

Über Neutronenstreuung an Systemen Schwerer Fermionen

Dem Fachbereich Physik der Technischen Hochschule Darmstadt
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

angefertigt von

Dipl.- Phys. Alexander Krimmel

geb. in Bad Homburg v. d. H./ Hochtaunuskreis

Referent: Prof. Dr. A. Loidl

Koreferent: Prof. Dr. F. Steglich

Tag der Einreichung: 4. 12. 1992

Tag der Prüfung: 18. 1. 1993

Darmstadt 1992

Über Neutronenstreuung
an
Systemen Schwerer Fermionen

Inhaltsverzeichnis

Teil I

Grundlagen

	Seite
1. Einleitung	1
2. Zur Physik Schwerer Fermionen	3
2.1 Erklärung der grundlegenden Begriffe	3
2.2 Wichtige experimentelle Befunde	6
2.3 Theoretische Konzepte	9
2.3.1 Ansätze einer mikroskopischen Theorie	9
2.3.2 Magnetisches Relaxationsverhalten	10
2.3.3 Supraleitung in elektronisch hoch korrelierten Materialien	12
3. Suszeptibilitäten und Kristallfelder	16
3.1 Dynamische Suszeptibilität	16
3.2 Kristallfeldtheorie	17
4. Über Neutronenstreuung	21
4.1 Grundsätzliches zur Neutronenstreuung	21
4.2 Streutheorie	21
4.3 Experimentelle Methoden der Neutronenstreuung	24
4.3.1 Pulverdiffraktion	25
4.3.2 Flugzeitspektroskopie	26
4.3.3 Drei-Achsen-Spektroskopie	28

Teil II

Neutronenstreuexperimente an einigen ausgewählten Systemen Schwerer Fermionen

	Seite
5. CePtX, (X=Si, Ge)	30
5.1 Einleitung	30
5.2 Flugzeitmessungen	31
5.3 Pulverdiffraktion an CePt _x Si x=0.96	36
5.4 Interpretation und Zusammenfassung	39
6. UCu _{4+x} Al _{8-x}	40
6.1 Einleitung	40
6.2 Pulverdiffraktion	42
6.3 Flugzeitmessungen	46
6.4 Interpretation und Zusammenfassung	48
7. Ce(Cu _{1-x} Ni _x) ₂ Ge ₂	50
7.1 Einleitung	50
7.2 Pulverdiffraktion	51
7.3 Einkristalldiffraktion	58
7.4 Flugzeitmessungen	60
7.5 Interpretation und Zusammenfassung	68

	Seite
8. UM_2Al_3 , (M=Pd, Ni)	71
8.1 Einleitung	71
8.2 Pulverdiffraktion	73
8.3 Einkristalldiffraktion an UPd_2Al_3	78
8.4 Interpretation und Zusammenfassung	79
9. Allgemeine Zusammenfassung	82
10. Referenzen	84
11. Anhang	89

1. Einleitung

Diese Arbeit handelt von Neutronenstreuexperimenten an einer bestimmten Klasse elektronisch hoch korrelierter Materialien, der sogenannten Schwere Fermionen. Hierbei handelt es sich (meist) um intermetallische Cer- und Uran- Verbindungen mit außergewöhnlichen Tieftemperatureigenschaften. Eine nur teilweise aufgefüllte f- Elektronenschale stellt die Ursache des magnetischen Moments der Cer- (4f) und Uranatome (5f) dar. Die f- Elektronen werden durch Hybridisierung mit den Leitungselektronen delokalisiert, wobei die Hybridisierungsstärke ein Maß für die Delokalisierung ist. Bei schwacher Hybridisierung kommt es dabei zunächst zu Spinfluktuationen, während bei stärkerer Hybridisierung auch Ladungsfluktuationen stattfinden. Anschaulich kann man sich diese Hybridisierung als zeitliches Fluktuieren eines Elektrons zwischen Leitungsband und f- Zustand vorstellen. Wichtig hierbei ist, daß auf Grund der starken Coulombabstoßung niemals zwei Elektronen gleichzeitig den f- Zustand am selben Gitterplatz einnehmen können. Der Prozeß der Hybridisierung und der starken elektronischen Korrelationen lassen sich durch Quasiteilchen hoher effektiver Masse beschreiben, daher der Name Schwere Fermionen. Bei gitterperiodischer Anordnung der magnetischen Ionen kommt es zu Kohärenzeffekten, welche zur Ausbildung einer Fermi- Flüssigkeit führen. Aus der Fülle der höchst exotischen physikalischen Eigenschaften Schwere Fermionen seien hier zwei Beispiele genannt. So kann bei zunehmender Hybridisierung (Delokalisierung) ein Übergang von lokalisiertem (f- Elektronen) zu itinerantem Magnetismus (schwere Quasiteilchen) stattfinden. Der wohl spektakulärste Effekt ist das Auftreten von Supraleitung, die nachweislich durch die Schwere Fermionen verursacht wird. Der genaue Mechanismus ist dabei noch nicht geklärt. Die Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus fordert Spekulationen über nichtkonventionelle Supraleitung. Neutronenstreuung ist nun eine hervorragend geeignete Methode, um Einblick in die niederenergetischen

Wechselwirkungsprozesse (Größenordnung meV) von Festkörpern zu gewinnen. Neutronen werden vom Kernpotential wie auch (auf Grund ihres magnetischen Momentes) an Magnetisierungsdichten gestreut. Die magnetische Streuung erlaubt die Bestimmung der magnetischen Struktur einer Substanz. Ein Vorteil bei der Benutzung von Neutronen als mikroskopische Sonden ist ihr Energie- Impuls- Bereich, der mit den elementaren Anregungen in Festkörpern stark überlappt. Neutronen sind somit prädestiniert zur Bestimmung von phononischen Dispersionsrelationen, Spinwellenenergien und Kristallfeldschemata. Die gerade beschriebene Hybridisierung der f- Elektronen mit den Leitungselektronen bedeutet nichts anderes als eine Begrenzung der Lebensdauer einzelner elektronischer Zustände. Diese Lebensdauer ist direkt korreliert mit der Breite der quasielastischen Streuung (siehe auch Kapitel 2).

Im folgenden Kapitel werden nach einer Einführung der für Schwere Fermionen relevanten Begriffe deren typische physikalische Eigenschaften vorgestellt. Die zur Beschreibung dieser Phänomene vorgeschlagenen theoretischen Konzepte werden im darauf folgenden Abschnitt erläutert. Daran schließt sich eine kurze Diskussion über dynamische Suszeptibilitäten und Kristallfelder (CF) an. Da die magnetischen Eigenschaften einer Substanz maßgeblich von CF- Effekten beeinflusst werden, ist deren detaillierte Kenntnis von großem Interesse. Kapitel 4 ist dann der verwendeten Meßmethode, der Neutronenstreuung gewidmet. Anschließend werden in Teil II dieser Arbeit die Ergebnisse und die daraus resultierenden Schlußfolgerungen von vier Systemen Schwere Fermionen vorgestellt. Die Reihenfolge korrespondiert mit der ansteigenden Komplexität des elektronischen bzw. magnetischen Verhaltens. In Kapitel 5 werden die Substanzen CePtSi und CePtGe untersucht. Es sind typische Vertreter eines magnetisch geordneten bzw. ungeordneten Schwere Fermionen Systems. Kapitel 6 handelt von $UCu_{4+x}Al_{8-x}$. In diesem System läßt sich durch Konzentrationsänderung die Hybridisierungs-

stärke unter Beibehaltung der kristallographischen Struktur gezielt verändern. Das System geht dabei von einem magnetisch geordneten zu einem Fermiflüssigkeits- Grundzustand über. In Kapitel 7 werden Untersuchungen an $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ vorgestellt. Auch hier läßt sich durch Konzentrationsänderung die Stärke der Hybridisierung beeinflussen. Das Aufregende bei dieser Verbindung ist jedoch, daß kein einfacher Übergang von einem magnetisch geordneten Grundzustand zu einer unmagnetischen Fermi- Flüssigkeit stattfindet, sondern daß sich für mittlere Konzentrationen eine zweite magnetische Phase ausbildet. Es gibt eindeutige Hinweise, daß diese zweite magnetische Phase von delokalisierten schweren Quasiteilchen verursacht wird. Zum Schluß werden die beiden aktuellen Schweren Fermionen Supraleiter UPd_2Al_3 und UNi_2Al_3 untersucht. Von allen bisher untersuchten Systemen Schwerer Fermionen hat UPd_2Al_3 die höchste Sprungtemperatur von $T_C=2$ K. Die neben der Supraleitung koexistierende langreichweitige magnetische Ordnung weist dabei ein geordnetes magnetisches Moment von $0.85 \mu_B$ auf. Eine Klärung der rätselhaften Erscheinungen von Systemen supraleitender Schwerer Fermionen scheiterte bisher auch an der mangelnden Systematik, da es neben UM_2Al_3 ($M=\text{Pd}, \text{Ni}$) nur vier weitere Verbindungen dieser Substanzklasse gibt. Die Untersuchungen an UM_2Al_3 ($M=\text{Pd}, \text{Ni}$) müssen als vorläufig gelten. Es ist jedoch nahezu sicher, daß sie einen großen Einfluß auf die weitere Forschungsaktivität auf dem Gebiet der elektronisch hoch korrelierten Materialien haben werden.

2. Zur Physik schwerer Fermionen

2.1 Erklärung der Grundlegende Begriffe:

Zunächst werden die für das Verständnis der Ergebnisse dieser Arbeit notwendigen grundlegenden physikalischen Begriffe und Vorstellungen erläutert. Für eine weitergehende Lektüre sei aus der Fülle der Artikel und Monographien auf [KasS 85, FulK 88, GreS 91] verwiesen.

Schwere Fermionen:

Intermetallische Verbindungen, in denen sich Elektronen auf Grund starker Korrelationen in schmalen Bändern in der Nähe der Fermikante aufhalten, können renormalisiert durch Quasiteilchen hoher effektiver Masse beschrieben werden. Diese Renormalisierung zeigt sich experimentell unter anderem in einem hohen elektronischen Beitrag zur spezifischen Wärme. Man hat den Begriff Schwere Fermionen zunächst für Seltene Erd-Verbindungen benutzt, bei denen auf Grund besonderer Wechselwirkungsmechanismen der elektronische Beitrag zur spezifischen Wärme $\gamma \geq 400 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ ist [Stew 84].

Atomare Seltene Erden (SE):

Innerhalb der SE-Reihe wird die 4f- Schale aufgefüllt. Das besondere der SE ist die starke Lokalisierung der 4f- Orbitale. Die 4f- Schale befindet sich innerhalb der abgeschlossenen Xenonschale, während die davon außerhalb befindlichen 5d- und 6s- Elektronen die Valenzelektronen bilden. Eine Folge der starken Lokalisierung ist die starke Coulombabstoßung der 4f- Elektronen, so daß energetisch benachbarte 4f- Niveaus einen Energieunterschied von mehreren eV aufweisen. Eine weitere Folge ist, daß die Abschirmung der Kernladung stark von der Besetzung der 4f- Schale abhängt. Dieser Sachverhalt findet seinen Ausdruck in der Lanthanidenkontraktion.

Wechselwirkungen(WW):

In 4f- (5f-) Systemen kommt es zur WW zwischen den lokalisierten f- Elektronen und den Leitungselektronen. Zwei physikalische Effekte spielen dabei eine herausragende Rolle: die RKKY-

WW [RudK 54, Kasu 56, Yosi 57] und der Kondo-Effekt [Kond 64].

RKKY-WW:

Gegeben seien magnetische Ionen an den Orten R_i mit Dehimpuls J_i in einem See von Leitungselektronen. Die lokalisierten Momente sollen nicht direkt miteinander wechselwirken. Die Energie des Systems setzt sich dann aus drei Anteilen zusammen; der Energie der Leitungselektronen, der lokalisierten Momente und der WW zwischen beiden. Falls diese WW vom Heisenbergtyp ist, wird sie beschrieben durch:

$$(2.1) \quad H_{sf} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N J_{sf}(R_i - R_j) \hat{J}_i \hat{S}_j$$

Btreibt man nun Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung ergibt sich eine effektive WW zwischen den lokalisierten Momenten:

$$(2.2) \quad H^{RKKY} = - \sum_{ij} J_{ij}^{RKKY} \hat{J}_i \hat{J}_j$$

mit folgenden Eigenschaften: 1.) Die WW ist stark von der Elektronenkonzentration abhängig: $J_{ij}^{RKKY} \sim n_e^{4/3}$. 2.) Sie ist langreichweitig: $J_{ij}^{RKKY} \sim 1/R_{ij}^3$. 3.) Sie ist oszillierend als Funktion des Abstandes der Störatome. Auf Grund der RKKY-WW gibt es magnetische Ordnung in Systemen, bei denen wegen des großen räumlichen Abstandes zwischen den einzelnen magnetischen Ionen kein direkter Austausch möglich ist (Hill limit).

Der Kondo- Effekt:

Die störungstheoretische Analyse der WW zwischen lokalisierten Momenten und Leitungselektronen war ursprünglich zur Erklärung des Widerstandsverhaltens verdünnter Metallegierungen gedacht (z.B. CuMn [Berg 64]). Als ein Effekt dritter Ordnung ergibt sich eine spinabhängige Streuung der Leitungselektronen an den lokalisierten Momenten. Das hat einen spinabhängigen Anteil des Widerstandes mit logarithmischer Temperaturabhängigkeit zur Folge. Der Kondo- Effekt beschreibt gleichzeitig den Übergang vom Curieverhalten zu einer erhöhten Pauli- Suszeptibilität mit sinkender Temperatur. Unterhalb einer

charakteristischen Temperatur T_K führt die Spinflipstreuung der Leitungselektronen zu einer Abschirmung der lokalen Momente und zur Ausbildung eines Spinsingulets. Die Bindungsenergie hängt dabei gemäß $k_B T_K \propto \exp(1/N(E_F)J)$ von der Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ ab. Die Stärke der WW J hängt wiederum vom Abstand des 4f-Niveaus zur Fermienergie ab. Das Problem der WW von lokalisierten Elektronen und Leitungselektronen wurde 1961 von Anderson behandelt [Ande 61]. Später konnten dann Schrieffer und Wolff die Äquivalenz des $S=1/2$ Kondomodells und des Andersonmodells für antiferromagnetischen Austausch $J < 0$ zeigen [SchW66]. Für ein Ce^{3+} - Ion lautet der Anderson-Hamiltonian:

$$(2.3) H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}, \sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_0(\mathbf{k}) f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} V(\mathbf{k}) (c_{\mathbf{k}, \sigma}^{\dagger} f_{\sigma} + f_{\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}, \sigma}) + U \sum_{\sigma} f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma} f_{\sigma}^{\dagger} f_{\sigma}$$

Der erste Term beschreibt die Energie der Elektronen im Leitungsband $\epsilon(\mathbf{k})$ mit Impuls \mathbf{k} und Spin σ . Der zweite Term steht für die Energie ϵ_0 des einfach besetzten 4f-Niveaus mit $\epsilon_0 = E_F - \epsilon_{4f} =$ Abstand von der Fermikante. Der dritte Term zeigt die Energieabsenkung des 4f-Elektrons auf Grund der Hybridisierung $V(\mathbf{k})$ mit den Leitungselektronen. Diese Hybridisierung führt zu einer Verbreiterung Δ des 4f-Einteilchenniveaus mit $\Delta = \pi |V|^2 N(E_F)$ (Andersonbreite). $N(E_F)$ ist dabei die Zustandsdichte der nicht renormalisierten Leitungselektronen an der Fermikante. Der vierte Term schließlich beschreibt die Coulombabstoßung, die für $U \gg \Delta$ (im Grenzfall $U \rightarrow \infty$) eine Doppelbesetzung des 4f-Niveaus verhindert. Man kann nun drei Bereiche für die Lösung der Schrödingergleichung unter Verwendung des Anderson Hamiltonian unterscheiden:

i.) $\epsilon_0 \gg \Delta$ Bereich lokalisierter Momente

Das einfach besetzte 4f-Niveau (Ce^{3+}) hat eine geringe Breite und einen großen Abstand zur Fermienergie. Wegen des großen energetischen Abstands kommt es zu keiner Mischung der 4f-Zustände mit den Leitungselektronen. Für $T \rightarrow 0$ zeigen sich stabile magnetische Momente. Für $T > 0$ kann die Hybridisierung als Störung behandelt werden.

ii.) $\epsilon_0 > \Delta$ Kondo-Bereich

Durch Annäherung des 4f-Niveaus an die Fermikante werden wegen des zunehmenden Einflusses der Hybridisierung auch für $T \rightarrow 0$ (virtuelle) Quasiteilchenanregungen wichtig. Es bilden sich resonante Zustände an der Fermikante aus (Abrikosov-Suhl-Resonanz [Abri 65, Suhl 65]). Das führt zu einer extrem hohen Zustandsdichte $N(E_F)$ und hat typisches Schwere Fermionen Verhalten zur Folge. Weil die Hybridisierung Δ immer noch kleiner als der Abstand zur Fermienergie ist, bleibt die Valenz nahezu ganzzahlig. Für $T > 0$ ergeben sich thermisch angeregte Ladungsfuktuationen.

iii.) $\Delta \geq \epsilon_0 \approx 0$ Zwischenvalenz-Bereich

Das 4f-Niveau ist nun bis zur Fermienergie herangerückt und die Hybridisierung damit so stark, daß es zu reellen Ladungsfuktuationen auf sehr kleiner Zeitskala ($10^{-16} - 10^{-9}$ sec) kommt. Das führt zu einer im zeitlichen Mittel nichtganzzahligen Besetzung des 4f-Niveaus (intermediate valence). Gleichzeitig verschwindet sowohl das magnetische Moment, als auch die hohe Zustandsdichte an der Fermikante. Das Schwere Fermionen Verhalten geht also verloren. Zu bemerken ist hierbei, daß der Übergang zwischen den einzelnen Bereichen fließend ist. Sowohl die Valenzzahl, als auch die Lage des 4f-Niveaus relativ zur Fermikante lassen sich nur auf einige Prozent genau bestimmen.

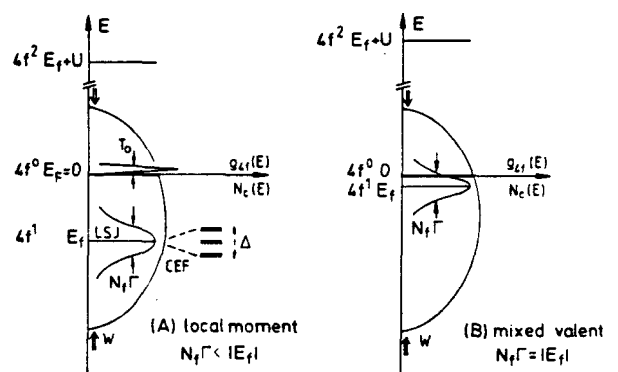


Fig.2.1 Schematisches Diagramm der Zustandsdichte in der Nähe der Fermikante $E_F=0$. Fall A: Die Leitungselektronen befinden sich in einem Band der Breite W , das einfach besetzte $4f^1$ -Niveau liegt um die Energie E_f unter der Fermienergie und das $4f^2$ -Niveau bei der Energie $E_f + U$ weit oberhalb der Fermienergie. Das $4f^1$ -Niveau besitzt wegen der

Hybridisierung mit den Leitungselektronen eine Breite $N_f \Gamma = \Delta$, die Besetzung ist fast eins, das Niveau kann auf Grund von Kristallfeldefekten aufgespalten sein. An der Fermikante entsteht eine schmale Resonanz der Breite $T_0 - T_K$. Fig.1b: Im Falle der Valenzfluktuationer ist das $4f^1$ - Niveau so dicht an die Fermienergie herangerückt, daß es zu reellen Ladungsfluktuationen kommt. Die Größenordnung der verschiedenen Energien ist wie folgt: $U=10$ eV, $W=5$ eV, $E_f=-2$ eV, $\Delta=100$ K, $T_K=10$ K [ThaL 91].

Quasiteilchen und Kondogitter:

Das Bild des bisher beschriebenen Kondo- Effektes ist im Prinzip nur für stark verdünnte Systeme gültig, in denen lokale, voneinander unabhängige WW-Prozesse stattfinden. Geht man zu konzentrierten Systemen, beobachtet man zunächst das gleiche Verhalten wie bei den durch den Einionen- Kondo- Effekt beschreibbaren Systemen. Unterhalb einer bestimmten Temperatur T^* treten jedoch starke Abweichungen auf. Am auffallendsten ist dies am Widerstandsverhalten zu erkennen (vergleiche Abb. 2.2), der unterhalb der Kohärenztemperatur plötzlich steil abfällt und über dessen Verlauf die Kohärenztemperatur auch definiert ist.

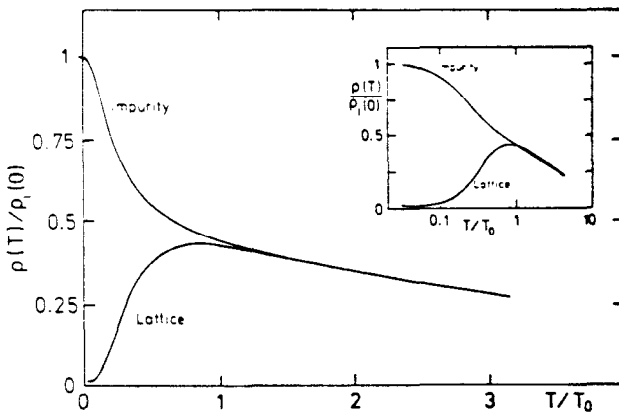


Fig.2.2 Berechneter Verlauf des elektrischen Widerstandes von der Temperatur für ein verdünntes Kondosystem und ein Kondogitter [CoxG 88].

Unterhalb von T^* wirken die magnetischen Ionen nicht mehr als statistisch verteilte Störstellen, sondern als gitterperiodisches Spinflip-Potential, das renormierte Blochfunktionen als neuen Grundzustand hat. Diese renormierten Blochfunktionen oder Quasiteilchen sind einer kohärenten sf-Spinflip-Streuung unterworfen, die einer Beschreibung als Fermiflüssigkeit nahe kommt [Land 36, Nozi 74]. Für

$T \rightarrow 0$ führt die Kohärenz zum Verschwinden des durch den Kondo-Effekt hervorgerufenen Widerstandsbeitrages (Blochtheorem). Die Temperaturabhängigkeit $\rho = \rho_0 + AT^2$, $A \propto (m^*)^2$ geht auf Elektron-Elektron-Streuprozesse zurück und ist in normalen Metallen wegen der kleinen Elektronenmasse nicht nachzuweisen. Wegen der grossen effektiven Massen der Quasiteilchen und dem damit verbundenen großen Betrag von A läßt sich diese Temperaturabhängigkeit in Systemen Schwerer Fermionen messen. Sie ist ein eindeutiger Hinweis auf einen kohärenten Grundzustand bzw. eine Fermiflüssigkeit. Die Vorstellung einer Abrikosov-Suhl-Resonanz bleibt weiterhin gültig. Weil $N(E_F) \propto 1/\Delta$ und $N_{QT} \propto 1/T_K$ läßt sich die Zustandsdichte an der Fermikante durch einen Gewichtungsfaktor Δ/T_K vom Einteilchenbild ins Vielteilchenbild übertragen [KagK 88, GreS 91].

Hier sind nun einige Bemerkungen zu den Begriffen Kondotemperatur, Kondogittertemperatur, Kohärenztemperatur, Fluktuationstemperatur (T_K , T^* , T^0 , T_{coh} , T_{sf}) angebracht. Die Verwendung dieser Begriffe ist ziemlich diffus und unter Umständen sind damit verschiedene Dinge gemeint. Zunächst die Kondotemperatur T_K . Ohne besondere Kommentare wird damit üblicherweise die charakteristische Temperatur des Ein-Ionen-Kondo-Effektes bezeichnet. Äquivalent bedeutet dies das Auftreten einer niederenergetischen Energieskala $k_B T_K$ durch lokale WW. T_K ist damit auch gleichbedeutend mit der Bindungsenergie der schweren Quasiteilchen bzw. der Singulett-Triplett-Aufspaltung oder auch der Fluktuationstemperatur T_{sf} . Im Falle konzentrierter Systeme tauchen die Begriffe Kondogittertemperatur und Kohärenztemperatur auf (T^* , T^0 , T_{coh}). Nach [FulK 88] gilt im allgemeinen $T^* < T_K$, weil bei Unterdrückung des magnetischen Moments auch die magnetische WW Energie verlorengeht. Aufgrund der magnetischen WW ist der Energiegewinn pro Ion durch Ausbildung eines Kondo-Singulett im Falle des Kondo-Gitters geringer als beim Ein-Ionen-Kondo-Effekt. Desweiteren bildet sich eine Bandstruktur der schweren Quasiteilchen, welche unter Umständen scharfe Peaks haben kann. Fällt die Fermienergie mit einer Peakposition zusammen, kann es zur Ausbildung

einer weiteren Energieskala von der Größenordnung der Peakbreite $k_B T_{\text{Peak}} \ll T^*$ kommen. In [LawT 85] wird der Zusammenhang zwischen Kondotemperatur und Kohärenztemperatur angegeben als $T_{\text{coh}} = T_{\text{sf}}/N$ mit der orbitalen Entartung N des 4f- Niveaus. Die Kohärenztemperatur ist hier gleichbedeutend mit der Grenze des Fermi- Flüssigkeitsverhaltens. In [GreS 91] wird auf die verschiedene Bedeutung der Kohärenztemperatur hingewiesen. Sie kann einmal das Maximum des elektrischen Widerstandes (oder anderer thermodynamischer oder Transportgrößen) bezeichnen und ist dann identisch mit der Ausbildung einer (Pseudo-) Lücke in der Abrikosov- Suhl- Resonanz. Andererseits wird $T_{\text{coh}} \ll T^*$ auch als Grenze des Fermi- Flüssigkeitsverhaltens ($R - T^2$) verwendet. In [CoxG 88] schreiben die Autoren explizit, daß es keine Anzeichen einer Kohärenzskala neben der Kondoskala $k_B T_0$ gibt. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substanzen fallen in die Kategorie der Kondogitter. Im weiteren verwende ich die Begriffe Kondotemperatur (T^*) und Kohärenztemperatur (T_{coh}) identisch gemäß oben gegebener Definition. Sie beziehen sich auf das Maximum des elektrischen Widerstandes (vergleiche Fig. 2.2).

Doniach's Phasen-diagramm:

Das Zusammenwirken der beiden miteinander konkurrierenden WW RKKY und Kondo-Effekt entscheidet über die Grundzustandseigenschaften Schwerer Fermionen. Der resultierende Grundzustand in Abhängigkeit der jeweiligen WW wurde erstmals von Doniach [Doni 77] herausgearbeitet und ist schematisch in Abb. 2.3 dargestellt. Bei zunehmender Hybridisierung steigt die Kondotemperatur T_K relativ zur Néeltemperatur T_N , weil T_K exponentiell mit der Austauschkonstanten J ansteigt, während T_{RKKY} nur quadratisch wächst. Für kleine J dominiert die RKKY-WW, $T_{\text{RKKY}} \gg T_K$, und man erhält magnetisch geordnete Systeme mit vollem, lokalisiertem Moment. Für zunehmendes J wächst die Ordnungstemperatur zunächst mit T_{RKKY} . Sobald aber der Bereich $T_{\text{RKKY}} \approx T_K$ erreicht ist, gewinnt die Kompensation der magnetischen Momente auf Grund des Kondo-Effektes zunehmend Bedeutung und die Ordnungstemperatur

steigt nicht mehr weiter an. $T_K \geq T_{\text{RKKY}}$ ist somit der Bereich magnetisch ordnender Kondosysteme respektive Schwerer Fermionen. Bei noch größerem Austausch wird schließlich für $T_K \gg T_{\text{RKKY}}$ die magnetische Ordnung gänzlich unterdrückt und man findet magnetisch ungeordnete Schwere Fermionen und Valenzfluktuiierer. Kurzreichweitige magnetische Korrelationen sind bei tiefen Temperaturen selbst im Fermiflüssigkeitszustand vorhanden. Sie sind notwendig für eine vollständige Unterdrückung der magnetischen Momente [GreK 81, Nozi 85].

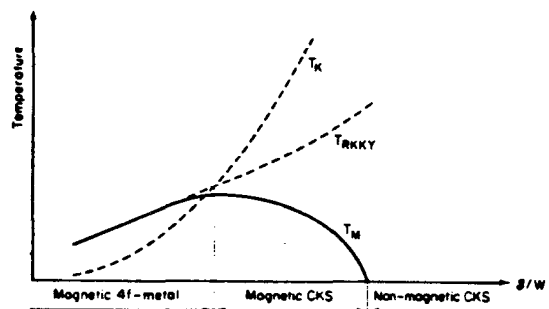


Fig. 2.3 Schematische Darstellung von Doniach's Phasendiagramm. Aufgetragen ist die magnetische Ordnungstemperatur in Abhängigkeit von der normierten Austauschkonstanten. Erklärung siehe Text.

2.2 Wichtige experimentelle Befunde

Der nun folgende Überblick über die physikalischen Eigenschaften Schwerer Fermionen ist alles andere als vollständig. Er hat zweierlei zum Ziel: Zunächst einmal soll der Zusammenhang zwischen dem im vorigen Abschnitt skizzierten, physikalisch qualitativen Bild Schwerer Fermionen und den daraus resultierenden Konsequenzen an Hand einiger Messungen beispielhaft verdeutlicht werden. Dabei soll auch eine erste Einführung in die später zur Debatte stehenden Systeme gegeben werden. Für einen Überblick sind in den Tabellen 2.I und 2.II charakteristische Daten einiger Systeme Schwerer Fermionen aufgelistet, die im Rahmen dieser Arbeit von Interesse sind.

Tabelle 2.I

Charakteristische Daten einiger Systeme Schwerer Fermionen

System	Kohärenz- temperatur T^* (K)	Ordnungs- temperatur T_N (K)	Sommerfeld- koeffizient $\gamma (T \rightarrow 0, T_C)$ (mJ/mol K ²)	geordnetes Moment μ (μ_B)
CePtSi	16	---	800	---
CePtGe	8 - 10	3.8	69	?
CeCu ₂ Ge ₂	7	4.1	100	0.74
CeCuNiGe ₂	9.7	1.8	195	≈ 0.3
CeNi ₂ Ge ₂	30	---	350	---
CeCu ₂ Si ₂	10	0.6 - 0.8	600 - 1100	<0.1
UPt ₃	80	5	425	0.02
UBe ₁₃	?	0.4	≈ 800	0.01
URu ₂ Si ₂	70	17.5	65	0.04
UPd ₂ Al ₃	≈ 70	14.5	150	0.85
UNi ₂ Al ₃	≈ 90	4.5	120	<0.1

Tabelle 2.II

Charakteristische Daten der Supraleitung Schwerer Fermionen

System	Sprung- temperatur	oberes kritisches Feld	Steigung des krit. Feldes	Eindring- tiefe	Kohärenz- länge	Ginzburg- Landau- Parameter	Sprung der spez. Wärme
	T_C	B_{c2}	$\partial B_{c2}/\partial T$	λ	ξ	κ	$\Delta C/\gamma T_C$
	(K)	(T)	(T/K)	(Å)	(Å)		
CeCu ₂ Si ₂	0.1 - 0.7	1.5 - 2.5	10 - 23	4500	90	50 - 56	0 - 1.36
UPt ₃	0.48	1.5	4 - 6	3600	200	23	0.4 - 1.6
UBe ₁₃	0.87	10.2	14	3900	95	60 - 80	2.4
URu ₂ Si ₂	1.2	8	7.6	7000	100	105	0.6
UPd ₂ Al ₃	2.0	3.4	4.3	≈ 6000	85	≈ 73	1.2

Thermodynamische Größen und Transporteigenschaften einiger typischer Systeme Schwerer Fermionen:

In Fig. 2.4 ist der magnetische Widerstand von CePtSi als Funktion der Temperatur aufgetragen. Man erhält ihn nach Abzug des phononischen Anteils, der durch Messung der isostrukturellen, aber unmagnetischen Verbindung LaPtSi gewonnen wurde. Man kann deutlich eine $\ln T$ Abhängigkeit für hohe Temperaturen erkennen, welche ein charakteristisches Kennzeichen von Kondo-Systemen ist. Der Widerstand hat ein Maximum bei ca. 30 K und fällt für tiefere Temperaturen steil ab. Dieser Abfall wird der Ausbildung eines kohärenten Zustandes zugeschrieben mit $T_{koh} \leq 30$ K.

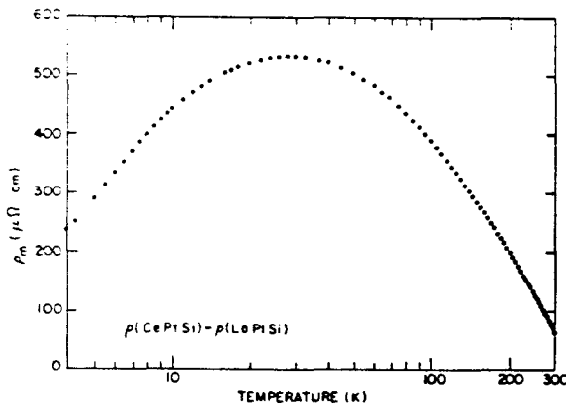


Fig. 2.4 Temperaturabhängigkeit des magnetischen Widerstandes von CePtSi [LeeS 87].

Die (dc-) Suszeptibilität zeigt ebenfalls eine für Kondo-Systeme typische Temperaturabhängigkeit. Für hohe Temperaturen ergibt sich ein Curie-Weiss-Verhalten mit dem vollen Wert des magnetischen Momentes für ein freies Ce^{3+} -Ion. Unterhalb 100 K jedoch weicht die Suszeptibilität langsam vom Curie-Weiss-Verhalten ab und geht kontinuierlich in eine stark erhöhte Pauli-Suszeptibilität über, $\chi(2.4 K) = 25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$. Der hohe Wert von $\Theta = -47$ K für die paramagnetische Curietemperatur ist ebenfalls im Einklang mit dem Kondo-Effekt.

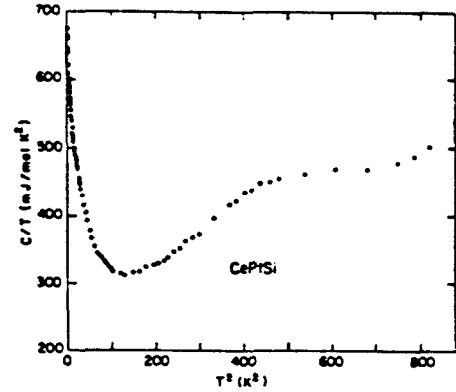


Fig. 2.5 Spezifischen Wärme von CePtSi [LeeS 87].

Die Abbildung 2.5 zeigt die spezifische Wärme von CePtSi von 1.7 K bis 30 K. Charakteristisch ist der steile Anstieg zu tiefen Temperaturen und der extrem hohe Wert von $\gamma = 800 \text{ mJ/mol K}^2$ für $T \rightarrow 0$. Dieses Verhalten reflektiert die effektive Massenzunahme der schweren Quasiteilchen. Zusammenfassend zeigt CePtSi damit die typischen Eigenschaften eines magnetisch nicht ordnenden Kondogitters.

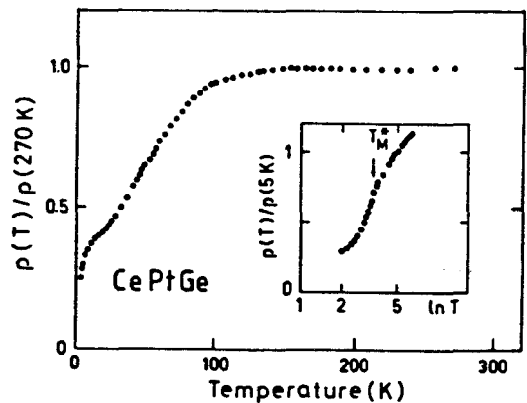


Fig. 2.6 Temperaturabhängigkeit des magnetischen Widerstandes von CePtGe [RogC 89].

Zum Vergleich mit CePtSi ist in Fig. 2.6 das Verhalten des magnetischen Widerstandes von CePtGe dargestellt. Hier erkennt man die für Kondogitter typische Doppelpeakstruktur. Ein breites und schwach

ausgeprägtes Maximum bei ca. 150 K entsteht auf Grund von Kristallfeldeffekten. Ein zweiter Peak bei ca. 10 K, unterhalb dessen der Widerstand zu tieferen Temperaturen steil abfällt, kann als Einsetzen der Kohärenz interpretiert werden. Bei 3.8 K weist der Widerstand einen Wendepunkt (siehe Inset Fig. 2.6) und die Ableitung $\partial\rho/\partial T$ einen Peak auf. Dieses Verhalten kann (zusammen mit anderen Messungen) eindeutig als ein antiferromagnetischer Phasenübergang identifiziert werden. Unterhalb der Néeltemperatur hat der Widerstand eine quadratische Temperaturabhängigkeit und zeigt damit das Verhalten einer Fermiflüssigkeit. Eine Schwierigkeit bei dieser Interpretation ergibt sich aus der Tatsache, daß dann die Ordnungstemperatur kleiner als die Kohärenztemperatur ist, mithin eine Beschreibung im Rahmen von Doniach's Phasendiagramm verunmöglicht wird. Kurzreichweitige magnetische Korrelationen sollten jedoch stets vorhanden sein [GreK 81, Nozi 85] und können, falls antiferromagnetischer Natur, die Abschirmung der magnetischen Momente durch den Kondo-Effekt unterstützen. Der Abfall des Widerstandes bei 10 K kann deshalb auch auf solche kurzreichweitigen magnetischen Korrelationen zurückgeführt werden [RebR 90].

Die spezifische Wärme von CePtGe weist für Temperaturen $T \geq 3.8$ K einen extrem hohen Wert von 2 J/mol K² auf und wird dann durch die einsetzende magnetische Ordnung stark reduziert. Für $T \rightarrow 0$ ergibt sich ein gegenüber normalen Metallen deutlich überhöhter Wert von 69 mJ/molK². Das ist ein typisches Verhalten für magnetisch ordnende Kondo-Systeme.

2.3 Theoretische Konzepte

2.3.1 Ansätze einer mikroskopischen Theorie

Der Ausgangspunkt einer mikroskopischen Beschreibung der Physik Schwerer Fermionen ist der periodische Anderson- Hamiltonian:

$$(2.4) H = \sum_{k\nu\sigma} \epsilon_n(k) c_{k\nu\sigma}^+ c_{k\nu\sigma} + \sum_{mi} \epsilon_{fm} f_m^+(i) f_m^+(i) + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{ikm\nu\sigma} V_{m\sigma}(k,n) c_{k\nu\sigma}^+ f_m(i) e^{ikR_i} + h.c. + \frac{U}{2} \sum_{i,m \neq m'} n_m^f(i) n_{m'}^f(i)$$

Die Energien ϵ_{fm} beinhalten im allgemeinen Spin-Orbit- und CF- WW. Der Anderson- Hamiltonian kann mit unterschiedlichen Methoden approximativ gelöst werden.

Reihenentwicklung:

Die Hybridisierung wird als Störung behandelt, während die große Coulomb- Abstoßung U in H_0 inkorporiert wird. Im Limes $U \rightarrow \infty$ ist die Besetzung des 4f- Niveau's entweder 0 oder 1. Man ersetzt nun die Fermionen- Operatoren durch Standardbasis- Operatoren. Mit $|m\rangle = f_m^+ |0\rangle$ schreibt sich (2.4) als

$$(2.5) H = \sum_{k\nu\sigma} \epsilon_n(k) c_{k\nu\sigma}^+ c_{k\nu\sigma} + \sum_{mi} \epsilon_{fm} |m\rangle \langle m| + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{ikm\nu\sigma} V_{m\sigma}(k,n) c_{k\nu\sigma}^+ |0\rangle \langle m| e^{ikR_i} + h.c.$$

In diesem Hamiltonian taucht die Coulomb- WW U nicht mehr auf. Es gilt $\sum_m |m\rangle \langle m| + |0\rangle \langle 0| = 1$, so

daß diese Standardbasis- Operatoren nicht mehr den üblichen Vertauschungsrelationen genügen. Durch Einführung eines zusätzlichen Bosonenfeldes kann eine störungstheoretische Entwicklung jedoch durchgeführt werden. Man ersetzt dabei $|0\rangle$ durch einen Pseudobosonen- Operator b^+ und $|m\rangle$ durch einen Pseudofermionen- Operator f_m^+ , für die die Standardvertauschungsrelationen $[b, b^+] = 1$, $\{f_m, f_{m'}^+\} = \delta_{mm'}$ gelten. Die Ladung des 4f- Zustandes ist damit definiert als $Q = \sum_m f_m^+ f_m + b^+ b$ und vertauscht mit dem neuen Hamiltonian $[Q, H] = 0$. Das heißt, immer, wenn ein Pseudofermion zerstört wird, entsteht ein Pseudoboson. Die Einführung der zusätzlichen Bosonen wird am Ende der Rechnung rückgängig gemacht, indem man auf den Unterraum $Q=1$ projiziert, was bedeutet, daß eine Mehrfachbesetzung

der Bosonenzustände ausgeschlossen wird. Man möchte nun die 4f- Green's- Funktion, definiert durch

$$(2.6) \quad G_{fmm'}(i, j, \tau_1 - \tau_2) = -\langle T_{\tau} | 0 \rangle \langle m | (i, \tau_1) | m' \rangle \langle 0 | (j, \tau_2) \rangle$$

durch Entwicklung nach der Hybridisierung V berechnen. Dabei macht man von einer $1/N_f$ -Entwicklung Gebrauch, N_f ist dabei die orbitale Entartung des 4f- Zustandes. Physikalisch beruht diese $1/N_f$ - Entwicklung auf der Erhaltung des Drehimpulses. Der $4f^0$ - Zustand hat keinen effektiven Drehimpuls. Virtuelle Prozesse, bei denen ein Leitungselektron in den $4f^1$ - Zustand übergeht und ein Loch im Leitungsband entsteht, erfordern daher einen Faktor N_f des Gesamtdrehimpulses des Teilchen- Loch-Paares. Nach Einführung von Spektrelfunktionen, die eine Trennung von physikalischen Prozessen und der entsprechenden Teilchenstatistik erlauben, entsteht schließlich ein Satz von gekoppelten Integralgleichungen für die Selbstenergien der Pseudofermionen und Pseudobosonen. Diese müssen für jeden Iterationschritt numerisch gelöst werden.

"Mean field"- Theorie:

Wieder wird durch Einführung eines Bosonenfeldes die Coulomb- WW eliminiert. Man ersetzt jetzt aber $b^+(i)$ durch seinen Mittelwert. Für die freie Energie gilt nun allgemein

$$(2.7) \quad F \leq F_{MF} + \langle H - H_{MF} \rangle_{MF}$$

H_{MF} enthält damit einen Variationsparameter $\langle b^+(i) \rangle$, der durch Minimierung der freien Energie bestimmt wird.

$$(2.8) \quad \left\langle \frac{\partial}{\partial \langle b^+(i) \rangle} H_{MF} \right\rangle_{MF} = 0$$

Allerdings hat man durch die Mittelung gleichzeitig fast alle WW und Korrelationen der Quasiteilchen mit eliminiert.

Variationsansatz:

Hierbei setzt man versuchsweise eine Grundzustands-wellenfunktion an, von der Form

$$(2.9) \quad |\Psi_0\rangle = \prod_i [1 - n_{\uparrow}^f(i) n_{\downarrow}^f(i)] |\phi_0\rangle = P |\phi_0\rangle$$

P ist ein Projektionsoperator, der eine Doppelbesetzung des f- Zustandes verhindert und damit dem Limes $U \rightarrow \infty$ entspricht. Der Zustand $|\phi_0\rangle$ besteht aus einer Slaterdeterminante hybridisierter Blochzustände der Form

$$(2.10) \quad |\phi_0\rangle = \prod_{k\sigma} (1 + a(k) f_{k\sigma}^+ c_{k\sigma}) |\Omega_F\rangle$$

$|\Omega_F\rangle$ ist dabei der gefüllte Fermisee unhybridisierter Elektronen. Nun wird versucht, die Variationparameter $a(k)$ durch Minimierung des Energieerwartungswertes zu bestimmen.

Es gibt eine umfangreiche Literatur zur Theorie Schwerer Fermionen. Der Kürze halber sei hier nur auf folgende Übersichtsartikel verwiesen: [KasS 85, Varm 85, LeeR 86, FulK 88, GreS 91]

2.3.2 Magnetisches Relaxationsverhalten

WW zwischen lokalen 4f- Schalen und Leitungselektronen führen zu einer Relaxation der 4f- Momente mit einer Relaxationszeit τ und damit über die Heisenberg'sche Unschärferelation $\hbar/\tau = \Gamma/2$ zu endlichen quasielastischen Linienbreiten. Allgemein erwartet man für Relaxationsprozesse eine Lorentzlinie, da die Fouriertransformierte von $e^{-t/\tau}$ gleich $(1/\tau) / [(1/\tau)^2 + t^2]$ ist.

f- stabile Verbindungen: In diesem Fall können WW zwischen 4f- und Leitungselektronen nur thermisch angeregt werden. Für $T \rightarrow 0$ frieren die WW aus und die Lebensdauer eines Zustandes wird beliebig lang. Für die quasielastische Linienbreite gilt daher $\Gamma/2 \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$. Die Temperaturabhängigkeit thermisch bedingter Spinrelaxation wird durch das Korringa-Gesetz [Korr 50, BecF 77] beschrieben:

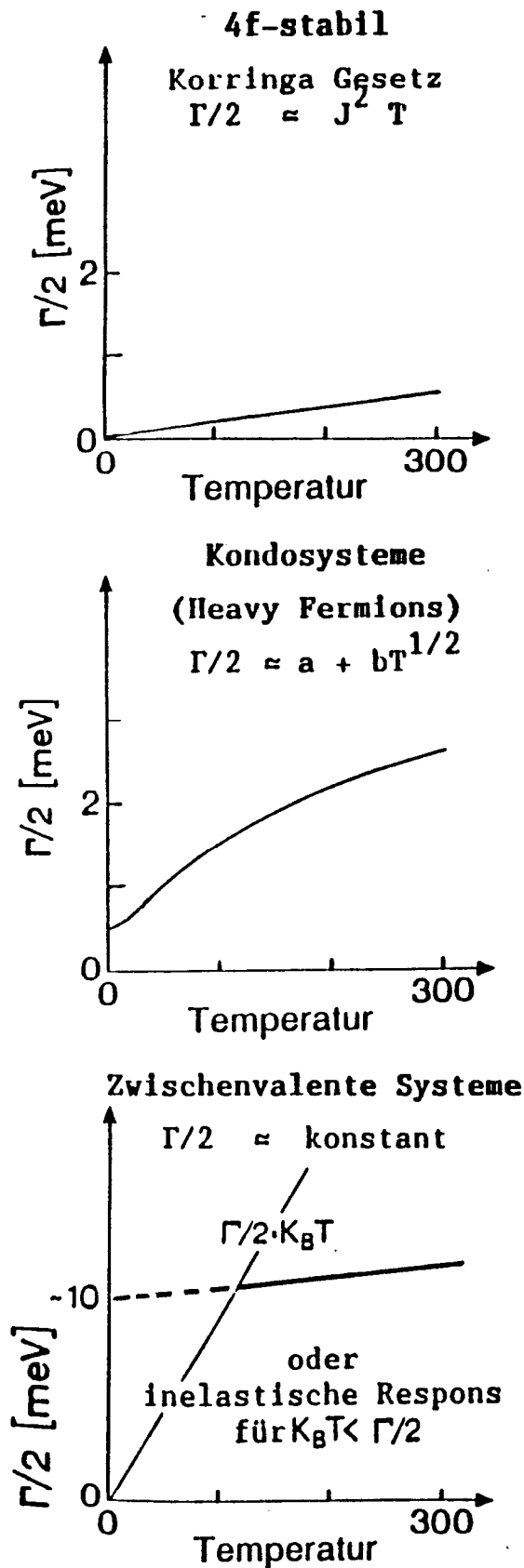


Abb. 2.7 Temperaturverhalten der Quasielastischen Linienbreite

$$(2.11) \quad 1/\tau = \Gamma/2 = 4\pi [J_{ex} N(E_F)]^2 (g-1)^2 k_B T$$

J_{ex} ist das Austauschintegral, $N(E_F)$ die Zustandsdichte an der Fermikante und g der Landé-Faktor. Im allgemeinen gilt für die Kopplungskonstante $[J_{ex} N(E_F)] \ll 1$. Einige konzentrierte Seltene Erdverbindungen, die als 4f-stabil gelten, weisen eine für $T \rightarrow 0$ endliche Restlinienbreite auf (NdMg₃, $\Gamma/2 \approx 0.8$ meV [GalM 85], TbCu₂Si₂, $\Gamma/2 \approx 0.1$ meV [Holl 78]) Diese Restlinienbreite wird durch die RKKY- WW erklärt.

f- instabile Verbindungen; Schwere Fermionen:

Aufgrund der Hybridisierung finden Streuprozesse auch für $T \rightarrow 0$ statt. Die Lebensdauer der f- Zustände ist daher endlich und $\Gamma/2(T \rightarrow 0) > 0$. Experimentell beobachtet man quasielastische Linienbreiten, die näherungsweise durch $\Gamma/2 \approx a + b T^{1/2}$ beschrieben werden können. Wegen der starken Lokalisierung ($n_f > 0.9$) zeigen diese Verbindungen normalerweise auch CF- Anregungen.

f- instabile Verbindungen; Valenzfluktuerer:

Die quasielastische Linie ist sehr viel breiter als in Systemen Schwerer Fermionen und nahezu temperaturunabhängig. CF- Anregungen werden im allgemeinen nicht beobachtet. Für $k_B T < \Gamma/2$ lassen sich die Spektren meist besser durch eine inelastische Linie beschreiben, wobei Position und Breite in etwa übereinstimmen. Dieses Verhalten wurde in YbCuAl [MurM 85], YbAl₃ [Mura 85], CePd₃ [GalG 85, GalM 87], CeSn₃ bzw. Ce(Sn_{1-x}In_x)₃ [Mura 87] und in Ce_{1-x}Th_x [LooG 87] beobachtet. Die inelastischen Spektren lassen sich allerdings nicht im Rahmen einer konventionellen CF- Theorie beschreiben.

Linienform und Temperaturabhängigkeit:

Die Relaxation wird durch $\chi''(q, \omega, T)/\omega$ beschrieben. χ'' ist dabei der Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität, der proportional zur Streufunktion $S(q, \omega, T)$ ist (vergleiche auch Abschnitt 3.1 und 4.2). Es gibt eine Reihe von Arbeiten, welche die dynamische Suszeptibilität in Systemen Schwerer Fermionen berechnet haben. Zwei davon seien hier im Hinblick auf die späteren Messungen kurz skizziert.

1.) Cox, Bickers und Wilkins [CoxB 86, BicC 87] berechneten mittels einer selbstkonsistenten $1/N_f$ -

Störungsrechnung die dynamische Suszeptibilität für eine Cer- Verunreinigung im Temperaturintervall $0.01T_0 < T < 40T_0$. T_0 ist dabei die Position der Kondoresonanz relativ zur Fermienergie. Für hohe Temperaturen ergibt sich eine Lorentz- Linie, während bei tiefen Temperaturen $T < T_0$ starke Abweichungen (nicht- lorentzartig) auftreten. Das Temperaturverhalten kann dabei folgendermaßen beschrieben werden: Für tiefe Temperaturen ist $\Gamma/2$ zunächst annähernd konstant, geht bei $T=T_0$ durch ein Minimum, um dann oberhalb von T_0 monoton anzuwachsen und für $T>3T_0$ in ein $T^{1/2}$ - Gesetz zu münden. Dieses Verhalten sollte sowohl in Schweren Fermionen als auch in valenzfluktuierenden Systemen zu beobachten sein, da die Rechnungen bis zu $n_f>0.86$ gültig sind . Der Übergang von Kondo- zu zwischervalenten Systemen sollte durch ein Anpassen von T_0 zu erreichen sein.

2.)Kojima, Kuramoto und Tachiki [KoiK 84] berechneten die dynamische Suszeptibilität von Cer- Systemen im Temperaturbereich $10K < T < 300K$. Ihre Störungsrechnung liefert allerdings ein qualitativ unterschiedliches Temperaturverhalten für Schwere Fermionen und Valenzfluktuierern. Für Kondosysteme ergibt sich eine quasielastische Lorentzlinie im gesamten Temperaturbereich. Für $n_f = 1$ wächst $\Gamma(T)$ dabei linear mit der Temperatur an, ist allerdings wesentlich breiter als eine Korringa- Relaxation. Zwischervalente Systeme ($n_f<1$) weisen für hohe Temperaturen ebenfalls eine quasielastische Lorentzlinie auf, jedoch ist die Linienbreite noch einmal um etwa den Faktor 5 größer als in Systemen Schwerer Fermionen. Mit sinkender Temperatur ergeben sich dann zunehmende Abweichungen von der Lorentz- Linienform und für tiefe Temperaturen erhält man einen inelastischen Beitrag, der der Anregungsenergie eines 4f- Zustandes ins Leitungsband entspricht. Außerdem nimmt $\Gamma(T)$ mit sinkender Temperatur zu!

2.3.3 Supraleitung (SL):

Eine erste erfolgreiche mikroskopische Beschreibung der SL war die BCS- Theorie. Im Grenzfall schwacher

Kopplung wird die BCS- Theorie durch eine einzige Energiegröße $k_B T_c$ bestimmt. Bezieht man alle Energien auf $k_B T_c$ und alle Dichten auf $k_B T_c N(E_F)$, so zeigen alle schwach koppelnden BCS- SL identisches, universelles Verhalten. Im Gegensatz dazu gehören Schwere Fermionen Supraleiter (HFSL) einer Klasse der exotischen SL an.

Prinzipielle Unterschiede zwischen BCSSL und HFSL

HFSL wurde erstmals 1979 in $CeCu_2Si_2$ festgestellt [SteA 79]. Im Gegensatz zu $CeCu_2Si_2$ zeigt die isostrukturelle, aber unmagnetische Verbindung $LaCu_2Si_2$ bis in den Millikelvinbereich hinein keine SL. Daraus ist zu schließen, daß in Systemen Schwerer Fermionen die SL durch die schweren (f- Elektronen-) Quasiteilchen verursacht wird. Ein weiterer wichtiger experimenteller Hinweis für diese Interpretation ist der Sprung der spezifischen Wärme beim supraleitenden Phasenübergang, der mit γT_C skaliert. Normalerweise führt das Einbringen von magnetischen Verunreinigungen zur Unterdrückung der SL durch Paarbrechungseffekte. So genügen wenige Atomprozent Cer in $LaCeAl_2$, um die SL zu zerstören. Die BCS- Theorie sagt für den supraleitenden Phasenübergang einen Sprung in der spezifischen Wärme von $\Delta C = 1.4 \gamma T_c$ voraus. Der Sprung der spezifischen Wärme in HFSL ist von der selben Größenordnung, zeigt aber nicht universelles Verhalten. Selbst verschiedene Proben gleichen Materials haben unterschiedliche Werte. Das weist auf die wichtige Rolle von Verunreinigungen und Unordnungsphänomenen hin. Messungen des oberen kritischen Feldes an einkristallinen Proben zeigen klar, daß HFSL anisotrope Supraleiter sind. Für isotrope Ordnungsparameter führt Streuung an Verunreinigungen lediglich zu einer Renormalisierung der Zustandsdichte ohne Änderung des Anregungsspektrums oder der Sprungtemperatur, im Gegensatz zu den anisotropen HFSL. Ein weiterer deutlicher Hinweis auf die Anisotropie des Ordnungsparameters ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Transportgrößen. Entgegen des von der BCS- Theorie vorausgesagten exponentiellen Verlaufs folgen diese in HFSL

einfachen Potenzgesetzen. (Im Prinzip kann das exponentielle Verhalten allerdings auch durch gewöhnliche Paarbrechungseffekte zerstört werden [Park 69]). Diese einfachen Potenzgesetze zeigen, daß die Energielücke Δ an bestimmten Stellen der Fermifläche verschwindet. Der kritische Exponent gibt dabei die Dimension der Teile der Fermifläche an, auf denen $\Delta=0$ ist. Eine weitere außergewöhnliche Eigenschaft ist die Koexistenz von langreichweitiger magnetischer Ordnung und SL. Tabelle 2.II gibt einen Überblick über die charakteristischen Eigenschaften von HFSL.

Einige Überlegungen zur Natur der SL in Systemen Schwerer Fermionen:

Die drei folgenden Fragen sind fundamental für ein Verständnis der SL: 1.) Was ist die Paar- WW ? 2.) Wie ist die Symmetrie des Ordnungsparameters ? 3.) Wie koppelt der Ordnungsparameter an die übrigen Freiheitsgrade des Systems ?

Diese drei Fragen sind zur Zeit nicht beantwortet.

Zu 1.) Prinzipiell kann man zwei Arten von Kopplungsmechanismen unterscheiden: Kopplung durch Austausch von Phononen und rein elektronische WW. Die Rolle der Phononen für die SL ist experimentell leider kaum zu bestimmen. Der Isotopeneffekt ergibt für diese Systeme nur sehr kleine Änderungen der Sprungtemperatur ($\Delta T_c \sim 10^{-3}$ K). Das liegt daran, daß man erstens nur kleine Massenänderungen erzielt und zweitens die Übergangstemperaturen sehr klein sind. Folglich müßte man die Sprungtemperaturen extrem genau reproduzieren. Tatsächlich aber schwanken diese von Probe zu Probe. Generell gibt es in Schweren Fermionen starke Elektron- Phonon-WW (großer Grüneisenparameter). Die Kohärenztemperatur ist die entscheidende Energieskala. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache, daß also $\hbar\omega_c = k_B T_K$ ($\omega_c =$ cutoff Frequenz), erhält man für eine Paar- WW durch Kopplung der Phononen an die f- Elektronen (Quasiteilchen) die richtige Größenordnung der Sprungtemperaturen. Die andere Erklärung der Cooperpaarbildung beruht auf rein elektronischer WW

bzw. Spinfluktuationen. Eine Motivation hierfür ist wohl die Analogie zu ^3He . Das grundsätzliche Problem eines rein elektronischen WW- Mechanismus ist die Tatsache, daß sämtliche Sprungtemperaturen eine Größenordnung unter der in diesen Systemen typischen magnetischen Ordnungstemperaturen liegen. Andererseits hat zumindest die Existenz von starken Spinfluktuationen als erwiesen zu gelten [AepG 87]. Die Elektron- Phonon- WW ist eine lokale, anisotrope WW, während in die Elektron- Elektron- WW die Bandstruktur der Quasiteilchen eingeht. Letzlich wird die SL in Systemen schwerer Fermionen wohl auf dem subtilen Wechselspiel dieser beiden Kopplungsmechanismen beruhen, wobei daraus resultierende komplizierte Interferenzeffekte mit zu berücksichtigen sind.

Zu 2.) und 3.) Wie oben erwähnt, zeigen die experimentellen Ergebnisse in Systemen Schwerer Fermionen eine stark anisotrope SL. Ähnliches ist bisher nur von der ABM- Phase des ^3He bekannt und man hat nach Analogien zu diesem System gesucht. ^3He mit Kernspin 1/2 befindet sich bei tiefen Temperaturen in einem Fermiflüssigkeits- Zustand. Bloße Elektron- Elektron- WW über Spinfluktuationen führt zu Cooperpaarbildung mit $l_s = 1$ und $l_t = 1$ (Triplett Spinzustand, p- Wellenpaarung). Diese $l_s = 1$ Spinpaarung ist allerdings die einzige Anisotropie, denn die Flüssigkeit selbst ist natürlich isotrop. Aus diesem Grund ist ^3He keine große Hilfe für das Verständnis der HFSL. Überlegungen über allgemeine Paarzustände liefern jedoch Hinweise über die Art der SL in Schweren Fermionen. Ein supraleitender Zustand wird durch einen quantenmechanischen Ordnungsparameter, der Wellenfunktion $\Psi_{s_1, s_2}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$ eines Cooperpaares beschrieben; abhängig von Ort und Spin bzw. Pseudospin. Der supraleitende Ordnungsparameter läßt sich darstellen als Überlagerung von Paarzuständen, die gegenüber der Vertauschung von Spins ungerade (Singulett) bzw. gerade (Triplett) sind; $\Psi = \Psi_s + \Psi_t$. Mit den Paulimatrizen σ_i schreibt sich $\Psi_s(\hat{\mathbf{k}}) = \phi(\hat{\mathbf{k}}) i \sigma_2$ und $\Psi_t(\hat{\mathbf{k}}) = \sum_{i=1}^3 d_i(\hat{\mathbf{k}}) \sigma_i i \sigma_2$. Aus der Antisymmetrie des Ordnungsparameters folgen dann

die Paritätseigenschaften der Orbitalfunktionen: $\phi(\hat{k}) = \phi(-\hat{k})$ und $d(\hat{k}) = -d(-\hat{k})$. Ist nun die Spin-Bahn-WW vernachlässigbar und damit S eine gute Quantenzahl, so kann man die Paarzustände nach dem Paarspin klassifizieren: Spin-Singulett und Spin-Triplett (^3He). Falls die Spin-Bahn-Kopplung groß ist und das Kristallgitter ein Inversionszentrum aufweist kann man die SL nach der Parität klassifizieren. In diese Kategorie fallen die HFSL. Hat der Ordnungsparameter die volle Symmetrie der Fermifläche und bleibt damit invariant unter allen Symmetrioperationen des Gitters, so spricht man von konventioneller SL. Ist neben der lokalen Eichinvarianz (Phase der Wellenfunktion) noch mindestens eine weitere Symmetrie gebrochen spricht man von unkonventioneller SL. (Man beachte die manchmal etwas verwirrende Handhabung der Begriffspaare konventionell - unkonventionell und konventionell - exotisch). HFSL sind wahrscheinlich konventionelle, aber anisotrope ($l \neq 0$) SL. Ein konventioneller Ordnungsparameter hat definitionsgemäß die volle Symmetrie des Gitters und läßt sich folglich nach orthonormierten Funktionen entwickeln, die dieser Symmetrie genügen. $\phi(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} \phi_{lm}(\mathbf{r}) \theta_{lm}$. Für relativen Drehimpuls $l=0$ der beiden (Quasi-) Teilchen hat der Ordnungsparameter sein Maximum am Ursprung, während für $l \neq 0$ ein erstes Maximum bei $r \approx 1/k_F \neq 0$ auftritt. Eine wesentliche WW in Systemen schwerer Fermionen ist die starke Coulombabstoßung zweier f -Elektronen (Quasiteilchen) am selben Gitterplatz. Für kleine Abstände gibt es also eine stark abstoßende WW, während bei größeren Abständen das Potential irgendwo anziehend sein muß, da es sonst nicht zur Bildung von Cooperpaaren käme. Das bedeutet Paarzustände mit großem l .

Es ist sehr aufschlußreich, HFSL mit anderen exotischen SL zu vergleichen: High- T_C , Fullerene, Chevrel-Phasen, organische SL. [UemL 91, UemK 91, Ambr 91]. All diese Substanzen haben völlig unterschiedliche elektronische und kristalline Strukturen; selbst die Dimension für die physikalisch relevanten Prozesse ändert sich (2D und 3D). In ihren

supraleitenden Eigenschaften haben sie gemeinsam, daß es sich durchweg um Typ-II SL mit sehr großem H_{c2} und kleiner Kohärenzlänge ξ handelt. Der wesentliche Punkt ist aber, daß es sich hier stets um elektronisch hoch korrelierte Systeme handelt. Dadurch entsteht neben $k_B T_C$ eine zweite Energieskala, welche durch die elektronischen WW-Prozesse bestimmt ist und einer effektiven Fermitemperatur T_F entspricht. Unterhalb T_F werden bestimmte Freiheitsgrade gequenchet. Im Falle der High- T_C - und HFSL handelt es sich um Spinfreiheitsgrade, in den anderen Systemen um Freiheitsgrade der Ladung (Lokalisierung). Letzteres führt zu Phasenübergängen, entweder struktureller Art (Chevrel-Phasen), oder zu Metall-Isolator-Übergängen (organische SL), oder zu beidem (z. B. $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$). T_F entspricht in etwa den kritischen Temperaturen der entsprechenden Phasenübergänge bzw. der Kondotemperatur bei schweren Fermionen. Die Fermitemperatur liegt also grob im Bereich einiger hundert K und ist damit extrem niedrig. Für eine phononische WW bedeutet dies $\hbar\omega \approx E_F$ und steht somit in Widerspruch zu Migdal's Theorem [Migd 58]. Für eine mikroskopische Theorie bedeutet das, daß man Vertexkorrekturen nicht mehr vernachlässigen darf. Die Vertexrenormalisierung hat eine Erhöhung der Sprungtemperatur zur Folge [PieS 92].

Eine niedrige Fermienergie ist also das gemeinsame Merkmal all dieser exotischen SL. Die Fermitemperatur skaliert mit n/m^* , n = Ladungsträgerdichte und m^* = effektive Masse. Andererseits gilt auch $1/\lambda^2 \sim n/m^*$ mit der Eindringtiefe λ . Die Fermienergie läßt sich damit durch Messung der Eindringtiefe experimentell bestimmen. Die Eindringtiefe läßt sich vor allem mit Hilfe von μSR -Messungen recht genau ermitteln. Trägt man nun die Sprungtemperatur gegen die Fermitemperatur auf, vergleicht also die beiden charakteristischen Energieskalen miteinander, ergibt sich das in Fig 2.8 dargestellte Bild. Alle exotischen SL scheinen einer Geraden zu folgen, während zum Vergleich gewöhnliche BCS-SL weit ab davon liegen. Für Systeme mit $\hbar\omega \approx E_F$ ist die Paar-WW nicht mehr retardiert und man erwartet $T_C \sim T_F$. BCS-SL haben

relativ niedrige Sprungtemperaturen und relativ hohe Werte von n/m^* auf Grund der großen Ladungsträgerdichte. Exotische SL haben relativ hohe Übergangstemperaturen (skaliert mit n/m^*) und relativ niedrige n/m^* Werte wegen der geringen Ladungsträgerdichte und/oder der großen effektiven Massen. Die Sprungtemperaturen liegen zwischen 1/10 und 1/100 der Fermitemperatur, wohingegen die Werte der BCS-SL kleiner als 1/1000 der Fermitemperatur sind. Für ideale, nicht wechselwirkende Bosepaare ergibt sich eine Bose-Einstein-Kondensation bei einer Temperatur T_B , welche als durchgezogene Linie in Fig. 2.8 gezeigt ist. In den exotischen SL sollten die Cooperpaare jedoch überlappen und stark miteinander wechselwirken. Das führt zu einer Reduktion von T_C . T_B ist damit eine obere Grenze der Sprungtemperaturen. Wegen der starken Kopplung sind sie aber gegenüber den aus der BCS-Theorie folgenden Werten überhöht. Die exotischen SL interpolieren also zwischen den schwach koppelnden BCS-SL und der idealen Bose-Kondensation.

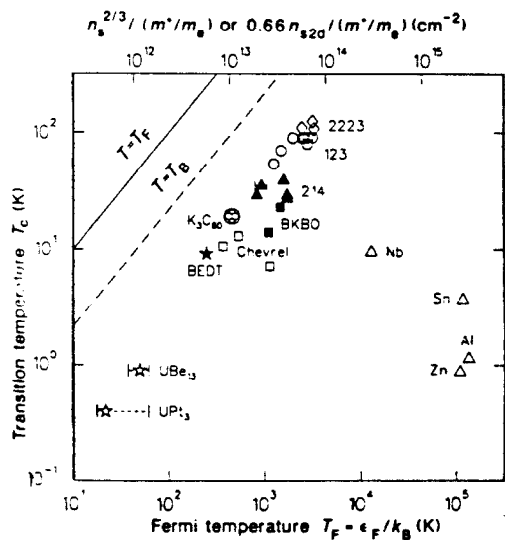


Fig. 2.8 Sprungtemperatur T_C gegen Fermitemperatur T_F für einige BCS-SL (Δ) und einige der exotischen SL: 2223 entspricht $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca,Pb})_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ und Cupraten verwandter Struktur, 123 bezeichnet $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ mit $y = 6.67 - 7.0$, 214 steht für $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ mit $x = 0.1 - 0.21$, BKBO ist die Abkürzung von $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ mit $x = 0.4 - 0.5$, offene Quadrate (Chevrel) bezeichnet PbMo_6S_8 und andere nichtmagnetische Chevrel-Phasen. Die gestrichelte Linie entspricht einer Bose-Einstein-Kondensation eines idealen, dreidimensionalen Bosegases. [UemK 91]

3. Suszeptibilitäten und Kristallfelder (CF):

3.1 Dynamische Suszeptibilität

Der allgemeine Fall:

Im Allgemeinen ist die Suszeptibilität eine komplexe Größe, die von Frequenz, Impuls und Temperatur abhängt: $\chi = \chi(\mathbf{Q}, \omega, T)$. Der Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil wird durch die Kramers- Kronig- Relationen beschrieben:

(3.1 a)

$$\chi'(\mathbf{Q}, \omega) - \chi(\mathbf{Q}, \infty) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\mathbf{Q}, \omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

(3.1 b)

$$\chi''(\mathbf{Q}, \omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\mathbf{Q}, \omega') - \chi(\mathbf{Q}, \infty)}{\omega' - \omega} d\omega'$$

Eine äquivalente und im Hinblick auf die Neutronenstreuung besonders angemessene Schreibweise ist:

$$(3.2) \quad \chi''(\mathbf{Q}, \omega, T) = \chi(\mathbf{Q}, 0, T) P(\mathbf{Q}, \omega, T) \pi \hbar \omega$$

$P(\mathbf{Q}, \omega, T)$ ist hier eine Spektralfunktion, welche auf 1

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(\mathbf{Q}, \omega, T) d\omega = 1$$

normiert sein muß:

$\chi(\mathbf{Q}, 0, T)$ ist die statische Suszeptibilität. Sie kann mit Hilfe eines magnetischen Formfaktors $F(\mathbf{Q}, T)$ durch die statische Bulksuszeptibilität ausgedrückt werden:

$$(3.4) \quad \chi'(\mathbf{Q}, 0, T) = F^2(\mathbf{Q}, T) \chi'(0, 0, T)$$

Curie- Suszeptibilität:

Im paramagnetischen Fall ist die Suszeptibilität für ein SE- Ion in einem Metall gegeben durch:

$$(3.5) \quad \chi(0, 0, T) = g_J^2 J(J+1) \mu_B^2 / 3k_B T$$

mit dem totalen Drehimpuls J und dem Landéfaktor g_J . Diese Formel ist nur gültig, wenn die thermische Energie $k_B T$ kleiner als die intrakonfigurale Multipliettaufspaltung ist und in Abwesenheit von CF. Die Spektralfunktion ist durch einen um $\hbar\omega=0$ zentrierten Lorentzian gegeben, dessen Breite dem Korringa- Gesetz folgt:

$$(3.6) \quad \Gamma(T) = 4\pi [N(E_F) J_{ex} (g_J - 1)]^2 k_B T \equiv \alpha k_B T$$

Normalerweise ist $N(E_F) J_{ex} (g_J - 1) \approx 10^{-1} \ll 1$, so daß die Spektralfunktion gut durch eine δ - Funktion approximiert werden kann.

Suszeptibilität im Falle magnetischer WW:

In diesem Fall wird der paramagnetische Bereich durch das Curie- Weiss- Gesetz beschrieben:

$$(3.7) \quad \chi(0, 0, T) = g_J^2 J(J+1) \mu_B^2 / 3k_B (T - \Theta)$$

Θ ist die Curietemperatur. Für $T \gg \Theta$ sind die Linienbreiten der Zeemanniveaus schmal im Vergleich zur thermischen Energie $k_B T$. Durch die magnetischen WW sind auch im paramagnetischen Bereich kurzreichweitige Korrelationen vorhanden, welche den magnetischen Formfaktor beeinflussen. Sie verursachen Abweichungen gegenüber dem Formfaktor des freien Ions im Bereich $Q < 1/a$ mit dem nächsten Nachbar Abstand a . Für ferromagnetische (antiferromagnetische) Korrelationen wird der Formfaktor für $q \rightarrow 0$ erhöht (erniedrigt). Daher wird die statische Bulksuszeptibilität gegenüber der Suszeptibilität eines freien lokalisierten Momentes ebenso erhöht (erniedrigt). Die Differenz ist durch den Faktor $T / T - \Theta$ gegeben.

Anwesenheit von Kristallfelder CF:

In Anwesenheit von CF setzt sich die Suszeptibilität aus Curie- und van Vleck- Anteilen zusammen:

$$(3.8) \quad \chi''(\vec{q}, \omega, T) = \pi \hbar \omega \sum_j [\chi_{jj}^C(\vec{q}, 0, T) P_{jj}(\vec{q}, \omega, T)] + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} [(1 - \exp(-\Delta_{jk}/k_B T)) (\chi_{jk}(\vec{q}, 0, T) P_{jk}(\vec{q}, \omega, T))]$$

$$(3.9 a) \quad \chi_{jj}^C = \frac{\mu_B^2}{k_B T} g_J^2 \rho_m | \langle j | J_z | j \rangle |^2$$

und

$$(3.9 b) \quad \chi_{jk}^{VV} = 2 \mu_B^2 g_J^2 \rho_m \frac{| \langle j | J_z | k \rangle |^2}{\Delta_{jk}}$$

Dabei ist $\rho_m = [\exp(-E_m/k_B T)]/Z$ mit der Zustandssumme Z und der Kristallfeldaufspaltung $\chi_{jk} = E_k - E_j$. χ_{jj}^C ist die Curie- Suszeptibilität des j - ten Niveaus und χ_{jk}^{VV} ist die zum Übergang $|j\rangle$ nach $|k\rangle$ gehörende van Vleck- Suszeptibilität. Die Matrixelemente $\langle j | J_z | k \rangle$ und die Energieeigenwerte können durch Diagonalisierung des CF- Hamiltonians bestimmt werden. Zur Herleitung dieses Operators und zur Bestimmung seiner Eigenschaften wird nun das Grundlegende der Kristallfeldtheorie erläutert.

3.2 Kristallfeldtheorie

SE- Ionen und CF:

Die 4f- Elektronen eines in einen Kristall eingebetteten SE- Ions sind dem elektrostatischen Potential $V(\underline{r})$ der sie umgebenden Ladungsdichteverteilungen $\rho(\underline{r})$ ausgesetzt. Das führt zu einer Aufspaltung des Grundzustandes, selbst in Metallen. Es gibt noch keine vollständige mikroskopische Theorie zur Berechnung von CF unter Berücksichtigung der Leitungselektronen in Metallen und der phononischen und magnetischen WW. Hier sollen die bei der Interpretation der späteren Messungen benutzten grundlegenden physikalischen Vorstellungen erläutert werden.

Für SE- Ionen beträgt die Spin- Bahn- Kopplung $L \cdot S$ typischerweise etwa 1000 K, die CF- Aufspaltung etwa 100 K. Die Spin- Bahn- Kopplung wird also durch die CF- Aufspaltung nicht aufgebrochen; J ist eine gute Quantenzahl und man kann sich auf das niedrigste Multipllett beschränken (Hund'scher Grundzustand). Die relativ schwache CF- Aufspaltung hat bei den SE zwei Gründe: Erstens sind die weiter außen liegenden 5s- und 5p- Elektronen durch die 4f- Elektronen gut von der Kernladung abgeschirmt. Daraus resultiert ein großer Ionenradius und somit sind die 4f- Elektronen relativ weit von den Nachbarladungen entfernt. Umgekehrt liegt die 4f- Schale innerhalb der abgeschlossenen Xenonschale und damit werden die 4f- Elektronen gut gegen äußere Ladungen abgeschirmt.

CF- Hamiltonian:

Falls die 4f- Elektronen und die sie umgebenden Nachbarladungen nicht überlappen gilt für das Potential die Laplace- Gleichung $\Delta V = 0$. Das bedeutet, daß man das Potential nach Multipolen bzw. Kugelflächenfunktionen entwickeln kann:

$$(3.1) \quad V(\underline{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm} r^l Y_l^m(\theta, \phi)$$

Die Entwicklungskoeffizienten A_{lm} werden über die Ladungsverteilung berechnet:

$$(3.2) \quad A_{lm} = \frac{4\pi}{2l+1} \int d^3r \frac{\rho(\underline{r})}{r^{l+1}} (-1)^l Y_l^{-m}(\theta, \phi)$$

Im Falle des Punktladungsmodells (PCM) gilt :

$$(3.3) \quad \rho(\underline{R}) = \sum_i q_i \delta(\underline{R}_i - \underline{r})$$

Alternativ kann man das Potential auch in Tesseral- Harmonischen entwickeln. Der Vorteil ist hierbei, daß es sich um rein reelle Funktionen handelt.

$$(3.4) \quad V(\underline{r}) = \sum_{l,\alpha} A_{l\alpha} r^l Z_{l\alpha}(\theta, \phi)$$

Die Tesserafunktionen sind nach [Hutc 64] definiert als:

$$Z_{1,m}^c = 1/\sqrt{2} [Y_1^m + (-1)^m Y_1^m],$$

$$Z_{1,m}^s = i/\sqrt{2} [Y_1^m - (-1)^m Y_1^m], \quad Z_{1,0} = Y_1^0$$

Der Index α bedeutet, daß bei gegebenen l die Summation über alle Z_{10} , Z_{1m}^c und Z_{1m}^s läuft. Für mehrere f -Elektronen gilt dann:

$$(3.5) H_{CF} = e \sum_i V(\alpha_i)$$

Schreibt man die Tesserafunktionen in kartesischen Koordinaten entsteht damit eine Summe von Polynomen in x, y, z . Diese kann man nach [Stev 52] durch eine Summe von Polynomen von Drehimpulsoperatoren J_x, J_y, J_z ersetzen. Die Transformationseigenschaften bleiben dabei erhalten. Der Vorteil ist, daß die Drehimpulsoperatoren auf die $4f$ -Schale als Ganzes wirken, die Polynome in kartesischen Koordinaten dagegen auf jedes Elektron einzeln. Man muß nun jeden Ausdruck in x, y, z durch J_x, J_y, J_z in symmetrisierter Form ersetzen; z. B. $x \cdot y = 1/2 (J_x J_y + J_y J_x)$. Außerdem müssen die Radialanteile der Wellenfunktion r^l durch ihre Mittelwerte $\langle r^l \rangle$ ersetzt werden. Formal läßt sich das schreiben als $r^l Y_1^m \rightarrow \alpha_{Jl} \langle r^l \rangle O_1^m$. α_{Jl} sind Konstanten, die als Stevensfaktoren bezeichnet werden und in [Hutc 64] tabelliert sind. O_1^m sind die neuen Drehimpulsoperatoren. Damit schreibt sich der CF-Hamiltonian endgültig als:

$$(3.6) H_{CF} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l B_l^m O_1^m \quad \text{mit} \quad B_l^m = A_l^m \langle r^l \rangle \alpha_{Jl}$$

Symmetriebetrachtung:

Gegenüber dem freien Ion bilden sich durch CF neue Zustände, genannt $|\Gamma_i\rangle$. Diese Zustände sind Überlagerungen der ursprünglichen Zustände: $|\Gamma_i\rangle = \sum_{M=-J}^J a_{iJM} |\alpha JM\rangle$ (α faßt alle übrigen Quantenzahlen zusammen). Nach Bethe klassifiziert man die CF-Zustände folgendermaßen:

Γ	J ganzz.	J halbz.
Singulett	Γ_1, Γ_2	-
Dublett	Γ_3	Γ_6, Γ_7
Triplet	Γ_4, Γ_5	-
Quartett	-	Γ_8

Magnetische Zustände sind eingerahmt. Kramers [Kram 30] zeigte nun, daß bei einer geraden Anzahl von Elektronen immer eine zweifache Entartung vorliegt (Zeitumkehrsymmetrie). Alle magnetischen Zustände enthalten ein Kramersdublett. Daraus ergibt sich die maximale Anzahl von $(2J+1) / 2$ Kristallfeldzuständen. Für Nicht-Kramers-Ionen mit einer geraden Anzahl von Elektronen konnten Jahn und Teller [JahT 37, Jahn 38] nachweisen, daß die gegenseitige WW zwischen den $4f$ -Elektronen und den sie umgebenden Ladungen zu einer Gitterverzerrung mit größtmöglicher Symmetrierniedrigung führt. Das dabei resultierende CF-Schema erzeugt bei Nicht-Kramers-Ionen damit Singulett-Grundzustände. Das CF-Potential muß nun die Punktsymmetrie des Gitters aufweisen. Für eine gegebene Symmetrie S bedeutet dies $\hat{S} |\Gamma_i\rangle = |\Gamma_i\rangle$ und $\hat{S} H_{CF} = H_{CF}$. Falls die z -Achse eine n -zählige Symmetrieachse ist hat das $m = k \cdot m$ zur Folge, $k =$ ganzzahlig. Liegt ein Inversionszentrum vor folgt weiter $l =$ gerade. Weiterhin müssen die CF-Energien unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems K sein: $E_i = \hat{K} E_i$ und $\hat{K} \langle \Gamma_i | H_{CF} | \Gamma_i \rangle = \langle \Gamma_i | H_{CF} | \Gamma_i \rangle$. Das hat zur Folge, daß die Multipolentwicklung abbricht und es gilt $l \leq 2J$ bzw. $l \leq 2l$. Für $4f$ -Elektronen heißt das also, daß nur Terme bis zur maximal sechsten Ordnung zur CF-Aufspaltung beitragen. Die physikalische Ursache liegt darin, daß eine gegebene Ladungsverteilung $\rho | \alpha J \rangle$ äußere Multipolfelder mit $l > 2J$ nicht mehr auflösen kann. Allgemein liefert die Gruppentheorie die Anzahl und die Entartung der CF-Niveaus. In Tabelle I Anhang A ist die Multiplettaufspaltung für die verschiedenen

Symmetrien angegeben. In Tabelle III Anhang A sind die CF- Parameter der 32 Punktgruppen aufgelistet.

Lea, Leask und Wolf (LLW) Formalismus:

Wie oben gezeigt lautet der CF- Hamiltonian $H_{CF} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l B_l^m O_l^m$. Lee, Leask und Wolf [LeaL 62]

fürten nun für kubische Systeme eine Transformation durch, um die unbeschränkten Größen B_l^m in beschränkte Parameter x_{nm} , $|x_{nm}| \leq 1$ und einen unbeschränkten Parameter W zu überführen. Die Transformationsgleichung für kubische Systeme lautet $W x = B_4 F(4)$, $W (1 - |x|) = B_6 F(6)$ und der Hamiltonoperator $H = W \left[x \frac{O_4}{F(4)} + (1 - |x|) \frac{O_6}{F(6)} \right]$.

W gibt die Gesamtaufspaltung an, während x die relative Stärke der Terme vierter und sechster Ordnung angibt. (Für kubische Systeme treten keine weiteren Terme auf). Man erkennt das klar, wenn man das

Verhältnis B_4 zu B_6 bildet: $\frac{B_4}{B_6} = \frac{x}{1 - |x|} \frac{F_6}{F_4}$
 $B_4 / B_6 = 0$ für $x = 0$ und $B_4 / B_6 = \pm \infty$ für $x = \pm 1$.

$F(4)$ und $F(6)$ sind Normierungskonstanten für ein einheitliches Aufspaltungsvermögen der verschiedenen Terme. Man kann diesen Formalismus auf Systeme mit niedrigerer als kubischer Symmetrie erweitern [Walt 84]. In diesem allgemeinen Fall lautet die Transformationsgleichung

$$(3.7) \quad W x_{nm} = B_n^m F_{nm} = A_n^m \langle r^n \rangle \theta_n F_{nm}$$

Die Normierungskonstanten F_{nm} sind in Tabelle II Anhang A angegeben. θ_n sind die verschiedenen Stevensfaktoren. Die Vorzeichen gewisser x_{nm} hängen von der Wahl des Koordinatensystems bezüglich der Kristallachsen ab. Die Eigenwerte, die ja unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems sein müssen ändern sich dabei nicht. Neutronenstreuexperimente bestimmen nun die CF- Parameter x_{nm} und W . Der später diskutierte Fall eines Ce^{3+} - Ions mit tetragonaler Symmetrie sei hier explizit angegeben. Ce^{3+} besitzt ein 4f- Elektron mit Drehimpuls $J = 5/2$. Der Hamiltonian hat dann die Form:

$$(3.8) \quad H_{CF}^{Ce^{3+}} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4$$

Im Rahmen des verallgemeinerten LLW- Formalismus schreibt sich dieser Hamiltonian als

$$(3.9) \quad H_{CF}^{Ce^{3+}} = W (x_{20} O_2^0 + x_{40} O_4^0 + x_{44} O_4^4)$$

Die unterstrichenen Operatoren O_n^m sind bereits normiert. Es gilt nun $\sum_{nm} |x_{nm}| = 1$ und $\text{sign}(x_{20}) = \text{sign}(W)$. Das heißt, die drei Parameter W , x_{40} und x_{44} reichen für eine vollständige Beschreibung des Systems aus. Diese Parameter können mit $B_n^m = 1 / F_n^m W x_{nm}$ in die B_n^m umgerechnet werden. Für $J = 5/2$ ist $F_{20} = 3$, $F_{40} = 60$ und $F_{44} = 12$.

Weitere Effekte:

1.) Thermische Ausdehnung: Die thermische Ausdehnung ist symmetrieehaltend, lediglich die Gitterkonstanten ändern sich. Für Temperaturintervalle $\Delta T \leq 300$ K ergeben sich hieraus üblicherweise Änderungen der CF- Parameter von weniger als 1% und sind damit vernachlässigbar.

2.) Phononen: Eine phononische Gitterdeformation erhält nicht die volle Punktsymmetrie. Diese Gitterverzerrung ändert das CF- Schema. Generell resultieren aus dieser Art von WW magneto- elastische Kopplungen. Auf diese WW wird in den späteren Messungen nicht eingegangen. Eine Darstellung der WW zwischen CF, Phononen und Magnetismus ist in [Fuld 79] oder [FulK 85] zu finden.

3.) Leitungselektronen: Hierbei gibt es verschiedene Effekte zu berücksichtigen, die allesamt unter dem Begriff "shielding" zusammengefaßt sind. Zunächst einmal werden die Leitungselektronen die Nachbarladungen abschirmen, $V(r) = q / r \exp(-\lambda r)$ mit der Abschirmkonstanten λ . Daraus folgt

$$(3.10) \quad V'_{CF}(r) = \sum_i q_i \frac{\exp(-\lambda |R_i - r|)}{|R_i - r|} < V_{CF}(r)$$

Die Abschirmung durch die Leitungselektronen resultiert hier also in einer Abschwächung der CF- Aufspaltung. Zu einem anderen Ergebnis kommen Das und Ray [DasR 69, DasR 70]. Falls genügend Elektronen in ein Leitungsband übergehen, bedeutet diese Delokalisierung eine effektive Abschwächung der

Abschirmung gegen die Nachbarladungen. Es ergibt sich ein Antishielding- Effekt.

4.) Induzierte Momente: Außerhalb der 4f- Schale eines SE- Ions befinden sich noch 5s- und 5p- Elektronen. Äußere Ladungen werden zunächst diese 5s- und 5p- Elektronen deformieren und damit Multipolmomente induzieren. Auf diese induzierten Momente wiederum reagieren die 4f- Elektronen. Dabei hat sich das Vorzeichen der die CF- Aufspaltung verursachenden Ladungsdichten umgedreht.

4. Über Neutronenstreuung

4.1 Grundsätzliches zur Neutronenstreuung

Neutronenstreuung ist eine einzigartige Methode zur Untersuchung von kondensierter Materie, insbesondere von Festkörpern. Die Leistungsfähigkeit beruht auf den fundamentalen Eigenschaften des Neutrons, welche hier kurz aufgelistet sind:

Masse	$m=1.675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Ladung	$q = 0$
Spin	$s = 1/2$
magnetisches Dipolmoment	$\mu = -1.913 \mu_N$

Auf Grund ihrer Masse haben thermische Neutronen eine de Broglie- Wellenlänge von der Größenordnung der interatomaren Abstände in Flüssigkeiten und Festkörpern. Deshalb treten bei Streuung der Neutronen starke Interferenzeffekte auf, welche Information über die Struktur des streuenden Systems enthalten. Da das Neutron keine Ladung besitzt, dringt es stark in Materie ein; die WW zwischen Neutronen und Festkörpern ist schwach. Aus diesem Grund handelt es sich bei Neutronenstreuexperimenten wirklich um Untersuchungen der Volumeneigenschaften der Proben. Da keine Coulomb-Barriere überwunden werden muß werden Neutronen auch direkt von den Kernkräften gestreut. Daraus ergeben sich für einige Nuklide recht große Streuquerschnitte, wohingegen dieselben Elemente für Röntgenstrahlung praktisch durchsichtig sind (z.B. D). Drittens ist die Energie thermischer Neutronen von der gleichen Größenordnung wie die der elementaren Anregungen in Festkörpern. Neutronenstreuung ist daher die geeignetste Methode zur Bestimmung von phononischen Dispersionsrelationen. Schließlich besitzt das Neutron ein magnetisches Moment, weshalb es mit Magnetisierungsdichten wechselwirkt. Im Falle elastischer Streuung erhält man damit Information über die magnetische Struktur einer Substanz. Bei inelastischen Prozessen ergeben sich Rückschlüsse auf das magnetische Anregungsspektrum (Magnonenzustandsdichten und CF- Spektren).

4.2 Streutheorie

Es ist hier nicht Sinn und Zweck, die Streutheorie im Einzelnen darzustellen. Dazu gibt es erstens genügend Literatur und zweitens sind die im Hinblick auf die sich anschließenden Messungen wesentlichen Aspekte schon in einer großen Anzahl weiterer Doktor- und Diplomarbeiten niedergeschrieben. Deshalb wird hier nur in dem unumgänglich notwendigen Maße darauf eingegangen, als es der Wunsch des Autors ist, eine konsistente und sich selbst tragende Arbeit zu liefern. Detaillierte Einführungen sind in [MarL 71, Squi 78 und Love 86] zu finden.

Streuquerschnitt:

Ein monoenergetischer Neutronenstrahl falle auf eine Probe und werde an dieser gestreut. Der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}$ ist definiert

als die Zahl der gestreuten Neutronen mit der Energie zwischen E und $E+dE$ pro Zeiteinheit pro Raumwinkelelement. Den differentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ erhält man durch Integration über alle Energien. Der totale Wirkungsquerschnitt σ^{tot} als Gesamtzahl aller gestreuten Neutronen ergibt sich schließlich durch Integration über alle Richtungen.:

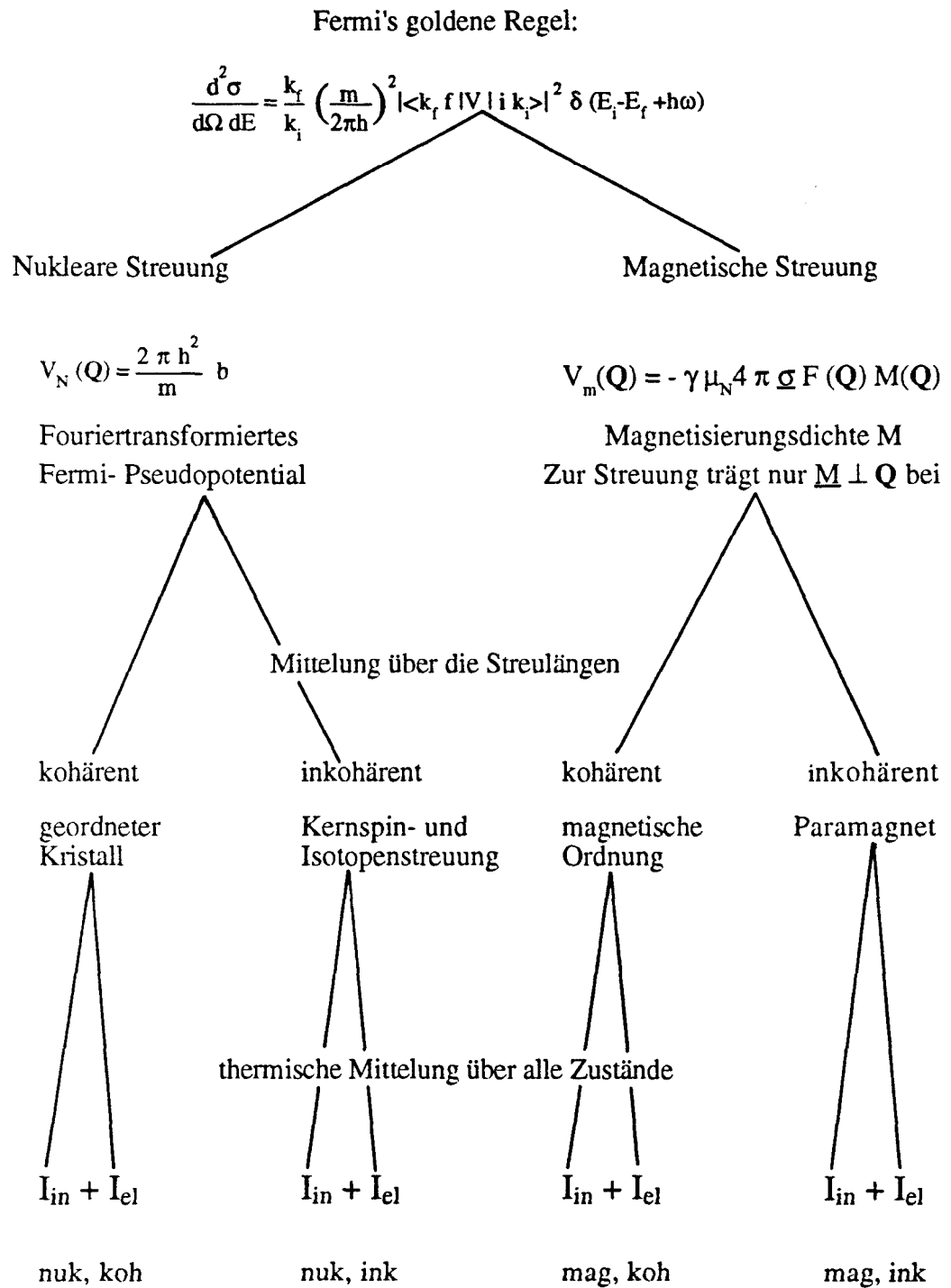
$$(4.1) \quad \sigma^{\text{tot}} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} dE d\Omega$$

Falls die Streuzentren klein sind im Vergleich zur Wellenlänge der Neutronen ist die gestreute Welle sphärisch symmetrisch (s- Wellen- Streuung). In diesem Fall kann die Streulänge b definiert werden als:

$$(4.2) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 \quad \sigma_{\text{tot}} = 4\pi b^2$$

Der allgemeine doppelt differentielle Streuquerschnitt kann unabhängig vom WW- Potential mit Fermi's goldener Regel ausgedrückt werden :

Abb. 4.1 Übersicht über die verschiedenen Streuprozesse



$$(4.3) \quad \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^2 |\langle k_f | V | i k_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega)$$

i und f bezeichnen den Anfangs- bzw. Endzustand. Das Potential V hängt vom Streumechanismus ab. Abb. 3.1 gibt eine Übersicht über die unterschiedlichen Streuprozesse.

Kernstreuung:

Der streuende Atomkern kann im Vergleich zur Wellenlänge thermischer Neutronen als punktförmig angesehen werden. Für das Streupotential macht man daher den einfachsten überhaupt möglichen Ansatz, nämlich eine Deltafunktion mit geeignet gewählten Konstanten.

$$(4.4) \quad V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \delta(\mathbf{r})$$

Dieses Potential ist als Fermi- Pseudopotential bekannt. Die Streulängen sind abhängig von Kernspin und Isotop. Bei einer Mittelung über diese verschiedenen Streulängen ergibt sich eine Aufspaltung in kohärente und inkohärente Streuung: $\sigma_{\text{koh}} = 4\pi b^2$ $\sigma_{\text{ink}} = 4\pi (\overline{b^2} - \overline{b}^2)$. Die kohärente Streuung beinhaltet Korrelationen ein und desselben Kerns zu unterschiedlichen Zeiten (auf Grund der thermischen Bewegung), als auch Korrelationen von verschiedenen Kernen zu unterschiedlichen Zeiten. Daraus ergeben sich Interferenzeffekte bedingt durch die Gittersymmetrie. Der inkohärente Anteil hängt lediglich von den Korrelationen ein und desselben Kerns zu verschiedenen Zeiten ab und berücksichtigt dabei die Abweichung von der mittleren Streulänge $\overline{b^2} - \overline{b}^2$. Hier treten keine Interferenzeffekte in Erscheinung. Bei Anregung von Phononen ergibt sich eine nochmalige Aufspaltung in elastische und inelastische Anteile. Die thermische Mittelung führt außerdem zum Debye- Waller- Faktor und zum "detailed balance" Faktor $\exp(-\beta\hbar\omega)$, der das

Intensitätsverhältnis von Neutronenenergiegewinn- zu Neutronenenergieverluststreuung berücksichtigt.

Magnetische Streuung:

Im Vergleich zur Kernstreuung gibt es bei der magnetischen Streuung zwei prinzipielle Unterschiede. Erstens kann man die streuenden Magnetisierungsdichten nicht mehr als punktförmig ansehen. Daraus resultiert ein magnetischer Formfaktor $F(\mathbf{Q})$, der die räumliche Verteilung der Magnetisierungsdichten berücksichtigt. Zweitens tritt der Neutronenspin als zusätzliche Variable explizit in Erscheinung. Die Streulängen und Wirkungsquerschnitte sind durch ihre magnetischen Äquivalente zu ersetzen. Rein elastisch inkohärente Streuung tritt nur bei einem idealen Paramagneten auf. Jegliche magnetische Korrelationen führen zu einem Relaxationsverhalten, das sich in quasielastischer Streuung bemerkbar macht. Nur der relativ zum Streuvektor senkrechte Anteil der Magnetisierung führt zu Streuprozessen.

Korrelationsfunktion, Streufunktion und dynamische Suszeptibilität:

Die zeitabhängige Paar- Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r}, t)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen zur Zeit t am Orte \mathbf{r} zu finden, wenn ein anderes Teilchen (einschließlich es selbst) zur Zeit $t=0$ am Ort $\mathbf{r}=0$ war. Die zeitabhängige Selbst- Korrelationsfunktion $G_s(\mathbf{r}, t)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen zur Zeit t am Orte \mathbf{r} zu finden, wenn dasselbe Teilchen zur Zeit $t=0$ am Orte $\mathbf{r}=0$ war. Die Streufunktion $S(\mathbf{Q}, \omega)$ (oft auch fälschlicherweise als Streugesetz bezeichnet) ist die Fourier- Transformierte von $G(\mathbf{r}, t)$ in Zeit und Raum. Bei Fouriertransformation der Selbst- Korrelationsfunktion $G_s(\mathbf{r}, t)$ ergibt sich die inkohärente Streufunktion. Zusammengefaßt:

$$(4.5 a) \quad S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int G(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{kr} - \omega t)} d\mathbf{r} dt$$

$$(4.5 b) \quad S_{\text{ink}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int G_s(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{kr} - \omega t)} d\mathbf{r} dt$$

Der Zusammenhang zwischen dem kohärenten bzw. inkohärenten Wirkungsquerschnitt und den entsprechenden Streufunktionen lautet:

$$(4.6 \text{ a}) \quad \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{koh}} = \frac{\sigma_{\text{koh}}}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} N S(\mathbf{Q}, \omega)$$

$$(4.6 \text{ b}) \quad \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{ink}} = \frac{\sigma_{\text{ink}}}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} N S_{\text{ink}}(\mathbf{Q}, \omega)$$

Im Falle magnetischer Streuung läßt sich die Streufunktion durch den Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität ausdrücken. Für unpolarisierte Neutronen gilt:

$$(4.7) \quad S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{A}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \chi''$$

mit der Konstanten $A = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{g_N r_e}{\mu_B} \right)^2$. Dabei ist $g_N =$

- 1.91 und r_e ist der klassische Elektronenradius. Den totalen magnetischen Wirkungsquerschnitt erhält man durch Integration

$$(4.8) \quad \sigma_{\text{mag}}^{\text{tot}} = 4\pi \int S(\mathbf{Q}, \omega) d\omega = 4\pi A \int \frac{\chi''}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} d\omega$$

$$= \frac{2}{3} \pi (g_N r_e)^2 |F(\mathbf{Q})|^2 \mu_{\text{loc}}^2$$

Dabei bedeutet $F(\mathbf{Q})$ den magnetischen Formfaktor und μ_{loc} das lokale Moment. Das heißt also, daß alle in Kapitel 3 angestellten Überlegungen bezüglich der dynamischen Suszeptibilität (rein paramagnetisch, mit magnetischen Korrelationen, in Anwesenheit von CF) sich auf Streufunktionen und Wirkungsquerschnitte verallgemeinern lassen. Insbesondere lassen sich durch Integration der magnetischen Streuintensitäten die Ergebnisse von Neutronenstreuexperimenten direkt mit Suszeptibilitätsdaten vergleichen und somit auf ihre Richtigkeit hin überprüfen.

4.3 Experimentelle Methoden der Neutronenstreuung

Allgemein dienen Neutronenstreuexperimente zur Messung des doppelt differentiellen Wirkungsquerschnittes $\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE}$ einer Probe. Allen verwendeten Meßmethoden sind folgende Grundlagen gemein: Aus dem weißen Spektrum der vom Moderator eines Reaktors kommenden Neutronen wird ein monoenergetischer Strahl an einem Monochromator ausgeblendet. Hierbei handelt es sich üblicherweise um Braggstreuung an einem Einkristall. Nach Durchgang durch die Probe werden die gestreuten Neutronen dann als Funktion des Winkels (Diffraktion), oder als Funktion sowohl des Winkels als auch der Energie (inelastische Messungen) in einem oder mehreren Detektoren nachgewiesen. Als Detektoren verwendet man meist ^3He Zählrohre, in denen die Neutronen durch die Kernreaktion $n + ^3\text{He} \rightarrow ^3\text{H} + p + 765 \text{ keV}$ nachgewiesen werden.

Für den Streuprozess gilt Impuls- und Energieerhaltung:

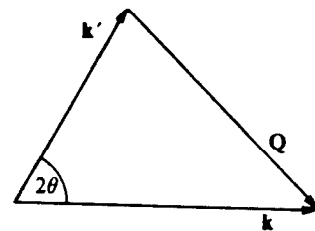


Abb. 4.2 Streudreieck

$$(4.9 \text{ a}) \quad \hbar \omega = \frac{\hbar^2}{2m} (k_i^2 - k_f^2)$$

$$(4.9 \text{ b}) \quad \mathbf{Q} = \hbar (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)$$

$$(4.9 \text{ c}) \quad Q^2 = \hbar^2 (k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos(2\theta))$$

(4.9 d)

$$Q = \pm [2k_i^2 - 2k_i(k_i^2 - (2m/\hbar^2)\hbar\omega)^{1/2} \cos(2\Theta) - (2m/\hbar^2)\hbar\omega]^{1/2}$$

Aus Gleichung (4.9 d) folgt, daß bei gegebener Einfallenergie und gegebenem Streuwinkel der Impulsübertrag vom Energieübertrag abhängig ist und umgekehrt.

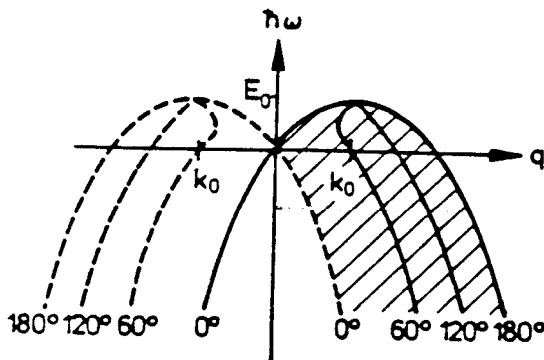


Abb. 4.3 Dargestellt ist die Abhängigkeit des Energieübertrages vom Impulsübertrag. Der schraffierte Teil entspricht dem bei gegebener Einfallenergie erreichbaren (Q, ω) -Gebiet.

4.3.1 Pulverdiffraktion

Mit Hilfe von Pulverdiffraktionsexperimenten erhält man die kohärenten, elastischen Anteile des Gesamtwirkungsquerschnittes. Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden am Multidetektor-Instrument DIB am thermischen Neutronenleiter des Hochflußreaktors des Instituts- Laue- Langevin (ILL) in Grenoble sowie am Multidetektorinstrument DMC am Saphir Reaktor des Paul Scherrer Institutes (PSI) in Villigen / Schweiz durchgeführt. (Eine detaillierte Beschreibung aller am ILL installierten Instrumente ist im "yellow book" des ILL zu finden. Für Einzelheiten des Instruments DMC sei auf [SchF 90] hingewiesen). Die Winkelposition der durch Braggstreuung entstandenen Peaks erlaubt Rückschlüsse über die Periodizität des Kristallgitters (nukleare Streuung) bzw. über den Propagationsvektor (magnetische Streuung, Periodizität der magnetischen Einheitszelle).

Im Falle der magnetischen Streuung erlaubt eine Analyse der Intensitätsverhältnisse der magnetischen Braggpeaks Aussagen über die Anordnung der magnetischen Momente. (Im Idealfall läßt sich daraus zusammen mit den Winkelpositionen die magnetische Struktur in eindeutiger Weise bestimmen). Die absolute Intensität der magnetischen Peaks ergibt den Betrag des magnetischen Moments. Zur Analyse der Pulverdiffraktionsdaten wurde sowohl für die nuklearen wie für die magnetischen Strukturen immer eine Rietveld- Analyse durchgeführt [Riet 69, Hewa 73]. Für kommensurable Strukturen wurde das Programm FULLPROF von Rodriguez- Carvajal (ILL) und für inkommensurable Strukturen das Programm MINREF [Else 90] benutzt. Weitere Details sind in den entsprechenden Abschnitten in Teil II dieser Arbeit zu finden. Für eine Analyse der Streuintensitäten ist bei diesen Experimenten eine Reihe von Korrekturfaktoren zu berücksichtigen. 1.) Lorentz- Faktor $1/(\sin\Theta \sin 2\Theta)$: Dieser Faktor entsteht allein auf Grund der Streugeometrie. 2.) Absorptions- Faktor A: Wegen der sehr schwachen Absorption der gemessenen Proben war dieser Faktor meist vernachlässigbar. 3.) Debeye-Waller- Faktor e^{-2W} : Er berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit der Streuintensitäten. Für die hier entscheidenden Temperaturbereiche (0 - 30 K) spielt dieser Faktor jedoch praktisch keine Rolle. 4.) Extinktion (1&2 Art) Y: Im Rahmen der dynamischen Theorie der Neutronenstreuung ergibt sich eine Intensitätsabschwächung durch Extinktion. Diese kann durch sorgfältiges Pulvern und daraus resultierenden sehr kleinen Korngrößen der Proben vermieden werden. Bei der Analyse von Diffraktionsdaten wird für die Linienform der Braggpeaks normalerweise eine Gauss-Funktion (symmetrisch) oder eine Pseudo-Voigt-Funktion (asymmetrisch) angesetzt. Für die Datenauswertung wurde stets eine Gauss-Funktion verwendet. Bei einer sehr genauen Analyse der Linienform sind außerdem Effekte wie thermisch diffuse Streuung (TDS) und Huangstreuung mit zu berücksichtigen.

4.3.2 Flugzeit (TOF) - Spektroskopie

TOF- Spektroskopie ermittelt die inelastischen Anteile der kohärenten und inkohärenten Streuung. Die Energieanalyse der Neutronen erfolgt über die Messung ihrer Flugzeit von der Probe zum Detektor. Abb. 4.4 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Instrumentes an einer kontinuierlichen Neutronenquelle (Reaktor).

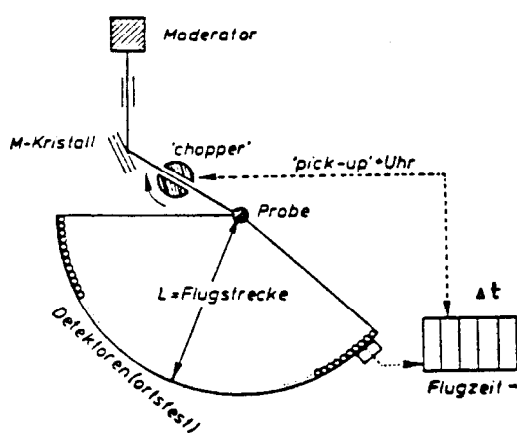


Abb. 4.4 Prinzipieller Aufbau eines Flugzeit (TOF)- Spektrometers

Ein Strahl monoenergetischer Neutronen wird von einem Chopper in kurze Pulse zerhackt. Dabei gehen etwa 99% der potentiell für die Messung nutzbaren Neutronen verloren. Beim Durchgang durch den Chopper wird eine Uhr auf $t=0$ gestellt. Nach Streuung durch die Probe werden die Neutronen gemäß ihrem Energie- und Impulsübertrag nach der Zeit t in einem Detektor nachgewiesen. In jedem Detektor werden die Neutronen ihrer Flugzeit entsprechend in verschiedene Kanäle der Breite dt sortiert. Jeder Detektor erstellt also ein vollständiges TOF- Spektrum. Bei jedem weiteren Puls wird eine neue Flugzeitmessung gestartet. Mit bekannter Einfallenergie und bekannten Distanzen Chopper- Probe, Probe- Detektor läßt sich das TOF- Spektrum in ein Energiespektrum umrechnen. Die nachfolgenden Experimente wurden an den TOF- Instrumenten IN4 und IN6 des ILL Grenoble durchgeführt. Das IN4 ist am thermischen Strahlrohr H12 installiert. Als Monochromatoren werden zwei

Kristalle verwendet, von denen mindestens einer rotiert und damit die Funktion des Choppers übernimmt. Durch Rotation beider Kristalle läßt sich eine einzige Wellenlänge der Neutronen ausfiltern, welche durch die Phase der beiden rotierenden Kristalle zueinander bestimmt ist. Der zweite Monochromator verringert zusätzlich den Untergrund. In den nachfolgend beschriebenen Experimenten wurde mit Einfallenergien $E_i = 17$ meV, 68 meV und 115 meV gearbeitet. Der maximale Fluß liegt bei 17 meV. Diese im thermischen Bereich liegenden Neutronenenergien haben dieselbe Größenordnung wie die elementaren Anregungen in Festkörpern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Instrument speziell zur Bestimmung von CF- Schemata eingesetzt.

Das TOF- Spektrometer IN6 ist am Neutronenleiter H15 der kalten Quelle des Reaktors des ILL aufgebaut. Durch die niedrige Einfallenergie (es wurde hier stets mit $E_i = 3.12$ meV gearbeitet) ist es zur Untersuchung quasielastischer Streu- replektive Relaxationsprozessen prädestiniert. Durch Verwendung von drei gekrümmten und zueinander verkippten Monochromatoren erreicht man eine räumliche und zeitliche Fokussierung des Strahls und damit einen hohen Fluß bei gleichzeitig sehr guter Auflösung. Die Zeitfokussierung arbeitet jedoch nur für eine (vor)gegebene Flugzeit korrekt. Bei Abweichung von diesem TOF- Kanal verschlechtert sich die Auflösung rapide. In allen hier durchgeführten Experimenten wurde auf die elastische Linie ($\hbar\omega = 0$) fokussiert.

Auswertung von TOF- Messungen:

Zur Bestimmung des magnetischen Anteils des Wirkungsquerschnittes sind bei der Analyse von TOF- Spektren eine Reihe von Korrekturen durchzuführen, welche jetzt im Einzelnen beschrieben werden.

Absorption:

Die Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines Neutrons hängt von dessen Energie ab

$$(4.13) \quad \sigma_{\text{abs}} \propto \lambda \propto 1/\sqrt{E}$$

Die Absorption ist außerdem abhängig vom Streuwinkel und der Probengeometrie, da daraus unterschiedliche Weglängen für den Durchgang der

Neutronen durch die Probe entstehen. Für eine rechteckige Platte und Vorwärtsstreuung gilt $T = e^{-\mu d}$ mit dem linearen Absorptionskoeffizienten μ und der Dicke der Platte d . Die Dicke der Probe sollte nicht größer als $d = 1/\mu$ sein. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß sich der Absorptionskoeffizient μ bei inelastischer Streuung ändert, da $\mu \propto \lambda$ ist. Für den Spezialfall einer unendlich ausgedehnten Platte kann man die energie- und winkel- abhängige Absorption noch analytisch berechnen. In allen TOF-Experimenten wurde mit rechteckiger Probengeometrie gearbeitet und die soeben erwähnte analytische Absorptionkorrektur angewendet.

Detailed- balance- Faktor:

Wie bereits oben erwähnt trägt dieser Faktor dem Intensitätsverhältnis von Neutronenenergiegewinn zu Neutronenenergieverlust- Streuung Rechnung. Um die Auswirkung dieses Faktors zu veranschaulichen ist in Abb. 4.5 eine Lorentz- Kurve der Breite $\Gamma/2 = 8.6$ meV für verschiedene Temperaturen dargestellt.

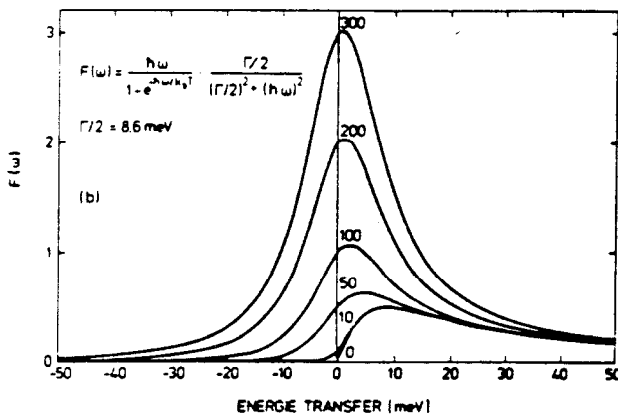


Abb. 4.5 Veranschaulichung der bei tiefen Temperaturen durch den "detailed balance factor" hervorgerufenen Asymetrie.

Wegen des "detailed balance" Factors können Energieverteilungen der Breite $\Gamma/2$ nur für Temperaturen $k_B T > \Gamma/4$ auf der Neutronenenergiegewinnseite bestimmt werden können. Die Grenze der Neutronenenergieverlustseite

ist natürlich durch die verwendete Einfallenergie bestimmt ($\hbar\omega_{\max} \cong 3/4 E_i$).

Untergrundkorrektur:

Die zu untersuchende Probe ist in einem Kryostaten befestigt und wird durch Helium gekühlt. Man hat deshalb stets noch mindestens Helium und Aluminium als zusätzliche streuende Medien in der Umgebung der Probe. Der dadurch verursachte Untergrund läßt sich in zwei Teile aufgliedern:

- 1.) Neutronen, die vor Erreichen der Probe direkt in die Detektoren gestreut werden erzeugen einen transmissionsunabhängigen Untergrund, welcher sich durch Verwendung eines Cadmium- Bleches direkt messen läßt. Cadmium hat einen extrem hohen Absorptionsquerschnitt und ist damit für Neutronen praktisch schwarz.
- 2.) Neutronen, die nach Durchgang durch die Probe an anderen Materialien gestreut werden erzeugen einen transmissionsabhängigen Untergrund. Die Transmission T der Probe läßt sich durch einen dahinter installierten, zweiten Monitor bestimmen. Zur Eichung ist eine zusätzliche Leermessung erforderlich. Der gesamte Untergrund der Probe setzt sich zusammen aus:

$$(4.14) \quad U_{\text{Probr}} = U_{\text{Cd}} + T \cdot U_{\text{leer}}$$

wobei angenommen wurde, daß der transmissionsabhängige Untergrund (zweiter Term) linear vom Neutronenfluß hinter der Probe abhängt.

Ansprechwahrscheinlichkeit der Detektoren:

Unterschiedliche Detektoren gleicher Bauart haben geringfügig unterschiedliche Ansprechwahrscheinlichkeiten. (Ein Grund hierfür sind beispielsweise geringe Druckunterschiede in den unterschiedlichen Zählrohren). Deshalb wird eine Eichmessung mit einem Vanadiumblech durchgeführt. Vanadium hat einen sehr großen inkohärenten Wirkungsquerschnitt. Unter Vernachlässigung des Debeye- Waller- Faktors (entsprechend einer Messung bei tiefen Temperaturen) ist die resultierende Streuung praktisch richtungsunabhängig.

Phononenkorrektur:

Zur Bestimmung des magnetischen Wirkungsquerschnittes müssen die Phononenstreuanteile eliminiert werden. Für Ein- Phonon-Prozesse ist der Streuquerschnitt in erster Näherung proportional zu b^2/M mit der kohärenten Streulänge b und der Masse M des Streuers. Für eine Phononenkorrektur mißt man daher eine der Probe möglichst ähnliche, aber diamagnetische Substanz (keine magnetische Streuung). Für Cer- Verbindungen eignen sich am besten isostrukturelle Lanthanhomologe und für Uran- Verbindungen verwendet man die äquivalente Thorium- Verbindung als nichtmagnetische Phononenreferenz. Das Verhältnis der Phononenstreuquerschnitte einer Cerverbindung (CeX) und ihrer isostrukturellen Lanthanverbindung (LaX) ist im Rahmen der mittleren Streulängen gegeben durch

$$(4.15) \quad \frac{\sigma_{LaX}^{Phonon}}{\sigma_{CeX}^{Phonon}} = \frac{(b_{La} + b_X)^2}{(b_{Ce} + b_X)^2} \frac{M_{CeX}}{M_{LaX}}$$

Das mit diesem Faktor multiplizierte Phononenreferenzspektrum zieht man von dem Probenspektrum ab, um in erster Näherung die rein magnetische Streuung zu erhalten. Eine andere Möglichkeit der Phononenkorrektur besteht in der Untersuchung der Q - Abhängigkeit der Streuung. Der phononische Anteil nimmt in etwa proportional zu Q^2 zu, während die magnetische Streuung auf Grund des Formfaktors für größere Impulsüberträge schwächer wird. Für kleine Streuwinkel dominiert also die magnetische Streuung, während bei hohen Streuwinkeln hauptsächlich phononische Intensität zu finden ist. Man kann beide Verfahren iterativ kombinieren, um eine bestmögliche Phononenkorrektur zu erzielen. Für die Phononenkorrektur der nachfolgenden TOF- Daten wurde stets diese letzte Vorgehensweise benutzt.

Eichung auf absolute Einheiten:

Die zur Bestimmung der Detektoransprechwahrscheinlichkeiten durchgeführte Vanadiummessung dient ebenfalls zur Eichung auf absolute Einheiten. Für die

integrierten Intensitäten I , die Zahl der Streuer N und der Streuquerschnitte σ für Vanadium V und Probe gilt

$$(4.16) \quad \frac{\sigma_V^{ink}}{I_V \cdot N_V} = \frac{\sigma_{Probe}^{ink}}{I_{Probe} \cdot N_{Probe}}$$

Die Intensität I_V des Vanadiums erhält man durch Integration über die elastische Linie, der inkohärente Streuquerschnitt beträgt 5.06 barn. Wenn man die Zahl der Streuer kennt (wiegen der Probe) kann man deshalb den Streuquerschnitt σ_{Probe} in absoluten Einheiten angeben. Erfahrungsgemäß funktioniert diese Skalierung jedoch nur, wenn sowohl die Probe als auch sämtliche Eich- und Korrekturmessungen (Vanadium-, Cadmium-, Leer-, Phononenreferenz-Messung) in ein und demselben Experiment gemessen wurden !

4.3.3 Drei- Achsen- Spektroskopie

Abb. 4.6 zeigt den schematischen Aufbau eines Drei- Achsen- Spektrometers.

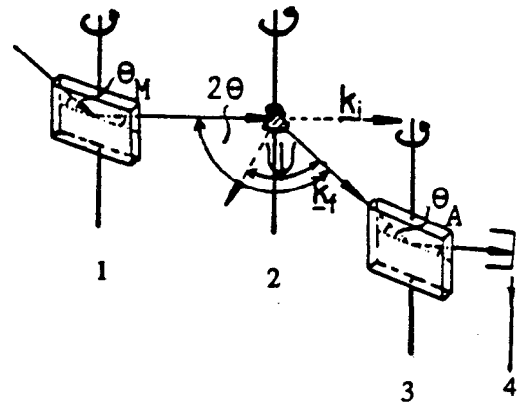


Abb. 4.6 Schematischer Aufbau eines Drei- Achsen- Spektrometers mit seinen entsprechenden Drehwinkeln. 1 = Monochromator, 2 = Probe, 3 = Analysator, 4 = Detektor

Diese Spektrometer dienen vornehmlich zur Untersuchung von Einkristallen, da sich sowohl der Energieübertrag als auch der Impulsübertrag Q relativ zum reziproken Gitter der Probe kontinuierlich einstellen läßt. Hierfür benötigt man drei senkrecht zur

Streuebene stehende Drehachsen (vergl. Abb. 4.3). Bei einer Änderung der Einfallenergie entsprechend einer Änderung des Monochromatorwinkels Θ_M müssen alle nachfolgenden Teile des Spektrometers um den Winkel $2\Theta_M$ nachgedreht werden. Bei einer Änderung des Impulsübertrages Q muß die Probe um den Winkel ψ gedreht werden. Ändert sich der Streuwinkel um Θ müssen die weiteren Bauteile um 2Θ nachgeführt werden. Bei einer Änderung des nachzuweisenden Energieübertrages $\hbar\omega$ ändert sich der Analysatorwinkel um Θ_A und die Winkelposition des Detektors um $2\Theta_A$. Da das Spektrometer auf die horizontale Streuebene festgelegt ist, sind nur drei der vier Variablen $Q_x, Q_y, Q_z, \hbar\omega$ voneinander unabhängig. Für eine eindeutige Winkelzuordnung zu einem bestimmten Punkt im Energie- Impuls- Raum ($Q, \hbar\omega$) ist daher eine zusätzliche Randbedingung erforderlich. Üblicherweise wählt man dazu entweder $k_i = \text{konst.}$ ($Q_M = \text{konst.}$) oder $k_f = \text{konst.}$ ($Q_A = \text{konst.}$). Man hat nun die Möglichkeit, ganz bestimmte Gebiete des ($Q, \hbar\omega$)- Raumes auszumessen. Bei einem "constant Q- scan" wird die Streuintensität als Funktion des Energieübertrages gemessen und entsprechend wird bei einem "constant energy scan" die Q- Abhängigkeit bei konstantem Energieübertrag ermittelt. Diese Vorgehensweisen sind in Abb. 4.7 anhand einer Dispersionsrelation veranschaulicht.

Durch Weglassen des Analysators kann ein Drei- Achsen- Spektrometer auch als Zwei- Achser zur Einkristalldiffraktion benutzt werden. Der Nachteil ist, daß durch die horizontale Streugeometrie nur in einer Ebene des reziproken Raumes gemessen werden kann. Dieser Nachteil ist nur durch den Einsatz von Vier- Kreis- Spektrometern zu umgehen, wo die Probe noch um eine zusätzliche, parallel zum Streuvektor liegende Achse gedreht werden kann. Im folgenden wurden einige Experimente an den Drei- Achsen- Spektrometern IN3 und IN12 des ILL sowie auf dem Zwei- Achsen- Instrument P2AX des PSI durchgeführt. Letztgenanntes Instrument bietet die Möglichkeit, den Detektor um $\pm 15^\circ$ aus der horizontalen Streuebene heraus zu kippen.

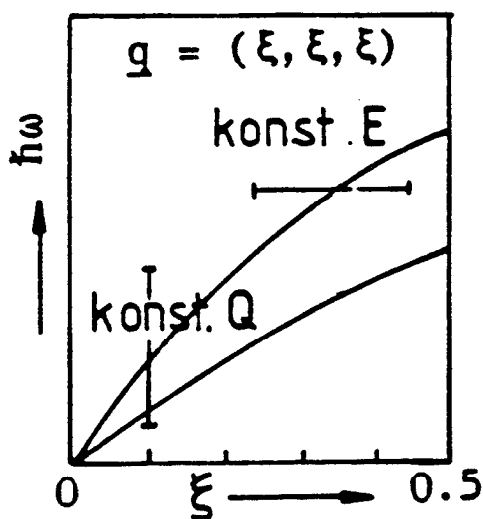


Abb. 4.7 Vermessung des (Q, ω)- Raumes bei einem "constant q- scan" und bei einem "constant energy scan" anhand einer Dispersionsrelation.

5. CePtX (X = Si, Ge)

5.1 Einleitung

Motivation:

Sowohl CePtSi als auch CePtGe gehören zur Klasse der Schwere Fermionen. Ihre wesentlichen physikalischen Eigenschaften (spez. Wärme, elektrischer Widerstand und Suszeptibilität) wurden bereits in Kap.2 vorgestellt und sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Auf Grund dieser makroskopischen Messungen kann geschlossen werden, daß das Hochtemperaturverhalten maßgeblich von CF-Effekten beeinflusst wird. Ein Ziel war daher, durch inelastische Neutronenstreuung die CF-Parameter und ihre entsprechenden Niveau-Schemata zu bestimmen, um damit eine Erklärungsgrundlage für die thermodynamischen und Transportgrößen zu geben. Ferner sollten die Neutronenstreuexperimente Aufschluß über den Grundzustand der beiden Verbindungen liefern. Im Fall von CePtSi ließen Messungen der Suszeptibilität, des Widerstandes und der spez. Wärme von [RebR 88] auf einen antiferromagnetischen Phasenübergang bei $T=2.8\text{K}$ schließen. Eine starke Anomalie der Hall Konstanten bei 2.8K wies ebenfalls auf einen magnetischen Phasenübergang hin [HamF 88]. Dieselbe Art der Messungen von [LeeS 87] und [SerS 87] hingegen erbrachten keinen Hinweis auf magnetische Ordnung. Allerdings hängen die physikalischen Eigenschaften von CePtSi in empfindlicher Weise von der Probenpräparation ab.

Wie in Kapitel 2 erwähnt zeigt CePtGe einen antiferromagnetischen Phasenübergang bei $T=2.8\text{K}$, während der Verlauf des Widerstandes gleichzeitig auf eine Kohärenztemperatur $T^* > T_N$ (mit $T^* = 15\text{K}$) schließen läßt. Aus diesem Grunde wurde der steile Abfall des elektrischen Widerstandes unterhalb $T < 15\text{K}$ auch durch kurzreichweitige magnetische Korrelationen erklärt [RebR 90]. Quasielastische Streuung von Neutronen erlaubt eine Bestimmung der Kondotemperatur und läßt außerdem Rückschlüsse auf das Wechselspiel der beiden konkurrierenden WW

Kondo- Effekt (intra- site interaction) gegenüber der RKKY WW (inter- site interaction) zu.

Proben:

Polykristalline Proben von CePtSi und CePtGe sowie die diamagnetische Referenzverbindung LaPtSi wurden durch Zusammenschmelzen der reinen Elemente im Lichtbogenofen unter Argonatmosphäre hergestellt. Die Struktur von CePtSi und LaPtSi ist in Abb. 5.1 dargestellt. Beide Verbindungen kristallisieren in der tetragonalen LaPtSi Struktur, Raumgruppe $I4_1md$ [KleP 82, Hove 82]. Die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur betragen für CePtSi $a=4.202\text{Å}$ und $c=14.484\text{Å}$.

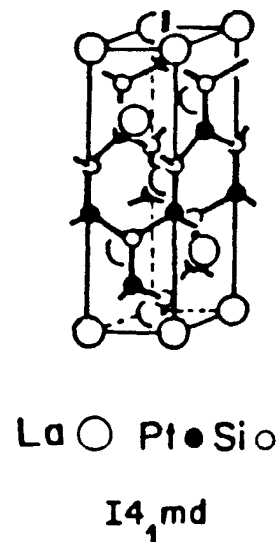


Abb. 5.1 Kristalline Struktur von LaPtSi und CePtSi

Auf Grund einer leichten Verzerrung (um ca. 3°) hat CePtGe eine niedrigere, orthorhombische Symmetrie. Es handelt sich um die CeCu₂-Struktur mit Raumgruppe Imma [Hove 82, RebR 90]. Die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur betragen in diesem Fall $a=4.450\text{Å}$, $b=7.334\text{Å}$ und $c=7.616\text{Å}$. Standardmäßige Charakterisierung der Proben durch Röntgendiffraktion bestätigte die in der Literatur angegebenen Strukturen und zeigte, daß die Proben (im Rahmen der experimentellen Empfindlichkeit) frei von Fremdphasen waren.

5.2 Flugzeitmessungen

Niederenergetischer Bereich:

Zur Untersuchung des niederenergetischen Anregungsspektrums von CePtSi und CePtGe wurden die Proben auf dem TOF- Spektrometer IN6 des ILL, Grenoble gemessen. Die Einfallenergie durch Verwendung eines dreifach Monochromators aus pyrolitischem Graphit betrug 3.12 meV und die Auflösung etwa 100 μ V. Zur Korrektur der Daten bezüglich Absorption, Untergrund und Detektoransprechwahrscheinlichkeit wurde zusätzlich ein Cadmiumblech, der leere Probenhalter und ein Vanadiumstandard gemessen. Zur Phononkorrektur wurde im Falle von CePtSi die nichtmagnetische Referenz LaPtSi verwendet (vergl. Kap. 4.2). Für CePtGe existiert keine entsprechende, isostrukturelle Phononenreferenz. Auf die daraus resultierende Problematik wird in dem Abschnitt "Hochenergetischer Bereich: CePtGe" ausführlich eingegangen. Für die niederenergetischen Messungen spielt eine exakte Phononenkorrektur wegen des kleinen Impulsübertrages und des damit verbundenen kleinen phononischen Wirkungsquerschnitts keine große Rolle. Fig. 5.2 zeigt die quasielastische Streuung von CePtGe für verschiedene Temperaturen. Die bereits korrigierten Daten sind alle in befriedigender Weise durch eine einzige Lorentzlinie beschreibbar. Diese einfache Linienform weist auf die dominierende Rolle von Intra- Platz- WW hin. Für Temperaturen $T=1.5$ K und $T=2.5$ K zeigt sich bei einem Energieübertrag von $\hbar\omega=15.1$ K eine magnonische Anregung. Der magnetische Ursprung dieser Anregung ließ sich leicht durch eine Untersuchung der Q - Abhängigkeit verifizieren; da die magnetische Streuintensität gemäß dem magnetischen Formfaktor für größere Impulsüberträge schwächer wird.

Für CePtSi sind die entsprechenden Spektren in Abb. 5.3 gezeigt. Auch hier lassen sich die Daten im gesamten untersuchten Temperaturbereich mit einer einzigen Lorentzlinie fiten. Wiederum bietet sich eine Interpretation durch dominierende Intra- Platz- WW an. Im Gegensatz zu CePtGe lassen sich in CePtSi

keinerlei magnetische Anregungen bis hinunter zu $T=1.5$ K feststellen. Auf Grund dieser Messung läßt sich damit langreichweitige magnetische Ordnung oberhalb $T=1.5$ K ausschließen. Abb. 5.4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Linienbreite. Die Kondotemperatur ist durch die Restlinienbreite gegeben und beläuft sich auf $T^* = 16.3$ K und $T^* = 8.0$ K für CePtSi bzw. CePtGe. Diese Werte stimmen mit den Widerstandsmessungen überein.

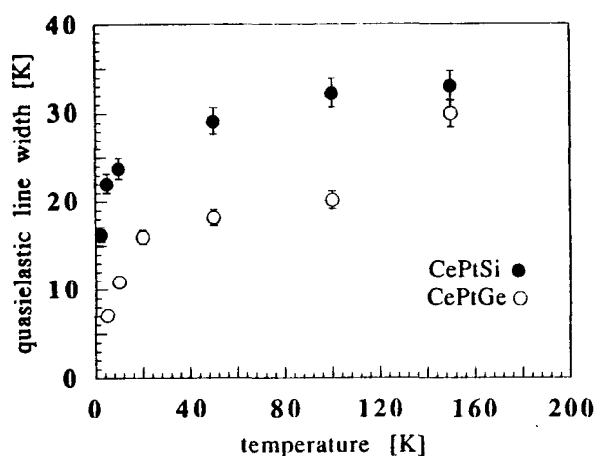


Abb. 5.4 Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Linienbreite von CePtX (X=Ge, Si)

Hochenergetischer Bereich:

Zur Bestimmung des magnetischen Verhaltens einer Substanz sind auch Messungen bei höheren Energieüberträgen erforderlich, vor allem um die Auswirkungen von CF- Effekten zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden die Proben CePtX (X=Ge, Si) auf dem TOF- Spektrometer IN4 des ILL, Grenoble untersucht. Verwendet wurden Einfallenergien von 16.9 meV und 68.8 meV durch Ausnutzung der Braggreflexe (0 0 2) und (0 0 4) eines pyrolitischen Graphitmonochromators in Verbindung mit den entsprechenden Geschwindigkeiten und Phasen der Chopper. Die Spektren wurden wiederum nach dem Standardverfahren auf Absorption, Untergrund und Detektoransprechwahrscheinlichkeit hin korrigiert.

CePtGe

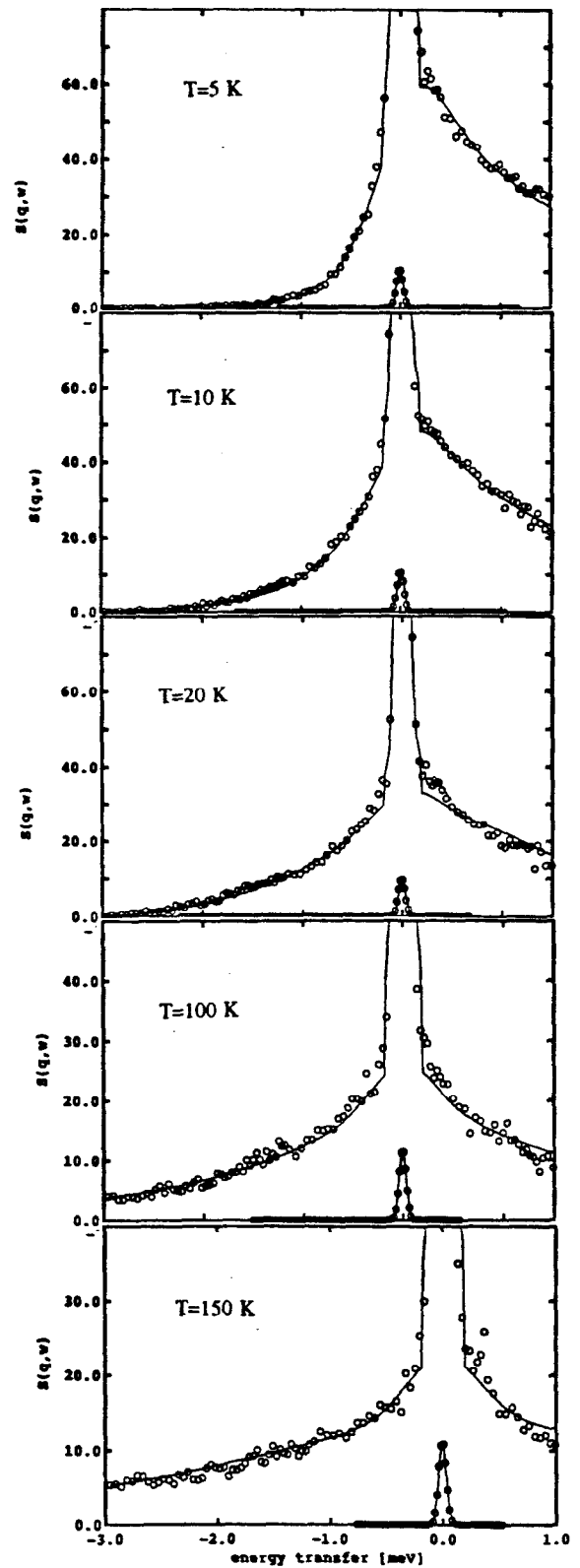
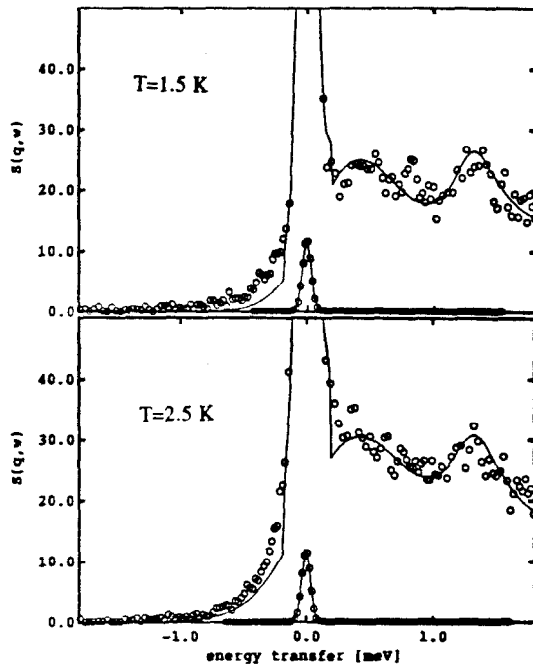


Abb. 5.2 Quasielastische Streuung von CePtGe im Temperaturbereich $T = 1.5 \text{ K}$ bis $T = 150 \text{ K}$. Zusätzlich ist die um den Faktor 30 verkleinerte elastischen Linie dargestellt.

Oben: Für die beiden tiefsten Temperaturen $T=1.5 \text{ K}$ und $T=2.5 \text{ K}$ ist, zusätzlich zur quasielastischen Linie, eine magnonische Anregung bei $\hbar\omega = 1.3 \text{ meV}$ zu erkennen. Eine Bestimmung der quasielastischen Linienbreite ist innerhalb der magnetischen Ordnung wegen der Ununterscheidbarkeit von quasielastischer Streuung und niederenergetischen Magnonen nicht möglich.

Rechts: Im Temperaturbereich $5 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$ zeigt sich rein quasielastische Streuung, die durch eine einzige Lorentzlinie (multipliziert mit dem "detailed balance factor") gut beschrieben werden kann.

CePtSi

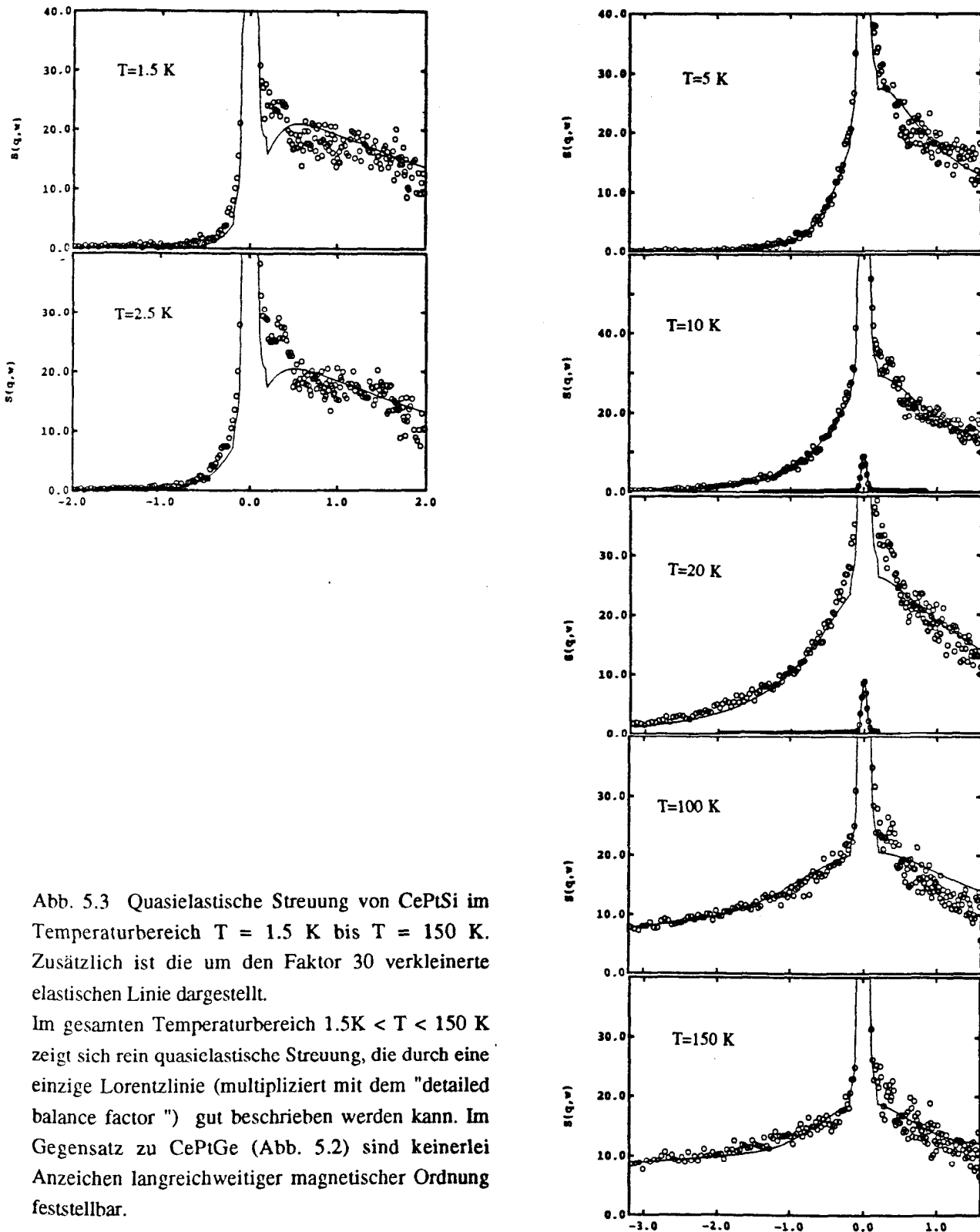


Abb. 5.3 Quasielastische Streuung von CePtSi im Temperaturbereich $T = 1.5 \text{ K}$ bis $T = 150 \text{ K}$. Zusätzlich ist die um den Faktor 30 verkleinerte elastischen Linie dargestellt.

Im gesamten Temperaturbereich $1.5 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$ zeigt sich rein quasielastische Streuung, die durch eine einzige Lorentzlinie (multipliziert mit dem "detailed balance factor") gut beschrieben werden kann. Im Gegensatz zu CePtGe (Abb. 5.2) sind keinerlei Anzeichen langreichweitiger magnetischer Ordnung feststellbar.

CePtSi

Im Falle von CePtSi wurden die phononischen Streubeiträge durch Messen der isostrukturellen unmagnetischen Referenzsubstanz LaPtSi korrigiert. Fig. 5.5 zeigt die TOF- Spektren von CePtSi bei $T=5\text{K}$ und $T=150\text{K}$, gemessen mit einer Einfallenergie von 69meV . Die Spektren setzen sich aus verschiedenen Streubeiträgen zusammen. Der grob schraffierte Bereich um $\hbar\omega=0$ ist die elastische Linie, hervorgerufen durch nukleare, inkohärente Streuung. Der fein schraffierte Bereich stellt die phononischen Streuteile dar. Die weißen Flächen entsprechen den eigentlich interessanten magnetischen Streubeiträgen.

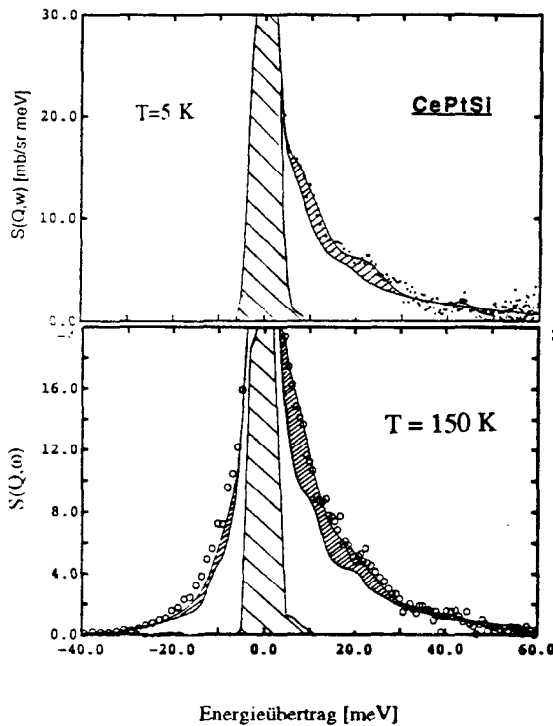


Abb 5.5 Magnetisches Anregungsspektrum von CePtSi

Die magnetische Streuung kann durch eine quasielastische Linie und zwei inelastische Linien bei Energieüberträgen von 6.3meV und 17.8meV beschrieben werden. Die quasielastische Streuung zeigt sich wieder als einfache Lorentzlinie. Die aus der Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Linienbreite abgeleitete Kondotemperatur ergibt sich

zu 16.3K in völliger Übereinstimmung mit den Messungen am IN6.

In CePtSi spaltet das Multiplett des Ce^{3+} - Ions mit Drehimpuls $J = 5/2$ auf Grund der tetragonalen Kristallsymmetrie in drei Doubletts auf, alle Übergänge sind erlaubt. Bei tiefen Temperaturen sollte man daher zwei inelastische Linien entsprechend den beiden Anregungen vom Grundzustand aus beobachten. Bei höheren Temperaturen sollte dann eine dritte Linie entsprechend dem Übergang vom ersten zum zweiten angeregten Niveau sichtbar werden. Experimentell lassen sich bis $T=150\text{K}$ nur zwei inelastische Linien beobachten; und allgemein haben diese Übergänge nur sehr geringe Intensität. Der Übergang vom ersten zum zweiten angeregten Niveau wird durch ein Phonon mit etwa derselben Energie von 13meV verdeckt. Wie in Kap. 3 dargestellt, kann ein Ce^{3+} - Ion in tetragonaler Umgebung durch den CF- Hamiltonian

$$(5.1) \quad H_{\text{CF}}^{\text{Ce}^{3+}} = W (x_{20} \Omega_2^0 + x_{40} \Omega_4^0 + x_{44} \Omega_4^4)$$

beschrieben werden. Aufgabe ist es nun, aus den Neutronenstreuexperimenten die drei CF- Parameter x_{40} , x_{44} und W zu bestimmen. Die magnetische Streuung von CePtSi ließ sich durch das in Tabelle 5.II dargestellte CF- Schema in befriedigender Weise beschreiben (vergleiche ebenso Abb. 5.5). Wegen der geringen magnetischen Streuintensität ist es wünschenswert, diese Ergebnisse zu überprüfen. Wie in Kap. 3 dargelegt, ist dies durch einen Vergleich mit Suszeptibilitätsdaten möglich, da $S(\mathbf{q}, \omega)$ proportional zu χ_{bulk} ist. Der gesamte magnetische Streuquerschnitt ist gegeben durch

$$(5.2) \quad \sigma_{\text{mag}} = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{Q}, \omega, T) d\omega$$

Dieses Integral divergiert. Es läßt sich jedoch durch Einführen einer cutoff- Energie numerisch berechnen. Als Grenzenenergie wurde ein Wert von 1.5eV verwendet, was in etwa der 4f- Bandbreite entspricht. Die daraus erhaltenen Resultate wurden auf den theoretischen Wert des magnetischen Streuquerschnitts

eines Ce^{3+} - Ions normiert, d. h. 3.9 barn. Nach dieser Skalierung können die aus dem Neutronenstreuexperiment gewonnenen Suszeptibilitäten direkt mit den Daten einer mittels eines SQUID- Magnetometer durchgeführten Messung verglichen werden. Dieser Vergleich ist in Abb. 5.6 dargestellt und die entsprechenden numerischen Werte sind in Tabell 5.I aufgelistet. Die Übereinstimmung zwischen SQUID-Messung und Neutronenstreuexperiment ist von Raumtemperatur bis zu 10 K gut; bei noch tieferen Temperaturen treten jedoch starke Abweichungen auf.

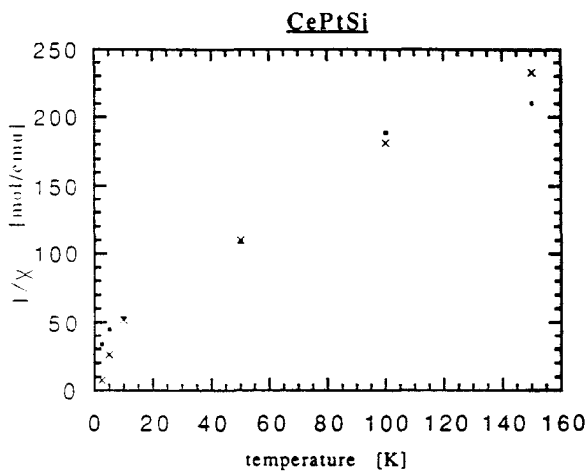


Abb.5.6 Temperaturabhängigkeit der inversen Suszeptibilität von CePtSi. Kreuze und Kreise entsprechen den Ergebnissen der Neutronen- bzw. SQUID- Messungen.

Tabelle 5.I

T [K]	5	10	50	100	150
χ_{stat} [emu/mol]	0.0385	0.0193	0.0091	0.0055	0.0043 (SQUID)
χ_{stat} [emu/mol]	0.0223	0.0188	0.0092	0.0053 (neutron scattering)	0.0048

Diese Abweichungen können auf einen durch die SQUID- Messung detektierten magnetischen Phasenübergang bei $T=2.8$ K zurückgeführt werden. SQUID- Messungen sind sehr viel empfindlicher als

Neutronenstreuexperimente. Die naheliegendste Erklärung für die Diskrepanz der beiden Messungen, als auch für die in der Literatur angegebenen, sich widersprechenden Ergebnisse ist eine magnetisch ordnende Fremdphase von ca. 3%. Dieser Anteil wäre ausreichend, um die SQUID- Messungen zu erklären, läge andererseits aber unter der Empfindlichkeitsgrenze sowohl der Röntgen- als auch der Neutronen-Diffraktion. Auf diesen Punkt wird noch im Abschnitt 5.3 Pulverdiffraktion eingegangen.

CePtGe:

Die Analyse der TOF- Daten von CePtGe gestaltet sich ungleich schwieriger. Der Grund ist die zu CePtSi und LaPtSi verschiedene, niedersymmetrische Kristallstruktur. Das hat zwei wichtige Konsequenzen. Zunächst einmal existiert keine isostrukturelle unmagnetische Referenzsubstanz, um die phononischen Streuanteile korrekt zu ermitteln. Die bestmögliche Phononenkorrektur von CePtGe besteht daher in einer Analyse der Q- Abhängigkeit der Streuung. Unter der Annahme, daß die phononischen Streuanteile proportional zu Q^2 anwachsen und daß die magnetische Intensität proportional zum Quadrat des magnetischen Formfaktors eines Ce^{3+} - Ions mit Q abnimmt, ist eine Separation der verschiedenen Streubeiträge möglich. Durch die Proportionalitätskonstante entsteht jedoch ein zusätzlicher freier Parameter. Wenn man bedenkt, daß die beiden Kristallstrukturen von CePtGe und CePtSi trotz allem sehr ähnlich sind, erscheint es sinnvoll, das Spektrum von LaPtSi zur Bestimmung der Proportionalitätskonstante zu benutzen. Die nächste Schwierigkeit entsteht bei der Berechnung der CF- Parameter. Im Falle des CePtSi ist das $J=5/2$ Multiplett des Ce^{3+} - Ions in drei Doubletts aufgespalten. Durch die niedrigere Symmetrie des CePtGe ist zwar keine weitere Aufspaltung möglich, wohl aber müssen zwei weitere CF- Parameter (B_2^2 und B_4^2) in der Rechnung mit berücksichtigt werden. Auf Grund der Ähnlichkeit der beiden Kristallstrukturen und der identischen Multiplett-aufspaltung (3 Doubletts, alle Übergänge erlaubt) lag es nahe, eine CF- Analyse im Rahmen einer

tetragonalen Symmetrie als Näherung durchzuführen. Die Gültigkeit dieser Näherung wird durch die damit erzielten Ergebnisse im nachhinein gerechtfertigt. Fig. 5.7 zeigt die TOF- Spektren von CePtGe bei T=5 K und T=150 K, gemessen mit einer Einfallenergie von $E_1 = 69$ meV. Die schraffierten Flächen entsprechen wiederum der elastischen Linie und den phononischen Streubeiträgen.

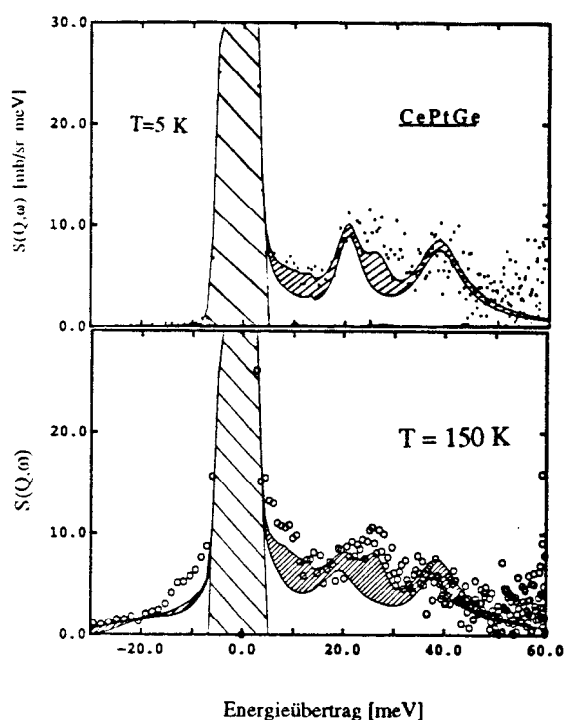


Abb 5.7 Magnetisches Anregungsspektrum von CePtGe

Die resultierende magnetische Intensität läßt sich durch das in Tabelle 5.II dargestellte CF- Schema beschreiben. Ein Vergleich mit dem CF- Schema des CePtSi zeigt, daß i.) die CF- Parameter x_{40} und x_{44} im Rahmen des Fehlers praktisch identisch sind ii.) die durch den Parameter W gegebene Gesamtaufspaltung sich in etwa verdoppelt hat und iii.) die Wellenfunktionen der beiden Verbindungen sehr ähnlich sind.

Tabelle 5.II CF-Parameter und Niveau- Schemata von CePtX(X=Ge, Si)

CePtSi		
CF- parameters	$W=4.88\pm 0.2$ meV	$B_2^0=0.244\pm 0.07$ meV
	$x_{40}=0.05\pm 0.003$	$B_4^0=0.004\pm 0.0003$ meV
	$x_{44}=0.80\pm 0.05$	$B_4^4=0.325\pm 0.02$ meV
level	17.8 meV	$0.78 \pm 5/2 > - 0.63 \pm 3/2 >$
scheme	6.3 meV	$\pm 1/2 >$
		$0.63 \pm 5/2 > + 0.78 \pm 3/2 >$
CePtGe		
CF- parameter	$W=9.05\pm 0.4$ meV	$B_2^0=0.060\pm 0.03$ meV
	$x_{40}=0.05\pm 0.005$	$B_4^0=0.008\pm 0.0003$ meV
	$x_{44}=0.93\pm 0.05$	$B_4^4=0.701\pm 0.04$ meV
level	38.5 meV	$0.72 \pm 5/2 > - 0.69 \pm 3/2 >$
scheme	17.89 meV	$\pm 1/2 >$
		$0.69 \pm 5/2 > + 0.72 \pm 3/2 >$

5.3 Pulverdiffraktion an CePt_xSi (x=0.96)

Wie bereits bekannt hängen die physikalischen Eigenschaften von CePtSi von der Probenpräparation ab. Die Diskrepanz der Daten einer SQUID- Messung mit den Ergebnissen der Neutronenstreuexperimente deuteten auf eine magnetisch ordnende Fremdphase von wenigen at% hin. Um einen möglichen Zusammenhang zwischen Probenpräparation und magnetischer Fremdphase zu untersuchen wurde eine unterstöchiometrische Probe CePt_xSi (x=0.96) auf dem Multidetektor- Instrument D1B des ILL, Grenoble untersucht. (Eine etwa 3% ige Fremdphase der reinen CePtSi Probe hätte an der Grenze der Empfindlichkeit des Instruments oder darunter gelegen und wurde im Hinblick auf die sehr begrenzt zur Verfügung stehende Strahlzeit nicht durchgeführt). Die durch einen

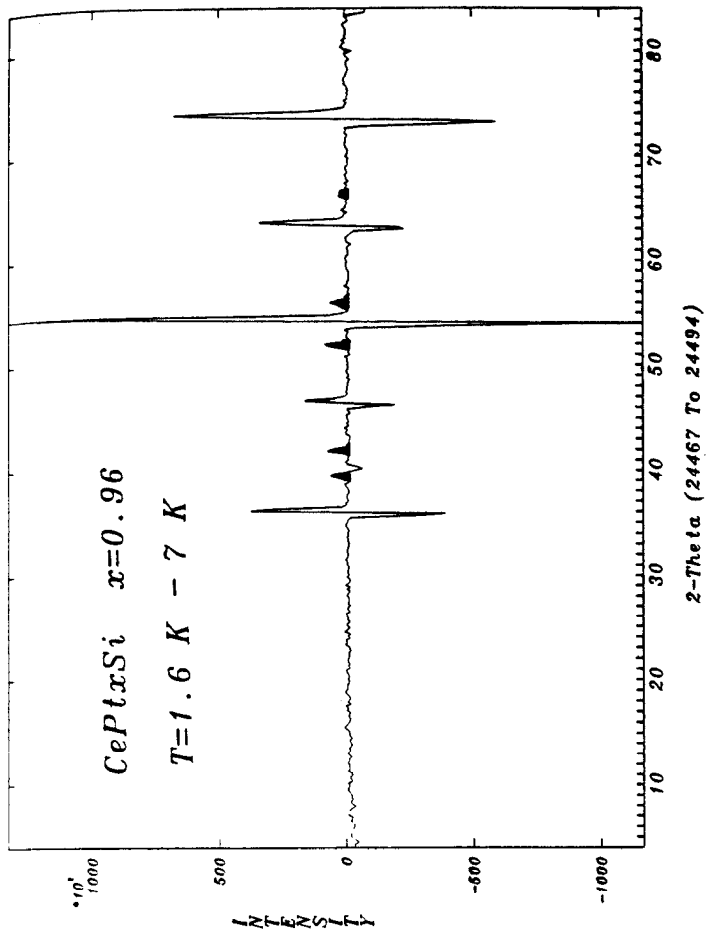
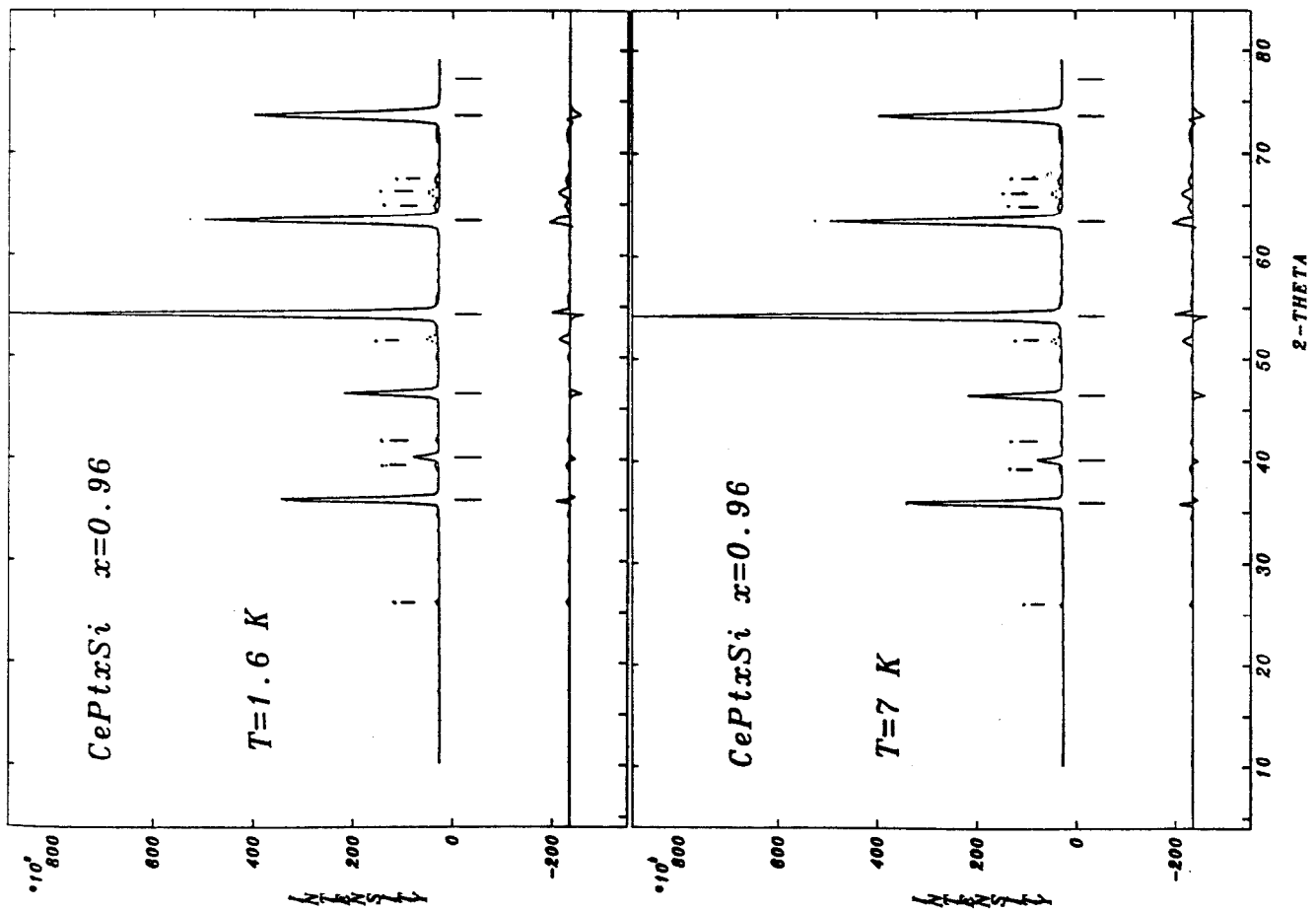


Abb. 5.7 a und 5.7 b (links). Diffraktogramme von CePt_xSi ($x=0.96$) bei $T=1.6$ K und $T=7$ K, entsprechend ober- und unterhalb eines eventuellen magnetischen Phasenübergangs. Durchgezogene Linien und Punkte repräsentieren errechneten bzw. gemessenen Intensitäten. Die Linie unterhalb des Diffraktogramms gibt die Differenz $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$ an. Die LaPtSi -Struktur wird sehr schön bestätigt, jedoch sind einige Peaks geringer Intensität klar erkennbar, die einer Fremdphase angehören und mit i (impurity) gekennzeichnet sind.

Abb. 5.7 c (oben). Differenzdiffraktogramm $I(T=1.6 \text{ K}) - I(T=7 \text{ K})$ von CePt_xSi ($x=0.96$). Die großen Oszillationen sind typische Abziehfehler nuklearer Peaks auf Grund der thermischen Ausdehnung. Eventuelle magnetische Intensitäten sind schwarz eingezeichnet. Sie befinden sich an den gleichen Winkelpositionen wie einige Peaks der Fremdphase (vergleiche linksstehende Abb 5.7 a und 5.7 b).

pyrolitischen Graphitmonochromator selektierte Wellenlänge betrug 2.52 Å und der abgedeckte Winkelbereich 4° - 84°. Fig 5.7 a und 5.7 b zeigen das Diffraktogramm von CePt_xSi (x=0.96) bei T=1.6 K und T=7 K. Fig. 5.7 c stellt die Differenz I (1.6 K) - I (7 K) dieser beiden Spektren dar. Durch die Differenzbildung sollten sich die nuklearen Peaks gegenseitig wegheben und nur noch magnetische Intensität übrigbleiben. Die großen Oszillationen sind Abziehfehler, die durch die thermische Ausdehnung entstehen und dadurch die Winkelpositionen der nuklearen Braggpeaks leicht verschiebt. Mögliche magnetische Intensitäten sind schwarz eingezeichnet. Die beiden Diffraktogramme wurden einer Rietveld-Analyse unterzogen [Riet 69, Hewa 73]. Dabei wird mit einer gewissen Anzahl veränderlicher Parameter das Diffraktogramm errechnet und mit den gemessenen Daten verglichen. Ein "least square fit" liefert dann die Werte für die verfeinerten Parameter. Die Rietveld-Analyse umfaßte dabei folgende Größen:

- 1 Skalierungsfaktor
- 2 Nullpunkt des Instruments (zero point shift)
- 3 Gitterkonstante a
- 4 Gitterkonstante c
- 5 Auflösungsparameter U
- 6 Auflösungsparameter V
- 7 Auflösungsparameter W
- 8 Atomposition von Pt (0 0 z)
- 9 Atomposition von Si (0 0 z)
- 10 isotroper Temperaturfaktor

Zur Verfeinerung wurde die gleiche Struktur wie die des reinen CePtSi benutzt, Raumgruppe I4₁md. Das Ergebnis dieser Rietveld-Analyse ist in der folgenden Tabelle 5.III zusammengefaßt und mit den Werten für reines CePtSi von [KleP 82] verglichen. Die gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten drückt sich in den niedrigen R-Werten von ca. 3% aus. Die gute Übereinstimmung ist auch in den Fig. 5.8 a und 5.8 b ersichtlich. Dort sind die berechneten Intensitäten als durchgezogene Linien dargestellt und die gemessenen Intensitäten entsprechen den Punkten.

Tabelle 5.III

Ergebnisse der Rietveld-Analysen von CePt_xSi (x=0.96). Angegeben ist die Temperatur T, die Gitterkonstanten a und c, die atomaren Positionen von Pt (0, 0, z) und Si (0, 0, z) und die R-Werte R_{Bragg} und R_w.

	Diese Arbeit	[KleP 82]
T (K)	7	1.6
a (Å)	4.1729	4.1723
c (Å)	14.4328	14.488
z (Pt)	0.584	0.584
z (Si)	0.422	0.419
R _{Bragg} (%)	3.92	3.98
R _w (%)	2.29	2.25

Jedoch sind einige Peaks sehr schwacher Intensität klar erkennbar, die eindeutig einer Fremdphase angehören und mit i (impurity) gekennzeichnet sind. Diese Fremdphase konnte nicht bestimmt werden. Die in Fig 5.8 c eingezeichneten zugehörigen magnetischen Intensitäten sind für eine quantitative Analyse zu schwach. Es kann daraus jedoch ein geordnetes magnetisches Moment der Fremdphase von ca. 0.23μ_B abgeschätzt werden. Diese Ergebnisse der Neutronendiffraktion von CePt_xSi (x=0.96) befinden sich insbesondere in Übereinstimmung mit einer systematischen Untersuchung des Magnetismus von CePt_xSi durch [LeeK 88]. Diese Autoren finden langreichweitige magnetische Ordnung in Abhängigkeit der Konzentration gerade für x ≤ 0.96. Für x=0.7 beträgt das geordnete magnetische Moment μ=0.18μ_B. Bei steigender Konzentration nimmt der Betrag des magnetischen Momentes ab und für x=0.97 ist keine langreichweitige magnetische Ordnung mehr feststellbar. Diese Neutronendiffraktionsstudie an CePt_xSi x=0.96 unterstützt damit die Erklärung des durch die SQUID-Messung gefundenen magnetischen Phasenübergangs in reinem CePtSi durch eine magnetisch ordnende Fremdphase. Der Anteil dieser Fremdphase beträgt etwa 3 at% und liegt damit unter der Messempfindlichkeit der Röntgendiffraktion.

5.3 Interpretation und Zusammenfassung

CePtGe und CePtSi können als typische Vertreter eines magnetisch geordneten bzw. ungeordneten Systems Schwerer Fermionen angesehen werden. In beiden Verbindungen wies die quasielastische Streuung von Neutronen auf die dominierende Rolle von Inter-Platz- WW hin. Die aus den Restlinienbreiten ermittelten Kondotemperaturen von 16.3 K und 8.0 K befinden sich in Übereinstimmung mit makroskopischen Messungen. Durch TOF-Spektroskopie konnten die CF- Parameter und die dazugehörigen Niveau- Schemata bestimmt werden. In beide Fällen sind die CF- Parameter und die Wellenfunktionen sehr ähnlich, die Gesamtaufspaltung ist aber in CePtGe etwa doppelt so groß wie in CePtSi. Im Falle des CePtSi wurden die TOF- Daten durch eine Suszeptibilitätsmessung mit einem SQUID-Magnetometer überprüft. Die sich widersprechenden Resultate zwischen SQUID- Messung und Neutronenstreuexperiment einerseits, sowie zwischen den unterschiedlichen in der Literatur angegebenen Ergebnissen andererseits konnte durch die Anwesenheit weniger at% einer magnetisch ordnenden Fremdphase erklärt werden. Diese Interpretation wurde durch ein Pulverdiffraktionsexperiment an unterstöchiometrischem CePt_xSi ($x=0.96$) bestätigt.

6. UCu_{4+x}Al_{8-x}

6.1 Einleitung

Aktiniden:

In der Reihe der Aktiniden wird die 5f-Schale sukzessive aufgefüllt. Auf Grund von WW-Prozessen dieser 5f-Elektronen zeigen sehr viele Verbindungen der Aktiniden äußerst ungewöhnliches Verhalten. So gibt es häufig magnetische Phasenübergänge erster Ordnung (moment jump transition). Im Falle mehrerer Phasenübergänge kann sich das magnetische Moment unter Beibehaltung der magnetischen Struktur ändern oder auch umgekehrt, die magnetische Struktur ändert sich ohne Änderung des Betrages des magnetischen Momentes. Die Untergittermagnetisierungen folgen im allgemeinen keiner Brioullinfunktion. Die Magnetostriktion ist fast immer sehr klein, die Anisotropie dagegen extrem groß.

Der wesentliche Unterschied zu Verbindungen der SE ist die sehr viel schwächere Lokalisierung der 5f-Elektronen. Als Anhaltspunkt gilt: $4f \langle r^2 \rangle^{1/2} \approx 0.4 \text{ \AA}$, $5f \langle r^2 \rangle^{1/2} \approx 0.7 \text{ \AA}$. Die für die Beschreibung von 4f-Systemen so erfolgreiche Kristallfeldtheorie [siehe auch Kapitel 3] scheitert bei Verbindungen der Aktiniden aus folgenden Gründen: Erstens erfordert die CF-Theorie lokalisierte Momente bzw. eine Energielücke zwischen f-Zustand und Leitungsband, die größer $k_B T$ sein muß, da sonst thermisch angeregte Valenzfluktuationen möglich sind. Wegen ihres teilweise itineranten Charakters sind die 5f-Zustände Mischungen verschiedener J-Multipletts. Eine Folge davon ist, daß die in Aktiniden wichtige Spin-Bahn-Kopplung nicht mehr einfach durch $H_{SO} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ beschrieben werden kann, da die Kopplungskonstante sich für verschiedene L-S-Kombinationen ändert. Auf Grund der großen Ausdehnung der 5f-Elektronen müssen außerdem die WW $S_i S_j$ (Spin-Spin-WW), $S_i L_j$ (Spin-anderer Bahndrehimpuls), sowie die Hybridisierung sowohl mit den 6d als auch mit den 7s-Leitungsbändern mit berücksichtigt werden. Desweiteren genügen in Verbindungen der Aktiniden äußerst geringe Verzerrungen (unter Umständen unterhalb der Auflösung von Neutronendiffraktion)

durch Spin-Gitter-WW, um die magnetischen Eigenschaften drastisch zu beeinflussen [z.B. AmoB 92]. Spin-Gitter-WW führt vor allem zu magnetischen WW höherer Ordnung (biquadratisch, quadrupolar, ...), die das Auftreten von Anisotropien erklären können. Es gibt eine Reihe, vor allem auf Uran basierender Verbindungen der Aktiniden, die Schwere Fermionen Verhalten zeigen (für einen Überblick siehe [OttF 87]). Einige dieser Systeme zeigen in all ihren thermodynamischen Größen und in ihren Transporteigenschaften analoges Verhalten zu den auf Cer basierenden Schweren Fermionen. Man sollte also meinen, daß auch 5f-Systeme als Kondogitter mit lokalisierten Momenten beschreibbar seien. In vielen Verbindungen spielt die Delokalisierung der 5f-Elektronen jedoch die entscheidende Rolle. Die physikalischen WW-Prozesse hängen dann von Details der Bandstruktur und des Grundzustandes (Mischung verschiedener Multipletts) ab. Gerade die teilweise sich widersprechenden Ergebnisse von Neutronenstreuexperimenten verdeutlichen die komplexe Situation. So zeigen die meisten der bisher untersuchten 5f-Systeme, bis auf wenige Ausnahmen [z. B. (UPd₃) BuyH 85], breite, inelastische Linienformen ohne klar erkennbare CF-Anregungen. Das ist ein eindeutiger Hinweis auf den itineranten Charakter der 5f-Elektronen. Andererseits zeigen Messungen des magnetischen Formfaktors [Land 80, LanB 91] große orbitale Beiträge, deuten mithin auf lokalisierte Momente. Sowohl Spin- als auch Bahn-Komponenten tragen wesentlich zum Magnetismus der Aktiniden bei. Aspekte, speziell der Neutronenstreuung an Aktiniden findet man bei [RosL 84, BuyH 85]. Für eine allgemeine Darstellung sei auf [ErdR 83] verwiesen. Eine der auffallendsten Eigenschaften von auf Uran basierenden Schweren Fermionen ist das sehr viel häufigere Auftreten von Supraleitung (SL) bzw. die Koexistenz von SL und Magnetismus. (Siehe auch Abschnitt 2.3.3 und Kapitel 8).

Die wesentliche Schwierigkeit in intermetallischen Verbindungen der Aktiniden ist also der teilweise itinerante Charakter der 5f-Elektronen. Bis jetzt gibt es dafür noch keine adäquate theoretische Beschreibung.

Motivation:

Der Homogenitätsbereich des Legierungssystems $UCu_{4+x}Al_{8-x}$ umfaßt $0.1 \leq x \leq 1.95$ [GeiA 90]. Bei zunehmender Substitution von Aluminium durch Kupfer verringern sich die Gitterkonstanten auf Grund der unterschiedlichen Atomradien von Al ($r=0.143$ nm) und Cu ($r=0.128$ nm). Das Volumen der Elementarzelle nimmt dabei um ca. 4% ab. Durch die Kontraktion wird die Hybridisierung der 5f- Elektronen respektive die Austauschkopplungskonstante $g=N(E_F)J$ erhöht. Im Rahmen des für 4f- Systeme erfolgreichen Konzeptes von Doniach's Phasendiagramm bedeutet dieser Anstieg der Hybridisierung einen Übergang von dem Bereich dominierender RKKY- WW zu einem kohärenten Schwere Fermionen Zustand ohne langreichweitige magnetische Korrelationen. Wie bereits erwähnt ist die Gültigkeit von Doniach's Phasendiagramm auf den Bereich lokalisierter Momente beschränkt. Wegen der geringen Urankonzentration ist der Uran- Uran- Abstand ($d_{U-U} > 5\text{\AA}$) in $UCu_{4+x}Al_{8-x}$ wesentlich größer, als daß ein direkter Überlapp benachbarter 5f- Wellenfunktionen möglich wäre (Hill limit 3.5\AA). $UCu_{4+x}Al_{8-x}$ mit seinem legierungsinduziertem Übergang von magnetisch geordnet (geringe Cu- Konzentrationen) zu magnetisch ungeordnet (hohe Cu- Konzentrationen) ist daher ideal zur Untersuchung der Frage geeignet, inwieweit das für 4f- Systeme geeignete Bild stark lokalisierter magnetischer Momente auch für verdünnte 5f- Systeme anwendbar ist.

Proben:

$UCu_{4+x}Al_{8-x}$ kristallisiert in der $MnTh_{12}$ Struktur, Raumgruppe $I4/mmm$. Diese Kristallstruktur ist in Abb. 6.1 dargestellt. Sie besitzt zwei nichtäquivalente Al- Plätze, Wyckhoffnotation (i) und (j). Die polykristallinen Proben wurden am Institut für Festkörperphysik der THD hergestellt. Dazu wurden die entsprechenden Mengen der reinen Elemente im Lichtbogenofen zusammengeschmolzen. Die Proben wurden anschließend 5 Tage bei 750 °C getempert. Dieser Temperprozeß ist wesentlich, um einphasige Proben zu erhalten.

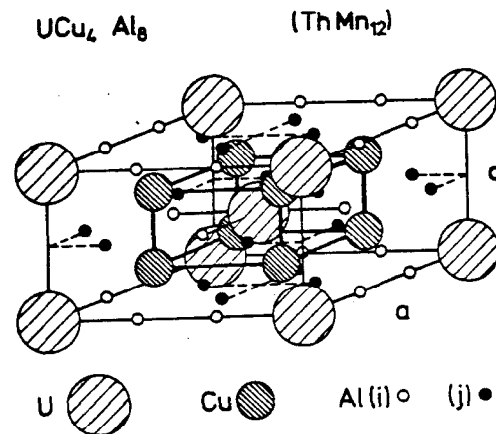


Abb. 6.1 Nukleare Struktur von $UCu_{4+x}Al_{8-x}$

Ergebnisse aus makroskopischen Messungen:

Die folgenden Resultate sind in [GeiA 90] veröffentlicht und in Abb. 6.2 zusammengefaßt. Mit zunehmendem Kupfergehalt x steigt die spezifische Wärme monoton von 130mJ/molK^2 ($x=0$) auf 800mJ/molK^2 ($x=1.95$). Gleichzeitig sinkt die Néeltemperatur von $T_N=42$ K ($x=0$) auf $T_N=7$ K ($x=1.5$). Oberhalb von $x=1.5$ ist keine langreichweitige magnetische Ordnung mehr festzustellen. Parallel dazu steigt der Maximalwert des elektrischen Widerstandes mit zunehmender Cu- Konzentration bis $x=1.5$. Für $x \geq 1.5$ zeigen die Proben den für Kondo- Systeme typischen logarithmische Temperaturabhängigkeit des Widerstandes, dessen breites Maximum der Ausbildung eines kohärenten Schwere Fermionen Zustandes zugeschrieben wird [SteG 90]. Für $x > 1.5$ steigt die Temperatur des auftretenden Widerstandsmaximums weiter bis auf 25 K ($x=1.95$) an.

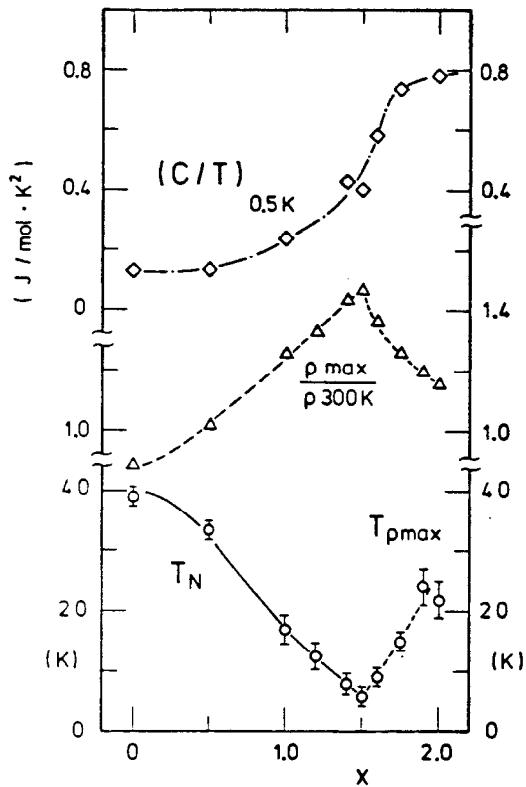


Abb. 6.2 Physikalische Eigenschaften von $\text{UCu}_{4+x}\text{Al}_{8-x}$. Oberer Teil: Spez. Wärme und Maximalwert des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit der Konzentration. Unterer Teil: Néeltemperatur (für die magnetisch ordnenden Systeme) bzw. Temperatur des Widerstandsmaximums (für magnetisch die ungeordneten Systeme). Die zunehmende Hybridisierung mit wachsender Cu- Konzentration x ist klar erkennbar.

6.2 Pulverdiffraktion

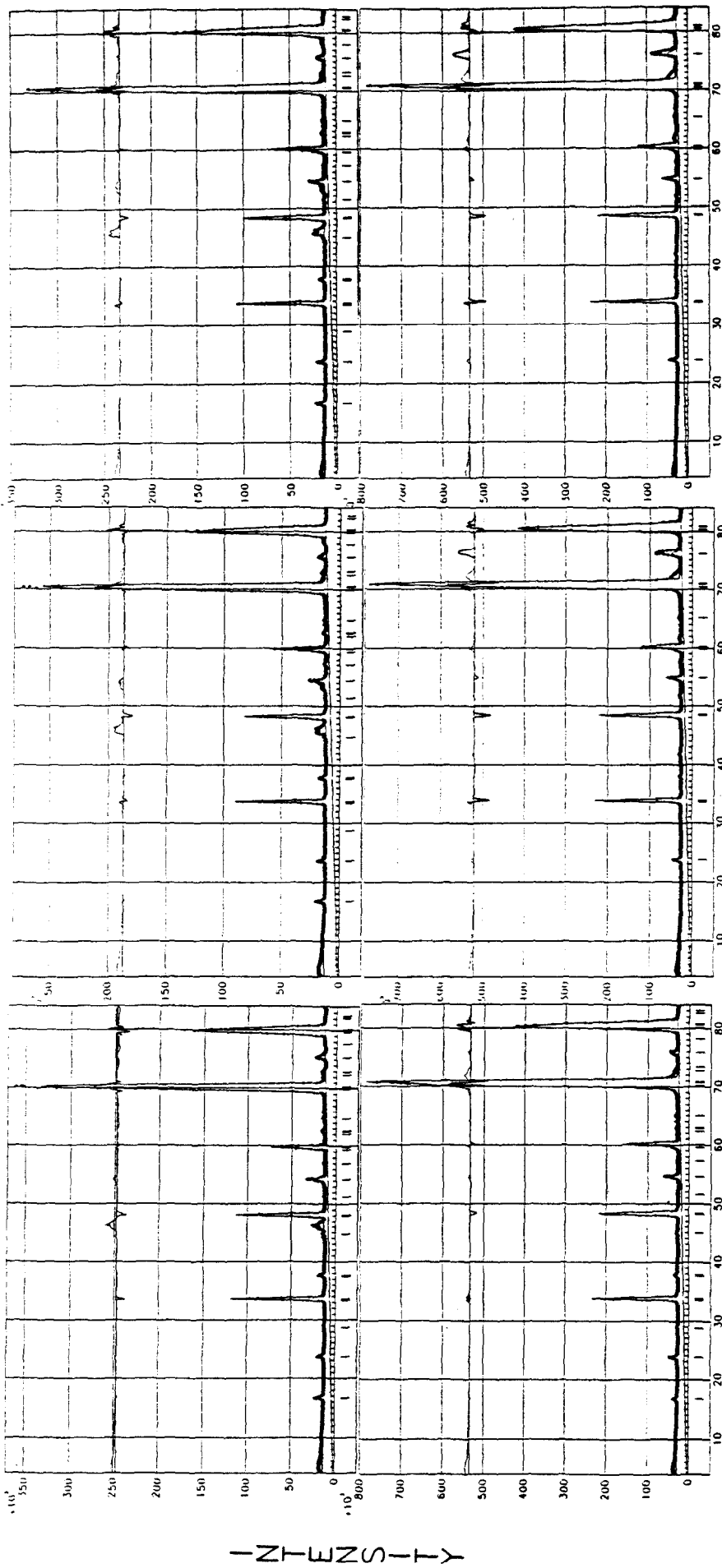
Es wurden jeweils 40 g polykristalliner Proben der Konzentrationen $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5$ und 1.9 hergestellt. Die Diffraktionsexperimente wurden am Multidetektor- Instrument D1B des ILL, Grenoble durchgeführt. Die durch einen pyrolitischen Graphitmonochromator ausgeblendete Wellenlänge betrug 2.52 \AA . Abb. 6.3 zeigt die gemessenen Diffraktogramme der verschiedenen Konzentrationen bei $T=1.6 \text{ K}$. Zur Analyse der Daten wurde sowohl für die nuklearen, als auch für die magnetischen Strukturen jeweils eine Rietveldanalyse durchgeführt. Dabei wurden folgende Parameter verfeinert:

- 1 Skalierungsfaktor
- 2 Nullpunkt des Instruments (zero point shift)
- 3 Gitterkonstante a
- 4 Gitterkonstante c
- 5 Auflösungsparameter U
- 6 Auflösungsparameter V
- 7 Auflösungsparameter W
- 8 Atomposition Al (i) ($x_i, 0, 0$)
- 9 Atomposition Al (j) ($x_j, 0, 0$)
- 10 isotroper Temperaturfaktor B
- 11 magnetisches Moment m

Die Ergebnisse der Rietveldanalysen ist in Tabelle 6.I zusammengefaßt.

Ein wichtiges strukturelles Ergebnis ist die Tatsache, daß für Konzentrationen $x \leq 1.5$ die Substitution von Aluminium durch Kupfer nur auf den Al (j) Plätzen stattfindet. Vorherige Röntgendiffraktion und Messungen des elektrischen Widerstandes führten zu der Annahme einer statistischen Besetzung beider nichtäquivalenter Al- Positionen. Für $x=1.5$ beginnt dann auch eine Substitution der auf den (i)- Plätzen befindlichen Al- Atome und für $x=1.95$ wurde eine signifikante Verbesserung des Fits durch die Annahme eines statistisch auf beide Positionen verteilten Cu- Überschusses erzielt. Die Al- Positionen (i) und (j) haben identische Symmetrie, so daß die einfachste Erklärung der bevorzugten Substitution bei niedrigem Cu- Gehalt in den unterschiedlichen Volumina der entsprechenden Positionen zu finden ist. So ist der Abstand Al(j)- U etwa 10% größer als der Abstand Al(i)- U. Die durch die Cu- Substitution verursachte Kontraktion der Einheitszelle ist in Abb. 6.4 veranschaulicht. Dort sind die Gitterkonstanten und das Volumen der Elementarzelle als Ergebnis von Röntgendiffraktion ($T = 295 \text{ K}$) und Neutronendiffraktion ($T=1.6 \text{ K}$) miteinander verglichen. Im Gegensatz zu den Röntgendaten zeigen die Neutronenstreuexperimente eine deutliche Abweichung der Gitterkonstanten a und entsprechend des Volumens V von einer linearen Konzentrationabhängigkeit.

$UCu_{4+x}Al_{8-x}$



2-THETA

Abb 6.3 Diffraktogramme von $UCu_{4+x}Al_{8-x}$ bei $T=1.6$ K. Die Kreuze entsprechen den gemessenen und die durchgezogene Linie den berechneten Intensitäten. Die Linie im oberen Drittel gibt die Differenz $I_{obs} - I_{calc}$ an. Diese Rietveld-Analyse beinhaltet sowohl die nukleare, als auch die magnetische Phase ($T=1.6$ K).

Tabelle 6.1

Ergebnisse der Rietveld- Analysen von $UCu_{4+x}Al_{8-x}$ bei $T = 1.5$ K. Aufgelistet sind die Gitterkonstanten a und c , die Aluminiumpositionen (i) und (j), entsprechend den Atomkoordinaten $(x_i, 0, 0)$ und $(x_j, 0, 0)$, das geordnete magnetische Moment μ_s , sowie die Néeltemperatur T_N (für $x = 1.25$ ist der Wert [Geibel 90] entnommen). Der R_B - Wert ist definiert als $R_{Bragg} = 100 \sum_i |I_i(obs) - I_i(calc)| / \sum_i I_i(obs)$.

x	a (Å)	c (Å)	x_i	x_j	μ_s (μ_B)	R_B	T_N (K)
0.25	8.746 (1)	5.096 (1)	0.351 (2)	0.282 (3)	1.6 (1)	6.83	37 (1)
0.5	8.725 (2)	5.090 (2)	0.351 (3)	0.283 (3)	1.65 (10)	4.66	35 (1)
0.75	8.707 (1)	5.083 (2)	0.353 (4)	0.284 (4)	1.6 (1)	4.42	27 (1)
1	8.698 (3)	5.081 (2)	0.354 (3)	0.282 (3)	1.2 (1)	4.16	18 (2)
1.25	8.682 (3)	5.071 (2)	0.353 (4)	0.280 (4)	< 0.23	5.94	10
1.5	8.680 (3)	5.062 (3)	0.350 (4)	0.268 (5)	-	7.49	-
1.9	8.680 (3)	5.058 (3)	0.356 (5)	0.237 (7)	-	10.40	-

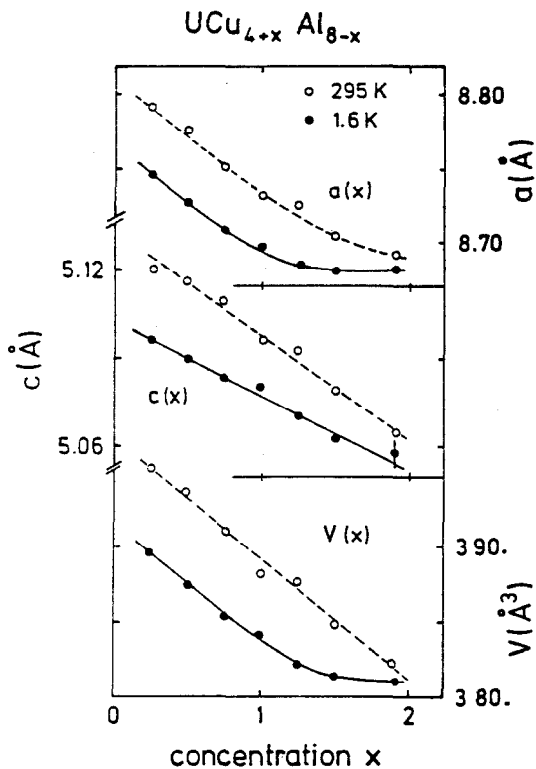


Abb. 6.4 Gitterkonstanten und Einheitszellenvolumen von $UCu_{4+x}Al_{8-x}$ als Funktion des Cu- Gehaltes x . Offene und geschlossene Kreise representieren die Ergebnisse der Röntgen- bzw. Neutronendiffraktion.

Das anomale Verhalten tritt bei Konzentrationen $x \approx 1.1$ auf, was gerade der Grenze von magnetisch geordneten zu magnetisch ungeordneten Systemen entspricht. Für die verschiedenen Proben waren die Gitterkonstanten oberhalb und unterhalb der entsprechenden Néeltemperaturen praktisch identisch. Demzufolge sind Magnetostriktionseffekte recht schwach und scheiden als Erklärung für die Anomalie der Gitterkonstanten und des Einheitszellenvolumens aus. Diese Anomalie scheint also durch Kondo- WW verursacht zu sein. Ein einfaches qualitatives Bild kann man sich an Hand folgender Überlegung machen: Die Gitterkonstanten werden stark durch den inneren Druck der Leitungselektronen beeinflusst. Bei einer Substitution von Al durch Cu nehmen die Gitterkonstanten zunächst linear mit der Konzentration ab, die Hybridisierung wird stärker, die 5f- Elektronen werden stärker delokalisiert, das 5f- Niveau wird in Richtung Fermikante hin verschoben, der innere Druck steigt. An der Grenze von magnetisch geordnet zu

ungeordnet oder von lokalisiert zu delokalisiert, wenn das 5f- Niveau in die Nähe der Fermienergie gerückt ist, steigt der innere Druck wegen der starken Delokalisierung (Ladungsfluktuationen ?) jedoch überproportional an. Dadurch wird eine weitere Kontraktion bei noch größeren Konzentrationen (teilweise) verhindert. Bei dieser einfachen Überlegung wurde aber keinerlei Anisotropie berücksichtigt.

Magnetische Ordnung:

Die Rietveld- Analysen der magnetischen Intensitäten ergab für die Proben mit den Konzentrationen $x = 0.25, 0.5, 0.75$ und 1 eine einfache, kollineare, antiferromagnetische AF- I Struktur mit den magnetischen Momenten entlang der leichten tetragonalen Achse. Diese Struktur ist in Abb. 6.5 gezeigt.

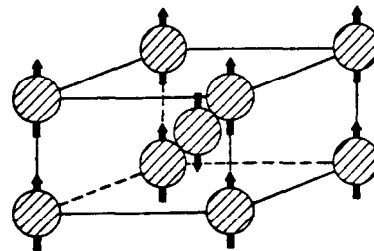


Abb. 6.5 Magnetische Struktur von $UCu_{4+x}Al_{8-x}$. Der Übersichtlichkeit wegen sind nur die Uranatome mit ihren magnetischen Momenten eingezeichnet.

Das geordnete magnetische Moment beträgt für $x \leq 0.75$ $\mu = 1.6 \pm 0.1 \mu_B$. Diese Ergebnisse befinden sich in Übereinstimmung mit einer auf $x=0.5$ beschränkten Neutronendiffraktionsuntersuchung [PtB 88], sind aber wesentlich genauer. Für $x=1.25$ konnte im Gegensatz zu den makroskopischen Messungen [GeiA 90, SteG 90] keine langreichweitige magnetische Ordnung festgestellt werden. Die Empfindlichkeit des Diffraktometers ergibt bei Abwesenheit jeglicher magnetischer Braggpeaks eine obere Schranke für das geordnete Moment von $\mu < 0.23 \mu_B$. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente kann in dem in Abb. 6.6 gezeigten Phasendiagramm

zusammengefaßt werden. Für $x \leq 0.75$ ergibt sich ein praktisch konzentrationsunabhängiges geordnetes magnetisches Moment von $\mu = 1.6 \mu_B$. In diesem Konzentrationsbereich geht die magnetische Ordnungstemperatur T_N von $x=0.25$ zu $x=0.75$ um ca. 25% zurück. Für $x=1$ sinkt die Néeltemperatur weiter, und auf Grund der stärkeren Hybridisierung ist das geordnete magnetische Moment gegenüber den Verbindungen mit niedrigem Kupfergehalt nun deutlich reduziert. Der Bereich $1 < x < 1.3$ markiert die Grenze zwischen magnetisch geordneten bzw. ungeordneten Systemen. Für $x=1.25$ konnte die Neutronendiffraktion keine langreichweitige magnetische Ordnung mehr feststellen.

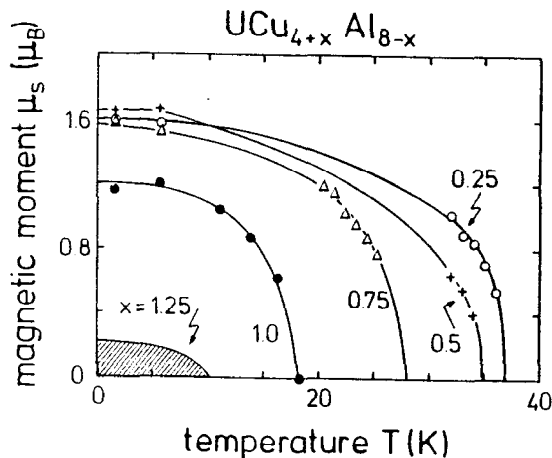


Abb. 6.7 Die Temperaturabhängigkeit des Legierungssystems $UCu_{4+x}Al_{8-x}$. Für $x=1.25$ ist eine obere Schranke (schraffierte Fläche) für die magnetisch geordnete Phase angegeben.

6.3 Flugzeitmessungen

Alle bisherigen Messungen deuteten darauf hin, daß sich $UCu_{4+x}Al_{8-x}$ als eines der wenigen 5f- Systeme im Rahmen stark lokalisierter Wellenfunktionen beschreiben läßt. Inelastische Neutronenstreuung mit Hilfe der TOF- Technik ermöglicht eindeutige Aussagen bezüglich der magnetischen WW (siehe auch 2.3 und Kapitel 4). Insbesondere sind im Falle lokalisierter magnetischer Momente CF- Anregungen zu erwarten. Da die Linienbreiten in Uransystemen typischerweise bei etwa 10 meV liegen, bot sich eine Untersuchung mit thermischen Neutronen an. Die folgenden Messungen wurden auf dem TOF- Spektrometer IN4 des ILL, Grenoble durchgeführt. Die

Korrektur für Untergrund, Absorption und Detektoransprechwahrscheinlichkeit erfolgte durch Messung eines Cadmiumbleches, eines leeren Probenhalters und eines Vanadiumstandards. Zur Phononenkorrektur wurde außerdem die diamagnetische Referenz $ThCu_{4.5}Al_{6.5}$ gemessen. Abb. 6.8 zeigt die TOF- Spektren von $UCu_{4+x}Al_{8-x}$, gemessen mit einer Einfallenergie von 69 meV bei verschiedenen Temperaturen. Aus diesen Spektren geht zweierlei hervor. Erstens gibt es keine klar definierten CF- Anregungen. Zweitens reicht zur Beschreibung der magnetischen Streuung eine einzige, lorentzförmige und sehr breite quasielastische Linie aus. Wegen der schwach ausgeprägten magnetischen Response sind die Fehler der quasielastischen Linienbreite sehr groß. Im Rahmen dieser Fehler ist nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit feststellbar. Das Ergebnis dieser inelastischen Neutronenstreu- Untersuchung ist in Abb. 6.9 zusammengefaßt. Die numerischen Werte sind in Tabelle 6.II zusammengestellt.

Tabelle 6.II

Quasielastische Linienbreite von $UCu_{4+x}Al_{8-x}$

x	T [K]	$\Gamma(T)$ [K]
0.25	5	400 (150)
	20	400 (150)
	50	350 (50)
	100	370 (100)
0.5	5	300 (50)
	20	300 (50)
	50	300 (50)
0.75	100	340 (60)
	5	300 (50)
	20	200 (50)
1.5	50	220 (70)
	100	400 (50)
	5	140 (50)
	20	160 (40)
	50	210 (40)
	100	280 (50)

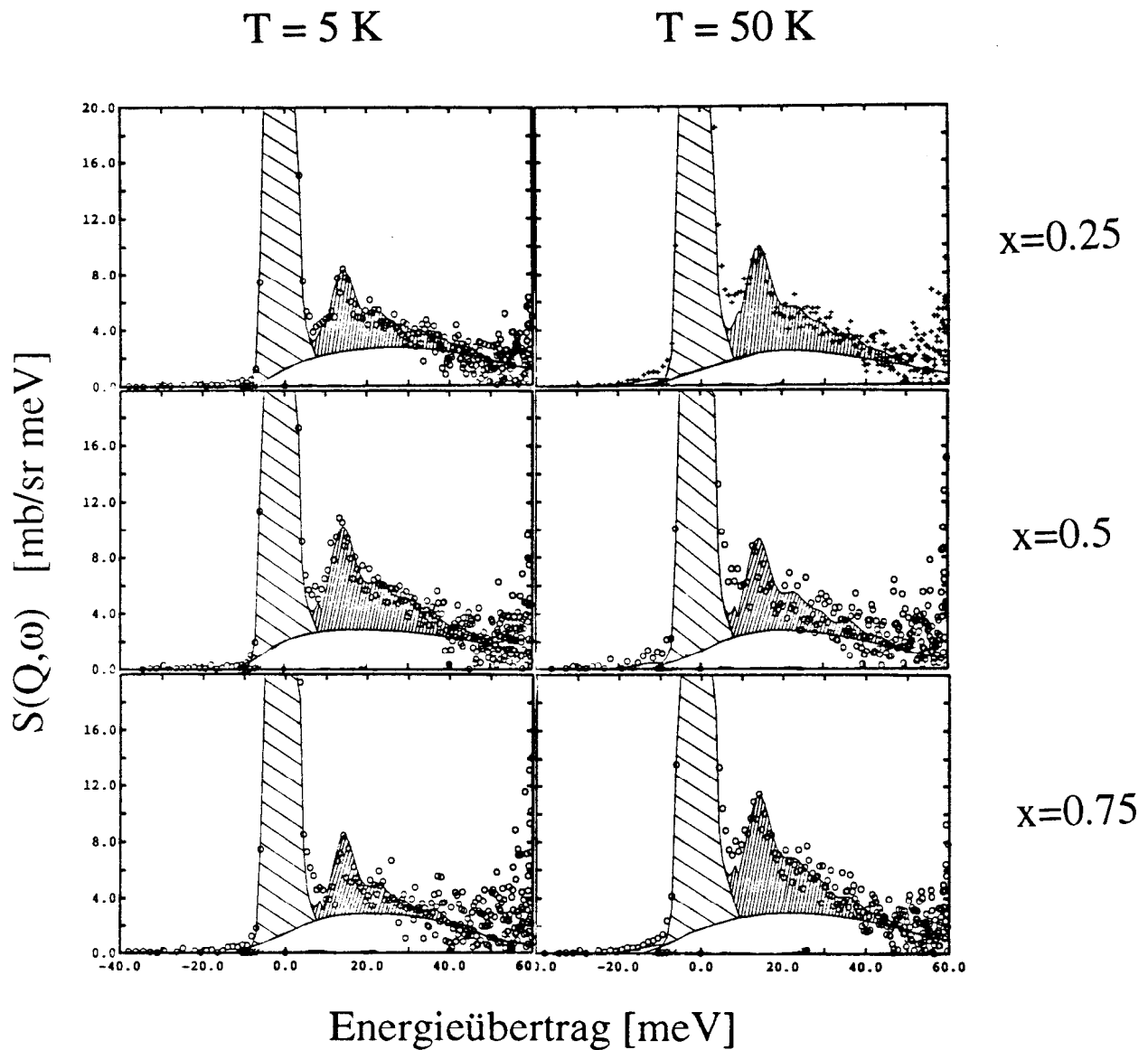
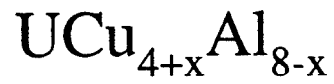


Abb. 6.8
Magnetische Anregungsspektren von $\text{UCu}_{4+x}\text{Al}_{8-x}$. Die verschiedenen Streubeiträge sind wie üblich gekennzeichnet: grob schraffiert die elastische Linie, eng schraffiert die phononischen Anteile und weiß entspricht den magnetischen Streubeiträgen.

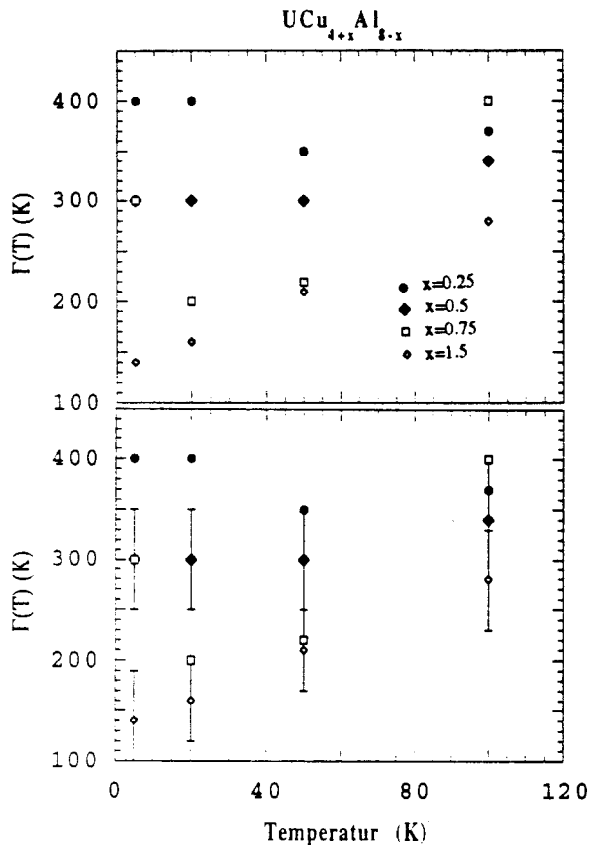


Abb. 6.8 Quasielastische Linienbreite von $UCu_{4+x}Al_{8-x}$. Der obere Teil zeigt die Meßergebnisse ohne, der untere Teil mit Fehlerbalken für $x=0.5$ und $x=1.5$.

$UCu_{4+x}Al_{8-x}$ zeigt damit das für 5f- Systeme typische Verhalten: keinerlei Anzeichen von CF-Übergängen und extrem breite quasielastische Streuung mit sehr schwacher Temperaturabhängigkeit. Diese Ergebnisse weisen trotz aller anderen Messungen auf einen itineranten Charakter der 5f- Elektronen im gesamten Homogenitätsbereich hin.

6.4 Interpretation und Zusammenfassung

$UCu_{4+x}Al_{8-x}$ ist ein Schwere Fermionen System, bei dem mit steigendem Kupfergehalt ein Übergang von magnetisch geordnet zu einem Fermi- Flüssigkeits-Zustand stattfindet. Dieses Verhalten ist in Uranverbindungen sehr selten anzutreffen. Makroskopische Messungen legten eine Beschreibung im Sinne von Doniach's Phasendiagramm nahe, das heißt, im Rahmen stark lokalisierter f-Wellenfunktionen. Neutronenpulverdiffraktion bestätigte die aus Röntgendiffraktion gewonnene $ThMn_{12}$ Struktur. Bis zu Konzentrationen $x < 1.25$ ließ

sich eine einfache antiferromagnetische AF- I Struktur identifizieren. Für $x=1.25$ konnte im Gegensatz zu den makroskopischen Messungen keine langreichweitige magnetische Ordnung mehr festgestellt werden, jedoch läßt sich eine obere Schranke des geordneten magnetischen Momentes von $\mu < 0.23 \mu_B$ angeben. Mit zunehmender Cu- Konzentration führt die ansteigende Hybridisierung erst zu einer Absenkung der Néeltemperatur und für $x > 0.75$ auch zu einer zunehmenden Reduktion des geordneten magnetischen Momentes. Selbst für die niedrigsten Cu- Konzentrationen ist das geordnete magnetische Moment jedoch deutlich kleiner als das effektive Moment, was ebenfalls auf Kondo- WW zurückzuführen ist. So ergaben Messungen der Suszeptibilität ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{eff} = 2.6 \mu_B$ ($x=0.5$) bis zu $\mu_{eff} = 2.8 \mu_B$ ($x=1.5$), während auf Grund der vorliegenden Neutronendiffraktion ein geordnetes magnetisches Moment von maximal $\mu = 1.62 \mu_B$ gefunden wurde. Ein weiterer Effekt der starken Hybridisierung ist eine Anomalie der Gitterkonstanten a und des Einheitszellenvolumens V an der Grenze der magnetischen Ordnung. Oberhalb von $x > 1.1$ ist die Gitterkonstante a praktisch konzentrationsunabhängig. Inelastische Neutronenstreuung mit Hilfe der TOF- Technik ergab extrem breite quasielastische Streuung ohne erkennbare CF- Anregungen. Diese für 5f- Systeme typischen TOF- Spektren weisen auf den itineranten Charakter der 5f- Elektronen im gesamten Konzentrationsbereich hin. Nimmt man die quasielastischen Restlinienbreiten als eine Art Kondotemperatur ergeben sich Werte zwischen 100 K und 400 K. Diese Werte entsprechen Valenzfluktuationen. Sieht man von den Fehlerbalken einmal ab, ergibt sich die merkwürdige Tatsache, daß für größere Cu- Konzentrationen und damit für stärkere Hybridisierung die Linienbreiten abnehmen. [KojK 84] berechneten störungstheoretisch die dynamische Suszeptibilität für verdünnte Cer- Systeme, sowohl im Kondo-, als auch im valenzfluktierenden Bereich für $T > 0$. Im Falle valenzfluktierender Systeme erhalten sie eine quasielastische Linienverbreiterung mit sinkender Temperatur. Durch die stärker werdende Hybridisierung nimmt die 4f- Besetzung ab; der $4f^0$ -

Zustand gewinnt gegenüber dem $4f^1$ - Zustand an Gewicht. Der $4f^0$ - Zustand hat nun eine wesentlich kürzere Lebensdauer als der $4f^1$ - Zustand, weil er erstens energetisch höher liegt und zweitens sechs mal so viele Zerfallskanäle aufweist wie der $4f^1$ - Zustand ($J(\text{Ce}^{3+}) = 5/2, J(J+1)=6$). Diese Verkürzung der Lebensdauer spiegelt sich in einer Verbreiterung der quasielastischen Linie wieder. Zusammenfassend kann man sagen, daß die hier vorgestellten Ergebnisse die in der Einleitung dieses Kapitel geschilderte Problematik in der Beschreibung von 5f- Systemen noch einmal verdeutlichen: lokalisiert versus itinerant.

7. $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$

7.1 Einleitung

$Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$ kristallisiert im gesamten Konzentrationsbereich $0 \leq x \leq 1$ in der in Abb. 7.1 dargestellten $ThCr_2Si_2$ - Struktur.

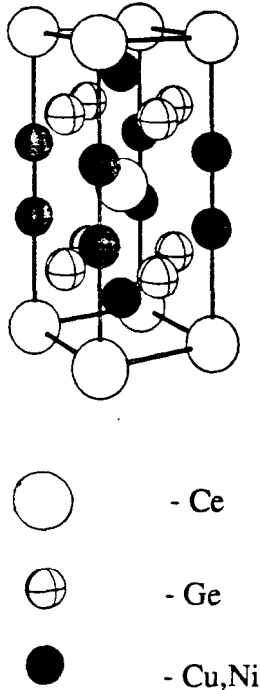


Abb. 7.1 Die tetragonal- innenzentrierte $ThCr_2Si_2$ - Struktur von $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$

Es gibt zahlreiche Verbindungen des Typs CeT_2X_2 (T =Übergangsmetall, X =Ge, Si), die völlig verschiedene Grundzustände aufweisen können. Für einen Überblick siehe [SevH 89, GriL 84, LoiK 89, HorH 81]. Die Vielfalt der Grundzustandseigenschaften wird im wesentlichen durch die beiden konkurrierenden WW Kondo- Effekt und RKKY- WW bestimmt (siehe auch Kap. 2). Darüber hinaus spielen auch CF- Effekte und Anisotropien eine Rolle. $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$ ist nun in idealer Weise geeignet, das Zusammenspiel dieser WW zu studieren. In $CeCu_2Ge_2$ ist die Intra-Platz- WW- Energie ($T^* \approx 8K$) etwa genauso groß wie die Inter- Platz- WW- Energie ($T_{RKKY} \approx 7K$) [KnoL 89]. Für $T < T_N = 4.15 K$ koexistiert langreichweitige

magnetische Ordnung reduzierter, lokaler, magnetischer Momente ($\mu \approx 0.74 \mu_B$) mit einem kohärenten Schwere Fermionen Zustand. [BoeK 87]. Durch Substitution von Cu durch Ni werden die Gitterkonstanten verkleinert und die Hybridisierung steigt. Man sollte also von einem magnetisch geordneten zu einem magnetisch ungeordneten System Schwerer Fermionen, eventuell zu einem Valenzfluktuierer gelangen. Tatsächlich zeigt das Kondo- Gitter $CeNi_2Ge_2$ ($T^* \approx 29 K$) für $T > 50 mK$ keine Anzeichen langreichweitiger magnetischer Ordnung. In $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$ kann man dabei hoffen, daß die auf den Cu / Ni- Plätzen entstehende Unordnung die Kohärenzeigenschaften des Schwere Fermionen Zustandes nur unwesentlich beeinflusst, da das Cer- Untergitter stets erhalten bleibt. Bereits aufgrund makroskopischer Messungen [Spar 90 und Referenzen darin] konnte für $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$ das folgende Phasendiagramm aufgestellt werden.

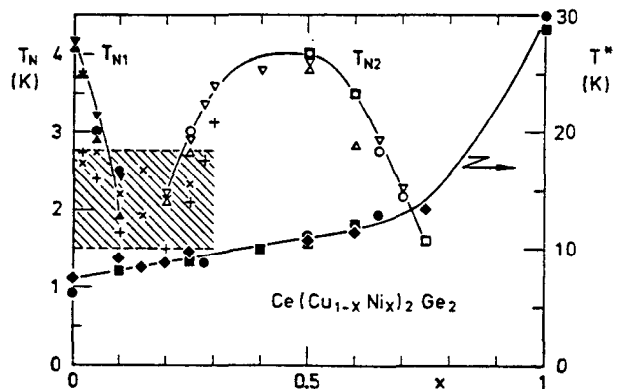


Abb. 7.2

Linke Achse : T_N vs x . Phasendiagramm von $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$. T_{N1}, T_{N2} ($x, +$) bestimmt aus Messungen : der spezifischen Wärme ($\nabla, +$), der thermischen Ausdehnung (Δ, \times), der d.c. Suszeptibilität (\bullet, \circ) und von Transportgrößen (\square). Rechte Achse : T^* , bestimmt aus : der Restlinienbreite der quasielastischen Linie in Neutronenstreuungsmessungen (\bullet) und den Maxima in der thermischen Ausdehnung (\blacksquare) und im elektrischen Widerstand (\blacklozenge).

$CeCu_2Ge_2$ ordnet unterhalb $T_N = 4.15 K$ in einer inkommensurabel modulierten Struktur [KnoL89]. Aus Bethe- Ansatz Rechnungen für ein $s=1/2$ System [DesS 82] läßt sich bei Ausbleiben der magnetischen Ordnung ein elektronischer Beitrag zur spezifischen Wärme von $g \approx 1.4 J/molK^2$ abschätzen. Der

experimentell ermittelte Wert beträgt dagegen nur 0.1 J/molK^2 . Diese, für magnetisch ordnende Systeme Schwerer Fermionen typische starke Reduktion des Sommerfeldkoeffizienten zeigt, wie die magnetische Ordnung eine weitere Ausbildung des Schwere Fermionen Zustandes verhindert [KnoL 89]. Bei 2%-iger Substitution von Cu durch Ni ist das Einsetzen der magnetischen Ordnung zu tieferen Temperaturen hin verschoben, $T_{N1}=3.8 \text{ K}$, jedoch zeigt sich bei $T_{N2}=2.7 \text{ K}$ eine zweite magnetische Phase. Diese beiden Phasenübergänge sind bis zu $x \leq 0.1$ nachzuweisen. Mit steigendem Ni- Gehalt wird T_{N1} jedoch stärker reduziert als T_{N2} , so daß die beiden Phasenübergänge für $x=0.1$ nicht mehr sauber zu trennen sind. Für $x > 0.2$ wächst die Ordnungstemperatur der zweiten (und von nun an einzigen) magnetischen Phase T_{N2} überraschender Weise wieder an und erreicht bei $x=0.5$ ihr Maximum mit $T_{N2} = 4.0 \text{ K}$. Für $x > 0.5$ nimmt die Ordnungstemperatur erneut ab, und für $x > 0.75$ ist keine langreichweitige Ordnung mehr feststellbar. Mit zunehmender Konzentration von Ni und damit einhergehender Komprimierung der Einheitszelle nimmt die Hybridisierung und damit die Kondo-Temperatur von $T^*=8 \text{ K}$ ($x=0$) auf $T^*=30 \text{ K}$ ($x=1$) kontinuierlich zu. Im Rahmen von Doniach's Phasendiagramm ist mit zunehmender Hybridisierung zwar ein Übergang von einem magnetisch geordneten zu einem magnetisch ungeordneten System zu erwarten, dem Auftreten einer zweiten magnetischen Phase wird damit allerdings in keiner Weise Rechnung getragen. Aufgrund ihrer Überlegungen und Rechnungen haben Grewe und Welslau eine solche zweite magnetische Phase als Ausdruck itineranten Magnetismus schwerer Quasiteilchen vorausgesagt [GreW 88, WelG 90]. Die durchgeführten Neutronenstreuexperimente dienen im wesentlichen zur Klärung der physikalischen Natur dieser zweiten magnetischen Phase, und damit auch zur experimentellen Überprüfung des Konzeptes des Schwere Fermionen Bandmagnetismus (HFBM).

7.2 Pulverdiffraktion

Von der Legierungsreihe $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ wurden je ca. 30g polykristalline Proben der Konzentrationen $x=0.1, 0.28, 0.5$ und 0.65 am Institut für Festkörperphysik der TH Darmstadt durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen der reinen Elemente hergestellt. In einem anschließenden Temperprozeß wurden die Proben homogenisiert. Mittels Röntgendiffraktion und Mikrosondenuntersuchungen konnten keine Fremdphasen oder Verunreinigungen festgestellt werden. Die Neutronendiffraktionsexperimente wurden am Multidetektorinstrument D1B des ILL, Grenoble durchgeführt. Der mit Hilfe eines pyrolitischen Graphitmonochromators ausgeblendete Neutronenstrahl hatte eine Wellenlänge von 2.52 \AA . Die Proben wurden unterhalb der Néeltemperatur bei $T=1.6 \text{ K}$ und anschließend bei $T=5 \text{ K}$ im paramagnetischen Bereich gemessen. Durch Differenzbildung heben sich dann die nuklearen Streubeiträge weg, und man erhält ein Diffraktogramm der rein magnetischen Intensitäten.

Nukleare Struktur:

Abb. 7.3 zeigt die Diffraktogramme der Proben $x=0.1, 0.28, 0.5$ und 0.65 bei $T=5 \text{ K}$. Zur Auswertung dieser Messungen wurde eine Standard- Rietveld- Analyse durchgeführt. Folgende Parameter wurden dabei verfeinert:

- 1 Skalierungsfaktor
- 2 Nullpunkt (zero point shift)
- 3 Gitterkonstante a
- 4 Gitterkonstante c
- 5 Gitterparameter z
- 6 Auflösungsparameter U
- 7 Auflösungsparameter V
- 8 Auflösungsparameter W
- 9 isotroper Temperaturfaktor B

Unter der Annahme einer statistisch gleichmäßigen Verteilung der Cu- Ni- Atome wurde die ThCr_2Si_2 - Struktur voll und ganz bestätigt. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt:

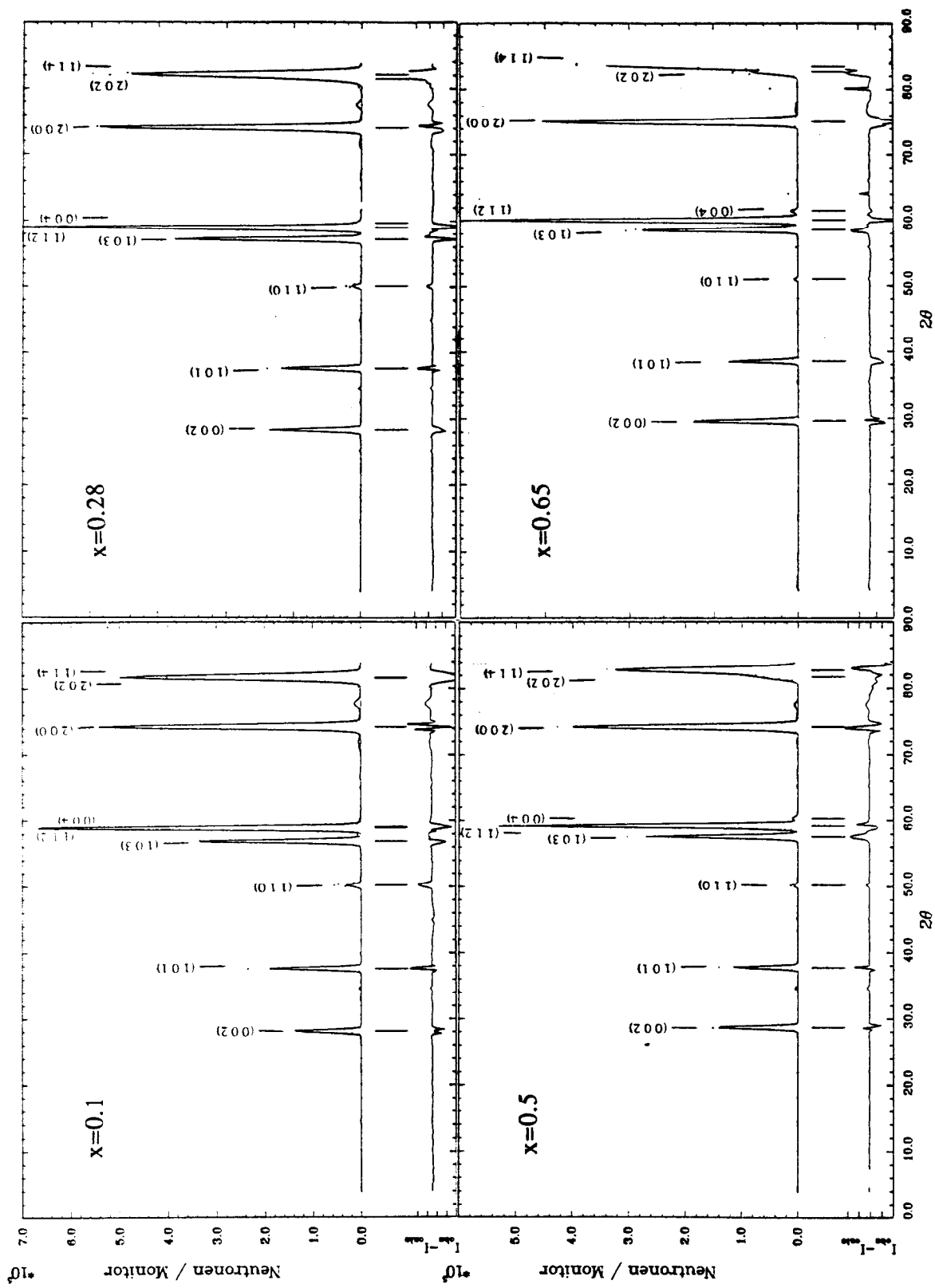


Abb. 7.3 Diffraktogramme der nuklearen Struktur von, $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ gemessen bei $T=5\text{ K}$.

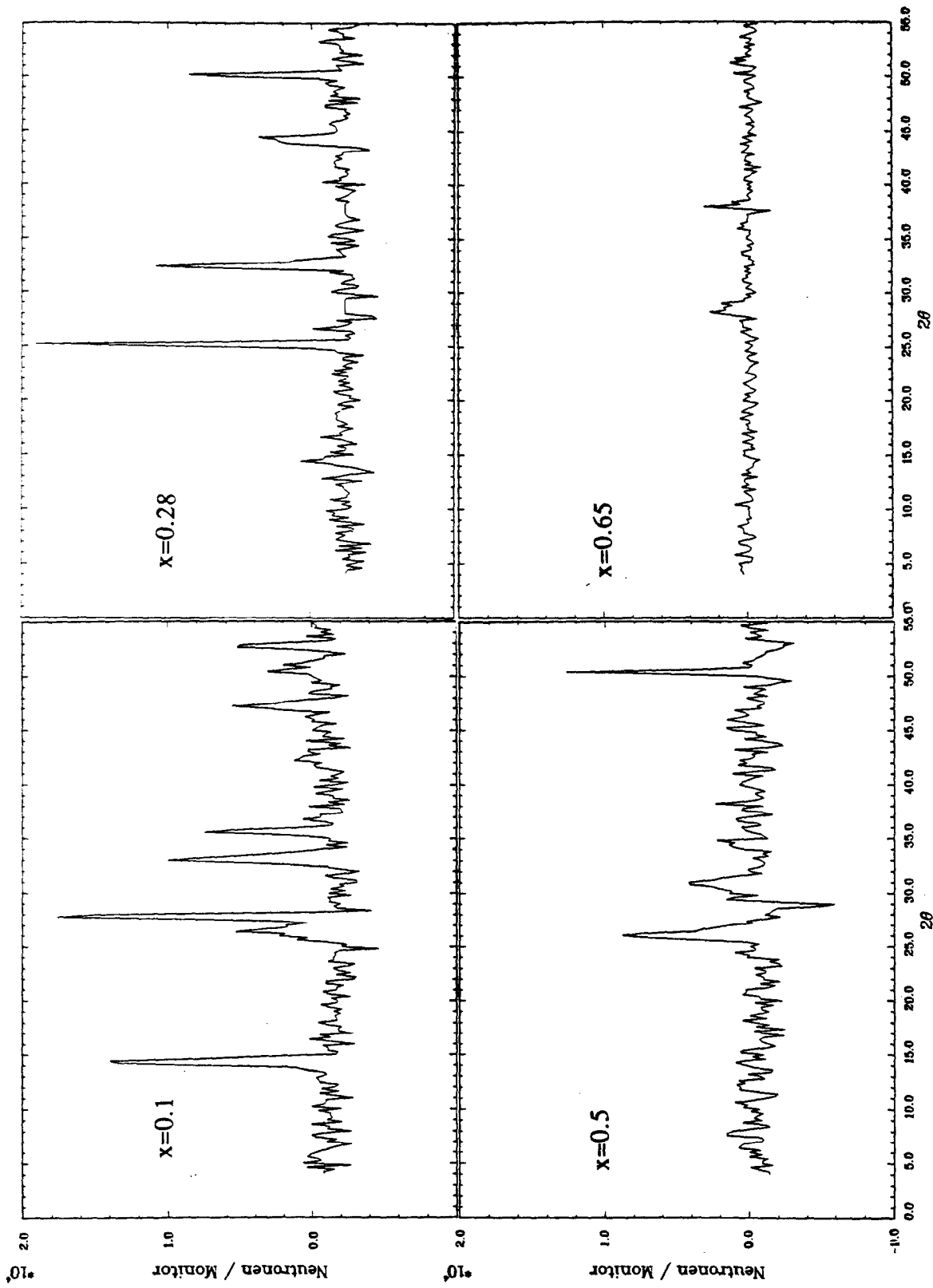
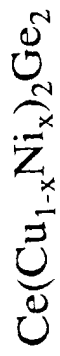


Abb. 7.4 Differenzdiffraktogramme $I(T=1.6\text{ K}) - I(T=5\text{ K})$ von $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$, nur die magnetischen Intensitäten zeigend.

Tabelle 7.1

x	a	c	z
10	4.148	10.123	0.388
28	4.151	10.015	0.381
50	4.151	9.932	0.382
65	4.149	9.910	0.368

Magnetische Struktur:

In Abb. 7.4 sind die Differenzdiffraktogramme $I(1.6 \text{ K}) - I(5 \text{ K})$ der Proben $x=0.1, 0.28, 0.5$ und 0.65 dargestellt. Daraus lassen sich sofort folgende Informationen entnehmen: 1.) Für $x=0.65$ sind, im Gegensatz zu dem durch makroskopische Messungen gefundenen magnetischen Phasenübergang bei $T=2.7 \text{ K}$, keinerlei magnetische Intensitäten feststellbar. Daraus kann eine obere Grenze des geordneten magnetischen Momentes von $\mu < 0.23 \mu_B$ abgeleitet werden.

2.) Die magnetischen Intensitäten für die Konzentrationen $x=0.1, 0.28, 0.5$ sind im Vergleich zu den nuklearen Braggpeaks extrem klein. Da im Falle magnetischer Neutronenstreuung nur die Projektion der senkrecht zum Impulsübertrag stehenden Komponente des magnetischen Momentes zur Intensität beiträgt, ist das bereits ein Hinweis auf eine komplexe, modulierte magnetische Struktur mit relativ kleinem geordnetem magnetischen Moment. Diese Vermutung wird durch die bekannte Tatsache einer inkommensurablen, modulierten Struktur in CeCu_2Ge_2 verstärkt. Bei solch geringen Intensitäten ist außerdem zu bedenken, daß in jeder Rietveld- Analyse sowohl der R- Faktor, als auch der Absolutbetrag des magnetischen Momentes auf den stärksten nuklearen Braggpeak skaliert wird. Das bedeutet recht große Fehler für den Wert des magnetischen Momentes und sehr große R- Werte.

Die Daten wurden wie folgt analysiert: Nach einer genauen Bestimmung der Peaklagen (Nullpunkt!) wurde daraus die Periodizität der jeweiligen magnetischen Struktur ermittelt. Die Positionen der magnetischen Braggreflexe lassen sich für $x=0.1, 0.28, 0.5$ in der Tat nicht mit einer kommensurablen Struktur indizieren. Ein graphisches Verfahren lieferte

folgende Propagationsvektoren: $x=0.1: \vec{q}=(0.28, 0.28, 0.41)$, $x=0.28: \vec{q}=(0.11, 0.11, 0.25)$; $x=0.5: \vec{q}=(0, 0, 0.14)$. Ein Blick auf Abb. 7.4 zeigt, daß im Falle $x=0.28$ nur 4 und für $x=0.5$ sogar nur 3 magnetische Braggpeaks vorhanden sind. Schon die Bestimmung der drei Komponenten q_x, q_y, q_z des Propagationsvektors stößt hier auf die Grenzen des Informationsgehaltes der Diffraktogramme. Jedoch läßt sich aus der sehr geringen Anzahl magnetischer Reflexe schließen, daß der Propagationsvektor hochsymmetrisch sein muß. Um nun Aussagen über eine mit diesen Intensitäten verträgliche magnetische Struktur zu treffen, ist es hier unumgänglich, durch eine gruppentheoretische Analyse die überhaupt möglichen Strukturen vorab zu bestimmen.

Gruppentheoretische Analyse der magnetischen Struktur von $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$:

Die Anwendung der Gruppentheorie auf inkommensurable (magnetische) Strukturen ist in der grundlegenden Arbeit von Bertaut [Bert 68] beschrieben.

Es sei C_g ein Symmetrieelement einer kristallographischen Raumgruppe G . C_g transformiert eine Spinkomponente $S_{i\alpha} = S_j$; $\alpha=x, y, z$ und i entspricht der Zahl der kristallographisch symmetrie-äquivalenten Positionen ($i=1, \dots, n$). Bei einer Transformation von Spinkoordinaten muß man beachten, daß es sich hierbei um axiale Vektoren handelt. Es gilt:

$$(7.1) \quad C_g S_j = \sum_i D(C_g)_{ij} S_i$$

$D(C_g)$ ist die Transponierte der Transformationsmatrix. Die Matrizen $D(C_g)$ bilden eine $3n$ - dimensionale Darstellung Γ der Raumgruppe G . Zunächst bestimmt man die irreduziblen Darstellungen $\Gamma^{(v)}$ von Γ . Mit Hilfe der Charakteren χ und der Orthogonalitätsrelation:

$$(7.2) \quad a^{(v)} = \frac{1}{g} \sum_{C_g} \chi^{(\Gamma)}(C_g) \chi^{(v)*}(C_g)$$

ergeben sich die Koeffizienten $a(v)$, welche angeben, wie oft eine bestimmte irreduzible Darstellung $G(v)$ in G enthalten ist. g ist hierbei die Zahl der Symmetrieelemente. Nun projiziert man für einen beliebigen Vektor Ψ die Basisfunktionen Ψ_{ij} heraus:

$$(7.3) \quad \Psi_{ij}^{(v)} = \sum_{C_g} D_{ij}^{(v)}(C_g) C_g \Psi$$

$D^{(v)}(C_g)$ ist die Matrix, welche C_g in der irreduziblen Darstellung $G(v)$ repräsentiert, $D_{ij}^{(v)}(C_g)$ ist ein Matrixelement.

Im Falle von $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$ hat der Propagationsvektor die Form $\vec{k} = (k_x, k_x, k_z)$. Das folgt aus der Tatsache, daß eine inkommensurabel modulierte Struktur in einer gegebenen kristallographischen Struktur nur Propagationsvektoren aufweisen kann, die mindestens der niedrigst symmetrischen Punktgruppe (hier C_4) der gegebenen Raumgruppe (hier I_4/mmm) genügen. Der Vektor \vec{k} ist unter den Symmetrieelementen (x, y, z) und (y, x, z) der Raumgruppe I_4/mmm invariant. Die Gruppe des Propagationsvektors ist also :

$$(7.4) \quad G_{\vec{k}} = \left\{ \begin{pmatrix} x & y \\ y & x \\ z & z \end{pmatrix} \right\}$$

Wie jede Gruppe mit nur zwei Elementen besitzt $G_{\vec{k}}$ die beiden folgenden Darstellungen:

	x, y, z	y, x, z
(7.6)	Γ^1	1 1
	Γ^2	1 -1

Aus der Orthogonalitätsrelation ergibt sich:

$$(7.7) \quad \Gamma = \Gamma^1 + 2 \Gamma^2$$

Unter Verwendung von (7.3) erhält man als Basisvektoren der beiden Darstellungen:

$$(7.8) \quad \begin{aligned} \Gamma^1: & \quad c_1 (1, -1, 0) \quad c_1, c_2, c_3 = \text{konst.} \\ \Gamma^2: & \quad c_2 (1, 1, 0), c_3 (0, 0, 1) \end{aligned}$$

Der Darstellung Γ^1 entspricht eine transversale, sinoidale Welle mit einem magnetischen Moment innerhalb der Basalebene entlang $(1, -1, 0)$. Für Γ^2 ergeben sich in Abhängigkeit der Konstanten c_2 und c_3 unterschiedliche Spinkonfigurationen. Im allgemeinen entsteht eine einfache oder elliptische Spirale, bei der das magnetische Moment in der durch die Vektoren $(1, 1, 0)$ und $(0, 0, 1)$ aufgespannten Ebene dreht. Diese Ebene steht nicht senkrecht zu \vec{k} . Bei fester Phasenbeziehung ergibt sich wieder eine sinoidale Welle und für den Fall $c_3 / c_2 = k_z / k_x$ entsteht eine longitudinale, statische Spinwelle. Für den Spezialfall $\vec{k} = (k_x, k_x, 0)$ ergibt die gruppentheoretische Analyse:

$$(7.9) \quad \vec{k} = (k_x, k_x, 0)$$

$$(7.10) \quad G_{\vec{k}} = \left\{ \begin{pmatrix} x & y \\ y & x \\ z & z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x & y \\ y & x \\ z & z \end{pmatrix} \right\}$$

$$(7.11) \quad \begin{aligned} \Gamma^1 &= 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \\ \Gamma^2 &= 1 \quad -1 \quad 1 \quad -1 \\ \Gamma^3 &= 1 \quad 1 \quad -1 \quad -1 \\ \Gamma^4 &= 1 \quad -1 \quad -1 \quad 1 \end{aligned}$$

$$(7.12) \quad \Gamma = \Gamma^2 + \Gamma^3 + \Gamma^4$$

Für die Basisvektoren gilt dann:

$$(7.13) \quad \begin{aligned} \Gamma^2: & \quad c_1 (0, 0, 1) \\ \Gamma^3: & \quad c_2 (1, -1, 0) \\ \Gamma^4: & \quad c_3 (1, 1, 0) \end{aligned}$$

Mit einem Propagationsvektor der Form $\vec{k} = (k_x, k_x, 0)$ ist also nur eine transversale (Γ^2 oder Γ^3) oder eine longitudinale (Γ^4) statische Spinwelle möglich.

Reduziert sich der Propagationsvektor auf die Form $\vec{k} = (0, 0, k_z)$, so liefert die Gruppentheorie die folgenden Ergebnisse:

$$(7.14) \quad \vec{k} = (0, 0, k_z)$$

$$(7.15) \quad G_{\vec{k}} = \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{c} x \\ y \\ z \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \bar{x} \\ \bar{y} \\ \bar{z} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} y \\ x \\ z \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} y \\ x \\ z \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} x \\ y \\ z \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \bar{x} \\ \bar{y} \\ \bar{z} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} y \\ x \\ z \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} y \\ x \\ z \end{array} \right) \end{array} \right)$$

$$(7.16) \quad \Gamma^1 = 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1$$

$$\Gamma^2 = 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad -1 \quad -1 \quad -1 \quad -1$$

$$\Gamma^3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(7.17) \quad \Gamma = \Gamma^2 + \Gamma^3$$

Für die Basisvektoren gilt:

$$\Gamma^2: \quad c_1 (0, 0, 1) \quad c_1, c_2, c_3 = \text{konst.}$$

$$\Gamma^3: \quad c_2 (1, 0, 0), c_3 (0, 1, 0)$$

Γ^2 entspricht einer longitudinalen, statischen Spinwelle, Γ^3 einer einfachen oder elliptischen Spirale oder, bei fester Phasenbeziehung, einer transversalen statischen Spinwelle. Das magnetische Moment steht entweder parallel oder senkrecht zu \vec{k} .

Magnetische Struktur von $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$, $x=10\%$

Hier wurde der Propagationsvektor graphisch zu $\vec{k} = (0.28, 0.28, 0.41)$ bestimmt. Im Rahmen der Rietveld-Analyse wurde dieser Wert auf $\vec{k} = (0.28, 0.28, 0.385)$ verfeinert. Von den gruppentheoretisch erlaubten magnetischen Strukturen erbrachte eine sinusoidal

modulierte Welle eindeutig den besten Fit. Das Ergebnis ist in Abb. 7.5 dargestellt. Diese Struktur wird beschrieben durch:

$$\Gamma^2: \quad c_2 (1, 1, 0), c_3 (0, 0, 1)$$

$$c_2 = 1, c_3 = 0.129, \text{ feste Phasenbeziehung.}$$

Das magnetische Moment liegt entlang $(1, 1, 0.129)$ und ist entlang des Propagationsvektors $\vec{k} = (0.28, 0.28, 0.385)$ sinusförmig moduliert. Diese Verhältnisse sind in Abb. 7.6 noch einmal veranschaulicht.

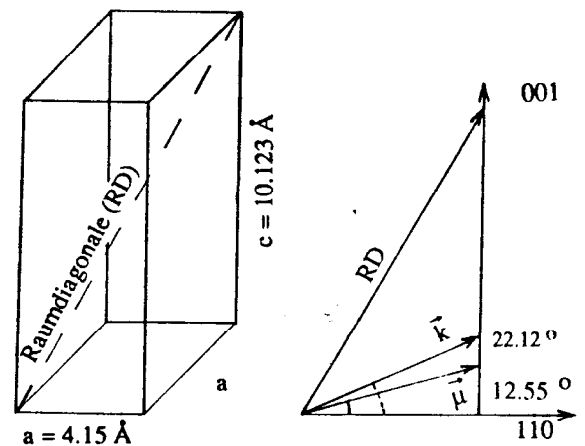


Abb. 7.6 Magnetische Struktur von $\text{CeCu}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Ge}_2$

Die gefitteten Intensitäten ergeben einen Absolutbetrag des magnetischen Momentes von $\mu = 1.04 \pm 0.04 \mu_B$.

Magnetische Struktur von $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$, $x=28\%$

Die magnetische Struktur konnte nicht mit letzter Sicherheit bestimmt werden. Die mit dem graphisch bestimmten Propagationsvektor $\vec{q} = (0.11, 0.11, 0.25)$ verträglichen magnetischen Strukturen liefern keine befriedigende Übereinstimmung mit dem gemessenen Diffraktogramm. Daher wurden für die möglichen Propagationsvektoren der Form $\vec{k} = (k_x, k_x, k_z)$, $\vec{k} = (k_x, k_x, 0)$ und $\vec{k} = (0, 0, k_z)$ die Werte der einzelnen Komponenten in Schritten von $\Delta k = 0.1$ der

Ce(Cu_{1-x}Ni_x)₂Ge₂

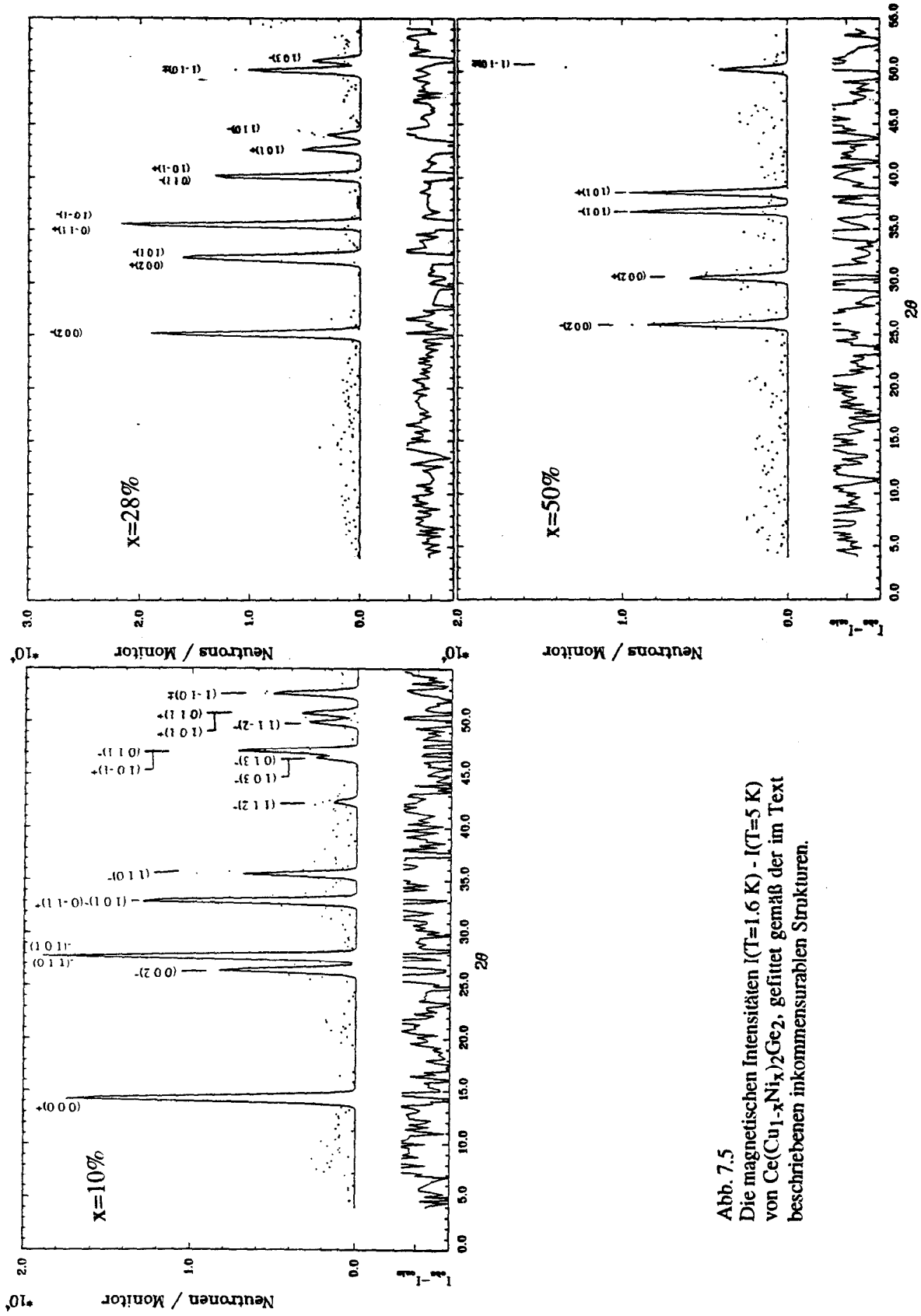


Abb. 7.5
Die magnetischen Intensitäten $I(T=1.6\text{ K}) - I(T=5\text{ K})$ von Ce(Cu_{1-x}Ni_x)₂Ge₂, gefittet gemäß der im Text beschriebenen inkommensurablen Strukturen.

Reihe nach mit allen möglichen entsprechenden magnetischen Strukturen getestet. Das Ergebnis dieser systematischen Untersuchung kann wie folgt zusammengefaßt werden:

1.) Aus der Abwesenheit des (0 0 0)+ Reflexes muß auf eine longitudinale, statische Spinwelle geschlossen werden.

2.) Das gemessene Diffraktogramm besteht aus 4 magnetischen Bragg- Reflexen. Diese Anzahl kann nur mit einem Propagationsvektor der Form $\vec{k} = (k_x, k_x, 0)$ generiert werden. Die Winkelpositionen der magnetischen Peaks sind mit diesem Propagationsvektor allerdings unvereinbar.

3.) Um überhaupt Intensitäten fiten zu können, muß wieder auf den bereits graphisch ermittelten Propagationsvektor $\vec{q}=(0.11, 0.11, 0.25)$ zurückgegriffen werden. Das Ergebnis ist in Abb. 7.5 dargestellt. Der Grund für die schlechte Fitqualität besteht im wesentlichen aus den beiden, im Vergleich zu den gemessenen Intensitäten viel zu starken Reflexen (1 0 -1)+ und (1 0 -1)-. Nichts desto trotz handelt es sich hierbei um die bestmögliche Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten, unter der Voraussetzung, daß es sich um eine einzige magnetische Struktur handelt.

Im Rahmen des Fits ergibt sich ein geordnetes magnetisches Moment von $\mu=0.4\pm 0.2 \mu_B$.

Magnetische Struktur von $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$, $x=50\%$

Das Diffraktogramm von $CeCuNiGe_2$ zeigt nur drei eindeutig erkennbare, magnetische Braggpeaks. Darüber hinaus können noch bei $2\Theta\approx 35^\circ$ und bei $2\Theta\approx 38^\circ$ magnetische Intensitäten vorhanden sein, die aber zu schwach sind, um sich deutlich vom Untergrund abzuheben (vergleiche Abb. 7.3). Die einzig sinnvolle Beschreibung des Diffraktogramms durch eine der gruppentheoretisch erlaubten magnetischen Strukturen erhält man mit dem Propagationsvektor $\vec{q}=(0, 0, 0.15)$ und einer transversalen, statischen Spinwelle, bei der das magnetische Moment in der Basalebene entlang (1 1 0) liegt. Das Diffraktogramm dieser Struktur ist in Abb. 7.5 dargestellt. Auch hier ist die Fitqualität eher schlecht, wiederum aufgrund der zu starken Intensität der Reflexe (1 0 -1)+ und (1 0 -1)-. An der Stelle des (1

-1 0)+ befindet sich außerdem der nukleare Braggpeak (1 1 0), und die Abweichung zwischen gemessener und berechneter Intensität wird hier durch einen einzigen Meßpunkt verursacht. Allgemein sind die magnetischen Intensitäten so schwach, daß die auftretenden Diskrepanzen fast schon durch die statistischen Fehler ausgeglichen werden. Man arbeitet hier wirklich an der Auflösungsgrenze des Diffraktometers. Für den Wert des geordneten magnetischen Momentes ergibt sich $\mu=0.3\pm 0.1 \mu_B$.

7.3 Einkristalldiffraktion an $CeCu_2Ge_2$ und $CeCu_{1.9}Ni_{0.1}Ge_2$:

Bei dem Versuch, Einkristalle von $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$ zu ziehen ergibt sich das Problem, daß für Nickelkonzentrationen >10% eine Fremdphase der Zusammensetzung $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)Ge_2$ entsteht. Eine Separation dieser verschiedenen Phasen ist bis jetzt nicht gelungen. Paul Canfield aus Los Alamos gelang die Herstellung einkristalliner Proben von $CeCu_2Ge_2$ und $CeCu_{1.9}Ni_{0.1}Ge_2$, welche er mir freundlicherweise zur Durchführung von Neutronenstreuexperimenten überließ. Es handelt sich um flache Plättchen der ungefähren Größe von $7 \times 7 \times 0.5 \text{ mm}^3$ entlang den kristallographischen Achsen (1 1 0), (1 1 0) und (0 0 1). Zunächst wurde der Versuch unternommen, durch Messen der quasielastischen und inelastischen Streubeiträge eine saubere Trennung von Intra- Platz- WW und Inter- Platz- WW zu erzielen. Dieser Versuch scheiterte aufgrund des zu geringen Probenvolumens. Auch bei Verwendung dreier parallel orientierter Plättchen blieb jegliches Meßsignal durch den Untergrund verdeckt. Daraufhin wurden durch Messen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Braggpeaks die Ergebnisse der Pulverdiffraktion an $CeCu_2Ge_2$ überprüft und die Koexistenz zweier magnetischer Phasen in $CeCu_{1.9}Ni_{0.1}Ge_2$ untersucht. Diese Diffraktionsexperimente wurden auf dem Drei-Achsen- Spektrometer IN3, installiert am thermischen Strahlrohr H24 des ILL, Grenoble durchgeführt. Das Experiment wurde mit folgender Spektrometerkonfiguration durchgeführt: Am Monochromator und an der Probe wurden die Neutronen nach rechts, und am

Analysator nach links gestreut. Die Kollimation zwischen Monochromator und Probe, zwischen Probe und Analysator und zwischen Analysator und Detektor betrug 30', 30', 40'. Es wurde im Modus $k_i = \text{konst.}$ gearbeitet; k_i ist der Wellenvektor der einfallenden Neutronen. Unter Verwendung des (0 0 2) Reflexes eines pyrolithischen Graphitmonochromators resultiert eine Einfallenergie der Neutronen von $E_i = 8.28 \text{ meV}$ entsprechend $k_i = 2 \text{ \AA}^{-1}$. Im Falle des (1 1 0) Reflexes eines Kupfermonochromators ergibt sich $E_i = 14.66 \text{ meV}$ und $k_i = 2.661 \text{ \AA}^{-1}$. Die Mosaikbreiten der Proben betragen ca. 25'.

CeCu₂Ge₂

In CeCu₂Ge₂ wurde eine inkommensurable modulierte magnetische Struktur mit Propagationsvektor $\vec{k}=(0.284, 0.284, 0.534)$ und einer Ordnungstemperatur von $T_N=4.2\pm 0.1 \text{ K}$ gefunden. Diese Ergebnisse befinden sich in Übereinstimmung mit den Diffraktionsdaten der polykristallinen Proben. Der magnetische Phasenübergang ist anhand der integrierten magnetischen Intensität des (0, 0, 2)⁺ Reflexes in Abb. 7.7 dokumentiert. Der Propagationsvektor weist eine leichte Temperaturabhängigkeit auf (vergleiche Abb. 7.8), und demonstriert damit sehr schön die Inkommensurabilität der magnetischen Struktur. Der Doppelkurvencharakter in den Abb. 7.7 und 7.8 resultiert aus der Messung von zwei unterschiedlichen Temperaturzyklen.

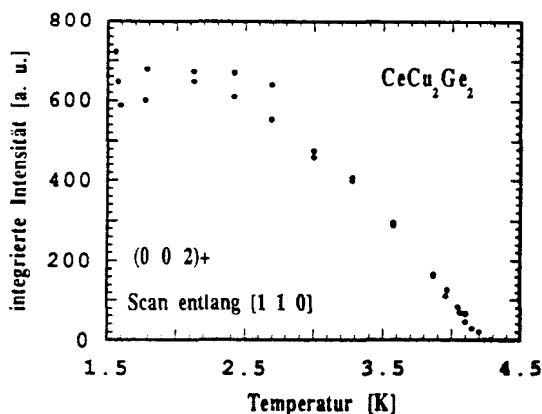


Abb. 7.7 Temperaturabhängigkeit der integrierten magnetischen Intensität des (0 0 2)⁺ Reflexes in CeCu₂Ge₂

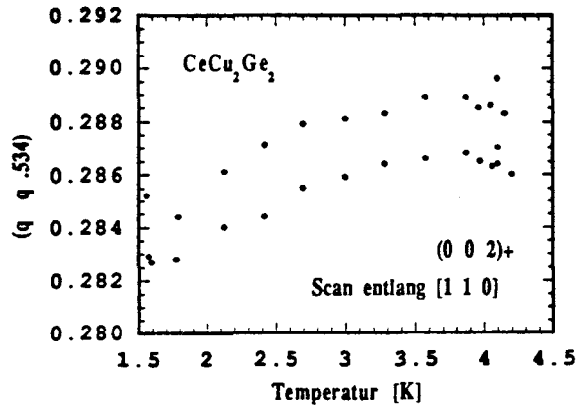


Abb. 7.8 Propagationsvektor von CeCu₂Ge₂ in Abhängigkeit der Temperatur.

CeCu_{1.9}Ni_{0.1}Ge₂

Aus makroskopischen Messungen waren in CeCu_{1.9}Ni_{0.1}Ge₂ zwei magnetische Phasenübergänge bei $T_{N1}\approx 3.6 \text{ K}$ und $T_{N2}\approx 2.5 \text{ K}$ entdeckt worden. Die genauen Übergangstemperaturen sind probenabhängig. Zunächst wurde die Koexistenz zweier magnetischer Phasen bei $T=1.6 \text{ K}$ überprüft. Das Ergebnis ist der in Abb. 7.9 dargestellte Konturplot von Linien gleicher Streuintensität im reziproken Raum.

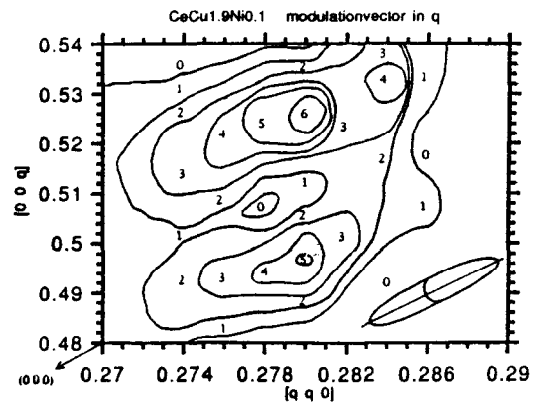


Abb. 7.9 Magnetische Intensität von CeCu_{1.9}Ni_{0.1}Ge₂ im reziproken Raum.

Man erkennt deutlich zwei magnetische Peaks bei $\vec{k}_1=(0.280, 0.280, 0.525)$ und bei $\vec{k}_2=(0.280, 0.280, 0.495)$. Aufgrund der Probenabhängigkeit waren die

magnetischen Ordnungstemperaturen in $CeCu_{1.9}Ni_{0.1}Ge_2$ nicht exakt bekannt. Als vernünftige Werte wurden $T_{N1}=3.6$ K und $T_{N2}=2.5$ K angenommen. Diese Werte erwiesen sich als zu niedrig. Wegen der nur begrenzt zur Verfügung stehenden Meßzeit gelang nur eine unvollständige Aufnahme des Phasendiagramms, welches in Abb. 7.10 gezeigt ist.

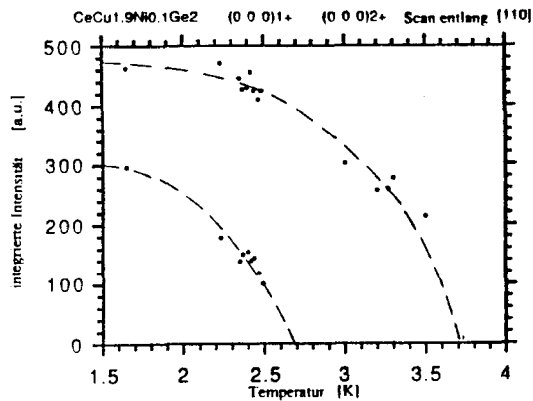


Abb. 7.10 Magnetisches Phasendiagramm von $CeCu_{1.9}Ni_{0.1}Ge_2$

Insbesondere können die Übergangstemperaturen nur näherungsweise zu $T_{N1}=3.7$ K und $T_{N2}=2.6$ K bestimmt werden. Ferner ist die Errechnung des nur im

Grenzwert $\lim_{T \rightarrow T_N} \frac{T - T_N}{T_N}$ definierten kritischen

Exponenten aus den vorliegenden Daten nicht sinnvoll. Durch Extinktionseffekte war eine Bestimmung des Absolutbetrages des magnetischen Momentes nicht möglich. Die gesamten Meßergebnisse sind noch einmal in Tabelle 7.II zusammengefaßt.

Tabelle 7.II

Ergebnisse der Einkristalldiffraktion an $CeCu_2Ge_2$ und $CeCu_{0.9}Ni_{0.1}Ge_2$.

$CeCu_2Ge_2$			
$(0\ 0\ 0)+$	q q 0	0.283	0.005

$(0\ 0\ 0)+$	0 0 q	0.533	0.008
$(0\ 0\ 2)+$	q q 0	0.285	0.005
$(1\ 1\ 0)+$	q q 0	0.289	0.002
$(1\ 1\ 0)+$	0 0 q	0.545	0.002
$(0\ 0\ 2)+$	q q q	0.549	0.006

$CeCu_{1.9}Ni_{0.1}Ge_2$			
$(0\ 0\ 0)1+$	q q 0	0.281	0.007
$(0\ 0\ 0)2+$	q q 0	0.281	0.007
$(0\ 0\ 0)1+$	0 0 q	0.525	0.013
$(0\ 0\ 0)2+$	0 0 q	0.495	0.013
$(1\ 1\ 0)1+$	q q 0	0.280 (?)	-----
$(0\ 0\ 2)1+$	q q 0	0.285	0.006

7.4 Flugzeitmessungen

Niederenergetischer Bereich:

Zur Untersuchung des magnetischen Relaxationsverhaltens von $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$ wurden Proben der Konzentration $x=0.1, 0.28, 0.5, 0.65$ auf dem TOF-Spektrometer IN6 des ILL, Grenoble gemessen. Die Einfallenergie unter Verwendung eines Dreifach-Graphit-Monochromators betrug 3.12 meV und die Auflösung etwa 100 μ eV. Das Standardverfahren zur Korrektur der Daten bezüglich Absorption, Untergrund, Detektoransprechwahrscheinlichkeit, sowie der phononischen Streubeiträge wurde bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben. Als Phononenreferenz wurde sowohl $LaCu_2Ge_2$ als auch $LaNi_2Ge_2$ gemessen. Die Positionen und Breiten der Phononen wurden für $0 < x < 1$ linear interpoliert und die Intensitäten auf die mittlere Streulänge skaliert. Abb. 7.11 zeigt die korrigierten Spektren der verschiedenen

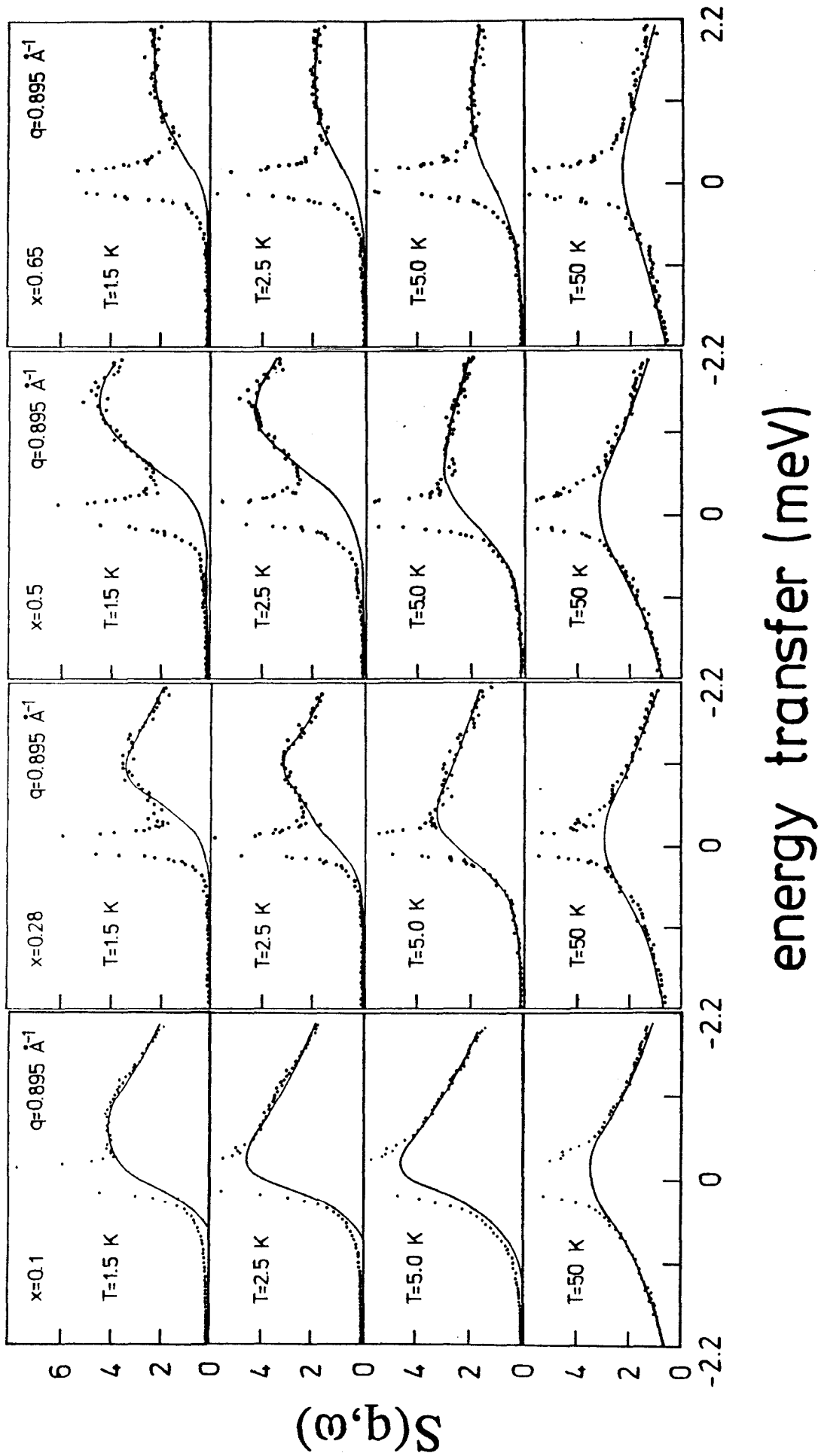
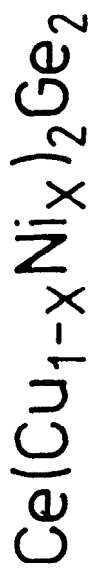


Abb. 7.11 Niederenergetische Anregungsspektren von $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$. Die durchgezogene Linie entspricht einem Lorentzfit, multipliziert mit dem "detailed balance"-Faktor.

Proben für $T = 1.5, 2.5, 5, 50$ K. Alle Spektren lassen sich in befriedigender Weise mit einer einzigen Lorentzlinie (multipliziert mit dem "detailed balance"-Faktor) beschreiben. Diese einfache Linienform ist Ausdruck der dominierenden Intra-Platz-WW. Die aus den Spektren gewonnene Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Linienbreite ist in Abb. 7.12 gezeigt, die entsprechenden numerischen Werte sind in Tabelle 7.III aufgeführt.

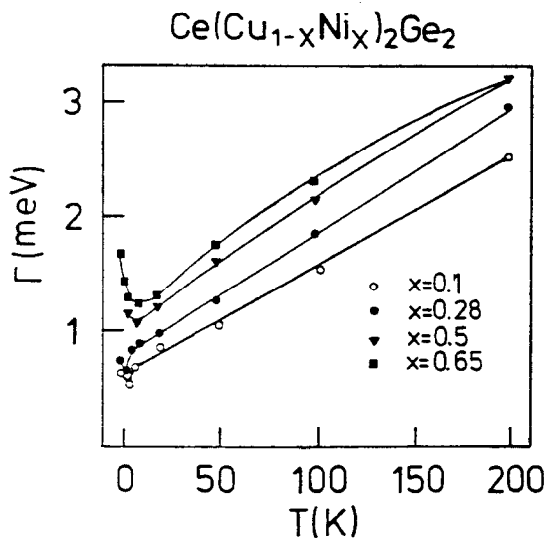


Abb. 7.12 Quasielastische Linienbreite in Abhängigkeit der Temperatur.

Tabelle 7.III

Quasielastische Linienbreite von $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ für verschiedene Temperaturen.

T [K]	$\Gamma(T)$ [meV]			
	x=10%	x=28%	x=50%	x=65%
1.5	0.57	0.71 i_1	0.82 i_3	1.67
2.5	0.54	0.66 i_2	0.92 i_4	1.41
5	0.69	0.83	1.10	1.27
10	0.73	0.91	1.06	1.24
20	0.85	0.99	1.18	1.32
50	1.08	1.28	1.49	1.76
100	1.55	1.86	2.15	2.35
200	1.98	3.00	3.24	3.24

i = inelastisch gefittet. Positionen [meV] wie folgt:

i_1)	0.75
i_2)	0.77
i_3)	1.19
i_4)	1.08

Nach [CoxB 85] sollte die quasielastische Linienbreite bei tiefen Temperaturen ein Minimum durchlaufen, welches der Kondotemperatur entspricht, um dann bei

höheren Temperaturen einem $T^{1/2}$ -Gesetz zu folgen (vergleiche Kap. 2.3). Man muß dabei allerdings bedenken, daß eine Angabe dieser Linienbreite nur für $T > T_N$ sinnvoll ist, da unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur die quasielastische Streuung durch niederenergetische Magnonen verfälscht sein könnte. Sinnvollerweise bezieht man daher den Wert der Kondotemperatur auf die quasielastische Linienbreite von $T=5$ K, was in den hier untersuchten Proben praktisch mit dem Minimum zusammenfällt (siehe Abb. 7.12). Die so ermittelten Kondotemperaturen sind in das Phasendiagramm Abb. 7.2 eingezeichnet und stimmen gut mit den Ergebnissen aus makroskopischen Messungen überein. Explizit ergeben sich folgende Werte:

x [%]	10	28	50	65
T^* [K]	8.0	9.63	12.30	12.59

Erstaunlich ist, daß die quasielastische Linienbreite für die Konzentrationen $x = 0.1, 0.28, 0.5$ bei höheren Temperaturen fast proportional zu T anwächst. Dieses Korringa-artige Verhalten entspricht normalerweise 4f-stabilen Verbindungen.

Q- Abhängigkeit:

Eine Untersuchung der Q- Abhängigkeit erbringt Aufschlüsse über die magnetischen Inter-Platz-WW. Da es sich um eine Pulvermessung handelt, ist lediglich eine Untersuchung bezüglich des Betrages des Impulsübertrages $|Q| = Q$ möglich. Die quasielastische Linienbreite ist dabei für alle hier untersuchten Proben im gesamten Temperaturbereich im Rahmen der Meßgenauigkeit mehr oder weniger konstant. Aus diesem Grunde sei hier als ein repräsentatives Beispiel die in Abb. 7.13 gezeigte Q- Abhängigkeit der Linienbreite von $x=10\%$ bei $T=10$ K aufgeführt.

Interessant wird es, wenn man statt der quasielastischen Linienbreite das Produkt aus Amplitude und Linienbreite, das heißt die integrierte Streuintensität in Abhängigkeit des Impulsübertrages aufträgt. Das Ergebnis ist in Abb. 7.14 gezeigt. Unter der Voraussetzung $S(Q, \omega) = \text{konst.}$ sollte die integrierte Streuintensität proportional zum Quadrat des

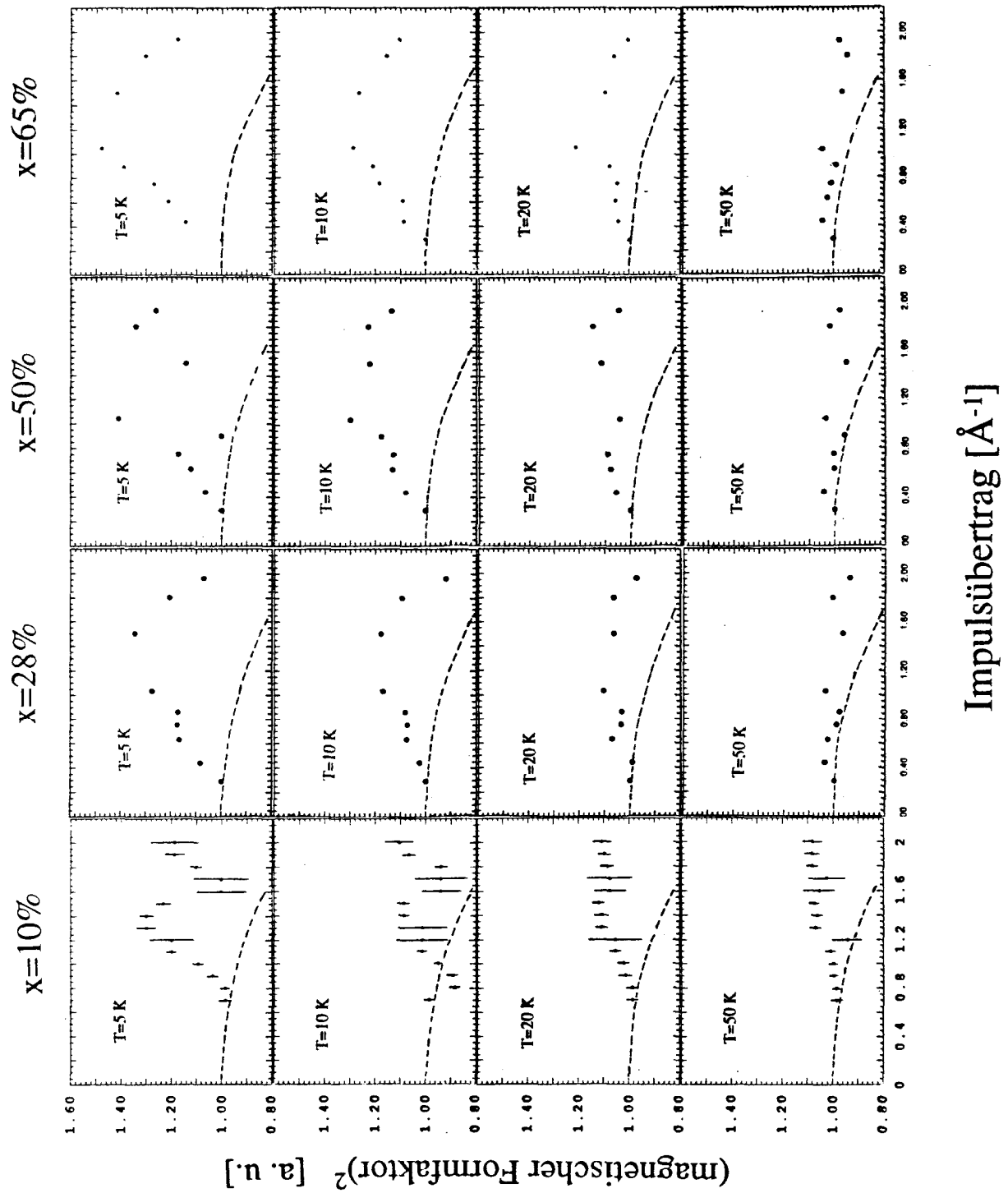
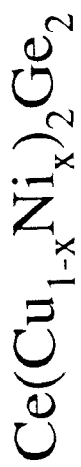


Abb. 7.14

Dargestellt ist die integrierte quasielastische Streuintensität (proportional zu f^2 für $S(Q, \omega) = \text{konst.}$) als Funktion des Impulsübertrages Q . Die Daten sind für $Q = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ auf $f = 1$ normiert, entsprechend dem niedrigsten erreichbaren Impulsübertrag in diesem Experiment.

magnetischen Formfaktors eines Ce^{3+} - Ions sein. Zum Vergleich ist in Abb. 7.14 der theoretische Wert des

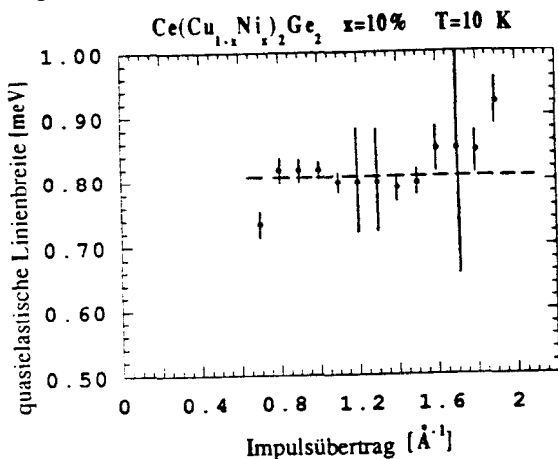


Abb. 7.13 Quasielastische Linienbreite in Abhängigkeit des Impulsübertrages, beispielhaft dargestellt für $x=10\%$, $T=10K$

magnetischen Formfaktors von Ce^{3+} nach [BluF] eingezeichnet. Man erkennt deutlich eine Anomalie für niedrige Impulsüberträge. In einigen Uransystemen sind solche Anomalien beobachtet worden. Aufgrund der größeren räumlichen Ausdehnung der 5f- Elektronen ist eine starke Q- Abhängigkeit zu erwarten, deren detaillierter Verlauf natürlich von den speziellen Bedingungen einer gegebenen Substanz abhängt. Wegen der starken Lokalisierung der 4f- Elektronen innerhalb der Seltenen Erden ist ein solches Verhalten für Cer- Verbindungen allerdings außergewöhnlich. Es könnte als Ausdruck einer teilweisen Delokalisierung durch Ausbildung der schweren Quasiteilchenbänder interpretiert werden. Eine Anomalie des magnetischen Formfaktors wäre auch insofern mit Diffraktionsdaten konsistent, als daß die magnetische Streuintensität für niedrige Streuwinkel geringer ausfällt als zu erwarten wäre. Dieses Verhalten wurde auch in $CeAg_2Ge_2$ beobachtet [GriL 84]. Man sollte sich jedoch vor einer Überinterpretation der Daten hüten, da in diesen Messungen experimentell nur das Produkt $S(Q,w) \cdot f(Q)^2$ zugänglich ist und eine eindeutige Bestimmung des magnetischen Formfaktors daher nicht durchgeführt werden konnte. Für detailliertere Aussagen stehen genaue Formfaktormessungen an Einkristallen noch aus.

Hochenergetischer Bereich:

Zur Untersuchung von CF- Anregungen wurden Proben der Konzentration $x=0.1, 0.28, 0.5, 0.65$ auf dem TOF- Spektrometer IN4 des ILL, Grenoble durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen wurden bereits in früheren Kapiteln beschrieben. Als Phononenreferenz wurde auch hier sowohl $LaCu_2Ge_2$ als auch $LaNi_2Ge_2$ gemessen. Der Versuch einer Skalierung auf absolute Einheiten schlug aus einem bisher unbekanntem Grunde fehl, so daß alle Intensitäten auf die stärkste Phononenintensität bezogen wurden. Aus diesem Grunde sind in den folgenden Abbildungen nur willkürliche Einheiten [a. u.] angegeben, ein Vergleich der Spektren untereinander ist aber sehr wohl möglich. Allgemein sind in zwischervalenten Verbindungen keine CF- Anregungen beobachtbar. Aufgrund der starken Hybridisierung und der dadurch stattfindenden reellen Ladungsfluktuationen sind in diesen Systemen eventuelle CF- Anregungen so stark verbreitert, daß sie nicht mehr aufgelöst werden können. In $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$ nimmt die Hybridisierung von $x=0$ ($T^* \approx 8K$) zu $x=1$ ($T^* \approx 30K$) kontinuierlich zu. Es bietet sich also die Gelegenheit, den Einfluß der Hybridisierungsstärke auf das CF- Anregungsspektrum im allgemeinen, und auf die Linienbreiten im besonderen, experimentell zu untersuchen.

Abb. 7.15 zeigt die Spektren von $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$, gemessen mit einer Einfallenergie von 69 meV. Abb. 7.16 zeigt die rein magnetische Streuung nach Abzug der phononischen Streubeiträge. Aus diesen Abbildungen ist folgendes zu entnehmen: Die Spektren der Proben $x=0.1$ und $x=0.28$ sehen praktisch identisch aus und zeigen beide eine breite inelastische Anregung bei $\hbar\omega \approx 15.5$ meV. Ein ganz analoges Verhalten wurde bereits in $CeCu_2Ge_2$ gefunden [KnoS 87], wo eine inelastische Anregung bei $\hbar\omega \approx 16.5$ meV auf eine Doublett- Quartett- Aufspaltung mit einem Energieabstand von 191 K zurückgeführt wurde. Die Proben $x=0.5$ und $x=0.65$ zeigen dagegen ein völlig

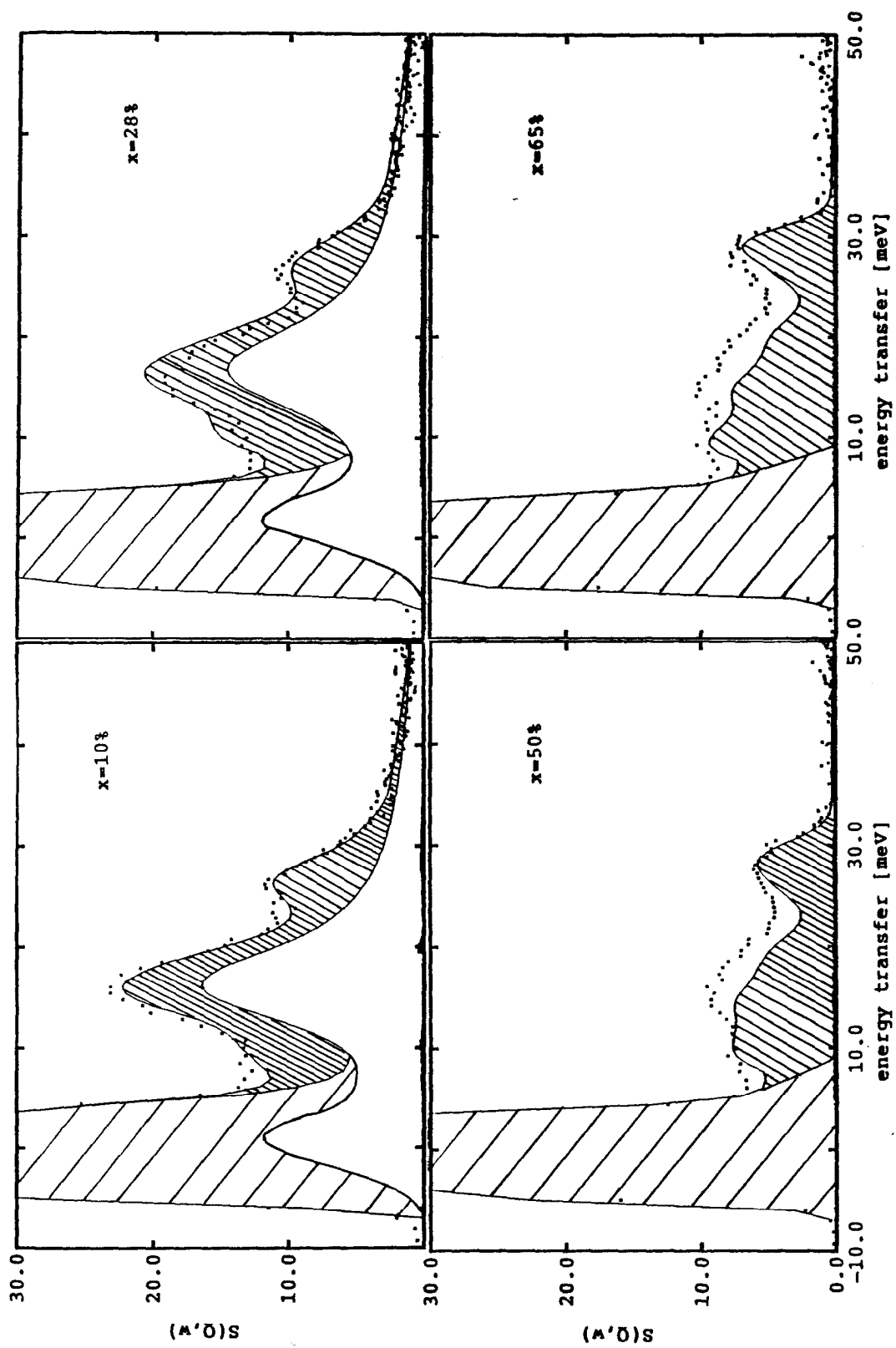


Abb. 7.15

Spektren von $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$, gemessen auf dem TOF- Spektrometer IN4 des ILL mit einer Einfallenergie von 69 meV bei $T=10\text{K}$. Die weißen Flächen entsprechen den magnetischen Streuteilen und die schraffierten Flächen der elastischen Linie (grob schraffiert) bzw. den phononischen Streubeiträgen (eng schraffiert).

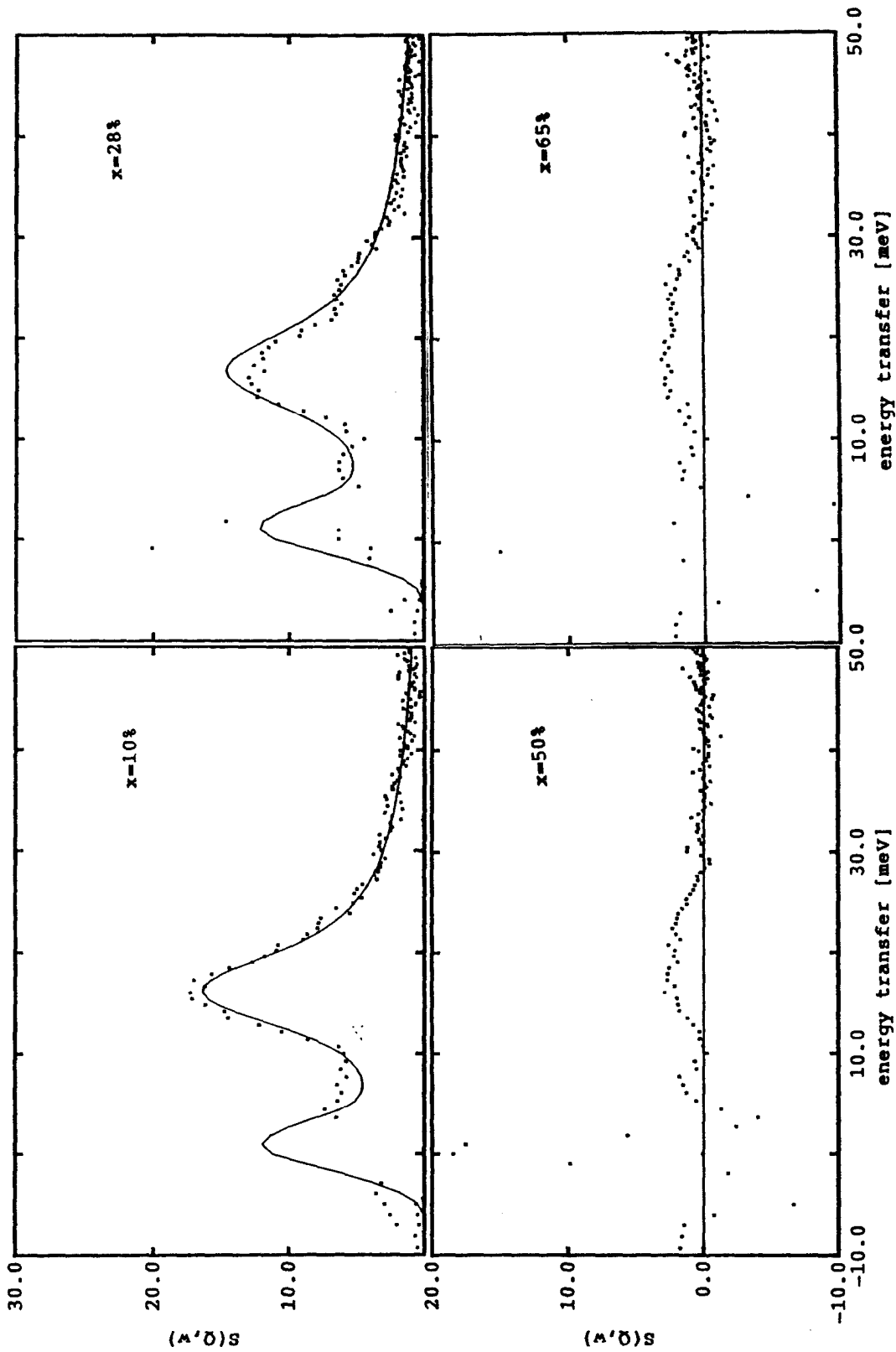


Abb. 7.16

Spektren von $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$, gemessen auf dem TOF- Spektrometer IN4 des ILL mit einer Einfallenergie von 69 meV bei $T=10\text{K}$. Im Unterschied zu Abb. 7.15 ist hier nur die magnetische Streuung nach Abzug der elastischen Linie und den phononischen Streubeiträgen gezeigt. Die durchgezogenen Linien für die Proben der Konzentration $x=10\%$ und $x=28\%$ sind das Ergebnis eines CF- Fits mit den entsprechenden in Abb. 7.17 dargestellten CF- Parametern.

anderes Bild. Hier ist die rein magnetische Streuung so gering, daß eine quantitative Auswertung nicht möglich ist.

Auswertung der Spektren von $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$, $x=0.1, 0.28$:

$Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$ kristallisiert in der tetragonalen $ThCr_2Si_2$ - Struktur. Hier gelten die gleichen Symmetrieüberlegungen, wie sie bereits in Kapitel 5 dargelegt wurden. Insbesondere spaltet das $J=5/2$ Multiplett des Ce^{3+} - Ions in drei Doublets auf, wobei alle Übergänge erlaubt sind. Bei tiefen Temperaturen sind daher zwei Übergänge vom Grundzustand in den ersten und zweiten angeregten Zustand möglich. Der gemessene breite, inelastische Peak bei $\hbar\omega \approx 15.5$ meV setzt sich also aus zwei eng benachbarten Linien zusammen. Es gibt daher viele verschiedene Möglichkeiten, die inelastische Intensität zu fiten. Solche Mehrdeutigkeiten innerhalb einer CF- Analyse behebt man normalerweise durch den Vergleich von inelastischer zu quasielastischer Intensität. Bei einer Einfallenergie von 69 meV ist das IN4-Spektrometers allerdings nicht mehr in der Lage, die quasielastische Linie noch aufzulösen. Die niedrigere zur Verfügung stehende Einfallenergie beträgt 17 meV, womit ein Spektrum mit einem maximalen Energieübertrag von $\hbar\omega \approx 12 - 14$ meV aufgenommen werden kann. Eine CF- Anregung von 15.5 meV liegt damit leider gerade außerhalb des zugänglichen Energiefensters. Es wurde daher folgendermaßen vorgegangen. Die mit $E_i=69$ meV aufgenommenen Spektren wurden einer CF- Analyse unterzogen, die quasielastischen Linienbreiten wurden den IN6- Daten entnommen. Mit diesen Werten wurden die mit $E_i=17$ meV gemessenen Spektren überprüft. Auf diese Art und Weise konnte zwar ein CF- Schema für $x=0.1$ und $x=0.28$ erstellt werden, jedoch sind die Fehler der

CF- Parameter recht groß. Das Ergebnis ist in Abb. 7.17 zusammengefaßt.

CeCu ₂ Ge ₂		
CF-Parameter	W=5.436 meV $x_{40}=-0.05$ $x_{44}=0.531$	$B_2^0=-0.757$ meV $B_4^0=-0.005$ meV $B_4^4=-0.24$ meV
Niveauschema	16.46 meV	$0.435 \pm 5/2 > + 0.900 \pm 3/2 >$ $\pm 1/2 >$ $0.900 \pm 5/2 > - 0.435 \pm 3/2 >$
Ce(Cu _{1-x} Ni _x) ₂ Ge ₂ x=10%		
CF-Parameter	W=5.26±1.45 meV $x_{40}=0.502 \pm 0.22$ $x_{44}=-0.482 \pm 0.302$	$B_2^0=0.028 \pm 0.007$ meV $B_4^0=-0.044 \pm 0.02$ meV $B_4^4=-0.211 \pm 0.13$ meV
Niveauschema	15.74 meV	$0.92 \pm 5/2 > + 0.39 \pm 3/2 >$ $\pm 1/2 >$ $0.39 \pm 5/2 > + 0.92 \pm 3/2 >$
Ce(Cu _{1-x} Ni _x) ₂ Ge ₂ x=28%		
CF-Parameter	W=5.14±0.55 meV $x_{40}=0.628 \pm 0.08$ $x_{44}=-0.305 \pm 0.274$	$B_2^0=0.125 \pm 0.02$ meV $B_4^0=0.054 \pm 0.007$ meV $B_4^4=-0.131 \pm 0.1$ meV
Niveauschema	16.11 meV	$\pm 1/2 >$ $0.97 \pm 5/2 > - 0.23 \pm 3/2 >$ $0.23 \pm 5/2 > + 0.97 \pm 3/2 >$

Abb. 7.17 Kristallfeldparameter und entsprechende Niveauschemata von $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$ ($x=10\%$ und $x=28\%$) als Ergebnis der Analyse der TOF- Daten. Zum Vergleich sind zusätzlich noch die Werte von $CeCu_2Ge_2$ gezeigt [KnoL 87].

7.4 Interpretation und Zusammenfassung

In $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ führt eine zunehmende Substitution von Cu durch Ni zu einer Kontraktion der Einheitszelle, und, damit einhergehend, zu einem Anwachsen der Hybridisierung der 4f- Zustände des Ce^{3+} - Ions mit den Zuständen der Liganden- Ionen. Hierbei findet kein einfacher Übergang von einem magnetisch geordneten zu einem reinen Schwere Fermionen Grundzustand statt; vielmehr entwickelt sich für mittlere Konzentrationen eine zweite magnetische Phase (vergleiche auch das in Abb. 7.2 dargestellte Phasendiagramm).

Mittels Neutronendiffraktion konnten die verschiedenen magnetischen Strukturen bestimmt werden. Ausgangspunkt ist hierbei CeCu_2Ge_2 . Es besitzt eine inkommensurable antiferromagnetische Struktur, $T_N=4.15$ K. Die Modulation kann mit einem Propagationsvektor $\vec{q}=(0.28, 0.28, 0.54)$ beschrieben werden. Das geordnete magnetische Moment ist gegenüber dem CF- Grundzustand ($\mu=1.5\mu_B$) durch den Kondo- Effekt reduziert ($\mu = 1.15 \mu_B$). Mit zunehmender Nickelkonzentration bleibt die magnetische Struktur zunächst weitgehend erhalten: $x=10\%$, $\vec{q}=(0.28, 0.28, 0.39)$, $\mu=1.04 \mu_B$. Für $x>0.2$ entsteht eine neue magnetische Phase in Form einer longitudinalen statischen Spinwelle: $x=28\%$, $\vec{q}=(0.11, 0.11, 0.25)$, $\mu = 0.4 \mu_B$. Für $x=50\%$ ergibt sich eine transversale statische Spinwelle mit $\vec{q}=(0, 0, 0.15)$ und $\mu=0.4 \mu_B$. Für $x=65\%$ konnte im Gegensatz zu den makroskopischen Messungen keine langreichweitige magnetische Ordnung mehr festgestellt werden. Mit der gegebenen Auflösungsgrenze des Pulverdiffraktometers kann damit auf ein geordnetes magnetisches Moment von $\mu<0.23\mu_B$ geschlossen werden. Oberhalb $x>65\%$ ist durch die starke Hybridisierung jegliche langreichweitige magnetische Ordnung unterdrückt. Es

kann sein, daß sich die magnetischen Strukturen der Phase 1 (geringe Ni- Konzentrationen) mit der Phase 2 ($x=50\%$) zu einer resultierenden Struktur $\vec{k} = \vec{k}_1 \pm \vec{k}_2$ überlagern. So ist $\vec{k} (x=0.1) = \vec{k} (x=0) - \vec{k} (x=0.5)$. Das Auftreten zweier magnetischer Phasen im Bereich $0.02 < x < 0.1$ kann möglicherweise mit einer Energieabsenkung auf Grund der Überlagerung der beiden unterschiedlich modulierten Strukturen erklärt werden [SteS 90]. Messungen an Einkristallen (soweit vorhanden) bestätigten die Ergebnisse der Pulverdiffraktion.

Charakteristisch für die zweite magnetische Phase sind kurze Propagationsvektoren ($x=0.5$, $\vec{q}=(0, 0, 0.15)$) mit stark reduzierten geordneten, magnetischen Momenten. Dieses Verhalten wurde von Grewe und Welslau als Ausdruck itineranten Magnetismus schwerer Quasiteilchen vorausgesagt. Im Rahmen der störungstheoretischen Analyse des Anderson- Gitters wird die frequenz- und temperaturabhängige, lokale Suszeptibilität $\chi_0(\nu, T)$ durch WW der schweren Quasiteilchen modifiziert. Als Ergebnis erhält man einen Stoner- ähnlichen Ausdruck der magnetischen Suszeptibilität:

$$(7.1) \quad \chi^{-1}(\vec{q}, \nu) = \chi_0^{-1}(\vec{q}, \nu) - K(\vec{q}, \nu, T)$$

Für eine magnetische Instabilität $\chi_0 K = 1$ ergeben sich stark reduzierte magnetische Momente und kleine Wellenvektoren \vec{q} . Falls diese Instabilität bei niedrigen Temperaturen $T < T^*$ im Fermi-Flüssigkeitsbereich entsteht, läßt sich die resultierende magnetische Ordnung am besten als durch Austausch-WW aufgespaltene Bänder schwerer Quasiteilchen, das heißt als itineranter Magnetismus, beschreiben. Das Ergebnis der Rechnungen im Vergleich zu den experimentellen Daten für die tetragonale Struktur von $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ ist in Abb. 7.18 dargestellt.

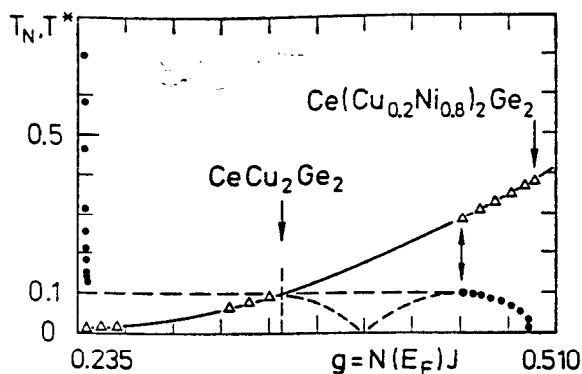


Abb. 7.18

Magnetische Ordnungstemperatur T_N (●) und charakteristische Temperatur T^* (Δ) als Funktion der lokalen Austauschkopplungskonstante g [WeiG 1990]. Skizziert eingetragen sind Positionen von $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$ (vgl. Text).

Theorie und Experiment stimmen hier sehr gut überein. Im Bereich $g \ll 1$ nimmt T_N zunächst drastisch ab, jedoch wird die magnetische Ordnung nicht völlig unterdrückt. Für $g > 0.235$ erreicht T_N ein Plateau, während T^* verstärkt ansteigt. Für $g = 0.455$ entsprechend $x = 0.5$ wird das experimentell gefundene Verhältnis von $T^* / T_N = 3$ praktisch exakt reproduziert. Für $x > 0.5$ stimmt der Verlauf von T^* ebenfalls mit den experimentellen Daten überein. Die Kondo-Temperaturen T^* werden durch die Restlinienbreite der quasielastischen Streuung bestimmt. Die quasielastische Streuung läßt sich dabei gut durch eine einfache Lorentzlinie beschreiben. Das zeigt die dominierende Rolle der Intra-Platz-WW bzw. einen lokalen magnetischen Relaxationsmechanismus. Für reines $CeCu_2Ge_2$ wurden für tiefe Temperaturen jedoch Abweichungen dieser Linienform beobachtet, was als Ausdruck kritischer Spinfluktuationen interpretiert wurde [KnoS 87]. Diese Ergebnisse befinden sich wiederum in Übereinstimmung mit der Theorie, welche für niedrige Ni-Konzentrationen ein Abweichen von der Lorentz-Linienform voraussagt, da

dann die magnetische WW vorwiegend über die nicht renormalisierten Leitungselektronen (RKKY) abläuft. Die magnetischen Anregungsspektren bieten folgendes Bild: Sowohl $x = 10\%$ als auch $x = 28\%$ zeigen sehr ähnliche Spektren mit einer breiten CF-Anregung bei $\hbar\omega \approx 15.5$ meV. Diese Spektren konnten für beide Proben im Rahmen des einfachen Punktladungsmodells in befriedigender Weise beschrieben werden. Die erhaltenen CF-Parameter und Niveauschemata zeigen die enge Verwandtschaft zu reinem $CeCu_2Ge_2$: Bis zu $x = 28\%$ haben sich die magnetischen Anregungsspektren nur marginal verändert. Völlig anders verhalten sich jedoch die Proben $x = 50\%$ und $x = 65\%$: hier fehlen magnetische Streubeiträge fast gänzlich. Geht man in der Legierungsreihe von $x = 0.28$ zu $x = 0.5$, so überschreitet die Hybridisierung offensichtlich einen kritischen Wert, welcher in Folge magnetische Anregungen stark unterdrückt und/oder verbreitert. Die Interpretation einer allmählichen Linienverbreiterung durch eine langsam ansteigende Hybridisierung wird durch die relativ niedrige Kondo-Temperatur von $T^* = 12.3$ K in $CeCuNiGe_2$ erschwert. Zudem findet man gerade für $x = 0.5$ langreichweitige, magnetische Ordnung mit der höchsten Néel-Temperatur im gesamten Konzentrationsbereich. Allerdings handelt es sich hier um itineranten Magnetismus. Der Erklärung des Verschwindens der CF-Anregungen durch eine starke Delokalisierung der 4f-Elektronen infolge der Ausbildung einer magnetischen Phase itineranter schwerer Quasiteilchen (HFBM) steht jedoch das Verhalten der Probe $x = 0.28$ entgegen. Auch bei dieser Konzentration ist die zweite magnetische Phase schon voll ausgebildet, andererseits zeigt das CF-Spektrum nur marginale Unterschiede zu den Spektren der Proben $x = 0$ und $x = 0.1$.

Das physikalische Verhalten von $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ wird maßgeblich durch die Stärke der Hybridisierung bestimmt. In dieser Hinsicht erweist es sich als äußerst aufschlußreich, den Einfluß des Cer- Liganden- Abstandes r zu untersuchen. Das wird deutlich, wenn man die charakteristische Temperatur T^* und die magnetische Ordnungstemperatur T_N als Funktion von r aufträgt (Abb. 7.19).

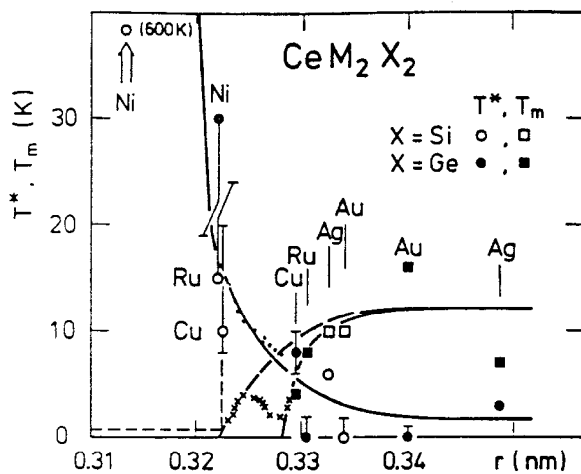


Abb. 7.19

Kondo-Gitter-Temperatur T^* (O, ●) und magnetische Ordnungstemperatur T_N (□, ■) als Funktion des Cer-Liganden Abstandes r (Loidl 1990 a). Die Fehlerbalken bei T^* geben die gegenüber den Daten der Neutronenstreuungsmessungen (quasielastische Linienbreite) abweichenden Werte der aus anderen makroskopischen Meßgrößen bestimmten T^* an (z.B.: Entropie, thermische Ausdehnung, Thermokraft). Die Linien sind Hilfen für das Auge. Die Kreuze und die kleinen Punkte kennzeichnen T_N und T^* von $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$. Die dicke, gestrichelte Linie skizziert den Übergang in den Bereich der Ordnung kleiner Momente. Die dünne, gestrichelte Linie dient zur Extrapolation von T_N für CeCu_2Si_2 .

Neben $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ sind hier auch die Werte einiger dazu isostruktureller Verbindungen der Reihe CeM_2X_2 ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Au}, \text{Ag}, \text{Ni}, \text{Ru}, \text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$) eingetragen. Für großen Cer- Liganden- Abstand ($r > 3.4 \text{ \AA}$) findet man Systeme mit langreichweitiger magnetischer Ordnung lokalisierter Momente ($\text{CeA}_2\text{Ge}_2, \text{CeAu}_2\text{Ge}_2$). Bei geringem Cer- Liganden- Abstand ($r < 3.2 \text{ \AA}$) Führt die starke Hybridisierung zur Unterdrückung der magnetischen Ordnung und zur Ausbildung valenzfluktuierender Systeme (CeNi_2Si_2). Zwischen diesen beiden Bereichen findet man für

$3.2 \text{ \AA} < r < 3.4 \text{ \AA}$ Systeme Schwerer Fermionen. Hier ist die Inter- Platz- WW- Energie $k_B T_N$ von gleicher Größenordnung wie die Intra- Platz- WW- Energie $k_B T^*$. Auch im Bereich stark reduzierter magnetischer Momente bleiben magnetische WW von Bedeutung und können, wie im Falle von $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$, das magnetische Verhalten bestimmen. Eine starke Hybridisierung, und die damit zunehmende WW der Quasiteilchen untereinander ist hier gerade Voraussetzung für die Entstehung itineranten Magnetismus. Ein zu $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{Ge}_2$ analoges Phasendiagramm wurde für $\text{Ce}(\text{Tl}_{1-x}\text{Pb}_x)_3$ und $\text{Ce}(\text{In}_{1-x}\text{Pb}_x)_3$ gefunden [RahM 90]. Auch in diesen Systemen Schwerer Fermionen wurde das Phasendiagramm im Hinblick auf itineranten Magnetismus interpretiert.

8. UM_2Al_3 (M = Ni, Pd)

8.1 Einleitung

Das Auftreten von Supraleitung ist wohl die faszinierendste Eigenschaft einiger Systeme Schwerer Fermionen. Die Forschungsaktivität auf diesem Gebiet wurde durch die Entdeckung der Supraleitung in $CeCu_2Si_2$ [SteA 79] maßgeblich stimuliert. Bis 1991 wurden noch drei weitere Verbindungen dieser Substanzklasse gefunden: UPt_3 , URu_2Si_2 und UBe_{13} . Einige Aspekte der exotischen Supraleitung in Systemen Schwerer Fermionen wurden bereits in Abschnitt 2.3.3 vorgestellt. Eine adäquate Beschreibung dieses Phänomens scheiterte bisher auch an der mangelnden Systematik und der Unzulänglichkeit des Datenmaterials, das natürlich auf die eben genannten vier Verbindungen beschränkt war. Mit der Entdeckung zweier weiterer supraleitender Schwerer Fermionen durch C. Geibel [GeiT 91, GeiS 91] war die Möglichkeit für ein wesentlich tiefergehendes Verständnis dieser ungewöhnlichen, physikalischen Eigenschaften gegeben.

Proben

Die polykristallinen Pulverproben wurden am Institut für Festkörperphysik der THD hergestellt. Dazu wurden die entsprechenden Mengen der reinen Elemente im Lichtbogenofen unter Argonatmosphäre zusammengeschmolzen. Das so gewonnene UPd_2Al_3 zeigte in der direkt anschließenden Röntgendiffraktion keinerlei Fremdphasen. Durch eine fünftägige Temperung bei 900 °C konnte die Kristallqualität weiter verbessert werden, was durch ein Anwachsen des Widerstandsverhältnisses $\rho(300\text{ K}) / \rho(2\text{ K})$ nachgewiesen werden konnte. Im Falle von UNi_2Al_3 ist ein fünftägiger Temperprozeß bei 1000 °C wesentlich, um einphasige Proben zu erhalten. Beide Verbindungen kristallisieren in der in Fig. 8.1 abgebildeten hexagonalen $PrNi_2Al_3$ Struktur. Die durch Röntgendiffraktion abgeleiteten Gitterkonstanten betragen bei Raumtemperatur:

UNi_2Al_3 :	$a = 5.207 \text{ \AA}$	$c = 4.018 \text{ \AA}$
UPd_2Al_3 :	$a = 5.365 \text{ \AA}$	$c = 4.186 \text{ \AA}$

Daraus resultiert ein Uran-Uran-Abstand $d_{U-U} > 4 \text{ \AA}$ jenseits des Hill limits (3.5 Å). Ein direkter Überlapp benachbarter 5f-Wellenfunktionen ist damit ausgeschlossen.

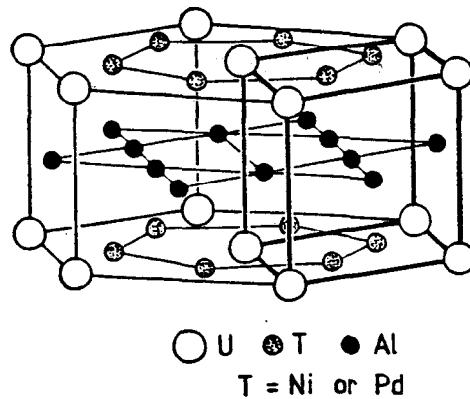


Abb. 8.1 Nukleare Struktur von UM_2Al_3 (M=Ni, Pd). Die hexagonale Einheitszelle ist dick eingezeichnet.

Ergebnisse aus makroskopischen Messungen:

[GeiT 91, GeiS 91]

UNi_2Al_3

Im Folgenden sind die Suszeptibilität, der elektrische Widerstand und die spez. Wärme von UNi_2Al_3 gezeigt.

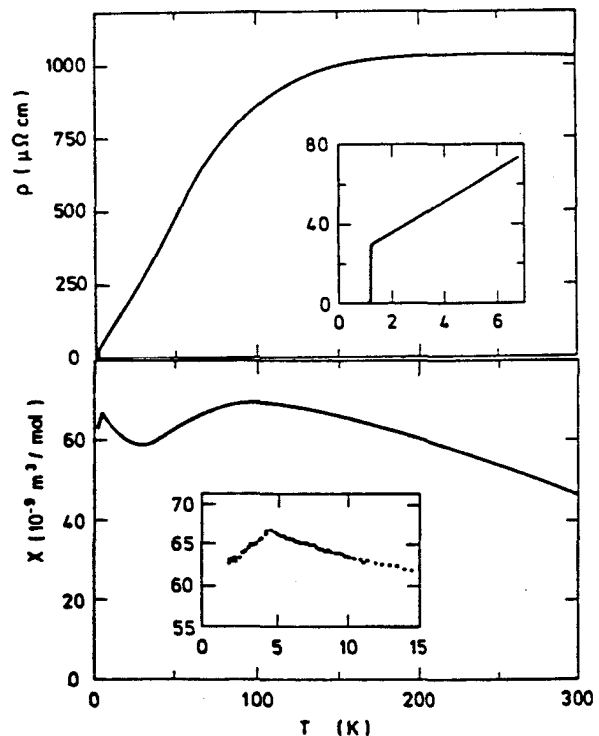


Abb. 8.2 a Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes und der Suszeptibilität von UNi_2Al_3 .

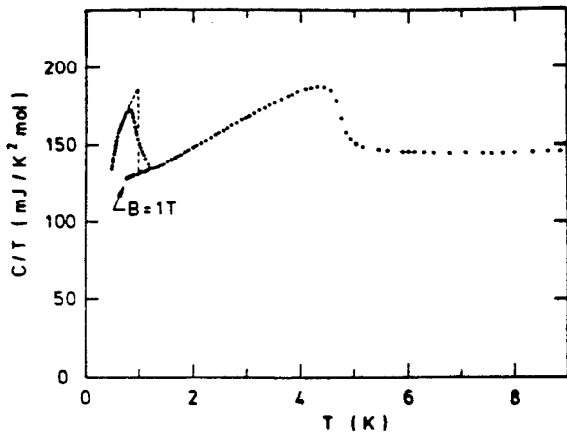


Abb. 8.2 b Spez. Wärme von UNi₂Al₃.

Die Suszeptibilität zeigt unterhalb $T < 300$ K kein Curie-Weiss-Verhalten, jedoch ist der Absolutwert, als auch die Steigung der Suszeptibilität bei Raumtemperatur typisch für lokalisierte $5f$ -Elektronen-Systeme. Ein Maximum bei ca. 100 K, das mit einem Maximum des elektrischen Widerstandes bei ebenfalls 100 K zusammenfällt, kann als Kondotemperatur interpretiert werden. Eine Anomalie der Suszeptibilität als auch der spez. Wärme bei $T=4$ K zeigt einen antiferromagnetischen Phasenübergang an. Die damit verbundene geringe Änderung der magnetischen Entropie läßt auf kleine geordnete magnetische Momente schließen. Bei $T=1$ K zeigen alle drei hier vorgestellten physikalischen Größen eine Anomalie, die eindeutig dem Auftreten von Supraleitung zugeschrieben werden kann. Der zu $T=0$ extrapolierte Wert des Sommerfeldkoeffizienten beträgt $\gamma=120$ mJ/mol K^2 und ist damit typisch für magnetisch geordnete Systeme Schwerer Fermionen. Der Sprung der spez. Wärme beim supraleitenden Phasenübergang beträgt je nach Probenqualität $\Delta C_{e1}/C_{e1}(T_c) \geq 0.5$ und zeigt damit, daß es sich wirklich um die Supraleitung der schweren f -Elektronen handelt. Aus der Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes B_{c2} kann eine effektive Masse von $m_{\text{eff}} \approx 70 m_e$ abgeschätzt werden.

UPd₂Al₃

In Fig. 8.3 ist die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität, der elektrische Widerstand und die spez. Wärme von UPd₂Al₃ gezeigt.

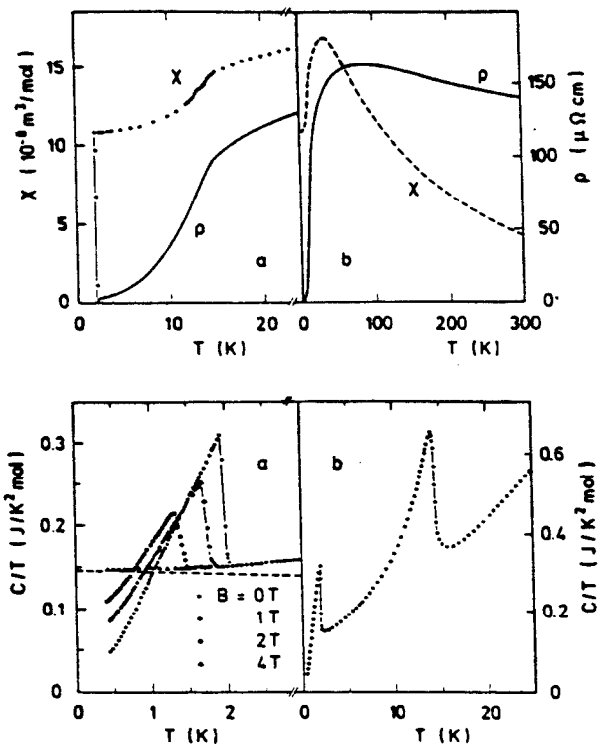


Abb. 8.3 Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes, der Suszeptibilität und der spez. Wärme von UPd₂Al₃.

Oberhalb $T > 50$ K folgt die Suszeptibilität einem Curie-Weiss-Gesetz mit einer Curie-Weiss-Temperatur von $\Theta = -47$ K. Das daraus abgeleitete effektive magnetische Moment beträgt $\mu_{\text{eff}} = 3.2 \mu_B/U$ und ist damit sowohl mit einer $5f^2$ - als auch mit einer $5f^3$ -Konfiguration des Urans vereinbar. Ein Maximum der Suszeptibilität bei $T=35$ K, analog zu den beiden anderen schweren Fermionen Supraleitern UPt₃ und URu₂Si₂ kann entweder auf CF-Effekte oder auf kurzreichweitige magnetische Korrelationen zurückgeführt werden. Für den letzteren Fall eröffnet sich die Möglichkeit metamagnetischen Verhaltens bzw. eines komplexen B-T Phasendiagramms. Eine Anomalie aller drei hier vorgestellten Größen bei $T=14$ K kann als antiferromagnetischer Phasenübergang identifiziert werden. Die mit der magnetischen Ordnung verbundene Änderung der magnetischen Entropie beträgt $0.67R \ln 2$ pro mol. Der elektrische Widerstand sinkt unterhalb der Néeltemperatur stark ab und läßt damit auf lokalisierte magnetische Momente schließen. Als Maß für die Kondotemperatur gilt entweder die Curie-Weiss-Temperatur Θ oder die Temperatur beim

Auftreten des Widerstandsmaximums. Daraus folgt $T^* = 45 - 70$ K. Der aus der spez. Wärme gewonnene Sommerfeldkoeffizient hat einen für $T=0$ extrapolierten Wert von $\gamma=150$ mJ/molK², wiederum typisch für magnetisch ordnende Systeme Schwerer Fermionen. Bei $T=2$ K weisen alle Größen das Einsetzen von Supraleitung nach. Mit $T_C=2$ K besitzt UPd₂Al₃ die höchste bisher entdeckte Sprungtemperatur innerhalb der Klasse supraleitender Schwerer Fermionen. Der Sprung der spez. Wärme beträgt $\Delta C_{el} = 1.2 C_{el}(T=T_C) > C_{el}(T=T_C)$ und ist damit das charakteristische Anzeichen für die Supraleitung der schweren renormalisierten Quasiteilchen. Eine Übersicht über die physikalischen Eigenschaften dieser beiden Verbindungen ist in Tabelle 2.I gegeben.

8.2 Pulverdiffraktion.

Die Neutronen- Pulverdiffraktions- Experimente wurden auf dem Multidetektorinstrument DMC [SchF 90] und auf dem 2- Achsen- Diffraktometer P2AX am 10 MW Saphir Reaktor des Paul- Scherrer- Institutes , Villigen, Schweiz durchgeführt. Die Wellenlänge der Neutronen betrug 1.7008 Å auf dem DMC und 2.33 Å auf dem P2AX. Untersucht wurden je etwa 20 g polykristalliner Proben UM₂Al₃ (M=Ni, Pd) im Temperaturbereich 1.5 K - 300 K. Vorherige Röntgendiffraktion bei Raumtemperatur bestätigte die PrNi₂Al₃ Struktur und zeigte, daß die Proben frei von Fremdphasen waren.

8.2.1 Chemische Struktur

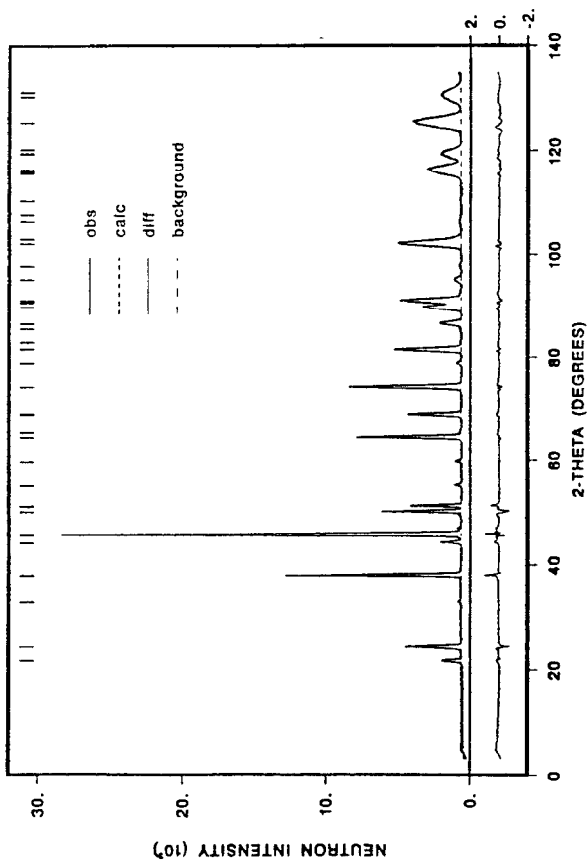
In einem ersten Experiment wurden relativ grobkörnige polykristalline Proben UM₂Al₃ (M=Ni, Pd) auf dem DMC untersucht. Der umfasste Winkelbereich betrug 0° - 133° bei einer Winkelauflösung von 0.1°. Diese Proben wurden nicht weiter zerkleinert, um eventuelle Änderungen in ihren magnetischen und vor allem in ihren supraleitenden Eigenschaften zu vermeiden. Die gemessenen Diffraktogramme wurden mit Hilfe der Rietveldmethode [Riet 69, Hewa 73] analysiert. Die Auswertung der bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen bestätigte die PrNi₂Al₃ Struktur für beide Verbindungen. Für Temperaturen $T \leq 30$ K entwickelten

sich jedoch erhebliche Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten, was in den Rietveld- Analysen R- Werte von ca. 15% zur Folge hatte. Prinzipiell gibt es für diese Abweichungen zwei Erklärungsmöglichkeiten. Einmal konnte das Diffraktionsmuster durch Textureffekte beim Abkühlen verändert worden sein. Dieses Problem ist in diesen Substanzen wohl bekannt. So konnten Suszeptibilitäts- und Dilatationsmessungen an UPd₂Al₃ Einkristallen [GeiA 91] nur unter Berücksichtigung von Textureffekten erklärt werden. Eine 15%- ige Abweichung vom berechneten Diffraktogramm wäre allerdings erstaunlich, insbesondere, da die im Rahmen der Rietveld- Programme gebotene Standardoption zur Texturkorrektur keine Verbesserung der Fits erbrachte. Die zweite Möglichkeit war ein struktureller Phasenübergang bei ca. 30 K. Zur Klärung dieser Frage wurden die grobkörnigen Proben zunächst in einer CTI- Kühlmaschine montiert, welche eine Rotation der Proben um $\pm 15^\circ$ um ihre vertikale Achse erlaubt. Durch diese Oszillationen wird über die verschiedenen Richtungen der einzelnen Körner gemittelt. Mit Hilfe dieser experimentellen Anordnung wurden in den Rietveld- Analysen R- Werte von ca. 4% im gesamten Temperaturbereich ohne jegliche Texturkorrektur erzielt. Im Einzelnen ergaben sich die folgenden in Tabelle 8.I aufgelisteten Ergebnisse:

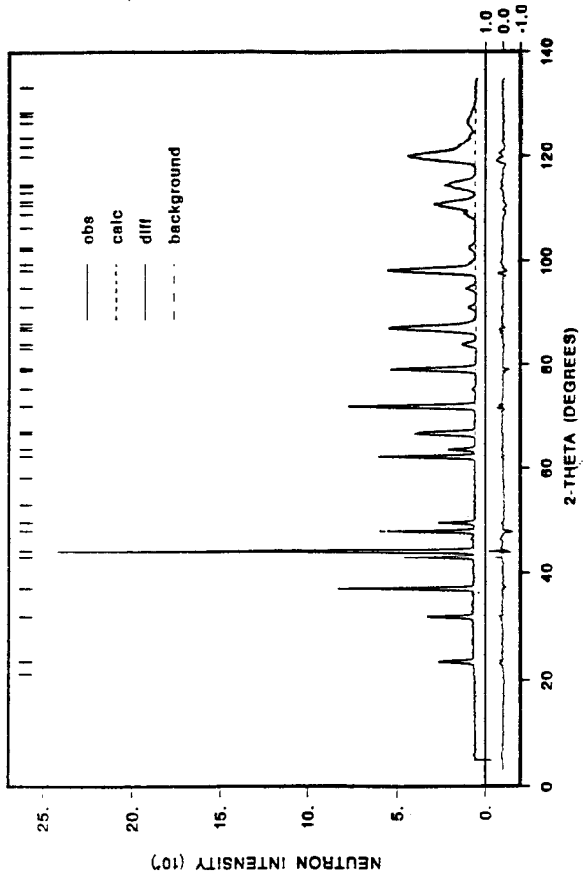
Tabelle 8.I

	UM ₂ Al ₃ (M = Ni, Pd) T = 295 K	
	Pd	Ni
a [Å]	5.3688(1)	5.2193(2)
c [Å]	4.1899(1)	4.0177(2)
B _U [Å ²]	0.33(3)	0.18(6)
B _{Pd} [Å ²]	0.47(3)	0.31(4)
B _{Al} [Å ²]	0.59(4)	0.27(3)
λ [Å]	1.7012	1.7008
R _I [%]	4.6	3.8
R _{wp} [%]	7.4	6.8
R _{exp} [%]	2.1	3.0

UNi₂Al₃, 295 K, 1.7008 Å, HI



UPd₂Al₃, 30 K, 1.7008 Å, HI



UPd₂Al₃, 295 K, 1.7012 Å, HR

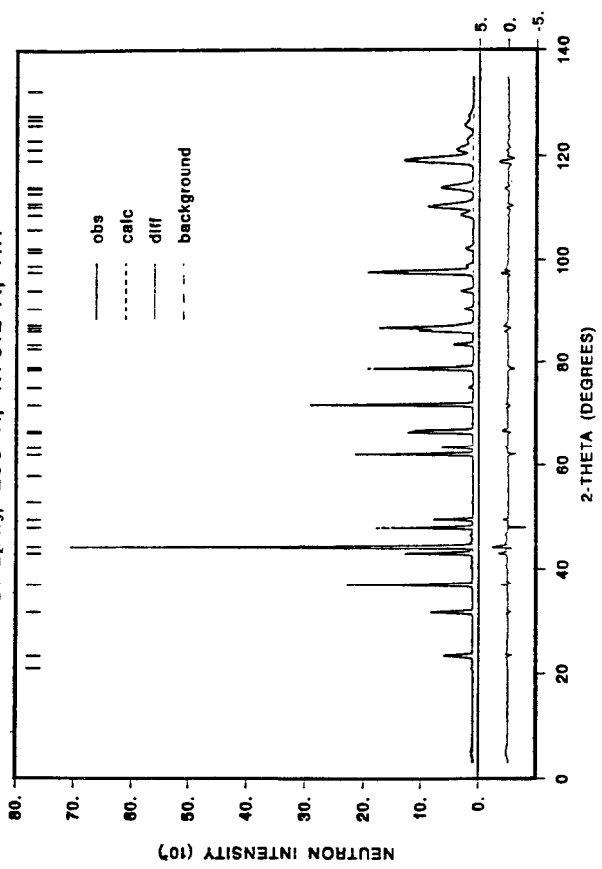


Abb. 8.4 a und 8.4 b (links). Diffraktogramme von UM₂Al₃ (M = Ni, Pd), gemessen bei Raumtemperatur. Die durchgezogene und die gestrichelten Linien repräsentieren die gemessenen bzw. errechneten Intensitäten. Die Linie unterhalb der Diffraktogramme stellt die Abweichung $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$ dar.

Abb 8.5 (oben). Diffraktogramm von UPd₂Al₃ bei T = 30 K. Die errechneten Intensitäten wurden ohne Texturkorrektur errechnet.

In Fig. 8.4 sind die gemessenen und berechneten Diffraktogramme von UM_2Al_3 ($M = Ni, Pd$) bei $T=295$ K gezeigt und in Fig. 8.5 das Ergebnis für UPd_2Al_3 bei $T=30$ K. In einem weiteren Experiment wurde eine zweite UPd_2Al_3 Probe sorgfältig gepulvert, um eventuelle Textureffekte von vornherein auszuschließen. Auch hier ergaben sich bei fixer Probenposition im gesamten Temperaturbereich R-Werte von 4% und bestätigten damit die $PrNi_2Al_3$ Struktur. Textureffekte spielen in diesen Verbindungen also eine wichtige Rolle.

8.2.2 Magnetische Struktur:

UNi_2Al_3

Fig. 8.6 zeigt das Differenzdiffraktogramm $I(1.7\text{ K}) - I(8\text{ K})$ von UNi_2Al_3 . Aus der Abwesenheit jeglicher magnetischer Bragg Reflexe kann im Rahmen der Messempfindlichkeit des Instruments eine obere Grenze des geordneten magnetischen Moments von $\mu < 0.2\mu_B$ abgeleitet werden. μ^+SR -Messungen [AmaG 92] an polykristallinem UNi_2Al_3 ließen auf eine einfache kommensurable antiferromagnetische Struktur mit einem geordneten magnetischen Moment von $\mu = 0.1\mu_B$ schließen.

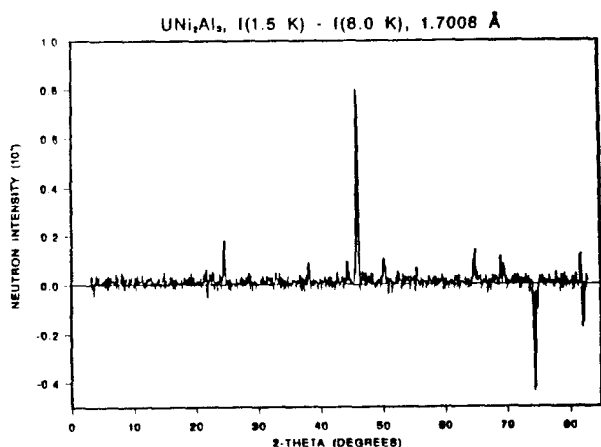


Abb. 8.6 Differenzdiffraktogramm $I(1.7\text{ K}) - I(8\text{ K})$ von UNi_2Al_3 .

Die auftretenden Peaks geringer (integrierter) Intensität befinden sich auf Winkelpositionen nuklearer Peaks und sind als Abziehfehler zu interpretieren.

UPd_2Al_3

Fig. 8.7 zeigt das gemessene Diffraktogramm von UPd_2Al_3 bei $T=1.7$ K. Selbst in diesem, den stärksten nuklearen Braggpeak voll abbildenden Maßstab sind magnetische Intensitäten klar erkennbar. Das Differenzdiffraktogramm $I(1.7\text{ K}) - I(20\text{ K})$ sowie die entsprechenden berechneten magnetischen Intensitäten sind in Abb. 8.8 gezeigt. Diese Abbildungen veranschaulichen die hervorragende Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten. Die Rietveld-Analyse ergab für die magnetische Struktur einen R-Wert von 15.1%. Das magnetische Intensitätsprofil ließ sich eindeutig einer einfachen antiferromagnetischen AF-I Struktur zuordnen. Diese magnetische Struktur entspricht einer Verdopplung der chemischen Einheitszelle mit Propagationvektor $\vec{k} = (0\ 0\ 1/2)$. Die geordneten magnetischen Momente liegen in der leichten hexagonalen Ebene und bilden ferromagnetische Schichten, die entlang der c-Achse antiferromagnetisch gekoppelt sind. Die Gitterkonstante c entspricht dabei dem kürzesten Uran-Uran-Abstand. Das geordnete magnetische Moment beträgt $\mu = 0.85 \pm 0.03\ \mu_B$. Dieser Wert ist um den Faktor 100 größer als der Betrag der geordneten magnetischen Momente in anderen supraleitenden schweren Fermionen Systemen. Um die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes zu ermitteln wurde die UPd_2Al_3 Probe zusätzlich auf dem 2-Achsen-Diffraktometer P2AX vermessen. Als erstes wurde der Temperaturbereich in der Nähe des supraleitenden Phasenübergangs untersucht. Eine mit einem SQUID-Magnetometer durchgeführte Messung ergab für die hier untersuchte Probe eine Sprungtemperatur von 1.8 K. Die Breite des Übergangs (10% - 90% des diamagnetischen Signals) betrug 0.2 K. Fig. 8.9 a und 8.9 b zeigen den stärksten magnetischen Bragg Peak $0\ 0\ 1/2$ bei $T=1.5$ K und $T=4.2$ K. Im Rahmen der statistischen Fehler konnten keinerlei Unterschiede in der magnetischen Intensität oberhalb und unterhalb der supraleitenden Sprungtemperatur festgestellt werden. Diese Messungen zeigten damit die Koexistenz von supraleitenden schweren Fermionen und langreichweitiger magnetischer Ordnung mit lokalisierten magnetischen Momenten von der Größenordnung $1\mu_B$.

UPd₂Al₃, 1.7 K, 1.7008 Å

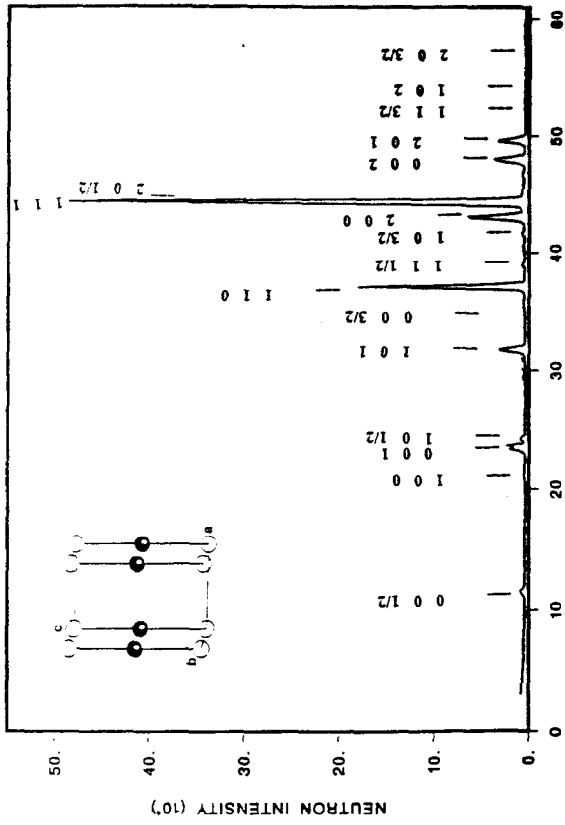
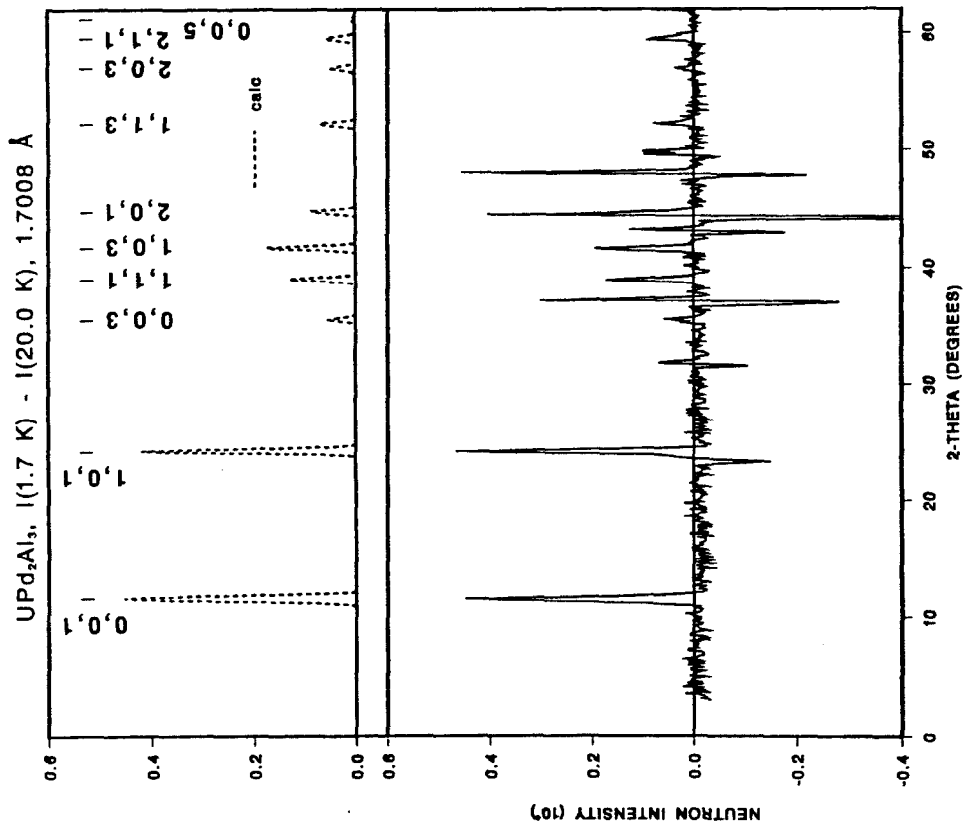


Abb. 8.7 (oben). Diffraktogramm von UPd₂Al₃ bei T = 1.6 K. Selbst in diesem Maßstab sind die magnetischen Intensitäten (0 0 1/2), (1 0 1/2), (1 1 1/2) und (1 0 3/2) klar erkennbar. Die entsprechende magnetische Struktur ist schematisch im Inset gezeigt: Ferromagnetische Schichten innerhalb der leichten, hexagonalen Ebene, antiferromagnetisch gekoppelt entlang der c-Achse. Die Indizierung erfolgte gemäß der chemischen Einheitszelle.

Abb. 8.8 (rechts). Im unteren Teil ist das Differenzdiffraktogramm I (T=1.7 K) - I (T = 20 K) von UPd₂Al₃ gezeigt. Abziehfehler nuklearer Peaks zeigen das typisch oszillatorische Verhalten mit einer integrierten Intensität I von I=0. Der Untergrund ist für kleine Streuwinkel negativ und strebt für größere Streuwinkel gegen null; im Einklang mit paramagnetischer Streuung bei T = 20 K. Im oberen Teil sind die errechneten magnetischen Intensitäten für die oben beschriebene magnetische Struktur dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten ist hervorragend. Im Rahmen der Rietveld-Analyse ergab sich ein R-Wert von 15.1% für die magnetische Struktur. Im Gegensatz zu nuklearen Strukturen ist dies ein sehr guter Wert, da die Rietveldprogramme stets auf den stärksten nuklearen Braggpeak skalieren.



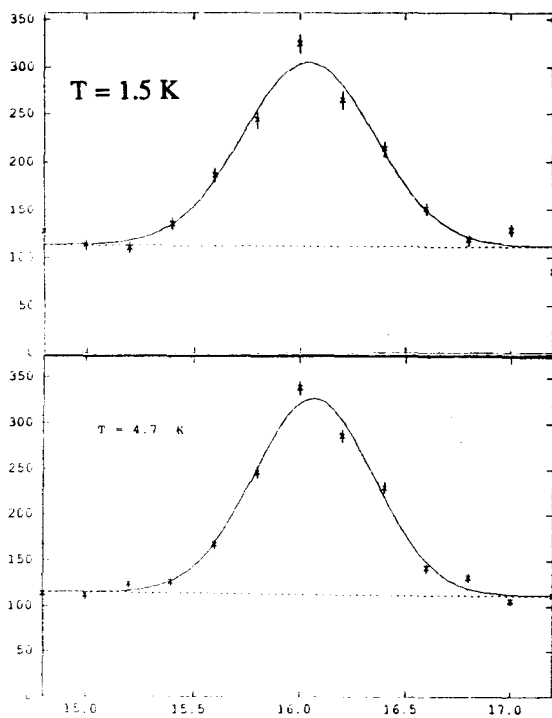


Abb. 8.9 Der stärkste magnetische Braggpeak ($0\ 0\ 1/2$), sowohl oberhalb ($T=4.7\ \text{K}$) als auch unterhalb ($T=1.5\ \text{K}$) der supraleitenden Sprungtemperatur.

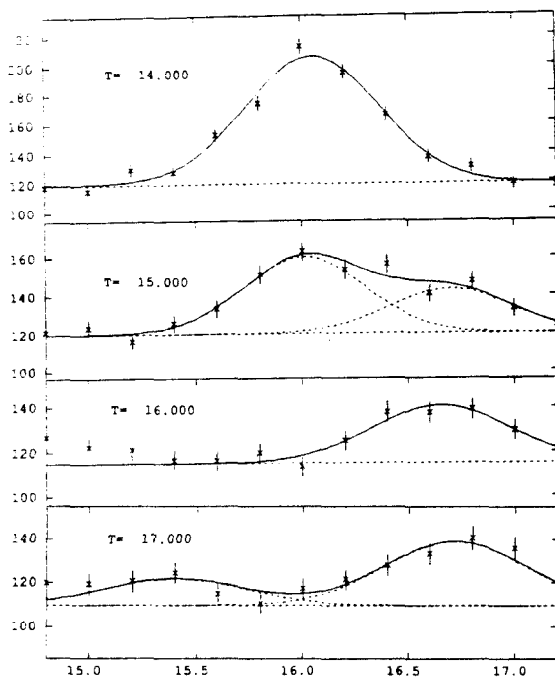


Fig. 8.10 Der magnetische Braggreflex ($0\ 0\ 1/2$) in der Nähe der Néeltemperatur.

Anschließend wurden die Proben langsam aufgeheizt. Ziel war die Untersuchung des magnetischen Phasenübergangs. Bei $T=14\ \text{K}$, was der durch makroskopische Messungen ermittelten Néeltemperatur entspricht, ist der magnetische Peak $0\ 0\ 1/2$ noch voll entwickelt. Bei stärkerem Aufheizen bis $T=16\ \text{K}$ entsteht links und rechts des $0\ 0\ 1/2$ Reflexes zusätzliche magnetische Intensität. Aus der Winkelposition dieser Satelliten kann eine inkommensurable Struktur mit Propagationsvektor $\vec{k} = (0\ 0\ 0.5 \pm 0.021)$ bestimmt werden. Für die gemessenen Intensitäten kommt nur das positive Vorzeichen in Betracht, das einem Intensitätsverhältnis von 2:1 von rechtem zu linkem Satelliten entspricht. Das Vorhandensein dieser IC- Struktur wurde durch Messen von insgesamt vier magnetischen Braggreflexen bestätigt. Eine Bestimmung der magnetischen Struktur und des magnetischen Moments scheiterte an der zu geringen Intensität; gerade oberhalb der Meßempfindlichkeit. Die IC- Phase war bis $T=20\ \text{K}$ beobachtbar. Bei anschließendem Abkühlen der Probe ist diese zweite magnetische Phase jedoch so gut wie verschwunden. Diese extreme Hysterese ist bei inkommensurablen magnetischen Strukturen jedoch nicht ungewöhnlich [Bak 82]. Die Ergebnisse der Pulverdiffraktion bezüglich der magnetischen Struktur von UPd_2Al_3 sind in der folgenden Fig. 8.11 zusammengefaßt.

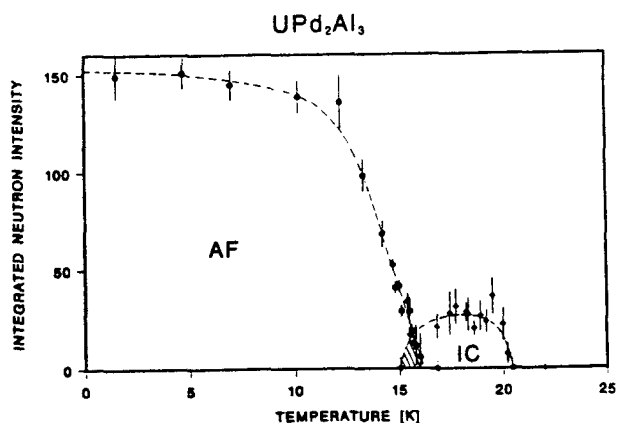


Abb. 8.11 Durch Neutronenpulverdiffraktion ermitteltes magnetisches Phasendiagramm von UPd_2Al_3 .

8.3 Einkristalldiffraktion

Durch die kürzlich gelungene Herstellung von UPd_2Al_3 Einkristallen war eine wesentlich genauere Untersuchung der magnetischen und supraleitenden Eigenschaften möglich. Der hier benutzte Kristall mit einem Volumen von ca. 0.1 cm^3 war von N. Sato (Tohoku University, Sendai 980, Japan) mittels der Czochalsky- Methode hergestellt worden. Details sind in [SatS 92] zu finden. Dieser Kristall wurde auf dem 2- Achsen- Diffraktometer P2AX untersucht. Um einen möglichst hohen Fluß zu erhalten wurde eine Wellenlänge von 1.03 \AA verwendet. Die Kollimation betrug $60'/30'/60'$ und zur Unterdrückung höherer Ordnungen wurde ein Plutoniumfilter eingesetzt. Der Kristall wurde in der Streuebene entlang der Achsen $0 \ 0 \ 1$ und $1 \ 1 \ 0$ orientiert. Insgesamt wurden Messungen an den magnetischen Bragg- Peaks $(0 \ 0 \ 1/2)$, $(1,1,1/2)$ und $(0 \ 0 \ 3/2)$ durchgeführt. Diese Einkristalluntersuchungen befinden sich in völliger Übereinstimmung mit der durch die Pulverdiffraktion ermittelten einfachen, antiferromagnetischen AF-I Struktur. Fig. 8.12 zeigt die Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität des magnetischen Braggpeaks $(0 \ 0 \ 1/2)$ von UPd_2Al_3 .

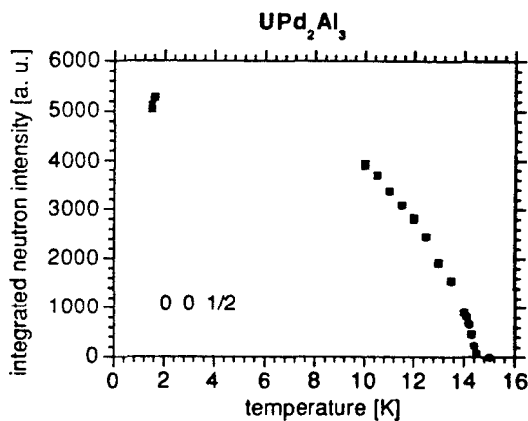


Abb. 8.12 Integrierte Intensität des magnetischen Braggpeaks $(0 \ 0 \ 1/2)$ in Abhängigkeit der Temperatur in UPd_2Al_3 .

Im folgenden beschränke ich mich auf die Ergebnisse des stärksten magnetischen Reflexes $(0 \ 0 \ 1/2)$. Die Néeltemperatur wurde zu 15.54 K ermittelt. Oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur konnte keine weitere magnetische Struktur gefunden werden. Eine

inkommensurable Phase mit Propagationsvektor $\vec{k} = (0 \ 0 \ 0.521)$, wie sie in der Pulverdiffraktion beobachtet worden war, kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Eine in Japan durchgeführtes Neutronendiffraktionsexperiment an einem weiteren UPd_2Al_3 - Einkristall [KriF92] konnte ebenfalls keine IC- Phase entdecken. Fig. 8.13 zeigt den Logarithmus des magnetischen Ordnungsparameters $\mu \propto \sqrt{I}$ gegenüber dem Logarithmus der reduzierten Temperatur $(T_C - T)/T_C$. Der aus der Steigung ermittelte kritische Exponent beträgt $\beta = 0.5 \pm 0.01$ und zeigt damit klassisches Verhalten.

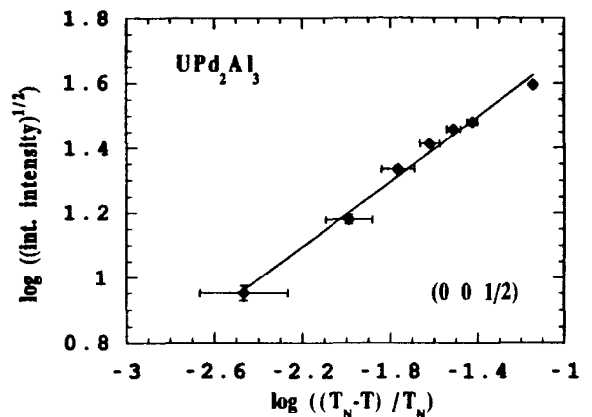


Abb. 8.13 Logarithmus des magnetischen Ordnungsparameters gegen den Logarithmus der reduzierten Temperatur. Der aus der Steigung ermittelte kritische Exponent beträgt $\beta = 0.5 \pm 0.01$ und zeigt damit klassisches Verhalten.

Ein überraschendes Ergebnis erbrachte die Untersuchung in der Nähe des supraleitenden Phasenübergangs (vergleiche Fig. 8.14). Unterhalb $T < 2.6 \text{ K}$ wird der magnetische Braggpeak $(0 \ 0 \ 1/2)$ schmaler. Solch ein Verhalten weist normalerweise auf ein Anwachsen der magnetischen Korrelationslänge hin. Erstaunlicherweise nimmt die Amplitude des magnetischen Reflexes ebenfalls ab. Beide Größen weisen ein Minimum bei der supraleitenden Sprungtemperatur $T_C = 1.85 \text{ K}$ auf. Unterhalb von 1.8 K nimmt sowohl die Breite als auch die Amplitude des Braggpeaks $(0 \ 0 \ 1/2)$ wieder zu und sie erreichen ihre ursprünglichen Werte (von $T = 2.6 \text{ K}$) bei $T = 1.49 \text{ K}$. Dieser Effekt in der Größenordnung von 10% für die integrierte magnetische Intensität ist reproduzierbar und unabhängig vom Heiz- oder Kühlprozeß, zeigt mit anderen Worten also keine Hysterese. Die Winkelposition bleibt in diesem Temperaturbereich

konstant, wobei die instrumentelle Genauigkeit $\pm 0.01^\circ$ betrug.

8.4 Interpretation und Zusammenfassung

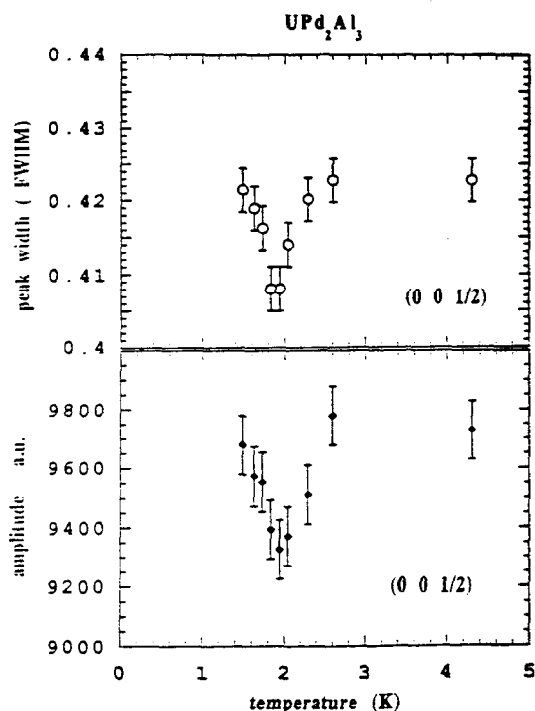


Abb. 8.14a In der Umgebung der supraleitenden Sprungtemperatur zeigt UPd_2Al_3 sowohl in der Amplitude als auch in der Breite des magnetischen Reflexes $(0\ 0\ 1/2)$ eine Anomalie.

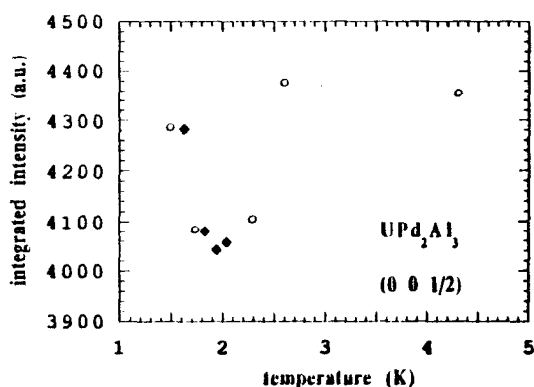


Abb. 8.14b Die aus der Breite und Amplitude resultierende integrierte Intensität des magnetischen Braggreflexes $(0\ 0\ 1/2)$ in UPd_2Al_3 .

Polykristalline Proben von UM_2Al_3 ($M=Ni, Pd$) wurden mittels Neutronenpulverdiffraktion untersucht. Die in der Literatur angegebene $PrNi_2Al_3$ - Struktur konnte für beide Verbindungen bestätigt werden. Die Pulverdiffraktionsexperimente zeigten außerdem, daß Textureffekte in diesen Substanzen eine wichtige Rolle spielen. Im Falle von UNi_2Al_3 ergab die Abwesenheit jeglicher magnetischer Braggreflexe im Rahmen der Empfindlichkeit des Instruments eine obere Schranke für das geordnete magnetische Moment von $\mu < 0.2\mu_B$. Für UPd_2Al_3 konnte die magnetische Ordnung als eine einfache antiferromagnetische AF-I Struktur identifiziert werden. Der Betrag des geordneten magnetischen Momentes liegt zwei Größenordnungen über den sonst in supraleitenden Schweren Fermionen gefundenen Werten von $10^{-2}\mu_B$ und beträgt $\mu = 0.85 \pm 0.03\mu_B$. Die Pulvermessungen zeigten keinerlei Veränderungen der magnetischen Streuintensität beim Übergang in die supraleitende Phase. Damit wurde die Koexistenz von Supraleitung Schwerer Fermionen und langreichweitiger magnetischer Ordnung lokalisierter magnetischer Momente der Größenordnung $\mu = 1\mu_B$ bewiesen. In den Pulvermessungen wurde oberhalb der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur von $T_N = 15$ K eine weitere, inkommensurable magnetische Phase mit Propagationsvektor $\vec{k} = (0\ 0\ 0.521)$ entdeckt. Diese Phase war bis $T = 20$ K stabil. Der gegenüber der AF-I Struktur etwas größere Propagationsvektor bedeutet im Ortsraum eine kürzere Periodizität und zeigt damit die wachsende Unordnung mit steigender Temperatur. Diese IC- Phase weist eine starke Hysterese auf, beim Abkühlen war sie fast gänzlich unterdrückt. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß weder makroskopische Messungen noch Neutronendiffraktion an UPd_2Al_3 Einkristallen eine solche IC- Phase entdecken konnten. μ^+ SR- Messungen an polykristallinem UPd_2Al_3 konnten eine inkommensurable magnetische Struktur ausschließen [AmaF 92]. Damit scheidet diese IC- Phase als intrinsische Eigenschaft von UPd_2Al_3 wohl aus. Es bleibt die Frage, wodurch eine zweite

inkommensurable magnetische Struktur zustande kam. Als mögliche Erklärungen bieten sich mechanischer Stress und sehr geringe Mengen (<2%) einer Fremdphase an.

Messungen an einem UPd_2Al_3 Einkristall konnte die antiferromagnetische AF-I Struktur bestätigen. Der kritische Exponent beträgt $\beta=0.5\pm 0.01$ und zeigt damit klassisches Verhalten. Eine weitere, in Japan durchgeführte Einkristalldiffraktionsstudie [KriF 92] fand diffuse kritische Streuung und zeigte, daß der Phasenübergang zweiter Ordnung ist. Auch dort ergab sich der kritische Exponent wieder zu $\beta=0.5$ und bestätigte das einfache Molekularfeldverhalten. Interessant ist die Tatsache, daß für Temperaturen $0.06 < T_{red} < 0.1$ ein anderer Wert $\beta_2=0.362$ des kritischen Exponenten gefunden wurde. Dieser Wert liegt recht nahe bei 0.345 für ein dreidimensionales (3D) Heisenbergmodell. Makroskopische Einkristallmessungen [GraB 92, VisN 92] enthüllten ein komplexes B-T Phasendiagramm, das in Fig. 8.14 gezeigt ist.

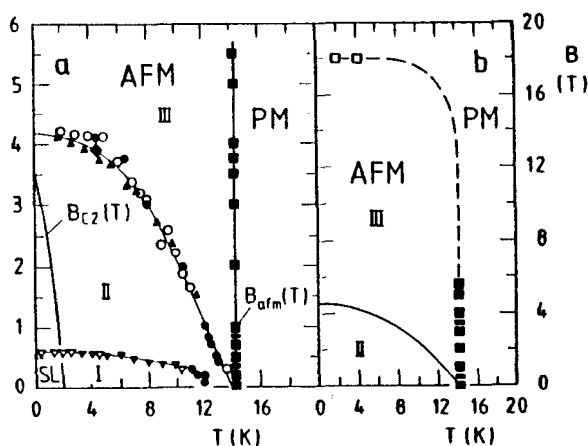


Abb. 8.15 Durch makroskopische Messungen bestimmtes magnetisches Phasendiagramm von UPd_2Al_3 [GraB 92].

Für ein senkrecht zur c- Achse angelegtes Magnetfeld ergeben sich drei unterschiedliche magnetische Phasen, welche in der Nähe der Néeltemperatur zu einem trikritischen Punkt zusammenlaufen. Die Änderung des kritischen Exponenten weist damit eventuell auf die Koexistenz verschiedener magnetischer Phasen in der Nähe der magnetischen Ordnungstemperatur hin. Zur

Überprüfung des klassischen Verhaltens ist in Fig. 8.15 die Temperaturabhängigkeit des reduzierten, geordneten magnetischen Momentes gezeigt; diesmal zusammen mit den in Japan gemessenen Daten und zum Vergleich mit einer $j=1/2$ Brillouinfunktion. Die Übereinstimmung ist überraschend gut.

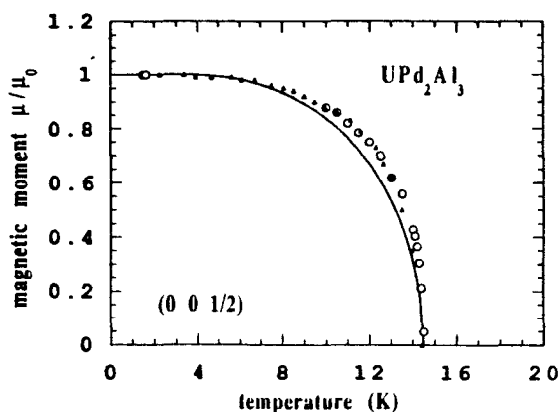


Abb. 8.16 Reduziertes magnetisches Moment von UPd_2Al_3 gegenüber der Temperatur. Offene Kreise und geschlossene Dreiecke entsprechen den Ergebnissen der in der Schweiz bzw. in Japan durchgeführten Experimente. Zum Vergleich ist außerdem eine $j=1/2$ Brillouinfunktion geplottet.

Magnetische Messungen weisen auf eine $j=4$ $5f^2$ -Urankonfiguration in UPd_2Al_3 hin [GraB 92]. Wenn man nun bedenkt, daß das außergewöhnlich große geordnete magnetische Moment von $0.85 \mu_B$ relativ nahe dem Wert $1 \mu_B$ eines klassischen Elektrons kommt, kann man den Schluß ziehen, daß das Zusammenwirken unterschiedlicher Teile der Fermifläche für das komplexe Verhalten in UPd_2Al_3 verantwortlich sind. Insbesondere scheint im Mittel etwa ein Elektron pro U- Atom zu einem einfachen klassischen magnetischen Verhalten zu führen. Die Einkristallmessungen zeigten außerdem eine Anomalie in der Breite als auch in der Intensität des magnetischen Braggpeaks (0 0 1/2) in der Umgebung der supraleitenden Sprungtemperatur. Sowohl die vollständige Vermessung (genauere Messung, Erweiterung zu tieferen Temperaturen, Anlegen eines Magnetfeldes) als auch eine Erklärung dieses ungewöhnlichen Verhaltens stehen zur Zeit noch aus. Bemerkenswert ist jedoch, daß Messungen der Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes

$B_{c2}(T)$ und der Eindringtiefe $\lambda(T)$ mittels magnetischer und μ^+ SR- Messungen zu dem Ergebnis kamen, daß UPd_2Al_3 ein schwach koppelnder BCS- Supraleiter ist [AmaF 92]. Auch diese Tatsache steht im Gegensatz zu allen anderen supraleitenden Systemen Schwerer Fermionen und kann als weiterer Hinweis gelten, daß verschiedene elektronische Kanäle die verschiedenen physikalischen Effekte verursachen. Diese verschiedenen elektronischen Anteile sind allerdings nicht unabhängig voneinander. Der große Sprung in der spez. Wärme beim supraleitenden Phasenübergang zeigt eine Kopplung von Schwere Fermionen Zustand und Supraleitung. Die Anomalie der magnetischen Streuintensität in der Nähe der Sprungtemperatur läßt ebenso klar auf eine Kopplung zwischen magnetischem und supraleitendem Ordnungsparameter schließen. Zukünftigen Untersuchungen bleibt es vorbehalten, das subtile Wechselspiel dieser verschiedenen elektronischen WW näher zu studieren.

9. Allgemeine Zusammenfassung

Alle in dieser Arbeit untersuchten Substanzen gehören zur Klasse der Schweren Fermionen. Durch Neutronenstreuexperimente wurde vor allem das Zusammenspiel von magnetischen WW und Kondo- Effekt, respektive Inter- Platz- und Intra- Platz- WW studiert, die die Grundzustandseigenschaften dieser Systeme bestimmen. Mit Hilfe der Neutronendiffraktion wurden die magnetischen Strukturen bestimmt, sowie durch inelastische Messungen die jeweiligen magnetischen Anregungsspektren.

Im Falle von CePtSi konnte gezeigt werden, daß diese Verbindung (für $T > 1.5$ K) nicht magnetisch ordnet. Anomalien der Suszeptibilität und des Hall-Koeffizienten sind wahrscheinlich auf geringe Mengen einer Fremdphase zurückzuführen. Für CePtGe wurde die magnetische Ordnung bestätigt. Die aus der quasielastischen Linienbreite ermittelten Kondotemperaturen befinden sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus makroskopischen Messungen. Darüber hinaus wurden die CF- Parameter und die dazugehörigen Niveau- Schemata bestimmt.

In $UCu_{4+x}Al_{8-x}$ konnte der Übergang von einem magnetisch ordnenden System Schwerer Fermionen zu einem reinen Fermi- Flüssigkeits- Zustand untersucht werden. Soweit diese Substanzen magnetisch ordnen, zeigen sie eine einfache antiferromagnetische AF1- Struktur. Sowohl die makroskopischen Messungen, als auch die Neutronendiffraktion legten eine Beschreibung dieses Systems gemäß Doniach's Phasendiagramm nahe, das heißt im Rahmen gut lokalisierter magnetischer Momente. Solch ein Verhalten ist in 5f- (speziell in Uran-) Systemen sehr selten anzutreffen. Inelastische Messungen mit Hilfe der TOF- Technik zeigte dann aber, daß elektronische Beiträge itineranten Charakters eine wesentliche Rolle spielen. So konnten keine CF- Anregungen festgestellt werden, und die quasielastische Streuung ist extrem breit. Die Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Linienbreite ist anomal. Für bestimmte Konzentrationen nimmt die Linienbreite mit steigender Temperatur ab. Für Cer- Verbindungen gibt es

allerdings theoretische Ansätze, die ein solches Verhalten erklären könnten [KojK 84].

In $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_2Ge_2$ läßt sich durch Änderung der Konzentration die Hybridisierungsstärke gezielt beeinflussen. Dadurch erzielt man wie in $UCu_{4+x}Al_{8x}$ einen Übergang von langreichweitiger magnetischer Ordnung zu paramagnetischem Verhalten. Für mittlere Konzentrationen entsteht jedoch eine zweite magnetische Phase. Diese ist durch inkommensurabel modulierte, magnetische Strukturen mit kleinem Propagationsvektor und stark reduzierten geordneten magnetischen Momenten charakterisiert. Diese zweite magnetische Phase kann am Besten durch auf Grund von Austausch- WW aufgespaltene Bänder schwerer Quasiteilchen, das heißt, als Bandmagnetismus Schwerer Fermionen beschrieben werden [GreW 88, WelG 90]. Die Theorie reproduziert dabei das experimentell gefundene Phasendiagramm und speziell die Ordnungs- und Kondo- Temperaturen sehr gut. Gerade diese ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften lassen eine Untersuchung des magnetischen Anregungsspektrums als sehr lohnenswert erscheinen. Dabei ergab sich, daß die Kristallfelder der Verbindungen mit $x=10\%$ und $x=28\%$ mehr oder weniger identisch mit $CeCu_2Ge_2$ ($x=0\%$) sind. Die Proben der Konzentrationen $x=50\%$ und $x=65\%$ zeigten dagegen so gut wie überhaupt keinen magnetischen Response. Im Gegensatz zur quasielastischen Streuung weisen die inelastischen Beiträge keine allmähliche Linienverbreiterung mit allmählich anwachsender Hybridisierung auf, sondern eher ein Schwellenverhalten (threshold behaviour). Von besonderem Interesse ist hier die Probe mit der Konzentration von $x=28\%$. Aufgrund des Phasendiagramms erwartet man hier schon itineranten Magnetismus, das inelastische Anregungsspektrum ist aber noch ganz ähnlich zu reinem $CeCu_2Ge_2$.

Neutronendiffraktion an dem Schweren Fermionen Supraleiter UPd_2Al_3 erbrachte bisher folgende Ergebnisse: Die Verbindung ordnet unterhalb $T_N = 15.5$ K in einer einfachen antiferromagnetischen Struktur. Hierbei liegt das magnetische Moment in der hexagonalen Ebene, und ferromagnetische Schichten sind entlang der c- Achse antiferromagnetisch

gekoppelt. Diese Struktur bricht die hexagonale Symmetrie. Das geordnete magnetische Moment beträgt $\mu=0.85\mu_B$. Die langreichweitige magnetische Ordnung ist koexistent mit der supraleitenden Phase. Die Magnetisierung folgt einem klassischen Molekularfeld- Verhalten und hat dementsprechend einen kritischen Exponenten von $\beta=1/2$. Ein Minimum, sowohl in der Breite, als auch in der Amplitude am supraleitenden Phasenübergang zeigen eine Kopplung von magnetischem und supraleitendem Ordnungsparameter. Im Falle von UNi_2Al_3 ergab die Abwesenheit jeglicher magnetischer Momente eine obere Grenze des geordneten magnetischen Momentes von $\mu<0.2\mu_B$. Weitere Messungen (und eventuell auch weitere Theorien) sind notwendig, um das außergewöhnliche Verhalten von UPd_2Al_3 zu erklären.

10. Referenzen :

- [Abri 65] A. A. Abrikosov, *Physics* 2, 5, (1965)
- [AepG 87] G. Aepli, A. Goldman, G. Shirane, E. Bucher and M. - Ch. Lux- Steiner, *Phys. Rev. Lett* 58, 808, (1987)
- [AmaF 92] A. Amato, R. Feyerherm, F. N. Gyax, A. Schenck, M. Weber, R. Caspary, P. Hellmann, C. Schank, C. Geibel, F. Steglich, D. G. MacLaughlin, E. A. Knetsch, R. H. Heffner, *Europhys. Lett.* 19, 127, (1992)
- [AmaG 92] A. Amato, C. Geibel, F. N. Gyax, R. H. Heffner, E. A. Knetsch, D. E. MacLaughlin, C. Schank, A. Schenck, F. Steglich, M. Weber, *Z. Phys. B* 86, 159, (1992)
- [Ambr 91] N. d'Ambrumenil, *Nature* Vol. 352, 472, (1991)
- [AmoB 92] G. Amoretti, A. Blaise, R. Caciuffo, D. Di Cola, J. M. Fournier, M. T. Hutchings, G. H. Lander, R. Osborn, A. Severing and A. D. Taylor, *J. Phys. Condens. Matter* 4, 3459, (1992)
- [Ande 61] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 124, 41, (1961)
- [Bak 82] Per Bak, *Rep. Prog. Phys.* 45, 587, (1982)
- [BecF 77] K. W. Becker, P. Fulde, J. Keller, *Z. Phys. B* 28, 9, (1977)
- [Berg 64] G. J. van der Berg, *Prog. Low Temp. Phys.* IV, ed. C. J. Gorter, North Holland, Amsterdam (1964)
- [Bert 68] E. F. Bertaut, *Acta Cryst. A* 24, 217, (1968)
- [BicC 87] N. E. Bickers, D. L. Cox, J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* 36, 2036, (1987)
- [BluF 62] M. Blume, A. J. Freeman, R. E. Watson, *J. Chem. Phys.* 37, 1245, (1962)
- [BoeK 87] F. R. de Boer, J. C. P. Klaasse, P. A. Veenhuizen, A. Böhm, C. D. Bredl, U. Gottwick, H. M. Mayer, L. Pawlak, U. Rauchschwalbe, H. Spille, F. Steglich, *JMMM* 63&64, 91, (1987)
- [BuyH 85] Buyers and Holden in: *Handbook on the physics and chemistry of the actinides*, Vol. 2, eds. A. J. Freeman and G. H. Lander, Elsevier Science Publishers 1985
- [CoxB 85] D. L. Cox, N. E. Bickers, J. W. Wilkins, *J. Appl. Phys.* 57, 3166, (1985)
- [CoxB 86] D. L. Cox, N. E. Bickers, J. W. Wilkins, *JMMM* 54 - 57, 333, (1986)
- [CoxG 88] D. L. Cox and N. Grewe, *Z. Phys. B* 71, 321, (1988)
- [DasR 69] K. C. Das, D. K. Ray, *Phys. Rev.* 187, 777, (1969)
- [DasR 70] K. C. Das, D. K. Ray, *Sol. State Comm.* 8, 2025, (1970)
- [DesS 82] H. U. Desgranges, U. Schotte, *Phys. Lett.* 55A, 38, (1982)
- [Doni 77] S. Doniach, *Physica* 91 B, 231, (1977)
- [Else 90] *J. Appl. Cryst.* 23, 73, (1990)

- [ErdR 83] P. Erdős, J. M. Robinson, *The Physics of Actinide Compounds*, Plenum Press (1983)
- [Fuld 79] P. Fulde in: *Handbook on the physics and chemistry of rare earth*, Vol.2, eds. K. A. Gschneidner Jr. and L. Eyring, North Holland, Amsterdam (1979)
- [FulL 85] P. Fulde and M. Loewenhaupt, *Advances in Physics* Vol. 34 No. 5 589, (1985)
- [FulK 88] P. Fulde, J. Keller, G. Zwicknagel in: *Solid State Physics* 41 (1988), eds. H. Ehrenreich and D. Turnbull, Academic Press
- [GeiA 90] C. Geibel, U. Ahlheim, A. L. Giorgi, G. Sparn, H. Spille, F. Steglich, *Physica B* 163&164, 194, (1990)
- [GeiT 91] C. Geibel, S. Thies, D. Kaczorowski, A. Mehner, A. Grauel, B. Seidel, U. Ahlheim, R. Helfreich, K. Petersen, C. D. Bredl and F. Steglich
Z. Phys. B - Condensed Matter 83, 305, (1991)
- [GeiS 91] C. Geibel, C. Schank, S. Thies, H. Kitazawa, C. D. Bredl, A. Böhm, M. Rau, A. Grauel, R. Caspary, R. Helfreich, U. Ahlheim, G. Weber and F. Steglich
Z. Phys. B - Condensed Matter 84, 1, (1991)
- [GeiA 91] C. Geibel, U. Ahlheim, C. D. Bredl, J. Diehl, A. Grauel, R. Helfreich, H. Kitazawa, R. Köhler, R. Modler, M. Lang, C. Schank, S. Thies, F. Steglich, N. Sato and T. Komutsabara, *Physica C* 185 - 189, 2652 (1991)
- [GalG 85] R. M. Galera, D. Givord, J. Pierre, A. P. Murani, C. Vettier, K. R. A. Ziebeck, *JMMM* 47&48, 139, (1985)
- [GalM 85] R. M. Galera, A. P. Murani, J. Pierre, *J. Physique* 46, 303, (1985)
- [GalM 87] R. M. Galera, A. P. Murani, J. Pierre, K. R. A. Ziebeck, *JMMM* 63&64, 594, (1987)
- [GreK 81] N. Grewe and H. Keiter, *Phys. Rev. B* 24, 4420, (1981)
- [GreW 88] N. Grewe, B. Welslau, *Sol. State Comm.* 65, 437, (1988)
- [GreS 90] N. Grewe and F. Steglich in: *Handbook on the physics and chemistry of rare earth*, Vol. 14, eds. K. A. Gschneidner Jr. and L. Eyring, North Holland, Amsterdam (1990)
- [GriL 84] B. H. Grier, J. M. Lawrence, V. Murgai, R. D. Parks, *Phys. Rev. B* 29 (5), 2664, (1984)
- [HamF 88] A. Hamzic, A. Fert, M. Miljak and S. Horn, *Phys. Rev. B* 38, 7141, (1988)
- [Hewa 73] A. Hewat, Harwell Report, AERE- R7350 (1973)
- [Holl 78] E. Holland- Moritz, Dissertation KFA Jülich, (1978)
- [HorH 81] S. Horn, E. Holland- Moritz, M. Loewenhaupt, F. Steglich, H. Scheuer, A. Benoit, J. Flouquet, *Phys. Rev. B* 23, 3171, (1981)
- [HovE 82] E. R. Hoverstreydt, N. Engel, K. Klepp, B. Chabot, E. Parthé, *J. Less Comm. Metals* 85, 247, (1982)
- [HutC 64] M. T. Hutchings in: *Solid State Physics* Vol. 16, 227, eds. F. Seitz and B. Turnbull, Academic Press N. Y. (1964)
- [JahT 37] H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. of the Royal Soc.* A161, 220, (1937)
- [Jahn 38] H. A. Jahn, *Proc. of the Royal Soc.* A164, 117, (1938)

- [KagK 88] H. Kaga and H. Kubo, *Solid State Comm.* 65, 257, (1988)
- [KasS 85] Theory of heavy fermions and valence fluctuations, Springer Series in Solid State Science Vol. 62, eds. T. Kasuya and T. Saso, Springer Verlag (1985)
- [Kasu 56] T. Kasuya, *Prog. Theor. Phys.* 16, 45, (1956)
- [KleP 82] K. Klepp, E. Parthé, *Acta Cryst. B* 38, 1105, (1982)
- [KnoS 87] G. Knopp, H. Spille, A. Loidl, K. Knorr, U. Rauchschwalbe, R. Felten, G. Weber, F. Steglich, A. P. Murani, *JMMM* 63&64, 88, (1987)
- [KnoL 89] G. Knopp, A. Loidl, K. Knorr, L. Pawlak, M. Duczmal, R. Caspary, U. Gottwick, H. Spille, F. Steglich, A. P. Murani, *Z. Phys. B- Condensed Matter* 77, 95, (1989)
- [KoiK 84] H. Kojima, Y. Kuramoto, M. Tachiki, *Z. Phys. B* 54, 293, (1984)
- [Kond 64] J. Kondo, *Prog. Theor. Phys.* 32, 37, (1964)
- [Korr 50] J. Koringa, *Physica* 16, 601, (1950)
- [Kram] H. A. Kramers, *Proc. Acad. Sci. Amst.* 33, 959, (1930)
- [KriF 92] A. Krimmel et al, wird veröffentlicht
- [Land 36] L. Landau and I. Pomeranchuk, *Phys. Z. Sowj.* 10, 649, (1936)
- [Land 80] G. H. Lander in : CEF and structural effects in f- electron systems, eds. J. E. Crow, R. P. Guertin and T. W. Mihalisin, Plenum Press Ney York (1980)
- [LanB 91] G. H. Lander, M. S. S. Brooks, B. Johansson, *Phys. Rev. B* Vol. 43, No. 16, 13672, (1991)
- [LawT 85] J. M. Lawrence, J. D. Thompson, Y. Y. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 54, 2537, (1985)
- [LeaL 62] K. R. Lea, M. J. M. Leask and W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* 23, 1381, (1962)
- LeeR 86] P. A. Lee, T. M. Rice, J. W. Serene, L. J. Sham, J. W. Wilkins, *Comments on Cond. Matter Phys.* 12, 99, (1986)
- [LeeS 87] W. H. Lee and R. N. Shelton, *Phys. Rev. B* Vol.35, No.10, 5369, (1987)
- [LeeK 88] W. H. Lee, H. C. Ku and R. N. Shelton, *Phys. Rev. B* 38, 11562, (1988)
- [LoiK 89] A. Loidl, G. Knopp, H. Spille, F. Steglich, A. P. Murani, *Physica B* 156&157, 794, (1989)
- [LooG 87] C. K. Loong, B. H. Grier, S. M. Shapiro, J. M. Lawrence, R. D. Parks, S. K. Sinha, *Phys. Rev. B* 35, 3092, (1987)
- [Love 86] S. W. Lovesey, "Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter", Oxford University Press, (1986)
- [MarL 71] M. Marshall, S. W. Lovesey, "Theory of Thermal Neutron Scattering", Oxford University Press, (1971)
- [Migd 58] A. B. Migdal, *Sov. Phys. JEPT* 34, 996 (1958)
- [Mura 85] A. P. Murani, *Phys. Rev. Lett.* 54, 1444, (1985)

- [MurM 85] A. P. Murani, W. C. M. Mattens, F. R. de Boer, G. H. Lander, *Phys. Rev. B* 31, 52, (1985)
- [Mura 87] A. P. Murani, *Phys. Rev. B* 36, 5705, (1987)
- [MurB 80] Murray and Buyers in: CEF and structural effects in f- electron systems, eds. J. E. Crow, R. P. Guertin and T. W. Mihalisin, Plenum Press New York (1980)
- [Nozi 74] P. Nozières, *J. Low. Temp. Phys.* 17, 31, (1974)
- [Nozi 85] P. Nozières, *Ann. Phys. Fr.* 10, 19, (1985)
- [OttF 87] H. R. Ott, Z. Fisk, Heavy - electron actinide materials in: Handbook on the physics and chemistry of the actinides, Vol. 5, eds. A. J. Freeman and G. H. Lander, Elsevier Science Publishers (1984)
- [Park 69] R. D. Parks (Editor): Superconductivity, Dekker, N. Y. (1969)
- [PieS 92] L. Pietronero and S. Strässler, *Europhys. Lett.* 18 (7), 627, (1992)
- [RahM 90] S. Rahmann, T. Mihalisin, J. E. Crow, P. Schlottmann, *Sol. State Comm.* 75, 279, (1990)
- [RebR 88] L. Rebelsky, K. Reilly, S. Horn, H. Borges, J. D. Thompson, J. D. Willis, R. Aikin, R. Caspary and C. D. Bredl, *J. Appl. Phys.* 63 (8), 3405, (1988)
- [RebR 90] L. Rebelsky, K. Reilly, S. Horn, H. Borges, J. D. Thompson, R. Caspary, *J. Appl. Phys.* 67 (9), 5206, (1990)
- [Riet 69] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2, 65, (1969)
- [RogC 89] P. Rogl, B. Chevalier, M. J. Besnus and J. Etourneau, *JMMM* 80, 305, (1989)
- [RosL 84] J. Rossat - Mignot, G. H. Lander, P. Burlet, Neutron elastic scattering of the actinides in: Handbook on the physics and chemistry of the actinides, Vol. 1, eds. A. J. Freeman and G. H. Lander, Elsevier Science Publishers (1984)
- [RudK 54] M. A. Rudermann and C. Kittel, *Phys. Rev.* 96, 99, (1954)
- [SatS 92] N. Sato, T. Sakon, N. Takeda, T. Komatsubara, C. Geibel, F. Steglich, *J. Phys. Soc. Jpn.* 61, 32, (1992)
- [SchF 90] J. Schefer, P. Fischer, H. Heer, A. Isacson, M. Koch, and R. Thut *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Research A* 288, 477, (1990)
- [SchW 66] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff, *Phys. Rev.* 149, 491, (1966)
- [SerS 87] M. Sera, T. Satoh and T. Kasuya, *J. Phys. Soc. Jpn.* 56, 1932, (1987)
- [SevH 89] A. Severing, E. Holland- Moritz, B. Frick, *Phys. Rev. B* 29, 2664, (1984)
- [Spar 90] G. Sparn, Dissertation TH Darmstadt, (1990)
- [Squi 78] G. L. Squires, "Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering" Cambridge University Press, (1978)
- [SteA 79] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* 43, 1892, (1979)
- [SteG 90] F. Steglich, C. Geibel, S. Horn, U. Ahlheim, M. Lang, G. Sparn, A. Loidl,

- A. Krimmel, W. Assmus, JMMM 90&91, 383, (1990)
- [SteS 90] F. Steglich, G. Sparn, R. Moog, S. Horn, A. Grauel, M. Lang, M. Novak, A. Loidl, A. Krimmel, K. Knorr, A. P. Murani, M. Tachiki, Physica B 163, 19, (1990)
- [Stev 52] K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. A 65, 209, (1952)
- [Stew 84] G. R. Stewart, Rev. Mod. Phys. 56, 755, (1984)
- [Suhl 65] H. Suhl, Physics 2, 39, (1965)
- [ThaL 90] P. Thalmeier and B. Lüthi in: Handbook on the physics and chemistry of rare earth, Vol. 14, eds. K. A. Gschneidner Jr. and L. Eyring, North Holland, Amsterdam (1990)
- [UemL 91 a] Y. J. Uemura, L. P. Le, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, W. D. Wu, J. H. Brewer, T. M. Riseman, C. L. Seaman, M. B. Maple, M. Ishikawa, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, G. Saito and H. Yamochi, Phys. Rev. Lett. 66, No. 20, 2665, (1991)
- [UemK 91 b] Y. J. Uemura, L. A. Keren, P. Le, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, W. D. Wu, J. H. Brewer, R. L. Whetten, S. M. Huang, Sophia Lin, R. B. Kaner, F. Diederich, S. Donovan, G. Grüner and K. Holczer, Nature Vol.352, 605
- [VisN 92] A. de Visser, H. Nakotte, L. T. Tai, A. A. Menovsky, S. A. M. Mentik, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosch, Physica B 179, 84, (1992)
- [Walt 84] U. Walter, J. Phys. Chem. Solids 23, 1381, (1984)
- [WelG 90] B. Welslau, N. Grewe, Physica B 165&166, 387, (1990)
- [YanL 91] H. D. Yang and W. H. Lee, Phys. Rev. B 43, 3664, (1991)
- [Yosi 57] K. Yosida, Phys. Rev. 106, 895, (1957)

Anhang

Tabelle III Die CF-Parameter der 32 Punktgruppen. Unterstreichen bedeuten komplexe B_m bzw. O_m^n .

point group	CF-parameters	number of independent CF-parameters	type of CF-symmetry	point group	CF-parameters	number of independent CF-parameters	type of Cf-symmetry	
C_1	B_2, B_1, B_2	26	lower symmetry	D_{4h}, D_{2d}	B_2	5	tetragonal	
C_i	$B_2, B_1, B_2, B_1, B_1, B_1$ $B_2, B_1, B_2, B_1, B_1, B_1$ $B_2, B_1, B_2, B_1, B_1, B_1$			C_{4v}, D_4	$B_2, B_1, B_2, B_1, B_1, B_1$ $B_2, B_1, B_2, B_1, B_1, B_1$ $B_2, B_1, B_2, B_1, B_1, B_1$			
C_2	B_2, B_2	14	lower symmetry	D_{6h}, D_{3h}	$B_2^{(a)}$	4(3)	hexagonal	
$C_{2v}(C_2)$	B_2, B_1, B_1			C_{6v}, D_6	$B_2, B_1, B_2, B_1, B_1, B_1$ $B_2, B_1, B_2, B_1, B_1, B_1$ $B_2, B_1, B_2, B_1, B_1, B_1$			
C_{2h}	B_2, B_1, B_1	9	lower symmetry	O_h, T_d, O	$B_2, B_1, B_2, B_1, B_1, B_1$ $B_2, B_1, B_2, B_1, B_1, B_1$ $B_2, B_1, B_2, B_1, B_1, B_1$	2	cubic ^{c)}	
D_2	B_2, B_2			T_h, T	$B_2, B_1, B_2, B_1, B_1, B_1$ $B_2, B_1, B_2, B_1, B_1, B_1$ $B_2, B_1, B_2, B_1, B_1, B_1$			
C_{2v}	B_2, B_1, B_1			simultaneous change of sign possible				
D_{2h}	B_2, B_1, B_1	8	hexagonal					
C_3	B_2							
$C_{3i}(S_6)$	B_2, B_1, B_1 B_2, B_1, B_1	6	tetragonal					
C_4	B_2							
S_4	B_2, B_1, B_1							
C_{4h}	B_2, B_1, B_1	6	hexagonal					
D_3	B_2							
C_{3v}	B_2, B_1, B_1							
D_{3d}	B_2, B_1, B_1							

a) B_2 vanishes if $c/a = \sqrt{8/3}$
 b) if point charge model applies: $B_2 = \pm 8/77 B_1$
 c) $B_1 = 5 B_2$ or $B_1 = -5 B_2$
 $B_2 = -21 B_1$ or $B_2 = 21 B_1$

Tabelle I

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

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

Tabelle II

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

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

Danksagung

Ganz besonders herzlich bedanken möchte ich mich bei meinem " local supervisor " Dr. Andrea Severing, die sich stets bereit fand, ihre Zeit zu opfern und mir zu helfen. Ich danke ebenso Prof. Dr. Alois Loidl für die Überlassung dieser Arbeit und sein wissenschaftliches und politisches Engagement. Danke auch an Dr. Christoph Geibel für die Herstellung der Proben. Darüber hinaus hatten zahlreiche Kollegen mehr oder weniger Anteil an dieser Arbeit. Für besonders erfolgreiche Zusammenarbeit seien hier namentlich erwähnt: Dr. Garry McIntyre, Dr. Armir Murani, Dr. Hannu Mutka, Dr. Helmut Schober, Gerd Lautenschläger, Dr. Peter Fischer , Dr. Peter Böni, die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Furrer, Prof. Dr. Siegfried Horn, Andreas Grauel, Dr. Paul Canfield. Merci an alle Freunde und Kollegen, die mich während der Zeit meiner Dissertation unterstützt haben.