

**Analyse magnetischer Strukturen  
an Seltenerd-Cu<sub>2</sub>-Verbindungen  
mittels magnetischer Röntgen- und Neutronenbeugung**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Astrid Schneidewind  
geb. Zahn

geboren am 25.06.1964 in Anklam

Technische Universität Dresden  
Institut für Angewandte Physik und Didaktik der Physik

2002



Allezeit drängt nach vorn  
Das Lebendige und regt sich  
Zwischen Liebe und Zorn  
Reift der Mensch und er bewegt sich  
...

G. Pannach (M.: P. Gläser)



# Vorwort

Zu den intermetallischen Verbindungen der  $RCu_2$ -Serie werden seit Anfang der sechziger Jahre Untersuchungen durchgeführt. Die Atome  $R$  sind dabei die Seltenerd-Elemente. In der Regel wird  $R = La$  nicht, gelegentlich zusätzlich  $R = Y$  in die Betrachtung der Serie einbezogen.  $LaCu_2$  kristallisiert in der hexagonalen  $AlB_2$ -Struktur, während alle anderen Verbindungen der Serie in der orthorhombischen  $CeCu_2$ -Struktur ordnen. Beide Strukturen sind einander ähnlich, geometrisch gesehen ist die  $CeCu_2$ -Struktur eine verzerrte  $AlB_2$ -Struktur.

Mit Ausnahme von  $LaCu_2$ ,  $YCu_2$  und  $PrCu_2$  zeigen alle  $RCu_2$ -Verbindungen bei tiefen Temperaturen magnetische Fernordnungen. Eine Besonderheit der Substanzen besteht in der ungewöhnlichen Vielfalt von magnetischen Strukturen, welche in Abhängigkeit von Temperatur und äußerem magnetischen Feld zu beobachten sind. Andererseits unterscheiden sich diese Strukturen zum Teil nur wenig, oder sie treten in sehr schmalen Temperaturbereichen auf. Dieses vielfältige Verhalten ist die Ursache dafür, dass sich trotz langjähriger, zum Teil intensiver Untersuchungen das Bild über das magnetische Verhalten dieser Verbindungen nach wie vor in der Entwicklung befindet. Zu dem fortschreitenden Erkenntnisstand tragen sowohl methodische Aspekte als auch vergleichende Überlegungen zu den auftretenden Phänomenen in den verschiedenen Substanzen und die Einbeziehung theoretischer Modellrechnungen bei.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die erst seit kurzer Zeit zur Verfügung stehende Methode der magnetischen Röntgenbeugung bzw. resonanten magnetischen Röntgenstreuung auf ihre Nutzbarkeit bei der Erforschung der  $RCu_2$ -Verbindungen hin zu untersuchen und anzuwenden. Dem zur Neutronenbeugung komplementären Charakter der magnetischen Röntgenbeugung und -streuung entspricht es, dass dabei spezielle Details der magnetischen Strukturen Gegenstand der Untersuchungen waren. Im Verlauf der Arbeiten entwickelten sich wiederum auch die Möglichkeiten dieser noch jungen experimentellen Technik nicht unwesentlich weiter.

Das ursprüngliche Interesse an den  $RCu_2$ -Serie gilt der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften und der magnetischen Strukturen sowie in der Suche nach den Triebkräften für die auftretenden Phasenübergänge. Im Umfeld der jüngeren Entwicklungen, in denen beispielsweise Supraleitung bei vergleichsweise hohen Temperaturen in einer Verbindung mit der hexagonalen  $AlB_2$ -Struktur - dem  $MgB_2$  - beobachtet wird, erscheint auch die Untersuchung der magneto-elastischen Kopplungen in der pseudo-hexagonalen Substanzgruppe reizvoll. In den  $RCu_2$ -Verbindungen ändern sich nicht nur die magnetischen Eigenschaften mit der Variation der Seltenerd-Elemente, wobei gleichzeitig die kristalline Struktur in unterschiedlicher Stärke von der hexagonalen Struktur abweicht, sondern unter Einfluß von Magnetfeldern konvertiert die orthorhombische Kristallstruktur auch im  $DyCu_2$  in die hexagonale Struktur. Die Substanzgruppe bietet damit weitreichende Möglichkeiten, die Zusammenhänge zwischen kristalliner und magnetischer Struktur durch Variation von Temperaturen und Feldern und deren zeitlicher Folge sowie durch Variation und Mischung der Elemente auf dem Seltenerd-Platz zu erforschen.

Für die Untersuchung des elementspezifischen Magnetismus bei Vorhandensein von mehreren magnetischen Atomsorten in einem Kristall ist die resonante magnetische Röntgenstreuung die einzig verfügbare Methode. Beginnend mit der Einmischung von verschiedenen Seltenerd-Elementen in das  $\text{TbCu}_2$  wird der Einfluss dieser Störung auf die kristallinen und magnetischen Strukturen thematisiert. In Vorbereitung von Röntgenexperimenten waren dabei umfangreiche Neutronenbeugungsexperimente durchzuführen, deren Ergebnisse in diesem Rahmen ebenfalls vorgestellt und mittels Rietveld-Verfeinerung der kristallinen und magnetischen Strukturen ausgewertet werden.

Das erste Kapitel dieser Arbeit führt die magnetische Röntgenbeugung und die resonante magnetische Röntgenstreuung im Kontext der bekannteren Methoden Röntgen- und Neutronenbeugung ein und beschreibt die besonderen Möglichkeiten dieser neuen Methode im Vergleich zur magnetischen Neutronenbeugung. Ein zweites allgemeines Kapitel stellt die untersuchte Serie der  $RCu_2$ -Verbindungen vor. Es werden die systematischen Aspekte der Serie erläutert und die für die Röntgenexperimente relevanten Fragestellungen der speziellen Substanzen in Bezug zu den anderen Verbindungen gesetzt. In den Kapiteln 3 - 10 werden die Ergebnisse von Röntgen- bzw. Neutronenmessungen für jeweils eine Verbindung dargestellt und diskutiert. In der Zusammenfassung werden die substanzspezifisch gewonnenen Erkenntnisse komprimiert in Bezug auf die  $RCu_2$ -Serie diskutiert.

Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Ergebnisse sind im Rahmen des DFG-Sonderforschungsbereiches 463 „Seltenerd-Übergangsmetallverbindungen: Struktur, Magnetismus und Transport“ im Teilprojekt B12 unter Leitung von Prof. Dr. M. Loewenhaupt entstanden. Finanzielle Förderung wurde auch vom BMBF im Rahmen des Projektes 03KLE8BN der Universität Bonn gewährt.

## Häufig verwendete Formelzeichen und Symbole

$e$	Elementarladung
$E$	Energie der einfallenden Welle
$E'$	Energie der gestreuten Welle
$f_D$	Debye-Waller-Faktor
$\mathbf{G}$	reziproker Gittervektor
$I$	Intensität
$\mathbf{k}$	Wellenvektor der einfallenden Welle
$\mathbf{k}'$	Wellenvektor der gestreuten Welle
$M$	Betrag des geordneten magnetischen Momentes
$n_e(\mathbf{r})$	lokale Elektronendichte
$\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$	Streuvektor
$P$	Polarisationsgrad
$P'$	Dichtematrix für die Polarisation der einfallenden Photonen
$\mathbf{q}$	allgemein: Vektor im reziproken Raum
r.l.u.	relative Gittereinheiten
$r_0$	klassischer Elektronenradius = $2.817941 \cdot 10^{-15} \text{m}$
$Sp$	Spur
$\alpha(\omega)$	atomare Polarisierbarkeit
$\lambda$	Wellenlänge
$g$	Landé-Faktor $g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$
$\gamma$	gyromagnetisches Verhältnis, für das Neutron $\gamma = 1.9132$
$\epsilon$	Polarisationsvektor der einfallenden Photonen
$\epsilon'$	Polarisationsvektor der gestreuten Photonen
$-m$	Index für „magnetisch“
$-c$	Index für „Ladungs-“
$\pi$	Der Polarisationsvektor der betrachteten Photonen ist parallel zur Streuebene.
$\sigma$	Der Polarisationsvektor der betrachteten Photonen steht senkrecht auf der Streuebene.
$\pi\sigma, \pi - \sigma$	$\mathbf{k}$ ist parallel und $\mathbf{k}'$ ist senkrecht zur Streuebene polarisiert.
$\sigma\pi, \sigma - \pi$	$\mathbf{k}$ ist senkrecht und $\mathbf{k}'$ ist parallel zur Streuebene polarisiert.
$\pi\pi, \pi - \pi$	$\mathbf{k}$ und $\mathbf{k}'$ sind parallel zur Streuebene polarisiert.
$\sigma\sigma, \sigma - \sigma$	$\mathbf{k}$ und $\mathbf{k}'$ sind senkrecht zur Streuebene polarisiert.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Die Untersuchungsmethoden</b>	<b>1</b>
1.1. Streuung und Wirkungsquerschnitt . . . . .	2
1.2. Röntgenbeugung am Kristallgitter . . . . .	2
1.3. Magnetische Strukturen . . . . .	4
1.4. Röntgenbeugung an magnetischen Strukturen . . . . .	5
1.4.1. Die Polarisationsabhängigkeit der magnetischen Röntgenbeugung - Die Streuamplitude für nichtresonante magnetische Beugung. . . . .	6
1.4.2. Die Streuamplitude für resonante magnetische Streuung . . . . .	8
1.5. Neutronenbeugung . . . . .	12
1.5.1. Neutronenbeugung am Kristallgitter . . . . .	12
1.5.2. Neutronenbeugung an magnetischen Strukturen . . . . .	13
1.5.3. Strukturanpassung von Pulverdiffraktogrammen mit dem Rietveld- Verfahren . . . . .	13
1.5.4. Rietveld-Verfeinerung magnetischer Strukturen . . . . .	14
1.6. Komplementarität von magnetischer Röntgen- und Neutronenbeugung . . . . .	15
1.7. Instrumente . . . . .	17
1.7.1. Einkristall-Diffraktometer . . . . .	17
1.7.2. Pulverdiffraktometer . . . . .	17
1.8. Magnetisierung und Suszeptibilität . . . . .	18
<b>2. Magnetismus in Seltenerd-Cu<sub>2</sub>-Verbindungen</b>	<b>21</b>
2.1. Kristallstruktur . . . . .	21
2.2. Magnetische Strukturen und Eigenschaften . . . . .	22
<b>3. NdCu<sub>2</sub>: Einzelheiten zur magnetischen Struktur AF2. Magnetoelastische Kopp- lung.</b>	<b>29</b>
3.1. Die magnetischen Phasen AF1, AF2 und AF3 in oberflächennahen Probenbe- reichen . . . . .	31
3.2. Magnetoelastische Kopplung . . . . .	36
<b>4. GdCu<sub>2</sub>: Temperaturabhängigkeit von Momentrichtung und Kristallstruktur</b>	<b>37</b>
4.1. (In)Kommensurabilität der magnetischen Struktur . . . . .	41
4.2. Richtung der magnetischen Momente . . . . .	42
4.3. Magnetoelastische Kopplung . . . . .	47

<b>5. TbCu<sub>2</sub>: Momentrichtung. Kommensurabilität der Hochtemperaturphase.</b>	<b>51</b>
5.1. Das ( $H, T$ )-Phasendiagramm von TbCu <sub>2</sub> . . . . .	51
5.2. Der Phasenübergang bei $T_1 = 2.3$ K . . . . .	53
5.3. Die magnetische Struktur unterhalb von $T_2$ . . . . .	55
5.3.1. Anpassung der magnetischen Struktur bei $T = 1.6$ K . . . . .	56
5.3.2. Die Richtung der magnetischen Momente . . . . .	58
5.3.3. Anpassung der magnetischen Struktur bei $T = 37$ K . . . . .	61
5.3.4. Zusammenfassung . . . . .	62
5.4. Die magnetische Struktur oberhalb von $T_2$ - Kommensurabilität der Phase AF2	64
5.5. Temperaturbereich oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur . . . . .	66
5.6. Zusammenfassung . . . . .	68
<b>6. PrCu<sub>2</sub>: Rietveld-Anpassung der monoklinen Kristallstruktur.</b>	<b>71</b>
<b>7. Tb<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>: Einfluß der Pr-Substitution auf die kristalline und magnetische Struktur.</b>	<b>77</b>
<b>8. DyCu<sub>2</sub>: Existenz einer Harmonischen in der Hochtemperaturphase.</b>	<b>85</b>
<b>9. Dy<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>: Konzentrationsabhängigkeit der Gitterparameter.</b>	<b>89</b>
<b>10. Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>: Elementspezifische magnetische Ordnung.</b>	<b>91</b>
10.1. Kristallstruktur und Besetzung der $R$ -Plätze in den Mischproben . . . . .	91
10.2. Die magnetische Struktur von Tb <sub>0.5</sub> Dy <sub>0.5</sub> Cu <sub>2</sub> . . . . .	92
<b>11. Zusammenfassung</b>	<b>99</b>
<b>A. Berechnung der Übergangsmatrixelemente für die Intensitäten resonanter magnetischer Röntgenstreuung</b>	<b>111</b>
A.1. Elektrische Dipol-Übergänge . . . . .	112
A.2. Elektrische Quadrupol-Übergänge . . . . .	114
<b>B. Tabellen</b>	<b>117</b>

# 1. Die Untersuchungsmethoden

Die Beugung von Neutronen und Photonen an kristallinen Strukturen und die magnetische Neutronenbeugung sind bereits umfassend in Lehrbüchern (z. B. [1, 2, 3, 4]) und wissenschaftlichen Publikationen (z. B. [5, 6]) behandelt worden und sollen hier nur soweit eingeführt werden, dass für die theoretischen Überlegungen eine einheitliche Darstellung ermöglicht wird.

Die magnetische Röntgenbeugung bzw. -streuung ist dagegen eine verhältnismäßig junge Methode. Es ist seit längerem bekannt, dass auch für die Röntgenbeugung magnetische Beiträge existieren [7]. Erst die Synchrotronquellen der sogenannten zweiten und dritten Generation liefern Eingangintensitäten, welche diese magnetischen Beiträge experimentell zugänglich machen, und an diesen Quellen stehen Instrumente für eine Routinenutzung zur Verfügung. Eine Reihe von Experimenten haben die Eignung der Methode als komplementär zur magnetischen Neutronenbeugung bestätigt [8]. Allerdings ist die quantitative Interpretation der gemessenen Intensitäten sehr schwierig. Dies liegt zum einen am Entwicklungsstand der experimentellen Technik. Für die resonante Streuung sind - zum anderen - nicht alle Größen, die die gestreute Intensität bestimmen, in ihren Abhängigkeiten theoretisch vollständig analysierbar. Aus diesen Gründen entwickeln sich Theorie und Experiment bezüglich der magnetischen Röntgenbeugung bzw. -streuung sehr schnell und im gegenseitigen Wechselspiel, und das Spektrum ihrer möglichen Anwendungen wird sich in den nächsten Jahren weiter verbreitern.

An dieser Stelle sei eine Bemerkung zur Begriffsbildung erlaubt. In Anlehnung an die ursprüngliche deutschsprachige Literatur wird für die Interferenz von elastisch gestreuten Wellen der Begriff Beugung verwendet, während der Begriff Streuung für den einzelnen Wechselwirkungsprozess steht. Dies betrifft die Wechselwirkung von Photonen und Neutronen sowohl mit kristallinen als auch mit magnetischen Ordnungen des Festkörpers in gleicher Weise. Im Falle magnetischer Resonanz handelt es sich nicht um Beugungsinterferenz im geometrisch-klassischen Sinne, deshalb wird hier in Anlehnung an die in diesem Falle ursprünglich englischsprachige Literatur der Begriff magnetische Röntgenstreuung übernommen. Bei der magnetischen Resonanz erfolgt durch die einfallenden Photonen eine Anregung von Elektronen in nichtbesetzte elektronische Zustände. Kehren die angeregten Elektronen in den ursprünglichen Zustand zurück, wird Photonen-Intensität abgestrahlt. Die Information über die magnetische Ordnung ist in den Spinzuständen der besetzten und freien elektronischen Zustände enthalten. Die in Gleichung 1.7 eingeführte, den Wirkungsquerschnitt bestimmende Größe wird für magnetische Resonanz dann als Streuamplitude bezeichnet. Es sei darauf hingewiesen, dass in der neueren deutschsprachigen Literatur (z. B. [3, 2]) die im Folgenden verwendeten Begriffe Atomformamplitude und Strukturamplitude durch Atomform- bzw. Strukturfaktor ersetzt werden. Dann ist allerdings der Strukturfaktor mit  $F'_{hkl}$  definiert und die beobachtete Intensität ist proportional zum Quadrat des Strukturfaktors  $|F'_{hkl}|^2$ .

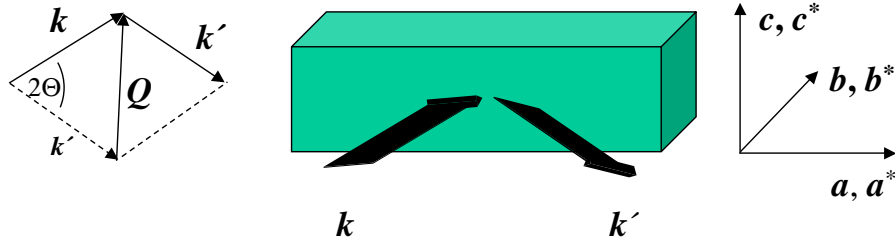


Abbildung 1.1.: Geometrie eines Beugungsexperimentes. Die Streuebene wird von einfallendem und gebeugtem Strahl sowie dem Vektor  $\mathbf{Q}$  gebildet und liegt hier in der reziproken  $(ab)$ -Ebene. Der Streuwinkel  $2\Theta$  wird von  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  aufgespannt. Im orthogonalen Gitter sind die Richtungen  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  des Realraumes und  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  des reziproken Raumes identisch.

## 1.1. Streuung und Wirkungsquerschnitt

Als günstig für die Beschreibung von Streuprozessen hat sich die Darstellung im Wellenbild erwiesen: Eine einfallende ebene Welle  $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega\cdot t)}$  mit der Energie  $E = \hbar\omega$  und dem Impuls  $|\mathbf{p}| = |\mathbf{k}| = \frac{\hbar}{\lambda}$  wird an einem Atom gestreut, wobei eine Kugelwelle  $\frac{1}{r} e^{i(\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}-\omega'\cdot t)}$  erzeugt wird. Die Änderungen von Energie bzw. Impuls  $\Delta E = E - E' = \hbar \cdot (\omega - \omega')$  und  $\hbar \cdot \mathbf{Q} = (\mathbf{k} - \mathbf{k}')$  entsprechen dem Energieübertrag und dem Impulsübertrag, die von der Welle an die Probe im Streuprozess übertragen werden. Im Folgenden werden nur elastische Streuprozesse diskutiert, bei denen  $E = E'$ , und damit  $\Delta E = 0$  und  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda}$  gilt. Im Kristall interferieren die gestreuten Kugelwellen der einzelnen Atome, und in hinreichend großem Abstand vom Kristall lassen sich die gebeugten Photonen bzw. Neutronen wiederum als ebene Welle behandeln. Aus geometrischen Überlegungen folgt  $\frac{|\mathbf{Q}|}{2} = |\mathbf{k}| \sin \Theta$ , wobei  $\Theta$  der halbe Winkel zwischen  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  ist (Abb. 1.1). Dies entspricht der Bragg'schen Reflexionsbedingung  $\lambda = 2d \sin \Theta$ , wenn anstelle des Streuvektors der Abstand der Gitterebenen  $d$  des Kristalls mit  $d = \frac{2\pi}{|\mathbf{Q}|}$  in die Betrachtung einbezogen wird. Sind die Streuzentren ortsfest, entfällt die Zeitabhängigkeit und die einfallende Welle  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  wird gestreut zu  $e^{i(\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r})} + f(\Omega) \frac{e^{i(\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r})}}{r}$ . Die Streuamplitude  $f(\Omega)$  hat die Einheit einer Länge. Der differentielle Wirkungsquerschnitt  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Omega)|^2$  ergibt multipliziert mit dem Winkelausschnitt  $d\Omega$  den Bruchteil der einfallenden Strahlung, der im Bereich  $d\Omega$  um den Winkel  $\Omega$  gestreut wird. Der totale Wirkungsquerschnitt berechnet sich aus der Integration über alle Raumwinkel:

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \Theta d\Theta |f(\Theta, \varphi)|^2. \quad (1.1)$$

## 1.2. Röntgenbeugung am Kristallgitter

Photonen wechselwirken beim Durchgang durch ein Kristallgitter mit den Elektronen der Atomhülle. Für die *Streuung an einem gebundenen Elektron* ist der differentielle Wirkungsquerschnitt bei unpolarisiert einfallender Strahlung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \left| \sum_n e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_n} f_n(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \hbar\omega) \right|^2 \quad (1.2)$$

$$= \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \Theta) \frac{\omega^4}{c^4} |\alpha(\omega)|^2 = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \Theta) \frac{1}{\lambda^4} |\alpha(\omega)|^2. \quad (1.3)$$

Diese Funktion hat ein Maximum bei einer Frequenz  $\omega_0$ . Röntgenbeugung an kristallinen Strukturen wird im Frequenzbereich  $\omega \gg \omega_0$ , im Bereich der **Thomson-Streuung** durchgeführt. Dann ist  $|\alpha(\omega)|^2 = \frac{e^4}{m^2 \omega^4}$ , wodurch  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  frequenzunabhängig wird:  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \Theta)$ . Betrachtet man nun die *Streuung an einem Atom* mit  $z$  Elektronen, so führt die Summation über alle Elektronen der Elektronenhülle zur Einführung der Atomformamplitude (auch atomarer Streufaktor genannt)

$$f_a(\mathbf{Q}) = \int_V n_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d^3r, \quad (1.4)$$

was dem Quotienten aus der Streuamplitude einer Elektronenverteilung und der Streuamplitude eines punktförmigen Elektrons entspricht. Für Vorwärtsstreuung ( $\mathbf{Q}=0$ ) ist  $f_a(\mathbf{Q})$  gleich der Zahl  $z$  der Elektronen in der Hülle. Dies gilt zunächst für ruhende Atome. Durch thermische Schwingungen der Atome entstehen Phasendifferenzen der gestreuten Wellen und die Intensitäten der gestreuten Strahlung vermindern sich. Dies wird durch einen Temperatur- oder Debye-Waller-Faktor  $f_D$  berücksichtigt, welcher vor allem bei leichten Atomen und großen Beugungswinkeln zur Intensitätsschwächung führt:

$$f(\mathbf{Q}) = f_a(\mathbf{Q}) \cdot e^{(-f_D \sin^2 \Theta / \lambda^2)}. \quad (1.5)$$

Geht man nun zur *Beugung der Photonen bzw. Neutronen am Kristallgitter*, also einer regelmäßigen Anordnung von vielen Atomen über, sind die an den einzelnen Atomen gestreuten Wellen phasenrichtig, also in ihren Amplituden zu addieren. Dies führt zu scharfen Interferenzmaxima an Punkten, welche die Laue-Bedingung im reziproken Raum bzw. die Bragg-Bedingung im Realraum erfüllen:  $\mathbf{Q} = \mathbf{G}$  bzw.  $\lambda = 2d \sin \Theta$ , wenn  $\mathbf{G}$  ein reziproker Gittervektor und  $d$  ein Gitterebenenabstand ist. Enthält die Elementarzelle mehr als ein Atom, so muss der Einfluss der Anordnung der Atome in der Einheitszelle auf die Intensität der gestreuten Strahlung berücksichtigt werden. Dies geschieht über die Strukturamplitude

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \cdot e^{[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)]}, \quad (1.6a)$$

wobei die  $f_n$  die Atomformamplituden der einzelnen Atome  $n$  und die  $h, k, l$  die Millerschen Indizes sind. Ersetzt man die Exponentialfunktion in  $F_{hkl}$  mit Hilfe der Eulerschen Beziehung, so erhält man  $F_{hkl}$  als komplexe Größe, in der sowohl die Amplituden der gebeugten Wellen als auch deren Phasen beschrieben sind. Die Größen  $\cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$  und  $\sin 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$  werden auch als geometrische Strukturformfaktoren bezeichnet [3], sie sind nur von den Atomkoordinaten abhängig und charakteristisch für jede Raumgruppe. Man erhält für die Strukturamplitude unter Berücksichtigung endlicher Temperaturen

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_n \cdot e^{(-f_D \sin^2 \Theta / \lambda^2)} \cdot e^{[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]} \quad (1.7)$$

und für den differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |F_{hkl}|^2. \quad (1.8)$$

Die als Strukturformfaktor  $|F_{hkl}|^2$  bezeichnete Größe [4] ist dann für reelle Atomformamplituden  $f_n$

$$|F_{hkl}|^2 = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^* = \left[ \sum_{n=1}^N f_n \cos 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n) \right]^2 + \left[ \sum_{n=1}^N f_n \sin 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n) \right]^2 \quad (1.9)$$

und beschreibt die Abhängigkeit der beobachteten Intensität von der Atomanordnung. Diese Beziehung ist somit die Grundlage für die Strukturbestimmung aus Röntgenstrahlinterferenzexperimenten und erklärt, dass die Information über die Phasenbeziehungen der interferierenden Wellen aus der beobachteten Intensität nicht zu gewinnen ist.

Bei Vorliegen eines Symmetriezentrums am Ursprung des Koordinatensystems gehört zu jedem Atom  $x_n, y_n, z_n$  ein Atom mit  $-x_n, -y_n, -z_n$ , die Strukturamplitude wird reell, und die Unbestimmtheit der Phase verringert sich zur Unbestimmtheit des Vorzeichens [4]. Dann lässt sich die Strukturamplitude durch geometrische Überlegungen auf

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \cdot \cos 2\pi (hx_n + ky_n + lz_n) \quad (1.10)$$

überführen, wobei  $n$  dann nur noch die Zahl der Atompaare der Elementarzelle berücksichtigt.

### 1.3. Magnetische Strukturen

Geordnete magnetische Momente bilden Strukturen, die im Beugungsexperiment analog zu kristallographischen Strukturen und Überstrukturen behandelt werden können. Da dem Streuprozess andere Wechselwirkungen zugrunde liegen, unterscheiden sich die Wirkungsquerschnitte magnetischer Wechselwirkungen von denen der Beugung am Kristallgitter. Eine magnetische Struktur wird durch die Richtung der magnetischen Momente und die sogenannten Propagations- oder fundamentalen Wellenvektoren bestimmt. Der Propagationsvektor  $\boldsymbol{\tau}$  beinhaltet die Information, in welcher Richtung und mit welcher Periode sich die magnetische Elementarzelle wiederholt. Er wird definiert als Vektor, der senkrecht auf den ferromagnetischen Ebenen steht, welche entlang der Propagation antiferromagnetisch koppeln. Der Propagationsvektor geht in die Beugungsbedingung ein und bestimmt damit die Position der zugehörigen magnetischen Reflexe:  $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{G} + \boldsymbol{\tau}$ .

Die periodische magnetische Struktur lässt sich allgemein beschreiben durch die Fourier-Komponenten der magnetischen Momente. Sind die Propagationsvektoren  $n_j \boldsymbol{\tau}_j$ , so wird die Fourier-Transformierte  $\mu_{\nu j}$  des magnetischen Momentes am  $j$ -ten Atomplatz  $\boldsymbol{r}_{\nu j}$  der  $\nu$ -ten magnetischen Elementarzelle nach B. Lebech [6] beschrieben mit

$$\mu_{\nu j} = \sum_{\boldsymbol{\tau}_j, n_j} \left[ \mu_j^{\boldsymbol{\tau}_j n_j} \exp(-in_j \boldsymbol{\tau}_j \boldsymbol{r}_{\nu j}) + \mu_j^{-\boldsymbol{\tau}_j n_j} \exp(in_j \boldsymbol{\tau}_j \boldsymbol{r}_{\nu j}) \right]. \quad (1.11)$$

Dies ist gültig für Propagationsvektoren  $\boldsymbol{\tau} \neq \boldsymbol{G}$  und vereinfacht sich im Falle  $\mu_j^{-\boldsymbol{\tau}_j n_j} = \mu_j^{\boldsymbol{\tau}_j n_j}$  zu

$$\mu_{nj} = \sum_{\boldsymbol{\tau}_j, n_j} \left[ \mu_j^{\boldsymbol{\tau}_j n_j} 2 \cos(2\pi \boldsymbol{\tau}_j \boldsymbol{r}_{\nu j}) \right]. \quad (1.12)$$

Die Größe der Momente in antiferromagnetischen Strukturen wird sehr häufig durch eine Sinusfunktion mit der Periode  $\boldsymbol{\tau}$  beschrieben, oder es wird an allen Atompositionen das gleiche

magnetische Moment gefunden. Letzteres bezeichnet man als „Squaring-up“, weil für die Beschreibung einer solchen Struktur im Realraum eine Rechteckfunktion erforderlich ist. Dies bedeutet die Existenz von höheren Harmonischen von  $\tau_j$  in der Fouriertransformierten. Im Beugungsexperiment beobachtet man dies durch magnetische Intensität an den Reflexpositionen, die die Beugungsbedingung für die entsprechende Harmonische des fundamentalen Wellenvektors erfüllen:  $\mathbf{Q} = \mathbf{G} + n\boldsymbol{\tau}$  mit  $n =$  Ordnung der Harmonischen. Dies unterstreicht sowohl die Sinnfälligkeit der Anwendung der Fouriertransformation für die Beschreibung von Strukturen im reziproken Raum als auch die Identität zwischen einer „squared-up“-Struktur mit der Überlagerung von mehreren magnetischen Strukturen, wie sie beispielsweise in Rietveld-Programmen genutzt wird.

Die magnetischen Strukturen sind bei tiefen Temperaturen sehr oft kommensurabel. Das bedeutet, dass die magnetische Elementarzelle auf eine endliche, kleine ganze Zahl von kristallographischen Elementarzellen abgebildet werden kann. Die Anzahl der kristallographischen Elementarzellen und die Richtung, in welcher ihre Stapelung die magnetische Elementarzelle aufbaut, bestimmen den Propagationsvektor.

Lässt sich die magnetische Elementarzelle nicht durch ein kleines ganzzahliges Vielfaches der kristallinen Elementarzelle beschreiben, wird diese als inkommensurabel bezeichnet. Die Periode der Oszillation des magnetischen Momentes ist dann nicht auf eine Periode des Kristallgitters abbildbar. Der Wert von mindestens einer Komponente von  $\boldsymbol{\tau}$  ist dann irrational. Da die Bestimmung des Propagationsvektors mit endlicher Genauigkeit erfolgt, kann natürlich zu jedem Wert von  $\boldsymbol{\tau}$  ein Vielfaches der Elementarzelle zugeordnet werden. Verändert sich der Propagationsvektor stetig mit der Temperatur, so ist dies ein Indiz dafür, dass er inkommensurabel ist. Findet man eine kontinuierliche Temperaturabhängigkeit von  $\boldsymbol{\tau}'$ , die unterhalb einer kritischen Temperatur in einen konstanten Wert  $\boldsymbol{\tau}$  mündet, so wird  $\boldsymbol{\tau}$  oft unabhängig von seiner Größe als kommensurabel vermutet. Ein solches Verhalten wird prinzipiell als „Lock-in“ der Struktur bezeichnet und ist häufig auch mit Änderungen der Spinordnung verbunden. Üblicherweise werden die Komponenten von  $\boldsymbol{\tau}$  für kommensurable Ordnungen als gemeiner Bruch, z. B.  $(3/5 \ 0 \ 0)$ , für inkommensurable Ordnungen als Dezimalbruch, z. B.  $(0.612 \ 0 \ 0)$  geschrieben.

## 1.4. Röntgenbeugung an magnetischen Strukturen

Die stärkste Wechselwirkung zwischen Photonen und Materie erfolgt zwischen Photonen und Ladungen. Allerdings kann die Wechselwirkung zwischen den Photonen als elektromagnetische Welle mit den Spins von Elektronen nicht vernachlässigt werden. Dementsprechend ist auch ein Streuterm, der sensitiv auf den spinabhängigen Teil der Wellenfunktionen der Elektronen ist, zu erwarten. Blume [7] hat gezeigt, dass die Störungsrechnung 2. Ordnung Beiträge zur Streuamplitude liefert, welche sensitiv auf die Magnetisierung auf den Atomplätzen sind. Die wesentlichen Einzelheiten zur magnetischen Röntgenstreuung, auf die sich die folgende Darstellung bezieht, sind in den Arbeiten von Blume ([7], [9]), Gibbs ([10]), Hill und McMorrow ([11]), Lovesey und Collins ([12], [13]) und Vettier ([14]) dargestellt.

Grundlage der weiteren Betrachtungen ist zunächst die Tatsache, dass sich die Streuamplituden  $f_n(\Omega)$  aus dem Beitrag für die klassische Ladungsintensität (Thomson-Streuung, Beugung am Kristallgitter), einem rein magnetischen Anteil und einem Resonanzterm additiv zusammensetzen [10], wobei der Resonanzterm magnetische und Ladungsamplituden enthält:

$$f_n(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \hbar\omega) = f_n^{\text{Ladung}}(\mathbf{Q}) + f_n^{\text{nicht-res.}}(\mathbf{Q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}') + f_n^{\text{res.}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \hbar\omega). \quad (1.13)$$

Während die Streuamplitude für Beugung am Kristallgitter unabhängig von der Streugeometrie nur von der Erfüllung der Beugungsbedingung, also von  $\mathbf{Q}$  abhängt, geht für die anderen Beiträge zusätzlich die Richtung des magnetischen Momentes bezogen auf die von  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  aufgespannte Streuebene in die Berechnung von  $f_n$  ein. Resonante Streuung tritt nur in der Nähe einer Absorptionskante auf, die Streuamplitude ist abhängig von der Energie der beteiligten Photonen.

Obwohl sich die einzelnen Beiträge zur Streuamplitude additiv überlagern, ist eine getrennte Betrachtung von Beugung am Kristallgitter, nichtresonanter magnetischer Beugung und resonanter magnetischer Streuung bezüglich der zu erwartenden Intensitäten in der Regel möglich. Die magnetischen Intensitäten sind in der Größenordnung  $10^{-6}$  kleiner als die aus der Thomson-Streuung, die Überstruktureflexe der magnetischen Ordnungen fallen jedoch sehr oft nicht mit den Bragg-Positionen des kristallinen Gitters zusammen. Für die Untersuchung nichtresonanter magnetischer Beugung muss die Energie der einfallenden Photonen ausreichend weit unterhalb der Energie der Absorptionskante gewählt werden, um eine Überlagerung von resonanten und nichtresonanten Intensitäten zu vermeiden. Die Resonanz ist an der Position eines magnetischen Reflexes durch ein Maximum der Intensität in Abhängigkeit von der Photonenenergie zu finden (siehe z. B. Abb. 4.3).

Für einige Betrachtungen erweist es sich als günstig, den gesamten Röntgen-Streuquerschnitt in der Form

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{e^2}{mc^2} \right) Sp \left( \left\langle M_c - \frac{i\hbar\omega}{mc^2} M_m \right\rangle P' \left\langle M_c - \frac{i\hbar\omega}{mc^2} M_m \right\rangle^+ \right) \quad (1.14)$$

mit einem Ladungsbeitrag  $\langle M_c \rangle$  und einem magnetischen Beitrag  $\langle M_m \rangle$  zu schreiben [15].  $Sp$  steht für die Spur einer Matrix und  $P'$  ist die Dichtematrix für die Polarisation der einfallenden Photonen.  $M_c$  und  $M_m$  sind die Matrixoperatoren für Ladungs- bzw. magnetische Streuung und haben die Form 1.22.

#### 1.4.1. Die Polarisationsabhängigkeit der magnetischen Röntgenbeugung - Die Streuamplitude für nichtresonante magnetische Beugung.

Die nichtresonante magnetische Beugung wird beobachtet als Folge der Wechselwirkung zwischen Photonen und den atomaren Spin- sowie magnetischen Bahnmomenten. Die Größe der gebeugten Intensität wird nicht nur durch den Absolutwert des magnetischen Gesamtmomentes beeinflusst, sondern das Spin- und das Bahnmoment gehen einzeln in die Streuamplitude ein. Die kohärente elastische Streuamplitude für die nichtresonante magnetische Beugung ist [7]

$$f_{\text{nicht-res}}^{(\text{mag})} = -i \left( \frac{\hbar\omega}{mc^2} \right) \langle M_{\text{nicht-res}} \rangle, \quad (1.15)$$

wobei  $\langle M_{\text{nicht-res}} \rangle$  der magnetisierungsabhängige Teil der Streuamplitude mit

$$\langle M_{\text{nicht-res}} \rangle = \left[ \frac{1}{2} \mathbf{L}_n(\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{A} + \mathbf{S}_n(\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{B} \right] \quad (1.16)$$



ist.  $L_n(\mathbf{Q})$ ,  $S_n(\mathbf{Q})$  sind die Fouriertransformierten der atomaren magnetischen Bahn- bzw. Spindichten am  $n$ -ten Atom. Die Vektoren

$$\mathbf{A} = 2(1 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}')(\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) - (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon})(\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}') + (\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon}')(\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) \quad (1.17)$$

und

$$\mathbf{B} = (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) + (\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon}')(\mathbf{k}' \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) - (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon})(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}') - (\mathbf{k}' \times \boldsymbol{\varepsilon}') \times (\mathbf{k} \times \boldsymbol{\varepsilon}) \quad (1.18)$$

sind stark abhängig von  $\mathbf{Q}$ , von der Streugeometrie und von den Polarisationszuständen der einfallenden und gestreuten Photonen. Um die Polarisationsabhängigkeit der gebeugten Intensitäten für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse zu nutzen, werden für magnetische Röntgenbeugung die einfallenden Photonen linear polarisiert. Im Allgemeinen wird der Polarisationszustand der Photonen in Bezug zur Streuebene gesetzt. Linear parallel zur Streuebene polarisierte Photonen werden als  $\pi$ -polarisiert, entsprechend senkrecht polarisierte Photonen als  $\sigma$ -polarisiert bezeichnet. Die einfallende ebene Welle lässt sich schreiben als

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} \varepsilon_\sigma \\ \varepsilon_\pi \end{pmatrix} \cdot e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r})}, \quad (1.19)$$

und die einfallende Intensität ist

$$I_0 = |\mathbf{E}|^2 = |\varepsilon_\sigma|^2 + |\varepsilon_\pi|^2 = \boldsymbol{\varepsilon}^\dagger \boldsymbol{\varepsilon}. \quad (1.20)$$

Der Polarisationsvektor der gestreuten Welle ist zu schreiben als

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = \langle M \rangle \cdot \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (1.21)$$

dabei haben die Matrizen  $\langle M \rangle$  die Form

$$\langle M \rangle = \begin{pmatrix} M_{\sigma\sigma} & M_{\sigma\pi} \\ M_{\pi\sigma} & M_{\pi\pi} \end{pmatrix}. \quad (1.22)$$

Die Indizierung gibt den Polarisationszustand der ein- und ausfallenden Photonen an und die Matrizen werden deshalb auch als Polarisationsmatrizen bezeichnet.

Für Ladungsstreuung gilt [16]

$$\langle M_c \rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\Theta \end{pmatrix}. \quad (1.23)$$

Aus Gleichung 1.23 und 1.22 ist ersichtlich, dass die Thomson-Streuung den Polarisationszustand der einfallenden Photonen durch den Streuprozess nicht verändert. Für magnetische Streuung dagegen sind zunächst alle Matrixelemente als ungleich Null anzunehmen, magnetische Streuung kann also im Gegensatz zur Ladungsstreuung die Polarisationsrichtung der Photonen drehen:

Legt man beispielsweise das Koordinatensystem  $\mathbf{e}_1$ ,  $\mathbf{e}_2$ ,  $\mathbf{e}_3$  so, dass  $\mathbf{e}_1$  und  $\mathbf{e}_3$  in der Streuebene liegen, so erhält man

$$\langle M_m \rangle = \begin{pmatrix} 2 \sin \Theta \cos \Theta S_2 & -2 \sin^2 \Theta [\cos \Theta (L_1 + S_1) - \sin \Theta S_3] \\ 2 \sin^2 \Theta [\cos \Theta (L_1 + S_1) + \sin \Theta S_3] & 2 \sin \Theta \cos \Theta [2 \sin^2 \Theta L_2 + S_2] \end{pmatrix}, \quad (1.24)$$

wenn die  $L_n$  und  $S_n$  die entsprechenden Komponenten des Bahn- bzw. Spinmomentes sind (Näheres siehe [16]). Man sieht, dass die magnetischen Beiträge mit nichtveränderten Polarisationszuständen nur eine Komponente des magnetischen Momentes enthalten, in diesem Falle die Momentkomponente senkrecht zur Streuebene. Es ist also möglich, für eine bekannte Momentrichtung die Streugeometrie so zu wählen, dass im nichtresonanten Fall die Intensität im Kanal mit unveränderter Polarisationsrichtung keine magnetischen Beiträge enthält. Zum anderen ist sichtbar, dass für einige magnetische Strukturen durch die Wahl geeigneter Streubedingungen eine Separation von Spin- und Bahn-Anteil des magnetischen Gesamtmomentes prinzipiell möglich ist (siehe z. B. [17]).

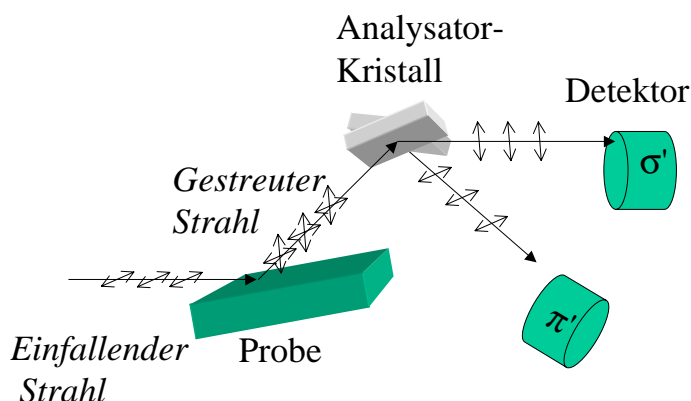


Abbildung 1.2.: Die Anordnung von Probe, Polarisationsanalyse-Kristall und Detektor im Experiment mit vertikaler Streugeometrie.

Der prinzipielle Aufbau eines solchen Experimentes ist in Abb. 1.2 dargestellt. Die einfallende Strahlung muss in ausreichendem Maße linear polarisiert werden. Der Polarisationsgrad  $P$  wird (für einfallende  $\pi$ -Polarisation) mit

$$P = \frac{I_\sigma - I_\pi}{I_\sigma + I_\pi} \quad (1.25)$$

angegeben. Die gestreuten Photonen werden mit Hilfe eines Kristalls, welcher für die verwendete Photonenenergie die Bragg-Bedingung bei  $2\Theta = 90^\circ$  erfüllt und drehbar vor dem Detektor angebracht ist, bezüglich ihres Polarisationszustandes analysiert.

### 1.4.2. Die Streuamplitude für resonante magnetische Streuung

Der Effekt der magnetischen Röntgen-Resonanzstreuung (XRES, RXMS) wird für einfallende Photonenenergien beobachtet, die nahe den Werten von Absorptionkanten der beteiligten magnetischen Atome liegen. Das betrifft insbesondere die L-Kanten der Seltenerd-Elemente und die M-Kanten der Aktinid-Elemente.

Zur magnetischen Resonanz können sowohl elektrische als auch magnetische Multipolprozesse beitragen. Die magnetischen Beiträge sind dabei um den Faktor  $\left(\frac{i\hbar\omega}{mc^2}\right)$  kleiner als die elektrischen Beiträge und werden daher in der Regel nicht betrachtet ([18, 19], [11]). Die beobachteten Intensitäten sind also rein elektrischer Natur und resultieren aus Dipol- und Quadrupol-Übergängen zwischen elektronischen Rumpf-Niveaus und unbesetzten elektronischen Zuständen nahe der Fermi-Energie. Für elektrische Dipol-Übergänge wird häufig die

Bezeichnung E1-, für elektrische Quadrupol-Übergänge die Bezeichnung E2-Übergang verwendet, in Verbindung mit der Ordnung  $2^L$  ( $L = 1, 2$ ) des Überganges. Bei den Seltenerd-Elementen sind das beispielsweise für Übergänge an der  $L_3$ -Kante:  $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2}$  (Dipol-Übergang) und  $2p_{3/2} \rightarrow 4f_{5/2}$  (Quadrupol-Übergang). Wird also magnetische Resonanzstreuung in magnetisch geordneten Substanzen beobachtet, so misst die Resonanzüberhöhung die spin-polarisierte Zustandsdichte bei Anwesenheit von Rumpf-Löchern. Dies ermöglicht es im Prinzip, die magnetische Bandstruktur zu spektroskopieren. Durch die Resonanzüberhöhung der magnetisch gestreuten Intensität ist die magnetische Resonanz aber auch eine geeignete Methode zur Untersuchung von magnetischer Ordnung, weil die Intensitätsüberhöhung die experimentelle Nachweisbarkeit magnetischer Reflexe in vielen Fällen ermöglicht oder wesentlich erleichtert.

Für die Berechnung der gestreuten Intensitäten gibt es verschiedene Zugänge. Ohne Betrachtung ihrer Ursachen kann in der resonanten Streuamplitude das Auftreten der Resonanz durch eine Energie-Abhängigkeit berücksichtigt werden:

$$\langle M_m \rangle \rightarrow \frac{\langle M_m \rangle}{\left( \frac{E_2 - E_1 - \hbar\omega}{\Gamma/2} - i \right)}. \quad (1.26)$$

Resonanz tritt für  $E_1 - E_2 = \hbar\omega$  auf,  $\Gamma$  ist die charakteristische Breite der Intensitätsverteilung  $I = f(E)$ .

Für die Betrachtung des differentiellen Wirkungsquerschnittes und der zu erwartenden Intensitäten existieren im Wesentlichen zwei Ansätze: Das ist erstens die grundlegende Ableitung des Streuquerschnittes aus Symmetrieüberlegungen von M. Blume [7]. Der zweite Formalismus wurde von Hill und McMorro für isotrope Systeme entwickelt, deren Symmetrie nur durch die magnetischen Momente gebrochen wird [11]. Dies ist ein Ausdruck der Streuamplitude in Termen von linearen Polarisationszuständen, der eine Schreibweise in einfacher Matrixdarstellung erlaubt und dabei die Abhängigkeiten von den Polarisationszuständen und den Komponenten des magnetischen Momentes explizit erscheinen lässt. Die folgenden Darstellungen sowie die Ergebnisse in Anhang A beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf diese Form nach Hill/McMorro [11].

Der resonante Beitrag zur kohärenten Streuamplitude von elektrischen  $2^L$ -pol-Resonanzen eines magnetischen Ions ist nach Hannon [18, 19]

$$f_{EL}^e(\omega) = \frac{4\pi}{|k|} f_D \sum_{M=-L}^L [\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{Y}_{LM}(\mathbf{k}') \mathbf{Y}_{LM}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}] F_{LM}(\omega), \quad (1.27)$$

wobei die  $\mathbf{Y}_{LM}$  Kugelflächenfunktionen sind. Die Stärke der Resonanz wird wesentlich bestimmt durch die Faktoren  $F_{LM}$ , welche nun für die konkreten Dipol- und Quadrupol-Übergänge einzeln zu betrachten sind. Die  $F_{LM}$  sind durch atomare Eigenschaften bestimmt, so durch die Wahrscheinlichkeiten eines Ions, im Grund- oder angeregten Zustand angetroffen zu werden, sowie die Übergangswahrscheinlichkeit vom Grund- in den angeregten Zustand. Eine charakteristische Linienbreite  $\Gamma$  kann sowohl für den Zerfall des reinen  $2^L$ -poligen Anregungszustandes angegeben werden als auch für die Summe der möglichen (einschließlich der nicht-abstrahlenden) Zerfälle. Letztere geht in die Größe  $\frac{E_2 - E_1 - \hbar\omega}{\Gamma/2}$  ein, welche ein Maß für die Abweichung von der Resonanzbedingung angibt.

Die resonanten Streuamplituden  $f_{EL}^e$  für die einzelnen, konkreten Übergänge  $EL$  lassen sich unter Einbeziehung der Kugelflächenfunktionen  $\mathbf{Y}_{LM}$  in Summen zerlegen, deren Summanden den Ladungs- bzw. magnetischen Satelliten zugeordnet werden können. So erhält

man beispielsweise für elektrische Dipol-Übergänge

$$f_{E1}^{res.} = \left[ (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}') F^{(0)} - i (\boldsymbol{\varepsilon} \times \boldsymbol{\varepsilon}') \cdot \mathbf{z}_n F^{(1)} + (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{z}_n) (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{z}_n) F^{(2)} \right], \quad (1.28)$$

wobei der erste Term zur Ladungsstreuung am Bragg-Reflex beiträgt, der zweite Term Intensität für die erste Harmonische des magnetischen Satelliten und der dritte Term Intensität für die zweite Harmonische des magnetischen Satelliten an inkommensurablen magnetischen Strukturen hervorruft. Damit gehen die Größe und die Komponenten  $\mathbf{z}_n$  des magnetischen Momentes für die einzelnen Beiträge mit unterschiedlichen Abhängigkeiten ein. Allerdings werden die verschiedenen Harmonischen in diesem einfachen Fall auch an unterschiedlichen Reflexpositionen beobachtet und wären damit im Prinzip separierbar. Weiterhin findet man in den einzelnen Beiträgen wiederum charakteristische Geometriefaktoren, die auch im resonanten Fall stark von Streugeometrie und Polarisierung der ein- und ausfallenden Strahlen abhängen. Benutzt man die Konventionen zur Polarisationsrichtung der Photonen aus Kap.1.4.1 mit

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\sigma\sigma} & \varepsilon_{\sigma\pi} \\ \varepsilon_{\pi\sigma} & \varepsilon_{\pi\pi} \end{pmatrix}, \quad (1.29)$$

so ist

$$(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}') = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}' \end{pmatrix} \quad (1.30)$$

und

$$(\boldsymbol{\varepsilon} \times \boldsymbol{\varepsilon}') \cdot \mathbf{z}_n = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{k} \\ -\mathbf{k}' & \mathbf{k} \times \mathbf{k}' \end{pmatrix} \cdot \mathbf{z}_n. \quad (1.31)$$

Diese Geometriefaktoren lassen sich nun in Winkelbeziehungen bezüglich des Streuwinkels  $2\Theta$  überführen und können im Experiment im Prinzip zur Quantifizierung der Ergebnisse, vor allem aber im Sinne von Auslöschungsregeln benutzt werden. Unter Annahme reiner Dipol-Wechselwirkung liefern Ladungsbeiträge für ein- und ausfallende Strahlung die gleiche Polarisierung. Das bedeutet, dass alle Beiträge mit veränderter Polarisationsrichtung magnetischer Natur sind. Umgekehrt ist die an einem magnetischen Reflex beobachtete Intensität mit unveränderter Polarisierung nur dann aus ersten Prinzipien als reine Ladungsstreuung zu identifizieren, wenn die einfallende Strahlung senkrecht zur Streuebene polarisiert ist ( $\sigma \rightarrow \sigma$ ). Magnetische Beiträge im  $\pi \rightarrow \pi$  - Streukanal können nur durch eine geeignete Wahl der Streugeometrie ausgeschlossen werden.

Für Quadrupol-Übergänge ergeben sich entsprechende, weitaus kompliziertere Beziehungen (siehe dazu z. B. [18, 19]).

Zur endgültigen Berechnung des EL-Beitrages zur Streuamplitude ist weiterhin die Kenntnis der Faktoren  $F^{(0)}$ ,  $F^{(1)}$ ,  $F^{(2)}$  erforderlich. Diese haben die Bedeutung von Amplitudenkoeffizienten und lassen sich als Summe von Übergangsmatrixelementen  $F_{nm}$  darstellen. In ihre Berechnung gehen zunächst die konkreten Parameter des EL-Überganges ein: die Zahl der Löcher pro Atom, eine Gesamt-Spin-Polarisation, für Übergänge in das d-Band die Austausch-Aufspaltung  $\Delta$  zwischen den Spin-auf- und Spin-ab-Suborbitalen sowie die Linienbreite  $\Gamma$ . Weiterhin sind die Austausch-Effekte wie Spin-Polarisation, Aufspaltung und spinabhängige radiale Kontraktion zu berücksichtigen. Die Berechnung der Amplitudenkoeffizienten ist von M.D. Hamrick für die Seltenen Erden sowohl für elektrische Dipol- als auch für elektrische Quadrupol-Übergänge durchgeführt worden [20]. Damit stehen erste quantitative Parameter

Tabelle 1.1.: Die in Abhängigkeit von der Art des Überganges und vom Streukanal zu einem Wellenvektor  $\tau$  erzeugten Harmonischen [18, 19].

Übergang	$\sigma - \sigma$	$\sigma \leftrightarrow \pi$	$\pi - \pi$
E1	$2\tau$	$\tau, 2\tau$	$\tau, 2\tau$
E2	$\tau, 2\tau, 3\tau, 4\tau$	$\tau, 2\tau, 3\tau, 4\tau$	$\tau, 2\tau, 3\tau, 4\tau$

zur Verfügung, um für konkrete Substanzen mit der Abschätzung der zu erwartenden resonanten Intensitäten zu beginnen. Der Übergang der von Hamrick verwendete Schreibweise der Amplitudenkoeffizienten  $\tilde{A}_k^{EL}$  bzw.  $A_{LM}^E$  zu den Übergangsmatrixelementen  $F_{nm}$  und die entsprechenden Folgerungen sind im Anhang A vorgenommen.

Die Betrachtungen zu resonant gestreuten Intensitäten sind allerdings in der Regel kompliziert, der aufwändige theoretische Apparat ist oft nicht für alle auftretenden Abhängigkeiten beherrschbar. Deshalb ist eine quantitative Analyse der gemessenen resonanten Intensitäten bisher allgemein noch nicht gelungen. Allerdings ist es möglich, aus der Bestimmung von Intensitätsverhältnissen erste Schlüsse über die Ordnung der Resonanz und die Beschaffenheit der beteiligten Elektronenschalen zu ziehen. So kann man aus der Beobachtung von Reflexen der vierten Harmonischen auf eine Beteiligung von Quadrupolübergängen schließen, während für Dipolübergänge die Reflexe zugehörig zum fundamentalen Wellenvektor in der  $(\sigma - \sigma)$ -Streuung nicht erlaubt sind. Eine entsprechende Zusammenfassung liefert Tabelle 1.1.

## 1.5. Neutronenbeugung

### 1.5.1. Neutronenbeugung am Kristallgitter

Die Untersuchung kristalliner Strukturen ist aufgrund der Wechselwirkung der Neutronen mit den Atomkernen möglich. Diese Wechselwirkung ist von der inneren Struktur des Kerns abhängig und nicht exakt berechenbar. Die Energie von thermischen Neutronen ist nicht ausreichend, um beim Stoßprozess die Freiheitsgrade eines Kerns anzuregen. Die Streuamplitude ist praktisch nicht ortsabhängig, da die Wellenlänge der Neutronen groß gegen die Kernausdehnung ist:  $f(\Omega) = b = \text{const.}$  Somit sind auch der differentielle Streuquerschnitt und der totale Streuquerschnitt  $\sigma = 4\pi |b|^2$  für die Streuung am einzelnen ruhenden Kern konstant. Im Gegensatz zur Röntgenstreuung steigt die Streulänge nicht linear mit der Ordnungszahl an, sondern sie ist eine individuelle Größe für jedes einzelne Isotop und kann zwischen benachbarten Elementen beträchtlich schwanken. Die Werte sind für alle Isotope tabelliert (siehe z. B. [2]). Für den Kristall mit  $N$  ruhenden Atomkernen des gleichen Isotops und des Kernspins Null erhält man für den differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Omega)|^2 = b^2 \left| \sum_n e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_n} \right|^2 \quad (1.32)$$

und falls  $\mathbf{Q} = \mathbf{G}$  (siehe Kap. 1.1) ist  $\sum_n |e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_n}|^2 = \sum_n |e^{-i\mathbf{2}\pi}|^2 = N^2$ , wenn  $N$  die Zahl der Atome im Kristall bezeichnet.

Für den Wirkungsquerschnitt der kohärenten Streuung sind nun die jeweiligen Streulängen der möglicherweise auftretenden verschiedenen Isotope zu berücksichtigen sowie die Tatsache, dass sich die Streulängen für die Streuprozesse von Neutronen mit Spin parallel oder antiparallel zum Kernspin unterscheiden:

$$\bar{b} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N b_i. \quad (1.33)$$

Weiterhin wird analog zu den Betrachtungen für die Röntgenbeugung für endliche Temperaturen der Debye-Waller-Faktor eingeführt.

Unter Verwendung der Braggschen Bedingung erhält man einen differentiellen Wirkungsquerschnitt von

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh} = N \cdot \frac{(2\pi)^3}{V_0} \cdot \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G}) |f(\mathbf{Q})|^2, \quad (1.34)$$

wenn  $V_0$  das Volumen der Elementarzelle ist, mit

$$f(\mathbf{Q}) = \sum_n \bar{b} \cdot e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_n} \cdot e^{-f_D(\mathbf{Q})}. \quad (1.35)$$

Der inkohärente Beitrag zum Wirkungsquerschnitt ist für Neutronenbeugung nur schwach  $\mathbf{Q}$ -abhängig, es gilt näherungsweise  $\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{incoh} \sim N \cdot (\bar{b}^2 - \bar{b}^2)$ . Nicht interferenzfähige Terme treten beispielsweise auf, wenn verschiedene Isotope mit unterschiedlichen Streulängen sich auf einem kristallographischen Platz einer Substanz befinden. Außerdem haben die Streuprozesse von Neutronen mit Spins parallel oder antiparallel zum Kernspin jeweils unterschiedliche Streulängen. Alle folgenden Betrachtungen beziehen sich auf die kohärenten Beiträge zum Wirkungsquerschnitt.

### 1.5.2. Neutronenbeugung an magnetischen Strukturen

Das magnetische Dipol-Moment des Neutrons koppelt mit den magnetischen Momenten von freien Elektronen und ungepaarten Elektronen in nicht vollständig gefüllten Schalen. Dies wird als magnetische Wechselwirkung bezeichnet. In Analogie zur Wechselwirkung der Neutronen mit den Kernen findet man für rein elastische kohärente Streuung in einer magnetischen Elementarzelle mit dem Volumen  $V_{0,mag}$  und  $N_{mag}$  magnetischen Atomen

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{mag} = N_{mag} \cdot \frac{(2\pi)^3}{V_{0,mag}} \cdot \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{Q} \pm \boldsymbol{\tau} - \mathbf{G}) |f_{mag}(\mathbf{Q})|^2 \quad (1.36)$$

mit der magnetischen Strukturamplitude

$$f_{mag}(\mathbf{Q}) = \xi \sum_n \mu_n f_n(\mathbf{Q}) \cdot e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_n} \cdot e^{-f_D(\mathbf{Q})} = (\gamma r_0) \sum_n f_n(\mathbf{Q}) \cdot e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_n} \langle M_{\perp} \rangle \cdot e^{-f_D(\mathbf{Q})}. \quad (1.37)$$

Dabei ist die magnetische Strukturamplitude die Fourier-Transformierte der Magnetisierungsdichte der magnetischen Einheitszelle, wenn  $\xi = (\gamma\mu_0 e^2)/(8\pi m_e)$ ,  $\mu_n$  das Gesamtmoment und  $f_n$  die magnetische Formamplitude der einzelnen Atome  $n$  sind. Der zweite Teil von Gleichung 1.37 drückt die Tatsache aus, dass nur die Komponente des geordneten Momentes  $M$  senkrecht zum Streuvektor einen Beitrag zum Wirkungsquerschnitt liefert.

Die magnetischen Reflexe findet man entsprechend Gleichung 1.36 an Positionen  $\mathbf{G} \pm \boldsymbol{\tau}$ . Der Vektor  $\boldsymbol{\tau}$  beschreibt dabei die Propagation der magnetischen Ordnung im reziproken Raum. Weitere Details zur Charakteristik magnetischer Strukturen sind u. a. in [6, 5, 21] zu finden.

### 1.5.3. Strukturanpassung von Pulverdiffraktogrammen mit dem Rietveld-Verfahren

Die experimentell zu bestimmenden Intensitäten  $I$  sind zum Strukturfaktor proportional (Gleichung 1.8):

$$I \sim |F_{hkl}|^2. \quad (1.38)$$

Damit ist durch das Experiment nur der Betrag  $|F_{hkl}|$  zugänglich, nicht jedoch die Phase in  $F_{hkl}$  (siehe Kap. 1.2). Für magnetische Strukturen kann diese Unbestimmtheit durch die veränderte Symmetrie der magnetischen gegenüber der kristallinen Elementarzelle modifiziert sein.

Der große Nutzen von Pulverspektren liegt in der Tatsache begründet, dass - in Abhängigkeit vom zur Verfügung stehenden Winkel- bzw. d-Wert-Bereich - die fast vollständige Information über die in der Substanz vorhandenen geordneten Strukturen gleichzeitig im Diffraktogramm enthalten sind. Nicht zugänglich ist die Phasenbeziehung zwischen den Fourierkomponenten einer Struktur. Im Prinzip ist die Kenntnis der Struktur über einen Vergleich der auftretenden Reflexe mit geeigneten strukturellen Berechnungen erschließbar. Dazu sind Intensitäts-Reflex-Listen, welche von Programmen wie beispielsweise ICPOWLS [22] oder POWDERCELL [23] erstellt werden, verwendbar, wenn die integrierten Bragg-Intensitäten durch Einzelreflexanpassung bestimmt werden können. Diese Arbeitsweise stößt an ihre Grenzen, wenn mehrere Reflexe zum Teil oder ganz überlagert sind und die Reflexform durch

eine Einzelreflexanpassung nicht bestimmt werden kann. In diesem Fall findet die Rietveld-Methode [24] Anwendung, bei der die Gesamtheit des Diffraktogramms angepasst wird. Dies bedeutet, dass zusätzlich zu den Reflexlagen und Intensitäten (durch Parameter wie Gitterkonstanten, Atompositionen, Temperaturfaktoren und Besetzungszahlen bestimmt) auch instrumentelle Einflüsse (Untergrundform, Reflexprofile) sowie spezielle Probeneigenschaften (z. B. Vorzugsorientierung) einbezogen werden können. Es erfolgt also eine Anpassung des vollständigen Diffraktogramms.

Die Berechnung der Intensitäten  $I_{ci}$  erfolgt für alle Winkel  $2\Theta$  bzw. Netzebenenabstände  $d$  unabhängig vom Auftreten von Reflexen z. B. nach [25] in der Form

$$I_{ci} = \sum_{n,K} A_n \cdot L_{n,K} \cdot T_{n,K} \cdot |F_{n,K}|^2 \cdot \Phi(2\Theta_i - 2\Theta_K) \cdot P_{n,K} + I_{iBG}, \quad (1.39)$$

wenn  $n$  die Indizes der Phasen ( $1 \leq n \leq 8$ ),  $K$  die Millerschen Indizes  $h, k, l$  eines Bragg-Reflexes,  $A_n$  Skalierungsfaktoren,  $T_{n,k}$  Temperaturfaktoren,  $F_{n,K}$  die Strukturformfaktoren  $F_{hkl}$  des Reflexes  $K$  in der Phase  $n$ ,  $\Phi$  die Funktionen, die das Reflexprofil beschreiben,  $P_{n,K}$  Faktoren für möglicherweise auftretende Vorzugsorientierungen und  $I_{iBG}$  die Intensität des Untergrundes am Messpunkt  $i$  sind.  $L_{n,K}$  beinhaltet den Lorentz- und den Polarisationsfaktor sowie die Multiplizität des Reflexes.

Die Anpassung kann für mehrere Phasen gleichzeitig erfolgen. Voraussetzung ist die Eingabe eines Ausgangsstrukturmodells, für das die gerechneten Intensitäten  $I_{ci}$  an die gemessenen Intensitäten  $I_{oi}$  durch Minimierung von

$$S_y = \sum_{i=1}^N w_i (I_{oi} - I_{ci})^2 \quad \text{mit} \quad \left( w_i = \frac{1}{I_{oi}} \right) \quad (1.40)$$

für jeden Messpunkt  $i$  des Diffraktogramms angepasst wird. Die Minimierung erfolgt nach dem Prinzip der kleinsten Quadrate und führt auf ein iterativ zu lösendes Problem. Dabei werden die Ausgangswerte  $x_k$  aller freigegebenen Parameter jeweils um Werte proportional zu  $\delta S_y / \delta x_k$  verändert. Da zwischen den zu verfeinernden Parametern und den zu berechnenden Intensitäten oft keine linearen Beziehungen vorliegen, muss das Ausgangsmodell bereits nahe an den tatsächlichen Strukturparametern liegen, damit das globale Minimum der Anpassung erreicht wird. Während ein Divergieren der Anpassung schnell bemerkt wird, muss das Einlaufen in ein Nebenminimum durch physikalische Analyse der berechneten Parameterwerte erkannt bzw. durch geeignete Einschränkung der freien Parameter vermieden werden. Weitere Einzelheiten zum Berechnungsverfahren sind z. B. in [24], [3], [25] angegeben.

#### 1.5.4. Rietveld-Verfeinerung magnetischer Strukturen

Alle periodisch auftretenden Ordnungen werden im Rietveld-Verfahren im Sinne einer Phase einzeln behandelt. Die neueren Versionen des Programms FULLPROF [26], [27] stellen den technischen Apparat zur Verfügung, um auch kompliziertere magnetische Strukturen auf diese Weise in die Anpassungen einzubeziehen. Dies ist in zwei verschiedenen Behandlungsweisen möglich:

1. Die magnetische Struktur kann beschrieben werden, indem jedem Atomplatz ein magnetisches Moment mit Betrag und Richtung zugewiesen wird. Für die Anpassung ist dann die



Angabe der magnetischen Elementarzelle und ihrer Symmetrie nötig. Entsprechende Skalierungen zur kristallinen Struktur (z. B. Gitterparameter, Skalierungsfaktor usw.) sind zu berücksichtigen. Diese Verfahrensweise ist nur für kommensurable magnetische Strukturen möglich.

2. Die  $\mu_j^{\tau_j n_j}$  in Gleichung 1.11 sind die in der Verfeinerung zu berechnenden Parameter. Mit Hilfe von Gleichung 1.11 können die Beträge der magnetischen Momente bestimmt werden. Die Summation über die auftretenden Propagationsvektoren bedeutet in der praktischen Verfeinerung, dass jedem auftretenden Propagationsvektor eine eigene magnetische Phase zugeordnet wird. Die Anpassung der Harmonischen erfolgt also unabhängig vom fundamentalen Propagationsvektor; eine Kopplung geeigneter Parameter kann vorgenommen werden. Die Propagationsvektoren werden der kristallinen Struktur zugeordnet, die Erstellung einer magnetischen Elementarzelle ist nicht erforderlich. Auf diese Weise sind sowohl kommensurable als auch inkommensurable magnetische Strukturen verfeinerbar. Gewöhnlich wird davon ausgegangen, dass für eine richtige Anpassung die Propagationsvektoren in der ersten Brillouin-Zone liegen müssen.

## 1.6. Komplementarität von magnetischer Röntgen- und Neutronenbeugung

Zur Bestimmung magnetischer Strukturen ist das Neutronenbeugungsexperiment die zunächst zu favorisierende Methode, weil die magnetischen Intensitäten in der Neutronenbeugung unmittelbar mit dem magnetischen Moment zusammenhängen. In der experimentellen Handhabung liegen umfangreiche Erfahrungen vor.

Die Bedeutung der magnetischen Röntgenbeugung und -streuung liegt einerseits in den speziellen mit dieser Methode behandelbaren Fragestellungen, andererseits in den sehr spezifischen Eigenschaften ihrer Wechselwirkungsprozesse wie z. B. der Schalenselektivität der Resonanz. Eine zunehmend breite Anwendung der magnetischen Röntgenbeugung und -streuung ist jedoch vor allem in den zur Neutronenbeugung komplementären Eigenschaften der Methode zu suchen.

- Die **q-Auflösung** der magnetischen Röntgenexperimente ist infolge der größeren Brillanz der Synchrotronstrahlung deutlich besser als bei der Neutronenbeugung. Die Folge sind wesentlich schmalere Reflexe und ein deutlich kleineres Auflösungsellipsoid, womit auch die Trennung von nah beieinander liegenden Reflexen ermöglicht wird.
- Bei der Neutronenbeugung wird die gesamte Probe durchstrahlt, wodurch das gesamte Probenvolumen untersucht wird ( $p \sim 10^{-1}$  m). Die **Eindringtiefe**  $p$  der Röntgenstrahlung ist verschieden für resonantes bzw. nichtresonantes Regime, erfasst jedoch stets nur die oberflächennahen Schichten. Im nichtresonanten Regime beträgt  $p$  einige  $10^{-6}$  m, im resonanten Fall ist aufgrund der erhöhten Absorption das Streuvolumen deutlich kleiner ( $p \sim 10^{-7} \dots 10^{-8}$  m). Dies ermöglicht nicht nur die Untersuchung von Schichtsystemen [21], sondern auch die Analyse spezieller Eigenschaften im jeweils untersuchten Volumen.
- Röntgenexperimente unter Nutzung der Synchrotronstrahlung sind geeignet für die Untersuchung von Substanzen, bei denen in Neutronenexperimenten aufgrund hoher **Neutronen-Absorptionsraten** zu geringe gebeugte Intensitäten beobachtet werden.

Unter den Seltenerd-Elementen sind das z. B. Gadolinium und Samarium. Die Absorption von Röntgenstrahlung ist zwar größer als die von Neutronen, aber es stehen wesentlich höhere Eingangsintensitäten zur Verfügung. Deshalb kann in einigen Fällen auch die nichtresonante Röntgenbeugung ausreichend große gebeugte Intensitäten bereitstellen.

- Ergebnisse aus magnetischer Neutronenbeugung enthalten immer die integrale Information über das gesamte geordnete Moment einer Probe. Resonante magnetische Röntgenstreuung detektiert die magnetischen Eigenschaften des Elementes, an dessen Absorptionskante die Resonanz stattfindet (**Elementspezifik**). Sind verschiedene Elemente am Magnetismus einer Verbindung beteiligt, können damit die Beiträge der einzelnen Elemente zum Magnetismus separiert werden.
- Weiterhin ermöglicht die resonante magnetische Röntgenstreuung die **Separation der Spin- und Bahn-Beiträge** des magnetischen Momentes.
- Aus der Analyse der jeweiligen **q**-Abhängigkeiten der **magnetischen Formfaktoren** bzw. Streuquerschnitte lassen sich im Vergleich von Neutronen- und Röntgenstreuung die Aussagen gezielt ergänzen. In Kombination mit den unterschiedlichen **Auswahlregeln** aufgrund der gemessenen Momentkomponente lässt sich damit die Aussage über die magnetische Struktur vervollständigen. Während die Röntgenstreuung die **Momentkomponente** in der Streuebene misst, wird mit Neutronenbeugung die Momentkomponente senkrecht zu **Q** beobachtet.
- Die **Durchstimbarkeit** der Photonenenergie im Synchrotronexperiment ermöglicht es, die für die jeweilige Problemstellung geeignete Eingangsenergie zu wählen (resonant, nichtresonant, Energien der verschiedenen Absorptionskanten entsprechend der beteiligten Elemente). Untersuchungen bei verschiedenen Energien bedeuten dabei Untersuchungen verschiedener physikalischer Problemstellungen. Das betrifft den Übergang resonant - nichtresonant ebenso wie den Übergang von einer Resonanzkante zur anderen, an der zusätzlich zur Dipol-Wechselwirkung z. B. Quadrupol-Wechselwirkungen auftreten können (z. B. Gd). Im Neutronenexperiment stehen in der Regel bei Diffraktionsexperimenten verschiedene Neutronenenergien zur Auswahl, oder es wird eine große Bandbreite von Eingangsenergien gleichzeitig bereitgestellt (Flugzeit-Experimente). Die Auswahl der Energie dient dabei im Allgemeinen der Optimierung der Messbedingungen.
- Das Intensitätsverhältnis von magnetischen zu nuklearen Bragg-Reflexen  $I_{mag}/I_{Kern}$  liegt bei Neutronenbeugung in der Größenordnung  $10^1 - 10^{-2}$ , das Intensitätsverhältnis von magnetischen Reflexen zu Ladungsreflexen  $I_{mag}/I_c$  ist für nichtresonante Röntgenbeugung bei etwa  $10^{-6}$  und für resonante Röntgenstreuung abhängig von der Resonanzüberhöhung in der Größenordnung  $10^{-4}$ .
- Die magnetische Intensität ist für Neutronenbeugung proportional zum Quadrat des magnetischen Momentes  $M$ :  $I_{mag}^{neutr} \sim M^2$ . Für die magnetische Röntgenstreuung ist eine prinzipielle Abhängigkeit der Intensität vom magnetischen Moment nicht gegeben.
- Neutronenbeugung wird häufig an Pulverproben durchgeführt. Magnetische Röntgenuntersuchungen sind Einkristall-Experimente.

## 1.7. Instrumente

### 1.7.1. Einkristall-Diffraktometer

In der Einkristalldiffraktometrie erfolgt die Untersuchung an einem einzelnen Kristall. Ist der einfallende Strahl monochromatisiert, so liefern die Überlegungen aus Kap. 1.1 in einfacher Weise eine Zuordnung zwischen dem Streuwinkel und den Punkten im reziproken Raum. Bei den für die hier vorgestellten Ergebnisse benutzten Diffraktometern wird diese Umrechnung von der Instrumentensteuerung übernommen (bei vorheriger Zuordnung von Kristallsymmetrie und Gitterparametern des zu untersuchenden Kristalls). In der Regel wird die gestreute Intensität für bestimmte Punkte des reziproken Raumes sowie kleine  $\mathbf{q}$ -Bereiche um diese herum gemessen. Dies setzt voraus, dass die interessierenden Streuvektoren bereits bekannt sind, insbesondere im Falle der Röntgenbeugung mit ihrer extrem hohen  $\mathbf{q}$ -Auflösung. Für die Suche nach Ordnungsvektoren ist die Pulverdiffraktometrie die geeignete Methode. Für nukleare und magnetische Neutronenbeugung ist es durch Nutzung spezieller Instrumentierungen möglich, auch am Einkristall größere  $\mathbf{q}$ -Bereiche zu erfassen. Dies geschieht beispielsweise durch Nutzung der Flugzeitmethode oder geeignete Multidetektoren (z. B. E2, HMI Berlin). An Standard-Röntgendiffraktometern kann der Multidetektor durch ein sogenanntes Image-Plate ersetzt werden.

Die hier vorgestellten Röntgenexperimente wurden an den Geräten ID20 [28] und XMaS (BM28) [29] der ESRF Grenoble durchgeführt. Beide Instrumente sind speziell für magnetische Röntgenexperimente eingerichtet und verfügen über eine Polarisationsanalyse. Am britischen Instrument XMaS wird der Photonenstrahl über einen Ablenkmagneten eingekoppelt, weshalb der Strahl im Gegensatz zu ID20 (Undulator) geringer fokussiert ist. Die Kühlung der Proben erfolgte mit einem Kryostaten vom Orange-Typ ( $\text{NdCu}_2$  an ID20) oder mit Kältemaschinen.

Wie bei allen Experimenten beschränkt der Einsatz von Kryostaten den zugänglichen  $\mathbf{q}$ -Bereich im Einkristall-Experiment erheblich. Am Röntgenexperiment ergibt sich zusätzlich die Umstellung von vertikaler auf horizontale Streugeometrie. Die Berechnung der Winkel für die vertikale Streugeometrie im XMas-Experiment folgt im Prinzip den Berechnungen von Busing und Levy [30], vorbehaltlich einer Korrektur von  $90^\circ$  im Theta-Trieb.

Für das Neutronen-Einkristall-Experiment wurde das Instrument E2 (HMI/BENSC Berlin, [31]) ausgewählt. Da für diffuse Streuung konzipiert, ist das Untergrundsignal dieses Instrumentes extrem niedrig. Deshalb sind an E2 auch Reflexe mit sehr kleinen Intensitäten beobachtbar. Im Experiment wird die Probe um ihre vertikale Achse gedreht, dabei wird unter Nutzung eines Multidetektors das Diffraktogramm einer gesamten reziproken Halbebene aufgenommen. Durch Kippung des Detektors kann die dritte Richtung des reziproken Raumes variiert werden, allerdings ist die Auflösung des Instrumentes in dieser Richtung wesentlich schlechter als in den zwei Richtungen der untersuchten Ebene.

### 1.7.2. Pulverdiffraktometer

In der für Beugungsexperimente idealen Pulverprobe sind alle Kristallrichtungen räumlich gleichverteilt vorhanden. Folglich wird die einfallende Strahlung gleichzeitig in alle Richtungen gebeugt, welche der Bragg-Bedingung entsprechen. Wird nun die einfallende Strahlung monochromatisiert und die gebeugte Strahlung mit einem Multidetektor für mehrere Winkel gleichzeitig erfasst, sind sehr schnell - und je nach Winkelbereich pro Detektor u. U. auch sehr genau - Informationen zur kristallographischen und, wenn vorhanden, zur magnetischen

Struktur zugänglich (winkeldispersive Pulver-Diffraktometrie). Die Experimentparameter lassen sich außer durch die Wahl der Komponenten selbst vor allem durch die Variation der geometrischen Faktoren beeinflussen. So wird bei Vergrößerung des Abstandes Probe-Detektor und eine erhöhte Anzahl von Detektoren die Auflösung verbessert, jedoch die Intensität je Detektor verringert und damit die benötigte Messzeit erhöht.

Analog lässt sich anstelle des Streuwinkels auch die einfallende Energie variieren (energiedispersive Diffraktometrie). Besonders elegant erfolgt dies im Flugzeit-Modus (**Time-Of-Flight**: TOF), bei der der Laufzeitunterschied verschiedenenergetischer Neutronen zu deren Energiebestimmung genutzt wird.

Bei der Interpretation des Diffraktogramms ist zu beachten, dass unter gleichem Streuwinkel eine Überlagerung von Streuvektoren mit gleichem Betrag  $|\mathbf{Q}|$  stattfindet, was bei hochsymmetrischen Systemen auch zur Überlagerung nichtäquivalenter Reflexe führt.

Die hier vorgestellten Experimente wurden an den Instrumenten D2B (ILL Grenoble, [32]), E6 (HMI/BENSC Berlin, [33]) und ROTAX (ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, [34]) durchgeführt. Alle Instrumente sind mit Kryostaten vom Typ Orange bzw. von Oxford Instruments ausgerüstet, mit deren Hilfe Temperaturen bis etwa 1.5 K erreicht werden können. D2B und E6 sind klassische Pulver-Diffraktometer, deren Multidetektorbänke in kleinen Schritten um die  $2\Theta$ -Achse bewegt werden können. Bei ROTAX handelt es sich um ein TOF-Gerät, welches mit drei Detektorbänken ausgestattet ist und somit eine Kombination von energie- und winkelaufgelöster Diffraktion ermöglicht. Die speziellen Eigenschaften von ROTAX sind im Detail in [35] dargestellt.

## 1.8. Magnetisierung und Suszeptibilität

Magnetisierung und Suszeptibilität sind makroskopische Messgrößen, deren Information die Mittelung über alle magnetischen Momente der Probe enthält. Ihre Temperatur- und Feldabhängigkeit können Aufschluss über das makroskopische Verhalten der entsprechenden Substanz (para-, ferro- oder antiferromagnetisch) sowie über auftretende Phasenübergänge im  $\mathbf{H}, T$ -Phasendiagramm geben.

Die differentielle Suszeptibilität  $\chi$  charakterisiert den Anstieg der Funktion des magnetischen Momentes  $\mathbf{M}$  in Abhängigkeit vom äußeren magnetischen Feld  $\mathbf{B}$

$$\chi(T) = \partial(\mu_0 M)(T)/\partial B. \quad (1.41)$$

Dies ist insbesondere für die Untersuchung von Temperaturabhängigkeiten sehr hilfreich. So wird  $\chi(T)$  für die Bestimmung von Phasenübergängen aus dem qualitativen  $\chi(T)$ -Verlauf genutzt. Das Maximum in  $\chi(T)$  wird als Néel-Temperatur des Übergangs vom Paramagnetismus zum Antiferromagnetismus angenommen (für  $RCu_2$  siehe z. B. [36]). Dagegen sind Übergänge von inkommensurablen zu kommensurablen magnetischen Strukturen nur als - oft schwache - Anstiegsänderungen in  $\chi(T)$  zu beobachten. Für den makroskopischen Messprozess spielt wegen des Zusammenhanges der Polarisation  $\mathbf{J} = (\mu_0 \mathbf{M})$  mit dem magnetischen Dipolmoment  $m^*$  in  $\chi(T) = \partial(J)/\partial B = \frac{\delta m^*/V}{\delta B}$  die Probengeometrie eine entscheidende Rolle. Theoretisch kann diese durch Einführung eines Entmagnetisierungsfaktors  $N$  berücksichtigt werden. Die von automatisierten Messsystemen verwendeten Berechnungsmodelle für  $N$  beziehen sich in der Regel auf kugel- oder zylinderförmige Objekte. Abweichungen davon sollten die Absolutwerte, jedoch nicht die Temperaturabhängigkeiten beeinflussen. Während die

Messungen der Magnetisierung und der dc-Suszeptibilität (Extraktionsmethode zur Momentbestimmung) sowohl auf die Größe der Momente als auch bezüglich deren Richtung sensitiv sind, ist die ac-Suszeptibilität empfindlich gegenüber den Kopplungen im untersuchten System. Weitere Informationen erhält man durch die Bestimmung des Imaginärteils  $\chi'$ , welcher einer auftretenden Phasenverschiebung zwischen  $B$  und  $\chi$  aufgrund von z. B. Hysterese- oder Wirbelstromverlusten entspricht. Diese auch allgemein als "Verluste" bezeichnete Größe kann Unstetigkeiten in der Nähe von Phasenübergängen in Korrelation zu  $\chi$  zeigen, aber auch eine Reihe von weiteren Informationen über das Elektronensystem und magnetische Anregungen beinhalten [37].

In Seltenerd-Cu<sub>2</sub>-Verbindungen bestimmen die lokalisierten Momente der 4f-Schalen der (R<sup>3+</sup>)-Ionen den wesentlichen Beitrag zur Suszeptibilität. Im ungeordneten Zustand wird im Allgemeinen ein Curie-Weiss-Verhalten beobachtet:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - T_C}. \quad (1.42)$$

Die Curie-Temperatur  $T_C$  wird für Materialien mit antiferromagnetischem Grundzustand mit  $T_C < 0$  erwartet.  $|T_C|$  gilt als Maß für die Ordnungstemperatur, und aus der Curie-Weiss-Konstanten  $C$  lässt sich mit

$$C = (N\mu_B^2/3k_B) \cdot \mu_{eff}^2 \quad (1.43)$$

das effektive magnetische Moment der Probe bestimmen. Überlegungen mit Hilfe der Molekularfeldtheorie (siehe z.B. [5]) erlauben, Voraussagen über die Curie-Temperatur und das theoretische gesättigte Moment einer Substanz zu treffen, wenn diese den Voraussetzungen für dieses Modell entsprechen. Die benötigten Werte für die Beschreibung der Austauschwechselwirkung lassen sich z.B. aus der Magnonen-Dispersion bestimmen.

Die hier benutzten Ergebnisse wurden am Suszeptometer 2000 der Firma Oxford Instruments an Polykristallen aus ac-Suszeptibilitätsmessungen gewonnen. Die Proben hatten ähnliche, allerdings unregelmäßige und damit nicht identische Probenformen. Deshalb sind die Ergebnisse normiert bzw. in „beliebigen Einheiten ([a.u.]“ angegeben, meist im Hinblick auf eine geeignete graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeiten. Die Messungen wurden bei kontinuierlich veränderter Temperatur durchgeführt. Da sich die bisher verwendete Kühlrate von 0.3 K/min für Untersuchungen im Tieftemperaturbereich und im Magnetfeld als wesentlich zu groß erwies, wurde im Vorfeld der Untersuchungen eine geeignete Kühlrate mit 0.02 K/min bestimmt.



## 2. Magnetismus in Seltenerd-Cu<sub>2</sub>-Verbindungen

### 2.1. Kristallstruktur

Die Gruppe der  $RCu_2$ -Verbindungen wird seit Anfang der sechziger Jahre als Teil der Studien zu den Eigenschaften von Seltenerd-Verbindungen untersucht. Von Storm und Benson [38] wurden 1963 durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie für die gesamte Serie die Gitterparameter und Atompositionen bestimmt unter der Annahme, dass alle Verbindungen mit Ausnahme von  $LaCu_2$  in der  $CeCu_2$ -Struktur ( $Imma$ ) kristallisieren. Diese Annahme ist eine der Grundlagen bei der Bestimmung der magnetischen Strukturen in diesem System. Die erweiterte Elementarzelle ist in Abb. 2.1 dargestellt und besteht aus vier Formeleinheiten. Die Cu-Atome besetzen die Wykoff-Lage 8h und die Seltenerd-Atome die Lage 4e, womit folgende Atompositionen die Plätze der Struktur beschreiben:

$$(0,0,0) + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$\begin{array}{ll}
 R: & (0, \frac{1}{4}, z), (0, \frac{3}{4}, -z) & z_R \approx 0.54 \\
 Cu: & (0, y, z), (0, -y, -z), (0, \frac{1}{2}-y, z), (0, \frac{1}{2}+y, -z) & y_{Cu} \approx 0.05 \\
 & & z_{Cu} \approx 0.166.
 \end{array}$$

Die Atompositionen für die einzelnen Verbindungen sind in den Tabellen 2.1 und 2.2 zusammengefasst, soweit sie bekannt sind, und mit den Parametern der  $AlB_2$ -Struktur verglichen.

In Abb. 2.1 ist eine räumliche Darstellung der (nichtprimitiven) orthorhombisch raumzentrierten Elementarzelle gezeichnet. Diese Darstellung sowie Projektionen in die  $bc$ - und  $ab$ -Ebene sind z. B. in der Arbeit von Kramp zu finden [39]. Die orthorhombische  $CeCu_2$ -Struktur kann als eine Verzerrung der hexagonalen  $AlB_2$ -Struktur ( $P6/mmm$ ) dargestellt werden, in welcher  $LaCu_2$  kristallisiert (vgl. die Projektion der Kristallstruktur in die  $ac$ -Ebene in Abb. 2.2). Die Cu-Atome sind in  $b$ - und  $c$ -Richtung, die Seltenerd-Atome in  $c$ -Richtung gegenüber den Positionen des hexagonalen Gitters ausgelenkt. Die Abweichung zwischen beiden Strukturen ist durch diese Parameter der Atompositionen und durch das Verhältnis der Gitterparameter  $c/a \leq 1.732$  gegeben. Im Folgenden sind alle kristallographischen Angaben - auch die der hexagonalen Struktur - durch die orthorhombische Notation beschrieben. Die Nähe der beiden Kristallstrukturen wird häufig zitiert, spielte aber bei den Überlegungen zu strukturellen und magnetischen Eigenschaften lange keine bedeutende Rolle. Unterstützt wird dies durch Bandstrukturrechnungen zur Stabilität der chemischen Strukturen in  $RCu_2$ , welche im Vergleich von  $CeCu_2$ - und  $AlB_2$ -Struktur letztere nur für  $LaCu_2$  favorisieren [40, 41]. Leider sind diese Rechnungen für die Verbindungen mit schwereren Seltenerd-Elementen noch nicht durchführbar, so daß der energetische Abstand zwischen diesen beiden Strukturen im

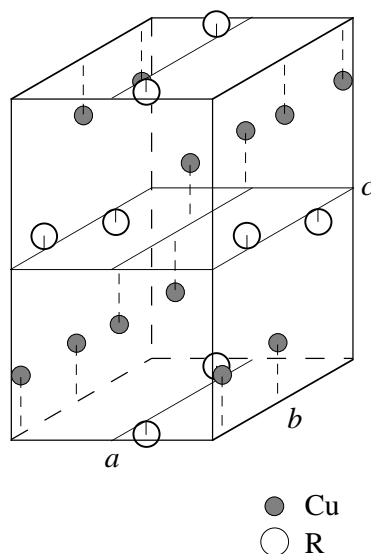


Abbildung 2.1.: Die Kristallstruktur der  $RCu_2$ -Verbindungen in räumlicher Darstellung. Die Auslenkung der Atome entlang der  $c$ -Richtung wird besonders deutlich. Die Abweichung der Cu-Plätze von der  $AlB_2$  durch die von  $y = 0$  verschiedenen  $b$ -Positionen soll durch die kurz-gestrichelten Verbindungslinien zur  $b$ -Achse veranschaulicht werden.

Vergleich zur Skala der magnetischen Energien schwer abzuschätzen ist.

Die Abhängigkeit der Gitterparameter von der Ordnungszahl bei Raumtemperatur folgt einem linearen Verhalten (Lanthanidenkontraktion). Ausnahmen sind Eu und Yb, welche im Gegensatz zu den anderen Elementen nicht trivalent, sondern divalent im  $RCu_2$  binden.  $EuCu_2$  und  $YbCu_2$  sollen im weiteren von den Überlegungen zu Elementabhängigkeiten oder -korrelationen in der  $RCu_2$ -Serie ausgenommen sein. Die trivalenten  $R^{3+}$ -Ionen sind auch die Träger der magnetischen Eigenschaften in  $RCu_2$ , in diesem System sind die Cu-Ionen nach bisherigen Kenntnissen unmagnetisch.

Die Gitterkonstanten fast aller  $RCu_2$ -Verbindungen bei Raumtemperatur sind in [42] tabelliert, hier sind auch mit Röntgendiffraktometrie bestimmte Daten für die thermische Ausdehnung zu finden. Die Abweichungen zwischen den verschiedenen Literaturangaben betragen ca. (0.1...0.2) %.

## 2.2. Magnetische Strukturen und Eigenschaften

Der Magnetismus der Seltenerd-Metalle wird durch die Elektronen der unvollständig gefüllten 4f-Schale bestimmt. Das magnetische Moment eines Atoms oder Ions ist

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_B g \mathbf{J}, \quad (2.1)$$

wenn  $\mathbf{J}$  der Gesamtdrehimpuls,  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton und  $g$  der Landé-Faktor ist. Unter der Voraussetzung schwacher Spin-Bahn-Wechselwirkung koppeln die Elektronenspins unter Beachtung des Pauli-Prinzips zum Gesamtspin  $\mathbf{S}$  und die einzelnen Bahnmomente zum Gesamtbahndrehimpuls  $\mathbf{L}$ . Der Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$ , der durch die magnetische Wechselwirkung von Spin-Moment und Bahn-Moment entsteht, ist dann für die weniger als halbgefüllte



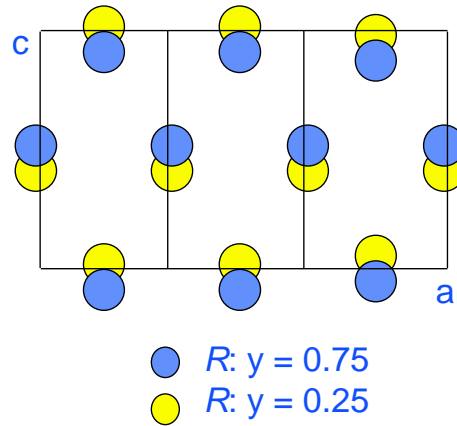


Abbildung 2.2.: Die Projektion der Kristallstruktur der  $RCu_2$ -Verbindungen in die  $ac$ -Ebene. Dargestellt sind die  $R$ -Atome in der dreifachen kristallinen Elementarzelle. Anschaulich ist die Verwandtschaft zur hexagonalen Struktur und die Richtung der charakteristischen Abweichungen der Atompositionen in  $c$ -Richtung. Die Positionen entlang der  $a$ -Richtung sind identisch zur  $AlB_2$ -Struktur.

Schale  $\mathbf{J} = \mathbf{L} - \mathbf{S}$  und für die mehr als halbgefüllte Schale  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  (Hundsche Regeln). In kristallinen Verbindungen sind die Seltenerd-Ionen in der Regel dreiwertig (s. o.), so dass in Abhängigkeit von den Bindungsverhältnissen nur ein oder kein 4f-Elektron abgegeben wird. Die verbleibenden 4f-Elektronen sind durch die äußeren Schalen abgeschirmt und werden damit lokalisiert, weshalb die magnetischen Eigenschaften der Seltenerd-Ionen in Kristallstrukturen denen der Seltenerd-Metalle stark ähneln (weitere Einzelheiten sind z. B. in [5], [39] dargelegt). Zusätzlich existiert in den meisten Verbindungen eine magnetokristalline Anisotropie, so dass sich die tatsächlich beobachteten magnetischen Strukturen unter dem Einfluss von Austauschwechselwirkung und Kristallfeld bilden.

Die makroskopischen magnetischen Eigenschaften fast aller  $RCu_2$ -Verbindungen zeigen starke Anisotropien bezüglich der kristallinen Richtungen [51, 52], welche bei tiefen Temperaturen zu reichhaltigen Phasendiagrammen ( $\mathbf{H}, T$ ) führen. Bereits anhand der Tatsache, dass die Néel-Temperatur  $T_N$  nicht mit dem deGennes-Faktor skaliert, kann man schließen, dass die Austausch-Wechselwirkung in den  $RCu_2$ -Verbindungen nicht nur mit isotroper RKKY-Wechselwirkung beschrieben werden kann [51]. Unter Einbeziehung von anisotroper Wechselwirkung ist das RKKY-Modell jedoch bisher der im Wesentlichen verwendete Ansatz zur Berechnung des Austausches in dieser Substanzgruppe.

Bis etwa 1987 sind mit Hilfe der Neutronen-Diffraktometrie erste magnetische Strukturen der  $RCu_2$ -Verbindungen entwickelt worden. Eine Übersicht über Propagationsrichtungen und Momentrichtungen ist in [53] zu finden. Abgesehen von einer anderen Formulierung des Propagationsvektors im  $TbCu_2$  ist dies der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit. Erste Untersuchungen zur Verdünnung der magnetischen Seltenerd-Elemente durch unmagnetisches Y zu  $Tb_zY_{1-z}Cu_2$  sind von Diviš und Mitarbeitern vorgenommen worden [54].

Eine Reihe der magnetisch ordnenden und bereits gut untersuchten  $RCu_2$ -Verbindungen zeigt eine gewisse Systematik im Bezug auf die magnetischen Strukturen und Eigenschaften. So wird für  $TbCu_2$  und  $DyCu_2$  ein fast identisches Phasendiagramm ( $\mathbf{H}, T$ ) für Felder entlang der  $a$ -Achse beobachtet, in welchem nur die Phasenübergangs-Temperaturen verschieden

## 2. Magnetismus in Seltenerd-Cu<sub>2</sub>-Verbindungen

R	a	b	c	Ref.	$z_R$	$y_{Cu}$	$z_{Cu}$	Ref.	$\frac{c}{a}$
<i>La</i>	4.341	2 x 3.815	$\sqrt{3} \times a$	[40]	0.5	0	0.1666	[40]	1.732
Y	4.301	6.874	7.297	[42]	0.544	0.050	0.162	[40]	1.69658
Ce	4.4278	7.1047	7.4772	[42]	0.5377	0.051	0.1648	[43]	1.68869
Pr	4.4099	7.0548	7.4424	[42]					1.68766
Nd	4.3844	7.0350	7.4186	[44]	0.5383	0.0506	0.1659	[44]	1.69204
	4.385	7.036	7.421	[42]					1.69236
Sm	4.3589	6.9403	7.3765	[42]	0.544	0.055	0.170	[45]	1.69228
Gd	4.3275	6.8962	7.3442	[42]					1.6971
Tb	4.3144	6.831	7.3188	[42]					1.69637
Dy	4.304	6.8045	7.2986	[42]					1.69577
Ho	4.2885	6.7781	7.2806	[42]					1.69770
Er	4.2749	6.7482	7.2667	[42]					1.69985
Tm	4.267	6.713	7.247	[42]					1.69838

Tabelle 2.1.: Die Gitterkonstanten und Atompositionen einiger  $RCu_2$ -Verbindungen bei Raumtemperatur, soweit in der Literatur bekannt. Das  $\frac{c}{a}$ -Verhältnis ist ein Maß für den Abstand zur hexagonalen Struktur und unterscheidet sich für die verschiedenen Substanzen.

sind (Abb. 2.3). Bei tiefen Temperaturen gibt es eine antiferromagnetische Ordnung, welche in der Regel kommensurabel zur kristallinen Struktur und „squared-up“ ist (AF1). Bei höheren Temperaturen gibt es kein „Squaring-up“, und die Struktur dieser Phase (AF2 benannt) lässt sich mit einer Sinusmodulation beschreiben. Im  $DyCu_2$  ist dies eine inkommensurable magnetische Struktur, welche der kommensurablen ähnelt. Im  $NdCu_2$  findet man ein Phasendiagramm ( $H, T$ ) etwa gleicher Form mit einer kommensurablen Tieftemperatur-Phase und einer inkommensurablen Hochtemperatur-Phase, allerdings ergänzt durch eine intermediäre Phase zwischen diesen. Im  $TmCu_2$  ist das Verhalten ähnlich dem im  $NdCu_2$ . Es scheint nicht ausgeschlossen zu sein, dass es ein universelles Phasendiagramm im  $RCu_2$ -System gibt, welches nur durch geringe elementspezifische Variationen wie z.B. die intermediäre Phase im  $NdCu_2$  oder eine möglicherweise nicht zu beobachtende kommensurable Phase im  $GdCu_2$  verändert wird. Weiterhin werden in einer Reihe von  $RCu_2$ -Verbindungen starke magnetoelastische Wechselwirkungen beobachtet. Primär sichtbar sind diese im Verlauf der thermischen Ausdehnung, welche sich an der magnetischen Ordnungstemperatur drastisch ändert. Die Stärke dieser Kopplung variiert mit den Seltenerd-Elementen. Unter Anlegen magnetischer Felder hängt der Magnetostriktionseffekt verständlicherweise auch von der Feldrichtung ab. Im Zusammenhang mit den magnetoelastischen Wechselwirkungen steht auch die bei einigen Verbindungen auftretende Achsenkonversion. Bei diesem Effekt, der bisher in  $DyCu_2$  [55],  $TbCu_2$  [56],  $CeCu_2$  [57],  $PrCu_2$  [57] und  $NdCu_2$  [58, 59] beobachtet wurde, vertauschen sich die makroskopischen magnetischen Eigenschaften der  $a$ - und der  $c$ -Achse des orthorhombischen Kristalls unter Einfluss von magnetischen Feldern parallel der  $c$ -Achse. Svoboda und Mitarbeiter konnten zeigen, dass dies im  $DyCu_2$  mit einer Strukturänderung von der orthorhombischen in die verwandte hexagonale Kristallstruktur verknüpft ist [50].

Ein umfassender Überblick über die magnetischen Eigenschaften der einzelnen Seltenerd-Cu<sub>2</sub>-Verbindungen ist von Luong und Franse in [60] gegeben, wo auch die speziellen Aspekte zum Kristallfeldeinfluss und zur Austauschwechselwirkung sowie zu den verschiedenen re-

R	a	b	c	T [K]	Ref.	$z_R$	$y_{Cu}$	$z_{Cu}$	Ref.	$\frac{c}{a}$
La										
Y	4.293	6.83	7.26	4.2	[42]					1.69145
Ce	4.44	7.00	7.44	<b>1.2</b>	[46]					
Pr	4.40	7.02	7.44	300	[47]					1.69091
Nd	4.379	6.993	7.381	7	[48]	0.5405	0.0506	0.1670	[48]	1.68554
Sm										
Gd										
Tb	4.30	6.74	7.29	78	[49]	0.545	0.053	0.161	[49]	
Dy	4.2939	6.7423	7.2432	<b>1.5</b>	[50]	0.5426	0.0537	0.1638	[50]	1.68686
Ho										
Er										
Tm										

Tabelle 2.2.: Die Gitterkonstanten und Atompositionen einiger  $RCu_2$ -Verbindungen bei tiefen Temperaturen, soweit in der Literatur bekannt. Die Temperaturen sind fett gedruckt, wenn sich die Substanz bei der angegebenen Temperatur im magnetisch geordneten Zustand befindet; ansonsten handelt es sich um Temperaturen kurz oberhalb der Ordnungstemperatur.

levanten Messmethoden dargelegt sind. Eine Übersicht zur großen Varianz der beobachteten Néel-Temperaturen ist in Verbindung mit neueren Überlegungen zum Kristallfeldeinfluss ebenfalls von Luong und Franse veröffentlicht [61]. Eine Systematik der  $RCu_2$ -Verbindungen in Bezug auf die Propagationsvektoren und Momentrichtungen von Rotter und Mitarbeitern [62] zeigt, dass mit Ausnahme von  $SmCu_2$  die Verbindungen mit Momenten entlang der  $a$ -Richtung denselben Propagationsvektor aufweisen, während die Verbindungen mit Momenten entlang der  $b$ -Richtung einen davon abweichenden Propagationsvektor zeigen. In dieser Systematik wird für die Verbindungen mit Momentrichtung entlang der  $a$ -Achse der Propagationsvektor  $\tau = (2/3 \ 1 \ 0)$  verwendet. Diese Schreibweise berücksichtigt, dass zusätzlich zur Propagation von  $\tau = (1/3 \ 0 \ 0)$  eine antiferromagnetische Kopplung entlang der  $b$ -Richtung beobachtet wird. Bei korrekter Beschreibung der Richtungen der magnetischen Momente in der Elementarzelle sollte die Rietveld-Verfeinerung für beide Varianten des Propagationsvektors dieselben Ergebnisse berechnen. Rechnungen in Form von Stichproben zeigen, dass dies für  $\tau = (1/3 \ 0 \ 0)$  und  $\tau = (2/3 \ 1 \ 0)$  im  $TbCu_2$  der Fall ist. Prinzipiell wird aber aufgrund der in Kapitel 1.5.3 zitierten Forderung, dass der Propagationsvektor in der ersten Brillouin-Zone liegen soll, in der vorliegenden Arbeit stets die Propagation  $\tau = (1/3 \ 0 \ 0)$  benutzt und die auftretende Phasenverschiebung beachtet.

Die Besonderheit des Magnetismus in den  $RCu_2$ -Verbindungen resultiert daraus, dass neben einer Systematik in den magnetischen Eigenschaften auch eine Reihe von substanzspezifischen Effekten auftreten. Der Magnetismus wird nach bisherigem Kenntnisstand allein von den Seltenerd-Atomen bewirkt, deren 4f-Elektronen als lokalisiert behandelt werden können. Die Austausch-Wechselwirkung ist stark anisotrop und bestimmt im Zusammenspiel mit dem Kristallfeld die magnetischen Strukturen und deren Propagation [63].

Nachdem erste magnetische Untersuchungen an den  $RCu_2$ -Substanzen 1964 veröffentlicht worden sind [64], konnten in den letzten 15 Jahren die magnetischen Strukturen und Eigenschaften sehr umfangreich untersucht werden. Dies ist insbesondere den Fortschritten in

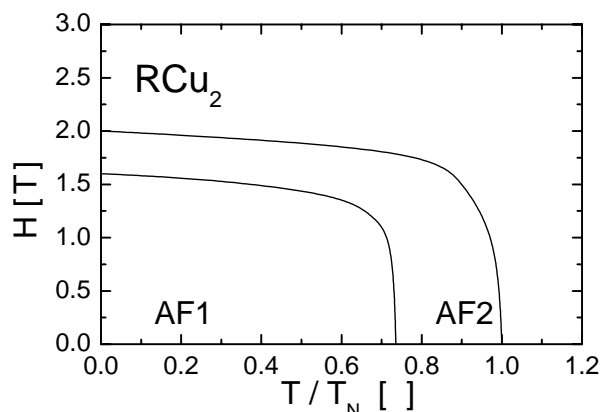


Abbildung 2.3.: Ein vereinfachtes verallgemeinertes Phasendiagramm ( $H, T$ ) von  $RCu_2$ -Verbindungen. Die Übergangtemperaturen und -felder sind davon abhängig, in welche Richtung das externe Feld  $H$  angelegt wird. In einigen Fällen treten zusätzliche Phasen auf, welche aus historischen Gründen zu inkonsistenten Bezeichnungen führen. Ein Beispiel dafür ist  $NdCu_2$ .

R	Tb	Dy	Nd	Gd
$T / T_N$	0.8	0.7	0.6(5)	(0.25)

Tabelle 2.3.: Das Verhältnis der Phasenübergangs-Temperaturen zwischen  $AF_1$  und  $AF_2$  (siehe Text) zur Néel-Temperatur  $T_N$  für ausgewählte  $RCu_2$ -Verbindungen.

der mess- und gerätetechnischen Entwicklung zu verdanken, welche Untersuchungen in den hier interessierenden Temperatur- und Feldbereichen von  $T \leq 50$  K und  $\mu_0 H \leq 10$  T zu Standardmethoden werden ließen. Eine besondere Bedeutung bei der Aufklärung der magnetischen Strukturen kommt der Neutronenstreuung zu, bei der in dem genannten Zeitraum ebenfalls Untersuchungen im Tieftemperaturbereich leicht handhabbar wurden. Somit lagen zu Beginn der hier vorgestellten Arbeiten für die Verbindungen  $NdCu_2$ ,  $TbCu_2$  und  $DyCu_2$  bereits detaillierte Kenntnisse und zum  $GdCu_2$  ausgereifte Vorstellungen über die magnetischen Strukturen vor.

Ziel der Untersuchungen mit magnetischer Röntgenbeugung bzw. -streuung ist es, bisher nicht bekannte Aspekte der magnetischen und kristallinen Strukturen mit den spezifischen Möglichkeiten der Röntgenbeugung bzw. -streuung aufzuklären. Dabei haben sich die experimentellen Möglichkeiten dieser noch jungen Methode in den Zeiträumen zwischen den einzelnen Experimenten stetig weiterentwickelt. So ist beispielsweise ein  $GdCu_2$ -Experiment das erste Experiment unter Verwendung der Polarisationsanalyse am verwendeten Instrument.

Die Neutronenbeugung ist die geeignete Methode zur Charakterisierung der verwendeten Einkristall-Proben. Auch die ersten Untersuchungen am neuen Forschungsgegenstand - den  $Tb_{1-x}R_xCu_2$ -Mischverbindungen - sind mit Neutronenbeugung an polykristallinen Materialien durchgeführt worden. Durch die Bereitstellung der erweiterten Quellcodes zum Rietveld-Verfahren war es möglich, die Ergebnisse dieser Experimente wesentlich umfassender auszuwerten als ursprünglich erwartet. In der Folge ist an einem  $Tb_{0.5}Dy_{0.5}Cu_2$ -Einkristall mit resonanter magnetischer Röntgenstreuung erstmals die Elementspezifik der magnetischen Struk-

tur in einer  $RCu_2$ -Mischverbindung betrachtet worden.

Da für die einzelnen Untersuchungen verschiedene Methoden zur Anwendung kamen und jeweils unterschiedliche Aspekte der magnetischen Struktur entweder inhaltlich oder methodisch den Schwerpunkt bilden, werden die Ergebnisse der Untersuchungen in den Kapiteln 3 bis 10 jeweils geordnet nach den untersuchten Substanzen vorgestellt.

$NdCu_2$  ist die am besten untersuchte Substanz der Serie und von den in dieser Arbeit untersuchten Substanzen die einzige mit Momenten nicht entlang der  $a$ -, sondern entlang der  $b$ -Richtung.  $NdCu_2$  hat bei Raumtemperatur ein deutlich kleineres  $c/a$ -Verhältnis als die anderen untersuchten magnetisch ordnenden Substanzen, ist also strukturell am weitesten vom Hexagonalen entfernt. Es weist eine - verglichen mit Abb. 2.3 zusätzliche - magnetische Struktur auf, welche inkommensurabel „squared-up“ ist und in einem Temperaturbereich von  $\Delta T = 0.2$  K existiert. Der fundamentale Propagationsvektor  $\tau'$  ist mit magnetischer Neutronenbeugung aufgrund der begrenzten Auflösung im reziproken Raum nur über die Messung von höheren Harmonischen zu bestimmen. Das Röntgenbeugungsexperiment soll untersuchen, ob diese Phase auch in den oberflächennahen Probenbereichen stabil als separate Phase existiert und ob die vorausgesagte  $Q$ -Auflösung ausreicht, um die fundamentalen  $\tau'$ -Reflexe getrennt nachzuweisen.

Nach bisherigen Kenntnissen sind die magnetischen Strukturen der  $RCu_2$ -Verbindungen kollinear, allein für das  $GdCu_2$  wird eine zyklonale magnetische Struktur vermutet. Das Gd gehört zu den Elementen, die aufgrund ihrer hohen Neutronen-Absorptionsrate mit thermischen Neutronen nur schwierig zu untersuchen sind. Die Vorkenntnisse zur magnetischen Struktur von  $GdCu_2$  sind daher weniger gesichert als in allen anderen untersuchten Substanzen. Die aus theoretischen Überlegungen und einem Experiment mit hochenergetischen Neutronen vorausgesagte Spiralstruktur soll durch Röntgenexperimente bestätigt und eine mögliche Abhängigkeit von der Temperatur im Detail aufgezeigt werden. Vorausgesetzt wird der Wert des Propagationsvektors und die vermutete Momentrichtung.

$TbCu_2$  ist wie  $PrCu_2$  als Randsubstanz der erstmals untersuchten Mischserien von Interesse. Die magnetische Struktur des  $TbCu_2$  ist bereits lange gut bekannt. Allerdings war es bisher nicht möglich, das existierende Modell der magnetischen Struktur innerhalb der Rietveld-Methode an die experimentellen Daten der Neutronenbeugung anzupassen. Dies ist jedoch Voraussetzung, um die durch Tb-Substitution eintretenden Veränderungen im Rahmen von Pulverexperimenten zu erfassen. Deshalb wurden TOF-Neutronen-Diffraktogramme aufgenommen, um sie mit aktuellen Programmen auszuwerten. Im Ergebnis der Auswertung werden weitere Details zur magnetischen Struktur des  $TbCu_2$  neu diskutiert.

Im  $PrCu_2$  ordnen unterhalb von  $T = 54$  mK die magnetischen Kernmomente unter Einbeziehung der Elektronenspins, oberhalb dieser Temperatur gibt es keine magnetische Fernordnung. Allerdings wird bis zu  $T = 60$  K eine magnetische kurzreichweitige Ordnung beobachtet. Bei  $T = 7.8$  K, also nahe der Ordnungstemperatur des  $NdCu_2$ , findet ein Jahn-Teller-Übergang statt. Über die monokline Struktur des  $PrCu_2$  unterhalb des Jahn-Teller-Überganges liegen keine detaillierten strukturellen Untersuchungen vor. Mittels Neutronenbeugung am Pulver und Rietveld-Verfeinerung wird die Randphase der Mischreihe bezüglich ihrer kristallinen Ordnung und deren Temperaturabhängigkeit untersucht.

Um die Kopplung der magnetischen an die kristallinen Strukturen besser zu verstehen, werden durch Substitution von Tb durch verschiedene Seltenerd-Ionen auf den Seltenerd-Plätzen lokale Störungen erzeugt und deren Einflüsse auf die magnetische Struktur unter-

## 2. Magnetismus in Seltenerd-Cu<sub>2</sub>-Verbindungen

R	$T_N$ [K]	$dG$	$\mu \parallel$	$\tau$ (TT-Phase)	$\mu_{exp-n}$	$\mu_{exp-makr}$	$\mu_{theor., freies Ion}$
La	-	0	-	-	-		
Y	-	0	-	-	-		
Ce	3.5 [46]	0.179	$\parallel c$	(0 0 0) + AF $\parallel b$	1.5 [65]		
Pr	-	0.8	-		-		
Nd	6.5 [60]	1.488	$\parallel b$	(3/5 0 0)			
Sm	23 [45]	4.464	$\parallel b$	(1/3 0 0) + AF $\parallel b$			
Gd	42 [66]	15.75	$a, c$	(1/3 0 0) + AF $\parallel b$		8.1 [67]	7.94 [67]
Tb	54 [64]	10.5	$\parallel a$	(1/3 0 0) + AF $\parallel b$		8.8 [51]	9 [65]
Dy	27 [68]	7.083	$\parallel a$	(1/3 0 0) + AF $\parallel b$		9.7 [51]	10.6 [69]
Ho	9.8 [36]	4.5	$\parallel a, \parallel c$			9.6 [51]	
Er	11 [64]	2.55	$\parallel b$		4.0 [70]	8.9 [51]	
Tm	6.5 [71]	1.167	$\parallel b$	(5/8 0 0)	7 [71]		

Tabelle 2.4.: Parameter der antiferromagnetischen Ordnung für einige  $RCu_2$ -Verbindungen aus der Literatur.  $T_N$  gibt die Néel-Temperatur an, der deGennes-Faktor  $dG$  ist definiert als  $dG = (g - 1)^2 J(J + 1)$  mit  $g$  als Landé-Faktor. Die Spalte  $\mu \parallel$  gibt an, entlang welcher kristallographischen Richtung die magnetischen Momente nach bisherigem Kenntnisstand Komponenten besitzen,  $\tau$  ist der fundamentale Wellenvektor in der Tieftemperatur-(TT)-Phase.  $\mu_{exp-n}$  ist das mit Neutronenstreuung experimentell bestimmte magnetische Moment,  $\mu_{exp-makr}$  das Sättigungsmoment aus makroskopischen magnetischen Untersuchungen, und zum Vergleich ist mit  $\mu_{freies Ion}$  der theoretische Wert für das Moment der Seltenerd-Ionen - jeweils in  $\mu_B$  - angegeben.

sucht. Bei Einmischung des zunächst unmagnetischen Pr wird ein Verdünnungseffekt vermutet, wenn dieselbe magnetische Struktur in den Mischsubstanzen auftritt. Allerdings ist auch die Induzierung eines magnetischen Momentes auf den Pr-Ionen denkbar. Da für  $TbCu_2$  und  $DyCu_2$  dieselbe magnetische Struktur angegeben wird, sollte der Einfluss der Substitution von Tb durch Dy auf die Strukturen klein sein. Die magnetischen Momente sind nur wenig verschieden. Somit tritt eine lokale Störung vor allem aufgrund der verschiedenen Ionenradien auf. Über einen Einfluss der unterschiedlichen Kristallfeld-Grundzustände auf die Bildung der magnetischen Struktur in der Mischsubstanz liegen keine Erkenntnisse vor.

### 3. NdCu<sub>2</sub>: Einzelheiten zur magnetischen Struktur AF2. Magnetoelastische Kopplung.

NdCu<sub>2</sub> ist bereits sehr intensiv sowohl mit Neutronenbeugung als auch mit verschiedenen makroskopischen Methoden (Magnetisierung, Ausdehnung, spezifische Wärme, siehe dazu z. B. [72]) untersucht worden. NdCu<sub>2</sub> ordnet bei  $T_N = 6.5$  K magnetisch. Abb. 3.1 zeigt das magnetische Phasendiagramm ( $\mathbf{H}, T$ ) für Felder  $\mathbf{H} \parallel b$  nach Doerr und Mitarbeitern [59]. Das Verhalten der ferrimagnetischen Phase F1 und der ferromagnetischen Phase F2, die sich unter Einwirkung äußerer magnetischer Felder bei tiefen Temperaturen bilden, wird ausführlich in [39] beschrieben. In der vorliegenden Arbeit werden die antiferromagnetischen Phasen im Nullfeld behandelt. Die magnetischen Strukturen AF1, AF2 und AF3 und deren Propagationsvektoren wurden von Reif [73, 74] bestimmt. In der Tieftemperatur-Struktur AF1 ( $T \leq 4$  K) bilden sich ferromagnetische bc-Ebenen mit Momenten parallel zur  $b$ -Richtung aus, welche in  $a$ -Richtung (Abb. 3.2 oben) mit einer Stapelfolge  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$  antiferromagnetisch ordnen. Der zugehörige fundamentale Wellenvektor ist  $\boldsymbol{\tau} = (3/5 \ 0 \ 0)$ . Die magnetische Struktur ist „squared-up“. Dies wird hier durch Intensitäten an Reflexen zugehörig zu den dritten und fünften Harmonischen beobachtet. Die Intensitäten zu Harmonischen weiterer Ordnung überlagern sich auf die Reflexe von  $\boldsymbol{\tau}$ ,  $3\boldsymbol{\tau}$  und  $5\boldsymbol{\tau}$ . Oberhalb von  $T = 4.2$  K findet man die in diesem System AF3 genannte inkommensurable Phase mit  $\boldsymbol{\tau}^* = (0.62 \ 0.044 \ 0)$  (Abb. 3.2 unten).

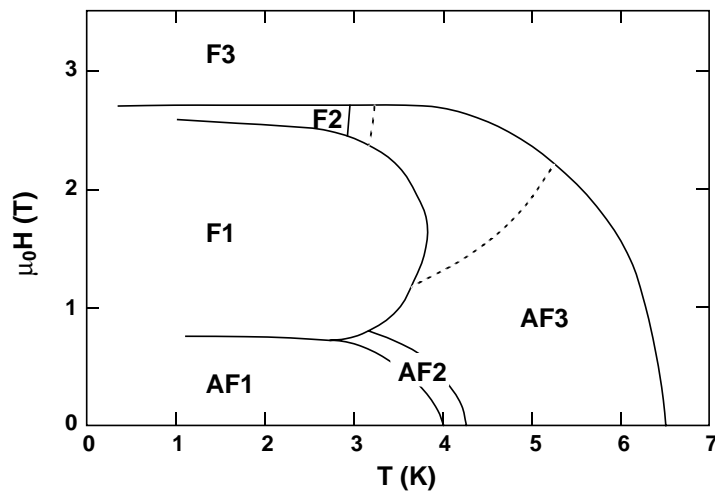


Abbildung 3.1.: Das magnetische ( $\mathbf{H}, T$ )-Phasendiagramm von NdCu<sub>2</sub> für  $\mathbf{H} \parallel b$  nach [73], die gestrichelt gekennzeichneten Übergänge sind in [75] veröffentlicht.

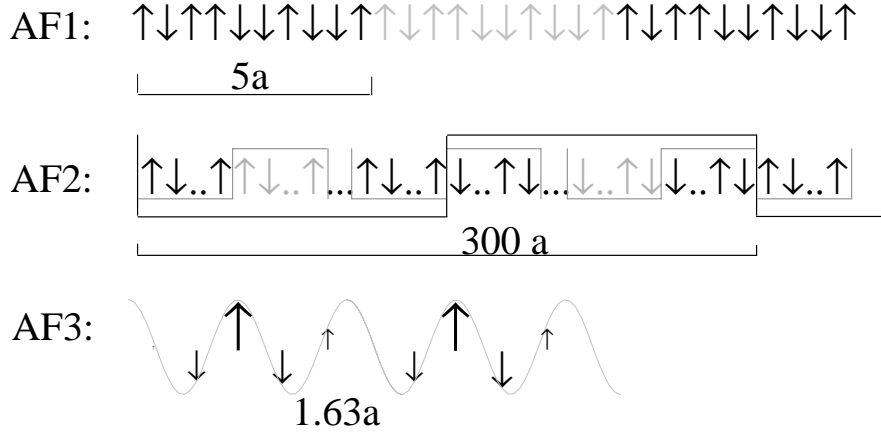


Abbildung 3.2.: Die magnetischen Strukturen der Phasen AF1, AF2 und AF3 nach [73] im Realraum, gezeichnet entlang der  $a$ -Richtung. In der Phase AF1 werden ferromagnetische  $bc$ -Ebenen in  $a$ -Richtung antiferromagnetisch gekoppelt. Die Strukturen der Phasen AF2 und AF3 können als Modifikationen der Struktur der Phase AF1 dargestellt werden.

Im Temperaturbereich  $4.0 \leq T \leq 4.2$  K existiert eine im Vergleich zu  $\text{TbCu}_2$  und  $\text{DyCu}_2$  zusätzlich auftretende Phase AF2, welche zunächst durch Phasenübergänge in der spezifischen Wärme [76] und der Magnetisierung [77] gefunden wurde. Deren Struktur (Abb. 3.2 Mitte) [73] ist der kommensurablen Struktur AF1 ähnlich. Der Propagationsvektor  $\tau'$  dieser speziellen Struktur besitzt nur eine geringfügige Abweichung vom Propagationsvektor der Phase AF1:  $\tau' = \tau + \varepsilon$  mit  $\varepsilon = (\varepsilon_a \varepsilon_b 0) \approx (0.003 \ 0.003 \ 0)$  [73] und charakterisiert dadurch eine ungewöhnlich ausgedehnte magnetische Elementarzelle im Realraum von etwa  $1300 \text{ \AA}$  in  $a$ -Richtung und  $2100 \text{ \AA}$  in  $b$ -Richtung. Aufgrund der begrenzten Auflösung der Neutronenbeugung ist der Propagationsvektor  $\tau'$  mit dieser Technik nicht direkt auflösbar. Die Werte für  $\varepsilon$  wurden daher aus den Lagen der Reflexe der dritten, fünften und siebenten Harmonischen berechnet. Von Svoboda und Mitarbeitern wurden später durch Abtastung entlang geeigneter  $(h, k)$ -Richtungen Reflexe bis zur 65. Harmonischen von  $\tau'$  gefunden [78]. Abb. 3.3 zeigt die Lage der zu den fundamentalen Wellenvektoren  $\tau$  (AF1),  $\tau'$  (AF2) und  $\tau^*$  (AF3) gehörenden Reflexe in der  $(h \ k \ 0)$ -Ebene und charakteristische Auflösungen von Neutronen- und Synchrotron-Beugungs-Experimenten. Vergleicht man den Abstand der beiden  $\tau'$ -Reflexe von  $\tau$  ( $h$ -Richtung) bzw. voneinander ( $k$ -Richtung) mit den Auflösungen, so wird der Vorteil der hohen  $q$ -Auflösung der Röntgenbeugung für solche Probleme offensichtlich.

Im Experiment mit magnetischer Röntgenbeugung sollten die Eigenschaften der Phase AF2 genauer untersucht und die Werte für  $\varepsilon_a$  und  $\varepsilon_b$  in direkter Beobachtung verifiziert werden. Dafür war zunächst nachzuweisen, dass die Phase AF2 in dem für Röntgenbeugung zugänglichen Oberflächenbereich (bis maximal  $10^{-6}$  m Probertiefe) existent und stabil ist. Weiterhin sollte am Beispiel von  $\text{NdCu}_2$  gezeigt werden, in welcher Weise die magnetische Röntgenbeugung im  $\text{RCu}_2$ -System Zugang zu ergänzenden oder grundsätzlich neuen Informationen im Vergleich zur Neutronenbeugung bietet, beispielsweise im Hinblick auf magnetoelastische Kopplung.



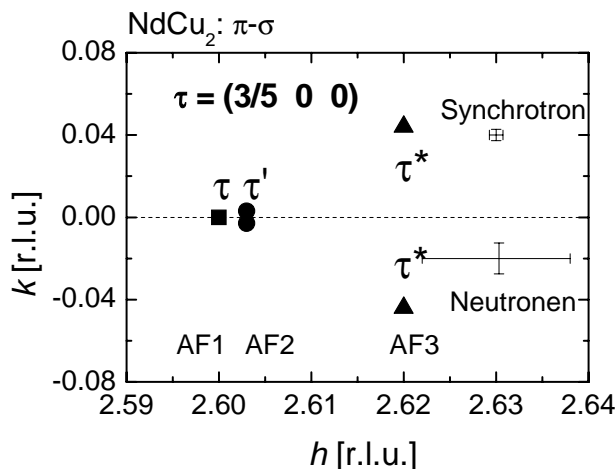


Abbildung 3.3.: Die Lage der magnetischen Reflexe  $\tau$  (AF1),  $\tau'$  (AF2) und  $\tau^*$  (AF3) und charakteristische Auflösungen für Neutronen- bzw. Röntgenbeugung im reziproken Raum.

### 3.1. Die magnetischen Phasen AF1, AF2 und AF3 in oberflächennahen Probenbereichen

Für das Röntgenbeugungsexperiment war eine spezielle Probe mit geeigneter Geometrie, eine flache Scheibe mit polierter Oberfläche parallel zur  $bc$ -Ebene, hergestellt worden. Allerdings wurde die Kristallstruktur an der Oberfläche durch eine zu starke Polierung zerstört; im Experiment konnten keine entsprechenden Reflexe gefunden werden. Die Erfahrung, dass starke feinkörnige Polierungen, auch zu feines Mahlen von  $RCu_2$ -Pulvern, schnell zur Vernichtung der Kristallstruktur führen, wurde inzwischen auch für andere  $RCu_2$ -Verbindungen bestätigt [79, 80]. Für das Experiment wurde dann derselbe Kristall verwendet, der bereits bei den Neutronenbeugungsuntersuchungen [73] benutzt worden war („Wiener Kristall“,  $5 \times 5 \times 7 \text{ mm}^3$ ). Details zur Probenherstellung und -charakterisierung sind in [72, 74] zu finden.

Die experimentelle Anordnung von Probe, ein- und ausfallendem Strahl, Analysator und Detektor ist in Abb.1.2 dargestellt. Durch die Verwendung des  $^4\text{He}$ -Kryostaten ist eine horizontale Streugeometrie gefordert. Da die zu untersuchenden Reflexe nahe der reziproken  $a$ -Achse liegen und die geordneten Momente entlang  $b$  zeigen, wurde die  $ab$ -Ebene als Streuebene gewählt. Für die Polarisationsanalyse wurde ein  $\text{LiF}(2\ 2\ 2)$ -Kristall benutzt. Alle Ladungsreflexe wurden in  $\sigma$ - $\sigma$ -Konfiguration, alle magnetischen Reflexe in  $\sigma$ - $\pi$ -Konfiguration aufgenommen. Der Polarisationsgrad des gebeugten Strahles ist mit 0.997 bestimmt worden. In der Regel wurden die Reflexe zentriert und dann  $h$ - und  $k$ -Schnitte mit  $l = 0$  in Abhängigkeit von der Temperatur vermessen. Schwierigkeiten im Experiment ergaben sich vorrangig aus der Aufheizung der Probe durch den Photonenstrahl. Durch Absenkung der eingestrahlten Intensität und stärkere Kühlung der Probe mit Austauschgas konnte die Abweichung zwischen dem Meßwert an der Probenhalterung und der tatsächlichen Temperatur im Streuvolumen deutlich gesenkt werden. Die verbleibende Differenz wurde mit 0.3 K abgeschätzt und entsprechend korrigiert.

Für die Untersuchung der o.g. Fragestellungen wurde nichtresonante magnetische Röntgenbeugung gewählt. Zum einen ist die Absorptionslänge der Photonen im nichtresonanten

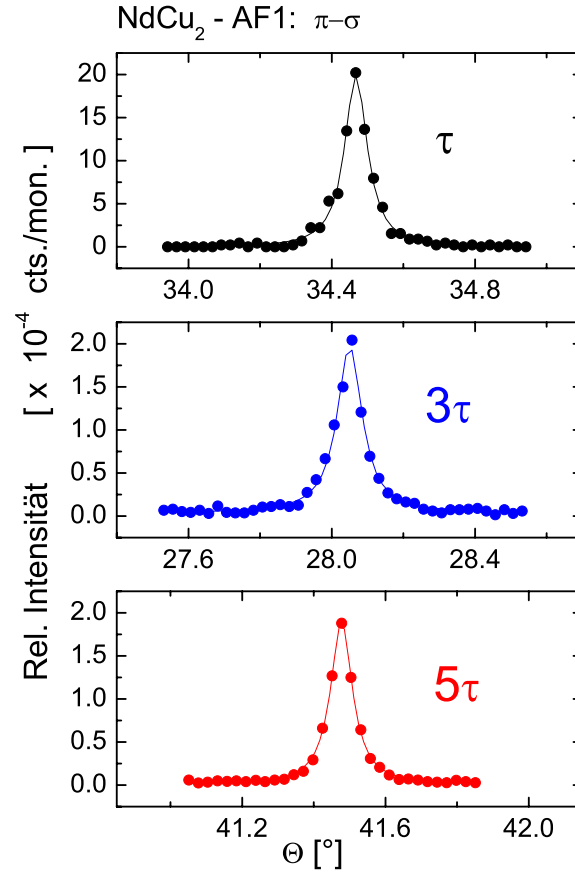


Abbildung 3.4.: Die Reflexe zu  $\tau$ ,  $3\tau$  und  $5\tau$  als  $\theta - 2\theta$ -Kurven. Die Halbwertsbreite aller drei Reflexe ist gleich groß.

Regime im Vergleich zur resonanten Streuung groß. Mit einer Absorptionslänge von einigen  $\mu\text{m}$  ist auch die ausgedehnte magnetische Phase AF2 mit mehreren Elementarzellen im Beugungsvolumen vorhanden und ein Beugungsexperiment realisierbar. Zum anderen ist bei nichtresonanter Beugung unter Nutzung von Polarisationsanalyse eine eindeutige Zuordnung von magnetischen und Ladungs-Beiträgen möglich. Untersuchungen im resonanten Streumodus konnten nicht durchgeführt werden, da die auftretende Fluoreszenz bei der Annäherung an die Absorptionskante deutlich stärker zunahm als die Resonanzüberhöhung. Ursache dafür ist die rauhe Oberfläche infolge des manuellen Schleifens. Die nichtresonanten magnetischen Intensitäten im Röntgen-Experiment sind ausreichend groß, um alle drei magnetischen Nullfeld-Strukturen anhand magnetischer Reflexe nachzuweisen und temperaturabhängig zu untersuchen. Die Energie für alle dargestellten Ergebnisse liegt mit  $E = 6.1 \text{ keV}$  deutlich unterhalb der Nd-L<sub>3</sub>-Kante.

Für die **Phase AF1** konnten die Reflexe zugehörig zur ersten, dritten und fünften Harmonischen des Wellenvektors nachgewiesen werden. Abb. 3.4 zeigt Reflexe an den Positionen  $(2\ 0\ 0) - \tau$ ,  $(0\ 0\ 0) + 3\tau$  und  $(4\ 0\ 0) - 5\tau$  bei  $T = 2 \text{ K}$  gemessen als „rocking“ Kurven. An den untersuchten Positionen sind die Intensitäten der Reflexe zugehörig zu  $3\tau$  und  $5\tau$  übereinstimmend mit den Neutronenbeugungs-Experimenten [74] etwa gleich groß. Dies ist in der speziellen magnetischen Struktur des  $\text{NdCu}_2$  begründet.

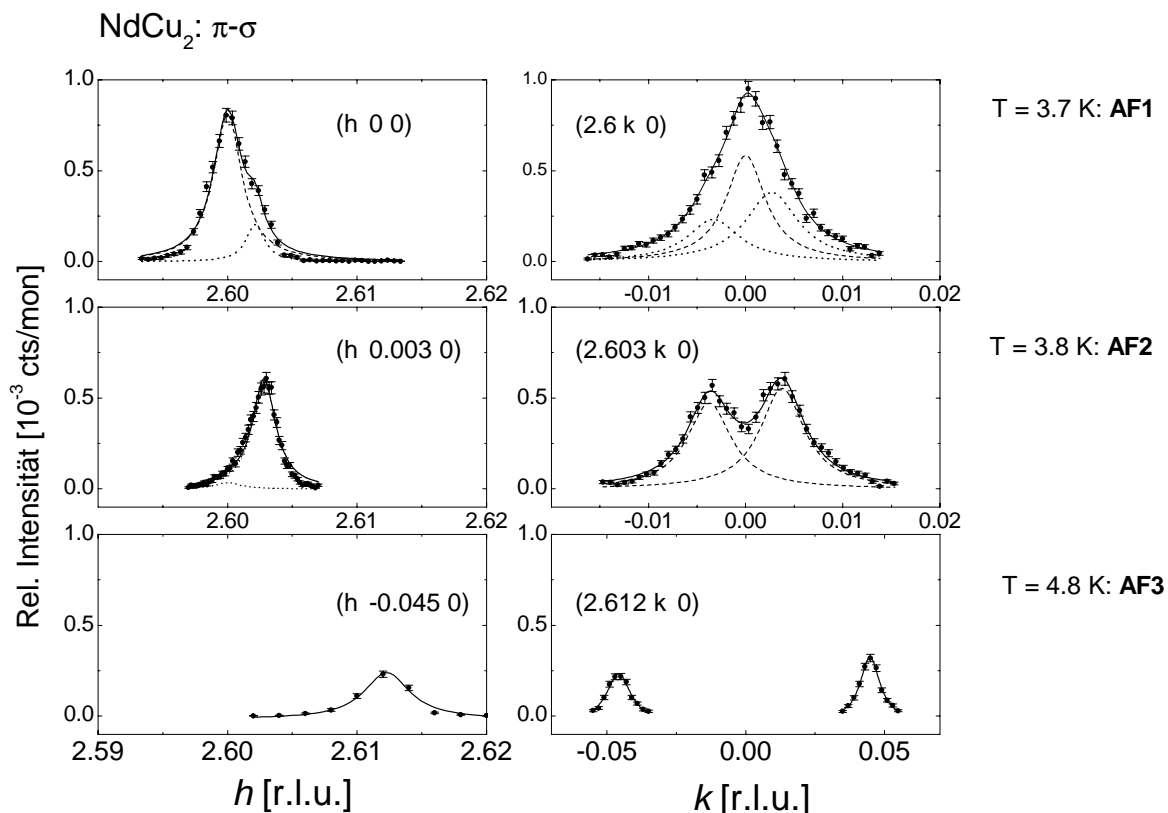


Abbildung 3.5.:  $h$ -,  $k$ -Schnitt der Reflexe zu  $\tau$  (AF1),  $\tau'$  (AF2) und  $\tau^*$  (AF3) bei  $T = 3.7$  K (oben),  $T = 3.8$  K (Mitte) und  $T = 4.5$  K (unten). Die Koexistenz von AF1 und AF2 zeigt, dass es sich hier um einen Phasenübergang 1. Ordnung handelt. Während bei  $T = 3.7$  K AF1 die Hauptphase ist und AF2 gerade entsteht, ist AF1 bei  $T = 3.8$  K bereits fast verschwunden.

Zusammenfassend für **AF1**, **AF2** und **AF3** sind  $h$ - und  $k$ -Scans zu den Reflexen  $(2\ 0\ 0) + \tau$ ,  $(2\ 0\ 0) + \tau'$  und  $(2\ 0\ 0) + \tau^*$  in Abb. 3.5 unter Angabe der entsprechenden Proben temperaturen dargestellt. Teil a) zeigt die Phase AF1 mit geringen Anteilen der sich bei dieser Temperatur ( $T = 3.7$  K) aufbauenden Phase AF2. Bereits bei  $T = 3.8$  K ist die Phase AF2 der Hauptbestandteil, während AF1 fast verschwunden ist (b). Die beiden Reflexe zu  $\tau'$  sind entlang der  $k$ -Richtung wie erwartet deutlich separiert. Bei  $T = 4.8$  K ist die Phase AF3 zu finden. Der Propagationsvektor  $\tau^*$  ist mit  $\tau^* = (0.611\ 0.040\ 0)$  bestimmt worden, damit ist die Periode der magnetischen Struktur **AF3** im Realraum in  $a$ -Richtung leicht vergrößert und in  $b$ -Richtung um etwa 10 % verkleinert, verglichen mit den Ergebnissen der Neutronenuntersuchung.

Im Gegensatz zur Neutronenbeugung wird deutlich, dass die Reflexe zugehörig zu  $\tau'$  getrennt von den  $\tau$ -Reflexen beobachtet werden. Die Halbwertsbreiten der Ladungsreflexe und der magnetischen Reflexe  $\tau$ ,  $\tau'$  und von  $\tau^*$  sind etwa gleich. Der Ordnungsgrad der magnetischen Ordnung im Volumen der magnetischen Röntgenbeugung entspricht also dem der kristallinen Ordnung. Durch das Synchrotronexperiment ist somit einerseits nachgewiesen, daß die Phase **AF2** tatsächlich eine separate magnetische Struktur darstellt. Zweitens konnte gezeigt werden, dass diese Struktur ungeachtet ihrer Ausdehnung auch in den oberflächennahen

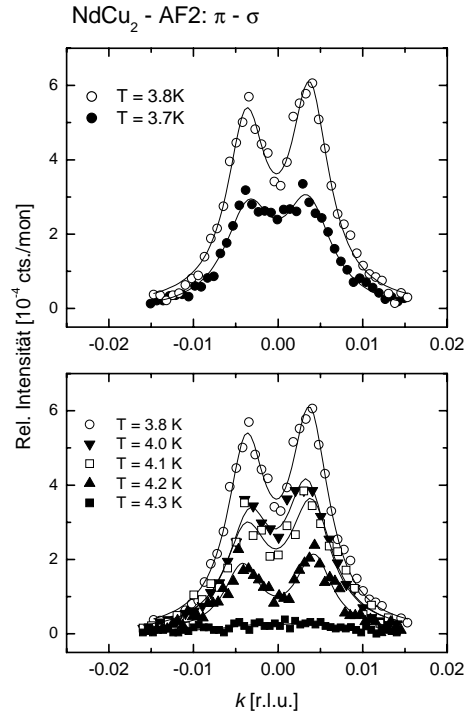


Abbildung 3.6.: Das Aufspalten der Reflexe  $+\tau'$  und  $-\tau'$  in AF2.

Schichten einer Probe stabil existiert. Drittens konnte die Annahme über den Charakter des Phasenübergangs als Phasenübergang erster Ordnung [73] erstmals anhand der Koexistenz der fundamentalen Wellenvektoren nachgewiesen werden. Zur Verdeutlichung zeigt Abb.3.7 einen Konturplot (Konturen gleicher Intensität) für die Reflexe zugehörig zu  $\tau$  und  $\tau'$  analog der Darstellung für  $3\tau$  und  $3\tau'$  in [73].

Untersucht man die Positionen der Reflexe zugehörig zu  $\tau' = \tau + \varepsilon$  und  $\tau' = \tau - \varepsilon$  in Abhängigkeit von der Temperatur, so findet man praktisch keine Abhängigkeit der Komponente  $\varepsilon_b$  von der Temperatur (Abb.3.6 und Abb.3.8). Der Wert für  $\varepsilon_b$  wird mit  $\varepsilon_b \approx 0.0038$  größer bestimmt als im Neutronenbeugungs-Experiment, während  $\varepsilon_a$  im Rahmen der Messge-

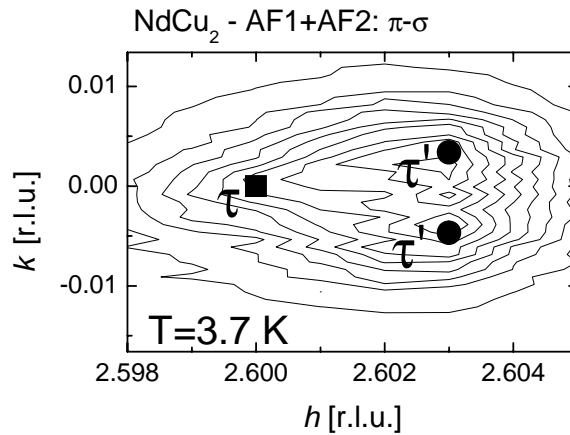


Abbildung 3.7.: Die Reflexe  $\tau$  und  $\tau'$  in Koexistenz als Konturplot im reziproken Raum.

naugigkeit dem Neutronenwert entspricht. Allerdings werden die Reflexe zugehörig zur Phase AF2 in einem nach tieferen Temperaturen ausgedehnten Temperaturbereich gefunden, auch unter Beachtung der experimentellen Probleme bezüglich Temperaturregelung und -messung.

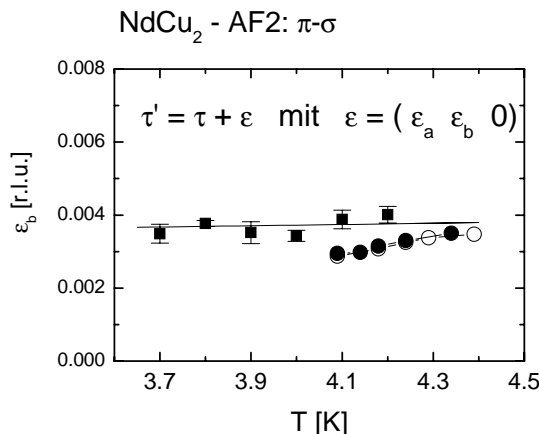


Abbildung 3.8.: Vergleich der  $b$ -Komponente des magnetischen Reflexes und ihrer Temperaturabhängigkeit in AF2 aus magnetischen Neutronen- und Röntgenmessungen: Neutronen für  $5\tau$  (volle Kreise) und  $3\tau$  (offene Kreise) [73], Röntgen für  $\tau$  (Quadrate).

Zur Interpretation der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit können methodische Aspekte nicht herangezogen werden. Die geringere Auflösung der Neutronenbeugung führt nicht zu einer ungenauen Bestimmung der Komponenten von  $\tau'$ , da die Reflexe zu den Harmonischen  $\pm(2n+1)\tau'$  im reziproken Raum nicht wie die Reflexe  $\pm\tau'$  überlagert sind; im Gegenteil ist die Bestimmung des  $\varepsilon_b$  durch die Vielzahl der aufgenommenen Positionen im Experiment von Svoboda und Mitarbeitern sehr genau. Die Reflexe zu den höheren Harmonischen haben eine deutlich geringere Intensität als die Reflexe zum fundamentalen Propagationsvektor (siehe z.B. Abb. 3.4). Es wäre somit verständlich, wenn der Temperaturbereich des Auftretens der Phase AF2 im Synchrotronexperiment nach beiden Richtungen erweitert wäre, denn die Intensität des  $\tau$ -Reflexes ist mit steigender bzw. sinkender Temperatur länger nachweisbar als die der Reflexe zu den Harmonischen. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern der Bereich ist nur nach tiefen Temperaturen erweitert.

Eine Alterung der Probe hat die kristallinen und magnetischen Strukturen offensichtlich nicht wesentlich verändert. Das zusätzliche Auftreten eines  $(1\ 1\ 0)$ -Reflexes am gleichen Kristall ist später nach dem Anlegen großer magnetischer Felder und Achsenkonversion beobachtet worden [39]. Schließt man eine Veränderung der Probe aus, so kann aus dem Vergleich beider Methoden gefolgert werden, dass die Bildung der Phase AF2 aus der Phase AF1 an der Probenoberfläche beginnt und sich mit steigender Temperatur in das Probenvolumen fortsetzt. Dabei ist die Periode der magnetischen Ordnung für AF2 ebenso wie für AF3 im Bereich des Röntgenbeugungs-Volumens gegenüber denen im gesamten Probenvolumen unabhängig von der Temperatur im Realraum leicht verkleinert. Im Zusammenhang mit den Diskussionen zu den folgenden Substanzen sei darauf verwiesen, dass die wesentlichen Veränderungen nicht in der annähernd hexagonalen  $ac$ -Ebene, sondern in der dazu senkrechten  $b$ -Richtung auftreten.

### 3.2. Magnetoelastische Kopplung

Für die magnetischen Strukturen im  $\text{NdCu}_2$  sind Intensitäten an Positionen der zweiten Harmonischen des Propagationsvektors nicht erlaubt. Dem entsprechend und in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Neutronenbeugung werden an diesen Positionen im Synchrotron-Experiment in  $\sigma$ - $\pi$ -Konfiguration keine magnetischen Intensitäten gefunden. Dagegen gibt es bei  $T = 2 \text{ K}$  (Phase AF1) in  $\sigma$ - $\sigma$ -Konfiguration Intensität an der Position  $(4 \ 0 \ 0) - 2\tau$  (Abb. 3.9 im Vergleich zum Reflex  $(2 \ 0 \ 0) + \tau$ ). Diese Intensität muss ihren Ursprung in Ladungsstreuung haben, da im nichtresonanten Regime für antiferromagnetische Strukturen keine magnetische  $\sigma$ - $\sigma$ -Intensität an  $2\tau$ -Positionen erzeugt wird. Offensichtlich gibt es Beugung an einer Modulation von Ladungen, die die doppelte Frequenz der magnetischen Modulation  $\tau$  aufweist. Dies ist der Fall, wenn durch die magnetische Struktur eine Ladungsträgerdichtewelle induziert wird, da der Wegfall der Spinunterscheidung zu Beugung mit der Periode  $2\tau$  führt. Nimmt man an, dass die Atomkerne im Zentrum ihrer Elektronenhüllen verbleiben, handelt es sich damit um eine Modulation der kristallographischen Struktur, die mit anderen Beugungsmethoden aufgrund des Verhältnisses der  $2\tau$ -Reflexintensität zur Intensität des  $(2 \ 0 \ 0)$ -Ladungsreflexes von  $10^{-8}$  nicht beobachtbar ist. Lovesey und Collins [12] diskutieren einen solchen Fall als magnetisch induzierte Gitterverzerrung. Die messbare Größe des Experimentes ist allerdings die Modulation der Ladungsdichteverteilung der Atomhüllen. Der  $2\tau$ -Ladungs-Reflex ist um etwa 25% gegenüber dem magnetischen  $\tau$ -Reflex verbreitert. Die Korrelationslänge der Ladungsträgerdichtewelle ist damit gegenüber der der kristallinen und magnetischen Strukturen signifikant verringert.

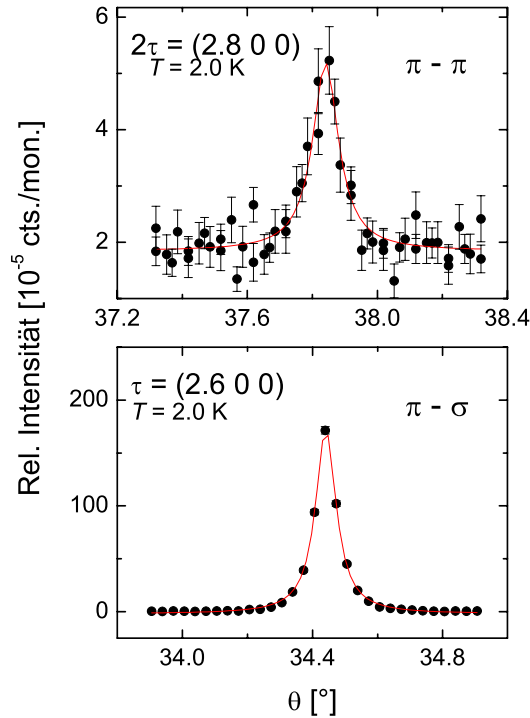


Abbildung 3.9.: Der Ladungsreflex  $2\tau$  im Vergleich zum magnetischen Reflex  $\tau$ . Die Fehlerbalken des Intensitäten des  $\tau$ -Reflexes sind kleiner als die Symbole.

## 4. GdCu<sub>2</sub>: Temperaturabhängigkeit von Momentrichtung und Kristallstruktur

Die Untersuchung des magnetischen Strukturen von Gd-Verbindungen ist erschwert durch die Tatsache, dass Gd einen sehr großen Absorptionskoeffizienten für Neutronen besitzt und die Neutronenstreuung als primäre Methode zur Strukturbestimmung nur begrenzt einsetzbar ist. Im Falle von GdCu<sub>2</sub> sollte daher die magnetische Röntgenstreuung zur grundlegenden Aufklärung der magnetischen Struktur beitragen. Die experimentellen Bedingungen wurden deshalb so gewählt, dass die Richtung der magnetischen Momente bei Temperaturen zwischen  $T = 2$  K und der Néel-Temperatur  $T_N = 42$  K untersucht werden konnte.

Die Elektronenkonfiguration des Gd führt mit 7 4f-Elektronen zum Verschwinden des Bahnmoment-Beitrages zum magnetischen Moment in GdCu<sub>2</sub>. Als Folge ist der Einfluss des Kristallfeldes auf die magnetischen Eigenschaften vernachlässigbar, und die magnetische Anisotropie in der Verbindung ist deutlich kleiner als in anderen RCu<sub>2</sub>-Verbindungen. Damit sollte das magnetische Verhalten von GdCu<sub>2</sub> sehr gut mit der Theorie der RKKY-Wechselwirkung zu beschreiben sein. Die Tatsache, dass auch im GdCu<sub>2</sub> Anisotropie in den makroskopischen magnetischen Eigenschaften beobachtet wird zeigt, dass auch die Anisotropie der kristallinen Struktur - also Anordnung und Abstände der Atome - den Magnetismus beeinflusst.

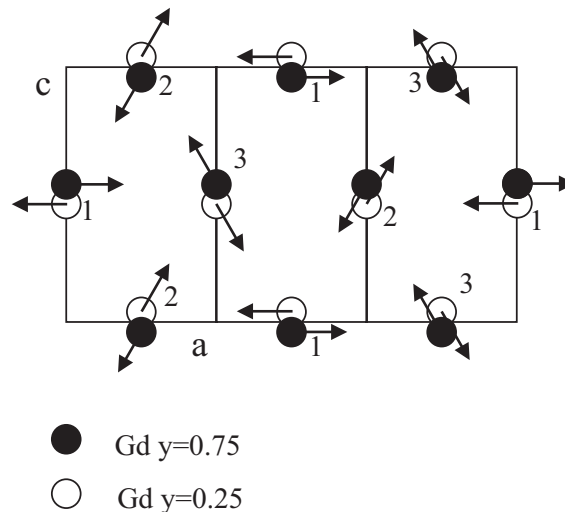


Abbildung 4.1.: Vorschlag einer zykloidalen magnetischen Struktur im GdCu<sub>2</sub> nach [81]. Die magnetische Elementarzelle entspricht einer in  $a$ -Richtung verdreifachten kristallinen Elementarzelle. Das verwendete Modell erlaubt keine Aussage darüber, inwieweit die Zykloide rund (wie in der Abbildung) oder elliptisch ist.

Die Néel-Temperatur von  $T_N = (40..42)$  K wurde durch Messungen der spezifischen Wärmekapazität und des elektrischen Widerstandes [82] sowie der Magnetisierung und der magnetoelastischen Eigenschaften [66] bestimmt. Die Anisotropie des elektrischen Widerstandes wird deutlich schwächer als bei  $CeCu_2$  und  $PrCu_2$  angegeben, was auf einen wesentlichen Einfluss des Kristallfeldes auf diese Eigenschaft schließen lässt. Der Übergang in den antiferromagnetischen Zustand bei  $T \leq T_N$  ist im Nullfeld begleitet von einem starken magnetoelastischen Effekt: Mit sinkender Temperatur steigen die Gitterkonstanten  $b$  und  $c$  an, während die Gitterkonstante  $a$  stärker sinkt als die Extrapolation aus dem paramagnetischen Bereich [83]. Die magnetischen Messungen zeigen dagegen eine Auszeichnung der kristallographischen  $b$ -Achse gegenüber der  $a$ - und  $c$ -Achse [66]; die Magnetisierungskurven in  $a$ - und  $c$ -Richtung sind praktisch äquivalent, aber verschieden zu denen entlang  $b$  [84]. Die Ergebnisse der Messungen in externen magnetischen Feldern bis zu 15 T zeigen, dass in kleinen Feldern eine Reihe von Übergängen mit Spin-Umordnung auftreten, bis bei Vergrößerung der externen Felder zunächst ein stabiler ferrimagnetischer und abschließend ein ferromagnetischer Zustand eintritt [66].

Poldy und Kirchmayr berechneten bereits 1974 mit Hilfe des RKKY-Modells einen Vorschlag für die Spinstruktur, wobei ferromagnetische  $bc$ -Ebenen angenommen werden. Die magnetischen Momente von jeweils zwei solchen Ebenen mit Abstand von  $a/2$  sind um jeweils  $35^\circ$  gegeneinander verdreht [85]. 1997 mit hochenergetischen Neutronen ( $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$ ) durchgeführte Pulver- und Einkristall-Experimente bestätigen jedoch diese Struktur nicht in allen Einzelheiten [81]. Der Propagationsvektor der Struktur wird aus den Neutronenmessungen mit  $\tau = (1/3 \ 0 \ 0)$  bestimmt und entspricht damit dem Wert für die antiferromagnetischen Ordnungen im Nullfeld von  $TbCu_2$  und  $DyCu_2$ . Die Momentrichtung wird als in der  $ac$ -Ebene liegend favorisiert. Im Rahmen dieser Untersuchung liegen außerdem Magnetisierungs-, Ausdehnungs- und Magnetostruktionsmessungen vor. Aus der Gesamtheit der Ergebnisse entwickelten Rotter und Mitarbeiter ein vorläufiges magnetisches Phasendiagramm sowie eine magnetische Struktur mit antiferromagnetischer Modulation der Momente in  $b$ -Richtung und zyklodaler Propagation in  $a$ -Richtung mit einem Drehwinkel von  $120^\circ$  (Abb. 4.1, [84]).

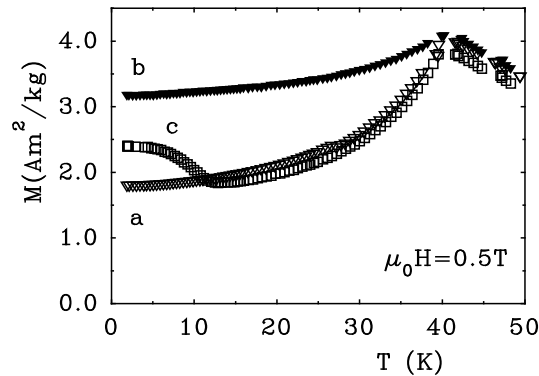


Abbildung 4.2.: Richtungsabhängige Magnetisierung im äußeren Feld  $\mu_0 H = 0.5 \text{ T}$  in  $GdCu_2$  von Rotter und Mitarbeitern [84].

Die Magnetisierungsmessungen weisen auf eine Änderung der richtungsabhängigen Magnetisierung im Feld von  $\mu_0 H = 0.5 \text{ T}$  bei einer Temperatur  $T_1 \approx 12 \text{ K}$  hin (Abb. 4.2, [84]). Wiederholte genaue Untersuchungen der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung zeigen allerdings keine Hinweise auf einen Phasenübergang bei dieser Temperatur im



---

Nullfeld. Der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärme unterhalb von  $T \simeq 20$  K ist gut mit einem Modell zu beschreiben, welches nur keine dritte Harmonische des Propagationsvektors für die o.g. zykloidale Struktur erzeugt [86]. Wie im Folgenden gezeigt werden wird, gibt es in der Nähe der genannten Temperatur tatsächlich einen Phasenübergang, welcher allerdings nicht 1. Ordnung ist, da in diesem Fall mit einer deutlichen Anomalie in der spezifischen Wärme zu rechnen wäre. Ein Phasenübergang zweiter Ordnung kann aus den zitierten Daten nicht vollständig ausgeschlossen werden; die damit verbundenen Auswirkungen auf die spezifische Wärme können durchaus klein sein.

Um den Charakter dieses Phasenüberganges näher zu bestimmen, wurden magnetische Röntgenexperimente am Instrument BM28 der ESRF Grenoble durchgeführt. Unter Nutzung der speziellen Eigenschaften der resonanten Streuung sollte insbesondere die Richtung der magnetischen Momente in den Temperaturbereichen  $10 \text{ K} \leq T \leq T_N$  sowie  $2 \text{ K} \leq T \leq 10 \text{ K}$  bestimmt werden. Der zur Verfügung stehende Kristall besitzt allein senkrecht zur  $a$ -Achse eine polierbare Fläche, wodurch das Experiment auf die  $ac$ - oder  $ab$ -Streugeometrie und damit die Zahl der im reziproken Raum erreichbaren Reflexe festgelegt ist. Der Kristall weist eine Verzwillingung auf, die bei Experimenten in  $ab$ -Streugeometrie an einigen Reflexen zu Aufspaltungen führt. In  $ac$ -Streugeometrie wurde keine zwillingsbedingte Aufspaltung beobachtet. In Analogie zu den Erfahrungen mit anderen Kristallen der  $RCu_2$ -Serie wird dieser Effekt auf herstellungsbedingtes, gerichtetes Zwillingswachstum um die Wachstumsrichtung zurückgeführt. Um die sehr kleinen gestreuten magnetischen Intensitäten um mehr als den Faktor Zwei anzuheben, wurde das Experiment mit geöffneten Eingangsblenden durchgeführt. Dadurch beträgt der Polarisationsgrad  $P$  der gewählten experimentellen Konfiguration nur etwa 0.95.

Resonanzexperimente an anderen Gd-Verbindungen haben gezeigt, dass an der Gd-L<sub>3</sub>-Kante Dipol- und Quadrupol-Wechselwirkungen zur resonanten Streuung beitragen können, während an der Gd-L<sub>2</sub>-Kante nur die Dipol-Wechselwirkung beobachtet wird [87]. Um die Dipol-Näherung entsprechend Gleichung 1.28 nutzen zu können, ist deshalb die Gd-L<sub>2</sub>-Kante als Resonanzkante benutzt worden. Abb. 4.3 zeigt in der Energieabhängigkeit, dass tatsächlich nur Dipol-Anregungen beobachtbar sind. Als günstig erweist sich außerdem, dass die Resonanzüberhöhung an der Gd-L<sub>2</sub>-Kante deutlich größer ist als an der Gd-L<sub>3</sub>-Kante (siehe z. B. [88]). Für die Messungen im Temperaturbereich  $1.7 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$  stand ein Displex-Kryostat mit zusätzlicher Joule-Thomson-Stufe zur Verfügung, so dass auf den Einsatz eines Orange-Typ-Kryostaten verzichtet werden konnte. Im Rahmen der Untersuchungen wurde erstmals an diesem Instrument magnetische Röntgenstreuung unter Nutzung von Polarisationsanalyse durchgeführt. Der verwendete Analysatorkristall ist Graphit (0 0 6).

Die Auswertung von absoluten Intensitäten hat sich bei resonanten Röntgen-Experimenten prinzipiell als schwierig erwiesen. Im GdCu<sub>2</sub> ist ein weiterer Effekt zu beachten: Resonante Röntgenstreuung detektiert im Fall von Dipol-Übergängen an Seltenerd-Absorptionskanten die Polarisation des 5d-Leitungsbandes (siehe dazu Kap. 1). Die durch die 4f-Elektronen hervorgerufene magnetische Fernordnung lässt sich durch das resonante Streuexperiment nachweisen, da die Besetzung der Zustände im d-Band auch die Information über die Verteilung der Elektronenspins der 4f-Elektronen enthält. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Leitungselektronen wird beeinflusst durch die Elektronenkonfiguration der einzelnen Ionen und durch die Bindungsverhältnisse im Kristall. Wie mit Photoemissionsuntersuchungen [89] gezeigt wurde, findet in Gd-Cu-Verbindungen ein Ladungstransfer vom Gd auf die benachbarten Cu-Atome statt, welcher vor allem s-Elektronen einbezieht und zu einer Verstärkung des elektronischen d-Charakters führt. Die daraus resultierende Verstärkung der d-Band-Polarisation

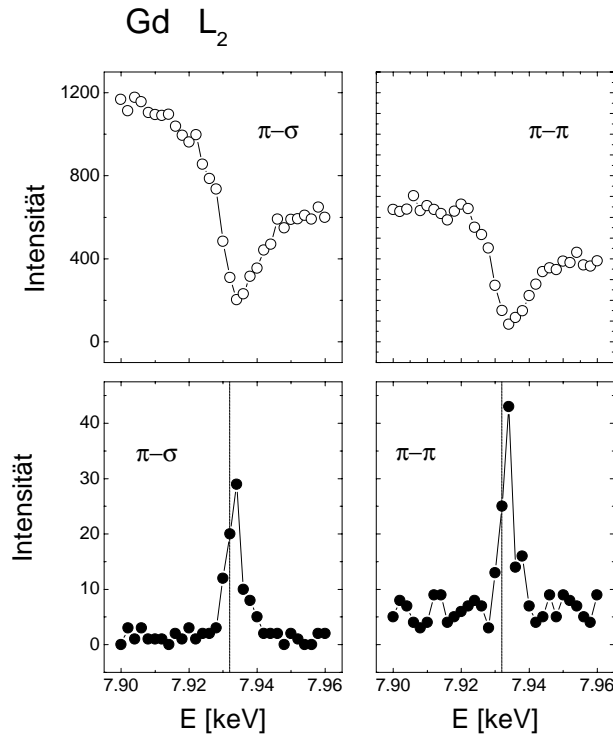


Abbildung 4.3.: Die Abhängigkeit der gestreuten Intensitäten von der Energie am magnetischen Reflex  $(3\ 1\ 0) - \tau$  (unten). Es werden nur Dipol-Übergänge beobachtet. Treten Quadrupol-Übergänge auf, tritt der zugehörige Intensitätspeak bei Energien auf, die kleiner sind als die Energie der Absorptionskante. Die Linien geben die für die Untersuchungen verwendete Resonanzenergie an. Zum Vergleich sind die Abhängigkeiten am Ladungsreflex dargestellt (oben).

wird von den Autoren als mögliche Erklärung von zusätzlich zum Momentbetrag des freien Gd-Ions auftretenden effektiven magnetischen Momenten in einigen Gd-Cu-Verbindungen herangezogen. Dies ist verständlich, wenn die im Ergebnis der resonanten Photoemission diskutierte starke Kopplung der Gd-4f- und der Gd-5d-Zustände als Verstärkung der d-Band-Polarisation verstanden wird. Da im Konkreten bisher nicht bekannt ist, wie ein solcher Ladungstransfer in die Berechnung der resonanten Intensitäten einbezogen werden muss, sind für die Diskussion der hier vorgestellten Ergebnisse nur die Veränderungen der Intensitäten mit der Temperatur an einzelnen Reflexen betrachtet worden. Auf einen Vergleich von absoluten Intensitäten zwischen unterschiedlichen Reflexen wird verzichtet. In Anlehnung an die Erfahrungen von Brückel und Mitarbeitern am GdS [88] wird zunächst davon ausgegangen, dass die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Gesamtmomentes und die Temperaturabhängigkeit des von der resonanten Streuung detektierten 5d-Momentes gleich sind. Diese Annahme ist mindestens dann nicht haltbar, wenn im magnetisch geordneten Zustand Änderungen der Kristallstruktur auftreten, die die Struktur des 5d-Leitungsbandes beeinflussen.

## 4.1. (In)Kommensurabilität der magnetischen Struktur

Aus ersten Untersuchungen am  $\text{GdCu}_2$  ist bekannt, dass der Propagationsvektor der magnetischen Ordnung nicht bei dem erwarteten kommensurablen Wert von  $(1/3 \ 0 \ 0)$  gefunden wird [84]. Da der Effekt der thermischen Ausdehnung im magnetisch geordneten  $\text{GdCu}_2$  auch im Vergleich zu anderen  $\text{RCu}_2$ -Verbindungen sehr stark ist, wurden die Positionen der magnetischen Reflexe anhand der Positionen von mehreren bei allen Temperaturen ebenfalls untersuchten Ladungsreflexen korrigiert. Der Fehler der Positionen der korrigierten Ladungsreflexe beträgt bis zu  $\pm 0.005$  relative Gittereinheiten (r.l.u.). Die so korrigierten Positionen von drei magnetischen Reflexen sind in Abb. 4.4 dargestellt. Die Reflexe weisen keine Aufspaltung in  $b$ - und  $c$ -Richtung auf, wie sie bei zusätzlichen  $b$ - bzw.  $c$ -Komponenten des Propagationsvektors zu erwarten wäre. Somit wird der Propagationsvektor mit  $\boldsymbol{\tau} = (\tau_a \ 0 \ 0)$  bestätigt.

In Abb. 4.4 sind für die Reflexe  $(3 \ 1 \ 0) - \boldsymbol{\tau}$ ,  $(2 \ 1 \ -1) + \boldsymbol{\tau}$  und  $(4 \ -1 \ -1) - \boldsymbol{\tau}$  die  $\tau_a$  in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben. Die Positionen sind aus Lorentz-Anpassungen der Reflexe entlang der reziproken  $h$ -Richtung gewonnen und anschließend mit den aus den Ladungsreflexen berechneten Gitterkonstanten korrigiert worden. Die Fehler der Reflexanpassung entsprechen der Größenordnung der gezeichneten Symbole. Berücksichtigt man zusätzlich den Fehler der Gitterkonstantenkorrektur, so ist innerhalb von  $\Delta\tau_a = \pm 0.0025$  eine konstante Temperaturabhängigkeit der Reflexlagen anzunehmen.

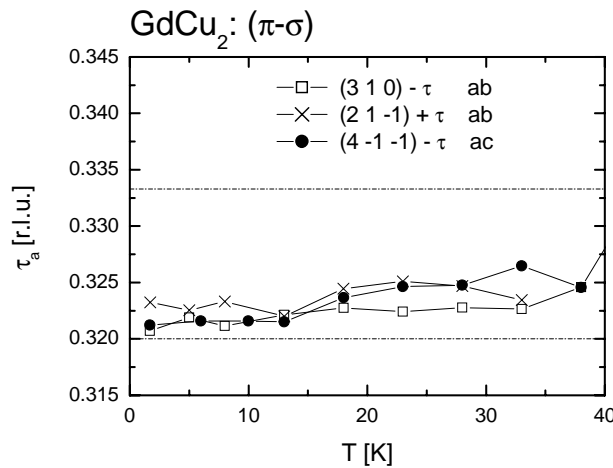


Abbildung 4.4.: Positionen der magnetischen Reflexe  $(3 \ 1 \ 0) - \boldsymbol{\tau}$ ,  $(2 \ 1 \ -1) + \boldsymbol{\tau}$  und  $(4 \ -1 \ -1) - \boldsymbol{\tau}$  im  $\text{GdCu}_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Die ersten beiden Reflexe sind in der  $ab$ -Streuebene, der letzte Reflex in der  $ac$ -Streuebene untersucht worden. Die Linien dienen der Veranschaulichung, wobei die obere Linie den Wert  $\tau_a = 1/3$  markiert.

Trotz der differierenden Werte der an verschiedenen magnetischen Reflexen bestimmten  $\tau_a$  kann festgestellt werden, dass der Propagationsvektor auf keinen Fall mit dem in dem Modell verwendeten kommensurablen Wert von  $\boldsymbol{\tau} = (1/3 \ 0 \ 0)$  übereinstimmt.

Inkommensurabilität bis zu tiefen Temperaturen ist im  $\text{GdCu}_2$  durchaus plausibel, wenn man berücksichtigt, dass im Gd kein Kristallfeldeinfluss auf die magnetische Struktur vorliegt. Die magnetische Struktur entsteht in der Konkurrenz der durch das Kristallfeld hervorgerufenen Anisotropie und dem indirekten Austausch zwischen den lokalisierten 4f-Elektronen; wobei die Kristallfeld-Anisotropie die Momentrichtung und die Austauschwechselwirkung

die Propagation bestimmt. Da nun in den Gd-Verbindungen der Einfluss der Kristallfeld-Anisotropie gering ist, sollte bei tiefen Temperaturen vor allem eine ungestörte Ordnung, gegebenenfalls auf Kosten einer definierten Propagation gebildet werden. Eine Analogie zu  $RCu_2$  ist beispielsweise in der  $RBe_{13}$ -Serie zu beobachten [21]. In diesen Verbindungen treten Spiralstrukturen auf, die Kristallstruktur ist  $Fm\bar{3}c$ . Mit Ausnahme von  $R = Gd$  bilden alle Substanzen inkommensurable magnetische Strukturen bei höheren Temperaturen, die aufgrund der starken magneto-elastischen Anisotropie bei tieferen Temperaturen durch kommensurable Strukturen abgelöst werden. Auch hier ist allein das  $GdBe_{13}$  im gesamten Temperaturbereich der magnetischen Ordnung inkommensurabel. Der zugehörige kommensurable Propagationsvektor  $\tau$  ist in der  $RBe_{13}$ -Serie ebenfalls  $(1/3 \ 0 \ 0)$ , die magnetische Struktur lässt sich durch eine ungestörte Helix beschreiben.

Die Frage nach der Kommensurabilität der magnetischen Struktur kann allerdings mit den vorliegenden Ergebnissen nicht abschließend beantwortet werden. Zum einen ist die absolute Bestimmung der Reflexpositionen mit dem vorliegenden Kristall ausgesprochen kompliziert. Durch die Verzwilligung des Kristalls können nicht alle geometrisch erreichbaren magnetischen Reflexe für die Positionsbestimmung verwendet werden, die Intensität von weiteren Reflexen ist durch Mehrfachstreuung beeinflusst. Zum anderen verliert die vorgeschlagene Struktur die entscheidende Charakteristik der ausgezeichneten  $a$ -Achse, wenn sie inkommensurabel ist. Deshalb sei bemerkt, dass für den Propagationsvektor  $\tau = (\tau_a \ 0 \ 0)$  mit  $\tau_a = 0.32 = 8/25$  ein möglicher im Fehlerbereich liegender kommensurabler Wert diskutiert werden kann. Dies würde eine Propagation mit  $\tau = (1/3 \ 0 \ 0)$  bedeuten, bei der nach jeder achten magnetischen Elementarzelle ein Stapelfehler vorliegt. Bisher gibt es keinen Ansatz für die Ursache solcher geordneter Stapelfehler. Die Tatsache, dass Reflexe zu den dritten Harmonischen des Wellenvektors bisher nicht nachgewiesen werden konnten, obwohl sie für eine kommensurable Struktur zu erwarten sind, ist zur Frage der Kommensurabilität der Struktur gegenwärtig nicht von Bedeutung. Die Intensitäten der Reflexe, die zu den fundamentalen Wellenvektoren gehören, sind auch im Röntgenexperiment bereits sehr klein, und es liegen keine Abschätzungen darüber vor, in welcher Weise die Intensitäten der  $3\tau$ -Reflexe gegenüber den  $\tau$ -Reflexen verringert sind. Somit kann die Existenz der dritten Harmonischen durch das vorliegende Experiment nicht ausgeschlossen und damit weder zur Frage der Kommensurabilität noch zur Frage der Elliptizität der zyklidalen Struktur herangezogen werden.

## 4.2. Richtung der magnetischen Momente

Um die Richtung der magnetischen Momente optimal untersuchen zu können, wurde die horizontale Streugeometrie gewählt. In dieser Geometrie ist die einfallende Strahlung parallel zur Streuebene, d. h. es sind die Streukanäle  $\pi$ - $\pi$  und  $\pi$ - $\sigma$  zu betrachten. Da nur Dipol-Übergänge auftreten, ist Gleichung 4.2 gültig, wobei die Matrizen jeweils die Beiträge in den Streukanälen nach 4.1 beinhalten. Der erste Term beschreibt die Ladungsstreuung, und nach [20] entfällt der dritte Term für die Absorptionskanten der Seltenerd-Elemente. Die Untersuchung der Momentrichtung erfolgt also durch Analyse der durch den mittleren Term beschriebenen Intensitäten, und es wird die Tatsache genutzt, dass nach Gleichung 4.2 die Intensität im  $\pi$ - $\pi$ -Kanal nur von einer Komponente des magnetischen Momentes abhängig ist, hier  $\mu_2$  genannt. Die in Gleichung 4.2 in Winkeldarstellung formulierte, auf den  $F^{(1)}$ -Term folgende Matrix ist identisch zu der in 1.29, welche in Vektorschreibweise formuliert ist. Ist der Kristall so orientiert, dass seine  $a$ - und  $b$ -Achsen die Streuebene aufspannen, bezeichnet

als  $ab$ -Streugeometrie, ist  $\mu_2$  die Momentkomponente in  $c$ -Richtung  $\mu_c$ . Analog bestimmt die Komponente  $\mu_2$  in  $ac$ -Streugeometrie die Momentkomponente  $\mu_b$ . Die  $\pi$ - $\sigma$ - Intensitäten detektieren entsprechend die Summe der restlichen beiden Momentkomponenten.

$$f_{res} = F^{(0)} \langle M_0 \rangle - F^{(1)} \langle M_1 \rangle + F^{(2)} \dots \quad \text{mit } \langle M \rangle = \begin{pmatrix} M_{\sigma\sigma} & M_{\sigma\pi} \\ M_{\pi\sigma} & M_{\pi\pi} \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

$$f_{res} = F^{(0)} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos 2\theta \end{pmatrix} - F^{(1)} \begin{pmatrix} 0 & \mu_1 \cos \theta + \mu_3 \sin \theta \\ \mu_3 \sin \theta - \mu_1 \cos \theta & -\mu_2 \sin 2\theta \end{pmatrix} + F^{(2)} \dots \quad (4.2)$$

Die Messung der Intensitäten in  $ac$ -Streugeometrie ergeben deutliche Reflexe an den magnetischen Positionen im  $\pi$ - $\sigma$ -Streukanal, während im  $\pi$ - $\pi$ -Kanal zwar Reflexe beobachtet werden können, deren Intensität jedoch stark verringert ist. Diese  $\pi$ - $\pi$ -Intensitäten betragen etwa 5% der  $\pi$ - $\sigma$ -Intensitäten und entsprechen damit der parasitären Intensität, die aufgrund des endlichen Polarisationsgrades der verwendeten experimentellen Konfiguration erwartet werden kann. Im Rahmen der experimentellen Auflösung kann somit gefolgert werden, dass keine Momentkomponente in  $b$ -Richtung für die Propagation  $\tau = (1/3 \ 0 \ 0)$  vorliegt. Nicht untersucht ist in diesem Experiment, inwieweit eine weitere Propagation infolge Quadrupol-Wechselwirkung auftritt. Aufgrund des fehlenden Kristallfeld-Einflusses ist nicht auszuschließen, dass eine weitere Austauschwechselwirkung auch Kopplung der Momente in  $b$ -Richtung beeinflusst.

Die Reflexe im  $\pi$ - $\sigma$ -Kanal repräsentieren damit in  $ac$ -Streugeometrie die Summe der Intensitäten, die durch Momentkomponenten in  $a$ -Richtung und in  $c$ -Richtung erzeugt werden.

Messungen in der  $ab$ -Streugeometrie zeigen im Gegensatz dazu, dass es sowohl im  $\pi$ - $\pi$ - als auch im  $\pi$ - $\sigma$ -Streukanal magnetische Intensitäten gibt, die weit größer sind als die jeweils parasitären Intensitäten des komplementären Kanals und die eine Temperaturabhängigkeit besitzen. In Abb. 4.5 sind die entsprechenden Temperaturverläufe am Beispiel des Reflexes  $(4 \ -1 \ 1) - \tau$  dargestellt, sie sind analog am Reflex  $(3 \ 1 \ 0) - \tau$ . Die Intensität detektiert im Kanal  $\pi$ - $\pi$  allein die Momentkomponente  $\mu_c$ , die Intensität im Streukanal  $\pi$ - $\sigma$  die Momentkomponenten  $\mu_a$  und  $\mu_b$ . Da aus den Ergebnissen der Messung in  $ac$ -Streugeometrie  $\mu_b = 0$  bekannt ist, zeigen die Ergebnisse zunächst, dass die geordneten magnetischen Momente im  $\text{GdCu}_2$  in der  $ac$ -Ebene liegen. Da die Reflexintensitäten in beiden Streukanälen deutlich größer als die parasitären Intensitäten sind, liegen die Momente nicht allein parallel zur  $a$ - und nicht allein parallel zur  $c$ -Richtung.

Die Temperaturabhängigkeit der Reflexintensitäten, die  $\mu_c$  zuzuordnen ist, zeigt eine andere Temperaturabhängigkeit als die der  $\mu_a$  zuzuordnenden Intensität. Die Temperaturabhängigkeit der durch  $\mu_a$  bestimmten Intensität ist im untersuchten Temperaturbereich einheitlich und lässt sich in grober Näherung durch eine Funktion  $I = f(T^2)$  anpassen (gestrichelte Linie). Eine solche Abhängigkeit wird erwartet, wenn die magnetische Intensität dem Quadrat des Ordnungsparameters, also der Magnetisierung, proportional ist.

Für die durch die Momentkomponente  $\mu_c$  bestimmte Intensität verändert sich die Temperaturabhängigkeit zwischen  $13 \text{ K} \leq T \leq 17 \text{ K}$ . Die Bestimmung einer Temperatur  $T_1$ , bei der ein Phasenübergang stattfindet, ist abhängig vom Modell, welches für die Beschreibung des Intensitätsanstieges verwendet wird; vor allem liegt sie in der Nähe der Temperatur  $T'$ ,

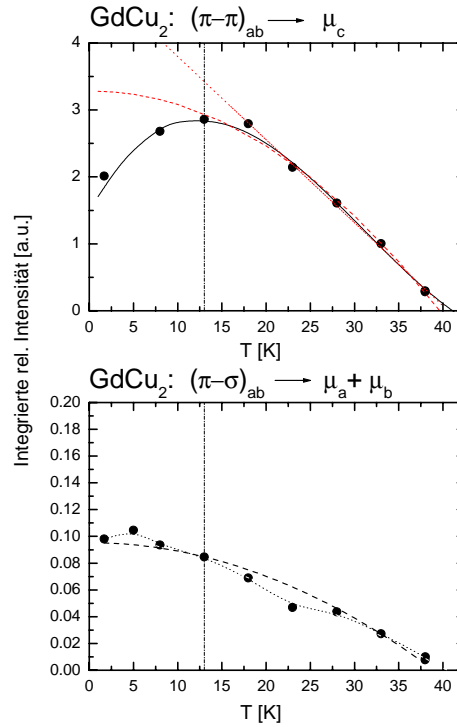


Abbildung 4.5.: Integrierte Intensitäten des magnetischen Reflexes  $(4 -1 1) - \tau$  im  $\text{GdCu}_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Oben sind die Intensitäten im Streukanal  $\pi - \pi$  dargestellt, welche in der  $ab$ -Streugeometrie entsprechend Gleichung 4.2 sensitiv auf die Momentkomponente  $\mu_c$  sind. Das untere Bild zeigt die Intensitäten im Streukanal  $\pi - \sigma$ , welche von den Momentkomponenten  $\mu_a$  und  $\mu_b$  bestimmt werden. Da im Verlauf des Experimentes in Übereinstimmung mit bisherigen Kenntnissen (siehe Text) gezeigt werden konnte, dass das magnetische Moment keine Komponenten entlang  $b$  aufweist, charakterisieren die  $\pi - \sigma$ -Intensitäten die Momentkomponente entlang  $a$ . Die Linien dienen der Veranschaulichung.

bei der im Magnetfeld die praktisch vorhandene Isotropie der  $a$ - und der  $c$ -Achse aufgehoben wird (siehe Abb. 4.2). Beachtet man weiter, dass  $T_1$  im Röntgenexperiment zwar etwas höher liegt als  $T'$ , jedoch auch die Néel-Temperatur mit  $T_N = 42$  K etwa 2 K größer bestimmt wird als in den Magnetisierungsmessungen, kann ein Zusammenhang zwischen den beiden Beobachtungen angenommen werden. Im Folgenden wird deshalb davon ausgegangen, dass beide Verfahren bei einer Temperatur  $T_1$  eine Veränderung des magnetischen Verhaltens detektieren. Die Intensitäten im Temperaturbereich unterhalb von  $T = 17$  K sind nicht proportional zum Quadrat der Temperatur, sondern lassen sich durch eine kubische Funktion beschreiben.

Bei der Interpretation der erhaltenen Temperaturabhängigkeiten ist zu beachten, dass die absoluten Intensitäten der beiden Streukanäle aufgrund der unterschiedlichen Vorfaktoren nicht vergleichbar sind. Geht man von dem Modell einer zyklidalen magnetischen Struktur aus, so ist den Daten deshalb nicht zu entnehmen, in welchem Temperaturbereich die Zykloide kreisförmig und in welchem sie ellipsoidal vorliegt (vgl. dazu Ab. 4.6). Aus thermo-

dynamischen Überlegungen ist zunächst die höhersymmetrische, „runde“ Zykloide bei tiefen Temperaturen zu bevorzugen. Die Ergebnisse der Neutronenuntersuchungen [81] lassen ebenfalls auf eine runde Zykloide bei  $T = 1.5$  K schließen. Offensichtlich ist aber unterhalb von  $T_1$  die  $c$ -Komponente des magnetischen Momentes gegenüber den Temperaturen  $T_1 \leq T \leq T_N$  verkleinert. Es ist die Frage zu diskutieren, wo das nun „fehlende“ Moment verbleibt. In den makroskopischen magnetischen Messungen im Nullfeld gibt es derzeit keinen Hinweis zu diesem Verhalten; insbesondere gibt es keine Hystereseeffekte und keine Anhaltspunkte auf einen resultierenden Ferromagnetismus [90]. Andererseits weisen wiederholte Messungen des magnetischen Beitrages zur spezifischen Wärmekapazität an  $T_N$  darauf hin, dass bereits bei  $T_N$  gleiche Momente an allen Plätzen zu finden sind [86].

Die Erklärung eines Spin-Umordnungseffektes ist offensichtlich nicht in einfacher Weise möglich. Deshalb soll im Folgenden ein Teil der bisher bekannten Aspekte diskutiert werden.

1. *Ferromagnetische Komponente:* Zunächst wird das spontane Auftreten einer freien ferromagnetischen Komponente unterhalb von  $T_1$  als zusätzlicher Freiheitsgrad unter Beibehaltung der antiferromagnetischen Struktur durch die Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen nicht favorisiert. Sind jedoch magnetische oder kristallographische Domänen im System vorhanden, so sollte eine wachsende ferromagnetische Komponente, die durch das Wandern von Domänenwänden in der Nähe von  $T_1$  entsteht, hysteresefrei erfolgen.

Alle bisherigen Überlegungen gehen davon aus, dass die  $a$ -Richtung in der magnetischen Struktur dadurch ausgezeichnet ist, dass zwar einzelne Momente entlang  $a$ , nicht aber einzelne Momente entlang  $c$  gerichtet sind. Diese Auszeichnung allein durch die Momentrichtung ginge durch den inkommensurablen Charakter der Struktur jedoch unabhängig von der Amplitudenmodulation verloren. In den Ergebnissen der Röntgen- wie auch der Magnetisierungsmessungen gibt es aber eine Auszeichnung der  $c$ - gegenüber der  $a$ -Achse vor allem unterhalb von  $T_1$ : Während die Temperaturabhängigkeit des  $c$ -Achsen-Magnetismus sich grundlegend ändert, bleibt der Charakter des  $a$ -Achsen-Magnetismus unbeeinflusst. Die Temperaturabhängigkeiten der beiden Momentkomponenten sind nur unterhalb von  $T_1$  entkoppelt. Eine zur zyklidalen Struktur zusätzliche freie ferromagnetische Komponente könnte dies bewirken. Da dann nach derzeitigem Kenntnisstand das Vorhandensein von magnetischen Domänen vorauszusetzen ist, könnten Magnetisierungsmessungen entlang der kristallographischen Achsen darauf relativ unempfindlich sein. Magnetisierungsmessungen entlang von  $30^\circ$  oder  $60^\circ$  zur kristallographischen  $a$ -Richtung verkippter Achsen sollten deshalb zur Abklärung dieses Sachverhaltes durchgeführt werden.

2. *Mögliche Formen einer nicht-kollinearen magnetischen Struktur:*

a) Abb. 4.6 zeigt die beiden von Rotter und Mitarbeitern [81, 86] vorgeschlagenen Varianten des magnetischen Modells für  $\text{GdCu}_2$ : die kreisförmige Struktur mit konstanten magnetischen Momenten an allen Gd-Plätzen wie in Abb. 4.1 dargestellt (oben) und die daraus durch Amplitudenmodulation erzeugte Variation zur elliptischen Struktur (unten). Ein Phasenübergang zwischen den Strukturen bei  $T_1$  würde die resultierenden Momentkomponenten  $\mu_a$  bzw.  $\mu_c$  ändern. Jedoch widerspricht das Auftreten der Amplitudenmodulation entweder den Ergebnissen der Neutronenexperimente ( $T \leq T_1$ ) oder dem Sprung in der spezifischen Wärmekapazität ( $T \geq T_1$ ). Die Existenz der elliptischen magnetischen Struktur scheint deshalb nicht wahrscheinlich.

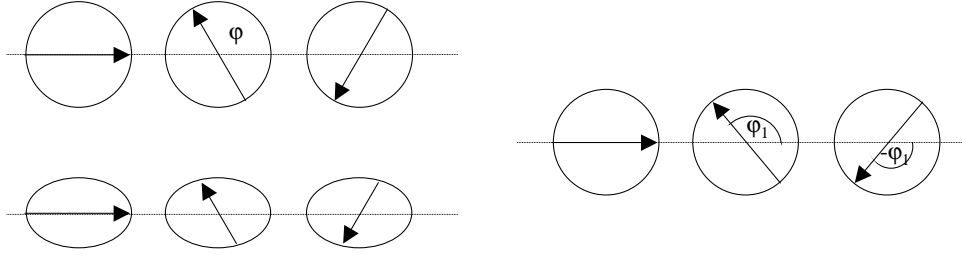


Abbildung 4.6.: Änderung der zykloidalen kreisförmigen magnetischen Struktur (oben) zur amplitudenmodulierten elliptischen Struktur nach [81] (unten) oder zur kreisförmigen Struktur mit konstanten Momenten, aber veränderten Drehwinkeln (links).

b) Um den Ergebnissen der spezifischen Wärme, deren Sprung am Phasenübergang ein „Squaring-up“ bereits bei  $T_N$  fordert, und den weiteren Ergebnissen in [86] und [81] Rechnung zu tragen, ist von gleichen Beträgen des magnetischen Momentes bei allen Temperaturen  $T \leq T_N$  auszugehen. Eine relative Änderung der Größe der Momentenkomponenten  $\mu_a$  bzw.  $\mu_c$  zueinander ist auch durch eine Änderung des Drehwinkels der Zykloide möglich (Abb. 4.6 rechts). Die regelmäßige Zykloide mit dem Drehwinkel von  $\varphi$  wird dann bei Temperaturen um  $T_1$  von einer gestörten Zykloide mit mindestens zwei verschiedenen Drehwinkeln  $\varphi_n$  abgelöst, bei der die im Absolutwert unveränderten magnetischen Momente eine in  $c$ -Richtung größere resultierende Komponente besitzen als in der hochsymmetrischen magnetischen Struktur gleicher Drehwinkel. Die Größe des Drehwinkels  $\varphi$  der Zykloide muss sich dann in einer Weise ändern, bei der die Wirkung auf die  $a$ -Komponente des Momentes deutlich kleiner ist als auf die  $c$ -Komponente. Das ist bei kleinen Verkippungen um  $\varphi = 120^\circ$  nicht der Fall. Aus Symmetrieüberlegungen folgen auch Variationen des in Abb. 4.1 gezeigten Zykloiden-Modells als mögliche magnetische Strukturen [91]. Diese sollten in die Betrachtung einbezogen werden.

Aus der Summe der experimentellen Befunde ist im gesamten Temperaturbereich  $T \leq T_N$  eine inkommensurable magnetische Struktur ohne Amplitudenmodulation zu erwarten. In einem der beiden Temperaturbereiche oberhalb/unterhalb  $T_1$  beschreibt die „runde“ Zykloide sehr wahrscheinlich die magnetische Struktur.

Das Beispiel  $R\text{Be}_{13}$  zeigt, dass eine ungestört drehende magnetische Struktur nicht zwangsläufig bei tiefen Temperaturen auftritt. Hier werden die inkommensurablen magnetischen Strukturen, die die Hochtemperaturphasen bilden, durch eine ungestörte Helix beschrieben. Die Helix der kommensurablen Tieftemperaturphasen dagegen drehen unregelmäßig [21]. Der Phasenübergang inkommensurabel-kommensurabel wird durch das Einsetzen der Wirkung der magnetokristallinen Anisotropie hervorgerufen und findet im  $\text{GdBe}_{13}$  nicht statt. Auch im  $\text{GdCu}_2$  wird weiterhin davon ausgegangen, dass es keinen Kristallfeld-Einfluss auf die magnetische Ordnung gibt. Im Gegensatz zu den eingangs erwähnten Erwartungen ist die Austauschwechselwirkung jedoch nicht mit der isotropen RKKY-Wechselwirkung zu beschreiben; es tritt eine zusätzliche Anisotropie auf [86], deren Ursache bisher nicht bekannt ist. Ausdehnungsmessungen von Lindbaum haben gezeigt, dass diese Anisotropie der Austauschwechselwirkung besonders stark entlang  $a$  ausgeprägt ist [92]. Die Temperaturabhängigkeit



dieser Anisotropie könnte Hinweise auf die Triebkraft eines Spin-Umordnungsüberganges im  $\text{GdCu}_2$  geben. Überlegungen könnten dabei in verschiedene Richtungen vorgenommen werden: Einerseits kann eine in Bezug auf eine bisher in  $\text{RCu}_2$  nicht betrachtete - eventuell zusätzlich auftretende - Wechselwirkung auftreten. Zum anderen sollte mittels verbesserter experimenteller Methodik überprüft werden, ob die Cu-Atome tatsächlich nicht am Magnetismus der Seltenerd-Cu<sub>2</sub>-Verbindungen beteiligt sind, auch wenn bisher kein magnetisches Moment auf den Kupfer-Plätzen nachgewiesen werden konnte. Möglicherweise ist der Ladungstransfer auf die Cu-Plätze (s. o. Diskussion der Photoemissionsmessungen [89]) ein Hinweis darauf, dass die d-Band-Polarisation im  $\text{GdCu}_2$  einen veränderten Charakter im Vergleich zu den anderen  $\text{RCu}_2$ -Substanzen hat.

### 4.3. Magnetoelastische Kopplung

Auch die integrierten Intensitäten und Halbwertsbreiten der Ladungsreflexe sind abhängig von der Temperatur. Abb. 4.7 zeigt als Beispiel die integrierte Intensität des Reflexes (3 1 2) in Abhängigkeit von der Temperatur. Eine Intensitätserhöhung tritt offensichtlich bei der Temperatur  $T_1$  auf, bei welcher auch die Änderung der Momentrichtung und der richtungs-

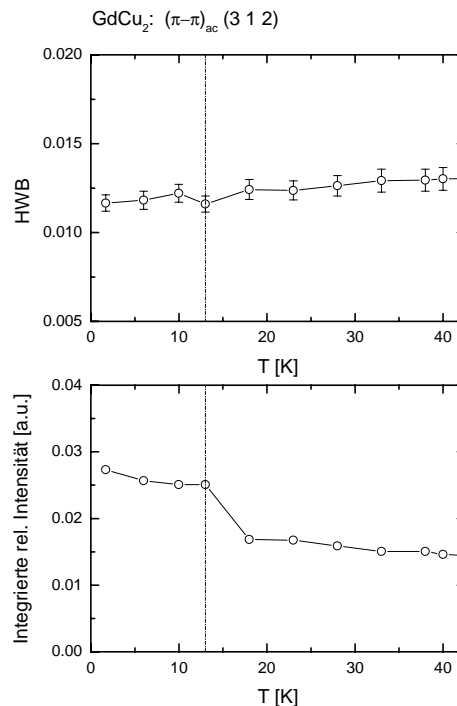


Abbildung 4.7.: Halbwertsbreite und integrierte Intensitäten am Ladungsreflex (3 1 2) im  $\text{GdCu}_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen mit Polarisationsanalyse im  $\pi - \pi$ -Kanal. Die Position des Reflexes bleibt im Rahmen des experimentellen Fehlers unabhängig von der Temperatur. Der Reflex (3 1 2) ist in der  $\text{AlB}_2$ -Struktur verboten (Diskussion siehe Text). Die Intensitätsänderung bei etwa  $T = 13$  K kann schon aus kleinen Änderungen der Atompositionen resultieren.

abhängigen Magnetisierung auftreten. Analog ist das Verhalten am Reflex (2 0 0). Am Reflex (2 1 1) ist diese  $I = f(T)$ -Abhängigkeit weniger signifikant, jedoch sind die Halbwertsbreiten in der Nähe von  $T_1$  um ein Drittel gegenüber anderen Temperaturen erhöht.

Offensichtlich gibt es einen Zusammenhang zwischen der kristallinen Struktur und der Drehung der magnetischen Momente bei  $T_1$ . Da die Ausbildung der magnetischen Struktur als Zykloide eng mit der Nähe zum Hexagonalen verknüpft ist, liegt es nahe, auch bei den Änderungen der kristallinen Struktur einen Zusammenhang zum Grad der Orthorhombizität im Sinne der Größe der Abweichung vom Hexagonalen zu suchen. Für das besonders signifikante Beispiel des (3 1 2)-Reflexes erscheint dies naheliegend:

Als einziger der vier untersuchten Ladungsreflexe ist der (3 1 2)-Reflex in der der CeCu<sub>2</sub>-Struktur verwandten AlB<sub>2</sub>-Struktur verboten. Die Atompositionen im Orthorhombischen sind mit  $y_{Cu} = (\delta y)_{Cu}$ ,  $z_{Cu} = 0.5 + (\delta z)_{Cu}$  und  $y_{Gd} = \frac{1}{6} + (\delta z)_{Gd}$  definiert. Die Abweichungen zwischen der hexagonalen und orthorhombischen Struktur sind dabei klein. Berechnet man den Strukturfaktor und linearisiert man die Form, so erhält man

$$f_{(312)} \sim f_{Gd} \cdot (\delta z)_{Gd} - f_{Cu} \cdot (\delta y)_{Cu} \left( \frac{\sqrt{3}}{2} + \pi \cdot (\delta z)_{Cu} \right). \quad (4.3)$$

Damit reagiert der Strukturfaktor dieses Reflexes sehr empfindlich auf die Abweichung der Atompositionen  $(\delta y)_{Cu}$ ,  $(\delta z)_{Cu}$  und  $(\delta z)_{Gd}$  vom Hexagonalen. Da hier die Abhängigkeit von den Absolutwerten der Atompositionen entfällt und nur der Abstand der Struktur vom Hexagonalen den Strukturfaktor bestimmt, sollten bereits kleine Änderungen in den Atompositionen die Intensität beeinflussen. Auch am (4 2 0)-Reflex entfällt die absolute Position des Cu-Atoms als Parameter, es geht nur  $(\delta y)_{Cu}$  in die Berechnung des Strukturfaktors ein. Die  $I = f(T)$ -Abhängigkeit ist schwach ausgeprägt. Trotz geringer Intensitätsänderung mit der Temperatur sind die Reflexe unterhalb von  $T_1$  um ein Drittel schmaler als oberhalb von  $T_1$ .

Die Änderung der Atompositionen ohne Wechsel von der orthorhombischen in die AlB<sub>2</sub>-Struktur stellt keinen strukturellen Phasenübergang dar. Die Intensitätsänderungen der Ladungsreflexe können somit ohne Widerspruch zu den Ergebnissen der spezifischen Wärmekapazität- und Ausdehnungsmessungen erklärt werden. Da dieser Sprung in den Intensitäten bei der Temperatur  $T_1$  auftritt, an der sich auch die Ordnung der magnetischen Momente verändert, ist eine Kopplung der beiden Effekte sehr wahrscheinlich.

Die Tatsache, dass am Reflex (2 0 0) dasselbe Verhalten wie am (3 1 2)-Reflex zu beobachten ist, widerspricht dieser Annahme zunächst, da in den Strukturfaktor  $f_{(200)}$  keine freien Parameter bezüglich der Atompositionen eingehen. Eine Verschiebung der  $x$ -Koordinaten der Atompositionen bricht aber die Symmetrie und sollte als struktureller Phasenübergang in der spezifischen Wärme sichtbar sein. Die Berechnung des Strukturfaktors  $f_{(200)}$  ergibt scheinbar eine Konstante:

$$f_{(200)} = 4f_{Cu} - 2f_{Gd}. \quad (4.4)$$

Die Formfaktoren  $f_{Cu}$  und  $f_{Gd}$ , aus denen sich der Strukturfaktor berechnet, werden durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen um das Ion bestimmt und sind in erster Näherung proportional zur Ordnungszahl  $Z$ . Beachtet man, dass  $Z_{Cu} = 29$  und  $Z_{Gd} = 64$  ist, so ist  $4f_{Cu} - 2f_{Gd} = -12$  klein im Vergleich zur Ordnungszahl der Seltenerd-Elemente und der Strukturfaktor des (2 0 0)-Reflexes kann sehr empfindlich auf kleine Verschiebungen der Ladungsverteilung reagieren. Möglicherweise verändert sich der oben diskutierte Ladungstransfer durch die Änderung der magnetischen Ordnung. Die Tatsache, dass etwa gleich

große Intensitätssprünge am (3 1 2)- wie am (2 0 0)-Reflex zu beobachten sind, obwohl der Strukturfaktor des (2 0 0)-Reflexes um ein Vielfaches größer ist als der des (3 1 2)-Reflexes, unterstreicht, dass offenbar am (2 0 0)-Reflex kleine Effekte auftreten.

In den veröffentlichten älteren Daten zur thermischen Ausdehnung, die mit Röntgenbeugung am Pulver bei tiefen Temperaturen durchgeführt wurden, ist eine Intensitätserhöhung in der dargestellten Form nicht zu beobachten [42]. Die Aufnahme von mehreren Meßpunkten unterhalb von  $T = 10$  K auch mit dieser Methode sollte aus Gründen der Reproduzierbarkeit und methodischen Vergleichbarkeit vorgenommen werden.

Weitere experimentelle Untersuchungen an  $\text{GdCu}_2$  erfordern einerseits Kristalle ausgezeichneter Qualität und Nutzung neuer methodischer Möglichkeiten, beispielsweise Röntgenmessungen zur magnetischen Momentrichtung in azimuthaler Konfiguration. Die Untersuchung eines eventuell vorhandenen magnetischen Momentes am Kupfer-Platz ist mit resonanter magnetischer Röntgenstreuung möglich. Weiterhin sollte die Abweichung von der hexagonalen Struktur in die Molekularfeldrechnungen einbezogen werden, indem sie als Parameter in den Nichtdiagonal-Matrixelementen der Austauschensoren behandelt wird (vgl. dazu [81] Tabelle 2). Die Überlegungen über die Ursache der Anisotropie der Austauschwechselwirkung im  $\text{GdCu}_2$  sollten auch durch vergleichende Betrachtungen zwischen der  $R\text{Cu}_2$ -Serie und anderen  $R$ -Verbindungs-Serien wie den  $R\text{Be}_{13}$  sowie mit den Seltenerd-Metallen, die ebenfalls hexagonale Kristallstrukturen haben und in magnetischen Spiralstrukturen ordnen, vorangetrieben werden.

#### 4. $\text{GdCu}_2$ : Temperaturabhängigkeit von Momentrichtung und Kristallstruktur

---

## 5. TbCu<sub>2</sub>: Momentrichtung. Kommensurabilität der Hochtemperaturphase.

TbCu<sub>2</sub> ist die Substanz der *R*-Serie mit der höchsten Néel-Temperatur mit  $T_N = 54$  K (vgl. Tabelle 2.4). Die magnetische Struktur wurde bereits 1971 von Brun, Felcher und Kouvel als Ergebnis von Neutronenbeugung am Pulver bei  $T = 5.5$  K veröffentlicht [49] und 1979 von Hashimoto und Mitarbeitern durch Neutronendiffraktion am Einkristall für  $T = 4.2$  K bestätigt [51]. Seitdem sind weitere Beugungsexperimente an Pulvern z. B. zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Struktur [93], jedoch nicht an Einkristallen bekannt; die magnetische Struktur von TbCu<sub>2</sub> erschien abschließend geklärt. Deshalb bestand Interesse am TbCu<sub>2</sub> zunächst nur als Standard zu den in den Kapiteln 7 und 10 vorgestellten Tb<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>-Serien. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die Randsubstanzen unter gleichen Bedingungen wie die Mischverbindungen vermessen, es liegen deshalb Pulverdiffraktogramme von E6 (HMI) und ROTAX (ISIS) vor. Bei der Auswertung der Pulverdaten ergaben sich jedoch Probleme bei der Interpretation dieser Daten mit dem oben zitierten Modell der magnetischen Struktur. Im Phasendiagramm wurde ein bisher nicht bekannter Phasenübergang gefunden. Die aus Analogieschlüssen zum DyCu<sub>2</sub> angenommene Inkommensurabilität oberhalb des Phasenüberganges  $H = 0$ ,  $T_2 \approx 42$  K (siehe Abb. 5.1) konnte nicht bestätigt werden. Somit wurde die magnetische Struktur des TbCu<sub>2</sub> zu einem eigenen Untersuchungsgegenstand. Mittels einer Neutronen-Einkristall-Messung am Instrument E2 (HMI) konnten Schlussfolgerungen aus den Pulvermessungen verifiziert werden.

### 5.1. Das $(H, T)$ -Phasendiagramm von TbCu<sub>2</sub>

Die Néel-Temperatur von TbCu<sub>2</sub> wird zwischen  $T_N = 54$  K [53] und  $T_N = 47$  K [65] bestimmt. TbCu<sub>2</sub> ordnet unterhalb von  $T_N$  antiferromagnetisch mit einer magnetischen Elementarzelle  $3a \times b \times c$ . Die magnetische Struktur nach [49] bzw. [51] ist in Abb. 5.2 für gleiche Momentbeträge auf allen magnetischen Plätzen dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Intensitäten der magnetischen Reflexe ist von Šíma und Mitarbeitern aus Pulvermessungen bestimmt worden [94]. In der ursprünglichen Notation der magnetischen Reflexe, die auch von Šíma und Mitarbeitern [94] übernommen wird, werden zwei „Typen“ von magnetischen Reflexen unterschieden: Reflexe vom Typ  $(h \pm \frac{1}{3} k l)$  mit  $h + k + l = 2n$  entsprechen der fundamentalen Propagation mit  $\tau = (\frac{1}{3} 0 0)$ . Ihre Intensität verschwindet bei  $T_N$ . Reflexe  $(h k l)$  mit  $h + k + l = 2n + 1$  sind nach heutigem Verständnis zugehörig zur dritten Harmonischen  $3\tau$  des fundamentalen Propagationsvektors  $\tau$ . Ihre Intensität sinkt schneller mit der Temperatur als die der Reflexe zu  $\tau$  und verschwindet bei  $T_2 = 47$  K [94].  $T_2$  ist damit die Temperatur, oberhalb welcher eine sinus-modulierte magnetische Struktur vorliegt,

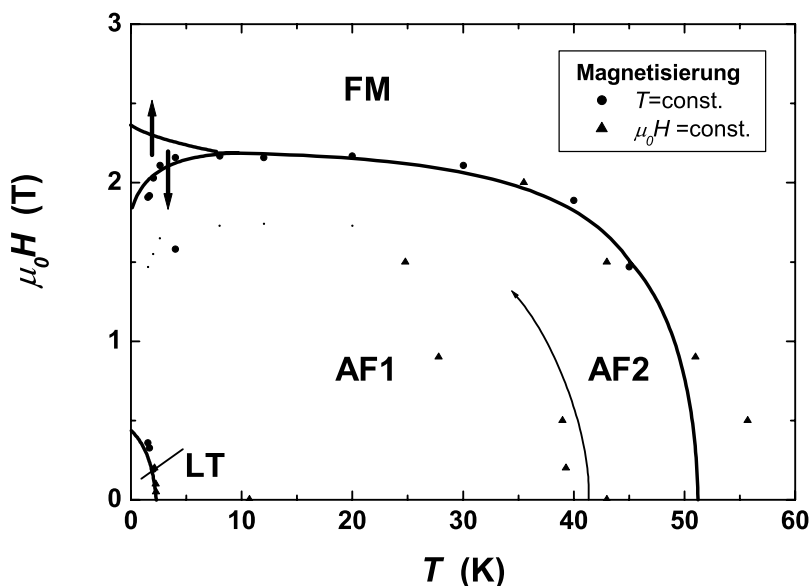


Abbildung 5.1.: Magnetisches Phasendiagramm ( $H, T$ ) für Felder  $H_a$  parallel zur  $a$ -Richtung [90]. Dargestellt sind die Daten für steigende ( $\uparrow$ ) bzw. sinkende ( $\downarrow$ ) Felder, unterhalb von  $T \leq 4$  K wird eine starke Hysterese beobachtet. Die Temperaturen für die beiden Phasenübergänge, die im Text mit  $T_N$  und  $T_2$  bezeichnet werden, sind in der Literatur sehr verschieden angegeben. LT kennzeichnet eine Tieftemperaturphase unterhalb  $T_1 = 2.3$  K.

d. h. das „Squaring-up“ vollständig verloren ist. Eine weitere charakteristische Temperatur wird mit  $T = 16$  K bestimmt, unterhalb welcher auf allen Seltenerd-Plätzen dasselbe magnetische Moment von  $\mu = 8.8 \mu_B$  zu finden ist [94]. Oberhalb von  $T = 16$  K beschreiben Síma und Mitarbeiter die Struktur durch zwei magnetische Untergitter  $\text{Tb}_A$  und  $\text{Tb}_B$ , deren Temperaturabhängigkeit verschieden ist [94, 95]. Diviš und Mitarbeiter [93] berechnen die magnetischen Wechselwirkungen in Molekularfeld-Näherung unter Einbeziehung von experimentell bestimmten Kristallfeldparametern. Aus den Rechnungen wird gefolgert, dass die Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung im  $\text{TbCu}_2$  als Folge der vergleichbar großen Beiträge von Austausch- und Kristallfeld-Energien zur Gesamtenergie interpretiert werden kann.

Die Temperatur- bzw. Feldabhängigkeit von Suszeptibilität und Magnetisierung am Einkristall [51] weisen - obwohl dieselbe magnetische Struktur vermutet wird - nur teilweise eine Analogie zum  $\text{DyCu}_2$  auf: Die Suszeptibilität  $\chi_a$  gemessen entlang der kristallographischen  $a$ -Achse zeigt einen stark ausgeprägten Peak bei  $T_N$ , einen weniger ausgeprägten in  $\chi_c$  (Suszeptibilität entlang der  $c$ -Achse). Während allerdings die Suszeptibilität entlang  $b$  im  $\text{DyCu}_2$  unterhalb  $T_N$  monoton steigt, bleibt diese im  $\text{TbCu}_2$  etwa konstant. Die Magnetisierung bei  $T = 4.2$  K entlang  $a$  erreicht in beiden Substanzen etwa denselben Sättigungswert. Allerdings ist beim  $\text{TbCu}_2$  nur ein Phasenübergang deutlich zu beobachten, und die Magnetisierung  $M_c$  entlang  $c$  ist etwas größer als  $M_b$ . In Auswertung der spezifischen Wärme weist  $\text{TbCu}_2$  keinen Peak im magnetischen Beitrag  $c_m/T$  wie  $\text{DyCu}_2$  auf ([96], siehe Kap.8). Unter Anlegen großer magnetischer Felder parallel zur  $c$ -Richtung tritt ein metamagnetischer

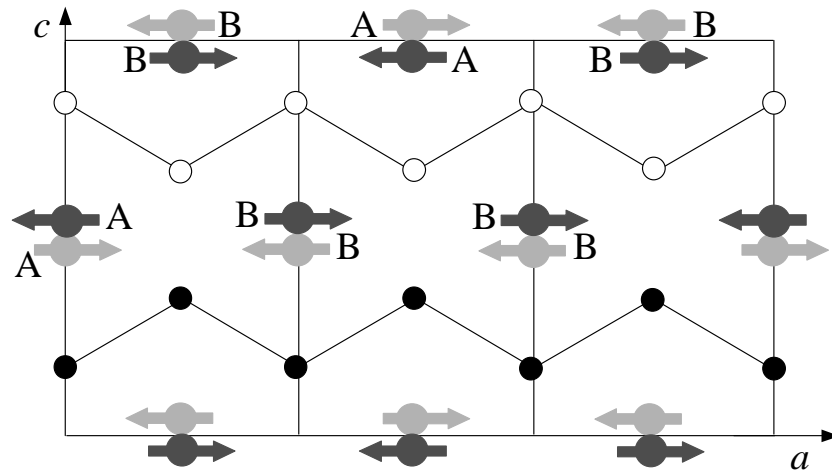


Abbildung 5.2.: Die magnetische Struktur von  $\text{TbCu}_2$  nach Hashimoto und Mitarbeitern [51]. Es sind nur die Tb-Atome dargestellt. Die gekennzeichneten Atome bilden die magnetische Elementarzelle, wobei im Temperaturbereich  $16 \text{ K} \leq T \leq T_N$  nach [93] das Untergitter B die Atome mit den größeren und das Untergitter A die Atome mit den kleineren magnetischen Momenten bezeichnet.

Phasenübergang auf ([36], [65]). Das Übergangsfeld ist temperaturabhängig und beträgt im  $\text{TbCu}_2$  minimal etwa  $\mu_0 \mathbf{H} \approx 3 \text{ T}$  bei  $T = 38 \text{ K}$ ,  $\mu_0 \mathbf{H} \approx 13 \text{ T}$  bei  $T = 2 \text{ K}$  [56]. Ein analog auftretender Phasenübergang im  $\text{DyCu}_2$  ist mit einer magnetisch induzierten Kristallstrukturänderung von der orthorhombischen  $\text{CeCu}_2$ -Struktur in die verwandte hexagonale  $\text{AlB}_2$ -Struktur verbunden [50]. Diese ist makroskopisch in den magnetischen Eigenschaften durch eine Vertauschung der  $a$ - und  $c$ -Achse beobachtbar und wird deshalb als Achsenkonversion bezeichnet. Die durch Messungen der Magnetisierung, Magnetostriktion und spezifischen Wärme bestimmte Temperatur-Feldabhängigkeit der Achsenkonversion entspricht der von  $\text{DyCu}_2$ , sie ist jedoch zu höheren Konversionsfeldern verschoben [56].

Abb. 5.1 zeigt das Phasendiagramm von  $\text{TbCu}_2$ , wie es von Doerr und Mitarbeitern [90] im Rahmen der Untersuchungen zur Achsenkonversion an Einkristallen bestimmt worden ist. Bei  $T_1 = 2.37 \text{ K}$  findet ein weiterer, bisher nicht untersuchter Phasenübergang statt. Eigene Suszeptibilitätsmessungen am Pulver bestätigen dies durch einen Peak bei  $T = T_1$ . Einkristall-Messungen zur thermischen Ausdehnung weisen dagegen für  $\mathbf{H} = 0 \text{ T}$  entlang aller kristallographischen Richtungen keine Anomalien in diesem Temperaturbereich auf.

## 5.2. Der Phasenübergang bei $T_1 = 2.3 \text{ K}$

Zur Untersuchung des vermuteten Phasenüberganges bei  $T = 2.3 \text{ K}$  wurden Neutronenpulverspektren im Temperaturbereich  $1.6 \text{ K} \leq T \leq 2.8 \text{ K}$  am Instrument E6 (HMI) für Winkel  $15^\circ \leq 2\theta \leq 95^\circ$  aufgenommen. Die Abbildung 5.3 zeigt, dass keine signifikanten Intensitätsänderungen in diesem Temperaturbereich zu beobachten sind. Gerätetechnisch bedingte Verschiebungen in den Reflexpositionen zwischen den bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Diffraktogrammen treten für magnetische und nukleare Reflexe in gleicher Weise auf. Eine von der kristallinen Struktur unabhängige Änderung der magnetischen Struk-

5.  $TbCu_2$ : Momentrichtung. Kommensurabilität der Hochtemperaturphase.

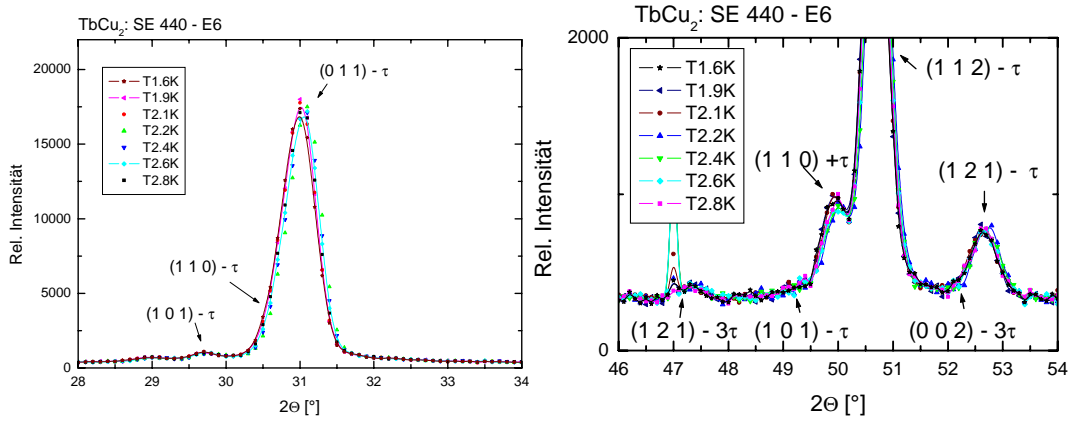


Abbildung 5.3.: Magnetische Reflexe am  $TbCu_2$  im Temperaturbereich  $1.6 \text{ K} \leq T \leq 2.8 \text{ K}$ . Die Intensitäten und Positionen der Reflexe ändern sich nicht signifikant mit der Temperatur.

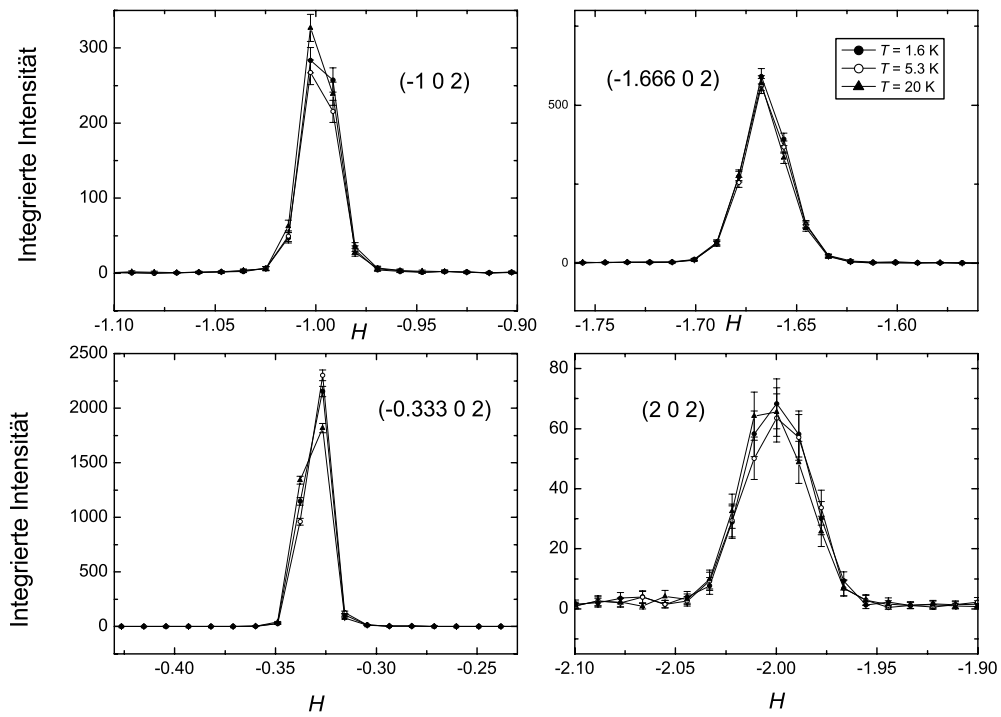


Abbildung 5.4.: Temperaturabhängigkeit magnetischer Reflexe in der Einkristallmessung am  $TbCu_2$  (E2, HMI) am Beispiel des Schnittes  $(h 0 2)$ . Dargestellt sind die über  $l = 2 \pm 0.005$  integrierten Intensitäten bei  $T = 1.6 \text{ K}$ ,  $T = 5.3 \text{ K}$  und  $T = 20 \text{ K}$ . Die angegebenen Fehler sind als Quadratwurzel der integrierten Intensität berechnet.



tur ist in der Interpretation dieser Daten zunächst nicht anzunehmen.

Auch die Einkristall-Messungen an E2 (HMI) zeigen im Rahmen der experimentellen Auflösung keine Unterschiede in Position und Intensität der magnetischen Reflexe und der Kernreflexe bei  $T = 1.5$  K und  $T = 5.6$  K (siehe Abb. 5.4). Wenn der Phasenübergang, der durch reproduzierbare, aber kleine Sprünge in der Magnetisierungskurve beobachtet wird, mit einem Umordnungsprozess magnetischer Momente verbunden ist, so findet dieser Umordnungsprozeß sehr allmählich statt und führt nicht zu resultierenden ferromagnetischen Momenten.

### 5.3. Die magnetische Struktur unterhalb von $T_2$

Im Temperaturbereich  $1.5 \text{ K} \leq T \leq T_2$  werden im Pulverdiffraktogramm Reflexe beobachtet, die dem Propagationsvektor  $\tau = (1/3 \ 0 \ 0)$  und seiner dritten Harmonischen  $3\tau$  entsprechend dem bisher bekannten Modell nach Abb. 5.2 zugeordnet werden können. Die Reflexlagen stimmen sehr gut mit denen der Modellrechnungen überein.

Eine erfolgreiche Anpassung von Tieftemperatur-Pulverspektren mittels Rietveld-Methoden ist unter Verwendung des o. g. Modells allerdings bisher nicht gelungen [97].

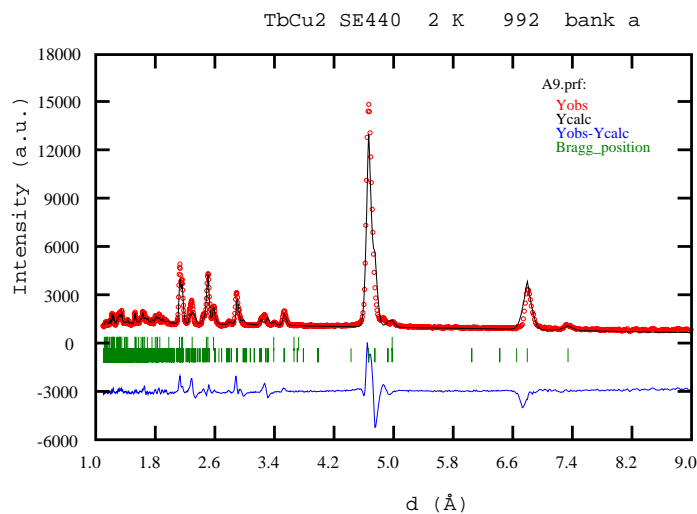


Abbildung 5.5.: Diffraktogramm aus Vorwärtsstreuung (Detektorbank  $25.2^\circ$ ) an ROTAX, ISIS. Die untere Linie zeigt die Differenz zwischen gemessenen und den nach dem Modell [51] mit FULLPROF [26] berechneten Intensitäten. Die dazwischen liegenden Markierungen geben die Positionen der Kernreflexe (oben) und die Positionen der magnetischen Reflexe (unten) an. Letztere wurden durch Besetzung aller zwölf magnetischen Plätze mit gleich großen magnetischen Momenten innerhalb der magnetischen Elementarzelle berechnet, deshalb wird die magnetische Struktur nur als eine Phase dargestellt.

### 5.3.1. Anpassung der magnetischen Struktur bei $T = 1.6$ K

Das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung der kristallinen und magnetischen Struktur des  $\text{TbCu}_2$  unter Nutzung des Programmes FULLPROF in der Einbank-Version [26] ist in Abb. 5.5 dargestellt. Auf die Konsequenzen der unzureichenden Anpassungsqualität wird später eingegangen werden. Eine wesentliche Verbesserung der Verfeinerungsergebnisse ist durch Nutzung der zwischenzeitlich bereitgestellten Fullprof-Version wfp2k [27] erreichbar, welche die gekoppelte Anpassung von mehreren Datensätzen ermöglicht. Aus den Intensitäten in Rückstreuung sind die Parameter der Kristallstruktur sehr genau einstellbar, so dass diese bei Anpassung der magnetischen Struktur im Gegensatz zum Einbank-Verfahren nicht fehlerhaft beeinflusst werden. Abb. 5.6 zeigt die gemessenen und berechneten Intensitäten sowie in der oberen Abbildung die Lage der Kern- und magnetischen Reflexe für die drei Detektorbänke von ROTAX (ISIS) bei  $T = 1.6$  K für das Modell [51].

Wird ein vollständiges „Squaring-up“ angenommen, so wird in der Darstellung magnetischer Elementarzellen (s. Kap. 1.5.3) ein magnetisches Moment von  $(9.2 \pm 0.1) \mu_B$  berechnet (theoretischer Wert für das freie  $\text{Tb}^{3+}$ -Ion:  $9.0 \mu_B$ ). Wird dagegen die Fourierdarstellung<sup>1</sup> benutzt ohne Vorgabe des Verhältnisses  $\mu_\tau/\mu_{3\tau}$ , so wird  $M = 8.9 \mu_B$  berechnet. Die zugehörigen Fourier-Koeffizienten sind  $\mu_\tau = 10.98 \mu_B$  für die fundamentale Propagation bzw.  $\mu_{3\tau} = 3.59 \mu_B$  für die dritte Harmonische. Dies bedeutet ein unvollständiges „Squaring-up“ der magnetischen Struktur bereits bei tiefen Temperaturen.

Erweitert man das Modell durch die magnetischen Untergitter (nach [94, 95], dort jedoch erst für  $T \geq 16$  K), so sind gemessene und berechnete Intensitäten in bessere Übereinstimmung zu bringen. Die eigenen Rietveld-Rechnungen ergeben dann  $8.75\mu_B$  für die  $\text{Tb}_B$ -Plätze und  $8.39 \mu_B$  für die  $\text{Tb}_A$ -Plätze. Eine zweite Anpassung mit wenig geringerer Verfeinerungsqualität liefert  $8.93\mu_B$  ( $\text{Tb}_B$ ) und  $8.68 \mu_B$  ( $\text{Tb}_A$ ). Die beiden Tb-Plätze werden dabei durch die Sinusmodulation der ersten Harmonischen definiert, die in dieser Struktur an den Atompositionen durch genau zwei Werte für die Beträge des magnetischen Momentes beschrieben ist. Die Differenz der magnetischen Momente an den beiden Plätzen ist damit deutlich stärker als bei Iwata und Mitarbeitern [95] (siehe Tabelle 5.1.). Die Absolutwerte liegen dagegen näher an den experimentellen Daten von Šíma und Mitarbeitern [94].

Quelle	$M_B[\mu_B]$	$M_A[\mu_A]$	T [K]
eigene <sup>1</sup>	8.9	8.9	1.6
eigene <sup>2</sup>	8.746	8.386	1.6
Iwata et al. [95], berechnet	8.975	8.960	4.2
Šíma et al. [94], experimentell	8.8	8.8	$\leq 16$

Tabelle 5.1.: Vergleich der Werte für die magnetischen Momente  $M_A$  und  $M_B$  auf den  $\text{Tb}_A$ - bzw.  $\text{Tb}_B$ -Plätzen im  $\text{TbCu}_2$  bei tiefen Temperaturen aus eigenen Berechnungen mit Daten aus der Literatur. Die eigenen Ergebnisse sind für vollständiges<sup>1</sup> „Squaring-up“ und für unvollständiges<sup>2</sup> „Squaring-up“ angegeben.

Aus den Anpassungen bei  $T = 1.6$  K ist insgesamt zu schließen, dass nicht an allen Tb-Plätzen dieselben Momentbeträge zu finden sind, wenn die magnetischen Momente kollinear parallel  $a$  liegen. Damit sind die bisherigen Annahmen zur Anisotropie der Kopplung, die ein vollständiges „Squaring-up“ erwarten lassen, oder die magnetischen Struktur zu überprüfen bzw. zu erweitern.

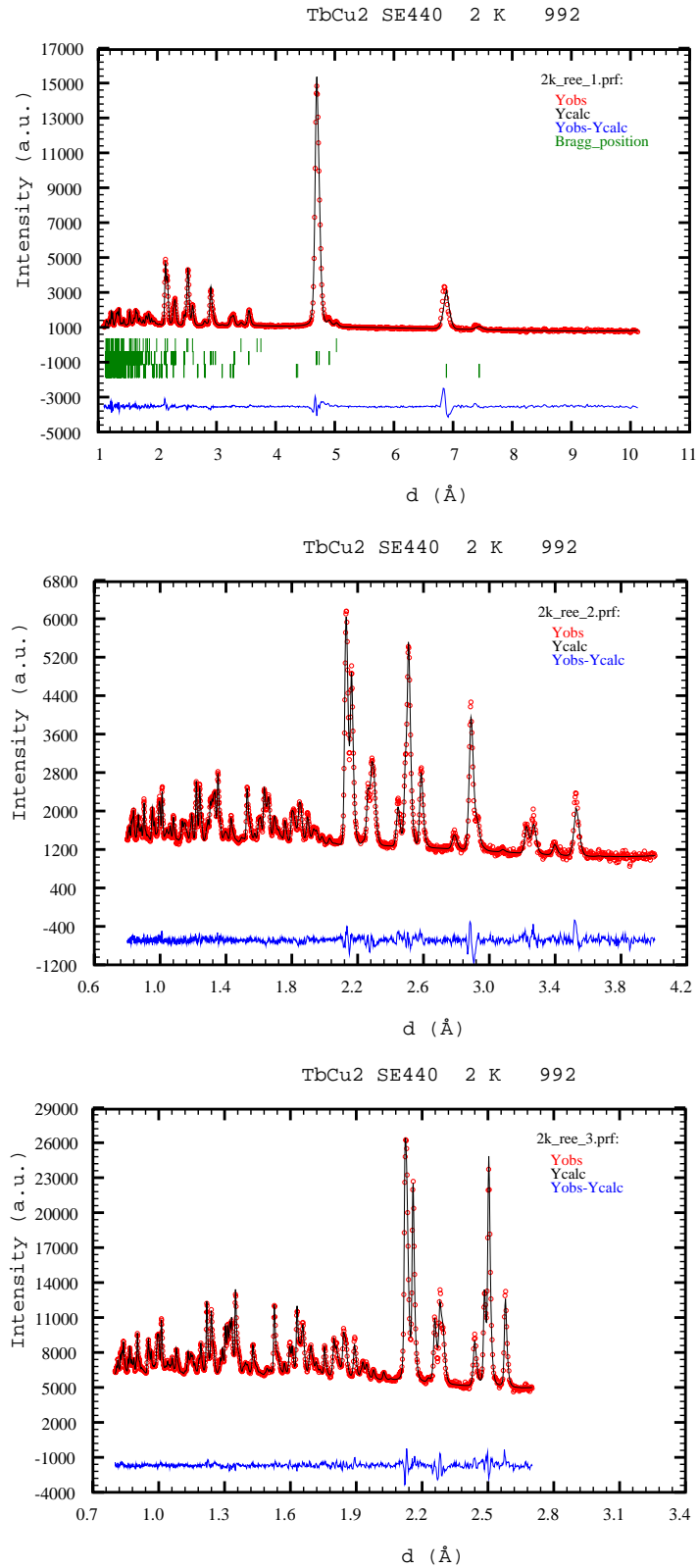


Abbildung 5.6.: Multibank-Anpassung der Intensitäten aus Pulverdifferaktion an  $\text{TbCu}_2$  bei  $T = 1.6$  K im Modell der magnetischen Struktur nach [51] für Vorwärtsstreuung ( $25.2^\circ$  Detektorposition, oben),  $65.3^\circ$  Detektorposition (Mitte) und Rückstreuung ( $122.4^\circ$  Detektorposition, unten).

### 5.3.2. Die Richtung der magnetischen Momente

Vergleicht man in den gemessenen Diffraktogrammen die Intensitäten zwischen einzelnen magnetischen Reflexen, insbesondere die zwischen den Reflexen  $(1\ 0\ 1) - \tau$ ,  $(1\ 1\ 0) - \tau$  und  $(0\ 1\ 1) - \tau$ , entsprechen die Intensitätsverhältnisse nicht denen, die unter Nutzung des bekannten Modells [51] berechnet werden. Dies trifft für die Diffraktogramme von E6 (HMI) und von ROTAX (ISIS) sowie die Rechnungen mit den Programmen IC-POWLS [22] und FULLPROF [26, 27] in gleicher Weise zu.

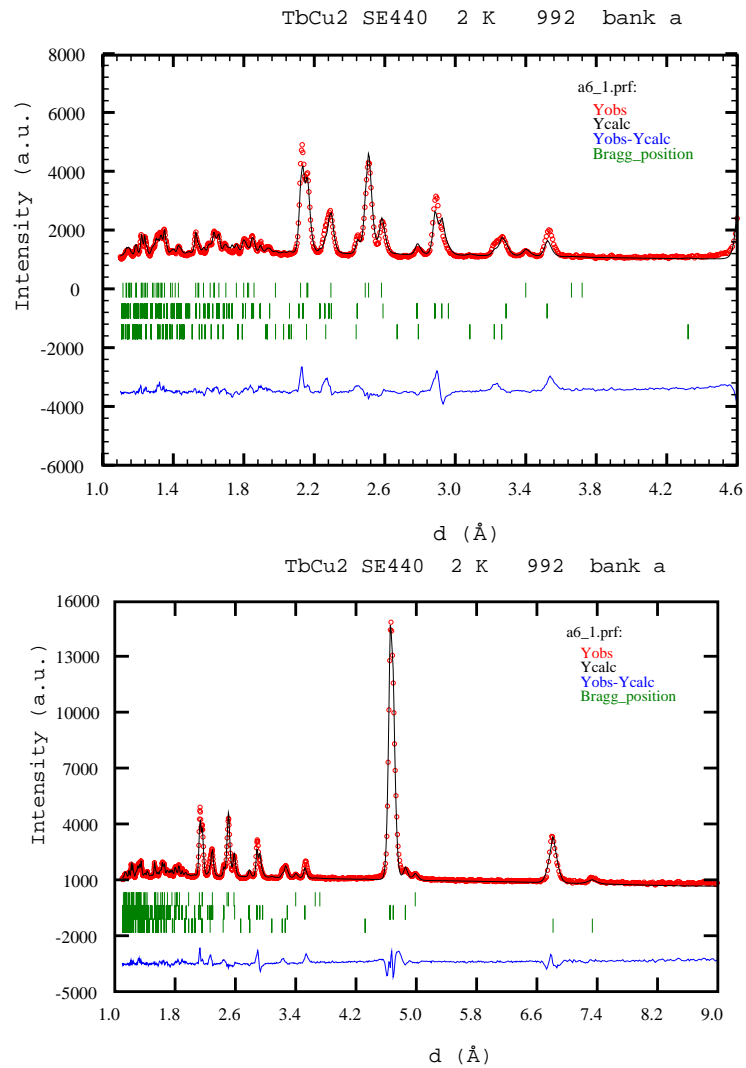


Abbildung 5.7.: Anpassung der Intensitäten aus Vorwärtsstreuung an ROTAX mit Momentanordnung nach [51], jedoch ist die gesamte Struktur um  $60^\circ$  gegen die  $a$ -Achse innerhalb der  $ac$ -Ebene gedreht und die antiparallelen Momente sind zusätzlich um  $30^\circ$  gegeneinander verkippt (Modell  $b$ ) im Text). Die obere Abbildung zeigt einen Ausschnitt, welcher einen Teil der in Tabelle B.3 angegebenen Reflexe enthält. Es handelt sich um eine Einbank-Anpassung, das Ergebnis ist mit dem aus Abb. 5.5 zu vergleichen.

Daraus resultieren Überlegungen, inwieweit Abweichungen zur oben genannten magnetischen Struktur bereits bei tiefsten Temperaturen vorliegen können. Zieht man die Nähe der  $\text{CeCu}_2$ -Struktur zur hexagonalen  $\text{AlB}_2$ -Struktur in Betracht, so ist zu vermuten, dass eine Änderung der Richtung des magnetischen Momentes innerhalb der  $ac$ -Ebene keine starken Änderungen der magnetischen Intensitäten hervorruft. Für hexagonale kristalline Strukturen ist aufgrund der Äquivalenz der  $a$ - und  $c$ -Richtung die Richtung des magnetischen Momentes innerhalb der  $ac$ -Ebene nicht bestimmbar. Rechnungen mit IC-POWLS zeigen, dass die Orthorhombizität im  $\text{TbCu}_2$  an einigen Reflexen zu einer Abhängigkeit der Intensität von der Momentrichtung führt (siehe Tab. B.3). Im Diffraktogramm allerdings sind diese Intensitätsunterschiede durch die Überlagerung benachbarter Reflexe nur schwierig zu beobachten. So ist die Summe der Intensitäten der Reflexe  $(1\ 1\ 0) - \tau$  und  $(0\ 1\ 1) - \tau$ , welche zusammen den magnetischen Hauptreflex bilden, praktisch konstant.

Tatsächlich ist die grobe Fehlanpassung im Bereich der magnetischen Hauptreflexe auf eine Intensitätsverschiebung zwischen den Reflexen  $(1\ 0\ 1) - \tau$ ,  $(1\ 1\ 0) - \tau$  und  $(0\ 1\ 1) - \tau$  zurückzuführen (siehe Abb. 5.5). Das magnetische Moment wird in dieser Anpassung mit  $M = 7.0 \mu_B$  deutlich zu klein bestimmt.

Um die magnetische Struktur an die gemessenen Intensitäten anzupassen, wurden Rietveld-Verfeinerungen mit verschiedenen magnetischen Strukturen unter Variation der Richtung der magnetischen Momente innerhalb der  $ac$ -Ebene durchgeführt. Insbesondere Spiral- und Zykloidalstrukturen erscheinen naheliegend, berücksichtigt man die fast hexagonale Kristallstruktur. Diese Strukturen erzeugen jedoch magnetische Reflexe, an deren Positionen im Experiment keine Intensitäten gefunden werden. Die berechneten magnetischen Strukturen haben also nicht die richtigen Symmetrieeigenschaften.

Sehr gute Verfeinerungsergebnisse werden erreicht, wenn die in Abb. 5.2 dargestellte magnetische Struktur wie folgt variiert wird:

- a) Die gesamte kollineare Struktur wird innerhalb der  $ac$ -Ebene  $60^\circ$  gegen die  $a$ -Achse gedreht. Dies führt zu einer wesentlichen Verbesserung der Anpassung.
- b) Die Anpassung des Diffraktogramms wird optimal, wenn in Anlehnung an den Gedanken von Brun und Felcher [49] zusätzlich eine Verkippung der antiparallelen Momente um  $30^\circ$  zueinander eingeführt wird (nicht-kollineares Modell). Abbildung 5.7 zeigt das Ergebnis dieser Verfeinerung. Die zu  $\tau$  und  $3\tau$  gehörenden Reflexe sind als eigene Phasen in der Reihenfolge kristallin (oben), zu  $\tau$  gehörend, zu  $3\tau$  gehörend angegeben. Die verbleibenden - im Gegensatz zu Abb. 5.5 aber deutlich verringerten - Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten betreffen vor allem zu  $\tau$  gehörende Reflexe. Offensichtlich entspricht das durch Änderung der Momentrichtung korrigierte Modell besser, jedoch noch nicht vollständig der tatsächlichen Struktur.

Mit untereinander gleichen Verfeinerungsqualitäten sind die genannten Modelle [51] und b) durch Nutzung der Multibank-Version Fullprof-Version wfp2k [27] anzupassen. Deshalb ist eine endgültige Aussage über die Momentrichtung allein aus der Analyse der Pulverdaten und ohne zusätzliche Informationen zur magnetischen Struktur nicht möglich.

Eine Richtung des magnetischen Momentes entlang  $a$  stimmt mit den derzeitigen Kenntnissen über die Anisotropie des Kristallfeldes überein. Diese schließen eine Momentrichtung entlang  $c$  aus. Allerdings konnte auch eine Berechnung von Kristallfeldparametern bisher nicht erfolgreich durchgeführt werden [98]. Neuere Magnetisierungsmessungen richtungsabhängig innerhalb der  $ac$ -Ebene favorisieren ebenfalls Momente entlang  $a$  [90], da in großen Feldern ( $\mu_0 H = 8\text{ T}$ ) das Sättigungsmoment entlang  $a$  größer ist als entlang der gegen  $a$  verkippten Richtungen innerhalb der  $ac$ -Ebene [90]. In der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität

wird im Gegensatz dazu  $T_N$  für alle drei kristallographischen Richtungen durch ein Maximum charakterisiert, wobei dieses entlang  $c$  am schwächsten ist [36]. Unterhalb von  $T = 5$  K ist entlang  $a$  und entlang  $b$  eine weitere Anomalie zu beobachten. Da im Tieftemperaturbereich nur wenig Daten vorliegen, ist die Messung der richtungsabhängigen Suszeptibilität bis  $T \ll 1$  K in Vorbereitung, um eine Verknüpfung mit dem Charakter des Phasentüberganges bei  $T = 2.3$  K zu prüfen.

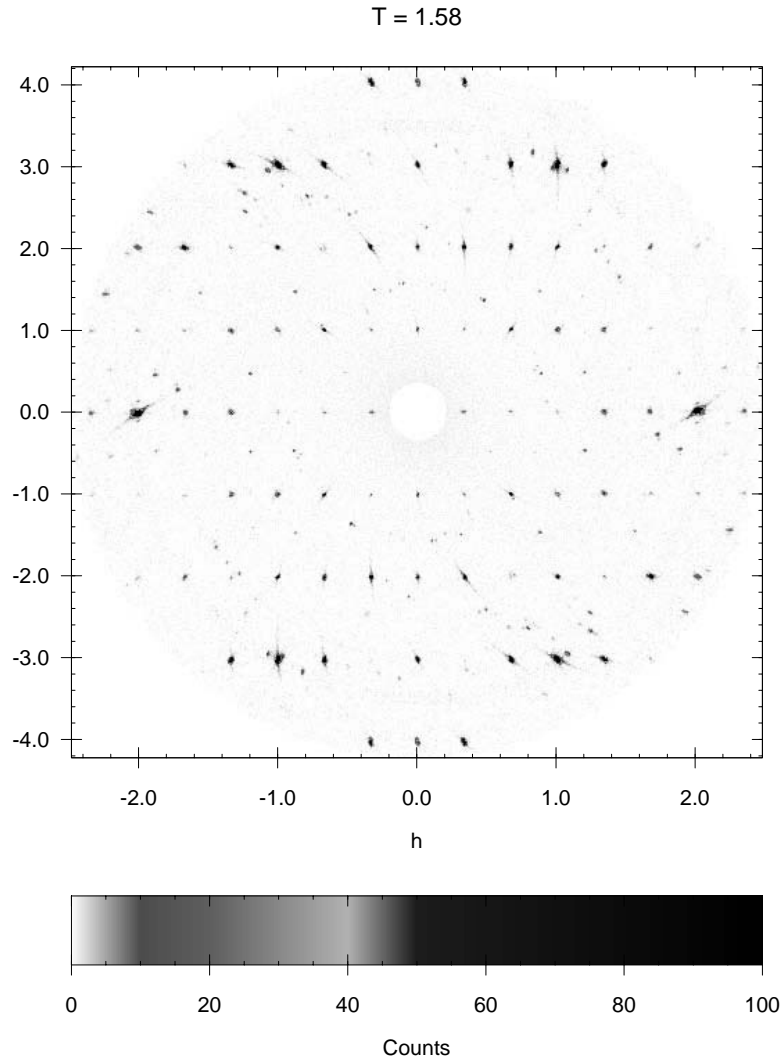


Abbildung 5.8.: Diffraktogramm der reziproken  $ac$ -Ebene bei  $T = 1.6$  K aufgenommen an E2 (HMI). Auf dem  $(h 0 0)$ -Schnitt sind Intensitäten zu beobachten, die zu  $\tau$ -,  $2\tau$ - und  $3\tau$ -Reflexen gehören. Reflexe, die in der Nähe von Positionen mit halbzahligen  $l$  beobachtet werden, sind nicht exakt den bekannten  $TbCu_2$ -Strukturen zuzuordnen.

Das Einkristall-Experiment weist im Gegensatz zum Pulverexperiment durch eine qualitative Aussage nach, dass die magnetischen Momente im  $TbCu_2$  nicht parallel  $a$  gerichtet sind: Liegen die magnetischen Momente entlang  $a$ , so sind die magnetischen Reflexe mit der Indizierung  $(h 0 0)$  verboten. Sowohl bei Messung in reziproker  $ab$ - als auch in reziproker

$ac$ -Ebene sind magnetische Reflexe mit  $(h\ 0\ 0)$  zu beobachten (siehe Abb. 5.8, 5.9), die zu  $\tau$  gehörenden Reflexe bis zur Néel-Temperatur  $T_N$ . Da das ausgewählte Instrument E2 sich durch einen extrem niedrigen Untergrund auszeichnet und die Positionen der genannten Reflexe sehr genau denen des Propagationsvektors  $\tau = (1/3\ 0\ 0)$  und seinen Vielfachen entsprechen, ist damit die Existenz einer Komponente des magnetischen Momentes senkrecht zur  $a$ -Richtung nachgewiesen.

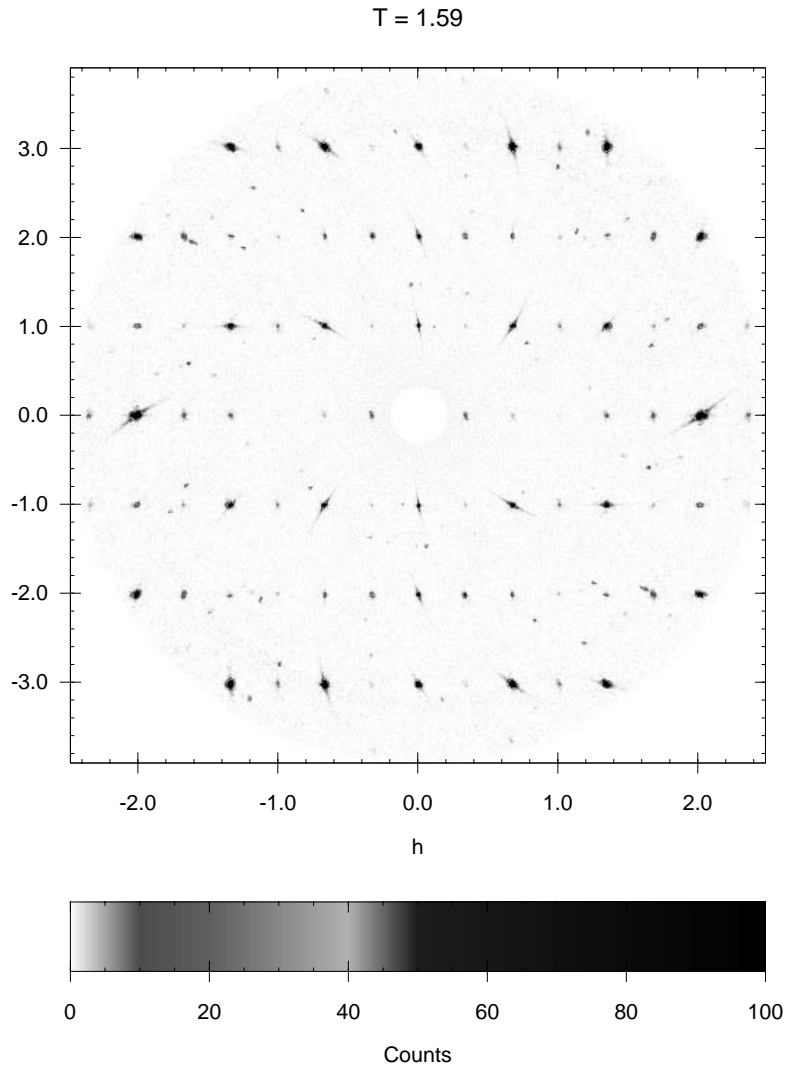


Abbildung 5.9.: Diffraktogramm der reziproken  $ab$ -Ebene bei  $T = 1.6$  K aufgenommen an E2 (HMI). Die Intensität des  $3\tau$ -Reflexes  $(1\ 0\ 0)$  ist gering, sie sinkt mit steigender Temperatur.

### 5.3.3. Anpassung der magnetischen Struktur bei $T = 37$ K

Bei  $T = 37$  K sind die Intensitäten der zu  $3\tau$  gehörenden Reflexe fast verschwunden, allein der starke Reflex  $(1\ 1\ 0) - 3\tau$  bei  $2\Theta \simeq 21^\circ$  ( $\lambda = 2.4$  Å) ist im Spektrum sichtbar. Entsprechend dem in Abb. 5.1 zitierten Phasendiagramm sollte die magnetische Ordnung bei  $T = 37$  K noch

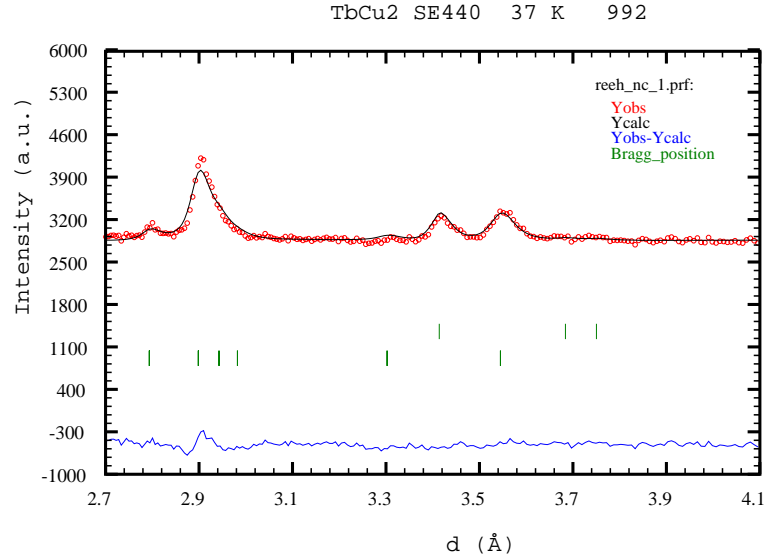


Abbildung 5.10.: Anpassung der Intensitäten aus Pulverdiffraktion an  $TbCu_2$  bei  $T = 37$  K an ROTAX. Das Bild zeigt im Ausschnitt die auf die Momentrachtung sensiblen Reflexe mit der Anpassung der nicht-kollinearen Struktur  $b$ . Es gibt keinen signifikanten Unterschied in den Anpassungen zwischen beiden Modellen bei dieser Temperatur (vgl. Abb. 5.11).

der gewöhnlich mit AF1 bezeichneten Phase entsprechen, also ein „squared-up“-Verhalten zeigen. Die Anpassungen sind sowohl mit einer (nur  $\tau$ ) als auch mit zwei magnetischen Phasen ( $\tau$  und  $3\tau$ ) möglich und liefern dabei gleich gute Verfeinerungsqualitäten für die fundamentale Sinusmodulation. Diffraktogramm-Ausschnitte und Anpassungsergebnisse für das kollineare Strukturmodell in Abb. 5.10 bzw. für das kollineare Modell in Abb. 5.11 dargestellt.

Das magnetische Gesamtmoment beträgt  $M = 5.334 \mu_B$  mit den Amplituden der Fourierkomponenten von  $\mu_\tau = 9.333 \mu_B$  und  $\mu_{3\tau} = 2.611 \mu_B$ . Die Anpassung ohne höhere Harmonische liefert erwartungsgemäß ein etwas zu großes magnetisches Moment. Der Propagationsvektor wird mit  $\tau = (0.33232 \ 0 \ 0)$  bestimmt und unterscheidet sich damit nicht signifikant vom Propagationsvektor bei  $T = 1.6$  K. Aus methodischen Gründen werden die Verfeinerungen mit variablem  $\tau$  und festem  $\tau : 3\tau$ -Verhältnis durchgeführt. Da die Kommensurabilität der  $TbCu_2$ -Struktur zwischen  $T_2$  und  $T = 2.3$  K bisher unstrittig ist und durch das Einkristall-Experiment bestätigt wird, beträgt der Fehler der Verfeinerung der Pulverdiffraktogramme für die  $a$ -Komponente von  $\tau$  etwa 0.001 relative Gittereinheiten.

### 5.3.4. Zusammenfassung

Aus der Anpassung der Pulverdiffraktogramme des  $TbCu_2$  im Temperaturbereich  $1.6 \text{ K} \leq T \leq T_2$  ist sichtbar, dass das bisher als gültig angenommene Modell mit kollinearen magnetischen Momenten, die parallel zur kristallographischen  $a$ -Richtung orientiert sind, die magnetische Struktur nicht vollständig richtig beschreibt. Aus dem Vergleich der gemessenen Intensitäten mit Modellrechnungen kann geschlossen werden, dass die magnetischen Momente nicht allein entlang  $a$  zeigen, sondern zusätzlich eine senkrechte Komponente auftritt. Dies bestätigt ein Neutronenbeugungsexperiment am Einkristall. Zusätzlich zu den



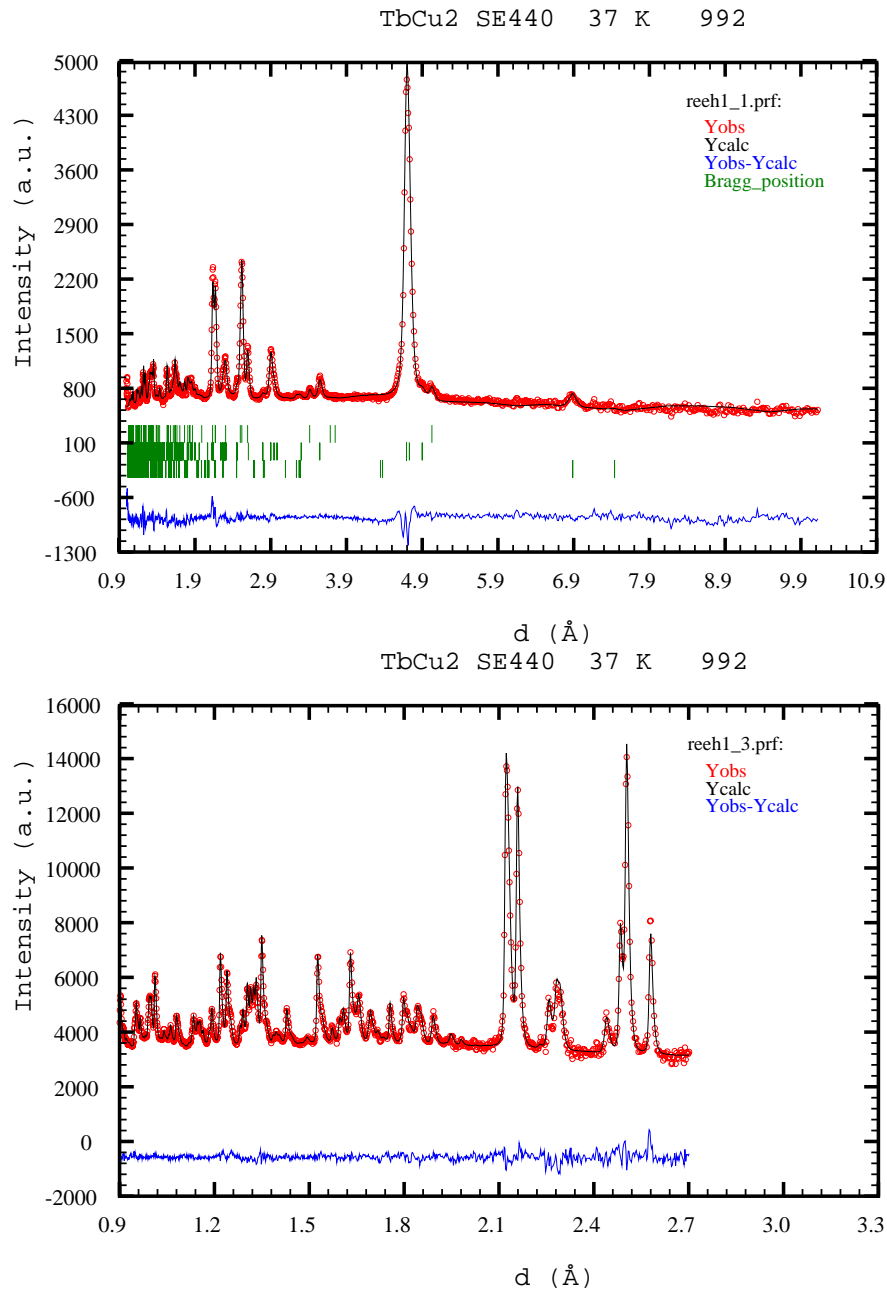


Abbildung 5.11.: Anpassung der Intensitäten aus Pulverdifferaktion an TbCu<sub>2</sub> bei  $T = 37$  K an ROTAX. Dargestellt ist das Ergebniss der Anpassung mit Momenten kollinear entlang  $a$ .

bereits in den Pulverdifferaktogrammen sichtbaren Reflexen der dritten Harmonischen des Propagationsvektors  $\tau = (1/3\ 0\ 0)$  werden am Einkristall auch Reflexe zugehörig zur zweiten Harmonischen des Propagationsvektors beobachtet. Das Modell der magnetischen Struktur ist somit zu korrigieren. Ein elliptisches oder ellipsoidales Modell mit nur geringfügig gegen die  $a$ -Achse verkippten Momenten könnte eine geeignete Beschreibung der magnetischen Struktur darstellen.

#### 5.4. Die magnetische Struktur oberhalb von $T_2$ - Kommensurabilität der Phase AF2

Die Temperatur  $T = 45$  K liegt oberhalb des Phasenüberganges bei  $T_2$ , der in anderen  $RCu_2$ -Verbindungen den Übergang in eine inkommensurable Phase charakterisiert. Die zu  $3\tau$  zuzuordnenden Reflexe sind vollständig verschwunden. In der Fourierdarstellung ist deshalb nur ein Propagationsvektor für die Anpassung erforderlich, wobei eine Unterscheidung in  $Tb_B$ - und  $Tb_A$ -Atome analog [93] nicht erfolgt. Es treten keine Unterschiede in den Verfeinerungsergebnissen zwischen dem kollinearen Strukturmodell mit Momenten entlang  $a$  (Abb. 5.12, 5.13) und dem nicht-kollinearen Strukturmodell  $b$ ) auf, und es gibt keine charakteristischen Fehlanpassungen an den in Tabelle B.3 aufgeführten Reflexen.

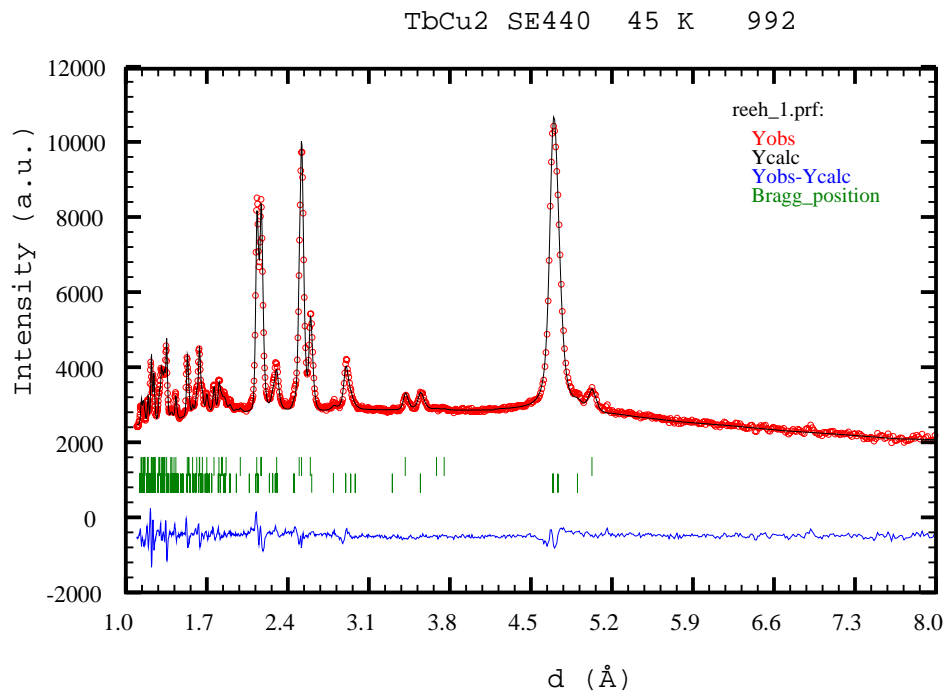


Abbildung 5.12.: Anpassung der Intensitäten aus Pulverdifferaktion an  $TbCu_2$  bei  $T = 45$  K an ROTAX für eine Sinusmodulation mit Momenten entlang  $a$ . Dargestellt ist das Ergebnis der vorderen Detektorbank.

Anpassung	Magn. Modell	$\tau_a$	$\mu_\tau$	$M_{eff}$
Fourier-Transformierte	$b$ )	0.33288	6.782	4.80
Fourier-Transformierte	kollinear $\parallel a$	0.33296	6.678	4.7

Tabelle 5.2.: Größe der Propagationsvektoren, Amplituden und effektiven magnetischen Momente für verschiedene Randbedingungen bei  $T = 45$  K.

Die Amplitude der Sinusmodulation ist  $\mu_\tau = 6.63 \mu_B$ . Das zugehörige effektive Moment beträgt  $M_{eff} = 4.7 \mu_B$ . Dies entspricht gut den Angaben von Iwata et al. [95] und Šíma et al. [94], die ebenfalls einen steilen Abfall der Momente in der Nähe des Phasenüberganges

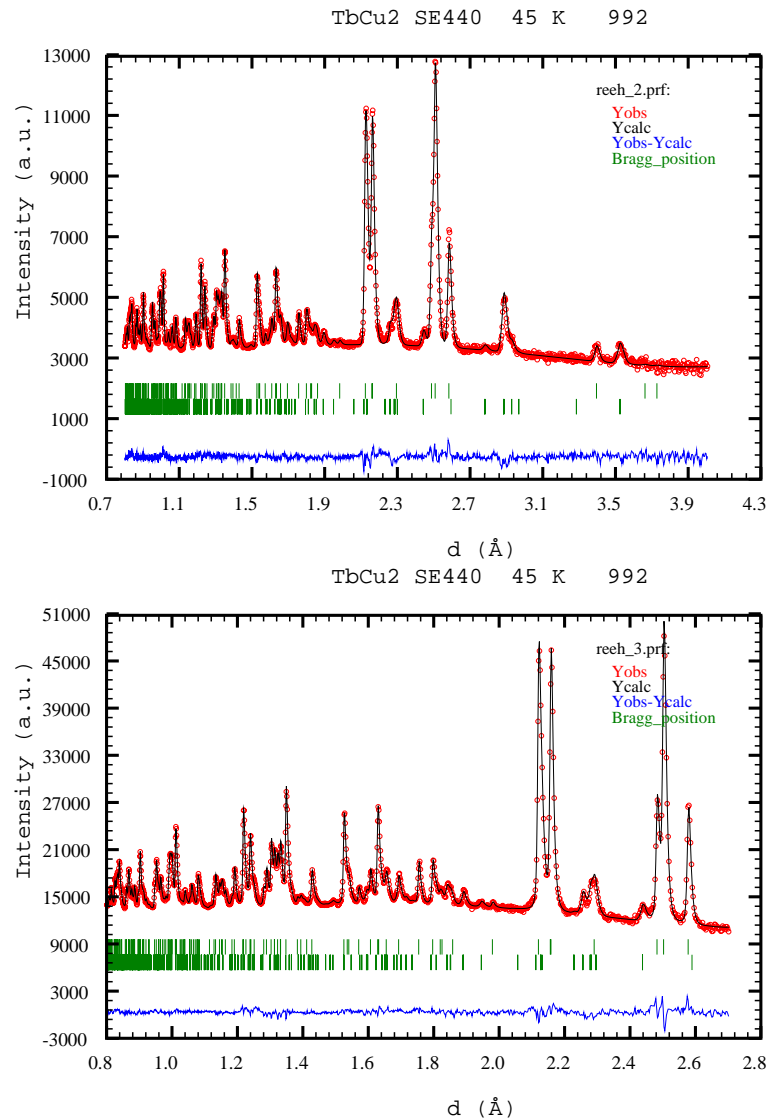


Abbildung 5.13.: Anpassung der Intensitäten aus Pulverdifferaktion an  $\text{TbCu}_2$  bei  $T = 45$  K an ROTAX für eine Sinusmodulation mit Momenten entlang  $a$ . Dargestellt ist das Ergebnis der mittleren Detektorbank (oben) und für Rückstreuung (unten).

zum Paramagnetismus bestimmen.

Der berechnete Propagationsvektor beträgt  $\tau' = (0.3329 \ 0 \ 0)$  (vergleiche Tab. 5.2). Damit ist die Abweichung vom kommensurablen Propagationsvektor  $\tau = (1/3 \ 0 \ 0)$  nicht größer als der Anpassungsfehler für  $\tau$  bei  $T = 1.6$  K (siehe Tab. 5.3). Die Auswertung der Pulverdifferaktogramme liefert damit keine Anhaltspunkte für eine inkommensurable magnetische Struktur oberhalb von  $T = T_2$ , wie aus Analogiebetrachtungen zwischen  $\text{TbCu}_2$  und  $\text{DyCu}_2$  bisher angenommen wird. Dieser Befund wird durch das Einkristallexperiment bestätigt. Die Positionen der magnetischen Reflexe verändern sich nicht mit der Temperatur, und es gibt keine Aufspaltung von magnetischen Reflexen entlang einer der kristallographischen Richtun-

gen. Der Phasenübergang bei  $T = T_2$  wird lediglich durch das Verschwinden des „Squaring-up“ charakterisiert, eine inkommensurable Phase existiert im  $TbCu_2$  nicht. Weiterhin konnte damit gezeigt werden, dass die Rietveldmethode hinreichend empfindlich ist, eine Inkommensurabilität auszuschließen.

## 5.5. Temperaturbereich oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur

Auch oberhalb der für den untersuchten Polykristall bestimmten magnetischen Ordnungstemperatur wird an den Positionen der magnetischen Reflexe Intensität gefunden. Abb. 5.14 zeigt dazu Ausschnitte aus dem Pulverdiffraktogramm von E6 (HMI) in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei Temperaturen  $T \geq 49$  K ist eine Verbreiterung der magnetischen Reflexe zu beobachten. Die damit nachgewiesene kurzreichweitige Ordnung reicht bis etwa  $2 \cdot T_N$  und weist auf das Vorhandensein von magnetisch geordneten Clustern bei diesen Temperaturen hin.

Die starke Nahordnung im  $TbCu_2$  oberhalb  $T_N$  bietet die Möglichkeit, in einem Experiment zur diffusen Streuung Informationen zur Momentrichtung und zur Anisotropie der Kopplung zu erhalten (vgl. Abb. 5.15).

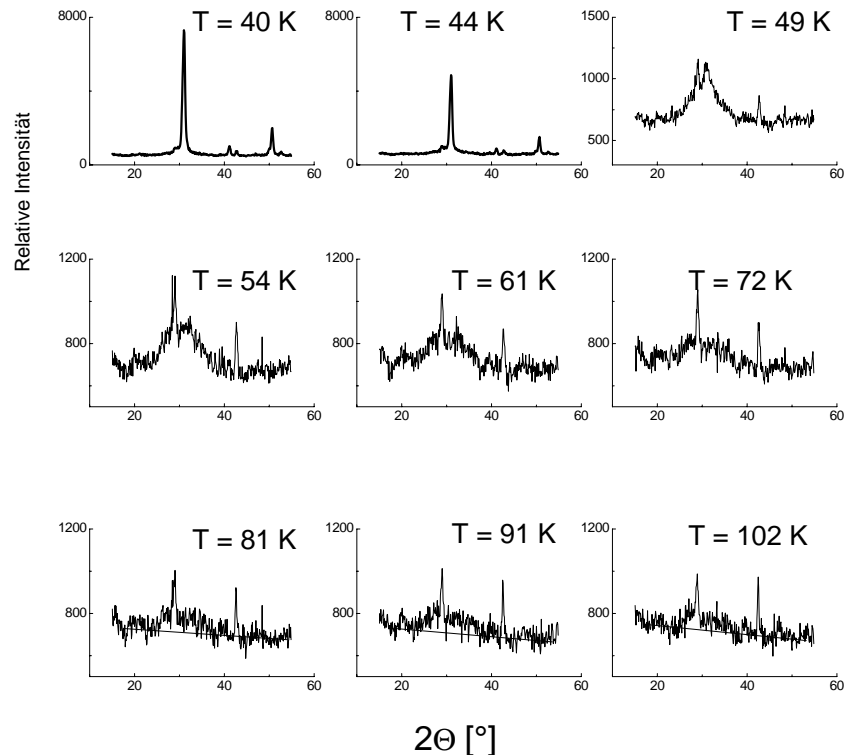


Abbildung 5.14.: Magnetische Fern- und Nahordnung in  $TbCu_2$ . Die Abbildung zeigt den Ausschnitt des Diffraktogramms um den intensitätsschwachen Kernreflex  $(0\ 1\ 1)$  bei  $2\theta \simeq 28^\circ$  und die Gruppe magnetischer Reflexe  $(1\ 0\ 1) - \tau$ ,  $(1\ 1\ 0) - \tau$  und  $(0\ 1\ 1) - \tau$  bei  $2\theta \simeq (28.5...30)^\circ$ .

5.5. Temperaturbereich oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur

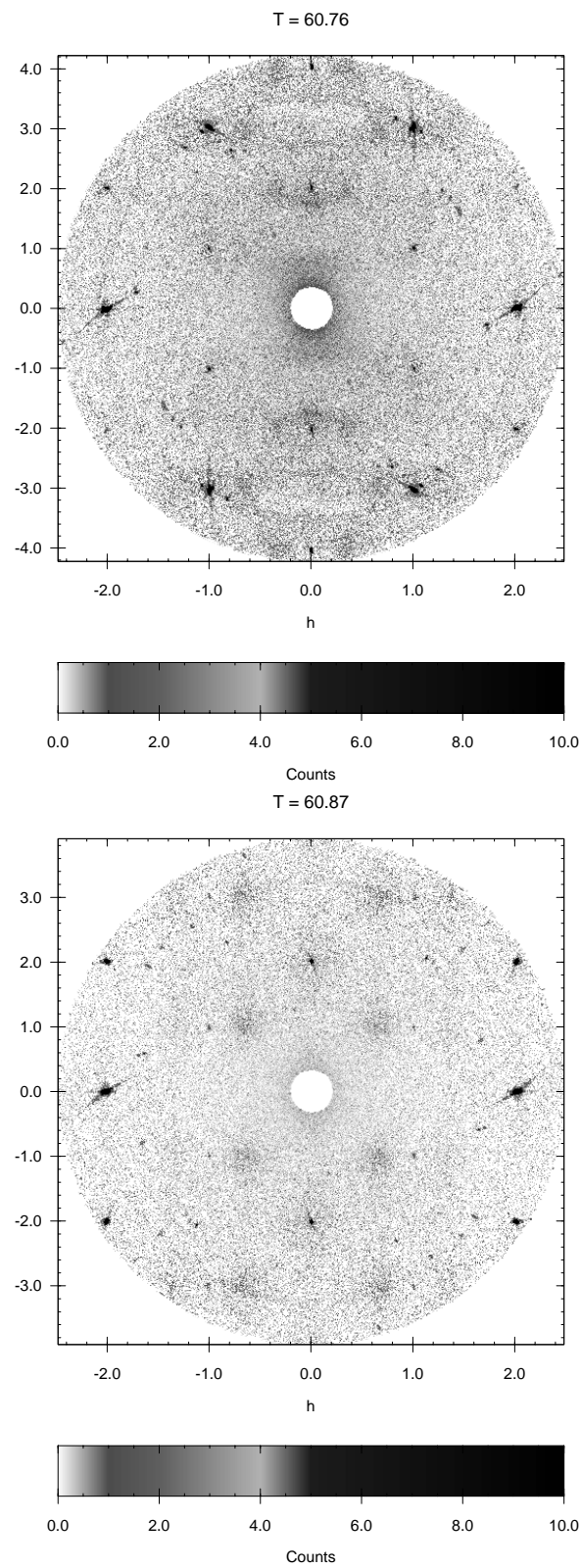


Abbildung 5.15.: Diffuse Streuung in  $\text{TbCu}_2$ . Dargestellt ist die reziproke  $ac$ -Ebene (oben) bzw.  $ab$ -Ebene (unten). Die Messzeit ist identisch zu der in Abb. 5.8 bzw. 5.9 verwendeten, somit für eine numerische Auswertung wesentlich zu klein.

## 5.6. Zusammenfassung

Die magnetische Struktur von TbCu<sub>2</sub> wurde mittels Neutronenbeugung untersucht und erstmals mittels Rietveld-Verfeinerung von Pulverdiffraktogrammen bei verschiedenen Temperaturen erfolgreich angepasst. Für den Fall der Momentrichtung entlang der kristallographischen *a*-Richtung ergibt sich, daß bei  $T = 1.6$  K kein vollständiges „Squaring-up“ der magnetischen Struktur vorliegt. Gitterparameter, Atompositionen und Fourierkoeffizienten der magnetischen Struktur für  $T = 1.6$  K, 37 K, 45 K, 70 K und 300 K sind in Tab. 5.3 zusammengefasst.

T	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$y_{Cu}$	$z_{Cu}$	$y_R$	$\tau$	M [ $\mu_B$ ]
300	4.3146	6.8298	7.3170	0.05244	0.16550	0.54403	-	-
70	4.3170	6.7785	7.3026	0.0524	0.1655	0.5440	-	-
45	4.3159	6.7670	7.3002	0.05336	0.16468	0.54405	0.332912	4.7
37	4.3148	6.7684	7.3026	0.05326	0.16480	0.54401	0.3324	5.23
1.6	4.3139	6.7679	7.3020	0.05259	0.16522	0.54337	0.332718	8.746 / 8.386

Tabelle 5.3.: Übersicht über die Gitterparameter, Atompositionen, Propagationsvektoren und magnetischen Momente in Abhängigkeit von der Temperatur. Die *R*-Werte der Verfeinerungen, die die Verfeinerungsqualität angeben, liegen für die magnetische Struktur zwischen  $R_{\text{mag}} = 2.8$  (Rückbank) und  $R_{\text{mag}} = 6$  (Vorwärtsstreuung), die *R*-Werte für die kristalline Struktur liegen bei den verwendeten Ergebnissen grundsätzlich bei  $R_{\text{Bragg}} = 2\text{-}3$ . Die Anpassung der Raumtemperaturdaten erfolgte mit dem Programm GSAS [99].

Die im Verfeinerungsprozess aufgetretenen Zweifel zur vollständigen Gültigkeit des von Hashimoto und Mitarbeitern [51] vorgeschlagenen und von Divis und Mitarbeitern [93] für unvollständiges „Squaring-up“ erweiterten Modells der magnetischen Struktur mit Momenten entlang der kristallographischen *a*-Richtung wurden durch Neutronenbeugung am Einkristall bestätigt. Im Ergebnis dieses Experimentes ist davon auszugehen, dass die magnetischen Momente nicht exakt parallel zur kristallographischen *a*-Richtung zeigen. Es werden Intensitäten beobachtet, die Reflexen zu  $\tau$ ,  $2\tau$  und  $3\tau$  zuzuordnen sind, eingeschlossen Positionen mit  $(h\ 0\ 0)$ . Intensitäten auf Reflexen zugehörig zur zweiten Harmonischen des Propagationsvektors sowie auf Reflexen  $(h\ 0\ 0)$  sind mit dem o. g. Modell nicht zu erklären. Das Modell der magnetischen Struktur von TbCu<sub>2</sub> ist damit unter Einbeziehung einer Komponente des magnetischen Momentes senkrecht zur kristallographischen *a*-Richtung zu korrigieren.

Eine Modifikation des Modells der magnetischen Struktur [51] in eine nicht-kollineare Struktur mit Momenten innerhalb der pseudohexagonalen *ac*-Ebene ist mit sehr guten Verfeinerungsergebnissen anzupassen. Da die magnetischen Reflexe mit großen Intensitäten im vorliegenden Fall nicht ausreichend sensitiv auf die Richtung der magnetischen Momente sind, ist die Rietveld-Methode hier nur bedingt zur Bestimmung der Richtung der magnetischen Momente geeignet. Diese sollte durch ein Experiment mit resonanter magnetischer Röntgenstreuung oder magnetischer Neutronenbeugung unter Anlegen kleiner Felder erbracht werden.

Zur Interpretation des Phasenüberganges bei  $T = 2.3$  K trägt weder das Beugungsexperiment am Pulver noch das am Einkristall bei. Die Intensitäten und die Positionen der magnetischen Reflexe und der Kernreflexe ändern sich im Temperaturbereich  $1.5 \text{ K} \leq T \leq 6 \text{ K}$  nicht signifikant.

Übereinstimmend zeigen die Neutronenbeugungsexperimente am Pulver und am Einkristall, dass die magnetische Struktur von  $\text{TbCu}_2$  im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen im gesamten Temperaturbereich der magnetischen Ordnung kommensurabel ist.

Eine magnetische Nahordnung ist im  $\text{TbCu}_2$  bis etwa  $2 \cdot T_N$  zu beobachten. Es ist zu klären, inwieweit ein Experiment zur diffusen Streuung quantitative Erkenntnisse über die Anisotropie der Austauschwechselwirkung liefern kann.



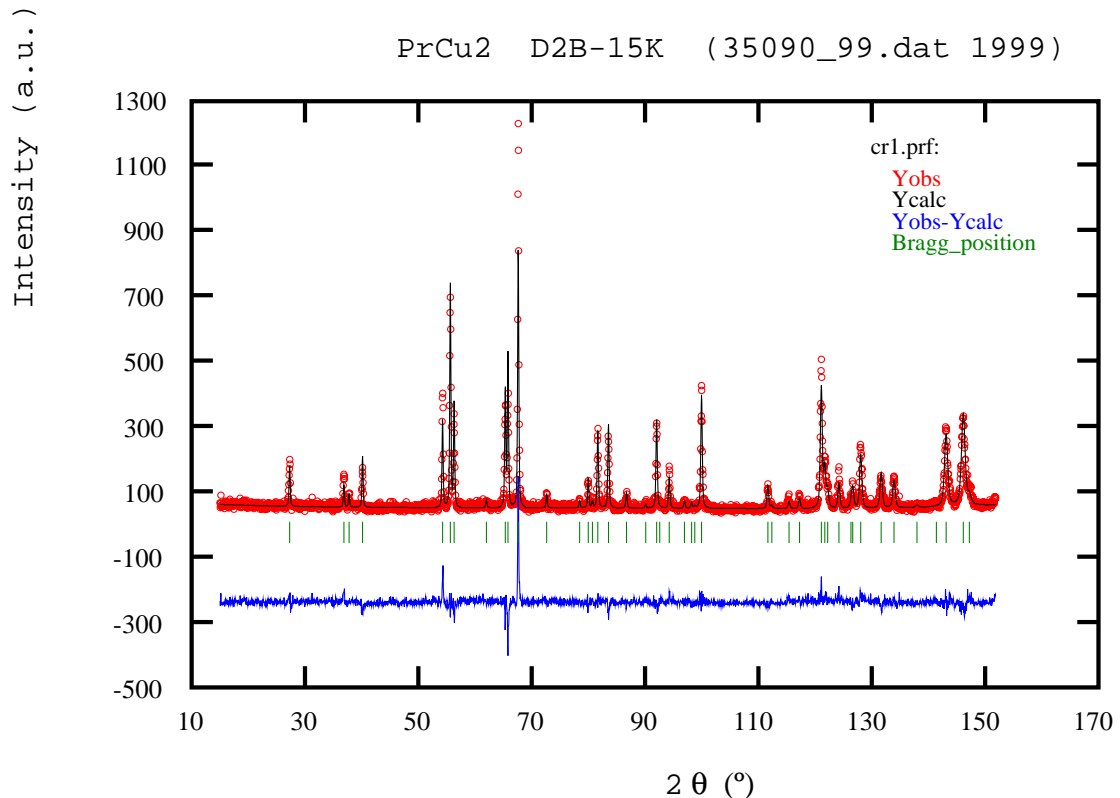


## 6. PrCu<sub>2</sub>: Rietveld-Anpassung der monoklinen Kristallstruktur.

PrCu<sub>2</sub> gilt bis zu sehr tiefen Temperaturen als van Vleck-Paramagnet. Der Grundzustand ist ein Singulett-Zustand und besitzt somit kein magnetisches Moment. Die Suszeptibilität ist unabhängig von der Temperatur, weil fast nur der Grundzustand besetzt ist und höhere Niveaus zunächst nicht thermisch angeregt werden können. Experimentell wird keine rein elektronische magnetische Struktur beobachtet. Eine antiferromagnetische Ordnung unterhalb  $T_N = 54$  mK ist nuklearen Ursprungs, wobei eine Kopplung an das elektronische System stattfindet [100]. Außerdem wird eine kurzreichweitige magnetische Ordnung im Temperaturbereich  $T \leq 60$  K beobachtet [101]. Die sogenannte harte Achse ist bei tiefen Temperaturen im Nullfeld die  $c$ -Achse. Ein metamagnetischer Phasenübergang wird in einem breiten Temperaturbereich von 1.3 K bis 50 K für Felder von 10 T bis zu 32 T parallel zur  $c$ -Achse festgestellt (siehe z. B. [102]), welcher analog zur Konversion der  $c$ - und  $a$ -Achse in DyCu<sub>2</sub> [56] eingeordnet wird. Der Phasenübergang zweiter Ordnung bei etwa  $T = 7.3$  K ist ein kooperativer Jahn-Teller-Übergang [47], bei dem eine Verzerrung des orthorhombischen Kristallgitters zu monokliner Struktur stattfindet. Dabei ändert sich der Winkel zwischen der  $a$ -Achse und der  $c$ -Achse von  $90^\circ$  oberhalb von  $T = 8$  K auf  $89.66^\circ$  bei  $T = 6$  K bzw.  $89.55^\circ$  bei  $T = 4.2$  K (nach [103] aus Röntgenmessungen). Dies wird durch Messungen der elastischen Konstanten gestützt, aus denen der primäre Ordnungsparameter mit  $\varepsilon_{xz}$  gefolgert wird [47].

Die PrCu<sub>2</sub>-Probe wurde von ihrer Herstellung an unter Schutzgas, im allgemeinen He, verwahrt. Das Mahlen und Umfüllen erfolgte direkt vor dem Streuexperiment unter Argon-Atmosphäre, ebenso alle weiteren Umfüllvorgänge. Trotzdem muss eine Alterung der Substanz angenommen werden, da die Probe ca. 9 Monate nach der ersten Messung keinen Jahn-Teller-Übergang mehr zeigte. Zur Charakterisierung der Probe liegen Röntgendiffraktometriespektren mit Cu-K- $\alpha$ -Strahlung bei  $\lambda = 1.78897$  Å mit eingemischtem Si-Standard vor. In diesen Spektren treten wenige Reflexe mit niedriger Intensität zusätzlich zu den Si- und PrCu<sub>2</sub>-Linien auf, welche Nebenphasen zugeordnet werden, aber nicht identifiziert werden konnten [104]. In den Neutronenspektren treten diese Linien nicht in Erscheinung. Für diese Untersuchungen wurde die Schmelzperle direkt vor der Messung gemahlen und dazu vorher gründlich von verfärbten Oberflächenbereichen gereinigt. Es wird daher angenommen, dass die Nebenphasen aus chemisch veränderten Oberflächenschichten stammen, welche aufgrund der Präparation und/oder aufgrund ihres geringen Volumenanteiles für die Ergebnisse der Neutronenstreuung nicht von Bedeutung sind.

Am Diffraktometer D2B des ILL, Grenoble, wurde erstmals Neutronenstreuung temperaturabhängig zur Bestimmung der Kristallstruktur unterhalb des Jahn-Teller-Überganges genutzt. Etwa 5g polykristalline Probe wurden bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 2.398$  Å bei einer Kollimation von  $10'$  und einer Blendeneinstellung von 50/50 horizontal bzw. 201/201 vertikal untersucht. Zunächst wurde durch den Vergleich eines Diffraktogramms bei  $T = 15$  K

Abbildung 6.1.: Diffraktogramm und Rietveld-Anpassung von  $\text{PrCu}_2$  bei  $T=15$  K.

mit einem Diffraktogramm bei  $T = 1.5$  K (Monitortrate je 5000 ) das Aufspalten relevanter Reflexe kontrolliert. Für ein Rietveld-fähiges Spektrum liegen bei  $T = 1.5$  K 24 Scans mit einer Monitortrate von je  $10^5$  vor. In Schritten von  $\Delta T = 0.25$  K bis 9 K sowie bei 9.5 K, 10.0 K, 12 K und 15 K wurde mit wechselnden Startwerten für  $2\Theta$  jeweils das gesamte Spektrum mit Monitor 5000 gemessen. Bei  $T = 15$  K wurden nochmals 10 Scans mit einem Gesamtmonitor von  $5 \times 10^4$  zur Anpassung der orthorhombischen Struktur aufgenommen (Abb. 6.1).

Für die Rietveld-Anpassung der orthorhombischen und der monoklinen Strukturen ist eine Untergrund-Erhöhung zur Verbesserung des Reflex-Untergrund-Verhältnisses notwendig. Nach Summation der entsprechenden Diffraktogramme und Auswahl der Winkelbereiche, in denen aus allen Diffraktogrammen Messwerte vorliegen, wird der 15-K-Untergrund um 20 Impulse und der 1.5-K-Untergrund um 80 Impulse angehoben. Das Ergebnis der Anpassung ist graphisch in Abb. 6.1 dargestellt, die berechneten Parameter sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Es gibt keine Hinweise auf ein Abweichen von der als  $\text{CeCu}_2$  -Struktur bekannten orthorhombischen Raumgruppe *Imma*. Die Gitterparameter sind im Vergleich zu den Werten bei 12 K ([42]) in allen Richtungen leicht verringert. Da dies probenbedingt sein kann oder die Gitterparameter zwischen Einkristall und Pulver variieren können, wird ein Vergleich zu den Absolutwerten bei  $T = 12$  K im Folgenden nicht zur Interpretation herangezogen. Das Verhältnis  $c/a$ , welches ein Maß für die Abweichung von der hexagonalen  $\text{AlB}_2$  -Struktur darstellt, ist bei  $T = 15$  K gegenüber Raumtemperatur verkleinert, d.h. die Verzerrung gegenüber der hexagonalen Struktur ist vergrößert.

Die monokline Struktur, die bei  $T \leq 7.75$  K unterhalb des Jahn-Teller-Überganges be-

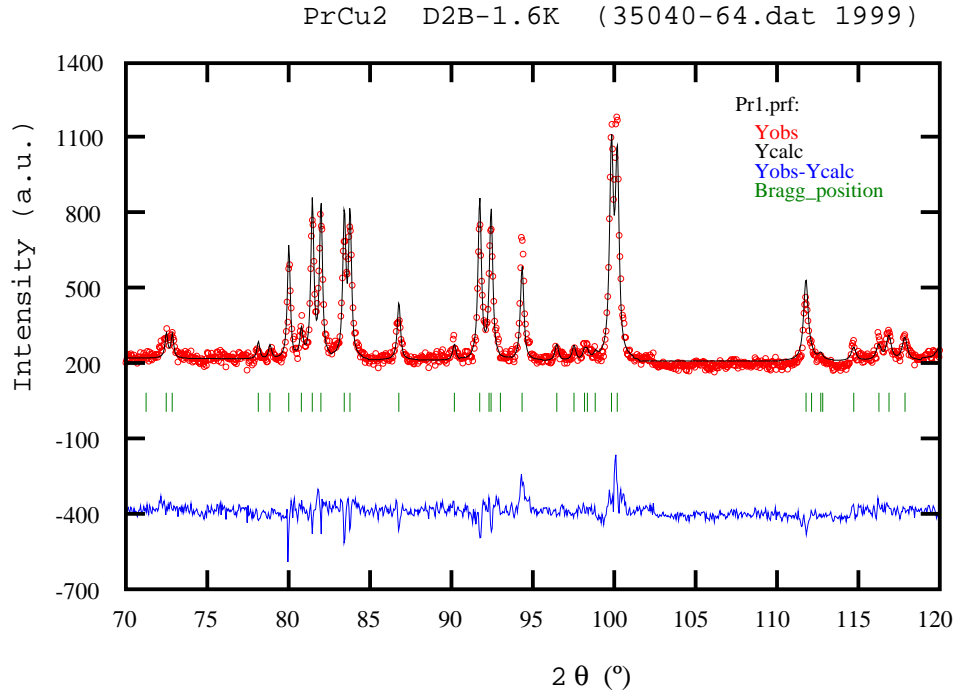


Abbildung 6.2.: Diffraktogramm und Rietveld-Anpassung von PrCu<sub>2</sub> bei T = 1.5 K.

obachtet wird, ist im Diffraktogramm durch Reflex-Aufspaltung zu beobachten (Abb.6.2). Die so ermittelte Übergangstemperatur ist damit im Vergleich zu den o.g. Literaturangaben (7.3 K) etwas größer. Die monokline Aufspaltung ist deutlich bei (h 0 l)-Reflexen sowie am (1 1 2)-Reflex, weniger deutlich z. B. am (1 2 1)-Reflex. Keine Aufspaltung wird gefunden für (0 k l)-, (h 0 0)-, (0 k 0), (h k 0)-Reflexe. Dies lässt insgesamt auf eine starke Beteiligung der ac-Komponente und eine untergeordnete Rolle der b-Richtung schließen, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorausgegangenen Untersuchungen steht. Eine zur Beschreibung geeignete monokline Raumgruppe ist mit  $I 1 2/m 1$  (12:  $C2/m$ ) bestimmt und mit einer Rietveld-Verfeinerung angepasst worden. Die Reflexform ist sehr gut gaußförmig, wie sich auch durch Einzelpeakanpassung zeigen lässt (Abb. 6.5). Ein Wechsel zu pseudo-voigt-förmigen Reflexen führt zu einer geringfügigen Erhöhung des  $R_{\text{Bragg}}$ -Faktors um 0.24. Simuliert man die Aufspaltung des Winkels  $\beta$  in dieser Raumgruppe, so ist eine Reflexverbreiterung am (3 0 3)-Reflex bereits bei kleinsten Abweichungen von  $90^\circ$ , am (1 1 2)-Reflex ab etwa  $\beta = 89.7^\circ$  zu beobachten. Eine Aufspaltung ist ab  $\beta = 89.87^\circ$  am (3 0 3)-Reflex, ab  $\beta = 89.55^\circ$  am (1 1 2)-Reflex sichtbar. Die experimentellen Befunde zur Reflexaufspaltung in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abb. 6.3 und 6.4 dargestellt.

Als Ergebnis der Rietveld-Anpassungen können die Reflexlagen mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden, die berechneten Intensitäten stimmen jedoch bei einzelnen Reflexen

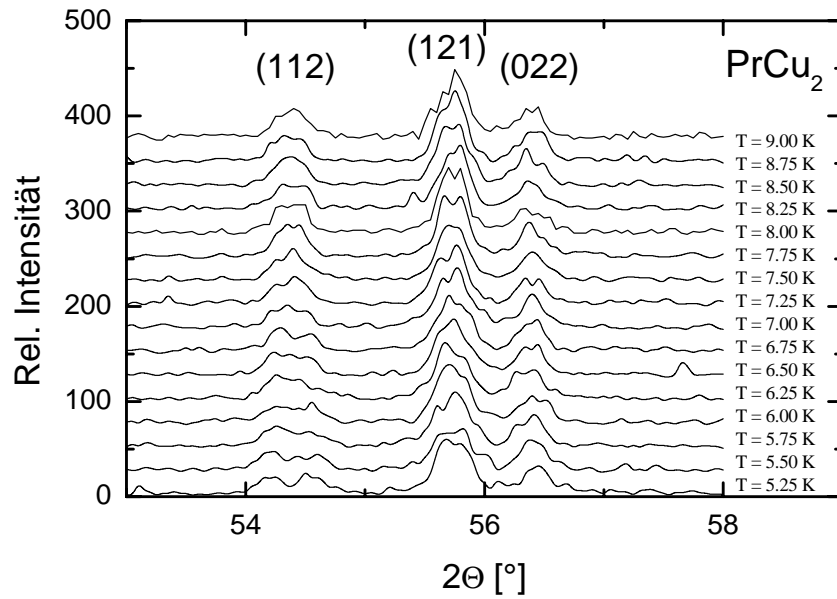


Abbildung 6.3.: Aufspaltung des Reflexes (1 1 2).

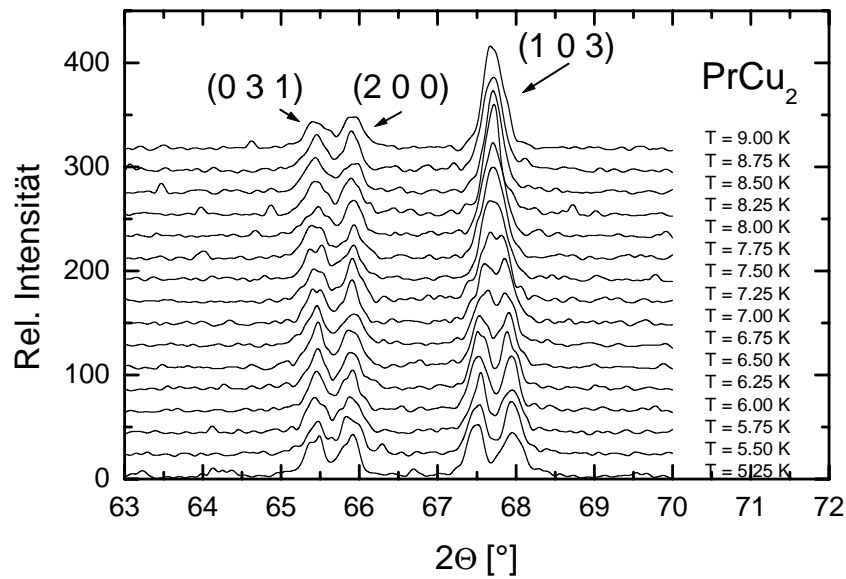


Abbildung 6.4.: Aufspaltung des Reflexes (1 0 3).

nicht mit den beobachteten überein. Da diese Differenz bei beiden Temperaturen, bei denen die Diffraktogramme angepasst wurden, in identischer Weise zu beobachten ist, handelt es sich offensichtlich um Reflexe aus einem einzelnen, im Vergleich zum Pulver zu großen Kristallit.

In der monoklinen Raumgruppe  $I 1 2/m 1$  ist der  $(1 1 0)$ -Reflex erlaubt, besitzt aber im vorliegenden Fall keine Intensität. Eine spätere Messung an demselben  $\text{PrCu}_2$ -Pulver wurde nach etwa 9 Monaten Lagerung an ROTAX (ISIS) bei Raumtemperatur vorgenommen, um für die Untersuchung der  $\text{Tb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2$ -Mischserie einen Standard unter gleichen Versuchsbedingungen zu erhalten. Bei dieser Messung konnte allerdings kein Jahn-Teller-Übergang

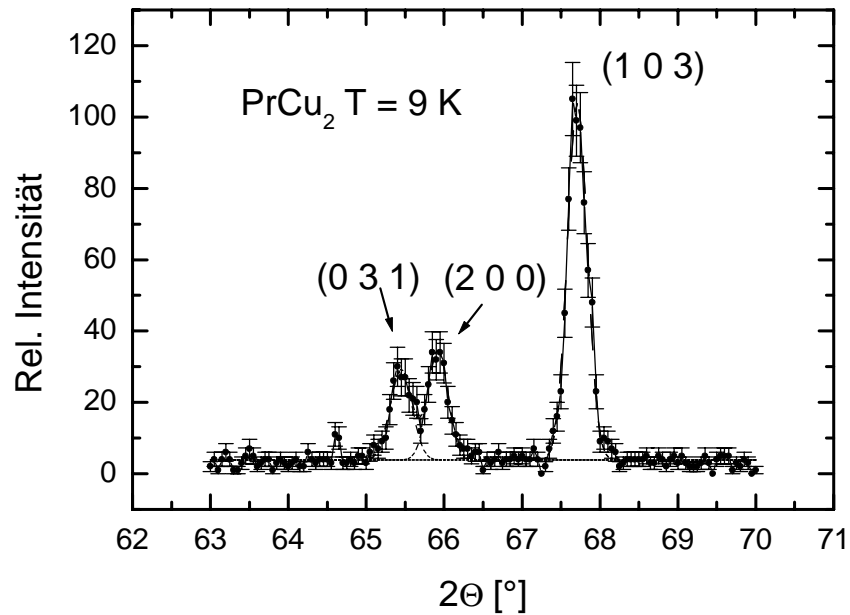


Abbildung 6.5.: Ausschnitt aus dem Diffraktogramm vom D2B (ILL) bei  $T = 9$  K. Durch Einzelpeakanpassung lässt sich zeigen, dass die Reflexe gaußförmig sind.

bei Temperaturen bis zu  $T \leq 1.6$  K beobachtet werden. Eine Drei-Bank-Anpassung (GSAS) für das Raumtemperatur-Diffraktogramm ergab eine zusätzliche Intensität in Winkelbereich  $2\Theta \approx (37-38)^\circ$ , in dem außer den  $(1\ 0\ 1)$ -,  $(0\ 0\ 2)$  und evtl.  $(1\ 0\ -1)$ -Reflexen auch ein möglicherweise vorhandener  $(1\ 1\ 0)$ -Reflex liegt. Auch wenn das Spektrum im Wesentlichen mit der *Imma*-Struktur anzupassen war, lässt sich im Zusammenhang mit dem fehlenden strukturellen Übergang vermuten, dass die Probe strukturellen Veränderungen unterworfen war, welche in Verbindung mit dem Auftreten eines in *Imma* nicht erlaubten  $(1\ 1\ 0)$ -Reflexes auch in anderen  $RCu_2$ -Verbindungen steht. Dies kann während der Lagerung, durch die Beanspruchung der Probe durch das Abkühlen und Erwärmen bei den Neutronenstreuexperimenten oder durch deren Kombination hervorgerufen worden sein.

6.  $\text{PrCu}_2$ : Rietveld-Anpassung der monoklinen Kristallstruktur.

	T = 15 K I $2_1/m$ $2_1/m$ $2_1/a$	T = 12 K [42] I $2_1/m$ $2_1/m$ $2_1/a$	T = 1.5 K I $1$ $2/m$ $1$	T = 1.5 K <sub>OR</sub>
Bragg-Faktor	12.53	-	11.85	
RF-Faktor	8.40	-	8.78	
a [Å]	4.412591	4.4150	4.413301	
b [Å]	6.983373	6.9910	6.982760	
c [Å]	7.403864	7.4100	7.401754	
$\beta$	90.00	90.00	89.505791	
$x_{\text{Cu}}$	0	-	0.24893	-0.0011
$y_{\text{Cu}}$	0.05330	-	0.19687	-0.05313
$z_{\text{Cu}}$	0.16690	-	0.08344	-0.162
$z_{\text{Pr}}$	0.53776	-	0.28801	-0.033
$\Delta a/a(12\text{K})$	$-5.64 \times 10^{-4}$	-	$-3.85 \times 10^{-4}$	
$\Delta b/b(12\text{K})$	$-1.09 \times 10^{-3}$	-	$-1.2 \times 10^{-3}$	
$\Delta c/c(12\text{K})$	$-8.3 \times 10^{-4}$	-	$-1.1 \times 10^{-3}$	
$\Delta a/a(15\text{K})$		-	$1.61 \times 10^{-4}$	
$\Delta b/b(15\text{K})$		-	$-8.8 \times 10^{-5}$	
$\Delta c/c(15\text{K})$		-	$-2.85 \times 10^{-4}$	
c/a	1.6779	1.6784	1.6771	
b/a	1.5826	1.5835	1.5822	
c/b	1.060	1.060	1.060	

Tabelle 6.1.: Gitterparameter und Atompositionen beim  $\text{PrCu}_2$  als Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung. In der letzten Spalte angegeben sind die Differenzen für die Umrechnung der monoklinen Struktur bei  $T = 1.5$  K in die der orthorhombischen Nomenklatur, wie sie im folgenden Kapitel verwendet wird.

## 7. $\text{Tb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2$ : Einfluß der Pr-Substitution auf die kristalline und magnetische Struktur.

Die Substitution des Tb auf den Seltenerd-Plätzen im  $\text{TbCu}_2$  durch Pr erfolgte mit der Zielstellung, die Veränderung von kristalliner und magnetischer Struktur mit steigendem Pr-Gehalt zu untersuchen.  $\text{PrCu}_2$  ist die einzige Substanz der Serie, die bei tiefen Temperaturen einen strukturellen Phasenübergang, jedoch keine magnetische Fernordnung zeigt (vgl. Kap. 6). Von Interesse ist also, bei welchen Pr-Konzentrationen  $x$  der Jahn-Teller-Übergang auftritt und inwieweit die magnetische Struktur durch das als unmagnetisch angenommene Pr verändert oder zerstört wird. Aufgrund des verhältnismäßig großen magnetischen Momentes des Tb ist auch die Induzierung eines magnetischen Momentes auf die Pr-Plätze denkbar.

Eine Serie von polykristallinen  $\text{Tb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2$ -Proben mit  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8,$  und  $0.9$  wurde im Bogenschmelzverfahren hergestellt und unter Schutzgas gelagert. Für die Neutronenbeugung an ROTAX, ISIS, wurden die polykristallinen Schmelzperlen direkt vor der Messung unter Schutzgas gemörsert und in die Probencontainer abgefüllt. Die Messungen erfolgten mit jeweils hoher Statistik bei  $T = 75$  K und bei  $T = 2$  K, um die Strukturen mit Hilfe der Rietveld-Methode mit der kristallinen bzw. magnetischen Struktur des reinen  $\text{TbCu}_2$  zu vergleichen (vgl. z. B. Abb. 7.1). Weiterhin wurden Diffraktogramme mit geringerer Statistik in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen.

Die Auswertung der Diffraktogramme bei  $T = 75$  K, also oberhalb der Néeltemperaturen  $T_N$ , zeigt, dass keine signifikante Störung der kristallinen Struktur auftritt. Es werden keine Überstrukturreflexe beobachtet, und die Rietveld-Anpassung aller Strukturen unter Voraussetzung zufälliger Verteilung der Seltenerd-Atome auf den 4e-Plätzen liefert exzellente Anpassungsergebnisse. Die Raumgruppe *Imma* bleibt also für alle Tb-haltigen Stöchiometrien erhalten. Allein die Probe mit  $x = 0.9$  weist zusätzliche Reflexe mit geringen Intensitäten auf, die als Verunreinigung, nicht als strukturelle Abweichung zu bewerten sind.

Damit werden die in Kapitel 10 vorgestellten Überlegungen zu einer statistischen Besetzung der Seltenerd-Plätze für  $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Cu}_2$  durch die Verwendung des Rietveld-Verfahrens in einer anderen  $\text{Tb}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2$ -Verbindung prinzipiell gestützt.

Die als Ergebnis der Anpassungen berechneten Gitterkonstanten und Atompositionen sind in Abb. 7.2 für  $T = 75$  K und  $T = 2$  K dargestellt. Die Elementarzelle dehnt sich in allen Richtungen mit steigendem Pr-Gehalt aus. Dabei ist die relative Änderung entlang der kristallographischen  $b$ -Richtung am größten und entlang der kristallographischen  $c$ -Richtung am kleinsten. Dieses Verhalten entspricht den Erfahrungen aus anderen  $\text{Tb}_{1-x}\text{R}_x\text{Cu}_2$ -Verbindungen. Der Unterschied in den Gitterkonstanten ist zwischen  $T = 2$  K und  $T = 75$  K im Vergleich zur Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Konzentration  $x$  gering. Letztere ist für  $0 \leq x \leq 0.7$  linear und zeigt bei  $x = 0.8$  einen Knick. Die durch die Verfeinerung bestimmten Atompositionen sind im Gegensatz zu den Gitterparametern nicht signifikant

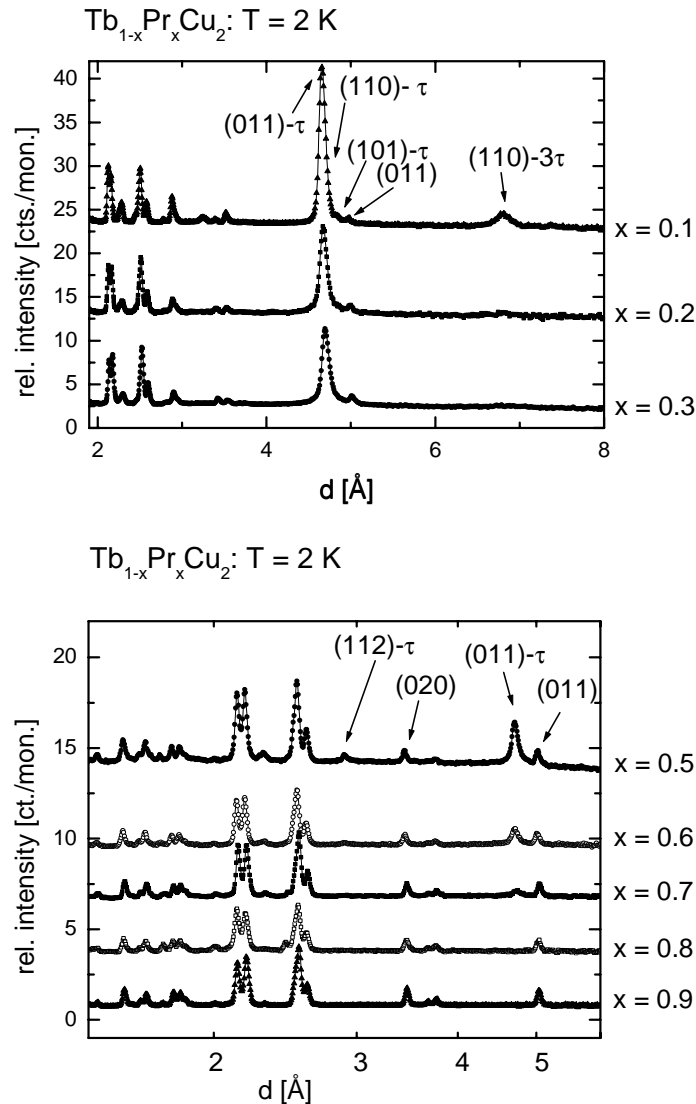


Abbildung 7.1.: Ausschnitt aus dem TOF-Diffraktogramm des  $Tb_{1-x}Pr_xCu_2$  bei  $T \leq 2$  K für verschiedene Pr-Konzentrationen  $x$ , jeweils in Vorwärtsstreuung bei  $28^\circ$  Detektorposition.

konzentrationsabhängig und auch in Abhängigkeit von der Temperatur stabil. Methodisch bedingt ist die statistische Schwankung der Atompositionen größer als die der Gitterparameter; unter Einbeziehung der Konzentrationsabhängigkeit der Gitterparameter kann allerdings der Knick bei  $x = 0.8$  in  $y_{Cu}$  und  $z_R$  beobachtet werden.

Eine magnetische Ordnung wird für Konzentrationen  $x \leq 0.7$  beobachtet. Die Néeltemperatur  $T_N$  sinkt mit der Pr-Konzentration  $x$ . Die magnetischen Reflexe lassen sich dem Propagationsvektor  $\tau$  und seiner dritten Harmonischen  $3\tau$  zuordnen. Die Temperatur  $T'$ , bei der die dritte Harmonische nicht mehr beobachtet wird, sinkt mit der Pr-Konzentration  $x$  wesentlich schneller als die Néeltemperatur  $T_N$ .

Die Anpassung der kristallinen und magnetischen Strukturen bei tiefen Temperaturen ist in gleicher Qualität wie beim  $TbCu_2$  möglich. Sowohl das in Kap. 5 beschriebene kollineare



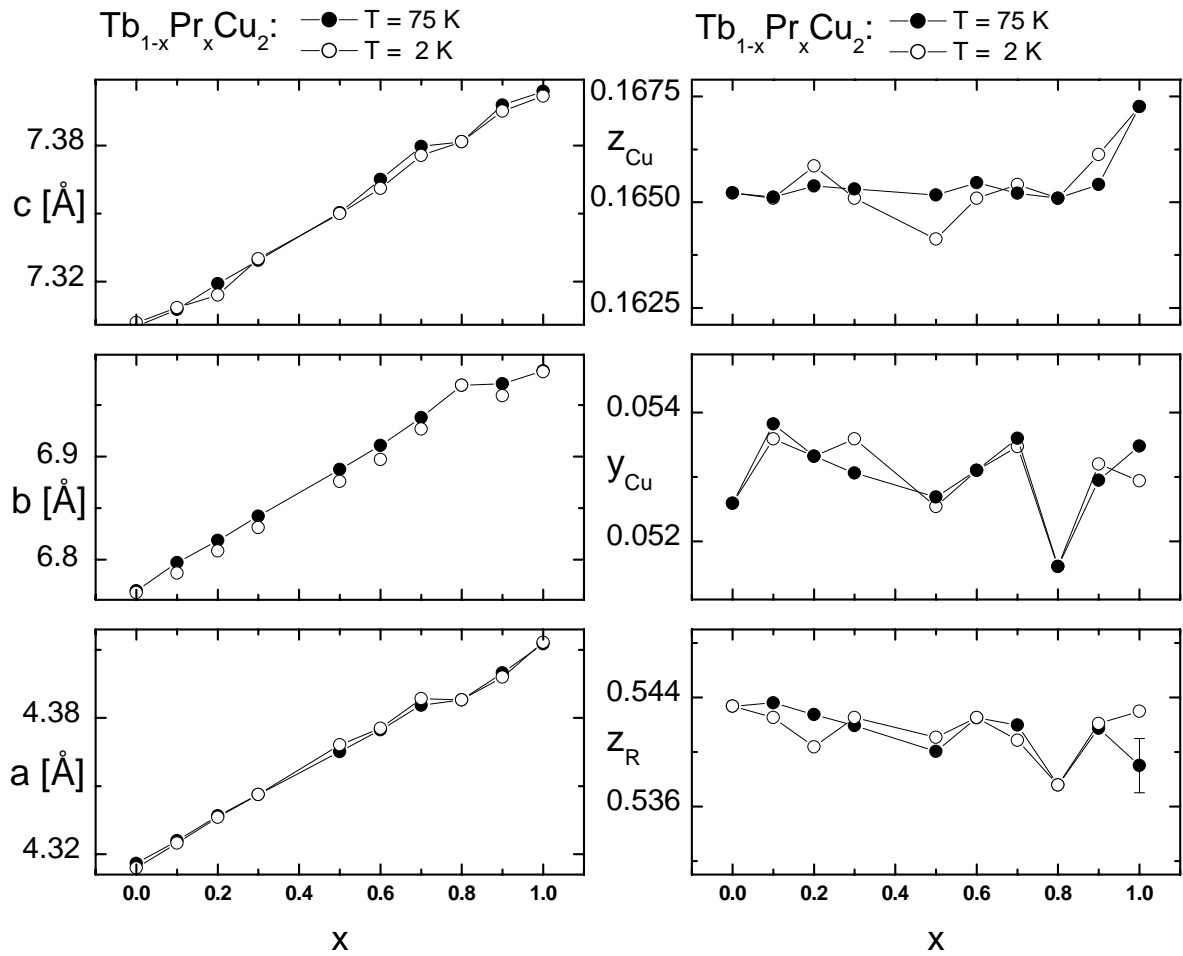


Abbildung 7.2.: Änderung der Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und der Atompositionen  $z_R$ ,  $y_{Cu}$  und  $z_{Cu}$  mit dem Wert  $x$  der Pr-Konzentration bei  $T = 75$  K im Vergleich zu  $T = 1.6$  K. Die Daten für  $x = 1$ , also reines  $\text{PrCu}_2$ , sind auf die orthorhombische Zelle umgerechnet und bei  $T = 1.6$  K und  $T = 15$  K gemessen.

Modell mit Momentrichtung entlang  $a$  nach Hashimoto und Mitarbeitern [51] als auch das in Kap. 5 vorgestellte nicht-kollineare Modell der magnetischen  $\text{TbCu}_2$ -Struktur sind mit guter Qualität zu verfeinern. Die verbleibenden Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Intensitäten von magnetischen Reflexen, beispielsweise für  $x = 0.9$  bei  $d \approx 2.2$  Å, treten für die Reflexe  $(130) -\tau$  und  $(031) -\tau$  (siehe Abb. 7.3) auf, also für Reflexe mit großer  $b$ -Komponente. Es bleibt zu prüfen, ob diese Beobachtung für eine Korrektur des Modells der magnetischen Struktur hilfreich ist.

Abb. 7.4 zeigt die durch Rietveld-Verfeinerung ermittelten Werte für die Fourierkoeffizienten  $\mu_\tau$  und  $\mu_{3\tau}$  für die Propagationen mit  $\tau$  bzw.  $3\tau$  sowie deren Verhältnis  $\mu_{3\tau} / \mu_\tau$  bei  $T = 2$  K. Die Verfeinerung wurde mit zwei magnetischen Phasen - eine Phase beschreibt die Propagation mit  $\tau$ , und eine zweite Phase beschreibt die Propagation mit  $3\tau$  - in der Fourierdarstellung durchgeführt. Die zwei magnetischen Atome der kristallinen Elementarzelle haben dann die Symmetrie  $I - 1$  und in jeder Phase den jeweils gleichen Momentbetrag. Der Anpassungsfehler für die Fourierkoeffizienten  $\mu$  und der Fehler der Konzentrationsbestim-

7.  $Tb_{1-x}Pr_xCu_2$ : Einfluß der Pr-Substitution auf die kristalline und magnetische Struktur.

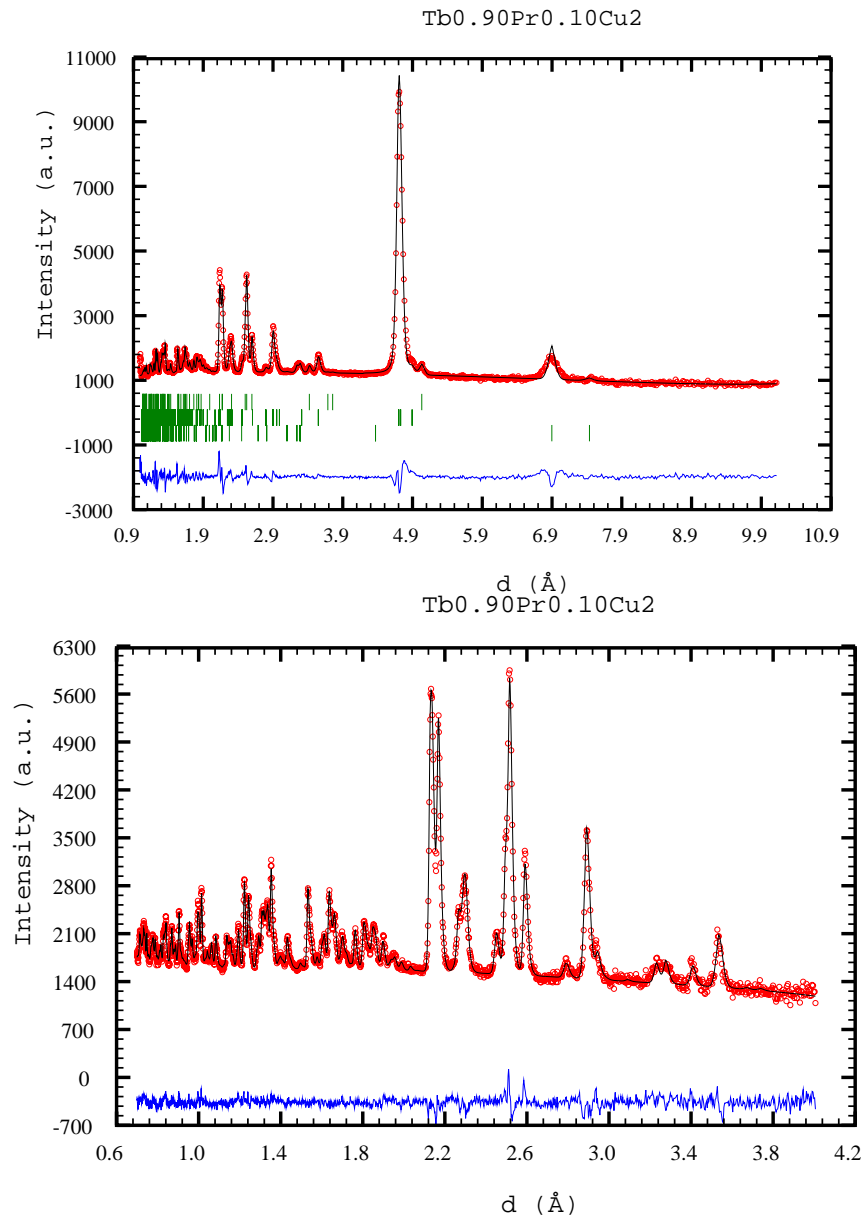


Abbildung 7.3.: Gemessene und berechnete Intensitäten aufgetragen über dem Netzebenenabstand von  $Tb_{0.9}Pr_{0.1}Cu_2$  bei  $T = 2$  K in Vorwärtsstreuung bei  $28^\circ$  Detektorposition (oben) bzw. in Rückstreuung bei  $72^\circ$  Detektorposition (unten) als Ergebnis der Messung an ROTAX im Vergleich zur Rietveld-Anpassung. Die Markierungen kennzeichnen die Positionen der Kernreflexe (oben), der  $\tau$  magnetischen (Mitte) und der  $3\tau$  magnetischen (unten) Reflexe.

mung [105] sind kleiner als die verwendeten Symbole. Bis  $x \leq 0.3$  ist die dritte Harmonische der fundamentalen Propagation noch vorhanden, ab  $x = 0.5$  werden Reflexe zugehörig zu  $3\tau$  nicht mehr beobachtet. Die magnetische Struktur ist also für höhere Pr-Konzentrationen

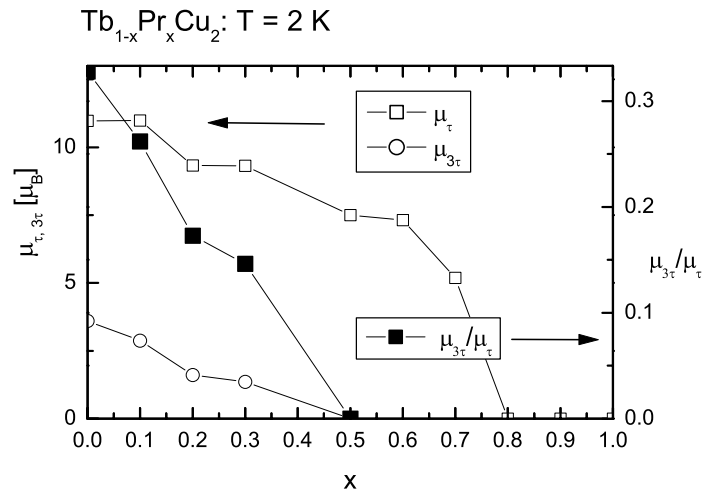


Abbildung 7.4.: Änderung der Fourierkoeffizienten  $\mu_\tau$  und  $\mu_{3\tau}$  sowie des Verhältnisses  $\mu_{3\tau}/\mu_\tau$  mit der Pr-Konzentration  $x$ . Für vollständiges „Squaring-up“ wird  $\mu_{3\tau}/\mu_\tau = 1/3$  erwartet.

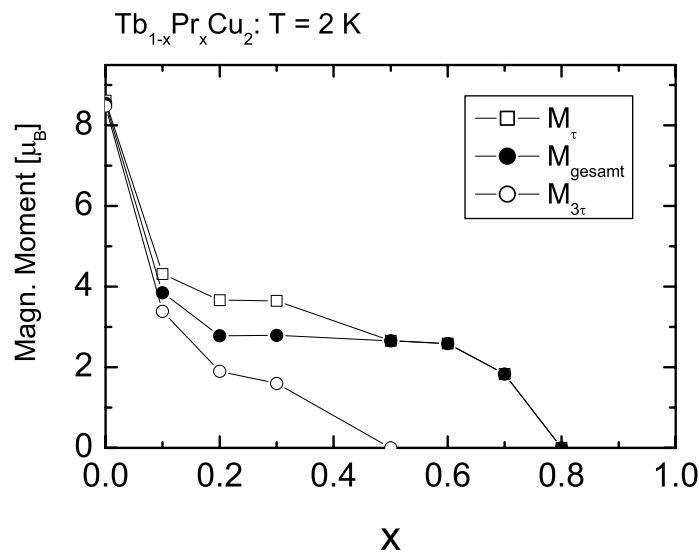


Abbildung 7.5.: Magnetische Momente  $M_\tau$  und  $M_{3\tau}$  berechnet aus den Fourierkoeffizienten  $\mu_\tau$  bzw.  $\mu_{3\tau}$  der beiden magnetischen Rietveld-Phasen und das nach Gleichung 7.1 berechnete Gesamtmoment  $M_{\text{gesamt}}$  pro Tb-Atom.

sinusmoduliert, für niedrige Pr-Konzentrationen tritt ein zumindest teilweises „Squaring-up“ auf. Der Fourierkoeffizient  $\mu_{3\tau}$  der dritten Harmonischen sinkt näherungsweise linear mit der Pr-Konzentration  $x$  (Abb. 7.4, offene Kreise). Der Fourierkoeffizient  $\mu_\tau$  für die fundamentale Propagation weist bei mittleren Pr-Konzentrationen  $x$  ein Plateau auf und sinkt dann sehr schnell ab (Abb. 7.4, offene Quadrate). Das Verhältnis  $\mu_{3\tau}/\mu_\tau$  gibt den Grad des „Squaring-up“ an.

Bei  $x = 0$ , also im reinen  $\text{TbCu}_2$ , ist dieses Verhältnis mit  $\mu_{3\tau}/\mu_\tau = 0.328$  sehr nahe

7.  $Tb_{1-x}Pr_xCu_2$ : Einfluß der Pr-Substitution auf die kristalline und magnetische Struktur.

$\mu_{3\tau}/\mu_\tau = 1/3$  für vollständiges „Squaring-up“. Unter Pr-Einmischung sinkt  $\mu_{3\tau}/\mu_\tau$  mit steigender Pr-Konzentration stark ab und damit auch der Grad des „Squaring-up“, bei  $x = 0.5$  liegt eine rein sinusmodulierte magnetische Struktur vor. Abb. 7.5 zeigt die aus den Fourierkoeffizienten berechneten magnetischen Momente der beiden magnetischen Phasen und das nach

$$M = \mu_\tau \cdot 2\cos(2\pi \cdot \boldsymbol{\tau} \mathbf{r}) + \mu_{3\tau} \cdot 2\cos(2\pi \cdot 3\boldsymbol{\tau} \mathbf{r}) \quad (7.1)$$

berechnete magnetische Gesamtmoment  $M$  (in  $\mu_B$ ) pro Tb-Atom.

Die Reflexform der zu  $\boldsymbol{\tau}$  zuzuordnenden Reflexe im Diffraktogramm der Mischsubstanzen zeigt keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zum reinen  $TbCu_2$ . Während allerdings die Halbwertsbreite im  $TbCu_2$  für die starken  $3\boldsymbol{\tau}$ -Reflexe bei großen  $d$ -Werten um etwa die Hälfte größer ist als die der  $\boldsymbol{\tau}$ -Reflexe, vergrößert sich die Halbwertsbreite der  $\boldsymbol{\tau}$ -Reflexe mit steigender Pr-Konzentration im  $Tb_{1-x}Pr_xCu_2$  unwesentlich, die der  $3\boldsymbol{\tau}$ -Reflexe drastisch (siehe Abb. 7.6). Die Geräteauflösung ist für große  $d$ -Werte ( $d \sim 7 \text{ \AA}$ ) und die verwendete Detektorposition nicht bekannt, kann aber für diesen  $d$ -Bereich mit etwa  $\Delta d/d \sim 0.07$  abgeschätzt werden. (Im Bereich kleinerer  $d$ -Werte ist die instrumentbedingte Auflösung wesentlich höher, siehe dazu [35, 34].) Diese Reflexverbreiterung ist nicht durch thermische Fluktuation der Momente zu erklären, da auch für  $x = 0.3$  die Temperatur  $T = 2 \text{ K}$  weit unterhalb der Néeltemperatur  $T_N$  liegt ( $2\text{K} \ll T_N/10$ ). Die Reflexverbreiterung ist also strukturbedingt. Offensichtlich reagiert die im Realraum dichter abtastende  $3\boldsymbol{\tau}$ -Modulation empfindlicher auf die lokalen Störungen, die durch die Tb-Substitution hervorgerufen werden, als die im Realraum mit geringerer Frequenz abtastende Modulation mit der fundamentalen Propagation  $\boldsymbol{\tau}$ .

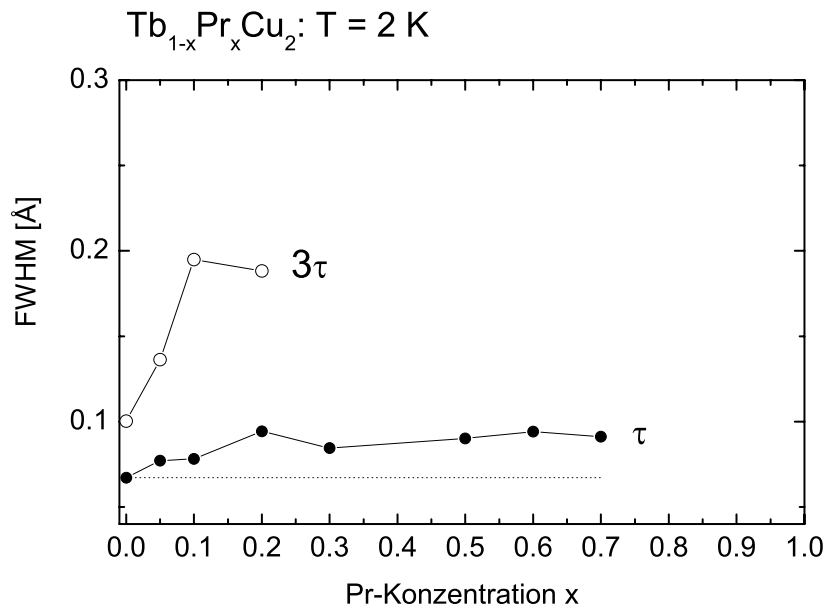


Abbildung 7.6.: Halbwertsbreiten ermittelt aus Einzelreflexanpassungen in Abhängigkeit der Pr-Konzentration  $x$ . Die gestrichelte Linie dient der optischen Verdeutlichung.

Bei Variation des  $TbCu_2$  durch Einmischung von Pr auf den Tb-Plätzen zum  $Tb_{1-x}Pr_xCu_2$  bleibt also die  $CeCu_2$ -Struktur bei Konzentrationen bis  $x = 0.9$  und bis zu

---

Temperaturen  $T \geq 1.6$  K erhalten. Die Gitterparameter steigen linear mit steigender Pr-Konzentration, das  $c/a$ -Verhältnis steigt nur geringfügig von 1.68 ( $x=0$ ) auf 1.69 ( $x=1$ ). Da sich auch die Atompositionen im Rahmen des Anpassungsfehlers nicht signifikant ändern, ist auch keine Variation der kristallinen Struktur in Bezug auf die Nähe zur hexagonal verwandten Struktur zu beobachten. Dies trifft für den magnetisch ungeordneten wie für den magnetisch geordneten Zustand zu.

Bei Verwendung der bisher bekannten Modelle der magnetischen Struktur des  $\text{TbCu}_2$  lassen sich die Diffraktogramme bei tiefen Temperaturen mit guter Qualität anpassen. Es wird bereits für kleine Pr-Konzentrationen ein unvollständiges „Squaring-up“ beobachtet. Für Konzentrationen  $x \geq 0.5$  ist die magnetische Struktur sinusmoduliert. Unabhängig von der Temperatur zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Gitterparameter ein Abknicken bei der Konzentration, bei der die magnetische Ordnung nicht mehr zu beobachten ist ( $x=0.8$ ), damit ist ein Einfluß der magnetischen Ordnung auf die kristalline Struktur der Mischsubstanz zu beobachten. Durch Anwendung eines verbesserten Modells der magnetischen Struktur in der Rietveld-Verfeinerung ist eine Verbesserung der Verfeinerungsqualität für die Anpassung der magnetischen Phasen zu erwarten, allerdings werden die vorgestellten Ergebnisse bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit der Gitterparameter, der Fourierkoeffizienten und der magnetischen Momente dadurch nicht qualitativ verändert werden.

Ein Vergleich der für Pr-Einmischung beobachteten Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Ordnung mit der Substitution von Y zeigt, dass im  $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2$  die sinusmodulierte Hochtemperaturstruktur nicht wie im  $\text{TbCu}_2$  und im  $\text{Tb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_2$  kommensurabel ist, sondern analog zu  $\text{DyCu}_2$  inkommensurabel [106]. Dies lässt auf eine Beteiligung der Pr-Atome an der magnetischen Ordnung schließen, möglicherweise über ein induziertes magnetisches Moment, wie beispielsweise in  $\text{Pr}_2\text{PdSi}_3$  [107] beobachtet wird. Die berechneten Werte für das effektive magnetische Moment pro Tb-Atom unterscheiden sich nicht wesentlich zwischen beiden Substitutionsreihen  $\text{Tb}_{1-x}(\text{Pr,Y})_x\text{Cu}_2$ , so dass näher zu untersuchen bleibt, in welcher Weise die Eigenschaften der gemischten Substanz von der Art des substituierenden Atoms abhängen.

7.  $Tb_{1-x}Pr_xCu_2$ : Einfluß der Pr-Substitution auf die kristalline und magnetische Struktur.

---

## 8. DyCu<sub>2</sub>: Existenz einer Harmonischen in der Hochtemperaturphase.

Die magnetischen Eigenschaften von DyCu<sub>2</sub> ähneln denen von TbCu<sub>2</sub> in vielen Details. Das magnetische Phasendiagramm ist bis auf die niedriger liegenden Phasenübergangstemperaturen identisch zu dem von TbCu<sub>2</sub> (siehe Abb.5.1). Auch die magnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen wird als dieselbe wie bei TbCu<sub>2</sub> angegeben (Abb. 5.2, [55, 53]). Allerdings wird bei DyCu<sub>2</sub> ein zusätzlicher magnetischer Beitrag in der spezifischen Wärme unterhalb von  $T = 9$  K beobachtet [96], bei der gleichen Temperatur steigt das magnetische Moment bei DyCu<sub>2</sub> im Gegensatz zu anderen Seltenerd-Metallen wieder an [108]. Neutronenstreuuntersuchungen liegen von Koike und Mitarbeitern [109] am Einkristall vor, bei denen der Propagationsvektor in der Phase AF1 von  $\boldsymbol{\tau} = (1/3 \ 0 \ 0)$  und  $3\boldsymbol{\tau} = (1 \ 0 \ 0)$  sowie eine deutliche Inkommensurabilität oberhalb von  $T_2 = 19$  K in der Phase AF2 nachgewiesen werden:  $\boldsymbol{\tau}' = (1/3+\delta \ 0 \ 0)$  mit  $\delta = 0.012$ . Dabei wird die Temperaturabhängigkeit der Intensitäten an den Reflexen von  $\boldsymbol{\tau}$ ,  $\boldsymbol{\tau}'$  und  $3\boldsymbol{\tau}$  untersucht. Es wird keine dritte Harmonische zum Propagationsvektor in der inkommensurablen Phase beobachtet.

Die Möglichkeiten der Untersuchungen von DyCu<sub>2</sub> mit Neutronen sind aufgrund des großen Absorptionsquerschnittes von Dy sehr eingeschränkt. Zum einen werden die Messzeiten für die Untersuchung von Details unverträglich lang, zum anderen sind die Berechnungen von integrierten Intensitäten unter Beachtung der Absorption für das reale Experiment oft schwierig. Das hier vorgestellte Neutronenexperiment an E6 (HMI) wurde vor allem im Sinne eines Standards gleicher Herstellungsbedingungen für die Mischproben (siehe Kap. 7, 9 und 10) durchgeführt. Rietveldfähige Datensätze stehen nicht zur Verfügung. Die Messbedingungen wurden so gewählt, dass trotz der zugunsten der Auflösung verringerten Einfallssinten-

hkl	$I_{calc}$	$I_{obs}$
(1 1 0) - $\boldsymbol{\tau}$	358	291
(0 1 1) - $\boldsymbol{\tau}$	1174	119
(1 1 0) - $3\boldsymbol{\tau}$	199	38.7
(1 0 1) - $3\boldsymbol{\tau}$	13	-
(1 1 0) - ( $\boldsymbol{\tau}'$ )	362	81
(0 1 1) - ( $\boldsymbol{\tau}'$ )	1183	296
(1 1 0) - $3(\boldsymbol{\tau}')$	401	-
(1 0 1) - $3(\boldsymbol{\tau}')$	26	37.5

Tabelle 8.1.: Vergleich berechneter und gemessener Intensitäten magnetischer Reflexe im DyCu<sub>2</sub>. Die Absolutwerte der mit IC-POWLS berechneten Intensitäten sind durch einen frei wählbaren Faktor skalierbar. Zu berücksichtigen ist das Verhältnis der Intensitäten benachbarter Reflexe zueinander.

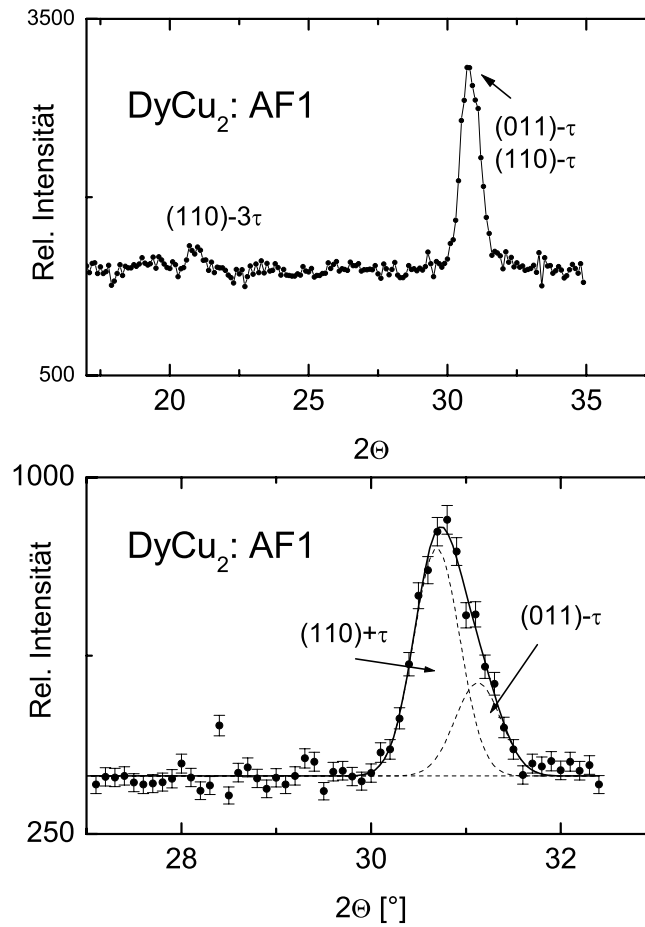


Abbildung 8.1.: Magnetische Reflexe in der Phase AF1 im  $\text{DyCu}_2$ . Die Messkurve in der oberen Abbildung zeigt zur besseren Veranschaulichung der Intensität des  $3\tau$ -Reflexes aufsummierte Intensitäten der temperaturabhängigen Messungen im Bereich  $1.6 \text{ K} \leq T \leq 17.6 \text{ K}$ . Die untere Abbildung zeigt die Einzelreflexanpassung der sich überlagernden Reflexe  $(1\ 1\ 0) - \tau$  und  $(0\ 1\ 1) + \tau$  bei  $T = 1.6 \text{ K}$  (Originaldaten). Die gemessenen Intensitäten sind durch die Punkte mit den zugehörigen Fehlerbalken dargestellt, die durchgezogene Linie repräsentiert die Summe der Intensitäten der beiden berechneten Reflexe, die gestrichelten Linien zeigen die berechneten Intensitäten der einzeln angepassten Reflexe.

sitäten die magnetischen Reflexe bei kleinen Winkeln interpretierbar sind. Zur Verringerung der Absorption wurde ein flacher Probenhalter verwendet. Tabelle 8.1 zeigt für die einzelnen magnetischen Reflexe des vorderen Winkelbereiches berechnete und gemessene Intensitäten.

Abbildung 8.1 zeigt die magnetischen Hauptreflexe  $(1\ 1\ 0) - \tau$  und  $(0\ 1\ 1) - \tau$ . Die Reflexform für den hier betrachteten Winkelbereich wurde als sehr gut gaußförmig bestimmt. In der Einzelreflexanpassung gibt es nur eine Möglichkeit, die zwei genannten Reflexe an das Messergebnis anzupassen. Der untere Teil der Abbildung zeigt das Ergebnis der Anpassung. Offensichtlich ist, dass das Intensitätsverhältnis nicht dem aus ICPOWLS-Rechnungen er-



warteten entspricht und qualitativ umgekehrt dem der  $\text{TbCu}_2$ -Intensitäten ist. Die starke Absorption ist dafür nicht die Ursache, da diese zu kleineren Winkeln zunimmt und die Reflexe sehr dicht beinander liegen. Betrachtet man nur die Reflexe des vorderen Winkelbereiches, kann wiederum durch eine Änderung der Momentrichtung eine Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung hergestellt werden. Das dazu verwendete Modell hebt allerdings die antiferromagnetische Kopplung entlang der  $b$ -Richtung auf und wird nach bisherigen Kenntnissen nicht durch makroskopische Untersuchungen gestützt.

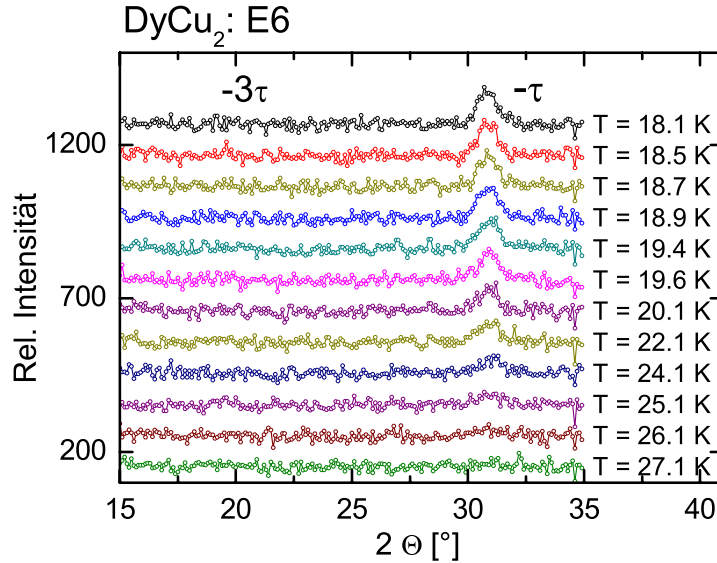


Abbildung 8.2.: Die magnetischen Reflexe  $(1\ 1\ 0) - 3\tau$  und  $(1\ 0\ 1) - 3\tau$  bzw.  $(1\ 1\ 0) - \tau$  und  $(0\ 1\ 1) + \tau$  im  $(\text{DyCu}_2)$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

Durch das Ergebnis der Einkristall-Messung von Koike und Mitarbeitern [109] wurde die Inkommensurabilität der Propagation in der Hochtemperaturphase AF2 eindeutig nachgewiesen. Unklar ist bisher, ob die magnetische Struktur der Phase AF2 sinusmoduliert ist oder ein „Squaring-up“ aufweist. Aus Analogieüberlegungen wird eine inkommensurable, sinusmodulierte Struktur vermutet (vgl. Kapitel 2). Der Nachweis, dass keine Reflexe der Harmonischen des fundamentalen Propagationsvektors existieren, ist allerdings für magnetische Strukturen mit kleinen messbaren magnetischen Intensitäten sehr schwierig, da ein sinnvoll festzulegendes Intensitäts-Kriterium in der Regel zu einer größeren als der sinnvoll aufzuwendenden Messzeit führt. Als Kompromiss wurde die Messung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Intensitäten im hier vorgestellten Experiment genutzt, um durch anschließende Summation der Messwerte im Temperaturbereich des Auftretens der Phase AF2 eine erforderliche Statistik zu erzielen, die eine Aussage zum Auftreten eines  $3\tau$ -Reflexes erlaubt.

Abbildung 8.2 zeigt den vorderen Winkelbereich der Einzelmessungen für Temperaturen  $18.1\text{ K} \leq T \leq 27.1\text{ K}$ , also von Temperaturen unterhalb des Phasenüberganges  $\text{AF1} \rightarrow \text{AF2}$  bis zur Néel-Temperatur  $T_N$ . In diesen Diffraktogrammen wird das Absinken der Intensität des bei etwa  $T \sim 19\text{ K}$  von  $\tau$  in  $\tau'$  übergehenden Reflexes mit der Temperatur beobachtet. Die Intensität der  $3\tau$ -Reflexe ist übereinstimmend mit dem Ergebnis der Messungen von Koike und Mitarbeitern [109] im Temperaturbereich  $18\text{ K} \leq T \leq 19\text{ K}$  nicht mehr messbar. Auch an den Positionen der  $3\tau'$ -Reflexe  $(1\ 0\ 1) - 3\tau'$  ( $2\Theta \approx 19^\circ$ ) bzw.  $(1\ 1\ 0) - 3\tau'$  ( $2\Theta \approx 20.5^\circ$ )

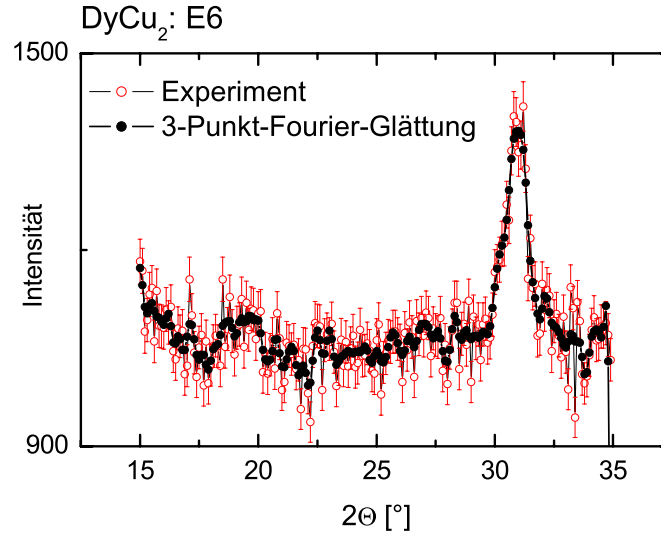


Abbildung 8.3.: Die magnetischen Reflexe  $(1\ 0\ 1) - 3\tau'$  ( $2\Theta \approx 19^\circ$ ) bzw.  $(1\ 1\ 0) - 3\tau'$  ( $2\Theta \approx 20.5^\circ$ ) und Reflexe zu  $\tau'$  in AF2 ( $\text{DyCu}_2$ ). Die Abbildung zeigt die aufsummierten Intensitäten der in Abb. 8.2 dargestellten einzelnen Messungen für Temperaturen  $19.6 \leq T \leq 27$  K. An der Position des Reflexes  $(1\ 0\ 1) - 3\tau'$  ist in Folge der durch die Summation verbesserten Statistik magnetische Intensität beobachtbar.

ist keine Intensität sichtbar. In Tab. 8.1 sind für einen Vergleich die berechneten Verhältnisse der integrierten Intensitäten der betrachteten Reflexe ersichtlich.

In Abbildung 8.3 ist das Ergebnis der Summation der Intensitäten der Einzelmessungen dargestellt (helle Punkte), zusammen mit dem statistischen Fehler dieser Summe (helle Fehlerbalken) und einer Glättung der summierten Intensitäten (dunkle Punkte). Die untere Grenztemperatur für die Summation wurde mit  $T = 19.6$  K um 0.6 K höher gewählt als die höchste in der Literatur zitierte Phasenübergangstemperatur für den Phasenübergang AF1  $\rightarrow$  AF2, so dass beim Übergang in eine sinusmodulierte Struktur am Phasenübergang keine magnetische Intensität an  $3\tau$ -Positionen beobachtet werden sollte. Die verbesserte Statistik zeigt, dass magnetische Intensität zugehörig zu einem  $3\tau'$ -Reflex auftritt. Damit tritt im  $\text{DyCu}_2$  eine Phase mit inkommensurabler „squared-up“ Struktur auf. Der Wert von  $\delta$  entspricht dem in [109] bestimmten Wert von  $\delta = 0.012$ . Im Vergleich zur kommensurablen Struktur (vgl. Abbildung 8.1), bei der die zu beobachtende Intensität dem Reflex  $(1\ 1\ 0) - 3\tau'$  zuzuordnen ist, findet man in der inkommensurablen Struktur die messbare Intensität auf der Position des Reflexes  $(1\ 0\ 1) - 3\tau'$ . Da das geordnete magnetische Moment und damit die magnetische Intensität mit steigender Temperatur sinkt, kann durch die verwendete Summation der Intensitäten nicht geklärt werden, ob es in der Nähe von  $T_2$  eine inkommensurable „squared-up“ Zwischenphase analog zum  $\text{NdCu}_2$  gibt oder ob die gesamte Phase AF2 im Temperaturbereich  $T_2 \leq T \leq T_N$  mit gleichen Momenten auf allen magnetischen Positionen zu beschreiben ist, also keine rein sinusmodulierte magnetische Struktur im  $\text{DyCu}_2$  existiert. Dazu ist ein weiteres Experiment erforderlich. Die Differenz der gemessenen zu den berechneten Intensitäten bzw. Intensitätsverhältnissen kann durch eine Modifikation der magnetischen Strukturmodelle in AF1 bzw. AF2 erklärt werden.

## 9. Dy<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>: Konzentrationsabhängigkeit der Gitterparameter.

Analog zum DyCu<sub>2</sub> sind Neutronenbeugungsuntersuchungen an Dy<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub> durch den hohen Neutronen-Absorptionskoeffizienten des Dy erschwert. Somit wurden aus zeitlichen Gründen bisher nur Messungen bei Raumtemperatur an ROTAX (ISIS) durchgeführt. Beugungsdaten liegen von drei Detektorbänken vor und wurden mit GSAS [99] einzeln verfeinert. Alle Diffraktogramme sind in der Raumgruppe *Imma* exzellent anzupassen. Abb. 9.1 zeigt das Ergebnis dieser Anpassungen für die Gitterparameter in Abhängigkeit von der Y-Konzentration  $x$ .

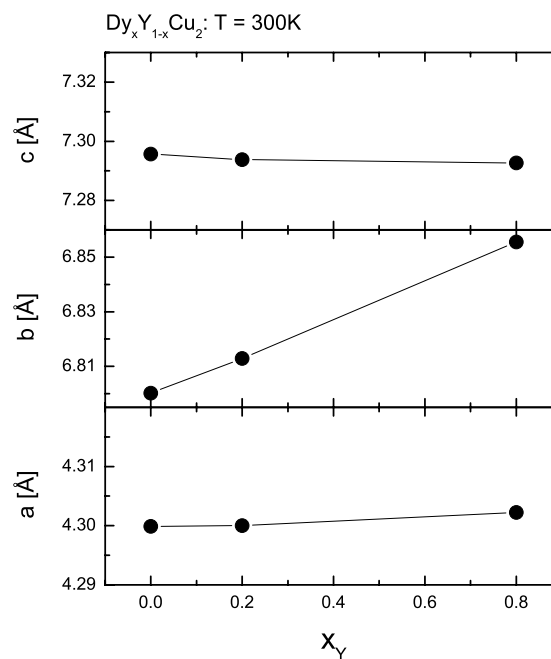


Abbildung 9.1.: Abhängigkeit der Gitterparameter  $a, b, c$  von der Konzentration  $x$  der Y-Beimischung im Dy<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub> bei Raumtemperatur.

Im Ergebnis der Anpassungen der kristallographischen Strukturen der Serie lässt sich feststellen, dass der auf die Mischung empfindliche Parameter die Gitterkonstante  $b$  ist, während sich  $a$  und  $c$  nicht signifikant ändern. Im Umfeld der bereits diskutierten Einflüsse auf Kristallstruktur und magnetische Strukturen erscheint naheliegend, dass die unterschiedlichen Ionenradien von Dy und Y durch eine veränderte Einstellung der Zick-Zack- oder Sesselstruktur der in  $b$ -Richtung verschobenen Cu-Ebenen kompensiert werden.

9.  $Dy_{1-x}Y_xCu_2$ : Konzentrationsabhängigkeit der Gitterparameter.

---

## 10. Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>: Elementspezifische magnetische Ordnung.

Die Substitution des Tb durch das Dy auf den Seltenerd-Plätzen erfolgte mit der Zielstellung, die Veränderung der kristallinen und magnetischen Struktur infolge einer Substitution durch ein magnetisches Seltenerd-Atom - auch im Vergleich zur Substitution mit unmagnetischen Seltenerd-Atomen - zu untersuchen. Da die Einmischung von Pr in TbCu<sub>2</sub> und von Y in DyCu<sub>2</sub> nur zu veränderten Gitterparametern, nicht aber zu einer Veränderung der kristallinen Struktur führen, und da sich Tb und Dy nur unwesentlich in ihren Atomradien unterscheiden, wird im Tb<sub>0.5</sub>Dy<sub>0.5</sub>Cu<sub>2</sub> die Störung der kristallinen Struktur ebenfalls als nur geringfügig erwartet. Da die magnetischen Strukturen von TbCu<sub>2</sub> und DyCu<sub>2</sub> sehr ähnlich sind, wurden durch die Dy-Substitution insgesamt nur kleine strukturelle Effekte erwartet.

Wie auch für reines DyCu<sub>2</sub> ist die Untersuchung von Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub> mit Neutronenbeugung bereits für  $x \geq 0.5$  durch den hohen Absorptionsquerschnitt von Dy erschwert. Deshalb wurde an E6 (HMI) Pulverdiffraktion an Proben mit  $x = 0.25, 0.5, 0.75$  zur Charakterisierung der Kristallstruktur und der Probenqualität durchgeführt, um anschließend an einer ausgewählten Konzentration von  $x = 0.5$  die magnetische Struktur mit Neutronenbeugung an E2 (HMI) und die Elementspezifik des Magnetismus mit resonanter magnetischer Röntgenstreuung an ID20 (ESRF) jeweils am Einkristall zu untersuchen.

### 10.1. Kristallstruktur und Besetzung der *R*-Plätze in den Mischproben

Zur Feststellung der Kristallstruktur wurden die Neutronen-Pulverdiffraktogramme oberhalb der Ordnungstemperatur zunächst mit ICPOWLS-Rechnungen verglichen, in denen die CeCu<sub>2</sub>-Struktur und eine zufällige Verteilung der Seltenerd-Atome angenommen wurden. Die Übereinstimmung bzgl. der auftretenden nuklearen Reflexe und deren Intensitäten lassen im Rahmen der Messunsicherheit den Schluss zu, dass die gleiche kristalline Struktur wie bei den Randsubstanzen vorliegt.

Weiterhin ist zu klären, ob die Seltenerd-Atome in statistischer Verteilung vorliegen oder ob es eine zusätzliche Ordnung der Seltenerd-Atome untereinander gibt, oder ob als Zwischenstufe eine kurzreichweitige Ordnung bzw. Clusterbildung vorliegt.

- a) Die Besetzung der zwei kristallographischen Plätze durch jeweils eine Atomsorte bzw. eine Ordnung der Seltenerd-Atome im Kristall würde zu einer Überstruktur führen, da die Symmetrie gebrochen und Auswahlregeln aufgehoben werden. Mit einer Überstruktur verbundene Reflexe sind jedoch in keiner der Substanzen nachgewiesen worden. Dies stimmt überein mit den Ergebnissen anderer Gruppen [110],[79], die am Tb<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub> aus Röntgenmessungen keine Hinweise auf Überstrukturen gefunden haben. Zu beach-

ten ist, dass Röntgenbeugung in diesem Falle sehr empfindlich auf die Verteilung der Seltenerd-Atome reagiert, weil die Elektronenzahl von Y deutlich von der des Tb abweicht.

- b) Kurzreichweitige Ordnung, Clusterbildung: Das Auftreten solcher Effekte ist nicht durch erste Prinzipien zu begründen oder auszuschließen; herstellungsbedingte Ursachen sollten großen Einfluss auf die Realstruktur haben. Experimentelle Hinweise sind Modulationen im Untergrund des Neutronenspektrums (diffuse Streuung) sowie Abweichungen in der Form der nuklearen Reflexe desselben. Ersteres erfordert eine besonders genaue Bestimmung des Spektrenuntergrundes und wird in der Regel an speziellen Instrumenten durchgeführt. Die Messungen am E6 (HMI) lassen aufgrund der Geräteeigenschaften und der für diesen Zweck viel zu geringen Statistik keine Aussagen zu diesem Problem zu. Für  $Tb_{1-x}Dy_xCu_2$  überlagert sich noch die ebenfalls den Untergrund beeinflussende Absorption der Neutronen durch das Dy. Allerdings sind die Reflexe der E6-Spektren ausgezeichnet mit Gauss-Funktionen anzupassen; es ist keine Überlagerung von lorentzförmigen Anteilen zu beobachten, wie durch diffuse Streuung zu erwarten wäre.

Für die weitere Auswertung der experimentellen Ergebnisse an den  $Tb_{1-x}R_xCu_2$ -Proben ist damit von einer zufälligen Verteilung der Seltenerd-Atome auf den 4e-Plätzen in der  $CeCu_2$ -Struktur ausgegangen worden. Die Ergebnisse der Rietveld-Anpassungen bestätigen dies.

## 10.2. Die magnetische Struktur von $Tb_{0.5}Dy_{0.5}Cu_2$

Die Néel-Temperaturen  $T_N$  sind für  $TbCu_2$  und  $DyCu_2$  sehr verschieden (54 K bzw. 27 K), die Néel-Temperaturen für die gemischten Substanzen liegen erwartungsgemäß zwischen diesen beiden Randwerten. Abb. 10.1 zeigt das  $(H, T)$ -Phasendiagramm für  $x = 0.5$ .  $T_N = 35$  K und die Übergangstemperatur zwischen den Phasen AF1 und AF2  $T_2 = 25$  K liegen zwischen den Werten von  $TbCu_2$  ( $T_2=27$  K) und  $DyCu_2$  ( $T_2=19$  K). Unter dem Einfluss magnetischer Felder parallel zur kristallographischen  $a$ -Achse wird bei tiefen Temperaturen eine zusätzliche Phase F1 beobachtet, die für  $TbCu_2$  und  $DyCu_2$  nicht bekannt ist (vgl. Abb. 5.1). Weiterhin werden die Temperaturen, bei der die sogenannte Achsenkonversion beobachtet wird (vgl. Kap. 2), im Vergleich zu den Randsubstanzen signifikant abgesenkt, und die nach der Konversion vermutlich hexagonale Struktur ist im Mischkristall stabiler als in den Kristallen der Randsubstanzen. Letzteres wird durch ein nochmals erniedrigtes Konversionsfeld bei wiederholten Konversionszyklen ohne zwischenzeitliche Erwärmung und durch eine im Vergleich zu den Randsubstanzen höhere Relaxationstemperatur beobachtet. Offensichtlich treten in der nur schwach gestörten Struktur Stabilisierungseffekte auf, die die Konversion erleichtern und den konvertierten Zustand stabilisieren. Daraus resultiert ein besonderes Interesse an den strukturellen Eigenschaften der Substanz.

Die kristalline und magnetische Struktur des  $Tb_{0.5}Dy_{0.5}Cu_2$  wurde zunächst an E2 (HMI) mit Neutronenbeugung untersucht. Dazu wurden an einem Kristall von etwa  $2 \times 2 \times 2$  mm<sup>3</sup> Größe Diffraktogramme in der  $ac$ -Streuebene bei  $\lambda = 2.39$  Å mit  $b = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 1$  und in der  $bc$ -Streuebene bei  $\lambda = 1.21$  Å mit  $a = 0, 1/3, 2/3$  aufgenommen. Wie in den Pulverdiffraktogrammen werden keine nuklearen Reflexe beobachtet, die nicht der  $CeCu_2$ -Struktur zuzuordnen sind. Die magnetische Struktur kann im Rahmen der Messfehler als

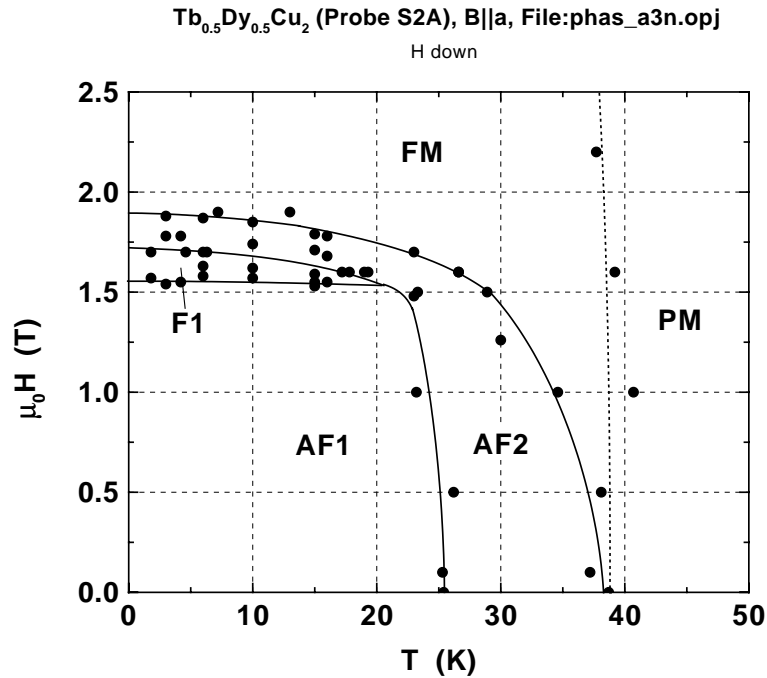


Abbildung 10.1.: Magnetisches Phasendiagramm ( $H, T$ ) für Felder parallel zur kristallographischen  $a$ -Achse im  $Tb_{0.5}Dy_{0.5}Cu_2$ .

übereinstimmend mit der von Hashimoto und Mitarbeitern für reines  $TbCu_2$  [51] bzw.  $DyCu_2$  [55] interpretiert werden. Vergleicht man die Ergebnisse jedoch mit denen der E2-Messung am  $TbCu_2$  (siehe Kap. 5.3.2), so sind auch im  $Tb_{0.5}Dy_{0.5}Cu_2$ -Diffraktogramm Reflexe zugehörig zu  $\tau = (1/3\ 0\ 0)$ ,  $2\tau$  und  $3\tau$  auf der  $(h\ 0\ 0)$ -Linie zu beobachten.

An einem zweiten Einkristall desselben Zuchtkristalles wurde eine Oberfläche senkrecht zur  $a$ -Achse für das Experiment mit resonanter magnetischer Röntgenstreuung poliert. Das Instrument wurde in azimuthaler Konfiguration benutzt, d.h. ein zusätzlicher Kreis ist so montiert, dass die gestreute Intensität bei Drehung der Probe um den Streuvektor  $Q$  detektiert werden kann. Der verwendete Displex-Kryostat erreichte eine minimale Temperatur von etwa  $T \approx 13$  K. Aufgrund vertikaler Streugeometrie war die einfallende Strahlung  $\sigma$ -polarisiert, die Probe in  $ac$ -Streugeometrie orientiert. Die Photonenergien wurden nahe der Tb- und Dy- $L_3$ -Kanten gewählt, als Analysatorkristalle kamen Al(222) und Graphit(006) zur Anwendung, da diese für die jeweiligen Energien Beugungswinkel nahe  $\vartheta_{pol} = 90^\circ$  aufweisen.

Abb. 10.2 zeigt die gemessene Intensität in Abhängigkeit von der Energie am Beispiel der Tb- $L_3$ -Kante für einen Ladungs- und einen magnetischen Reflex. Die Energieabhängigkeit des magnetischen Reflexes weist zu beiden Seiten der Absorptionskante jeweils ein Resonanzmaximum auf, auf der niederenergetischen Seite hervorgerufen durch Quadrupol-Übergänge E2, auf der höherenergetischen Seite verursacht durch Dipol-Übergänge E1. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des elementspezifischen Magnetismus wurde für beide Elemente bei der Energie durchgeführt, bei der die Dipol-Übergänge beobachtet werden.

Das wesentliche Resultat der Untersuchung ist in Abb. 10.3 zusammengefasst. Die Abbildung zeigt am Beispiel des Reflexes  $(3-\tau\ -1\ 0)$  für die Messung entlang der reziproken

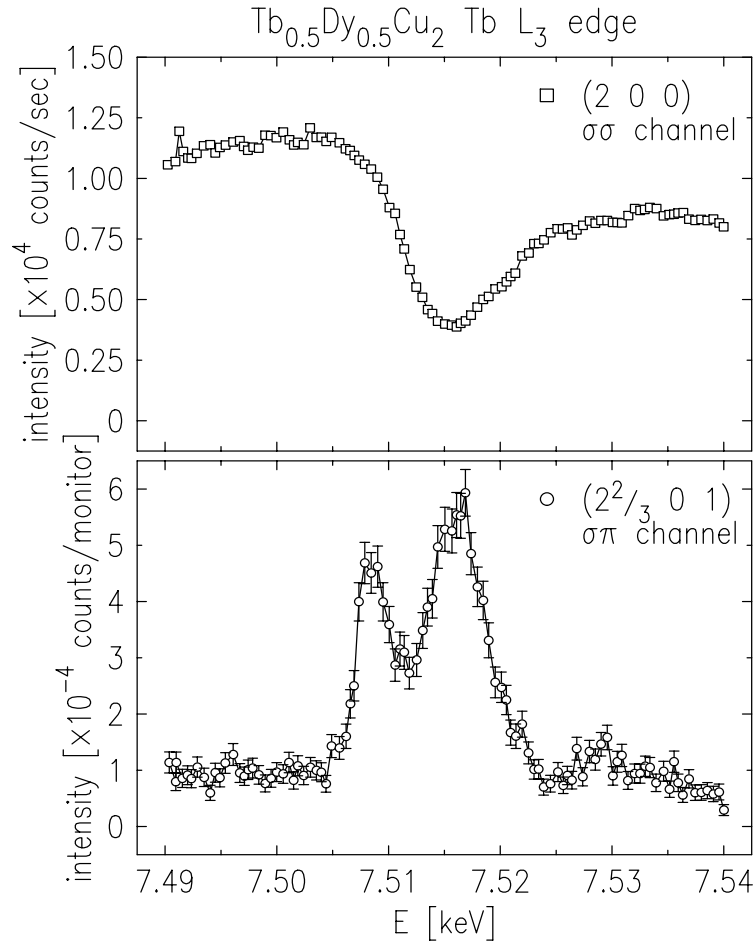


Abbildung 10.2.: Intensität in Abhängigkeit von der Energie an der Tb-L<sub>3</sub>-Kante im Tb<sub>0.5</sub>Dy<sub>0.5</sub>Cu<sub>2</sub> am (2 0 0)-Ladungsreflex (oben) und am magnetischen Reflex (2<sup>2/3</sup> 0 1) (unten).

$h$ -Richtung die Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität, der Reflexposition und der Halbwertsbreite des Reflexes. Die dargestellten Abhängigkeiten sind das Ergebnis von Lorentz Anpassungen der gemessenen Daten, wie sie als Beispiel in Abb. 10.4 gezeigt werden. Die Temperaturabhängigkeit der dargestellten Parameter zeigt drei qualitativ verschiedene Bereiche. Bei tiefen Temperaturen  $T_1 \leq 19.5$  K haben beide Resonanzen dieselbe Position, die im Rahmen des experimentellen Fehlers der Position  $(3-\tau -1 0)$  zuzuordnen ist (Abb. 10.3 Mitte). Der Reflex hat in beiden Resonanzen dieselbe Halbwertsbreite (oben), die magnetische Struktur erscheint somit kommensurabel und auf beiden magnetischen Plätzen gleich. Die integrierte Intensität (Abb. 10.3 unten) sinkt allerdings für beide Resonanzen verschieden stark ab, und zwar für die Dy-Resonanz deutlich stärker mit wachsender Temperatur als für die Tb-Resonanz. In einem Übergangsbereich  $19.5 \text{ K} \leq T \leq 23.5 \text{ K}$  verbleibt die Position der Tb-Resonanz auf der kommensurablen Position, während sich die Position der Dy-Resonanz kurz oberhalb  $T_1 = 19.5$  K sprungartig auf eine inkommensurable Position  $\tau = (1/3 + \delta 0 0)$  ändert und mit weiter steigender Temperatur geringfügig zu größeren Werten von  $\delta$  driftet. In diesem Temperaturbereich ist die Halbwertsbreite der Dy-Resonanz signifikant gegenüber



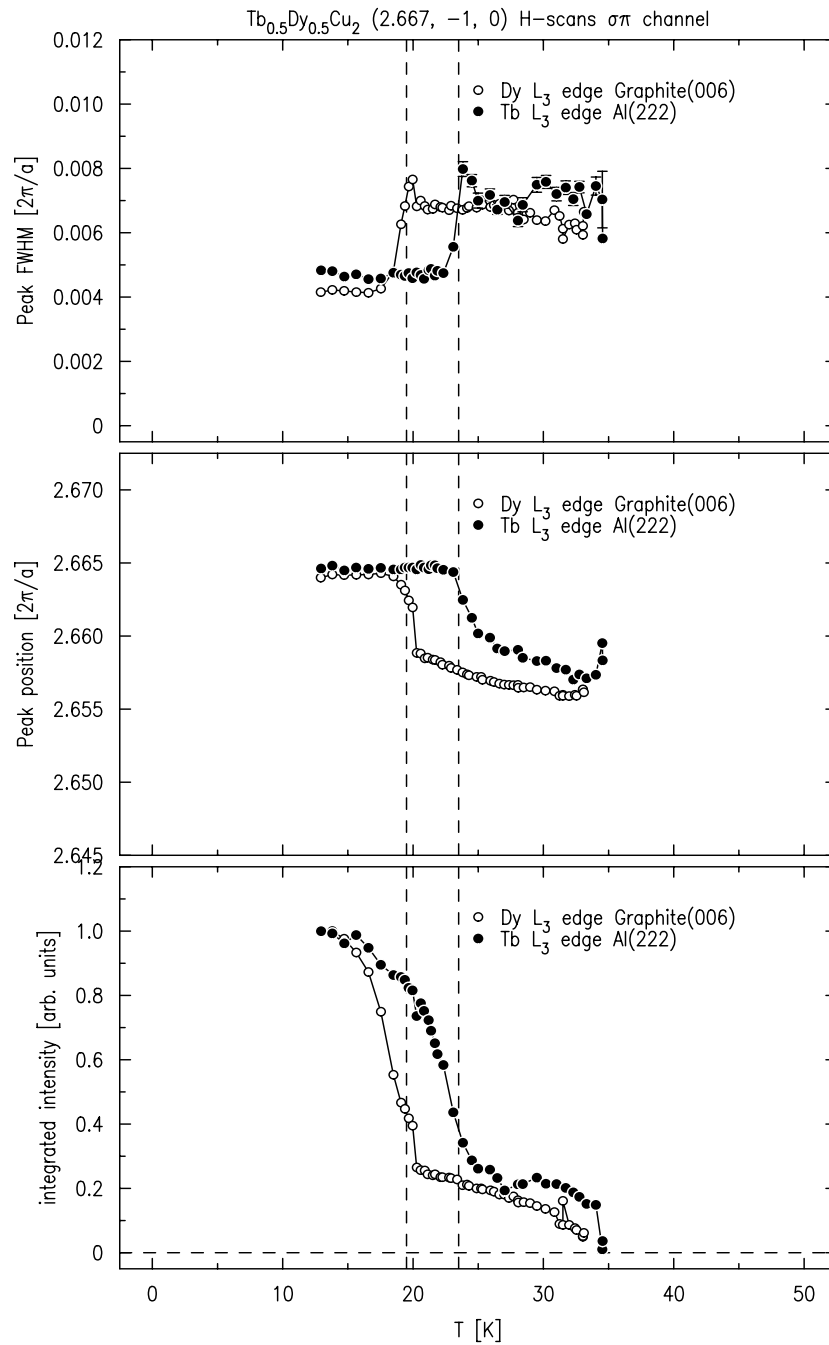


Abbildung 10.3.: Integrierte Intensität (unten), Position (Mitte) und Halbwertsbreite (oben) des Reflexes (3 -1 0) -  $\tau$  in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen an der Tb- $L_3$ - (volle Kreise) bzw. Dy- $L_3$ -Kante (offene Kreise). Die Kurven sind das Ergebnis von Lorentz-Anpassungen der bei jeder angegebenen Temperatur aufgenommenen Messungen entlang  $h$  nach vorheriger Zentrierung des Reflexes in drei Richtungen. Für die Qualität der Anpassungen siehe Abb. 10.4.

derjenigen der Tb-Resonanz vergrößert. Die Intensität der Tb-Resonanz sinkt stark mit der Temperatur und erreicht bei  $T \approx 23$  K etwa den Wert der Dy-Resonanz. Oberhalb  $T_2 = 23.5$  K sind die Halbwertsbreiten beider Resonanzen - im Rahmen des durch die sinkende Intensität vergrößerten Fehlers - gleich, aber um den Faktor 1.5 gegenüber der Tieftemperaturphase vergrößert. Die integrierten Intensitäten sinken in vergleichbarer Weise mit der Temperatur und verschwinden bei  $T_N = 35$  K. Die Positionen der Reflexe bleiben aber für beide Resonanzen verschieden, die Position der Dy-Resonanz ist stärker inkommensurabel als die der Tb-Resonanz.

Dieser Befund wird bestätigt durch Betrachtung der integrierten Intensitäten in Abhängig-

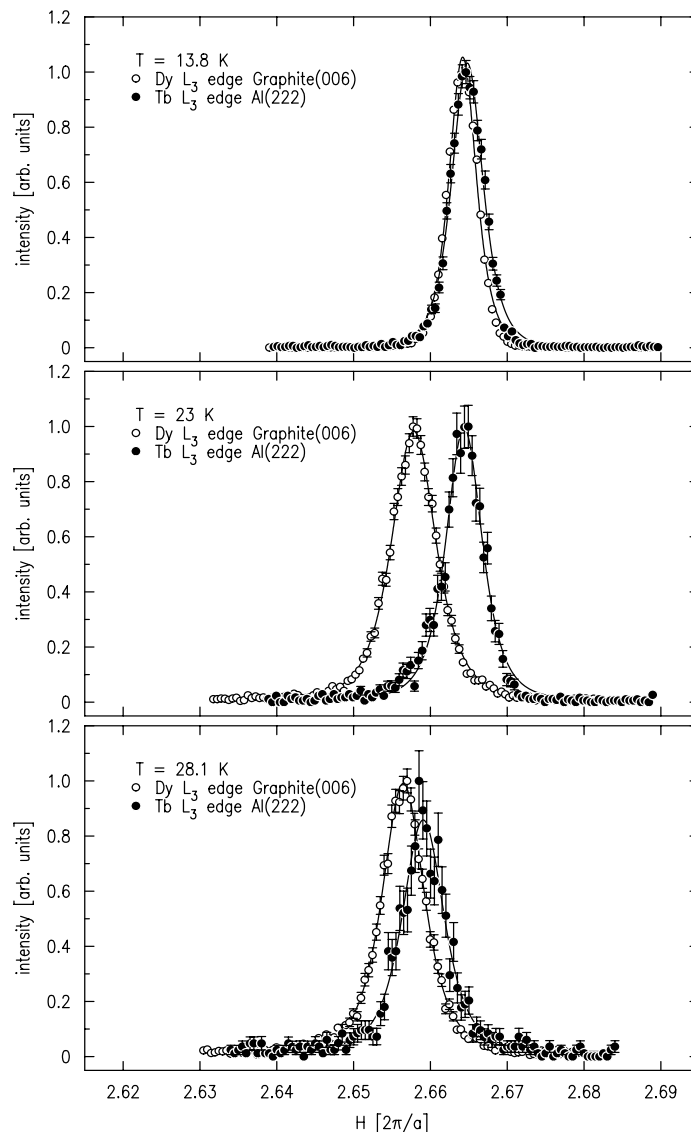


Abbildung 10.4.: Ausgewählte Messungen entlang der reziproken  $h$ -Richtung am Reflex  $(3 - \tau - 1 0)$  in Abhängigkeit von der Temperatur und Anpassung der Meswerte mit Lorentz-Quadrat-Funktionen. Die dargestellten integrierten Intensitäten sind auf gleiche Reflexmaxima normiert. Zur Interpretation siehe Text.

keit von der Reflexposition. Dies ist in Abb. 10.4 für Schnitte entlang der reziproken  $h$ -Richtung und für verschiedene Temperaturen dargestellt. In der kommensurablen Phase (oben) werden beide Resonanzen an derselben Position beobachtet. In einem intermediären Temperaturbereich (Mitte) verbleibt der Reflex der Tb-Resonanz an der kommensurablen Position, während sich die Position des Reflexes der Dy-Resonanz zu einem inkommensurablen Wert  $\tau = (1/3 + \delta \ 0 \ 0)$  verschiebt. In der Hochtemperaturphase (unten) sind die Reflexe beider Resonanzen auf inkommensurablen, aber verschiedenen Positionen.

Eine mögliche Ursache der beobachteten Temperaturabhängigkeiten ist die Existenz von Probenbereichen, die jeweils nur  $TbCu_2$  oder nur  $DyCu_2$  enthalten. Diese sind aufgrund des geringen Unterschiedes in den Gitterkonstanten mit Beugungsmethoden nicht aufzulösen. Da beide Verbindungen Metalle sind, sind solche Probenbereiche elektronisch untereinander durch die Überlagerung der Leitungsbänder gekoppelt. Die Austauschwechselwirkung kann somit von jedem Bereich auf den benachbarten übertragen werden, wodurch die gleiche Néel-Temperatur zu erklären ist. Da die Bandstrukturen von  $TbCu_2$  und  $DyCu_2$  leicht voneinander abweichen, kann auch das Maximum der elektronischen Suszeptibilität  $\chi(\mathbf{q})$  für die  $TbCu_2$ - bzw.  $DyCu_2$ -Probenbereiche an verschiedenen Positionen  $\tau_{Tb}$  bzw.  $\tau_{Dy}$  auftreten. Allerdings sollte die Kopplung über die Bereichsgrenzen hinweg dazu führen, dass gleichzeitig Reflexe verschiedener Bereiche abgetastet werden. Damit wäre eine signifikante Verbreiterung der magnetischen Reflexe bei allen Temperaturen zu erwarten, bei denen verschiedene  $\tau_{Tb}$  und  $\tau_{Dy}$  beobachtet werden. Ebenfalls gegen diese These spricht jedoch, dass in einer direkt an das Röntgenexperiment anschließenden Analyse der Probe mittels Elektronenmikroskopie (SEM) an einer Vielzahl verschiedener Positionen mit einem Fehler von weniger als 0.5 % eine Zusammensetzung von  $Cu : Tb : Dy \sim 66.3 : 17.5 : 16.5$  atomaren Anteilen bestimmt wurde.

Die Interpretation der Messergebnisse muss also weiterhin unter der Randbedingung erfolgen, dass diese in einem Probenvolumen mit gemischter (Tb,Dy)-Besetzung der Seltenerd-Plätze gewonnen werden. Dann ist das Auftreten von verschiedenen Propagationsvektoren nur erlaubt, wenn zwei Momentkomponenten, die senkrecht aufeinander stehen, zur magnetischen Ordnung beitragen. Unter Einbeziehung der in Kapitel 5 vorgestellten neuesten Kenntnisse über die magnetische Struktur des  $TbCu_2$  ist also zu überlegen, wie eine Multi- $\tau$ -Struktur im  $Tb_{0.5}Dy_{0.5}Cu_2$  beschaffen sein kann, bei der die Dy-Momente parallel zur kristallographischen  $a$ -Achse orientiert sind, die Tb-Momente leicht gegenüber der kristallographischen  $a$ -Achse verkippt sind und die eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der beiden Propagationsvektoren erlaubt.



# 11. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der kristallinen und magnetischen Strukturen verschiedener Verbindungen der  $RCu_2$ -Serie ( $R$  = Seltenerd-Elemente) mittels Beugungsmethoden. Dabei wurden die nichtresonante magnetische Röntgenbeugung und die resonante magnetische Röntgenstreuung sowie die Rietveld-Verfeinerung magnetischer Strukturen erstmals auf  $RCu_2$ -Verbindungen angewandt. Bei der Auswahl der für die zu untersuchenden Probleme der einzelnen Substanzen geeigneten Methoden konnten - auch aufgrund bestehender Vorkenntnisse - besonders die komplementären Eigenschaften der verschiedenen Methoden berücksichtigt werden. Nach bisherigen Kenntnissen sind die magnetischen Strukturen der  $RCu_2$ -Verbindungen - mit Ausnahme des  $GdCu_2$  - kollinear, und aus einer inkommensurablen magnetischen Hochtemperatur-Struktur AF2 entsteht bei tiefen Temperaturen im Nullfeld direkt - mit Ausnahme des  $NdCu_2$  - eine verwandte kommensurable magnetische Struktur AF1. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die magnetischen Strukturen auch weiterer  $RCu_2$ -Verbindungen nicht dem genannten Bild entsprechen. Für eine systematische Betrachtung der Variation von Struktur und Eigenschaften innerhalb der  $RCu_2$ -Serie liegen damit neue experimentelle Befunde vor.

Für  $NdCu_2$  kann mittels nichtresonanter magnetischer Röntgenbeugung die bisher nur in dieser Verbindung bekannte intermediäre Phase AF2 als separate magnetische Phase identifiziert werden. Die Temperaturabhängigkeit der Reflexpositionen des fundamentalen Propagationsvektors  $\tau'$  der Phase AF2 und die Größe der  $b$ -Komponente von  $\tau'$  weichen von den aus Neutronenbeugung bekannten Ergebnissen ab, welche aus den Positionen der höheren Harmonischen von  $\tau'$  gewonnen wurden. Weiterhin ist der Temperaturbereich des Auftretens der Phase AF2 im Röntgenexperiment deutlich erweitert. Dies wird interpretiert als eine an der Oberfläche beginnende und sich in das Probenvolumen fortsetzende Phasenbildung der Phase AF2 aus der Phase AF1. Die magnetische Struktur der Phase AF2 wird als inkommensurabel und im Realraum durch eine Rechteck-Funktion beschreibbar („squared-up“) bestätigt. Der Phasenübergang AF1  $\rightarrow$  AF2 wird als Phasenübergang 1. Ordnung bestimmt. Erstmals wurde durch Überstruktur-Ladungsreflexe im Röntgenbeugungsexperiment eine magnetisch induzierte Gitterverzerrung in einer  $RCu_2$ -Substanz nachgewiesen.

$GdCu_2$  hat als einzige der untersuchten Substanzen keine kollineare magnetische Struktur. Der im resonanten Röntgenexperiment bestimmte Propagationsvektor der magnetischen Ordnung weicht im gesamten Temperaturbereich signifikant von der kommensurabel vorausgesagten Größe  $\tau = (1/3 \ 0 \ 0)$  ab. Die magnetischen Momente liegen - unter Beachtung des experimentellen Fehlers - für alle untersuchten Reflexe innerhalb der kristallographischen  $ac$ -Ebene. Es kann gezeigt werden, dass ein Phasenübergang bei  $T \sim (10...13)$  K mit einer Richtungsänderung der magnetischen Momente innerhalb der  $ac$ -Ebene verbunden ist. Vorschläge für die daraus resultierende Modifikation der magnetischen Struktur werden unterbreitet. Intensitätsänderungen von Ladungsreflexen am Phasenübergang bei  $T \sim (10...13)$  K werden als Folge einer magneto-elastischen Wechselwirkung interpretiert.

Das Modell zur magnetischen Tieftemperatur-Struktur AF1 des **TbCu<sub>2</sub>** ist im Ergebnis der vorgestellten Arbeit zu erweitern. Die magnetischen Momente liegen nicht allein parallel zur kristallographischen *a*-Richtung, wie bisher vermutet, sondern es existiert eine Komponente der magnetischen Momente senkrecht dazu. Zur Beschreibung der magnetischen Struktur ist zusätzlich zur fundamentalen Propagation  $\tau$  und der dritten Harmonischen  $3\tau$  auch die zweite Harmonische einzubeziehen, da auch Reflexe zugehörig zu  $2\tau$  im Experiment beobachtet werden. Vorgeschlagen wird eine ellipsoidale Struktur innerhalb der *ac*-Ebene mit einer geringfügigen Verkipfung der magnetischen Momente gegenüber der *a*-Achse. Die magnetische Ordnung des TbCu<sub>2</sub> ist im Gegensatz zu bisherigen Annahmen im gesamten Temperaturbereich der magnetischen Fernordnung kommensurabel. Die Struktur der Hochtemperatur-Phase AF2, nach den bisherigen Analogieüberlegungen als inkommensurabel sinusmoduliert angenommen, ist sinusmoduliert, aber kommensurabel mit der Propagation  $\tau$ .

Im **DyCu<sub>2</sub>** dagegen wurde die Phase AF2 als inkommensurabel, aber „squared-up“ bestimmt. Weitere Experimente müssen klären, ob es sich dabei um eine intermediäre Phase analog zum NdCu<sub>2</sub> handelt oder nur eine Hochtemperaturphase so zu beschreiben ist. Über die monokline Struktur des **PrCu<sub>2</sub>** unterhalb des Jahn-Teller-Überganges lagen bisher keine detaillierten strukturellen Untersuchungen vor. Die Raumgruppe wird im Rahmen dieser Arbeit mit  $I 1 2/m 1$  bestimmt, die Atompositionen sowie die Gitterparameter sind mit Hilfe von Rietveld-Anpassungen berechnet worden.

Um die Kopplung der magnetischen an die kristallinen Strukturen besser zu verstehen, wurden durch Mischung von Tb mit anderen Seltenerd-Elementen auf den Seltenerd-Plätzen lokale Störungen erzeugt und deren Einflüsse auf die kristalline und magnetische Struktur untersucht. Die kristalline Elementarzelle dehnt sich in Folge der Substitution entlang aller drei kristallographischen Richtungen aus, die Kristallstruktur bleibt erhalten. Bei allen Mischverbindungen ist die Länge der kristallographischen *b*-Achse der am stärksten beeinflusste Parameter. Am Beispiel des **Tb<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>** konnte gezeigt werden, dass nicht nur die Raumgruppe erhalten bleibt, sondern auch die Atompositionen stabil sind und sich die Relation zu verwandten hexagonalen Struktur nicht signifikant verändert. Die Substitution von Tb durch Pr bei steigendem Pr-Gehalt *x* führt zu einem verringerten Grad des „Squaring-up“ und schließlich ab *x* = 0.5 zu einer rein sinusmodulierten Struktur mit sich monoton verringernden effektiven magnetischen Momenten auf den Tb-Plätzen. Im **Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>** gibt es dagegen zusätzlich zur Tieftemperaturphase mit einer kommensurablen magnetischen Struktur zwei weitere magnetische Phasen. Die intermediäre Phase ist durch eine weiterhin kommensurable Ordnung der Tb-Momente und eine inkommensurable Ordnung der Dy-Momente gekennzeichnet. In der magnetischen Hochtemperaturphase sind die Ordnungen der beiden beteiligten magnetischen Momente inkommensurabel, jedoch durch verschieden große Propagationen charakterisiert. Die Existenz von Probenbereichen, die aus reinem TbCu<sub>2</sub> bzw. DyCu<sub>2</sub> bestehen und deshalb verschiedene magnetische Strukturen in den jeweiligen Proben volumina aufweisen, wird durch verschiedene Experimente ausgeschlossen. Deshalb führen unterschiedliche Richtungen der magnetischen Momente zu einer magnetischen Struktur mit mehreren Propagationsvektoren.

Durch die vorgestellten Ergebnisse wird die Kenntnis der magnetischen Strukturen einiger *RCu<sub>2</sub>*-Verbindungen prinzipiell bzw. in ausgewählten Temperaturbereichen verbessert. Im Zusammenhang mit der Entwicklung der Kenntnisse über die Kristallfelder und die Austauschwechselwirkungen in den einzelnen Substanzen, welche derzeit insbesondere durch Fortschritte in deren theoretischer Modellierung erreicht wird, trägt dies zu einer weiteren Vertiefung des Verständnisses der magnetischen Phänomene in der *RCu<sub>2</sub>*-Serie bei.

## Literaturverzeichnis

- [1] D. L. Price und K. Sköld, in: METHODS OF EXPERIMENTAL PHYSICS. Vol. 23. Neutron Scattering, Ed. L. Marton und C. Marton, Academic Press, Inc. (1986) 1
- [2] G. Schatz und A. Weidinger, NUKLEARE FESTKÖRPERPHYSIK., B. G. Teubner Stuttgart 3. Auflage (1997)
- [3] H. Krischner und B. Koppelhuber-Bitschnau, RÖNTGENSTRUKTURANALYSE UND RIETVELDMETHODE., Fr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH Braunschweig/Wiesbaden 5. Auflage (1994)
- [4] G. E. R. Schulze, PHYSIK DER RÖNTGENSTRAHLEN. LEHRBRIEF 1-4., Technische Hochschule Dresden, Veränderter Nachdruck (1961/62)
- [5] J. Jensen und A. R. Mackintosh, RARE EARTH MAGNETISM., Clarendon Press Oxford (1991)
- [6] B. Lebech, in: MAGNETIC NEUTRON SCATTERING., Ed. A. Furrer, World Scientific (1995) 58
- [7] M. Blume, *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 3615
- [8] Doon Gibbs, D. R. Harshman, E. D. Isaacs, D. B. McWhan, D. Mills und C. Vettier, *Synchrotron Radiation News* **61** (1988) 1241
- [9] M. Blume, in: RESONANT ANOMALOUS X-RAY SCATTERING. THEORY AND APPLICATIONS., Ed. G. Materlik, C. J. Sparks und K. Fischer, Elsevier Science (1994) 495
- [10] D. Gibbs, J. P. Hill und C. Vettier, *phys. stat. sol (b)* **215** (1999) 667
- [11] J. P. Hill und D. F. McMorrow, *Acta Cryst.* **A52** (1999) 236
- [12] S. W. Lovesey und S. P. Collins, X-RAY SCATTERING AND ABSORPTION BY MAGNETIC MATERIALS., Clarendon Press Oxford (1996)
- [13] K. Sugiyama, Y. Yoshida, A. Koyanagi, R. Settai, T. Takeuchi, K. Kindo und Y. Onuki, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **T45** (1992) 15
- [14] C. Vettier, in: RESONANT ANOMALOUS X-RAY SCATTERING. THEORY AND APPLICATIONS., Ed. G. Materlik, C. J. Sparks und K. Fischer, Elsevier Science (1994) 513
- [15] G. Lander, in: MAGNETIC NEUTRON SCATTERING. Vol. Proceedings of the Third Summer School on Neutron Scattering., Ed. A. Furrer, World Scientific (1995) 255
- [16] M. Blume und D. Gibbs, *Phys. Rev.* **B 37** (1988) 1779

- [17] S. Langridge, G. H. Lander, N. Bernhoeft, A. Stunault, C. Vettier, G. Grübel, C. Sutter, F. de Bergevin, W. J. Nuttall, W. G. Stirling, K. Mattenberger und O. Vogt, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 6392
- [18] J. P. Hannon, G. T. Trammel, M. Blume und Doon Gibbs, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1989) 1245
- [19] J. P. Hannon, G. T. Trammel, M. Blume und Doon Gibbs, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 2644
- [20] M. D. Hamrick, *Dissertation*, Rice University (1994)
- [21] A. Hiess, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt (1997)
- [22] W. Kockelmann, E. Jansen, W. Schäfer und G. Will, IC-POWLS: A PROGRAM FOR CALCULATION AND REFINEMENT OF COMMENSURATE AND INCOMMENSURATE STRUCTURES USING POWDER DIFFRACTION DATA., Berichte des Forschungszentrum Jülich; 3024 Institut für Festkörperforschung (1995)
- [23] W. Kraus und G. Nolze, POWDERCELL FOR WINDOWS, VERSION 2.0 BETA., Federal Institut for Material Research and Testing Berlin (1998)
- [24] R. A. Young, THE RIETVELD METHOD., Oxford University Press Oxford (1995)
- [25] A. Belger, *Diplomarbeit*, TU Dresden (1997)
- [26] J. Rodriguez-Carvajal, PROGRAM FULLPROF.98 (VERSION 0.2 - MAR98 - LLB JRC) RIETVELD, PROFILE MATCHING & INTEGRATED INTENSITY REFINEMENT OF X-RAY AND/OR NEUTRON DATA ., LLB JRC (1998)
- [27] J. Rodriguez-Carvajal, FPROGRAM FULLPROF.2K (VERSION 1.5 - APR2000-LLB JRC) M U L T I - P A T T E R N RIETVELD, PROFILE MATCHING & INTEGRATED INTENSITY REFINEMENT OF X-RAY AND/OR NEUTRON DATA., LLB JRC (2000)
- [28] [www.esrf.fr/exp\\_facilities/ID20/id20.html](http://www.esrf.fr/exp_facilities/ID20/id20.html) (2002)
- [29] [www.esrf.fr/exp\\_facilities/BM28/xmas.html](http://www.esrf.fr/exp_facilities/BM28/xmas.html) (2002)
- [30] W. R. Busing und H. A. Levy, *Acta Cryst.* **22** (1967) 457
- [31] [www.hmi.de/bensc/instrumentation/instrumente/e2/e2.html](http://www.hmi.de/bensc/instrumentation/instrumente/e2/e2.html) (2002)
- [32] [www.ill.fr/YellowBook/D2B/](http://www.ill.fr/YellowBook/D2B/) (2002)
- [33] [www.hmi.de/bensc/instrumentation/instrumente/e6/e6.html](http://www.hmi.de/bensc/instrumentation/instrumente/e6/e6.html) (2002)
- [34] [www.isis.rl.ac.uk/excitations/rotax/](http://www.isis.rl.ac.uk/excitations/rotax/) (2002)
- [35] M. Weißer, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg (1998)
- [36] K. Sugiyama, M. Nakashima, Y. Yoshida, Y. Kimura, K. Kindo, T. Takeuchi, R. Settai und Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 3244



- 
- [37] L. Jahn, EINFÜHRUNG IN MAGNETISMUS UND MAGNET-LABOR., Vorlesungs-Scriptum, IAPD, TU Dresden, 3. Auflage (1999)
- [38] A. R. Storm und K. E. Benson, *Acta Cryst.* **16** (1963) 701
- [39] S. Kramp, *Dissertation*, TU Dresden (2000)
- [40] A. Lindbaum, S. Heathman, G. Kresse, M. Rotter, E. Gratz, A. Schneidewind, G. Behr, K. Litfin, T. Le Bihan und P. Svoboda, *J. Phy. Cond. Mat.* **12** (2000) 3219
- [41] A. Lindbaum, J. Hafner, E. Gratz und S. Heathman, *J. Phys.: Cond. Mat.* **10** (1998) 2933
- [42] M. Rotter, *Dissertation*, TU Wien (1994)
- [43] A. C. Larson und D. T. Cromer, *Acta Cryst.* **14** (1961) 73
- [44] E. Gratz, M. Loewenhaupt, M. Diviš, W. Steiner, E. Bauer, N. Pillmayr, H. Mueller, H. Novotny und B. Frick., *J. Phys.: Cond. Mat.* **3** (1991) 9297
- [45] M. Rotter, M. Doerr, M. Loewenhaupt, U. Witte, P. Svoboda, J. Vejpravová, H. Sassik, C. Ritter, D. Eckert, A. Handstein und D. Hinze, *Phys.Rev.* **B** (2001), accepted
- [46] R. Trump, *Dissertation*, Universität Köln (1991)
- [47] J. K. Kjems, H. R. Ott, S. M. Shapiro und K. Andres, *Journal De Physique C6* **39** (1978) 1010
- [48] Th. Reif, *Diplomarbeit*, Universität Köln (1994)
- [49] T. O. Brun, G. P. Felcher und J. S. Kouvel, *J. Magn. Magn. Mat.* **5** (1971) 1376
- [50] P. Svoboda, M. Doerr, M. Loewenhaupt, M. Rotter, T. Reif, F. Bourdarot und P. Burlet, *Europhys. Lett.* **48** (1999) 410
- [51] Y. Hashimoto, H. Fujii, H. Fujiwara und T. Okamoto, *J. Phys. Soc. Jap.* **47** (1979) 67
- [52] Y. Hashimoto, H. Fujii, H. Fujiwara und T. Okamoto, *J. Phys. Soc. Jap.* **47** (1979) 73
- [53] B. Lebech, Z. Smetana und V. Šíma, *J. Magn. Magn. Mat.* **70** (1987) 97
- [54] M. Diviš, P. Lukac und P. Svoboda, *J. Phys.: Cond. Mat.* **2** (1990) 7569
- [55] Y. Hashimoto, K. Kindo, T. Takeuchi, K. Senda, M. Date und A. Yamagishi, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 1922
- [56] M. Doerr, M. Rotter, M. Loewenhaupt, T. Reif und P. Svoboda, *Physica* **B** (2000) 1331
- [57] K. Sugiyama, M. Nakashima, Y. Yoshida, R. Settai, T. Takeuchi, K. Kindo und Y. Onuki, *Physica* **B 259-261** (1999) 896
- [58] S. Kramp, M. Doerr, M. Rotter, M. Loewenhaupt und R.v.d. Kamp, *Eur. Phys. J.* **B 18** (2000) 559

- [59] M. Doerr, S. Kramp, M. Loewenhaupt, M. Rotter, R. Kratz, H. Krug, D. Eckert, H. Siegel und P. Verges, *Physica B* **294-295** (2001) 164
- [60] N. H. Luong und J. J. M. Franse, in: HANDBOOK OF MAGNETIC MATERIALS Vol. 8, Ed. K. H. J. Buschow, Elsevier Science (1995) 415
- [61] N. H. Luong, J. J. M. Franse und N. H. Hai, *J. Magn. Magn. Mat.* **224** (2001) 30
- [62] M. Loewenhaupt, M. Rotter und S. Kramp, *Physica B* **276-278** (2000) 602
- [63] M. Rotter, M. Loewenhaupt, S. Kramp, T. Reif, N. M. Pyka, W. Schmidt und R.v.d. Kamp, *Europ. Phys. J. B* **14** (2000) 29
- [64] R. C. Sherwood, H. J. Williams und J. H. Wernick, *Journal of Applied Physics* **35** (1964) 1049
- [65] K. Sugiyama, Y. Yoshida, A. Koyanagi, R. Settai, T. Takeuchi, K. Kindo und Y. Onuki, *J. Magn. Magn. Mat.* **177-181** (1998) 361
- [66] M. K. Borombaev, R. Z. Levitin, A. S. Markosyan, V. A. Reimer, A. V. Sinitsyn und Z. Smetana, *Z. Sov. Phys. JETP* **66** (1987) 866
- [67] P. C. Canfield, B. K. Cho und K. W. Dennis, *Physica B* **215** (1995) 337
- [68] P. C. M. Gubbens, K. H. J. Buschow, M. Diviš, J. Lange und M. Loewenhaupt, *J. Magn. Magn. Mat.* **98** (1991) 141
- [69] K. Sugiyama, Y. Yoshida, D. Aoki, R. Settai, T. Takeuchi, K. Kindo und Y. Onuki, *Physica B* **230-232** (1997) 748
- [70] M. Heidelmann, *Dissertation*, Universität Köln (1992)
- [71] P. Svoboda, J. Vejpravová, M. Rotter, M. Doerr, M. Loewenhaupt, M. Hofmann und R. Schneider, *Applied Physics A* (2002) submitted
- [72] M. Loewenhaupt, T. Reif, R. Arons, E. Gratz, M. Rotter und B. Lebech, *Z. Phys. B* **96** (1995) 491
- [73] M. Loewenhaupt, T. Reif, P. Svoboda, S. Wagner, M. Waffenschmidt, H. v. Loehneysen, E. Gratz, M. Rotter, B. Lebech und T. Hauss, *Z. Phys. B* **101** (1996) 499
- [74] Th. Reif, *Dissertation*, Universität Köln (1998)
- [75] S. Takayanagi, H. Sugawara, P. Svoboda, R. Settai und Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jap.* **67** (1998) 594
- [76] M. Ellerby, K. A. McEwen, M. de Podesta, M. Rotter und E. Gratz, *J. Phys.: Cond. Mat.* **7** (1995) 1897
- [77] S. Kawarazaki, M. Stao und Y. Miyako, *J. Magn. Magn. Mat.* **153** (1996) 202
- [78] P. Svoboda, T. Reif, M. Loewenhaupt, M. Rotter, E. Gratz und G. McIntyre, *Physica B* **234-236** (1997) 642

- 
- [79] P. Svoboda, Persönliche Mitteilung
- [80] A. Lindbaum, Persönliche Mitteilung
- [81] M. Rotter, A. Lindbaum, E. Gratz, G. Hilscher, H. Sassik, H. E. Fischer, M. T. Fernandes-Diaz, R. Arons und E. Seidl, *J. Mag. Magn. Mat.* **214** (2000)
- [82] A. Koyanagi, Y. Yoshida, Y. Kimura, R. Settai, K. Sugiyama und Y. Onuki, *Journal of the Physical Society of Japan* **67** (1998) 2510
- [83] E. Gratz und A. Lindbaum, *J. Magn. Magn. Mat.* **177-181** (1998) 1077
- [84] M. Rotter, A. Schneidewind, M. Loewenhaupt, M. Doerr, A. Hiess A. Stunault, A. Lindbaum, E. Gratz, G. Hilscher und H. Sassik, *Physica B* **284-288** (2000) 1329
- [85] K. Poldy und H. Kirchmayer, *phys. stat. sol. (b)* **65** (1974) 553
- [86] M. Rotter, M. Loewenhaupt, M. Doerr, A. Lindbaum und H. Michor, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 014402
- [87] C. Detlefs, A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield und B. K. Cho, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 6355
- [88] Th. Brückel, D. Hupfeld, J. Strempler, W. Caliebe, A. Stunault K. Mattenberger, N. Berhoeft und G. J. McIntyre, *Eur. Phys. J. B* **19** (2001) 475
- [89] J. Szade, I. Karla, D. Gravel und M. Neumann, *J. Alloys Compounds* **286** (1999) 153
- [90] M. Doerr, Persönliche Mitteilung
- [91] C. Detlefs, *in Vorbereitung*
- [92] A. Lindbaum, *Dissertation*, TU Wien (1994)
- [93] M. Diviš, S. Zajac, V. Šíma und Z. Smetana, *J. Magn. Magn. Mat.* **68** (1987) 253
- [94] V. Šíma, Z. Smetana, B. Lebech und E. Gratz, *J. Magn. Magn. Mat.* **54-57** (1986) 1357
- [95] N. Iwata, T. Kimura und T. Shigeoka, *J. Magn. Magn. Mat.* **70** (1987) 279
- [96] T. Kimura, N. Iwata, T. Ikeda und T. Shigeoka, *J. Magn. Magn. Mat.* **76 & 77** (1988) 191
- [97] M. Loewenhaupt, Persönliche Mitteilung
- [98] M. Rotter, Persönliche Mitteilung
- [99] A. C. Larson und R. B. Von Dee, PROGAM GENLES VERSION MS-DOS. GENERAL CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT PROGRAM. MAGNETIC STRUCTURE ADDED BY M. YETHIRAJ., The Regents of the University of California version ms-dos Auflage (1994)
- [100] K. Andres, E. Bucher, J. P. Maita und A. S. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* **28** (1972)

- [101] A. Schenck, D. Andreica, F. N. Gygax, M. Pinkpank, Y. Onuki, P. Ahmet, M. Abliz, R. Settai, A. Amato und N. Kaplan, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 5205
- [102] P. Ahmet, M. Abliz, R. Settai, K. Sugiyama, Y. Onuki, T. Takeuchi, K. Kindo und S. Takayanagi, *J. Phys. Soc. Jap.* **65** (1996) 1077
- [103] M. Murtenthaler, *Diplomarbeit TU Wien* (1994)
- [104] W. Pietschke, Persönliche Mitteilung
- [105] P. Pietschke, *IFW Dresden, Laborbericht*
- [106] A. Schneidewind, W. Kockelmann, G. Behr und M. Loewenhaupt, *Poster at ESS European Conference, Bonn 2002*
- [107] P.A. Kotsanidis, J.K. Yakinthos und E. Gamari-Seale, *J. Magn. Magn. Mat.* **87** (1990) 199
- [108] T. D. Hien, N. H. Luong und N. H. Duc, *J. Magn. Magn. Mat.* **31-34** (1983) 245
- [109] Y. Koike, N. Metoki, Y. Morii, Y. Yoshida, R. Settai und Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jap.* **66** (1997) 4053
- [110] S. Zajac, M. Diviš, V. Šíma und Z. Smetana, *Journal de Physique C8* **49** (1988) 413

## Danksagung

*An erster Stelle gilt mein Dank Prof. Dr. M. Loewenhaupt, der mir nach fast fünfjähriger Unterbrechung die Rückkehr in die Physik ermöglichte und mir die Gelegenheit gab, mich sowohl mit einer der derzeit modernsten physikalischen Meßmethoden zu befassen als auch mit einer Substanzgruppe, die immer wieder neue physikalische Fragestellungen aufwirft. Ich habe durch sein Engagement Zugang zu einem neuen experimentellen Teilgebiet der Physik und zu einer neuen Arbeitsweise gefunden und bin auch für diese Erfahrungen sehr dankbar. Außerdem hat Prof. Loewenhaupt mit herausragender Geduld die nicht immer zügige Auswertung der hier vorgestellten Daten erwartet; dies haben ihm vor allem unsere Töchter zu danken, denn ich konnte ihre Pflege und Erziehung mit meiner wissenschaftlichen Tätigkeit vereinbaren.*

*Besonderen Anteil am Gelingen der vorliegenden Arbeit hat Dr. Arno Hiess, der nicht nur bei den Experimenten am Synchrotron viel Zeit, Kraft und Erfahrung investierte, sondern mich auch mit regem und beständigem Interesse und Zuspruch aus dem fernen Grenoble begleitete und mir in dieser Zeit ein wichtiger Freund geworden ist.*

*Für die langjährige Freundschaft und Zusammenarbeit bedanke ich mich bei Andreas Kreyßig, der seine Gedanken und Ideen stets in die wissenschaftliche Diskussion einbrachte und mir seine Erfahrungen vor allem bezüglich der Neutronenbeugungsexperimente zur Verfügung stellte. Ebenfalls danke ich Jens Freudenberger und Sirko Kramp, die mir mit Diskussionen zur Physik der Methode bzw. der Substanz ebenso wie auch in technischen und gestalterischen Details zur Seite standen.*

*Die Experimente wären nicht möglich gewesen ohne die fachliche Unterstützung und technische Hilfe der „local contacts“ . Dies waren in zeitlicher Reihenfolge des jeweils ersten Experimentes Christian Vettier, Anne Stunault, Carsten Detlefs und Danny Mannix am Synchrotron und Andreas Hoser, Winfried Kockelmann, Clemens Ritter, Rainer Schneider und Uwe Jens Hoffmann an den Neutronengeräten. Ich möchte mich bei allen für die angenehme Zusammenarbeit, bei der ich aus dem Erfahrungsschatz der Beteiligten stets viel lernen konnte, herzlich bedanken. Besonders verbunden bin ich Dr. Winfried Kockelmann, der mich seit den ersten gemeinsamen Experimenten an ISIS im Kampf mit den Rietveld-Programmen sehr unterstützt und immer wieder ermutigt hat und dem ich nicht nur für die Zusammenarbeit, sondern auch für den freundschaftlichen Kontakt über die Physik hinaus sehr danke.*

*Die von mir vermessenen Einkristalle (mit Ausnahme des  $\text{GdCu}_2$ ) sind von Thomas Reif, die Pulverproben von Dr. Günther Behr hergestellt worden. Diese in stets zuverlässig guter Qualität vorliegenden Proben waren Voraussetzung aller experimentellen Bestrebungen, und deshalb danke ich beiden Präparatoren an dieser Stelle sehr. Mein Dank gilt auch Dr. W. Pietschke für die Charakterisierung der polykristallinen Proben. Der Arbeitsgruppe von Prof. Gratz der TU Wien danke ich, daß mir der  $\text{GdCu}_2$ -Kristall für die Synchrotronexperimente zur Verfügung gestellt wurde.*

*Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vor allem im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 463, bei der Max-*

*Planck-Gesellschaft sowie beim Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen des Projektes 03KLE8BN. Ebenso danke ich der ESRF, dem Hahn-Meitner-Institut Berlin, dem Rutherford Appleton Laboratory und dem ILL Grenoble für die Bereitstellung der experimentellen Rahmenbedingungen und die finanzielle Unterstützung der Reisen.*

*Bedanken möchte ich mich auch bei denen, die von verschiedenen Blickwinkeln außerhalb unserer „Heiligen Hallen“ mir mit aufbauenden Worten und praktischer Hilfe zur Seite standen und stehen. Ihre positive Bestätigung hat nicht unwesentlich zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen.*

*Ich möchte an dieser Stelle auch allen danken, die mich bis hierher auf den Weg gebracht haben: insbesondere meinen Eltern; meinen Lehrern, vor allem denen der Goethe-EOS Bad Doberan; meiner Diplombetreuerin Dr. Gisela Pompe und meinem langjährigen Betreuer Doz. Dr. Gerd Försterling. Sie haben mir nicht nur Wissen vermittelt, sondern haben mich durch ihre Arbeitsweise und durch die Art ihres Umganges mit Schülern und Studenten geprägt und sind mir damit Vorbilder geworden.*

*Endlich und doch vor allen anderen danke ich meiner Familie, die mit mehr oder altersgerecht auch weniger Geduld, mit manchem Verzicht auf Zeit und Ausgeglichenheit meinerseits, stets aber mit Verständnis und Liebe den Werdegang dieser Arbeit beobachtet und begleitet hat.*

## **Versicherung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.





# A. Berechnung der Übergangsmatrixelemente für die Intensitäten resonanter magnetischer Röntgenstreuung

Die Möglichkeit, magnetische Intensitäten für  $RCu_2$ -Verbindungen im Einzelfall quantitativ zu berechnen, wurde durch die Dissertation von M.D. Hamrick eröffnet, in welcher die Übergangsmatrixelemente für Seltene Erden berechnet und tabelliert sind [20]. Für die Intensitätsberechnung sind allerdings Umrechnungen der von Hamrick berechneten Größen erforderlich, die im folgenden dokumentiert sind, um sie nachvollziehbar und für weitere Anwendungen nutzbar zu machen. Entsprechend Gleichung 1.27 ist der resonante Beitrag zur kohärenten Streuamplitude von elektrischen Resonanzen  $EL$  eines magnetischen Ions

$$f_{EL}^e(\omega) = \frac{4\pi}{|k|} f_D \sum_{M=-L}^L [\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{Y}_{LM}(\mathbf{k}') \mathbf{Y}_{LM}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}] F_{LM}(\omega). \quad (\text{A.1})$$

Für die Berechnung der  $F_{LM}$  wurde diese Schreibweise nach Hill / McMorro [11] mit der Arbeit von Hamrick [20] verglichen, welche denselben Formalismus in verschiedenen Koordinatensystemen benutzt. Für das vorliegende Problem wurden die Formulierung in Vektorprodukten (Darstellung der Polarisations-Faktoren in Skalar- und Kreuzprodukten der Photonenpolarisation und der Richtung des lokalen Feldes  $\mathbf{z}_n$ , abgekürzt VP) und die Formulierung in Stephenson-Parametern (STP) ineinander umgerechnet. In Vektorprodukt-Schreibweise ist

$$f_{EL}^e(\omega) = \sum_{k=0}^{2L} \left[ \sum_{Res.} \frac{\lambda}{\lambda_{res}} \frac{r_0}{x-i} \tilde{A}_k^{EL} \right] P_k(\boldsymbol{\varepsilon}', \boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{z}_n) \quad (\text{A.2})$$

([20] Gl. 2.34) und in STP-Darstellung

$$f_{EL}^e(\omega) = \sum_M \left[ \sum_c \frac{\lambda}{\lambda_{res}} \frac{r_0}{x_c - i} A_{LM}^E(c) \right] P_{LM}(\boldsymbol{\varepsilon}', \boldsymbol{\varepsilon}, \mathbf{k}, \mathbf{k}') \quad (\text{A.3})$$

([20] Gl. C13).

Es ist offensichtlich, daß die Amplitudenkoeffizienten  $A_{LM}^E$  [20] bis auf Faktoren den Faktoren  $F_{LM}(\omega)$  [11] entsprechen, wodurch sich auch die  $x$  von den  $x_c$  unterscheiden. Durch Einsetzen in [20] Gl. C13 und [11] Gl.3 ergibt sich

$$F_{LM}^{(E)}(\omega) = \frac{|k|}{4\pi} \frac{\lambda}{\lambda_{res}} \frac{1}{f_D} \frac{r_0}{\chi - i} A_{LM}^E. \quad (\text{A.4})$$

Dabei sind  $r_0$  der klassische Elektronenradius,  $\lambda_{res}$  die Resonanzwellenlänge,  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Photonen und  $|k|$  der Betrag des Wellenvektors.  $\chi - i$  beschreibt die Abweichung von der Resonanzbedingung in Einheiten der Lebensdauer  $\Gamma$  des Zerfalles eines durch die möglichen Prozesse angeregten Zustandes und ist gegeben durch

$$\chi = \frac{E_f - E_i - \hbar\omega}{\Gamma/2}. \quad (\text{A.5})$$

Die Werte für  $\Gamma$  sind in Tabelle 3.8 [20] angegeben. Für GdCu<sub>2</sub> ist  $\Gamma = 4.32$  eV (Gd-L<sub>II</sub>-Kante) bzw.  $\Gamma = 4.01$  eV (Gd-L<sub>III</sub>-Kante). Für die in den Seltenerd-Elementen relevanten Streuprozesse in den 4*f*-Niveaus sind die  $\tilde{A}_k^{EL}$  durch Gl. 3.10 [20] definiert und in Tab.3.9 bis 3.14 [20] angegeben. Finden Übergänge in die intermediären 5*d*-Niveaus statt, ist die Austausch-Bandaufspaltung zu berücksichtigen. Infolge dessen sind die  $\tilde{A}_k^{EL}$  für die betroffenen Übergänge durch die Summen und Differenzen (Gl. 4.12 und Tab. 3.16 bis 3.19 [20]) zu ersetzen:

$$\tilde{A}_k^{E1} \rightarrow \sum \tilde{A}_k^{E1} + \frac{\Delta/\Gamma}{\chi - i} \Delta \tilde{A}_k^{E1}. \quad (\text{A.6})$$

## A.1. Elektrische Dipol-Übergänge

Die Streuamplitude für elektrische Dipol-Übergänge (E1) ergibt sich durch Einsetzen der  $\mathbf{Y}_{LM}$  für die auftretenden Fälle L=1, M=±1,0 [11] zu

$$f_{nE1}^{XRES} = \left[ (\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) F_{E1}^{(0)} - i(\boldsymbol{\varepsilon}' \times \boldsymbol{\varepsilon}) \cdot \mathbf{z}_n F_{E1}^{(1)} + (\boldsymbol{\varepsilon}' \cdot \mathbf{z}_n)(\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{z}_n) F_{E1}^{(2)} \right] \quad (\text{A.7})$$

mit

$$F^{(0)} = \frac{3}{4k} [F_{1,1} + F_{1,-1}] - (\text{Beitrag zum Ladungs-Bragg-Reflex}) \quad (\text{A.8})$$

$$F^{(1)} = \frac{3}{4k} [F_{1,1} - F_{1,-1}] - (\text{Satellit der 1. Harmonischen}) \quad (\text{A.9})$$

$$F^{(2)} = \frac{3}{4k} [2F_{1,0} - F_{1,1} - F_{1,-1}] - (2. \text{ Harmonische, quadratisch im Moment}). (\text{A.10})$$

Um die konkreten Matrixelemente benutzen zu können, wurden zunächst die  $A_{LM}^E$  als Funktion der  $\tilde{A}_k^{EL}$  berechnet:

$$A_{1,1}^{E1} = \frac{8}{3}\pi(\tilde{A}_0^{E1} + \tilde{A}_1^{E1}) \quad (\text{A.11})$$

$$A_{1,-1}^{E1} = \frac{8}{3}\pi(\tilde{A}_0^{E1} - \tilde{A}_1^{E1}) \quad (\text{A.12})$$

$$A_{1,0}^{E1} = \frac{8}{3}\pi(\tilde{A}_0^{E1} + \tilde{A}_2^{E1}) \quad (\text{A.13})$$

Damit ergeben sich für Streuung an der Gd- $L_{II}$ -Kante folgende Dipol-Streumatrixelemente:

$$\begin{array}{rcl}
& & \text{Gd-}L_{II} & & \text{Gd-}L_{III} \\
A_{1,1}^{E1} & = & 82.69 - \frac{1}{\chi-i} \cdot 4.298 & & 181.37 + \frac{1}{\chi-i} \cdot 6.979 \\
A_{1,-1}^{E1} & = & 88.216 + \frac{1}{\chi-i} \cdot 5.588 & & 175.55 - \frac{1}{\chi-i} \cdot 4.0799 \\
A_{1,0}^{E1} & = & 85.45 + \frac{1}{\chi-i} \cdot 0.645 & & 178.44 + \frac{1}{\chi-i} \cdot 1.449
\end{array}$$

$$\begin{aligned}
A_{1,1}^{E1} &= 82.69 - \frac{1}{\chi-i} \cdot 4.298 \\
A_{1,-1}^{E1} &= 88.216 + \frac{1}{\chi-i} \cdot 5.588 \\
A_{1,0}^{E1} &= 85.45 + \frac{1}{\chi-i} \cdot 0.645.
\end{aligned}$$

## A.2. Elektrische Quadrupol-Übergänge

Für die elektrischen Quadrupolübergänge gilt analog ([11] Gl. 16)

$$F_{E2}^{(0)} = \frac{5}{4k} [F_{2,2} + F_{2,-2}] \quad (\text{A.14})$$

$$F_{E2}^{(1)} = \frac{5}{4k} [F_{2,2} - F_{2,-2}] \quad (\text{A.15})$$

$$F_{E2}^{(2)} = \frac{5}{4k} [F_{2,1} + F_{2,-1}] \quad (\text{A.16})$$

$$F_{E2}^{(3)} = \frac{5}{4k} [F_{2,1} - F_{2,-1}] \quad (\text{A.17})$$

$$F_{E2}^{(4)} = \frac{5}{4k} [F_{2,2} + F_{2,-2} - 4F_{2,1} - 4F_{2,-1} + 6F_{2,0}] \quad (\text{A.18})$$

und

$$A_{2,2}^{E2} = \frac{16}{5} \pi \left( \frac{1}{2} \tilde{A}_0^{E2} + \tilde{A}_1^{E2} \right) \quad (\text{A.19})$$

$$A_{2,-2}^{E2} = \frac{16}{5} \pi \left( \frac{1}{2} \tilde{A}_0^{E2} - \tilde{A}_1^{E2} \right) \quad (\text{A.20})$$

$$A_{2,1}^{E2} = \frac{8}{5} \pi (\tilde{A}_0^{E2} + \tilde{A}_1^{E2} + \tilde{A}_2^{E2} + \tilde{A}_3^{E2}) \quad (\text{A.21})$$

$$A_{2,-1}^{E2} = \frac{8}{5} \pi (\tilde{A}_0^{E2} - \tilde{A}_1^{E2} + \tilde{A}_2^{E2} - \tilde{A}_3^{E2}) \quad (\text{A.22})$$

$$A_{2,0}^{E2} = \frac{8}{15} \pi (3\tilde{A}_0^{E2} + 4\tilde{A}_2^{E2} + \tilde{A}_4^{E2}). \quad (\text{A.23})$$

Damit errechnen sich für Streuung an der Gd-L<sub>II</sub>- bzw. Gd-L<sub>III</sub>-Kante folgende Quadrupol-Streu-Matrixelemente:

$$A_{2,1}^{E2} = 1.072$$

$$A_{2,-1}^{E2} = 0.536$$

$$A_{2,2}^{E2} = 1.34$$

$$A_{2,-2}^{E2} = 0.260$$

$$A_{2,0}^{E2} = 1.6085$$

	Gd-L <sub>II</sub>	Gd-L <sub>III</sub>
$A_{2,1}^{E2}$	= 1.072	1.592
$A_{2,-1}^{E2}$	= 0.536	2.228
$A_{2,2}^{E2}$	= 1.34	1.274
$A_{2,-2}^{E2}$	= 0.260	2.546
$A_{2,0}^{E2}$	= 1.6085	1.910



## B. Tabellen

	$\mu_{para}$	$\mu_{para,obs.}$	$gJ$	$gJ_{obs.}$
Ce	2.54	2.51	2.14	0.6
Pr	3.58	2.56	3.20	2.7 <sup>a</sup>
Nd	3.62	3.4	3.27	2.2 <sup>a</sup>
Pm				
Sm	0.85	1.74	0.71	0.13 <sup>a</sup>
Eu	7.94	8.48	7.0	5.1 <sup>a</sup>
Gd	7.94	7.98	7.0	7.63
Tb	9.72	9.77	9.0	9.34
Dy	10.65	10.83	10.0	10.33
Ho	10.61	11.2	10.0	10.34
Er	9.58	9.9	9.0	9.1
Tm	7.56	7.61	7.0	7.14

Tabelle B.1.: Magnetische Eigenschaften der Seltenenerd-Elemente nach Jensen und Mitarbeitern [5].  $\mu_{para}$  ist das theoretische paramagnetisches Moment pro Ion  $\mu = g \{J(J + 1)\}^{1/2} \mu_B$ , verglichen mit den Werten, die aus der linearen magnetischen Suszeptibilität in der paramagnetischen Phase berechnet werden.  $gJ\mu_B$  ist das theoretische gesättigte Moment pro Ion, verglichen mit den Werten aus der Tieftemperaturphase bei für Sättigung ausreichend großen oder maximal erreichbaren äußeren Feldern  $B$ .

x	a	b	c
90	4.387583	6.954809	7.376071
70	4.380671	6.931523	7.370090
50	4.365141	6.887615	7.350416
30	4.346251	6.842273	7.329376
20	4.336136	6.817256	7.316658
10	4.325268	6.796552	7.306940

Tabelle B.2.: Gitterparameter des  $Tb_{1-x}Pr_xCu_2$  in Abhängigkeit von der Pr-Konzentration  $x$  bei  $T = 2$  K.

$2\Theta$	d	hkl	S	$I_{nucl}$	$I_{mag}(0^\circ)$	$I_{mag}(30^\circ)$	$I_{mag}(60^\circ)$	$I_{mag}(90^\circ)$
27.86	4.96370	011	0	30.8				
28.57	4.84288	011	-1		28.0	29.9	33.7	35.7
29.61	4.67706	000	1		389.3	495.7	708.6	815.1
29.88	4.63451	101	-1		1292.3	1190.5	987.0	885.2
39.76	3.51383	112	-1		107.7	82.9	33.4	8.6
48.33	2.91902	200	-1		52.3	109.5	223.8	281.0
49.07	2.87795	002	-1		318.7	276.6	192.5	150.4
51.04	2.77387	011	1		29.4	29.8	30.5	30.8
62.76	2.29505	101	1		61.8	111.4	210.7	260.4
62.90	2.29037	013	0		37.6			
63.28	2.27815	013	-1	71.2		56.0	25.4	10.1
63.97	2.25596	200	-3	18.6		18.6	18.6	18.6
63.99	2.25532	103	-1	135.2		106.3	48.6	19.7
71.11	2.05510	020	-3	2.7			22.7	
78.45	1.88980	013	1	91.9			52.9	

Tabelle B.3.: Berechnete magnetische und nukleare Intensitäten für verschiedene Richtungen des magnetischen Momentes innerhalb der ac-Ebene im  $\text{TbCu}_2$ ,  $\mu \parallel a$  entspricht  $0^\circ$ . Die Streuwinkel  $2\Theta$  sind für Neutronendiffraktion bei  $2.39 \text{ \AA}$  berechnet.

Modell	$\tau [\text{\AA}^{-1}]$	$\frac{3\tau}{\tau}$	$R_{m,\tau}$	$R_{m,3\tau}$	M, $M_{eff}$
FT, $\tau$	0.3325011	-	9.308	-	6.39
FT, $\tau + 3\tau$	0.3323175	3	9.333	2.611	5.23
FT, $\tau$	0.3333333	-	9.041		6.39

Tabelle B.4.: Werte des magnetischen Momentes im  $\text{TbCu}_2$  bei  $T = 37 \text{ K}$  für Anpassungen mit und ohne Einbeziehung der dritten Harmonischen.

hkl	$I_{calc}$	$I_{obs}$	$2\Theta_{calc} [^\circ, 2.4 \text{ \AA}]$	$2\Theta_{obs} [^\circ, 2.4 \text{ \AA}]$
$(0\ 0\ 0) + \tau$	358	291	29.92	30.69
$(0\ 0\ 0) + \tau$	1174	119	30.28	31.13
$(2\ 2\ 0) - 3\tau$	199		20.58	
$(2\ 2\ 0) - 3(\tau + \delta)$		38.64		19.34
$[((0\ 0\ 0) + (\tau + \delta)) + ((0\ 0\ 0) - (\tau + \delta))]$		87.4		30.91

Tabelle B.5.: Mit ICPOWLS bzw. in Einzelreflexanpassung berechnete magnetische Intensitäten im  $\text{DyCu}_2$  bei  $T = 2 \text{ K}$ .



h k l	$2\Theta$	$I_{calc}$	$I_{obs}$	$I_{calc} / I_{obs}$
0 1 1	27.303	33.8	36.5	0.95
1 0 1	36.881	18.5	28.9	0.64
0 0 2	37.796	11.3	11.0	1.03
0 2 0	40.167	42.4	27.9	1.52
1 1 2	54.298	73.8	97.1	<b>0.76</b>
1 2 1	55.663	186.8	188.4	0.99
0 2 2	56.333	85.9	84.0	1.02
0 1 3	62.031	6.5	8.7	0.75
0 3 1	65.359	101.4	97.9	1.04
2 0 0	65.837	131.3	109.3	<b>1.20</b>
1 0 3	67.649	224.9	318.1	<b>0.71</b>
2 1 1	72.667	12.6	15.4	0.82
2 0 2	78.490	7.0	8.3	0.84
2 2 0	80.008	28.7	25.8	1.11
0 0 4	80.747	6.2	9.2	0.67
1 2 3	81.695	73.6	76.8	0.96
1 3 2	83.574	81.3	73.3	1.11
0 4 0	86.751	15.4	15.3	1.01
0 3 3	90.153	3.9	7.8	0.50
2 2 2	92.080	91.0	86.7	1.05
1 1 4	92.627	0.4	1.8	0.22
0 2 4	94.304	32.5	38.6	0.84
2 1 3	96.989	7.7	9.5	0.81
1 4 1	98.247	6.1	4.4	1.39
0 4 2	98.808	2.2	1.9	1.16
2 3 1	100.005	128.1	134.0	0.96
0 1 5	111.730	30.2	20.1	<b>1.50</b>
3 0 1	112.423	4.3	1.3	3.31
2 0 4	115.460	10.1	13.1	0.77
1 0 5	117.318	15.3	16.9	0.91
1 3 4	121.164	188.7	204.4	0.92
0 5 1	121.761	62.5	64.7	0.97
2 4 0	122.275	27.6	33.8	0.82
1 4 3	124.266	41.7	55.6	<b>0.75</b>
2 3 3	126.394	7.4	8.6	0.86
3 1 2	126.709	36.3	33.1	1.10
3 2 1	128.117	96.1	110.5	0.87
2 2 4	131.736	67.9	61.3	1.11
1 2 5	134.008	57.3	51.9	1.10
2 4 2	138.055	5.2	2.2	2.36
0 4 4	141.493	0.4	2.3	0.17
3 0 3	143.231	192.9	197.3	0.98
1 5 2	146.243	271.5	258.3	1.05
0 3 5	147.340	28.8	34.5	0.83

Tabelle B.6.: Berechnete und beobachtete Intensitäten für die orthorhombische Struktur an PrCu<sub>2</sub> bei T = 15 K und  $\lambda = 2.398 \text{ \AA}$ .

h k l	$2\Theta$	$I_{calc}$	$I_{obs}$	$I_{calc} / I_{obs}$
0 1 1	27.309	156.0	154.5	1.01
1 0 1	36.736	41.8	50.1	0.83
1 0 -1	37.026	45.9	63.8	<b>0.72</b>
1 1 0	37.495	0.0	0.0	1.00
0 0 2	37.809	51.5	55.6	0.93
0 2 0	40.170	198.3	114.9	1.73
1 1 2	54.091	174.5	205.4	0.85
1 1 -2	54.519	174.0	228.9	<b>0.76</b>
1 2 1	55.561	435.0	405.3	1.07
1 2 -1	55.771	444.1	485.0	0.92
0 2 2	56.345	398.5	423.6	0.94
0 1 3	62.052	30.1	40.7	<b>0.74</b>
0 3 1	65.367	471.8	443.3	1.06
2 0 0	65.828	614.3	568.4	1.08
1 0 3	67.383	528.8	653.0	0.81
1 0 -3	67.948	523.3	699.6	1.34
1 3 0	71.237	0.0	0.1	0
2 1 1	72.478	29.7	43.9	<b>0.68</b>
2 1 -1	72.843	28.3	40.5	<b>0.67</b>
2 0 2	78.134	17.7	8.6	2.06
2 0 -2	78.845	14.4	9.0	1.63
2 2 0	80.002	135.1	115.5	1.17
0 0 4	80.779	30.7	37.0	0.83
1 2 3	81.449	174.8	185.3	0.94
1 2 -3	81.976	173.7	205.4	0.85
1 3 2	83.410	188.6	176.7	1.07
1 3 -2	83.760	191.3	191.9	1.00
0 4 0	86.760	73.0	68.7	1.06
0 3 3	90.176	19.4	34.1	<b>0.57</b>
2 2 2	91.734	218.1	199.2	1.09
1 1 4	92.308	0.9	0.9	1.00
2 2 -2	92.430	205.1	208.5	0.98
1 1 -4	93.005	0.8	0.8	1.00
0 2 4	94.337	154.9	186.1	0.83
2 1 3	96.473	18.8	24.0	0.78
2 1 -3	97.525	17.0	17.0	1.00
1 4 1	98.168	14.1	15.8	0.89
1 4 -1	98.344	13.6	14.9	0.91
0 4 2	98.825	10.2	7.5	1.36
2 3 1	99.827	302.7	327.7	0.92
2 3 -1	100.180	293.7	344.2	0.85
0 1 5	111.782	142.5	80.1	<b>1.78</b>
3 0 1	112.123	8.6	4.3	2.00
3 0 -1	112.688	12.0	0.0	0
3 1 0	112.807	0.0	0.0	1.00

Tabelle B.7.: Berechnete und beobachtete Intensitäten für die monokline Struktur am  $\text{PrCu}_2$  in der Raumgruppe  $I 1 2/m 1$  bei  $T = 1.6$  K und  $\lambda = 2.398$  Å.

hkl	$2\Theta$	$I_{calc}$	$I_{obs}$	$I_{calc} / I_{obs}$
2 0 4	114.716	23.2	5.4	<b>4.30</b>
2 0 -4	116.258	26.8	37.3	<b>0.72</b>
1 0 5	116.882	35.5	52.5	<b>0.68</b>
1 0 -5	117.861	33.5	48.3	<b>0.69</b>
1 3 4	120.798	439.5	448.8	0.98
1 3 -4	121.612	436.4	449.1	0.97
0 5 1	121.781	292.0	294.6	0.99
2 4 0	122.276	131.4	133.5	0.98
1 4 3	123.981	98.6	124.1	0.79
1 4 -3	124.613	99.1	115.4	0.86
2 3 3	125.766	16.4	15.5	1.06
3 1 2	126.048	83.4	72.9	1.14
2 3 -3	127.063	20.9	19.9	1.05
3 1 -2	127.350	86.9	87.8	0.99
3 2 1	127.768	216.6	248.2	0.87
3 2 -1	128.431	236.1	263.2	0.90
1 5 0	128.449	0.0	0.0	1.00
2 2 4	130.843	155.0	153.7	1.01
2 2 -4	132.710	168.7	148.1	1.14
1 2 5	133.474	130.9	125.3	1.05
1 2 -5	134.685	128.2	100.1	<b>1.28</b>
2 4 2	137.550	11.4	0.0	0
2 4 -2	138.592	12.4	0.0	0
0 4 4	141.558	1.7	1.8	0.94
3 0 3	141.940	439.3	468.4	0.94
3 0 -3	144.557	462.7	445.6	1.04
1 5 2	145.968	632.0	614.1	1.03
1 5 -2	146.595	649.9	587.1	1.11
0 3 5	147.439	136.6	125.1	1.09
3 3 0	149.247	0.2	0.2	1.00

Tabelle B.8.: Berechnete und beobachtete Intensitäten für die monokline Struktur am  $\text{PrCu}_2$  in der Raumgruppe  $I 1 2/m 1$  bei  $T = 1.6$  K und  $\lambda = 2.398$  Å. Fortsetzung.