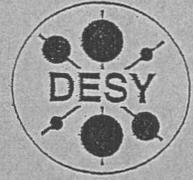


A

DEUTSCHES ELEKTRONEN-SYNCHROTRON



DESY-THESIS-1999-013

April 1999

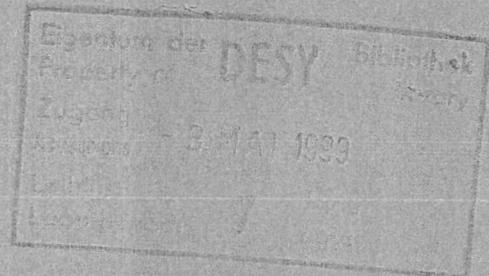


X1999-00656

Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von
Gadolinium-Europium-Sulfid-Mischkristallen mit
resonanter Austauschstreuung

von

D. Hupfeld



ISSN 1435-8085

NOTKESTRASSE 85 - 22607 HAMBURG

DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of filing application for or grant of patents.

To be sure that your reports and preprints are promptly included in the HEP literature database send them to (if possible by air mail):

DESY
Zentralbibliothek
Notkestraße 85
22603 Hamburg
Germany

DESY
Bibliothek
Platanenallee 6
15738 Zeuthen
Germany

Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von
Gadolinium-Europium-Sulfid-Mischkristallen mit
resonanter Austauschstreuung

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Dirk Hupfeld ✓
aus Göttingen

Hamburg
1998

Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von
Gadolinium-Europium-Sulfid-Mischkristallen mit
resonanter Austauschermagnetisierung

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. J.R. Schneider
Prof. Dr. R.L. Johnson

Gutachter der Disputation:

Prof. Dr. J.R. Schneider
Prof. Dr. D. Heitmann

Datum der Disputation:

5.2.1999

Sprecher des Fachbereichs Physik und

Vorsitzender des Promotionsausschusses: Prof. Dr. B. Kramer

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die magnetischen Eigenschaften der Gadolinium-Europium-Sulfid-Mischkristalle in der antiferromagnetischen Phase und im Spinglas-Zustand untersucht. Dabei liegt der methodische Schwerpunkt auf der resonanten Austauschstreuung, die elementspezifische Messungen ermöglicht.

Zusätzlich zur nichtresonanten magnetischen Röntgenbeugung tritt bei den Seltenen Erden Elementen an den L_{II} - und L_{III} -Kanten eine Resonanzverstärkung des magnetischen Signals auf. Diese kann durch Prozesse in zweiter Ordnung Störungstheorie beschrieben werden und beruht auf elektrischen Multipolübergängen. Diese sogenannte resonante Austauschstreuung wurde zur elementspezifischen Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristallen mit Zusammensetzungen im Bereich von $x = 1.0$ bis 0.6 verwendet.

Die drei Proben GdS , $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ und $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$ bilden bei tiefen Temperaturen eine antiferromagnetische Ordnung vom Typ II aus, an der sowohl die Gadolinium- als auch die Europium-Ionen teilnehmen. Mit der elementspezifischen resonanten Austauschstreuung konnte eine deutlich unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung der Gadolinium- und Europium-Ionen beobachtet werden. Mit Modellrechnungen, die die Frustrationseffekte in dem Mischsystem berücksichtigen, konnte die Temperaturabhängigkeit der reduzierten Untergittermagnetisierung beschrieben werden. Diese Ergebnisse wurden durch magnetische Neutronenbeugungsexperimente bestätigt. Es konnte somit gezeigt werden, daß die mit resonanter Austauschstreuung gemessene Streuintensität proportional zum Quadrat der Untergittermagnetisierung ist.

Bei einer weiteren Erhöhung der Europiumkonzentration kommt es zu einem Zusammenbruch der langreichweitigen magnetischen Ordnung, wie es bei den Proben $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ und $Gd_{0.6}Eu_{0.4}S$ aus einem mittleren Konzentrationsbereich beobachtet wurde. Bei der $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ -Probe tritt eine antiferromagnetische Nahordnung der Gadolinium-Ionen über Bereiche von einigen 10 \AA bis 100 \AA auf. Eine antiferromagnetische Nahordnung der Europium-Ionen ist nicht mehr nachweisbar.

Des weiteren wird gezeigt, daß die Methode der resonanten Austauschstreuung auch spektroskopische Informationen liefert. Die Kurvenform der Energieabhängigkeit der integralen Streuintensität in der Nähe der Absorptionskanten konnte durch eine Überlagerung der resonanten Austauschstreuung mit der nichtresonanten magnetischen Streuung beschrieben werden.

Investigation of the magnetic properties of Gadolinium-Europium-Sulfide-mixed-crystals with X-ray resonance exchange scattering

Abstract

The aim of this work is to describe the magnetic properties of gadolinium-europium-sulfide-mixed-crystals in the antiferromagnetic phase and the spin-glass range. The methodic main focus lays on the X-ray resonance exchange scattering which enables element specific measurements.

In addition to the non-resonant magnetic scattering a resonance enhancement is observable at the L_{II} - and L_{III} -edges of the rare earth elements. These processes are based on electric multipole transitions and can be described in second order perturbation theory. X-ray resonance exchange scattering was used to determine element specific the magnetic properties of $Gd_xEu_{1-x}S$ -mixed-crystals with compositions in the range from $x = 1.0$ to 0.6 .

The three samples GdS , $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ and $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$ exhibit antiferromagnetic order of the second type at low temperatures. The gadolinium- as well as the europium-ions participate in this order. By using X-ray resonance exchange scattering we were able to observe a different temperature dependence of the sublattice magnetization of the two magnetic ions. Model calculations including frustration effects describe the temperature dependence of the reduced sublattice magnetisation. This results were confirmed by neutron scattering experiments. Consequently, it was proven that the scattering intensity of X-ray resonance exchange scattering is proportional to the square of the sublattice magnetization.

A further raise of the europium concentration leads to a breakdown of the long range antiferromagnetic order as it was observed for the two samples $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ and $Gd_{0.6}Eu_{0.4}S$. A short-range antiferromagnetic order of the gadolinium-ions of some 10 \AA to 100 \AA was detected for the $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ -sample. A short-range order of the europium-ions was not observed.

Additionally the X-ray resonance exchange scattering provides spectroscopic information. The line-shape of the energy dependence of the integrated intensity close to the absorption edges could be described by a superposition of X-ray resonance exchange scattering and non resonant magnetic scattering.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der verwendeten Meßmethoden	5
2.1	Magnetische Röntgenbeugung	5
2.1.1	Störungstheorie	8
2.1.2	Resonante Austauschstreuung	12
2.1.3	Dipolübergang	13
2.1.4	Quadrupolübergang	15
2.2	Magnetische Neutronenbeugung	16
3	Experimenteller Aufbau	19
3.1	Die Beamline W1	20
3.2	Experimenteller Aufbau am W1	21
3.3	Instrument ID20 an der ESRF	23
3.4	Instrument BW5 am HASYLAB	24
3.5	Instrument D9 am ILL	25
3.6	Faraday-Magnetometer des IFF	25
4	Festkörpermagnetismus, Eigenschaften von $Gd_xEu_{1-x}S$	27
4.1	Festkörpermagnetismus	27
4.1.1	Magnetismus lokaler Momente	28
4.1.2	Bandmagnetismus	28
4.2	Phasenübergänge	29
4.2.1	Kritische Exponenten	30
4.2.2	Molekularfeldtheorie	31
4.3	Spingläser	33
4.4	Eigenschaften der $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle	34
5	Messungen und Ergebnisse	39
5.1	Untersuchung von Gadoliniumsulfid	40

5.1.1	Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung	40
5.1.2	Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung	44
5.1.3	Kritische Streuung nahe der Néel-Temperatur	48
5.1.4	Polarisationsabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung	53
5.1.5	Messungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung	56
5.2	Untersuchung des $Gd_{0,8}Eu_{0,2}S$ -Mischkristalls	59
5.2.1	Charakterisierung der Probe	60
5.2.2	Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung	61
5.2.3	Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung	65
5.3	Untersuchung des $Gd_{0,73}Eu_{0,27}S$ -Mischkristalls	67
5.3.1	Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung	67
5.3.2	Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung	68
5.4	Untersuchung des $Gd_{0,67}Eu_{0,33}S$ -Mischkristalls	69
5.4.1	Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung	73
5.4.2	Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung	73
5.5	Untersuchung des $Gd_{0,6}Eu_{0,4}S$ -Mischkristalls	76
6	Diskussion der Ergebnisse	79
6.1	Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung	79
6.2	Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung	86
6.2.1	Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung der Gd-Ionen	86
6.2.2	Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung der Eu-Ionen	89
7	Zusammenfassung	93
A	Abkürzungen und Symbole	97
B	Absorptionskorrektur	101
B.1	Absorption beim Streuprozeß	101
B.2	Fluoreszenz an der Kante	102
C	Untergittermagnetisierung in $Gd_xEu_{1-x}S$	107
	Abbildungsverzeichnis	113
	Literaturverzeichnis	117
	Danksagung	125

Kapitel 1

Einleitung

Der Ferromagnetismus bei Metallen, wie zum Beispiel Eisen oder Kobalt, ist eine seit langem bekannte Eigenschaft. Nach dem Mermin-Wagner-Theorem ist der Magnetismus ein reines Quantenphänomen [Ash76]. Die theoretische und die experimentelle Forschung auf dem Gebiet des Festkörpermagnetismus sind in den letzten Jahrzehnten stark von der Entwicklung neuer Meßmethoden beeinflusst worden. Dabei spielen die Streumethoden eine besondere Rolle, da mit ihnen direkt die mikroskopischen Eigenschaften von Festkörpern untersucht werden können, die zum Verständnis des quantenmechanischen Phänomens Magnetismus wichtig sind.

Die magnetische Neutronenbeugung ist, seit den ersten Experimenten an paramagnetischen und antiferromagnetischen Systemen [Shu51], die wichtigste Streumethode zur Untersuchung von magnetischen Systemen. Das Dipolmoment der Neutronen wechselwirkt mit dem Magnetfeld der Elektronen, welches sich aus Spin- und Bahnmoment zusammensetzt, und führt zu magnetischer Streuung. Die Starke Wechselwirkung zwischen den Neutronen und den Atomkernen des Festkörpers führt zur sogenannten Kernstreuung, die strukturelle Informationen liefert. Beide Mechanismen zeigen vergleichbare Streuintensitäten.

Röntgenstrahlung wird seit Max von Laue [Lau12] zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften von Festkörpern verwendet. Das erste Experiment, bei dem der magnetische Überstrukturreflex von NiO nachgewiesen wurde, führten de Bergevin und Brunel 1972 an einer Röntgenröhre durch [Ber72]. Da die magnetische Streuung etwa sechs Größenordnungen schwächer ist als die Ladungstreuung [Blu85], ermöglichte erst die Verfügbarkeit moderner Synchrotronstrahlungsquellen den Einsatz der Röntgenbeugung zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern. Diese sogenannte nicht-resonante magnetische Röntgenbeugung ist direkt mit dem Spin- und dem Bahnmoment

der Elektronen des Festkörpers verbunden und ermöglicht somit, wie die magnetische Neutronenbeugung, eine absolute Bestimmung des magnetischen Momentes.

An der L_{III} -Kante von Holmium wurde 1988 eine Resonanzverstärkung des magnetischen Signals um den Faktor 50 beobachtet [Gib88]. Die Resonanzverstärkung kann durch Prozesse in zweiter Ordnung Störungstheorie beschrieben werden und beruht auf elektrischen Multipolübergängen. Die Größe der Verstärkung wird von Übergangsmatrixelementen zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand bestimmt und ist somit an verschiedenen Kanten unterschiedlich groß [Han88, Blu94]. Diese sogenannte resonante Austauschstreuung ermöglicht die elementspezifische Untersuchung von Mischsystemen, die zwei oder mehr magnetische Atomarten enthalten, da an den Absorptionskanten der Beitrag des jeweiligen Elementes aufgrund der Resonanzverstärkung dominiert. Es ist jedoch keine absolute Bestimmung des magnetischen Momentes mit resonanter Austauschstreuung möglich.

Bei der magnetischen Beugung hochenergetischer Synchrotronstrahlung, die erstmals 1993 an einer MnF_2 Probe durchgeführt wurde [Brü93], tritt ebenfalls eine Verstärkung des magnetischen Signals auf, und zwar aufgrund der großen Eindringtiefe von einigen Millimetern und des somit großen ausgeleuchteten Volumens. Des weiteren wird wegen der großen Eindringtiefe das Volumenverhalten der Kristalle erfaßt, Einflüsse der Oberfläche können vernachlässigt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften von $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristallen mit Zusammensetzungen im Bereich von $x = 1.0$ bis 0.6 untersucht.

GdS ist eine metallische Seltene Erden-Verbindung, die bei tiefen Temperaturen eine spontane antiferromagnetische Ordnung ausbildet. EuS ist ein Isolator mit einer relativ kleinen Bandlücke von circa 1.7 eV [Wac78], der bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch geordnet ist. Gadolinium und Europium liegen in diesen beiden Verbindungen als Gd^{3+} - und Eu^{2+} -Ionen vor, so daß sie den gleichen elektronischen Grundzustand aufweisen. Beide besitzen eine halb gefüllte $4f$ -Schale und somit ein magnetisches Moment von $7 \mu_B$. Das Mischsystem $Gd_xEu_{1-x}S$ besitzt folglich einen Metall-Isolator-Übergang, und es wird eine ferromagnetische Ordnung für einen hohen Europium-Anteil und eine antiferromagnetische Ordnung für einen hohen Gadolinium-Anteil beobachtet. Aufgrund der Konkurrenz zwischen den ferromagnetischen Wechselwirkungen der Europium-Ionen und den antiferromagnetischen Wechselwirkungen der Gadolinium-Ionen, die im Mischsystem nicht gleichzeitig befriedigt werden können, kommt es zu Frustrationseffekten. Durch die strukturelle Unordnung des Mischsystems und die Frustration tritt in einem mittleren Konzentrationsbereich ein Spinglas-Zustand auf.

Das Ziel dieser Arbeit war, elementspezifisch die magnetischen Eigenschaften der $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle in der antiferromagnetischen Phase zu untersuchen. Dabei sollte speziell der Einfluß von Frustrationseffekten auf die Untergittermagnetisierung der Gadolinium- und Europium-Ionen ermittelt werden. Des weiteren sollte die Methode der resonanten Austauschstreuung weiter entwickelt werden, so daß Messungen im Spinglas-Zustand durchgeführt werden können. Zur Untersuchung der ferromagnetisch geordneten Phase, deren Streuintensität von der um mehrere Größenordnungen stärkeren Ladungsstreuung überlagert wird, werden spezielle Aufbauten mit starken magnetischen Feldern benötigt. Deshalb wurden nur Proben mit einer Majorität an Gadolinium-Ionen untersucht.

Der methodische Schwerpunkt dieser Arbeit lag bei der resonanten Austauschstreuung, mit der elementspezifisch die magnetischen Eigenschaften von Mischsystemen bestimmt werden können. Des weiteren wurden komplementäre Messungen mit magnetischer Neutronenbeugung und hochenergetischer, nichtresonanter, magnetischer Röntgenbeugung durchgeführt. Die makroskopischen magnetischen Eigenschaften der Proben wurden mit einer Faraday-Waage untersucht.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert:

- In Kapitel 2 wird die Theorie der resonanten Austauschstreuung, mit der elementspezifisch die magnetischen Eigenschaften von Festkörpern untersucht werden können, dargestellt.
- Kapitel 3 gibt einen Überblick über die Experimentierplätze und Beamlines, an denen die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften der $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle durchgeführt wurden.
- Kapitel 4 gibt eine kurze Einführung in den Festkörpermagnetismus und die Theorie der Phasenübergänge. Des weiteren werden die spezifischen Eigenschaften der untersuchten $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle erläutert.
- Die Messungen an den $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristallen und die daraus gewonnenen Ergebnisse für die fünf untersuchten Zusammensetzungen $x = (1.0 \ 0.8 \ 0.73 \ 0.67 \ 0.6)$ werden in Kapitel 5 dargestellt und diskutiert.
- In Kapitel 6 werden die Energieabhängigkeiten der resonanten Austauschstreuung und die elementspezifischen Temperaturabhängigkeiten der Untergittermagnetisierung der untersuchten fünf Probensysteme im Zusammenhang diskutiert.
- Kapitel 7 faßt die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick.

Kapitel 2

Grundlagen der verwendeten Messmethoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Röntgenstreuungsexperimente, Neutronenstreuungsexperimente und Magnetisierungsmessungen durchgeführt, um die magnetischen Eigenschaften von Gd_2Fe_{17} Mischkristallen zu untersuchen. In diesem Kapitel wird eine allgemeine Einführung in die Theorie der magnetischen Röntgenbeugung gegeben, wobei besonders auf die resonante Anstreuung eingegangen wird, die sensitiv auf die magnetischen Eigenschaften des Festkörpers ist und den Schwerpunkt dieser Arbeit bildet. Eine allgemeine Abhandlung der Untersuchung magnetischer Materialien mit Röntgenstrahlung präsentieren Lowrey und Collins [Low95]. Des Weiteren wird kurz die magnetische Neutronenbeugung beschrieben.

2.1 Magnetische Röntgenbeugung

Die Wechselwirkung zwischen Photonen und dem magnetischen Moment von Elektronen wurde schon 1929 von Klein und Nishina [Kle29] beschrieben. De Bergvin und Bertel [Ber73] gelang 1973 die erste Messung magnetischer Streuung an NiO Kristallen. Jedoch erst die Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlungsquellen mit Intensitäten von 10^{14} Photonen pro Sekunde im nanometerbereichigen Strahl erlaubte den Einsatz der magnetischen Röntgenbeugung im Bereich der Festkörperforschung.

Eine anschauliche Beschreibung der physikalischen Vorgänge bei der magnetischen Röntgenbeugung geben de Bergvin und Bertel [Ber73]. In Abbildung 2.1 sind mögliche Wechselwirkungen zwischen einer elektromagnetischen Welle und einem Elektron dar-

Kapitel 2

Grundlagen der verwendeten Meßmethoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Röntgenstreuexperimente, Neutronenstreuexperimente und Magnetisierungsmessungen durchgeführt, um die magnetischen Eigenschaften von $Gd_xEu_{1-x}S$ Mischkristallen zu untersuchen. In diesem Kapitel wird eine allgemeine Einführung in die Theorie der magnetischen Röntgenbeugung gegeben, wobei besonders auf die resonante Austauschstreuung eingegangen wird, die sensitiv auf die magnetischen Eigenschaften des Festkörpers ist und den Schwerpunkt dieser Arbeit bildet. Eine allgemeine Abhandlung der Untersuchung magnetischer Materialien mit Röntgenstrahlung präsentieren Lovesey und Collins [Lov96]. Des weiteren wird kurz die magnetische Neutronenstreuung beschrieben.

2.1 Magnetische Röntgenbeugung

Die Wechselwirkung zwischen Photonen und dem magnetischen Moment von Elektronen wurde schon 1929 von Klein und Nishina [Kle29] beschrieben. De Bergevin und Brunel [Ber72] gelang 1972 die erste Messung magnetischer Braggstreuung an NiO Kristallen. Jedoch erst die Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlungsquellen mit Intensitäten von 10^{11} Photonen pro Sekunde im monochromatischen Strahl erlauben den Einsatz der magnetischen Röntgenbeugung im Bereich der Festkörperforschung.

Eine anschauliche Beschreibung der physikalischen Vorgänge bei der magnetischen Röntgenstreuung geben de Bergevin und Brunel [Ber81a]. In Abbildung 2.1 sind mögliche Wechselwirkungen zwischen einer elektromagnetischen Welle und einem Elektron darge-

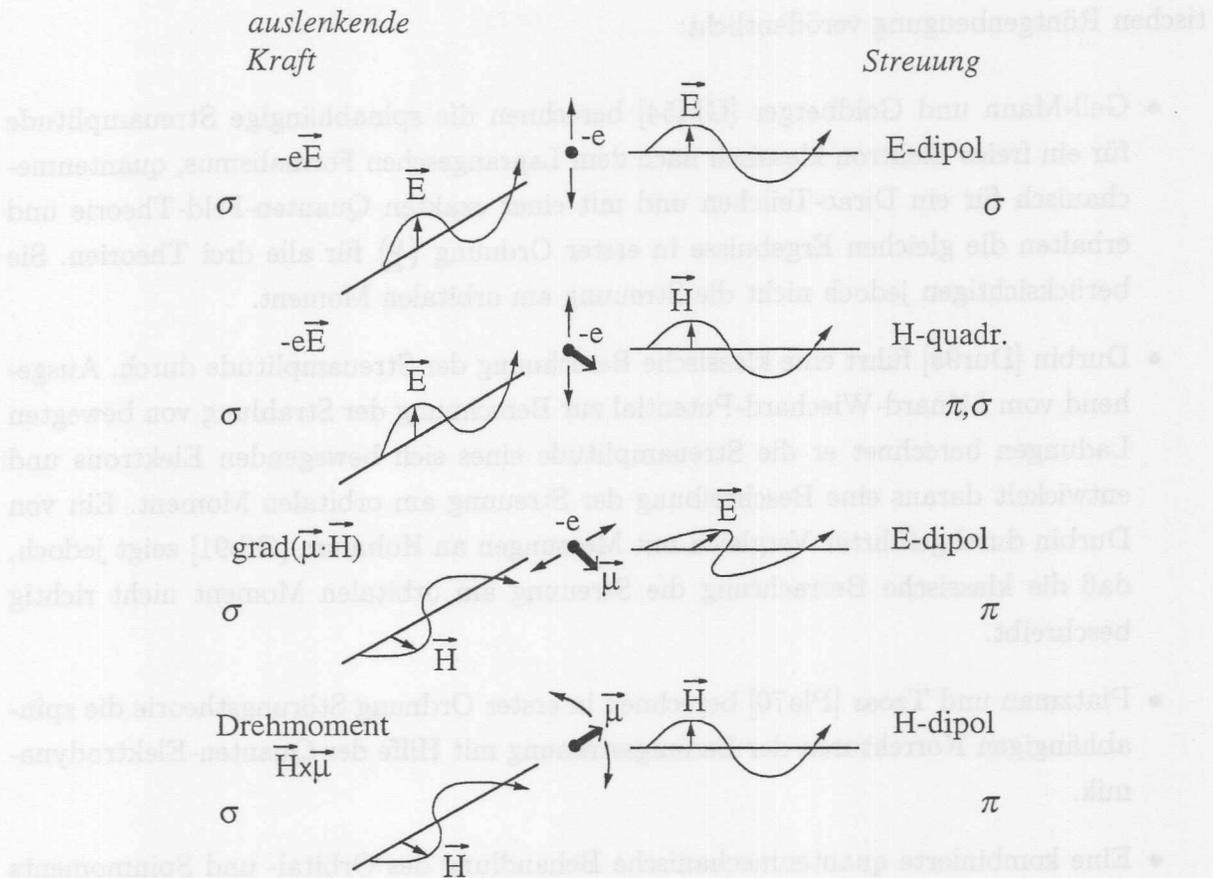


Abbildung 2.1: Klassische Beschreibung der Streuprozesse einer elektromagnetischen Welle an einem Elektron (nach de Bergevin und Brunel [Ber81a]). Die einfallende elektromagnetische Welle wechselwirkt mit der Ladung (e^-) oder dem magnetischen Moment (μ) des Elektrons. Die Polarisation, die Art der Wechselwirkung und die Art der Streuung sind am Rand der Abbildung angegeben.

stellt. Der erste Mechanismus beschreibt die Ladungstreuung oder die sogenannte Thomson Streuung. Das elektrische Feld der Photonen beschleunigt das Elektron, dessen Oszillation zu elektrischer Dipolstrahlung führt. Die anderen 3 Mechanismen führen zu magnetischer Streuung. Durch das magnetische Moment des oszillierenden Elektrons entsteht magnetische Quadrupolstrahlung. Die Wechselwirkung zwischen dem Spin des Elektrons und dem magnetischen Feld der Röntgenstrahlung führt ebenfalls zu einer Beschleunigung und Oszillation des Elektrons und zu einer Emission elektrischer Dipolstrahlung. Der vierte und letzte Mechanismus in Abbildung 2.1 zeigt magnetische Dipolstrahlung, die verursacht wird durch die Präzession des Spinnomentes im magnetischen Feld der Röntgenphotonen.

Von einer Reihe von Autoren wurden verschiedene Ansätze zur Beschreibung der magne-

tischen Röntgenbeugung veröffentlicht:

- Gell-Mann und Goldberger [GM54] berechnen die spinabhängige Streuamplitude für ein freies Elektron klassisch nach dem Lagrangeschen Formalismus, quantenmechanisch für ein Dirac-Teilchen und mit einer exakten Quanten-Feld-Theorie und erhalten die gleichen Ergebnisse in erster Ordnung ($\frac{v}{c}$) für alle drei Theorien. Sie berücksichtigen jedoch nicht die Streuung am orbitalen Moment.
- Durbin [Dur98] führt eine klassische Berechnung der Streuamplitude durch. Ausgehend vom Liénard-Wiehard-Potential zur Berechnung der Strahlung von bewegten Ladungen berechnet er die Streuamplitude eines sich bewegenden Elektrons und entwickelt daraus eine Beschreibung der Streuung am orbitalen Moment. Ein von Durbin durchgeführter Vergleich mit Messungen an Holmium [Gib91] zeigt jedoch, daß die klassische Betrachtung die Streuung am orbitalen Moment nicht richtig beschreibt.
- Platzman und Tzoar [Pla70] berechnen in erster Ordnung Störungstheorie die spinabhängigen Korrekturen der Ladungsstreuung mit Hilfe der Quanten-Elektrodynamik.
- Eine kombinierte quantenmechanische Behandlung des Orbital- und Spinmoments führten Blume [Blu85, Blu94] und Blume und Gibbs [Blu88] durch.

Im folgenden wird der Ansatz von Blume *et al.* ausführlicher diskutiert; er beinhaltet auch eine Beschreibung der resonanten Austauschstreuung.

Konventionen zur Streugeometrie

Abbildung 2.2 zeigt die im folgenden verwendete Konvention zur Wahl der Basisvektoren für die Richtung des magnetischen Moments der Probe und der Polarisationszustände. Die Basisvektoren sind wie folgt definiert [Brü96b]:

$$\hat{u}_1 = (\vec{k} + \vec{k}') / |\vec{k} + \vec{k}'| \quad (2.1)$$

$$\hat{u}_2 = (\vec{k}' \times \vec{k}) / |\vec{k}' \times \vec{k}|$$

$$\hat{u}_3 = (\vec{k}' - \vec{k}) / |\vec{k}' - \vec{k}|$$

Der Streuvektor ist definiert als $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$, wobei \vec{k} und \vec{k}' die Wellenvektoren des einfallenden beziehungsweise gebeugten Strahls sind. \hat{u}_3 zeigt in Richtung des Streuvektors und spannt zusammen mit \hat{u}_1 die Streuebene auf, \hat{u}_2 steht senkrecht zur Streuebene.

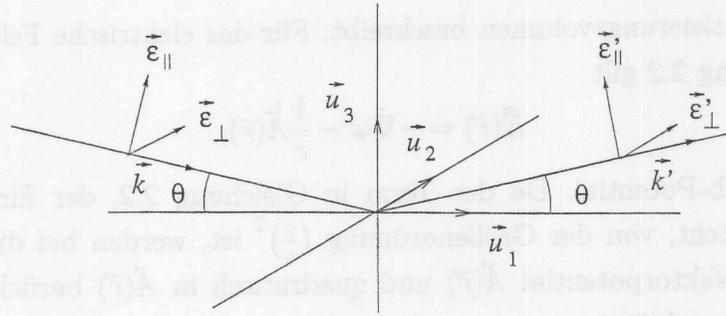


Abbildung 2.2: Definition der Basisvektoren \vec{u}_i der magnetischen Struktur und der Komponenten der Polarisation. $\vec{\epsilon}_\perp$ und $\vec{\epsilon}_\parallel$ bezeichnen die Polarisation senkrecht beziehungsweise parallel zur Streuebene, \vec{k} den Wellenvektor und θ den Beugungswinkel der einfallenden Strahlung. Die gestrichelten Symbole stehen für die gebeugte Strahlung.

Die Polarisationsvektoren ϵ_\perp und ϵ_\parallel bezeichnen den Anteil der senkrecht beziehungsweise parallel zur Streuebene polarisierten einfallenden Strahlung, die gestrichelten Symbole die des gebeugten Strahls.

2.1.1 Störungstheorie

Ausgangspunkt für diese Betrachtung ist der Hamiltonoperator für Elektronen in einem quantisierten elektromagnetischen Feld [Blu85]:

$$\mathcal{H} = \underbrace{\sum_j \frac{1}{2m} \left(\vec{P}_j - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_j) \right)^2}_{\text{kinetische Energie}} + \underbrace{\sum_{ij} V(r_{ij})}_{\text{pot. Energie}} - \underbrace{\frac{e\hbar}{mc} \sum_j \vec{s}_j \cdot \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}_j)}_{\text{Zeemann-Energie}} \quad (2.2)$$

$$- \underbrace{\frac{e\hbar}{2(mc)^2} \sum_j \vec{s}_j \cdot \vec{E}(\vec{r}_j) \times \left(\vec{P}_j - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_j) \right)}_{\text{Spin-Bahn-Wechselwirkung}} + \underbrace{\sum_{\vec{k}\lambda} \hbar\omega_k (c^\dagger(\vec{k}\lambda)c(\vec{k}\lambda) + \frac{1}{2})}_{\text{quantisiertes Photonenfeld}}$$

Er setzt sich zusammen aus Termen für die kinetische Energie der Elektronen im elektromagnetischen Feld, die potentielle Energie der Photonen, die Zeemann-Energie, die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die Energie eines quantisierten Photonenfeldes. Wie das quantisierte Photonenfeld kann auch das Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r})$ durch die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $c^\dagger(\vec{k}\lambda)$ und $c(\vec{k}\lambda)$ dargestellt werden:

$$\vec{A}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}\lambda} \left(\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k} \right)^{\frac{1}{2}} [\epsilon(\vec{k}\lambda)c(\vec{k}\lambda)e^{i\vec{k}\vec{r}} + \epsilon^*(\vec{k}\lambda)c^\dagger(\vec{k}\lambda)e^{-i\vec{k}\vec{r}}], \quad (2.3)$$

wobei V ein Quantisierungsvolumen beschreibt. Für das elektrische Feld im Spin-Bahn-Term von Gleichung 2.2 gilt

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}\varphi - \frac{1}{c}\dot{\vec{A}}(\vec{r}), \quad (2.4)$$

φ ist das Coulomb-Potential. Da der Term in Gleichung 2.2, der für die Spin-Bahn-Wechselwirkung steht, von der Größenordnung $(\frac{v}{c})^2$ ist, werden bei diesem nur Terme unabhängig vom Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r})$ und quadratisch in $\vec{A}(\vec{r})$ berücksichtigt und die linearen Terme vernachlässigt.

Die Terme des Hamiltonoperators \mathcal{H} aus Gleichung 2.2 lassen sich in verschiedenen Gruppen zusammenfassen. Es sind Terme für das freie Atom \mathcal{H}_0 , das quantisierte Photonenfeld \mathcal{H}_R und Wechselwirkungsterme \mathcal{H}' enthalten, wobei \mathcal{H}' aus Termen besteht, die linear oder quadratisch vom Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r})$ abhängen.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_R + \mathcal{H}' \quad (2.5)$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_j \frac{1}{2m} \vec{P}_j^2 + \sum_{ij} V(r_{ij}) + \frac{e\hbar}{2(mc)^2} \sum_j \vec{s}_j \cdot (\vec{\nabla}\varphi \times \vec{P}_j) \quad (2.6)$$

$$\mathcal{H}_R = \sum_{\vec{k}\lambda} \hbar\omega_k (c^+(\vec{k}\lambda)c(\vec{k}\lambda) + \frac{1}{2}) \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & \underbrace{\frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \vec{A}^2(\vec{r}_j)}_{\mathcal{H}'_1} - \underbrace{\frac{e}{mc} \sum_j \vec{A}(\vec{r}_j) \cdot \vec{P}_j}_{\mathcal{H}'_2} \\ & - \underbrace{\frac{e\hbar}{mc} \sum_j \vec{s}_j \cdot [\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}_j)]}_{\mathcal{H}'_3} - \underbrace{\frac{e\hbar}{2(mc)^2 c^2} \sum_j \vec{s}_j \cdot [\dot{\vec{A}}(\vec{r}_j) \times \vec{A}(\vec{r}_j)]}_{\mathcal{H}'_4} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Der Streuquerschnitt wird unter der Annahme berechnet, daß der Festkörper sich in einem Eigenzustand $|a\rangle$ von \mathcal{H}_0 mit der Energie E_a befindet und mit einem einzelnen Photon wechselwirkt. Die Übergangswahrscheinlichkeit W in einen Eigenzustand $|b\rangle$, verursacht von den durch \mathcal{H}' beschriebenen Wechselwirkungstermen, ist gegeben durch Fermis Goldene Regel:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \mathcal{H}' | i \rangle + \sum_n \frac{\langle f | \mathcal{H}' | n \rangle \langle n | \mathcal{H}' | i \rangle}{E_i - E_n} \right|^2 \cdot \delta(E_i - E_f) \quad (2.9)$$

$$\text{mit } |i\rangle \equiv |a; \vec{k}\lambda\rangle \quad |f\rangle \equiv |b; \vec{k}'\lambda'\rangle \quad E_i = E_a + \hbar\omega_k \quad E_f = E_b + \hbar\omega_{k'}.$$

Dabei liefern nur die Terme \mathcal{H}'_1 und \mathcal{H}'_4 aus Gleichung 2.8 Beiträge zur ersten Ordnung

in Gleichung 2.9, da sie quadratisch in $A(\vec{r})$ sind. Die Terme linear in $A(\vec{r})$, \mathcal{H}'_2 und \mathcal{H}'_3 , liefern Beiträge zur zweiten Ordnung.

Unter Beschränkung auf den elastischen Fall, d.h. der Eigenzustand des Festkörpers vor und nach dem Streuprozess ist gleich, ergibt sich die im folgenden tensoriell ausgeschriebene Streuamplitude:

$$A = -\frac{e^2}{mc^2} \epsilon'^{\alpha*} \epsilon^\beta \sum_a p_a \left\{ \langle a | \sum_i e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_i} | a \rangle \delta^{\alpha\beta} - i \epsilon^{\alpha\beta\gamma} \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle a | \sum_i \vec{s}_i^\gamma e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_i} | a \rangle \right. \quad (2.10)$$

$$\left. + \frac{1}{m} \sum_c \left(\frac{\langle a | O^{\alpha\dagger}(\vec{k}') | c \rangle \langle c | O^\beta(\vec{k}) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega - i\frac{\Gamma}{2}} + \frac{\langle a | O^\beta(\vec{k}) | c \rangle \langle c | O^{\alpha\dagger}(\vec{k}') | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega} \right) \right\}$$

$$\text{mit } p_a = e^{-E_a/kT} / Z \quad O^\beta(\vec{k}) = \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} (p_i^\beta - i\hbar(\vec{k} \times \vec{s}_i)^\beta).$$

Dabei steht p_a für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Zustand $|a\rangle$ besetzt ist, Z ist die Zustandssumme für ein System im thermischen Gleichgewicht und $\epsilon^{\alpha\beta\gamma}$ ist der total antisymmetrische Tensor 3. Stufe, wobei α, β und γ über die kartesischen Koordinaten variieren. $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$ ist der Streuvektor und Γ die inverse Lebensdauer des Zwischenzustandes $|c\rangle$.

Für Photonenenergien abseits der Resonanzen $\hbar\omega \gg E_c - E_a$ läßt sich die Summation über alle $|c\rangle$ ausführen, und die letzten beiden Terme in Gleichung 2.10 reduzieren sich zu dem Ausdruck $\frac{1}{\hbar\omega} \langle a | [O^{\alpha\dagger}(\vec{k}'), O^\beta(\vec{k})] | a \rangle$. Wie in [Blu85] gezeigt wird, ergibt dieser Kommutator zusammen mit dem zweiten Term in Gleichung 2.10 die magnetische Streuamplitude. Zieht man nun diesen Kommutator aus dem dritten und vierten Term der Gleichung 2.10 heraus und kombiniert ihn mit dem zweiten Term, so erhält man folgende Streuamplitude:

$$A = -\frac{e^2}{mc^2} \epsilon'^{\alpha*} \epsilon^\beta \sum_a p_a \left\{ \langle a | \sum_i e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_i} | a \rangle \delta^{\alpha\beta} \right. \quad (2.11)$$

$$\left. - i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle a | \sum_i e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_i} \left(-i \frac{(\vec{K} \times \vec{p}_i)^\gamma}{\hbar K^2} A^{\alpha\beta\gamma} + \vec{s}_i B^{\alpha\beta\gamma} \right) | a \rangle \right.$$

$$\left. - \frac{1}{m} \sum_c \left(\frac{E_a - E_c}{\hbar\omega} \right) \frac{\langle a | O^{\alpha\dagger}(\vec{k}') | c \rangle \langle c | O(\vec{k}) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega - i\frac{\Gamma}{2}} \right.$$

$$\left. + \frac{1}{m} \sum_c \left(\frac{E_a - E_c}{\hbar\omega} \right) \frac{\langle a | O^\beta(\vec{k}) | c \rangle \langle c | O^{\alpha\dagger}(\vec{k}') | a \rangle}{E_a - E_c - \hbar\omega} \right\}$$

mit den polarisationsabhängigen Termen

$$A^{\alpha\beta\gamma} = -2(1 - \widehat{\vec{k}} \cdot \widehat{\vec{k}}') \epsilon^{\alpha\beta\gamma}$$

$$B^{\alpha\beta\gamma} = \epsilon^{\alpha\beta\gamma} - \epsilon^{\alpha\delta\gamma} \widehat{k}'^\delta \widehat{k}^\beta + \epsilon^{\beta\delta\gamma} \widehat{k}'^\delta \widehat{k}^\alpha - \frac{1}{2} \epsilon^{\alpha\beta\delta} (\widehat{k}'^\delta \widehat{k}^\gamma + \widehat{k}^\delta \widehat{k}'^\gamma) + \frac{1}{2} (\widehat{\vec{k}} \times \widehat{\vec{k}}')^\alpha \epsilon^{\delta\beta\gamma} + \frac{1}{2} (\widehat{\vec{k}} \times \widehat{\vec{k}}')^\beta \epsilon^{\delta\alpha\gamma},$$

α, β, γ und δ variieren über die kartesischen Koordinaten.

Der erste Term in Klammern in Gleichung 2.11 ist die dominierende Ladungsstreuung. Der zweite Term stellt die magnetische, nichtresonante Streuung dar und ist im Energiebereich von 6 bis 10 keV um mehrere Größenordnungen kleiner als die Ladungsstreuung. Dabei gibt $A^{\alpha\beta\gamma}$ die Polarisationsabhängigkeit der Streuung am orbitalen Moment und $B^{\alpha\beta\gamma}$ die Polarisationsabhängigkeit der Streuung an der Spindichte an. Die letzten zwei Terme in Gleichung 2.11 repräsentieren Streuprozesse in zweiter Ordnung Störungstheorie. Im Resonanzfall $\hbar\omega \approx E_c - E_a$ kann der vierte Term gegenüber dem Dritten vernachlässigt werden.

In Gleichung 2.11 wird die Summation i über alle Elektronen des Festkörpers durchgeführt, so daß sich der Ortsvektor $\vec{r}_j = \vec{n} + \vec{d}_s + \vec{r}'_j$ darstellen läßt durch einen Vektor \vec{n} zur n -ten Einheitszelle, einem Vektor \vec{d}_s vom Ursprung der Einheitszelle zum s -ten Atom und einem Vektor \vec{r}'_j vom s -ten Atom zum Elektron j . Unter Verwendung der Näherung $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'_i} \approx 1 + i\vec{k} \cdot \vec{r}'_i + \frac{1}{2}(i\vec{k} \cdot \vec{r}'_i)^2$ und Vernachlässigung der Spin- und magnetischen Orbitalterme im resonanten Term ergibt sich für die Streuamplitude:

$$A = -\frac{e^2}{mc^2} \epsilon'^{\alpha*} \epsilon^\beta \sum_{n,s} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{n} + \vec{d}_s) - W_s} \sum_a p_a \left\{ \langle a | \sum_i^{(n,s)} e^{i\vec{K}\vec{r}_i} | a \rangle \delta^{\alpha\beta} \right. \quad (2.12)$$

$$-i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle a | \sum_i^{(n,s)} e^{i\vec{K}\vec{r}_i} \left\{ \frac{-i(\vec{K} \times \vec{p}_i)^\gamma}{\hbar\vec{K}^2} A^{\alpha\beta\gamma} + \vec{s}_i^\gamma B^{\alpha\beta\gamma} \right\} | a \rangle$$

$$\left. + m \sum_c \left(\frac{(E_c - E_a)^3}{\hbar^3 \omega} \right) \frac{\langle a | \sum_i^{(n,s)} r_i^\alpha (1 - \frac{1}{2} i\vec{k}' \cdot \vec{r}_i) | c \rangle \langle c | \sum_j^{(n,s)} r_j^\beta (1 + \frac{1}{2} i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega - i\frac{\Gamma}{2}} \right\}$$

Dabei steht $\sum^{(n,s)}$ für eine Summation über alle Elektronen des Ions an der Position $\vec{n} + \vec{d}_s$, und aus Übersichtsgründen wurde \vec{r}'_j durch \vec{r}_j ersetzt. Es kann gezeigt werden [Blu94], daß der Debye-Waller-Faktor W_s berücksichtigt werden muß. Im resonanten Teil der Streuamplitude in Gleichung 2.12 sind nur noch elektrische Multipolübergänge enthalten. Die magnetischen Übergänge können im Energiebereich der Röntgenstrahlung vernachlässigt werden.

2.1.2 Resonante Austauschstreuung

Im folgenden beschränkt sich die Darstellung der Streuamplitude auf den resonanten Anteil. Zur Verkürzung der Schreibweise werden die Symbole $\hbar\omega_{ca} = E_c - E_a (> 0)$, $R_{ns}^\alpha = \sum_i^{(n,s)} r_i^\alpha$ und $Q_{ns}^{\alpha\delta} = \sum_i^{(n,s)} r_i^\alpha r_i^\delta$ eingeführt.

$$A_{res} = -\frac{e^2}{mc^2} \epsilon_\lambda^{\prime\alpha*} \epsilon_\lambda^\beta \sum_{n,s} e^{i\vec{K}\cdot(\vec{n}+\vec{d}_s)-W_s} \cdot \frac{m}{\hbar} \sum_{ca} p_a \frac{\omega_{ca}^3}{\omega} \left\{ \frac{\langle a|R_{ns}^\alpha|c\rangle\langle c|R_{ns}^\beta|a\rangle}{\omega - \omega_{ca} - i\frac{\Gamma}{2\hbar}} \right. \quad (2.13)$$

$$\left. + \frac{1}{2}i \left[\frac{\langle a|R_{ns}^\alpha|c\rangle\langle c|Q_{ns}^{\beta\gamma}k^\gamma|a\rangle - \langle a|Q_{ns}^{\beta\gamma}k^\gamma|c\rangle\langle c|R_{ns}^\alpha|a\rangle}{\omega - \omega_{ca} - i\frac{\Gamma}{2\hbar}} \right] + \frac{1}{4} \frac{\langle a|Q_{ns}^{\alpha\delta}k'^\delta|c\rangle\langle c|Q_{ns}^{\beta\gamma}k^\gamma|a\rangle}{\omega - \omega_{ca} - i\frac{\Gamma}{2\hbar}} \right\}$$

Die resonante Streuamplitude läßt sich aufspalten in drei Terme $A_{res} \equiv A_{res}^{dd} + A_{res}^{dq} + A_{res}^{qq}$. Dabei steht dd für einen Dipol-Dipol-Übergang bei der Absorption und Emission, dq für einen Dipol-Quadrupol- oder Quadrupol-Dipol- und qq für einen Quadrupol-Quadrupol-Übergang. Da sich bei einem reinen Dipolübergang die Parität ändert ($\Delta\ell = 1$) und bei einem reinen Quadrupolübergang gleich bleibt ($\Delta\ell = 0$), liefert der Anteil A_{res}^{dq} der Streuamplitude nur kleine Beiträge infolge einer Hybridisierung, die aber wichtig sind bei optischen Aktivitäten oder dem nichtmagnetischen zirkularen Dichroismus.

In Abbildung 2.3 sind die elektrischen Dipol- und Quadrupolübergänge am Beispiel des Gadolinium-Ions dargestellt. Atomares Gadolinium liegt im Grundzustand in der Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^75d^16s^2$ vor. In Gadoliniumsulfid-Kristallen sind die Gadolinium-Ionen dreifach positiv geladen (Gd^{3+}) und die Schwefel-Ionen zweifach negativ (S^{2-}). Von den drei $5d^16s^2$ Elektronen des Gadoliniums wird eins ins Leitungsband abgegeben. Einfallende Photonen im Energiebereich der Gadolinium L_{III} -Kante ($7243eV$) führen zu elektrischen Dipol- ($2p_{\frac{3}{2}} \rightarrow 5d_{\frac{5}{2}}$) oder Quadrupolübergängen ($2p_{\frac{3}{2}} \rightarrow 4f_{\frac{7}{2}}$).

Die resonante Austauschstreuung, die, im Gegensatz zur echten resonanten magnetischen Streuung, erzeugt wird von den elektrischen Multipolübergängen, liefert Informationen über die magnetischen Eigenschaften des Systems, wenn es zu einer Aufspaltung der unbesetzten Zustände in Spin-auf- und Spin-ab-Bänder kommt. Im Falle des Gadoliniums sind die Elektronen der halb gefüllten $4f$ Schale für den Magnetismus verantwortlich, Gd^{3+} hat ein Spinmoment von $S = \frac{7}{2}$, die $4f$ Schale ist aufgrund der Austauschspaltung in ein Spin-auf-Band unterhalb der Fermi-Energie ϵ_F und ein Spin-ab-Band oberhalb aufgespalten. Das Moment der $4f$ -Elektronen induziert ebenfalls eine Aufspaltung der $5d$ -Anteile am Valenzband [Han88, Luo93].

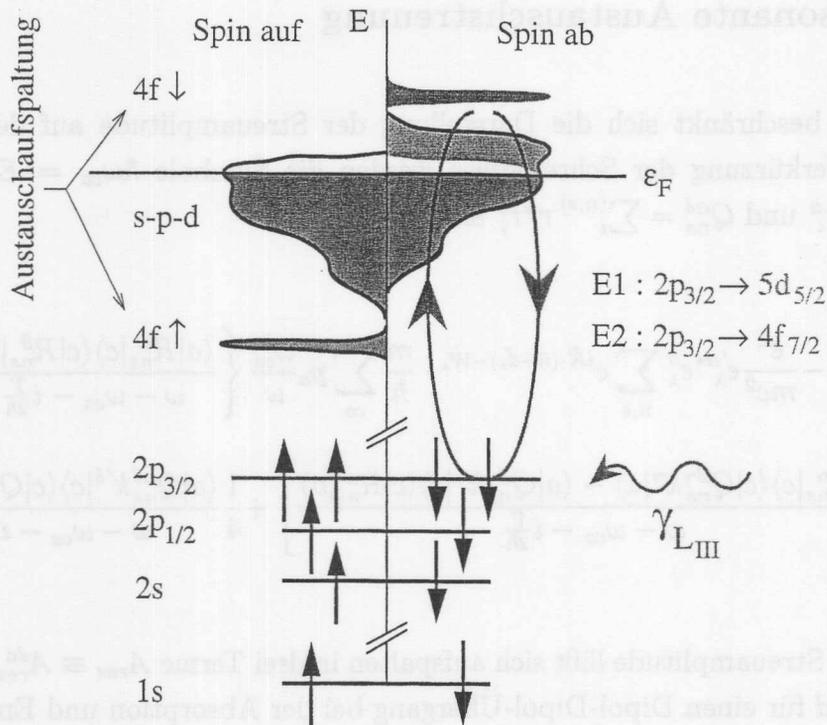


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung elektrischer Dipol- und Quadrupolübergänge am Beispiel eines Gadolinium Ions. Einfallende Photonen im Energiebereich der Gadolinium L_{III} -Kante führen zu virtuellen Übergängen von $2p_{3/2}$ Elektronen in Zustände oberhalb der Fermi Energie ϵ_F [Brü96a].

2.1.3 Dipolübergang

Der Anteil des elektrischen Dipolübergangs an der resonanten Streuamplitude beträgt

$$A_{res}^{dd} = -\frac{e^2}{mc^2} \sum_{ns} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{n} + \vec{d}_s) - W_s} \epsilon_{\lambda'}^{\alpha*} \epsilon_{\lambda}^{\beta} C_s^{\alpha\beta} \cdot \frac{m\omega_0^3}{\hbar\omega}, \quad (2.14)$$

unter Verwendung von $\omega_{ac} \approx \omega_0$ und $C_s^{\alpha\beta} = \sum_{ca} p_a \frac{\langle a | R_s^{\alpha} | c \rangle \langle c | R_s^{\beta} | a \rangle}{\omega - \omega_{ca} - i\frac{\Gamma}{2\hbar}}$. Der Tensor zweiter Stufe $C_s^{\alpha\beta}$ enthält sowohl Informationen über die Stärke der Resonanzüberhöhung als auch Informationen über die Polarisationsabhängigkeit des Dipolübergangs.

$|a\rangle$ und $|c\rangle$ sind Zustände des gesamten Festkörpers, unterscheiden sich aber nur um den Zustand eines einzelnen Elektrons. Die Stärke der Resonanzüberhöhung ergibt sich aus den Matrixelementen des Tensors $C_s^{\alpha\beta}$:

$$\langle a | R^{\alpha} | c \rangle \propto \int_0^{\infty} r^2 dr R_{nl}(r) r R_{n'l'}(r) \quad (2.15)$$

$R_{nl}(r)$ ist die Radialfunktion des Elektrons im Zustand $|a\rangle$, das in den Zustand $|c\rangle$ im Valenzband übergeht und dort die Radialfunktion $R_{n'l'}(r)$ hat. Die Größe des Integrals

hängt vom Überlapp der Radialfunktionen ab. Bei 1s- und 2s-Elektronen, die in der Nähe des Kerns lokalisiert sind, ist ein Überlapp mit 4f- oder 5d-Radialfunktionen praktisch nicht vorhanden. Deshalb ist bei GdS an der K- und L_I-Kante keine nennenswerte Verstärkung zu erwarten. Bei den 2p_{1/2}- und 2p_{3/2}-Elektronen ist ein Überlapp mit den 4f- oder 5d-Radialfunktionen vorhanden, und es ist eine Resonanzverstärkung an der Gadolinium L_{II}- und L_{III}-Kante zu beobachten.

Die Polarisationsabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung läßt sich durch Symmetrieüberlegungen erschließen. Hierzu kann der Tensor 2. Stufe $C_s^{\alpha\beta}$ in drei Teile zerlegt werden:

$$C_s^{\alpha\beta} = C_{0s} \delta^{\alpha\beta} + C_{-s}^{\alpha\beta} + C_{+s}^{\alpha\beta}. \quad (2.16)$$

Dabei ist $C_{0s} = \frac{1}{3} \text{tr} C$ die Spur, $C_{-s}^{\alpha\beta}$ der antisymmetrische Teil von C_s und $C_{+s}^{\alpha\beta}$ der symmetrische Teil.

Für Atome, die sich in sphärisch symmetrischer Umgebung befinden und ein magnetisches Moment \vec{m} besitzen, ergibt sich in niedrigster Ordnung von m für den antisymmetrischen Anteil

$$C_{-s}^{\alpha\beta} \propto \epsilon^{\alpha\beta\gamma} m_\gamma \quad (2.17)$$

und für den symmetrischen Anteil

$$C_{+s}^{\alpha\beta} \propto m^\alpha m^\beta - \frac{1}{3} m^2 \delta^{\alpha\beta}. \quad (2.18)$$

Setzt man diesen Tensor $C_s^{\alpha\beta}$ nun in Gleichung 2.14 ein, so ergibt sich

$$A_{res}^{dd} = -\frac{e^2}{mc^2} \sum_{ns} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{n} + \vec{d}_s) - W_s} \frac{m\omega_0^3}{\hbar\omega} \left(\vec{\epsilon}_\lambda^* \cdot \vec{\epsilon}_\lambda C_{0s} + i(\vec{\epsilon}_\lambda^* \times \vec{\epsilon}_\lambda) \cdot \vec{m}_{ns} C_{1s} \right. \\ \left. + \left[(\vec{\epsilon}_\lambda^* \cdot \vec{m}_{ns})(\vec{\epsilon}_\lambda \cdot \vec{m}_{ns}) - \frac{1}{3} m_{ns}^2 \vec{\epsilon}_\lambda^* \cdot \vec{\epsilon}_\lambda \right] C_{2s} \right). \quad (2.19)$$

Die Koeffizienten C_{0s} , C_{1s} und C_{2s} sind Konstanten, die einen energieabhängigen Nenner der Form $(\omega - \omega_{ca} - i\frac{\Gamma}{2\hbar})^{-1}$ enthalten; für einige Elemente der Seltenen Erden wurden diese Koeffizienten von Hamrick [Ham94] im Rahmen einer Dissertation berechnet.

Der erste Term in Gleichung 2.19 trägt nur zur Ladungsstreuung bei, da er nicht vom magnetischen Moment abhängt. In Gleichung 2.20 ist die Polarisationsabhängigkeit der Ladungsstreuung angegeben.

$$\vec{\epsilon}_\lambda^* \cdot \vec{\epsilon}_\lambda = \begin{array}{c|cc} & \sigma & \pi \\ \sigma & 1 & 0 \\ \pi & 0 & \hat{k} \cdot \hat{k}' \end{array} \quad (2.20)$$

Diese Darstellung wurde von de Bergevin und Brunel [Ber81a] eingeführt. Dabei steht σ für senkrecht (ϵ_{\perp}) und π für parallel (ϵ_{\parallel}) zur Streuebene polarisierte Strahlung (siehe auch Abbildung 2.2). Die Ladungsstreuung läßt die Polarisation der einfallenden Strahlung unverändert, so daß die Matrix nur auf der Diagonalen von Null verschiedene Elemente enthält.

Der zweite Term aus Gleichung 2.19, der linear von \vec{m}_{ns} abhängt, beschreibt ein rein magnetisches Phänomen. Sowohl $\sigma \rightarrow \pi$ als auch $\pi \rightarrow \sigma$ Streuung ist erlaubt, wie aus der Matrixdarstellung in Gleichung 2.21 ersichtlich ist. Es tritt jedoch keine $\sigma \rightarrow \sigma$ Streuung auf.

$$\vec{\epsilon}'_{\lambda'} \times \vec{\epsilon}_{\lambda} = \begin{pmatrix} 0 & -\hat{k}' \\ \hat{k} & 2\hat{k} \times \hat{k}' \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

Der dritte Term in Gleichung 2.19, der quadratisch vom magnetischen Moment \vec{m}_{ns} abhängt, kann bei GdS nicht beobachtet werden, da der Satellit zweiter Ordnung an den gleichen Positionen im reziproken Raum wie die Ladungsstreuung auftritt und von dieser überdeckt wird.

2.1.4 Quadrupolübergang

Der Anteil des elektrischen Quadrupolübergangs an der resonanten Streuamplitude beträgt

$$A_{res}^{qq} = -\frac{e^2}{mc^2} \cdot \epsilon'_{\lambda'} \epsilon_{\lambda}^{\beta} \frac{1}{4} m \frac{\omega_0^3}{\hbar\omega} \sum_{ns} e^{i\vec{K} \cdot (\vec{n} + \vec{d}_s) - W_s} D_s^{\alpha\gamma, \beta\delta} k'_{\gamma} k_{\delta}, \quad (2.22)$$

unter Verwendung von $D^{\alpha\gamma, \beta\delta} = \sum_a p_a \frac{\langle a | Q_{ns}^{\alpha\gamma} | c \rangle \langle c | Q_{ns}^{\beta\delta} | a \rangle}{\omega - \omega_{ca} - i\frac{\Gamma}{2\hbar}}$. Der Tensor 4. Stufe läßt sich in symmetrische und antisymmetrische Teile zerlegen:

$$D^{\alpha\gamma, \beta\delta} = D_{+}^{\alpha\gamma, \beta\delta} + D_{-}^{\alpha\gamma, \beta\delta} \quad \text{mit} \quad D_{\pm}^{\alpha\gamma, \beta\delta} = D_{\mp}^{\beta\delta, \alpha\gamma}. \quad (2.23)$$

Aus Symmetrieüberlegungen läßt sich die Form der symmetrischen und antisymmetrischen Teile des Tensors 4. Ordnung erschließen, und es ergeben sich die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned} & \epsilon'_{\lambda'} \epsilon_{\lambda}^{\beta} D_{-}^{\alpha\gamma, \beta\delta} k'_{\gamma} k_{\delta} \quad (2.24) \\ &= a_1 \left\{ (\vec{\epsilon}'_{\lambda'} \times \vec{\epsilon}_{\lambda}) \cdot \vec{m}(\vec{k}' \cdot \vec{k}) + (\vec{k}' \times \vec{k}) \cdot \vec{m}(\vec{\epsilon}'_{\lambda'} \cdot \vec{\epsilon}_{\lambda}) \right. \\ & \quad \left. + (\vec{\epsilon}'_{\lambda'} \times \vec{k}) \cdot \vec{m}(\vec{k}' \cdot \vec{\epsilon}_{\lambda}) + (\vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{\lambda}) \cdot \vec{m}(\vec{k} \cdot \vec{\epsilon}'_{\lambda'}) \right\} \\ &+ b_1 \left\{ (\vec{\epsilon}'_{\lambda'} \times \vec{\epsilon}_{\lambda}) \cdot \vec{m}(\vec{k}' \cdot \vec{m})(\vec{k} \cdot \vec{m}) + (\vec{k}' \times \vec{k}) \cdot \vec{m}(\vec{\epsilon}'_{\lambda'} \cdot \vec{m})(\vec{\epsilon}_{\lambda} \cdot \vec{m}) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (\vec{\epsilon}'_{\lambda'} \times \vec{k}) \cdot \vec{m} (\vec{k}' \cdot \vec{m}) (\vec{\epsilon}_{\lambda} \cdot \vec{m}) + (\vec{k} \times \vec{\epsilon}_{\lambda}) \cdot \vec{m} (\vec{\epsilon}'_{\lambda'} \cdot \vec{m}) (\vec{k} \cdot \vec{m}) \Big\} \\
& \epsilon_{\lambda'}^{\alpha'} \epsilon_{\lambda}^{\beta} D_+^{\alpha\gamma, \beta\delta} k'^{\gamma} k^{\delta} \tag{2.25} \\
& = a_2 \left\{ (\vec{\epsilon}'_{\lambda'} \cdot \vec{\epsilon}_{\lambda}) (\vec{k}' \cdot \vec{k}) + (\vec{\epsilon}'_{\lambda'} \cdot \vec{k}) (\vec{\epsilon}_{\lambda} \cdot \vec{k}') \right\} \\
& + b_2 \left\{ (\vec{\epsilon}'_{\lambda'} \cdot \vec{\epsilon}_{\lambda}) (\vec{k}' \cdot \vec{m}) (\vec{k} \cdot \vec{m}) + (\vec{\epsilon}'_{\lambda'} \cdot \vec{k}) (\vec{k}' \cdot \vec{m}) (\vec{\epsilon}_{\lambda} \cdot \vec{m}) \right. \\
& \quad \left. + (\vec{\epsilon}'_{\lambda'} \cdot \vec{m}) (\vec{\epsilon}_{\lambda} \cdot \vec{m}) (\vec{k}' \cdot \vec{k}) + (\vec{\epsilon}_{\lambda} \cdot \vec{k}') (\vec{\epsilon}'_{\lambda'} \cdot \vec{m}) (\vec{k} \cdot \vec{m}) \right\} \\
& + c_2 \left\{ (\vec{\epsilon}'_{\lambda'} \cdot \vec{m}) (\vec{\epsilon}_{\lambda} \cdot \vec{m}) (\vec{k}' \cdot \vec{m}) (\vec{k} \cdot \vec{m}) \right\} \\
& + d_2 \left\{ ((\vec{\epsilon}'_{\lambda'} \times \vec{\epsilon}_{\lambda}) \cdot \vec{m}) ((\vec{k}' \times \vec{k}) \cdot \vec{m}) + ((\vec{\epsilon}'_{\lambda'} \times \vec{k}) \cdot \vec{m}) ((\vec{k}' \times \vec{\epsilon}_{\lambda}) \cdot \vec{m}) \right\}
\end{aligned}$$

Es läßt sich zeigen, daß in dieser komplizierten Polarisationsabhängigkeit alle 4 möglichen Kombinationen der Polarisation enthalten sind, auch die beim elektrischen Dipolübergang der resonanten Austauschstreuung nicht vorkommende $\sigma \rightarrow \sigma$ Polarisation. Durch eine Polarisationsanalyse läßt sich somit experimentell überprüfen, ob ausschließlich elektrische Dipolübergänge auftreten oder auch elektrische Quadrupolübergänge.

Ähnliche Ausdrücke für die Polarisationsabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung wurden auch von [Han88, Hil96] veröffentlicht.

2.2 Magnetische Neutronenbeugung

Seit der ersten magnetischen Strukturbestimmung im Jahre 1951 [Shu51] ist die magnetische Neutronenbeugung die Standardmethode zur Untersuchung magnetischer Materialien. Neutronen wechselwirken über zwei verschiedene Mechanismen mit Festkörpern. Aufgrund der Starke Wechselwirkung werden die Neutronen an Atomkernen gestreut. Diese sogenannte Kernstreuung erlaubt Rückschlüsse auf die Struktur des Festkörpers.

Neutronen besitzen ein Dipolmoment $\hat{\mu}_n = \gamma \mu_N \hat{\sigma}$, wobei $\gamma = -1,91$ das gyromagnetische Verhältnis und μ_N das Kern-Bohrmagneton ist. Die Elektronen im Festkörper besitzen ein Spinmoment $\hat{\mu}_e = -2\mu_B \hat{s}$, wobei μ_B für das Bohrsche Magneton steht und ein Bahnmoment, das vom Impuls \vec{p} des Elektrons abhängt. Durch die Wechselwirkung des Dipolmoments des Neutrons mit dem Spin- und Bahnmoment des Elektrons kommt

es zu einem Beugungsmechanismus, der sensitiv auf die magnetischen Eigenschaften des Festkörpers ist.

Im Gegensatz zur magnetischen Röntgenstreuung, bei der die magnetische Streuung um mehrere Größenordnungen schwächer ist als die Thomson-Streuung, sind bei der Neutronenstreuung die Intensitäten der Kernstreuung und der magnetischen Streuung von der gleichen Größenordnung.

Der doppelt differentielle Streuquerschnitt der magnetischen Neutronenstreuung lautet [Blu85]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega'dE'} = \left(\frac{\gamma e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{k'}{k} \left\langle \left| b \left| \sum_j e^{i\vec{k}\vec{r}_j} \left(-\frac{i}{\hbar K} \hat{K} \times \vec{p}_j + \hat{K} \times (\vec{s}_j \times \hat{K}) \right) \right| a \right|^2 \right. \quad (2.26)$$

$$\left. \times \delta \left(E_a - E_b + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_0} \right) \right.$$

Neutronen messen die totale Magnetisierung zusammengesetzt aus dem Spin und dem orbitalen Moment aller magnetischen Atome im Festkörper. Als komplementäre Methode zur elementspezifischen resonanten Austauschstreuung, auch aufgrund ihrer direkten Kopplung an das magnetische Moment, erlaubt sie eine Verifizierung der elementspezifischen Ergebnisse.

Eine ausführliche Einführung in die Theorie der Neutronenstreuung an Festkörpern gibt [Lov84].

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Gd₂Fe₁₇-Mischkristalle wurde im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich die Methode der resonanten Austausch-
ung verwendet. Die Messungen wurden größtenteils am Meßplatz WI am Hamburger
Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) durchgeführt. Am Meßplatz ID30 an der Fern-
topera Synchrotron Radiation Facility (ESRF) wurden ergänzende Messungen durch-
geführt, bei denen die besonderen Eigenschaften dieser Beamline benötigt wurden. Die
hohe Intensität bei gleichzeitiger kleiner horizontaler und vertikaler Divergenz und eine fast
hundertprozentige lineare Polarisation des Primärstrahls.

Als komplementäre Streumethoden wurden am Meßplatz D9 am Institut Laue-Langevin
(ILL) magnetische Neutronenstreuungsexperimente und an der Beamline BW5 am HASY-
LAB hochenergetische, nichtresonante magnetische Röntgenstreuungsexperimente durchge-
führt. Des weiteren wurden am Institut für Festkörperphysik (IFP) des Forschungszent-
rums Jülich Magnetstreuungsexperimente mit einem Faraday-Magnetonmeter durchgeführt.

In den folgenden beiden Abschnitten werden die Beamline WI am HASYLAB und der
verwendete experimentelle Aufbau beschrieben, an der die wichtigsten Experimente dieser
Arbeit durchgeführt wurden. In weiteren Abschnitten werden nur die Eigenschaften der Beam-
line verwendet. Insbesondere zusammenfassende Gesamtbeschreibungen der Beam-
line ID30 und D9 sind in den technischen Handbüchern der Meßplätze an der ESRF
[Mas94] und am ILL [Pos94] zu finden. Eine Beschreibung der Hochenergie-Beamline
BW5 am HASYLAB wurde von [Boes9] veröffentlicht. Eine ausführliche Einführung in
die Technik der Magnetstreuungsexperimente und eine Beschreibung des Faraday-Magneto-
meters gibt [Köb98].

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der $Gd_xEu_{1-x}S$ Mischkristalle wurde im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich die Methode der resonanten Austauschstreuung verwendet. Die Messungen wurden größtenteils am Meßplatz W1 am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) durchgeführt. Am Meßplatz ID20 an der "European Synchrotron Radiation Facility" (ESRF) wurden ergänzende Messungen durchgeführt, bei denen die besonderen Eigenschaften dieser Beamline benötigt wurden: Die hohe Intensität bei gleichzeitig kleiner horizontaler und vertikaler Divergenz und eine fast hundertprozentige lineare Polarisierung des Primärstrahls.

Als komplementäre Streumethoden wurden am Meßplatz D9 am Institut Laue-Langevin (ILL) magnetische Neutronenstreuexperimente und an der Beamline BW5 am HASYLAB hochenergetische, nichtresonante magnetische Röntgenstreuexperimente durchgeführt. Des Weiteren wurden am Institut für Festkörperphysik (IFF) des Forschungszentrums Jülich Magnetisierungsmessungen mit einem Faraday-Magnetometer durchgeführt.

In den folgenden beiden Abschnitten werden die Beamline W1 am HASYLAB und der verwendete experimentelle Aufbau beschrieben, an der die wichtigsten Experimente dieser Arbeit durchgeführt wurden. In weiteren Abschnitten werden kurz die Eigenschaften der weiteren verwendeten Instrumente zusammengefaßt. Genaue Beschreibungen der Beamlines ID20 und D9 sind in den technischen Handbüchern der Meßplätze an der ESRF [Mas94] und am ILL [Ibe94] zu finden. Eine Beschreibung der Hochenergie-Beamline BW5 am HASYLAB wurde von [Bou98] veröffentlicht. Eine ausführliche Einführung in die Technik der Magnetisierungsmessungen und eine Beschreibung des Faraday-Magnetometers gibt [Köb76].

3.1 Die Beamline W1

Das Experiment W1 ist eine der ersten Wiggler-Beamlines, die am HASYLAB gebaut wurden. In Abbildung 3.1 ist der Aufbau bis zur Experimentierhütte dargestellt. Die Position des weißen Strahls des Wignlers wird von zwei Strahllagemonitoren P1 und P2 gemessen; der Orbit der Positronen des Speicherringes und somit die Strahllage wird damit stabilisiert. Hinter dem Hauptbeamshutter B1 ist eine Kammer K1 mit einem motorisierten Spiegel eingebaut, so daß der weiße Strahl bei Bedarf zu einem Röntgenmikroskop reflektiert werden kann, das sich in einer zweiten Ebene befindet.

Direkt hinter dem Nebenbeamshutter B2 ist der Monochromatortank M montiert. Der eingebaute Doppelmonochromator besteht aus 2 parallel eingestellten Silizium-(111)- oder (311)-Kristallen; der erste Kristall wird wegen der Wärmelast mit Wasser gekühlt. Die beiden Spaltsysteme S1 und S2 vor und hinter dem Monochromator erhöhen die Kollimation des Strahls. Ein 4 m hinter dem Monochromator eingebauter Toroidspiegel K2 fokussiert den monochromatischen Strahl horizontal und vertikal auf den 20 m entfernten Probenort. Am Ort der Probe hat der Primärstrahl eine maximale Intensität von $2 \cdot 10^{11}$ Photonen pro Sekunde bei einer Energie von 9.5 keV und einem Strahlquerschnitt von $2 \times 4 \text{ mm}^2$. Die Energieauflösung am W1 beträgt typischerweise zwischen 2 bis 6 eV. Eine ausführliche Beschreibung der Beamline W1 gibt [Lip94], die technischen Daten wurden vom HASYLAB [HAS97] veröffentlicht.

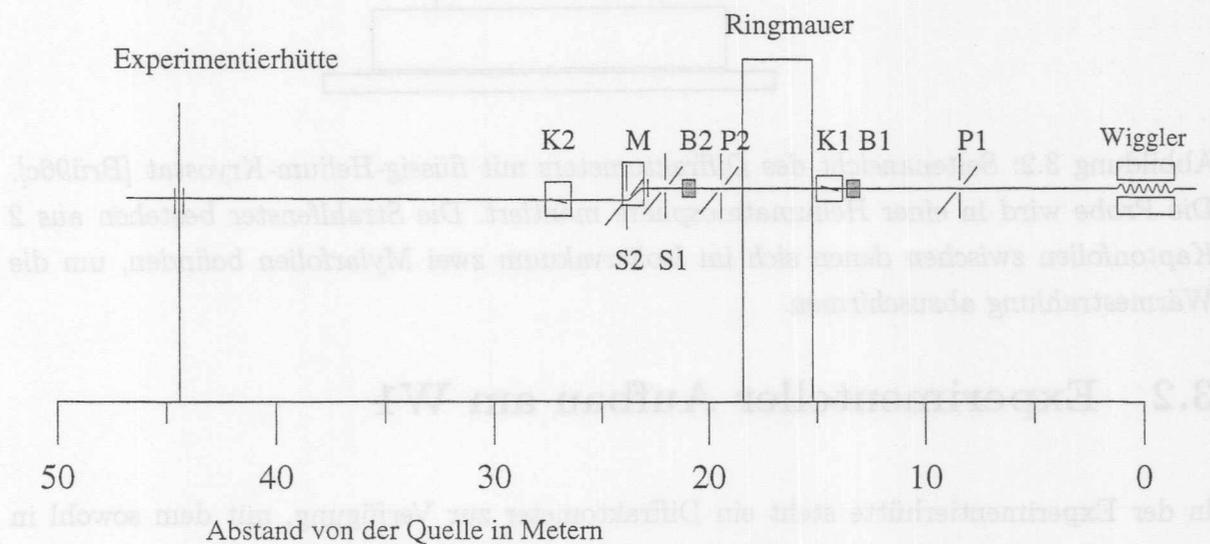


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Beamline W1: P1, P2: Erster und zweiter Strahllagemonitor. B1, B2: Haupt- und Nebenbeamshutter. K1, K2: Spiegelkammern. S1, S2: Erstes und zweites Spaltsystem. M: Monochromatortank. Für eine Beschreibung der Funktion der einzelnen Komponenten siehe Text.

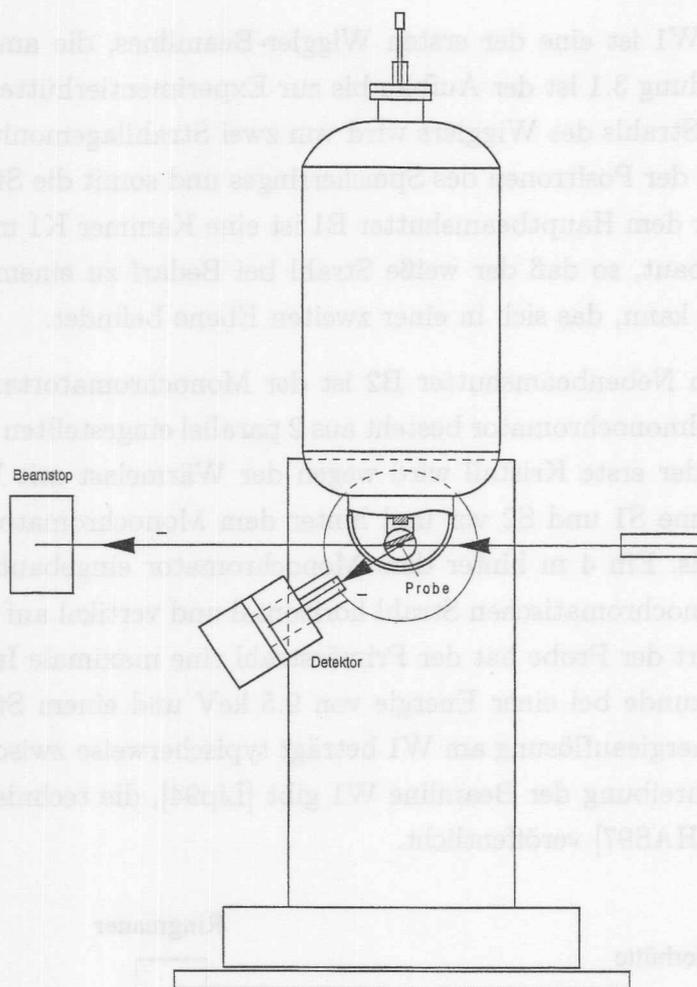


Abbildung 3.2: Seitenansicht des Diffraktometers mit flüssig-Helium-Kryostat [Brü96c]. Die Probe wird in einer Heliumatmosphäre montiert. Die Strahlfenster bestehen aus 2 Kaptonfolien zwischen denen sich im Isoliervakuum zwei Mylarfolien befinden, um die Wärmestrahlung abzuschirmen.

3.2 Experimenteller Aufbau am W1

In der Experimentierhütte steht ein Diffraktometer zur Verfügung, mit dem sowohl in horizontaler als auch vertikaler Streugeometrie gearbeitet werden kann. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten am Meßplatz W1 wurde ausschließlich in vertikaler Geometrie gearbeitet, wie es in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Der vom Wiggler emittierte weiße Strahl ist überwiegend in der Ringebene polarisiert. In vertikaler Geometrie steht der Polarisationsvektor der Photonen somit senkrecht zur Beugungsbe-

Fluoreszenz getrennt werden können. Des weiteren kann an der Detektorposition ein Analysator mit Natriumjodid-Szintillator montiert werden. Zur Polarisationsanalyse muß am Analysator unter 90° gebeugt werden, da dann ausschließlich Photonen in den Detektor gestreut werden, deren Polarisationsvektor senkrecht zur Streuebene des Analysators steht. Durch eine Drehung um die Richtung des gebeugten Strahls kann sowohl σ - als auch π -polarisierte Strahlung nachgewiesen werden [Brü96b]. Um bei verschiedenen Energien Beugung unter 90° zu ermöglichen, stehen diverse Germanium- und Siliziumkristalle sowie pyrolytisches Graphit zur Verfügung.

Die Probe wird in einem mit flüssigem Helium gekühlten Kryostaten der Firma AS Scientific montiert, mit dem Temperaturen bis zu 1.3 K erreicht werden können. Die optischen Fenster des Kryostaten bestehen jeweils aus 2 Kapton- und 2 Mylarfolien zur thermischen Isolierung. In Abbildung 3.3 werden die Aufhängung und die Freiheitsgrade des Diffraktometers mit Kryostat gezeigt. Da der Kryostat nur um maximal 15° geneigt werden darf, sind in den Probenstab zwei zusätzliche Rotationen eingebaut, mit denen der Einfallswinkel des Strahls auf die Probe geändert und die Probe um den Streuvektor gedreht werden kann. Eine ausführliche Beschreibung des Kryostaten und des Probenstabes gibt [Brü96c]. Im Tieftemperaturbereich konnte eine Stabilität der Proben temperatur von 1 mK erreicht werden.

Die gesamte Beamline, das Diffraktometer und die Temperaturregler werden von der Software Spectra / Online [Kra98] gesteuert.

3.3 Instrument ID20 an der ESRF

Die Beamline ID20 an der ESRF wurde speziell für magnetische Streuexperimente entworfen. Sie entspricht im prinzipiellen Aufbau der Beamline W1 am HASYLAB. Als Strahlungsquelle stehen ein asymmetrischer Wiggler und ein Undulator zur Verfügung. Der weiße Strahl wird monochromatisiert und fokussiert durch einen Silizium-Doppelmonochromator und zwei Spiegel. Das Diffraktometer ermöglicht Messungen in horizontaler und vertikaler Geometrie. Aufgrund der sehr kleinen Divergenz und der fast vollständigen linearen Polarisation des Primärstrahls in der Ringebene ($> 99.9\%$), bei gleichzeitig hoher Intensität im Bereich von einigen 10^{12} Photonen/s des monochromatischen Strahls, eignet sich die Beamline besonders zur Untersuchung von magnetischen Phänomenen mittels Polarisationsanalyse und hoher Auflösung im reziproken Raum.

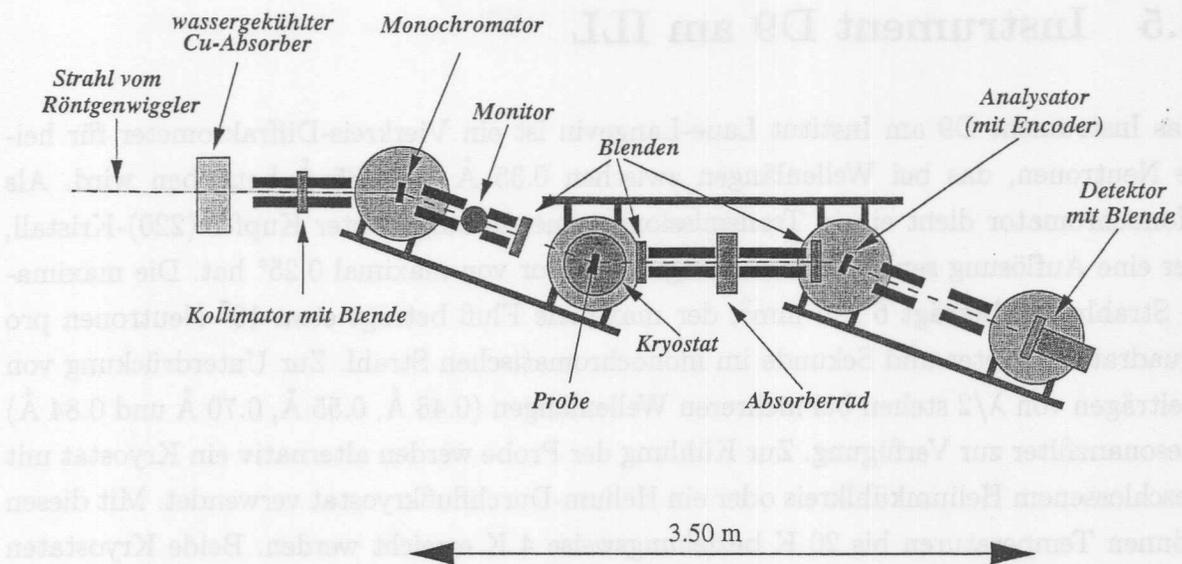


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Dreikristalldiffraktometers am Meßplatz BW5 am HASYLAB. Die Goniometer für Monochromator, Probe und Analysator und der Detektor stehen auf Türmen, die von Translationsschlitzen auf einer Grundplatte aus Granit positioniert werden [Bou98].

3.4 Instrument BW5 am HASYLAB

Am Meßplatz BW5 wurden Untersuchungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung an GdS-Kristallen durchgeführt. Als Quelle dient ein Hochfeldwiggler mit einer kritischen Energie von 26.5 keV. Eine wassergekühlte Kupferplatte dient als Hochpass, so daß der nutzbare Energiebereich des Experiments zwischen 60 und 200 keV liegt. In Abbildung 3.4 ist der Aufbau des Dreikristalldiffraktometers dargestellt. Als Monochromatoren stehen diverse Silizium- und Germaniumkristalle zur Verfügung. Für die Messungen an der GdS Probe wurde ein Si-TaSi₂-Monochromator und -Analysator [Neu96] mit einer Mosaikverteilung von etwa 70 Winkelsekunden verwendet, um eine Anpassung an die breite Mosaikverteilung des Probenkristalls von etwa 320 Winkelsekunden vorzunehmen.

Die Probe kann in einem mit flüssigem Helium gekühlten Kryostaten auf einer Kreuzwiege eingebaut werden, so daß Messungen im Tieftemperaturbereich bis 1.3 K möglich sind. Alternativ steht ein Kryostat mit geschlossenem Heliumkreislauf zur Verfügung, der in einer Eulerwiege installiert wird, so daß in Laue-Geometrie alle symmetrieäquivalenten Reflexe angefahren werden können.

3.5 Instrument D9 am ILL

Das Instrument D9 am Institut Laue-Langevin ist ein Vierkreis-Diffraktometer für heiße Neutronen, das bei Wellenlängen zwischen 0.35 Å bis 0.85 Å betrieben wird. Als Monochromator dient ein in Transmissionsgeometrie aufgebauter Kupfer-(220)-Kristall, der eine Auflösung senkrecht zum Beugungsvektor von maximal 0.25° hat. Die maximale Strahlgröße beträgt $6 \times 6 \text{ mm}^2$, der maximale Fluß beträgt etwa 10^7 Neutronen pro Quadratcentimeter und Sekunde im monochromatischen Strahl. Zur Unterdrückung von Beiträgen von $\lambda/2$ stehen bei mehreren Wellenlängen (0.48 Å, 0.55 Å, 0.70 Å und 0.84 Å) Resonanzfilter zur Verfügung. Zur Kühlung der Probe werden alternativ ein Kryostat mit geschlossenem Heliumkühlkreis oder ein Helium-Durchflußkryostat verwendet. Mit diesen können Temperaturen bis 20 K beziehungsweise 4 K erreicht werden. Beide Kryostaten werden in einer Eulerwiege montiert, so daß in Laue-Geometrie auch bei tiefen Temperaturen ein vollständiger Datensatz von Reflexen aufgenommen werden kann. Im Abstand von 40 cm zur Probe befindet sich ein ortauflösender Detektor mit einer sensitiven Fläche von $64 \times 64 \text{ mm}^2$ und einer Granularität von 32×32 Pixeln, die Pixelgröße beträgt $0.25^\circ \times 0.25^\circ$.

3.6 Faraday-Magnetometer des IFF

Die Faraday-Methode nutzt aus, daß eine Kraft auf jedes magnetisierte Material wirkt, das sich in einem inhomogenen Feld befindet. Das in Abbildung 3.5 dargestellte Magnetometer des IFF ist in einem mit flüssigem Helium gekühlten Kryostaten installiert. Eine konventionelle supraleitende Spule erzeugt ein homogenes Magnetfeld von maximal 10 T, um die Probe zu magnetisieren. Ein Paar von entgegengesetzt gewickelten, supraleitenden Spulen, montiert am oberen und unteren Ende der Hauptspule, erzeugt einen Feldgradienten von maximal 0.1 T/cm. Die auf die Probe durch das Gradientenfeld ausgeübte Kraft wird mittels einer Waage gemessen. Deren Auflösung beträgt $0.1 \mu\text{g}$ bei einer maximalen Beladung von 2.5 g. Aus dem Feldgradienten und der Genauigkeit der Waage ergibt sich etwa 10^{-10} Am^2 als schwächstes noch meßbares magnetisches Moment. Dies entspricht etwa 10^{13} Ionen mit einem Moment von $1\mu_B$ in der ferromagnetischen Sättigung.

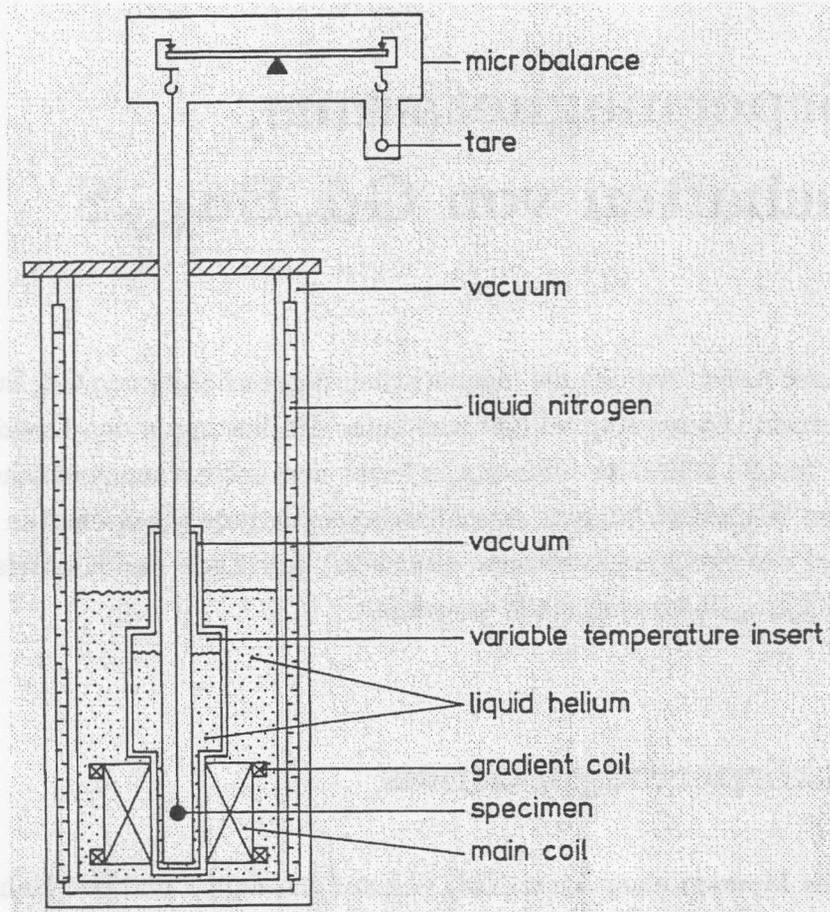


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Faraday-Magnetometers des Instituts für Festkörperphysik am Forschungszentrum Jülich, entnommen aus der technischen Beschreibung des Instruments [Köb76].

Kapitel 4

Festkörpermagnetismus, Eigenschaften von $Gd_xEu_{1-x}S$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften von $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristallen untersucht. Dieses Kapitel gibt eine kurze Einführung in den Festkörpermagnetismus und die für die kollektive Ordnung in ferro- und antiferromagnetischen Systemen verantwortlichen Wechselwirkungen. Anschließend werden die Eigenschaften von Phasenübergängen und des Spinglas-Zustandes diskutiert. Am Ende des Kapitels werden die untersuchten $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle vorgestellt.

4.1 Festkörpermagnetismus

Das magnetische Moment eines Atoms läßt sich auf den Spin \vec{s} und den Bahndrehimpuls \vec{l} der Elektronen im Zentralfeld des Atoms zurückführen. Die magnetischen Eigenschaften eines Atoms werden beschrieben durch die Quantenzahlen des Gesamtspins \vec{S} , des Gesamtbahndrehimpulses \vec{L} und des Gesamtdrehimpulses \vec{J} , die sich unter Anwendung der Hundschen Regeln ergeben. Die magnetischen Eigenschaften eines Festkörpers lassen sich durch makroskopische Größen beschreiben, wie zum Beispiel die Magnetisierung oder die magnetische Suszeptibilität; dabei werden verschiedene Formen des Magnetismus beobachtet. Die Phänomene Diamagnetismus und Paramagnetismus können beschrieben werden, auch ohne eine explizite Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten anzunehmen. Im Gegensatz dazu kann bei den Phänomenen des Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus, die gekennzeichnet sind durch eine spontane Ordnung der magnetischen Momente unterhalb einer kritischen Temperatur, genannt

Curie-Temperatur T_c im ferro- und ferri- beziehungsweise Néel-Temperatur T_N im antiferromagnetischen Fall, die kollektive Ordnung nur durch eine sogenannte Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten erklärt werden.

Da es keine abgeschlossene Theorie des Magnetismus gibt, ist es notwendig, Modellvorstellungen heranzuziehen, um die Austauschwechselwirkung zu beschreiben, die für die spontane magnetische Ordnung verantwortlich ist.

4.1.1 Magnetismus lokaler Momente

Bei Isolatoren wird der Magnetismus von lokalisierten magnetischen Momenten aus einer unvollständig gefüllten Elektronenschale verursacht. Der Überlapp der Orbitale benachbarter Atome im Festkörper führt aufgrund des Pauli-Prinzips zusammen mit der Coulombwechselwirkung zu einer direkten Austauschwechselwirkung. Ebenfalls möglich ist ein sogenannter Superaustausch, bei dem zwei magnetische Ionen indirekt über ein nichtmagnetisches Ion wechselwirken. Der Magnetismus lokaler Momente wird recht gut beschrieben durch das Heisenberg-Modell:

$$\mathcal{H}_H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (4.1)$$

Die Kopplungskonstante J_{ij} ist im Falle einer direkten Wechselwirkung bestimmt durch die Überlapp-Integrale der magnetischen Atome, im Falle des Superaustauschs kann sie auf die indirekte Wechselwirkung zweier magnetischer Ionen über ein nichtmagnetisches Ion zurückgeführt werden [Nol86].

Da die Atome im Festkörper dem Einfluß des Kristallfelds unterliegen, ist im allgemeinen davon auszugehen, daß der Grundzustand und somit das magnetische Moment des Atoms sich von dem des freien Atoms unterscheiden. Dies ist besonders bei den Übergangsmetallen der Fall, deren weit außen liegende $3d$ -Schale stark vom Kristallfeld beeinflusst wird. Bei den Seltenen Erden liegen die für den Magnetismus verantwortlichen ungepaarten Elektronen der $4f$ -Schale tief innerhalb des Atoms und werden von den abgeschlossenen $5s$ - und $5p$ -Schalen abgeschirmt [Cra91]. Da die Spin-Bahn-Kopplung stärker ist als der Einfluß des Kristallfeldes, werden die Zustände der Seltenen Erden im Festkörper in guter Näherung durch die atomaren Zustände beschrieben.

4.1.2 Bandmagnetismus

In einigen Metallen, wie zum Beispiel Eisen, Kobalt und Nickel, sind die delokalisierten Elektronen des Leitungsbandes für den Magnetismus verantwortlich. Dies ist der soge-

nannte itinerante Magnetismus der Leitungsbandelektronen. Aufgrund des Pauli-Prinzips führt die Coulomb-Wechselwirkung zu einer relativen Verschiebung der Bänder mit parallelem und antiparallelem Spin. Der geordnete Zustand ist energetisch günstiger als der ungeordnete, wenn die Abnahme der potentiellen Austauschenergie größer ist als die Zunahme der kinetischen Energie.

Bei den metallischen Seltenen Erden sind verschiedene Elektronengruppen für die elektrische Leitfähigkeit ($5s$, $5p$) und den Magnetismus ($4f$) verantwortlich. Dabei kommt es durch die Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida- (RKKY) Wechselwirkung zu einer Kopplung der lokalisierten magnetischen Momente. Die Kopplung wird verursacht durch eine Polarisation der Leitungsbandelektronen durch die lokalisierten magnetischen Momente. Aufgrund des Pauli-Prinzips kommt es zu einer Oszillation der Polarisation der Leitungsbandelektronen, so daß es vom Abstand zweier Atome abhängt, welche relative Orientierung ihrer magnetischen Momente begünstigt wird. Auch die RKKY-Wechselwirkung läßt sich als ein effektiver Hamiltonoperator vom Heisenberg-Typ (Gleichung 4.1) auffassen, die Wechselwirkung ist langreichweitig, bei großem Abstand verhält sich die Kopplungskonstante wie $J_{ij}^{RKKY} \sim R_{ij}^{-3}$ [Nol86].

4.2 Phasenübergänge

In der Thermodynamik läßt sich ein Phasenübergang durch den Verlauf eines thermodynamischen Potentials, zum Beispiel des Gibbs-Potentials $G(T, H)$, als Funktion der Temperatur T und eines äußeren Feldes H beschreiben. Falls sich die Gibbs-Potentiale zweier Phasen schneiden, kann das System an diesem sogenannten kritischen Punkt in die energetisch günstigere Phase wechseln. Nach Ehrenfest werden die Phasenübergänge durch den Verlauf der freien Energie klassifiziert. Die Ordnung der Ableitung der freien Energie, bei der eine Diskontinuität am kritischen Punkt auftritt, ist zugleich die Ordnung des Phasenübergangs. Allgemein werden Phasenübergänge erster Ordnung als diskontinuierlich und Phasenübergänge höherer Ordnung als kontinuierlich bezeichnet. Bei Phasenübergängen läßt sich der Zustand des Systems durch einen Ordnungsparameter beschreiben, wie zum Beispiel die spontane Magnetisierung bei magnetischen Phasenübergängen oder die Anordnung von Atomgruppen bei Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergängen.

4.2.1 Kritische Exponenten

Die natürliche Variable, die den Abstand zum kritischen Punkt angibt, ist die reduzierte Temperatur

$$\tau \equiv \frac{T - T_0}{T_0}, \quad (4.2)$$

eine dimensionslose Größe. T_0 ist die kritische Temperatur, bei ferromagnetischen Systemen Curie-Temperatur T_c und bei antiferromagnetischen Systemen Néel-Temperatur T_N genannt.

Bei kontinuierlichen Phasenübergängen läßt sich das Verhalten bestimmter physikalischer Größen nahe am kritischen Punkt durch einen Satz von Indizes beschreiben, den sogenannten kritischen Exponenten. Falls f eine positive stetige Funktion ist, so läßt sich ein kritischer Exponent definieren als:

$$x \equiv \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\ln(f(\tau))}{\ln(\tau)}. \quad (4.3)$$

In der geordneten Phase wird in der Nähe des kritischen Punktes der Ordnungsgrad kleiner, und die Fluktuationen der extensiven thermodynamischen Variablen nehmen zu. Dies bedeutet, daß die langreichweitige Ordnung abnimmt und gleichzeitig die Korrelationslänge ξ , ein Maß für die kurzreichweitige Ordnung, zunimmt. Divergiert die Korrelationslänge am kritischen Punkt, so wird die Reichweite der Fluktuationen größer als der Abstand der Atome und auch größer als die Reichweite der Wechselwirkung, so daß die Art der Wechselwirkung keine Rolle mehr spielt und viele unterschiedliche physikalische Systeme dasselbe kritische Verhalten zeigen. Sie können dann durch dieselben kritischen Exponenten beschrieben werden; dies ist die sogenannte Universalitätshypothese der kritischen Exponenten.

Ganz allgemein läßt sich jedes mikroskopische System durch einen Hamiltonoperator vom Typ

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{O}_i^{(n)} \cdot \vec{O}_j^{(n)} + \sum_i \vec{H} \cdot \vec{O}_i^{(n)} \quad (4.4)$$

beschreiben, $\vec{O}^{(n)}$ ist der Ordnungsparameter der Dimension n des Systems. Im Falle eines magnetischen Heisenberg-Systems ist der dreidimensionale Spin \vec{S} der Ordnungsparameter. Zur Lösung dieses Problems im Rahmen der Thermodynamik wird die Zustandssumme benötigt, eine mit dem Boltzmannfaktor gewichtete Summation über alle möglichen Zustände des Systems:

$$Z = \sum_{\vec{O}_i^{(n)}} e^{\mathcal{H}/kT}. \quad (4.5)$$

Aus der Zustandssumme Z läßt sich das Gibbs-Potential berechnen:

$$G(T, H) = -kT \cdot \ln(Z). \quad (4.6)$$

In antiferromagnetischen Systemen ist der makroskopische Ordnungsparameter, der die langreichweitige Ordnung beschreibt, die spontane Untergittermagnetisierung $M(T)$, die sich aus der ersten Ableitung des Gibbs-Potentials nach dem äußeren Feld bei konstanter Temperatur ergibt. Unterhalb der Néel-Temperatur, in der Nähe des Phasenübergangs, kann der Verlauf der Untergittermagnetisierung durch ein Potenzgesetz beschrieben werden:

$$M(\tau) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T \sim |\tau|^\beta. \quad (4.7)$$

Die spezifische Wärme bei konstantem Feld folgt in der Nähe des kritischen Punktes einem Potenzgesetz mit dem Exponenten α :

$$c_h = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right) \sim |\tau|^\alpha. \quad (4.8)$$

Die Suszeptibilität χ beschreibt die Fluktuationen des Ordnungsparameters und ist durch die zweite Ableitung des Gibbs-Potentials nach dem äußeren Feld bei konstanter Temperatur gegeben. Die Suszeptibilität folgt einem Potenzgesetz mit dem Exponenten γ :

$$\chi(\tau) = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \right) = \chi_0^\pm \cdot |\tau|^{-\gamma}. \quad (4.9)$$

Dabei bezeichnet χ_0^\pm die kritische Amplitude oberhalb (+) beziehungsweise unterhalb (-) des Phasenübergangs. Die Korrelationen, d.h. die Reichweiten der kritischen Fluktuationen, können durch eine von Ornstein und Zernike eingeführte Paarkorrelationsfunktion beschrieben werden, die im einfachsten Fall gegeben ist durch

$$g(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \tau) \propto \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{1+\eta}} \cdot e^{-|\vec{r}_i - \vec{r}_j|/\xi}. \quad (4.10)$$

Dabei ist die in der Exponentialfunktion auftretende Korrelationslänge ξ ein Maß für den exponentiellen Abfall der Korrelationen. Sie folgt einem Potenzgesetz mit dem Exponenten ν :

$$\xi = \xi^\pm \cdot |\tau|^{-\nu}. \quad (4.11)$$

Der Exponent η wurde zur Korrektur von Fisher eingeführt, er ist jedoch für dreidimensionale Modelle, wie zum Beispiel das Heisenberg-Modell, sehr klein.

4.2.2 Molekularfeldtheorie

Eine exakte Lösung der Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator aus Gleichung 4.4 ist nur in wenigen Spezialfällen möglich, wie zum Beispiel dem zweidimensionalen

Ising-Modell. Zur qualitativen Beschreibung kontinuierlicher Phasenübergänge eignen sich klassische Theorien, in denen der Phasenübergang als kollektives Phänomen aufgefaßt wird. Zu nennen sind die phänomenologische Landau-Theorie, die zum Verständnis des kritischen Verhaltens besonders gut geeignet ist, und des weiteren die Molekularfeldnäherung, die auf einer Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Atomen durch ein mittleres, unbegrenzt weit reichendes Feld basiert. In der Molekularfeldnäherung wird nicht mehr zwischen der Dimension n des Ordnungsparameters $\vec{O}^{(n)}$ der einzelnen Modelle unterschieden. In einem magnetischen Heisenberg-System, wie zum Beispiel GdS, ist der Gesamtspin \vec{S} der Ordnungsparameter, es ergibt sich als mittleres Feld in der Molekularfeldnäherung:

$$g\mu_B\vec{H}_i^{MF} = 2 \sum_j J_{ij} \langle \vec{S}_j \rangle + g\mu_B\vec{H}. \quad (4.12)$$

Somit ergibt sich als neuer Hamiltonoperator:

$$\mathcal{H}^{MF} = \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{H}_i^{MF}. \quad (4.13)$$

Da in Gleichung 4.12 einer der beiden gekoppelten Spins durch seinen Erwartungswert ersetzt wurde, werden bei dieser Näherung die statistischen Fluktuationen der Spins vernachlässigt. Da es in der Nähe des kritischen Punktes zu einem starken Anwachsen der Fluktuationen kommt, liefert die Molekularfeldnäherung nur ungenaue Vorhersagen über das kritische Verhalten eines Systems, sie eignet sich jedoch zur Beschreibung des Verhaltens weiter entfernt vom kritischen Punkt. Der Erwartungswert $\langle \vec{S}_i \rangle$ ist die selbstkonsistente Lösung der Gleichung [Geb80]:

$$\langle \vec{S}_i \rangle = \hat{e}_i \cdot SB_S \left(\frac{2 \sum_j J_{ij} \langle S_j \rangle + g\mu_B H_i}{kT} \cdot S \right) \quad (4.14)$$

mit der Brillouin-Funktion:

$$B_S(x) = \frac{S + \frac{1}{2}}{S} \coth \left[\frac{(S + \frac{1}{2})x}{S} \right] - \frac{1}{2S} \coth \left[\frac{x}{2S} \right], \quad (4.15)$$

g ist der Landé-Faktor, μ_B das Bohrsche Magneton und der Einheitsvektor \hat{e}_i die Richtung des mittleren Feldes \vec{H}^{MF} . Die Untergittermagnetisierung eines kollinearen antiferromagnetisch geordneten Festkörpers ergibt sich aus der Summation über alle Atome i des Untergitters:

$$M(T) = g\mu_B \sum_i \langle S_i \rangle. \quad (4.16)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung hat qualitativ die Kurvenform der Brillouin-Funktion (Gleichung 4.15).

Modell	n	α	β	γ	ν	η
Mean Field	-	0	0,5	1,0	0,5	0
Ising	1	0,110(5)	0,3250(15)	1,241(2)	0,630(2)	0,031(4)
XY	2	-0,007(6)	0,3455(20)	1,316(3)	0,669(2)	0,033(4)
Heisenberg	3	-0,115(9)	0,3645(25)	1,386(4)	0,705(3)	0,033(4)

Tabelle 4.1: Kritische Exponenten des kontinuierlichen Volumenphasenüberganges einiger theoretischer Modelle in drei Raumdimensionen. Die Ergebnisse sind exakt für das Molekularfeld-Modell, für das Ising-, XY- und Heisenbergmodell wurden sie von [Gui80] berechnet.

In Tabelle 4.1 sind die kritischen Exponenten für einige Modelle aufgeführt. Die Werte für das Molekularfeldmodell sind exakt, für das Ising-, XY- und Heisenberg-Modell wurden sie mit Renormierungs-Gruppentheoretischen-Methoden [Gui80] berechnet. Die Modelle unterscheiden sich in der Dimension n des Ordnungsparameters. Viele Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge lassen sich durch das Ising-Modell beschreiben. Im XY-Modell besteht die Spinvariable aus zwei unabhängigen Komponenten, das Modell beschreibt zum Beispiel die Suprafluidität des Heliums, dessen Zustand durch Amplitude und Phase der Wellenfunktion charakterisiert wird. Im Heisenbergmodell ist die Wechselwirkung durch die beliebigen Einstellmöglichkeiten der Spinvariablen isotrop, viele magnetische Systeme werden durch dieses Modell beschrieben. Eine ausführliche Beschreibung von Phasenübergängen und kritischen Phänomenen geben zum Beispiel Gebhardt und Krey [Geb80].

4.3 Spingläser

Eine Konkurrenz von Wechselwirkungen, bei der nicht alle Energieterme des Hamiltonoperators einzeln minimiert werden können, wird im allgemeinen als Frustration bezeichnet. Bei den $\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$ -Mischkristallen bedeutet dies, daß nicht alle magnetischen Bindungen gleichzeitig befriedigt werden können.

Bei magnetischen Systemen, bei denen eine strukturelle Unordnung und Frustrationen auftreten, ist es möglich, daß unterhalb einer Temperatur T_f , die den Übergang des Systems in einen Spinglas-Zustand markiert, ein Einfrieren der Spins über makroskopische Zeiten beobachtet wird; die Frustration und Unordnung des Systems verhindert jedoch den Aufbau einer konventionellen langreichweitigen ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Ordnung. Mathematisch läßt sich dieser Sachverhalt durch die folgenden zwei

Relationen ausdrücken [Bin86]:

$$\langle \vec{S}_i \rangle_t \neq 0. \quad (4.17)$$

Dabei bezeichnet $\langle \rangle_t$ den Mittelwert über die Beobachtungszeit. Diese Bedingung grenzt den Spinglas-Zustand von der paramagnetischen Phase ab, bei der die Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxationszeiten klein sind im Vergleich zur Beobachtungszeit [Hel88], so daß für die Spins eines paramagnetischen Systems gilt $\langle \vec{S}_i \rangle_t = 0$. Da im Spinglas-Zustand keine langreichweitige Ordnung beobachtet wird, gilt für alle Wellenvektoren \vec{k} :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_i \langle \vec{S}_i \rangle_t e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} = 0. \quad (4.18)$$

Als klassische Spinglas-Systeme gelten die verdünnten magnetischen Metalle, wie zum Beispiel AuFe, ZnMn, AuCr, AuMn oder PtFe. Aber auch die Seltenen-Erden-Mischhalogenide wie zum Beispiel $Eu_xSr_{1-x}S$ und $Gd_xEu_{1-x}S$ zeigen in bestimmten Konzentrationsbereichen Spinglas-Verhalten [Fis83].

Zur theoretischen Beschreibung von Spingläsern werden verschiedene Ansätze diskutiert. Die beiden bekanntesten sind das Sherrington-Kirkpatrick-Modell und das Eward-Anderson-Modell. Das Sherrington-Kirkpatrick-Modell entspricht einem Ising-Modell mit einer unendlichen Reichweite der Wechselwirkung, die Spins wechselwirken unabhängig vom Abstand mit der gleichen Wahrscheinlichkeit miteinander. Der Vorteil dieses physikalisch unrealistischen Modells ist, daß es in der Molekularfeldnäherung exakt lösbar ist. Das Eward-Anderson-Modell geht von einem Heisenberg-Modell aus, bei dem jeder Gitterplatz mit einem magnetischen Ion besetzt ist, aber die Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn statistisch entsprechend einer Gauß-Funktion verteilt sind.

Eine ausführliche Beschreibung von Spingläsern und einen Überblick über die theoretischen Modelle geben [Bin86, Fis83, Myd93], einen Überblick über experimentelle Methoden zur Untersuchung von Spingläsern findet sich bei [Hua85].

4.4 Eigenschaften der $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle

Gadolinium und Europium gehören zu den Seltenen Erden, für deren magnetische Eigenschaften die Elektronen der stark lokalisierten $4f$ -Schale verantwortlich sind. Gd^{3+} und Eu^{2+} besitzen eine halbgefüllte $4f$ -Schale. Nach den Hundschen Regeln führt dies zu einem S -Zustand des Bahnmoments und zu einem Spin-Moment von $S = \frac{7}{2}$. $Gd_xEu_{1-x}S$ kristallisiert in der NaCl-Struktur (siehe Abbildung 4.1). Der Gitterparameter beträgt für GdS $a = 5,56 \text{ \AA}$ und für EuS $a = 5,97 \text{ \AA}$ [Köb80]. Eine Analyse mit Röntgenstrahlen

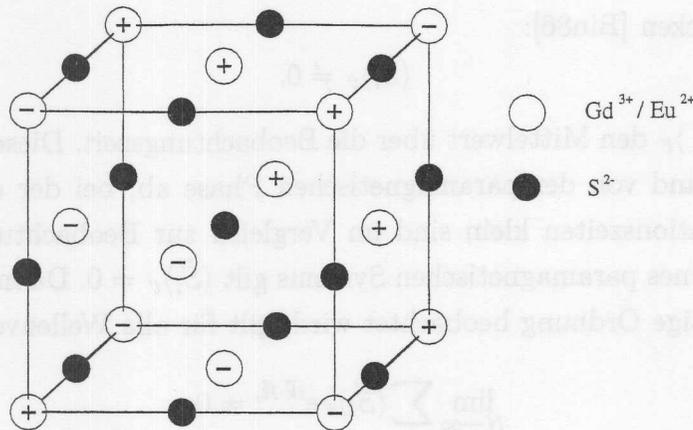


Abbildung 4.1: Strukturelle Einheitszelle von $Gd_xEu_{1-x}S$. Die Gadolinium- und Europium-Ionen sind stochastisch auf den entsprechenden Gitterplätzen verteilt. Ebenfalls eingezeichnet ist die magnetische Struktur im antiferromagnetisch geordneten Bereich des Phasendiagramms. Die in $\{111\}$ -Ebenen ferromagnetisch ausgerichteten Spins der Gd^{3+} - oder Eu^{2+} -Ionen weisen eine in $[111]$ -Richtung antiferromagnetische Ordnung auf, gekennzeichnet mit (+) beziehungsweise (-).

zeigt, daß die NaCl-Struktur für alle Zusammensetzungen x der $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle beibehalten wird und sich die Gitterkonstante linear mit der Zusammensetzung ändert [McG72]. Folglich sind entsprechend Vegards-Gesetz [Veg21] die Gd^{3+} - und Eu^{2+} -Ionen stochastisch auf das kubisch flächenzentrierte Gitter verteilt.

Die $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle sind von besonderem Interesse aufgrund des unterschiedlichen magnetischen Verhaltens von EuS und GdS. Stöchiometrisches EuS ist ein Isolator mit einer relativ kleinen Bandlücke von 1,7 eV [Wac78]. Unterhalb einer Curie-Temperatur von $T_C = 16$ K bildet sich eine ferromagnetische Ordnung. Sie beruht auf der in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen direkten Wechselwirkung im Falle nächster Nachbarn und auf dem Superaustausch für die zweiten Nachbarn. Da die $4f$ -Elektronen stark lokalisiert sind und durch die weiter außen liegenden $5s$ - und $5p$ -Schalen abgeschirmt werden, ergibt sich trotz der großen Spinaufspaltung des $4f$ -Bandes nur eine recht niedrige Curie-Temperatur. Wird EuS leicht mit Gadolinium-Ionen dotiert, gibt es einen Isolator-Metall-Übergang. Dadurch kommt es aufgrund der RKKY-Wechselwirkung (siehe Abschnitt 4.1.2) zu einer Stärkung der ferromagnetischen Ordnung und zu einer deutlichen Erhöhung der Curie-Temperatur, wie in Abbildung 4.2 dargestellt.

Stöchiometrisches GdS ist ein Metall. Als Leitungsband dient das durch das Kristallfeld aufgespaltene $5d$ -Band [Wac78]. Aufgrund von Neutronenstreuexperimenten an Pulverproben wurde von [McG69] angenommen, daß es sich um einen Typ II Antiferromagneten auf dem kubisch flächenzentrierten Gitter handelt. Jedes Gadolinium-Ion ist umgeben von

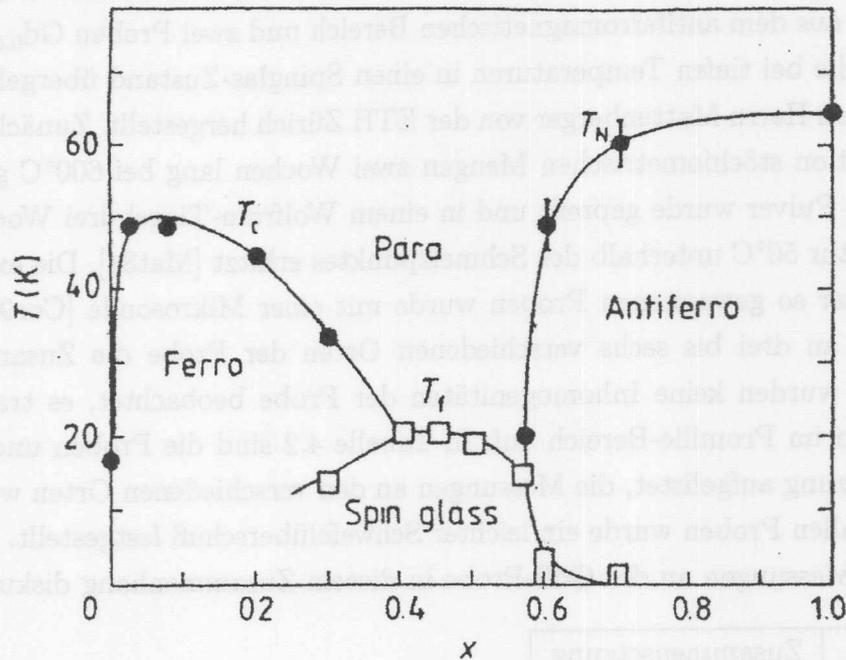


Abbildung 4.2: Von [Ber81b] vorgeschlagenes magnetisches Phasendiagramm der $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle.

sechs parallelen und sechs antiparallelen nächsten Nachbarn. Die Spins sind parallel in den $\{111\}$ -Ebenen ausgerichtet, die in $[111]$ -Richtung alternierend antiparallel angeordnet sind, wie in Abbildung 4.1 dargestellt. Da GdS eine kubische Struktur hat, kann aufgrund der von [McG69] durchgeführten Messungen jedoch keine Aussage über die Spinrichtung gemacht werden [Shi59].

In Abbildung 4.2 ist das magnetische Phasendiagramm der $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle dargestellt. Bei hohen Europiumkonzentrationen bildet sich eine ferromagnetische, bei hohen Gadoliniumkonzentrationen eine antiferromagnetische Ordnung aus. Im mittleren Konzentrationsbereich kommt es aufgrund von Frustration und Unordnung zu einer Spinglas-Phase. Im Rahmen dieser Dissertation wurden Proben aus dem Spinglas- und dem antiferromagnetischen Bereich untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß das in Abbildung 4.2 gezeigte Phasendiagramm den Übergang vom Spinglas-Zustand in die antiferromagnetische Phase falsch angibt; die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß für Zusammensetzungen unterhalb von $x \approx 0.7$ keine langreichweitige, antiferromagnetische Ordnung mehr auftritt. Das von [Ber81b] vorgeschlagene Phasendiagramm beruht auf der Untersuchung von Pulverproben. Es ist anzunehmen, daß der flache Verlauf der Néel-Temperatur im Gadolinium reichen Bereich auf Entmischungseffekte und somit eine schlechte Probenqualität zurückzuführen ist.

Untersucht wurden im Rahmen dieser Arbeit reines GdS, zwei Proben $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ und $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$ aus dem antiferromagnetischen Bereich und zwei Proben $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ und $Gd_{0.6}Eu_{0.4}S$, die bei tiefen Temperaturen in einen Spinglas-Zustand übergehen. Die Proben wurden von Herrn Mattenberger von der ETH Zürich hergestellt. Zunächst wurden in einer Vorreaktion stöchiometrischen Mengen zwei Wochen lang bei $600^\circ C$ gehalten. Das so gewonnene Pulver wurde gepreßt und in einem Wolfram-Tiegel drei Wochen lang auf eine Temperatur $50^\circ C$ unterhalb des Schmelzpunktes erhitzt [Mat84]. Die exakte Zusammensetzung der so gewonnenen Proben wurde mit einer Mikrosonde [Cor96] überprüft. Dabei wurde an drei bis sechs verschiedenen Orten der Probe die Zusammensetzung gemessen. Es wurden keine Inhomogenitäten der Probe beobachtet, es traten lediglich Schwankungen im Promille-Bereich auf. In Tabelle 4.2 sind die Proben und ihre exakte Zusammensetzung aufgelistet, die Messungen an den verschiedenen Orten wurden gemittelt. Bei fast allen Proben wurde ein leichter Schwefelüberschuß festgestellt. In Abschnitt 5.1.5 werden Messungen an der GdS-Probe in diesem Zusammenhang diskutiert.

Probe	Zusammensetzung
GdS	$Gd_{0.952}S_{1.048}$
$Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$	$Gd_{0.782}Eu_{0.187}S_{1.031}$
$Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$	$Gd_{0.756}Eu_{0.229}S_{1.014}$
$Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$	$Gd_{0.664}Eu_{0.305}S_{1.030}$
$Gd_{0.6}Eu_{0.4}S$	$Gd_{0.607}Eu_{0.394}S_{1.000}$

Tabelle 4.2: Zusammensetzungen der untersuchten Proben, gemessen mit einer Mikrosonde [Cor96].

Kapitel 5

Messungen und Ergebnisse

Im Rahmen dieser Dissertation wurden $Gd_{1-x}Eu_xS$ -Mischkristalle mit fünf verschiedenen Zusammensetzungen $x = (1.0, 0.8, 0.75, 0.67, 0.6)$ untersucht. Es wurde überwiegend die Methode der resonanten Austauschstrahlung genutzt, um elementarspezifisch die magnetischen Eigenschaften der Proben zu untersuchen, aber auch Messungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung (100 keV) und heißen Neutronen ($\lambda = 0.47 \text{ \AA}$) wurden durchgeführt. In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Kober von Institut für Festkörperphysik des Forschungszentrums Jülich wurden Experimente mit einem Faraday-Magnetometer durchgeführt [Köber].

In diesem Kapitel werden die mit den einzelnen Proben durchgeführten Experimente erläutert und deren Ergebnisse dargestellt. Die Diskussion der temperaturabhängigen resonanten Austauschstrahlung und der temperaturabhängigen der Untergittermagnetisierung folgt, anzureichern für alle untersuchten $Gd_{1-x}Eu_xS$ -Mischkristalle in Kapitel 6. Die weiteren Messungen werden in diesem Kapitel, jeweils zuerst im Anschluss an die Präsentation der Ergebnisse diskutiert.

Bei allen drei untersuchten Proben ($Gd_0.8Eu_{0.2}S$ und $Gd_{0.75}Eu_{0.25}S$), die bei tiefen Temperaturen eine spontane antiferromagnetische Ordnung ausbilden, handelt es sich um einen Atilttermagneten vom Typ II. Es wurde sowohl mit Röntgenstrahlung als auch mit magnetischer Streuordnung intensiv im reziproken Raum nach magnetischen Reflexen gesucht, diese wurden ausschließlich an Positionen vom Typ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ gefunden.

Kapitel 5

Messungen und Ergebnisse

Im Rahmen dieser Dissertation wurden $\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$ -Mischkristalle mit fünf verschiedenen Zusammensetzungen $x = (1.0 \ 0.8 \ 0.73 \ 0.67 \ 0.6)$ untersucht. Es wurde überwiegend mit der Methode der resonanten Austauschstreuung gearbeitet, um elementspezifisch die magnetischen Eigenschaften der Probe zu untersuchen, aber auch Messungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung (100 keV) und heißen Neutronen ($\lambda = 0.47\text{\AA}$) wurden durchgeführt. In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Köbler vom Institut für Festkörperphysik des Forschungszentrums Jülich wurden Experimente mit einem Faraday-Magnetometer durchgeführt [Köb98].

In diesem Kapitel werden die mit den einzelnen Proben durchgeführten Experimente erläutert und deren Ergebnisse dargestellt. Die Diskussion der Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung und der Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung folgt, zusammengefaßt für alle untersuchten $\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$ -Mischkristalle, in Kapitel 6. Die weiteren Messungen werden in diesem Kapitel, jeweils direkt im Anschluß an die Präsentation der Ergebnisse, diskutiert.

Bei allen drei untersuchten Proben (GdS , $\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{S}$ und $\text{Gd}_{0.73}\text{Eu}_{0.27}\text{S}$), die bei tiefen Temperaturen eine spontane antiferromagnetische Ordnung ausbilden, handelt es sich um einen Antiferromagneten vom Typ II. Es wurde sowohl mit Röntgenstrahlung als auch mit magnetischer Neutronenbeugung intensiv im reziproken Raum nach magnetischen Reflexen gesucht, diese wurden ausschließlich an Positionen vom Typ $(\frac{2n+1}{2} \ \frac{2n'+1}{2} \ \frac{2n''+1}{2})$, $n, n', n'' \in \mathbb{N}_0$ gefunden.

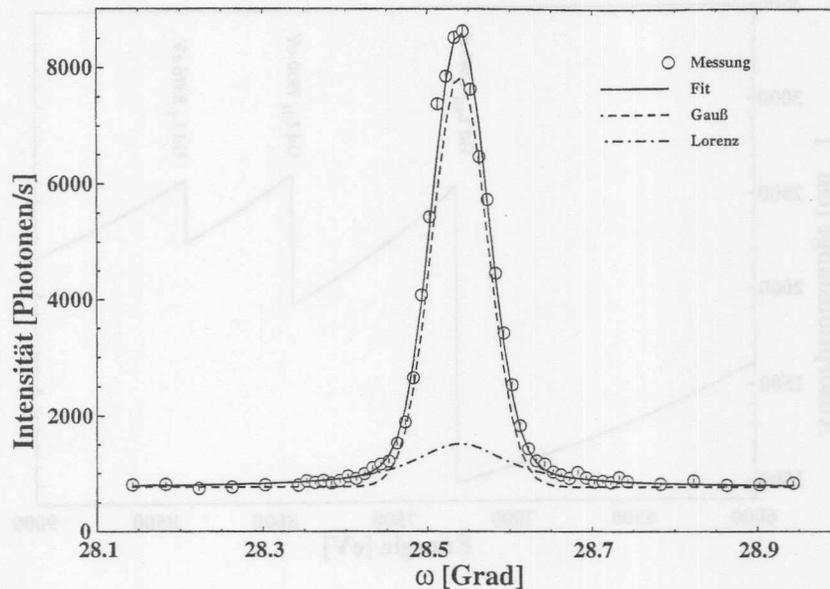


Abbildung 5.1: ω -Scan ("Rocking-Kurve") des magnetischen $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{9}{2})$ -Reflexes der GdS-Probe in Resonanz an der Gadolinium- L_{II} -Kante (7930 eV) bei 4 K. Die Linienform konnte durch eine Kombination einer Gauß- und einer Lorentz-Kurve beschrieben werden.

5.1 Untersuchung von Gadoliniumsulfid

Messungen an reinem Gadoliniumsulfid mittels resonanter Austauschstreuung wurden schon 1995 von Brückel [Brü95] durchgeführt. In diesem Abschnitt werden zusätzlich eine Reihe von weiteren, ergänzenden Ergebnissen dargestellt, die in Meßzeiten am HASYLAB, ESRF, ILL und FZ Jülich mit resonanter Austauschstreuung, hochenergetischer Synchrotronstrahlung, magnetischer Neutronenbeugung und unter Verwendung einer Faraday-Waage erzielt wurden.

5.1.1 Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung

Bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften eines Systems mittels der resonanten Austauschstreuung liefert deren Energieabhängigkeit spektroskopische Informationen über die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände und die Übergangsmatrixelemente.

Um die Energieabhängigkeit zu messen, wird bei einer Reihe von verschiedenen Energien die integrale Intensität des magnetischen Reflexes bestimmt. In Abbildung 5.1 ist der magnetische $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{9}{2})$ -Reflex zu sehen, gemessen in der Gadolinium- L_{II} -Resonanz bei tiefen

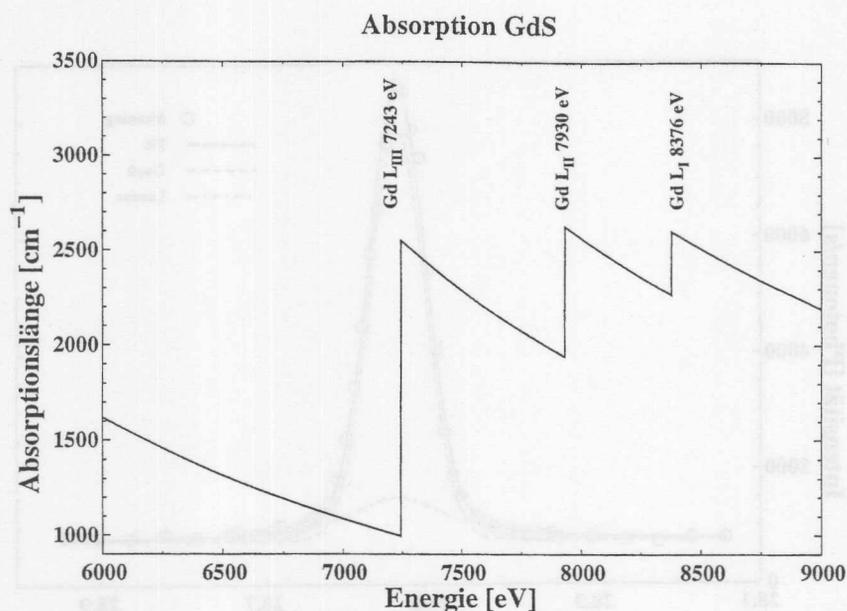


Abbildung 5.2: Mit dem Programm von [Bre92] berechnete Absorption von Gadoliniumsulfid. Die markierten Absorptionskanten liegen bei 8376 eV, 7930 eV und 7243 eV.

Temperaturen. Die integrale Intensität wird bestimmt durch Anpassung einer Funktion, hier einer Kombination aus einer Gauß- und einer Lorentzkurve. In allen weiteren Abbildungen, in denen integrale Intensitäten gezeigt werden, stellt jeder Meßpunkt das Ergebnis einer solchen Anpassung an einen Scan dar.

Um bei verschiedenen Energien gemessene integrale Intensitäten direkt vergleichen zu können, ist es notwendig, eine Absorptionskorrektur der Daten durchzuführen. Die Absorption von Festkörpern läßt sich mit Hilfe des Programmpaketes "Absorption" von Brennan und Cowan [Bre92] berechnen. In Abbildung 5.2 ist die berechnete Absorption von GdS im Bereich von 6 keV bis 9 keV dargestellt. Das Programm berücksichtigt nicht die Bindungsverhältnisse im Festkörper, deshalb muß in der Nähe der Kanten deren Feinstruktur experimentell ermittelt werden, um eine exakte Absorptionskorrektur zu ermöglichen. Wie in Anhang B gezeigt wird, ist die Fluoreszenz proportional zur Absorption, so daß aus der Energieabhängigkeit der Fluoreszenz die Energieabhängigkeit der Absorption in der Nähe der Absorptionskante bestimmt werden kann.

Die Fluoreszenz wurde jeweils direkt im Anschluß an einen Bragg-Scan des magnetischen Reflexes bei der gleichen Energie etwas außerhalb der Bragg-Bedingung gemessen. Dabei ist es notwendig, verbleibende elastische Anteile und Beiträge von Fluoreszenzlinien tiefer liegender Kanten abzutrennen. Dies geschieht, indem die Signale des verwendeten Germaniumdetektors, der eine Energieauflösung von etwa 200 eV besitzt, mit einem Vielkanal-Analysator (MCA) analysiert werden. In Abbildung 5.3 sind drei MCA-Spektren zu sehen,

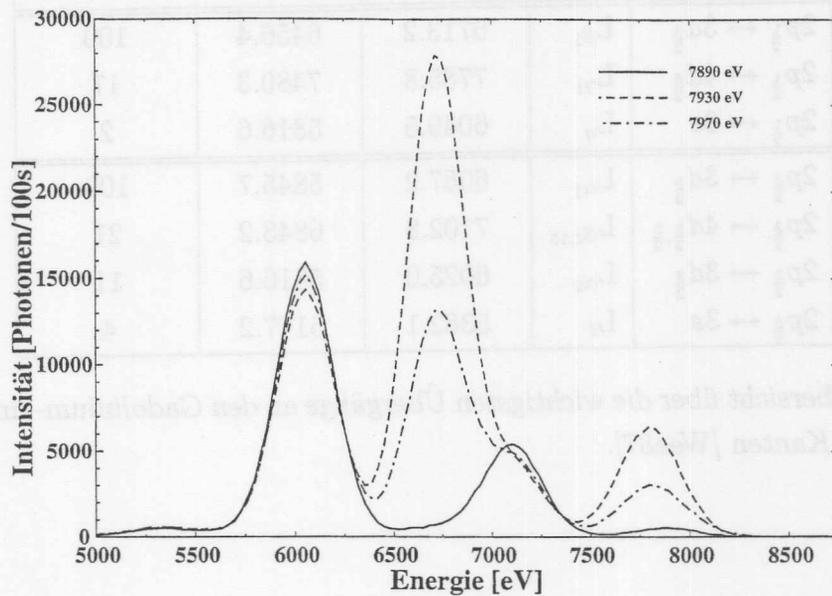


Abbildung 5.3: Exemplarische MCA-Spektren der GdS-Probe unterhalb (7890 eV), an (7930 eV) und oberhalb (7970 eV) der L_{II} -Absorptionskante. Die Resonanz wird dominiert von der L_{β_1} -Linie bei 6713 eV. Die L_{γ_1} -Linie bei 7786 eV ist etwa um einen Faktor 5 schwächer. Bei 6057 eV ist die L_{α_3} - und bei 7103 eV die schwächere $L_{\beta_{2,15}}$ -Linie zu sehen, deren Intensität nahezu konstant ist, da die Energien der drei gezeigten MCA-Spektren oberhalb der L_{III} -Kante bei 7243 eV liegen. Da außerhalb der Bragg-Bedingung gemessen wurde, ist in den MCA-Spektren keine elastische Linie zu sehen.

aufgenommen unterhalb, an und oberhalb der Gadolinium L_{II} -Kante. Es kommt zu einer deutlichen Änderung der Intensität der L_{β_1} - und L_{γ_1} -Linien, während die Intensitäten der L_{α_3} - und $L_{\beta_{2,15}}$ -Linien nahezu unverändert bleiben, da das $2p_{1/2}$ -Loch der L_{II} -Kante tiefer liegt als das $2p_{3/2}$ -Loch der L_{III} -Kante. In Tabelle 5.1 sind die wichtigsten Fluoreszenzlinien der Gadolinium- und Europium- L_{II} - und - L_{III} -Absorptionskanten und deren relative Stärke aufgeführt.

Die Energieabhängigkeit der Absorption wird mit Hilfe von Gleichung B.17 (Seite 104) aus Anhang B ermittelt. Dabei werden aus den experimentellen Gegebenheiten der Geometriefaktor s und aus der berechneten Absorption der Absorptionskoeffizient μ_1 für eine Energie unterhalb der Kante, μ_2 für eine Energie oberhalb der Kante und mit μ_F der Absorptionskoeffizient der stärksten Fluoreszenzlinie bestimmt. Mit der gemessenen Energieabhängigkeit der Fluoreszenzintensität der stärksten Linie ($I^F(E)$ in Gleichung B.17), die aus der Summation der entsprechenden Kanäle des MCA-Spektrums gewonnen wird, wird die Absorption an der Kante bestimmt, wie in Abbildung 5.4 dargestellt.

Übergang	Linie	$E(\text{eV})$ Gd	$E(\text{eV})$ Eu	Rel. Stärke
$2p_{\frac{1}{2}} \leftrightarrow 3d_{\frac{3}{2}}$	L_{β_1}	6713.2	6456.4	100
$2p_{\frac{1}{2}} \leftrightarrow 4d_{\frac{3}{2}}$	L_{γ_1}	7785.8	7480.3	17
$2p_{\frac{1}{2}} \leftrightarrow 3s$	L_{η}	6049.5	5816.6	2
$2p_{\frac{3}{2}} \leftrightarrow 3d_{\frac{5}{2}}$	L_{α_1}	6057.2	5845.7	100
$2p_{\frac{3}{2}} \leftrightarrow 4d_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}$	$L_{\beta_{2,15}}$	7102.8	6843.2	21
$2p_{\frac{3}{2}} \leftrightarrow 3d_{\frac{3}{2}}$	L_{α_2}	6025.0	5816.6	11
$2p_{\frac{3}{2}} \leftrightarrow 3s$	L_{ℓ}	5362.1	5177.2	4

Tabelle 5.1: Übersicht über die wichtigsten Übergänge an den Gadolinium- und Europium- L_{II} - und $-L_{III}$ -Kanten [Wea87].

In Abbildung 5.4.b ist die gemessene Fluoreszenzintensität der β_1 -Linie der L_{II} -Kante aufgetragen. Wie in Anhang B beschrieben, läßt sich daraus die in 5.4.c dargestellte Energieabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten bestimmen.

Wird nur der resonante Anteil der Streuamplitude berücksichtigt, der in Gleichung 2.13 auf Seite 12 dargestellt ist, so ergibt sich theoretisch, da die gestreute Intensität proportional zum Betragsquadrat der Streuamplitude ist, eine Lorentz-förmige Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung. Der oberhalb und unterhalb der Absorptionskante stark unterschiedliche Absorptionskoeffizient (Abbildung 5.4.c) führt zu einer Asymmetrie der gemessenen Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung, die in Abbildung 5.4.a dargestellt ist. Die verbleibende Asymmetrie in den absorptionskorrigierten Daten (Abbildung 5.4.d) ist auf nichtresonante magnetische Streuung zurückzuführen, wie in Abschnitt 6.1 gezeigt wird. Dort werden die an den verschiedenen Proben gemessenen Energieabhängigkeiten gemeinsam diskutiert.

Alle weiteren in diesem Abschnitt vorgestellten Messungen erfolgten in Resonanz an der Kante, so daß eine maximale Intensität der magnetischen Reflexe erreicht wurde. In Resonanz bei 7930 eV beträgt der Absorptionskoeffizient $\mu = 3600 \text{ cm}^{-1}$. Die Absorptionslänge $l_{abs} = 1/\mu$ beträgt $2.8 \mu\text{m}$, nach dieser Strecke ist die Intensität um den Faktor e abgefallen. Im Vergleich zu Messungen mit hochenergetischen Röntgenstrahlen (100 keV) oder heißen Neutronen ($\lambda = 0.47 \text{ \AA}$), die Absorptionslängen im Bereich von bis zu einigen Millimetern besitzen, und somit das gesamte Volumen der Proben ausleuchten, wird mit der resonanten Austauschstreuung nur ein Bereich sehr nahe der Oberfläche ausgeleuchtet, so daß der Einfluß der Oberfläche berücksichtigt werden muß.

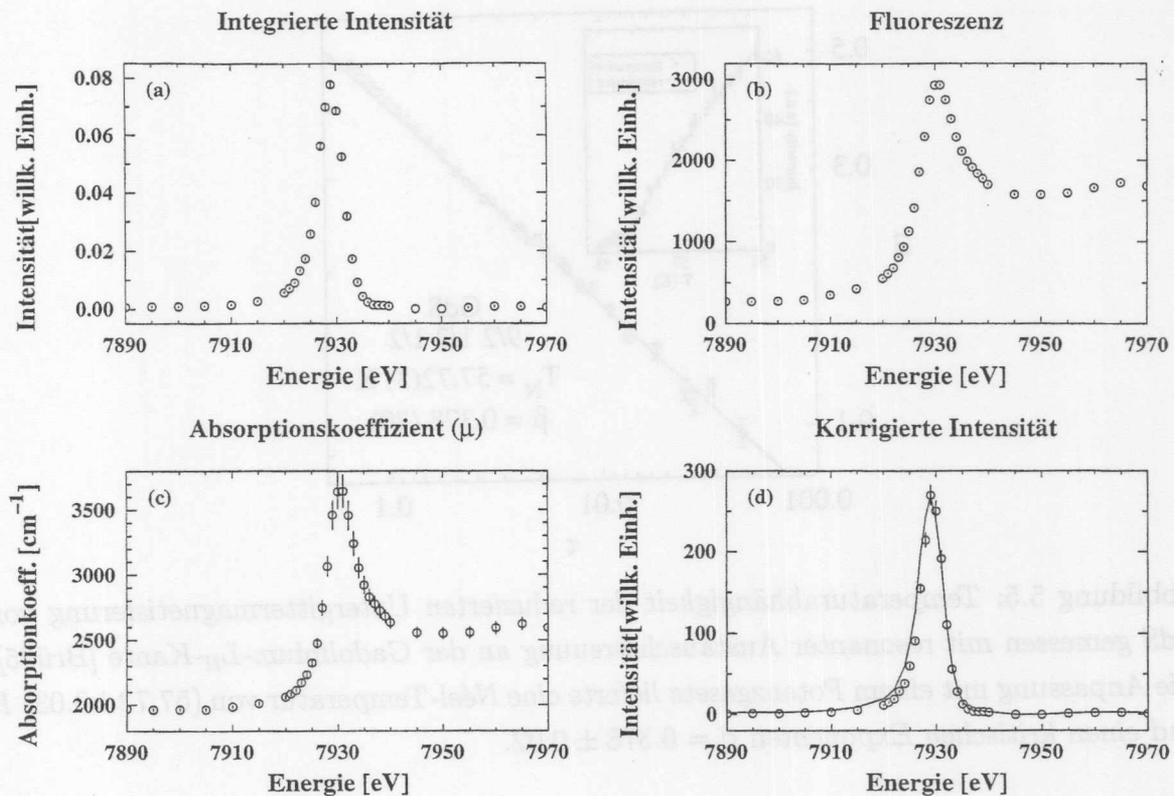


Abbildung 5.4: Absorptionskorrektur an der Gadolinium- L_{II} -Kante der GdS-Probe. In der Graphik (a) ist die Energieabhängigkeit der integralen Intensität des magnetischen $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{9}{2})$ -Reflexes dargestellt. Aus MCA Spektren wurde die in (b) dargestellte Fluoreszenzintensität der L_{β_1} Linie gewonnen. Mit Hilfe des in Anhang B dargestellten Verfahrens wurde der in (c) dargestellte Absorptionskoeffizient berechnet. Aus dem Produkt der integralen Intensität und der berechneten Absorption ergibt sich die in (d) gezeigte absorptionskorrigierte Energieabhängigkeit der integralen Intensität. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, ist in (d) die Linienform von (a) eingezeichnet.

5.1.2 Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung

Erste Messungen der Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung wurden im Jahr 1995 [Brü95] mittels resonanter Austauschstreuung durchgeführt (Abbildung 5.5). Unter der Annahme, daß die Untergittermagnetisierung proportional zur Wurzel aus der integralen gestreuten Intensität ist, konnten die Néel-Temperatur $T_N = (57.72 \pm 0.03)$ K und der kritische Exponent $\beta = 0.378 \pm 0.02$ bestimmt werden. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Fehlergrenze mit dem Wert für das Heisenberg-Modell $\beta_H = 0.3645 \pm 0.0025$ (siehe Tabelle 4.1 auf Seite 33) überein. Wie jedoch in Kapitel 2 dargestellt wurde,

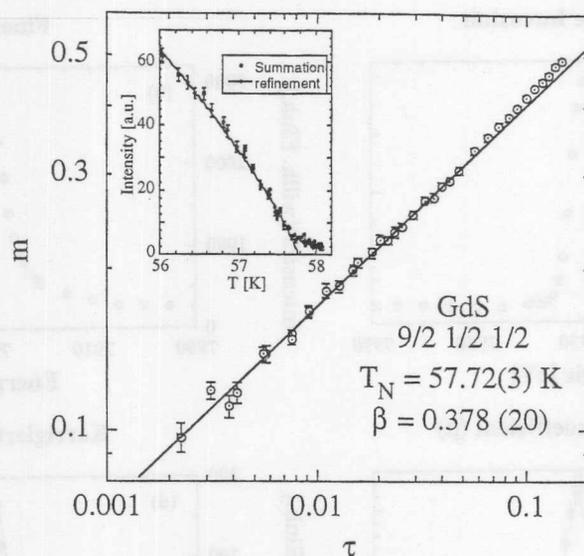


Abbildung 5.5: Temperaturabhängigkeit der reduzierten Untergittermagnetisierung von GdS gemessen mit resonanter Austauschstreuung an der Gadolinium- L_{II} -Kante [Brü95]. Die Anpassung mit einem Potenzgesetz lieferte eine Néel-Temperatur von (57.72 ± 0.03) K und einen kritischen Exponenten $\beta = 0.378 \pm 0.02$.

ist bei der resonanten Austauschstreuung die gestreute Intensität nur indirekt an die Untergittermagnetisierung gekoppelt, und diese kann nicht absolut aus den Messungen bestimmt werden.

Um die mit resonanter Austauschstreuung erzielten Ergebnisse zu überprüfen, wurden Neutronenstreuexperimente durchgeführt, da diese, wie in Abschnitt 2.2 dargestellt, direkte Informationen über die Untergittermagnetisierung liefern. Untersuchungen von Gadoliniumverbindungen mit Neutronen sind schwierig, da Gadolinium für thermische Neutronen eine sehr große Absorption aufweist. Der Absorptionsquerschnitt beträgt bei Neutronen mit einer Wellenlänge von 1.8 \AA ($\approx 23 \text{ meV}$) $\sigma_{Gd} \approx 40 \text{ kb}$ [McL88]. Deshalb wurden am Institut Laue Langevin (ILL) am Instrument D9 Messungen mit heißen Neutronen der Wellenlänge $\lambda = 0.47 \text{ \AA}$ ($\approx 320 \text{ meV}$) durchgeführt [Hup97]; der Absorptionsquerschnitt beträgt bei dieser Wellenlänge noch $\sigma_{Gd} \approx 500 \text{ b}$. Die Messungen wurden in Laue-Geometrie durchgeführt, das bedeutet, daß der Neutronenstrahl in Transmission durch die Probe gebeugt wird. Die stärksten magnetischen Reflexe hatten Peakintensitäten von etwa 1300 Neutronen/s. Die Messungen konnten nicht an der Probe durchgeführt werden, die auch bei den Röntgenexperimenten mit resonanter Austauschstreuung verwendet wurde, es wurde jedoch ein Kristall aus der gleichen Serie verwendet.

In Abbildung 5.6 sind als Vergleich die auf 1 skalierten Temperaturabhängigkeiten darge-

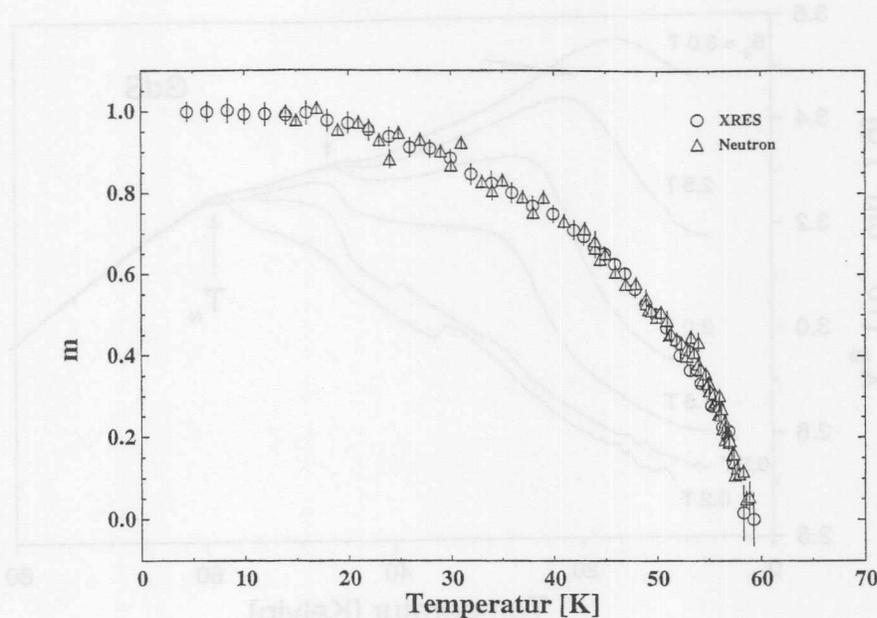


Abbildung 5.6: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der reduzierten Untergittermagnetisierung von GdS gemessen mit resonanter Austauschstreuung (XRES) [Brü95] und magnetischer Neutronenbeugung.

stellt, gemessen mit resonanter Austauschstreuung und magnetischer Neutronenbeugung; die Neutronendaten wurden um -1 K auf der Temperaturskala verschoben. Diese Abweichung der absoluten Temperaturen der beiden Kurven von etwa 1 K ist auf die Verwendung unterschiedlicher Kryostate und Temperatursensoren zurückzuführen. Somit konnte experimentell verifiziert werden, daß die Untergittermagnetisierung von Gadoliniumsulfid proportional zur Wurzel aus der integral gestreuten Intensität ist, die mit resonanter Austauschstreuung gemessen wurde.

Komplementär zu den Streumethoden wurde die Suszeptibilität der Mischkristalle mit einem Faraday-Magnetometer des Instituts für Festkörperphysik des Forschungszentrums Jülich gemessen. In Abbildung 5.7 ist der Verlauf der Suszeptibilität im Tieftemperaturbereich für verschiedene externe Felder gezeigt. Die Néel-Temperatur konnte zu 59 ± 1 K bestimmt werden. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen der Röntgen- und Neutronenstreuexperimente unter Berücksichtigung der Probleme der absoluten Temperaturbestimmung mit verschiedenen Sensor- und Kryostatsystemen.

Im Bereich von 47 K ist eine Anomalie in der Suszeptibilität zu beobachten, im Tieftemperaturbereich eine weitere, stark feldabhängige Anomalie, die, extrapoliert auf ein verschwindendes äußeres Feld, bei etwa 30 K liegt. Solche Anomalien in der Suszeptibilität wurden ebenfalls von [Wac78] für stöchiometrisches GdS und leicht von der exakten Stöchiometrie abweichende GdS-Proben beobachtet. Bei Proben mit unterschiedlicher

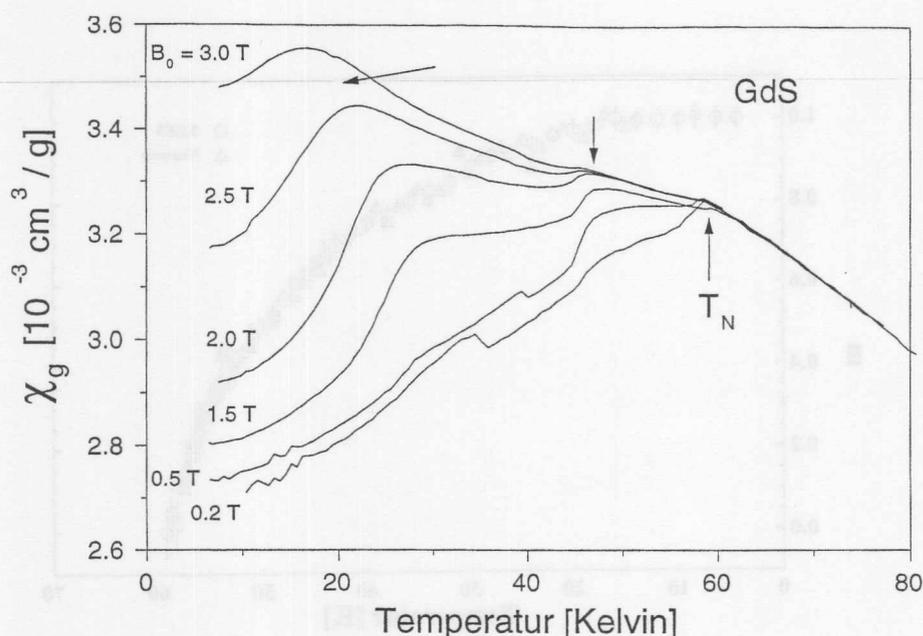


Abbildung 5.7: Effektive Suszeptibilität von GdS als Funktion der Temperatur für verschiedene äußere Felder. Die Suszeptibilität zeigt eine starke Feldabhängigkeit unterhalb der Néel-Temperatur von 59 ± 1 K. Bei etwa 47 K ist eine Anomalie in der Suszeptibilität zu beobachten, eine weitere feldabhängige Anomalie liegt, extrapoliert auf ein verschwindendes äußeres Feld, bei etwa 30 K [Köb98].

Stöchiometrie treten die Anomalien bei etwas voneinander abweichenden Temperaturen auf. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten GdS-Proben haben die Zusammensetzung $\text{Gd}_{0.952}\text{S}_{1.048}$ [Cor96]. Messungen der spezifischen Wärmekapazität zeigten ebenfalls eine Anomalie bei etwa 47 K [Köb98].

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung wurde im Temperaturbereich von 32 ± 2 K bis 46 ± 2 K eine Aufspaltung der untersuchten magnetischen Reflexe und Hauptreflexe ($(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{5}{2})$, $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{11}{2})$ und (115)) beobachtet. In Abbildung 5.9 ist diese am Beispiel des $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{11}{2})$ -Reflexes dargestellt. In Abbildung 5.8 ist der $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{11}{2})$ -Reflex dreidimensional bei 20 K und 40 K dargestellt. Es kommt zu einer Aufspaltung von etwa 0.03 Grad. Die Mosaikbreite des nichtaufgespaltenen Reflexes beträgt 0.09 Grad.

Die Übereinstimmung des Temperaturbereichs, in dem die Verzwilligung des Kristalls auftritt, mit den Temperaturen, bei denen die Anomalien in der Suszeptibilität beobachtet werden, deutet darauf hin, daß beide Phänomene über eine magneto-elastische Kopplung zusammenhängen. Die Anomalien in der Suszeptibilität werden von [Köb98] auf Austauschwechselwirkungen höherer Ordnung zurückgeführt.

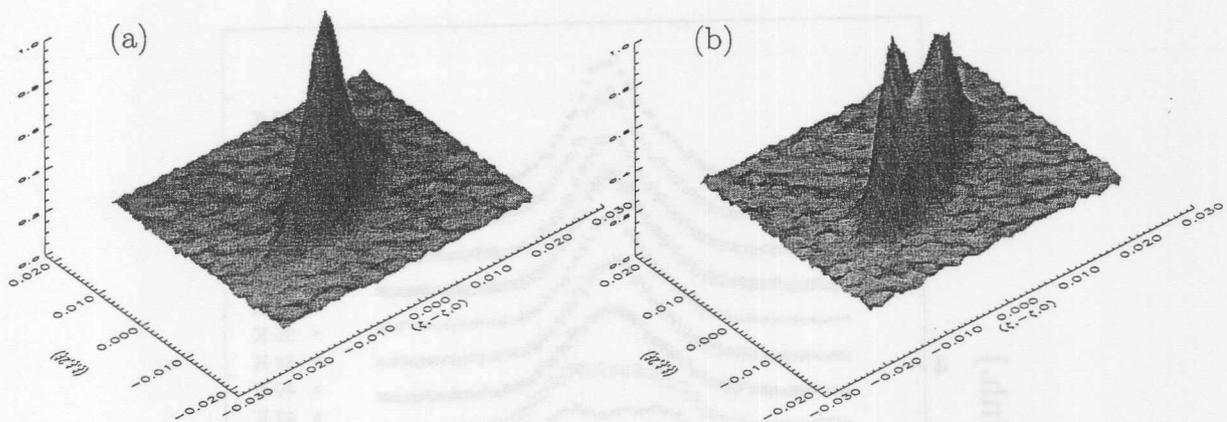


Abbildung 5.8: Dreidimensionale Darstellung des $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Reflexes von GdS bei 20 K (a) und 40 K (b), gemessen in der durch $(\zeta, \zeta, 2\zeta)$ und $(\xi, -\xi, 0)$ aufgespannten Ebene. Bei 40 K ist eine Aufspaltung der magnetischen Reflexe in $[1\bar{1}0]$ -Richtung zu beobachten.

Ähnliche Anomalien in den Suszeptibilitätskurven von GdS, GdSe und GdTe Einkristallen wurden auch von [Hul79] beobachtet. Zusätzlich wurden Pulverproben auf ihre strukturellen Eigenschaften untersucht. Die Autoren führen die Anomalien in der Suszeptibilität auf zusätzliche strukturelle Phasenübergänge zurück. Die Messungen werden so interpretiert, daß eine Änderung der Richtung der magnetischen Momente von der $[111]$ -Richtung in $[110]$ -Richtung in einem Temperaturbereich auftritt, in dem auch die Aufspaltung der strukturellen und magnetischen Reflexe in $[1\bar{1}0]$ -Richtung (siehe Abbildungen 5.8 und 5.9) beobachtet wurde.

5.1.3 Kritische Streuung nahe der Néel-Temperatur

Die Messung der kritischen Streuung wurde an der Beamline ID 20 für magnetische Streuung an der ESRF durchgeführt. Aufgrund der deutlich kleineren horizontalen Divergenz der emittierten weißen Strahlung des dortigen Undulators im Vergleich zum W1 Wiggler am HASYLAB, können dort im Dreikristall-Aufbau sehr hohe Intensitäten erzielt werden. Der stärkste magnetische Reflex $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{7}{2})$ erreichte bei 16 K in Resonanz an der Gadolinium- L_{II} -Kante eine Peakintensität von 150.000 Photonen/s. Die Messung der kritischen diffusen Streuung erfolgte ausschließlich im Dreikristall-Aufbau, um das Signal möglichst gut vom Untergrund zu trennen.

Erste Messungen verschiedener magnetischer Reflexe ($(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{5}{2})$, $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{7}{2})$, $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{9}{2})$, $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{5}{2})$, $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{7}{2})$ und $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{9}{2})$) zeigten, daß auch deutlich oberhalb der Néel-Temperatur ein nichtverschwindender Reflex an den oben genannten Positionen zu messen war; die Intensität war mit circa 30 Photonen/s Peakintensität um mehrere Größenordnungen kleiner als die der

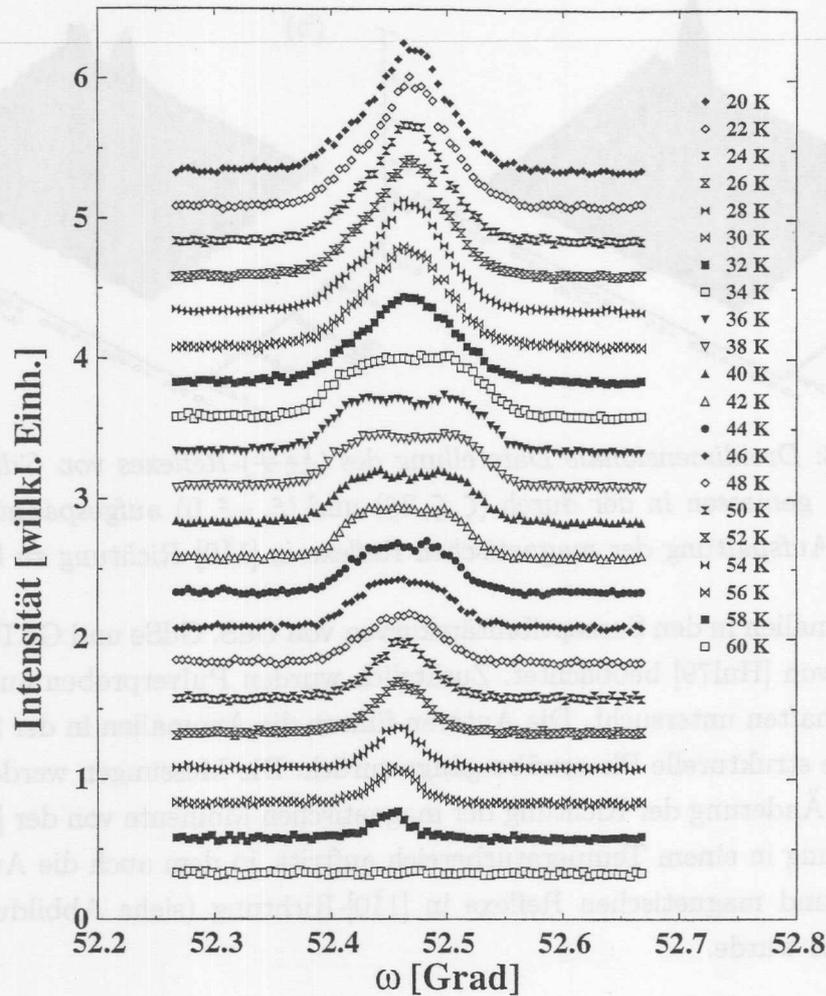


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung des $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{11}{2})$ -Reflexes der GdS-Probe. Die Scans bei unterschiedlichen Temperaturen wurden zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben. Es ist deutlich eine Aufspaltung des Reflexes in einem Temperaturbereich von etwa 32 K bis 46 K zu sehen.

magnetischen Reflexe bei tiefen Temperaturen. Eine Messung der Temperaturabhängigkeit, 50 eV entfernt von der Gadolinium- L_{II} -Kante an der $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{7}{2})$ Position, ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Unterhalb der Néel-Temperatur ist "magnetische" Streuung zu sehen, bestehend aus der nichtresonanten magnetischen Streuung und der resonanten Austauschstreueung, die auch 50 eV von der Absorptionskante entfernt noch beobachtet werden kann; oberhalb die nichtresonante nichtmagnetische Streuung, die über einen weiten Temperaturbereich verfolgt werden konnte. Die Reflexpositionen und die Halbwertsbreiten der nichtmagnetischen Streuung sind mit denen der magnetischen Streuung identisch. Die Ursache dieser nichtmagnetischen Streuung ist bisher unbekannt. Die Messungen der Untergittermagnetisierung wurden um dieses nichtmagnetische Signal korrigiert.

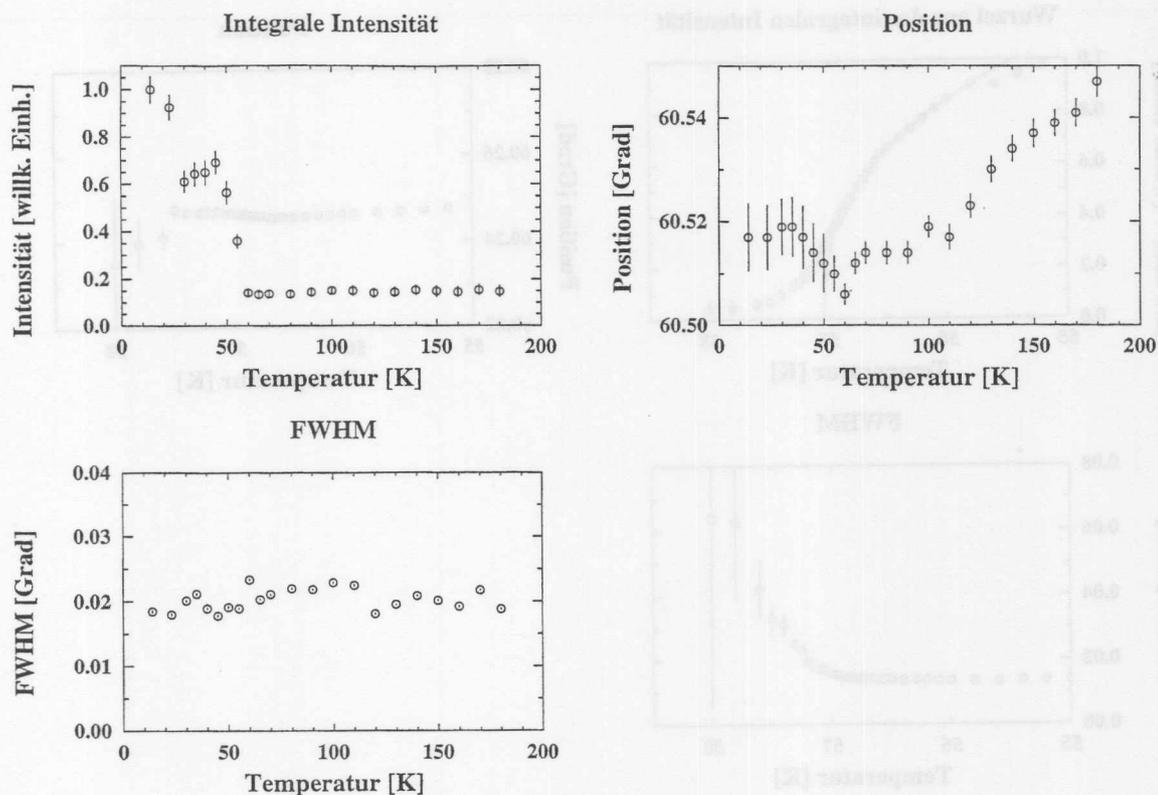


Abbildung 5.10: Temperaturabhängigkeit der integralen Streuintensität des $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Reflexes von GdS, 50 eV von der Resonanz entfernt gemessen. Unterhalb der Néel-Temperatur ist "magnetische" Streuung sichtbar, zusammengesetzt aus nichtresonanter magnetischer Streuung und der resonanten Austauschstreuung. Oberhalb der Néel-Temperatur wird ein sehr schwacher nichtmagnetischer Reflex beobachtet, dessen Verlauf temperaturunabhängig ist. Es ist kein Unterschied in der Reflexbreite zwischen der magnetischen und nichtmagnetischen Streuung festzustellen.

In Abbildung 5.11 ist die Temperaturabhängigkeit der Wurzel aus der integralen Intensität nahe am Phasenübergang dargestellt. Unterhalb der Néel-Temperatur wird diese mit der Untergittermagnetisierung identifiziert, und es konnte das kritische Verhalten des Ordnungsparameters durch ein Potenzgesetz mit dem Exponenten $\beta = 0.384 \pm 0.005$ und der Néel-Temperatur $T_N = 57.03 \pm 0.01$ K angepasst werden. Diese Werte stimmen mit älteren Messungen (Abbildung 5.5) im Rahmen der Fehler überein, die Abweichung in der absoluten Temperatur ist auf die Verwendung unterschiedlicher Kryostaten und Sensorsysteme zurückzuführen. Die "Rundung" oberhalb der Néel-Temperatur ist auf diffuse Streuung, verursacht durch kritische Fluktuationen, zurückzuführen. Des weiteren ist in Abbildung 5.11 die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite und der Position

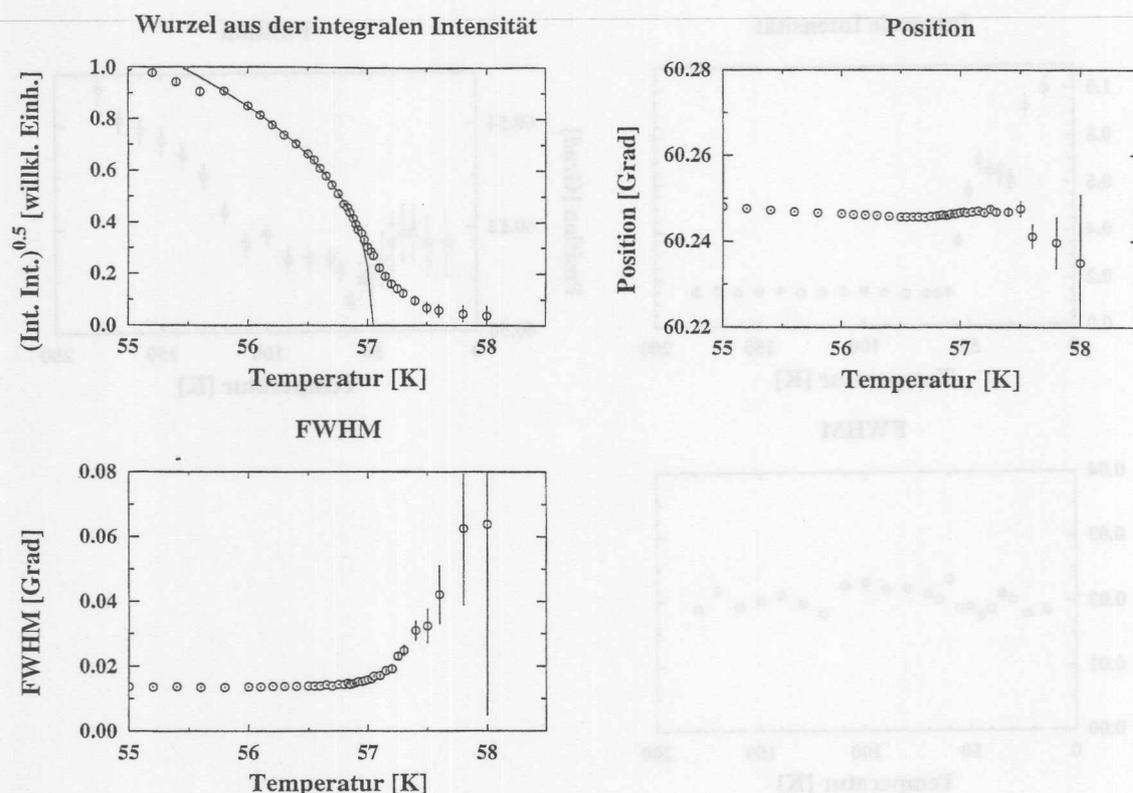


Abbildung 5.11: Temperaturabhängigkeit der Wurzel aus der integralen Intensität, diese wird unterhalb der Néel-Temperatur mit der Untergittermagnetisierung identifiziert. Die Messung wurde in Resonanz (7930 eV) an der Gadolinium- L_{II} -Kante am magnetischen $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{7}{2})$ -Reflex von GdS durchgeführt. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung durch ein Potenzgesetz mit dem Exponenten $\beta = 0.384 \pm 0.005$; die Néel-Temperatur wurde mit $T_N = 57.03 \pm 0.01$ K bestimmt. Die "Rundung" oberhalb der Néel-Temperatur ist auf kritische Fluktuationen zurückzuführen. Des weiteren sind die Temperaturabhängigkeiten der Position und des FWHM des $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{7}{2})$ -Reflexes aufgetragen.

des magnetischen $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{7}{2})$ -Reflexes dargestellt. Oberhalb der Néel-Temperatur ist die für kritische Fluktuationen typische Verbreiterung der Reflexe zu sehen.

Eine Analyse der kritischen Streuung oberhalb der Néel-Temperatur ergab, daß diese sich aus einer scharfen und einer breiten Komponente zusammensetzt, wie in Abbildung 5.12 dargestellt. Dieses Phänomen wurde schon bei einer Reihe von Systemen, die einen strukturellen Phasenübergang durchlaufen, aber auch bei magnetischen Systemen (Ho, Tb, UO_2 , USb, NpAs) beobachtet und in mehreren Veröffentlichungen [Lan94, Hir94, Thu94, Geh95, Wat96, Per96] behandelt. Dabei wird übereinstimmend davon ausgegangen, daß

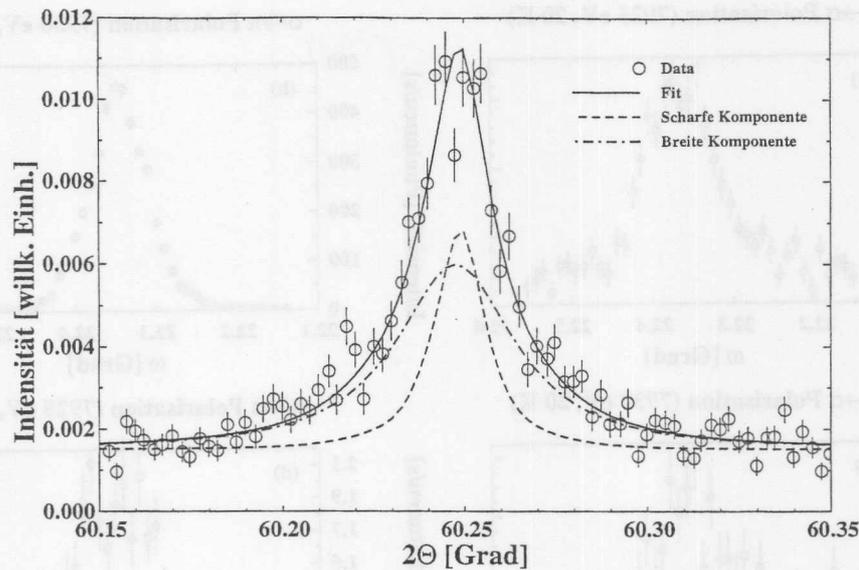


Abbildung 5.12: *Theta-Zwei-Theta-Scan an der $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ -Position des GdS-Kristalls bei 57.3 K, 0.27 K oberhalb der Néel-Temperatur (siehe auch Abbildung 5.11). Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung, zusammengesetzt aus einer scharfen und einer breiten Komponente dar (gestrichelte Linien).*

sich die breite Komponente durch ein Lorentz-Profil und die scharfe Komponente durch ein Lorentz-Quadrat-Profil anpassen lassen, jeweils gefaltet mit der Auflösungsfunktion des Experiments.

Die Auflösungsfunktion des Experiments wurde dominiert durch die Mosaizität der Probe. Sie wird deswegen beschrieben durch die Kurvenform des magnetischen Reflexes bei tiefen Temperaturen, die sich aus der Kombination einer Lorentz- und zweier Gauß-Kurven darstellen ließ. Die so erhaltene Auflösungsfunktion wurde gefaltet mit einer Lorentz-Kurve und einer Lorentz-Quadrat-Kurve, um die breite beziehungsweise scharfe Komponente in Abbildung 5.12 darstellen zu können. Dabei bleibt anzumerken, daß die scharfe Komponente durch die Auflösungsfunktion des Experimentes dominiert wird und statt einer Lorentz-Quadrat-Kurve auch andere Kurvenformen angepaßt werden könnten. Aufgrund der schlechten Statistik der Messungen und der breiten experimentellen Auflösungsfunktion war es nicht möglich, die scharfe und die breite Komponente sicher zu trennen. Auch der Versuch, die breite Komponente durch ein Verhalten entsprechend den Heisenberg-Exponenten $\gamma = 1.386$ und $\nu = 0.705$ darzustellen und somit die Anzahl der Parameter zu reduzieren, scheiterte; somit war eine eindeutige Trennung der scharfen und der breiten Komponente nicht möglich.

Die zweite Längenskala in der kritischen diffusen Streuung, repräsentiert durch die schar-

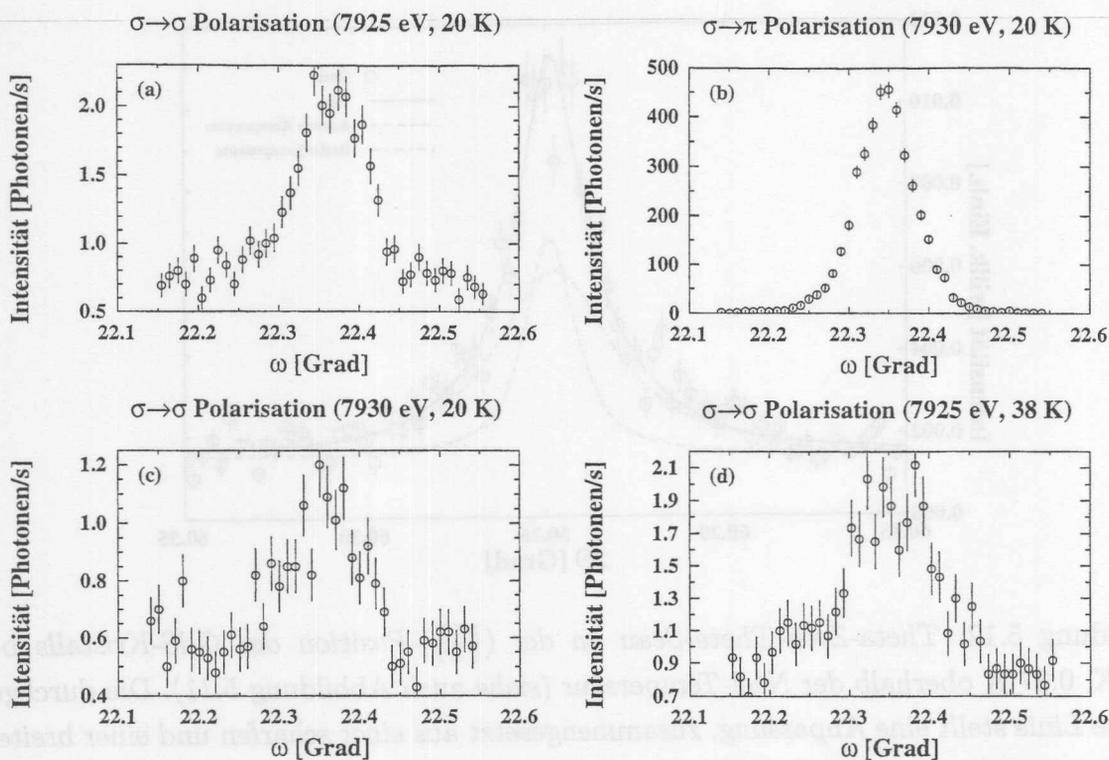


Abbildung 5.13: Darstellung des $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2})$ -Reflexes von GdS, gemessen in $\sigma \rightarrow \sigma$ -Geometrie bei 7925 eV (a), $\sigma \rightarrow \pi$ -Geometrie bei 7930 eV (b) und $\sigma \rightarrow \sigma$ -Geometrie bei 7930 eV (c). Die Messungen erfolgten bei 20 K. In (d) ist wie in (a) in $\sigma \rightarrow \sigma$ -Geometrie bei 7925 eV gemessen worden, allerdings bei 38 K.

fe Komponente, ist in vielen Systemen zurückzuführen auf oberflächennahe Effekte, wie für ein magnetisches System (UO_2) [Wat96] und für ein System mit strukturellem Phasenübergang (SrTiO_3) [Rüt97] gezeigt wurde. Dabei konnten Rütt *et al.* zeigen, daß der Einfluß der oberflächennahen Defekte in SrTiO_3 einige $10 \mu\text{m}$ tief nachzuweisen ist. Die hier durchgeführten Messungen mit resonanter Austauschstreuung mit einer Absorptionslänge von $l_{\text{abs}} = 2.8 \mu\text{m}$ zeigen deutlich das Vorhandensein der zweiten Längenskala in der Nähe der Oberfläche.

5.1.4 Polarisationsabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung

Die Messung der Polarisationsabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung wurde an der Beamline ID 20 an der ESRF durchgeführt. Zur Polarisationsanalyse wurde ein Kris-

Reflex	Braggwinkel	$\sigma \rightarrow \sigma$	$\sigma \rightarrow \pi$
$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2})$	13.49	0.00167	0.970
$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2})$	21.44	0.00381	0.984
$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{7}{2})$	30.15	0.00251	0.738
$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{9}{2})$	39.85	0.00369	0.522
$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{11}{2})$	51.27		0.528

Tabelle 5.2: Polarisationsabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung, gemessen an der Gadolinium- L_{II} -Kante der GdS-Probe bei 16 K. Aufgetragen sind die Reflexe, deren Braggwinkel und die gemessenen Intensitäten in $\sigma \rightarrow \sigma$ und $\sigma \rightarrow \pi$ Polarisation (willkürliche Einheiten).

tall aus pyrolytischem Graphit verwendet. Bei der Energie der Gadolinium- L_{II} -Resonanz kann am (006)-Reflex bei etwa 87 Grad gebeugt werden. Bei der Beugung unter 90 Grad werden nur Photonen nachgewiesen, deren Polarisationsvektoren senkrecht zur Streuebene des Analysators stehen. Da die Mosaikverteilung des Kristalls aus pyrolytischem Graphit mit circa 0.3 Grad recht breit ist, kann die kinematische Theorie verwendet werden. Die unerwünschte Polarisation wird mit dem Faktor $\cos^2 2\Theta$ unterdrückt, bei einem Bragg-Winkel von 87 Grad ergibt sich ein Faktor 0.0027. Die Polarisation des Primärstrahls wurde am (115)-Hauptreflex gemessen. Es ergab sich als Grad der Polarisation

$$P = \frac{I_{\sigma \rightarrow \sigma} - I_{\sigma \rightarrow \pi}}{I_{\sigma \rightarrow \sigma} + I_{\sigma \rightarrow \pi}} = 99.90\%, \quad (5.1)$$

wobei $I_{\sigma \rightarrow \sigma}$ und $I_{\sigma \rightarrow \pi}$ für gestreute Intensität in $\sigma \rightarrow \sigma$ und $\sigma \rightarrow \pi$ Geometrie stehen. Da der (115)-Reflex bei der Energie der Gadolinium- L_{II} -Resonanz einen Bragg-Winkel von $2\Theta \approx 93.9$ Grad aufweist, wurde ebenfalls mit $\cos^2 2\Theta$ korrigiert.

Wie in den Abschnitten 2.1.3 und 2.1.4 von Kapitel 2 ausgeführt wird, dominieren bei der resonanten Austauschstreuung die elektrischen Dipol- und Quadrupolübergänge. Während bei den Quadrupolübergängen alle vier möglichen Kombinationen der Polarisation des einfallenden und ausfallenden Strahls Streuintensität liefern, tritt bei den Dipolübergängen keine $\sigma \rightarrow \sigma$ Streuung auf (Gleichung 2.21).

In Abbildung 5.13 sind Messungen am $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2})$ in $\sigma \rightarrow \sigma$ - und $\sigma \rightarrow \pi$ -Streugeometrie dargestellt. Die elektrischen Quadrupolübergänge sind etwa um den Faktor 300 schwächer als die elektrischen Dipolübergänge. Aufgrund des sehr schwachen Signals und Zählzeiten von 100 s pro Punkt, konnte keine Energieabhängigkeit der elektrischen Quadrupolübergänge gemessen werden. Es zeigte sich jedoch, daß die maximale Resonanzverstärkung der elektrischen Quadrupolübergänge etwa 5 eV unterhalb des Maximums der elektri-

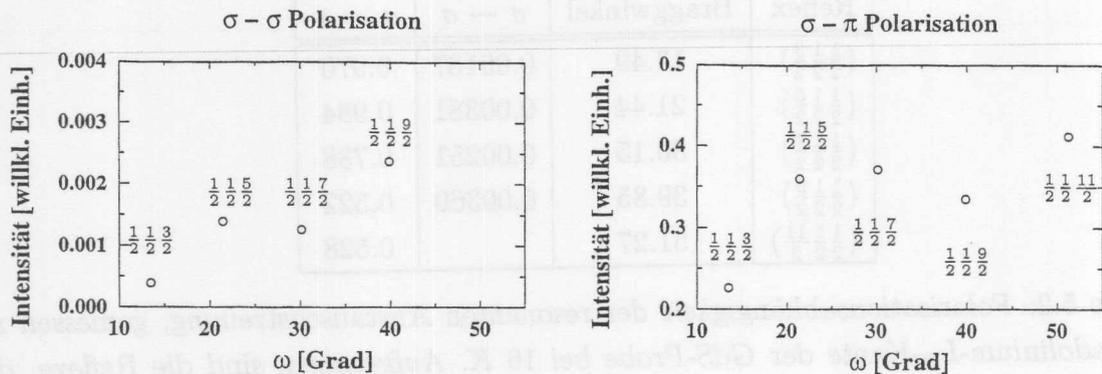


Abbildung 5.14: Winkelabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung, gemessen in $\sigma \rightarrow \sigma$ - und $\sigma \rightarrow \pi$ -Geometrie. Gezeigt sind die in Tabelle 5.2 aufgelisteten Reflexe. Die Winkelabhängigkeit der Absorption wurde korrigiert.

schen Dipolübergänge auftritt (vergleiche 5.13.a und 5.13.c). Zum Nachweis, daß es sich bei dem beobachteten Signal um magnetische Streuung handelt, ist in Abbildung 5.13.d eine Messung bei 38 K gezeigt. Die integrale Intensität nimmt im Vergleich zur Messung bei 20 K (Abbildung 5.13.a) um etwa 10% ab. Aufgrund der 0.1% falschen Polarisation im monochromatischen Strahl (siehe Gleichung 5.1) wird auch ein gegenüber der $\sigma \rightarrow \pi$ -Streugeometrie um drei Größenordnungen kleinerer Anteil von elektrischen Dipolübergängen in der $\sigma \rightarrow \sigma$ -Streugeometrie nachgewiesen. Die Verschiebung des Maximums der Resonanzverstärkung um 5 eV weist jedoch nach, daß elektrische Quadrupolübergänge den dominierenden Anteil zur Streuintensität in der $\sigma \rightarrow \sigma$ -Geometrie beitragen. Mit spektroskopischen Methoden wurde ebenfalls beobachtet, daß die elektrischen Übergänge ins 4f-Band um etwa 5 eV unterhalb der Dipolübergänge liegen [Kri95], allerdings sind Intensitätsunterschiede von mehr als zwei Größenordnungen mit spektroskopischen Methoden schwierig nachzuweisen.

In Tabelle 5.2 sind die integralen Intensitäten der in $\sigma \rightarrow \sigma$ und $\sigma \rightarrow \pi$ Geometrie gemessenen magnetischen Reflexe aufgeführt. Die zwei bis drei Größenordnungen größere Streuintensität in $\sigma \rightarrow \pi$ Geometrie zeigt, daß die resonante Austauschstreuung von Gadoliniumsulfid dominiert wird von elektrischen Dipolübergängen in das 5d-Band. Elektrische Quadrupolübergänge in das 4f-Band sind vernachlässigbar.

In Abbildung 5.14 ist die absorptionskorrigierte Winkelabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung dargestellt. Sie läßt sich theoretisch durch die Gleichungen 2.19 für den elektrischen Dipolübergang und 2.22 für den elektrischen Quadrupolübergang beschreiben. Die Winkelabhängigkeit hängt vom magnetischen Moment \vec{m} und den Streuvektoren \vec{k} und \vec{k}' ab (siehe auch Gleichung 2.21), so daß im Prinzip aus der Polarisationsabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung die Spinrichtung im Kristall bestimmt werden

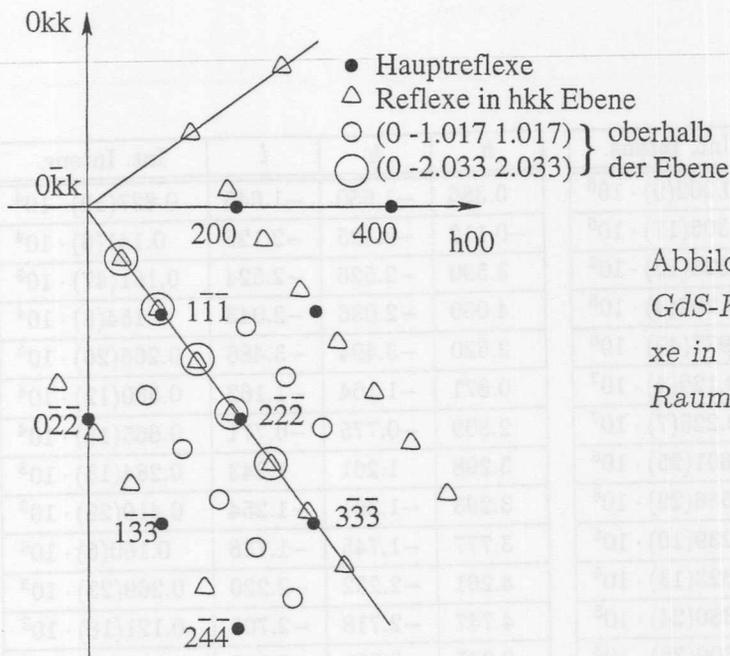


Abbildung 5.15: Darstellung der am GdS-Kristall gemessenen Bragg-Reflexe in der $\{0\bar{1}1\}$ -Ebene des reziproken Raumes [Brü96d].

kann. Dies scheiterte in diesem Fall, da nur fünf verschiedene Reflexe gemessen werden konnten, und somit nicht genügend Daten für eine Anpassung zur Verfügung standen.

Da, wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, die resonante Austauschstreuung nur dann Informationen über die magnetischen Eigenschaften eines Systems liefert, wenn es zu einer Aufspaltung der unbesetzten Zustände in Spin-auf- und Spin-ab-Bänder kommt, konnte mit Hilfe der Polarisationsanalyse nachgewiesen werden, daß das stark lokalisierte Moment der $4f$ -Elektronen eine Aufspaltung der $5d$ -Anteile am Valenzband induziert.

5.1.5 Messungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung

In diesem Abschnitt werden Messungen an GdS vorgestellt, die mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung an der Hochfeld-Wigglerbeamline BW5 am HASYLAB durchgeführt wurden. Bei Photonenenergien von 100 keV ist der verwendete Kristall mit den Abmessungen $1.2 \times 1.5 \times 3 \text{ mm}^3$ bei einer Transmission durch 1.5 mm für Röntgenstrahlung nahezu transparent, somit wird das Volumenverhalten der Probe untersucht und nicht nur ein Bereich in Oberflächennähe (vergleiche Abschnitt 5.1.1). Aufgrund des großen ausgeleuchteten Volumens kommt es zu einer Volumenverstärkung der Streuintensität, allerdings entfällt gegenüber der resonanten Austauschstreuung die Resonanzverstärkung. Mit hochenergetischer magnetischer Röntgenbeugung ist des weiteren eine absolute Bestimmung des Spinmomentes möglich [Str97, Brü97]. Am Instrument BW5 wird in horizontaler Laue-Geometrie gearbeitet (siehe Abbildung 3.4 auf Seite 24), so daß

h	k	l	Int. Intens.	h	k	l	Int. Intens.
5.971	0.047	0.013	$0.202(9) \cdot 10^6$	0.386	-1.650	-1.645	$0.827(19) \cdot 10^4$
-0.051	5.971	0.007	$0.305(17) \cdot 10^6$	-0.112	-2.135	-2.125	$0.141(6) \cdot 10^4$
-0.031	0.035	-5.976	$0.320(12) \cdot 10^6$	3.590	-2.526	-2.524	$0.161(47) \cdot 10^3$
1.986	0.015	0.006	$0.202(4) \cdot 10^8$	4.069	-2.036	-2.043	$0.154(8) \cdot 10^4$
3.980	0.030	0.007	$0.977(49) \cdot 10^6$	2.620	-3.494	-3.486	$0.266(26) \cdot 10^3$
2.990	-0.973	-0.988	$0.129(4) \cdot 10^7$	0.871	-1.164	-1.162	$0.580(12) \cdot 10^4$
2.014	-1.982	-1.986	$0.225(7) \cdot 10^7$	2.809	-0.775	-0.771	$0.665(15) \cdot 10^4$
4.000	-1.964	-1.981	$0.601(25) \cdot 10^6$	3.298	1.261	1.243	$0.284(15) \cdot 10^3$
1.029	-2.983	-2.971	$0.586(29) \cdot 10^6$	3.293	-1.261	-1.254	$0.410(29) \cdot 10^3$
3.020	-2.968	-2.977	$0.239(10) \cdot 10^6$	3.777	-1.745	-1.736	$0.160(6) \cdot 10^4$
2.037	-3.977	-3.966	$0.323(13) \cdot 10^6$	4.261	-2.232	-2.220	$0.269(23) \cdot 10^3$
3.376	-3.368	-3.358	$0.380(24) \cdot 10^3$	4.747	-2.718	-2.705	$0.121(18) \cdot 10^3$
2.890	-2.886	-2.882	$0.609(35) \cdot 10^3$	2.325	-0.291	-0.292	$0.144(5) \cdot 10^4$
2.414	-2.410	-2.405	$0.700(27) \cdot 10^3$	1.841	0.195	0.190	$0.195(3) \cdot 10^5$
1.928	-1.926	-1.925	$0.177(7) \cdot 10^4$	0.583	-2.606	-2.615	$0.222(9) \cdot 10^4$
1.446	-1.444	-1.444	$0.447(10) \cdot 10^4$	1.110	-3.231	-3.013	$0.126(126) \cdot 10^1$
0.968	-0.965	-0.961	$0.116(3) \cdot 10^5$	0.091	-2.135	-2.126	$0.215(9) \cdot 10^4$
0.482	-0.482	-0.484	$0.106(3) \cdot 10^4$	-0.391	-1.647	-1.645	$0.851(20) \cdot 10^4$
3.380	3.403	3.372	$0.277(23) \cdot 10^3$	1.528	-3.600	-3.573	$0.126(6) \cdot 10^4$
0.485	0.487	0.482	$0.716(40) \cdot 10^3$	0.486	-0.483	0.481	$0.101(4) \cdot 10^4$
0.968	0.973	0.965	$0.748(23) \cdot 10^4$	1.456	-1.448	1.450	$0.429(14) \cdot 10^4$
0.995	-1.358	-1.332	$0.309(18) \cdot 10^3$	0.973	-0.967	0.964	$0.127(4) \cdot 10^5$
2.714	-1.362	-1.356	$0.544(50) \cdot 10^3$	1.358	0.681	-0.680	$0.342(11) \cdot 10^4$
2.714	1.366	1.348	$0.580(31) \cdot 10^3$	0.997	-1.351	-1.333	$0.334(29) \cdot 10^3$
3.683	0.392	0.387	$0.142(5) \cdot 10^4$	0.387	1.646	-2.351	$0.123(19) \cdot 10^3$
3.682	-0.394	-0.395	$0.101(7) \cdot 10^4$	1.359	0.683	0.670	$0.411(11) \cdot 10^4$
1.744	-2.328	-2.324	$0.246(11) \cdot 10^4$	0.007	-1.998	2.002	$0.544(11) \cdot 10^7$
0.755	-3.310	-3.283	$0.636(63) \cdot 10^3$	-0.027	-1.693	1.675	$0.516(73) \cdot 10^3$
3.196	-0.880	-0.874	$0.858(42) \cdot 10^3$	2.422	-0.385	-4.451	$0.682(47) \cdot 10^3$
2.227	-1.843	-1.842	$0.317(9) \cdot 10^4$	1.456	0.588	-3.485	$0.108(6) \cdot 10^4$
1.243	-2.823	-2.804	$0.179(7) \cdot 10^4$	1.943	0.096	-3.967	$0.557(65) \cdot 10^3$
0.264	-3.791	-3.768	$0.627(47) \cdot 10^3$	0.970	1.071	-2.999	$0.221(36) \cdot 10^4$
1.357	-0.681	-0.681	$0.435(11) \cdot 10^4$	0.481	1.557	-2.512	$0.633(51) \cdot 10^3$
1.841	-0.198	-0.195	$0.153(3) \cdot 10^5$				

Tabelle 5.3: Liste der gemessenen Überstrukturreflexe der GdS-Probe. Aufgetragen sind die Millerschen Indizes hkl und die integrale Intensität.

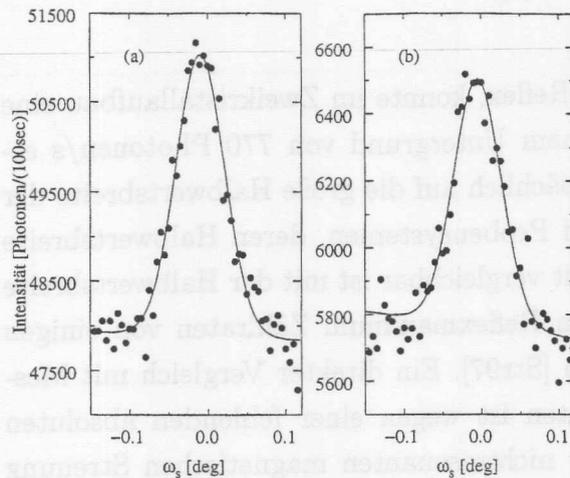


Abbildung 5.16: Magnetischer $(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{5}{2})$ -Reflex von GdS: (a) zeigt die Rockingkurve im Zweikristallaufbau und (b) im Dreikristallaufbau. An die Reflexe wurde jeweils eine Gaußkurve angepaßt. Das Peak-zu-Untergrund-Verhältnis verbessert sich von 0.06 auf 0.14 durch Verwendung des Analysators [Str98].

Bragg-Reflexe an beliebigen Positionen im reziproken Raum angefahren werden können.

Bei der Suche nach magnetischen Reflexen an den halbzahligen Positionen wurden zusätzliche Bragg-Reflexe entlang der kubischen $[111]$ -Richtungen gefunden, deren integrale Intensität etwa drei bis vier Größenordnungen schwächer ist als die der Hauptreflexe. Die Intensität dieser zusätzlichen Reflexe ist nahezu temperaturunabhängig. Eine intensive Suche im reziproken Raum zeigte, daß die zusätzlichen Reflexe zu einem nichtkubischen Kristallgitter gehören. In Abbildung 5.15 sind die in der $\{0\bar{1}1\}$ -Ebene gemessenen Reflexe dargestellt, in Tabelle 5.3 sind die Positionen im reziproken Raum und integralen Intensitäten aller gemessenen Reflexe aufgeführt. Eine Richtung des zusätzlichen Gitters stimmt mit der $[1\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung des GdS-Gitters überein, ähnliche Gitter existieren entlang der $[111]$ -, $[11\bar{1}]$ - und $[1\bar{1}1]$ -Richtungen, diese wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Abbildung 5.15 eingezeichnet.

Die Überstruktureffekte gehören zu einer hexagonalen Struktur mit den Gitterkonstanten $a = 3.86 \text{ \AA}$ und $c = 6.61 \text{ \AA}$ [Brü96d]. Die exakte Zusammensetzung des untersuchten Kristalls ist $\text{Gd}_{0.952}\text{S}_{1.048}$ [Cor96], es liegt ein leichter Schwefelüberschuß vor. Die Überstruktur kann interpretiert werden als GdS_2 -Ausscheidungen, die in der CdI_2 -Struktur auf den $\{111\}$ -Ebenen des GdS kristallisiert sind.

Des Weiteren wurden die magnetischen $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2})$ -, $(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2})$ -, $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2})$ -, $(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{5}{2})$ -, $(\frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{1}{2})$ -, $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{7}{2})$ - und $(\frac{5}{2} \frac{5}{2} \frac{3}{2})$ - Reflexe vermessen. In Abbildung 5.16 ist der magnetische $(\frac{3}{2} \frac{3}{2} \frac{5}{2})$ -Reflex, gemessen im Zweikristall- und Dreikristall-Aufbau, dargestellt. Der hohe Untergrund wird durch inkohärente Streuung an der Probe verursacht, die eine Verschlechterung des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses bewirkt. Durch eine absolute Normierung der gemessenen integralen Intensitäten der magnetischen Reflexe wurde versucht, den Verlauf des magnetischen Formfaktors von GdS zu bestimmen [Str98], worauf hier nicht weiter eingegangen

wird.

Im stärksten magnetischen Reflex, dem $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{2})$ -Reflex, konnte im Zweikristallaufbau eine maximale Zählrate von 50 Photonen/s auf einem Untergrund von 770 Photonen/s erreicht werden. Diese geringe Zählrate ist hauptsächlich auf die große Halbwertsbreite der Reflexe von 320 Sekunden zurückzuführen. Bei Probensystemen, deren Halbwertsbreite im Bereich von einigen Sekunden liegt und somit vergleichbar ist mit der Halbwertsbreite der verwendeten Monochromatoren, können im Reflexmaximum Zählraten von einigen tausend Photonen pro Sekunde erreicht werden [Str97]. Ein direkter Vergleich mit Messungen im Energiebereich der Absorptionskanten ist wegen einer fehlenden absoluten Normierung nicht möglich. Bei Messungen der nichtresonanten magnetischen Streuung des $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{9}{2})$ -Reflexes am Instrument W1 bei 9.5 keV ergab sich eine Intensität von etwa 5 bis 10 Photonen/s, eine genaue Bestimmung ist wegen der an den gleichen Positionen im reziproken Raum vorhandenen nichtresonanten nichtmagnetischen Streuung (vergleiche Abbildung 5.10) schwierig.

Unter der Voraussetzung, daß Proben mit einer sehr guten Qualität, das heißt Halbwertsbreiten von einigen wenigen 10 Sekunden, zur Verfügung stehen und somit Messungen mit ausreichender Statistik möglich sind, ist die nichtresonante magnetische Röntgenbeugung zur Untersuchung des Volumenverhaltens besonders geeignet. Wie zum Beispiel die Untersuchung des kritischen Verhaltens in der Nähe des Phasenübergangs mit resonanter Austauschstreuung zeigt, beschrieben in Abschnitt 5.1.3, können Einflüsse der Oberfläche eine Bestimmung der kritischen Exponenten des Volumenverhaltens verhindern.

5.2 Untersuchung des $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Mischkristalls

Zur Untersuchung von magnetischen Legierungen und Mischkristallen ist die resonante Austauschstreuung besonders geeignet, da sie elementspezifisch die magnetischen Eigenschaften der Probe ermitteln kann. Die Zusammensetzung der untersuchten Probe wurde so gewählt, daß durch den hohen Gadolinium-Anteil gewährleistet ist, daß es sich bei tiefen Temperaturen um ein antiferromagnetisch ordnendes System handelt, der Europium-Anteil aber groß genug ist, ein gut meßbares Signal zu liefern.

Erste elementspezifische Messungen mit resonanter Austauschstreuung lieferten magnetische Streuintensitäten an der $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{9}{2})$ -Position, sowohl an den Gadolinium- als auch den Europium-L-Kanten. Die Europium-Ionen passen sich somit der antiferromagnetischen Ordnung der Gadolinium-Ionen an.

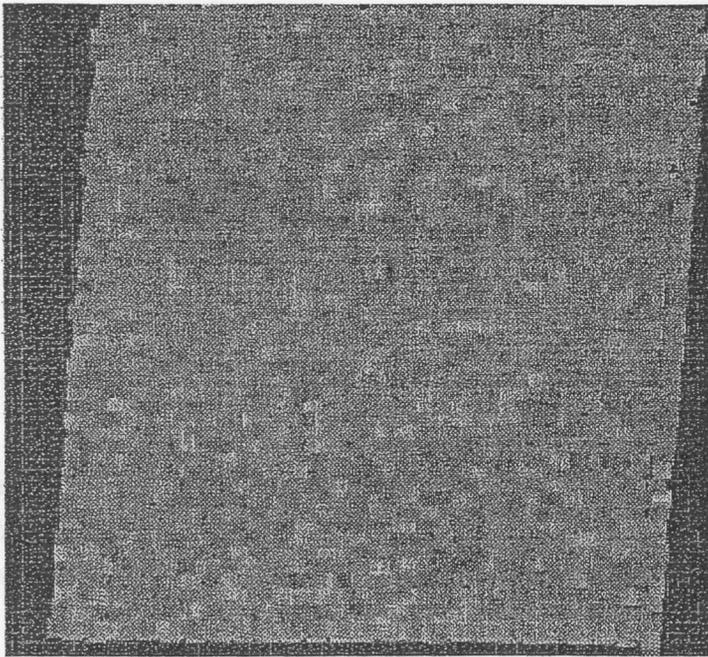


Abbildung 5.17: Aufnahme der Oberfläche der $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Probe mit einem Röntgenmikroskop an der M_V -Kante von Europium. Der abgerasterte Bereich beträgt $140 \times 140 \mu m^2$ bei einer Punktgröße von $2.8 \times 2.8 \mu m^2$. In der Graustufendarstellung entspricht schwarz einer Intensität von 304 Photoelektronen und weiß einer Intensität von 443 Photoelektronen. Die Zählzeit betrug 50 ms.

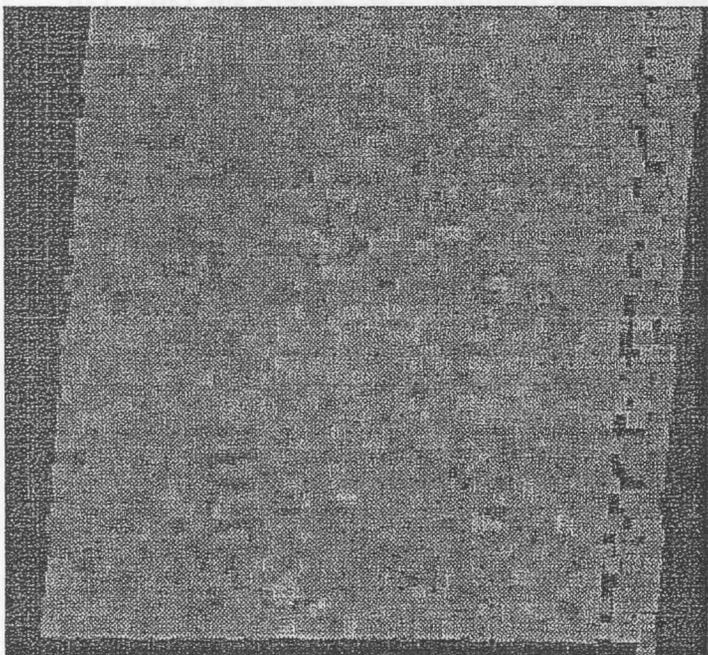


Abbildung 5.18: Aufnahme der Oberfläche der $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Probe mit einem Röntgenmikroskop an der M_V -Kante von Gadolinium. Der abgerasterte Bereich beträgt $140 \times 140 \mu m^2$ bei einer Punktgröße von $2.8 \times 2.8 \mu m^2$. In der Graustufendarstellung entspricht schwarz einer Intensität von 490 Photoelektronen und weiß einer Intensität von 650 Photoelektronen. Die Zählzeit betrug 50 ms.

5.2.1 Charakterisierung der Probe

Bei der Untersuchung von Mischsystemen ist eine Charakterisierung der Probe wichtig, um festzustellen, ob eine homogene Verteilung der einzelnen Elemente vorliegt. Entmischungen können das Verhalten der Proben ändern und müssen somit ausgeschlossen werden.

Mit einem Röntgenmikroskop wurde bei Raumtemperatur mit weicher Röntgenstrahlung

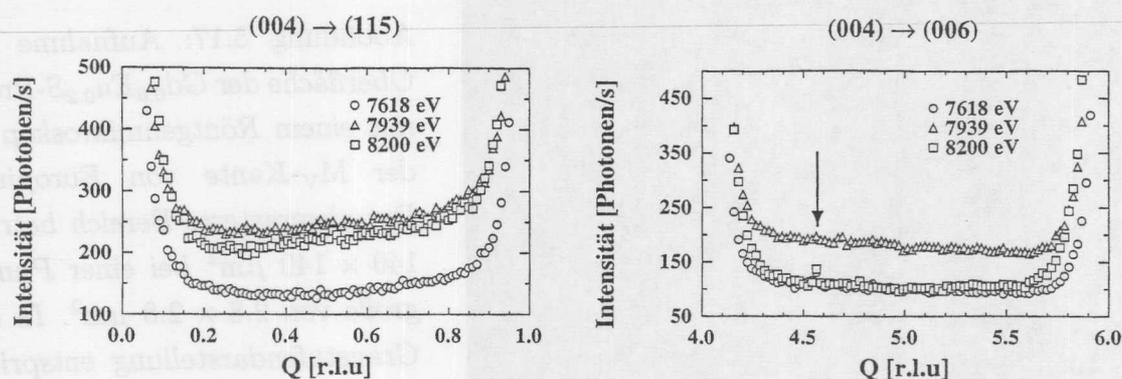


Abbildung 5.19: Scans im reziproken Raum in den beiden Hauptrichtungen $[001]$ und $[111]$. An der mit einem Pfeil gekennzeichneten Position wurde ein Überstrukturreflex gefunden, der auf ein GdS_2 -Übergitter zurückzuführen ist, wie in Abschnitt 5.1.5 für die GdS -Probe gezeigt wurde.

(1190 eV und 1128 eV) an der Gadolinium- und Europium- M_V -Kante ein $140 \times 140 \mu\text{m}^2$ großer Bereich abgerastert, die Punktgröße betrug $2.8 \times 2.8 \mu\text{m}^2$ [Pre96]. In den Abbildungen 5.17 und 5.18 sind die Aufnahmen des Röntgenmikroskops in Graustufen dargestellt. Es ergibt sich eine homogene Verteilung der Gadolinium- und Europium-Ionen im Mikrometerbereich, das entspricht einigen hundert bis tausend Elementarzellen. Eine Beschreibung des verwendeten Röntgenmikroskops wurde von [Vos97] veröffentlicht.

Des Weiteren wurden Messungen in zwei Hauptrichtungen ($[001]$ und $[111]$) im reziproken Raum durchgeführt. Es wurde in Resonanz an der Gadolinium- und Europium- L_{II} -Kante (7939 eV und 7618 eV) und als Referenz bei 8200 eV gemessen, die Scans sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Entmischungen über Bereiche von einigen 100 \AA sollten als Anomalien in den Scans sichtbar werden; es wurden keine beobachtet.

Es ist somit davon auszugehen, daß die Gadolinium- und Europium-Ionen homogen in der $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Probe verteilt sind.

5.2.2 Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung

Zur Bestimmung der Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung wurden Messungen an den L_{II} - und L_{III} -Kanten von Gadolinium und Europium durchgeführt. In Abbildung 5.20 ist die berechnete Absorption im Bereich der L-Kanten von $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ dargestellt. Die Europium-Kanten liegen etwa 300 eV unterhalb der jeweiligen Gadolinium-Kante und sind entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis etwa um einen Faktor 4 schwächer. Die Absorptionskorrektur wurde an allen 4 vermessenen Kanten nach der am

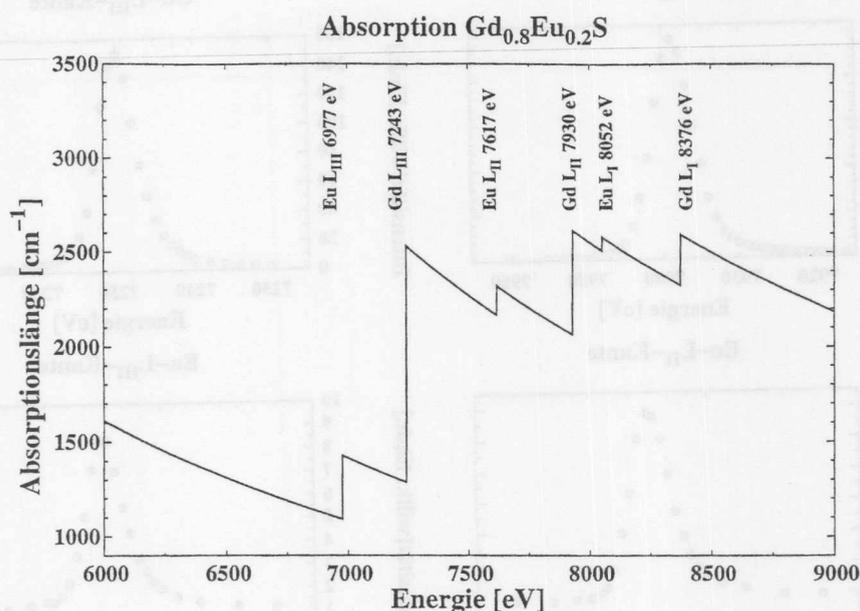


Abbildung 5.20: Mit dem Programm von [Bre92] berechnete Absorption von $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$. Die Gadolinium-Absorptionskanten liegen bei 8376 eV, 7930 eV und 7243 eV, die entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis schwächeren Europium-Absorptionskanten bei 8052 eV, 7617 eV und 6977 eV.

Beispiel der GdS-Probe dargestellten Methode durchgeführt. In Abbildung 5.21 ist die absorptionskorrigierte Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung dargestellt. Die Kurvenform der Energieabhängigkeiten ist im Rahmen der Fehler identisch, da auch die Übergänge an den Europiumkanten ins Leitungsband des Kristalls gehen, das vom Gadolinium dominiert wird.

In Abbildung 5.22 ist die Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung gemessen an der Gadolinium- und Europium- L_{II} -Kante bei 4 K und 45 K dargestellt. Es ist keine Änderung der Kurvenform in Abhängigkeit von der Temperatur festzustellen. Der Intensitätsunterschied zu den in Abbildung 5.21 gezeigten Messungen an den L_{II} -Kanten bei 4 K ist darauf zurückzuführen, daß die gezeigten Daten in zwei verschiedenen Meßzeiten aufgenommen wurden und keine absolute Normierung der Streuintensitäten durchgeführt wurde.

Eine Diskussion der Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung und ein Vergleich der verschiedenen Zusammensetzungen folgt in Abschnitt 6.1.

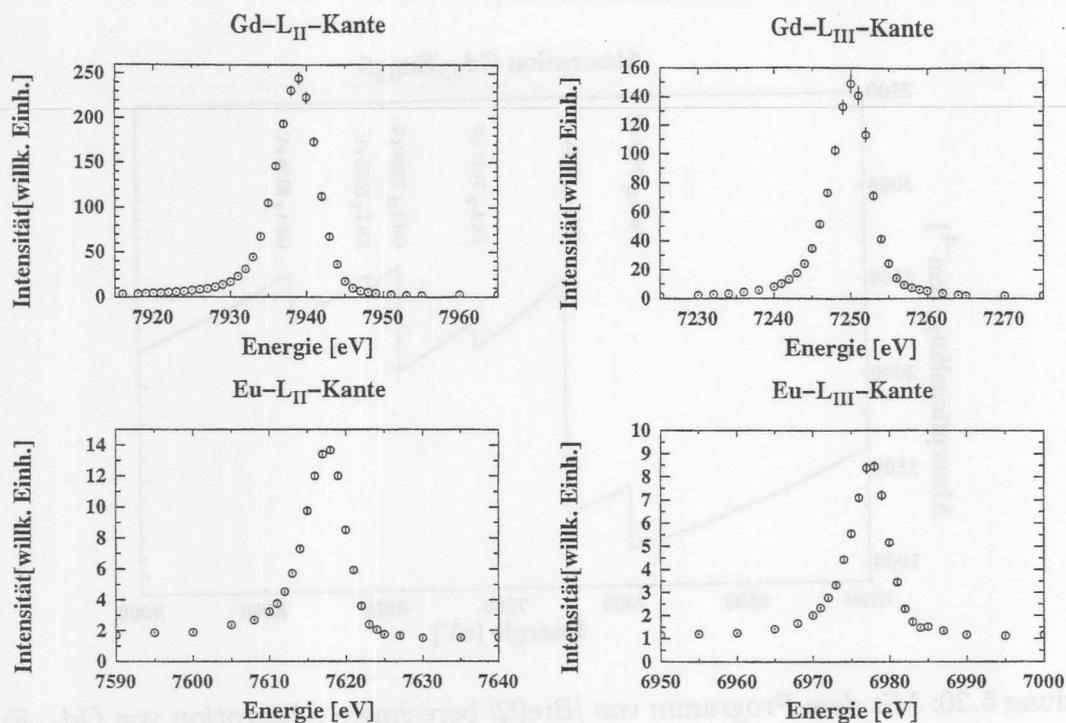


Abbildung 5.21: Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung des $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Mischkristalls bei 4 K. Dargestellt ist die absorptionskorrigierte integrale Intensität, gemessen an den Gadolinium- und Europium-L_{II}- und -L_{III}-Kanten.

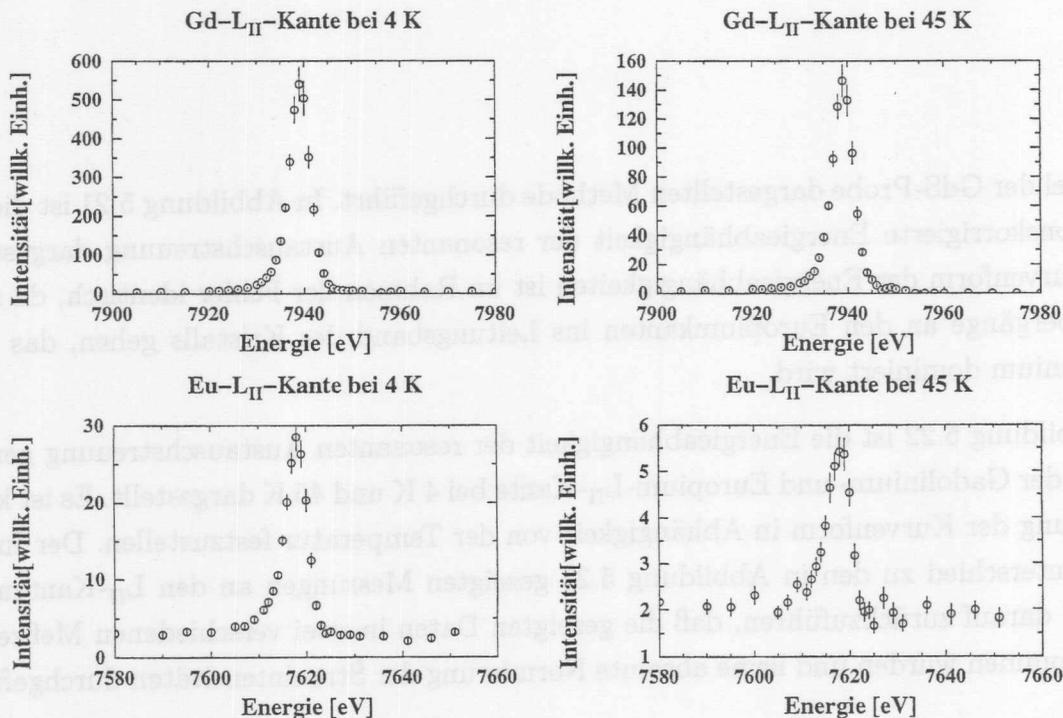


Abbildung 5.22: Absorptionskorrigierte Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung von $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$, gemessen an der Gadolinium- und Europium-L_{II}-Kante bei 4 K und 45 K. Die Kurvenformen stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein.

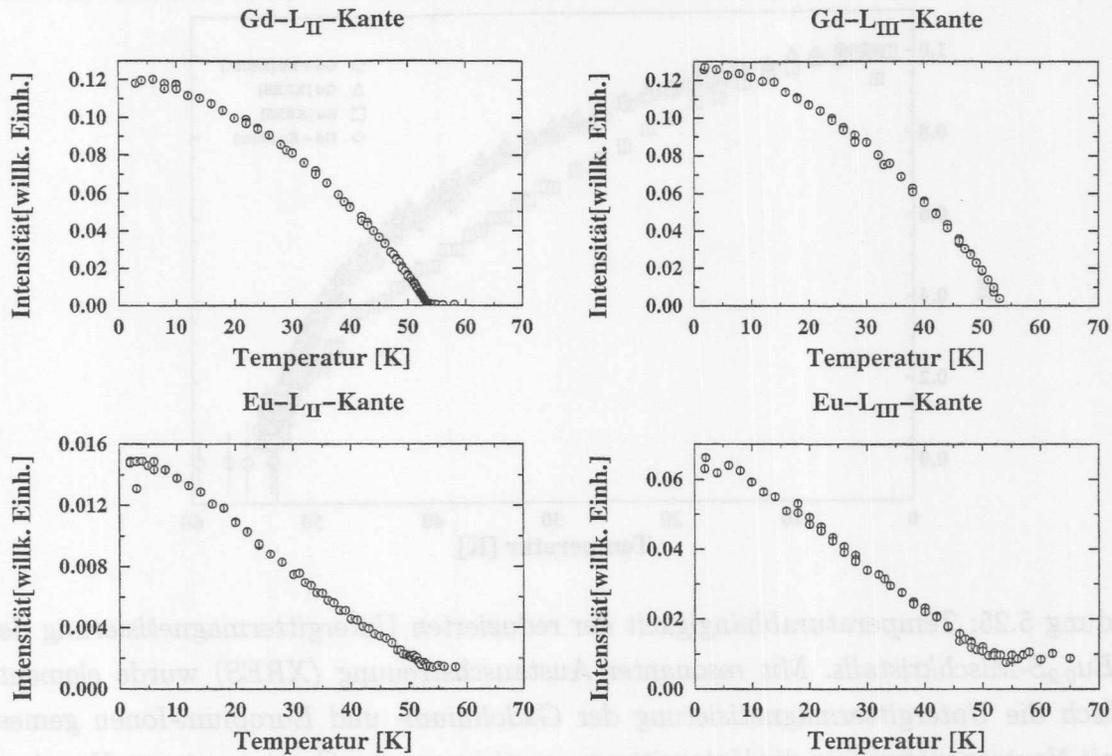


Abbildung 5.23: Temperaturabhängigkeit der integralen Intensität des $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{9}{2})$ -Reflexes der $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Probe. Gemessen wurde an den Gadolinium- und Europium- L_{II} - und L_{III} -Kanten. Diese lagen bei 7938.5 eV, 7248.5 eV (Gadolinium) und 7617.5 eV, 6977.0 eV (Europium). Oberhalb der Néel-Temperatur von 53.3 K tritt nichtresonante nichtmagnetische Streuung auf.

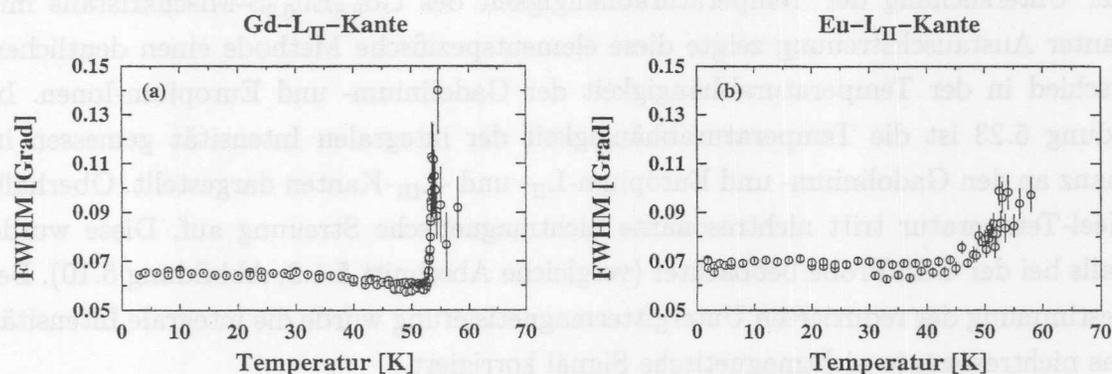


Abbildung 5.24: Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite (FWHM) des $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{9}{2})$ -Reflexes der $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Probe. Dargestellt sind die Messungen an der Gadolinium- und Europium- L_{II} -Kante. In der Nähe der Néel-Temperatur ist eine Verbreiterung des magnetischen Reflexes zu sehen. Diese ist auf kritische Fluktuationen zurückzuführen.

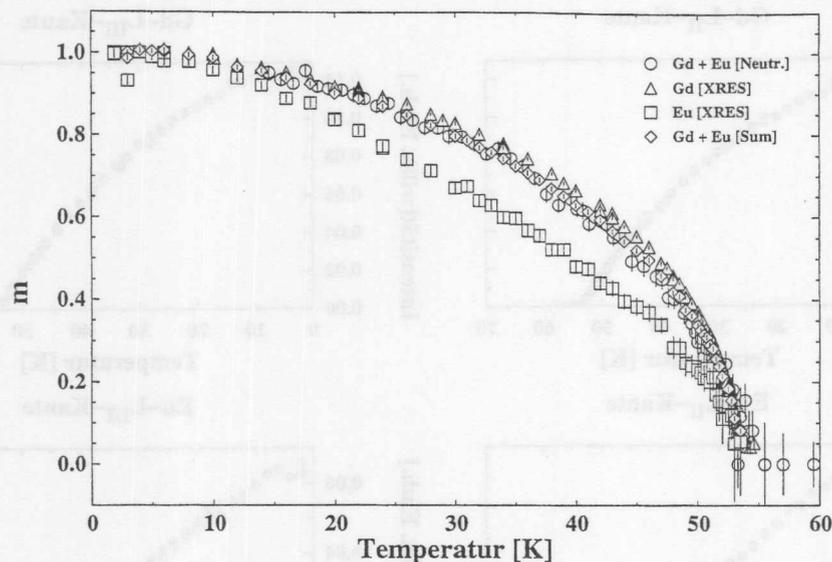


Abbildung 5.25: Temperaturabhängigkeit der reduzierten Untergittermagnetisierung des $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Mischkristalls. Mit resonanter Austauschstreuung (XRES) wurde element-spezifisch die Untergittermagnetisierung der Gadolinium- und Europium-Ionen gemessen, mit Neutronenstreuung die Untergittermagnetisierung des Gesamtsystems. Um einen direkten Vergleich mit den Neutronendaten zu ermöglichen, ist die Summe der entsprechend ihren stöchiometrischen Anteilen gewichteten Untergittermagnetisierungen der Gadolinium- und Europium-Ionen eingezeichnet.

5.2.3 Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Mischkristalls mit resonanter Austauschstreuung zeigte diese elementspezifische Methode einen deutlichen Unterschied in der Temperaturabhängigkeit der Gadolinium- und Europium-Ionen. In Abbildung 5.23 ist die Temperaturabhängigkeit der integralen Intensität gemessen in Resonanz an den Gadolinium- und Europium- L_{II} - und - L_{III} -Kanten dargestellt. Oberhalb der Néel-Temperatur tritt nichtresonante nichtmagnetische Streuung auf. Diese wurde ebenfalls bei der GdS-Probe beobachtet (vergleiche Abschnitt 5.1.3, Abbildung 5.10). Bei der Bestimmung der reduzierten Untergittermagnetisierung wurde die integrale Intensität um das nichtresonante nichtmagnetische Signal korrigiert.

In Abbildung 5.24 ist die Halbwertsbreite des magnetischen $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{9}{2})$ -Reflexes in Resonanz an der Gadolinium- und Europium- L_{II} -Kante aufgetragen. Die Verbreiterung in der Nähe der Néel-Temperatur ist auf kritische Fluktuationen zurückzuführen. Wie in Abschnitt 5.1.3 am Beispiel der GdS-Probe beschrieben, ist aufgrund des Einflusses oberflächennaher

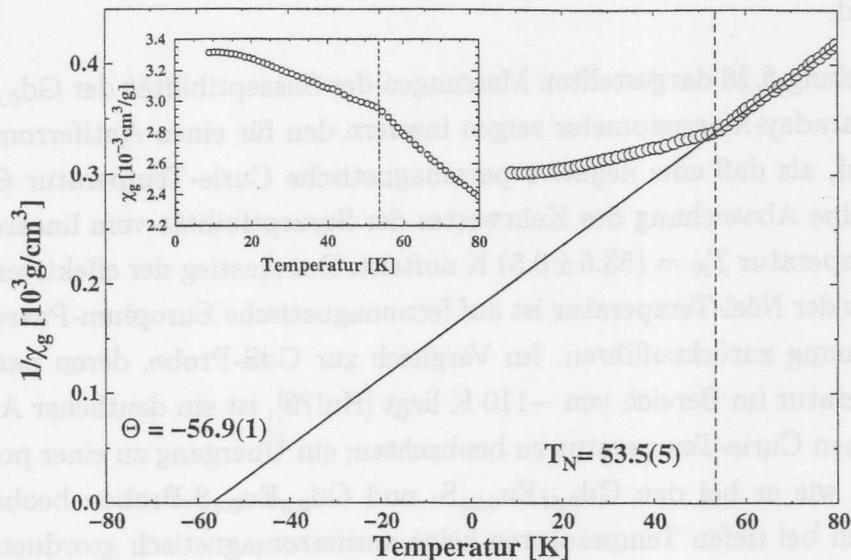


Abbildung 5.26: Temperaturabhängigkeit der reziproken effektiven Suszeptibilität des $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Mischkristalls, die kleine Graphik zeigt die effektive Suszeptibilität. Die Probe wurde im Nullfeld abgekühlt, während der Messung lag ein Feld von 0.5 T an.

Defekte eine Bestimmung der kritischen Exponenten γ und ν nicht möglich.

Um die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Gadolinium- und Europium-Ionen zu verifizieren, wurden die Eigenschaften der $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Probe mit magnetischer Neutronenbeugung untersucht. Aufgrund der hohen Absorption wurden diese Messungen, wie auch die in Abschnitt 5.1.2 vorgestellten Messungen an GdS, am Instrument D9 am Institut Laue Langevin (ILL) mit heißen Neutronen der Wellenlänge 0.47 \AA durchgeführt. Der Absorptionsquerschnitt beträgt bei dieser Energie $\sigma_{Gd} \approx 500 \text{ b}$ für die Gadolinium- und $\sigma_{Eu} \approx 3000 \text{ b}$ für die Europium-Ionen [McL88]. Unter Verwendung von dünnen Proben (0.8 mm) lassen sich in Laue-Geometrie Zählraten von etwa 1000 Neutronen/s in den stärksten magnetischen Reflexen erzielen.

Mit magnetischer Neutronenbeugung wird die Untergittermagnetisierung des Gesamtsystems gemessen. Um einen direkten Vergleich mit den elementspezifischen Messungen mit resonanter Austauschstreuung zu ermöglichen, sind in Abbildung 5.25 die elementspezifischen Temperaturabhängigkeiten der Gadolinium- und Europium-Ionen, sowie deren entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung gewichtete Summe und die Ergebnisse der Neutronenbeugung eingezeichnet. Im Rahmen der Fehlergrenzen stimmen die mit den beiden Methoden bestimmten reduzierten Untergittermagnetisierungen des Gesamtsystems überein. Es konnte somit experimentell verifiziert werden, daß die Temperaturabhängigkeiten der elementspezifischen Untergittermagnetisierungen proportional

zur Wurzel aus den integralen Intensitäten der elementspezifischen resonanten Austauschstreueung sind.

Die in Abbildung 5.26 dargestellten Messungen der Suszeptibilität der $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Probe mit einem Faraday-Magnetometer zeigen insofern den für einen Antiferromagneten typischen Verlauf, als daß eine negative paramagnetische Curie-Temperatur $\Theta = (-56.9 \pm 0.1)$ K und eine Abweichung des Kehrwertes der Suszeptibilität vom linearen Verlauf bei der Néel-Temperatur $T_N = (53.5 \pm 0.5)$ K auftritt. Der Anstieg der effektiven Suszeptibilität unterhalb der Néel-Temperatur ist auf ferromagnetische Europium-Paare und -Cluster höherer Ordnung zurückzuführen. Im Vergleich zur GdS -Probe, deren paramagnetische Curie-Temperatur im Bereich von -110 K liegt [Hul79], ist ein deutlicher Anstieg der paramagnetischen Curie-Temperatur zu beobachten; ein Übergang zu einer positiven Curie-Temperatur, wie er bei den $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ - und $Gd_{0.6}Eu_{0.4}S$ -Proben beobachtet wurde, zeigt, daß sich bei tiefen Temperaturen keine antiferromagnetisch geordnete Phase mehr bildet.

Eine Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung der Gadolinium- und Europium-Ionen und ein Vergleich der verschiedenen Zusammensetzungen folgt in Abschnitt 6.2.

5.3 Untersuchung des $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$ -Mischkristalls

Als zweites System aus dem antiferromagnetisch geordneten Bereich der $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle wurde eine $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$ -Probe untersucht. Diese hat nur einen 6% geringeren Europiumanteil als die in Abschnitt 5.4 beschriebene $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ -Probe, die im Tieftemperaturbereich vom paramagnetischen Zustand direkt in eine Spinglasphase übergeht und somit keine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung mehr zeigt. Für antiferromagnetische Mischkristalle nahe der Phasengrenze zum Spinglas-Bereich wurde für sehr tiefe Temperaturen ein direkter Übergang von der antiferromagnetisch geordneten Phase in den Spinglas-Zustand, ein sogenanntes "reentrant"-Spinglas-Verhalten, vorhergesagt [Ber81b], wie es im Phasendiagramm in Abbildung 4.2 auf Seite 36 dargestellt ist.

5.3.1 Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreueung

Die Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreueung der $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$ -Probe wurde an den Gadolinium- und Europium- L_{II} - und $-L_{III}$ -Kanten gemessen. In Abbildung 5.27

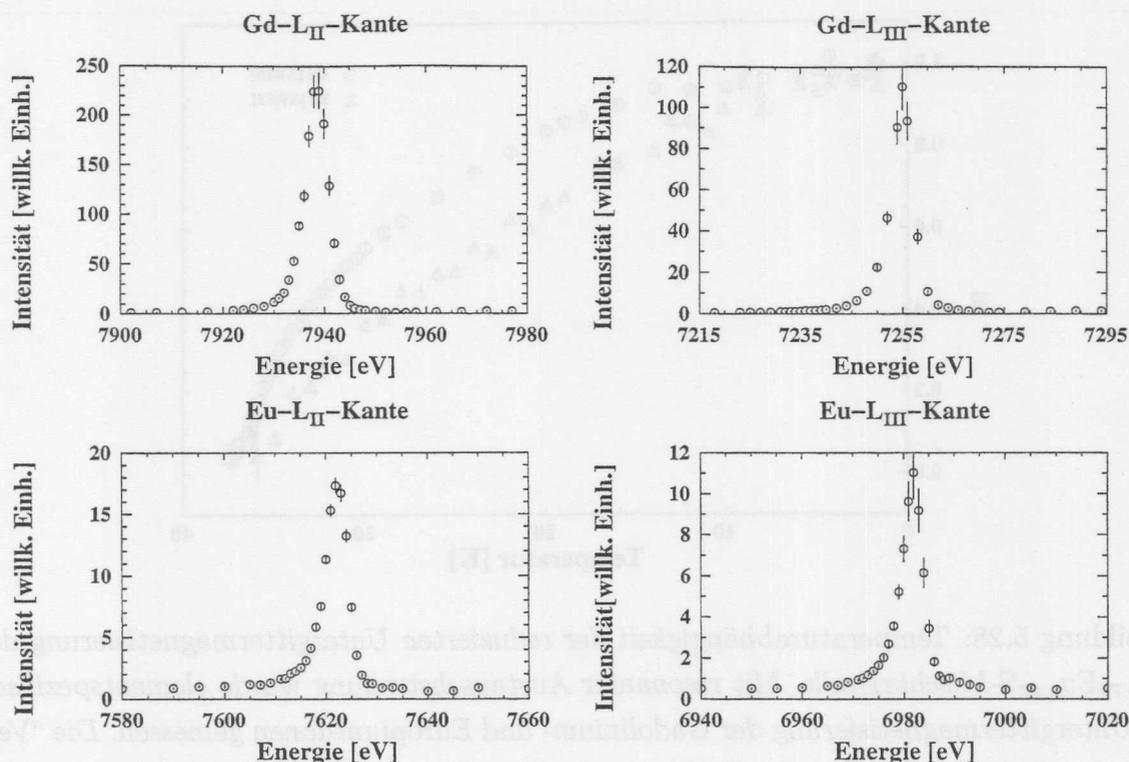


Abbildung 5.27: Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung des $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$ -Mischkristalls bei 4 K. Dargestellt ist die absorptionskorrigierte integrale Intensität, gemessen an den Gadolinium- und Europium- L_{II} - und - L_{III} -Kanten.

sind die absorptionskorrigierten Messungen dargestellt. Diese stimmen qualitativ mit den in Abbildung 5.21 dargestellten Energieabhängigkeiten der $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Probe überein. Ein direkter Vergleich der Intensitäten ist nicht möglich, da keine absolute Normierung der Streuintensität durchgeführt wurde.

5.3.2 Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung

Die Temperaturabhängigkeit des $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$ -Mischkristalls wurde in Resonanz an der Gadolinium- und Europium- L_{II} -Kante gemessen. Ein besonderer Schwerpunkt lag dabei auf dem Verhalten der Probe bei sehr tiefen Temperaturen, da für Systeme nahe am Bereich der Spinglas-Phase ein Übergang vom antiferromagnetisch geordneten Zustand in die Spinglas-Phase vorhergesagt wurde [Ber81b], siehe auch Abbildung 4.2. Durch Erhöhung der Pumpleistung zum Helium-Durchfluß-Kryostaten konnten Temperaturen von bis zu 1.265 K am Probenort erreicht werden. In Abbildung 5.28 ist die gemessene Temperaturabhängigkeit der Probe dargestellt. Im Tieftemperaturbereich konnte keine signifikante

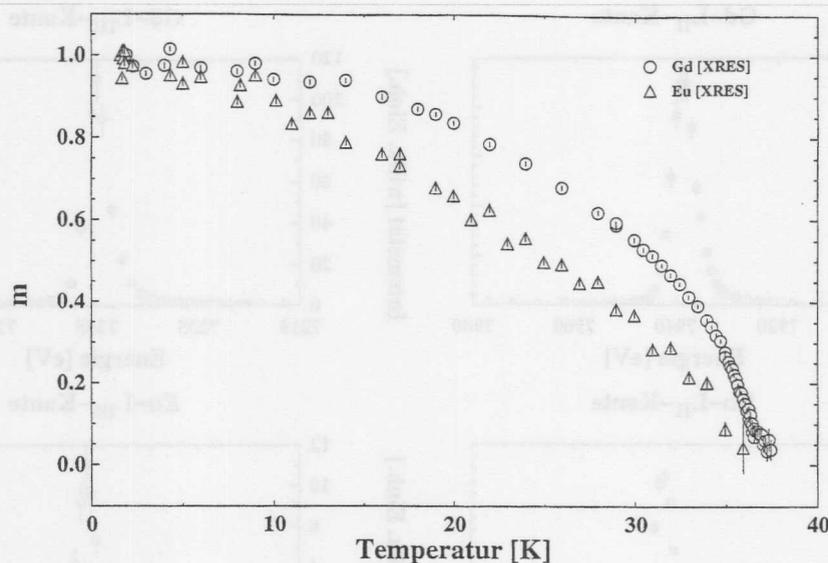


Abbildung 5.28: Temperaturabhängigkeit der reduzierten Untergittermagnetisierung des $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$ -Mischkristalls. Mit resonanter Austauschstreuung wurde elementspezifisch die Untergittermagnetisierung der Gadolinium- und Europium-Ionen gemessen. Die "Versetzungen" sind auf technische Probleme der Beamline zurückzuführen, die Messungen wurden in mehreren Temperaturdurchläufen durchgeführt.

Änderung der integralen Intensität oder der Reflexform beobachtet werden. Die in der Temperaturabhängigkeit der Europium-Ionen auftretenden "Versetzungen" sind auf technische Probleme der Beamline während der in zwei Temperaturzyklen durchgeführten Messungen zurückzuführen. Auftretende Schwankungen in der Position des monochromatischen Strahls konnten nicht vollständig ausgeglichen werden.

5.4 Untersuchung des $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ -Mischkristalls

Messungen am $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ -Mischkristall im Zwei- und Dreikristallaufbau zeigten, daß bei tiefen Temperaturen keine langreichweitige, antiferromagnetische Ordnung mehr vorhanden ist, obwohl erwartet wurde, daß der Übergang zu einem Spinglas-System erst bei Europiumkonzentrationen größer als 40% erfolgt (siehe Abbildung 4.2 auf Seite 36). Um gezielt nach kurzreichweitigen antiferromagnetischen Korrelationen zu suchen, die im reziproken Raum zu sehr breiten Strukturen mit geringer Peakintensität führen, ist es notwendig, ein gutes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis zu bekommen. Zu diesem Zweck wurde ein Polarisationsanalysator aus pyrolytischem Graphit im $\sigma \rightarrow \pi$ Aufbau verwen-

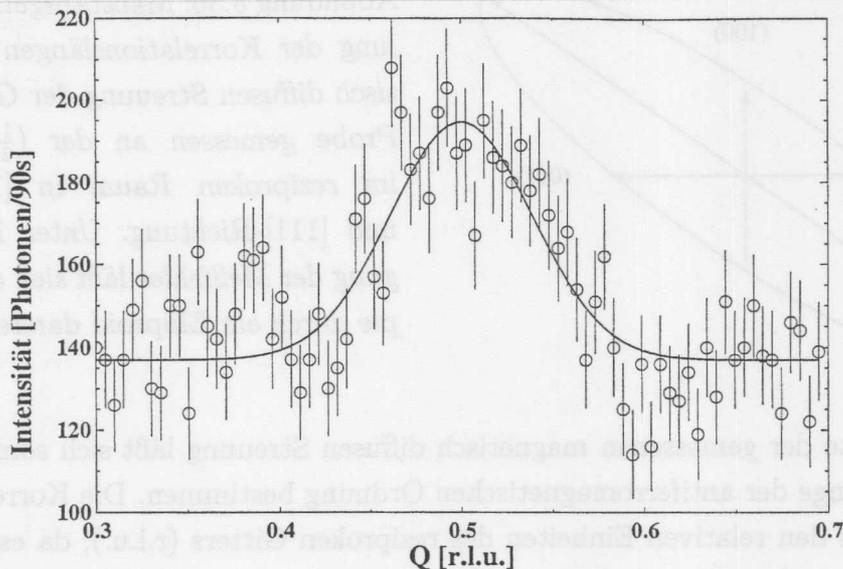


Abbildung 5.29: Linearer Scan im reziproken Raum $(0.3 \ 0.3 \ 4.3) \rightarrow (0.7 \ 0.7 \ 4.7)$ um die $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{9}{2})$ -Position des $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ -Mischkristalls. Die Zählzeit betrug 90 Sekunden an jedem Punkt. Gemessen wurde in Resonanz an der Gadolinium- L_{II} -Kante bei 4 K unter Verwendung eines Polarisationsanalysators in $\sigma \rightarrow \pi$ Geometrie an der Beamline W1 am HASYLAB. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Anpassung mit einer Gaußkurve, um die integrale Intensität zu bestimmen.

det. Der Untergrund, der durch die nichtmagnetische Ladungsstreuung entsteht, wird fast vollständig unterdrückt, da es dabei zu keiner Drehung der Polarisation $\sigma \rightarrow \pi$ kommt, während die magnetische Streuung nachgewiesen werden kann (siehe Gleichungen 2.20 und 2.21 auf Seite 14). An der $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{9}{2})$ -Position im reziproken Raum wurde mit dieser Methode magnetisch diffuse Streuung mit einer Peakintensität von 0.6 Photonen/s auf einem Untergrund von 1.5 Photonen/s und einem Signal-zu-Untergrund-Verhältnis von 0.4 : 1 gemessen, wie in Abbildung 5.29 dargestellt.

Um die magnetisch diffuse Streuung an den halbzahligen Positionen im reziproken Raum mit besserer Statistik zu untersuchen und um nach einer kurzreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung der Europium-Ionen zu suchen, wurden die Messungen an der $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ -Probe an der Beamline ID20 an der ESRF wiederholt. Unter Verwendung des gleichen Meßprinzips konnte eine um den Faktor 6 größere Intensität im magnetischen Signal an der Gadolinium- L_{II} -Kante gemessen werden, das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis betrug 0.7 : 1.

Bei den hier untersuchten breiten Strukturen im reziproken Raum kann die instrumentelle Auflösung, die etwa um drei Größenordnungen besser ist, vernachlässigt werden. Aus der

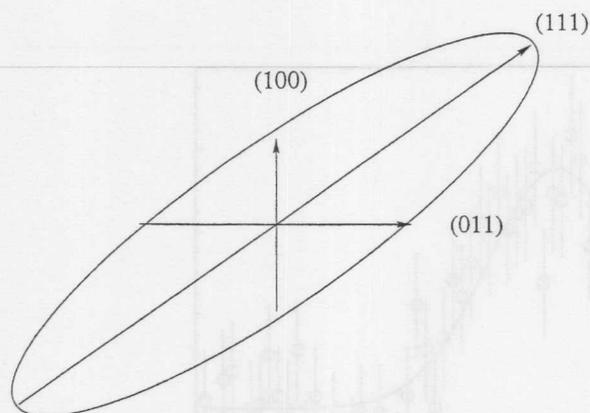


Abbildung 5.30: Maßstabsgetreue Darstellung der Korrelationslängen der magnetisch diffusen Streuung der $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ -Probe gemessen an der $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{7}{2})$ -Position im reziproken Raum in $[100]$ -, $[011]$ - und $[111]$ -Richtung. Unter Berücksichtigung der Meßfehler läßt sich die Anisotropie durch ein Ellipsoid darstellen.

Halbwertsbreite der gemessenen magnetisch diffusen Streuung läßt sich somit direkt die Korrelationslänge der antiferromagnetischen Ordnung bestimmen. Die Korrelationslänge ergibt sich aus den relativen Einheiten des reziproken Gitters (r.l.u.), da es sich um ein kubisches System handelt, mit Hilfe der Formel:

$$\xi = d \cdot \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\text{FWHM}_{hkl}}. \quad (5.2)$$

Dabei ist d die Gitterkonstante und FWHM_{hkl} die Halbwertsbreite in $[hkl]$ -Richtung. Bei 4 K hat die $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ -Probe eine Gitterkonstante von 5.66 \AA . Aus der in Abbildung 5.29 gezeigten Messung an der $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{9}{2})$ -Position in $[111]$ -Richtung ergibt sich eine Korrelationslänge von $105 \pm 12 \text{ \AA}$. An der ESRF wurden Messungen an der $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{7}{2})$ -Position durchgeführt. Dabei ergaben sich als Korrelationslängen $168 \pm 11 \text{ \AA}$ für die $[111]$ -, $73 \pm 6 \text{ \AA}$ für die $[011]$ - und $46 \pm 4 \text{ \AA}$ für die $[100]$ -Richtung. In Abbildung 5.30 sind die an der $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{7}{2})$ -Position gemessenen Korrelationslängen graphisch dargestellt. Eine ellipsoide Form der Anisotropie ist unter Berücksichtigung der Meßfehler mit den gemessenen Korrelationslängen vereinbar. Nicht berücksichtigt in der graphischen Darstellung wurde die symmetrieäquivalente $[1\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung, diese sollte im ungeordneten Zustand der $[111]$ -Richtung äquivalent sein.

Bei Messungen an der Europium- L_{II} -Kante wurden keine magnetischen Streuintensitäten gefunden. Unter der Annahme, daß die mittleren magnetischen Momente der Gadolinium- und Europium-Ionen gleich groß sind, lag die Nachweisgrenze von antiferromagnetisch angeordneten Europium-Ionen bei der Messung an der ESRF etwa bei einer Korrelationslänge von 30 \AA , das entspricht fünf bis sechs Elementarzellen. Die Europium-Ionen nehmen demnach nicht an der kurzreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung der Gadolinium-Ionen teil, es bilden sich keine geordneten Bereiche mit einer Korrelationslänge größer als 30 \AA .

Wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, zeigen reine GdS-Proben eine antiferromagnetische

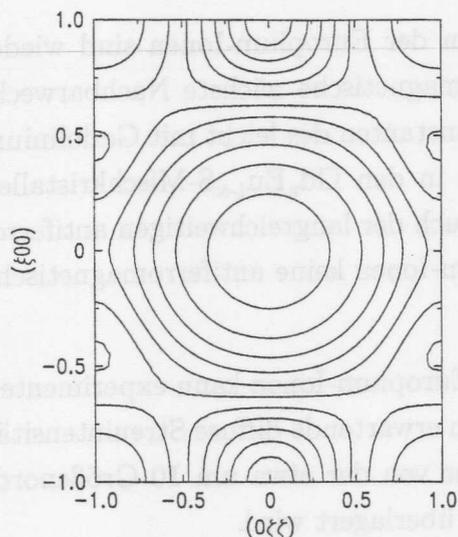


Abbildung 5.31: Darstellung der Fourier-transformierten Suszeptibilität des GdS-Kristalls bei 70 K, die mit Hilfe von Gleichung 5.3 aus der Fourier-transformierten Kopplungskonstante $J(\vec{K})$ berechnet wurde. Es wurden die 12 nächsten und 6 übernächsten Nachbarn berücksichtigt. Als Kopplungskonstanten wurden $J_1 = -0.42$ K und $J_2 = -0.91$ K verwendet (vergleiche Tabelle 6.2 auf Seite 88).

Ordnung vom Typ II. Die überwiegende Wechselwirkung ist dabei die zwischen übernächsten Nachbarn und somit den beiden Untergittern, die die antiferromagnetische Ordnung in [111]-Richtung herstellt und automatisch auch zu einer parallelen Ausrichtung der Spins in den {111}-Ebenen führt [Hel88]. Bei der hier untersuchten $\text{Gd}_{0.67}\text{Eu}_{0.33}\text{S}$ -Probe ist jedes dritte Gadolinium-Ion durch ein Europium-Ion ersetzt worden. Aufgrund der strukturellen Unordnung, verursacht von den stochastisch auf den Gadolinium-Gitterplätzen verteilten Europium-Ionen, und der Frustration, wird der Aufbau einer langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen verhindert.

Die Suszeptibilität eines paramagnetischen Systems ergibt sich ganz allgemein nach dem Curie-Weiß Gesetz. Verallgemeinert man dieses, so ergibt sich folgender vom Streuvektor \vec{K} abhängende Ausdruck für die Suszeptibilität im paramagnetischen Bereich [Brü88]:

$$\chi(\vec{K}) = \frac{g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T - 2S(S+1)J(\vec{K})}, \quad (5.3)$$

wobei $J(\vec{K})$ die Fourier-transformierte Kopplungskonstante ist. In Abbildung 5.31 ist die Abhängigkeit der Suszeptibilität vom Streuvektor für GdS bei 70 K im paramagnetischen Bereich dargestellt. Es zeigt sich keine Bevorzugung der [111]-Richtung, so daß auch bei der $\text{Gd}_{0.67}\text{Eu}_{0.33}\text{S}$ -Probe nicht zu erwarten ist, daß die Anisotropie der Korrelationslänge auf eine Anisotropie der Suszeptibilität zurückzuführen ist.

Die am $\text{Gd}_{0.67}\text{Eu}_{0.33}\text{S}$ -System gemessene deutlich größere Korrelationslänge in [111]-Richtung läßt sich so interpretieren, daß es weiterhin in der [111]-Richtung zu einer antiferromagnetischen Anordnung der Spins über Bereiche von etwa 10 bis 20 Ionen kommt, sich jedoch, aufgrund der Frustration durch die Europium-Ionen, in den {111}-Ebenen nur noch sehr begrenzt eine parallele Anordnung der Spins durchsetzt.

Ein Drittel der nächsten und übernächsten Nachbarn der Europium-Ionen sind wiederum Europium-Ionen. Bei diesen dominiert die ferromagnetische nächste Nachbarwechselwirkung, wenn man annimmt, daß die Kopplungskonstanten des leicht mit Gadolinium dotierten EuS näherungsweise auch die Verhältnisse in den $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristallen beschreiben. Diese Gegebenheit und der Zusammenbruch der langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung führen dazu, daß die Europium-Ionen keine antiferromagnetische kurzreichweitige Ordnung ausbilden.

Eine kurzreichweitige ferromagnetische Ordnung der Europium-Ionen kann experimentell mit unserem Aufbau nicht untersucht werden, da die zu erwartende diffuse Streuintensität an der Position der Hauptreflexe im reziproken Gitter von der etwa um 10 Größenordnungen größeren Streuintensität der Ladungs-Reflexe überlagert wird.

Messungen mit heißen Neutronen der Wellenlänge 0.47 \AA an einer $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ -Probe zeigten keine magnetischen Streuintensitäten an den halbzahligen Positionen. Die instrumentelle Auflösung des Instruments D9 am ILL ist etwa um zwei bis drei Größenordnungen schlechter als an den Experimentierplätzen W1 und ID20, so daß auch die Untersuchung von sehr breiten Strukturen prinzipiell möglich ist. Aufgrund des großen Absorptionsquerschnitts der Europium-Ionen, dem gegenüber der $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Probe höheren Europiumanteil und dem Umstand, daß nur noch die Gadolinium-Ionen an der antiferromagnetischen Ordnung teilnehmen, reichte die Intensität des Neutronenstrahls zur Untersuchung der magnetischen Nahordnung nicht aus.

5.4.1 Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung

Die Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung an der Gadolinium- L_{II} -Kante wurde am $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{9}{2})$ -Reflex am HASYLAB und am $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{7}{2})$ -Reflex an der ESRF gemessen. In Abbildung 5.32 sind die beiden gemessenen Kurven graphisch dargestellt. Die Abweichung der beiden Kurven in der absoluten Energieskala sind auf Ungenauigkeiten in der Energiekalibrierung der Doppelmonochromatoren der beiden Beamlines zurückzuführen. Die Kurvenform der Energieabhängigkeit, die aufgrund der schlechten Statistik nur ungenau gemessen werden konnte, ist vergleichbar mit den Messungen an den anderen Proben. Eine ausführliche Diskussion wird in Abschnitt 6.1 vorgenommen.

5.4.2 Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung

Die Temperaturabhängigkeit der mit resonanter Austauschstreuung gemessenen integralen Intensität der magnetisch diffusen Streuung an der $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{7}{2})$ - und $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{9}{2})$ -Position ist in

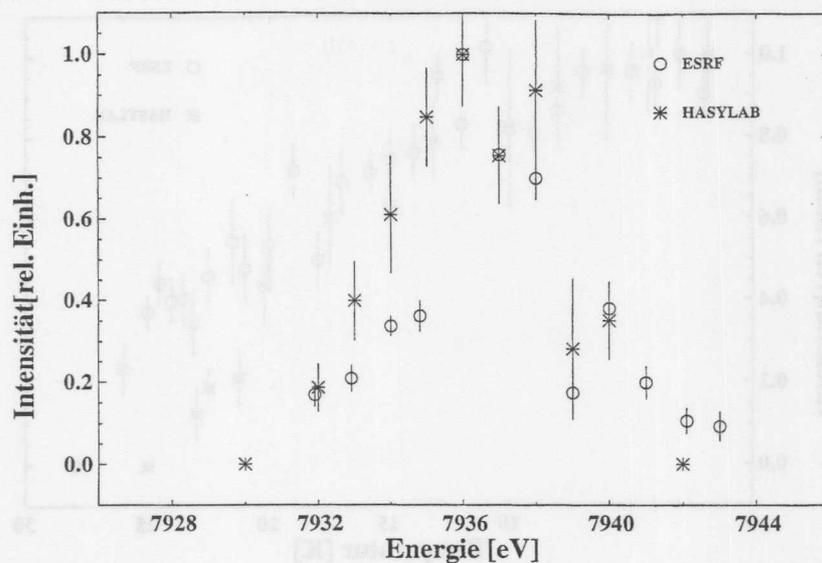


Abbildung 5.32: Energieabhängigkeit der mit resonanter Austauschstreuung gemessenen diffusen Streuung des $\text{Gd}_{0.67}\text{Eu}_{0.33}\text{S}$ -Mischkristalls. Dargestellt sind Messungen durchgeführt an der Beamline W1 am HASYLAB an der $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{9}{2})$ -Position und an der Beamline ID20 an der ESRF an der $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{7}{2})$ -Position im reziproken Raum. Die an der ESRF gemessenen Daten wurden um -2.5 eV auf der Energieskala verschoben, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen.

Abbildung 5.33 dargestellt. Bei der Messung an der ESRF konnte die Temperatur der Probe nur mit Hilfe des Regelsensors des Kryostaten bestimmt werden, weshalb Abweichungen der Proben temperatur von bis zu einem Kelvin von der Regeltemperatur nicht ausgeschlossen werden können. Die Temperatur, bis zu der magnetisch diffuse Streuung beobachtet werden kann, liegt zwischen 23 und 26 K. Die Messungen wurden jeweils beim Erwärmen durchgeführt. Aufgrund der langen Meßzeiten und der schlechten Statistik wurde nicht versucht, eine Hysterese zu beobachten.

In Abbildung 5.34 ist die Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität dargestellt. Bei $T_1 \approx 22$ K ist eine Abweichung vom linearen Verlauf zu beobachten und es ergibt sich, im Gegensatz zu den antiferromagnetischen Systemen (vergleiche Abbildung 5.26), aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse eine positive paramagnetische Curie-Temperatur von 12.0 ± 0.1 K. Die hier bestimmte "Übergangstemperatur" $T_1 \approx 22$ K ist konsistent mit den Ergebnissen der resonanten Austauschstreuung.

Da im Spinglas-Zustand unterhalb der sogenannten "freezing"-Temperatur T_f die magnetischen Momente eingefroren sind, wird T_f mit dem Maximum in der frequenzabhängigen Suszeptibilität identifiziert [Bin86]. Die magnetischen Eigenschaften der $\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$

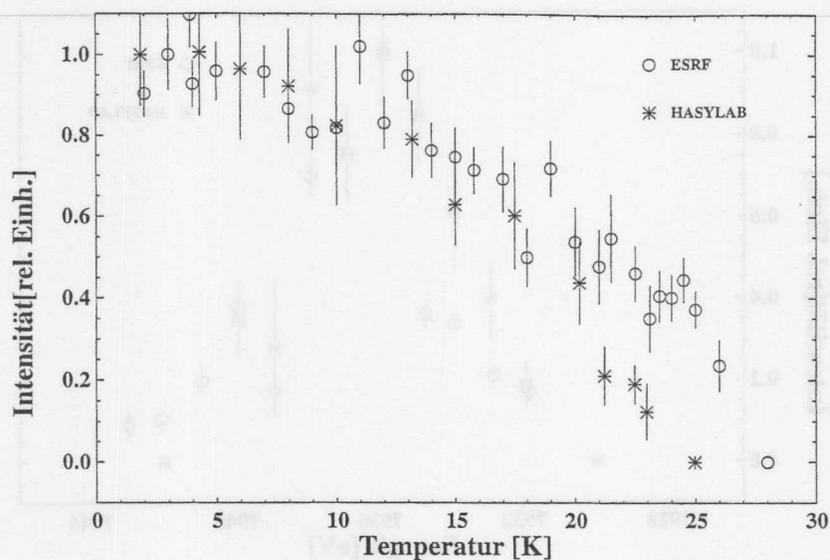


Abbildung 5.33: Temperaturabhängigkeit der mit resonanter Austauschstreuung gemessenen diffusen Streuung des $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ -Mischkristalls. Gemessen wurde in Resonanz an der Gadolinium- L_{II} -Kante an der $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{9}{2})$ - (HASYLAB) und $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{7}{2})$ -Position (ESRF) im reziproken Raum.

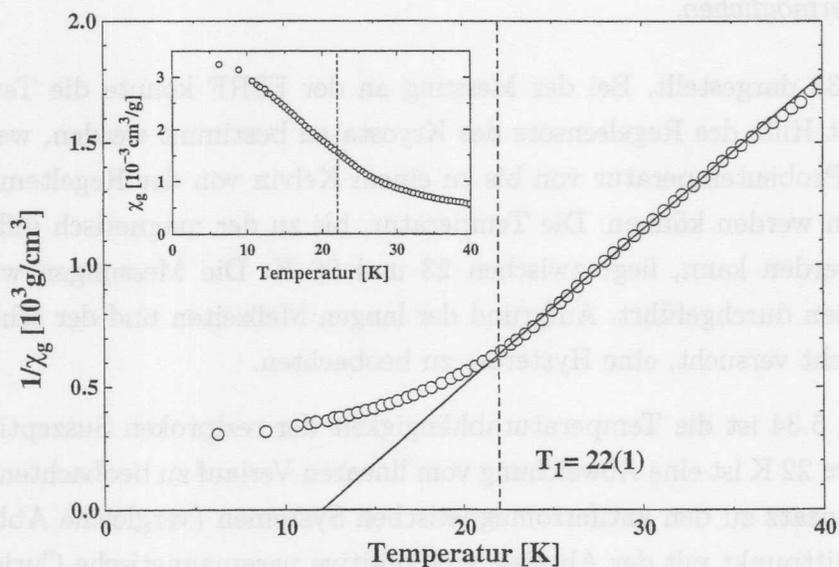


Abbildung 5.34: Temperaturabhängigkeit der reziproken effektiven Suszeptibilität des $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ -Mischkristalls, die kleine Graphik zeigt die effektive Suszeptibilität. Es wurde in einem Feld von 0.1 T beim Abkühlen gemessen.

Mischkristalle im Spinglas-Zustand wurden mit verschiedenen magnetischen Meßmethoden untersucht, die die makroskopischen Eigenschaften des Festkörpers erfassen [Tho79, Ber81b]. Dabei wurden bei $\text{Gd}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{S}$ - und $\text{Gd}_{0.57}\text{Eu}_{0.43}\text{S}$ -Proben mit frequenzabhängigen Suszeptibilitätsmessungen "freezing"-Temperaturen T_f von 19 K beziehungsweise 14.5 K beobachtet [Tho79], während bei Messungen mit einer Faraday-Waage die inverse Suszeptibilität unterhalb von etwa 23 K bis 25 K vom linearen Verhalten abwich, vergleichbar mit den im Rahmen dieser Arbeit an den $\text{Gd}_{0.67}\text{Eu}_{0.33}\text{S}$ - und $\text{Gd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{S}$ -Proben durchgeführten Messungen (siehe Abbildung 5.34 und 5.35). Bei zwei weiteren Proben, $\text{Gd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{S}$ und $\text{Gd}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{S}$, wurde keine "freezing"-Temperatur beobachtet, die Suszeptibilität geht für tiefe Temperaturen in die Sättigung über [Tho79], die Autoren charakterisieren diese Systeme als antiferromagnetisch und geben Néel-Temperaturen im Bereich von 50 K bis 60 K an.

Die an der $\text{Gd}_{0.67}\text{Eu}_{0.33}\text{S}$ -Probe durchgeführten Röntgenstreuexperimente, bei denen die gemittelten mikroskopischen Eigenschaften der Probe gemessen wurden, zeigen, daß es aufgrund von Frustrationseffekten zum Zusammenbruch der langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung kommt und sich unterhalb einer Temperatur T_1 von etwa 23 K bis 26 K über einige 10 Å bis 100 Å antiferromagnetisch korrelierte Bereiche bilden. Allerdings konnte für die $\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$ -Mischkristalle im Konzentrationsbereich von $x = 0.6$ bis $x = 0.7$ kein Einfrieren der magnetischen Momente beobachtet werden [Tho79]. Dies ist wahrscheinlich auf Entmischungen der Pulverproben zurückzuführen. Messungen der frequenzabhängigen Suszeptibilität an den in dieser Arbeit untersuchten Einkristallen sind geplant.

Die $\text{Gd}_{0.67}\text{Eu}_{0.33}\text{S}$ -Probe befindet sich somit bei tiefen Temperaturen in einem Zustand, in dem eine langreichweitige Ordnung nicht aufgebaut werden kann, es werden nur kurzreichweitige antiferromagnetische Korrelationen beobachtet. Eine Bestätigung des für den Spinglas-Zustand typischen Einfrierens der magnetischen Momente steht noch aus.

5.5 Untersuchung des $\text{Gd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{S}$ -Mischkristalls

Der $\text{Gd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{S}$ -Kristall wurde an der Beamline W1 am HASYLAB nach der gleichen Methode wie der $\text{Gd}_{0.67}\text{Eu}_{0.33}\text{S}$ -Kristall untersucht, um mit resonanter Austauschstreuung die magnetisch diffuse Streuung zu messen. Vergleichende Messungen an den (004)- und (115)-Hauptreflexen ergaben, daß bei der Beugung am $\text{Gd}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{S}$ -Kristall etwa die gleichen Streuintensitäten wie am $\text{Gd}_{0.67}\text{Eu}_{0.33}\text{S}$ -Kristall vorhanden sind. Es konnte an der $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{9}{2})$ -Position jedoch keine magnetisch diffuse Streuintensität detektiert werden. Unter

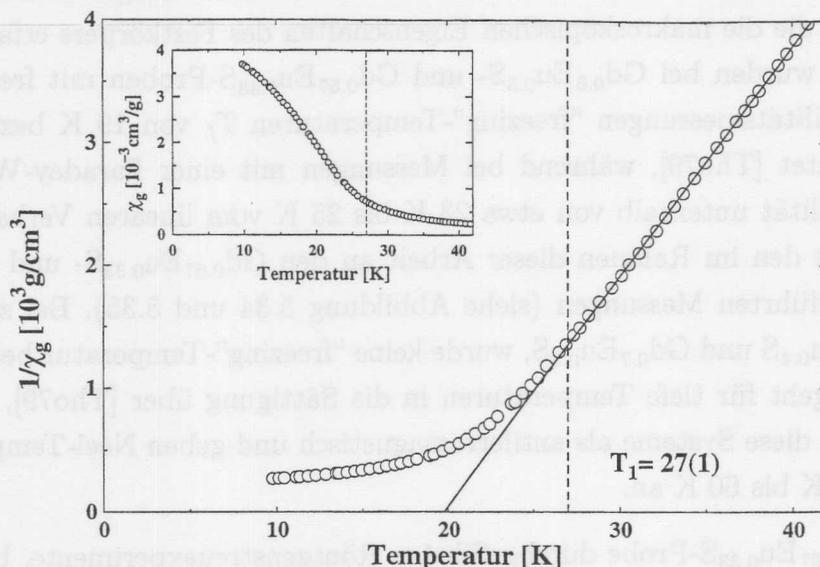


Abbildung 5.35: Temperaturabhängigkeit der reziproken effektiven Suszeptibilität des $Gd_{0.6}Eu_{0.4}S$ -Mischkristalls, die kleine Graphik zeigt die effektive Suszeptibilität. Es wurde in einem Feld von $0.1 T$ beim Abkühlen gemessen.

der Annahme, daß die mittleren magnetischen Momente der Gadolinium- und Europium-Ionen gleich groß sind, ist als Nachweisgrenze eine Korrelationslänge von etwa 60 \AA anzusehen. Es gibt folglich im $Gd_{0.6}Eu_{0.4}S$ -Kristall keine antiferromagnetischen Korrelationen der Gadolinium- oder Europium-Ionen über mehr als 60 \AA .

Messungen der Suszeptibilität, dargestellt in Abbildung 5.35, ergaben eine paramagnetische Curie-Temperatur von $19.8 \pm 0.1 \text{ K}$ und eine "Übergangstemperatur" von etwa 27 K . Die im Vergleich zur $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ -Probe größere paramagnetische Curie-Temperatur und die schwächere Abweichung vom linearen Verlauf bei tiefen Temperaturen zeigen, daß sich eine kurzreichweitige antiferromagnetische Ordnung ausbilden kann. Die Korrelationslänge jedoch liegt unterhalb der Nachweisgrenze der resonanten Austauschstreuung.

Kapitel 6

Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel wird die Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstrahlung und die Temperaturabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit diskutiert.

6.1 Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstrahlung

Die Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstrahlung wurde bei den Gd³⁺-8-Mikrokristallen mit Zinnzusatzstrahlung von $\tau = 1.0$ bis $\tau = 0.05$ untersucht (siehe Kap. 5, Abbildungen 5.4, 5.21, 5.22, 5.27 und 5.32). Alle gemeinsamen Absorptionsspektren für Energieabhängigkeiten zeigen einen Kurvenverlauf, der, unter Berücksichtigung der Energieaufhebung des Instrumentes, ungefähr der Form einer Lorentz-Kurve entspricht; die Kurven sind jedoch nicht symmetrisch. Als Ausgangspunkt zur Beschreibung der Kurvenform dient die in Gleichung 2.13 gegebene allgemeine Streuungsgleichung. Der Anteil der nichtresonanten Ladungs- und magnetischen Streuung beträgt:

$$(6.1) \quad \left\{ \sum_{\mathbf{q}} \left| \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right|^2 \right\} \sum_{\mathbf{r}} \left| \sum_{\mathbf{r}'} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \right|^2 = \dots$$

$$\sum_{\mathbf{r}} \left| \sum_{\mathbf{r}'} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \right|^2 = \dots$$

$$(6.2) \quad \left\{ \sum_{\mathbf{q}} \left| \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right|^2 \right\} \left\{ \frac{-i(\mathbf{R} \times \mathbf{H})}{R^2} \cdot \mathbf{q} + \frac{1}{2} \frac{d\mathbf{q}}{dt} \cdot \mathbf{r} \right\} \left| \sum_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right|^2 = \dots$$

Kapitel 6

Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel wird die Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung und die Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung diskutiert.

6.1 Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung

Die Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung wurde bei den $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristallen mit Zusammensetzungen von $x = 1.0$ bis $x = 0.67$ untersucht (siehe Kapitel 5, Abbildungen 5.4, 5.21, 5.22, 5.27 und 5.32). Alle gemessenen absorptionskorrigierten Energieabhängigkeiten zeigen einen Kurvenverlauf, der, unter Berücksichtigung der Energieauflösung des Instrumentes, ungefähr der Form einer Lorentz-Kurve entspricht; die Kurven sind jedoch leicht asymmetrisch. Als Ausgangspunkt zur Beschreibung der Kurvenform dient die in Gleichung 2.12 gegebene allgemeine Streuamplitude. Der Anteil der nichtresonanten Ladungs- und magnetischen Streuung beträgt:

$$A_{lad} = -\frac{e^2}{mc^2} \epsilon_{\lambda}^{\prime\alpha*} \epsilon_{\lambda}^{\beta} \sum_{n,s} e^{i\vec{K}\cdot(\vec{n}+\vec{d}_s)-W_s} \sum_a p_a \left\{ \langle a | \sum_i^{(n,s)} e^{i\vec{K}\vec{r}_i} | a \rangle \delta^{\alpha\beta} \right\}, \quad (6.1)$$

$$A_{mag} = -\frac{e^2}{mc^2} \epsilon_{\lambda}^{\prime\alpha*} \epsilon_{\lambda}^{\beta} \sum_{n,s} e^{i\vec{K}\cdot(\vec{n}+\vec{d}_s)-W_s} \sum_a p_a \cdot \left\{ -i \frac{\hbar\omega}{mc^2} \langle a | \sum_i^{(n,s)} e^{i\vec{K}\vec{r}_i} \left\{ \frac{-i(\vec{K} \times \vec{p}_i)^\gamma}{\hbar\vec{K}^2} A^{\alpha\beta\gamma} + \vec{s}_i^\gamma B^{\alpha\beta\gamma} \right\} | a \rangle \right\}. \quad (6.2)$$

Wie eine Polarisationsanalyse der resonanten Austauschstreuung ergab (siehe Abschnitt 5.1.4), liefert nur der elektrische Dipolübergang einen nennenswerten Beitrag zum resonanten Teil der Streuamplitude. Gleichung 2.12 läßt sich somit unter Verwendung der Gleichungen 2.19, 6.1 und 6.2 vereinfacht darstellen durch:

$$A(E) = A_{lad} + iA_{mag} + A_{res}^{dd} \quad (6.3)$$

Alle weiteren Terme zweiter Ordnung aus Gleichung 2.12, die unter anderem den imaginären Anteil des Formfaktors in der Nähe einer Absorptionskante beschreiben, wurden vernachlässigt. Die Amplituden der Ladungsstreuung A_{lad} und der rein magnetischen Streuung A_{mag} sind, da die $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle ein kubisches Gitter und somit eine zentrosymmetrische Struktur besitzen, unter der Annahme, daß es sich um ideale Kristalle handelt, real.

Der resonante Anteil an der Streuamplitude läßt sich vereinfacht darstellen:

$$A_{res}^{dd} = \frac{1}{E} \cdot \frac{a_{lad} + ia_{mag}}{\Delta E - i\frac{\Gamma}{2}} \quad (6.4)$$

Die Energie der einfallenden Röntgenstrahlung ist $E = \hbar\omega$, und Γ ist die natürliche Lebensdauererweiterung des angeregten Zustandes $|c\rangle$ (siehe Gleichung 2.19). Der Term $\Delta E = E_a - E_c + \hbar\omega$ sorgt für eine Resonanzüberhöhung, wenn die Energie der einfallenden Röntgenstrahlen sich der Energiedifferenz $E_c - E_a$ des angeregten und des Grundzustandes nähert. Wie in Abschnitt 2.1.3 ausgeführt wurde, beschreibt der komplexe 2. Term aus Gleichung 2.19, hier mit a_{mag} abgekürzt, ein rein magnetisches Phänomen. Die weiteren Terme, zusammengefaßt unter a_{lad} , die unter anderem einen Beitrag zur resonanten Ladungsstreuung liefern, können vernachlässigt werden. Für die Streuamplitude folgt:

$$A(E) = A_{lad} + iA_{mag} + \frac{1}{E} \cdot \frac{ia_{mag}}{\Delta E - i\frac{\Gamma}{2}} \quad (6.5)$$

Die im Experiment gemessene Streuintensität ist proportional zum Betragsquadrat der Streuamplitude:

$$|A(E)|^2 = A_{lad}^2 + A_{mag}^2 + \frac{4a_{mag}^2}{E^2\Gamma^2} - 8A_{mag} \frac{a_{mag}\Delta E}{E\Gamma^2} + 4A_{lad} \frac{a_{mag}}{E\Gamma} \quad (6.6)$$

Der Term $-8A_{mag} \frac{a_{mag}\Delta E}{E\Gamma^2}$, der von der Stärke der nichtresonanten magnetischen Streuung und der resonanten Austauschstreuung abhängt, sorgt aufgrund des Vorzeichenwechsels von ΔE an der Absorptionskante für eine Asymmetrie. Ansonsten ist die Funktion bis auf eine Konstante Lorentz-förmig.

Messungen einige 10 bis 100 eV von der Resonanz entfernt ergaben eine nicht verschwindende Streuintensität. Diese Streuintensität fernab von der Resonanz ist auf nichtresonante magnetische Streuung, aber auch auf Ladungsstreuung, deren Ursprung nicht

bekannt ist, zurückzuführen. Wie in Abbildung 5.10 dargestellt wird, ist die an den halbzahligen Positionen im reziproken Raum gefundene Ladungsstreuung oberhalb der Néel-Temperatur temperaturunabhängig und nicht auf magnetische Phänomene zurückzuführen. Unterhalb der Néel-Temperatur sind zusätzlich Beiträge der nichtresonanten magnetischen Streuung und der resonanten Austauschstreuung zu sehen. Der magnetische Anteil der nichtresonanten Streuintensität verursacht, wie in Gleichung 6.6 beschrieben, eine leichte Asymmetrie der ansonsten Lorentz-förmigen Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung. Der Anteil, der durch Ladungsstreuung verursacht wird, ändert nicht die Kurvenform und sorgt für einen von der Energie unabhängigen, zusätzlichen additiven Term. Dabei wurden die in der Nähe der Absorptionskante vorhandenen realen und imaginären Anteile der resonanten Ladungsstreuung vernachlässigt, da diese nicht von magnetischen Anteilen getrennt werden können.

Bei der Anpassung der Funktion 6.6 an die gemessenen Energieabhängigkeiten muß die Energieauflösung des Experiments berücksichtigt werden. Diese wurde experimentell aus Rockingscans des Doppelmonochromators bestimmt und ist näherungsweise Gauß-förmig. Aus der Bragg-Gleichung folgt für die Energieauflösung:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \cot \vartheta \Delta \vartheta. \quad (6.7)$$

Typische Werte liegen im Bereich von 2 bis 5 eV. Diese näherungsweise Bestimmung der Energieauflösung berücksichtigt nicht hinter dem Monochromator liegende Komponenten, wie zum Beispiel den Spiegel, der die Divergenz des monochromatischen Strahls ändert, oder Blendensysteme, die den Strahl einschränken. Eine genaue Bestimmung der Energieauflösung am Ort der Probe mit Hilfe eines Analysators wurde nicht durchgeführt.

In Abbildung 6.1 sind exemplarisch Anpassungen mit der Funktion 6.6, gefaltet mit einer die Energieauflösung repräsentierenden Gauß-Kurve, dargestellt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Es ist eine qualitative Übereinstimmung mit den Meßkurven festzustellen, jedoch sind noch leichte Abweichungen in den Flanken der Funktion zu beobachten. Diese sind zurückzuführen auf die nur näherungsweise beschriebene Energieauflösung des Experiments und auf die Vernachlässigung der Form des $5d$ -Energiebandes. Eine Trennung der Beiträge der Ladungsstreuung A_{lad} und der nichtresonanten magnetischen Streuung A_{mag} ist aufgrund der schlechten Statistik in den Randbereichen der Energieabhängigkeit nicht möglich. Die Ladungsstreuung wurde bei den Anpassungen an den Gadolinium-Kanten vernachlässigt, da sie nur einen sehr geringen Beitrag liefert und keinen Einfluß auf die Form der Kurve hat. Bei den Messungen an den Europium-Kanten mußte die Ladungsstreuung in Form eines konstanten Untergrundes berücksichtigt werden.

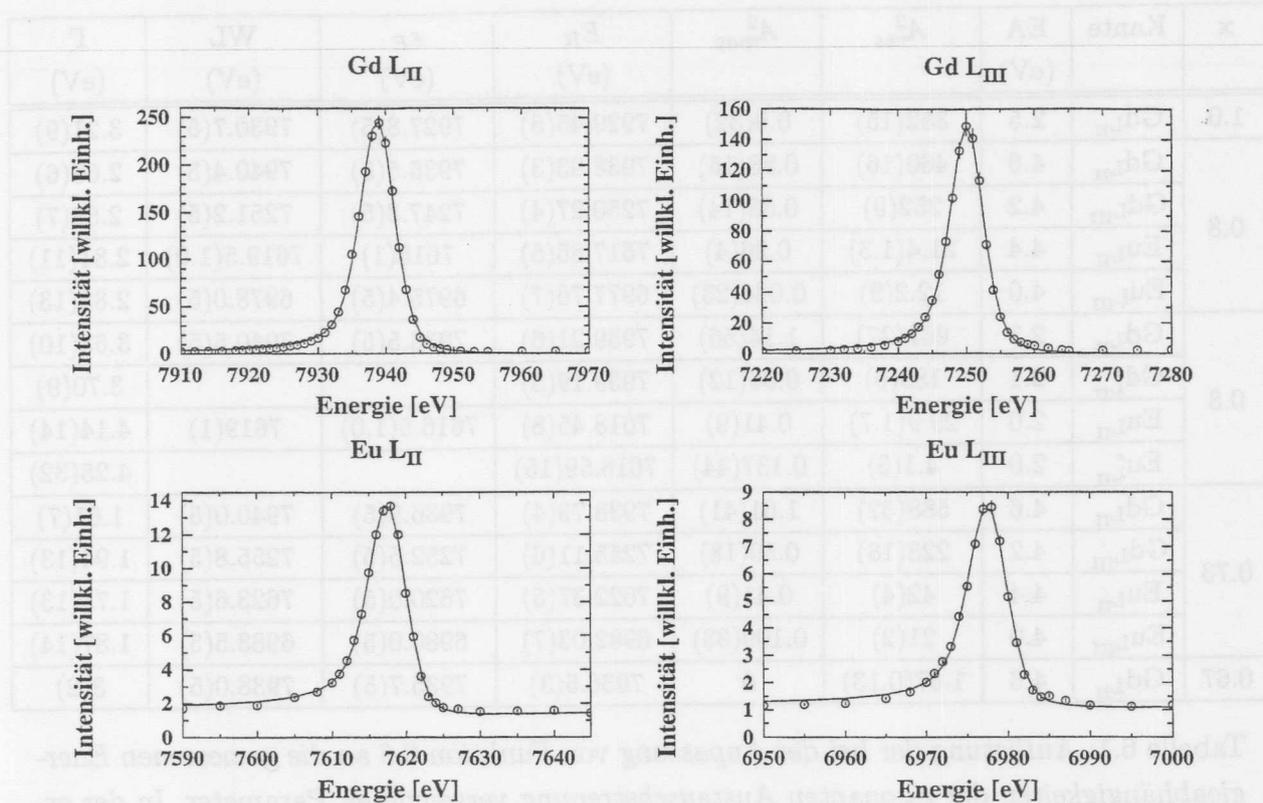


Abbildung 6.1: Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung der $Gd_{0,8}Eu_{0,2}S$ -Probe gemessen an der Gadolinium- und Europium- L_{II} - und - L_{III} -Kante bei 4 K. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung durch Gleichung 6.6, gefaltet mit der Energieauflösung des Experiments, dar.

Die Schwerpunkte E_R der Kurven, und damit der Energieunterschied $E_c - E_a$ zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand der Probe, können sehr genau und reproduzierbar bestimmt werden, wie die Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen an der $Gd_{0,8}Eu_{0,2}S$ Probe zeigen. Jedoch ist die absolute Energiekalibrierung der Beamline nur auf einige eV genau durchführbar und nicht linear über den gesamten durchstimmbaren Energiebereich, so daß ein direkter Vergleich der bestimmten Energieunterschiede nicht möglich ist. Es können jedoch aus der Energieabhängigkeit der Fluoreszenz die Energie der weißen Linie und die Fermi-Energie bestimmt werden, die mit dem ersten Wendepunkt im Spektrum identifiziert wird. Die Bestimmung der Fermi-Energie und der weißen Linie ist mit einer Genauigkeit von 0.5 eV möglich. Alle gemessenen Werte für E_R liegen zwischen 1.8 und 3.0 eV oberhalb der Fermi-Energie, als Mittelwert ergab sich 2.4 eV. Diese Werte sind konsistent mit dem von [Wac78] veröffentlichten Bandschema von GdS. Ähnliche Verschiebungen des Maximums der Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung wurden bei anderen Seltenen Erden-Verbindungen, wie zum Beispiel

x	Kante	EA (eV)	A_{res}^2	A_{mag}^2	E_R (eV)	ε_F (eV)	WL (eV)	Γ (eV)
1.0	Gd _{LII}	2.5	352(15)	0.9(32)	7929.45(5)	7927.8(5)	7930.7(5)	3.21(9)
0.8	Gd _{LII}	4.6	460(16)	0.88(15)	7938.93(3)	7936.5(5)	7940.4(5)	2.66(6)
	Gd _{LIII}	4.2	252(9)	0.58(14)	7250.27(4)	7247.3(5)	7251.2(5)	2.86(7)
	Eu _{LII}	4.4	21.4(1.3)	0.26(4)	7617.85(5)	7615(1)	7619.5(1.0)	2.81(11)
	Eu _{LIII}	4.0	12.2(9)	0.084(23)	6977.76(7)	6975.4(5)	6978.0(5)	2.82(13)
0.8	Gd _{LII}	2.1	661(27)	1.14(56)	7939.21(6)	7936.5(5)	7940.5(5)	3.63(10)
	Gd _{LII} *	2.1	189(6)	0.36(12)	7939.19(5)			3.70(9)
	Eu _{LII}	2.0	29.9(1.7)	0.41(9)	7618.45(8)	7616.5(1.0)	7619(1)	4.14(14)
	Eu _{LII} *	2.0	4.1(5)	0.137(44)	7618.59(15)			4.25(32)
0.73	Gd _{LII}	4.6	588(32)	1.61(41)	7938.73(4)	7936.9(5)	7940.0(5)	1.61(7)
	Gd _{LIII}	4.2	223(18)	0.50(18)	7255.11(6)	7252.5(5)	7255.8(5)	1.94(13)
	Eu _{LII}	4.4	42(4)	0.41(9)	7622.37(5)	7620.0(5)	7623.6(5)	1.75(13)
	Eu _{LIII}	4.0	21(2)	0.109(33)	6982.03(7)	6980.0(5)	6983.5(5)	1.87(14)
0.67	Gd _{LII}	4.6	1.67(0.13)	0	7936.5(3)	7935.7(5)	7938.0(5)	3(2)

Tabelle 6.1: Auflistung der bei der Anpassung von Funktion 6.6 an die gemessenen Energieabhängigkeiten der resonanten Austauschstreuung verwendeten Parameter. In der ersten Spalte sind die Zusammensetzungen der untersuchten Proben (GdS, Gd_{0.8}Eu_{0.2}S, Gd_{0.73}Eu_{0.27}S und Gd_{0.67}Eu_{0.33}S) aufgeführt, die Trennstriche kennzeichnen unterschiedliche Meßzeiten. Da eine absolute Normierung der Intensität nicht durchgeführt wurde, können A_{res}^2 und A_{lad}^2 aus unterschiedlichen Meßzeiten nicht direkt verglichen werden. In der zweiten Spalte sind die Kanten aufgeführt, an denen gemessen wurde; die Messungen wurden bei 4 K durchgeführt, die mit * gekennzeichneten bei 45 K. In der dritten Spalte ist die Energieauflösung des Experiments für den verwendeten Aufbau und den entsprechenden Energiebereich angegeben. In der 4. Spalte ist der Anteil der resonanten Streuung am Betragsquadrat der Streuamplitude in Resonanz ($\Delta E = 0$) angegeben ($A_{res}^2 = \frac{4a_{mag}^2}{E_R^2 \Gamma^2}$), E_R gibt die Lage der Resonanz an. Die weiteren Spalten enthalten die in Gleichung 6.6 verwendeten Parameter, die Werte in Klammern geben die statistischen Fehler der Anpassung an. In der 6. und 7. Spalte sind die Lagen der Fermi-Energie und der weißen Linie aufgeführt, die aus der Energieabhängigkeit der Fluoreszenz bestimmt wurden.

Gadoliniumselenid [Cos96] und Dysprosium [Isa89], beobachtet.

Bei der Bestimmung der natürlichen Lebensdauerbreiterung Γ des angeregten Zustandes verursacht eine ungenaue Bestimmung der Energieauflösung systematische Fehler. Bei den in Tabelle 6.1 aufgelisteten Werten weisen die natürlichen Lebensdauerbreiterungen der einzelnen Meßzeiten vergleichbare Größen auf, es kommt aber zu systematischen

Abweichungen beim Vergleich der verschiedenen Meßzeiten untereinander. Allgemein liegt die hier bestimmte natürliche Lebensdauer verbreiterung Γ der L_{II} - und L_{III} -Kanten im Bereich von 1.6 bis 4.3 eV. Es ist kein Unterschied zwischen den natürlichen Lebensdauer verbreiterungen der Gd^{3+} - und Eu^{2+} -Ionen zu beobachten. Mit Hilfe der Heisenbergschen Unschärferelation ergibt sich für eine natürliche Lebensdauer verbreiterung von 3 eV eine Lebensdauer des angeregten Zustandes von 0.2 fs.

Für atomares Gadolinium und Europium ergaben semi-empirische Anpassungen der natürlichen Lebensdauer verbreiterung basierend auf relativistischen Hartree-Fock Rechnungen 4.32 ± 0.43 eV für die L_{II} - und 4.01 ± 0.40 eV für die L_{III} -Kante von Gadolinium und 4.23 ± 0.42 eV für die L_{II} - und 3.91 ± 0.39 eV für die L_{III} -Kante von Europium [Kra79]. Aus Röntgenabsorptionsspektren konnten natürliche Lebensdauer verbreiterungen von 3.0 ± 0.7 eV und 3.8 ± 0.7 eV für die Gadolinium L_{II} - und L_{III} -Kante bestimmt werden [Arp90]. Die aus der Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung bestimmten natürlichen Lebensdauer verbreiterungen sind mit diesen Werten vereinbar.

In der fünften Spalte von Tabelle 6.1 ist der Anteil der nichtresonanten magnetischen Streuung A_{mag}^2 an der Streuamplitude aufgelistet. Dieser sollte, da alle gemessenen Energieabhängigkeiten absorptionskorrigiert wurden, konstant sein; der Anteil der nichtresonanten magnetischen Streuung variiert jedoch um etwa eine Größenordnung innerhalb der einzelnen Meßzeiten. Die korrekte Bestimmung des Anteils der nichtresonanten magnetischen Streuung ist schwierig, da auch nichtresonante nichtmagnetische Streuung auftritt. Dies äußert sich auch in den recht großen Fehlern bei der Anpassung von A_{mag}^2 . Vergleiche mit weit entfernt von der Absorptionskante gemessenen Punkten zeigen, daß der Anteil der nichtresonanten magnetischen Streuung von der Größenordnung her richtig bestimmt wurde, daß es jedoch dennoch quantitative Abweichungen gibt.

In der vierten Spalte von Tabelle 6.1 ist der Anteil der resonanten Austauschstreuung an der Streuamplitude aufgeführt; um einen direkten Vergleich der gemessenen Intensitäten innerhalb der einzelnen Meßzeiten zu ermöglichen, wurde das Betragsquadrat aufgelistet. Aus Gleichung 6.6 ergibt sich in Resonanz ($\Delta E = 0$) für den letzten Term $A_{res}^2 = \frac{4a_{mag}^2}{E_R^2 \Gamma^2}$, dabei wurde, wie diskutiert, $A_{lad} = 0$ angenommen.

Die Größe der Resonanzüberhöhung ergibt sich aus dem Verhältnis von A_{res}^2 -zu- A_{mag}^2 und liegt im Bereich von einigen 100. Eine genaue Bestimmung ist jedoch nicht möglich, da die Stärke der nichtresonanten magnetischen Streuung A_{mag}^2 nicht quantitativ bestimmt werden konnte.

Das Verhältnis der Intensitäten zwischen Messungen an den L_{II} - und L_{III} -Kanten beträgt bei der $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Probe an den Gadolinium-Kanten 1.83 ± 0.13 und an den Europium-

Kanten 1.75 ± 0.24 , bei der $\text{Gd}_{0.73}\text{Eu}_{0.27}\text{S}$ -Probe ergab sich ein Intensitätsverhältnis von 2.64 ± 0.36 beziehungsweise 2.00 ± 0.38 . Für ein rein atomares Modell sollten die Stärken der Resonanzüberhöhung an der L_{II} - und L_{III} -Kante gleich groß sein, so daß ein Verhältnis von 1 erwartet wird. Die beobachteten Abweichungen von 1 deuten darauf hin, daß Festkörpereffekte berücksichtigt werden müssen. Messungen an GdSe ergaben ein Intensitätsverhältnis zwischen der Gadolinium- L_{II} - und L_{III} -Kante von 1.3 [Cos96].

Der Vergleich der elementspezifischen Intensitäten zeigt, daß bei der $\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{S}$ -Probe die an den Gadolinium-Kanten gemessenen Intensitäten im Mittel um einen Faktor 21.4 ± 2.2 größer sind als die Intensität der resonanten Austauschstreuung an den Europium-Kanten. Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung der $\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{S}$ -Probe, das Verhältnis der Gadolinium- zu Europium-Ionen beträgt 4 zu 1, ergibt sich eine um den Faktor 5.4 ± 0.6 größere Streuintensität an den Gadolinium-Kanten als an den Europium-Kanten. Bei der $\text{Gd}_{0.73}\text{Eu}_{0.27}\text{S}$ -Probe ergeben sich, unter Berücksichtigung des Verhältnisses der Zusammensetzung von 2.7 zu 1, an der L_{II} -Kante ein Verhältnis von 5.2 ± 0.8 und an der L_{III} -Kante ein Verhältnis von 3.9 ± 0.7 zwischen der Intensität der resonanten Austauschstreuung an den Gadolinium- und Europium-Kanten. Es ist somit übereinstimmend an beiden Proben eine etwa um den Faktor fünf größere Intensität der elementspezifischen resonanten Austauschstreuung der Gadolinium-Ionen gegenüber den Europium-Ionen festzustellen. Dies ist nicht auf Unterschiede im magnetischen Moment der Gadolinium- und Europium-Ionen zurückzuführen; beide Ionensorten haben ein magnetisches Moment von $7\mu_B$. Messungen der Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung der $\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{S}$ -Probe, vergleiche Abschnitt 5.2.3, Abbildung 5.25, mit resonanter Austauschstreuung und magnetischer Neutronenbeugung bestätigten, daß die mit magnetischer Neutronenbeugung gemessene Temperaturabhängigkeit der reduzierten Untergittermagnetisierung mit der Summe der entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung gewichteten elementspezifischen reduzierten Untergittermagnetisierungen übereinstimmt; daraus folgt, daß die Gadolinium- und Europium-Ionen in der Sättigung das gleiche magnetische Moment besitzen. Die um den Faktor 5 unterschiedliche Intensität der resonanten Austauschstreuung der Gadolinium- und Europium-Ionen ist somit auf eine geringere Resonanzüberhöhung an den Europium-Kanten zurückzuführen.

Wie in Abschnitt 5.1.4 diskutiert wurde, tragen bei der GdS -Probe nur elektrische Dipolübergänge $2p_{\frac{1}{2}} \rightarrow 5d$ beziehungsweise $2p_{\frac{3}{2}} \rightarrow 5d$ zur resonanten Austauschstreuung an den L_{II} - beziehungsweise L_{III} -Kanten bei; bei den $\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{S}$ - und $\text{Gd}_{0.73}\text{Eu}_{0.27}\text{S}$ -Mischkristallen ist das gleiche Verhalten zu erwarten. Die Größe der von den magnetischen Momenten der $4f$ -Elektronen induzierten Aufspaltung des $5d$ -Leitungsbandes beeinflusst die Stärke der Resonanzüberhöhung der resonanten Austauschstreuung [Luo93]. Da in den $\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$ -Mischkristallen die Gd^{3+} -Ionen dreiwertig und die Eu^{2+} -Ionen zweiwertig

sind, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Leitungsbandelektronen in der Nähe der Gadolinium-Ionen erhöht. Dies führt zu einer stärkeren Aufspaltung des $5d$ -Bandes in der Nähe der Gadolinium-Ionen und somit zu einer stärkeren Resonanzüberhöhung.

Die in diesem Abschnitt diskutierte leicht asymmetrische Form der Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung wurde bei verschiedenen magnetischen Systemen beobachtet, zum Beispiel GdSe [Cos96]. Bei Dysprosium und Holmium ist die Asymmetrie auf die Überlagerung von elektrischen Dipol- und Quadrupolübergängen zurückzuführen, die um einige eV gegeneinander verschoben sind [Isa89, Gib91]. Elektrische Quadrupolübergänge konnten zwar bei GdS beobachtet werden (vergleiche Abschnitt 5.1.4), diese sind jedoch um fast 3 Größenordnungen kleiner als die elektrischen Dipolübergänge und können deswegen bei den $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristallen vernachlässigt werden. Die beobachteten Asymmetrien in der Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung in den Systemen $Ho_{0.5}Tb_{0.5}$ und NiO [Stu95, Hil97] werden von den Autoren auf eine Überlagerung der nichtresonanten magnetischen Streuung mit der resonanten Austauschstreuung zurückgeführt.

6.2 Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung

Die Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung wurde für reines GdS und für die beiden $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ - und $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$ -Mischkristalle aus der antiferromagnetischen Phase untersucht (siehe Abbildungen 5.5, 5.6, 5.11, 5.25 und 5.28). Dabei ergab sich in den Mischkristallen ein vom Molekularfeldmodell abweichendes Verhalten der Untergittermagnetisierung der Europium-Ionen. Komplementäre Messungen mit Neutronen ergaben, daß die mit resonanter Austauschstreuung gemessenen elementspezifischen Temperaturabhängigkeiten direkt proportional zu den Untergittermagnetisierungen der Gadolinium-beziehungsweise Europium-Ionen sind.

6.2.1 Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung der Gadolinium-Ionen

Sowohl die Gd^{3+} - als auch die Eu^{2+} -Ionen besitzen einen sphärisch symmetrischen Grundzustand mit Spin $S = \frac{7}{2}$. Das Temperaturverhalten der Untergittermagnetisierung der GdS-Probe läßt sich in der Molekularfeldnäherung durch eine Brillouin-Funktion (Gleichung 4.16) beschreiben [Brü95], in der Nähe des kritischen Punktes läßt sich das Ver-

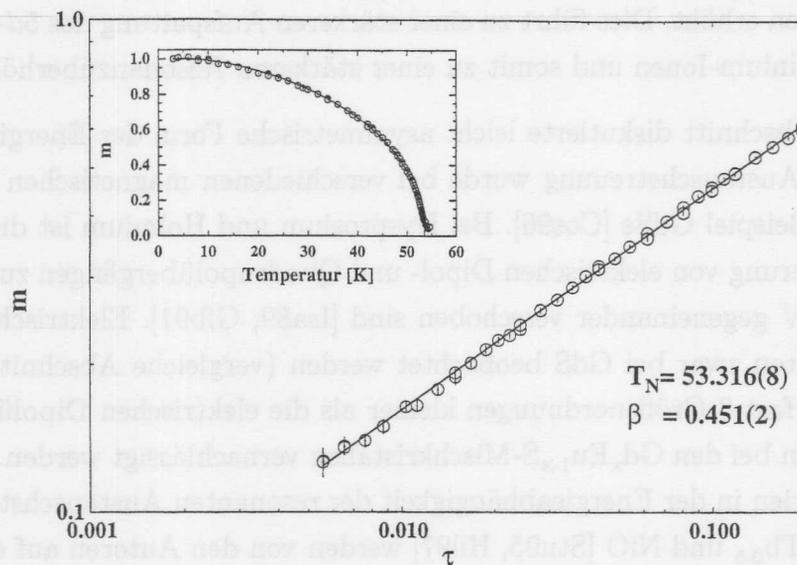


Abbildung 6.2: Temperaturabhängigkeit der reduzierten Untergittermagnetisierung der Gadolinium-Ionen der $Gd_{0,8}Eu_{0,2}S$ -Probe, aufgetragen über der reduzierten Temperatur τ in doppelt logarithmischer Darstellung. Die Gerade zeigt die Anpassung durch ein Potenzgesetz (Gleichung 4.7). Die kleine Graphik zeigt die Anpassung einer Brillouin-Funktion (Gleichung 4.16) mit Spin $\frac{7}{2}$ an die reduzierte Magnetisierung.

halten der Untergittermagnetisierung durch ein Potenzgesetz mit einem Exponenten β beschreiben, dessen Werte im Rahmen der Fehler mit denen eines Heisenberg-Systems übereinstimmen (siehe Tabellen 4.1, 6.2).

Messungen der Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung der Gadolinium-Ionen in der $Gd_{0,8}Eu_{0,2}S$ - und $Gd_{0,73}Eu_{0,27}S$ -Probe zeigten ebenfalls ein Molekularfeldverhalten, wie in den kleinen Graphiken der Abbildungen 6.2 und 6.3 dargestellt ist. Die Anpassung des kritischen Exponenten β in der Nähe der Néel-Temperatur ergab eine deutliche Abweichung vom erwarteten Heisenberg-Wert. In Tabelle 6.2 sind die experimentell bestimmten Néel-Temperaturen, Curie-Temperaturen und kritischen Exponenten β für die untersuchten Proben aufgeführt. Die Kopplungskonstanten J_1 für nächste- und J_2 für übernächste-Nachbar-Wechselwirkungen wurden mit Hilfe der beiden Formeln

$$k_B T_N = \frac{2}{3} S(S+1)(-6J_2) \quad (6.8)$$

$$k_B \Theta_c = \frac{2}{3} S(S+1)(12J_1 + 6J_2) \quad (6.9)$$

bestimmt [Nol86]. Um einen vollständigen Überblick über die untersuchten Proben zu geben, sind die $Gd_{0,67}Eu_{0,33}S$ - und $Gd_{0,6}Eu_{0,4}S$ -Probe und die Temperatur T_1 (vergleiche

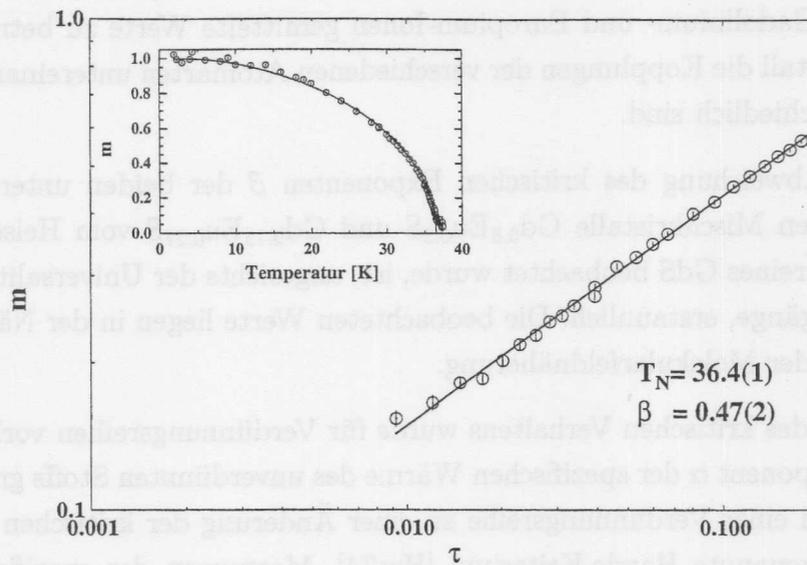


Abbildung 6.3: Temperaturabhängigkeit der reduzierten Untergittermagnetisierung der Gadolinium-Ionen der $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$ -Probe, aufgetragen über der reduzierten Temperatur τ in doppelt logarithmischer Darstellung. Die Gerade zeigt die Anpassung durch ein Potenzgesetz (Gleichung 4.7). Die kleine Graphik zeigt die Anpassung einer Brillouin-Funktion (Gleichung 4.16) mit Spin $\frac{7}{2}$ an die reduzierte Magnetisierung.

Probe	T_N / K	Θ_c / K	β	J_1 / K	J_2 / K
GdS	57.72(3) [Brü95]	-110 [Hul79]	0.378(20)	-0.415	-0.916
	57.03(1)	-110 [Hul79]	0.384(5)	-0.421	-0.905
$Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$	53.316(8)	-56.9(1)	0.451(2)	-0.029	-0.846
$Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$	36.4(1)		0.47(2)		-0.578
$Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ *	$T_1 = 25(3)$	12.0(1)			
$Gd_{0.6}Eu_{0.4}S$ *		19.8(1)			

Tabelle 6.2: Übersicht über die für die $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle bestimmten Néel-Temperaturen, paramagnetischen Curie-Temperaturen, kritischen Exponenten β und Kopplungskonstanten J_1 für nächste- und J_2 für übernächste-Nachbar-Wechselwirkungen. Bei der mit * gekennzeichneten $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ -Probe ist die Temperatur T_1 angegeben, unterhalb derer eine kurzreichweitige Ordnung der Gadolinium-Spins beobachtet wird.

Abschnitt 5.4.2), unterhalb derer eine kurzreichweitige Ordnung der Gadolinium-Spins beobachtet wird, ebenfalls aufgeführt.

Die Kopplungskonstanten J_1 und J_2 des $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ - und $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$ -Mischkristalls

sind als entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung und der stochastischen Verteilung der Gadolinium- und Europium-Ionen gemittelte Werte zu betrachten, da in einem Mischkristall die Kopplungen der verschiedenen Atomarten untereinander und miteinander unterschiedlich sind.

Die deutliche Abweichung des kritischen Exponenten β der beiden untersuchten antiferromagnetischen Mischkristalle $\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{S}$ und $\text{Gd}_{0.73}\text{Eu}_{0.27}\text{S}$ vom Heisenbergverhalten, welches für reines GdS beobachtet wurde, ist, angesichts der Universalitätshypothese für Phasenübergänge, erstaunlich. Die beobachteten Werte liegen in der Nähe des Exponenten $\beta = 0.5$ der Molekularfeldnäherung.

Eine Änderung des kritischen Verhaltens wurde für Verdünnungsreihen vorhergesagt. Ist der kritische Exponent α der spezifischen Wärme des unverdünnten Stoffs größer als Null, so kommt es bei einer Verdünnungsreihe zu einer Änderung der kritischen Exponenten. Dies ist das sogenannte Harris-Kriterium [Har74]. Messungen der spezifischen Wärme von GdS ergaben einen kritischen Exponenten $\alpha = 0.332 \pm 0.003$ [Köb98]. Da es sich bei den $\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$ -Mischkristallen jedoch nicht um eine Verdünnungsreihe handelt, kann das Harris-Kriterium nicht angewendet werden.

6.2.2 Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung der Europium-Ionen

Die Europium-Ionen in den $\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{S}$ - und $\text{Gd}_{0.73}\text{Eu}_{0.27}\text{S}$ -Mischkristallen nehmen an der antiferromagnetischen Ordnung des Gesamtsystems teil, zeigen jedoch ein von der Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung der Gadolinium-Ionen-Majorität deutlich abweichendes Verhalten. Wie an der $\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{S}$ -Probe mit Hilfe eines Neutronenstreuexperimentes verifiziert wurde, ist die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung der Gadolinium- und Europium-Ionen nicht auf methodische oder experimentelle Ursachen zurückzuführen (vergleiche Abschnitt 5.2.3, Abbildung 5.25).

Der vom Molekularfeld-Verhalten deutlich abweichende Verlauf der Untergittermagnetisierung der Europium-Ionen beruht auf Frustrationseffekten. Die Beschreibung dieser Frustrationseffekte ist aufwendig, da die $\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$ -Mischkristalle in der Kochsalzstruktur vorliegen. Weil bei einem fcc-Gitter eine antiferromagnetische nächste-Nachbar-Wechselwirkung stark frustriert ist, müssen zumindest übernächste-Nachbar-Wechselwirkungen mit berücksichtigt werden. Es wurde deswegen als Modell ein einfaches kubisches Gitter gewählt, bei dem nur nächste-Nachbar-Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Modell-

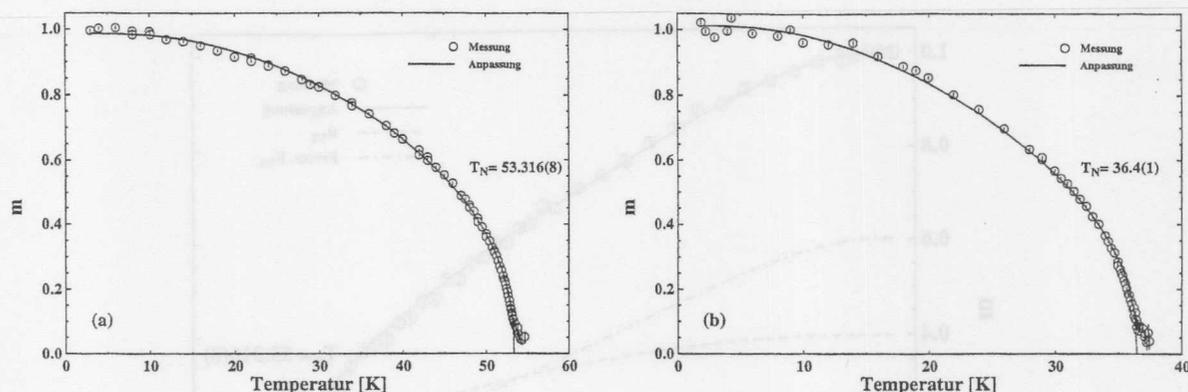


Abbildung 6.4: Anpassung der reduzierten Untergittermagnetisierung der Gadolinium-Ionen der $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ - (a) und $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$ - (b) Probe mit einer "frustrierten" Brillouin-Funktion; nähere Erläuterungen siehe Text.

rechnungen, die in Anhang C beschrieben werden, ergaben, daß einzelne Europium-Ionen, die als nächste Nachbarn nur Gadolinium-Ionen besitzen, sich der antiferromagnetischen Ordnung der Gadolinium-Ionen anpassen und ein Molekularfeldverhalten zeigen (Gleichung C.10). Das Verhalten von Europium-Paaren läßt sich durch eine Funktion beschreiben, die im weiteren "frustrierte" Brillouin-Funktion genannt wird (Gleichung C.20).

Um die in Anhang C aufgestellte Theorie zu überprüfen, werden mit Gleichung C.20 zunächst Gadolinium-Paare in einer Umgebung mit Gadolinium-Ionen beschrieben. Diese sollten auf jeden Fall wieder ein Molekularfeldverhalten zeigen. In den Abbildungen 6.4.a und 6.4.b sind Anpassungen der reduzierten Untergittermagnetisierung der Gadolinium-Ionen der $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ - und $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$ -Mischkristalle dargestellt. Die verwendeten Parameter, die Kopplungskonstante J und der Betrag der antiparallelen Felder H_1 und H_2 $|H_{1/2}|$ sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Die Kopplungskonstante J ist etwa um den Faktor 5 größer als die für einen Typ II Antiferromagneten aus der Néel-Temperatur berechnete Kopplungskonstante J_2 übernächster Nachbarn (vergleiche Tabelle 6.2). Die Stärke des Feldes $|H_{1/2}|$, das die Kopplung mit den 5 weiteren benachbarten Gadolinium-Ionen repräsentiert, ist erwartungsgemäß um einen Faktor 5 größer als die Kopplungskonstante J .

In den Abbildungen 6.5 und 6.6 sind Anpassungen mit entsprechend den in Tabelle C.1 auf Seite 109 aufgeführten stochastischen Häufigkeiten von einzelnen Europium-Ionen und Europium-Ionen-Paaren in den untersuchten Proben $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ und $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$ gewichteten Erwartungswerten (Gleichungen C.10 und C.20) dargestellt. Die bei der Anpassung verwendeten Parameter sind ebenfalls in Tabelle 6.3 aufgeführt. Die Kopplungskonstante der Europium-Ionen ist positiv, da diese ferromagnetisch koppeln, und

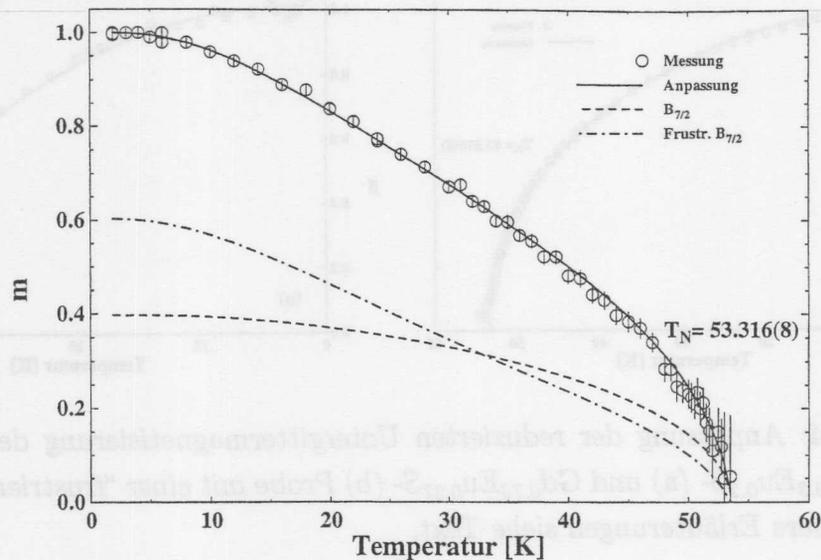


Abbildung 6.5: Anpassung der reduzierten Untergittermagnetisierung m der Europium-Ionen der $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Probe mit einer Kombination aus einer mit dem Anteil einzelner Europium-Ionen gewichteten Brillouin-Funktion und mit dem Anteil der Europium-Ionen-Paare gewichteten "frustrierten" Brillouin-Funktion; nähere Erläuterungen siehe Text.

deutlich kleiner als die Kopplungskonstante der Gadolinium-Ionen. Die etwas schwächeren Felder $H_{1/2}$ zeigen, daß die antiferromagnetische Kopplung zwischen Gadolinium- und Europium-Ionen von der Größenordnung her vergleichbar ist mit der Kopplung der Gadolinium-Ionen untereinander.

Probe	Gadolinium-Paare		Europium-Paare	
	J / K	$ H_{1/2} / K$	J / K	$ H_{1/2} / K$
$Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$	-5.32	26.59	+1.46	20.78
$Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$	-3.38	16.89	+1.53	14.25

Tabelle 6.3: Liste der bei der Anpassung einer "frustrierten" Brillouin-Funktion an die Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung verwendeten Parameter.

Bei den beiden untersuchten Proben $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ und $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$ läßt sich das Temperaturverhalten der reduzierten Untergittermagnetisierung der Europium-Ionen durch die in Anhang C durchgeführte Modellrechnung beschreiben. Da die Anpassung nur mit einem recht einfachen Modell erfolgte, das jedoch die prinzipiellen Auswirkungen der Frustration auf die Untergittermagnetisierung zeigen sollte, können die bei der Anpassung verwendeten Kopplungskonstanten J nur als qualitativ richtig gelten. Genauere Modelle, die auch die übernächste-Nachbar-Wechselwirkung im fcc-Gitter, die Rückwirkung der

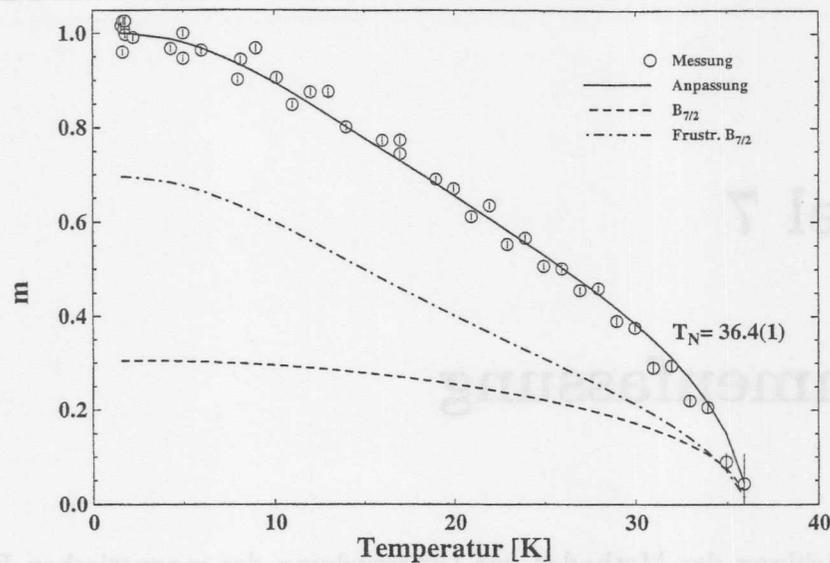


Abbildung 6.6: Anpassung der reduzierten Untergittermagnetisierung m der Europium-Ionen der $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$ -Probe mit einer Kombination aus einer mit dem Anteil einzelner Europium-Ionen gewichteten Brillouin-Funktion und mit dem Anteil der Europium-Ionen-Paare gewichteten "frustrierten" Brillouin-Funktion; nähere Erläuterungen siehe Text.

frustrierten Europium-Ionen auf die Umgebung und Europium-Cluster höherer Ordnung berücksichtigen, sollten quantitative Ergebnisse liefern.

Das kritische Verhalten der Europium-Ionen wurde nur bei der $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Probe gemessen. Dabei können aufgrund der schlechten Statistik keine quantitativen Aussagen über den kritischen Exponenten β getroffen werden (siehe Abbildung 6.5). Sowohl der kritische Exponent des Heisenberg-Modells als auch der kritische Exponent der Molekularfeldnäherung sind mit den vorhandenen Daten vereinbar.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, daß konkurrierende Wechselwirkungen und die damit verbundene Frustration des Systems die Ursache für das vom Molekularfeld abweichende Verhalten der Untergittermagnetisierung der Europium-Ionen sind.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Seit der Entwicklung der Methoden zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern mittels nichtresonanter magnetischer Röntgenbeugung und resonanter Austauschstreuung wurde eine Vielfalt von magnetischen Systemen untersucht, wie zum Beispiel Ho, Er, Tm, Dy, NiO, UAs, MnF_2 oder $\text{GdNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [Gib88, Gib96, Boh90, Isa89, Hil97, Lan97, Det96]. Elementspezifisch wurden die Eigenschaften der Seltenen Erden-Mischmetalle $\text{Ho}_{0.5}\text{Er}_{0.5}$ und $\text{Ho}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}$ mit resonanter Austauschstreuung untersucht [Pen94, Stu95]; in beiden Mischsystemen ergab sich ein identisches Verhalten der beiden Atomsorten.

In dieser Arbeit werden die magnetischen Eigenschaften der $\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$ -Mischkristalle für Zusammensetzungen im Bereich von $x = 1.0$ bis 0.6 untersucht. Schwerpunkte der Arbeit sind die elementspezifische Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der $\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$ -Mischkristalle, die Erweiterung des mikroskopischen Verständnisses des Zustandekommens des Spinglas-Zustandes und die Weiterentwicklung der Methode der resonanten Austauschstreuung.

Die Charakterisierung mittels Röntgenstreuung und Röntgenmikroskopie zeigte, daß die Proben eine homogene Verteilung der Gadolinium- und Europium-Ionen aufweisen und daß keine Entmischungen auftreten. Fast alle Proben besitzen einen leichten Schwefelüberschuß [Cor96]. Es konnte durch eine Untersuchung mit hochenergetischer Röntgenstrahlung (100 keV) gezeigt werden, daß sich eine Überstruktur bildet. Diese kann als GdS_2 -Ausscheidungen interpretiert werden, die in der CdI_2 -Struktur auf den $\{111\}$ -Ebenen des GdS kristallisiert sind.

Proben mit einem hohen Gadolinium-Anteil ($x = 1.0$, $x = 0.8$ und $x = 0.73$) bilden bei tiefen Temperaturen eine antiferromagnetische Ordnung vom Typ II aus, an der sowohl die

Gadolinium- als auch die Europium-Ionen teilnehmen. Mit der elementspezifischen resonanten Austauschstreuung konnte eine deutlich unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung der Gadolinium- und Europium-Ionen beobachtet werden. Diese Ergebnisse wurden durch magnetische Neutronenbeugungsexperimente bestätigt. Während die Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung der Gadolinium-Ionen sich in der Molekularfeldnäherung durch eine Brillouin-Funktion mit Spin $S = \frac{7}{2}$ beschreiben läßt, konnte der Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung der Europium-Ionen durch eine Modellrechnung angepaßt und auf den Einfluß von Frustrationseffekten zurückgeführt werden. Diese werden verursacht durch eine Konkurrenz zwischen der ferromagnetischen Wechselwirkung der Europium-Ionen und der antiferromagnetischen Wechselwirkung der Gadolinium-Ionen, die nicht gleichzeitig befriedigt werden können.

Eine Untersuchung des kritischen Verhaltens ergab, daß GdS einen kritischen Exponenten $\beta = 0.384 \pm 0.005$ hat, der nur geringfügig vom Exponenten des Heisenberg-Modells $\beta = 0.3645 \pm 0.0025$ [Gui80] abweicht. Bei den $\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{S}$ - und $\text{Gd}_{0.73}\text{Eu}_{0.27}\text{S}$ -Mischkristallen wurden elementspezifisch aus der Untergittermagnetisierung der Gadolinium-Ionen die kritischen Exponenten $\beta = 0.451 \pm 0.002$ beziehungsweise $\beta = 0.47 \pm 0.02$ bestimmt. Diese Werte liegen in der Nähe des Exponenten $\beta = 0.5$ der Molekularfeldnäherung.

Messungen in der Nähe des Phasenübergangs von GdS zeigten eine breite und eine scharfe Komponente. Von anderen Systemen ist bekannt, daß das Auftreten einer zweiten Längenskala in der kritisch diffusen Streuung auf den Einfluß von Defekten in der Nähe der Oberfläche des Systems zurückzuführen ist [Wat96, Rüt97].

Die resonante Austauschstreuung macht es hier zum ersten Mal möglich, Frustrationseffekte direkt zu beobachten. Bei den antiferromagnetischen Proben $\text{Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{S}$ und $\text{Gd}_{0.73}\text{Eu}_{0.27}\text{S}$ konnte gezeigt werden, daß Europium-Cluster mit zwei oder mehr Ionen zu einer Frustration des Systems führen. Eine weitere Erhöhung der Europium-Konzentration führt zu größeren Clustern, in denen ferromagnetische Korrelationen dominieren. Es kommt zu einem Zusammenbruch der langreichweitigen Ordnung, wie es bei Proben aus einem mittleren Konzentrationsbereich mit Gadolinium-Anteilen von $x = 0.67$ und $x = 0.6$ beobachtet wurde. Bei der $\text{Gd}_{0.67}\text{Eu}_{0.33}\text{S}$ -Probe tritt eine antiferromagnetische Nahordnung der Gadolinium-Ionen über Bereiche von einigen 10 Å bis 100 Å auf. Eine antiferromagnetische Nahordnung der Europium-Ionen ist nicht mehr nachweisbar. Es konnte somit direkt gezeigt werden, daß der Spinglas-Zustand verursacht wird durch das Anwachsen der ferromagnetischen Korrelationen in den größer werdenden Europium-Clustern.

Die Methode der resonanten Austauschstreuung liefert nicht nur Informationen über die

magnetischen Eigenschaften einer Probe, sondern auch spektroskopische Informationen über die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände und die Übergangsmatrixelemente. Eine Polarisationsanalyse der Streuintensität zeigte, daß bei GdS die elektrischen Dipolübergänge dominieren. Es konnten jedoch etwa um einen Faktor 300 schwächere elektrische Quadrupolübergänge nachgewiesen werden. Das Kantenverhältnis, die sogenannte "Branching-Ratio", zwischen der L_{II} - und L_{III} -Kante liegt im Bereich von 1.7 bis 2.6. Für ein rein atomares Modell sollte die Resonanzüberhöhung an beiden Kanten gleich groß sein, so daß ein Verhältnis von 1 erwartet wird. Dies deutet darauf hin, daß Festkörpereffekte berücksichtigt werden müssen. Die Resonanzüberhöhung liegt im Bereich von zwei bis drei Größenordnungen. Die natürliche Lebensdauer des angeregten Zustandes beträgt etwa 0.2 fs.

Als wichtigstes methodisches Ergebnis konnte mit komplementären Neutronenstreuexperimenten gezeigt werden, daß die mit resonanter Austauschstreuung gemessene Streuintensität proportional zum Quadrat der Untergittermagnetisierung ist. Aufgrund dieses Ergebnisses ergab sich, daß die um einen Faktor vier bis fünf kleinere Resonanzüberhöhung an den Europium-Kanten im Vergleich zu den Gadolinium-Kanten nicht auf Unterschiede im magnetischen Moment zurückzuführen ist. Theoretische Überlegungen, daß die Intensität der resonanten Austauschstreuung bei Übergängen in das Leitungsband von der Größe der Aufspaltung der Spin-auf- und Spin-ab-Übergangsmatrixelemente abhängt [Luo93], führen zu der These, daß das $5d$ -Band lokal verzerrt ist und in der Nähe der Europium-Ionen schwächer aufspaltet.

Die resonante Austauschstreuung ist eine sehr gut geeignete Methode zur elementenspezifischen Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Mischsystemen. Besonders bei frustrierten Systemen ist ein besseres Verständnis des spezifischen Verhaltens der einzelnen magnetischen Atomsorten möglich. Messungen im ferromagnetischen Bereich der $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle, für deren Durchführung Kryostatsysteme mit integrierten supraleitenden Spulen zur Erzeugung starker Magnetfelder nötig sind, sollten die Kenntnisse über dieses System vervollständigen.

Anhang A

Abkürzungen und Symbole

<p>Δ Streuungsfunktion</p> <p>A_{ind} Anteil der Ladungserregung an der Streuungsfunktion</p> <p>A_{res} Anteil der nicht-resonanten magnetischen Streuung an der Streuungsfunktion</p> <p>A_{el} Anteil der resonanten Anstreuung an der Streuungsfunktion</p> <p>$A_{\text{el}}^{\text{Dipol}}$ Anteil des elektrischen Dipolübergangs an A_{el}</p> <p>$A_{\text{el}}^{\text{Quadrupol}}$ Anteil des elektrischen Quadrupolübergangs an A_{el}</p> <p>$\tilde{A}(\mathbf{r})$ Vektorpotential</p> <p>α kritischer Exponent der speziellen Wärme</p> <p>α Lagrange-Multiplikator über die kartesischen Koordinaten</p> <p>$\alpha(\beta)$ Winkel der detaillierten (anziehenden) Streuung bei der Fluoreszenz</p> <p>β kritischer Exponent des Ordnungsparameters</p> <p>β Lagrange-Multiplikator über die kartesischen Koordinaten</p> <p>$c(\mathbf{k}), c(\mathbf{k}')$ Erzeugungs- (Verdichtungs-) Operatoren</p> <p>α spezielle Wärme</p> <p>C Tensor 2. Stufe des elektrischen Dipolübergangs</p> <p>γ kritischer Exponent der Suszeptibilität</p> <p>γ Lagrange-Multiplikator über die kartesischen Koordinaten</p> <p>F Netztische Lebensdauerfunktion</p> <p>D Tensor 4. Stufe des elektrischen Quadrupolübergangs</p> <p>δ Kronecker-Symbol</p> <p>δ Lagrange-Multiplikator über die kartesischen Koordinaten</p> <p>$E, \Delta E$ Energie der Bänderstruktur, Differenz</p> <p>E Energie der mittleren Fluoreszenzzerfallung</p> <p>E_s Energie des Zustandes $s\rangle$</p> <p>E_f Energie der Fluoreszenzlinie</p>	<p>Δ</p> <p>A_{ind}</p> <p>A_{res}</p> <p>A_{el}</p> <p>$A_{\text{el}}^{\text{Dipol}}$</p> <p>$A_{\text{el}}^{\text{Quadrupol}}$</p> <p>$\tilde{A}(\mathbf{r})$</p> <p>$\alpha$</p> <p>$\alpha$</p> <p>$\alpha(\beta)$</p> <p>$\beta$</p> <p>$\beta$</p> <p>$c(\mathbf{k}), c(\mathbf{k}')$</p> <p>$\alpha$</p> <p>$C$</p> <p>$\gamma$</p> <p>$\gamma$</p> <p>$F$</p> <p>$D$</p> <p>$\delta$</p> <p>$\delta$</p> <p>$E, \Delta E$</p> <p>$E$</p> <p>$E_s$</p> <p>$E_f$</p>
---	---

Anhang A

Abkürzungen und Symbole

A	Streuamplitude
A_{lad}	Anteil der Ladungstreuung an der Streuamplitude
A_{mag}	Anteil der nichtresonanten magnetischen Streuung an der Streuamplitude
A_{res}	Anteil der resonanten Austauschstreuung an der Streuamplitude
A_{res}^{dd}	Anteil des elektrischen Dipolübergangs an A_{res}
A_{res}^{qq}	Anteil des elektrischen Quadrupolübergangs an A_{res}
$\vec{A}(\vec{r})$	Vektorpotential
α	Kritischer Exponent der spezifischen Wärme
α	Laufvariable über die kartesischen Koordinaten
$\alpha(\beta)$	Winkel der einfallenden (ausfallenden) Strahlung bei der Fluoreszenz
β	Kritischer Exponent des Ordnungsparameters
β	Laufvariable über die kartesischen Koordinaten
$c^+(\vec{k}\lambda), c(\vec{k}\lambda)$	Erzeugungs- (Vernichtungs-) Operator
c_h	Spezifische Wärme
C_s	Tensor 2. Stufe des elektrischen Dipolübergangs
γ	Kritischer Exponent der Suszeptibilität
γ	Laufvariable über die kartesischen Koordinaten
Γ	Natürliche Lebensdauerverbreiterung
D_s	Tensor 4. Stufe des elektrischen Quadrupolübergangs
δ	Kronecker-Symbol
δ	Laufvariable über die kartesischen Koordinaten
$E, \Delta E$	Energie der Röntgenstrahlung, Fehler
E'	Energie der emittierten Fluoreszenzstrahlung
E_a	Energie des Zustandes $ a\rangle$
E_F	Energie der Fluoreszenzlinie

E_R	Resonanzenergie
ΔE	Resonanzbedingung $\Delta E = E_a - E_c + \hbar\omega$
\vec{E}	Spin eines Europium-Ions
$\epsilon(\epsilon')$	Polarisation der einfallenden (gestreuten) Strahlung
$\epsilon^{\alpha\beta\gamma}$	Total antisymmetrischer Tensor 3. Stufe
ϵ_F	Fermi-Energie
FWHM	Halbwertsbreite (full width half maximum)
g	Landé-Faktor
G	Gibbs-Potential
\vec{G}	Spin eines Gadolinium-Ions
H	Äußeres Feld
η	Kritischer Exponent
η	Richtung der Fluoreszenz bei der Absorptionskorrektur
I	Intensität der Strahlung
Θ	Beugungswinkel
Θ	Paramagnetische Curie-Temperatur
j	Fluß der Strahlung
J	Kopplungskonstante
J_{GG}, J_{EE}, J_{EG}	Austauschwechselwirkung zwischen Gd-Gd, Eu-Eu und Eu-Gd
\vec{J}	Gesamtdrehimpuls eines Atoms
$\vec{k}(\vec{k}')$	Wellenvektor der einfallenden (gestreuten) Strahlung
\vec{K}	Streuvektor $\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$
\vec{l}	Bahndrehimpuls eines Elektrons
\vec{L}	Gesamtbahndrehimpuls eines Atoms
l_{abs}	Streulänge
λ	Wellenlänge
\vec{m}	Magnetisches Moment
M	Magnetisierung, Untergittermagnetisierung
μ	Absorptionskoeffizient
ν	Kritischer Exponent der Korrelationslänge
$\vec{O}^{(n)}$	Ordnungsparameter der Dimension n
ξ	Korrelationslänge
ξ	Richtung der einfallenden Strahlung bei der Absorptionskorrektur
p_a	Besetzungswahrscheinlichkeit Zustand $ a\rangle$
P	Grad der Polarisation
$P_i(Q_i \equiv 1 - P_i)$	Zweiwertige Funktion die die Platzbesetzung der Position i beschreibt

\vec{P}	Impulsoperator
$\pi(\epsilon_{\parallel}), \sigma(\epsilon_{\perp})$	Polarisation parallel beziehungsweise senkrecht zur Streuebene
\vec{r}	Position eines Elektrons
r_{ij}	Betrag des Abstandes zweier Elektronen
\vec{R}	Position eines Atoms
R_{ij}	Betrag des Abstandes zweier Atome
\vec{s}	Spinmoment eines Elektrons
\vec{S}	Gesamtspin eines Atoms
σ	Streuquerschnitt Neutronen
T	Temperatur
T_c	Curie-Temperatur
T_f	“Freezing“-Temperatur eines Spinglases
T_N	Néel-Temperatur
T_0	Kritische Temperatur
T_1	Übergangstemperatur für kurzreichweitige Ordnung in $\text{Gd}_{0.67}\text{Eu}_{0.33}\text{S}$
τ	Reduzierte Temperatur $\tau \equiv \frac{T-T_0}{T_0}$
φ	Coulomb-Potential
W	Übergangswahrscheinlichkeit
W	differentieller Streuquerschnitt
W_s	Debye-Waller-Faktor
x	Kritischer Exponent
x	Zusammensetzung des $\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$ -Mischkristalle
XRES	X-ray resonance exchange scattering (resonante Austauschstreuung)
χ	Suszeptibilität
χ_g	Effektive Suszeptibilität
Z	Zustandssumme
$\Delta\Omega$	Raumwinkel
ω_k, ω	Kreisfrequenz der Strahlung
ω	Beugungswinkel

Anhang B

Absorptionskorrektur

In diesem Abschnitt wird die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ an einer Absorptionskurve aus der gemessenen Energieabhängigkeit der Fluoreszenz beschrieben [Brönn].

B.1 Absorption beim Streuprozess

In Abbildung B.1 ist die im folgenden verwendete Streuanordnung für den allgemeinen Streuprozess $(\omega, E, \vec{e}) \rightarrow (\omega', E', \vec{e}')$ dargestellt.
 Sei $J_0(x, y)$ der einfallende Fluß und $J_0 = \int J_0(x, y) dx dy$ die einfallende Intensität. Nach

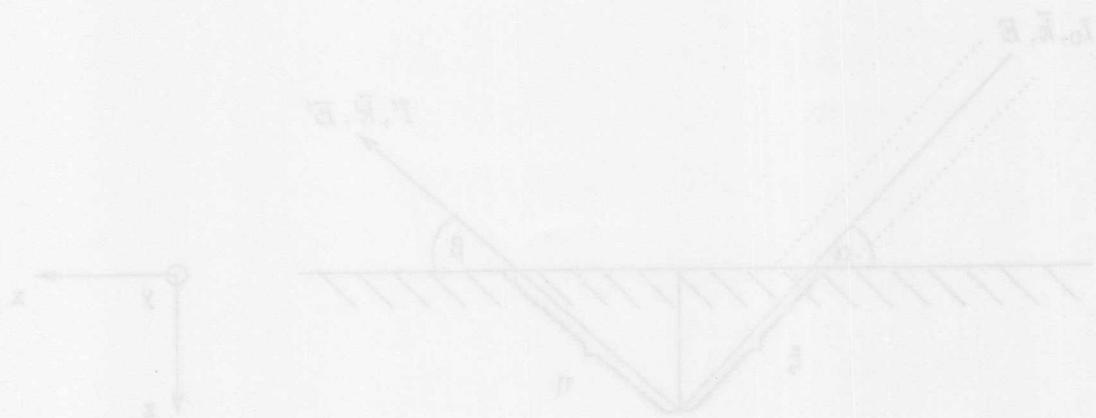


Abbildung B.1: Schematische Darstellung der experimentellen Gegebenheiten bei der Streuung am Festkörper. Röntgenstrahlung der Energie E mit der Intensität J_0 und der Richtung \vec{e} wird absorbiert, und Strahlung der Energie E' wird in Richtung \vec{e}' mit der Intensität J_0' emittiert.

Anhang B

Absorptionskorrektur

In diesem Abschnitt wird die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ an einer Absorptionskante aus der gemessenen Energieabhängigkeit der Fluoreszenz beschrieben [Brü96a].

B.1 Absorption beim Streuprozeß

In Abbildung B.1 ist die im folgenden verwendete Streugeometrie für den allgemeinen Streuprozeß $(I_0, E, \vec{k}) \rightarrow (I', E', \vec{k}')$ dargestellt.

Sei $j_0(x, y)$ der einfallende Fluß und $I_0 = \int j_0(x, y) dx dy$ die einfallende Intensität. Ent-

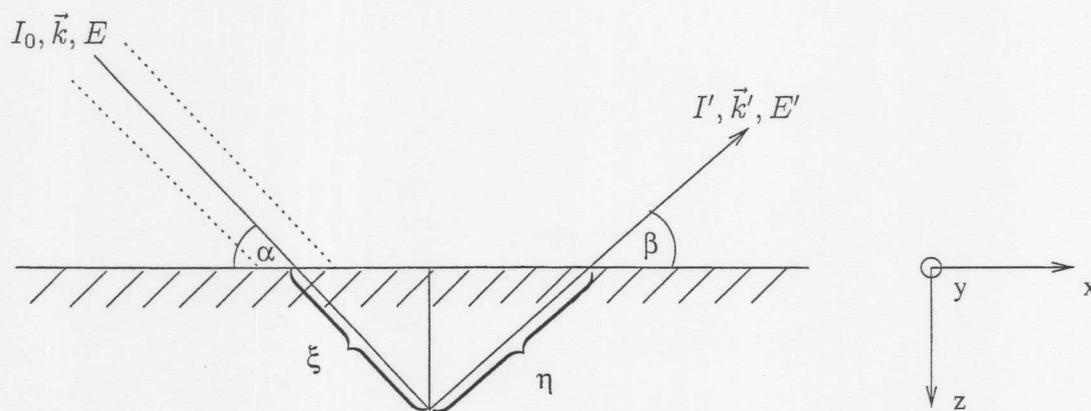


Abbildung B.1: Schematische Darstellung der experimentellen Gegebenheiten bei der Streuung am Festkörper. Röntgenstrahlung der Energie E mit der Intensität I_0 und der Richtung \vec{k} wird absorbiert, und Strahlung der Energie E' wird in Richtung \vec{k}' mit der Intensität I' emittiert.

lang der Strecke ξ in Richtung der einfallenden Strahlung nimmt der Fluß exponentiell ab:

$$j(\xi, x, y) = j_0(x, y)e^{-\mu(E)\xi}. \quad (\text{B.1})$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß in Richtung \vec{k}' ein gestreutes Photon ausgestrahlt und vom Detektor erfaßt wird, sei

$$W\Delta\Omega d\xi, \quad (\text{B.2})$$

wobei $\Delta\Omega$ der vom Detektor erfaßte Raumwinkel und W der differentielle Streuquerschnitt ist. Es ergibt sich aus der Tiefe z folgender Intensitätsbeitrag:

$$\begin{aligned} dj'(z, x, y) &= j(\xi, x, y)d\xi W\Delta\Omega e^{-\mu(E)\eta} \\ &= j_0(x, y)e^{(-\mu(E)\frac{z}{\sin\alpha} + \mu(E')\frac{z}{\sin\beta})} W\Delta\Omega d\left(\frac{z}{\sin\alpha}\right). \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Die gesamte gestreute Intensität aus allen Tiefen ergibt sich durch Integration über z . Unter der Annahme eines unendlich ausgedehnten Streukörpers, das heißt, der Strahlfleck und die Eindringtiefe sind deutlich kleiner als die Kristalldimensionen, ergibt sich:

$$I' = \int dx dy dj' = \int dx dy j_0(x, y)W \int_0^\infty dz \Delta\Omega e^{-(\mu(E)\frac{z}{\sin\alpha} + \mu(E')\frac{z}{\sin\beta})} \frac{1}{\sin\alpha}. \quad (\text{B.4})$$

Unter der Annahme, daß der Abstand des Detektors von der Probe groß ist im Vergleich zu den Kristalldimensionen, kann der vom Detektor erfaßte Raumwinkel als konstant angesehen werden und $\Delta\Omega$ läßt sich aus dem Integral herausziehen. Somit ergibt sich für die gesamte gestreute Intensität:

$$I' = I_0 W\Delta\Omega \cdot \frac{1}{\mu(E) + \mu(E') \cdot \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}}. \quad (\text{B.5})$$

B.2 Fluoreszenz an der Kante

Im Bereich der Absorptionskante setzt sich der Absorptionskoeffizient zusammen aus einem stark von der Energie abhängigen resonanten Kantenbeitrag $\mu^x(E)$ und aus einem von der Absorptionskante unabhängigen Term $\mu^R(E)$ (siehe Abbildung B.2):

$$\mu(E) = \mu^R(E) + \mu^x(E). \quad (\text{B.6})$$

Der Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzintensität und der Absorption ergibt sich aus der differentiellen Intensitätsänderung pro Wegstrecke:

$$\frac{dI}{d\xi} = -\mu(E)I(\xi). \quad (\text{B.7})$$

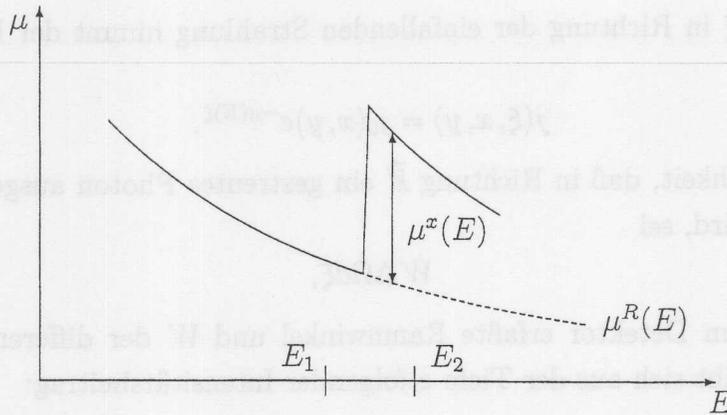


Abbildung B.2: Schematische Darstellung der Absorption an einer Kante. Die Gesamtabsorption setzt sich zusammen aus einem schnell mit der Energie variierenden Kantenbeitrag $\mu^x(E)$ und einem Rest, der durch einen Ansatz $\mu^R(E) \sim E^{-3}$ beschrieben wird.

Für jedes absorbierte Photon wird mit der Wahrscheinlichkeit ω ein Fluoreszenzquant in den vollen Raumwinkel 4π emittiert, so daß für die Emission in Richtung \vec{k}' in den Raumwinkel $\Delta\Omega$ gilt:

$$\frac{dI'}{I} = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \omega \mu^x d\xi. \quad (\text{B.8})$$

Zusammen mit dem Ausdruck B.2 folgt daraus, daß die Fluoreszenzintensität proportional zur Absorption an der Kante ist:

$$dW^{\text{Fluoreszenz}} = \frac{1}{4\pi} \omega \mu^x. \quad (\text{B.9})$$

Die Variation des Absorptionskoeffizienten μ^R kann in vielen Fällen durch einen Ansatz $\mu^R \sim E^{-3}$ beschrieben werden. Es wird davon ausgegangen, daß die Absorption in einem Energiebereich E_1 bis E_2 bestimmt werden soll. Dabei liegt E_1 unterhalb der Kante, wo noch kein Kantenbeitrag existiert: $\mu^x(E_1) = 0$ und somit $\mu(E_1) = \mu^R(E_1)$. E_2 liegt oberhalb der Kante. Im folgenden wird μ^R durch eine glatte Funktion beschrieben,

$$\mu^R(E) = \mu(E_1) \cdot f(E, E_1) \equiv \mu_1 f(E), \quad (\text{B.10})$$

mit $f(E, E_1) = E_1^3/E^3$. Die Intensität der Fluoreszenz setzt sich zusammen aus einem Beitrag der Kante und einem Untergrundbeitrag. Sie wird normalerweise dominiert von einer starken Linie, deswegen wird im weiteren von einer Fluoreszenzenergie E_F ausgegangen:

$$I^F(E) = I_R^F(E) + I_x^F(E). \quad (\text{B.11})$$

Beide Anteile an der Fluoreszenzintensität müssen absorptionskorrigiert werden, wenn auch mit unterschiedlicher Streuwahrscheinlichkeit:

$$W^R = c_1 \cdot f(E) \quad W^x = c_2 \cdot \mu^x(E). \quad (\text{B.12})$$

Somit ergibt sich aus Gleichung B.5:

$$I^F(E) = I_0 \cdot \frac{(c_1 f(E) + c_2 \mu^x(E)) \Delta \Omega}{\mu(E_1) f(E) + \mu^x(E) + \mu(E_F) \cdot \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}}. \quad (\text{B.13})$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise werden die Abkürzungen $\mu_1 \equiv \mu(E_1)$, $\mu_2 \equiv \mu(E_2)$, $\mu_F \equiv \mu(E_F)$, $f_1 \equiv f(E_1)$, $f_2 \equiv f(E_2)$, $I_1^F \equiv I^F(E_1)$, $I_2^F \equiv I^F(E_2)$ und $s \equiv \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$ eingeführt. Mit den evidenten Abkürzungen C_1 und C_2 ergibt sich:

$$I^F(E) = \frac{C_1 f(E) + C_2 \mu^x(E)}{\mu_1 f(E) + \mu^x(E) + \mu_F s}. \quad (\text{B.14})$$

Aus den beiden Grenzfällen $E = E_1$ und $E = E_2$ lassen sich die Konstanten C_1 und C_2 bestimmen.

Für $E = E_1$ gilt $\mu^x(E_1) = 0$, und aus Gleichung B.14 folgt:

$$C_1 = I_1^F \cdot (\mu_1 + \mu_F s). \quad (\text{B.15})$$

Für $E = E_2$ gilt $\mu_2^x = \mu_2 - \mu_1 f_2$ und $\mu_2^R = \mu_1 f_2$, und aus Gleichung B.14 folgt:

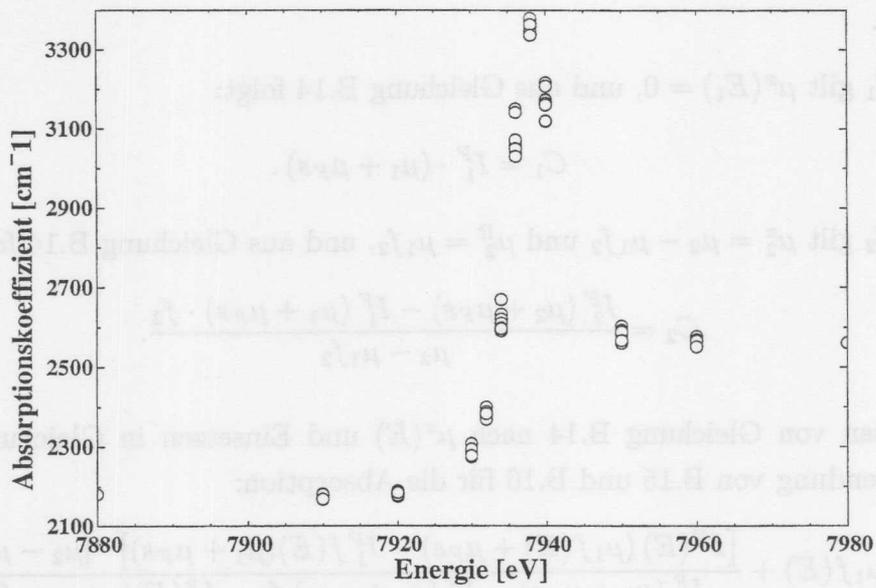
$$C_2 = \frac{I_2^F (\mu_2 + \mu_F s) - I_1^F (\mu_1 + \mu_F s) \cdot f_2}{\mu_2 - \mu_1 f_2}. \quad (\text{B.16})$$

Das Auflösen von Gleichung B.14 nach $\mu^x(E)$ und Einsetzen in Gleichung B.6 ergibt unter Verwendung von B.15 und B.16 für die Absorption:

$$\mu(E) = \mu_1 f(E) + \frac{[I^F(E) (\mu_1 f(E) + \mu_F s) - I_1^F f(E) (\mu_1 + \mu_F s)] \cdot [\mu_2 - \mu_1 f_2]}{I_2^F (\mu_2 + \mu_F s) - I_1^F (\mu_1 + \mu_F s) f_2 - I^F(E) (\mu_2 - \mu_1 f_2)}. \quad (\text{B.17})$$

Die für die Absorptionskorrektur notwendigen Werte μ_1 , μ_2 und μ_F können zum Beispiel mit dem Programmpaket "Absorption" [Bre92] berechnet werden. Die Winkel α und β ($s = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$) ergeben sich aus den in Abbildung B.1 dargestellten experimentellen Gegebenheiten. Mit der gemessenen Energieabhängigkeit der Fluoreszenzintensität kann somit die Energieabhängigkeit der Absorption bestimmt werden.

Um die in diesem Abschnitt vorgestellte Methode zur Absorptionskorrektur zu testen, wurde an der Gd_{LII} -Kante der $\text{Gd}_{0,67}\text{Eu}_{0,33}\text{S}$ -Probe bei Raumtemperatur für die in Abbildung B.3 aufgeführten Einfall- und Ausfallwinkel α und β die Energieabhängigkeit der Fluoreszenz gemessen. Dargestellt sind die berechneten Absorptionskoeffizienten. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der verschiedenen Kurven, die Methode zur Absorptionskorrektur liefert für verschiedene Geometrien vergleichbare Absorptionskoeffizienten.



α	20	30	50	70	20	30	35	65	30
β	80	70	50	30	50	40	35	5	10

Abbildung B.3: Darstellung der aus den Energieabhängigkeit der Fluoreszenz für die aufgelisteten Einfall- und Ausfallwinkel α und β bestimmten Absorptionskoeffizienten.

Anhang C

Untergittermagnetisierung in $Gd_xEu_{1-x}S$

In diesem Kapitel wird der Einfluß von Kristallfeldern auf die Untergittermagnetisierung beschrieben. Die Ausführungen beruhen auf einer Modellrechnung von Prof. Dr. Theodor Brunel [1].

Wie in Abschnitt 4.4 dargestellt wurde, besitzen Gd^{3+} und Eu^{3+} einen spätlich symmetrischen Grundzustand mit einem Gesamtdrehimpuls $S = \frac{7}{2}$ und werden durch einen Heisenberg-Hamiltonoperator

$$(C.1) \quad H = -J \sum_{i,j} S_i \cdot S_j$$

beschrieben. Um die statistische Bestimmung der Gitterplätze der $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle mit Gadolinium- und Europium-Ionen zu beschreiben, wird eine zweierwertige Funktion P_i mit folgender Definition verwendet:

$$(C.2) \quad P_i = \begin{cases} 1 & \text{falls auf Platz } i \text{ ein } Gd^{3+} \text{ sitzt} \\ 0 & \text{falls auf Platz } i \text{ ein } Eu^{3+} \text{ sitzt} \end{cases}$$

Bei stochastischer Platzbestimmung ergibt sich:

$$(C.3) \quad \langle P_i \rangle = \frac{1}{N} \sum_j P_j = x$$

wobei x den Anteil der Gadolinium-Ionen im $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristall kennzeichnet. Sei \hat{S}_i der Spinoperator der Gd^{3+} -Ionen, \hat{S}_j der Spinoperator der Eu^{3+} -Ionen und $Q_i \equiv 1 - P_i$, so gilt

$$(C.4) \quad \hat{S}_i = P_i \hat{S}_i + Q_i \hat{S}_j$$

Anhang C

Untergittermagnetisierung in $\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$

In diesem Kapitel wird der Einfluß von Frustrationseffekten auf die Untergittermagnetisierung beschrieben. Die Ausführungen beruhen auf einer Modellrechnung von Prof. Dr. Thomas Brückel [Brü98].

Wie in Abschnitt 4.4 dargestellt wurde, besitzen Gd^{3+} und Eu^{2+} einen sphärisch symmetrischen Grundzustand mit einem Gesamtspin $S = \frac{7}{2}$ und werden durch einen Heisenberg-Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (\text{C.1})$$

beschrieben. Um die stochastische Besetzung der Gitterplätze der $\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$ -Mischkristalle mit Gadolinium- und Europium-Ionen zu beschreiben, wird eine zweiwertige Funktion P_i mit folgender Definition verwendet:

$$P_i = \begin{cases} 1 & \text{falls auf Platz } i \text{ ein } \text{Gd}^{3+} \text{ sitzt} \\ 0 & \text{falls auf Platz } i \text{ ein } \text{Eu}^{3+} \text{ sitzt} \end{cases} \quad (\text{C.2})$$

Bei stochastischer Platzbesetzung ergibt sich:

$$\langle P_i \rangle = \frac{1}{N} \sum_i P_i = x, \quad (\text{C.3})$$

wobei x den Anteil der Gadolinium-Ionen im $\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$ -Mischkristall kennzeichnet. Sei \vec{G}_i der Spinoperator der Gd^{3+} -Ionen, \vec{E}_i der Spinoperator der Eu^{2+} -Ionen und $Q_i \equiv 1 - P_i$, so gilt

$$\vec{S}_i = P_i \vec{G}_i + Q_i \vec{E}_i, \quad (\text{C.4})$$

somit folgt aus dem Hamiltonoperator des Heisenbergmodells (Gleichung C.1):

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} (P_i \vec{G}_i + Q_i \vec{E}_i) (P_j \vec{G}_j + Q_j \vec{E}_j) \quad (C.5)$$

Im folgenden wird zur Vereinfachung angenommen, daß nur nächste Nachbarwechselwirkungen berücksichtigt werden müssen. Da die $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle ein fcc-Gitter besitzen, bei dem mindestens die übernächsten Nachbar-Wechselwirkungen mit berücksichtigt werden müssen, da eine antiferromagnetische nächste Nachbar Wechselwirkung im fcc-Gitter stark frustriert ist, wird die Modellrechnung im weiteren für ein einfaches kubisches Gitter durchgeführt; auch ein so vereinfachtes Modell sollte noch die durch Frustrationseffekte verursachte Veränderung in der Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung zeigen.

Unter Verwendung der Bezeichnungen J_{GG} , $J_{EG} = J_{GE}$ und J_{EE} für die nächsten Nachbar Wechselwirkungen zwischen Gd-Gd-, Gd-Eu- und Eu-Eu-Paaren ergibt sich für den Hamiltonoperator:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_{i,j} J_{GG} P_i P_j \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_{i,j} J_{EE} Q_i Q_j \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \\ & - \sum_{i,j} J_{EG} P_i Q_j \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_{i,j} J_{EG} Q_i P_j \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j; \end{aligned} \quad (C.6)$$

es wird nicht mehr zwischen den Spins der Gadolinium- und Europium-Ionen unterschieden, da beide den Spin $S = \frac{7}{2}$ besitzen.

Da die Ordnungstemperaturen von GdS und von leicht mit Gadolinium dotiertem EuS etwa gleich sind (siehe Abbildung 4.2 auf Seite 36), wird angenommen, daß die Beträge der Kopplungskonstanten J_{GG} und J_{EE} größenordnungsmäßig gleich sind $|J_{GG}| \approx |J_{EE}|$. Da die Néel-Temperatur der $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle für große x praktisch nicht von x abhängt, ist anzunehmen, daß $|J_{EG}| > 0$ gilt, im Falle einer Verdünnungsreihe $J_{EG} = 0$ sollte die Néel-Temperatur linear mit x abfallen. Da ferner für große x die Europium-Ionen ebenfalls eine antiferromagnetische Ordnung ausbilden, wird zur Vereinfachung angenommen, daß J_{GG} und J_{EG} größenordnungsmäßig gleich sind $J_{GG} \approx J_{EG} < 0$. Unter Addition und Subtraktion des Termes $\sum_{i,j} J_{GG} Q_i Q_j \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ zu Gleichung C.6 ergibt sich:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \{ J_{GG} P_i P_j + J_{EG} P_i Q_j + J_{EG} Q_i P_j + J_{GG} Q_i Q_j \} \\ & - \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j Q_i Q_j (J_{EE} - J_{GG}) \equiv \mathcal{H}' + \Delta \mathcal{H}, \end{aligned} \quad (C.7)$$

$\Delta\mathcal{H}$ wird als kleine Störung behandelt, da es quadratisch von der Europium-Konzentration abhängt. Unter Verwendung von $Q_i \equiv 1 - P_i$ und $\Delta J \equiv J_{GG} - J_{EG}$ ergibt sich für \mathcal{H}' :

$$\mathcal{H}' = - \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \{P_i J_{EG} + (1 - P_i) J_{GG} + P_j \Delta J (2P_i - 1)\}. \quad (\text{C.8})$$

Da bei den Experimenten die Bragg-Streuung gemessen wird, bei der über mögliche Realisierungen der Unordnung gemittelt wird, und somit mit dieser Modellrechnung der Erwartungswert $\langle \vec{S}_i \rangle$ bestimmt werden soll, wird \mathcal{H}' ortsunabhängig dargestellt. Dies ist gerechtfertigt, da angenommen wird, daß die Fluktuationen ΔJ klein sind.

$$\mathcal{H}' = - \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \{J_{GG} - 2x\Delta J + 2x^2\Delta J\} \equiv - \sum_{i,j} J' \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (\text{C.9})$$

Für kleine ΔJ und x in der Nähe von 1 ändert sich J' näherungsweise linear mit x . Aus dem Hamiltonoperator C.9 folgt in der Molekularfeldnäherung für den Erwartungswert:

$$\langle \vec{S}_i \rangle = \hat{e} v_i M(T). \quad (\text{C.10})$$

Der Einheitsvektor \hat{e} kennzeichnet die Richtung der Spinstruktur, von der angenommen wird, daß sie kollinear ist, v_i ist das Vorzeichen für jeden Platz i und $M(T)$ ist die in Gleichung 4.16 auf Seite 32 angegebene Molekularfeldlösung der Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung. Die Untergittermagnetisierung der Gadolinium-Ionen wird somit das Molekularfeld-Verhalten zeigen, es muß allerdings berücksichtigt werden, daß ein Spinnmoment mit der Wahrscheinlichkeit x zum Gadolinium-Untersystem gehört.

In einem einfachen kubischen Gitter hat jeder Platz 6 nächste Nachbarn. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Gitterplatz mit einem Europium-Ion besetzt ist, beträgt $1 - x$. Die Wahrscheinlichkeit, daß weitere $0 \leq n \leq 6$ Europium-Ionen als nächste Nachbarn vorhanden sind, ergibt sich aus der Binomialverteilung. In Tabelle C.1 sind für einige Zusammensetzungen x der $\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$ -Mischkristalle die Wahrscheinlichkeiten P_n aufgeführt, daß ein einzelnes Europium-Ion weitere n Europium-Ionen als nächste Nachbarn hat.

x	P_0	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6
0.95	0.74	0.23	0.03				
0.90	0.53	0.35	0.10	0.01			
0.80	0.26	0.39	0.25	0.08	0.01		
0.73	0.15	0.34	0.31	0.15	0.04	0.01	

Tabelle C.1: Wahrscheinlichkeit P_n , daß ein Europium-Ion n weitere Europium-Ionen als nächste Nachbarn besitzt.

Da, zumindest bei der $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Probe, einzeln vorkommende Europium-Ionen und Europium-Paare zusammen einen Anteil von 65% an den vorkommenden Europium-Clustern besitzen, werden Europium-Cluster mit mehr als zwei Ionen nicht mehr behandelt. Für einzeln vorkommende Europium-Ionen folgt aus Gleichung C.7:

$$\mathcal{H}_{Eu} = - \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \{ J_{GG} P_i P_j + J_{EG} P_i Q_j + J_{EG} Q_i P_j \}; \quad (C.11)$$

es ergibt sich wieder, wie für die Gadolinium-Ionen diskutiert, die Molekularfeldlösung.

Für Europium-Paare muß der Effekt der Frustration explizit berücksichtigt werden. Diese folgt aus dem Term $\Delta\mathcal{H}$, der Wechselwirkung benachbarter Europium-Ionen. $\Delta\mathcal{H}$ wird als kleine Störung von \mathcal{H}' betrachtet, die Berechnung der Energieeigenwerte erfolgt dann als Erwartungswerte des Störoperators mit den Wellenfunktionen des ungestörten Systems, das durch die Molekularfeldnäherung beschrieben wird. Es wird folglich die Molekularfeldlösung benutzt, um die Wirkung der Umgebung auf Europium-Paare zu beschreiben. Die Europium-Paare werden exakt diagonalisiert. Bei diesem durch die Störungsrechnung motivierten Vorgehen wird die Rückwirkung der Europium-Paare auf die Umgebung vernachlässigt. Es ergibt sich somit als Hamiltonoperator für ein Europium-Paar in einem antiferromagnetischen Molekularfeld:

$$\mathcal{H}_p = -J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 - g\mu_B(H_1\vec{S}_1^z + H_2\vec{S}_2^z); \quad (C.12)$$

aus Gründen der Übersichtlichkeit wird für J_{EE} J geschrieben, g ist der Landé-Faktor, μ_B das Bohr-Magneton und H_1 und H_2 stellen das Molekularfeld der umgebenden Gadolinium-Ionen dar. Unter Verwendung der Eigenfunktionen des Heisenbergsystems als Basis läßt sich \mathcal{H}_p als Matrix darstellen. Mit $\vec{S}' = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ als Gesamtspinoperator und der magnetischen Quantenzahl M' ergeben sich für ein Spin $S = \frac{7}{2}$ System 64 Eigenfunktionen $|S'M'\rangle$, und man erhält die 64×64 Matrix $\langle S'M' | \mathcal{H}_p | S''M'' \rangle$.

Der Heisenberg-Term $-J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ trägt nur zu den Diagonalelementen der Matrix bei, wegen

$$\vec{S}'^2 = \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (C.13)$$

$$-\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2}(\vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 - \vec{S}'^2) \quad (C.14)$$

folgt für die Matrixelemente des Heisenberg-Terms:

$$\langle S'M' | -J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 | S''M'' \rangle = \delta_{S''S'} \delta_{M''M'} \left[\frac{J}{2} (2S(S+1) - S'(S'+1)) \right]. \quad (C.15)$$

Um die Matrixelemente des Zeemann-Terms zu erhalten, wird mit Hilfe der Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle S m_1; S m_2 | S'M' \rangle$ die Wellenfunktion $|S'M'\rangle$ aus den Wellenfunk-

tionen der Einzelspins zusammengesetzt:

$$|S'M'\rangle = \sum_{m_1=-S}^{+S} \sum_{m_2=-S}^{+S} |Sm_1; Sm_2\rangle \langle Sm_1; Sm_2|S'M'\rangle \quad (\text{C.16})$$

Für die Matrixelemente des Zeemann Terms ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} \langle S'M'| -g\mu_B(H_1\vec{S}_1^z + H_2\vec{S}_2^z)|S''M''\rangle &= \sum_{m_1=-S}^{+S} \sum_{m_2=-S}^{+S} \sum_{m_3=-S}^{+S} \sum_{m_4=-S}^{+S} \langle S''M''|Sm_3; Sm_4\rangle \\ &\cdot \langle Sm_3; Sm_4| -g\mu_B(H_1\vec{S}_1^z + H_2\vec{S}_2^z)|Sm_2; Sm_1\rangle \cdot \langle Sm_2; Sm_1|S'M'\rangle \\ &= -g\mu_B \sum_{m_1=-S}^{+S} \sum_{m_2=-S}^{+S} \langle S''M''|Sm_2; Sm_1\rangle (H_1m_1 + H_2m_2) \langle Sm_2; Sm_1|S'M'\rangle \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten sind genau dann verschieden von Null, wenn $m_1 + m_2 = M' = M''$ gilt, der Zeemann-Term liefert somit nur Beiträge zu Matrixelementen, für die $M' = M''$ gilt. Insgesamt ergibt sich für die Matrixelemente von \mathcal{H}_p unter Verwendung von $m_1 = m$ und $m_2 = M' - m$:

$$\begin{aligned} \langle S''M''|\mathcal{H}_p|S'M'\rangle &= \delta_{S''S'}\delta_{M''M'} \left[\frac{J}{2} (2S(S+1) - S'(S'+1)) \right] \\ &+ \delta_{M''M'} \sum_m [-g\mu_B(H_1m + H_2(M' - m))] \\ &\cdot \langle S(M' - m); Sm|S'M'\rangle \cdot \langle S(M' - m); Sm|S''M''\rangle; \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

die Summation erstreckt sich über alle m , für die gilt: $-S \leq m \leq +S$ und $-S \leq M' - m \leq +S$. Mit Hilfe von numerischen Verfahren können die Eigenwerte $E_{S'M'}$ und Eigenvektoren $|i\rangle$ dieser schwach besetzten Matrix bestimmt werden. Mit Hilfe der Zustandssumme

$$Z = \sum_{S'=0}^{2S} \sum_{M'=-S'}^{S'} e^{-E_{S'M'}/k_B T} \quad (\text{C.19})$$

läßt sich der Erwartungswert der magnetischen Quantenzahl des Spins der beiden Europium-Ionen berechnen:

$$\langle \vec{S}_1^z \rangle = \frac{1}{Z} \text{Sp} \left[\vec{S}_1^z e^{-\mathcal{H}_p/k_B T} \right]. \quad (\text{C.20})$$

Um die Spur in Gleichung C.20 bilden zu können, wird noch die Darstellung des Operators \vec{S}_1^z in der normierten Basis der Eigenvektoren $|i\rangle$ benötigt:

$$\langle i|\vec{S}_1^z|i\rangle = \sum_{S'M'} \sum_{S''M''} \langle i|S'M'\rangle \langle S'M'|\vec{S}_1^z|S''M''\rangle \langle S''M''|i\rangle \quad (\text{C.21})$$

Analog zur Vorgehensweise bei der Darstellung des Zeemann-Terms, die zu Gleichung C.18 führte, ergibt sich für die Matrixelemente der z-Komponente des Spinoperators:

$$\langle S' M' | \vec{S}_1^z | S'' M'' \rangle = \delta_{M' M''} \sum_{m_1=-S}^{+S} \sum_{m_2=-S}^{+S} \langle S' M' | S m_2; S m_1 \rangle \cdot m_1 \cdot \langle S m_2; S m_1 | S'' M'' \rangle. \quad (C.22)$$

Aus den Gleichungen C.21 und C.22 folgt somit:

$$\langle i | \vec{S}_1^z | i \rangle = \sum_{S' M'} \sum_{S''} \sum_m m \langle i | S' M' \rangle \cdot \langle S'' M' | i \rangle \cdot \langle S' M' | S(M' - m); S m \rangle \cdot \langle S(M' - m); S m | S'' M' \rangle. \quad (C.23)$$

Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten sind bekannt, die Koeffizienten $\langle i | S' M' \rangle$ können aus der Diagonalisierung von Gleichung C.18 bestimmt werden, so daß $\langle i | \vec{S}_1^z | i \rangle$ in Gleichung C.23 numerisch berechnet werden kann; somit läßt sich auch der Erwartungswert $\langle \vec{S}_1^z \rangle$ der Europium-Ionen des Paares mit Hilfe von Gleichung C.20 berechnen.

Die numerische Bestimmung des Erwartungswertes $\langle \vec{S}_1^z \rangle$ erfolgte mit Hilfe des Programms LSFit [LSF98] in der Programmiersprache Fortran 77. Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten wurden mit Hilfe der Racah-Formel berechnet [Mes75]. Die Diagonalisierung der schwach besetzten Matrix aus Gleichung C.18, die Bestimmung der Eigenwerte und der Eigenvektoren erfolgten mit Hilfe spezieller Routinen der Programmbibliothek "Eispack" [Eis83, Smi76, Gar77].

Um die Untergittermagnetisierung der Europium-Ionen zu beschreiben, werden die Erwartungswerte von einzelnen Europium-Ionen (Gleichung C.10) und Europium-Ionenpaaren (Gleichung C.20), gewichtet mit ihrer relativen Häufigkeit (vergleiche Tabelle C.1), summiert. Europium-Cluster mit mehr als zwei Europium-Ionen werden vernachlässigt.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Klassische Beschreibung der Streuprozesse einer elektromagnetischen Welle	6
2.2	Definition der Streugeometrie	8
2.3	Schematische Darstellung elektrischer Dipol- und Quadrupolübergänge	13
3.1	Schematischer Aufbau der Beamline W1	20
3.2	Seitenansicht des Diffraktometers mit Kryostaten am W1	21
3.3	Ansicht in Strahlrichtung des Diffraktometers mit Kryostaten am W1	22
3.4	Schematische Darstellung des Dreikristalldiffraktometers am BW5	24
3.5	Schematische Darstellung eines Faraday-Magnetometers	26
4.1	Strukturelle Einheitszelle der $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle	35
4.2	Phasendiagramm der $Gd_xEu_{1-x}S$ -Mischkristalle	36
5.1	Magnetischer $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{9}{2})$ -Braggreflex des GdS-Kristalls	40
5.2	Berechnete Absorption des GdS-Kristalls	41
5.3	MCA-Spektren aufgenommen an der Gd_{LII} -Absorptionskante von GdS	42
5.4	Absorptionskorrektur der Energieabhängigkeit der resonanten Austausch- streuung von GdS	44
5.5	Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung von GdS	45
5.6	Vergleich der mit magnetischer Neutronenbeugung und resonanter Aus- tauschstreuung gemessenen Untergittermagnetisierung von GdS	46
5.7	Effektive lineare Suszeptibilität von GdS	47
5.8	Aufspaltung des $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{11}{2})$ -Reflexes von GdS bei 40 K	48
5.9	Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung des $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{11}{2})$ -Reflexes	49

5.10	Nichtresonante nichtmagnetische Streuung an der $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{7}{2})$ -Position von GdS	50
5.11	Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung von GdS	51
5.12	Kritisch diffuse Streuung von GdS	52
5.13	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{5}{2})$ -Reflex von GdS in $\sigma \rightarrow \sigma$ und $\sigma \rightarrow \pi$ Polarisation	53
5.14	k -Abhängigkeit des resonanten Austauschstreuung	55
5.15	Am GdS-Kristall gemessene Bragg-Reflexe in der $\{0\bar{1}1\}$ -Ebene	56
5.16	Magnetischer $(\frac{3}{2}\frac{3}{2}\frac{5}{2})$ -Reflex von GdS gemessen mit 100 keV	58
5.17	Röntgenmikroskopaufnahme an der M_V -Kante von Europium	60
5.18	Röntgenmikroskopaufnahme an der M_V -Kante von Gadolinium	60
5.19	Q-Scans in Hauptrichtungen von $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$	61
5.20	Berechnete Absorption des $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Kristalls	62
5.21	Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung von $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$.	63
5.22	dito 5.21, jedoch bei 4 K und 45 K	63
5.23	Temperaturabhängigkeit der integralen Intensität von $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$	64
5.24	Temperaturabhängigkeit der Reflexbreite von $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$	64
5.25	Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung von $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$.	65
5.26	Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$	66
5.27	Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung von $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$	68
5.28	Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung von $Gd_{0.73}Eu_{0.27}S$	69
5.29	Magnetische Streuintensität an der $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{9}{2})$ -Position von $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$. . .	70
5.30	Richtungsabhängigkeit der Korrelationslänge des $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$ -Kristalls .	71
5.31	Fourier-Transformation der Suszeptibilität des GdS-Kristalls bei 70 K . .	72
5.32	Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung von $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$	74
5.33	Temperaturabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$	75
5.34	Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $Gd_{0.67}Eu_{0.33}S$	75
5.35	Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $Gd_{0.6}Eu_{0.4}S$	77
6.1	Anpassung der Energieabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung .	82
6.2	Anpassung der Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung der Gadolinium-Ionen des $Gd_{0.8}Eu_{0.2}S$ -Mischkristalls	87

6.3	Anpassung der Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung der Gadolinium-Ionen des $Gd_{0,73}Eu_{0,27}S$ -Mischkristalls	88
6.4	Test der "frustrierten" Brillouin-Funktion an $Gd_{0,8}Eu_{0,2}S$ und $Gd_{0,73}Eu_{0,27}S$	90
6.5	Anpassung der Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung der Europium-Ionen des $Gd_{0,8}Eu_{0,2}S$ -Mischkristalls	91
6.6	Anpassung der Temperaturabhängigkeit der Untergittermagnetisierung der Europium-Ionen des $Gd_{0,73}Eu_{0,27}S$ -Mischkristalls	92
B.1	Schematische Darstellung der experimentellen Gegebenheiten beim Absorptionsprozeß	101
B.2	Schematische Darstellung des Verlaufs der Absorption an einer Kante	103
B.3	Test der Geometrieabhängigkeit der Absorptionskorrektur	105

Literaturverzeichnis

[Arl90] Art, U., Maitlik, G., Richter, M. and Sonntag, B. λ -dependent differences between experimental and theoretical sp -core-hole widths of atomic rare earths. *J. Phys. B* 23 (1990) 811.

[Ard76] Ardron, N. W. and Maitlik, G. D. *Solid state physics*. W. B. Saunders Company, Orlando Florida, 1976.

[Ber73] de Bergvin, F. and Bernal, M. Observation of magnetic superlattice peaks by X-ray diffraction on an epitaxially grown NiO crystal. *Physica Letters A* 39 (1973) 141.

[Ber81a] de Bergvin, F. and Bernal, M. Diffraction of X-rays by magnetic materials. I. General formulae and measurements on ferrite and ferromagnetic compounds. *Acta Cryst. A* 37 (1981) 814.

[Ber81b] Beron, A., Chassy, J., Odier, J., Rannal, R., Soulet, J., Tholance, J. and Tourner, R. Resonant magnetization and thermal relaxation in a frustrated spin-glass. *Int. J. Appl. Phys.* 52 (1981) 1783.

[Bin80] Binder, K. and Young, A. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts and open questions. *Rev. Mod. Phys.* 52 (1980) 801.

[Bin82] Blume, M. Magnetic scattering of x-rays. *J. Appl. Phys.* 57 (1982) 3815.

[Bin83] Blume, M. and Gibbs, D. Polarization dependence of magnetic x-ray scattering. *Phys. Rev. B* 27 (1983) 1778.

[Bin84] Blume, M. Magnetic effects in anomalous dispersion. In *Resonant anomalous x-ray scattering* (Ed. G. Materlik, C. S. and K. Fischer), Elsevier Science B.V., 1984 S. 281-286.

[Bob83] Bohr, J., Gies, D. and Huang, K. X-ray diffraction studies of the magnetic states of uranium. *Phys. Rev. B* 27 (1983) 4322.

Literaturverzeichnis

- [Arp90] Arp, U., Materlik, G., Richter, M. und Sonntag, B. *Z-dependent differences between experimental and theoretical 2p-core-hole widths of atomic rare earths.* J. Phys. B **23**, (1990) 811.
- [Ash76] Ashcroft, N. W. und Mermin, N. D. *Solid state physics.* W. B. Saunders Company, Orlando Florida, 1976.
- [Ber72] de Bergevin, F. und Brunel, M. *Observation of magnetic superlattice peaks by X-ray diffraction on an antiferromagnetic NiO crystal.* Physics Letters A **39**, (1972) 141.
- [Ber81a] de Bergevin, F. und Brunel, M. *Diffraction of X-rays by magnetic materials. I. General formulae and measurements on ferro- and ferrimagnetic compounds.* Acta Cryst. A **37**, (1981) 314.
- [Ber81b] Berton, A., Chaussy, J., Odin, J., Rammal, R., Souletie, J., Tholence, J. und Tournier, R. *Remanent magnetization and thermal relaxation in a frustrated spin-glass: $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$.* J. Appl. Phys. **52**, (1981) 1763.
- [Bin86] Binder, K. und Young, A. *Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions.* Rev. Mod. Phys. **58**, (1986) 801.
- [Blu85] Blume, M. *Magnetic scattering of x-rays.* J. Appl. Phys. **57**, (1985) 3615.
- [Blu88] Blume, M. und Gibbs, D. *Polarization dependence of magnetic x-ray scattering.* Phys. Rev. B **37**, (1988) 1779.
- [Blu94] Blume, M. *Magnetic effects in anomalous dispersion.* In *Resonant anomalous x-ray scattering* (Hg. G. Materlik, C. S. und K. Fischer). Elsevier Science B.V., 1994 S. 231–256.
- [Boh90] Bohr, J., Gibbs, D. und Huang, K. *X-ray diffraction studies of the magnetic state of thulium.* Phys. Rev. B **42**, (1990) 4322.

- [Bou98] Bouchard, R., Hupfeld, D., Lippmann, T., Neufeind, J., Neumann, H.-B., Poulsen, H., Rütt, U., Schmidt, T., Schneider, J., Süßenbach, J. und v. Zimmermann, M. *A triple crystal diffractometer for high energy synchrotron radiation at the HASYLAB high field wiggler beamline BW5*. J. Synchrotron Radiation **5**, (1998) 90.
- [Bre92] Brennan, S. und Cowan, P. L. *A suite of programs for calculating x-ray absorption, reflection and diffraction performance for a variety of materials at arbitrary wavelengths*. Rev. Sci. Inst. **63**, (1992) 850.
- [Brü88] Brückel, T. *Magnetische Fehlorderungen in dem Mischgranatsystem $(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{Ca}_3(\text{GeO}_4)_3$* . Dissertation. Universität Tübingen, 1988.
- [Brü93] Brückel, T., Lippert, M., Bouchard, R., Schmidt, T., Schneider, J. R. und Jauch, W. *First Observation of bulk magnetic scattering using high energy X-rays*. Acta Cryst. A **49**, (1993) 679.
- [Brü95] Brückel, T. *Bisher unveröffentlichte Ergebnisse einer Meßzeit am W1 am HASYLAB*, 1995.
- [Brü96a] Brückel, T. *Private Mitteilung*, 1996.
- [Brü96b] Brückel, T., Lippert, M., Köhler, T., Schneider, J. R., Rilling, V., Schilling, M. und Prandl, W. *The non-resonant magnetic x-ray scattering cross section of MnF_2 . Part I. Medium x-ray energies from 5 to 12 keV*. Acta Cryst. A **52**, (1996) 427.
- [Brü96c] Brückel, T., Nowak, R., Köhler, T., Brüggmann, U., Maul, U., Pfützeneuter, E., Rilling, V. und Prandl, W. *A ^4He cryostat for synchrotron single-crystal diffraction. Experiments in the Temperature Range 1.6 to 300 K*. J. Appl. Cryst. **29**, (1996) 686.
- [Brü96d] Brückel, T., Stempfer, J., Hupfeld, D. und Mattenberger, K. *Magnetic and chemical superstructure of GdS as studied with high energy x-ray scattering*. HASYLAB Jahresbericht 1996, S. 634–635.
- [Brü97] Brückel, T., Stempfer, J., Hupfeld, D., Schneider, J. und Mattenberger, K. *Synchrotron radiation diffraction studies of antiferromagnetic materials*. Surface investigation: X-ray, synchrotron and neutron techniques, Gordon and Breach .
- [Brü98] Brückel, T. *Private Mitteilung, Berechnung des Verhaltens von Europiumionen in $\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}\text{S}$ -Mischkristallen für kleine x*, 1998.

- [Cor96] *Mikrosondenanalyse von Frau Cornelisen, Mineralogie, Universität Hamburg, 1996.*
- [Cos96] Costa, M., de Almeida, M., Nuttall, W., Stirling, W., Tang, C., Forsyth, J. und Cooper, M. *A magnetic x-ray diffraction investigation of gadolinium selenide.* J. Phys. Condens. Matter **8**, (1996) 2425.
- [Cra91] Crangle, J. *Solid state magnetism.* Edward Arnold, London, 1991.
- [Det96] Detlefs, C., Goldman, A., Stassis, C., Canfield, P., Cho, B., Hill, J. und Gibbs, D. *Magnetic structure of GdNi₂B₂C by resonant and nonresonant x-ray scattering.* Phys. Rev. B **53**, (1996) 6355.
- [Dur98] Durbin, S. *Classical theory of magnetic x-ray scattering.* Phys. Rev. B **57**, (1998) 7595.
- [Eis83] *Programmpaket Eispack.* ftp://netlib.bell-labs.com/netlib/eispack.tar, 1983.
- [Fis83] Fischer, K. *Spin Glasses (I).* Phys. Stat. Sol (b) **116**, (1983) 357.
- [Gar77] Garbow, B., Boyle, J., Dongerra, J. und Moler, C. *Matrix eigensystem routines – EISPACK guide extension, lecture notes in computer science*, Bd. 51. Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, 1977.
- [Geb80] Gebhardt, W. und Krey, U. *Phasenübergänge und kritische Phänomene.* Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig / Wiesbaden, 1980.
- [Geh95] Gehring, P. M., Hirota, K., Majkrzak, C. und Shirane, G. *Absence of the anomalous second length scale in the bulk of a terbium single crystal.* Phys. Rev. B **51**, (1995) 3234.
- [Gib88] Gibbs, D., Harshman, D., Isaacs, E., McWhan, D., Mills, D. und Vettier, C. *Polarization and resonance properties of magnetic X-ray scattering in holmium.* Phys. Rev. Lett **61**, (1988) 1241.
- [Gib91] Gibbs, D., Grübel, G., Harshman, D., Isaacs, E., McWhan, D., Mills, D. und Vettier, C. *Polarization and resonance studies of x-ray magnetic scattering in holmium.* Phys. Rev. B **43**, (1991) 5663.
- [Gib96] Gibbs, D., Bohr, J., Axe, J., Moncton, D. und D' Amico, K. *Magnetic structure of Erbium.* Phys. Rev. B **34**, (1996) 8182.
- [GM54] Gell-Mann, M. und Goldberger, M. *Scattering of low-energy photons by particles of spin 1/2.* Phys. Rev. **96**, (1954) 1433.

- [Gui80] le Guillou, J. und Zinn-Justin, J. *Critical exponents from field theory*. Phys. Rev. B **21**, (1980) 3976.
- [Ham94] Hamrick, M. D. *Magnetic and chemical effects in X-ray resonant exchange scattering in rare earth and transition metal compounds*. Dissertation. Universität Texas, 1994.
- [Han88] Hannon, J., Trammel, G., Blume, M. und Gibbs, D. *X-ray resonant exchange scattering*. Phys. Rev. Lett. **61**, (1988) 1245.
- [Har74] Harris, A. B. *Effect of random defects on the critical behaviour of Ising models*. J. Phys. C **7**, (1974) 1671.
- [HAS97] *Experimental Stations at HASYLAB*. Interne Veröffentlichung Hamburger Synchrotronstrahlungslabor, 1997.
- [Hel88] Hellwege, K. *Einführung in die Festkörperphysik*. Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [Hil96] Hill, J. und McMorrow, D. *X-ray resonant exchange scattering: Polarization dependence and correlation Functions*. Acta Cryst. **52**, (1996) 236.
- [Hil97] Hill, J., Kao, C.-C. und McMorrow, D. *K-edge resonant X-ray magnetic scattering from a transition-metal oxide: NiO*. Phys. Rev. B **55**, (1997) 8662.
- [Hir94] Hirota, K., Shirane, G., Gehring, P. und Majkrzak, C. *Neutron-scattering studies of the two magnetic correlation lengths in terbium*. Phys. Rev. B **49**, (1994) 11967.
- [Hua85] Huang, C. *Some experimental aspects of spin glasses: A review*. J. Magn. Magn. Mater. **51**, (1985) 1.
- [Hul79] Hulliger, F. und Siegrist, T. *Low-temperature phase transition in GdS, GdSe and GdTe*. Z. Physik B **35**, (1979) 81.
- [Hup97] Hupfeld, D. *Element-specific magnetic ordering in mixed crystals: magnetic structure and phase transition of Gd_xEu_{1-x}S*. ILL Experimental Reports 5-41-86, 1997.
- [Ibe94] Ibel, K. *Guide to neutron research facilities at the ILL*. Interne Veröffentlichung Institut Laue-Langevin, 1994.
- [Isa89] Isaacs, E., McWhan, D., Siddons, D., Hastings, J. und Gibbs, D. *X-ray resonance exchange scattering in dysprosium*. Phys. Rev. B **40**, (1989) 9336.

- [Kle29] Klein, O. und Nishina, Y. *Über die Streuung von Strahlung durch freie Elektronen nach der neuen relativistischen Qantendynamik von Dirac.* Z. Physik **52**, (1929) 853.
- [Köb76] Köbler, U. und Deloie, F. *Design and operation of a novel Faraday-magnetometer using superconducting coils.* Manuskript der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, 1976.
- [Köb80] Köbler und Sauer. *NaCl-type compounds of rare earths.* In: *Landolt-Börnstein NS III/12c: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik.* Springer Verlag, Berlin, 1980.
- [Köb98] Köbler, U., Hupfeld, D., Schnelle, W., Mattenberger, K., Chouteau, G. und Brückel, T. *Fourth-Order Exchange Interactions in Gd_xEu_{1-x}S.* Manuskript für J. Magn. Magn. Mater., 1998.
- [Kra79] Krause, M. und Oliver, J. *Natural widths of atomic K and L levels, K α X-ray lines and several KLL auger lines.* J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, (1979) 329.
- [Kra98] Kracht, T. *Spectra: A program package for the analysis and presentation of data, Online: A program package for data acquisition and beamline control at HASYLAB,* 1998.
- [Kri95] Krisch, M., Kao, C., Seite, F., Caliebe, W., Hämäläinen, K. und Hastings, J. *Evidence for a quadrupolar excitation channel at the L_{III} edge of gadolinium by resonant inelastic X-ray scattering.* Phys. Rev. Let. **74**, (1995) 4931.
- [Lan94] Landridge, S., Stirling, W. G., Lander, G. H. und Rebizant, J. *Resonant magnetic x-ray-scattering studies of NpAs. II. The critical regime.* Phys. Rev. B **49**, (1994) 12022.
- [Lan97] Langridge, S., Lander, G., Bernhoeft, N., Stunault, A., Vettier, C., Grübel, G., Sutter, C., de Bergevin, F., Nuttall, W., Stirling, W., Mattenberger, K. und Vogt, O. *Separation of spin and orbital moments in antiferromagnetic UAs.* Phys. Rev. B **55**, (1997) 6392.
- [Lau12] von Laue, M. *Erste Laue-Diagramme von CuSO₄ und ZnS.* Veröffentlicht in den Sitzungsberichten der Bayrischen Akademie der Wissenschaften vom 21.4. beziehungsweise 8.6., 1912.
- [Lip94] Lippert, M. *Beugung hochenergetischer Synchrotronstrahlung zur Untersuchung magnetischer Strukturen in Festkörpern.* Dissertation, Universität Hamburg, 1994.

- [Lov84] Lovesey, S. *Theory of neutron scattering from condensed matter Vol 1 & 2*. Oxford University Press, Oxford, 1984.
- [Lov96] Lovesey, S. und Collins, S. *X-ray scattering and absorption by magnetic materials*. Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [LSF98] *Programmpaket LSFIT*. C. Nöldeke, W. Press, S. Grieger, V. Nitz, P. Müller-Buschbaum, O. Seeck und D. Hupfeld, 1998.
- [Luo93] Luo, J., Trammell, G. und Hannon, J. *Scattering operator for elastic and inelastic resonant X-ray scattering*. Phys. Rev. Lett. **71**, (1993) 287.
- [Mas94] Mason, R. *ESRF Beamline Handbook*. Interne Veröffentlichung European Synchrotron Radiation Facility, 1994.
- [Mat84] Mattenberger, K., Scherrer, L. und Vogt, O. *Crystal growth of uranium monochalcogenides and mononictides by mineralization in a special electron beam furnace*. J.Cryst.Growth **67**, (1984) 467.
- [McG69] McGuire, T., Gambino, R., Pickart, S. und Alperin, H. *Magnetic structure and exchange interactions in cubic gadolinium compounds*. J. Appl. Phys. **40**, (1969) 1009.
- [McG72] McGuire, T. und Holtzberg, F. *Magnetic ordering of $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$* . AIP Conf. Proc. **5**, (1972) 855.
- [McL88] McLane, V., Dunford, C. F. und Rose, P. F. *Neutron Cross Section*. Academic Press Inc., 1988.
- [Mes75] Messiah, A. *Quantum Mechanics*, Bd. II. North-Holland publishing company, Amsterdam, 1975.
- [Myd93] Mydosh, J. A. *Spin glasses: An experimental introduction*. Taylor & Francis Ltd, London, 1993.
- [Neu96] Neumann, H.-B., Schneider, J., Süßenbach, J., Stock, S. und Rek, Z. *Si – TaSi₂ in situ composites: a new monochromator material for hard x-rays*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **372**, (1996) 551.
- [Nol86] Nolting, W. *Quantentheorie des Magnetismus Band 1 & 2*. B.G. Teubner, Stuttgart, 1986.

- [Pen94] Pengra, D., Thoft, N., Wulff, M., Feidenhans'l, R. und Bohr, J. *Resonance-enhanced magnetic X-ray diffraction from a rare-earth alloy*. J. Cond. Matter **6**, (1994) 2409.
- [Per96] Perry, S. C., Nuttall, W. J., Stirling, W. G., Lander, G. H. und Vogt, O. *X-ray-scattering study of the two magnetic correlation lengths in uranium antimonide*. Phys. Rev. B **54**, (1996) 15234.
- [Pla70] Platzman, P. M. und Tzoar, N. *Magnetic scattering of X-rays from electrons in molecules and solids*. Phys. Rev. B **2**, (1970) 3556.
- [Pre96] *Untersuchung mit einem Röntgenmikroskop von Marco Pretorius, HASYLAB am DESY, Hamburg, 1996.*
- [Rüt97] Rütt, U., Diederichs, A., Schneider, J. R. und Shirane, G. *Depth dependence of strain, mosaicity and sharp component in the critical scattering of SrTiO₃*. Europhys. Lett. **39**, (1997) 395.
- [Shi59] Shirane, G. *A note on the magnetic intensities of power neutron diffraction*. Acta Cryst. **12**, (1959) 282.
- [Shu51] Shull, C., Strauser, W. und Wollan, E. *Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances*. Phys. Rev. **83**, (1951) 333.
- [Smi76] Smith, B., Boyle, J., Dongerra, J., Garbow, B., Ikebe, Y., Klema, V. und Moler, C. *Matrix eigensystem routines - EISPACK guide, lecture notes in computer science*, Bd. 6. Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, 1976.
- [Str97] Stremper, J., Brückel, T., Hupfeld, D., Schneider, J., Liss, K.-D. und Tschentscher, T. *The non-resonant magnetic x-ray scattering cross-section for photon energies up to 500keV*. Europhys. Lett. **40**, (1997) 569.
- [Str98] Stremper, J. *Nichtresonante magnetische Beugung mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung*. Dissertation. Universität Hamburg, 1998.
- [Stu95] Stunault, A., Vettier, C., de Bergevin, F., Maier, F., Grübel, G., Galéra, R. und Palmer, S. *Resonant magnetic scattering study of the 50% Ho-Tb alloy*. J. Magn. Magn. Mat. **140-144**, (1995) 753.
- [Tho79] Tholence, J., Holtzberg, F., T.R.McGuire und von Molnar, S. *Spin-glass properties of a concentrated system with ferromagnetic and antiferromagnetic interactions*. J. Appl. Phys. **50**, (1979) 7350.

- [Thu94] Thurston, T. R., Helgesen, G., Hill, J. P., Gibs, D., Gaulin, B. und Simpson, P. J. *X-ray- and neutron-scattering measurements of two length scales in the magnetic critical fluctuations of holmium*. Phys. Rev. B. **49**, (1994) 15730.
- [Veg21] Vegard, L. *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*. Z. Phys. **5**, (1921) 17.
- [Vos97] Voss, J. *The scanning soft X-ray microscope at HASYLAB: imaging and spectroscopy of photoelectrons, photoluminescence, desorbed ions, reflected, scattered and transmitted light*. J. Electron Spectroscopy **84**, (1997) 29.
- [Wac78] Wachter, P. *Electronic structure, magnetic exchange, and electrical transport properties of the magnetic compounds EuS, GdS and GdP*. Phys. Rep. **44**, (1978) 159.
- [Wat96] Watson, G., Gaulin, B., Gibbs, D., Thurston, T., Simpson, P., Shapiro, S., Lander, G., Matzke, H., Wang, S. und Dudley, M. *Origin of the second length scale found above T_c* . Phys. Rev. B **53**, (1996) 686.
- [Wea87] Weast, R. C., Astle, M. J. und Beyer, W. H. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1987.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Januar 1996 bis November 1998 im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor am Deutschen Elektronensynchrotron.

Prof. Dr. Jochen Schneider danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe für hochenergetische Beugung und das stets gute Arbeitsklima.

Ganz besonders zum Gelingen dieser Arbeit hat Prof. Dr. Thomas Brückel beigetragen, dem ich für die interessante Aufgabenstellung und die hervorragende Betreuung und Unterstützung während der letzten drei Jahre herzlich danke.

Mein besonderer Dank für die freundschaftliche Zusammenarbeit und Unterstützung während der Meßzeiten gebührt Dr. Jörg Stempffer und Dr. Wolfgang Caliebe.

Für ihre Hilfe bei der Durchführung der Experimente möchte ich Rüdiger Novak und Ulf Brüggmann danken.

Dr. Thorsten Kracht danke ich für Unterstützung bei Softwareproblemen und die Erfüllung auch etwas exotischerer Sonderwünsche bezüglich des Programmpaketes Spectra.

Für die Hilfe während der Meßzeiten an der ESRF danke ich Dr. Anne Stunnault und Dr. Flora Yakhou.

Dr. Garry McIntyre danke ich für die Hilfe und Unterstützung während der Neutronenstreuexperimente am ILL.

Dr. Ulrich Köbler danke ich für die umfassende Unterstützung während der Messungen am Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich.

Zu dem guten Arbeitsklima der Gruppe hochenergetische Beugung, deren weitere Mitglieder in den Jahren 1996 bis 1998 waren oder sind: Arne Diederichs, Dr. Klaus Höppner, Heiko Hünnefeld, Steffen Keitel, Ralf Köpke, Dr. Frank Kurp, Dr. Thomas Lippmann, Thomas Niemöller, Christian Oeser, Cornelia Retsch, Dr. Uta Rütt, Tim Sattler, Anja Swiderski, Timm Weitkamp und Dr. Martin von Zimmermann, haben alle beigetragen.

Meinen Eltern, die mir das Physikstudium ermöglicht haben, und Maike Dieckerhoff danke ich für die Unterstützung und ihr stetes Interesse an meiner Arbeit.