

DISSERTATION

Thermische Ausdehnung und spontane Magnetostriktion in intermetallischen Selten-Erd-Verbindungen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des
akademischen Grades eines Doktors der
technischen Wissenschaften

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
von

Dipl.-Ing. Andreas Lindbaum
Wehlistr.32-38/1/4, A-1200 Wien
Matrikelnummer 8625087
geboren am 18.Mai 1967 in Wien

Wien, im April 1994

Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Dissertation war die Untersuchung der Einflüsse der verschiedenen Wechselwirkungen auf die thermische Ausdehnung von intermetallischen Selten-Erd- Verbindungen, wobei besonders die Auswirkungen der magnetischen Eigenschaften im Mittelpunkt des Interesses standen.

Die Messungen der thermischen Ausdehnung erfolgten mithilfe eines konventionellen Röntgenpulverdiffraktometers mit einem eingebauten Tieftemperatureinsatz durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter im Temperaturbereich von 4K bis maximal 500K.

Eine Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen zum Verständnis der thermischen Ausdehnung von intermetallischen Verbindungen wird in Kapitel 2 gegeben. Nach der Besprechung von allgemeinen thermodynamischen Zusammenhängen werden einfache theoretische Modelle für die Beiträge der Gitterschwingungen, der Bandelektronen, des Bandmagnetismus (einschließlich Spinfluktuationen) und der lokalen Selten-Erd- Momente diskutiert. In den weiteren Kapiteln werden dann diese theoretischen Modelle mit der experimentell bestimmten isotropen und anisotropen thermischen Ausdehnung verschiedener Selten-Erd- Verbindungen verglichen.

In Kapitel 3 werden durch eine Gegenüberstellung der thermischen Ausdehnung der nichtmagnetischen kubischen Laves Phasen YAl_2 , YNi_2 , YCo_2 und $Y_{0.9}Lu_{0.1}Mn_2$ die Beiträge der Gitterschwingungen, der Bandelektronen und der Spinfluktuationen voneinander getrennt und im Rahmen der theoretischen Modelle von Kapitel 2 diskutiert.

Es folgt in Kapitel 4 eine eingehende Diskussion der magnetischen $RECo_2$ - Verbindungen (RE = Seltene Erde), welche ebenfalls in der kubischen Laves Phase kristallisieren. In dieser Gruppe von Verbindungen treten unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur zwei zusätzliche interessante Effekte in der thermischen Ausdehnung auf: Einerseits kommt es durch die magnetische Ordnung des Co - Systems (Bandmagnetismus) zu beträchtlichen positiven Beiträgen zum Kristallvolumen, andererseits bewirkt die Kristallfeldwechselwirkung der lokalen RE - Momente eine Verzerrung der kubischen

Symmetrie entlang der jeweiligen Magnetisierungsrichtung. Beide Mechanismen konnten mithilfe einfacher theoretischer Überlegungen und durch Vergleich der verschiedenen Verbindungen untereinander zumindest qualitativ gut verstanden werden.

Eine Untersuchung von YMn_2H_x -Hydriden folgt im Kapitel 5, wo die Auswirkung der Aufweitung des Kristallgitters von YMn_2 durch den Einbau von Wasserstoff demonstriert wird. Sowohl die Verkleinerung der riesigen in YMn_2 auftretenden Volumsanomalie bei der magnetischen Ordnungstemperatur, als auch die Unterdrückung des Spinfluktuationsbeitrages im paramagnetischen Bereich sind ein klarer Hinweis auf die zunehmende Lokalisierung der Mn - Momente durch den Wasserstoffeinbau. Was die Verzerrung der Symmetrie dieser kubischen Laves Phasen betrifft, stellt die Probe mit $x = 0.5$ (ein H-Atom pro primitiver Elementarzelle) einen besonders interessanten Fall dar. Es treten nämlich in dieser Verbindung anisotrope Verzerrungen auf, die um ein Vielfaches größer als erwartet sind.

Der Einfluß der Kristallfeld- und der Austauschwechselwirkung der RE^{3+} -Ionen auf die anisotrope thermische Ausdehnung der orthorhombischen $RECu_2$ - Verbindungen ($CeCu_2$ - Struktur) wird in Kapitel 6 anhand von $TmCu_2$ und $GdCu_2$ untersucht. Die Berücksichtigung eines aus der Literatur bekannten Satzes von Kristallfeldparametern für $TmCu_2$ ermöglichte im Rahmen eines einfachen theoretischen Modells eine halbqualitative Erklärung des anomalen Verhaltens der thermischen Ausdehnung im paramagnetischen Bereich ($T_N \simeq 6K$). Die beobachteten großen Anomalien der thermischen Ausdehnung von $GdCu_2$ unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur von 42K sind ausschließlich auf die Austauschwechselwirkung zurückzuführen, da die Kristallfeldwechselwirkung der Gd^{3+} - Ionen ($L = 0$) vernachlässigbar ist.

Die in Kapitel 7 präsentierte Untersuchung der spontanen Magnetostriktion in den hexagonalen ternären Verbindungen YCo_4B und $CeCo_4B$ ($CeCo_4B$ -Struktur) führt zum dem Ergebnis, daß in beiden Systemen die Austauschwechselwirkung der Co - Momente unterhalb der Ordnungstemperatur einen

Beitrag zur thermischen Ausdehnung verursacht, welcher in c - und a - Richtung deutlich verschieden ist. In $CeCo_4B$ kommt es aufgrund der $4f$ - $3d$ - Hybridisierung zusätzlich zu einem anomalen Verhalten des Kristallvolumens.

Danksagung

Von den vielen Personen, die zur Entstehung dieser Dissertation beigetragen haben, gilt mein besonderer Dank

- a.o.Prof. Dr. Ernst Gratz, welcher mir die Fortführung des Physikstudiums im Rahmen einer Dissertation in seiner Arbeitsgruppe ermöglichte und mich bei meiner Arbeit stets freundschaftlich und mit viel Interesse unterstützte,
- meinem guten Freund Dipl.-Ing. Martin Rotter für die vielen Diskussionen, welche mir besonders auf dem Gebiet der theoretischen Festkörperphysik sehr weitergeholfen haben,
- meinen Kollegen Markus Maikis und Dipl.-Ing. Robert Hauser für zahlreiche Diskussionen und Anregungen,
- Dr. Ashot Markosyan von der Lomonosow Universität Moskau für die viele Hilfe, vor allem beim Studium der RCO_2 Verbindungen,
- Prof. Henryk Figiel und seiner Gruppe aus Krakau für die Anregung zur Untersuchung der YMn_2H_x -Hydride,
- N.M.Hong von der Universität Hanoi für die Zusammenarbeit beim Studium von $CeCo_4B$ und YCo_4B .

Diese Arbeit wurde vom österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung FWF im Rahmen des Projekts P-8913 finanziert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
1.1	Problemstellung	8
1.2	Meßtechnik	9
2	Theoretische Grundlagen	10
2.1	Thermische Ausdehnung allgemein	10
2.1.1	Isotrope thermische Ausdehnung (Volumsausdehnung)	10
2.1.2	Anisotrope thermische Ausdehnung	11
2.1.3	Grüneisen-Parameter	13
2.2	Quasiharmonische Näherung und Debye Modell für den Phononenbeitrag zur isotropen thermischen Ausdehnung	14
2.3	Klassischer Beitrag der Bandelekttronen zur isotropen thermischen Ausdehnung	15
2.4	Einfluß des Bandmagnetismus auf die isotrope thermische Ausdehnung im Grundzustand (T=0K)	16
2.5	Isotrope thermische Ausdehnung durch Spinfluktuationen	20
2.6	Einfluß des lokalen Magnetismus auf die anisotrope thermische Ausdehnung	21
3	Vergleich der isotropen thermischen Ausdehnung von YAl_2, YNi_2, YCo_2 und $Y_{0.9}Lu_{0.1}Mn_2$:	25
3.1	Einleitung	25
3.2	YAl_2 , YNi_2 und YCo_2	25

3.3	Beitrag der Spinfluktuationen zur thermischen Ausdehnung in $\mathbf{Y}_{0.9}\mathbf{Lu}_{0.1}\mathbf{Mn}_2$	30
4	Thermische Ausdehnung in magnetischen \mathbf{RECo}_2- Verbindungen ($\mathbf{RE}=\mathbf{Pr}$, \mathbf{Nd}, \mathbf{Sm}, \mathbf{Gd}, \mathbf{Tb}, \mathbf{Dy}, \mathbf{Er} und \mathbf{Tm}) und $\mathbf{Tm}_{1-x}\mathbf{Gd}_x\mathbf{Co}_2$	34
4.1	Einleitung	34
4.2	Volumsanomalie durch die Co-Ordnung	36
4.3	Die Verzerrung der kubischen Symmetrie durch die magnetische Ordnung des RE-Systems	39
4.3.1	Experimentelle Ergebnisse	39
4.3.2	Magnetische Beiträge zur anisotropen thermischen Ausdehnung in Selten-Erd- Verbindungen mit kubischer Punktsymmetrie	49
4.3.3	Bevorzugte Richtung der Magnetisierung	53
4.3.4	Zusammenhang zwischen Magnetisierungs- und Verzerrungsrichtung	56
4.3.5	Bedeutung des thermischen Erwartungswertes von O_2^0 für λ_{001} und λ_{111}	57
4.3.6	Art der Verzerrung (Dehnung oder Stauchung)	58
4.3.7	Zusammenfassung und Diskussion	59
5	Thermische Ausdehnung in hydrierten $\mathbf{YMn}_2\mathbf{H}_x$- Verbindungen mit $x=0.5,1,2,3$:	62
5.1	Einleitung	62
5.2	Ergebnisse	63
5.3	Diskussion	70
5.3.1	Volumsanomalien	70
5.3.2	Verzerrung in $\mathbf{YMn}_2\mathbf{H}_{0.5}$	71
5.3.3	Thermische Ausdehnung im paramagnetischen Bereich	71

6	Anisotrope thermische Ausdehnung in RECu₂- Verbindungen (RE=Y, Gd, Tm)	73
6.1	Einleitung	73
6.2	Der Einfluß des Kristallfeldes auf die anisotrope thermische Ausdehnung in TmCu₂	76
6.3	Der Einfluß der Austauschwechselwirkung auf die anisotrope thermische Ausdehnung in GdCu₂	79
7	Spontane Magnetostraktion in YCo₄B und CeCo₄B	83
7.1	Einleitung	83
7.2	Ergebnisse	84
7.3	Diskussion	85
	7.3.1 YCo₄B	85
	7.3.2 CeCo₄B	87
	Schlußbemerkungen	89
	Literaturverzeichnis	90

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Problemstellung

Die thermische Ausdehnung ist eine wichtige physikalische Meßgröße, aus welcher auch wichtige Erkenntnisse zum besseren Verständnis des magnetischen Verhaltens von Festkörpern gewonnen werden können. Denn neben dem Einfluß der thermisch angeregten Gitterschwingungen, welche in den meisten Fällen den Hauptbeitrag zur thermischen Ausdehnung liefern, spielen auch magnetische Phänomene sowohl qualitativ als auch quantitativ eine wesentliche Rolle. Diese reichen von riesigen spontanen Veränderungen des Volumens der Elementarzelle am magnetischen Ordnungspunkt (z.B. YMn_2 , [35]) bis zu Veränderungen der Symmetrie der Kristallstruktur (z.B. REM_2 , [25], [54]). Das Studium solcher und ähnlicher Effekte läßt Rückschlüsse auf die Art der magnetischen Wechselwirkungen zu und ist daher eine wichtige Ergänzung zu anderen Untersuchungsmethoden, wie Messungen der Magnetisierung, der spezifischen Wärme oder Neutronenstreuexperimenten. So sind zum Beispiel positive Beiträge zum Volumen der Elementarzelle in der Größenordnung $\Delta V/V \simeq 10^{-3} - 10^{-2}$ ein klarer Hinweis für das Auftreten einer magnetischen Ordnung in einem System von delokalisierten Elektronen (z.B. $C\sigma$ -Elektronen in $RECo_2$), hingegen werden Veränderungen der Form der Elementarzelle meist durch die Wechselwirkung lokaler Mo-

mente untereinander und mit dem Kristallfeld verursacht (z.B. RE^{3+} Ionen in REM_2). Weiters tragen auch Spinfluktuationen zu einer Vergrößerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten im paramagnetischen Temperaturbereich bei.

Ziel der vorliegenden Dissertation war es nun, die thermische Ausdehnung von ausgewählten intermetallischen Selten-Erd- Verbindungen zu messen und unter Anwendung theoretischer Modelle insbesondere die magnetischen Einflüsse zu analysieren.

1.2 Meßtechnik

Alle experimentellen Daten wurden mithilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie erhalten, d.h. es wurden die Gitterparameter als Funktion der Temperatur bestimmt. Durch den Einbau eines Helium- Durchflußkryostaten der Firma *Oxford Instruments* in ein *Siemens D500 Röntgenpulverdiffraktometer* konnten die Messungen in einem Temperaturbereich von 4.2K bis maximal 500K durchgeführt werden. Als Strahlung wurde die Cobalt- $K\alpha$ Doppellinie verwendet, wobei ein Graphit- Sekundärmonochromator neben der Eliminierung der $K\beta$ -Linie auch zur Verminderung der Sekundärstrahlung der Proben diente. Was die theoretischen Grundlagen der Röntgenstreuung an Pulverproben, sowie Details über Meßapparatur, Probenpräparation, Meßvorgang, Auswertung und Korrektur der Meßdaten (mittels Beimengung von *Ge* als Standard) betrifft, so sei z.B. auf [30], [37] verwiesen.

Eine wesentliche Erleichterung des Meßvorgangs brachte die Steuerung des im Diffraktometer eingebauten Mikroprozessors *DACOMP* und des *Temperature Controllers* durch einen Personal Computer mittels eines *BASIC*- Computerprogrammes, welches auch im Rahmen dieser Dissertation entwickelt wurde. Nach Vorbereitung einer Messung (d.h. nach Auswahl der Röntgenreflexe, Festlegung der Temperaturschrittweiten etc.) ist nunmehr ein vollautomatischer Meßablauf einschließlich der Auswertung der Daten möglich.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Thermische Ausdehnung allgemein

2.1.1 Isotrope thermische Ausdehnung (Volumsausdehnung)

Die Volumsausdehnung eines Festkörpers wird durch den isotropen Ausdehnungskoeffizienten β beschrieben, für welchen folgender thermodynamischer Zusammenhang mit der freien Energie F besteht [1].

$$\beta = \left. \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right|_P = - \left. \frac{\partial \ln V}{\partial P} \right|_T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = \chi_T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = -\chi_T \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \chi_T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \quad (2.1)$$

mit

$$\frac{1}{\chi_T} = V \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \quad (2.2)$$

Die Temperaturabhängigkeit der isothermen Kompressibilität χ_T wird im folgenden gegenüber der Temperaturabhängigkeit von $\frac{\partial S}{\partial V}$ vernachlässigt. Zumindest für kleine Temperaturen ist dies eine sehr gute Näherung. Wie man aus Gl. (2.1) sieht, kann β in eine Summe von Einzelbeiträgen (Phononenbeitrag, Elektronenbeitrag, magnetische Beiträge, durch Index r gekennzeichnet) zerlegt werden, wenn die freie Energie F (und damit auch die Entropie S)

des Festkörpers als Summe der entsprechenden Beiträge geschrieben werden kann. Dies ist nur dann möglich, wenn Kopplungen zwischen diesen Beiträgen (z.B. Elektron - Phonon Kopplung) vernachlässigbar sind.

$$\beta = \sum_r \beta^r = \chi_T \sum_r \left(\frac{\partial S^r}{\partial V} \right)_T \quad (2.3)$$

Oft ist es zweckmäßig, anstelle des Ausdehnungskoeffizienten β die Volumenausdehnung ϵ_V anzugeben:

$$\epsilon_V = \frac{V - V_0}{V_0} = \int_{T_0}^T \beta dT = \sum_r \epsilon_V^r \quad (2.4)$$

Es ist sinnvoll, für das Referenzvolumen V_0 das Volumen bei $T=0$ zu wählen (d.h. $T_0=0$). Dann verschwinden per definitionem alle Beiträge zur thermischen Ausdehnung bei $T=0$.

2.1.2 Anisotrope thermische Ausdehnung

In anisotropen Festkörpern variiert nicht nur das Volumen, sondern auch die Gestalt mit der Temperatur und die thermische Ausdehnung wird durch einen Ausdehnungstensor β_{ij} beschrieben. Alle bisherigen Betrachtungen bleiben unter der Voraussetzung eines isotropen Spannungszustandes gültig. Der Ausdehnungstensor β_{ij} ist normalerweise durch

$$\beta_{ij} = \beta_{ji} = (\partial \epsilon_{ij} / \partial T)_\sigma \quad (2.5)$$

definiert. Dabei ist ϵ_{ij} eine Komponente des symmetrischen Anteils des Lagrange- Verzerrungstensors, der die Verzerrung des Körpers ausgehend von einem "Referenzzustand" beschreibt (Der asymmetrische Anteil hat für die freie Energie des Festkörpers keine Bedeutung, denn dieser bedeutet nur eine Drehung). σ_{ij} ist die zu ϵ_{ij} konjugierte Komponente des Spannungstensors

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} = V^{-1} (\partial F / \partial \epsilon_{ij})_{T, \epsilon'} \quad (2.6)$$

Der Strich bei ϵ' soll andeuten, daß alle anderen Komponenten des Verzerrungstensors konstant gehalten werden. Da bei symmetrischen Tensoren nur

6 Komponenten unabhängig voneinander sind, ist es normalerweise einfacher, die abgekürzte Schreibweise von Voigt zu verwenden (Gl. (2.7)). Die Komponenten des Verzerrungstensors lauten dann

$$\epsilon_1 = \epsilon_{11}, \text{ etc; } \epsilon_4 = 2\epsilon_{23} = 2\epsilon_{32}, \text{ etc. ,...} \quad (2.7)$$

Aus Gl. (2.5) und (2.6) wird mit $\lambda = 1-6$

$$\begin{aligned} \beta_\lambda &= (\partial\epsilon_\lambda/\partial T)_\sigma \\ \sigma_\lambda &= V^{-1}(\partial F/\partial\epsilon_\lambda)_{T,\epsilon'} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Man beachte, daß sich aus Gl.(2.7) und Gl.(2.8) für die entsprechenden Komponenten des Spannungstensors andere Zusammenhänge zwischen den σ_{ij} und den σ_λ ergeben (z.B. $\sigma_4 = (1/2)\sigma_{23}$).

Man definiert normalerweise elastische Konstanten und Kompressibilitäten durch

$$c_{\lambda\mu}^T = \left(\frac{\partial\sigma_\lambda}{\partial\epsilon_\mu}\right)_{\epsilon',T} \quad , \quad s_{\lambda\mu}^T = \left(\frac{\partial\epsilon_\lambda}{\partial\sigma_\mu}\right)_{\sigma',T} \quad (2.9)$$

Diese Größen sind durch folgende Matrixgleichung verknüpft:

$$\sum_\nu c_{\lambda\nu}^T s_{\nu\mu}^T = \delta_{\lambda\mu} \quad (2.10)$$

Schreibt man Gl. (2.5) analog zu Gl. (2.1) mit Hilfe der Definitionen (2.9) um und nimmt wieder wie in Kap.2.1.1 an, daß sich die freie Energie als eine Summe von Beiträgen der einzelnen Teilsysteme r schreiben läßt, so erhält man die Verallgemeinerung von Gl. (2.3):

$$\beta_\lambda = \sum_\mu s_{\lambda\mu}^T (\partial S/\partial\epsilon_\mu)_{\epsilon',T}/V = \sum_r \beta_\lambda^r = \sum_r \sum_\mu s_{\lambda\mu}^T (\partial S^r/\partial\epsilon_\mu)_{\epsilon',T}/V \quad (2.11)$$

Analog zu Gl. (2.4) läßt sich nun die Temperaturabhängigkeit des Verzerrungstensors wieder in ihre einzelnen Komponenten zerlegen (Gl. (2.12)),

wenn man als "Referenzzustand" den Zustand bei einer bestimmten Temperatur T_0 annimmt.

$$\epsilon_\lambda = \int_{T_0}^T \beta_\lambda dT = \sum_r \epsilon_\lambda^r \quad (2.12)$$

Die relative Volumsänderung $\Delta V/V_0$ läßt sich nun aus den Komponenten von ϵ mit Gl. (2.13) berechnen.

$$\Delta V/V_0 = \sum_{\lambda=1}^3 \epsilon_\lambda \quad (2.13)$$

2.1.3 Grüneisen-Parameter

Die folgenden Überlegungen sind ganz analog für den anisotropen Fall anzustellen, der Übersichtlichkeit zuliebe wird aber nur auf den isotropen Fall eingegangen.

Die dimensionslose Grüneisenfunktion $\gamma^r(V, T)$ ist definiert als:

$$\gamma^r(T, V) = \frac{\beta^r V}{\chi_T C_V^r} \quad \text{oder} \quad \beta^r = (\chi_T/V) \gamma^r(T, V) C_V^r \quad (2.14)$$

$$C_V^r = T \left. \frac{\partial S^r}{\partial T} \right|_V = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V \quad (2.15)$$

C_V^r ist die spezifische Wärme des Beitrags r bei konstantem Volumen. Aus der Definitionsgleichung (2.14) und Gl. (2.3) folgt:

$$\gamma^r(T, V) = \frac{1}{C_V^r} \left. \frac{\partial S^r}{\partial \ln V} \right|_T \quad (2.16)$$

Die Bedeutung der Definition (2.14) liegt darin, daß in vielen Fällen die Grüneisenfunktion $\gamma^r(T, V)$ näherungsweise eine Konstante ist (Grüneisenparameter). Wir wollen uns nun überlegen, unter welchen Bedingungen diese Funktion unabhängig von Volumen und Temperatur ist:

Wenn man die Energien der Zustände i des Subsystems r mit E_i^r bezeichnet, so erhält man aus den Gleichungen (2.14)- (2.17) die Beziehungen (2.18), (2.19), (2.20).

$$F^r = -kT \ln Z^r \quad Z^r = \sum_i e^{\frac{-E_i^r}{kT}} \quad (2.17)$$

$$C_V^r = \frac{\langle E_i^r (E_i^r - \langle E_i^r \rangle) \rangle}{kT^2} \quad (2.18)$$

$$\left. \frac{\partial S^r}{\partial V} \right|_T = - \frac{\langle (dE_i^r/dV)(E_i^r - \langle E_i^r \rangle) \rangle}{kT^2} \quad (2.19)$$

$$\gamma^r(T, V) = - \frac{V \langle (dE_i^r/dV)(E_i^r - \langle E_i^r \rangle) \rangle}{\langle E_i^r (E_i^r - \langle E_i^r \rangle) \rangle} \quad (2.20)$$

Hier sind die $\langle E_i^r \rangle$ definiert als:

$$\langle E_i^r \rangle = (1/Z^r) \sum_i E_i^r e^{\frac{-E_i^r}{kT}} \quad (2.21)$$

Die im allgemeinen temperatur- und volumsabhängige Funktion $\gamma^r(T, V)$ ist also eine Konstante, wenn $\frac{V}{E_i^r} \frac{dE_i^r}{dV}$ unabhängig vom Zustand i ist:

$$\frac{V}{E_i^r} \frac{dE_i^r}{dV} = K \quad (2.22)$$

Denn dann ergibt sich Gl. (2.20) zu:

$$\gamma^r(T, V) = -K \quad (2.23)$$

2.2 Quasiharmonische Näherung und Debye Modell für den Phononenbeitrag zur isotropen thermischen Ausdehnung

Die harmonische Näherung für die Gitterschwingungen eines Kristalls macht die Beschreibung durch nicht miteinander wechselwirkende Phononen möglich. Allerdings gibt es nur in anharmonischen Modellen Gitterschwingungsbeiträge zur thermischen Ausdehnung. In einer ersten Näherung

zur Berücksichtigung der anharmonischen Effekte verwendet man die quasi-harmonische Theorie, welche eine Volumensabhängigkeit der Eigenfrequenzen $\omega_j = \omega_j(V)$ (bzw. $\omega_j = \omega_j(\epsilon_\lambda)$ im anisotropen Fall) annimmt.

$$E_i^{phon} = \sum_j (n_j^{(i)} + 1/2) \hbar \omega_j(V) \quad (2.24)$$

Die Grüneisenfunktion $\gamma^{phon}(T, V)$ ist konstant, wenn alle Eigenfrequenzen $\omega_j(V)$ in gleicher Weise von V abhängen:

$$\frac{d\omega_j(V)}{dV} = \frac{\omega_j(V)}{V} \cdot const \quad (2.25)$$

Dann gilt nämlich für E_i^{phon} die Gl. (2.22) und

$$\gamma^{phon}(T, V) = -const \quad (2.26)$$

Mit Annahme (2.25) ergibt sich also aus Gl. (2.14)

$$\beta^{phon} = \frac{\chi_T}{V} \gamma^{phon} C_V^{phon} = K^{phon} C_V^{phon} \quad (2.27)$$

mit einem konstanten Koeffizienten K^{phon} .

Durch die Beschreibung der Gitterschwingungen mit dem Debye Modell (siehe z.B. [2]) ergibt sich mit Gl. (2.4) und Gl. (2.27):

$$\epsilon_V^{phon} = 3\gamma^{phon} \chi_T k_B T D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \quad D(z) = \frac{3}{z^3} \int_0^z \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (2.28)$$

2.3 Klassischer Beitrag der Bandelekttronen zur isotropen thermischen Ausdehnung

Da die Einteilchenenergien ϵ_j der Bandelekttronen auch vom Volumen des Festkörpers abhängen, ergibt sich auch daraus ein Beitrag zur thermischen Ausdehnung. Wenn die ϵ_j analog zu den $\hbar\omega_j$ der Phononen im Kapitel 2.2 (Gl. (2.24) bis (2.26)) wieder in gleicher Weise von V abhängen, ergibt sich:

$$\beta^{el} = \frac{\chi_T}{V} \gamma^{el} C_V^{el} = K^{el} C_V^{el} \quad (2.29)$$

Für den dreidim. Potentialtopf ist diese Bedingung exakt erfüllt (mit $\gamma^{el}=2/3$):

$$E_i = E_{n_1 n_2 n_3} = (\hbar^2/2m)(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)V^{-2/3} \quad (2.30)$$

$$\frac{V}{E_i} \frac{dE_i}{dV} = -(2/3) \quad (2.31)$$

Wenn man annimmt, daß Gl. (2.29) auch für Bandelektronen gilt, so erhält man mit $C_V^{el} \propto D(E_F)T$ den bekannten T-Beitrag zum Ausdehnungskoeffizienten β (bzw. T^2 -Beitrag zu ϵ_V):

$$\epsilon_V^{el} \propto D(E_F)T^2 \quad (2.32)$$

$D(E_F)$ bezeichnet die Zustandsdichte der Bandelektronen an der Fermienergie.

2.4 Einfluß des Bandmagnetismus auf die isotrope thermische Ausdehnung im Grundzustand (T=0K)

Die Elektronen eines Bandes (z.B. des 3-d Bandes) ordnen im Grundzustand magnetisch, wenn die durch die Bandaufspaltung bedingte Vergrößerung der gesamten kinetischen Energie des Bandes durch den Gewinn an Austauschenergie mehr als kompensiert wird (Stoner Kriterium). Die kinetische Energie kann aber durch eine Vergrößerung des Kristallvolumens zusätzlich verringert werden, was zu sehr großen positiven Volumsanomalien führen kann (siehe auch [3]). Dies soll durch die folgende sehr einfache Argumentation, basierend auf dem Stoner Modell, gezeigt werden:

Wir gehen hier nur auf den Fall einer ferromagnetischen Ordnung ein. Das für unsere Zwecke entscheidende Resultat, daß es nämlich durch die magnetische Ordnung in einem delokalisierten Elektronensystem zu großen Volumsanomalien proportional zu M^2 kommt, gilt jedoch allgemein, wenn der Parameter A

in einer Entwicklung nach Gl.(2.46) stark vom Volumen abhängt. Die Bandaufspaltung sei gegeben durch die Anzahl N_+ und N_- der Elektronen im Majoritätsband (spin up) und Minoritätsband (spin down).

$$N_+ = N_0 + \frac{\Delta N}{2} \quad N_- = N_0 - \frac{\Delta N}{2} \quad (2.33)$$

$$\Delta N = N_+ - N_- \quad (2.34)$$

Die gesamte Magnetisierung des Bandes ist durch ΔN bestimmt:

$$M = \mu_B \Delta N \quad (2.35)$$

Die gesamte durch die Aufspaltung verursachte Änderung der kinetischen Energie lautet

$$\Delta E_{kin} = - \int_{\epsilon_F - \Delta\epsilon/2}^{\epsilon_F} D(\epsilon)\epsilon d\epsilon + \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \Delta\epsilon/2} D(\epsilon)\epsilon d\epsilon \quad (2.36)$$

mit

$$\Delta N \simeq (\Delta\epsilon)D(\epsilon_F) \quad (2.37)$$

wobei $D(\epsilon)$ die Zustandsdichte für eine Spinrichtung ist.

Wenn wir in den Integralen näherungsweise $D(\epsilon)$ durch die Zustandsdichte an der Fermienergie $D(\epsilon_F)$ ersetzen, lassen sich die Integrale einfach berechnen, und wir erhalten:

$$\Delta E_{kin} = (\Delta N)^2 \frac{1}{4D(\epsilon_F)} = \frac{1}{4\mu_B^2 D(\epsilon_F)} M^2 \quad (2.38)$$

Da nun die Zustandsdichte $D(\epsilon_F)$ mit wachsendem Volumen größer wird, wird ΔE_{kin} bei Volumsvergrößerung kleiner. Es ist also energetisch günstiger für den Kristall, ein größeres Volumen anzunehmen. Die Bandaufspaltung übt also einen positiven magnetischen Druck aus [3]:

$$P_M = - \left. \frac{\partial \Delta E_{kin}}{\partial V} \right|_M = - \frac{\frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{D(\epsilon_F)}}{4\mu_B^2} M^2 = \frac{1}{4\mu_B^2 V D(\epsilon_F)} \frac{\partial \ln D(\epsilon_F)}{\partial \ln V} M^2 \quad (2.39)$$

Der dimensionslose Parameter $\partial \ln D(\epsilon_F) / \partial \ln V$ ist positiv und nimmt für Heines Ausdruck für die d-Bandbreite den Wert 2/3 an [4].

Der Druck P_M ist über die Kompressibilität $\kappa = \chi_T$ mit der aus ihm resultierenden Volumsausdehnung verknüpft:

$$\left. \frac{\Delta V}{V} \right|_M = \kappa P_M = \kappa \frac{1}{4\mu_B^2 V_0 D(\epsilon_F)} \frac{\partial \ln D(\epsilon_F)}{\partial \ln V} M^2 = \kappa C M^2 \quad (2.40)$$

Es kommt also durch das Einsetzen der magnetischen Ordnung näherungsweise zu einer Ausdehnung des Kristalls proportional zum Quadrat der Magnetisierung. (V_0 ist hier das Einheitsvolumen, auf welches sich die extensiven Größen M , $D(\epsilon_F)$ und ΔE_{kin} beziehen). Die durch Gleichung (2.40) definierte Größe C ist der magnetoelastische (Volums)-Kopplungsparameter.

Welche Näherungen zu diesem Ergebnis führen, wollen wir nun durch eine vollständigere Betrachtung des Problems erörtern:

Wenn wir die Gl. (2.36) genauer auswerten, so ergibt sich statt Gl. (2.38) folgende Beziehung (siehe z.B. [5]):

$$\Delta E_{kin} = (\Delta N)^2 \frac{1}{4D(\epsilon_F)} = \frac{1}{4\mu_B^2 D(\epsilon_F)} M^2 + (1/4)BM^4 + \dots \quad (2.41)$$

mit

$$B = \frac{1}{4\mu_B^4 D(\epsilon_F)^3} ((D'/D)^2 - (D''/3D)) \quad (2.42)$$

Hier sind D' und D'' die erste bzw. zweite Ableitung von $D(\epsilon)$ nach ϵ an der Fermienergie ϵ_F . D steht für $D(\epsilon_F)$.

Wenn I das Austauschintegral zwischen zwei Atomen bezeichnet, so ist die gesamte Austauschenergie ΔE_{mag} gegeben durch

$$\Delta E_{mag} = -\frac{IM^2}{4\mu_B^2} \quad (2.43)$$

Somit können wir die gesamte durch die Magnetisierung M bedingte Energieänderung der Bandelektronen wie folgt schreiben:

$$\Delta E = \Delta E_{kin} + \Delta E_{mag} = (1/2)AM^2 + (1/4)BM^4 + \dots \quad (2.44)$$

mit

$$A = \frac{1}{2\mu_B^2 D(\epsilon_F)} (1 - ID(\epsilon_F)) = \frac{1}{2\mu_B^2} \left(\frac{1}{D(\epsilon_F)} - I \right) \quad (2.45)$$

Wie man sich leicht überlegen kann, ist der ferromagnetische Zustand für $A < 0$ und $B > 0$ stabil. Denn dann liegt für ΔE bei einer endlichen Magnetisierung $M_0 = (-A/B)$ ein Minimum vor, dessen Wert negativ ist. Aus $A < 0$ ergibt sich sofort das bekannte Stoner Kriterium $ID(\epsilon_F) > 1$.

Um die durch die Magnetisierung verursachte spontane Volumsveränderung ω_s ($\omega_s = \Delta V/V$) bestimmen zu können, müssen wir in Gl. (2.44) die elastische Energie des Festkörpers berücksichtigen:

$$\Delta E_{ges} = (1/2)AM^2 + (1/4)BM^4 + \dots + V_0(1/2)c\omega^2 \quad (2.46)$$

c bezeichnet die isotrope elastische Konstante ($c = 1/\kappa$).

Wenn wir nun annehmen, daß in A (Gl. (2.45)) $1/D(\epsilon_F)$ viel stärker als I von ω abhängt, und wenn wir die ω - Abhängigkeit der höheren Terme $O(M^4)$ in Gl. (2.46) nicht berücksichtigen, so ergibt sich aus der Extremalbedingung

$$\left. \frac{d}{d\omega} \Delta E_{ges} \right|_{\omega_s} = 0 \quad (2.47)$$

folgendes Ergebnis für ω_s :

$$\omega_s = \kappa \frac{1}{4\mu_B^2 V_0 D(\epsilon_F)} \left. \frac{\partial \ln D(\epsilon_F)}{\partial \omega} \right|_{\omega_s} M^2 \quad (2.48)$$

Damit haben wir dasselbe Ergebnis wie in Gl. (2.40) erhalten.

Alle Überlegungen dieses Kapitels beziehen sich auf den Grundzustand ($T=0$). Bei endlichen Temperaturen muß man die Fermiverteilungsfunktion in Gl. (2.36) einsetzen und erhält dadurch modifizierte Koeffizienten $A(T)$, $B(T)$,... (siehe z.B. [6] Kap.2.2.). Allerdings muß man auch den oft viel bedeutenderen Beitrag von thermisch induzierten Fluktuationen der Magnetisierung berücksichtigen, welche im nächsten Kapitel behandelt werden. Eventuelle Fluktuationen bei $T=0$ (Nullpunktsfluktuationen), die auch einen Beitrag zur Volumsausdehnung bewirken, sind in Gl. (2.48) nicht berücksichtigt.

2.5 Isotrope thermische Ausdehnung durch Spinfluktuationen

Die magnetischen Eigenschaften von Übergangsmetallen und deren Verbindungen (wie z.B. YCo_2) können vielfach nur durch die Berücksichtigung von Spinfluktuationen verstanden werden. H.Yamada [13] [14] diskutiert diese Fluktuationen der Magnetisierung M im Rahmen einer Landau-Ginzburg Theorie. Dazu wird folgender Ansatz für die freie magnetische Energiedichte gewählt:

$$\Delta f(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}a|\mathbf{m}(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{4}b|\mathbf{m}(\mathbf{r})|^4 + \frac{1}{6}c|\mathbf{m}(\mathbf{r})|^6 + \frac{1}{2}D \sum_i |\nabla m_i|^2 \quad (2.49)$$

Die freie magnetische Energie ergibt sich durch Integration der Energiedichte:

$$\Delta F = \frac{1}{V_0} \int d^3r \Delta f(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

a , b , c und D sind die Landau-Ginzburg Koeffizienten, die als temperaturunabhängig angenommen werden. Wie am Ende des vorigen Kapitels erwähnt, ergibt sich aus dem Stoner Modell durch die Berücksichtigung der Fermi-Verteilungsfunktion eine Temperaturabhängigkeit der Landau Koeffizienten a , b und c . Diese Temperaturabhängigkeit ist aber aufgrund der sehr hohen Fermitemperatur meist sehr schwach, und der Einfluß von Spinfluktuationen auf das Temperaturverhalten der freien magnetischen Energie ist bei weitem größer. Diese werden durch den letzten Term in der Landau-Ginzburg Entwicklung (2.49) berücksichtigt.

Wenn man in der freien Energie analog zu Gl. (2.46) die elastische Energie einführt, ergibt sich folgendes Resultat für den magnetischen Beitrag zur Volumsausdehnung (vgl. Gl. (2.40)):

$$\omega^{mag}(T) = \kappa C(M^2(T) + \xi_p^2(T)) \quad (2.51)$$

κ ist die Kompressibilität, C ist der magnetoelastische Kopplungsparameter, und $\xi_p^2(T)$ ist das Quadrat der Spinfluktuationsamplitude, welche von den Parametern a , b , c und D abhängt (siehe [13]). Eine Abschätzung aus der

mikroskopischen Theorie über die dynamische Suszeptibilität findet sich in [6] und [15].

2.6 Einfluß des lokalen Magnetismus auf die anisotrope thermische Ausdehnung

Bei den seltenen Erden und ihren Verbindungen kommt es aufgrund der Abhängigkeit der Kristallfeldparameter und der Austauschkopplungsparameter vom Verzerrungszustand des Festkörpers zu einer Kopplung der Kristallfeldwechselwirkung und der Austauschwechselwirkung mit dem Kristallgitter (magnetoelastische Wechselwirkung), welche sich auf die anisotrope thermische Ausdehnung auswirken kann (z.B. [7], [8], [9], [12]).

Die Kristallfeldwechselwirkung der Selten- Erd- Ionen wird ganz allgemein durch den Hamiltonoperator H_{cf} in Gleichung (2.52) beschrieben (die $O_l^m(\mathbf{J}_i)$ sind die Stevens Operatoren [10], die B_l^m sind die Kristallfeldparameter, \mathbf{J}_i ist der Drehimpulsoperator des Ions i). ϵ steht im folgenden für den gesamten Verzerrungstensor ϵ_{ij} .

$$H_{cf} = \sum_{i,lm} B_l^m(\epsilon) O_l^m(\mathbf{J}_i) \quad (2.52)$$

Daneben ist im magnetisch geordneten Zustand auch die Abhängigkeit der Heisenberg- Austauschwechselwirkung (Gl. 2.53) vom Verzerrungszustand zu berücksichtigen. Insbesondere bei Gd^{3+} , welches aufgrund seines reinen Spin- Moments keine Kristallfeldaufspaltung aufweist, ergibt sich daraus der einzige magnetische Beitrag zur thermischen Ausdehnung.

$$H_H = \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij}(\epsilon) \mathbf{J}_i \mathbf{J}_j \quad (2.53)$$

In der Molekularfeldnäherung nimmt der Heisenberg- Austauschoperator folgende Form an (siehe z.B. [34]):

$$H_H \simeq H_M = \sum_{ij} K_{ij}(\epsilon) (\mathbf{J}_i - \frac{1}{2} \langle \mathbf{J}_i \rangle) \langle \mathbf{J}_j \rangle \quad (2.54)$$

Der magnetische Hamilton- Operator $H_{mag} = H_{cf} + H_M$ läßt sich durch eine Taylor Entwicklung der Konstanten $B_l^m(\epsilon)$ und $K_{ij}(\epsilon)$ in einen von der Verzerrung unabhängigen und einen in der Verzerrung linearen Teil zerlegen. Für H_{cf} lautet diese Entwicklung:

$$H_{cf} = \sum_{i,lm} B_l^m(\epsilon) O_l^m(\mathbf{J}_i) \simeq \sum_{i,lm} B_l^m(\epsilon = 0) O_l^m(\mathbf{J}_i) + \sum_{i,lm,\lambda} \epsilon_\lambda \left. \frac{\partial B_l^m}{\partial \epsilon_\lambda} \right|_{\epsilon=0} O_l^m(\mathbf{J}_i) \quad (2.55)$$

Der letzte in ϵ_λ lineare Term beschreibt die magnetoelastische Kopplung der Kristallfeldwechselwirkung und wird oft als magnetoelastischer Hamiltonoperator H_{me}^I bezeichnet.

Für H_M lautet die analoge Entwicklung:

$$H_M \simeq \sum_{ij} K_{ij}(\epsilon = 0) (\mathbf{J}_i - \frac{1}{2} \langle \mathbf{J}_i \rangle) \langle \mathbf{J}_j \rangle + \sum_{ij\lambda} \epsilon_\lambda \left. \frac{\partial K_{ij}}{\partial \epsilon_\lambda} \right|_{\epsilon=0} (\mathbf{J}_i - \frac{1}{2} \langle \mathbf{J}_i \rangle) \langle \mathbf{J}_j \rangle \quad (2.56)$$

Der letzte in ϵ_λ lineare Term beschreibt hier die magnetoelastische Kopplung der Austauschwechselwirkung und wird oft als H_{me}^{II} bezeichnet.

Der magnetische Beitrag zur Verzerrung kann nun mit Hilfe von (2.1)– (2.12) berechnet werden.

$$\epsilon_\lambda^{mag} = \sum_{\mu} -(s_{\lambda\mu}^T/V) \left. \frac{\partial F_{mag}}{\partial \epsilon_\mu} \right|_{\epsilon=0} \quad (2.57)$$

Die freie Energie F_{mag} berechnet man mit Hilfe des magnetischen Hamiltonoperators $H_{mag} = H_{cf} + H_M$. Benützt man die folgenden thermodynamischen Beziehungen

$$\begin{aligned} F_{mag} &= -kT \ln Z_{mag} \\ Z_{mag} &= \text{Tr} \{ e^{-H_{mag}/kT} \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle O_l^m(\mathbf{J}_i) \rangle &= 1/Z_{mag} Tr\{O_l^m(\mathbf{J}_i)e^{-H_{mag}/kT}\} \\
\langle \mathbf{J}_i \rangle &= 1/Z_{mag} Tr\{\mathbf{J}_i e^{-H_{mag}/kT}\}
\end{aligned} \tag{2.58}$$

so erhält man für die Ableitungen der freien Energie:

$$\partial F_{mag}/\partial \epsilon_\lambda = \sum_{lm,i} \frac{\partial B_l^m}{\partial \epsilon_\lambda} \langle O_l^m(\mathbf{J}_i) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial K_{ij}}{\partial \epsilon_\lambda} \langle \mathbf{J}_i \rangle \langle \mathbf{J}_j \rangle \tag{2.59}$$

Damit ergibt sich, wenn man Gl.(2.59) in Gl.(2.57) einsetzt, folgendes Ergebnis für ϵ^{mag} :

$$\epsilon_\lambda^{mag} = \epsilon_\lambda^{cf} + \epsilon_\lambda^M \tag{2.60}$$

mit

$$\epsilon_\lambda^{cf} = \sum_\mu -(s_{\lambda\mu}^T/V) \sum_{lm,i} \left. \frac{\partial B_l^m}{\partial \epsilon_\mu} \right|_{\epsilon=0} \langle O_l^m(\mathbf{J}_i) \rangle \tag{2.61}$$

und

$$\epsilon_\lambda^M = \frac{1}{2} \sum_\mu -(s_{\lambda\mu}^T/V) \sum_{ij} \left. \frac{\partial K_{ij}(\epsilon)}{\partial \epsilon_\mu} \right|_{\epsilon=0} \langle \mathbf{J}_i \rangle \langle \mathbf{J}_j \rangle \tag{2.62}$$

Für kleine Verzerrungen reicht es in erster Ordnung Störungstheorie aus, den verzerrungsunabhängigen Teil des Hamiltonoperators $H_{mag} = H_{cf} + H_H$ zu diagonalisieren und diese Eigenzustände zur Berechnung der thermischen Erwartungswerte in (2.59) heranzuziehen. Die exaktere Methode zur Ermittlung der ϵ_λ^{mag} wäre die Durchführung einer selbstkonsistenten iterativen Rechnung unter Berücksichtigung höherer Terme in ϵ in Gl.(2.55) und Gl.(2.56). Es sei darauf hingewiesen, daß wir ausgehend von Gl.(2.53) wie allgemein üblich nur den isotropen Austausch berücksichtigt haben. Der allgemeinste Ausdruck für den Heisenberg- Austauschoperator (anisotroper Austausch) würde wie folgt lauten:

$$H_H = \frac{1}{2} \sum_{ij} (K_{ij}^{xx}(\epsilon) J_i^x J_j^x + K_{ij}^{xy}(\epsilon) J_i^x J_j^y + \dots) \tag{2.63}$$

Dann wäre der Beitrag der Austauschwechselwirkung zu ϵ_λ^{mag} im Gegensatz zu Gl.(2.62) nicht mehr unabhängig von der Magnetisierungsrichtung, sondern wie der Beitrag der Kristallfeldwechselwirkung (Gl.(2.61)) abhängig davon. Durch die isotrope Austauschwechselwirkung (Gl.(2.53)) kann auch keine Brechung der Kristallsymmetrie verursacht werden, da die Kopplungsparameter K_{ij} ja dieselbe Symmetrie besitzen.

Kapitel 3

Vergleich der isotropen thermischen Ausdehnung von YAl_2 , YNi_2 , YCo_2 und $Y_{0.9}Lu_{0.1}Mn_2$:

3.1 Einleitung

Anhand der vier nicht magnetisch ordnenden Verbindungen YAl_2 , YNi_2 , YCo_2 und $Y_{0.9}Lu_{0.1}Mn_2$, welche alle in der C15-Struktur (kubische Laves Phase) kristallisieren, sollen die Beiträge der Gitterschwingungen (Kap. 2.2), der Bandelektronen (Kap. 2.3) und der Spinfluktuationen (Kap. 2.5) zur isotropen thermischen Ausdehnung untersucht werden.

3.2 YAl_2 , YNi_2 und YCo_2

In Abbildung 3.1 ist die auf 4K normierte lineare thermische Ausdehnung $\alpha(T)$ von YAl_2 , YNi_2 und YCo_2 dargestellt:

$$\alpha(T) = \frac{\epsilon_V(T)}{3} \equiv \frac{a(T) - a(4K)}{a(4K)} \quad (3.1)$$

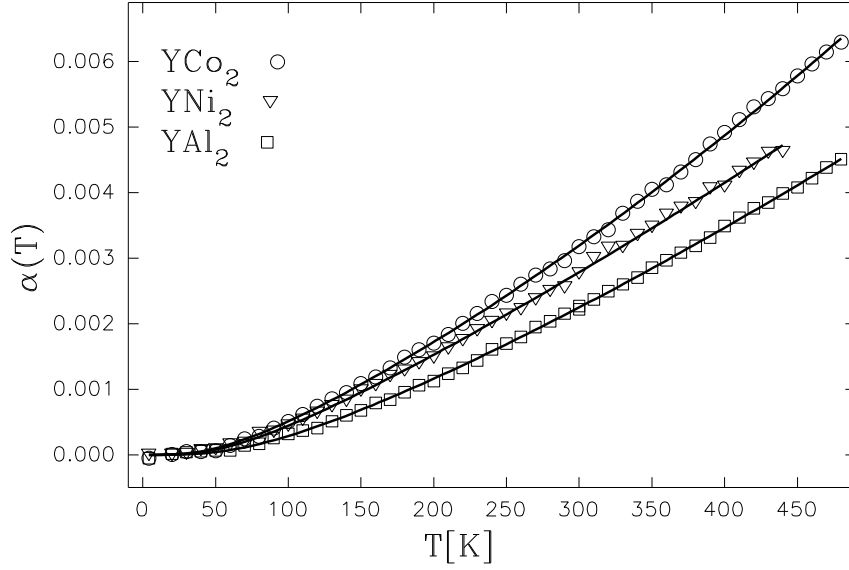


Abbildung 3.1: Lineare thermische Ausdehnung von YAl_2 , YNi_2 und YCo_2 (Symbole) und Ergebnis der Rechnung (Linien, siehe Text), normiert auf 4K

Wenn man annimmt, daß die einzelnen Beiträge zur thermischen Ausdehnung voneinander unabhängig in die gesamte thermische Ausdehnung eingehen (siehe Gl.(2.4)), kann $\alpha(T)$ als Summe der Einzelbeiträge geschrieben werden:

$$\alpha(T) = \alpha_{el}(T) + \alpha_{ph}(T) + \alpha_{mag}(T) \quad (3.2)$$

Die Indices *el*, *ph* und *mag* stehen für den elektronischen, den phononischen und den magnetischen Beitrag. Nach den Überlegungen von Kapitel 2.2 und 2.3 können näherungsweise folgende Temperaturabhängigkeiten für $\alpha_{ph}(T)$ (siehe Gl.(2.28)) und $\alpha_{el}(T)$ (siehe Gl.(2.32)) angegeben werden:

$$\alpha_{el}(T) = K_1 T^2 \quad (3.3)$$

$$\alpha_{ph}(T) = K_2 T D(\Theta_D/T) \quad (3.4)$$

$$D(z) = (3/z^3) \int_0^z \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (3.5)$$

Da keine der drei Verbindungen YAl_2 , YNi_2 und YCo_2 magnetisch ordnet, kommt für $\alpha_{mag}(T)$ nur ein Beitrag aufgrund von thermisch induzierten Spinfluktuationen (Kapitel 2.5) in Frage. Im Fall von YAl_2 und YNi_2 treten in keinen physikalischen Eigenschaften Anzeichen von Spinfluktuationen auf, was auch zu erwarten ist, da diese Systeme aufgrund der kleinen Zustandsdichte an der Fermienergie weit von der Grenze des Auftretens des Ferromagnetismus entfernt sind (Stoner Kriterium, siehe Kapitel 2.4). YCo_2 allerdings ist wegen des großen Beitrages der 3d-Elektronen zur Zustandsdichte an der Fermienergie fast ferromagnetisch (Stoner Kriterium fast erfüllt). Dies begünstigt die Ausbildung von thermisch induzierten Spinfluktuationen, welche sich auf alle physikalischen Eigenschaften auswirken. Nach Gleichung (2.51) ist der entsprechende Beitrag zur thermischen Ausdehnung direkt mit der Amplitude der Spinfluktuationen verknüpft:

$$\alpha_{mag}(T) \equiv \alpha_{sf}(T) = \kappa C \xi_p^2(T) \quad (3.6)$$

Die theoretisch vorhergesagte Temperaturabhängigkeit der Spinfluktuationsamplitude $\xi_p^2(T)$ für YCo_2 ist in Abbildung 3.2 zu sehen (siehe [13] und [14]). Die strichlierte Linie stellt die T^2 -Näherung dar, welche für Temperaturen kleiner als etwa 150K gut ist. Wie man aus Abbildung 3.1 erkennt, gibt es in der thermischen Ausdehnung von YCo_2 innerhalb der Meßgenauigkeit des Röntgenexperimentes offenbar keinen Hinweis auf das vorhergesagte charakteristische Verhalten oberhalb von 150K, welches mit der Sättigung der Spinfluktuationsamplitude zusammenhängt. Wenn wir annehmen, daß es nur den Phononenbeitrag und den Beitrag der Bandelekttronen zur thermischen Ausdehnung gibt, haben wir folgenden Ausdruck für $\alpha(T)$ mit dem Experiment zu vergleichen:

$$\alpha(T) = \alpha_{el}(T) + \alpha_{ph}(T) = K_1 T^2 + K_2 TD(\Theta_D/T) \quad (3.7)$$

Die Linien in Abbildung 3.1 stellen das Ergebnis der Anpassung von Gleichung (3.7) an das experimentelle Ergebnis (Symbole) dar. Die dadurch erhaltenen Werte für die unbekanntenen Konstanten K_1 , K_2 und Θ_D sind zusammen

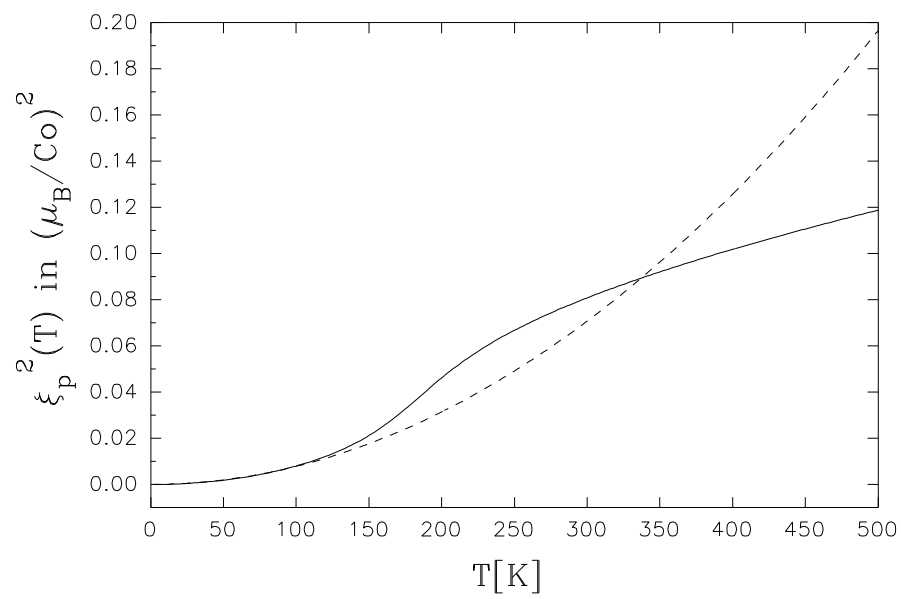


Abbildung 3.2: Theoretische Temperaturabhängigkeit der Spinfluktuationsamplitude $\xi_p^2(T)$ für YCo_2 (volle Linie) und Tieftemperaturnäherung (strichlierte Linie)

mit den Gitterkonstanten bei 300K in Tabelle 3.1 angegeben.

Tabelle 3.1: K_1 , K_2 , Θ_D und $a(300\text{K})$ für YCo_2 , YNi_2 und YAl_2

	$K_1 [K^{-2}]$	$K_2 [K^{-1}]$	$\Theta_D [K]$	$a(300\text{K}) [\text{\AA}]$
YCo_2	$(9.2 \pm 0.6) 10^{-9}$	$(1.06 \pm 0.04) 10^{-5}$	226 ± 11	7.221 ± 0.001
YNi_2	$(4.0 \pm 1.0) 10^{-9}$	$(1.11 \pm 0.06) 10^{-5}$	245 ± 14	7.181 ± 0.001
YAl_2	$(4.5 \pm 0.5) 10^{-9}$	$(0.94 \pm 0.04) 10^{-5}$	322 ± 10	7.864 ± 0.001

Wie man aus Abbildung 3.1 sieht, gibt es auch im Fall von YCo_2 keine systematische Abweichung vom theoretisch vorhergesagten Temperaturverhalten, wenn man nur $\alpha_{ph}(T)$ und $\alpha_{el}(T)$ berücksichtigt. Allerdings sind aus dem Vergleich der Werte der Konstanten K_1 , K_2 und Θ_D der drei Verbindungen folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Für YAl_2 sind die Debye-Temperatur Θ_D und der Parameter K_2 , welche den Phononenbeitrag bestimmen, verschieden von den entsprechenden Werten für YCo_2 und YNi_2 . Das ist verständlich, da die Al -Atome im Vergleich zu Co und Ni viel größer (siehe Vergleich der Gitterkonstanten in Tabelle 3.1) und leichter sind.
2. Die durch K_1 gegebene Größe des T^2 -Beitrages zur thermischen Ausdehnung ist für YCo_2 mehr als doppelt so groß wie in YAl_2 und YNi_2 . Dies kann zweierlei Gründe haben: Erstens ist in YCo_2 die Zustandsdichte an der Fermienergie, welche ja die Größe von K_1 bestimmt, deutlich größer (siehe Gleichung (2.32)). Zweitens ist es denkbar, daß die Sättigung der Spinfluktuationsamplitude $\xi_p^2(T)$ erst bei Temperaturen über 400-500K auftritt. In diesem Fall wäre im gesamten Temperaturbereich der Messung für $\xi_p^2(T)$ und damit auch für $\alpha_{sf}(T)$ ein T^2 -Verhalten zu erwarten (siehe strichlierte Linie in Abbildung 3.2). Mit dem in Kapitel 4.2 abgeschätzten Wert für κC von $0.0084(\frac{\mu_B}{Co})^{-2}$ ergibt sich unter dieser Annahme ein Spinfluktuationsbeitrag von

$$\alpha_{sf}(T) = K_1^{sf} T^2 \quad (3.8)$$

mit

$$K_1^{sf} \simeq 3.4 \cdot 10^{-9} K^{-2} \quad (3.9)$$

Somit wäre der Parameter K_1 für YCo_2 die Summe aus dem eigentlichen Elektronenbeitrag K_1^0 und dem Beitrag der Spinfluktuationen:

$$K_1 = K_1^0 + K_1^{sf} \quad (3.10)$$

mit

$$K_1^0 \simeq (9.2 - 3.4) \cdot 10^{-9} K^{-2} = 5.8 \cdot 10^{-9} K^{-2} \quad (3.11)$$

3.3 Beitrag der Spinfluktuationen zur thermischen Ausdehnung in $Y_{0.9}Lu_{0.1}Mn_2$

YMn_2 ist bekannt als Verbindung, welche aufgrund der außerordentlichen Eigenschaften des Mn -Magnetismus ein einzigartiges Verhalten der thermischen Ausdehnung hat. Einerseits bewirkt das Einsetzen der magnetischen Ordnung unterhalb etwa 80K (welche beim Aufwärmen erst bei etwa 100K wieder zusammenbricht) einen Sprung im Volumen von $\Delta V/V \simeq 0.05$ (!), und andererseits ist der Ausdehnungskoeffizient im paramagnetischen Bereich durch starke thermisch induzierte Spinfluktuationen um ein Vielfaches größer als z.B. in YAl_2 , YNi_2 oder YCo_2 , welche wie YMn_2 in der C15-Struktur kristallisieren (siehe z.B. [35]). Wie empfindlich das magnetische Verhalten von YMn_2 auf kleine Störungen reagiert, sieht man, wenn man zehn Prozent der Y -Atome durch Lu -Atome ersetzt, welche ebenfalls unmagnetisch ($J=L=S=0$), aber kleiner sind. Denn die dadurch verursachte Verkleinerung des Volumens der Elementarzelle bei Raumtemperatur um ca. 1.2 Prozent (YMn_2 : $a(300K)=7.684\text{\AA}$ [35], $Y_{0.9}Lu_{0.1}Mn_2$: $a(300K)=7.652\text{\AA}$) führt zum völligen Verschwinden der magnetischen Ordnung (Anlegen eines

„chemischen Druckes“). Allerdings ist, wie wir sehen werden, das Verhalten der thermischen Ausdehnung wie im paramagnetischen Bereich von YMn_2 durch starke Spinfluktuationen geprägt.

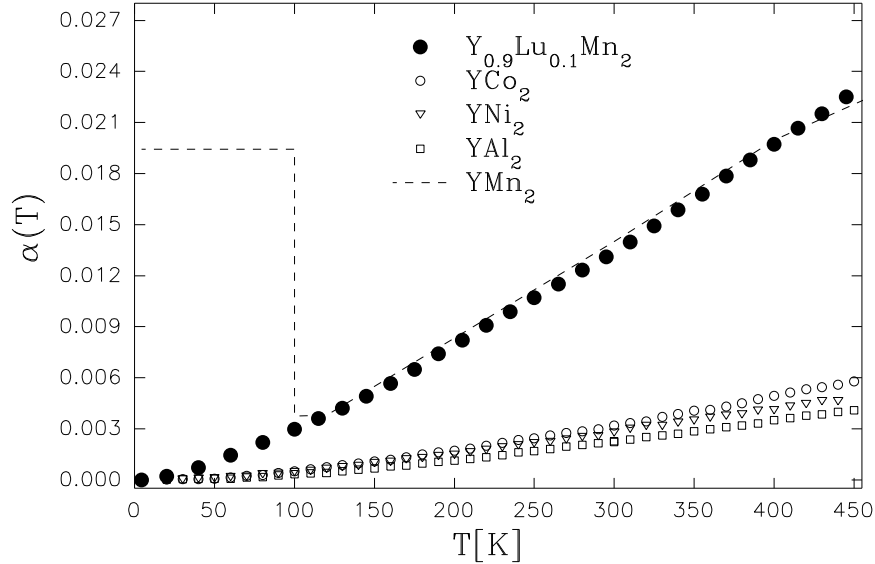


Abbildung 3.3: Lineare thermische Ausdehnung von $Y_{0.9}Lu_{0.1}Mn_2$ im Vergleich mit YAl_2 , YNi_2 , YCo_2 und YMn_2 , normiert auf 4K

In Abbildung 3.3 ist die auf 4K normierte thermische Ausdehnung $\alpha(T) = \frac{a(T) - a(4K)}{a(4K)}$ von $Y_{0.9}Lu_{0.1}Mn_2$ im Vergleich mit YAl_2 , YNi_2 , YCo_2 und YMn_2 im Temperaturbereich 4-450K zu sehen. Die durch die strichlierte Linie angedeuteten Werte für YMn_2 stammen aus [35]. Man sieht zwar deutlich, daß durch die Lu -Substitution der magnetische Phasenübergang in $Y_{0.9}Lu_{0.1}Mn_2$ verschwindet, jedoch ist das Verhalten von YMn_2 und $Y_{0.9}Lu_{0.1}Mn_2$ oberhalb der Ordnungstemperatur von YMn_2 nahezu identisch. Auch im substituierten System $Y_{0.9}Lu_{0.1}Mn_2$ ist der thermische Ausdehnungskoeffizient $\beta(T) = 3 \frac{d\alpha(T)}{dT}$ aufgrund des Spinfluktuationseinflusses im gesamten Temperaturbereich der Messung ungefähr vier mal so groß wie in YAl_2 , YNi_2 und YCo_2 . Wenn man den Beitrag der Spinfluktuationen bestimmt, indem man die thermische Ausdehnung einer der drei Substanzen YAl_2 , YNi_2 oder

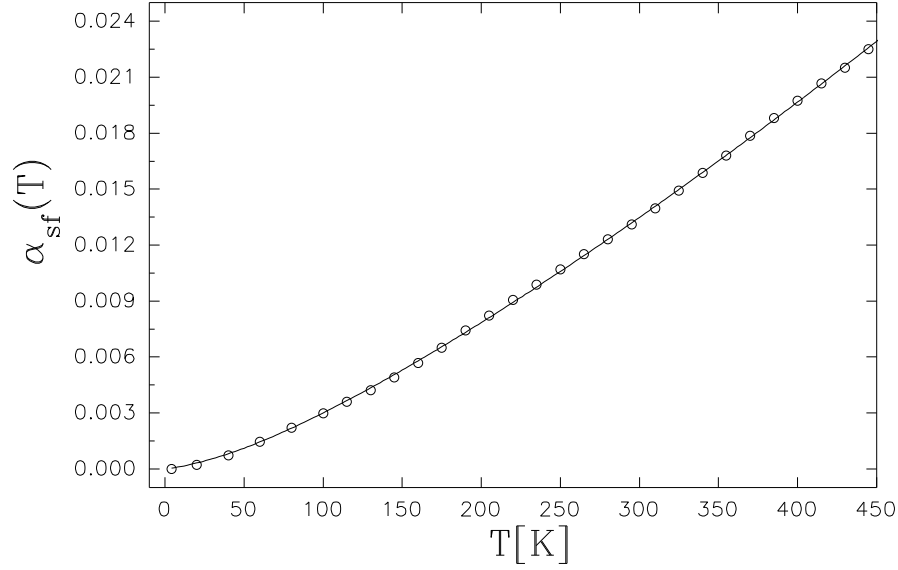


Abbildung 3.4: Ergebnis der Anpassung der Funktion aT^b (Linie) an die experimentell ermittelten Werte für α_{sf} von $Y_{0.9}Lu_{0.1}Mn_2$ (Symbole)

YCo_2 von der thermischen Ausdehnung von $Y_{0.9}Lu_{0.1}Mn_2$ abzieht - es ist nicht sehr von Bedeutung, welche der drei man wählt, da die Unterschiede zwischen den dreien im Vergleich zu $Y_{0.9}Lu_{0.1}Mn_2$ sehr klein sind - so erhält man für den gesamten Temperaturbereich bis 450K ein fast perfektes $T^{4/3}$ -Verhalten für den Beitrag der Spinfluktuationen. Das genaue Ergebnis für den Fall, daß man die thermische Ausdehnung von YNi_2 als Referenz wählt, lautet:

$$\alpha_{sf}^{Y_{0.9}Lu_{0.1}Mn_2}(T) \equiv \alpha^{Y_{0.9}Lu_{0.1}Mn_2}(T) - \alpha^{YNi_2}(T) \simeq aT^b \quad (3.12)$$

mit $a = (6.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-6} K^{-b}$ und $b = 1.32 \pm 0.01$. Die Least-Squares Anpassung, aus welcher die Werte für a und b hervorgingen, zeigt keine systematische Abweichung im gesamten Temperaturbereich von 4-450K. In Abbildung 3.4 ist die Qualität des Anpassungsergebnisses zu sehen. Die Symbole bezeichnen die nach Gl. (3.12) experimentell ermittelten Werte für $\alpha_{sf}(T)$

von $Y_{0.9}Lu_{0.1}Mn_2$, die Linie stellt die Funktion aT^b mit den obigen Werten für a und b dar. Aus dem $T^{4/3}$ -Verhalten von $\alpha_{sf}(T)$ ergibt sich für den entsprechenden Ausdehnungskoeffizienten $\beta^{sf} = 3\frac{d\alpha_{sf}}{dT}$ ein $T^{1/3}$ -Verhalten. Unter der Annahme, daß die Kompressibilität χ_T und der Grüneisenparameter $\gamma^{sf}(T, V)$ nicht von der Temperatur T abhängen, erhalten wir aus Gleichung (2.14) für den Beitrag der Spinfluktuationen zur spezifischen Wärme zumindest im Temperaturbereich bis 450K ein $T^{1/3}$ -Verhalten:

$$C_V^{sf} \propto \beta^{sf} \propto T^{1/3} \quad (3.13)$$

Kapitel 4

Thermische Ausdehnung in magnetischen $RECo_2$ - Verbindungen ($RE=Pr, Nd,$ Sm, Gd, Tb, Dy, Er und Tm) und $Tm_{1-x}Gd_xCo_2$

4.1 Einleitung

Die $RECo_2$ - Verbindungen, welche ebenfalls in der kubischen Laves Phase (C15-Struktur) kristallisieren, zeigen neben den bereits für YCo_2 diskutierten Einflüssen auf die thermische Ausdehnung zusätzliche, durch das Einsetzen der magnetischen Ordnung verursachte Effekte. Ein entscheidendes Merkmal dieser Systeme ist die Tatsache, daß nicht nur die RE^{3+} Ionen, welche ein lokales magnetisches Moment besitzen, zum Magnetismus beitragen. Durch die 3d-4f-Wechselwirkung wird nämlich an den Co-Plätzen ein magnetisches Moment induziert, welches im Grundzustand ungefähr $1\mu_B/Co$ -Atom beträgt. Im Fall der schweren seltenen Erden (Gd, Tb, Dy, Ho, Er) liegt eine einfache ferrimagnetische Ordnung vor, d.h. die Co-Momente ordnen sich antiparal-

lel zu den untereinander parallelen RE^{3+} -Momenten an (siehe [19],[20],[21]). Bei einigen $RECo_2$ ($DyCo_2$, $HoCo_2$ und $ErCo_2$) ist der magnetische Phasenübergang sogar erster Ordnung (siehe [22],[23]), und $TmCo_2$ zeigt wie $HoCo_2$ und $NdCo_2$ eine 'spin-reorientation' (siehe [24]).

Was die thermische Ausdehnung betrifft, erwarten wir ganz allgemein unterhalb der Ordnungstemperatur folgende Effekte:

1. Durch die Kristallfeldwechselwirkung und die Austauschwechselwirkung der lokalen RE^{3+} -Momente sollte es zu einer anisotropen Ausdehnung, d.h. zu einer Verzerrung der kubischen Symmetrie kommen (Kapitel 2.6).
2. Wie in Kapitel 2.4 besprochen, sollten wegen der magnetischen Ordnung des 'itineranten' Co -Systems beträchtliche Volumsanomalien zu beobachten sein.

Der Beitrag des RE^{3+} -Systems zur Volumsanomalie ist gegenüber dem Beitrag des Co -Systems zu vernachlässigen, denn die durch den lokalen RE -Magnetismus verursachten Volumsanomalien sind 10-100 mal kleiner als diejenigen durch den Co -Magnetismus. Dies ist klar ersichtlich aus einem Vergleich mit z.B. $RENi_2$ - Verbindungen, in welchen nur die seltenen Erden zum Magnetismus beitragen (siehe z.B. [25]).

Für $TmCo_2$ liegt die Ordnungstemperatur von ungefähr 4K zu tief, um mit unserem Experiment den Phasenübergang untersuchen zu können. Allerdings kann durch geringe Substitution von Gd die Ordnungstemperatur wesentlich erhöht werden, und durch Extrapolation der Eigenschaften der $Tm_{1-x}Gd_xCo_2$ - Verbindungen können Rückschlüsse auf $TmCo_2$ gezogen werden. Ein wichtiger Punkt dabei ist, daß Gd^{3+} ein Ion mit $L=0$ ist. Somit kommt es durch die Gd-Substitution zu keinem zusätzlichen Kristallfeldeinfluß. Alle Kristallfeldeinflüsse werden durch die Eigenschaften des Tm^{3+} -Systems bestimmt und sollten linear mit der Gd-Konzentration abnehmen.

4.2 Volumsanomalie durch die Co-Ordnung

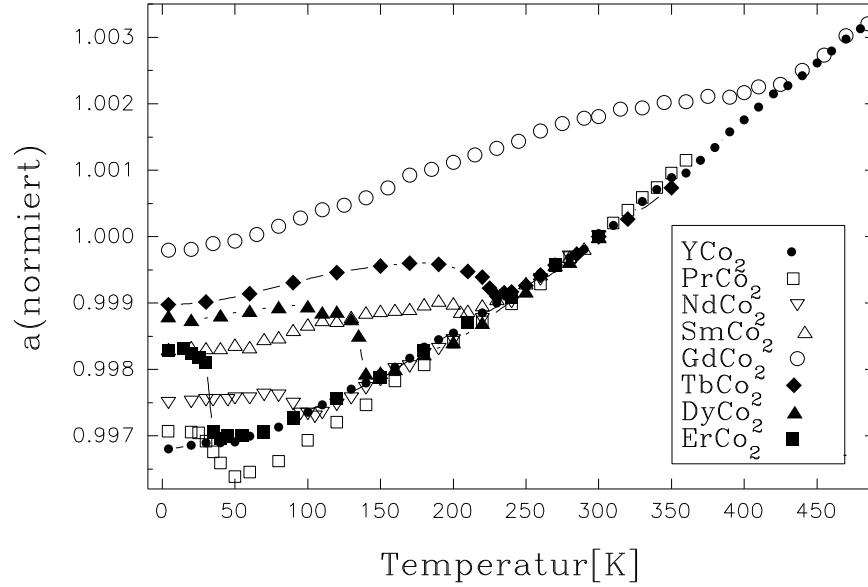


Abbildung 4.1: $\sqrt[3]{V_{Ez}}$ (mit a bezeichnet) von magnetischen $RECo_2$ - Verbindungen normiert auf 300K

In Abbildung 4.1 ist die isotrope thermische Ausdehnung von magnetischen $RECo_2$ - Verbindungen in einer normierten Darstellung zu sehen, in Abbildung 4.2 diejenige der $Tm_{1-x}Gd_xCo_2$ - Verbindungen. Durch den Vergleich mit dem nichtmagnetischen YCo_2 sieht man deutlich die durch das Einsetzen der magnetischen Ordnung verursachte positive Volumsanomalie. In Kapitel 2.4 stellten wir fest, daß in erster Näherung die Volumsanomalie mit dem Quadrat der Co - Magnetisierung verknüpft ist:

$$\frac{V(T) - V_p(T)}{V_p(T)} = \kappa C M_{Co}^2 \quad (4.1)$$

M_{Co} sei hier das magnetische Moment pro Co - Atom, und $V_p(T)$ ist das hypothetische paramagnetische Volumen, welches man durch Extrapolation aus dem paramagnetischen Temperaturbereich oder durch Vergleich mit z.B.

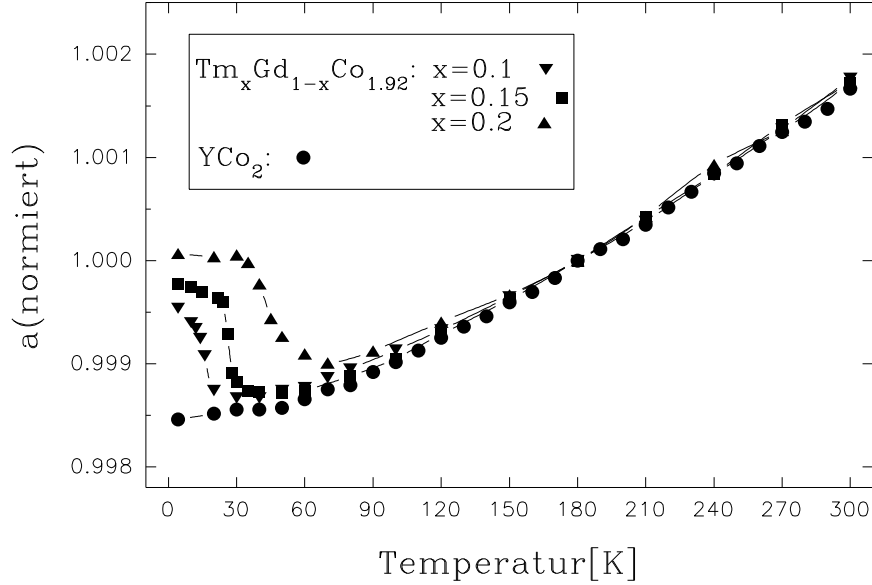


Abbildung 4.2: $\sqrt[3]{V_{Ez}}$ (mit a bezeichnet) von $Tm_{1-x}Gd_xCo_2$ - Verbindungen und YCo_2 normiert auf 180K

YCo_2 erhält. Wir nehmen nun an, daß die Kompressibilität κ und die magnetoelastische Konstante C für alle $RECo_2$ gleich sind und bestimmen sie mit dem aus der Literatur bekannten Wert von $1.035\mu_B/Co$ -Atom für die Sättigungsmagnetisierung von $GdCo_2$ [27] [28]. Wie wir aus Abbildung 4.1 ablesen können ($\omega = \Delta V/V = 3(\Delta a/a)$), ergibt sich für die Volumsanomalie von $GdCo_2$ bei 0K ungefähr ein Wert von $9 \cdot 10^{-3}$. Damit erhalten wir für die Konstante κC , die, wie gesagt, für alle $RECo_2$ gleich sei, einen Wert von ungefähr $8.4 \times 10^{-3}/(\mu_B/Co)^2$, und es ergibt sich:

$$M_{Co}(T) = \frac{\frac{V(T)-V_p(T)}{V_p(T)} \mu_B}{0.0084 \quad Co} \quad (4.2)$$

Aus dieser groben Abschätzung und aus der Tatsache, daß die Volumsanomalien bei 4K für die verschiedenen $RECo_2$ sich deutlich voneinander unterscheiden, ergibt sich, daß auch $M_{Co}(4K)$ innerhalb der $RECo_2$ - Serie stark variiert.

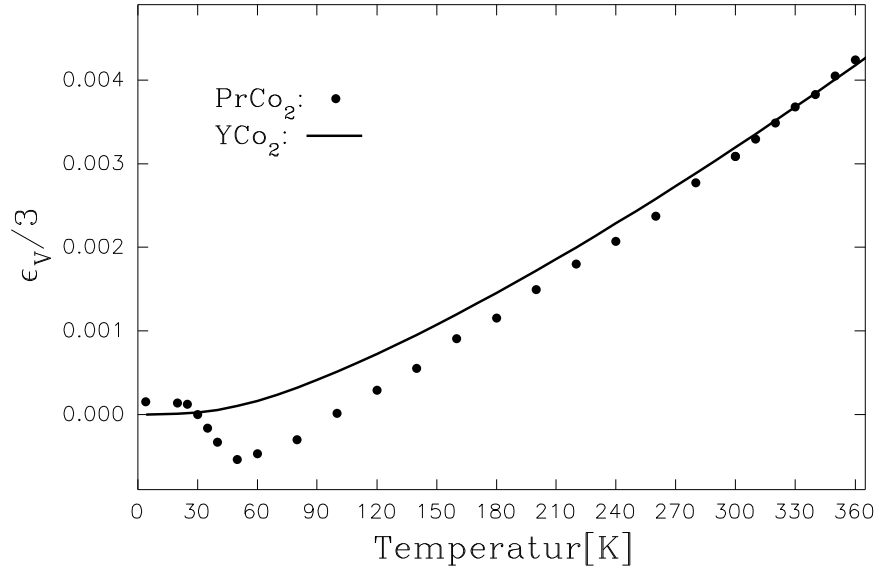


Abbildung 4.3: Isotrope thermische Ausdehnung von $PrCo_2$ verglichen mit derjenigen von YCo_2

Besonders auffällig in Abbildung 4.1 ist die deutlich stärkere thermische Ausdehnung von $PrCo_2$ im paramagnetischen Bereich. In Abbildung 4.3 ist die thermische Ausdehnung von $PrCo_2$ und YCo_2 allein dargestellt, um diese Tatsache deutlicher herauszustreichen. Eine Analyse der Ausdehnung von $PrCo_2$ im paramagnetischen Bereich nach Subtraktion des Phononenbeitrags, welcher gleich demjenigen von YCo_2 angenommen wurde, ergibt für den T^2 -Beitrag einen Koeffizienten von $K_2/3 = 1.28 \times 10^{-8}$, welcher signifikant größer ist als für YCo_2 ($K_2/3 = 0.92 \times 10^{-8}$, siehe Kap. 3). Allerdings liegt im Fall von $PrCo_2$ eine systematische Abweichung vom T^2 -Verhalten unterhalb von ca. 250K vor, was vermuten läßt, daß in diesem System neben den thermisch induzierten auch durch 3d-4f- Wechselwirkung induzierte Spinfluktuationen eine besondere Rolle spielen.

Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 4.1 die Gitterkonstanten a bei 300K für die in diesem Kapitel behandelten Verbindungen angegeben. Der

Wert für $HoCo_2$ stammt aus [25].

Tabelle 4.1: Gitterkonstanten der $RECo_2$ -Verbindungen bei 300K in Å(Fehler: ± 0.0005 Å)

$PrCo_2$	$NdCo_2$	$SmCo_2$	$GdCo_2$	$TbCo_2$	$DyCo_2$	$HoCo_2$	$ErCo_2$
7.3088	7.3055	7.2621	7.2588	7.2135	7.1910	7.1735	7.1549
YCo_2	$TmCo_2$	$Tm_{0.9}Gd_{0.1}Co_2$	$Tm_{0.85}Gd_{0.15}Co_2$	$Tm_{0.8}Gd_{0.2}Co_2$			
7.2213	7.1371	7.1482	7.1535	7.1602			

4.3 Die Verzerrung der kubischen Symmetrie durch die magnetische Ordnung des RE-Systems

4.3.1 Experimentelle Ergebnisse

Bestimmung der Art der Verzerrung der kubischen Laves Phase aus der Aufspaltung der Röntgenreflexe

Durch die spontane Magnetostriktion in den magnetischen $RECo_2$ -Verbindungen kann es in Abhängigkeit von der Magnetisierungsrichtung zu drei verschiedenen Verzerrungen der kubischen Symmetrie kommen (siehe Kap. 4.3.4). Die Verzerrung ist tetragonal, wenn die Magnetisierungsrichtung entlang einer Würfelkante liegt ($\langle 001 \rangle$ -Richtung), trigonal (rhomboedrisch), wenn sie entlang einer Raumdiagonale liegt ($\langle 111 \rangle$ -Richtung) oder orthorhombisch, wenn sie entlang einer Flächendiagonale liegt ($\langle 110 \rangle$ -Richtung). Nun kann aus der Art der Aufspaltung der Röntgenreflexe festgestellt werden, welche der eben beschriebenen Verzerrungen vorliegt. Die Analyse der Reflexe (222) und (440) eignet sich besonders zur eindeutigen Klärung dieser Frage, wie wir im folgenden sehen werden:

1. *tetragonale Verzerrung*
 (222): nicht aufgespalten
 (440): im Intensitätsverhältnis 1:2 oder 2:1 aufgespalten, je nachdem, ob eine Stauchung ($\lambda_{001} < 0$) oder eine Dehnung ($\lambda_{001} > 0$) vorliegt.
2. *trigonale (rhomboedrische) Verzerrung*
 (222): im Intensitätsverhältnis 3:1 oder 1:3 aufgespalten, je nachdem, ob eine Stauchung ($\lambda_{111} < 0$) oder eine Dehnung ($\lambda_{111} > 0$) vorliegt.
 (440): im Intensitätsverhältnis 1:1 aufgespalten
3. *orthorhombische Verzerrung*
 (222): im Intensitätsverhältnis 1:1 aufgespalten
 (440): dreifache Aufspaltung im Intensitätsverhältnis 1:1:4 oder 1:4:1 oder 4:1:1 - je nach Größe der Verzerrungsparameter λ_{001} und λ_{110} , welche die orthorhombische Verzerrung festlegen.

Wenn nun klar ist, welche Art der Verzerrung vorliegt, so kann man die verzerrte Kristallstruktur durch Wahl einer neuen Elementarzelle beschreiben und nach Neuindizierung der aufgespaltenen Röntgenreflexe die entsprechenden Gitterkonstanten bestimmen.

GdCo₂

Kernspinresonanz (NMR)- Untersuchungen [48] sprechen für eine mögliche 'spin- reorientation' bei 200K, was sehr interessant ist, weil es ja in *GdCo₂* keine Anisotropie der Kristallfeldwechselwirkung des *Gd³⁺* Ions gibt ($L = 0$). Das war der Grund für eine sehr sorgfältige Untersuchung von *GdCo₂* im Hinblick auf eine Änderung der Verzerrung der kubischen Symmetrie bei 200K. Wir fanden in Übereinstimmung mit [26] bei tiefen Temperaturen eine tetragonale Verzerrung mit einem Wert von $\lambda_{001} \simeq 1 \cdot 10^{-3}$ (Definition von λ_{001} siehe Kap. 4.3.2). Allerdings scheint nach unseren Untersuchungen die Verzerrung im Temperaturbereich zwischen 200K und 405K ($= T_c$) völlig zu verschwinden. Das bedeutet, daß nur zwischen 4K und 200K die Magnetisierung in $\langle 001 \rangle$ Richtung liegt (siehe Kap. 4.3.4), was mit den Ergebnissen der

NMR- Messungen [48] übereinstimmt. Aus den NMR- Messungen geht nicht klar hervor, ob über 200K die Magnetisierung in $\langle 111 \rangle$ oder $\langle 110 \rangle$ Richtung liegt. Jedoch spricht der Umstand, daß wir im Temperaturbereich oberhalb von 200K keine Verzerrung der kubischen Symmetrie feststellen konnten für die $\langle 111 \rangle$ Richtung. Denn im Fall von $GdCo_2$ trägt nur das Co - System zu einer meßbaren anisotropen Verzerrung bei, und das auch nur, wenn die Magnetisierung in $\langle 110 \rangle$ oder $\langle 001 \rangle$ Richtung liegt (Kap. 4.3.7).

SmCo₂, TbCo₂ und ErCo₂

In den Abbildungen 4.4, 4.5 und 4.6 ist die thermische Ausdehnung und die jeweilige Verzerrung der kubischen Elementarzelle für $SmCo_2$, $TbCo_2$ und $ErCo_2$ dargestellt.

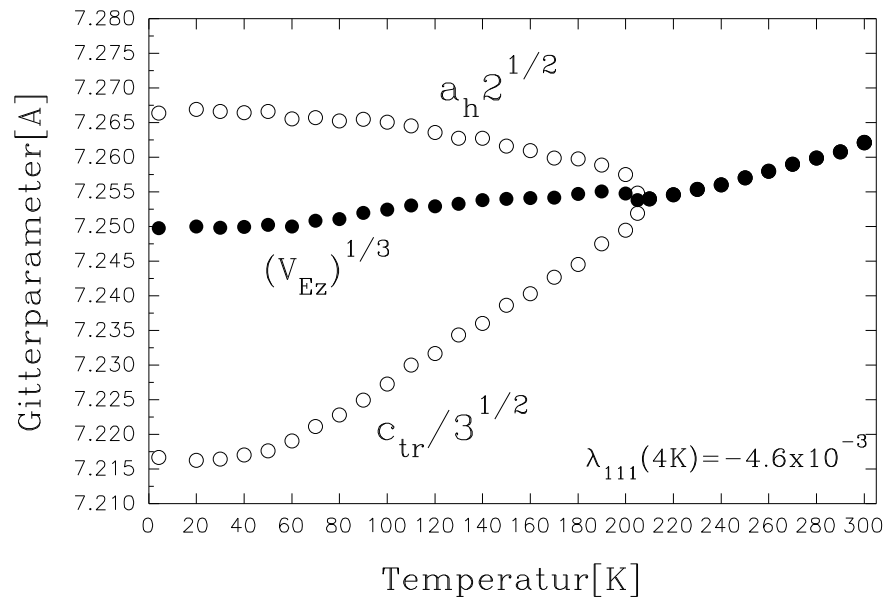


Abbildung 4.4: Anisotrope thermische Ausdehnung von $SmCo_2$

Alle drei Substanzen zeigen unterhalb der Ordnungstemperatur eine Verzerrung entlang einer Raumdiagonale ($\langle 111 \rangle$ -Richtung, trigonale oder rhomboedrische Verzerrung), was die Beschreibung durch eine hexagonale Ele-

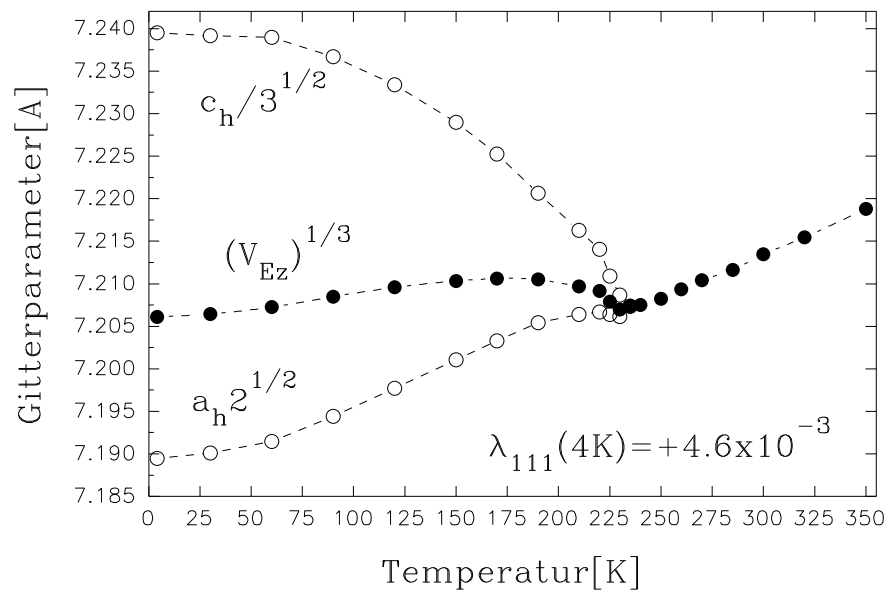


Abbildung 4.5: Anisotrope thermische Ausdehnung von $TbCo_2$

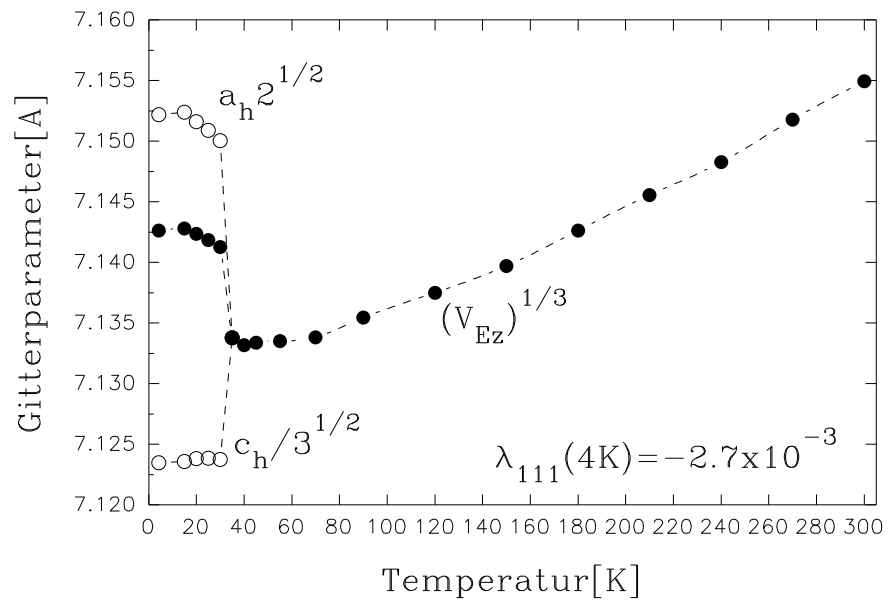


Abbildung 4.6: Anisotrope thermische Ausdehnung von $ErCo_2$

mentarzelle mit der c-Achse entlang dieser Raumdiagonale nahelegt. Im unverzerrten Zustand gilt $a_h = a_{kub}/\sqrt{2}$ und $c_h = a_{kub}\sqrt{3}$. Die im Kapitel 4.3.2 definierte Größe zur Charakterisierung einer trigonalen Verzerrung λ_{111} ist gegeben durch

$$\lambda_{111} \simeq \frac{2 \frac{c_h}{\sqrt{3}} - a_h \sqrt{2}}{3 a_h \sqrt{2}} \quad (4.3)$$

Für $TbCo_2$ liegt eine Dehnung entlang der Raumdiagonale vor ($\lambda_{111} > 0$), für $SmCo_2$ und $ErCo_2$ eine Stauchung ($\lambda_{111} < 0$). In $TbCo_2$ liegt eine besonders starke Verzerrung der kubischen Struktur durch die magnetische Ordnung vor ($\lambda_{111}(4K) \simeq 4.6 \cdot 10^{-3}$).

Als Illustration ist in Abbildung 4.7 die Aufspaltung des (440)-Reflexes bei 4K, aus welcher die Verzerrung bestimmt werden kann, zusammen mit dem nicht aufgespaltenen (440)-Reflex bei 285K dargestellt. Zum Vergleich ist auch der Reflex (331) von Ge , welches als interner Standard beigemischt wurde, bei 4K und 285K abgebildet. Die Linien in Abbildung 4.7 sind das Ergebnis der Anpassung von Lorentz- Doppelkurven ($K\alpha_1, K\alpha_2$), aus welcher die 2θ -Werte der Reflexe zur Bestimmung der Gitterkonstanten ermittelt wurden.

$Tm_{1-x}Gd_xCo_2$

In den Abbildungen 4.8, 4.9 und 4.10 ist die anisotrope thermische Ausdehnung der substituierten Verbindungen $Tm_{1-x}Gd_xCo_2$ für Gd - Konzentrationen von $x = 0.1$, $x = 0.15$ und $x = 0.2$ dargestellt. Die Verzerrung unterhalb der Ordnungstemperatur ist in allen drei Fällen eine trigonale mit $\lambda_{111} < 0$. Die absolute Größe der Verzerrung $\lambda_{111}(4K) \simeq \lambda_{111}(0K)$ nimmt, wie zu erwarten, linear mit der Gd - Konzentration ab, weil die Gd^{3+} - Ionen nicht zur Kristallfeldwechselwirkung beitragen. Die Ordnungstemperatur nimmt durch die Substitution stark zu (für $GdCo_2$ beträgt sie ungefähr 400K). Eine Extrapolation gegen $x = 0$ läßt für $TmCo_2$ auf eine trigonale Verzerrung mit $\lambda_{111}(0K) \simeq -4.1 \cdot 10^{-3}$ schließen.

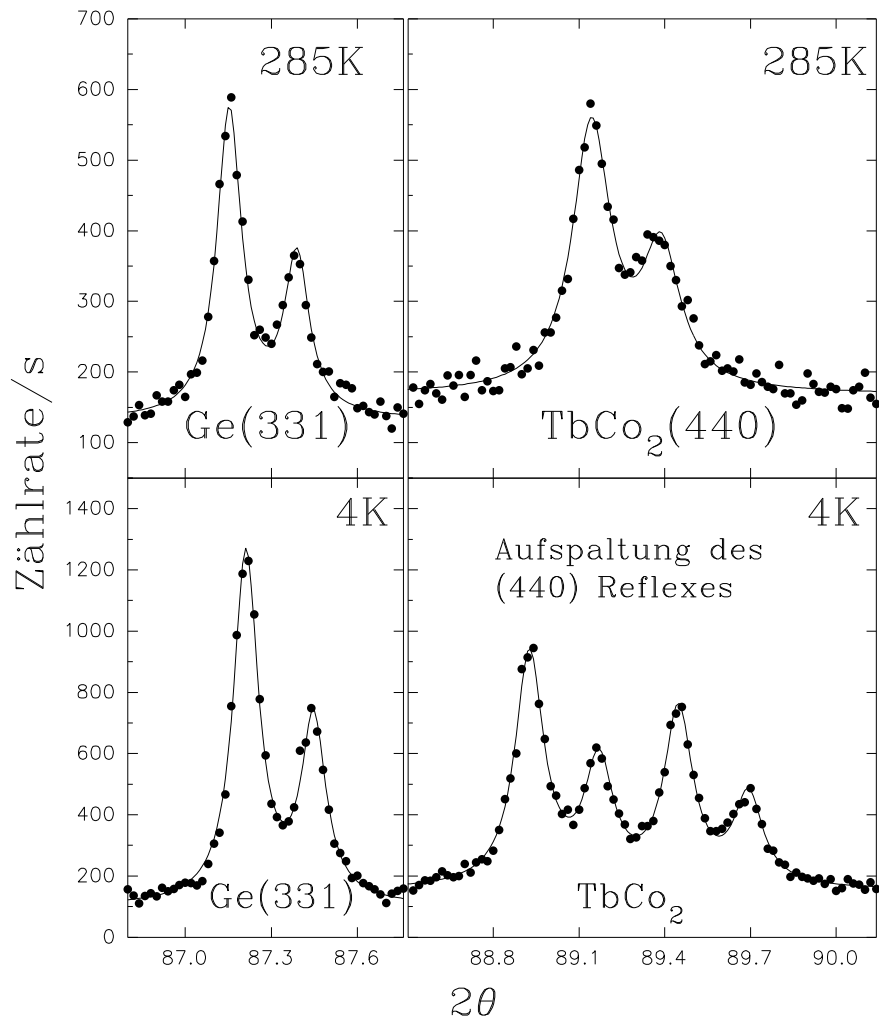


Abbildung 4.7: (440)-Reflex von $TbCo_2$ und (331)-Reflex von Ge bei 285K und 4K

DyCo₂ und PrCo₂

In den Abbildungen 4.11 und 4.12 ist die anisotrope thermische Ausdehnung für $DyCo_2$ und $PrCo_2$ zu sehen. Im Gegensatz zu den vorher besprochenen Substanzen liegt hier bei beiden eine tetragonale Verzerrung vor, d.h. eine Verzerrung entlang einer Würfelkante ($\langle 001 \rangle$ -Richtung). Die im Kapitel 4.3.2 definierte Größe zur Charakterisierung einer tetragonalen Verzerrung λ_{001} ist

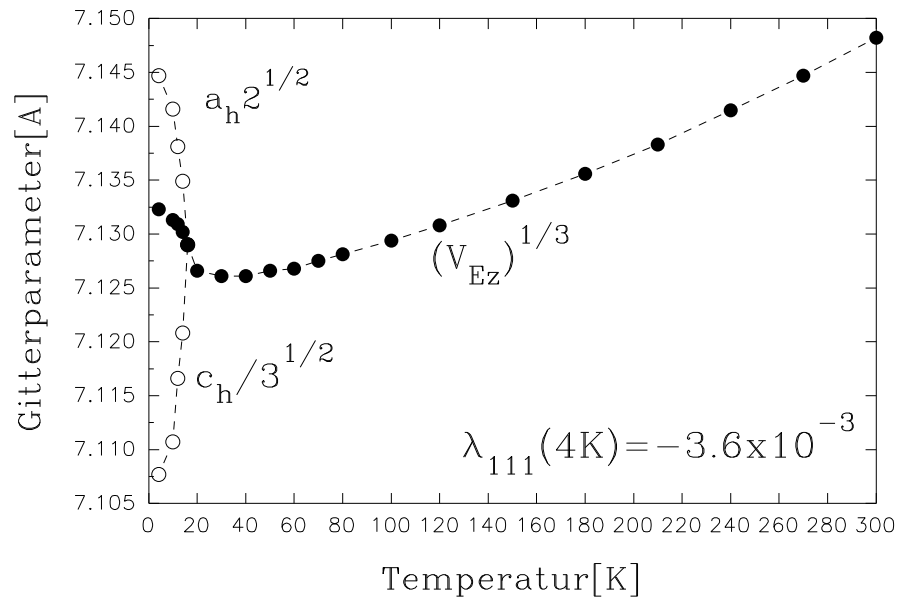


Abbildung 4.8: Anisotrope thermische Ausdehnung von $Tm_{0.9}Gd_{0.1}Co_2$

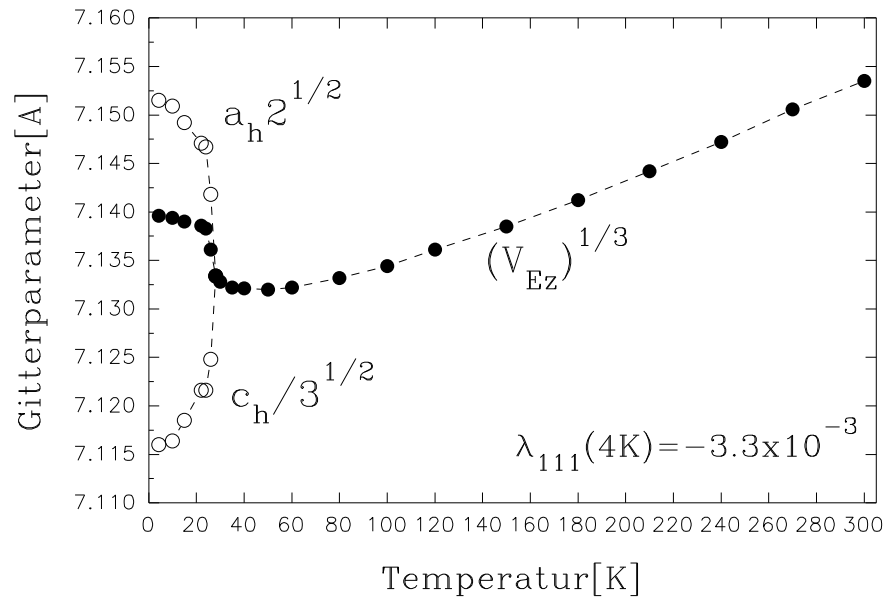


Abbildung 4.9: Anisotrope thermische Ausdehnung von $Tm_{0.85}Gd_{0.15}Co_2$

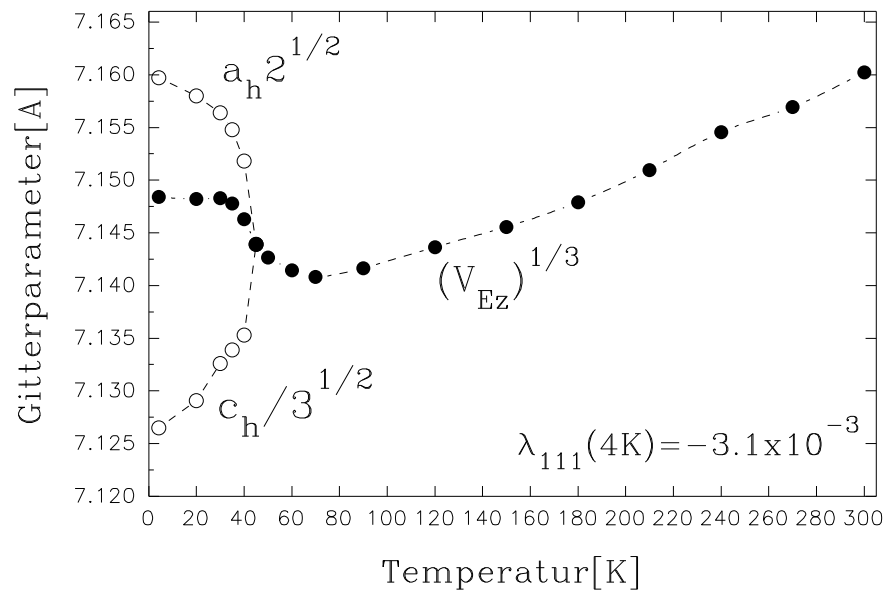


Abbildung 4.10: Anisotrope thermische Ausdehnung von $Tm_{0.8}Gd_{0.2}Co_2$

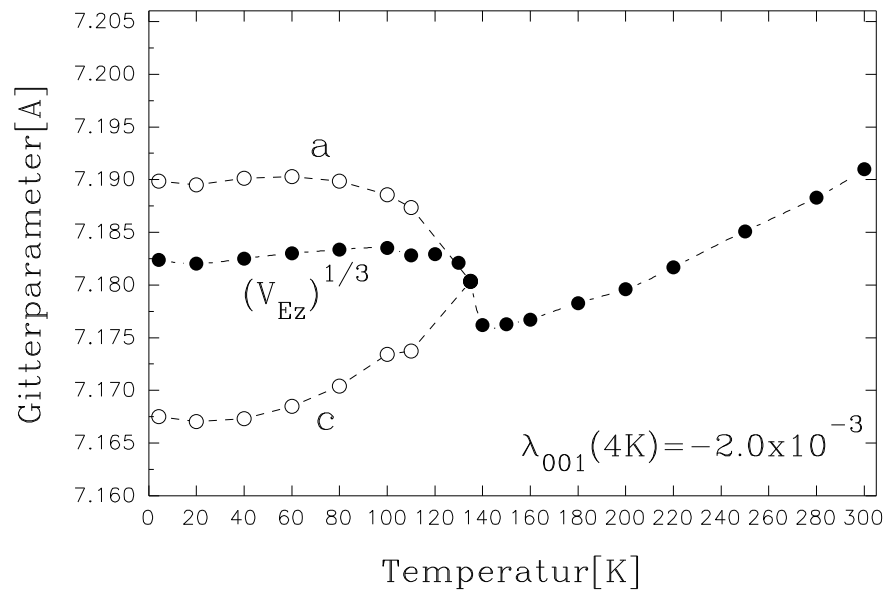


Abbildung 4.11: Anisotrope thermische Ausdehnung von $DyCo_2$

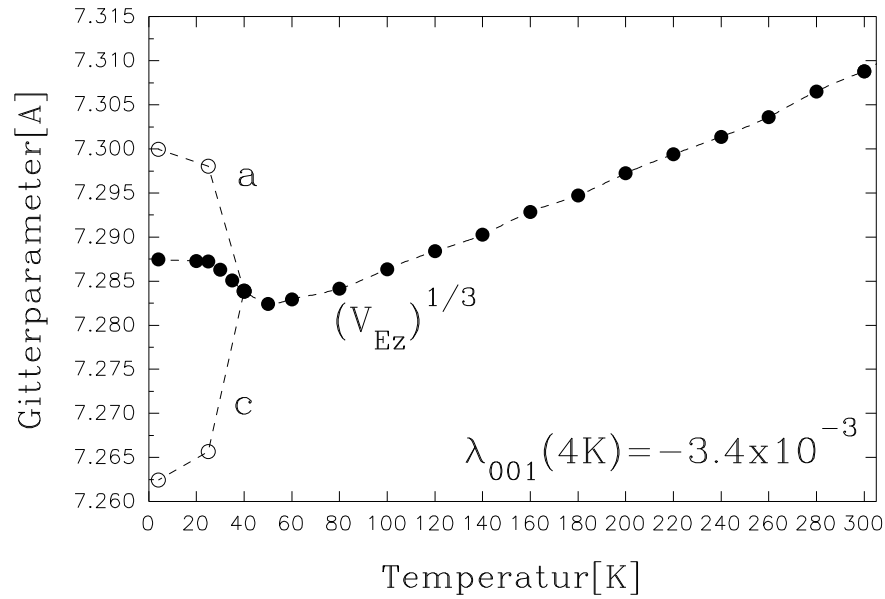


Abbildung 4.12: Anisotrope thermische Ausdehnung von $PrCo_2$

gegeben durch

$$\lambda_{001} \simeq \frac{2}{3} \frac{c - a}{a} \quad (4.4)$$

wobei a und c die Gitterparameter der tetragonalen Einheitszelle sind. Im unverzerrten Zustand gilt $c = a$. Sowohl für $DyCo_2$, als auch für $PrCo_2$ ist λ_{001} negativ, d.h. es kommt durch die magnetische Ordnung zu einer Stauchung entlang einer Würfelkante.

NdCo₂

In Abbildung 4.13 ist die anisotrope thermische Ausdehnung von $NdCo_2$ dargestellt.

In dieser Verbindung liegt zwischen der Ordnungstemperatur und ca. 42K eine tetragonale Verzerrung mit $\lambda_{001} < 0$ vor (siehe Gl.(4.4)). Bei 42K kommt es beim Abkühlen zu einem Sprung der Magnetisierungsrichtung aus der $\langle 001 \rangle$ -Richtung (d.h. parallel zu einer Würfelkante) in die $\langle 110 \rangle$ -Richtung (d.h. parallel zu einer Flächendiagonale). Damit verknüpft ist auch eine

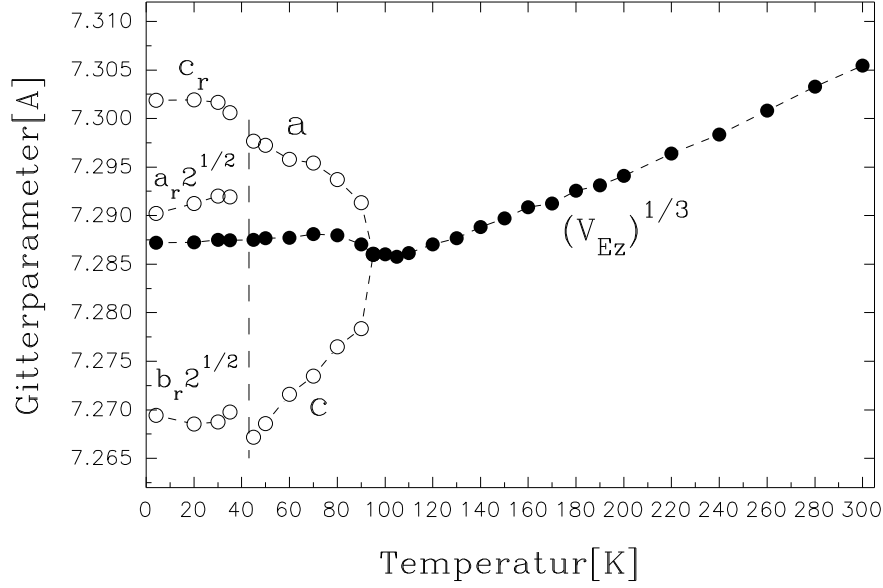


Abbildung 4.13: Anisotrope thermische Ausdehnung von $NdCo_2$

sprunghafte Veränderung der Verzerrung. Unterhalb der 'spin-reorientation' bei 42K liegt eine Verzerrung vor, die nicht nur durch λ_{001} , sondern auch durch den Verzerrungsparameter λ_{110} bestimmt ist (siehe Kapitel 4.3.2). Die Beschreibung der verzerrten Struktur erfolgt dann durch eine orthorhombische Elementarzelle, wobei die orthorhombischen Gitterparameter a_r und b_r die halben Flächendiagonalen parallel und normal zur Magnetisierungsrichtung $\langle 110 \rangle$ sind. Im unverzerrten Zustand gilt:

$$a_r \sqrt{2} = b_r \sqrt{2} = a_{kub} = c_r \quad (4.5)$$

Die beiden Verzerrungsparameter λ_{001} und λ_{110} sind wie folgt mit den orthorhombischen Gitterparametern verknüpft:

$$\lambda_{001} \simeq \frac{2 c_r - \frac{a_r + b_r}{2} \sqrt{2}}{3 \frac{a_r + b_r}{2} \sqrt{2}} \quad (4.6)$$

$$|\lambda_{110}| \simeq \frac{1}{2} \frac{a_r - b_r}{a_r} \quad (4.7)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß das Vorzeichen von λ_{110} durch die Pulverdiffraktometrie nicht bestimmt werden kann, da es keine Möglichkeit gibt, a_r und b_r voneinander zu unterscheiden. Wir haben in Abbildung 4.13 den Gitterparameter a_r rein willkürlich als den größeren festgelegt. Ob nun tatsächlich a_r oder b_r parallel zur Magnetisierungsrichtung liegt, kann nur durch Magnetostruktionsmessungen an Einkristallen festgestellt werden. Das ist der Grund für die Betragsstriche in Gl.(4.7). Was den Unterschied zum Bereich mit der tetragonalen Verzerrung (abgesehen vom Auftreten der zusätzlichen Verzerrung λ_{110}) eindeutig zeigt, ist der Wechsel des Vorzeichens von λ_{001} (negativ im tetragonalen Bereich, positiv im orthorhombischen).

4.3.2 Magnetische Beiträge zur anisotropen thermischen Ausdehnung in Selten-Erd- Verbindungen mit kubischer Punktsymmetrie

In einer ersten Näherung kann der Hamilton Operator für eine RE- Verbindung (RE = Seltene Erde), in welcher die magnetischen Phänomene auf den lokalen Magnetismus der RE-Ionen zurückzuführen sind, wie folgt geschrieben werden (Kap. 2.6, [11],[12]):

$$H = \sum_i H_{cf}^i + H_M \quad (4.8)$$

Die Summe über i in Gl. (4.8) steht für die Summation über alle RE-Ionen. Der Kristallfeldoperator H_{cf} für kubische Punktsymmetrie an den RE-Plätzen und mit einer 4-zähligen Symmetrieachse (Würfelkante) als z-Achse hat folgende Form [10]:

$$H_{cf}^i = H_{cf}(\mathbf{J}_i) = B_4^0(O_4^0(\mathbf{J}_i) + 5O_4^4(\mathbf{J}_i)) + B_6^0(O_6^0(\mathbf{J}_i) - 21O_6^4(\mathbf{J}_i)) \quad (4.9)$$

Die O_l^m bezeichnen die Stevens Operatoren und die B_l^m die entsprechenden Kristallfeldparameter. \mathbf{J}_i ist der Drehimpulsoperator des i -ten RE-Ions.

Der Molekularfeld- Hamiltonoperator H_M ergibt sich aus dem Heisenberg-Austauschoperator durch die Molekularfeldnäherung (Kap. 2.6):

$$H_H = \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij}(\epsilon) \mathbf{J}_i \mathbf{J}_j \simeq H_M = \sum_{ij} K_{ij} \mathbf{J}_i \langle \mathbf{J}_j \rangle - \frac{1}{2} \sum_{ij} K_{ij} \langle \mathbf{J}_i \rangle \langle \mathbf{J}_j \rangle \quad (4.10)$$

Hier sind die K_{ij} die Austauschkonstanten zwischen dem i -ten und j -ten RE-Ion. Im folgenden betrachten wir nur den Fall, daß eine einfache ferromagnetische Ordnung des RE- Systems vorliegt (d.h. $\langle \mathbf{J}_i \rangle = \langle \mathbf{J}_j \rangle \equiv \langle \mathbf{J} \rangle$), was z.B. für die $RECo_2$ - Verbindungen gilt.

Sowohl die Kristallfeldparameter B_l^m , als auch die Austauschkonstanten K_{ij} sind abhängig vom Verzerrungszustand des Kristalls. Wenn man H_{cf} und H_M bis zur ersten Ordnung in den Verzerrungen ϵ_{ij} entwickelt und dann die freie Energie minimiert, erhält man in erster Näherung für die ϵ_{ij} folgende Ausdrücke (die genaueren Beziehungen findet man in [12] S.25):

(Bemerkung: Wir behandeln hier nur die magnetischen Beiträge zur Verzerrung des Festkörpers, welche wir mit ϵ_{ij} bezeichnen. Natürlich muß man in einer Analyse des Temperaturverhaltens der Verzerrungen auch den elektronischen und den Phononen- Anteil berücksichtigen.)

$$\epsilon_3 = \frac{B_1}{C_{11} - C_{12}} \langle O_2^0 \rangle + \frac{D_1}{C_{11} - C_{12}} (2\langle J_z \rangle^2 - \langle J_x \rangle^2 - \langle J_y \rangle^2) \quad (4.11)$$

$$\epsilon_2 = \frac{B_1 \sqrt{3}}{C_{11} - C_{12}} \langle O_2^2 \rangle + \frac{D_1 \sqrt{3}}{C_{11} - C_{12}} (\langle J_x \rangle^2 - \langle J_y \rangle^2) \quad (4.12)$$

$$\epsilon_{ij} = \frac{B_2}{4C_{44}} \langle P_{ij} \rangle + \frac{D_2}{4C_{44}} \langle J_i \rangle \langle J_j \rangle \quad \text{mit} \quad i, j = x, y, z \quad i \neq j \quad (4.13)$$

$$\epsilon_V = \frac{\sqrt{3}}{C_{11} + 2C_{12}} (B_4 \langle O_4^0 + 5O_4^4 \rangle + B_6 \langle O_6^0 - 21O_6^4 \rangle) + \frac{\sqrt{3}D_0}{C_{11} + 2C_{12}} \langle \mathbf{J} \rangle^2 \quad (4.14)$$

wobei ϵ_2 , ϵ_3 und ϵ_V wie folgt definiert sind:

$$\epsilon_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \quad (4.15)$$

$$\epsilon_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \quad (4.16)$$

$$\epsilon_V = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} \quad (4.17)$$

Die Kristallfeldoperatoren in Gl. (4.11) bis (4.13) sind definiert als:

$$O_2^0 = 2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2 = 3J_z^2 - \mathbf{J}^2 = 3J_z^2 - J(J+1) \quad (4.18)$$

(Im Unterraum mit festem J ist \mathbf{J}^2 gleich $J(J+1)$)

$$O_2^2 = J_x^2 - J_y^2 \quad (4.19)$$

$$P_{ij} = \frac{1}{2}(J_i J_j + J_j J_i) \quad \text{mit} \quad i, j = x, y, z \quad i \neq j \quad (4.20)$$

Die etwas längeren Ausdrücke für die Stevens Operatoren 4-ter und 6-ter Ordnung können z.B. in [10] nachgeschlagen werden.

Die C_{ij} bezeichnen hier die als temperaturunabhängig angenommenen elastischen Konstanten. Die magnetoelastischen Konstanten B_1 , B_2 , B_4 , B_6 und D_0 , D_1 , D_2 ergeben sich aus der Verzerrungsabhängigkeit der Kristallfeldparameter und der Austauschkonstanten.

Die jeweils ersten Terme rechts vom Gleichheitszeichen in Gl. (4.11) bis (4.14) sind die Beiträge des Kristallfeldoperators H_{cf} (single ion Hamiltonian), die zweiten diejenigen des Austauschoperators H_M (two ion Hamiltonian). Es muß betont werden, daß die Beiträge der Austauschwechselwirkung zu den anisotropen Verzerrungen ϵ_3 , ϵ_2 und ϵ_{ij} in den Gl.(4.11)-(4.13) nur als Folge einer schon gegebenen anisotropen Verzerrung auftreten. Wenn ohne eine Kristallfeldwechselwirkung eine Verzerrung der kubischen Symmetrie auftritt, so ist dies nur durch einen anisotropen Austausch zu erklären (siehe Gl.(2.63)). Denn aus dem isotropen Austausch (siehe Gl.(4.10)) allein kann sich im kubischen Fall nur ein Beitrag zu ϵ_V (siehe Gl.(4.14)) ergeben. Im Fall der $RECO_2$ - Verbindungen ist der anisotrope Austausch zu vernachlässigen,

wie die Untersuchung der kubischen Laves Phasen GdM_2 (M=Al,Ni,Fe,Co) zeigte, in welchen die Kristallfeldwechselwirkung der Gd^{3+} Ionen ($L = 0$) verschwindet [26] (siehe Kap. 4.3.7).

Die thermischen Erwartungswerte in Gl. (4.11) bis (4.14) müssen in einer selbstkonsistenten Rechnung durch Diagonalisierung des gesamten Hamiltonoperators berechnet werden. Wenn die Verzerrungen auf diese Art erhalten wurden, kann schließlich die Längenänderung in eine beliebige durch die Richtungskosinusse β_1 , β_2 und β_3 gegebene Richtung auf folgende Art und Weise ausgedrückt werden:

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3}\epsilon_V + \frac{1}{\sqrt{6}}\epsilon_3(2\beta_3^2 - \beta_1^2 - \beta_2^2) + \frac{1}{\sqrt{2}}\epsilon_2(\beta_1^2 - \beta_2^2) + 2\epsilon_{xy}\beta_1\beta_2 + 2\epsilon_{yz}\beta_2\beta_3 + 2\epsilon_{zx}\beta_3\beta_1 \quad (4.21)$$

Wenn zum Beispiel die Längenänderung in Richtung einer Würfelkante (d.h. parallel $\langle 001 \rangle$ -Richtung= z -Achse $\Rightarrow \beta_3=1, \beta_1=0, \beta_2=0$) betrachtet wird, ergibt sich:

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3}\epsilon_V + \frac{2}{\sqrt{6}}\epsilon_3 \equiv \frac{1}{3}\epsilon_V + \lambda_{001} \quad (4.22)$$

Die Verzerrung λ_{001} ist also bei Vernachlässigung des Beitrags der Austauschwechselwirkung durch den Erwartungswert des Kristallfeldoperators O_2^0 gegeben (siehe Gl. (4.11)).

Wenn die Längenänderung in Richtung einer Raumdiagonale (d.h. parallel $\langle 111 \rangle$ -Richtung $\Rightarrow \beta_3 = \beta_1 = \beta_2 = 1/\sqrt{3}$) betrachtet wird, ergibt sich analog:

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3}\epsilon_V + 2(\epsilon_{xy} + \epsilon_{yz} + \epsilon_{zx}) \equiv \frac{1}{3}\epsilon_V + \lambda_{111} \quad (4.23)$$

Die Verzerrung λ_{111} ist also bei Vernachlässigung des Beitrags der Austauschwechselwirkung durch den Erwartungswert des Kristallfeldoperators $P_{xy} + P_{yz} + P_{zx}$ gegeben (siehe Gl. (4.13)).

Analog erhält man für die $\langle 110 \rangle$ -Richtung, daß die entsprechende Verzerrung durch die Erwartungswerte von P_{xy} und O_2^0 bestimmt ist.

4.3.3 Bevorzugte Richtung der Magnetisierung

Um die Richtung der Magnetisierung als Funktion der Temperatur und damit auch eventuelle Veränderungen derselben ('spin reorientation') vorherzusagen zu können, müßte man die Kristallfeldparameter und die Kopplungskonstanten für die Austauschwechselwirkung kennen. Dann kann man nämlich die magnetische freie Energie mit dem Hamiltonoperator (Gleichung 4.8) für die drei möglichen Magnetisierungsrichtungen $\langle 001 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ bestimmen, um festzustellen, welche Richtung energetisch am günstigsten ist.

Man kann aber auch ohne genaue Kenntnis der Kristallfeldparameter Aussagen über die Magnetisierungsrichtung im Grundzustand ($T=0$) machen, wenn man folgende drei qualitative, aber plausible, Annahmen macht:

1. Für die Richtung der Magnetisierung im Grundzustand ist der Beitrag des Kristallfeldoperators H_{cf} entscheidend, d.h. wir nehmen an, daß der Beitrag von H_M (Gl. 4.8) zur freien Energie nicht von der Magnetisierungsrichtung abhängt (isotroper Austausch - siehe Gl.(4.10)). Es stecke also die gesamte Anisotropie in H_{cf} , und wir haben daher zu bestimmen, für welche Magnetisierungsrichtung der Erwartungswert von H_{cf} im Grundzustand am kleinsten ist. Denn der magnetische Beitrag zur freien Energie im Grundzustand ($T=0$) ist ja der Erwartungswert von $H_M + H_{cf}$, und wenn $\langle H_M \rangle$ nicht von der Magnetisierungsrichtung abhängt, so ist $\langle H_{cf} \rangle$ entscheidend.
2. Beimischungen von höheren J - Multipletts, die z.B. für Sm - Verbindungen von Bedeutung sein können, werden nicht berücksichtigt.
3. Der Grundzustand sei der Zustand mit voller Magnetisierung, also der Zustand $|m_z = J\rangle$ mit der z -Achse parallel zu \mathbf{M} . Obwohl diese Annahme nur gut ist, wenn die Austauschwechselwirkung (H_M) die Kristallfeldwechselwirkung (H_{cf}) überwiegt (d.h. bei hohen Ordnungstemperaturen), so ist sie trotzdem für unseren Zweck vernünftig, weil wir

ja über die Größe der Magnetisierung keine Aussage machen wollen, sondern nur über die bevorzugte Richtung.

Wir nehmen also an, daß die Austauschwechselwirkung verglichen mit der Kristallfeldwechselwirkung groß genug ist, um den Grundzustand $|m_z = J\rangle$ zu liefern (Punkt 3), andererseits sei aber die Kristallfeldwechselwirkung allein verantwortlich für die Festlegung der Magnetisierungsrichtung (Punkt 1). Wir betrachten also die Kristallfeldwechselwirkung als kleine Störung (der stärkeren Austauschwechselwirkung), welche aber entscheidend für die Richtung der Magnetisierung ist.

Um den Erwartungswert von H_{cf} (Gl. 4.9) bei voller Magnetisierung für alle drei möglichen Magnetisierungsrichtungen $\langle 001\rangle$, $\langle 111\rangle$ und $\langle 110\rangle$ zu bestimmen, betrachten wir die Form von H_{cf} mit der z-Achse parallel zur $\langle 001\rangle$ -Richtung, $\langle 111\rangle$ -Richtung und $\langle 110\rangle$ -Richtung (siehe z.B. [10]):

(z-Achse)|| $\langle 001\rangle$:

$$H_{cf} = B_4^0(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6^0(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (4.24)$$

(z-Achse)|| $\langle 111\rangle$

$$H_{cf} = -\frac{2}{3}B_4^0(O_4^0 - 20\sqrt{2}O_4^3) + \frac{16}{9}B_6^0(O_6^0 + \frac{35\sqrt{2}}{4}O_6^3 + \frac{77}{8}O_6^6) \quad (4.25)$$

(z-Achse)|| $\langle 110\rangle$

$$H_{cf} = -\frac{1}{4}B_4^0(O_4^0 - 20O_4^2 - 15O_4^4) - \frac{13}{8}B_6^0(O_6^0 + \frac{105}{26}O_6^2 - \frac{105}{13}O_6^4 + \frac{231}{26}O_6^6) \quad (4.26)$$

Da die Erwartungswerte $\langle m_z = J | O_i^m | m_z = J \rangle$ für $m \neq 0$ verschwinden, ergibt sich folgendes einfaches Ergebnis:

(z-Achse)|| $\langle 001\rangle$:

$$\langle J | H_{cf} | J \rangle = B_4^0 \langle J | O_4^0 | J \rangle + B_6^0 \langle J | O_6^0 | J \rangle \quad (4.27)$$

(z-Achse)|| $\langle 111\rangle$:

$$\langle J | H_{cf} | J \rangle = -\frac{2}{3}B_4^0 \langle J | O_4^0 | J \rangle + \frac{16}{9}B_6^0 \langle J | O_6^0 | J \rangle \quad (4.28)$$

(z-Achse)|| $\langle 110 \rangle$:

$$\langle J|H_{cf}|J \rangle = -\frac{1}{4}B_4^0 \langle J|O_4^0|J \rangle - \frac{13}{8}B_6^0 \langle J|O_6^0|J \rangle \quad (4.29)$$

Wie sich herausstellen wird, kommt man im Fall der $RECo_2$ - Verbindungen (RE=Pr,Nd,Sm,Tb,Dy,Ho,Er,Tm) bis auf zwei Fälle zum richtigen Ergebnis, wenn man die O_6^0 -Terme gegenüber den O_4^0 -Termen vernachlässigt. Dies tun wir, indem wir $B_6^0 = 0$ setzen. Aus der Definition von O_4^0 (z.B. [10]) sieht man, daß der Erwartungswert $\langle J|O_4^0|J \rangle$ für $J > 3/2$ größer als Null ist (für $J \leq 3/2$ verschwindet er).

$$\langle J|O_4^0|J \rangle = 35J^4 - 30(J+1)J^3 + 25J^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 \quad (4.30)$$

Somit ist $\langle J|O_4^0|J \rangle$ für alle magnetischen RE^{3+} - Ionen größer als Null, da für alle $J > 3/2$ ist. Wenn wir nun noch voraussetzen, daß das Punktladungsmodell (z.B. [10]) für die Kristallfeldparameter die richtigen Vorzeichen liefert, so ist das Vorzeichen von B_4^0 gleich dem Vorzeichen des Stevens- Koeffizienten β_J (tabelliert in [16]). Für Sm^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} und Tm^{3+} ist β_J positiv, d.h. nach Gleichung (4.27)-(4.29) mit $B_6^0 = 0$ müßte für die entsprechenden $RECo_2$ - Verbindungen die $\langle 111 \rangle$ -Richtung die Magnetisierungsrichtung sein. Für Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} und Ho^{3+} ist β_J negativ, d.h. für die entsprechenden Verbindungen sollte die $\langle 001 \rangle$ -Richtung die Vorzugsrichtung sein.

Diese Voraussagen stimmen tatsächlich mit dem Experiment überein, mit Ausnahme von $NdCo_2$ und $HoCo_2$. Bei diesen beiden geht nämlich die vorhergesagte Magnetisierungsrichtung $\langle 001 \rangle$ unterhalb von 42K bzw. 14K in die $\langle 110 \rangle$ - Richtung über (siehe Kapitel 4.3.1 und [17],[18]). Im Rahmen unserer halbqualitativen Überlegungen kann dies darauf zurückgeführt werden, daß in diesen beiden Systemen die O_6^0 - Terme in Gl.(4.27)-(4.29) nicht vernachlässigt werden dürfen. Der Stevens Koeffizient γ_J (tabelliert in [16]) ist in beiden negativ, was nach dem Punktladungsmodell positive B_6^0 - Parameter ergibt. Aus der Definition für den Operator O_6^0 (z.B. [10]) sieht man, daß

$\langle J|O_6^0|J\rangle$ für Nd^{3+} ($J = 9/2$) und Ho^{3+} ($J = 8$) größer als Null ist (wie $\langle J|O_4^0|J\rangle$). Daraus ergibt sich, daß man nur die $\langle 111\rangle$ -Richtung als bevorzugte Magnetisierungsrichtung ausschließen kann. Denn für negative B_4^0 und positive B_6^0 , $\langle J|O_4^0|J\rangle$ und $\langle J|O_6^0|J\rangle$ ist nach Gl.(4.27)-(4.29) (unabhängig vom genauen Verhältnis B_4^0/B_6^0 , das wir ja nicht kennen) auf jeden Fall der Erwartungswert $\langle J|H_{cf}|J\rangle$ für (z-Achse)|| $\langle 111\rangle$ am größten.

4.3.4 Zusammenhang zwischen Magnetisierungs- und Verzerrungsrichtung

Für kubische Punktsymmetrie im paramagnetischen Bereich ergeben sich folgende einfache Symmetrieüberlegungen für die Verzerrungen als Folge einer Magnetisierung:

1. Im paramagnetischen Bereich ist nur eine isotrope Verzerrung (ϵ_V) möglich. Alles andere würde bedeuten, daß die kubische Symmetrie, die ja vorausgesetzt wurde, verletzt wird.
2. Wenn die Magnetisierung parallel zu einer Würfelkante liegt (vierzählige Drehsymmetrieachse, $\langle 001\rangle$ -Richtung), so ist die Richtung dieser einen Würfelkante selbst die einzige ausgezeichnete Richtung. Daher ist in diesem Fall nur eine Verzerrung parallel zur Magnetisierungsrichtung möglich (λ_{001} , tetragonale Verzerrung).
3. Wenn die Magnetisierung parallel zu einer Raumdiagonale liegt (dreizählige Drehsymmetrieachse, $\langle 111\rangle$ -Richtung), so ist die Richtung dieser einen Raumdiagonale die einzige ausgezeichnete Richtung. Daher ist wieder nur eine Verzerrung parallel zur Magnetisierungsrichtung möglich (λ_{111} , trigonale oder rhomboedrische Verzerrung).
4. Wenn die Magnetisierung parallel zu einer Flächendiagonale liegt (zweizählige Drehsymmetrieachse, $\langle 110\rangle$ -Richtung), was für $NdCo_2$ und $HoCo_2$ unter 42K bzw. 14K der Fall ist (siehe Kapitel 4.3.1

und [17],[18]), so ist sowohl die $\langle 001 \rangle$ -Würfelmkante als auch die $\langle 110 \rangle$ -Flächendiagonale ausgezeichnet. Es ist also nicht nur λ_{110} , sondern auch λ_{001} ungleich Null (orthorhombische Verzerrung). Man kann daher nicht von einer Verzerrung parallel zur Magnetisierungsrichtung sprechen.

4.3.5 Bedeutung des thermischen Erwartungswertes von O_2^0 für λ_{001} und λ_{111}

Wie aus den Gleichungen (4.11), (4.13), (4.22) und (4.23) zu sehen ist, sind die Verzerrungen λ_{001} bzw. λ_{111} bei Vernachlässigung des Austauschbeitrages gegeben durch den Erwartungswert $\langle O_2^0 \rangle$ bzw. $\langle P_{xy} + P_{yz} + P_{zx} \rangle$. Nun läßt sich durch eine Koordinatentransformation, bei der wir die z -Achse ($\langle 001 \rangle$ -Richtung) in die Raumdiagonale ($\langle 111 \rangle$ -Richtung) drehen, zeigen, daß in dem gedrehten Koordinatensystem der Operator $2(P_{xy} + P_{yz} + P_{zx})$ in den Operator O_2^0 übergeht:

Durch diese spezielle Drehung ergeben sich folgende Beziehungen zwischen den transformierten und den ursprünglichen Drehimpulskomponenten:

$$J_x = \frac{3 + \sqrt{3}}{6} J'_x + \frac{-3 + \sqrt{3}}{6} J'_y + \frac{1}{\sqrt{3}} J'_z \quad (4.31)$$

$$J_y = \frac{-3 + \sqrt{3}}{6} J'_x + \frac{3 + \sqrt{3}}{6} J'_y + \frac{1}{\sqrt{3}} J'_z \quad (4.32)$$

$$J_z = \frac{-2\sqrt{3}}{6} J'_x + \frac{-2\sqrt{3}}{6} J'_y + \frac{1}{\sqrt{3}} J'_z \quad (4.33)$$

Damit erhält man nach einigen Umformungen folgende Beziehung:

$$2(P_{xy}(\mathbf{J}) + P_{yz}(\mathbf{J}) + P_{zx}(\mathbf{J})) = 2J_z'^2 - J_x'^2 - J_y'^2 = O_2^0(\mathbf{J}') \quad (4.34)$$

Zusammen mit den früheren Überlegungen von Kapitel 4.3.4 ergibt sich also, daß für $\mathbf{M} \parallel \langle 001 \rangle$ oder $\mathbf{M} \parallel \langle 111 \rangle$ der Kristall in Magnetisierungsrichtung verzerrt wird und daß diese Verzerrung durch den Erwartungswert $\langle O_2^0 \rangle$ ausgedrückt werden kann, wenn die z -Achse in Richtung der Magnetisierung gewählt wird:

1. $z - Achse \parallel \mathbf{M} \parallel \langle 001 \rangle$:

$$\lambda_{001} = \frac{2}{\sqrt{6}}\epsilon_3 = \frac{2}{\sqrt{6}} \frac{B_1}{C_{11} - C_{12}} \langle O_2^0 \rangle \quad (4.35)$$

2. $z - Achse \parallel \mathbf{M} \parallel \langle 111 \rangle$:

$$\lambda_{111} = 2(\epsilon_{xy} + \epsilon_{yz} + \epsilon_{zx}) = \frac{B_2}{4C_{44}} \langle O_2^0 \rangle \quad (4.36)$$

Für $\mathbf{M} \parallel \langle 110 \rangle$ sind solche Überlegungen nicht so einfach anzustellen, weil in diesem Fall nicht von einer Verzerrung in eine bestimmte Richtung gesprochen werden kann (λ_{110} und λ_{001} bestimmen die Verzerrung, Kapitel 4.3.4).

4.3.6 Art der Verzerrung (Dehnung oder Stauchung)

Nun bleibt noch die qualitative Fragestellung, welches Vorzeichen die Verzerrung im Fall $\mathbf{M} \parallel \langle 001 \rangle$ oder $\mathbf{M} \parallel \langle 111 \rangle$ hat, d.h. ob eine Dehnung oder Stauchung in Magnetisierungsrichtung zu erwarten ist. Wie aus Gl. (4.35) und Gl. (4.36) zu sehen ist, sind die Vorzeichen von λ_{001} bzw. λ_{111} abhängig von den Vorzeichen der elastischen Konstanten C_{44} und $C_{11} - C_{12}$, der magnetoelastischen Konstanten B_1 bzw. B_2 und des Erwartungswertes $\langle O_2^0 \rangle$ (bei Vernachlässigung der Austauschbeiträge). B_1 bzw. B_2 ergeben sich aber aus der Verzerrungsabhängigkeit der zu O_2^0 bzw. P_{xy} gehörigen Kristallfeldparameter (der zu P_{xy} gehörige sei mit B_{xy} bezeichnet, $B_{xy} = B_{yz} = B_{zx}$ wegen der kubischen Symmetrie).

$$B_2^0 = A_2^0 \langle r^2 \rangle \alpha_J \quad B_{xy} = A_{xy} \langle r^2 \rangle \alpha_J \quad (4.37)$$

$$B_1 = n_{RE} \frac{dB_2^0}{d\epsilon_3} = n_{RE} \frac{d(A_2^0 \langle r^2 \rangle)}{d\epsilon_3} \alpha_J = n_{RE} U_1 \alpha_J \quad (4.38)$$

$$B_2 = n_{RE} \frac{dB_{xy}}{d\epsilon_{xy}} = n_{RE} \frac{d(A_{xy} \langle r^2 \rangle)}{d\epsilon_{xy}} \alpha_J = n_{RE} U_2 \alpha_J \quad (4.39)$$

Der Stevens Koeffizient α_J ist nur von den Quantenzahlen J , L und S des RE-Ions abhängig (siehe z.B. die Tabellen in [10]). Die Werte für $\langle r^2 \rangle$ für die verschiedenen RE^{3+} - Ionen sind z.B. in [49] angegeben. U_1 bzw. U_2 bezeichnen alle Faktoren, die von der Umgebung des RE-Ions abhängen. n_{RE}

ist die Anzahl der *RE*-Ionen pro Elementarzelle. Innerhalb einer Serie von RE-Verbindungen (z.B. *RECo*₂) kann man annehmen, daß zumindest die Vorzeichen von C_{44} , $C_{11} - C_{12}$, U_1 und U_2 innerhalb der Serie konstant sind. Das Vorzeichen des Erwartungswertes $\langle O_2^0 \rangle$ ist zumindest für die Annahme, daß volle Magnetisierung vorliegt, für alle J positiv:

$$\langle m_z = J | O_2^0 | m_z = J \rangle = \langle m_z = J | 3J_z^2 - J(J+1) | m_z = J \rangle = J(2J-1) \geq 0 \quad (4.40)$$

Damit erhält man also, daß innerhalb einer Serie von RE-Verbindungen mit $\mathbf{M} \parallel \langle 001 \rangle$ oder $\mathbf{M} \parallel \langle 111 \rangle$ die Art der Verzerrung (Dehnung oder Stauchung) aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen der α_J der verschiedenen RE-Ionen variiert (Gl. (4.35), (4.36) und Gl. (4.38), (4.39)).

Innerhalb der *RECo*₂-Serie liegt die Magnetisierungsrichtung für *ErCo*₂, *SmCo*₂, *TmCo*₂ und *TbCo*₂ in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Wenn wir annehmen, daß C_{44} , U_2 und $\langle O_2^0 \rangle$ für alle drei dieselben Vorzeichen haben, so müßte λ_{111} für *ErCo*₂, *SmCo*₂ und *TmCo*₂ ($\alpha_J > 0$) gleiches Vorzeichen haben, für *TbCo*₂ jedoch das entgegengesetzte ($Tb^{3+}: \alpha_J < 0$), und tatsächlich ist $\lambda_{111}(4K)$ für die ersteren negativ und für letzteres positiv.

Für die Verbindungen *DyCo*₂, *PrCo*₂, sowie für *NdCo*₂ über 42K und *HoCo*₂ über 14K liegt die Magnetisierungsrichtung in $\langle 001 \rangle$ -Richtung. Für alle vier RE-Ionen ist α_J negativ, d.h. für alle vier müßte λ_{001} gleiches Vorzeichen haben, was auch der Fall ist. Es ist negativ (für *HoCo*₂ siehe [36]).

4.3.7 Zusammenfassung und Diskussion

Bisher haben wir alle anisotropen magnetoelastischen Effekte in den magnetischen *RECo*₂-Verbindungen auf die Kristallfeldwechselwirkung der RE^{3+} -Ionen ('single ion mechanism') zurückgeführt. Der magnetoelastische Beitrag der Austauschwechselwirkung des RE-Systems ist zu vernachlässigen (Kap. 4.3.2). Eine grobe qualitative Abschätzung der Kristallfeldanisotropie (Kap. 4.3.3) ergab bis auf die Fälle von *NdCo*₂ und *HoCo*₂, welche eine 'spin-reorientation' aufweisen, die richtige bevorzugte Magnetisierungsrichtung, welche wiederum die Richtung der spontanen anisotropen Verzerrung

bestimmt (Kap. 4.3.4). In Kap. 4.3.5 wurden quantitative Beziehungen für die Größe der Verzerrung für die Fälle, daß die bevorzugte Magnetisierungsrichtung parallel $\langle 111 \rangle$ oder $\langle 001 \rangle$ liegt, abgeleitet. (Diese Einschränkung gilt für alle $RECo_2$ außer $NdCo_2$ und $HoCo_2$, für welche unterhalb von T_{sr} die $\langle 110 \rangle$ -Richtung die bevorzugte Magnetisierungsrichtung ist.) Die daraus erhaltenen Vorzeichen von λ_{001} und λ_{111} stimmen mit dem Experiment überein (Kap. 4.3.6).

Völlig außer Acht gelassen wurde bisher ein möglicher Beitrag des Co -Systems zur anisotropen magnetoelastischen Wechselwirkung. Deshalb wollen wir nun die in Kap. 4.3.5 gewonnenen Ergebnisse für den RE -Beitrag zu λ_{001} und λ_{111} auch quantitativ auswerten, um Aussagen über eventuelle Co -Beiträge machen zu können. Aus Gl.(4.35)-(4.40) ergibt sich unter der Annahme, daß volle Magnetisierung vorliegt, folgendes Ergebnis für den 'single-ion'-Beitrag des RE -Systems:

$$\lambda_{001} = K_1 \frac{\langle r^2 \rangle}{\text{Å}^2} \alpha_J J(J - 1/2) \quad (4.41)$$

$$\lambda_{111} = K_2 \frac{\langle r^2 \rangle}{\text{Å}^2} \alpha_J J(J - 1/2) \quad (4.42)$$

Die elastischen und magnetoelastischen Konstanten seien für alle $RECo_2$ ungefähr gleich, d.h. K_1 und K_2 werden als konstant innerhalb der $RECo_2$ -Serie angenommen. Wir bestimmen nun K_1 und K_2 aus den Gleichungen (4.41) und (4.42), indem wir jeweils eine $RECo_2$ -Verbindung als Bezugspunkt wählen. Für K_1 sei dies $DyCo_2$ ($\lambda_{001}(4K) = -2.0 \cdot 10^{-3}$) und für K_2 wählen wir $TbCo_2$ ($\lambda_{111}(4K) = 4.6 \cdot 10^{-3}$). Damit erhalten wir $K_1 = 0.0274$ und $K_2 = -0.0599$. In den Tabellen 4.2 und 4.3 sind die berechneten und experimentellen Werte für λ_{111} bzw. λ_{001} angegeben. Für $NdCo_2$ und $HoCo_2$ ist für λ_{001}^{exp} nicht der Wert bei 4K, sondern unmittelbar oberhalb von T_{sr} (42K bzw. 14K) angegeben (die Werte für $HoCo_2$ stammen aus [36]). λ_{111}^{exp} von $GdCo_2$ ist nach Kapitel 4.3.1 gleich Null.

Man sieht, daß die Vorhersagen für λ_{111} wesentlich besser als für λ_{001} passen, was dadurch verstanden werden kann, daß es zu λ_{001} einen Beitrag

Tabelle 4.2: Vergleich der experimentellen und berechneten Sättigungswerte von λ_{111} für einige $RECo_2$ - Verbindungen

	$TmCo_2$	$ErCo_2$	$TbCo_2$	$SmCo_2$	$GdCo_2$
$\lambda_{111}^{exp} \cdot 10^3$	-4.1	-2.7	4.6	-4.6	0
$\lambda_{111}^{calc} \cdot 10^3$	-3.8	-1.6	4.6	-3.3	0

Tabelle 4.3: Vergleich der experimentellen und berechneten Sättigungswerte von λ_{001} für einige $RECo_2$ - Verbindungen

	$HoCo_2$	$DyCo_2$	$NdCo_2$	$PrCo_2$	$GdCo_2$
$\lambda_{001}^{exp} \cdot 10^3$	≤ -2.1	-2.0	≤ -2.8	-3.4	$\simeq 1$
$\lambda_{001}^{calc} \cdot 10^3$	-0.76	-2.0	-0.99	-2.7	0

des Co - Systems gibt. Vor allem am Beispiel von $GdCo_2$ wird dies deutlich.

Kapitel 5

Thermische Ausdehnung in hydrierten YMn_2H_x - Verbindungen mit $x=0.5,1,2,3$:

5.1 Einleitung

Wie bereits in Kap. 3.3 erwähnt, ist YMn_2 eine Verbindung, deren magnetisches Verhalten äußerst empfindlich auf Störungen der Kristallstruktur reagiert. Eine Substitution von nur 10 Prozent der Y -Atome durch Lu -Atome oder das Anlegen eines Druckes von nur 3.8kbar [38] genügt, um die magnetische Ordnung zu unterdrücken ($T_N < 4.2K$). In diesem Kapitel wird der Einfluß des Einbaus von H -Atomen auf die thermische Ausdehnung von YMn_2 anhand der Verbindungen YMn_2H_x ($x=0.5,1,2,3$) untersucht. Es wird sich zeigen, daß insbesondere $YMn_2H_{0.5}$ ein sehr interessantes und unerwartetes Verhalten zeigt.

Neutronenstreuexperimente zeigten, daß YMn_2 ein Antiferromagnet mit einer komplizierten inkommensurablen Anordnung der Mn -Momente ist [39], [40]. Das Einsetzen der magnetischen Ordnung unterhalb von 80K (beim Abkühlen, beim Aufwärmen 100K) ist mit einem riesigen sprunghaften Anwachsen des Volumens um ca. 5 Prozent [35] und einer tetragonalen

Verzerrung der kubischen Einheitszelle von etwa 0.2 Prozent verknüpft [41]. Magnetische Untersuchungen der $Y Mn_2$ -Hydride $Y Mn_2 H_x$ mit $x=1,2,3$ zeigen das Auftreten einer ferromagnetischen Komponente in der Magnetisierung und ein Ansteigen der Ordnungstemperatur mit wachsender H -Konzentration x [42]. Die magnetische Ordnung wird durch das Hydrieren stabilisiert und ist kaum mehr druckabhängig [43]. Wie bereits gesagt, genügt im reinen $Y Mn_2$ ein Druck von nur 3.8kbar, um die magnetische Ordnungstemperatur zumindest unter 4.2K zu verschieben [38].

In [44] wurde gezeigt, daß in $Y Mn_2 H_1$ der magnetische Übergang bei $T_c=200K$ von einer positiven Volumsanomalie begleitet ist, welche aber nur $\frac{1}{20}$ des Wertes der Anomalie von $Y Mn_2$ erreicht, und im paramagnetischen Bereich ist der thermische Ausdehnungskoeffizient $\frac{1}{a} \frac{da}{dT}$ nur ca. halb so groß. Dieses stark abweichende Verhalten von $Y Mn_2 H_1$ verglichen mit der reinen Verbindung $Y Mn_2$ wurde auf die Unterdrückung des Beitrags der Spinfluktuationen (Stabilisierung der Momente) durch das Hydrieren zurückgeführt. Denn der Einbau der H -Atome in das Kristallgitter verursacht eine Vergrößerung der Mn - Mn -Abstände und begünstigt dadurch die Bildung von stärker lokalisierten stabilen Mn -Momenten. Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Untersuchung auf Proben mit größeren und kleineren H -Konzentrationen ausgedehnt ($Y Mn_2 H_x$ mit $x=0.5,2,3$).

5.2 Ergebnisse

In Abbildung 5.1 ist die kubische Gitterkonstante a der $Y Mn_2 H_x$ - Serie bei Raumtemperatur (300K) in Abhängigkeit von der H -Konzentration x dargestellt. Der Wert für $x=1$ wurde aus [44] übernommen. Man sieht deutlich, daß die Gitterkonstante monoton mit x anwächst, was auch zu erwarten ist.

In den Abbildungen 5.2, 5.3 und 5.4 ist die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten für $x=3$, $x=2$ und $x=0.5$ zu sehen.

Für die Probe mit der größten H -Konzentration ($x=3$, Abbildung 5.2) kann aus unserer Messung die ferromagnetische Ordnungstemperatur T_c mit

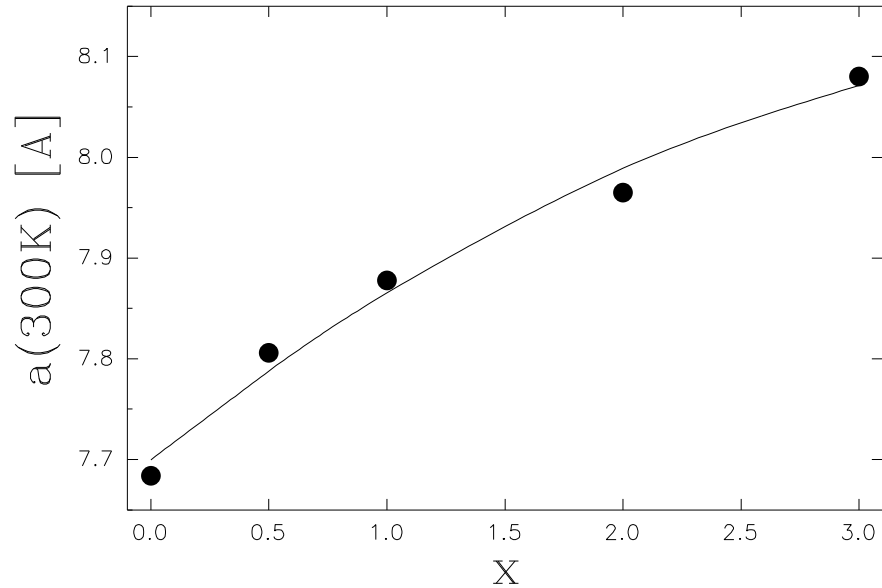


Abbildung 5.1: Kubische Gitterkonstante a der Verbindungen YMn_2H_x bei Raumtemperatur (300K)

etwa 300K abgeschätzt werden. Dies ist in Übereinstimmung mit den schon erwähnten Magnetisierungsmessungen in [42]. Allerdings ist die Anomalie in a vs. T so gering, daß sie fast unter der Auflösungsgrenze unserer Röntgenuntersuchung liegt. Mit abnehmender H -Konzentration x wird die Diskontinuität in a vs. T viel deutlicher. Für $x=2$ (Abbildung 5.3) tritt zusätzlich neben der zu erwartenden Abnahme der Ordnungstemperatur ($T_c=240$ K [42]) eine zweite Anomalie bei etwa 205K auf. In der Untersuchung der thermischen Ausdehnung der Probe mit $x=1$ [44] wurde nicht so sehr auf die Details des Phasenübergangs geachtet, es scheint aber, als ob auch in dieser Verbindung ein zweistufiger Übergang vorliegt, wobei der höhere bei 200K wiederum mit dem Einsetzen der ferromagnetischen Ordnung verknüpft ist [42].

Was die Verzerrung der kubischen Struktur durch die magnetische Ordnung betrifft, so konnte im Rahmen der Genauigkeit der Röntgenuntersuchung für $x=3$, $x=2$ und $x=1$ [44] keine Aufspaltung oder Verbreiterung der Röntgenreflexe beobachtet werden. Das heißt, daß eine eventuelle anisotrope Verzerrung

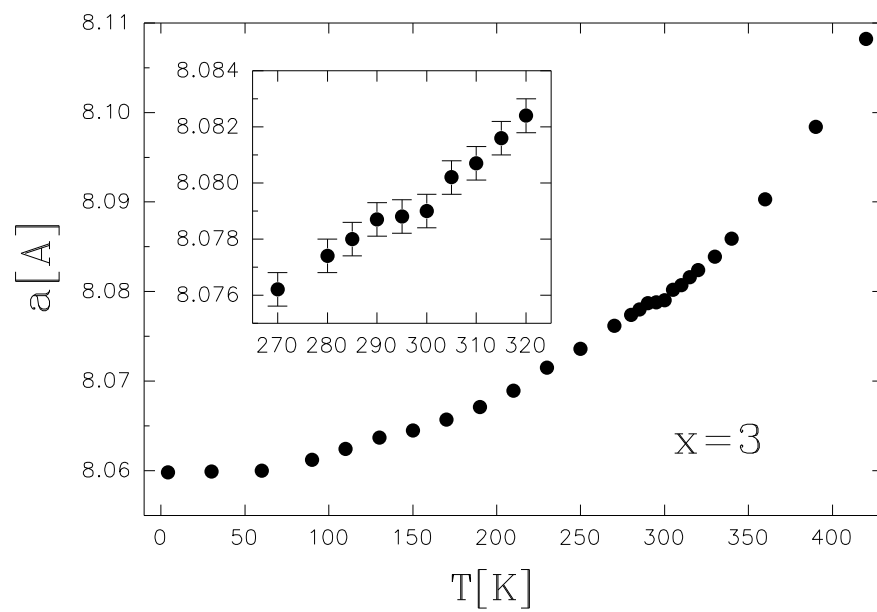


Abbildung 5.2: Temperaturabhängigkeit der kubischen Gitterkonstante von YMn_2H_3

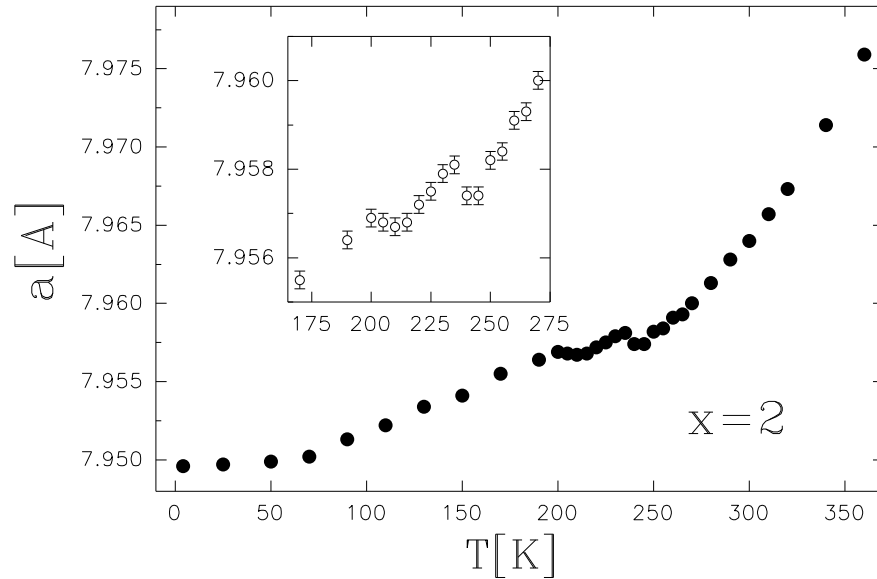


Abbildung 5.3: Temperaturabhängigkeit der kubischen Gitterkonstante von YMn_2H_2

höchstens im Bereich von $\frac{\Delta l}{l} \simeq 10^{-4}$ liegen kann.

Sehr interessant und unerwartet ist das Verhalten der thermischen Ausdehnung von $YMn_2H_{0.5}$ (Abbildung 5.4), wobei darauf hingewiesen sei, daß die Ergebnisse an einer zweiten unabhängig hergestellten Probe reproduziert wurden. Es liegen zwei abrupte Anomalien des Volumens der Einheitszelle bei 110K und 245K vor. Beim Übergang bei 245K konnte im Rahmen der sehr groben Temporaufösung des Röntgenexperimentes keine Hysterese festgestellt werden. Der andere Übergang zeigt aber eine deutliche Hysterese von etwa 5K, d.h. beim Abkühlen liegt er bei etwa 105K, beim Aufwärmen bei etwa 110K. In der Abbildung 5.4 ist nur die Aufwärmkurve dargestellt. Von hohen Temperaturen kommend, wächst das Volumen beim Übergang bei 245K um $\frac{\Delta V}{V} = 3\frac{\Delta a}{a} \simeq 6.0 \cdot 10^{-3}$ und schrumpft beim tieferen Übergang bei etwa 110K um $\frac{\Delta V}{V} \simeq -4.0 \cdot 10^{-3}$. Man kann also sagen, daß verglichen mit der Extrapolation des Hochtemperaturverhaltens sowohl im Temperaturbereich zwischen 245K und 110K, als auch unterhalb von 110K ein positiver

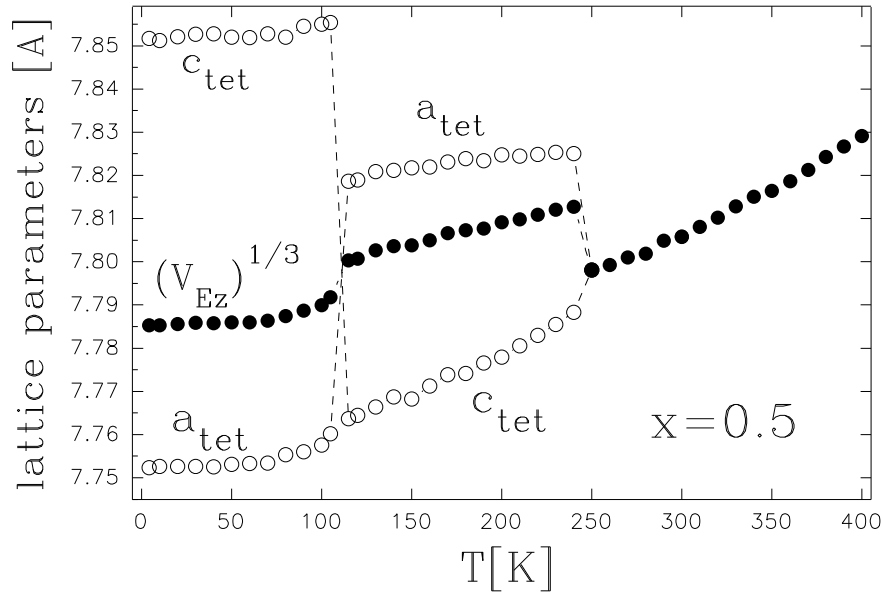


Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten von $YMn_2H_{0.5}$

Beitrag zum Volumen vorliegt, wobei derjenige zwischen 245K und 110K ungefähr dreimal so groß ist. In Verbindung mit diesen Volumsanomalien tritt eine extrem große tetragonale Verzerrung der kubischen Einheitszelle auf (ca. zwei bis fünfmal so groß wie in YMn_2 [41]), welche sich beim Übergang bei 110K sprunghaft verändert, sowohl was das Vorzeichen als auch die absolute Größe betrifft.

Dies wird durch die Abbildung 5.5 veranschaulicht, in welcher die für eine tetragonale Verzerrung charakteristische Größe

$$\frac{2c_{tet} - a_{tet}}{3a_{tet}} \quad (5.1)$$

als Funktion der Temperatur dargestellt ist. Die Art und Größe der Verzerrung konnte eindeutig bestimmt werden durch die Analyse der Aufspaltung des (440)- Röntgenreflexes und durch die Tatsache, daß der (222)- Reflex im gesamten Temperaturbereich keine Aufspaltung zeigt. Zur Illustration der Klarheit der Situation (speziell was die Verzerrung betrifft) sind in Ab-

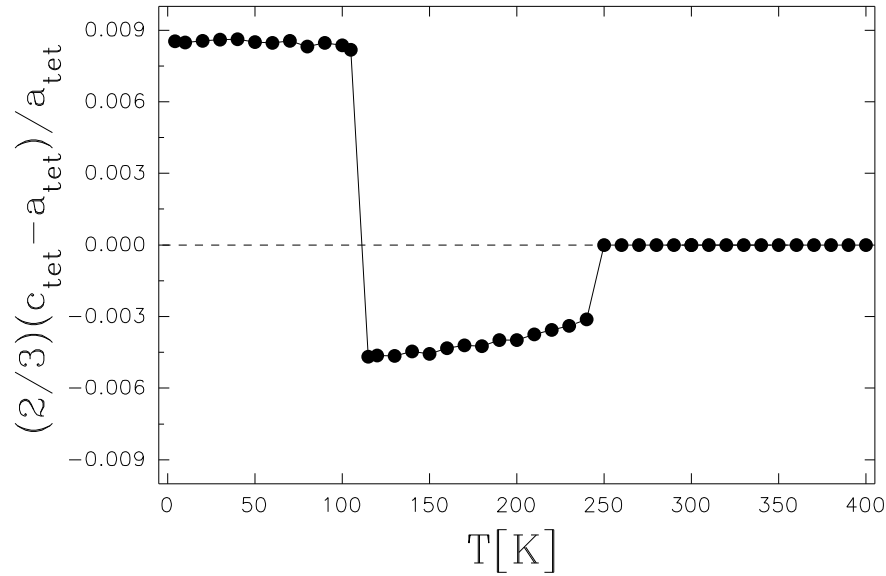


Abbildung 5.5: tetragonale Verzerrung der kubischen Einheitszelle von $YMn_2H_{0.5}$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Abbildung 5.6 die Reflexe (440) und (222) bei drei Temperaturen unterhalb, zwischen und oberhalb der beiden Phasenübergänge dargestellt.

Herauszustreichen ist auch noch die Tatsache, daß wie bei allen Messungen *Ge*-Pulver als interne Standardsubstanz zur Kontrolle und Korrektur von eventuellen experimentell bedingten Fehlern verwendet wurde, sodaß ein 'Artefakt' auszuschließen ist. Wie in den anderen YMn_2H_x mit $x=1,2,3$ ist auch in $YMn_2H_{0.5}$ die Übergangstemperatur bei 245K höchstwahrscheinlich die Temperatur der magnetischen Ordnung. Dafür sprechen Mößbauer-Messungen [45] und das Auftreten der großen Volumsanomalie, welche typisch für das Einsetzen der magnetischen Ordnung in den YMn_2H_x - Verbindungen ist. Noch dazu liegt die Größe der Volumsanomalie mit 0.6 Prozent zwischen YMn_2H_1 (0.2 Prozent) und YMn_2 (5 Prozent).

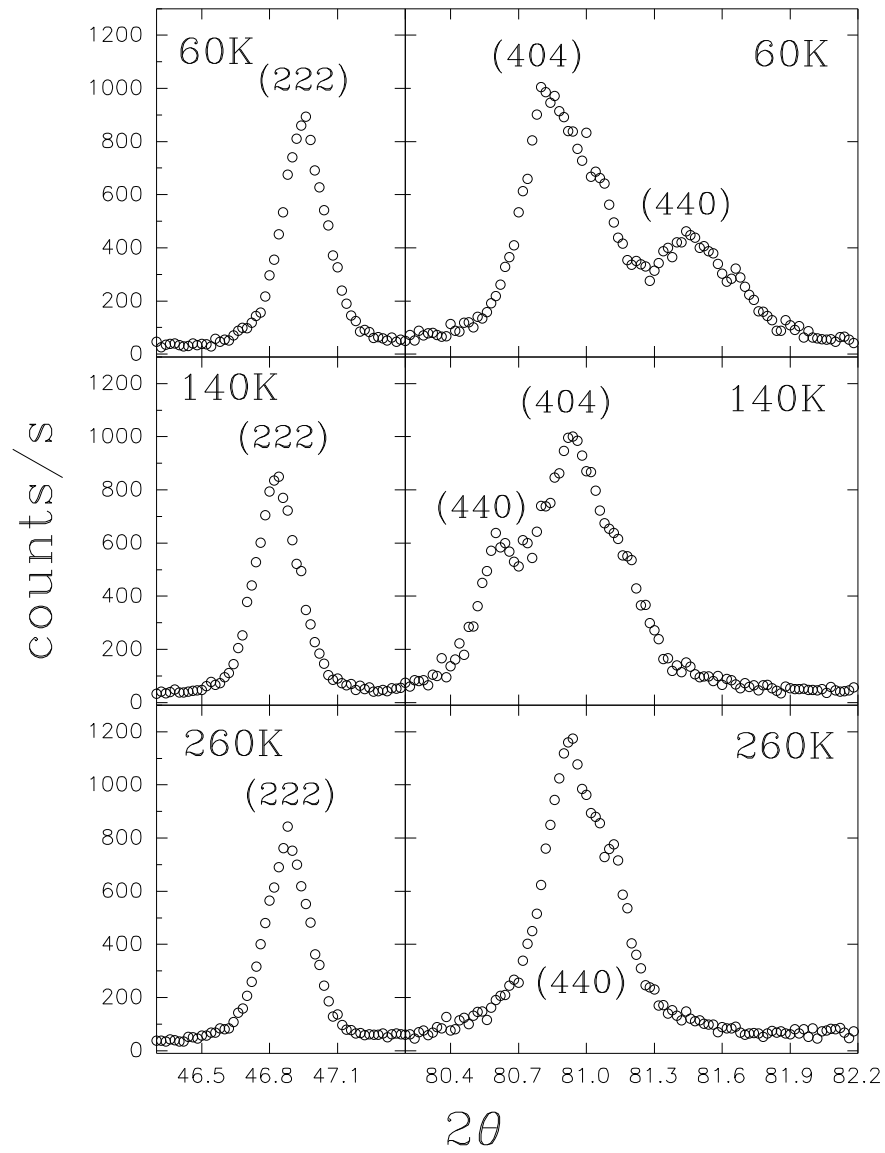


Abbildung 5.6: Röntgenreflexe (222) und (440) von $YMn_2H_{0.5}$ bei 60K, 140K und 260K

5.3 Diskussion

5.3.1 Volumsanomalien

Wie schon in Kap. 2.4 besprochen, ist das Einsetzen einer magnetischen Ordnung in einem 'itineranten' Elektronensystem (d.h. nicht lokalisiert, z.B. 3d- Elektronen) mit einer Vergrößerung des Volumens verknüpft (siehe auch Kap. 4.2). Die riesige sprunghafte Volumsanomalie von 5 Prozent in YMn_2 ist ein beeindruckendes Beispiel dafür. Der Umstand, daß für $x = 3$ fast keine Volumsvergrößerung durch die magnetische Ordnung vorliegt, spricht für eine starke Lokalisierung der Mn - Momente (wegen der Vergrößerung der Mn - Mn - Abstände durch das Hydrieren), was in Übereinstimmung mit NMR- Messungen [46], [43] ist. Mit abnehmender H - Konzentration x nehmen die Volumsanomalien größere Werte an, da die Lokalisierung der Mn - Momente immer kleiner wird.

In Verbindung mit der Abnahme von x beobachten wir zusätzlich das Auftreten eines zweiten Übergangs unterhalb der Ordnungstemperatur. Dieser ist wahrscheinlich auch magnetischer Natur, was durch den Umstand unterstützt wird, daß auch im Temperaturverlauf der Magnetisierung für $x = 1$ und $x = 2$ kleine Diskontinuitäten bei den entsprechenden Temperaturen zu sehen sind [42]. In der Probe mit $x = 0.5$ scheint dieses Verhalten äußerst stark ausgeprägt zu sein. In der Tabelle 5.1 sind die beiden Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der H - Konzentration x aufgelistet.

Tabelle 5.1: Übergangstemperaturen T_1 und T_2 der YMn_2H_x - Verbindungen

x	T_1	T_2
3	300K	-
2	240K	205K
1	200K	165K
0.5	245K	110K(105K)

5.3.2 Verzerrung in $Y\text{Mn}_2\text{H}_{0.5}$

Was die große Verzerrung der kubischen Symmetrie in $Y\text{Mn}_2\text{H}_{0.5}$ anlangt, so kann diese auf den kombinierten Einfluß von Kristallfeld- und Spin-Bahn-Wechselwirkung zurückgeführt werden, welche in den in diesem Kapitel untersuchten Systemen von vergleichbarer Größe sind. Die Anisotropie dieser magnetischen Wechselwirkung hängt möglicherweise stark von der Besetzung der Zwischengitterplätze durch die H - Atome ab. Es ist bekannt, daß es die 96g- Plätze der kubischen $Fd3m$ - Raumgruppe sind, welche dafür in Frage kommen [47]. Wenn man die 96g- Plätze (in der primitiven Elementarzelle sind es nur 24) als mögliche Zwischengitterplätze einer kubischen Laves Phase $RE\text{M}_2$ betrachtet, so werden diese auch als RE_2M_2 - Plätze bezeichnet, weil sich jeder dieser Plätze im Zentrum eines aus zwei RE - und zwei M - Atomen gebildeten Tetraeders befindet. In unserem Fall ist also ein H -Atom von zwei Y - und zwei Mn - Atomen umgeben. Zu bedenken ist auch, daß sich in der primitiven Elementarzelle des kubisch flächenzentrierten Gitters im Fall von $Y\text{Mn}_2\text{H}_{0.5}$ zwei Y -, vier Mn - und ein H - Atom befinden. Es ist denkbar, daß die magnetische Anisotropie und die Anisotropie der magnetoelastischen Wechselwirkung durch den Einbau nur eines H - Atoms in die primitive Elementarzelle besonders groß ist, allerdings nur dann, wenn keine statistische Verteilung des H - Atoms über die insgesamt 24 möglichen RE_2M_2 - Plätze vorliegt. Sonst wäre nämlich keine zusätzliche Anisotropie durch den Wasserstoffeinbau zu erwarten.

5.3.3 Thermische Ausdehnung im paramagnetischen Bereich

In Tabelle 5.2 ist der thermische Ausdehnungskoeffizient $\beta/3 = \frac{1}{a} \frac{da}{dT}$ der $Y\text{Mn}_2\text{H}_x$ - Verbindungen bei 350K angegeben. Der Wert für die reine Verbindung $Y\text{Mn}_2$ ($x = 0$) stammt aus [35] (siehe auch Kap. 3.3), derjenige für $x = 1$ wurde aus [44] abgeschätzt.

Es erscheinen die Ausdehnungskoeffizienten in den hydrierten Verbindun-

Tabelle 5.2: Thermischer Ausdehnungskoeffizient $\beta/3 = \frac{1}{a} \frac{da}{dT}$ der $Y Mn_2 H_x$ -Verbindungen bei 350K

x	0	0.5	1	2	3
$\frac{\beta}{3} \cdot 10^5 K$	5.1	2.9	2.8	2.6	2.1

gen nicht sehr verschieden und relativ klein, wenn man sie mit dem 2-3 mal größeren Wert von $Y Mn_2$ vergleicht. Es ist aber klar ersichtlich, daß der Ausdehnungskoeffizient mit wachsendem x immer kleiner wird, was durch die zunehmende Unterdrückung des Spinfluktuationsbeitrags (Kap. 3.3) durch die Zunahme des lokalen Charakters der Mn - Momente mit wachsendem x verstanden werden kann. Wie schon in Kap. 5.3.1 besprochen, ist dieser Effekt auch für die mit wachsendem x abnehmenden Volumsanomalien verantwortlich.

Kapitel 6

Anisotrope thermische Ausdehnung in $RECu_2$ - Verbindungen ($RE=Y, Gd,$ Tm)

6.1 Einleitung

Die $RECu_2$ - Verbindungen bilden eine Gruppe von Systemen, welche im Gegensatz zu den kubischen $RECo_2$ - Verbindungen eine bei weitem kompliziertere Kristallstruktur haben. Sie kristallisieren in der orthorhombischen $CeCu_2$ -Struktur, welche durch die Raumgruppe $Imma$ beschrieben wird. Andererseits sind die $RECu_2$ in einem gewissen Sinn aber leichter zu verstehen, weil bei diesen kein Einfluß des 'itineranten' Magnetismus auf die physikalischen Eigenschaften vorhanden ist. Wir können uns also auf den lokalen Magnetismus des RE -Systems konzentrieren, um die Anomalien in der thermischen Ausdehnung zu verstehen.

In Abbildung 6.1 ist die Elementarzelle der $CeCu_2$ -Struktur dargestellt. Die Atompositionen z_{RE} , y_{Cu} und z_{Cu} , welche nicht durch die Symmetrie der Struktur festgelegt sind, müssen für jede Verbindung eigens bestimmt werden

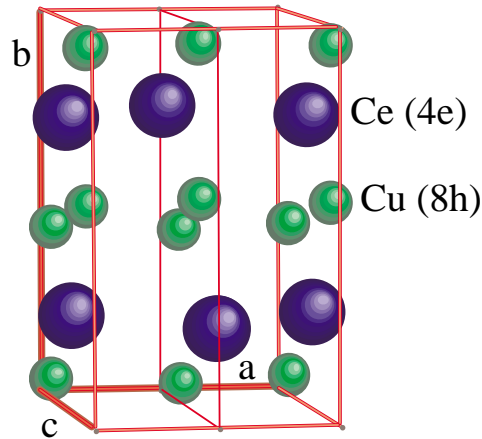


Abbildung 6.1: $CeCu_2$ - Struktur

(siehe [29]). Was in diesem Zusammenhang für unsere Untersuchungen wichtig ist, ist die Tatsache, daß diese Atompositionen nicht von der Temperatur abhängen (siehe [30]). (Das ist eine wesentliche Voraussetzung für die Temperaturunabhängigkeit der Kristallfeldparameter und der Kopplungsparameter der Austauschwechselwirkung). Wie man aus Abbildung 6.1 sieht, liegt eine stark anisotrope Anordnung der Atome vor, was dazu führt, daß es eine stark anisotrope thermische Ausdehnung auch ohne die speziellen Einflüsse des RE -Systems gibt. Anisotrop bedeutet, daß sich die Gitterparameter nicht einheitlich mit der Temperatur verändern, d.h. die Verhältnisse a/b , b/c und c/a (und damit die Form der Elementarzelle) sind temperaturabhängig.

Zur Illustration dessen ist in Abbildung 6.2 die Reflexgruppe $(031),(200),(103)$ von $ErCu_2$ bei 240K und 450K zu sehen. Die Linie stellt das Ergebnis der Anpassung von drei Lorentz- Doppelkurven ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$) dar, aus welcher die 2θ -Werte zur Bestimmung der Gitterparameter gewon-

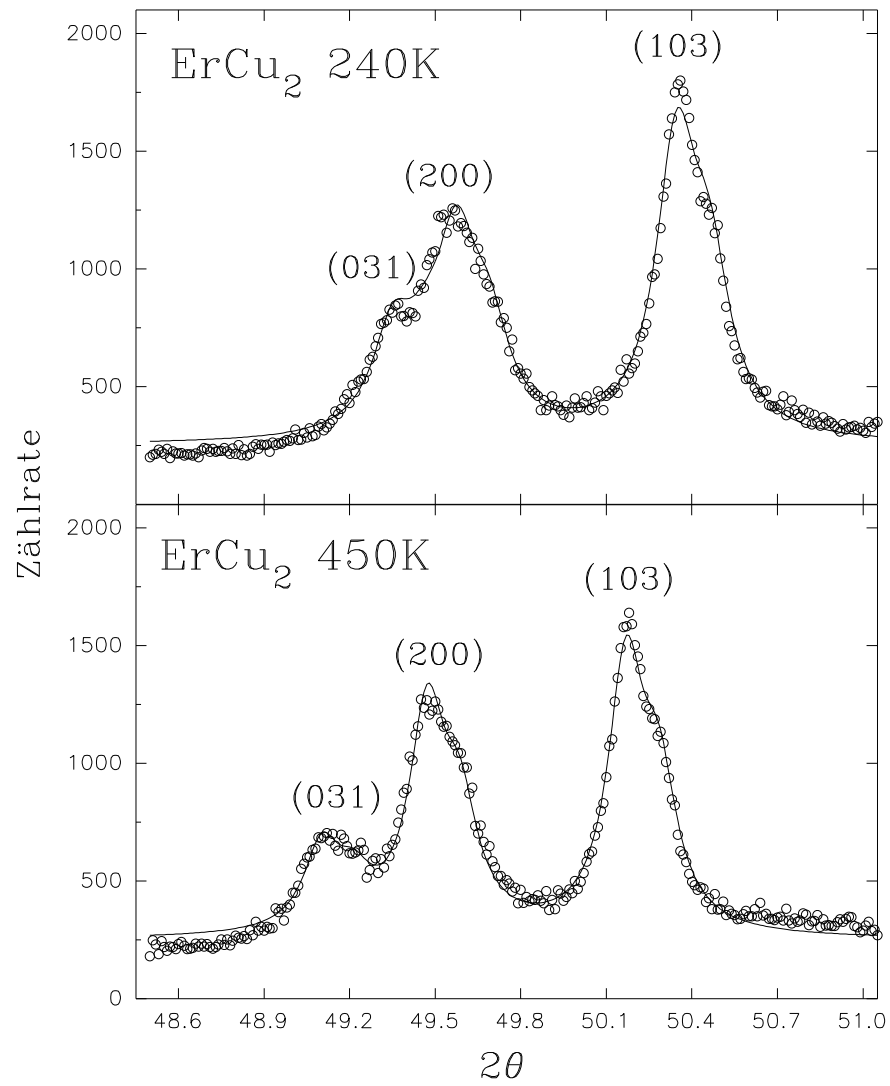


Abbildung 6.2: Reflexgruppe (031),(200),(103) von $ErCu_2$ bei 240K und 450K, Die Symbole stellen die experimentellen Daten dar, die Linien sind das Ergebnis der Anpassung von Lorentzkurven

nen wurden. Es kommt zu keiner konstanten Verschiebung der gesamten Reflexgruppe durch die Temperaturänderung, d.h. a/b , b/c und c/a verändern sich, obwohl bei diesen hohen Temperaturen die Einflüsse des lokalen Magnetismus der RE -Ionen noch keine Rolle spielen. Aber gerade diese Einflüsse sind hier für uns von Interesse, da sie zu beträchtlichen Anomalien in der anisotropen thermischen Ausdehnung führen können.

Wie in Kapitel 2.6 ganz allgemein besprochen wurde (siehe Gleichungen (2.60)- (2.62)), kann es sowohl aufgrund der Verzerrungsabhängigkeit der Kristallfeldwechselwirkung als auch der Austauschwechselwirkung zu einem Beitrag zur anisotropen thermischen Ausdehnung kommen. Besonders geeignet für die getrennte Untersuchung dieser beiden Einflüsse sind die Verbindungen $GdCu_2$ und $TmCu_2$. $TmCu_2$ hat eine sehr niedrige Ordnungstemperatur von etwa 6K, d.h. wir haben die Möglichkeit, fast im gesamten Temperaturbereich den Einfluß der Kristallfeldwechselwirkung allein zu studieren, da ja die Austauschwechselwirkung nur im magnetisch geordneten Bereich eine Rolle spielt. Im Fall von $GdCu_2$ andererseits ist die Kristallfeldwechselwirkung zu vernachlässigen, da Gd^{3+} im Grundmultiplett ein Ion mit $L = 0$ ist, und noch dazu hat $GdCu_2$ eine hohe Ordnungstemperatur von 42K. Somit ist $GdCu_2$ sehr gut geeignet, den Einfluß der Austauschwechselwirkung allein zu untersuchen.

6.2 Der Einfluß des Kristallfeldes auf die anisotrope thermische Ausdehnung in $TmCu_2$

Durch Vergleich mit dem nichtmagnetischen YCu_2 , welches dieselbe Kristallstruktur wie $TmCu_2$ besitzt, kann der Einfluß der Kristallfeldwechselwirkung von der üblichen anisotropen thermischen Ausdehnung getrennt werden. Kürzlich wurde ein Satz von Kristallfeldparametern für $TmCu_2$ veröffentlicht, welche durch Neutronenstreuexperimente, Magnetisierungsmessungen

und Messungen der spezifischen Wärme sowie der isotropen thermischen Ausdehnung bestimmt wurden (siehe [32]). Mit Hilfe dieses Satzes von Parametern soll der experimentell bestimmte Kristallfeldeinfluß auf den Temperaturverlauf der Gitterparameter $a(T)$, $b(T)$ und $c(T)$ mit einem theoretischen Modell verglichen werden, welches schon in einer früheren Veröffentlichung [31] für $ErCu_2$ und $NdCu_2$ erfolgreich angewendet wurde.

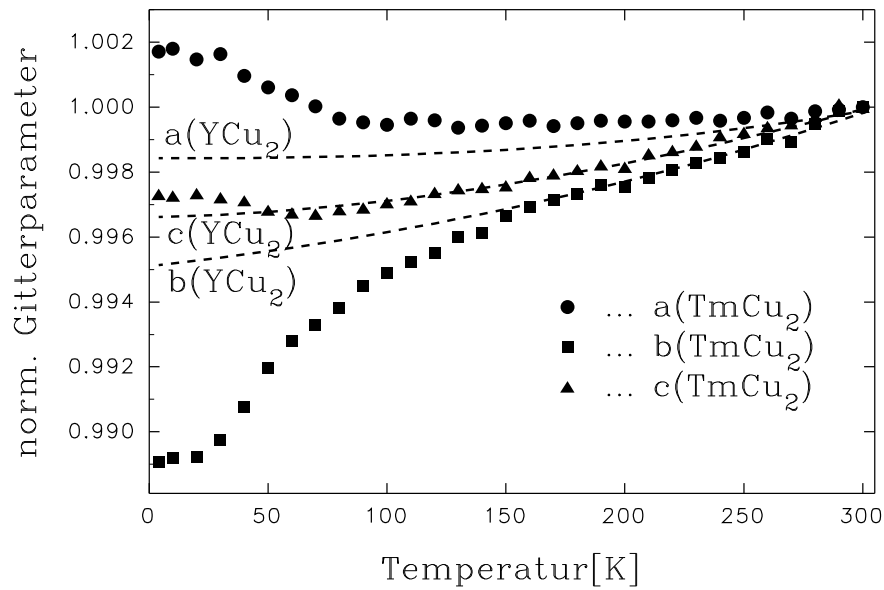


Abbildung 6.3: Temperaturabhängigkeit der auf 300K normierten Gitterparameter von $TmCu_2$ und YCu_2

Die Temperaturabhängigkeit von $a(T)$, $b(T)$ und $c(T)$ von $TmCu_2$ und YCu_2 ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Um den Vergleich zu erleichtern, wurden die Gitterparameter auf 300K normiert, d.h. sie wurden durch die jeweiligen Werte bei 300K dividiert. Für $TmCu_2$ betragen die Werte bei 300K $a = 4.267 \pm 0.001\text{\AA}$, $b = 6.713 \pm 0.003\text{\AA}$, $c = 7.248 \pm 0.001\text{\AA}$ und für YCu_2 $a = 4.301 \pm 0.001\text{\AA}$, $b = 6.874 \pm 0.003\text{\AA}$, $c = 7.297 \pm 0.001\text{\AA}$. Die thermische Ausdehnung von YCu_2 ist der besseren Übersichtlichkeit halber nur durch die unterbrochenen Linien angedeutet. Es ist offensichtlich, daß $a(T)$, $b(T)$ und $c(T)$ von $TmCu_2$ durch den Kristallfeldeinfluß erheblich von YCu_2 abwei-

chen.

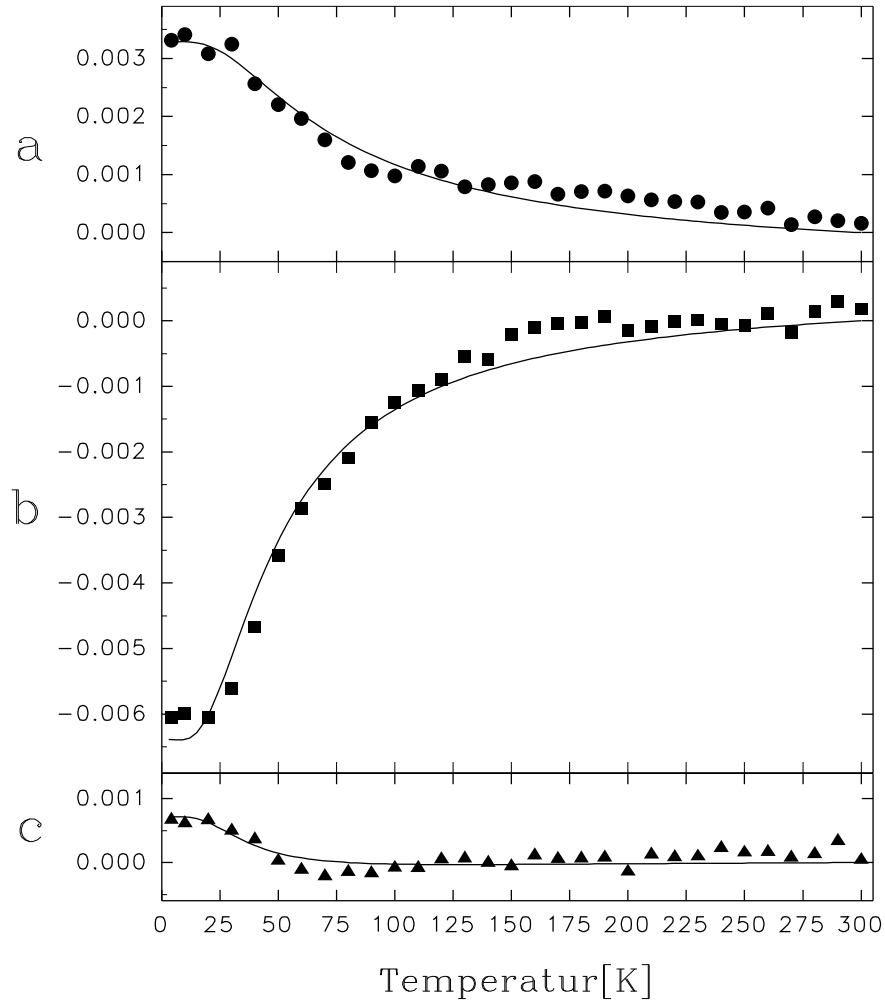


Abbildung 6.4: Differenz der normierten Gitterparameter von $TmCu_2$ und YCu_2 (Symbole) und Ergebnis der Modellrechnung (Linien)

Die Differenz der normierten Gitterparameter von $TmCu_2$ und YCu_2 ist in Abbildung 6.4 zu sehen (Symbole). Wenn wir mit $a_i(T)$ ($i=1,2,3$) die Gitterparameter a,b und c von $TmCu_2$ und mit $r_i(T)$ diejenigen der Referenzsubstanz YCu_2 bezeichnen, ergibt sich aus dem theoretischen Modell nach Gleichung (10) in [31] folgendes Ergebnis:

$$\frac{a_i(T)}{a_i(300K)} - \frac{r_i(T)}{r_i(300K)} = A_i(\langle O_2^0 \rangle_T - \langle O_2^0 \rangle_{300K}) + B_i(\langle O_2^2 \rangle_T - \langle O_2^2 \rangle_{300K}) \quad (6.1)$$

Die $\langle O_l^m \rangle_T$ and $\langle O_l^m \rangle_{300K}$ bezeichnen die thermischen Erwartungswerte der Stevens-Operatoren mit $l = 2$ und $m = 0, 2$, welche mit den aus [32] entnommenen Kristallfeldparametern berechnet wurden. Die Koeffizienten A_i und B_i , welche die als temperaturunabhängig angenommenen elastischen und magnetoelastischen Konstanten enthalten, wurden an das experimentelle Ergebnis (linke Seite von Gleichung (6.1)) angepaßt:

$$A_1 = 5.9 \times 10^{-5}, \quad A_2 = -1.1 \times 10^{-4}, \quad A_3 = 1.1 \times 10^{-5}, \quad B_1 = 2.1 \times 10^{-4}, \quad B_2 = -3.9 \times 10^{-5}, \quad B_3 = -6.6 \times 10^{-5}$$

Die Linien in Abbildung 6.4 stellen das Ergebnis der Rechnung dar (rechte Seite von Gleichung (6.1)). Wenn man bedenkt, daß insgesamt nur diese sechs Parameter für die drei Temperaturverläufe angepaßt wurden, so ist diese Analyse zumindest qualitativ ein überzeugendes Argument dafür, daß die Anomalien in der anisotropen thermischen Ausdehnung von $TmCu_2$ durch die Kristallfeldwechselwirkung verursacht werden.

6.3 Der Einfluß der Austauschwechselwirkung auf die anisotrope thermische Ausdehnung in $GdCu_2$

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt, ist $GdCu_2$ durch die Vernachlässigbarkeit des Kristallfeldes ($Gd^{3+}:L = 0$) und durch die relativ hohe Ordnungstemperatur von $T_N \simeq 42K$ (antiferromagnetische Ordnung) geeignet, festzustellen, ob in den $RECu_2$ - Verbindungen die Austauschwechselwirkung eine Rolle für die anisotrope thermische Ausdehnung spielt (siehe Gl. (2.62)).

In Abbildung 6.5 ist die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter und des Volumens der Elementarzelle von $GdCu_2$ dargestellt. Wie erwartet,

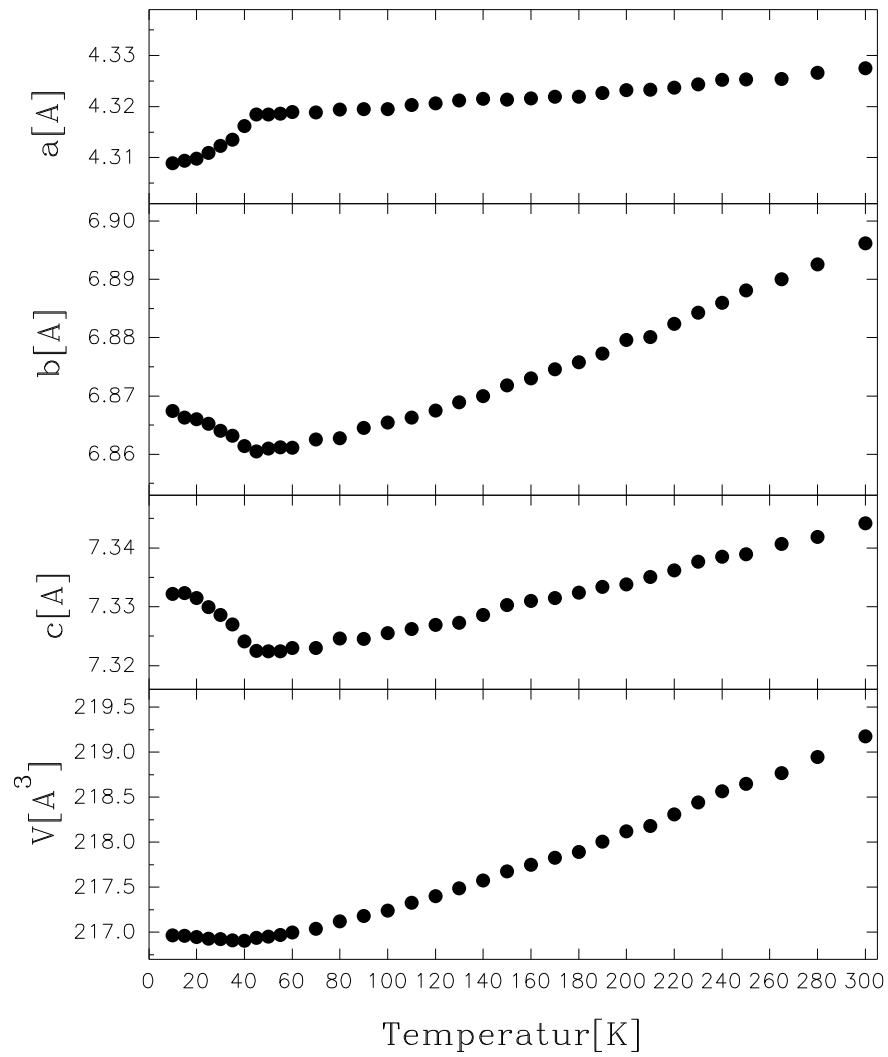


Abbildung 6.5: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter und des Volumens der Elementarzelle von $GdCu_2$

sind über T_N keine Anomalien vorhanden. Unterhalb von T_N setzt aber ein deutliches anomales Verhalten aufgrund der Austauschwechselwirkung ein, wobei aber das Volumen der Elementarzelle aufgrund des lokalen Charakters des RE -Magnetismus nahezu unverändert bleibt. Es sei daran erinnert, daß es z.B. in den $RECo_2$ - Verbindungen durch den 'itineranten' Magnetismus des Co -Systems zu viel größeren Volumsanomalien durch die magnetische Ordnung kommt. Aus einem Vergleich mit den hypothetischen paramagnetischen Gitterparametern, welche man durch Extrapolation des Hochtemperaturverhaltens erhält, ergeben sich ungefähr folgende Werte für die Anomalien von $a(T)$, $b(T)$ und $c(T)$ bei 0K:

$$\frac{a(0K) - a_{para}(0K)}{a_{para}(0K)} = \Delta a/a = -0.0021 \quad (6.2)$$

$$\frac{b(0K) - b_{para}(0K)}{b_{para}(0K)} = \Delta b/b = +0.0013 \quad (6.3)$$

$$\frac{c(0K) - c_{para}(0K)}{c_{para}(0K)} = \Delta c/c = +0.0014 \quad (6.4)$$

Das bedeutet, daß die Austauschwechselwirkung zu einer fast gleichmäßigen Ausdehnung der b - c -Ebene führt, welche durch eine starke Kontraktion von a beinahe vollständig ausgeglichen wird ($\Delta V/V = \Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c = +0.0006$). Dies ist bemerkenswert, da über der Ordnungstemperatur gerade in a -Richtung die geringste thermische Ausdehnung vorliegt, was bedeutet, daß die entsprechende elastische Konstante am größten ist bzw. daß das Gitter in a -Richtung am härtesten ist. Die thermische Ausdehnung zwischen $T_N=42K$ und 300K beträgt in b - Richtung 0.5 Prozent, in c -Richtung 0.3 Prozent, in a - Richtung aber nur 0.2 Prozent. Daß trotzdem in a -Richtung durch die magnetische Ordnung die bei weitem größte Änderung verursacht wird, heißt aber, daß der Energiebeitrag der Austauschwechselwirkung besonders stark von a , d.h. vom Abstand der b - c -Ebenen abhängt. Es ist also $\frac{\partial K_{ij}}{\partial \epsilon_{xx}}$ in Gl. (2.62) betragsmäßig deutlich größer als $\frac{\partial K_{ij}}{\partial \epsilon_{yy}}$ und $\frac{\partial K_{ij}}{\partial \epsilon_{zz}}$, und es hat auch das entgegengesetzte Vorzeichen ($\Delta a/a < 0$, $\Delta b/b > 0$, $\Delta c/c > 0$). Es sei darauf hingewiesen, daß auch die anisotrope thermische Ausdehnung von

$SmCu_2$ unterhalb der Ordnungstemperatur von 23K das gleiche Verhalten zeigt (siehe [33]). Dieser Vergleich ist deshalb sinnvoll, da auch in $SmCu_2$ aufgrund der ebenfalls relativ hohen Ordnungstemperatur trotz der komplizierten Kristallfeldverhältnisse (höhere J -Multipletts müssen berücksichtigt werden) ein starker Einfluß der Austauschwechselwirkung zu erwarten ist.

Kapitel 7

Spontane Magnetostraktion in YCo_4B und $CeCo_4B$

7.1 Einleitung

Durch die Entdeckung der auf $Nd_2Fe_{14}B$ basierenden Permanentmagneten haben auch andere ternäre intermetallische Verbindungen mit Bor große Bedeutung erlangt. Die $RECo_4B$ - Verbindungen kristallisieren in der hexagonalen $CeCo_4B$ - Struktur, welche der $CaCu_5$ - Struktur nah verwandt ist [50]. Die magnetischen Eigenschaften der gesamten Serie wurden in [51] untersucht. Die Curie Temperatur und das magnetische Co - Moment variieren von 380K und $0.7\mu_B/Co$ in YCo_4B bis 510K und $1.0\mu_B/Co$ in $GdCo_4B$. Eine interessante Eigenschaft des Co - Systems ist das Auftreten einer 'spinreorientation' in YCo_4B , d.h. die leichte Magnetisierungsrichtung geht bei 145K beim Abkühlen von der c -Achse in die Basisebene über. Im Gegensatz dazu bleibt sie in $LuCo_4B$ (\parallel Basisebene) und $LaCo_4B$ ($\parallel c$ - Achse) im gesamten Temperaturbereich unverändert [52], [53]. $CeCo_4B$ hat ein kleines Moment von $0.3\mu_B/Co$ und eine niedrigere Curie Temperatur von 297K [51]. In diesem Kapitel werden die magnetischen Einflüsse auf die thermische Ausdehnung von YCo_4B und $CeCo_4B$ untersucht, wobei YNi_4B als nichtmagnetisches Referenzmaterial dient.

7.2 Ergebnisse

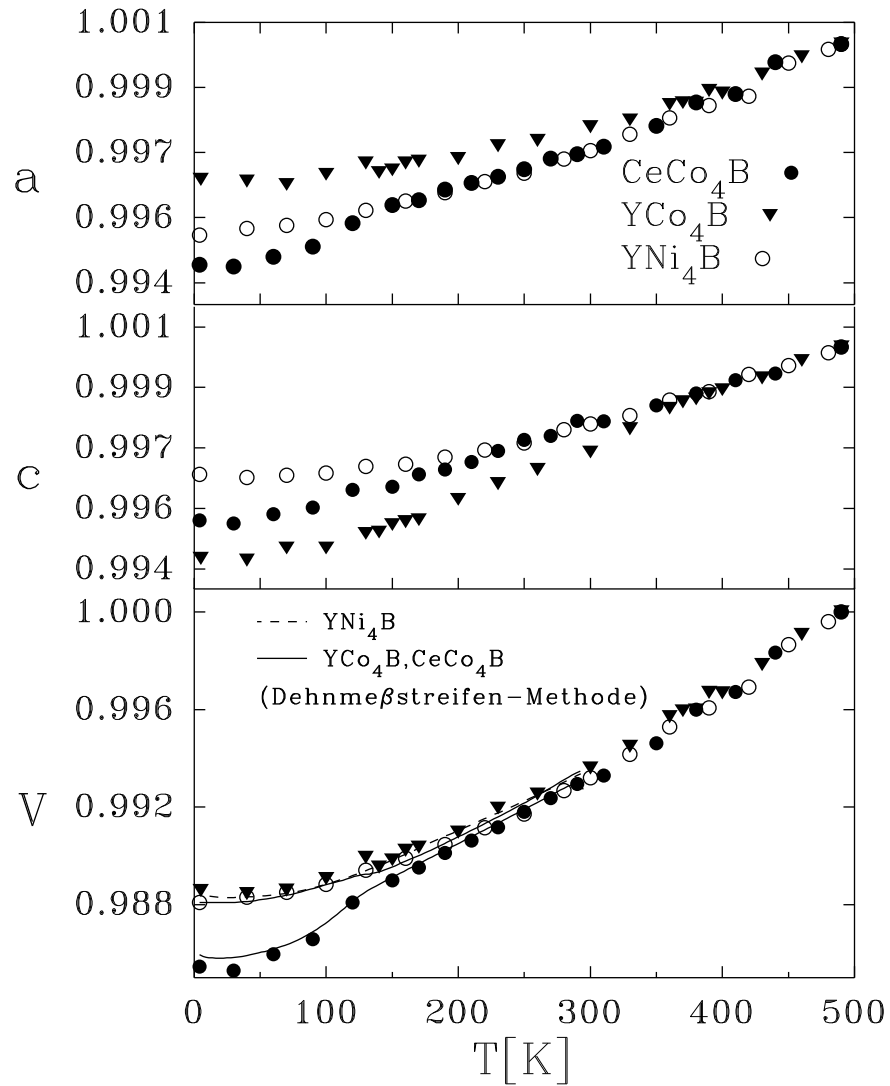


Abbildung 7.1: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter a , c und des Volumens der Elementarzelle von YNi_4B , YCo_4B und $CeCo_4B$ auf 490K normiert

In Abbildung 7.1 ist die Temperaturabhängigkeit der auf 490K normierten Gitterparameter a und c und des Volumens der Elementarzelle für die

drei Verbindungen YNi_4B , YCo_4B und $CeCo_4B$ dargestellt. Die Gitterparameter bei 490K sind in Tabelle 7.1 angegeben.

Tabelle 7.1: Gitterkonstanten von YNi_4B , YCo_4B und $CeCo_4B$ bei 490K in Å (Fehler: ± 0.001 Å)

	YNi_4B	YCo_4B	$CeCo_4B$
a	4.992	5.036	5.037
c	6.961	6.909	6.957

Zum Vergleich sind in Abbildung 7.1 auch die Ergebnisse der Messung der Volumsausdehnung mittels der Dehnmeßstreifenmethode eingetragen. Die magnetischen Beiträge zur thermischen Ausdehnung von YCo_4B und $CeCo_4B$ können durch Subtraktion der thermischen Ausdehnung der nicht-magnetischen Referenzsubstanz YNi_4B bestimmt werden. Zu diesem Zweck ist in Abbildung 7.2 die Differenz der normierten Gitterparameter a , c von YCo_4B bzw. $CeCo_4B$ und YNi_4B dargestellt.

7.3 Diskussion

7.3.1 YCo_4B

Wie wir aus Abbildung 7.2 sehen, ergibt sich durch das Einsetzen der ferromagnetischen Ordnung des Co - Systems unterhalb $T_c = 380K$ ein positiver Beitrag zur thermischen Ausdehnung in a - Richtung und ein doppelt so großer negativer in c - Richtung. Es ist also im Rahmen der Genauigkeit unserer Röntgenuntersuchung keine Volumsanomalie zu beobachten, was gegen einen 'itineranten' Magnetismus spricht. Nach Gl. (2.62) ergeben sich durch die (isotrope) Austauschwechselwirkung im Fall einer ferromagnetischen Ordnung (also $\langle \mathbf{J}_i \rangle = \langle \mathbf{J}_j \rangle \propto \mathbf{M}_{Co}$) folgende Beiträge zur thermischen Ausdehnung in a - und c - Richtung:

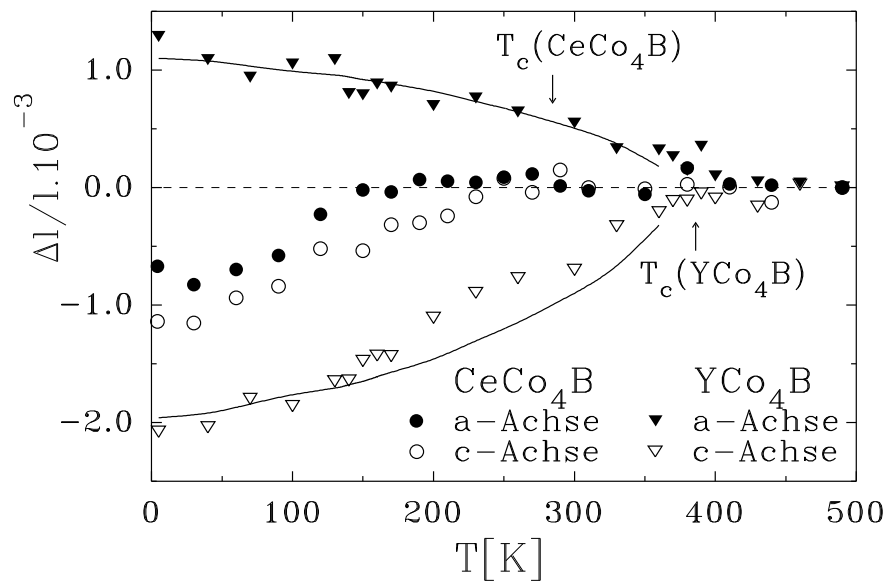


Abbildung 7.2: Differenz der normierten Gitterparameter a , c von YCo_4B bzw. $CeCo_4B$ und YNi_4B . Die durchgezogenen Linien stellen $k_a M_{Co}^2(T)$ bzw. $k_c M_{Co}^2(T)$ von YCo_4B dar (siehe Text).

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^{mag} = k_a M_{Co}^2(T) \quad (7.1)$$

$$\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^{mag} = k_c M_{Co}^2(T) \quad (7.2)$$

k_a und k_c enthalten die als temperaturunabhängig angenommenen elastischen und magnetoelastischen Konstanten in Gl.(2.62). Die durchgezogenen Linien in Abbildung 7.2 sind das Ergebnis der Anpassung der rechten Seite von Gl.(7.1) und Gl.(7.2) an die experimentell bestimmten Werte von $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^{mag}$ und $\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^{mag}$. Die Werte für $M_{Co}(T)$ wurden durch Magnetisierungsmessungen bestimmt. Es wurden also nur die unbekannt konstanten Koeffizienten k_a bzw. k_c angepaßt - mit dem Ergebnis $k_a > 0$ und $k_c \simeq -2k_a$. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zufriedenstellend. Beiträge der Kristallfeldwechselwirkung (Gl.(2.61)) oder einer anisotropen Austauschwechselwirkung (Gl.(2.63)) zur thermischen Ausdehnung gibt es offenbar nicht, da diese von der Magnetisierungsrichtung abhängig wären und sich daher bei der 'spin reorientation' bei 145K deutlich verändern müßten. Wir kommen also zum Schluß, daß es in der hexagonalen Verbindung YCo_4B eine große spontane anisotrope Magnetostriktion gibt, welche von einer isotropen Austauschwechselwirkung der Co - Momente dominiert wird und daß es im Vergleich dazu eine verschwindend kleine spontane Volumsmagnetostriktion gibt, was für einen lokalen Charakter des Co - Magnetismus in dieser Verbindung spricht.

7.3.2 CeCo₄B

Die spontane Magnetostriktion in c - Richtung ist in $CeCo_4B$ kleiner als in YCo_4B (siehe Abbildung 7.2). Die Temperaturabhängigkeit von $\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^{mag}$ ist aber ähnlich, und die Tatsache, daß das Verhältnis

$$\frac{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{CeCo_4B}^{mag}(4K)}{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{YCo_4B}^{mag}(4K)} \simeq 0.5 \quad (7.3)$$

etwa gleich groß wie das Verhältnis

$$\frac{M_{Co}^2(4K)_{CeCo_4B}}{M_{Co}^2(4K)_{YCo_4B}} \simeq 0.52 \quad (7.4)$$

ist, spricht auch dafür, daß die c - Magnetostriktion wie in YCo_4B von der Austauschwechselwirkung dominiert ist.

Völlig verschieden verhält sich allerdings die thermische Ausdehnung in a -Richtung (siehe Abbildung 7.2). Unterhalb von etwa 130K ergibt sich aus der negativen Magnetostriktion in a - Richtung im Gegensatz zu YCo_4B ein großer negativer Volumsbeitrag, was auch durch die Dehnmeßstreifen- Messung an einer polykristallinen Probe bestätigt wird. Eine ausgeprägte Anomalie im Temperaturverlauf des elektrischen Widerstands ρ bei ca. 130K ist ein klarer Hinweis auf eine Änderung der Elektronenstruktur. Im Fall von YCo_4B liegt im gesamten Temperaturbereich unter T_c keine solche Anomalie in ρ vs. T vor, es ist lediglich eine fast unmerkliche Änderung der Steigung der ρ vs. T - Kurve bei $T_{sr}=145K$ zu beobachten. Möglicherweise hängt das anomale Verhalten von $CeCo_4B$ mit einer starken Hybridisierung des 4f-Bandes von Ce mit dem 3d-Band des Co - Systems zusammen. Solche Hybridisierungen sind i.a. mit einer Veränderung des Volumens der beteiligten Atome verknüpft, was für den negativen Volumsbeitrag unterhalb von 130K verantwortlich sein könnte.

Schlußbemerkungen

Es konnte im Rahmen der vorliegenden Dissertation gezeigt werden, daß die Röntgenpulverdiffraktometrie ein sehr taugliches Mittel zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung und von magnetoelastischen Effekten in kristallinen Metallverbindungen ist. Dabei wurden die zu untersuchenden Materialien so ausgewählt, daß das gesamte Spektrum der verschiedenen magnetischen Einflüsse auf die thermische Ausdehnung untersucht werden konnte. Dazu gehören z.B. Vergrößerungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch Spinfluktuationen (z.B. YMn_2), große spontane Magnetovolumseffekte (isotrope spontane Magnetostriktion) durch die magnetische Ordnung in einem System delocalisierter Elektronen (z.B. $RECo_2$) und anisotrope Verzerrungen der Kristallstruktur durch die Kristallfeld- und Austausch- Wechselwirkung lokaler Momente (z.B. $RECo_2$, $RECu_2$).

Ein wesentlicher Vorteil der Röntgenpulverdiffraktometrie im Vergleich mit der viel empfindlicheren Kapazitätsmethode zur Messung der thermischen Ausdehnung liegt darin, daß auch an polykristallinen Proben die Bestimmung der anisotropen thermischen Ausdehnung möglich ist. Weiters ist zu erwähnen, daß beim Einsetzen der magnetischen Ordnung große magnetoelastische Wechselwirkungen zur Zerstörung (Pulverisierung) eines größeren Probenstücks führen können (wie im Fall von YMn_2). In einem solchen Fall bietet die Pulverdiffraktometrie die einzige Möglichkeit zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung unterhalb der Ordnungstemperatur.

Literaturverzeichnis

- [1] T. H. K. Barron, J. G. Collins und G. K. White 1980, Advances in Physics, Vol. 29, No. 4,609–730
- [2] H. Nowotny, Vorlesungsskriptum Theoretische Festkörperphysik 1, TU Wien, Institut für theoretische Physik
- [3] J.F.Janak und A.R.Williams 1976, Phys.Rev.B, Vol.14,9,4199-4204
- [4] V.Heine 1967, Phys.Rev.153,673
- [5] Dissertation Nhu Hoa Kim-Ngan 1993, Van der Waals-Zeeman Lab, Univ. Amsterdam
- [6] Toru Moriya, Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism, Springer - Solid State Sciences 56 (1985)
- [7] A.K.Zvezdin, V.M.Matveev, A.A.Muchin, A.I.Popov, Rare earth ions in magnetic crystals, Nauka, Moscow 1985
- [8] V.M.T.S.Barthem, Thèse présentée à l'université scientifique, technologique et médicale de Grenoble, 'Propriétés magnétiques et magnéto-élastiques de composés hexagonaux $RENi_5$ ', 1987
- [9] M.Divis, J.Phys. cond. matter 2(1990), 7569-7573
- [10] M.T.Hutchings 1964, Solid state physics 16, 227–273
- [11] P.Morin, J.Rouchy und E. du Tremolet de Lacheisserie 1977, Phys. Rev.B., Vol.16,7,3182

- [12] P.Morin und D.Schmitt 1990, Handbook of Ferromagnetic Materials Vol.5, ed. by K.H.J.Buschow and E.P.Wohlfarth
- [13] H.Yamada, Phys.Rev.B 47, 11211 (1993)
- [14] H.Yamada, Phys.Rev.B, in Druck
- [15] G.G.Lonzarich und L.Taillefer, J.Phys.C 18, 4339 (1985)
- [16] R.J.Elliot und K.W.H.Stevens, Proc.Roy.Soc. A218, 553 (1953)
- [17] D.Gignoux, F.Givord und R.Lemaire, Phys.Rev.B 12 (1975), 3878
- [18] D.Gignoux, F.Givord und R.Lemaire, Crystal Field Effects in Metals and Alloys, Plenum Press, New York 1977
- [19] D.Gignoux, D.Givord und F.Givord, Phys.Rev.B 14 (1976), 162
- [20] D.Gignoux, F.Givord und J.Schweizer, J.Phys.F 7 (1977), 1823
- [21] D.Gignoux und F.Givord, J.Phys.F 9 (1979), 1409
- [22] E.Burzo, Int.J.Mag. 3 (1972), 161
- [23] D.Bloch, D.M.E.Edwards, M.Shimizu und J.Voiron, J.Phys.F: Met. Phys 5 (1975), 1217
- [24] E.Gratz, R.Hauser, A.Lindbaum, M.Maikis, R.Resel, G.Schaudy, R.Z. Levitin, A.S.Markosyan, I.S.Dubenko und A.V.Sokolov, in Arbeit
- [25] R.Z.Levitin und A.S.Markosyan, Journal of Magn. and Magn. Mat. 84 (1990), 247
- [26] R.Z.Levitin, A.S.Markosyan und V.V.Snegirev, Pisma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 36, Nr.10 (1982), 367
- [27] T.Tsuchida, S.Sugaki und Y.Nakamura, J.Phys.Soc.Japan 39 (1975), 340

- [28] R.Minakata, M.Shiga und Y.Nakamura, J.Phys.Soc.Japan 41 (1976), 1435
- [29] D.Debray, J.Less-Com.Metals, 30 (1973), 237-248
- [30] Diplomarbeit A.Lindbaum, Institut für Experimentalphysik, Technische Universität Wien 1991
- [31] E. Gratz, M. Rotter, A. Lindbaum, H. Müller, E. Bauer und H. Kirchmayr, J.Phys.: Condens. Matter 5 (1993) 567
- [32] P.C.M. Gubbens, K.H.J. Buschow, M. Divis, M. Heidelmann and M. Löwenhaupt, Journal of Magn. and Magn. Mat. 104-107 (1992), 1283
- [33] E. Gratz, N. Pillmayr, E. Bauer, H. Müller, B. Barbara und M. Löwenhaupt, J.Phys.: Condens. Matter 2, (1990) 1485-98
- [34] Jens Jensen and Allan R.Mackintosh, Rare Earth Magnetism, Clarendon Press Oxford 1991
- [35] M. Shiga, Physica B 149, (1988) 293
- [36] E. Gratz, Solid State Comm. 48, (1983), 825-826
- [37] Diplomarbeit M.Rotter, Institut für Experimentalphysik, Technische Universität Wien 1991
- [38] G.Oomi, T.Terada, M.Shiga, Y.Nakamura.: Journal of Magn. and Magn. Mat. 70, 137 (1987)
- [39] R.Cywinski, S.A.Kilcoyne, C.A.Scott.: J.Phys.: Condens. Matter 3, 6473 (1991)
- [40] A.Ballou, J.Desportes, R.Lemaire, Y.Nakamura, B.Ouladdiaf.: Journal of Magn. and Magn. Mat. 70, 129 (1987)
- [41] I.Gaidukova,
V.V.Kelarev, A.S.Markosyan, A.Z.Menschikov, A.N.Pirogov: Journal of Magn. and Magn. Mat. 72, 357 (1988)

- [42] H.Fuji, M.Saga, T.Okamoto.: J.Less-Comm.Met. 130, 25 (1987)
- [43] H.Figiel, Cz.Kapusta, N.Spiridis, P.C.Riedi, J.S.Lord.: Conference Proceedings on Metal-Hydrogen Systems, Uppsala 1992 in Druck
- [44] H.Figiel, J.Zukrowski, E.Gratz, M.Rotter, A.Lindbaum, A.S.Markosyan.: Solid State Comm. 83, 277 (1992)
- [45] H.Figiel, private Mitteilung (1993)
- [46] K.Fujiwara, J.Phys.Soc.Jap., 57, 2133 (1988)
- [47] M.Latroche, private Mitteilung (1993)
- [48] J.A.Cannon, J.I.Budnick, T.J.Burch, K.Raj, I.Wang: Journal of Magn. and Magn. Mat. 3 (1976), 255
- [49] P.Fulde und M.Löwenhaupt, Adv. in Physics, Vol.34, 589
- [50] Yu.B.Kuzma u. N.S.Bilonizko, Sov.Phys.Crystallogr. 18 (1974), 447
- [51] E.Burzo, N.Plugaru, I.Creanga u. M.Ursu, J.Less.Common.Met. 155 (1989), 281
- [52] H.Oesterreicher, S.Speda u. C.Abache, Mater.Res.Bull. 19 (1984), 1069
- [53] N.P.Thuy, N.M.Hong, N.H.Nghi u. D.C.Thanh, Phys.Stat.Solidi A 127 (1991), 201
- [54] B.Barbara, M.F.Rossignol, M.Uehara, Physica 86-88B (1977), 183

LEBENS LAUF

1. *Persönliche Daten*

Name: Andreas Lindbaum
geboren: 18.Mai 1967 in Wien
Nationalität: Österreich
Eltern: Inge Lindbaum, Hausfrau
Adolf Lindbaum, Angestellter
Schwester: Doris Rotter
Familienstand: ledig

2. *Schulbildung*

Volksschule: Sept.1973 - Juni 1977
Schillgasse Wien 21
Gymnasium: Sept.1977 - Juni 1985
neusprachliches Gymnasium Ödenburgerstr. Wien 21
Matura: 4.Juni 1985, mit Auszeichnung

3. *Präsenzdienst*

Okt.1985 - Mai 1986

4. *universitäre Ausbildung*

Studium: Technische Physik Okt.1986 - Nov.1991
erste Diplomprüfung: 17.Okt.1988, bestanden
zweite Diplomprüfung: 15.Nov.1991, mit Auszeichnung
Sponson: 28.Nov.1991, Diplom-Ingenieur
Doktoratsstudium: seit Dez.1991
Inst. für Experimentalphysik, TU Wien
Gebiet: Experimentelle Festkörperphysik
Forschungsstipendium Juli 1992 - Juni 1993
Vertragsassistent seit Juli 1993