabil sind, zerfallen die Fe-Verbindungen in Luftatmosphäre innerhalb weniger Tage (Jeitschko & Gerss, 1986). Im folgenden geht es nur um orthorhombische $R(\text{Co,Ni})\text{C}_2$ -Verbindungen mit "schweren" Selten-Erd-Metallen $\text{R}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ und Tm . Die Elementarzelle der Struktur, die zwei Formeleinheiten enthält, ist in Abb. 7.1 dargestellt. Die Selten-Erd-Atome (R) besetzen die Punktlage 2a (0, 0, 0), die 3d-Metalle (T) die Lage 2b ($1/2, 0, z$) und die Kohlenstoffatome (C) die Lage 4c ($1/2, y, z$).

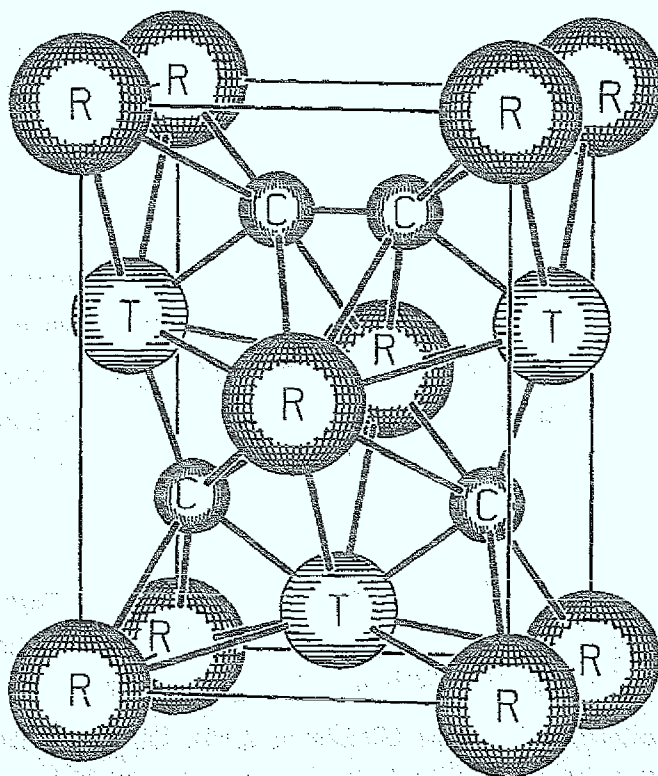


Abb. 7.1 Kristallographische Einheitszelle der orthorhombischen RTC_2 -Verbindungen. Große Kreise stehen für Selten-Erd-Atome (R), mittlere Kreise für 3d-Metalle ($\text{T}=\text{Co}, \text{Ni}$) und kleine Kreise für C-Atome.

Die magnetischen Eigenschaften einiger der RCoC_2 - und RNiC_2 -Verbindungen wurden mit Suszeptibilitätsmessungen (Kotsanidis, Yakinthos & Gamari-Seale, 1989) und Neutronenbeugungsmessungen (Yakinthos, Kotsanidis, Schäfer & Will, 1989; Schäfer, Will, Kotsanidis & Yakinthos, 1991; Yakinthos, Kotsanidis, Schäfer & Will, 1990, 1991; Schäfer, Will, Yakinthos & Kotsanidis, 1992; Schäfer, Kockelmann, Will, Kotsanidis, Yakinthos & Linhart, 1994; Schäfer, 1994) an polykristallinen Proben untersucht. Dabei zeigte sich unterschiedliches magnetisches Ordnungsverhalten in den Verbindungsserien RCoC_2 und RNiC_2 : Die Co-Verbindungen ordnen ferromagnetisch, während die Ni-Verbindungen unterschiedliche antiferromagnetische Konfigurationen aufweisen. Tab. 7.1 zeigt Ordnungstemperaturen und Ordnungstypen der mit Neutronenbeugung an unserem Institut untersuchten Verbindungen. Für beide Verbindungsreihen gilt, daß kein magnetisches Moment auf den Co- bzw Ni-Plätzen beobachtet wird, d.h. die magnetischen Ordnungen werden nur durch die Selten-Erd-Momente gebildet. Dies wird bestätigt durch Messungen an den isostrukturellen Verbindungen YCoC_2 (Yakinthos, Kotsanidis, Schäfer & Will, 1990) und YNiC_2 (Kotsanidis, Yakinthos & Gamari-Seale, 1989) mit nicht-magnetischen Yttrium-Atomen anstelle der schweren Selten-Erd-Elemente: Beide Y-Verbindungen sind Pauli-Paramagnete. Das Fehlen eines 3d-Moments in den metallischen RTC_2 -Verbindungen wird dadurch erklärt, daß es bei der Bildung der Verbindung einen Transfer von Elektronen der beteiligten Atome in das 3d-Band des Übergangsmetalls gibt, so daß alle 3d-Elektronenspins abgesättigt werden.

Tab. 7.1 zeigt, daß es in der Verbindungsklasse $\text{R}(\text{Co,Ni})\text{C}_2$ sehr unterschiedliche magnetische Ordnungen gibt. Zur Klärung der Ordnungsphänomene kann man verschiedene Aspekte des Magnetismus anhand folgender Abhängigkeiten untersuchen:

■ Abhängigkeit vom R-Partner:

Für ein gegebenes 3d-Element ist die Kristallfeld-Aufspaltung gemäß der Punktsymmetrie C_{2v} der Selten-Erd-Lage unterschiedlich für die einzelnen Selten-Erd-Atome. Die resultierende Kristallfeld-Anisotropie beeinflusst die Orientierung der magnetischen Momente in der Magnetstruktur. Durch Variation der Selten-Erd-Partner kann man deshalb den Einfluß der Kristallfeld-Wechselwirkung auf die magnetische Ordnung untersuchen.

■ Abhängigkeit vom 3d-Partner:

Auch wenn die 3d-Atome keine magnetischen Momente tragen, beeinflussen sie maßgeblich die magnetische RKKY-Austauschwechselwirkung zwischen den Selten-Erd-Momenten. Die RKKY-Wechselwirkung ist abhängig von der Konzentration der Elektronen im Leitungsband (siehe Gleichung 2.15). Durch Variation des 3d-Partners ändert man die Zahl der Leitungselektronen, weil das 3d-Band unterschiedlich viele Elektronen "absorbiert". Damit beeinflusst das 3d-Element indirekt die Stärke der Wechselwirkung (und damit die Ordnungstemperatur), aber auch den Ordnungstyp (ferro- oder antiferromagnetisch).

Tab. 7.1 Magnetische Ordnungen in RCoC_2 - und RNiC_2 -Verbindungen. Es ordnen jeweils nur die magnetischen Momente der Selten-Erd-Atome. k bezeichnet Ausbreitungsvektoren und m magnetische Momente.

$\text{RCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{C}_2$: $x=0$	$x=0.5$	$x=1$
TbCoC_2 ferro $T_C=27 \text{ K}$ $k=[0, 0, 0]$ $m \parallel a$	$\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$?	TbNiC_2 antiferro $T_N=25 \text{ K}$ $k=[1/2, 1/2, 0]$ $m \parallel c$
DyCoC_2 ferro $T_C=9 \text{ K}$ $k=[0, 0, 0]$ $m \parallel a$		DyNiC_2 ?
HoCoC_2 ferro $T_C=9 \text{ K}$ $k=[0, 0, 0]$ $m \parallel a$		HoNiC_2 ?
ErCoC_2 ferro $T_C=13 \text{ K}$ $k=[0, 0, 0]$ $m \parallel a$		ErNiC_2 antiferro $T_N=8 \text{ K}$ $k=[0, 0, 1]$ $m \parallel a$
TmCoC_2 ferro $T_C=8 \text{ K}$ $k=[0, 0, 0]$ $m \parallel a$		TmNiC_2 antiferro $T_N=7 \text{ K}$ $k=[0, 0, 1]$ $m \parallel a$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden jetzt drei weitere Verbindungen der Verbindungsklasse $R(\text{Co,Ni})\text{C}_2$ mit Neutronenbeugung untersucht: DyNiC_2 , HoNiC_2 und $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$. DyNiC_2 und HoNiC_2 liegen innerhalb der RNiC_2 -Serie zwischen $R=\text{Tb}$ und $R=\text{Er}$. TbNiC_2 (Yakinthos, Kotsanidis, Schäfer & Will, 1989) auf der einen Seite und ErNiC_2 , TmNiC_2 (Yakinthos, Kotsanidis, Schäfer & Will; 1991, 1990) auf der anderen Seite haben aber sehr unterschiedliche antiferromagnetische Strukturen in Bezug auf:

- magnetische Ordnungstemperaturen: $T_N=25$ K für TbNiC_2 , $T_N=8$ K für ErNiC_2 und $T_N=7$ K für TmNiC_2
- die Spinfolge von benachbarten ferromagnetischen (110)-Ebenen:
 (++) für TbNiC_2 entsprechend einem Ausbreitungsvektor $k=[1/2, 1/2, 0]$
 (+--+) für ErNiC_2 und TmNiC_2 entsprechend $k=[0, 0, 1]$
- die Richtung der magnetischen Momente:
 parallel zur c-Achse für TbNiC_2
 parallel zur a-Achse für ErNiC_2 und TmNiC_2

Ziel der Neutronenbeugungsmessungen an DyNiC_2 und HoNiC_2 war die Bestimmung der magnetischen Ordnungen und die Einordnung der Magnetstrukturen in das sehr unterschiedliche Ordnungsverhalten der anderen Ni-Verbindungen. Suszeptibilitätsmessungen (Kotsanidis, Yakinthos & Gamari-Seale, 1989) im Temperaturbereich 4K–300K haben gezeigt, daß DyNiC_2 unterhalb von $T_N=10$ K ordnet, während HoNiC_2 bis hinunter zu 4 K keine magnetische Fernordnung aufweist.

Bei den Messungen an der pseudo-ternären Mischverbindung $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ ging es um die Frage, wie sich der Ordnungstyp verändert, wenn man den 3d-Partner variiert. Die reine Co-Verbindung TbCoC_2 (Schäfer, Will, Kotsanidis & Yakinthos, 1991) hat eine ferromagnetische Struktur mit magnetischen Tb-Momenten parallel zur a-Achse, während die reine Ni-Verbindung TbNiC_2 (Yakinthos, Kotsanidis, Schäfer & Will, 1989) eine antiferromagnetische Struktur mit Momenten parallel zur c-Achse ausbildet. Es gibt bisher keine Magnetisierungsmessungen von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ -Verbindungen.

Polykristalline Proben der drei neu untersuchten $R(\text{Co,Ni})\text{C}_2$ -Verbindungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Yakinthos am Electrical Engineering Department der Universität Thrakien in Xanthi in Griechenland hergestellt. Die Ausgangselemente wurden gemäß der stöchiometrischen Anteile in einem Lichtbogen-Schmelzofen unter Argon-Atmosphäre zusammengeschmolzen. Um die Homogenität der Proben zu erhöhen, wurde das Material mehrmals umgeschmolzen. Die Phasenreinheit und Qualität der Proben wurde mit Röntgenbeugung untersucht.

7.2 Experimentelles

Erste Neutronenbeugungsmessungen an den Verbindungen DyNiC_2 und HoNiC_2 erfolgten noch vor der Langzeitabschaltung am Pulverdiffraktometer SV7 im FRJ-2 in Jülich. Die Neutronenwellenlänge war 1.09 Å. Für die Dy-Probe wurde als Probenhalter ein Hohlzylinder aus Vanadium mit 12 mm Innendurchmesser und 14 mm Außendurchmesser benutzt, um die Absorption von Neutronen durch die Dy-Kerne zu reduzieren. Die gemessenen Diagramme wurden benutzt, um die Kristallstrukturparameter der beiden Ni-Verbindungen zu verfeinern (Schäfer, Will, Yakinthos & Kotsanidis, 1992). Damals waren bereits für DyNiC_2 bei 4.2 K und für HoNiC_2 bei 1.5 K magnetische Spektren beobachtet worden, die auf komplizierte geordnete Spinkonfigurationen hinwiesen. Die Magnetreflexe konnten nicht mit einfachen Ausbreitungsvektoren indiziert werden. Deshalb vermutete man, daß nicht alle beobachteten Reflexe magnetischen Ursprungs sind. Aus diesem Grund wurden die Verbindungen jetzt nochmals mit Neutronenbeugung untersucht, um die Reproduzierbarkeit der magnetischen Reflexe nachzuprüfen und bessere Daten für die Analyse zu erhalten.

Tab. 7.2 Messungen an DyNiC_2 , HoNiC_2 und $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$.

Substanz	Diffraktometer	Temperatur	Meßzeit	Abbildung
DyNiC_2	SV7, Jülich	300 K	300 min	Abb. 7.2 / 7.5
		4.2 K	300 min	Abb. 7.2 / 7.5
HoNiC_2	E3, Berlin	1.85 K	30 min	Abb. 7.8
		1.90 K	400 min	Abb. 7.3 / Abb. 7.6
		2.22 K	30 min	Abb. 7.8
		2.62 K	30 min	Abb. 7.8
		2.90 K	30 min	Abb. 7.8
		3.07 K	30 min	Abb. 7.8
		3.40 K	30 min	Abb. 7.8
		4.30 K	30 min	Abb. 7.8
		4.60 K	120 min	Abb. 7.3
$\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$	E3, Berlin	2.0 K	120 min	Abb. 7.4
		4.4 K	10 min	
		5.3 K	10 min	
		6.2 K	10 min	
		9.0 K	10 min	Abb. 7.14
		12.5 K	10 min	Abb. 7.14
		15 K	10 min	Abb. 7.14
		35 K	120 min	Abb. 7.4
		300 K	240 min	Abb. 7.4 / Abb. 7.11

Neutronenbeugungsmessungen an DyNiC_2 und HoNiC_2 sowie an $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ wurden am Pulverdiffraktometer E3 des Berliner Neutronenstreuencentrums BENSC am Hahn-Meitner-Institut durchgeführt (siehe Tab. 4.2). Die Neutronenwellenlänge war 1.248 Å. Für die Dy-Probe wurde wiederum ein Vanadium-Hohlzylinder benutzt. Die beiden anderen Proben befanden sich während der Messungen in Vanadium-Behältern mit Innendurchmessern von jeweils 8 mm. Tab. 7.2 zeigt eine Übersicht über die durchgeführten Messungen an HoNiC_2 und $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$. Alle im Kryostaten gemessenen Diagramme sind durch Aluminiumreflexe der Kryostatenwände verunreinigt. Um diese Kryostatenreflexe zu eliminieren, wurden Diffraktogramme sowohl im paramagnetischen Zustand der Probe dicht oberhalb der Ordnungstemperatur als auch im magnetisch geordneten Zustand der Probe aufgenommen. Durch Differenzbildung dieser Diagramme erhält man dann das reine Magnetspektrum ohne Kernstreuanteil und Kryostatenreflexe. Von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ wurden Vergleichsdiagramme bei Raumtemperatur ohne Kryostat gemessen.

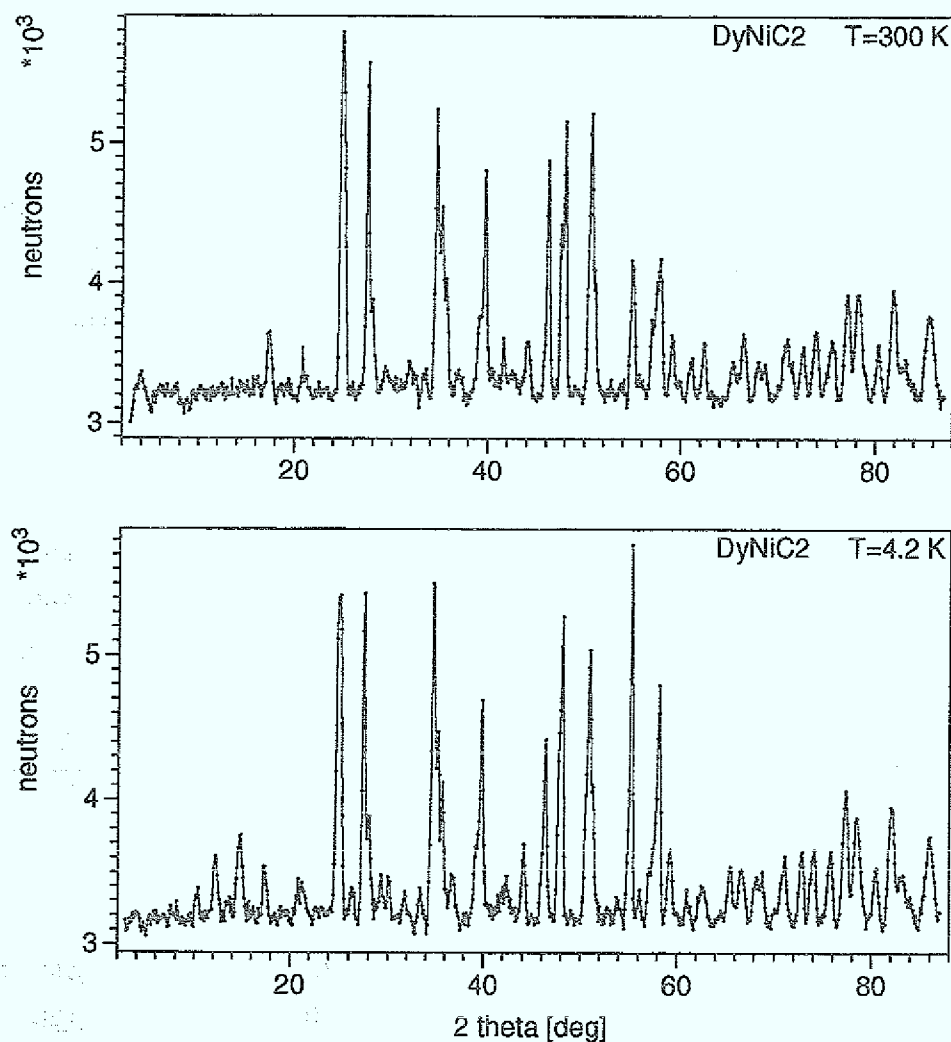


Abb. 7.2 Neutronenbeugungsdiagramme von DyNiC_2 bei 300 K (oben) und 4.2 K (unten).

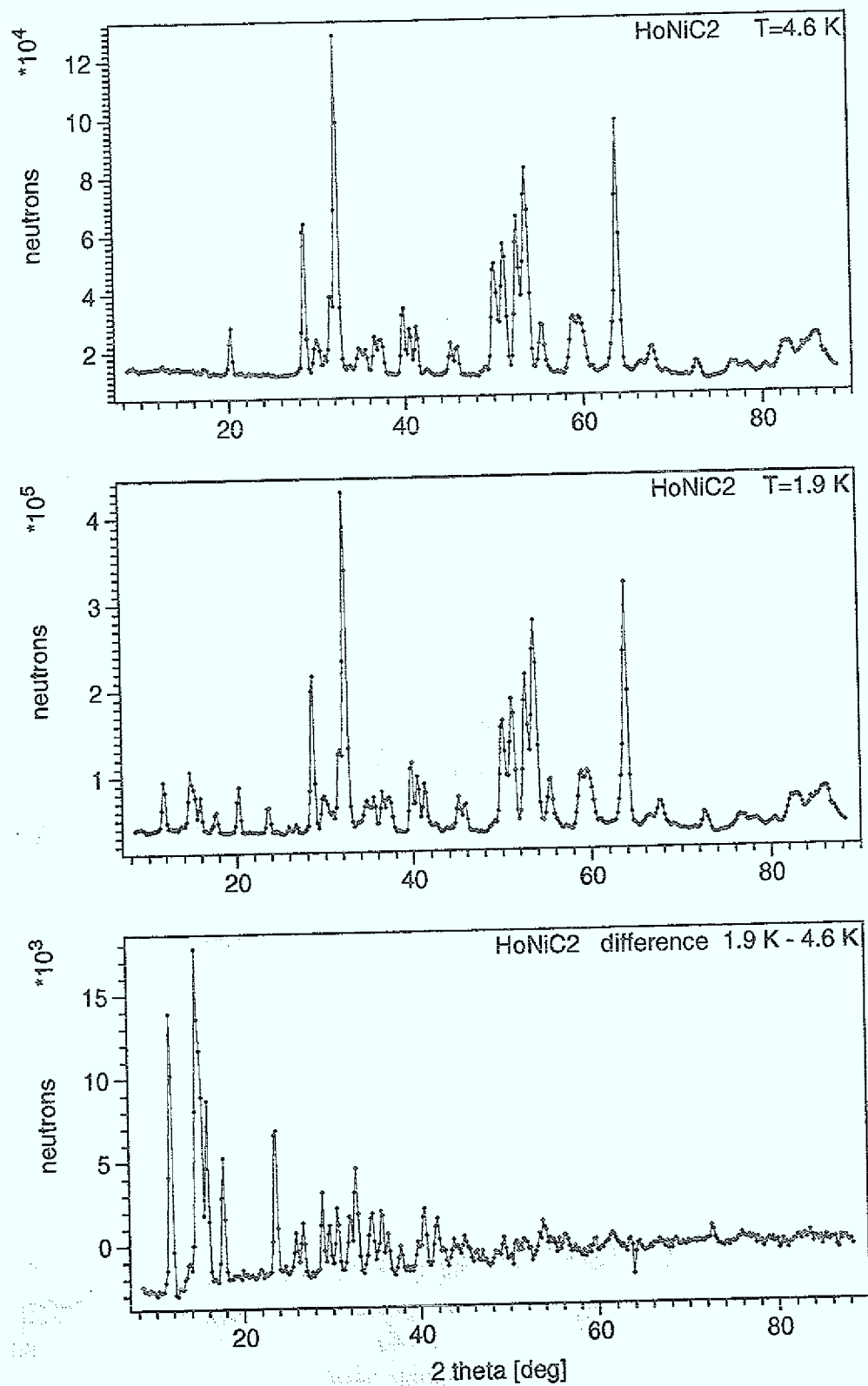


Abb. 7.3 Neutronenbeugungsdiagramme von HoNiC_2 bei 4.6 K (oben) und 1.9 K (Mitte); Differenzdiagramm 1.9–4.6 K (unten).

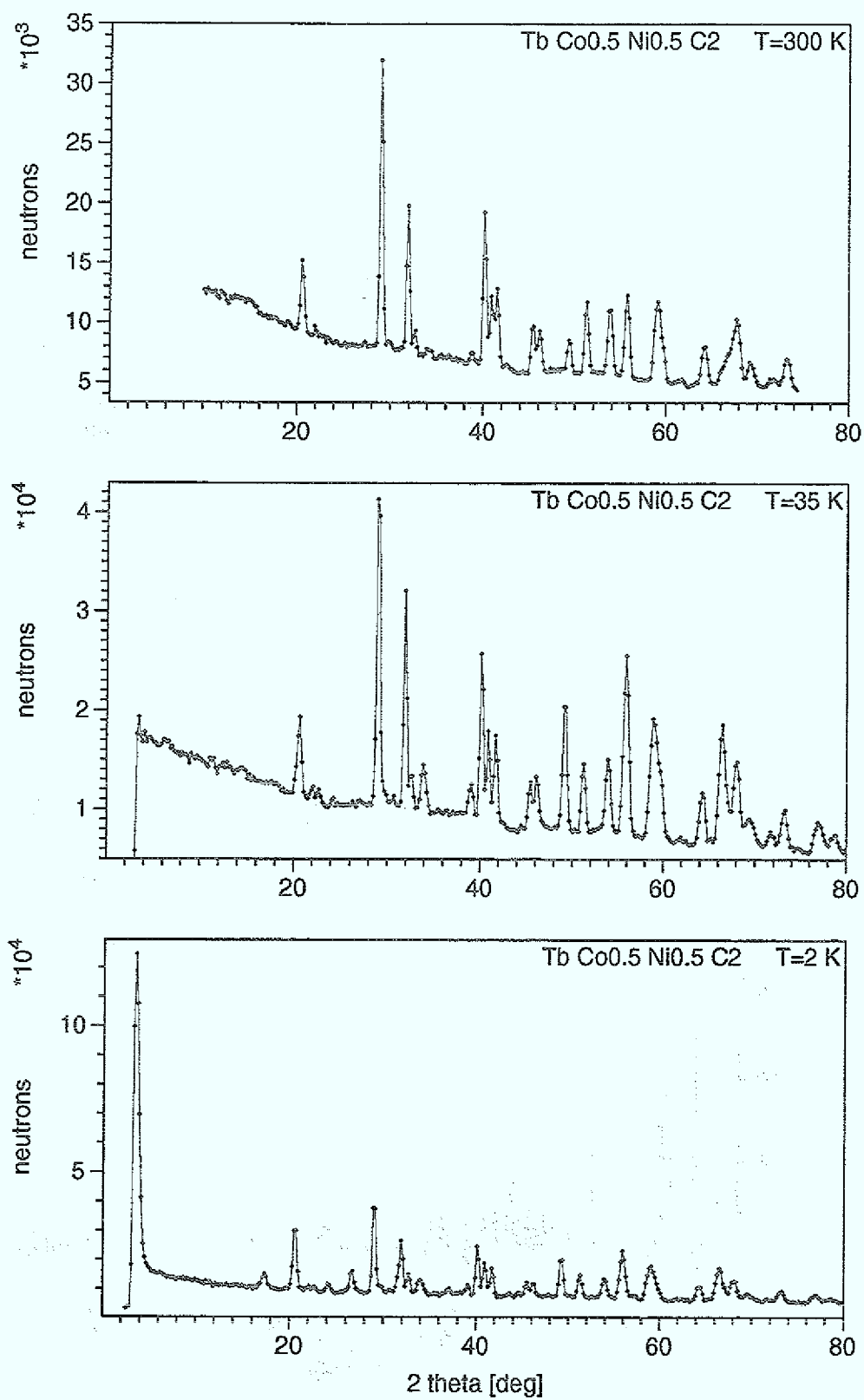


Abb. 7.4 Neutronenbeugungsdiagramme von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ bei 300 K (oben; ohne Kryostat), 35 K (Mitte) und 2.0 K (unten).

Während der Berliner Messungen zeigte sich, daß gute Diagramme von DyNiC_2 nicht ohne unverhältnismäßig lange Meßzeiten zu erreichen waren. Aufgrund des hohen Absorptionsquerschnitts der Dy-Kerne für thermische Neutronen ist das Peak-Untergrund-Verhältnis für Dy-Verbindungen typischerweise gering. Darüber hinaus waren die Diagramme durch starke Kryostaten-Peaks und eine unregelmäßige Untergrundstreuung gestört, so daß die eigentlichen Probeneffekte kaum zu verfolgen waren. Aufgrund der begrenzten Neutronenstrahlzeit am Berliner Diffraktometer wurde deshalb auf Messungen an DyNiC_2 zugunsten andere Proben verzichtet. Zur Analyse der Magnetstruktur von DyNiC_2 wurden die älteren Jülicher Messungen herangezogen, die bei Temperaturen von 300 K und 4.2 K aufgenommen worden waren (siehe Tab. 7.2). Temperaturabhängige Messungen der Dy-Probe im Bereich der Ordnungstemperatur von 10 K (Kotsanidis, Yakinthos & Gamari-Seale, 1989) liegen deshalb nicht vor.

Die Diagramme von DyNiC_2 (Abb. 7.2), HoNiC_2 (Abb. 7.3) und $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ (Abb. 7.4) wurden mit der Zwei-Schritt-Methode ausgewertet. Dabei wurden die Programme PROFAN zur Einzelreflex-Profilanalyse und IC-POWLS zur Verfeinerung der Modellparameter benutzt.

7.3 Die Zwei-Komponenten-Magnetstrukturen von DyNiC_2 und HoNiC_2

Die Magnetstrukturen der beiden Ni-Verbindungen wurden auf der Basis der früher verfeinerten Kristallstrukturparameter analysiert. Die Strukturparameter bei $T=4.2$ K sind in Tab. 7.3 zusammengefaßt. Die Tieftemperaturdiagramme beider Verbindungen zeigen eine Reihe von zusätzlichen magnetischen Fernordnungsreflexen: Abb. 7.5 zeigt den vorderen Winkelbereich der Beugungsdiagramme von DyNiC_2 , aufgenommen bei 300 K und 4.2 K. Abb. 7.6 zeigt das Differenzdiagramm von HoNiC_2 1.9K–4.6K, das die rein magnetischen Reflexe dieser Verbindung enthält. Bei beiden Verbindungen werden keine ferromagnetischen Beiträge zu Kernreflexen beobachtet. Das Neutronenbeugungsdiagramm von HoNiC_2 zeigt im übrigen das gleiche Spektrum an magnetischen Reflexen wie die frühere Messung in Jülich.

Die beobachteten Magnetreflexe, sowohl von DyNiC_2 bei 4.2 K als auch von HoNiC_2 bei 1.9 K, lassen sich nicht durch einen einzigen Ausbreitungsvektor indizieren. Die Reflexe lassen sich aber in zwei Klassen einteilen, wobei es für jede Klasse einen Ausbreitungsvektor gibt. Die Reflexe der ersten Klasse (Indizes hkl ohne Vorzeichen) werden durch einen Vektor $\mathbf{k}_1=(0, 0, 1)$ beschrieben. Für die Indizes der Magnetreflexe $(H, K, L)=\mathbf{h}+\mathbf{k}_1=(h, k, l)+(0, 0, 1)$ gilt die Bedingung $H+K=2n+1$, denn für Kernreflexe $\mathbf{h}$ gilt die Nichtauslöschungsbedingung $h+k=2n$. Die Reflexe der ersten Klasse werden durch eine kommensurabel geordnete, antiferromagnetische Spinkomponente

Tab. 7.3 Gitterparameter und Atompositionen von DyNiC_2 und HoNiC_2 bei 4.2 K (Schäfer, Will, Yakinthos & Kotsanidis, 1992).

	DyNiC_2	HoNiC_2
Gitterparameter [Å]:	a_0	3.552(4)
	b_0	4.490(4)
	c_0	6.018(4)
Atompositionen:	$z(\text{Ni})$	0.622(3)
	$y(\text{C})$	0.154(3)
	$z(\text{C})$	0.299(3)

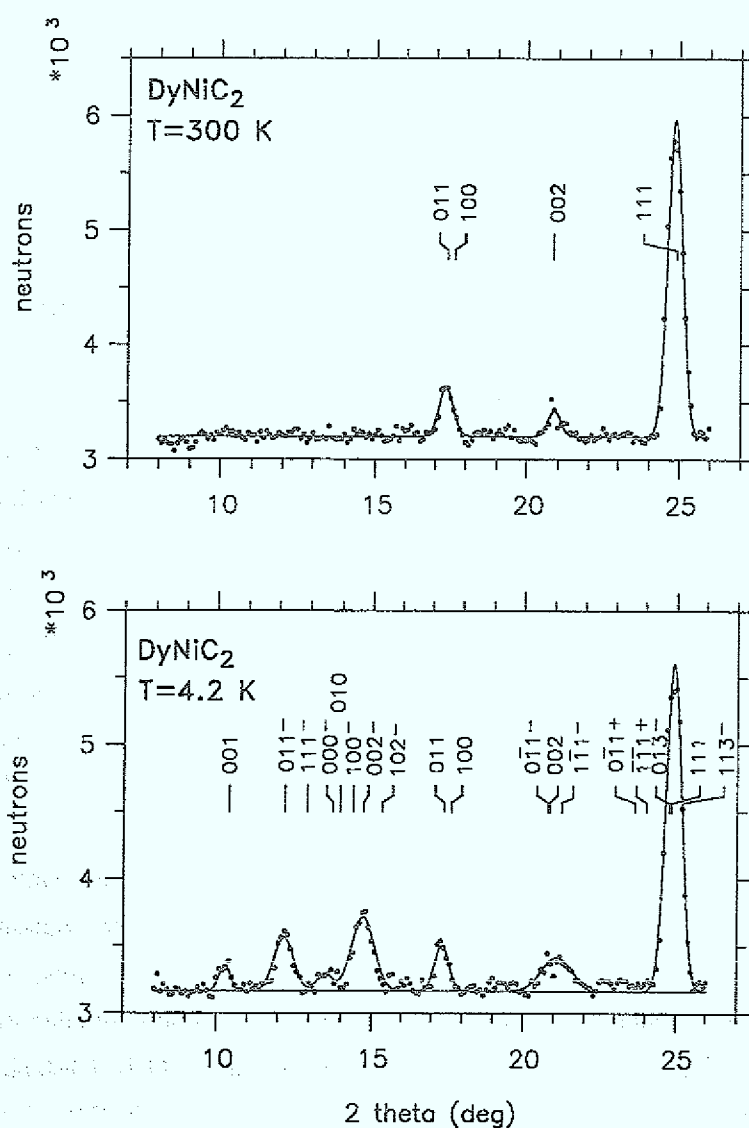


Abb. 7.5 Neutronenbeugungsdiagramme von DyNiC_2 bei 300 K (oben) und 4.2 K (unten) mit beobachteten Zählraten (Punkte) und gefitteten Gaußprofilen (Linie). Reflexindizes $(hkl)^\pm$ stehen für $(h \pm k_x, k \pm k_y, l \pm k_z)$ des Fortpflanzungsvektors k_2 .

mit zueinander antiparallel orientierten Selten-Erd-Momenten auf den Positionen (0, 0, 0) und (0, 1/2, 1/2) der chemischen Zelle erklärt. Eine solche Spinkonfiguration wurde auch in den Verbindungen ErNiC_2 (Yakinthos, Kotsanidis, Schäfer & Will, 1991) und TmNiC_2 (Yakinthos, Kotsanidis, Schäfer & Will, 1990) gefunden.

Die zweite Klasse von Magnetreflexen ($hkl^\pm$) läßt sich nicht mehr auf der Basis von ganzzahligen Vielfachen der chemischen Zelle indizieren, sondern nur durch einen inkommensurablen Fortpflanzungsvektor. Die Indizierung erfolgte mit Hilfe des Programms IC-KS (siehe Kap. 4.3.1) durch systematische Variation der Komponenten des zweiten Ausbreitungsvektors $k_2=(k_x, k_y, k_z)$.

Alle magnetischen Reflexe konnten ohne Berücksichtigung höherer Satelliten-Ordnungen indiziert werden. Deshalb wurden als Magnetstrukturmodelle nur Sinusmodulationen und Spiralstrukturen der magnetischen Momente berücksichtigt. Anhand einiger Kernreflexe wurde ein Skalenfaktor für die Magnetreflexe bestimmt. Es wurden verschiedene Modelle geprüft, wobei magnetische Momente zunächst sowohl auf den Selten-Erd-Plätzen als auch auf den

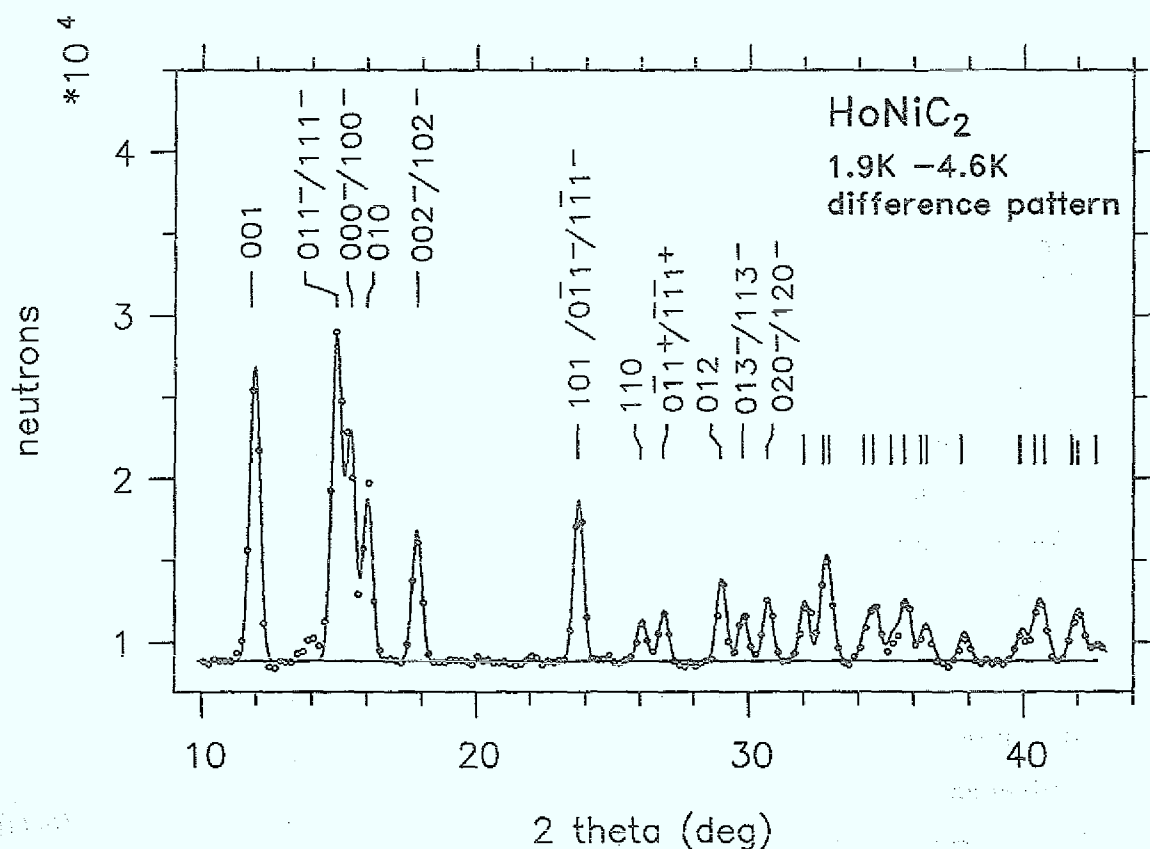


Abb. 7.6 Differenzdiagramm 1.9K–4.6K von HoNiC_2 (Punkte). Die durchgezogene, berechnete Kurve basiert auf den Magnetstrukturparametern für HoNiC_2 der Tab. 7.4.

Ni-Plätzen zugelassen wurden. Die Rechnungen zeigten aber, daß keine magnetischen Momente auf den Ni-Plätzen zu finden sind. Für die Dy^{3+} - und Ho^{3+} -Ionen wurden magnetische Formfaktorwerte von Freeman & Desclaux (1979) benutzt. Die mit IC-POWLS verfeinerten, "besten" Magnetstrukturparameter für DyNiC_2 bei 4.2 K und HoNiC_2 bei 1.9 K sind in Tab. 7.4 zusammengefaßt. In Tab. 7.5 sind beobachtete und berechnete Magnetreflexpositionen sowie Magnetintensitäten für die besten Modelle gegenübergestellt.

7.3.1 Details für DyNiC_2

Die kommensurable Komponente des magnetischen Dy-Moments in DyNiC_2 wurde berechnet anhand der Intensität des (001)-Magnetreflexes bei 10.3° . Dieser Reflex ist der einzige kommensurable Reflex mit ausreichender Intensität und deutlichem Abstand zu anderen Reflexen. Andere kommensurable Magnetreflexe bei höheren 2θ -Winkeln, insbesondere (100) und (010), haben niedrige Intensitäten und sind von stärkeren Reflexen so massiv überlagert, daß sie durch Profilanalyse mit PROFAN nicht getrennt werden konnten. Mit der Intensität

Tab. 7.4 Magnetstrukturdaten von DyNiC_2 bei 4.2 K und von HoNiC_2 bei 1.9 K. ϕ_c ist der Winkel zwischen Momentrichtung und c-Achse. δ_a ist der Winkel zwischen der Projektion des Moments in der ab-Ebene und der a-Achse.

	DyNiC_2	HoNiC_2
Kommensurable Komponente		
Ordnungstemperatur	10.0 K	2.9(2) K
Strukturtyp	antiferro	antiferro
Ausbreitungsvektor $\mathbf{k}_1$	[0, 0, 1]	[0, 0, 1]
Momentbetrag m_1	2.1(4) μ_B	3.90(6) μ_B
Momentrichtung	parallel a	parallel a
Inkommensurable Komponente		
Ordnungstemperatur	10.0 K	4.0(5) K
Strukturtyp	sinusmoduliert	sinusmoduliert
Ausbreitungsvektor $\mathbf{k}_2$	[0.47(1), 0.36(1), 0.935(10)]	[0.50(1), 0.33(1), 0.86(1)]
Momentamplitude $A_{\mathbf{k},2}$	9.8(4) μ_B	8.1(1) μ_B
Momentrichtung		
ϕ_c	65(10) °	39(3) °
δ_a	207(15) °	11(4) °

des (001)-Reflexes berechnet man für die Komponente des Moments senkrecht zur c-Achse $2.1 \mu_B$. Man kann annehmen, daß das kommensurable Moment parallel zur a-Achse orientiert ist wie in den magnetischen Ordnungen von ErNiC_2 und TmNiC_2 . In diesem Fall beträgt das magnetische Dy-Moment der kommensurablen Komponente $m_1 = 2.1 \mu_B$.

Die inkommensurablen Magnetreflexe des 4.2K-Diagramms werden durch einen Ausbreitungsvektor $[0.47, 0.36, 0.935]$ indiziert. Man kann diesen Vektor auch schreiben als $[1/2 - \tau, 1/2 + \tau, 0.935]$ mit $\tau = 0.03$. Die Verfeinerung von Modellparametern anhand der Intensitäten lieferte für spiralförmige Anordnungen bestenfalls einen magnetischen R-Bragg-Wert von etwa 40 %. Eine magnetische Spirale kann deshalb ausgeschlossen werden.

Tab. 7.5 Vergleich von beobachteten und berechneten Reflexlagen und Intensitäten von Magnetreflexen von DyNiC_2 bei 4.2 K und HoNiC_2 bei 1.9 K. Die berechneten Intensitäten basieren auf den Magnetstrukturparametern der Tab. 7.4. Indizes hkl bezeichnen Reflexe des Ausbreitungsvektors k_1 ; Indizes $hkl^\pm$ beziehen sich auf k_2 .

DyNiC ₂ $k_2=[0.47, 0.36, 0.935]$ $\lambda=1.09 \text{ \AA}$					HoNiC ₂ $k_2=[0.50, 0.33, 0.86]$ $\lambda=1.25 \text{ \AA}$				
h k l	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}	h k l	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
001	10.29	10.39	85	91	001	11.92	11.91	8375	8277
011 ⁻	12.19	12.19	308	335	011 ⁻ , 111 ⁻	14.87	14.85	9158	9106
010		13.94		49	000 ⁻ , 100 ⁻	15.33	15.37	6168	6234
100 ⁻		14.39			010	16.02	15.99	4746	4425
002 ⁻	14.72	14.72	463	443	002 ⁻ , 102 ⁻	17.84	17.79	3358	3573
102 ⁻		15.34			100		20.36		0
100		17.65		0	101		23.66		4369
111 ⁻	21.34	21.22	136	96	011 ⁻ , 111 ⁻	23.78	23.72	4369	4460
020 ⁻		26.36			110	26.09	26.00	1046	1123
120 ⁻	26.39	26.72	127	139	011 ⁺ , 111 ⁺	26.87	26.81	1380	1338
200 ⁻		29.35			012	29.00	28.93	2003	2262
111 ⁺	29.32	29.44	157	173	013 ⁻ , 113 ⁻	29.79	29.73	1351	1261
202 ⁻		29.85			020 ⁻ , 120 ⁻	30.70	30.62	1938	1719
021		30.03							
013 ⁻	30.09	30.10	140	99					
113 ⁻		30.42							
$R_B^{\text{magn}} = 10.5 \%$					$R_B^{\text{magn}} = 3.5 \%$				

Eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten wurde für eine Sinusmodulation der magnetischen Dy-Momente erreicht. Hier führte die Verfeinerung zu einem R-Bragg Wert von 10 % (siehe Tab. 7.4 und 7.5). Die Amplitude der Sinusmodulation beträgt $A_{k,2}=9.8 \mu_B$. Die magnetischen Momente bilden mit der c-Achse einen Winkel $\varphi_c=65^\circ$ und die Projektionen der Momente in der ab-Ebene bilden mit der a-Achse einen Winkel von $\delta_a=207^\circ$. Der ungewöhnliche Wert für δ_a ist gerechtfertigt, da in orthorhombischen Systemen die Momentrichtung ohne Einschränkung bestimmt werden kann.

Ein R-Wert von 10 % mag hoch erscheinen. Er zeigt aber, daß das Magnetstrukturmodell die Beobachtungen im Wesentlichen richtig wiedergibt. Kleine Details des Beugungsdiagramms werden zwar nur grob wiedergegeben, aber die durch die starke Absorption beeinträchtigten Neutronenmessungen lassen die Bestimmung eines besseren Modells nicht zu. Es macht physikalisch keinen Sinn, ein komplizierteres Modell mit weiteren Parametern anzupassen. Die Annahme des Modells ist auch deshalb gerechtfertigt, weil der R-Bragg-Wert der Kristallstrukturverfeinerung bei 300 K ebenfalls nur bei 10 % liegt. Das für DyNiC_2 gefundene Modell erscheint nicht zuletzt deswegen sinnvoll, weil die wesentlichen Grundzüge der Magnetstruktur mit denen im gut auswertbaren HoNiC_2 übereinstimmen (siehe Tab. 7.4)

7.3.2 Details für HoNiC_2

Die Verfeinerung der kommensurablen Komponente des Ho-Moments ergab einen Wert $m_1=3.9 \mu_B$ bei 1.9 K. Die Momente liegen parallel zur a-Achse. Die inkommensurablen Reflexe werden durch einen Ausbreitungsvektor $k_2=[0.5, 0.33, 0.86]$ indiziert. Die Komponenten k_x und k_y des Ausbreitungsvektors stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit kommensurablen Werten $1/2$ und $1/3$ überein. Die Verfeinerung der Parameter einer spiralförmigen Konfiguration ergab einen R-Wert von 6.1 %, während das Modell einer Sinusmodulation zu einem R-Wert von 3.5 % führte. Die Unterscheidung zwischen Spirale und Sinusmodulation ist für HoNiC_2 nicht mehr so eindeutig wie für DyNiC_2 , weil magnetische Reflexe aufgrund der kommensurablen Werte für k_x und k_y in größerem Umfang systematisch überlappt sind. Abgesehen vom höheren R-Wert kann das Spiralmodell auch deshalb verworfen werden, weil der relativ gute R-Wert von 6 % nur für eine Spiralachse erreicht wurde, die gegen die kristallographischen Achsen geneigt ist. Eine solche Spiralstruktur ist aber wenig wahrscheinlich in einem orthorhombischen Kristall, denn die magnetische Spirale benötigt eine geringe magnetische Anisotropie in der Ebene der sich drehenden Momente.

Tab. 7.4 enthält die verfeinerten Parameter der Sinusmodulation. Die Amplitude des Momentes in der Modulation beträgt $A_{k,2}=8.1 \mu_B$. Die Momentrichtung u wird beschrieben

durch Winkel $\varphi_c=39^\circ$ und $\delta_a=11^\circ$, d.h. die Momente liegen fast vollständig in der a-c-Ebene. Die resultierende Magnetstruktur von HoNiC_2 bei 1.9 K ist die Summe von kommensurabler Komponente $\mathbf{m}_1$ und inkommensurabler Komponente $\mathbf{m}_2=u A_{k,2} \cos(2\pi k_2 \mathbf{r})$. Abb. 7.7 zeigt, wie sich die Gesamtstruktur aus den einzelnen Komponenten zusammensetzt. Die Magnetstruktur ist nicht-kollinear.

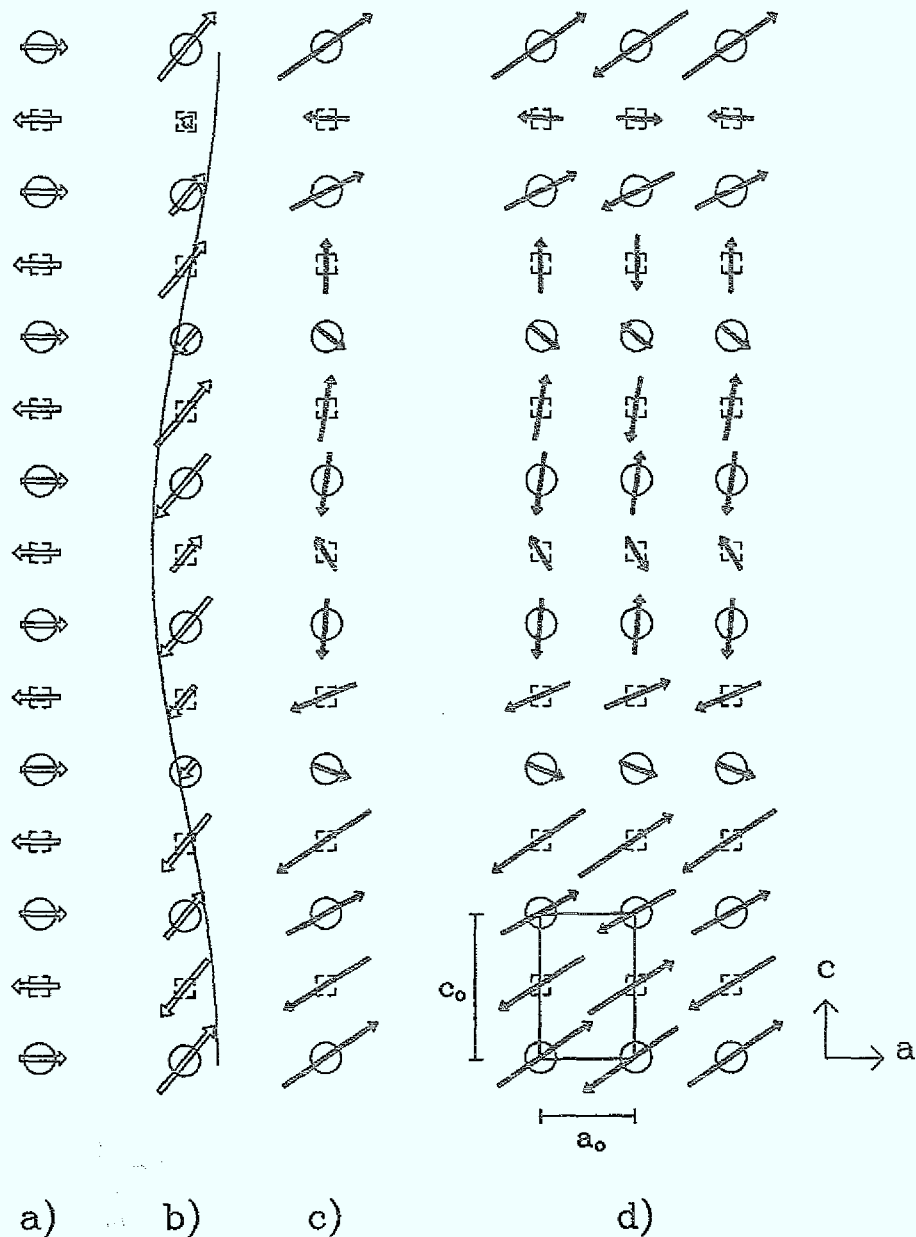


Abb. 7.7 Verteilung der magnetischen Momente in HoNiC_2 in der a-c-Ebene bei $y=0$ (Kreise) und $y=1/2$ (Quadrate). a) kommensurable Komponente $\mathbf{m}_1$; b) inkommensurable sinusmodulierte Komponente $\mathbf{m}_2$; c) zusammengesetztes Ho-Gesamtmoment; d) Verteilung der Momente in einer angenähert kommensurablen "magnetischen Einheitszelle" mit $[2a_0, 0, 7c_0]$. Die Größe der chemischen Zelle ist als Rechteck angedeutet.

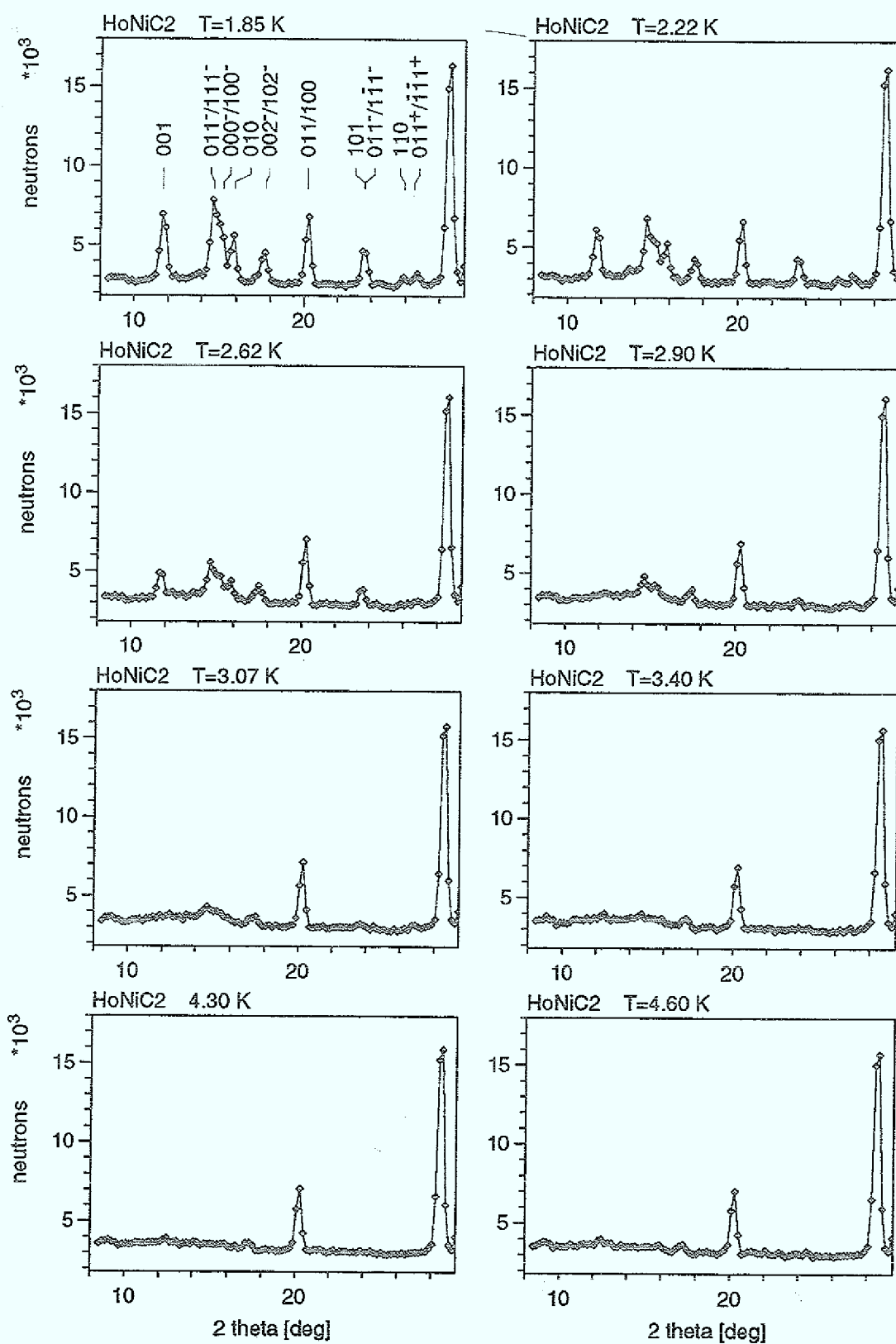


Abb. 7.8 Ausschnitte aus den Beugungsdiagrammen von HoNiC_2 bei 1.85 K, 2.22 K, 2.62 K, 2.90 K, 3.07 K, 3.40 K, 4.30 K und 4.60 K.

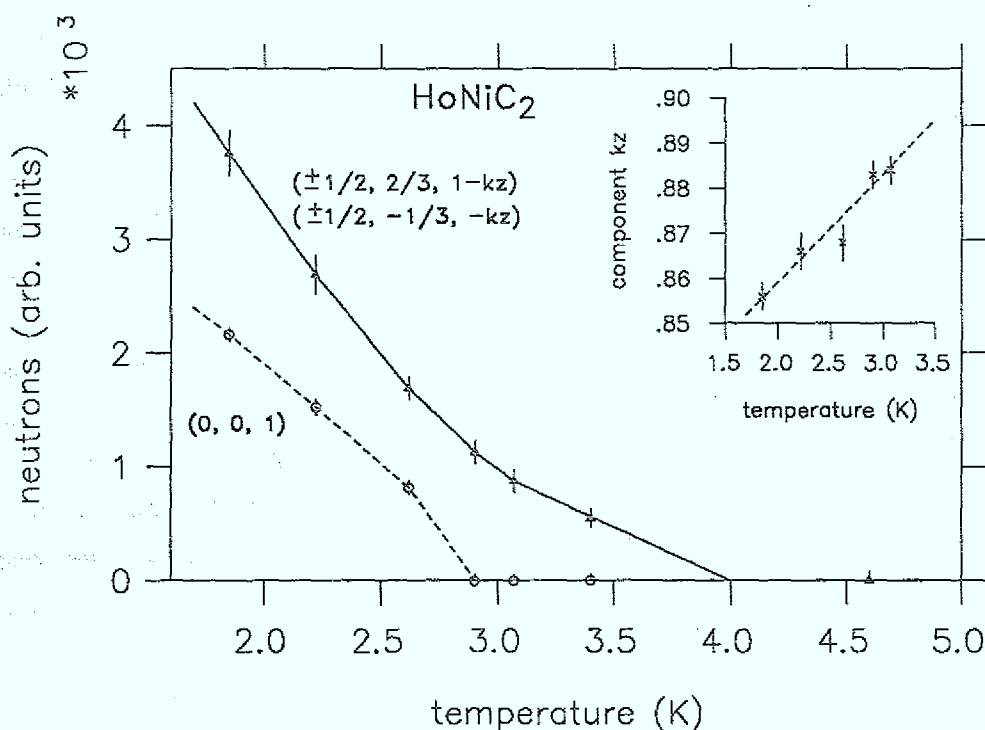


Abb. 7.9 Temperaturabhängigkeit des kommensurablen (001)-Magnetreflexes (gestrichelte Kurve) und des inkommensurablen Reflex-Clusters (011^- , 111^- , 000^- , 100^-) bei ca. 15° (durchgezogene Kurve). Das eingeschobene Diagramm zeigt die Veränderung der Komponente k_z des Ausbreitungsvektors k_2 mit der Temperatur.

In Abb. 7.8 sind Ausschnitte von bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Beugungsdiagrammen von HoNiC_2 dargestellt. Abb. 7.9 zeigt die Temperaturabhängigkeit von ausgesuchten magnetischen Intensitäten. Man beobachtet ein unterschiedliches Temperaturverhalten von kommensurablen und inkommensurablen Komponenten. Wenn man die Probe von 1.9 K auf 4.6 K aufwärmt, dann verschwindet der kommensurable (001)-Peak bei 2.9 K, während die inkommensurablen Satelliten bei einer deutlich höheren Temperatur (extrapoliert auf etwa 4 K) auf Null absinken. Weiterhin zeigen einige der magnetischen Satelliten eine kleine, aber deutliche 2θ -Verschiebung mit der Temperatur. Diese Verschiebung, zum Beispiel des $(000^-, 100^-)$ Reflexes bei $2\theta=15.3^\circ$ oder des $(002^-, 102^-)$ Reflexes bei $2\theta=17.5^\circ$, beträgt im Temperaturintervall 1.9–3.1 K etwa 0.2° . Die 2θ -Verschiebung kann erklärt werden durch eine Änderung der Komponente k_z des Ausbreitungsvektor $k_2=[1/2, 1/3, k_z]$ von $k_z=0.856$ bei 1.85 K auf $k_z=0.884$ bei 3.1 K (siehe Abb 7.9).

7.3.3 Diskussion der Modellstrukturen von DyNiC_2 und HoNiC_2

Die magnetischen Momente der Selten-Erd-Ionen in den Magnetstrukturen von DyNiC_2 und HoNiC_2 können aufgeteilt werden in zwei Anteile m_1 und m_2 , die sich in Abhängigkeit vom

Ort unterschiedlich "fortpflanzen" entsprechend den Vektoren $k_1=[0, 0, 1]$ und $k_2=[1/2-\tau, 1/3+\tau, k_z]$. Beide Ausbreitungsvektoren beschreiben antiferromagnetische Strukturen. Die kommensurable Komponente m_1 ist in beiden Verbindungen durch eine Spinfolge (+--+--) von ferromagnetischen Ebenen entlang [110] gekennzeichnet, analog zu den Magnetstrukturen von ErNiC_2 und TmNiC_2 (Yakinthos, Kotsanidis, Schäfer & Will; 1990, 1991). Ferromagnetische Ebenen der inkommensurablen Komponente m_2 breiten sich in eine andere Richtung aus. Die Spinfolgen können deshalb nicht mit denen der anderen RNiC_2 -Verbindungen verglichen werden. Man kann aber die relative Orientierung von benachbarten Momenten in der Struktur vergleichen. Die Kopplung (ferromagnetisch oder antiferromagnetisch) eines magnetischen Moments in $(0, 0, 0)$ zu den Momenten der nächsten Nachbarn (nn) in $r_{nn}=(1, 0, 0)$ und übernächsten Nachbarn (nnn) in $r_{nnn}=(0, 1/2, 1/2)$ ist durch das Vorzeichen von $\cos(2\pi k \cdot r)$ gegeben. Für beide Ausbreitungsvektoren k_1 und k_2 ist die Kopplung negativ, also antiferromagnetisch, sowohl für die (nn)-Nachbarn, als auch für die (nnn)-Nachbarn. Im Vergleich mit anderen RNiC_2 -Magnetstrukturen stehen DyNiC_2 und HoNiC_2 zwischen TbNiC_2 auf der einen Seite und ErNiC_2 und TmNiC_2 auf der anderen Seite. Die magnetischen Tb-Momente in TbNiC_2 (Yakinthos, Kotsanidis, Schäfer & Will, 1989) sind antiparallel zu (nn)-Momenten und parallel zu (nnn)-Momenten orientiert, während die Kopplungen in ErNiC_2 und TmNiC_2 (Yakinthos, Kotsanidis, Schäfer & Will, 1990, 1991) genau umgekehrt sind.

Wenn man die magnetischen Momente der kommensurablen und sinusmodulierten, inkommensurablen Strukturkomponente von DyNiC_2 bei 4.2 K und HoNiC_2 bei 1.9 K addiert, dann liegen die Spitzenwerte der resultierenden Gesamtmomente leicht über den magnetischen Momenten von $10.6 \mu_B$ der freien Dy^{3+} - und Ho^{3+} -Ionen. Die Fehlerschranken der verfeinerten Momente schließen die Werte für die freien Ionen zwar noch ein, andererseits zeigt Abb. 7.9, daß für HoNiC_2 bei 1.9 K noch keine Sättigung des magnetischen Moments erreicht ist. Möglicherweise beobachtet man in den Neutronenbeugungsmessungen nur die ersten Fourier-Komponenten einer nicht-sinusförmigen Modulation der Momente. Dafür spricht auch die auf einen "squaring-up"-Prozeß hindeutende Temperaturabhängigkeit des inkommensurablen Ausbreitungsvektors k_2 von HoNiC_2 (siehe Kap. 2.3). Wenn man sowohl für DyNiC_2 als auch für HoNiC_2 ein "squaring-up" annimmt, dann erhält man für eine Rechteckmodulation mit Fourier-Komponenten $4m_2/\pi$ (vgl. Gleichung 3.33) $m_2=7.7 \mu_B$ für DyNiC_2 und $m_2=6.4 \mu_B$ für HoNiC_2 für die inkommensurable Strukturkomponente. Wie bei den Magnetstrukturen der anderen Ni-Verbindungen liegen dann die Gesamtmomente der Selten-Erd-Atome deutlich unter denen der freien Ionen. Auch für eine Rechteckmodulation sind die Magnetstrukturen von DyNiC_2 und HoNiC_2 nicht-kollinear.

Die Ausbreitungsvektoren k_2 von DyNiC_2 und HoNiC_2 sind zwar vom gleichen Typ, liegen aber in der Brillouin-Zone des A-zentrierten Bravaisgitters in Punkten unterschiedlicher

Symmetrie. Abb. 7.10 zeigt die Brillouin-Zone der Struktur mit den symmetrie-äquivalenten Ausbreitungsvektoren, die sich durch die Punktsymmetrie-Elemente (x, y, z) , $(\bar{x}, y, x)$, $(x, \bar{y}, z)$ und $(\bar{x}, \bar{y}, z)$ der Raumgruppe ergeben. Die verschiedenen Vektoren bilden die "Äste" des Sterns von k_2 und beschreiben jeweils die Spinkonfiguration in einer Konfigurations-Domäne. Der allgemeine Vektor $k_2 = [0.47, 0.36, 0.94]$ von DyNiC_2 generiert vier K-Domänen. Der Ausbreitungsvektor $k_2 = [1/2, 1/3, 0.86]$ von HoNiC_2 liegt auf dem Rand der Brillouin-Zone und generiert nur zwei K-Domänen. Die Momentkonfigurationen in den K-Domänen $[1/2, \pm 1/3, 0.86]$ der HoNiC_2 -Magnetstruktur unterscheiden sich in der Richtung $\pm \delta_a$ der magnetischen Momente.

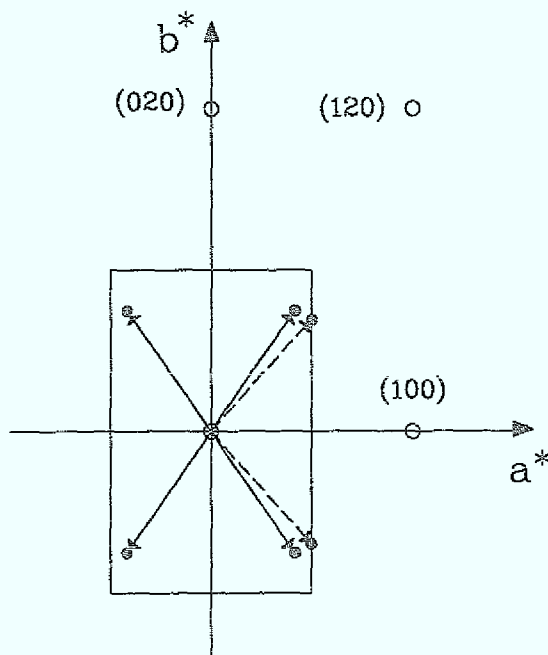


Abb. 7.10 Symmetrie-äquivalente, nicht-identische Ausbreitungsvektoren k_2 von DyNiC_2 (durchgezogene Pfeile) und HoNiC_2 (gestrichelte Pfeile) in der a^*b^* -Ebene der ersten Brillouin-Zone (Rechteck).

7.4 Magnetische Ordnung in $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$

7.4.1 Kristallstrukturverfeinerung

Abb 7.11 zeigt das Beugungsdiagramm von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ bei 300 K. Mit den Kernreflexparametern dieses Diagramms wurden Gitterkonstanten und Strukturparameter verfeinert. Die Ergebnisse sind in Tab. 7.6 zusammen mit einigen Daten für die ternären Verbindungen TbCoC_2 und TbNiC_2 zusammengestellt. Die Tabelle enthält ebenfalls Gitterparameter von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$, die anhand eines im paramagnetischen Bereich bei 35 K gemessenen

Beugungsdiagrammes verfeinert wurden. Anders als erwartet liegen die Gitterparameter von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ bei 300 K nicht zwischen den Werten der Verbindungen TbCoC_2 und TbNiC_2 . Dies kann durch eine Dejustierung der Probe bei der Messung oder durch die Ungenauigkeit der Neutronenwellenlänge von 1.25 Å verursacht sein.

Die Verfeinerung zeigte, daß sowohl Tb- als auch Co/Ni-Plätze vollständig besetzt sind. Die Verfeinerung der mittleren Streulänge der Co/Ni-Lage bestätigte den Wert $x=0.5$ für das Mischungsverhältnis von Co und Ni. Dagegen wurde für die Kohlenstofflage 4e eine unvollständige Besetzung von 85 % für einen insgesamt niedrigsten Bragg R-Wert von 7.2 % gefunden (Tab. 7.6). Für eine vollständig mit vier C-Atomen besetzte 4e-Lage war der R-Wert 8.2 %. Ein Defizit von C-Atomen auf der 4e-Lage war auch für die an unserem Institut mit Neutronenbeugung untersuchte TbNiC_2 Struktur ermittelt worden (Yakinthos, Kotsanidis, Schäfer & Will, 1989); die Leerstellen sind eventuell auf Verdampfungsverluste bei der Präparation zurückzuführen. Der Bindungsabstand C-C zwischen Kohlenstoffatomen beträgt 1.39 Å. Ähnlich wie bei anderen RTC_2 -Carbiden (siehe z.B. Schäfer, Kockelmann, Will, Kotsanidis, Yakinthos & Linhart; 1994) liegt dieser Abstand näher am Doppelbindungsabstand der Alkene (1.34 Å) als an der typischen Länge von C-C Einfachbindungen (1.54 Å).

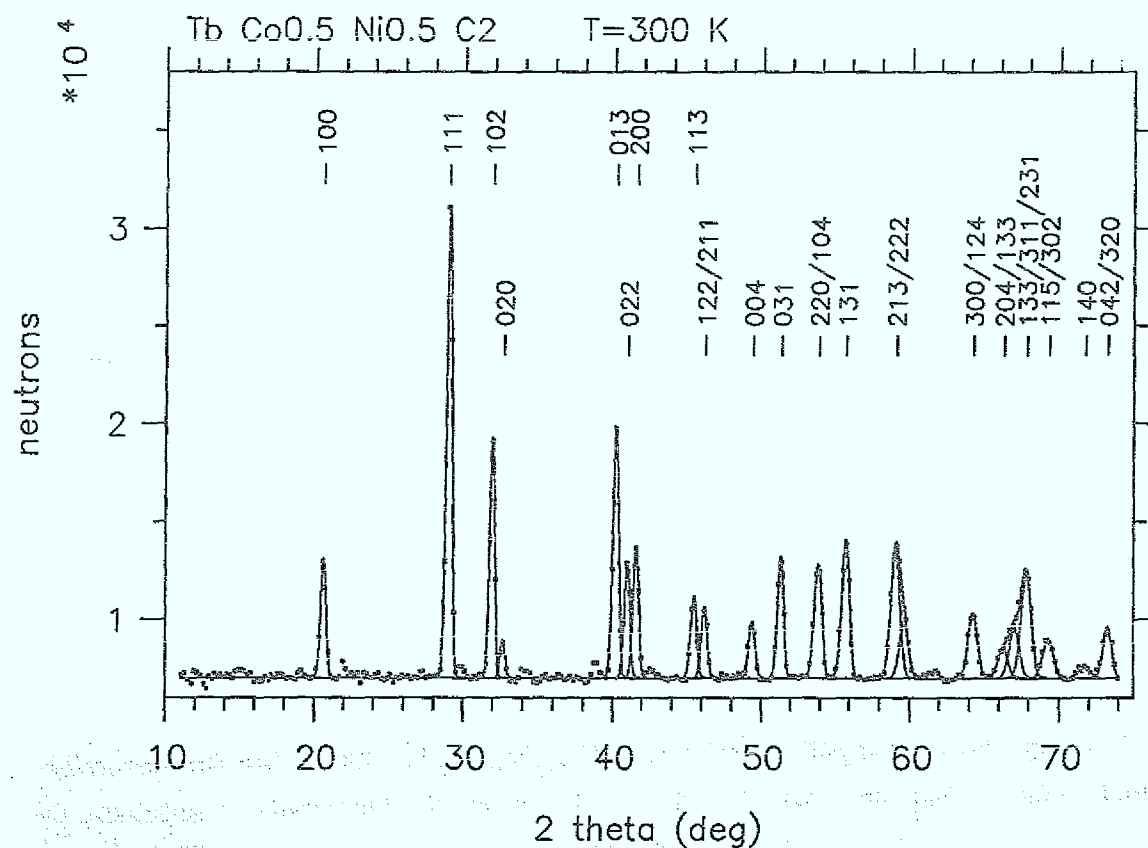


Abb. 7.11 Profilanalysiertes Beugungsdiagramm von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ bei 300 K.

Tab. 7.6 Gitterparameter und Kristallstrukturparameter von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ bei 300 K und 35 K. Zum Vergleich sind ausgesuchte Parameterwerte für die Verbindungen TbCoC_2 (Schäfer, Will, Kotsanidis & Yakinthos, 1991) und TbNiC_2 (Yakinthos, Kotsanidis, Schäfer & Will, 1989) angegeben.

	TbCoC_2 T=300 K	$\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ T=300 K	$\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ T=35 K	TbNiC_2 T=300 K
Gitterparameter				
a_0 [Å]	3.573	3.558(2)	3.543(1)	3.604
b_0 [Å]	4.518	4.501(1)	4.499(1)	4.514
c_0 [Å]	6.048	6.045(2)	6.034(2)	6.059
rel. Besetzung [%]				
Tb in 2(a)	100 %	100 %		100 %
Co/Ni in 2(b)	100 %	50 % Co , 50 % Ni		94 %
C in 4(e)	≈100 %	85 %		86 %
Atompositionen				
$z(\text{Co,Ni})$	0.613	0.608(5)		0.610
$y(\text{C})$	0.153	0.154(5)		0.152
$z(\text{C})$	0.309	0.305(4)		0.301
interatomare Abstände [Å]				
Tb–Tb (2x)	3.573	3.558		3.604
Tb–Tb (4x)	3.775	3.768		3.778
Tb–Co/Ni (4x)	2.960	2.942		2.964
Tb–Co/Ni (2x)	2.944	2.963		2.972
Co/Ni–Co/Ni (2x)	3.573	3.558		3.604
Co/Ni–Co/Ni (4x)	3.775	3.768		3.778
Tb–C (4x)	2.643	2.642		2.654
Tb–C (4x)	2.676	2.654		2.677
Co/Ni–C (2x)	1.964	1.958		1.951
Co/Ni–C (2x)	1.965	1.960		1.994
C–C (1x)	1.383	1.386		1.372
Temperaturparameter		0.6(2)		
R-Bragg		7.2 %		

7.4.2 Magnetstrukturverfeinerung

Bei Abkühlung der Probe von 35 auf 2 K traten in den Beugungsdiagrammen neue Bragg-Reflexe auf (siehe Differenzdiagramm 2-35K in Abb. 7.12), die eine Fernordnung von magnetischen Momenten in der Probe dokumentieren. Abb. 7.13 und Abb. 7.14 zeigen, daß der magnetische Phasenübergang bei 13 K stattfindet. Das Muster der magnetischen Beugungsreflexe für $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ ist völlig anders als bei den bisher mit Neutronenbeugung untersuchten RTC_2 -Verbindungen. Die Indizierung der Magnetreflexe des Differenzdiagramms 2-35K von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ wurde in Kap. 4.3.1 beschrieben: Die Magnetreflexe bei 2 K werden durch einen Ausbreitungsvektor $[0.165(1), 0, 0]$ interpretiert, der nahe an einem kommensurablen Punkt $[1/6, 0, 0]$ liegt. Zusätzlich besteht die Möglichkeit einer ferromagnetischen Komponente.

Bei der Suche nach einem geeigneten Magnetstrukturmodell wurden Fernordnungen sowohl von magnetischen Tb-Momenten als auch von Co- oder Ni-Momenten berücksichtigt. Sowohl die Tb-Atome als auch die Co/Ni-Atome besetzen in der Struktur jeweils nur ein Bravaisgitter. Zur Berechnung der Satelliten-Intensitäten können deshalb die in den Strukturfaktoren (3.30)-(3.33) enthaltenen Phasenwinkel ϕ_1, ϕ_2 für die magnetischen Atome in der kristallographischen Zelle auf null gesetzt werden. Werte für magnetische Formfaktoren der Tb^{3+} -Ionen und der 3d-Elemente wurden den Arbeiten von Freeman & Desclaux (1979) und Freeman & Watson (1961) entnommen. Die Verfeinerungsrechnungen wurden mit 11 Beobachtungen durchgeführt.

Um die bei 2 K beobachtete Intensität des $(000)^{\pm}$ -Reflexes zu erklären, müssen die magnetischen Momente etwa $7 \mu_B$ groß sein. Die mit dem Ausbreitungsvektor $[0.165, 0, 0]$ indizierten Reflexe können deshalb nicht von einer Co/Ni-Ordnung stammen. Außerdem wurden keine Magnetreflexe höherer Ordnung beobachtet. Berechnungen zeigten, daß für eine Rechteckmodulationen von magnetischen Momenten ein $(000)^{3\pm}$ -Reflex bei 10.4° im Beugungsdiagramm vorhanden sein muß. Da dies nicht der Fall ist, wurden als Modelle nur Spiralstrukturen und Sinusmodulationen der Tb-Momente berücksichtigt.

Modellrechnungen für sinusmodulierte und spiralförmige Anordnungen der Tb-Momente zeigten, daß die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Peakintensitäten für alle Modelle verbessert wird, wenn man eine ferromagnetische Komponente m_2 berücksichtigt, zusätzlich zu der (in)kommensurablen Komponente m_1 mit $k_1=[0.165, 0, 0]$. Im Beugungsdiagramm sorgt die ferromagnetische Komponente im Wesentlichen für einen Beitrag zum Reflexcluster bei ca. $2\theta=20^\circ$. Die Kernreflexe (011) und (100) überlappen an dieser Stelle mit dem Überstruktur-Reflex $(011)^-$ der k_1 -Komponente. Aus den Neutronenmessungen läßt sich nicht entscheiden, ob es sich um eine ferromagnetische Tb-oder Co/Ni-

Ordnung handelt. Im folgenden wird aber angenommen, daß die Co/Ni-Atome wie in anderen RTC_2 -Verbindungen keine magnetischen Momente haben.

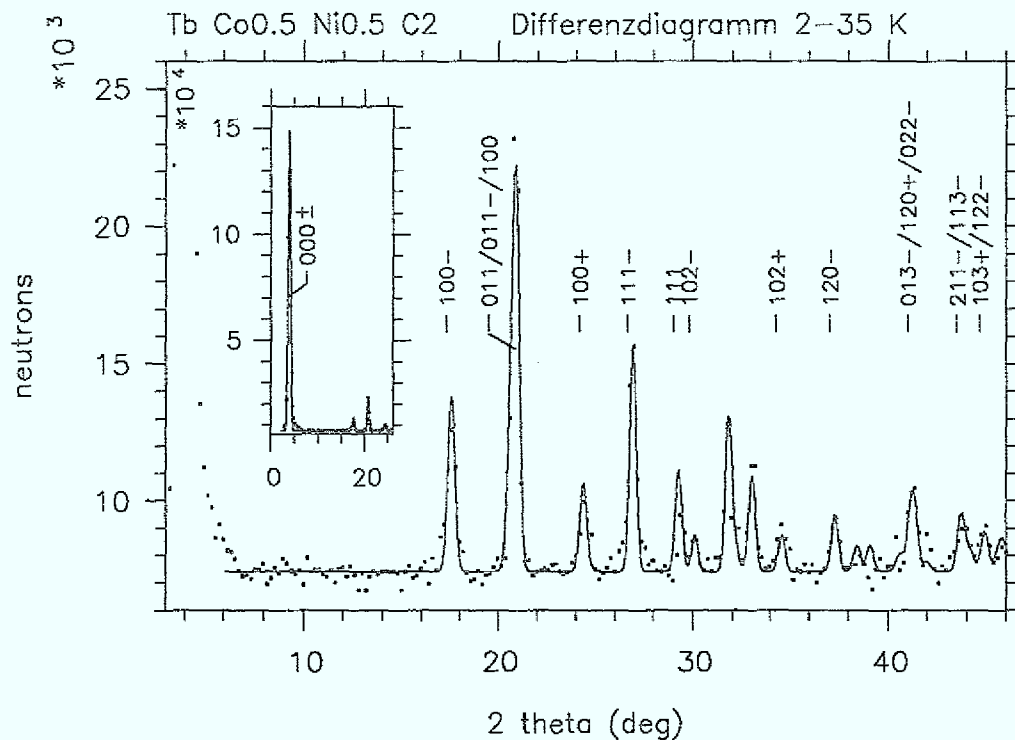


Abb. 7.12 Ausschnitt aus dem Differenzdiagramm 2K–35K von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$. Das eingefügte Bild zeigt den vorderen Winkelbereich mit dem $(000)^+$ bei $2\theta = 3.6^\circ$. Die berechneten, durchgezogenen Kurven basieren auf den Magnetstrukturparameter von Tab. 7.7.

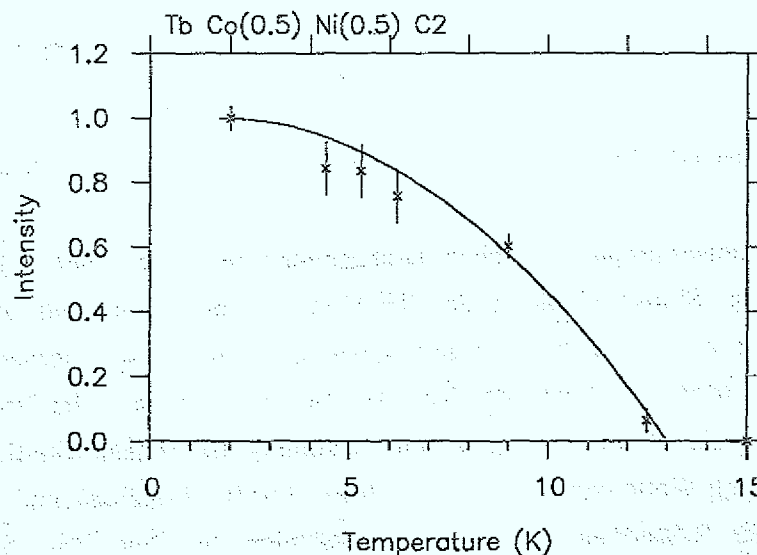


Abb. 7.13 Intensität des Magnetreflexes $(011/011-/100)$ von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ bei $2\theta = 20.26^\circ$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die magnetische Ordnung setzt bei (13 ± 2) K ein. Die durchgezogene Kurve ist eine Brillouin-Kurve für einen Spin $J=2$.

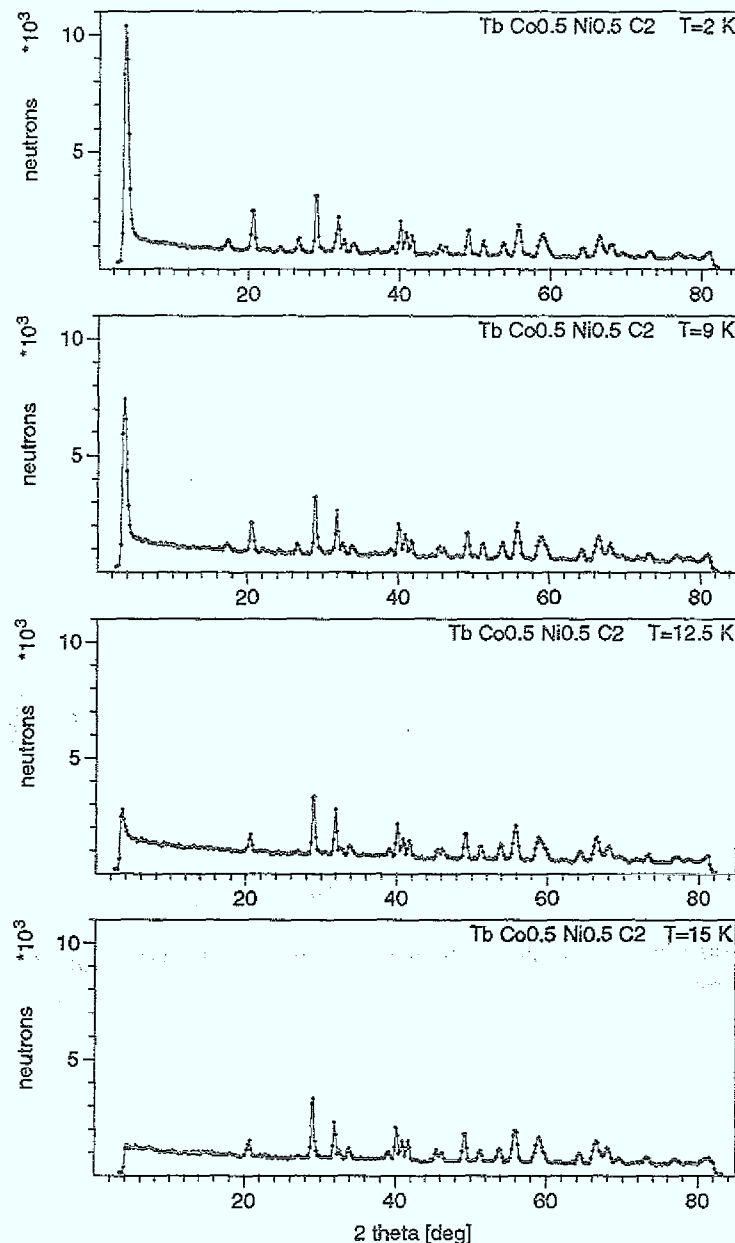


Abb. 7.14 Beugungsdiagramme von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ bei 2 K, 9 K, 12.5 K und 15 K.

Die beste Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten wurde erreicht für eine Sinusmodulation der Tb-Momente mit Amplitude $A_{k,1}=6.82 \mu_B$ und Momentrichtung u parallel zur c -Achse sowie einer ferromagnetischen Tb-Komponente $m_2=2.5 \mu_B$. Die Momentrichtung der Komponente m_2 ist anhand der Beugungsdaten nicht klar zu ermitteln: Für eine Orientierung von m_2 entlang der Achsen resultierten (magnetische Gesamt-) R-Bragg-Werte von 3.1 % (a -Achse), 3.3 % (b -Achse) und 2.5 % (c -Achse). Dagegen war der R-Wert nur 5.1 % für eine Verfeinerung ohne ferromagnetischen Anteil. Eine spiralförmige Verteilung der Momentkomponente m_1 und eine ferromagnetische Komponente m_2 führten zu einem R-Bragg Wert von mindestens 6 %. Dieser R-Wert gilt für eine konische Spirale mit Spiralachse parallel zur a -Achse und Momentwerten $m_1=4.8 \mu_B$ und

$m_2=2.8$. Dies entspricht einem Gesamtmoment von $6.4 \mu_B$ und einem (halben) Konusöffnungswinkel β des Spiralkegels von 50° . Aufgrund des schlechteren R-Werts im Vergleich zur Sinusmodulation wird die Spirallösung aber verworfen.

Tab. 7.7 Magnetstrukturparameter von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$. Die Parameter des Strukturmodells gelten für eine Temperatur von 2 K.

	Transversale Sinusmodulation der Tb-Momente	Ferromagnetische Tb-Komponente
Ordnungstemperatur	13(2) K	13(2) K
Ausbreitungsvektor	$\mathbf{k}_1=[0.165(1), 0, 0]$	$\mathbf{k}_2=[0, 0, 0]$
Momentamplitude	$A_{\mathbf{k},1}=6.82(2) \mu_B$	$m_2=2.5(2) \mu_B$
Momentrichtung	parallel c-Achse	parallel a-, b- oder c-Achse

Tab. 7.8 Beobachtete (obs) und berechnete (calc) Positionen und Intensitäten von magnetischen Reflexen bei 2 K. Die berechneten Werte basieren auf den Strukturparametern aus Tab. 7.7 und einer ferromagnetischen Komponente parallel zur c-Achse. Indizes $hkl^\pm$ beziehen sich auf die sinusmodulierte Komponente. Indizes hkl bezeichnen ferromagnetische Reflexe.

$h k l$	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	I_{obs}	I_{calc}
$000^\pm$	3.29	3.34	89690	89742
100^-	16.97	16.97	3282	3084
011		19.99		
011^-	20.26	20.27	7837	7911
100		20.35		
100^+	23.87	23.76	1428	1459
111^-	26.33	26.33	4320	3452
102^-	29.50	29.50	555	545
102^+	34.01	33.99	1061	546
120^-	36.74	36.72	1095	883
013^-		40.02		
120^+		40.50		
022	40.69	40.62	2594	2174
022^-		40.77		
200		41.39		
211^-	43.22	43.15	1312	1305
113^-		43.61		
122^-	44.35	44.32	1207	692
$R_B^{\text{magn}} = 2.5 \%$				

Die magnetische Ordnung der Tb-Momente in $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ ist also eine Zwei-Komponentenstruktur. Die Hauptkomponente wird beschrieben durch eine transversale Sinusmodulation mit Ausbreitungsvektor parallel zur a-Achse und Momentrichtung parallel zur c-Achse. Zusätzlich gibt es eine zweite ferromagnetische Strukturkomponente. Die wichtigsten Daten der Magnetstruktur von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ bei 2 K sind in Tab. 7.7 zusammengefaßt. In Tab. 7.8 sind berechnete und beobachtete Reflexparameter für das "beste Modell" gegenübergestellt.

Die Ordnungstemperatur von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ liegt mit 13 K deutlich unter den Ordnungstemperaturen der ternären Verbindungen TbCoC_2 ($T_C=27$ K) und TbNiC_2 ($T_N=25$ K). Ansonsten aber enthält das Strukturmodell für $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ Anteile der Magnetstrukturen sowohl von TbNiC_2 als auch von TbCoC_2 : Die Sinusmodulation in $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ hat den antiferromagnetischen Charakter der TbNiC_2 -Verbindung. Die magnetischen Momente $\mathbf{m}_1$ sind wie in TbNiC_2 parallel zur c-Achse orientiert. Die ferromagnetische Komponente $\mathbf{m}_2$ von $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ steht für die ferromagnetische Ordnung in TbCoC_2 . Sowohl eine Orientierung der Komponente $\mathbf{m}_2$ parallel zur a-Achse (Momentrichtung in TbCoC_2) als auch parallel zur c-Achse (Momentrichtung in TbNiC_2) ist plausibel. Abb. 7.15 zeigt die Modulation des Tb-Gesamtmoments $\mathbf{m}_1+\mathbf{m}_2$ für beide Fälle. Angegeben ist auch das mittlere Gesamtmoment pro Tb-Ion $\langle \mathbf{m} \rangle = |\mathbf{u} \mathbf{A}_{k,1}/\sqrt{2} + \mathbf{m}_2|$, das wie

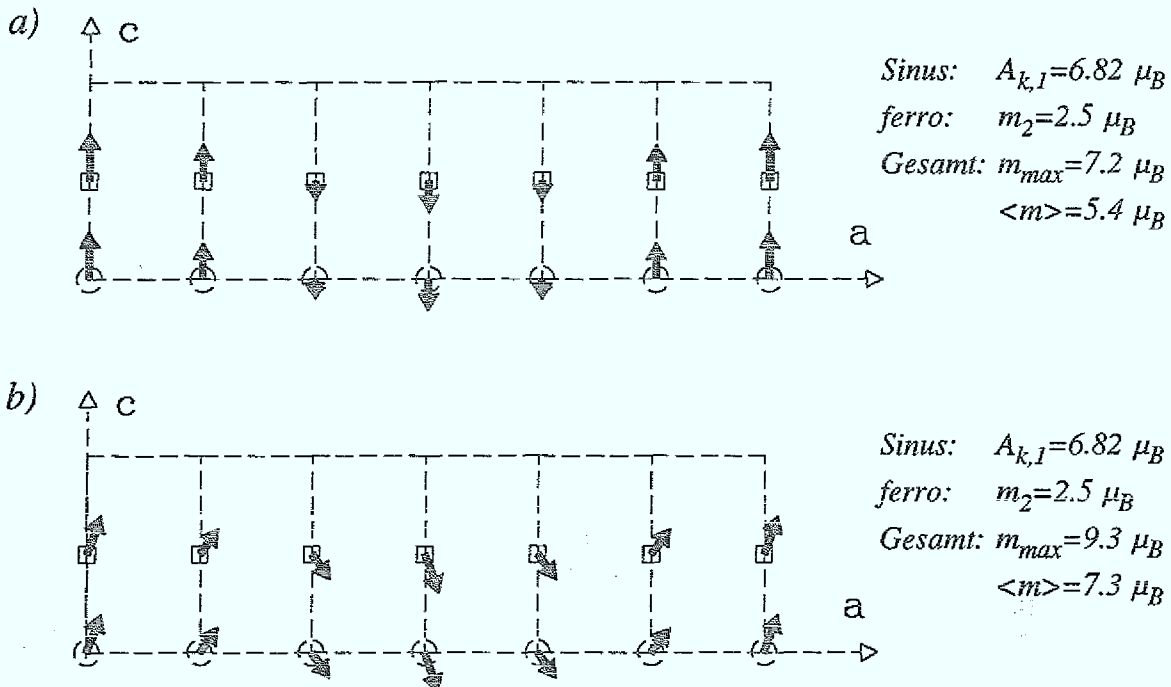


Abb. 7.15 Modulation der Tb-Momente in $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ mit ferromagnetischer Komponente parallel zur c-Achse (a) oder parallel zur a-Achse (b).

bei anderen RTC_2 -Verbindungen deutlich unter dem magnetischen Moment des freien Selten-Erd-Ions ($m(\text{Tb}^{3+})=9.7 \mu_B$) liegt. Von der Orientierung der ferromagnetischen Komponente m_2 hängt ab, ob die Magnetstruktur kollinear oder nicht-kollinear ist.

7.5 Abschließende Diskussion der Ergebnisse

Viele Verbindungen des Systems $\text{R}(\text{Co,Ni})\text{C}_2$ haben einfache kommensurable, kollineare Magnetstrukturen. Die jetzt untersuchten Verbindungen DyNiC_2 , HoNiC_2 und $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ dagegen zeigen sehr komplexe magnetische Konfigurationen (siehe Tab. 7.9), die man als Übergangsstrukturen zwischen den einfachen ferro- oder antiferromagnetischen Anordnungen auffassen kann. Bei allen drei Strukturen handelt es sich um Zwei-Komponentenstrukturen, wobei jeweils eine Komponente mit einer der einfachen kommensurablen Strukturen übereinstimmt. Tab. 7.10 zeigt die bisher an unserem Institut mit Neutronenbeugung untersuchten $\text{R}(\text{Co,Ni})\text{C}_2$ -Verbindungen, eingeteilt nach den Ausbreitungsvektoren der Magnetstrukturen. $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ liegt im Übergangsbereich zwischen ferromagnetischer und antiferromagnetischer Ordnung. Hier ist es die Stärke der Austauschwechselwirkung, die sich durch den teilweise Austausch von Co durch Ni Atome verändert. Bei DyNiC_2 und HoNiC_2 bestimmt das Verhältnis von Austauschwechselwirkung zu Kristallfeld-Wechselwirkung den Übergangsbereich zwischen den kommensurablen, antiferromagnetischen Ordnungen innerhalb der RNiC_2 -Reihe.

In den Magnetstrukturen des Verbindungssystems $\text{R}(\text{Co,Ni})\text{C}_2$ tragen die 3d-Elemente keine magnetischen Momente. Dies wird auch für die Verbindungen DyNiC_2 und HoNiC_2 durch die Neutronenbeugungsmessungen bestätigt. Für $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ kann man aus den Neutronenmessungen ein magnetisches Moment auf den Co/Ni-Plätzen nicht ausschließen, aber auch nicht zeigen. Allerdings ist es plausibel, auch für $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ alle beobachteten magnetischen Momentkomponenten den Tb-Atomen zuzuschreiben. Das Fehlen eines 3d-Moments kann erklärt werden durch das Auffüllen des 3d-Bandes mit Elektronen der Bindungspartner. Weil das $3d^7$ -Band der RCoC_2 -Verbindungen mehr Elektronen "verbraucht" als das $3d^8$ -Band der RNiC_2 -Verbindungen, ist die Konzentration der Leitungselektronen in den Ni-Verbindungen größer. Die interatomaren Abstände zwischen den Selten-Erd-Atomen lassen nur eine Austauschwechselwirkung nach dem RKKY-Modell zu. Die RKKY-Wechselwirkung zwischen den Selten-Erd-Momenten erfolgt aber über das Leitungsband und hängt von der Leitungselektronendichte ab. Je mehr Leitungselektronen, umso mehr kommt bei größeren Abständen zwischen den magnetischen Atomen der antiferromagnetische Charakter der RKKY-Wechselwirkung zum Tragen. Deshalb beobachtet man für die RCoC_2 -Reihe ausschließlich ferromagnetische Magnetstrukturen, während die Ni-Verbindungen antiferromagnetisch sind.

Tab. 7.9 Übersicht über die magnetischen Ordnungen der Selten-Erd-Momente in $\text{RCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{C}_2$ -Verbindungen.

$x=0$	$x=0.5$	$x=1$
TbCoC₂ ferro $T_C=27\text{ K}$ $k=[0, 0, 0]$ $m \parallel a$	TbCo_{0.5}Ni_{0.5}C₂ zwei Komponenten 1) Sinus: $T_N=13\text{ K}$ $k_1=[0.165, 0, 0]$ $m_1 \parallel c$ 2) ferro: $T_C=13\text{ K}$ $k_2=[0, 0, 0]$ $m_2 \parallel a, b \text{ oder } c$	TbNiC₂ antiferro $T_N=25\text{ K}$ $k=[1/2, 1/2, 0]$ $m \parallel c$
DyCoC₂ ferro $T_C=9\text{ K}$ $k=[0, 0, 0]$ $m \parallel a$		DyNiC₂ zwei Komponenten 1) antiferro: $T_N=10\text{ K}$ $k_1=[0, 0, 1], m_1 \parallel a$ 2) Sinus: $T_N=10\text{ K}$ $k_2=[0.47, 0.36, .94]$ m_2 gegen a, c geneigt
HoCoC₂ ferro $T_C=9\text{ K}$ $k=[0, 0, 0]$ $m \parallel a$		HoNiC₂ zwei Komponenten 1) antiferro: $T_N=2.9\text{ K}$ $k_1=[0, 0, 1], m_1 \parallel a$ 2) Sinus: $T_N=4\text{ K}$ $k_2=[0.5, 0.33, 0.86]$ m_2 gegen a, c geneigt
ErCoC₂ ferro $T_C \approx 13\text{ K}$ $k=[0, 0, 0]$ $m \parallel a$		ErNiC₂ antiferro $T_N=8\text{ K}$ $k=[0, 0, 1]$ $m \parallel a$
TmCoC₂ ferro $T_C \approx 8\text{ K}$ $k=[0, 0, 0]$ $m \parallel a$		TmNiC₂ antiferro $T_N=7\text{ K}$ $k=[0, 0, 1]$ $m \parallel a$

Tab. 7.10 Einteilung der Magnetstrukturen von $R(\text{Co,Ni})\text{C}_2$ -Verbindungen nach den Ausbreitungsvektoren der Momentkonfigurationen.

← ferro →		← antiferro →		
[0, 0, 0]	$[k_x, 0, 0]$	$[1/2, 1/2, 0]$	$[k_x, k_y, k_z]$	[0, 0, 1]
TbCoC ₂	TbCo _{0.5} Ni _{0.5} C ₂		TbNiC ₂	
DyCoC ₂			DyNiC ₂	
HoCoC ₂			HoNiC ₂	
ErCoC ₂				ErNiC ₂
TmCoC ₂				TmNiC ₂

Ersetzt man in $R\text{CoC}_2$ -Verbindungen Co-Atome durch Ni-Atome, dann steigt die Tendenz für antiferromagnetische Ordnungen. Dies wird durch die Messungen an $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ bestätigt: Der Austausch von 50 % Co- durch Ni-Atome in TbCoC_2 bewirkt eine Verschiebung des ferromagnetischen Strukturtyps in TbCoC_2 hin zu einer antiferromagnetischen Struktur. Durch Variation des 3d-Elements ändert man einerseits die Stärke der Austauschwechselwirkung und damit den Strukturtyp, andererseits mit der Ladung des 3d-Partners aber auch die Kristallfeld-Wechselwirkung (siehe z.B. Yakinthos, 1991). Beide Wechselwirkungstypen sind für die unterschiedlichen Momentrichtungen in TbCoC_2 und TbNiC_2 verantwortlich.

Die unterschiedlichen antiferromagnetischen Strukturen der Verbindungsreihe RNiC_2 sind nach unseren Vorstellungen auf die Konkurrenz von Austauschwechselwirkung und Kristallfeld-Wechselwirkung zurückzuführen. Kristallfeldberechnungen für TbNiC_2 ergeben eine Vorzugsrichtung der magnetischen Tb-Momente senkrecht zur c-Achse. Für ein Austauschfeld parallel zur c-Achse und von einer Stärke äquivalent zur TbNiC_2 -Ordnungstemperatur von $T_N=25$ K liegen die magnetischen Tb-Momente parallel zur c-Achse, in Übereinstimmung mit dem Experiment (Yakinthos, Kotsanidis, Schäfer & Will, 1989). Die Néel-Temperaturen T_N und folglich die Austauschwechselwirkungen sinken, wenn man von TbNiC_2 ($T_N=25$ K), über DyNiC_2 ($T_N=10$ K) zu TmNiC_2 ($T_N=7$ K) übergeht. Der abnehmende Einfluß der Austauschwechselwirkung geht einher mit einem Anwachsen der Kristallfeld-Anisotropie senkrecht zur c-Achse. Die magnetischen Momentkomponenten zum Ausbreitungsvektor [0, 0, 1] wachsen innerhalb der Selten-Erd Reihe von 0 μ_B (TbNiC_2), über 2.1 μ_B (DyNiC_2) auf 3.9 μ_B (HoNiC_2). Die magnetischen Momente von ErNiC_2 (8.8 μ_B) und TmNiC_2 (3.3 μ_B) sind vollständig senkrecht zur c-Achse orientiert. Die sinusmodulierten Anteile der Momente in den Magnetstrukturen von DyNiC_2 und HoNiC_2 sind gegen die Kristallachsen geneigt, weil weder die Austausch- noch die Kristallfeld-Wechselwirkung überwiegt.

Zwei-Komponentenstrukturen mit kommensurablen und inkommensurablen Momentanteilen sind auch in anderen intermetallischen R-T Verbindungssystemen beobachtet worden. Ähnlich wie in HoNiC_2 ist die magnetische Ordnung der Verbindung HoCu_2 aus dem System $\text{R}(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_2$ (Lebech, Smetana & Sima, 1987) durch unterschiedliche Ordnungen des Ho-Moments mit jeweils verschiedenen Ordnungstemperaturen gekennzeichnet. Auch im Verbindungssystem $\text{R}(\text{Co,Ni})_2\text{Si}_2$ (Nguyen, Tcheou, Rossat-Mognod & Ballestracci, 1983) werden sehr unterschiedliche Momentkonfigurationen beobachtet. In diesem System nimmt die Ho-Verbindung wieder eine Sonderstellung ein: die Magnetstruktur wird durch einen kommensurablen und einen inkommensurablen Ausbreitungsvektor beschrieben, während die anderen Verbindungen des Systems einfache antiferromagnetische Strukturen haben. Die Co-Verbindungen dieses Systems sind antiferromagnetisch im Gegensatz zu den ferromagnetischen RCoC_2 -Verbindungen. Der Strukturtyp, ferromagnetisch oder antiferromagnetisch, hängt möglicherweise von den Abständen von ferromagnetischen Ebenen entlang zur c-Richtung ab. Diese Abstände sind in den $\text{R}(\text{Co,Ni})_2\text{Si}_2$ -Verbindungen etwa 4.7 Å, während sie in den $\text{R}(\text{Co,Ni})\text{C}_2$ -Verbindungen nur etwa 3 Å betragen.

Für eine vollständige Beschreibung und Diskussion der magnetischen Ordnungen von $\text{R}(\text{Co,Ni})\text{C}_2$ -Verbindungen sind weitere Neutronenbeugungsmessungen, sowie inelastische Neutronenstreuexperimente folgender Art erforderlich:

■ Neutronenbeugungsmessungen an DyNiC_2 und HoNiC_2 :

- Pulvermessungen mit besserer Statistik oder Einkristallmessungen werden benötigt, um höhere Harmonische der Magnetstruktur nachzuweisen.
- Für beide Komponenten der Magnetstrukturen sind die Temperaturabhängigkeiten von Momenten und Ausbreitungsvektoren genauer zu bestimmen. Für HoNiC_2 sind Messungen unterhalb 1 K wünschenswert, um eventuelle "lock-in"-Übergänge des Ausbreitungsvektors $\mathbf{k}_2$ im Bereich der Sättigungsmagnetisierung zu untersuchen.

■ Neutronenpulvermessungen an $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ mit besserer Statistik sind notwendig zur Bestimmung der Richtung der ferromagnetische Komponente.

■ Neutronenpulvermessungen an anderen $\text{TbCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{C}_2$ -Verbindungen:

Durch Bestimmung der Magnetstrukturen von $\text{TbCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{C}_2$ -Substanzen in Abhängigkeit vom Co/Ni-Anteil x kann der Übergang zwischen der ferromagnetischen Struktur von TbCoC_2 und der antiferromagnetischen Struktur von TbNiC_2 genauer untersucht werden im Hinblick auf die Veränderung von Ordnungstyp, Ordnungstemperaturen und Ausbreitungsvektoren (kommensurabel oder inkommensurabel).

■ Offensichtlich spielen Kristallfeldeffekte für das magnetische Ordnungsverhalten der $\text{R}(\text{Co,Ni})\text{C}_2$ -Verbindungen eine große Rolle. Deshalb ist es wichtig, die Kristallfeldparameter von allen $\text{R}(\text{Co,Ni})\text{C}_2$ -Verbindungen experimentell zu bestimmen, zum Beispiel mit neutronenspektroskopischen Messungen.

8.0 Zusammenfassung

Mit Hilfe von Neutronenpulvermessungen wurden Kristall- und Magnetstrukturen von Seltenerd (R)-Verbindungen aus drei verschiedenen Verbindungssystemen untersucht: Messungen wurden durchgeführt an TbAsO_4 , ErPO_4 und ErVO_4 aus dem System RXO_4 ($\text{X}=\text{As}, \text{P}, \text{V}$), an Verbindungen der Reihe RFe_5Al_7 ($\text{R}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Y}$) aus dem System $\text{RFe}_x\text{Al}_{12-x}$ und an den Verbindungen DyNiC_2 , HoNiC_2 und $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ aus dem System $\text{R}(\text{Co},\text{Ni})\text{C}_2$. Hauptziel der Messungen war in allen Fällen die Bestimmung der magnetischen Ordnungen in diesen Verbindungen. Die Neutronenbeugungsmessungen zeigen eine große Vielfalt von Magnetstrukturtypen, darunter komplizierte inkommensurable Anordnungen.

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bestand darin, Programme zur Auswertung der beobachteten, zum Teil sehr komplexen, inkommensurablen Magnetstrukturen im Rahmen der Zwei-Schritt-Methode zu entwickeln. Das Fortran-Programm IC-KS dient zur Indizierung von magnetischen Satellitenreflexen. Das Strukturverfeinerungsprogramm POWLS wurde für die Berechnung und Verfeinerung eines breiteren Spektrums magnetischer Strukturen zu IC-POWLS erweitert. Diese neue Programm-Version IC-POWLS wurde sehr allgemein ausgelegt. Mit ihr können sowohl kommensurable als auch inkommensurable Magnetstrukturtypen behandelt werden. Alle in IC-POWLS implementierten magnetischen Strukturtypen und die zugehörigen Strukturfaktoren für Neutronenbeugung sind in der vorliegenden Arbeit zusammengestellt. Eine detaillierte Beschreibung der neuen Programmversion liegt als separater Bericht vor (Kockelmann, Jansen, Schäfer & Will, 1995).

Die Neutronenbeugungsmessungen an den Verbindungen TbAsO_4 , ErPO_4 und ErVO_4 , die bei Raumtemperatur in der tetragonalen Raumgruppe $\text{I4}_1/\text{amd}$ kristallisieren, führten zu folgenden Ergebnissen: In TbAsO_4 erfolgt bei $T_N=1.46$ K ein magnetischer Phasenübergang in eine inkommensurable Ordnung der magnetischen Tb-Momente. Die Periode der Magnetstruktur wird durch einen Ausbreitungsvektor $\mathbf{k}=[0.041, 0.075, 0.018]$ beschrieben, d.h. die Periodizitätslängen sind mit ca. 15–50 Einheitszellen ungewöhnlich groß. Die in der ab-Ebene liegenden magnetischen Tb-Momente bilden entweder eine Spiralstruktur mit Momentbetrag $m_0=7.1 \mu_B$ oder eine sinusmodulierte Struktur mit Momentamplitude $A_k=9.9 \mu_B$. Eine Entscheidung zwischen diesen Modellen kann aus den vorliegenden Neutronenpulverdaten nicht getroffen werden; aufgrund des uniaxialen spektroskopischen g-Tensors des Tb^{3+} -Grundzustandes ist eine Sinusmodulation plausibler (Kockelmann, Schäfer & Will, 1992a; Kockelmann, Schäfer & Will, 1992b).

ErPO_4 bleibt bis zu Temperaturen von 0.4 K (der experimentell bei uns erreichbaren tiefsten Temperatur) paramagnetisch. ErVO_4 zeigt unterhalb von 3 K eine inkommensurable magnetische Ordnung mit ungewöhnlich kleinen, mittleren Er-Momenten von $\langle m \rangle \approx 3 \mu_B$. Das

im Vergleich zu anderen RXO_4 -Verbindungen bemerkenswerte magnetische Ordnungsverhalten von ErPO_4 und ErVO_4 wird erklärt durch die magnetischen Eigenschaften der Er^{3+} -Kristallfeld-Grundzustände in beiden Substanzen (Kockelmann, Schäfer & Will, 1991).

Die intermetallischen Verbindungen RFe_5Al_7 mit $\text{R}=\text{Tb}$, Dy , Ho , Er , Tm und Y kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe I4/mmm . Ziel der Messungen war die Bestimmung der Besetzungsverteilung der Eisenatome in der Struktur, sowie die Aufklärung der magnetischen Ordnungen.

Die Kristallstrukturverfeinerung ergab für alle Verbindungen folgende geordnete Atom-Besetzungsverteilung: Die Selten-Erd-Ionen besetzen die Lage 2a (0, 0, 0). Die Lage 8f (1/4, 1/4, 1/4) wird praktisch zu 100 % mit Eisen, die Lage 8i (x, 0, 0) zu 100 % mit Aluminium belegt. Die restlichen Eisen- und Aluminiumatome besetzen entsprechend der Stöchiometrie eine gemischte Lage 8j (x, 1/2, 0). Die Präferenz der Eisenatome für die Lagen 8f und 8j steht in Zusammenhang mit den interatomaren Abständen der Eisenatome untereinander und zu den Selten-Erd-Plätzen.

Alle untersuchten Verbindungen (bis auf YFe_5Al_7) zeigten ferrimagnetische Ordnungen bei tiefen Temperaturen: die Selten-Erd-Momente (6 bis $10 \mu_B$ pro Atom) und die Eisen-Momente (1.2 bis $1.8 \mu_B$ pro Atom) sind antiparallel zueinander ausgerichtet. Die Momente liegen in der Basisebene der Strukturen, bzw. in HoFe_5Al_7 parallel zur c-Achse. Die Curie-Temperaturen für $\text{R}=\text{Tb}$, Dy , Tm liegen bei 235 K, während die Ho - und Er -Verbindungen erst unterhalb von 60 K eine Fernordnung zeigen. Bei HoFe_5Al_7 und ErFe_5Al_7 wurde bereits oberhalb von 60 K ausgeprägte magnetische Nahordnung beobachtet, die mit Fe-Clustern auf den 8j-Lagen in Zusammenhang steht. Die bei 235 K ordnenden Tb -, Dy - und Tm -Verbindungen zeigten einen ungewöhnlichen, von einem Brillouin-Verhalten sehr stark abweichenden Temperaturverlauf der Fernordnungsmagnetisierung; der Verlauf legt nahe, daß die magnetische Ordnung jeweils aus einem Zustand teilweise eingefrorener magnetischer Momente erfolgt. In YFe_5Al_7 wurde keine ferromagnetische Fernordnung, aber eine magnetische Nahordnung von Eisenmomenten im gesamten Temperaturbereich von 15 bis 300 K beobachtet. Die ferrimagnetische Ordnung in RFe_5Al_7 -Verbindungen wird offensichtlich durch die Eisenatome ausgelöst (hohe Curie-Temperaturen oder Nahordnung bis nahe Raumtemperatur), aber die Stabilisierung einer ferro- bzw. ferrimagnetischen Fernordnung wird erst durch die Selten-Erd-Momente ermöglicht.

In den Verbindungen TbFe_5Al_7 und YFe_5Al_7 wurden zusätzlich inkommensurable Modulationen von Momenten unterhalb 100 K beobachtet. Die Ausbreitungsvektoren können näherungsweise angegeben werden mit $[1/20, 1/20, 0]$ für TbFe_5Al_7 und $[1/7, 1/7, 0]$ für YFe_5Al_7 . Die mittleren magnetischen Momente dieser Überstrukturen sind mit $2.0 \mu_B$ für das Tb -Moment in TbFe_5Al_7 und jeweils $0.5 \mu_B$ für die Fe-Momente sehr klein (Schäfer, Kockelmann, Will, Fischer & Gal, 1994; Kockelmann, Schäfer, Will, Fischer & Gal, 1994;

Schäfer, Kockelmann, Will, Fischer & Gal, 1995).

Die Verbindungen DyNiC_2 , HoNiC_2 und $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Amm}2$. Die magnetischen Ordnungen der Selten-Erd-Momente in allen drei Carbid-Verbindungen sind Zwei-Komponentenstrukturen. DyNiC_2 und HoNiC_2 zeigen unterhalb von $T_N=10$ K bzw. $T_N=4$ K antiferromagnetische Ordnungen der Selten-Erd-Momente. Die magnetischen Momente können in zwei Anteile aufgeteilt werden, die jeweils durch verschiedene Ausbreitungsvektoren charakterisiert werden: eine kommensurable Komponente wird durch $\mathbf{k}_1=[0, 0, 1]$ und eine inkommensurable, sinusmodulierte Komponente durch $\mathbf{k}_2=[1/2-\tau, 1/3+\tau, k_z]$ mit $\tau=0.86$, $k_z=0.935$ für DyNiC_2 und $\tau=0$, $k_z=0.86$ für HoNiC_2 beschrieben. Die magnetischen Momente der nicht-kollinearen Magnetstrukturen bilden Winkel zu den Hauptkristallachsen. Die im Vergleich zu anderen RNiC_2 -Verbindungen sehr komplizierten Spinkonfigurationen von DyNiC_2 und HoNiC_2 werden erklärt durch den Einfluß etwa gleich starker Austausch- und Kristallfeld-Wechselwirkungen, die die magnetischen Momente in unterschiedliche Richtungen auszurichten versuchen (Yakinthos, Kotsanidis, Schäfer, Kockelmann & Will, 1994).

Die magnetische Ordnung der Tb-Momente in $\text{TbCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{C}_2$ unterhalb von 13 K setzt sich zusammen aus einer sinusmodulierten Hauptkomponente und einer kleinen ferromagnetischen Komponente. Die Sinusmodulation hat einen kommensurablen Ausbreitungsvektor $[1/6, 0, 0]$; die magnetischen Tb-Momente ($A_K=6.8 \mu_B$) liegen parallel zur c-Achse. Die Richtung der Momente der ferromagnetischen Komponente ($2.5 \mu_B$) ist entweder parallel zur a-Achse oder zur c-Achse.

9.0 Literaturverzeichnis

Anagnostou, M., Devlin, E., Psycharis, V., Kostikas, A. & Niarchos, D. (1994).

Stability range, structure and magnetic properties of $\text{YFe}_{12-x}\text{Mo}_x$.
J. Magn. Magn. Mater. 131, 157-166.

Bacon, G.E. (1975).

Neutron diffraction.
Oxford: Clarendon Press.

Bak, P. & von Boehm, J. (1980).

Ising model with solitons, phasons and the devil's staircase.
Phys. Rev. B21, 5297-5308.

Barbara, B., Gignoux G. & Vettier C. (1988).

Lectures on modern magnetism.
Beijing: Science Press.
Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris-Tokyo: Springer-Verlag.

Becher, W., Kalbfleisch, H. & Müller-Vogt, G. (1972).

The specific heat of terbium arsenate.
Phys. stat. sol. (b) 52, K81-K84.

Berkhahn, W., Kahle, H.G., Klein, L. & Schopper, H.C. (1973).

The specific heat of terbium arsenate.
Phys. stat. sol. (b) 55, 265-271.

Bertaut, E.F. (1962).

Lattice theory of spin configuration.
J. Appl. Phys. 33, 1138-1143.

Bertaut, E.F. (1968).

Representation analysis of magnetic structures.
Acta Cryst. A24, 217-231.

Bleaney, B. (1988).

Magnetic resonance spectroscopy and hyperfine interactions.
in: Gschneidner, K.A & Eyring, L. (eds.).
Handbook on the physics and chemistry of rare earths, Vol 11, 323-407.
Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: North-Holland Physics Publishing.

Boatner, L.A. & Sales, B.C. (1988).

Mozanite.
in: Lutze, W. & Ewing, R.C. (eds.)
Radioactive waste forms for the future, 495-564.
Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: North-Holland Physics Publishing.

Bodak, O.I., Marusin, E.P. & Bruskov, V.A. (1980).

The crystal structure of compounds RCoC_2 ($\text{R}=\text{Ce}$, La or Pr).
Sov. Phys. Crystallogr. 25, 355-356.

- Brun, T.O. & Lander, G.H. (1974).**
Magnetic form factor of terbium in $\text{Tb}(\text{OH})_3$.
Phys. Rev. 9, 3003-3012.
- Buschow, K.H.J. & van der Kraan, A.M. (1978).**
Magnetic ordering in ternary rare earth iron aluminium compounds (RFe_4Al_8).
J. Phys. F: Metal Phys. 8, 921-932.
- Buschow, K.H.J., van Vucht, J.H.N & van den Hoogenhof, W.W. (1976).**
Note on the crystal structure of the ternary rare earth-3d transition metal compounds of the type RT_4Al_8 .
J. Less-Common Met. 50, 145-150.
- Cable, J.W., Wollan, E.O., Koehler, W.C. & Wilkinson, M.K. (1965).**
Magnetic structures of metallic erbium.
Phys. Rev. 140, A1896-A1902.
- Charlin, R. (1986).**
Magnetochemistry.
Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo: Springer Verlag.
- Chelkowski, A., Talik, E., Szade, J., Heimann, J., Winiarska, A. & Winiarski, A. (1991).**
Crystal structure, magnetic and electrical properties of YFe_4Al_8 single crystals.
Physica B 168, 149-152.
- Cooke, A.H., Ellis, C.J., Gehring, K.A., Leask, M.J.M., Martin, D.M., Wanklyn, B.M., Wells, M.R. & White, R.L. (1970).**
Observation of a magnetically controllable Jahn Teller distortion in dysprosium vanadate at low temperatures.
Solid state commun. 8, 689-692.
- Elliott, R.J. (1961).**
Phenomenological discussion of magnetic ordering in the heavy rare-earth metals.
Phys. Rev. 124, 346-353.
- Elsenhans, O. (1990).**
MINREF- a new computer program for neutron refinement of incommensurate multiphase nuclear and magnetic structures.
J. Appl. Cryst. 23, 73-76.
- Essam, J.W. & Sykes, M.F. (1963).**
The crystal statistics of the diamond lattice.
Physica 29, 378-388.
- Felner, I. (1980).**
Crystal structures of ternary rare earth-3d transition metal compounds of the RT_6Al_6 type.
J. Less-Common Metals 72, 241-249.
- Felner, I. & Nowik, I. (1978).**
Crystal structure magnetic properties and hyperfine interactions in RFe_4Al_8 (R=rare earth) systems.
J. Phys. Chem. Solids 39, 951-956.

Felner, I. & Nowik, I. (1986).

Spin glass and ferrimagnetism in $\text{YFe}_x\text{Al}_{12-x}$ ($4 \leq x \leq 6$).

J. Magn. Magn. Mater. 58, 169-178.

Felner, I. & Nowik, I. (1988).

Spin glass phenomena in $\text{TbFe}_x\text{Al}_{12-x}$.

J. Magn. Magn. Mater. 74, 31-38.

Felner, I., Nowik, I., Baberschke, K. & Nieuwenhuys, G.J. (1982).

Unusual ferrimagnetism in RFe_5Al_7 (R=rare earth).

Solid State Commun. 44, 691-693.

Felner, I., Nowik, I. & Seh, M. (1983).

Ferrimagnetism and hyperfine interactions in RFe_5Al_7 (R=rare earth).

J. Magn. Magn. Mater. 38, 172-182.

Felner, I., Seh, M., Rakavy, M. & Nowik, I. (1981).

Magnetic order and hyperfine interactions in RFe_6Al_6 (R=rare earth).

J. Phys. Chem. Solids 42, 369-377.

Florio, J.V., Rundle, R.E. & Snow, A.I (1952).

Compounds of thorium with transition metals. I. The thorium-manganese system.

Acta Cryst. 5, 449-457.

Freeman, A.J. & Desclaux, J.P. (1979).

Dirac-Fock studies of some electronic properties of rare-earth ions.

J. Magn. Magn. Mater. 12, 11-21.

Freeman, A.J. & Watson, R.E. (1961).

Hartree-Fock atomic scattering factors for the neutral atom iron transition series.

Acta Cryst. 14, 231-234.

Gal, J. (1993).

private Mitteilung.

Gal, J., Yaar, I., Arbaboff, E., Etedgi, H., Litterst, F.J., Aggarwal, K., Pereda, J.A.,

Kalvius, G.M., Will, G. & Schäfer W. (1989).

HoFe_4Al_8 : An unusual spin glass.

Phys. Rev. B 40, 745-748.

Gal, J., Yaar, I., Regev, D., Fredo, S., Shani, G., Arbaboff, E., Potzel, W., Aggarwal, K.,

Pereda, J.A., Kalvius, G.M., Litterst, F.J., Schäfer, W. & Will, G. (1990).

Spin glass behaviour of AFe_4Al_8 (A=Th, U, Np) intermetallics.

Phys. Rev. B 42, 8507-8516.

Gebhardt, W. & Krey, U. (1980).

Phasenübergänge und kritische Phänomene.

Braunschweig: Vieweg.

Gehring, G.A. & Gehring, K.A. (1975).

Co-operative Jahn-Teller effects.

Rep. Prog. Phys. 38, 1-89.

- Gehring, G.A., Kahle, H.G., Nägele, W., Simon, A. & Wüchener, W. (1976).
Two-level singlet magnetism in TbAsO_4 and TbVO_4 .
Phys. stat. sol. (b) 74, 297-309.
- Gignoux, D. & Schmitt, D. (1991).
Rare earth intermetallics.
J. Magn. Magn. Mater. 100, 99-125.
- Gignoux, D. & Schmitt D. (1993).
Competition between commensurate and incommensurate phases in rare-earth systems:
Effects on H-T magnetic phase diagrams.
Phys. Rev. B 48, 12682-12691.
- Gignoux, D. & Schmitt D. (1994).
Commensurability versus incommensurability in rare earth intermetallic compounds.
J. Magn. Magn. Mater. 129, 53-58.
- Guo, M.D., Aldred, A.T. & Chan, S.K. (1987).
Magnetic susceptibility and crystal field effects of rare earth orthovanadate compounds.
J. Phys. Chem. Solids 48, 229-235.
- Halpern, O. & Johnson, M.H. (1939).
On the magnetic scattering of neutrons.
Phys. Rev. 55, 898-923.
- Hill, R.J. & Howard, C.J. (1987).
Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld Method.
J. Appl. Cryst. 20, 467-474.
- Hintzmann, W. & Müller-Vogt, G. (1969).
Crystal growth and lattice parameters of rare earth doped yttrium phosphate, arsenate and vanadate prepared by the oscillating temperature flux technique.
J. Cryst. Growth 5, 274-278.
- International tables for X-ray crystallography (1983).
Vol. III: Physical and Chemical tables.
Macgillavry, C.H., Rieck, G.D. & Lonsdale, K. (eds.).
Dortrecht-Boston-London: D. Reidel Publishing Company.
- Izyumov, Yu. A. (1980).
Neutron diffraction studies of magnetic structures of crystals.
Sov. Phys. Usp. 23(7), 356-374.
- Izyumov, Yu.A., Naish, V.E., Syromiatnikov, V.N. & Petrov, S.B. (1979).
Symmetry analysis in neutron diffraction studies of magnetic structures.
J. Magn. Magn. Mater. 12, 239-248.
J. Magn. Magn. Mater. 12, 249-261.
J. Magn. Magn. Mater. 13, 267-274.
J. Magn. Magn. Mater. 13, 275-282.

- James, R.W. (1962).**
The optical principles of the diffraction of X-rays.
in: Bragg, L. (ed.).
The crystalline state - Vol II.
London: G. Bell & Sons LTD.
- Jansen, E. (1993).**
private Mitteilung.
- Jansen, E., Schäfer, W. & Will, G. (1988).**
Profile fitting and the two-stage method in neutron powder diffractometry for structure and texture analysis.
J. Appl. Cryst. 21, 228-239.
- Jansen, E., Schäfer W. & Will, G. (1994a).**
PC environment for commonly used programs in powder structure refinement.
Materials Science Forum 166/169, 187-192.
- Jansen, E., Schäfer, W. & Will, G. (1994b).**
R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement.
J. Appl. Cryst. 27, 492-496.
- Jeitschko, W. & Gerss, M.H. (1986).**
Ternary carbides of the rare earth and iron group metals with CeCoC_2 - and CeNiC_2 -type structure.
J. Less-Common Met. 116, 147-157.
- de Jongh, L.J. & Miedema, A.R. (1974).**
Experiments on simple magnetic model systems.
London: Taylor & Francis LTD.
- Kahle, H.G. & Klein, L. (1970).**
Absorption spectrum and crystal field parameters of Er^{3+} in YAsO_4 .
Phys. stat. sol. (b) 42, 479-483.
- Kaplan, T.A. (1961).**
Some effects of anisotropy on spiral spin-configurations with application to rare-earth metals.
Phys. Rev. 124, 329-339.
- Kasten, A. (1980).**
Phase transitions in DyVO_4 and DyAsO_4 .
Z. Physik B - Condensed Matter. 38, 65-76.
- Kasuya, T. (1956).**
A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on Zener's model.
Prog. Theor. Phys. 16, 45-57.
- Keller, E. (1986).**
SCHAKAL 86 - A Fortran program for the graphical representation of molecular and crystallographic models.
Freiburg: Kristallographisches Institut der Universität.

Kockelmann (1989).

Neutronenbeugungsmessungen an ErPO_4 und TbAsO_4 in einem neuen ^3He -Kryostaten.
Diplomarbeit Mineralogisches Institut Universität Bonn.

Kockelmann, W., Jansen, E., Schäfer, W. & Will, G. (1995).

IC-POWLS: A program for calculation and refinement of commensurate and incommensurate structures using powder diffraction data.
Berichte des Forschungszentrums Jülich, im Druck.

Kockelmann, W., Schäfer, W. & Will, G. (1991).

Low temperature neutron diffraction in ErVO_4 and ErPO_4 .
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1.28, 515-518.

Kockelmann, W., Schäfer W. & Will, G. (1992a).

The incommensurate magnetic structure of TbAsO_4 analysis by profile fitting.
Physica B 180 & 181, 68-70.

Kockelmann, W., Schäfer, W. & Will, G. (1992b).

Low temperature neutron diffraction investigation of the complex incommensurate magnetic ordering behaviour of TbAsO_4 .
J. Phys. Chem. Solids 53, 913-921.

Kockelmann, W., Schäfer, W., Will, G., Chatzipetros, J., Dujka, B. & Schuster, W. (1991).

A charcoal pumped ^3He -cryostat for neutron diffraction.
Nucl. Instr. Meth. A305, 435-441.

Kockelmann, W., Schäfer, W., Will, G., Fischer, P. & Gal, J. (1994).

Neutron diffraction study of the ferrimagnetic structures of RFe_5Al_7 compounds with $\text{R}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$.
J. Alloys Comp. 207/208, 311-315.

Koehler, W.C. (1961).

Neutron diffraction by helical spin structures.
J. Appl. Phys. 32, 20S-21S.

Koehler, W.C., Cable, J.W., Wilkinson, M.K. & Wollan, E.O. (1966).

Magnetic structures of holmium. I. The virgin state.
Phys. Rev. 151, 414-424.

Koester, L., Rauch, H. & Seymann, E. (1991).

Neutron scattering lengths: A survey of experimental data and methods.
Atomic data and nuclear data tables 49, 65-120.

Kotsanidis, P.A., Yakinthos, J.K. & Gamari-Seale, E. (1989).

Magnetic properties of the ternary carbides of the rare earth and nickel group metals.
J. Less-Common Met. 152, 287-294.

Kuse, D. (1967).

Optische Absorptionsspektren und Kristallfeldaufspaltungen des Er^{3+} -Ions in YPO_4 und YVO_4 .
Z. Phys. 203, 49-58.

- Laugsch, J., Kahle, H.G., Schwab, M. & Wüchner, W. (1975).**
Investigations of magnetic phase transitions in HoPO_4 and HoAsO_4 .
Physica B 80, 269-286.
- Lautenschläger, G., Weitzel, H., Vogt, T., Hock, R., Böhm, A., Bonnet, M. & Fuess, H. (1993).**
Magnetic phase transitions of MnWO_4 studied by the use of neutron diffraction.
Phys. Rev. B 48, 6087-6098.
- Lebech, B., Smetana, Z. & Sima, V. (1987).**
Magnetic structures and related properties of some rare earth intermetallic compounds RCu_2 .
J. Magn. Magn. Mater. 70, 97-101.
- Loong, C.K. & Soderholm, L. (1994).**
Rare-earth crystal field spectroscopy by neutron magnetic scattering: from xenotime to high T_c superconductors.
J. Alloys Comp. 207/208, 153-160.
- Loong, C.K., Soderholm, L., Hammonds, J.P., Abraham, M.M., Boatner, L.A. & Edelstein, N.M. (1993a).**
Neutron study of crystal-field transitions in ErPO_4 .
J. Appl. Phys. 73, 6069-6071.
- Loong, C.K., Soderholm, L., Hammonds, J.P., Abraham, M.M., Boatner, L.A. & Edelstein, N.M. (1993b).**
Rare-earth energy levels and magnetic properties of HoPO_4 and ErPO_4 .
J. Phys. Condens. Matter 5, 5121-5140.
- Lyons, D.H., Kaplan, T.A., Dwight, K & Menyuk, N. (1962).**
Classical theory of the ground spin-state in cubic spinels.
Phys. Rev. 126, 540-555.
- Marshall, W. & Lovesey, S.W. (1971).**
Theory of thermal neutron scattering.
Oxford: Clarendon Press.
- Melamud, M., Bennett, L.H. & Watson, R.E. (1987).**
Where are the iron atoms and iron moments in $\text{RFe}_n\text{Al}_{12-n}$.
J. Appl. Phys. 61, 4246-4248.
- Merz, P., Jansen, E., Schäfer W. & Will, G. (1990).**
PROFAN-PC: a PC program for powder peak profile analysis.
J. Appl. Cryst. 23, 444-445.
- Metcalfe, M.J. & Rosenberg, J. (1972).**
The magnetothermal resistivity of antiferromagnetic crystals at low temperatures:
III. ErVO_4 , a new antiferromagnet.
J. Phys. C: Solid State Phys. 5, 474-480.

- Moze, O., Ibberson R.M. & Buschow, K.H.J. (1990).**
On the preferential site occupation of Fe in RFe_4Al_8 and related compounds.
J. Phys.: Condens. Matter 2, 1677-1681.
- Nägele, W., Hohlwein, D. & Domann, G. (1980).**
Structural and magnetic phase transitions in $TbPO_4$ studied by neutron diffraction.
Z. Physik B - Condensed Matter. 39, 305-310.
- Nguyen, V.N., Tcheou, F., Rossat-Mignod, J. & Ballestracci, R. (1983).**
Neutron diffraction studies of the magnetic ordering in the rare earth compounds $TbNi_2Si_2$, $HoCo_2Si_2$ and $TbCO_2Si_2$.
Solid State Commun. 45, 209-213.
- Nolting, W. (1986).**
Quantentheorie des Magnetismus. Teil 1.
Stuttgart: Teubner-Verlag.
- Oles, A. (1964).**
Recherche d'une structure antiferromagnetique dans l'alliage FeAl.
Acta Physica Polonica 27, 343-345.
- Patscheke, E., Fuess, H. & Will, G. (1968).**
Neutron diffraction study of $ErPO_4$ and $ErVO_4$.
Chem. Phys. Lett. 2, 47-50.
- Pearson, W.B. (1972).**
The crystal chemistry and physics of metals and alloys.
New York-London-Sydney-Toronto: Wiley-Interscience.
- Rietveld H.M. (1969a).**
A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.
J. Appl. Cryst. 2, 65-71.
- Rietveld, H.M. (1969b).**
An Algol program for the refinement of nuclear und magnetic structures by the profile method. Fortran version.
Report RCN-104.
Reactor Centrum Nederland, Petten, The Netherlands.
- Rossat-Mignod, J. (1987).**
Magnetic structures.
in: Sköld, K. & Price, L.D. (eds.).
Methods of experimental physics, Vol 23, Part C, 69-157.
Orlando-San Diego-New York-Austin-Boston-London-Sydney-Tokyo-Toronto: Academic Press Inc.
- Rossat-Mignod, J., Burlet, P., Villain, J., Bartholin, Wang Tcheng-Si & Florence, D. (1977).**
Phase diagram and magnetic structures of CeSb.
Phys. Rev. B 16, 440-461.

- Ruderman, M.A. & Kittel, C. (1954).
Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons.
Phys. Rev. 96, 99-102.
- Saji, H., Yamadaya, T. & Asanuma, M. (1970).
Magnetic properties of RXO_4 system.
J. Phys. Soc. Jap. 28, 913-920.
- Schäfer, W. (1994).
Magnetstrukturen von ErCoC_2 und TmCoC_2 .
private Mitteilung.
- Schäfer, W., Grönfeld, M., Will, G. & Gal J. (1988).
Magnetic helical ordering in intermetallic RE-Fe-Al compounds.
Materials Science Forum 27/28, 243-248.
- Schäfer, W., Jansen, E., Elf, F. & Will, G. (1984).
A new linear position-sensitive scintillation detector for neutron powder diffractometry.
J. Appl. Cryst. 17, 159-166.
- Schäfer, W., Jansen, E. & Will, G. (1993).
Angle dispersive time-of-flight-diffraction in a pulsed beam: an efficient technology to exploit the thermal neutron spectrum - Design of a JULIOS diffractometer and experimental tests.
J. Appl. Cryst. 26, 660-669.
- Schäfer, W., Kockelmann, W., Will, G., Fischer, P. & Gal, J. (1994).
Atomic distribution in RFe_5Al_7 compounds with $\text{R}=\text{Tb}$, Dy , Ho , Er , Tm and Fe-concentrations $x=5$ studied by neutron diffraction.
J. Alloys Comp. 207/208, 316-320.
- Schäfer, W., Kockelmann, W., Will, G., Fischer, P. & Gal, J. (1995).
Neutron diffraction on YFe_5Al_7 as reference on the f-magnetism of isostructural rare-earth-iron-aluminium compounds.
J. Alloys Comp., im Druck.
- Schäfer, W., Kockelmann, W., Will, G., Kotsanidis, P.A., Yakinthos J.K & Linhart, J. (1994).
Structural and magnetic properties of RCoC_2 ($\text{R} = \text{Pr}$, Dy , Ho) compounds studied by neutron diffraction.
J. Magn. Magn. Mater. 132, 243-248.
- Schäfer, W. & Will, G. (1979).
Neutron diffraction study of magnetically ordered TbAsO_4 .
J. Phys. Chem. Solids 40, 239-245.
- Schäfer, W. & Will, G. (1983).
Neutron diffraction investigation of DyFe_4Al_8 and HoFe_4Al_8 .
J. Less-Common Metals 94, 205-212.

- Schäfer, W., Will, G. & Gal, J. (1991).
Spin alignment in XFe_4Al_8 compounds (X=Ho, Tb, U, Np) studied by neutron diffraction under external magnetic fields.
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 28, 563-566.
- Schäfer, W., Will, G., Kotsanidis, P.A. & Yakinthos, J.K (1990).
Magnetic properties of RCoC_2 (R = Y, Gd, Tb) compounds.
J. Magn. Magn. Mater. 88, 13-17.
- Schäfer, W., Will, G. & Müller-Vogt, G. (1979).
Refinement of the crystal structure of terbium arsenate TbAsO_4 at 77 K and 5 K by profile analysis from neutron diffraction powder data.
Acta Cryst. B35, 588-592.
- Schäfer, W., Will, G., Yakinthos J.K & Kotsanidis, P.A. (1992).
Neutron diffraction study of RNiC_2 (R=rare earth) compounds.
J. Alloys Comp. 180, 251-257.
- Schefer, J., Fischer, P., Heer, H., Isacson, A., Koch M. & Thut, R. (1990).
A versatile double-axis multicounter neutron powder diffractometer.
Nucl. Instr. Meth. A288, 477-485.
- Schwarz, H. (1963).
Die Phosphate, Arsenate und Vanadate der Seltenen Erden.
Z. anorg. allg. Chem. 323, 44-56.
- Shirane, G. (1959).
A note on the magnetic intensities of powder neutron diffraction.
Acta Cryst. 12, 282-285.
- Shull, C.G. & Smart, J.S. (1949).
Detection of antiferromagnetism by neutron diffraction.
Phys. Rev. 76, 1256-1257.
- Sivardiere, J. & Blume, M. (1972).
Dipolar and quadrupolar ordering in $S=3/2$ Ising systems.
Phys. Rev. B 5, 1126-1134.
- Slaski, M., Leciejewicz, J. & Szytula, A. (1983).
Magnetic ordering in HoRu_2Si_2 , HoRh_2Si_2 , TbRh_2Si_2 and TbIr_2Si_2 by neutron diffraction.
J. Magn. Magn. Mater. 39, 268-274.
- Squires, G.L. (1978).
Introduction to the theory of thermal neutron scattering.
Cambridge-London-New York-Melbourne: Cambridge University Press.
- Wiles, D.B. (1982).
Program for Rietveld analysis of X-Ray and neutron powder diffraction patterns: DBW 3.2.
School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332.

- Wilkinson, C., Lautenschläger, G., Hock, R. & Weitzel, H. (1991).**
Determination of the direction of the propagation vector for incommensurate structures from neutron powder diffraction patterns.
J. Appl. Cryst. 24, 365-368.
- Wilkinson, C. & Lisher, E.J. (1973).**
The information on ordered magnetic structures which can be gained from unpolarized-neutron-diffraction data.
Acta Cryst. A29, 453-461.
- Will, G. (1969).**
Magnetische Strukturuntersuchungen und Formfaktormessungen an Seltenen Erden mit Neutronenbeugung.
Zeitschrift für angewandte Physik 26, 67-76.
- Will, G. (1972).**
Thermal neutron scattering by magnetic interaction.
Ann. Phys. t.7, 371-405.
- Will, G. (1979).**
POWLS: A powder least-squares program.
J. Appl. Crystallogr 12, 483-485.
- Will, G. (1989).**
Crystal structure analysis from powder diffraction data.
Zeitschrift für Kristallographie 188, 169-186.
- Will, G., Frazer, B.C., Shirane, G., Cox, D.E. & Brown, P.J. (1965).**
Magnetic structure of MnSO_4 .
Phys. Rev 140, A2139-A2142.
- Will, G., Jansen, E. & Schäfer, W. (1983).**
POWLS-80: Program for calculation and refinement of powder diffraction data.
Report Juel-1867, KFA Juelich.
- Will, G., Lugscheider, W., Zinn, W. & Patscheke, E. (1971).**
Neutron diffraction and susceptibility measurements on ErPO_4 and ErVO_4 .
Phys. stat. sol. (b) 46, 597-601.
- Will, G., Parrish, W. & Huang, T.C. (1983).**
Crystal structure refinement by profile fitting and least-squares analysis of powder diffractometer data.
J. Appl. Cryst. 16, 611-622.
- Will, G., Schäfer, W., Scharenberg, W. & Göbel, H. (1971).**
Magnetische Strukturen und Phasenübergänge in DyVO_4 , DyAsO_4 und DyPO_4 .
Z. Angew. Phys. 32, 122-127.
- Williams, R.P. (1966).**
A graphical method for indexing x-ray powder photographs of complex superlattice structures in alloys.
Zeitschrift für Kristallographie 123, 342-346.

- Wüchner, W., Böhm, W., Kahle, H.G., Kasten, A. & Laugsch, J. (1972).
Spectroscopic properties of TbAsO₄.
Phys. stat. sol. (b) 54, 273-83.
- Wüchner, W. & Laugsch, J. (1973).
Observation of induced magnetism and magnetic ordering in TbAsO₄ by optical spectroscopy.
Int. J. Magnetism 5, 181-185.
- Xian-Zhong, W., Chevalier, B., Berlureau, T., Etourneau, J., Coey, J.M.D. & Cadogan, J.M. (1988).
Iron-rich pseudobinary alloys with the ThMn₁₂ structure obtained by melt spinning: Gd(Fe_nAl_{12-n}), n=6, 8, 10.
J. Less-Common Metals 138, 235-240.
- Yakinthos, J.K. (1991).
Crystal and magnetic structures of TmFe₂Si₂ and TmNi₂Ge₂ compounds. Influence of the d-metal charge on the anisotropy direction of the RT₂X₂ (R=rare earth, T=3d or 4d metal and X=Si, Ge) compounds.
J. Magn. Magn. Mater. 99, 123-132.
- Yakinthos, J.K, Kotsanidis, P.A., Schäfer, W., Kockelmann, W., Will, G. & Reimers, W. (1994).
The two-component non-collinear antiferromagnetic structures of DyNiC₂ and HoNiC₂.
J. Magn. Magn. Mater. 136, 327-334.
- Yakinthos, J.K, Kotsanidis, P.A., Schäfer, W. & Will, G. (1989).
Magnetic structure of the TbNiC₂ ternary carbide.
J. Magn. Magn. Mater. 81, 163-167.
- Yakinthos, J.K, Kotsanidis, P.A., Schäfer, W. & Will, G. (1990).
Magnetic structure determination of NdNiC₂ and TmNiC₂ by neutron diffraction.
J. Magn. Magn. Mater. 89, 299-303.
- Yakinthos, J.K, Kotsanidis, P.A., Schäfer, W. & Will, G. (1991).
The antiferromagnetic structure of ErNiC₂ ternary carbide.
J. Magn. Magn. Mater. 102, 71-73.
- Yakinthos, J.K. & Roudaut, E. (1987).
The squared modulated magnetic structure of HoRu₂Ge₂.
J. Magn. Magn. Mater. 68, 90-94.
- Yang, Y.C., Kebe, B., James, W.J., Deportes, J. & Yelon, W. (1981).
Structural and magnetic properties of Y(Mn_{1-x}Fe_x)₁₂.
J. Appl. Phys. 52, 2077-2078.
- Yosida, K. (1957).
Magnetic properties of Cu-Mn alloys.
Phys. Rev. 106, 893-898.

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe Neutronenbeugung des Mineralogischen Instituts der Universität Bonn im Forschungszentrum Jülich angefertigt.

Herrn Prof. Dr. G. Will, unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, danke ich herzlich für die kontinuierliche Förderung meiner Arbeit und für viele wichtige Anregungen.

Herrn Prof. Dr. H. Klapper danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Den Mitarbeitern der Außenstelle Jülich, Herrn Dr. W. Schäfer, Herrn E. Jansen und Herrn R. Skowronek danke ich sehr für ihre Zusammenarbeit und für die angenehme Arbeitsatmosphäre in der DIDO-Baracke. Ich bedanke mich für viele wertvolle Diskussionen und für die vielen kleinen und großen Hilfen zur Bewältigung von Problemen bei der Datenauswertung, beim Umgang mit Kryostaten, Computersystemen, Software etc.. Herrn Dr. P. Merz danke ich für seine Unterstützung während der gemeinsamen Jülicher Zeit.

Herrn B. Barbier danke ich für die Durchführung der Röntgenbeugungsmessungen am Bonner Röntgendiffraktometer.

Herrn Prof. J. Gal, Universität Beer-Sheva, Israel, und Herrn Prof. J. Yakinthos, Universität Thrakien, Griechenland, danke ich für die Bereitstellung von Proben und für wertvolle Diskussionen.

Herrn Dr. P. Fischer vom Labor für Neutronenstreuung der ETH Zürich danke ich herzlich für seine Hilfe bei der Durchführung der Messungen am Pulverdiffraktometer DMC in Würenlingen.

Herrn J. Linhart vom Hahn-Meitner-Institut in Berlin danke ich für die geleistete Hilfe bei den Messungen am Diffraktometer E3.

Dem Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT) danke ich für die finanzielle Förderung.

Jül-3025
Februar 1995
ISSN 0944-2952