

# Magnetische Eigenschaften und Spinkorrelationen in Co- und Fe-basierten Swedenborgiten

von

Erik Rosén

## Diplomarbeit in Physik

vorgelegt der

**Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften**  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

im

Februar 2011

angefertigt am

Jülich Centre for Neutron Science JCNS und Peter Grünberg Institut PGI -  
Streumethoden  
Forschungszentrum Jülich

Dr. Werner Schweika



Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Aachen, den 1. Februar 2011





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Ursprung der Swedenborgite</b>	<b>7</b>
2.1	Entdeckung und frühe Erforschung . . . . .	7
2.2	Neuere Entwicklungen . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Theorie</b>	<b>9</b>
3.1	Grundlagen des Magnetismus . . . . .	9
3.1.1	Das magnetische Moment . . . . .	9
3.1.2	Magnetismus in Materie . . . . .	10
3.1.3	Magnetische Modellsysteme . . . . .	15
3.2	Neutronenstreuung . . . . .	17
3.2.1	Eigenschaften der Neutronen . . . . .	17
3.2.2	Grundlagen elastischer Streuung . . . . .	17
3.2.3	Streuung am Kern . . . . .	19
3.2.4	Magnetische Streuung . . . . .	20
3.2.5	Messung mit polarisierten Neutronen . . . . .	21
3.2.6	XYZ-Polarisationsanalyse an Einkristallen . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Messmethoden und Geräte</b>	<b>25</b>
4.1	Physical Property Measurement System (PPMS) . . . . .	25
4.1.1	Spezifische Wärme . . . . .	25
4.1.2	Magnetisierung - Vibrating Sample Magnetometer (VSM) . . . . .	26
4.2	Diffuses Neutronenspektrometer DNS . . . . .	27
4.3	Heißes Neutronen-Einkristalldiffraktometer HEIDI . . . . .	31
4.4	Kaltes Dreiachsenspektrometer PANDA . . . . .	33
<b>5</b>	<b>Probenherstellung</b>	<b>35</b>
<b>6</b>	<b>Messungen und Ergebnisse</b>	<b>37</b>
6.1	Makroskopische Messungen . . . . .	37
6.1.1	Spezifische Wärme . . . . .	37
6.1.2	Magnetisierungsmessungen . . . . .	38
6.2	Neutronenstreuexperimente . . . . .	45
6.2.1	Ergebnisse der Einkristalldiffraktometrie am HEIDI . . . . .	45
6.2.2	Ergebnisse der Messungen am DNS . . . . .	48
6.2.3	Ergebnisse der Messung am PANDA . . . . .	58
<b>7</b>	<b>Modellrechnung und Monte Carlo-Simulation</b>	<b>61</b>
7.1	Die magnetische Einheitszelle . . . . .	61

7.2 Monte Carlo-Simulationen . . . . .	62
<b>8 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>67</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Erforschung neuartiger Werkstoffe trieb schon immer die technologische Entwicklung voran. Mit den magnetischen Swedenborgiten tritt eine neue Materialklasse mit bisher weitgehend unerforschten Eigenschaften auf den Plan. Noch ist es zu früh zu sagen, ob sie großen Einfluß haben werden, es ist noch viel Raum für Forschung und Innovation. Diese Arbeit schildert die Bemühungen im Rahmen meiner Diplomarbeit mit den Mitteln der Neutronenstreuung und der numerischen Simulation die magnetischen Eigenschaften der Verbindung  $CaBaCo_2Fe_2O_7$  zu untersuchen.

Die Arbeit ist thematisch aufgeteilt nach den eingesetzten Methoden. Im Institut konnten makroskopische Messungen der spezifischen Wärme und der Magnetisierung durchgeführt werden. Aufschlußreicher noch sind die Streuexperimente, die an der Forschungsneutronenquelle FRM2 in Garching bei München durchgeführt wurden. Als ein Hauptbestandteil stand schon früh die Implementierung der von meinem Betreuer, Dr. Werner Schweika, entwickelten, und zeitgleich mit dem Beginn meiner Diplomarbeit veröffentlichten, xyz-Polarisationsanalyse für Einkristalle [26] fest. Die Messungen hierzu fanden am Spektrometer DNS statt und die Ergebnisse zeigen den Erfolg dieser Entwicklung. Da es sich um eine neue Methode handelte, musste vor der Auswertung die Software hierfür erst geschrieben werden. Das Erlernen der Programmierung ist ein größtenteils unsichtbarer aber unabdingbarer Teil meiner Diplomarbeit gewesen.

Einen weiteren Eckpunkt stellt die Messung am Einkristalldiffraktometer HEIDI dar. Ursprünglich mit Polarisationsanalyse geplant, konnte sie nur unpolarisiert durchgeführt werden, liefert aber die grundlegenden Daten zur Bestimmung der atomaren Struktur.

Sehr reizvoll war für mich auch die Möglichkeit Monte Carlo-Simulationen durchzuführen und das Problem von einer anderen Seite anzugreifen. Das letzte Kapitel beschreibt die bisher erreichten Ergebnisse und ihre Übereinstimmung mit experimentellen Daten.

Zusammenfassend kann man sagen, dass dieser Swedenborgit kein einfaches Material ist. Kaum eine Messung liefert eindeutige, finale Ergebnisse. Manchmal frustrierend, ist es gleichzeitig auch interessant und spannend. Um die Arbeit einzugrenzen, wurde beschlossen die Dynamik des Systems auszulassen und separat zu behandeln. Mein Kollege Johannes Reim wird darüber seine Diplomarbeit verfassen.

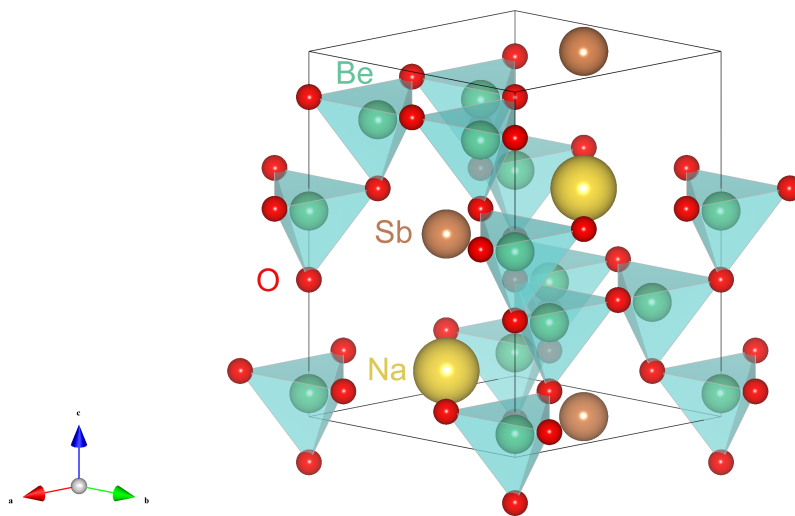


# Kapitel 2

## Ursprung der Swedenborgite

### 2.1 Entdeckung und frühe Erforschung

Das Material  $CaBaCo_2Fe_2O_7$ , dessen Eigenschaften im Fokus dieser Arbeit steht, gehört zur Familie der Swedenborgite. Diese leiten sich ab vom Mineral Swedenborgit,  $SbNaBe_4O_7$ , das von dem Mineralogen Gregori Aminoff erstmalig 1924 in dem schwedischen Ort Långban angetroffen wurde. Die Entdeckung wurde wenig später in der Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie veröffentlicht [3]. Er benannte den neuen Stoff nach Emanuel Swedenborg, einem schwedischen Wissenschaftler und Theologen des achtzehnten Jahrhunderts. Wenig war zu dieser Zeit über das Material bekannt und erst durch Arbeiten von unter anderem Aminoff, Blix [2] und Pauling [24] gewann man allmählich Einblick in Struktur und Eigenschaften. **Abbildung 2.1** zeigt die Einheitszelle wie Pauling sie 1935 beschrieb. Ihrer Grundform nach ist sie hexagonal und gehört zur Raumgruppe  $P6_3mc$ . Sie enthält zwei Formeleinheiten ihrer chemischen Bestandteile, wobei die Berylliumatome jeweils von vier tetraedrisch angeordneten Sauerstoffatomen umgeben sind. Natrium- und Antimon-Atome nehmen abwechselnd den Platz in den entstehenden Lücken entlang zweier Geraden parallel zur  $c$ -Achse ein.



**Abbildung 2.1:** Die Einheitszelle des Minerals Swedenborgit nach Pauling.

## 2.2 Neuere Entwicklungen

Seit einigen Jahren zeigt sich in den Arbeiten vieler Gruppen die große chemische Flexibilität des Swedenborgits. Einige Beispiele hierfür sind zu finden in [22], [23], [13], [32], [27]. Es wurde gezeigt, daß jeder Bestandteil des ursprünglichen Minerals gegen ein oder mehrere andere Atomsorten ausgetauscht werden kann. Dies ermöglicht die Synthese einer Vielzahl von Stoffen mit den unterschiedlichsten Eigenschaften. So entstanden im Zuge der Arbeit von Dr. Martin Valldor eine Reihe von Proben verschiedener Stöchiometrien in denen auch magnetische Ione wie Cobalt und Eisen eingesetzt wurden. Die Kombination aus Magnetismus und der speziellen Struktur der Swedenborgite führt zu unerwarteten und spannenden Eigenschaften. Der Stoff  $CaBaCo_2Fe_2O_7$  wurde als aussichtsreicher Kandidat für meine Diplomarbeit ausgewählt.

# Kapitel 3

## Theorie

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für die im weiteren Verlauf der Arbeit beschriebenen Experimente eingeführt.

### 3.1 Grundlagen des Magnetismus

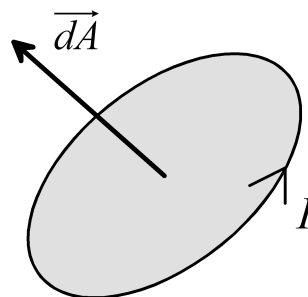
#### 3.1.1 Das magnetische Moment

Kleinsten Baustein des Magnetismus ist der magnetische Dipol. Mit ihm verknüpft ist ein magnetisches (Dipol-)Moment  $\vec{\mu}$ . Klassisch kann man sich dieses als einen Kreisstrom vorstellen, wie dargestellt in **Abbildung 3.1**. In einer Leiterschleife der Fläche  $dA$  fließt ein Strom  $I$ . Dieser ruft ein magnetisches Moment hervor nach

$$d\vec{\mu} = Id\vec{A}, \quad (3.1)$$

wobei das Moment in Normalenrichtung zur Fläche  $dA$  gerichtet ist, rechtssinnig bezüglich der Richtung des Stroms  $I$ . Seine Einheit ergibt sich dadurch zu Strom  $\cdot$  Fläche,  $[Am^2]$ . Da die Träger elektrischer Ladung, insbesondere Elektronen, Masse besitzen, ruft ihre Bewegung in der Leiterschleife ein Drehmoment  $\vec{L}$  hervor. Analog verhält es sich bei der Bewegung der Elektronen um den Atomkern. Zu dem magnetischen Moment existiert also immer ein Drehmoment, welches parallel und proportional zu Ersterem ist. Der Proportionalitätsfaktor ist das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$ .

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{L} \quad (3.2)$$



**Abbildung 3.1:** Der Kreisstrom  $I$  schließt eine Fläche  $dA$  ein. Das magnetische Moment  $d\vec{\mu}$  steht normal auf der Fläche, rechtssinnig bezüglich des Stromflusses.

Die Energie eines magnetischen Moments in einem Magnetfeld  $\vec{B}$  ist gegeben durch

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (3.3)$$

Das negative Vorzeichen führt zu einer Energieminimierung für parallele Ausrichtung der Vektoren. Es entsteht ein Drehmoment  $\vec{D}$ , dass auf das magnetische Moment wirkt.

$$\vec{D} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (3.4)$$

Da auch

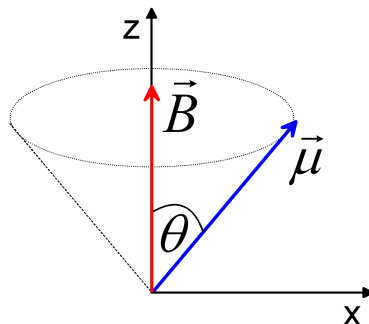
$$\vec{D} = \frac{d\vec{L}}{dt} \quad (3.5)$$

gilt, ergibt sich unter Verwendung von 3.2

$$d\vec{\mu}/dt = \gamma\vec{\mu} \times \vec{B}. \quad (3.6)$$

Das Moment dreht sich nicht zu  $\vec{B}$  hin, sondern präzediert unter einem Winkel  $\theta$  um die Richtung des Magnetfelds (siehe **Abbildung 3.2**) mit der Larmorfrequenz

$$\omega_L = \gamma\vec{B}. \quad (3.7)$$



**Abbildung 3.2:** Das magnetische Moment steht unter einem Winkel  $\theta$  zur z-Achse, gleichzeitig der Richtung eines Magnetfelds  $\vec{B}$ . In dieser Konfiguration wird das Moment auf einem Kegelmantel um das Magnetfeld präzedieren.

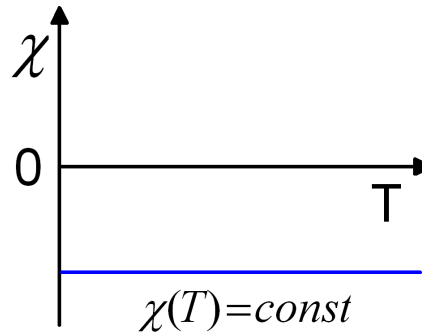
### 3.1.2 Magnetismus in Materie

In einem Festkörper mit einer Vielzahl von einzelnen magnetischen Momenten ist es nützlich nicht jedes einzeln zu betrachten. Hierzu ist die Magnetisierung  $\vec{M}$  als mittleres magnetisches Moment pro Einheitsvolumen eingeführt worden.

Zwischen magnetischer Induktion  $\vec{B}$ , magnetischem Feld  $\vec{H}$  und Magnetisierung in einem Festkörper gilt allgemein

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}), \quad (3.8)$$





**Abbildung 3.3:** Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität eines Diamagneten. Der Beitrag ist klein und temperaturunabhängig.

wobei  $\mu_0$  die Permeabilität des Vakuums ist. In linearen Materialien, wo die Magnetisierung linear von dem angelegten Magnetfeld abhängt, kann man schreiben

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (3.9)$$

mit der Proportionalitätskonstante  $\chi$ , der magnetischen Suszeptibilität. Sie ist einheitenlos und so definiert, dass sie per Einheitsvolumen angegeben wird. Alternative Definitionen geben sie per Mol oder per Masse an.

Im Folgenden werde ich auch für die magnetische Induktion den Begriff „Magnetfeld“ anwenden. Wo es auf eine Unterscheidung ankommt, werden die Zeichen  $\vec{B}$  und  $\vec{H}$  benutzt.

## Diamagnetismus

Die Bewegung mit Impuls  $\vec{p}$  eines geladenen Teilchens der Masse  $m$  und Ladung  $q$  im Elektromagnetischen Feld mit Vektorpotential  $\vec{A}$  und skalarem Potential  $\phi$  wird beschrieben durch den Hamiltonoperator

$$H = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 - \frac{q}{c} \vec{A}(\vec{x}, t) \cdot \vec{p} + q\phi(\vec{x}, t). \quad (3.10)$$

In Coulomb-Eichung führt dies auf die Schrödinger-Gleichung in Ortsdarstellung

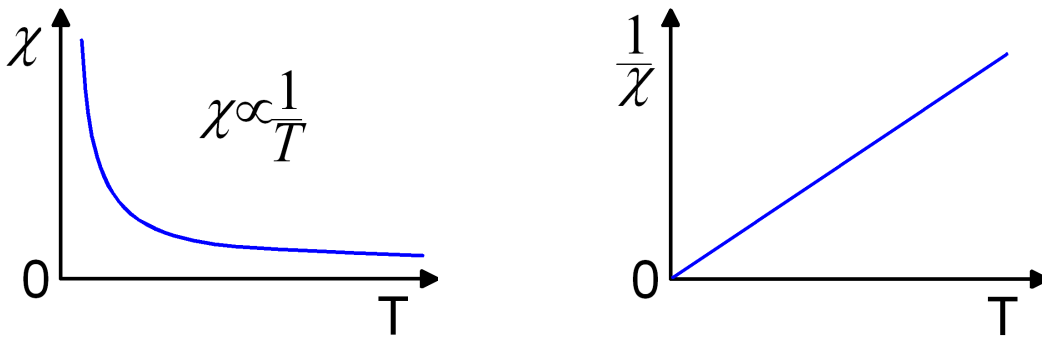
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + \frac{i\hbar q}{mc} \vec{A} \cdot \nabla \psi + \frac{q^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \psi + q\phi \psi. \quad (3.11)$$

Für ein konstantes Magnetfeld  $\vec{B}$ , o.B.d.A. parallel zur z-Richtung gewählt, ergibt sich der dritte Term auf der rechten Seite der Gleichung zu

$$\frac{q^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \psi = \frac{q^2 B^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) \psi. \quad (3.12)$$

Dies ist der diamagnetische Anteil. Er entsteht immer wenn Materie in ein Magnetfeld gebracht wird. Verglichen mit anderen magnetischen Effekten ist der Diamagnetismus schwach. Die Suszeptibilität eines Diamagnetikums ist negativ und temperaturunabhängig (**Abbildung 3.3**).

## Paramagnetismus



**Abbildung 3.4:** Temperaturabhängigkeit von Suszeptibilität und inverser Suszeptibilität eines Paramagneten.

Der zweite Term in Gleichung 3.11 ist der paramagnetische Anteil. Ausgeschrieben für ein konstantes Magnetfeld erhält man

$$\frac{i\hbar q}{mc} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \psi = -\frac{q}{2mc} \vec{L} \cdot \vec{B} \psi. \quad (3.13)$$

An der Gleichung erkennt man bereits, dass dieser Teil nur bei vorhandenem magnetischen Moment von ungepaarten Elektronen im Material einen Beitrag liefert. Die ursprünglich ungeordneten Momente werden vom Feld ausgerichtet, die Suszeptibilität ist positiv. Je stärker das Feld, desto mehr werde die Momente gleichgerichtet, bis eine Sättigungsmagnetisierung erreicht ist. Der Ausrichtung durch das Magnetfeld wirkt die thermische Unordnung entgegen. Dieses Verhalten findet seinen Ausdruck im Curie'schen Gesetz

$$\chi = \frac{C_{Curie}}{T}. \quad (3.14)$$

Hierbei ist  $C_{Curie}$  die Curie-Konstante, von der Einheit einer Temperatur. Das Verhalten eines Paramagneten ist grafisch in **Abbildung 3.4** dargestellt.

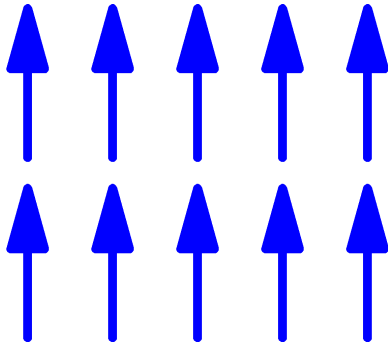
## Ferromagnetismus

In einigen Materialien entsteht durch Austauschwechselwirkung zwischen ihren Bestandteilen kollektive Ordnung, die viele Formen annehmen kann. Die Grundlegendsten sind Ferro-, Antiferro- und Ferri-Magnetismus. Beim Ferromagnetismus richten sich magnetische Momente, zunächst Domänenweise, spontan parallel aus. Durch Anlegen eines externen Feldes können schließlich auch die Domänen bis zu einer Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  parallel ausgerichtet werden. Dieses Verhalten ist an der für Ferromagneten typischen Hysteresekurve (**Abbildung 3.6**) abzulesen.

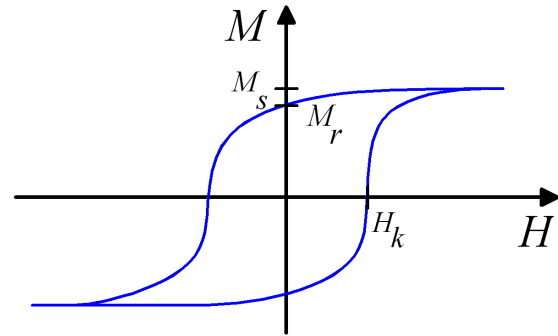
Der Ordnung wirkt wiederum die Temperatur entgegen, so dass nur unterhalb einer Kritischen Temperatur, der Curie-Temperatur  $T_C$ , ferromagnetisches Verhalten auftreten kann. Oberhalb von  $T_C$  verhält sich das Material paramagnetisch. Für nicht zu große  $\vec{B}$  und Temperaturen über  $T_C$  gilt für Ferromagneten das Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi \propto \frac{1}{T - T_C}. \quad (3.15)$$

Es ergibt sich ein charakteristischer Verlauf der Suszeptibilität, dargestellt in **Abbildung**

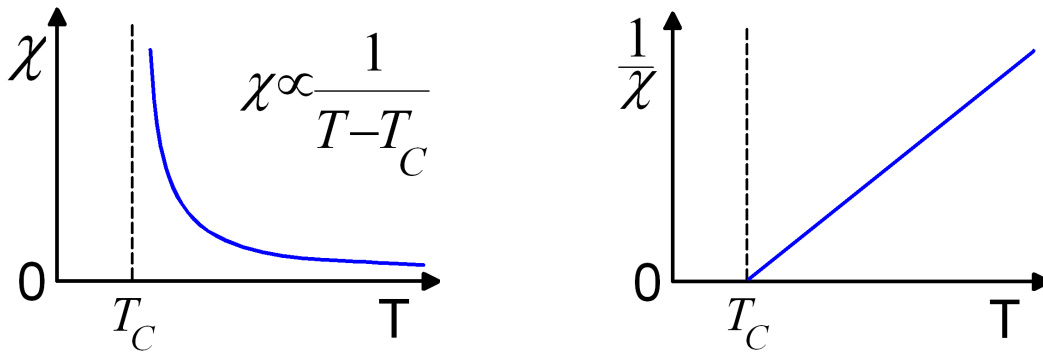


**Abbildung 3.5:** Parallel ausgerichtete Momente im Ferromagneten.



**Abbildung 3.6:** Hysteresekurve eines Ferromagneten.

**3.7.** Bei  $T_C$  divergiert die Suszeptibilität wenn die Momente beginnen sich über die Austauschwechselwirkung über das gesamte Kristallvolumen gemeinsam auszurichten.  $1/\chi$  gegen T aufgetragen führt zu einer weiteren einprägsamen Darstellung, mit dem Schnittpunkt der inversen Suszeptibilität mit der T-Achse bei  $T_C$ .



**Abbildung 3.7:** Temperaturabhängigkeit von Suszeptibilität und inverser Suszeptibilität eines Ferromagneten.

## Antiferromagnetismus

Eine weitere grundlegende Konfiguration entsteht, wenn benachbarte Momente sich antiparallel aufstellen. Diese Ordnung wird antiferromagnetisch genannt (**Abbildung 3.8**). Zu hohe Temperatur zerstört auch hier die Ordnung. Die kritische Temperatur unterhalb welcher antiferromagnetisches Verhalten auftritt ist die Néel-Temperatur  $T_N$ . Die Suszeptibilitätskurve zeigt idealerweise einen deutlichen Knick bei  $T_N$  (**Abbildung 3.9**). Auch hier kann man ein Curie-Weiss-Verhalten beobachten.

$$\chi \propto \frac{1}{T - \theta}. \quad (3.16)$$

Legt man an die Kurve der inversen Suszeptibilität gegen T im paramagnetischen Bereich eine Gerade an, so schneidet diese die T-Achse bei der Weiss-Temperatur  $\theta$ . In einigen Materialien ist die durch Austauschwechselwirkung favorisierte antiparallele Ausrichtung benachbarter Momente nicht einfach zu erfüllen. Als Beispiel diene die in **Abbildung 3.10** dargestellte Struktur. Auf dem Dreieck können sich zwei der drei Momente antiparallel anordnen, während das dritte Moment nicht gleichzeitig die gegensätzlichen energetisch

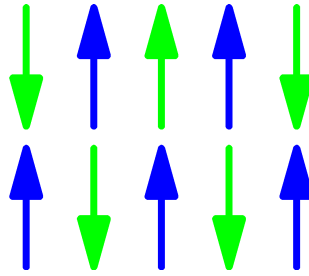


Abbildung 3.8: Antiparallel ausgerichtete Momente im Antiferromagneten.

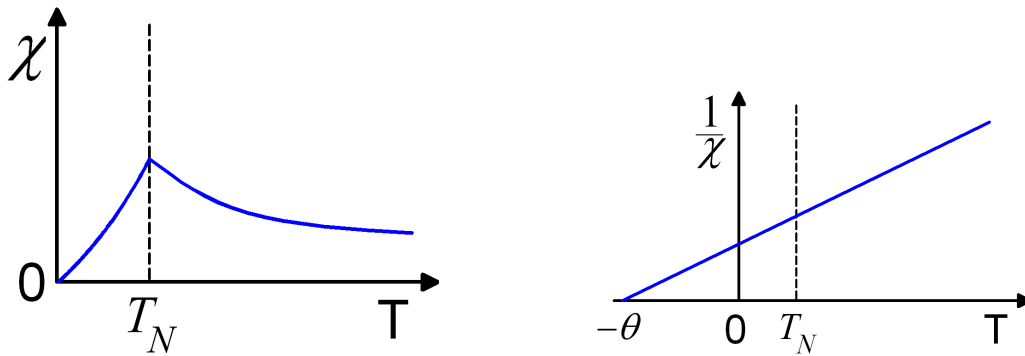


Abbildung 3.9: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität und inversen Suszeptibilität eines Antiferromagneten.

günstigsten Ausrichtungen bezüglich seiner Nachbarn annehmen kann. Antiferromagnetische Materialien mit solchen strukturellen Eigenschaften werden *geometrisch frustriert* genannt.

Ein Ausweg aus dieser Situation ist in **Abbildung 3.11** gezeigt. Nehmen die Spins gegen einander um  $120^\circ$  gedrehte Richtungen ein, wird die Frustration auf alle beteiligten Momente verteilt und das Gesamtmoment hebt sich wie für alle Antiferromagnete auf. Nur die relative Ausrichtung spielt dabei eine Rolle; eine globale, gemeinsame Drehung der Spins um einen beliebigen Winkel lässt das Gesamtmoment und die Frustration unverändert.

Ein bekanntes Beispiel für eine frustrierte Struktur ist nach einem japanischen Flechtmuster *kagome* benannt. Ein in diesem Muster gewebter Korb ist in **Abbildung 3.12** zu sehen. Auch abgebildet ist ein zweidimensionales Gitter dieser Form. Über die gemeinsamen Ecken muss sich ein großflächiges Gleichgewicht einstellen. In den Swedenborgiten

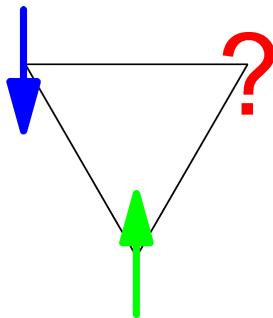


Abbildung 3.10: Geometrische Frustration an einer Beispielstruktur.

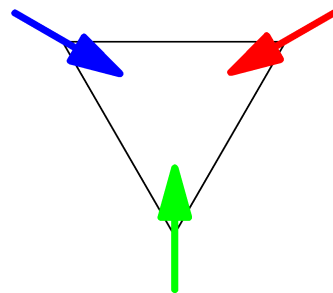
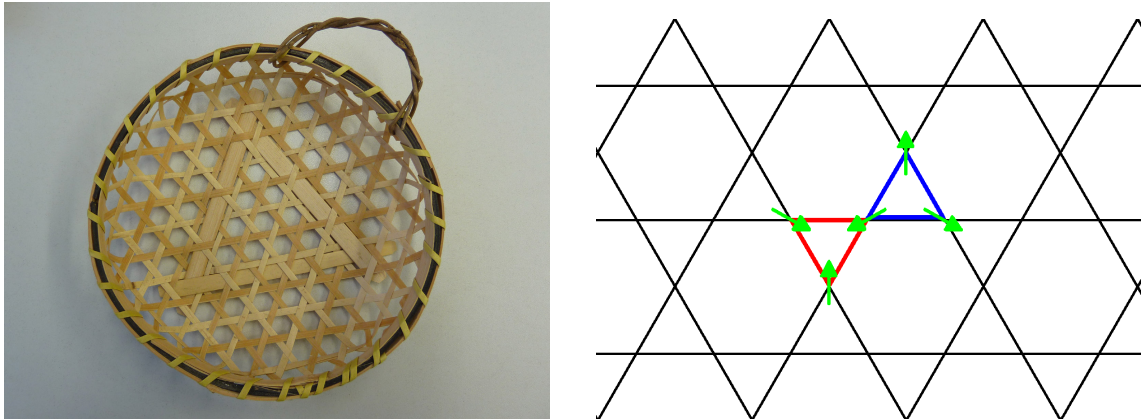


Abbildung 3.11: Mögliche Gleichgewichtslage der frustrierten Struktur.

machen kagome-Lagen senkrecht zur kristallographischen  $c$ -Achse einen Teil der Struktur aus.



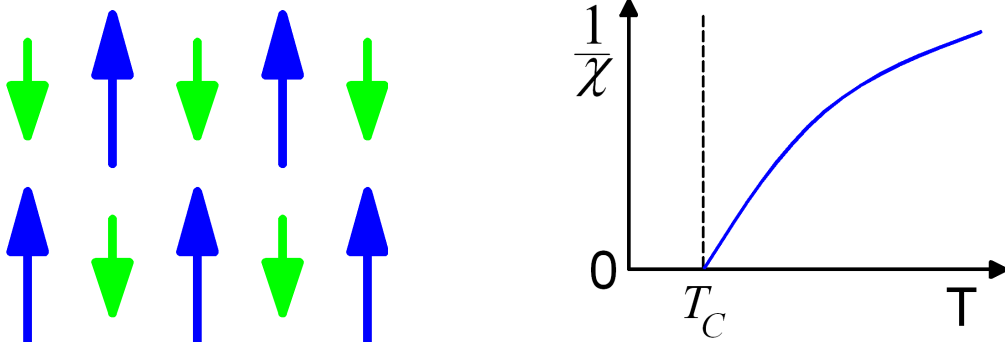
**Abbildung 3.12:** Kagome-Korb und nach ihm benannte frustrierte Struktur mit möglicher Spinausrichtung.

## Ferrimagnetismus

Von Ferrimagnetismus spricht man wenn benachbarte Momente antiparallel ausgerichtet sind, vom Betrag her allerdings unterschiedlich gross sind, so dass eine Nettomagnetisierung übrig bleibt, graphisch dargestellt in **Abbildung 3.13**. Die inverse Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen zeigt einen charakteristisch geschwungenen Anstieg. Die Kurve schneidet die Temperatur-Achse bei der Curie-Temperatur.

### 3.1.3 Magnetische Modellsysteme

Zur Beschreibung und Berechnung magnetischer Phänomene werden mikroskopische Modelle der Wechselwirkung herangezogen. Das Einfachste ist das *Ising-Modell*. Es geht von Spins aus, die aufgrund einer Anisotropie nur parallel oder antiparallel zu einer Vorzugs-



**Abbildung 3.13:** Interne Ordnung und Temperaturabhängigkeit der inversen Suszeptibilität eines ferrimagnetischen Materials.

richtung ausgerichtet sein können. Der Hamiltonoperator des Isingmodells lautet

$$H_{\text{Ising}} = - \sum_{\langle ij \rangle} J S_i^z \cdot S_j^z. \quad (3.17)$$

$J$  ist das Austauschintegral zwischen den Spins, das die Stärke der Wechselwirkung bestimmt.  $S_i^z$  und  $S_j^z$  sind die z-Komponenten zweier Spins, die Richtungswahl  $z$  ist willkürlich gewählt. Summiert wird über alle Spins im betrachteten System, in vielen vereinfachten Modellen jedoch nur über nächste Nachbarn.

Wird die frustrierte Struktur aus 3.10, mit dem Isingformalismus behandelt, ergibt sich, egal wie der dritte Spin gewählt wird, eine Wechselwirkungsenergie von  $-J$ . Ein weitergehendes Modell ist das *Heisenberg-Modell* mit dem Hamiltonoperator

$$H_{\text{Heisenberg}} = - \sum_{\langle ij \rangle} J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (3.18)$$

$\vec{S}_i$  und  $\vec{S}_j$  sind nun dreidimensionale Spinvektoren, die durch eine Entkopplung von Spin- und Ortsraum unabhängig rotieren können. Dieses Modell erlaubt also auch die in **Abbildung 3.11** gezeigte Spinkonfiguration. Die Wechselwirkungsenergie berechnet sich hier zu

$$E_{\text{Heisenberg}} = -J \cdot 3 \cdot 0,5 = -1,5 J \quad (3.19)$$

Die anschaulich günstigere Ausrichtung ist also auch die energetisch vorteilhaftere. Die spezielle in den Abbildungen 3.11 und 3.12 gezeichnete Ausrichtung der Spins ist dabei nur eine von vielen Möglichkeiten. Der Grundzustand ist stark entartet. Es ist eine gemeinsame Rotation der Spins unter Beibehaltung der  $120^\circ$ -Symmetrie untereinander sowohl in der gemeinsamen Ebene als auch aus ihr heraus möglich. Desweiteren lässt eine Spiegelung an einer Ebene durch den Mittelpunkt und eine Ecke des Dreiecks die Energie unverändert. Der Übergang zur entsprechenden dreidimensionalen Struktur, dem Tetraeder, folgt der gleichen Logik. Eckenverknüpfte Tetraeder sind das vorherrschende magnetische Element der Swedenborgit-Struktur.

## 3.2 Neutronenstreuung

### 3.2.1 Eigenschaften der Neutronen

Streumethoden sind ein mächtiges Werkzeug um die innere Struktur der Materie zu untersuchen. Als Sonde können Neutronen, Photonen oder sogar Elektronen eingesetzt werden. Bei den Messungen für diese Arbeit wurde mit Neutronenstreuung gearbeitet, so dass sich dieses Kapitel im Besonderen mit dieser Art der Streuung befassen wird.

Neutronen verfügen über eine Vielzahl Eigenschaften die sie besonders geeignet für die Untersuchung magnetischer Festkörper machen. Sie sind Spin-1/2-Teilchen und tragen ein magnetisches Moment, wodurch sie mit dem elektromagnetischen Feld der Atome im Festkörper wechselwirken können. Diese Tatsache erst ermöglicht die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Materie. Um eine Struktur auflösen zu können, muss eine Sonde eine Wellenlänge vergleichbar der Strukturgröße haben. Im Falle eines Festkörpers liegen Gitterkonstanten in der Größenordnung einiger Å vor. Die de-Broglie-Wellenlänge von Neutronen kann nach

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (3.20)$$

bestimmt werden. Die Geschwindigkeit ist über

$$E = \frac{mv^2}{2} = k_B T \quad (3.21)$$

mit der Temperatur verknüpft. Indem die zum Beispiel in einem Reaktor erzeugten Neutronen mit einem geeigneten Moderator auf eine gewünschte Temperatur gebracht werden, können Neutronen mit passender Wellenlänge für die Experimente bereitgestellt werden. Insbesondere werden *thermische* Neutronen benutzt, deren Energie etwa der Raumtemperatur von 300 K entsprechen. Diese haben z.B. eine Wellenlänge von 1,8 Å bei einer Energie von 25 meV. Diese Energie ist von der Größenordnung typischer Anregungsenergien von Phononen und Magnonen im Festkörper. Hierin liegt ein weiterer Vorteil der Neutronenstreuung.

Um Information über das Innere einer Probe zu erhalten ist es wichtig, dass die Sonde dorthin vordringt und nicht bereits an der Oberfläche absorbiert wird. Neutronen wechselwirken über die starke Wechselwirkung mit dem Atomkern und über das magnetische Moment mit den Hüllenelektronen. Da sie aber keine elektrische Ladung tragen, werden sie nur schwach absorbiert und können somit tief in das zu untersuchende Material eindringen.

### 3.2.2 Grundlagen elastischer Streuung

Die elastische Streuung eines Teilchens an einem punktförmigen Objekt, wie es der Atomkern für das Neutron in guter Näherung darstellt, ist in **Abbildung 3.14** illustriert. Von einer Quelle kommend, trifft das Neutron mit dem Anfangsimpuls  $\vec{k}_i$  auf die Probe. Das einlaufende Teilchen kann als ebene Welle genähert werden. Nach dem Streuprozess

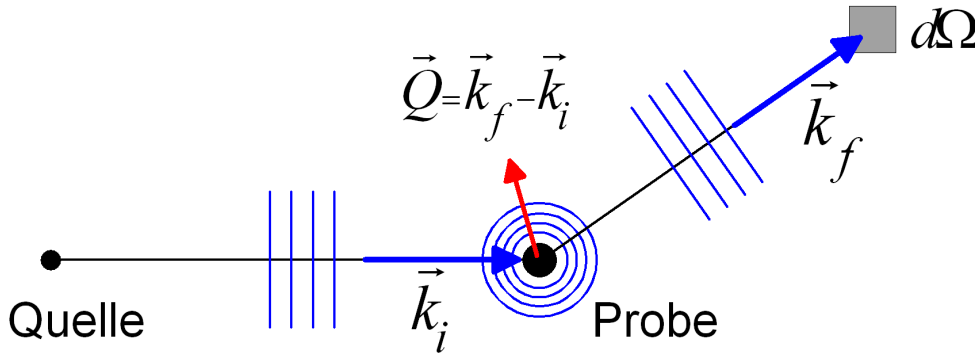


Abbildung 3.14: Prinzipskizze eines Streuvorgangs.

läuft eine sphärische Welle vom Streuzentrum aus. In großem Abstand kann diese wieder als ebene Welle angenommen werden. Gemessen wird der differentielle Streuquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$ , der den Anteil einlaufender Teilchen, die in das Raumwinkelement  $d\Omega$  gestreut werden angibt. Charakteristische Größe ist hierbei der *Streuvektor*  $\vec{Q}$ , der als Differenz der Impulse des auslaufenden und einlaufenden Teilchens definiert ist.

Seien die ein- und auslaufenden Wellen charakterisiert durch die Wellenfunktionen  $\psi_{\vec{k}_i}$  und  $\psi_{\vec{k}_f}$ . Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs aus dem Zustand  $|\vec{k}_i\rangle$  in den Zustand  $|\vec{k}_f\rangle$  ist gegeben durch Fermis goldene Regel

$$W_{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int d\vec{r} \psi_{\vec{k}_f}^* \hat{V} \psi_{\vec{k}_i} \right|^2 \rho_{\vec{k}_f}(E). \quad (3.22)$$

$\hat{V}$  ist darin das Wechselwirkungspotential und  $\rho_{\vec{k}_f}(E)$  die Endzustandsdichte per Einheitsenergie. Normiert man die Wellenfunktionen für einen Volumen  $L^3$ , so erhält man

$$\psi_{\vec{k}_i} = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$$

und

$$\psi_{\vec{k}_f} = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}}.$$

Die Endzustandsdichte bestimmt sich somit zu

$$\rho_{\vec{k}_f}(E) = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{mk}{\hbar^2} d\Omega. \quad (3.23)$$

Der Fluß einfallender Neutronen beträgt

$$\Phi_{N_i} = \frac{\hbar k}{mL^3}. \quad (3.24)$$

Dann folgt aus 3.22, 3.23 und 3.24

$$d\sigma = L^6 \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \int d\vec{r} \psi_{\vec{k}_f}^* \hat{V} \psi_{\vec{k}_i} \right|^2 d\Omega.$$



Schreibt man

$$L^3 \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \hat{V} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} = \langle \vec{k}_f | \hat{V} | \vec{k}_i \rangle, \quad (3.25)$$

so erhält man für den differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \langle \vec{k}_f | \hat{V} | \vec{k}_i \rangle \right|^2 \quad (3.26)$$

### 3.2.3 Streuung am Kern

Die Streuung für Neutronen an einem gebundenen Kern am Ort  $\vec{R}$  unterliegt dem kurzreichweitigen Potential

$$\hat{V}(r) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \delta(\vec{r} - \vec{R}). \quad (3.27)$$

Maßgeblich für die Stärke des Potentials ist die *Streulänge*  $b$ . Sie ist eine bisher nur empirisch zu ermittelnde Konstante. In Born'scher Näherung und mit dem Kern bei  $\vec{R} = 0$  wird damit

$$\langle \vec{k}_f | \hat{V} | \vec{k}_i \rangle = b. \quad (3.28)$$

Verallgemeinert man das Problem auf ein System aus vielen Kernen mit Ortsvektoren  $\vec{R}_l$  und Streulängen  $b_l$ , so ist das Potential nun

$$\hat{V}(r) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_l b_l \delta(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad (3.29)$$

und

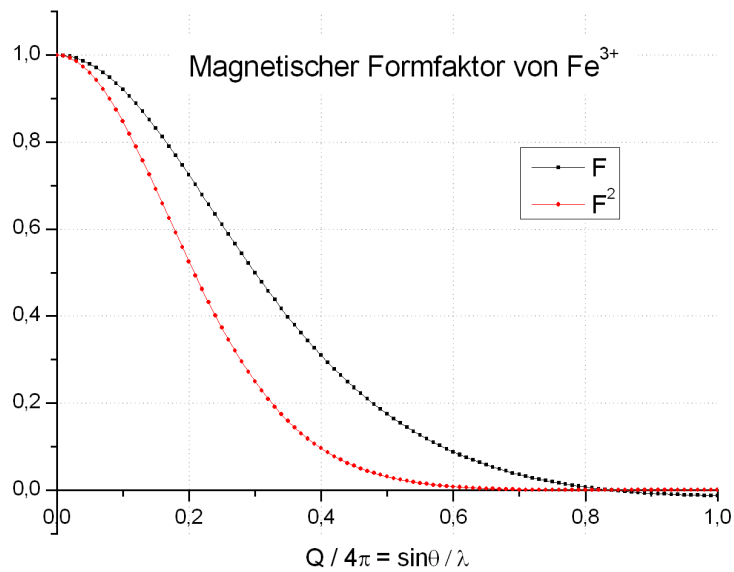
$$\langle \vec{k}_f | \hat{V} | \vec{k}_i \rangle = \sum_l b_l e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_l} = A(\vec{Q}). \quad (3.30)$$

$A(\vec{Q})$  ist die so genannte *Streuamplitude* des Gesamtsystems.

Genauere Betrachtung der Streulänge ergibt, dass sie nicht nur vom streuenden Element, sondern auch vom Isotop und der Ausrichtung des Kernspins bezüglich des Neutronenspins abhängig ist. Über ein Gitter aus Atomen wird die Streulänge also zufällig variieren. Dies hat zur Folge, dass der Streuquerschnitt als aus zwei Anteilen zusammengesetzt geschrieben werden kann, einem kohärenten und einem inkohärenten.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{koh} + \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{ink} \quad (3.31)$$

Der kohärente Anteil ergibt sich aus der Interferenz der Streuung an verschiedenen Gitterplätzen mit einer gemittelten Streulänge. Er ist verantwortlich für scharfe Peaks im Streubild. Der inkohärente Anteil ist proportional zum Quadrat der Abweichung der einzelnen Streulängen  $b_l$  von der mittleren Streulänge und entstammt somit der Unordnung



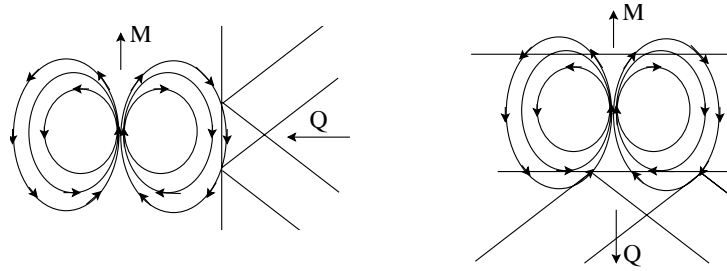
**Abbildung 3.15:** Magnetischer Formfaktor von  $Fe^{3+}$ .

im Aufbau der Materie. Er trägt nicht zu Interferenzeffekten bei, sondern führt zu diffusem Untergrund.

### 3.2.4 Magnetische Streuung

Die magnetische Streuung unterscheidet sich in einigen Punkten wesentlich von der nuklearen Streuung. Es wechselwirkt das Neutron nicht mehr mit dem Atomkern, sondern mit den magnetischen Momenten ungepaarter Elektronen des Atoms. War der Atomkern auf der Skala der de Broglie-Wellenlänge des Neutrons noch punktförmig, trifft dies für die Elektronenhülle nicht mehr zu. Die vom Atom gestreute Welle wird im magnetischen Fall aus von den einzelnen Elektronen stammenden Komponenten aufgebaut sein. Läuft die gestreute Welle in Richtung der einfallenden Welle weiter, sind alle Komponenten in Phase. Weicht die gestreute Welle allerdings von dieser Richtung ab, so verringert sich ihre Amplitude mit größer werdendem Streuwinkel  $2\theta$ . Dieses Verhalten gibt der *magnetische Formfaktor*  $F$  wieder. Er ist abhängig von der Elektronenkonfiguration des Atoms und kann Tabellen entnommen werden oder, wie in dieser Arbeit geschehen, aus empirischen analytischen Formeln als Funktion des Streuvektors  $Q$  berechnet werden ([34], [9]). Als typischer magnetischer Formfaktor ist in **Abbildung 3.15** derjenige des  $Fe^{3+}$  wiedergegeben, der in dieser Arbeit auch Verwendung findet. Geplottet ist der Formfaktor und sein Quadrat, welches der tatsächlichen Abschwächung der gemessenen Intensität entspricht.

Eine weitere Besonderheit liegt darin, dass die magnetischen Momente der streuenden Atome eine Richtung haben. Im reziproken Raum bezeichne  $\vec{M}$  die fouriertransformierte Magnetisierung des streuenden Materials. Nur die Komponenten  $\vec{M}_\perp$  der Magnetisierung,



**Abbildung 3.16:** Streuung an magnetischem Dipolmoment. Für  $\vec{Q} \parallel \vec{M}$  heben sich Wechselwirkungen auf, es tritt keine Streuung auf. Es trägt nur der zu  $\vec{Q}$  senkrechte Anteil  $\vec{M}_\perp$  zur Streuung bei. Aus [10].

die senkrecht auf dem Streuvektor  $\vec{Q}$  steht, trägt zur beobachteten Streuintensität bei, siehe **Abbildung 3.16**. Die magnetischen Dipolmomente an der streuenden Ebene sind eingezeichnet. Treffen Neutronen auf die Ebene so, dass der Streuvektor  $\vec{Q}$  parallel zu  $\vec{M}$  orientiert ist, dann interagieren die Neutronen, über die gesamte Fläche gesehen, mit Momenten, die sich im Mittel aufheben und es wird keine Streuung beobachtet. Ist  $\vec{Q}$  hingegen senkrecht zu  $\vec{M}$ , wechselwirken die Neutronen mit einem im Mittel von Null verschiedenen Moment.

Man kann die Streuamplitude  $F_Q$  also als aus zwei Anteilen, einem nuklearen  $N_Q$ , und einem magnetischen  $\hat{\sigma} \cdot \vec{M}_\perp$ , zusammengesetzt schreiben, wobei  $\hat{\sigma}$  der Spinoperator des Neutrons ist. Beide Anteile können von gleicher Größenordnung sein.

$$F_Q = N_Q + \hat{\sigma} \cdot \vec{M}_\perp \quad (3.32)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |F_Q|^2 \quad (3.33)$$

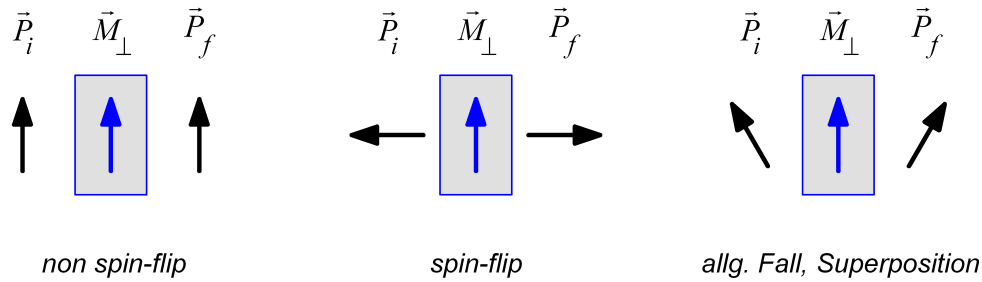
### 3.2.5 Messung mit polarisierten Neutronen

Die Polarisation eines Neutronenstrahls wird beschrieben durch den Einheitsvektor in Richtung des mittleren Spins

$$\vec{P} = 2 \langle \hat{S} \rangle. \quad (3.34)$$

Zur Polarisation eines Neutronenstrahls gibt es mehrere technische Lösungen. So können beispielsweise  $He^3$ -Filter oder magnetische Schichtstrukturen, so genannte Superspiegel, zum Einsatz kommen.

**Abbildung 3.17** illustriert eine wichtige Eigenschaft der Streuung polarisierter Neutronen an magnetischen Momenten. Blau eingezeichnet ist ein magnetisches Moment, schwarz kennzeichnet die Polarisationsrichtung der einfallenden  $\vec{P}_i$  und gestreuten Neutronen  $\vec{P}_f$ . Zu unterscheiden ist zwischen *spin-flip*- und *non spin-flip*-Streuung. Ist die Polarisationsrichtung des einfallenden Neutrons parallel oder antiparallel zum streuenden Moment, bleibt die Polarisationsrichtung auch nach dem Streueignis erhalten. Dies

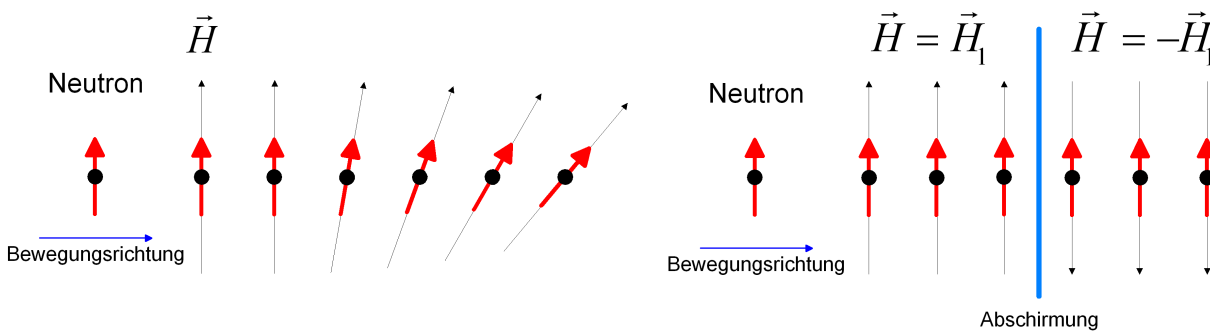


**Abbildung 3.17:** Streuung an magnetischem Moment  $\vec{M}_\perp$ .  $\vec{P}_i$  und  $\vec{P}_f$  bezeichnen Polarisation vor bzw. nach dem Streuvorgang. Die zu  $\vec{M}_\perp$  parallele Komponente des Spins bleibt erhalten, die senkrechte wechselt ihr Vorzeichen.

ist die non spin-flip-Streuung. Ist die Polarisationsrichtung hingegen senkrecht zum magnetischen Moment, führt die Streuung zu einem Sprung der Polarisation um  $180^\circ$ , auf Englisch spin-flip genannt. Das dritte Bild zeigt einen allgemeineren Fall: Ist die Polarisation um einen beliebigen Winkel zum magnetischen Moment eingestellt, bleibt die parallele Komponente unverändert, während die senkrechte Komponente ihr Vorzeichen wechselt. Besonders ist zu beachten, dass spin-flip nur bei der Streuung an magnetischen Momenten stattfindet, alle nukleare Streuung ist vom Typ non spin-flip.

Aus dem Gesagten folgt, dass mittels Einsatz polarisierter Neutronen auf die Ausrichtung magnetischer Momente im untersuchten Stoff geschlossen werden kann. Voraussetzung ist die Kontrolle der Polarisationsrichtung. Es gibt verschiedenen Möglichkeiten, Einfluss auf die Polarisationsrichtung zu nehmen. Eine nutzt die Eigenschaft des magnetischen Moments, um ein angelegtes magnetisches Feld zu präzedieren (siehe **Abbildung 3.2**). Durch Anpassung von Magnetfeld und Wechselwirkungszeit kann das Moment um einen gewünschten Winkel um die Richtung des Magnetfelds gedreht werden. In der Praxis wird dies in so genannten (*Spin-*)*Flippern* genutzt, um die Polarisation eines Neutronenstrahls um  $180^\circ$  bezüglich eines äußeren Führungsfeldes zu drehen. Eine weitere Möglichkeit ist das Anlegen eines Magnetfelds parallel (oder antiparallel) zur Polarisationsrichtung der Neutronen. Wird dieses Feld langsam im Vergleich zur Larmorfrequenz der Neutronen gedreht, so folgt die Polarisation dem Feld. Diese *adiabatische* Felddrehung ist in **Abbildung 3.18** dargestellt.

Das Gegenteil zur adiabatischen Veränderung ist die abrupte Feldumkehr hinter einer Abschirmung. Die Neutronen haben nicht die Möglichkeit der plötzlichen Veränderung zu



**Abbildung 3.18:** Adiabatische (links) und abrupte (rechts) Drehung des Magnetfeldes und ihre Auswirkung auf die Spinpolarisation.

folgen und behalten ihre Ausrichtung bei.

Wurden die Neutronen mit einer bestimmten Polarisationsrichtung an der Probe gestreut, muss im nächsten Schritt die nach dem Streueignis vorliegende Polarisationsrichtung bestimmt werden. Dem Detektor vorgeschaltete Analysatoren übernehmen diese Aufgabe. Sind Polarisator und Analysator parallel, so liefert eine Messung mit ausgeschaltetem Flipper die non spin-flip-Streuung, eine mit eingeschaltetem Flipper die spin-flip-Streuung.

### 3.2.6 XYZ-Polarisationsanalyse an Einkristallen

Blume zeigte bereits 1963 [8], dass der Streuprozess durch zwei Gleichungen für die Intensität und die Polarisation vollständig beschrieben werden kann. Wenn man den Streuquerschnitt der Kürze wegen als Intensität  $I$  schreibt, sind sie

$$I = N^\dagger N + I_{si} + \vec{M}_\perp^\dagger \vec{M}_\perp + \vec{P}_i \cdot \vec{M}_\perp^\dagger N + \vec{P}_i \cdot \vec{M}_\perp N^\dagger + i\vec{P}_i \left( \vec{M}_\perp^\dagger \times \vec{M}_\perp \right) \quad (3.35)$$

und

$$\begin{aligned} \vec{P}_f I = & \vec{P}_i \left( N^\dagger N - \frac{1}{3} I_{si} \right) + \left( \vec{P}_i \cdot \vec{M}_\perp^\dagger \right) \vec{M}_\perp + \left( \vec{P}_i \cdot \vec{M}_\perp \right) \vec{M}_\perp^\dagger - \vec{P}_i \left( \vec{M}_\perp^\dagger \vec{M}_\perp \right) \\ & + iN \left( \vec{P}_i \times \vec{M}_\perp^\dagger \right) - iN^\dagger \left( \vec{P}_i \times \vec{M}_\perp \right) + N \vec{M}_\perp^\dagger + N^\dagger \vec{M}_\perp + i \left( \vec{M}_\perp^\dagger \times \vec{M}_\perp \right). \end{aligned} \quad (3.36)$$

Hier bezeichnet  $N$  die nukleare Streuamplitude und  $I_{si}$  die spin-inkohärente Intensität. Für eine Messung mit unpolarisierten Neutronen wird  $\vec{P}_i = 0$ . Im allgemeinen ist der tensorielle Zusammenhang zwischen  $\vec{P}_i$  und  $\vec{P}_f$  für nicht-diagonale Terme experimentell nur mit großem Aufwand zu bestimmen [29].

Schweika [26] zeigte Anfang des vergangenen Jahres eine systematische Methode, durch zwölf Messungen der diagonalen Terme mit Polarisationsrichtung parallel oder antiparallel zum Führungsfeld, alle Anteile der Streuintensität für Einkristalle und insbesondere Multidetektorgeräte zu separieren. Diese XYZ-Polarisationsanalyse soll hier in kurzen Zügen vorgestellt werden. Die Messungen für diese Arbeit am Spektrometer DNS in Garching im März 2010 waren der ersten Einsatz dieser Methode.

In einem Messaufbau wählt man üblicherweise ein kartesisches Koordinatensystem so, dass die x-Achse parallel zu  $\vec{Q}$  ist und die z-Achse senkrecht auf der Streuebene steht. Aufgrund der im Abschnitt 3.2.5 genannten Regeln, tragen bei Messungen mit Polarisationsrichtung parallel oder antiparallel zu den Koordinatenachsen, für spin-flip- und non spin-flip-Konfiguration, jeweils unterschiedliche Streuteile zur gemessenen Intensität bei. Drei Achsenrichtungen in spin-flip und non spin-flip ergeben sechs Messungen. Ein weiterer Faktor zwei ergibt sich durch Polarisationsumkehr. Durch Ausnutzen von Symmetrien in den Ausdrücken der zwölf polarisierten Messungen, lassen sich aus Kombinationen dieser die Streuteile separieren.

Bezeichne  $\nu$  eine kartesische Koordinate,  $I_{\nu\nu}$  non spin-flip-Intensität und  $I_{\nu\bar{\nu}}$  spin-flip-Intensität. Sei  $(x', y', z)$  ein um den Winkel  $\alpha$  zwischen  $\vec{P}_i$  und  $\vec{Q}$  um die z-Achse gedrehtes

Koordinatensystem. Mit der Kurzschreibweise

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{\nu}^{nsf} &= \frac{1}{2} (I_{\nu\nu} + I_{\bar{\nu}\bar{\nu}}) \\
 \Sigma_{\nu}^{sf} &= \frac{1}{2} (I_{\nu\bar{\nu}} + I_{\bar{\nu}\nu}) \\
 \Delta_{\nu}^{nsf} &= \frac{1}{2} (I_{\nu\nu} - I_{\bar{\nu}\bar{\nu}}) \\
 \Delta_{\nu}^{sf} &= \frac{1}{2} (I_{\nu\bar{\nu}} - I_{\bar{\nu}\nu})
 \end{aligned} \tag{3.37}$$

lassen sich die Terme dann wie folgt berechnen:

$$\text{Nukleare Intensität : } N^{\dagger}N = \frac{1}{2} (\Sigma_x^{nsf} + \Sigma_y^{nsf} - \Sigma_z^{sf}) \tag{3.38}$$

$$\text{Spin-inkohärente Intensität : } I_{si} = \frac{3}{2} (\Sigma_x^{nsf} - \Sigma_y^{nsf} + \Sigma_z^{sf}) \tag{3.39}$$

$$\text{Int. von mag. Momenten parallel y : } M_{\perp y}^{\dagger} M_{\perp y} = \Sigma_z^{sf} - \frac{2}{3} I_{si} \tag{3.40}$$

$$\text{Int. von mag. Momenten parallel z : } M_{\perp z}^{\dagger} M_{\perp z} = \Sigma_z^{nsf} - \frac{1}{3} I_{si} - N^{\dagger}N \tag{3.41}$$

$$\text{Chirale Intensität : } I_{chiral} = \cos \alpha \Delta_x^{sf} \tag{3.42}$$

$$\text{Nuklear-magnetische Int. parallel y : } I_{NM,y'} = \cos \alpha \Delta_y^{nsf} \tag{3.43}$$

$$\text{Nuklear-magnetische Int. parallel z : } I_{NM,z'} = \Delta_z^{nsf} \tag{3.44}$$

Der Winkel  $\alpha$  muss insbesondere für Multidetektor-Instrumente eingeführt werden, bei denen die x-Achse nicht für alle Detektoren parallel zu  $\vec{Q}$  ausgerichtet sein kann. Um Korrekturen zu minimieren, wird die x-Achse in diesem Fall auf den mittleren Detektor ausgerichtet.

# Kapitel 4

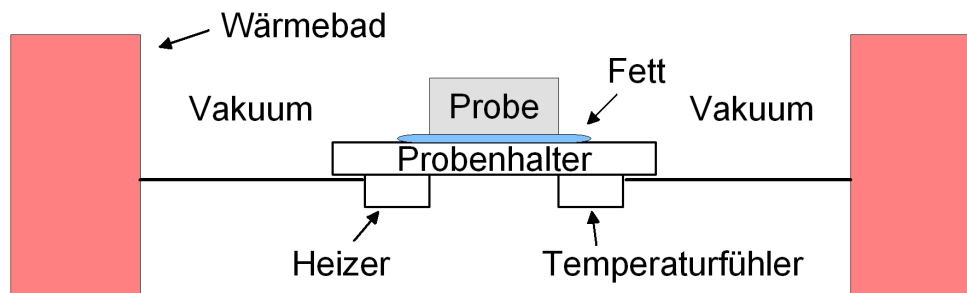
## Messmethoden und Geräte

### 4.1 Physical Property Measurement System (PPMS)

Das PPMS der Firma Quantum Design ist ein flexibles Gerät zur Messung verschiedener physikalischer Eigenschaften. Es besteht aus einem isolierten Behälter, der in einer äußeren Kammer mit flüssigem Stickstoff, in einer inneren mit flüssigem Helium gefüllt ist. Zentral in diesen Behälter ist eine zylinderförmige Kammer eingesetzt. In diese Kammer können, je nach Messaufgabe, verschiedene Einsätze eingeführt werden. Sie werden über Kontakte an den Enden des Zylinders an die Steuerelektronik angeschlossen. Der Probenraum kann vollständig evakuiert werden und über Heizer und Temperaturfühler auf eine spezifizierte Temperatur gebracht werden. In Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen der spezifischen Wärme und der Magnetisierung am PPMS vorgenommen. Die nächsten Abschnitte behandeln diese Optionen.

#### 4.1.1 Spezifische Wärme

Der Aufbau zur Messung der spezifischen Wärme ist in **Abbildung 4.1** gezeigt. Die Messung benötigt einen speziellen Probenhalter. Dieser trägt ein kleines Plättchen, das mit vier Drähten angeschlossen ist. Zwei Drähte speisen ein Hezelement, zwei bedienen einen Temperaturfühler. Auf dieses Plättchen wird die Probe mit einem kleinen Tropfen Fett kontaktiert. Die Probe befindet sich im Vakuum, die Probenumgebung wird als Wärmebad auf die Messtemperatur gebracht. Auf dem Probenhalter ist ein kleiner Widerstand als Heizer für die eigentliche Probe angebracht. Zur Messung wird die Probe über diesen Widerstand kurz aufgeheizt, um etwa 2 % der Umgebungstemperatur. An die Temperaturkurve beim Heizen und der darauf folgenden Relaxation auf die Temperatur des Wärmebads wird eine Funktion gefittet, woraus die spezifische Wärme ermittelt wird. Die Messungen verlaufen nach einer Kalibrierung vollautomatisiert ab. Messpunkte und Heizgeschwindigkeit werden über Programmvorgaben gesteuert. Messungen der spezifischen Wärme sind zwischen 4 K und 300 K möglich. Der Hersteller gibt für die Genauigkeit des Gesamtsystems einen Wert von 2 % an.



**Abbildung 4.1:** Messaufbau zur Bestimmung der spezifischen Wärme im PPMS. Ein Fetttropfen dient zur kontaktierung der Probe.

#### 4.1.2 Magnetisierung - Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

Die Magnetisierungsmessung im VSM erfolgt nach dem Prinzip der Induktion. Der Einsatz für VSM-Messungen besteht hauptsächlich aus einer Anordnung von Spulen. Über äußere Spulen wird ein im zylindrischen Probenraum homogenes, longitudinales Magnetfeld erzeugt. Die auf einem nicht-magnetischen Probenhalter montierte Probe wird mit einer bekannten Frequenz (hier 40 Hz) im Feld bewegt. Das Magnetfeld ruft eine Magnetisierung der Probe hervor, deren Magnetfeld in einem weiteren Satz so genannter *Pickup-Spulen* eine Spannung induziert. Diese Wechselspannung ist proportional zu bekannten Größen wie der Frequenz der Bewegung und zur Magnetisierung der Probe.

Die Magnetisierungsmessung kann bei äußeren Magnetfeldern bis zu 9 T und Temperaturen zwischen 4 K und 1000 K durchgeführt werden. Je nach Temperaturbereich müssen andere Materialien zum Einsatz kommen, daher unterscheidet man zwischen dem Standardaufbau und dem VSM-Ofen, der oberhalb von 300 K eingesetzt wird. Beim VSM-Ofen ist der Probenhalter nicht passiv. In ihm sind sowohl ein Heizelement als auch ein Temperaturfühler integriert, um eine Probentemperatur von bis zu 1000 K erreichen zu können. Auch für dieses System gibt der Hersteller eine Genauigkeit von etwa 2 % an.



## 4.2 Diffuses Neutronenspektrometer DNS

Das Spektrometer DNS ist ein Gerät des Jülich Centre for Neutron Science (JCNS), aufgestellt an der Neutronenquelle FRM2 in Garching bei München. Es ist an die kalte Quelle des Reaktors angeschlossen, und das Experiment wurde mit Neutronen der Wellenlänge  $\lambda = 4,74 \text{ \AA}$  durchgeführt. Es ist als Multidetektorgerät ausgelegt und zeichnet sich durch hohen Neutronenfluß und Möglichkeit zur vollen Polarisationsanalyse bei mittlerer Q-Auflösung aus. Das DNS ist als Spektrometer ausgelegt, zum Zeitpunkt meiner Messungen waren allerdings nur elastische Streuversuche möglich, da die vorgesehenen Chopper nicht rechtzeitig eingebaut werden konnten.

Abbildung 4.2 zeigt ein schematisches Bild der wichtigsten Komponenten des DNS. Dem Strahlverlauf vom Reaktor folgend, treffen die Neutronen auf den Monochromator.

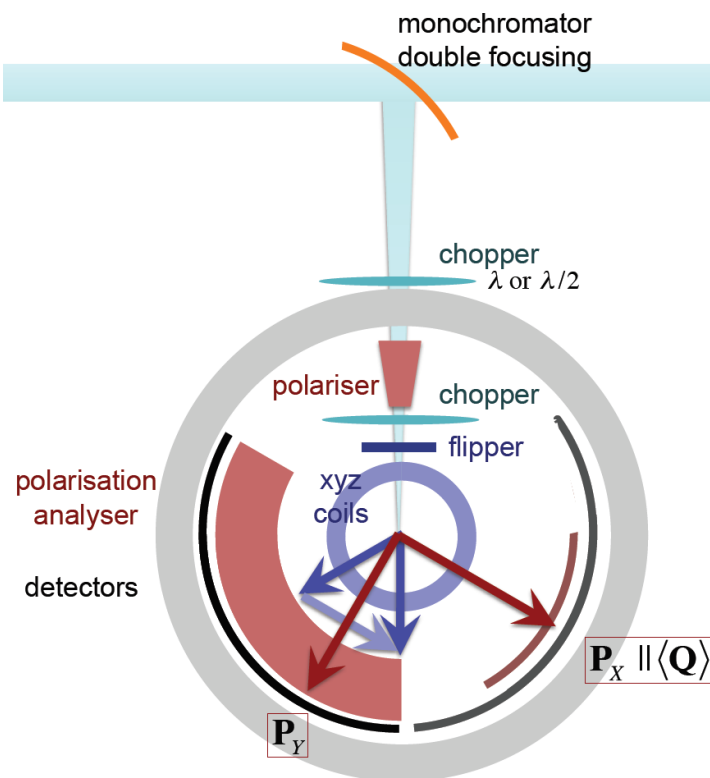


Abbildung 4.2: Schematische Zeichnung des Innenlebens des DNS in Aufsicht.

Dieser schneidet einen Wellenlängenbereich der Neutronen, der die Bragg-Bedingung erfüllt, aus und lenkt ihn unter  $90^\circ$  Winkel ins Instrument. Der Strahl passiert einen (nicht eingezeichneten) polykristallinen Beryllium-Filter, der Neutronen der Wellenlänge  $\frac{\lambda}{2}$ , die ebenfalls am Monochromator umgelenkt werden, unterdrückt. Die Neutronen passieren den Polarisator und werden in  $+z$ -Richtung polarisiert. Vom Polarisator geht ein vertikales Feld aus, das den gesamten Innenraum des Instruments durchsetzt. Es fungiert als Führungsfeld und verhindert die spontane Depolarisation des Neutronenstrahls. Am nachgeschalteten Flipper kann die Polarisationsrichtung wahlweise um  $180^\circ$  bezüglich des Führungsfelds gedreht werden.

Für die Polarisationsanalyse muss die Polarisation am Probenort in eine vorgegebene Richtung gedreht werden. Dies erledigen am DNS die xyz-Spulen, die auf einem Joch

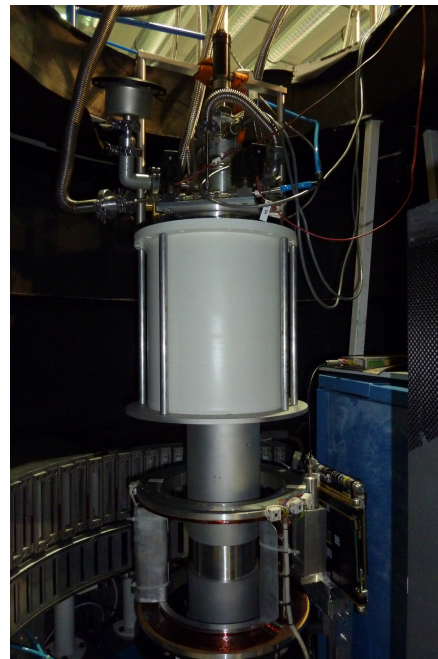
um die Probe herum angeordnet sind. Drei horizontale und ein vertikales Spulenpaar erzeugen gemeinsam ein magnetisches Feld, welches den Neutronenspin adiabatisch in die gewünschte Richtung dreht. Das Feld muss für jede Polarisation vor der Messung separat einjustiert werden.

Die gestreuten Neutronen laufen weiter und erreichen die auf einem Kreissegment platzierten 24 Detektoren. Sie sind so angeordnet, dass der Winkel zwischen dem Zentrum zweier Detektoren  $5^\circ$  beträgt, es werden also insgesamt  $120^\circ$  abgedeckt. Vor den Detektoren sind Analysatoren angebracht, die in  $+z$ -Richtung durchlässig sind. Das Feld der xyz-Spulen muss daher so eingestellt werden, dass die Neutronenpolarisation nach dem Streuvorgang wieder adiabatisch in die Richtung des Führungsfelds gedreht wird.

Da die Messungen am DNS bei Temperaturen zwischen 4 und 190 K durchgeführt wurden,



**Abbildung 4.3:** Außenansicht des DNS. Im Gerät sieht man die Detektorbank von hinten.

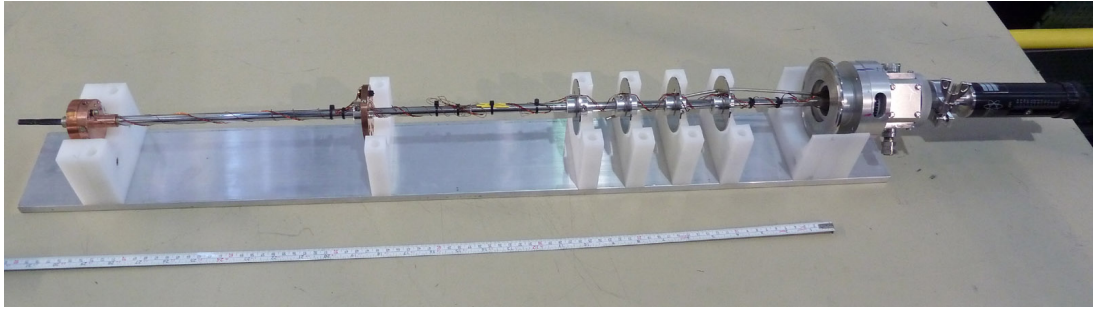


**Abbildung 4.4:** Der closed-cycle Kryostat im DNS eingebaut. Links unten die Detektoren.

war der Einsatz eines Kryostaten notwendig. Der closed-cycle Kryostat ist in **Abbildung 4.4** zu sehen. Die Probe wird an einem langen Probenhalter (**Abbildung 4.5**) von oben eingeführt. An diesem sind Temperaturfühler und Heizelemente montiert. Für kleine Anpassungen der Probenlage im Kryostaten ist der Stab in seiner Länge verstellbar. Der Probenraum wird zur Messung zuerst evakuiert und dann zur besseren Temperaturübertragung mit etwa 200 mbar Helium gefüllt.

Die Probe selbst ist mit einem tieftemperaturfesten Kleber an einem Probenhalter aus Aluminium befestigt. Aluminium und Kupfer werden vorwiegend verwendet, weil sie nicht-magnetisch sind und nur schwach inkohärent streuen. Die vorbereitete Probe wird mit dem Probenstab verschraubt und als Absturzsicherung mit möglichst wenig Aluminiumfolie umwickelt, wie in **Abbildung 4.6** zu sehen.

Der Kryostat ist auf einem Rotationstisch aufgestellt und verschraubt. Die Drehung des Tisches veranlasst somit auch eine Drehung von Kryostat und Probe. Verschiebbar ist desweiteren auch die Detektorbank. Sie ist als Ganzes gelagert und kann auf einer Kreis-

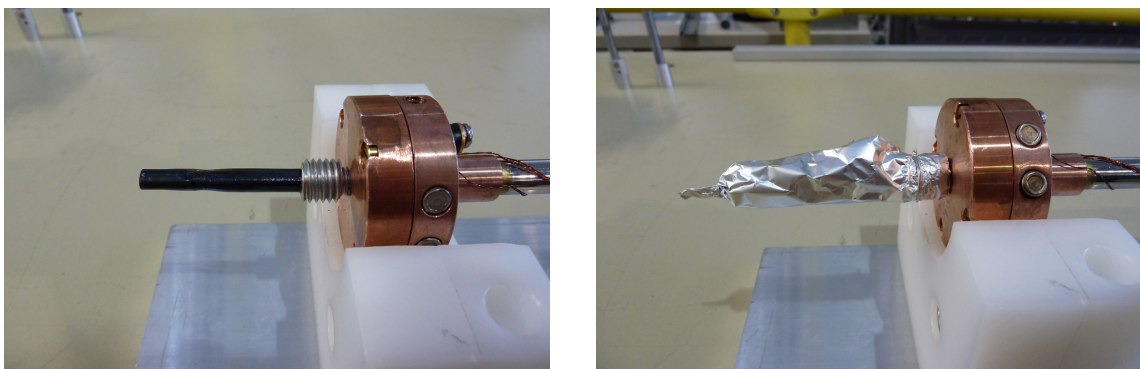


**Abbildung 4.5:** Probenstab für den Kryostaten am DNS. Der untersuchte Einkristall ist am linken Ende montiert.

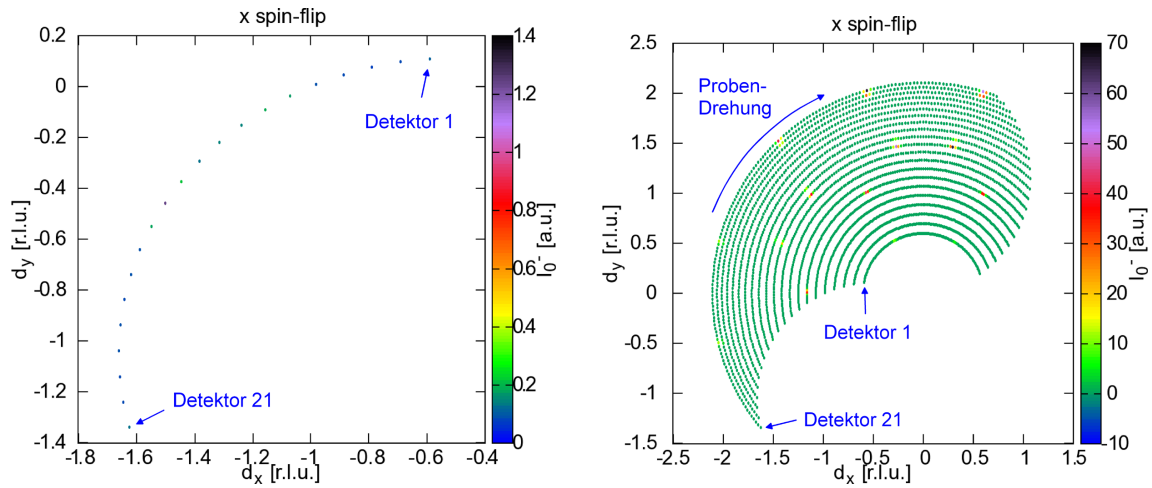
bahn bewegt werden. Durch Vergrößern des Streuwinkels kann man somit bei größeren Streuvektoren messen. Durch Versetzen der Detektorbank um ein ungerades Vielfaches von  $2,5^\circ$  kann außerdem das Zentrum der Detektoren dorthin verschoben werden, wo zuvor ein blinder Fleck zwischen zwei Detektoren gewesen war.

Die Steuerung der Messung ist weitgehend automatisiert. Über Pythonskripte werden Bewegungen der Achsen, Temperaturvorgaben, Spannungen für die verschiedenen Spulen und Zählbefehle an das Instrument übergeben. Die gezählten Impulse für die einzelnen Detektoren werden für jede individuelle Position und Polarisation in einer Datei gespeichert. Die Aufbereitung der Daten erfolgt hauptsächlich mit dem von Artur Glavic entwickelten `plot.py` und selbst erstellten, darauf aufbauenden Auswerteskripten, beispielsweise für die Polarisationsanalyse. Der Aufbau der Bilder einer DNS-Messung ist in **Abbildung 4.7** zu verfolgen. Im Falschfarbendiagramm entspricht jeder Punkt der Messung eines Detektors. Die 21 Detektoren zeichnen für eine Messung also 21 Datenpunkte im  $k$ -Raum auf. Wird der Kristall um seine  $z$ -Achse gedreht ( $\omega$ -Scan), entsteht für jede Messposition eine weitere Linie von Messpunkten. Zur besseren Lesbarkeit der Bilder werden die Punkte interpoliert, wie in **Abbildung 4.8** zu sehen.

Die Auflösung des DNS ist relativ grob. Dadurch kommt es manchmal zu unsymmetrischen Bildern von Peaks. In **Abbildung 4.9** ist das Zustandekommen einer solchen Darstellung illustriert. Im Allgemeinen zeigt die Form der Braggpeaks aber das Auflösungsvermögen des Geräts, wie durch Vergleich des rechten Bildes in **Abbildung 4.7** mit **4.8** gesehen werden kann. Hohe Punktdichte entspricht der schmalen Richtung des Ellipsoids, niedrige

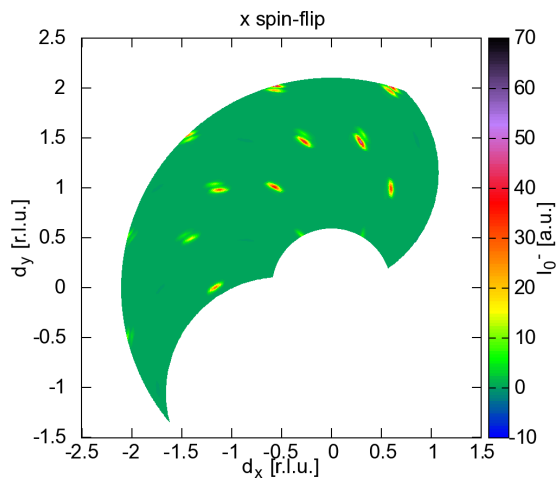


**Abbildung 4.6:** Der Einkristall an einem Aluminiumhalter festgeklebt und am Probenstab verschraubt. Rechts mit Alufolie gesichert.

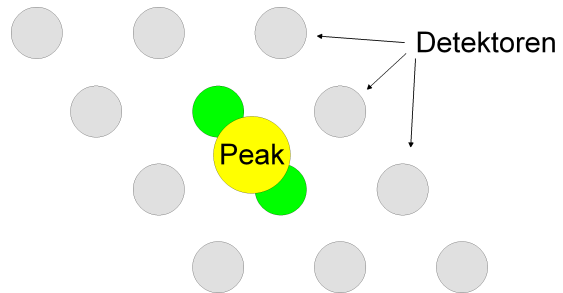


**Abbildung 4.7:** Links die graphische Darstellung der Messung einer Position bei einer Polarisation. Rechts ist der Kristall schrittweise um  $150^\circ$  gedreht worden.

der breiten. Die Punktdichte kann durch die Positionierabstände des Kristalls und der Detektorbank bestimmt werden. Da höhere Punktdichte aber längere Messzeit mit sich bringt, wird immer ein Kompromiss geschlossen. Durch Kontrolle der zugrundeliegenden Messpunkte können eventuelle Fehldarstellungen einfach identifiziert werden.



**Abbildung 4.8:** Interpolierte graphische Ausgabe eines  $\omega$ -Scans über  $150^\circ$  im x spin-flip-Kanal.

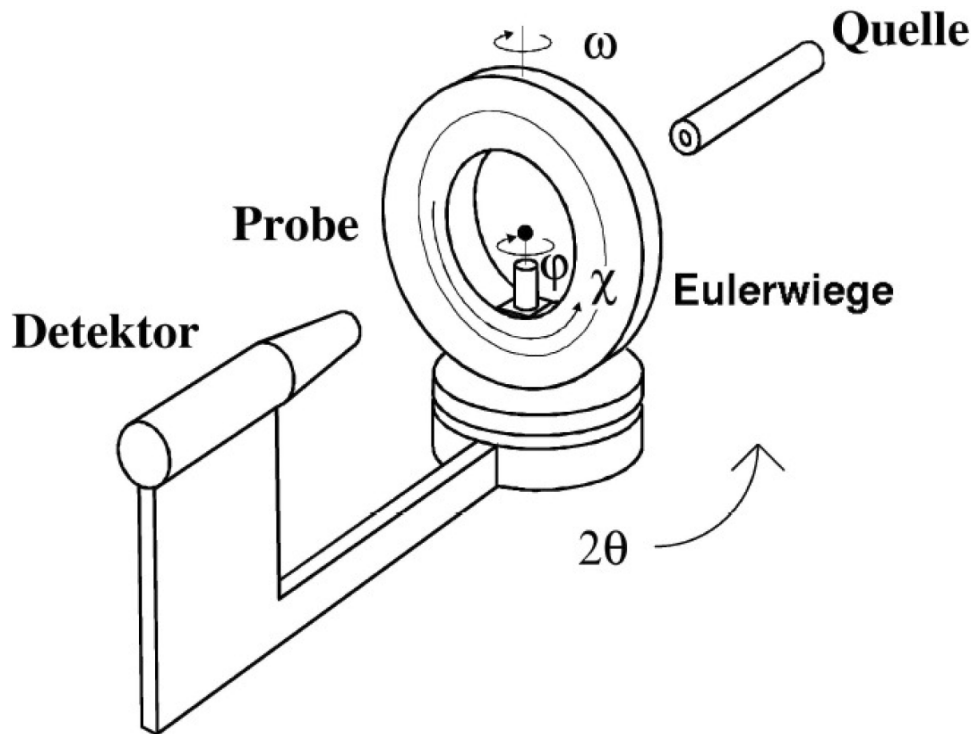


**Abbildung 4.9:** Ursprung unsymmetrischer Peaks in DNS-Plots.

### 4.3 Heißes Neutronen-Einkristalldiffraktometer HEIDI

Wie der Name besagt, ist HEIDI ein Einkristalldiffraktometer der RWTH Aachen, aufgestellt an der heißen Neutronenquelle am Forschungsreaktor FRM2 in Garching bei München. Als Diffraktometer ist es ausgelegt, die kohärente, elastische Streuung von Einkristallen zu vermessen. Die Versorgung aus der heißen Quelle bedeutet kleine Wellenlängen der Neutronen und damit hohe Auflösung. Eine Prinzipskizze des HEIDI ist in **Abbildung 4.10** zu finden.

Die untersuchte Streuebene der Probe ist definiert durch Quelle, Probe und Detektor. Der



**Abbildung 4.10:** Prinzipieller Aufbau eines Einkristalldiffraktometers. Aus [20].

Detektor kann in der Streuebene auf einem Kreis um den Winkel  $2\theta$  bewegt werden. Die Probe ist in einer Eulerwiege zentral positioniert und kann mit großer Genauigkeit über die drei Winkel  $\varphi$ ,  $\chi$  und  $\omega$  in gewünschte Position bezüglich der einfallenden Neutronen gebracht werden. Zu Einschränkungen der Positioniermöglichkeiten kann es kommen, falls ein Kryostat oder andere voluminöse Ausrüstung bei der Messung benötigt wird.

Hauptaufgabe des HEIDI ist die genaue Bestimmung integrierter Intensitäten für möglichst viele Reflexe im reziproken Raum. Diese werden genau angefahren und mit  $\omega$ -Scans vermessen. **Abbildung 4.11** zeigt einen  $\omega$ -Scan über den  $(0\ -3\ 0)$ -Peak bei 190 K. Genau wird sowohl Intensität als auch Form des Reflexes aufgenommen.

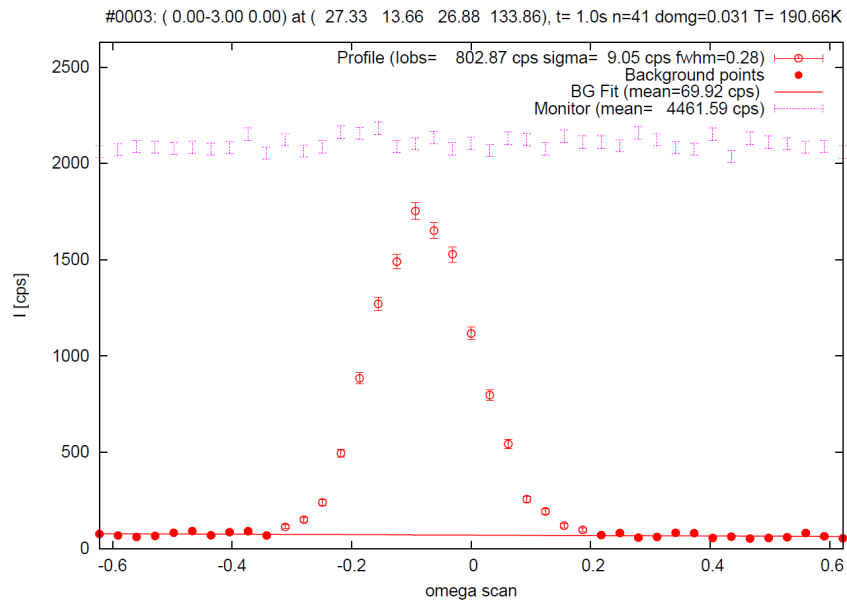


Abbildung 4.11: Am HEIDI aufgenommene Messkurve des (0 -3 0)-Peaks.



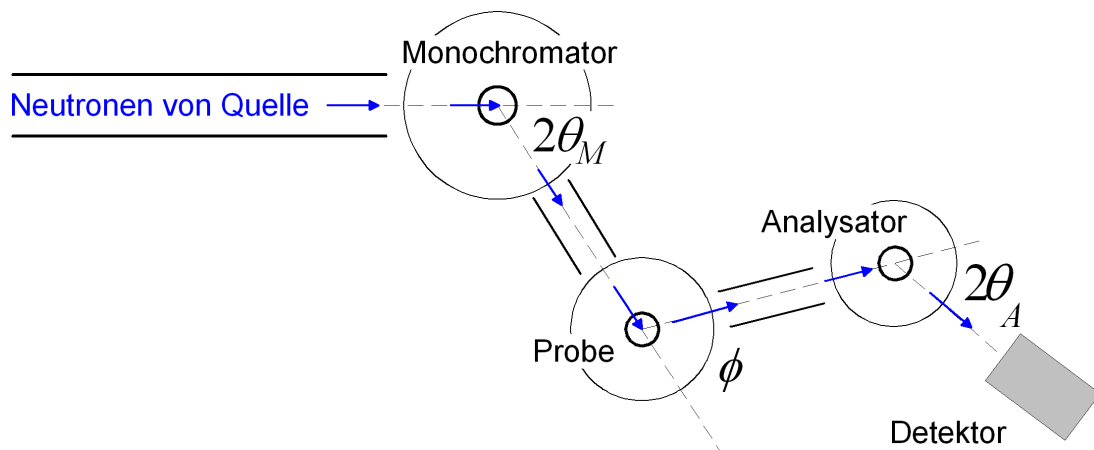
## 4.4 Kaltes Dreiachsenspektrometer PANDA

Das Dreiachsenspektrometer dient dazu inelastische Streuung zu messen. Diese tritt auf, wenn beim Streuvorgang Energie zwischen Neutron und Probe ausgetauscht wird. Der Energieübertrag kann sowohl positiv also auch negativ sein.

Die Energie des Neutrons ist über die Relation

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{(h/\lambda)^2}{2m} \quad (4.1)$$

mit seiner de Broglie-Wellenlänge verknüpft. Beim Dreiachsenspektrometer wird die Eingangswellenlänge, und damit die Eingangsenergie, über die Bragg-Bedingung am Monochromator eingestellt. Dies ist die erste Achse. Auf der zweiten Achse ist die Probedrehung möglich. Die dritte Achse ist der Analysator, welcher ebenfalls von der Braggbedingung gebrauch macht und die zum Detektor gelangende Wellenlänge selektiert. Schematisch ist der Aufbau in **Abbildung 4.12** wiedergegeben. Durch Vergleich der an Monochromator und Analysator eingestellten Wellenlängen ergibt sich der Energieübertrag der Messung. PANDA nutzt kalte Neutronen im Wellenlängenbereich einiger Å. Der Teil der in dieser Arbeit erwähnten Experimente wurde bei  $\lambda = 2,4 \text{ \AA}$  in elastischer Konfiguration durchgeführt.



**Abbildung 4.12:** Dreiachsenspektrometer. Monochromator-, Proben- und Analysatorachsen unabhängig positionierbar für Variation des Eingangs- und Ausgangsimpulses.



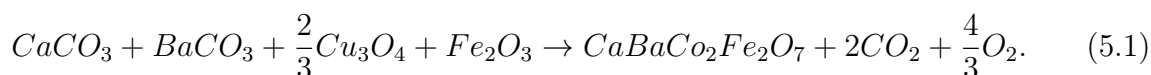


# Kapitel 5

## Probenherstellung

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden von Martin Valldor am zweiten physikalischen Institut der Universität zu Köln hergestellt. Ich hatte die Gelegenheit bei der Herstellung einer Probe mitzuhelfen und den Prozess kennenzulernen. Dieses Kapitel schildert das Vorgehen im Labor zur Synthese eines gerichteten Einkristalls  $CaBaCo_2Fe_2O_7$ .

Die chemische Reaktionsformel für die Kristallzucht lautet



Erster Schritt der Herstellung war das Abwiegen der Bestandteile, die alle in Pulverform vorlagen. Die notwendige Genauigkeit richtet sich dabei nach der Reinheit der Ausgangssubstanzen, hier etwa 99 %. Es wurden zwei Chargen zu je 0,05 Mol abgewogen. Die Ausgangsmaterialien wurden daraufhin im Mörser sorgfältig gemischt. Diese Methode wirkt recht grob, ist aber gut genug, um in der späteren Schmelze, die von der Größenordnung eines zehntel Kubikzentimeters ist, die richtige Stöchiometrie zu erreichen. Das Pulver wurde in einen Gummischlauch gefüllt und in ein wassergefülltes Gefäß gegeben. Dieses wurde über einen hydraulischen Mechanismus unter Druck gesetzt und verdichtete dadurch das Pulver gleichmäßig (**Abbildung 5.1**). Die Probe wurde aus der Presse genommen und konnte nun einfach mit einer Schere aus dem Gummischlauch befreit werden (**Abbildung 5.2**). Der Pulverstab wurde in einen kleineren und einen größeren Teil zertrennt. Die Teile wurden mit einem kleinen Abstand in den Spiegelofen eingesetzt, wie in **Abbildung 5.3** zu sehen.

Der Spiegelofen besteht aus mehreren, auf einen gemeinsamen Fokus im Zentrum ausgerichteten, elliptischen Spiegeln. Die Ausgangsmaterialien werden so montiert, dass der Fokus der Spiegel genau auf den kleinen Spalt zwischen ihnen ausgerichtet ist. Dort schmilzt das Material auf. Die Stäbe werden sodann gemeinsam langsam nach unten bewegt wobei die Schmelzzone nach oben durch das Material wandert (**Abbildung 5.4**). Unter der Schmelzzone erstarrt die Schmelze als Einkristall. Um eine gute Temperaturverteilung und Konvektion zu erreichen, rotieren die beiden Stabteile gegenläufig. Temperatur, Rotations- und Vorschubgeschwindigkeit sind nur einige der Parameter die für ein gelungenes Kristallwachstum auf einander angepasst werden müssen.

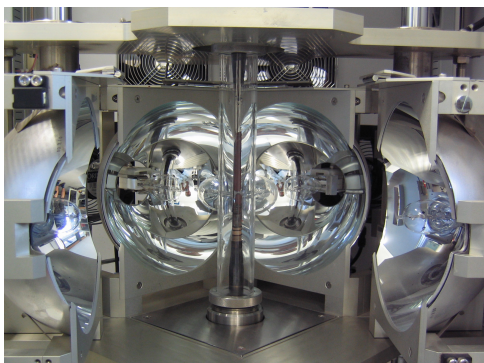
Da in unserem Fall Kristallwachstum in eine bestimmte Richtung gewünscht war, wurde der erste Kristall, der in eine zufällige Richtung gewachsen war, mit einer Laue-Kamera untersucht. Ein Teil des Kristalls wurde abgetrennt und mittels zweier kleiner Goniometer in die Richtung ausgerichtet, die unser fertiger Kristall aufweisen sollte. Dieser Teil wurde



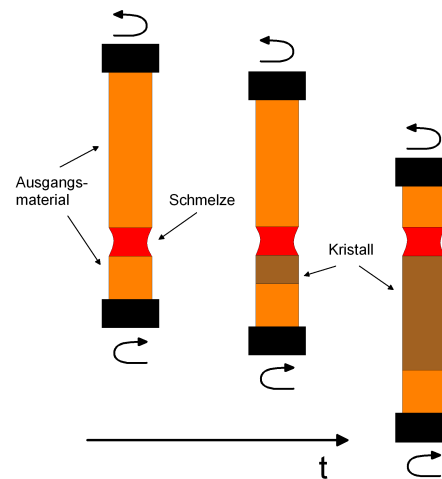
**Abbildung 5.1:** Die hydraulische Presse zur Verdichtung des pulverförmigen Materials.



**Abbildung 5.2:** Das komprimierte Pulver wird dem Gummischlauch entnommen.



**Abbildung 5.3:** Der komprimierte Pulverstab im Spiegelofen.



**Abbildung 5.4:** Prinzip des Kristallwachstums im Spiegelofen.

als Keim für eine zweite Synthese benutzt. Das Kristallwachstum folgt der Ordnung des Keims und somit entsteht ein gerichtet gewachsener Kristall. Dieses Vorgehen wurde bei allen Kristallen angewandt, die in dieser Arbeit vermessen wurden.

# Kapitel 6

## Messungen und Ergebnisse

### 6.1 Makroskopische Messungen

#### 6.1.1 Spezifische Wärme

Bereits zu Beginn der Arbeit wurde erwartet, dass dieser spezielle Swedenborgit eine magnetisch geordnete Phase haben würde, wenngleich die Übergangstemperatur noch nicht genauer bestimmt worden war. Zu diesem Zweck wurde eine Messung der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur unternommen. Eine solche Messung ist nur indirekt; sie kann die magnetischen Momente nicht direkt erfassen, aber der Übergang in eine geordnete Phase ist im Allgemeinen mit einem Energieaustausch (Entropie) verbunden, welchen man im Temperaturverlauf der spezifischen Wärme erkennen kann.

Die Messung selbst wurde in drei Teilbereiche aufgeteilt.

1. Im Intervall von 10 K bis 140 K in 20 Schritten mit logarithmischer Verteilung um das Tieftemperaturverhalten abzubilden.
2. 141 K bis 170 K in 29 Schritten mit linearer Verteilung. In diesem Bereich wurde der Übergang vermutet, daher besonders hohe Punktdichte.
3. 171 K bis 300 K in 11 Schritten mit logarithmischer Verteilung.

Da die Messung relativ zeitaufwändig ist und nur begrenzt Messzeit zur Verfügung stand, wurde besonders im Bereich oberhalb von 170 K durch Verringerung der Messpunktdichte Zeit eingespart. Hier erwarteten wir keine besonderen Erkenntnisse zu gewinnen. Bei jedem Temperaturschritt wurden drei Messungen durchgeführt.

Die gemessene Kurve ist in **Abbildung 6.1** dargestellt. Gut erkennbar ist der Knick bei etwa 159 K. Spätere Messungen werden dies tatsächlich als Übergang in eine magnetisch geordnete Phase identifizieren. Aufschlussreich ist diese Messung besonders weil sich in keiner der anderen Messungen die Übergangstemperatur vergleichbar gut bestimmen lässt. Desweiteren kann man aus der Form der Kurve am Übergang schließen, dass es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt. Ein Übergang erster Ordnung wäre als scharfer Peak zu sehen gewesen, nicht nur als Knick. Um 280 K ist eine weitere Anomalie in der Kurve zu sehen. Nach Referenzmessung stammt diese wahrscheinlich vom eingesetzten Fett.

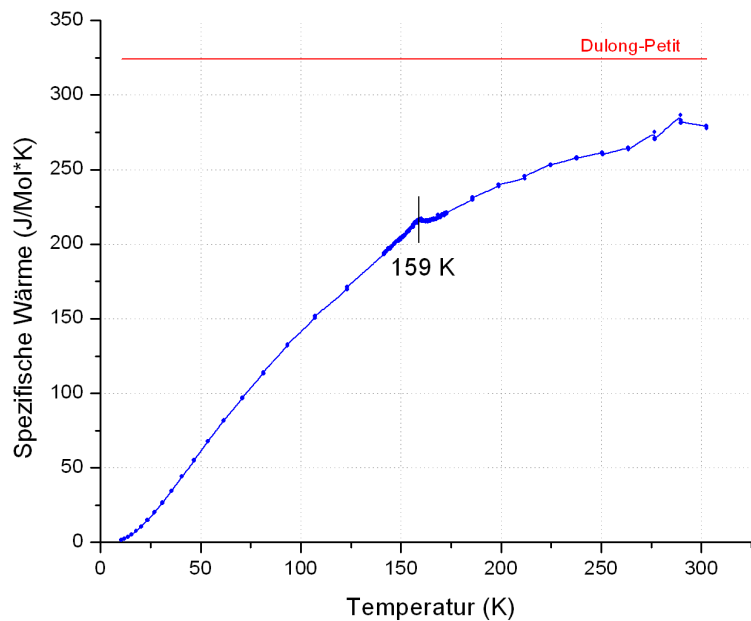


Abbildung 6.1: Spezifische Wärme als Funktion der Temperatur.

Für eine Abschätzung der Obergrenze wurde die spezifische Wärme auch nach dem Gesetz von Dulong-Petit [4] ermittelt. Für die gemessene Probe mit 13 Atomen per Formeleinheit und der universellen Gaskonstante  $R$  ergibt sich ein Wert von

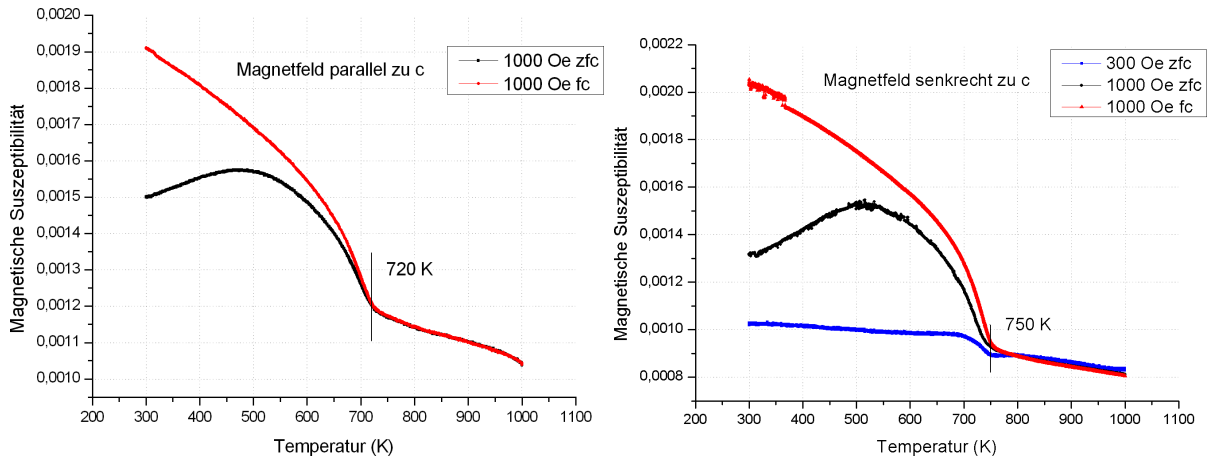
$$c_{DP} = 3 \cdot 13 \cdot R \approx 324 \frac{\text{J}}{\text{molK}}. \quad (6.1)$$

Für 300 K weicht das Messergebnis noch um 16 Prozent von dieser Richtgröße ab.

### 6.1.2 Magnetisierungsmessungen

Die Messungen der Magnetisierung wurden mit dem VSM-Magnetometer durchgeführt. Die direkt erfasste Messgröße ist das magnetische Moment der Probe. Hieraus wurden die hier präsentierten Magnetisierungen und Suszeptibilitäten errechnet. Eine nicht-paramagnetische Probe kann, nachdem sie durch Aufheizen in die paramagnetische Phase gebracht worden ist, entweder ohne Feld (*zero-field-cooled*, *zfc*) oder bei angelegtem Feld (*field-cooled*, *fc*) unter die Übergangstemperatur heruntergekühlt werden. Es ergibt sich ein Unterschied zwischen anschließenden Messungen der Magnetisierung, weil im *field-cooled*-Fall die in der paramagnetischen Phase ausgerichteten Momente während der Kühlung im Feld ihre Richtungen beibehalten oder, im Fall eines Ferromagneten, sich weiter ausrichten. Die Magnetisierung in der *fc*-Messung wird zunächst größer sein, bis die Kurven sich bei der Übergangstemperatur zur paramagnetischen Phase wieder treffen.

Die Messungen erstrecken sich über einen Temperaturbereich von 4 K bis 1000 K. Diese große Spanne führte einige Einschränkungen mit sich. Da keine verfügbare Messausrüstung diesen großen Temperaturbereich abdeckte, mussten Messungen von 4 K bis 300 K und von 300 K bis 1000 K getrennt durchgeführt werden. Um die Probe nach dem



**Abbildung 6.2:** Magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur. Das magnetische Feld verläuft parallel (links) und senkrecht (rechts) zur kristallografischen  $c$ -Achse des Kristalls.

Einbau im Instrument zu lokalisieren, war desweiteren das Anlegen eines Magnetfelds notwendig. Die paramagnetische Phase des  $\text{CaBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$  beginnt, wie unten gezeigt wird, erst über 700 K. Es war daher nicht möglich echte zero-field-cooled-Messungen für Temperaturen unter 300 K durchzuführen.

Die Symmetrie im Kristall ist parallel und senkrecht zur  $c$ -Achse grundsätzlich verschieden. Dies kann dazu führen, dass der Stoff unterschiedlich reagiert abhängig davon, ob ein Magnetfeld parallel oder senkrecht zur  $c$ -Achse angelegt wird. Sämtliche Magnetisierungsmessungen wurden dementsprechend in diesen beiden Konfigurationen durchgeführt.

### Hochtemperaturverhalten

Die Messkurven der magnetischen Suszeptibilität im Temperaturbereich zwischen 300 K und 1000 K sind in **Abbildung 6.2** zu sehen. In der Konfiguration Magnetfeld parallel zur  $c$ -Achse wurden bei einem angelegten Feld von 1000 Oe field-cooled- und zero-field-cooled-Messungen durchgeführt. Für die senkrechte Ausrichtung von  $c$ -Achse zu Feld wurde zusätzlich eine zfc-Messung bei 300 Oe angesetzt. Im field-cooled-Fall wurde bei einer Feldstärke von 1000 Oe gekühlt.

Zu erkennen ist in beiden Graphen der Übergang in den paramagnetischen Bereich bei 720 K ( $\vec{H}$  parallel  $c$ ) und 750 K ( $\vec{H}$  senkrecht  $c$ ). Der Hersteller gibt die Unsicherheit der Temperaturmessung für das Gerät mit  $\pm 2\%$  an. Somit wäre die Diskrepanz der Temperaturen innerhalb dieser Unsicherheit. Zusätzlich wurde die Messung mit dem Magnetfeld senkrecht zu  $c$  bei deutlich höherer Heizrate aufgenommen. Dies könnte zu einer Verschiebung der Kurve zu höheren Werten geführt haben, wenn die Proben- oder Haltertemperatur der Temperatur des Probenhalters, der sowohl Heizer als auch Temperaturfühler trägt, hinterherhinkte.

Die zfc-Kurven durchschreiten ein Maximum bevor sie die Übergangstemperatur erreichen. Dies ließe sich als ferromagnetisches Verhalten deuten, wo sich die Momente bei Anlegen des Magnetfelds zunächst ausrichten, dann aber bei weiter steigender Temperatur das  $\frac{1}{T}$ -Verhalten dominiert. Eine Hysteresemessung bei 300 K legt nahe, dass es in der Tat kleine ferromagnetische Anteile in der Probe gibt. **Abbildung 6.3** zeigt fast identische Kurven für beide Ausrichtungen bezüglich des Magnetfelds.

Wird die inverse Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen, erwartet man nach dem Curie-Weiss-Gesetz im paramagnetischen Bereich einen geraden Verlauf der Kurve.

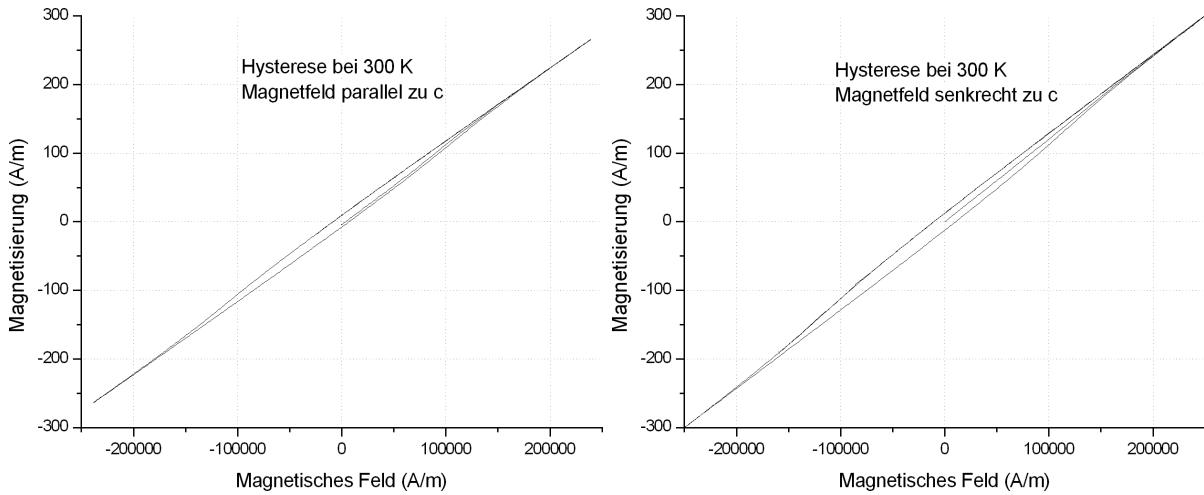


Abbildung 6.3: Hysteresekurven bei 300 K.

Feldrichtung	Feldstärke [Oe]	Kühlung	Weiss-Temperatur [K]	$\mu_{eff}$ [ $\mu_B$ ]
parallel c	1000	zfc	-1777	14,2
parallel c	1000	fc	-1660	13,9
senkrecht c	1000	zfc	-1320	11,3
senkrecht c	1000	fc	-1207	11,0
senkrecht c	300	zfc	-1748	12,5

Tabelle 6.1: Weiss-Temperaturen und effektive Momente aus Fits an die paramagnetischen Abschnitte der Messkurven.

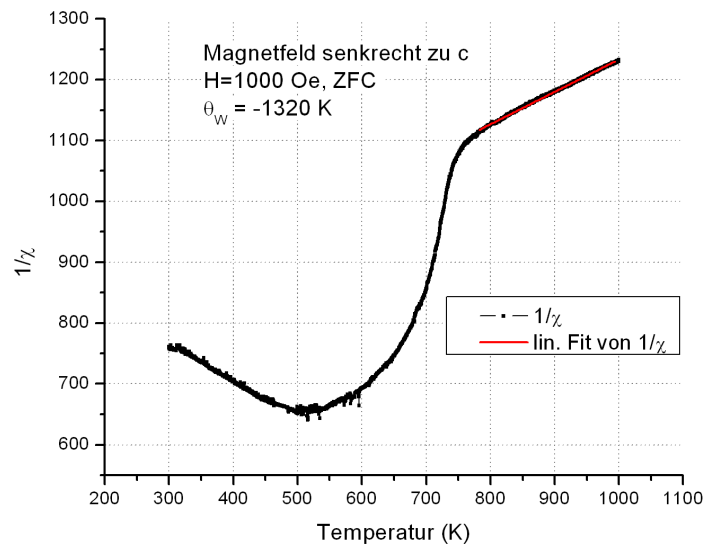
Dies ist in Abbildung 6.4 beispielhaft für die zfc-Messung bei 1000 Oe gezeigt. An den paramagnetischen Verlauf der Kurve ist eine Gerade angepasst, deren Schnittpunkt mit der T-Achse die Weiss-Temperatur  $\theta_W$  angibt. Die aus den fünf Messungen bestimmten Weiss-Temperaturen sind in **Tabelle 6.1** aufgeführt. Als Mittelwert erhält man  $\theta_W = -1542 \pm 117$  K. Das Verhältnis  $\frac{-\theta_W}{T_N} \approx 10$  charakterisiert die Verbindung als stark frustriert [12]. Durch Umstellen des Curie-Weiss-Gesetzes lässt sich aus den gemessenen Daten ein experimenteller Wert für das effektive Moment pro Formeleinheit der Probe ermitteln.

$$\mu_{eff,CW} = \left( \frac{3k_B}{\mu_0 N_A \mu_B^2} \right)^{1/2} \cdot \sqrt{\chi \cdot (T - \theta_W)} \quad (6.2)$$

Der für die jeweilige Messung ermittelte Wert in Einheiten von  $\mu_B$  ist ebenfalls in Tabelle 6.1 aufgeführt. Es ergibt sich ein Mittelwert für das effektive Moment nach Curie-Weiß von

$$\mu_{eff,CW} = 12,6 \pm 0,7 \frac{\mu_B}{\text{Formeleinheit}} \quad (6.3)$$

Die magnetischen Ione in der Probe sind Eisen und Cobalt. Da beide zu den 3d-Übergangsmetallen gehören, sind ihre Bahnmomente typischerweise unterdrückt. Dies geschieht wenn benachbarte Ionen ein starkes elektromagnetisches Feld erzeugen in dem die Orbitale ständig ihre Richtung ändern, was zu einem verschwindenden Mittelwert des Bahnmoments führt [28]. Dem experimentell bestimmten kann man daher einen theoretischen



**Abbildung 6.4:** Inverse Suszeptibilität als Funktion der Temperatur.

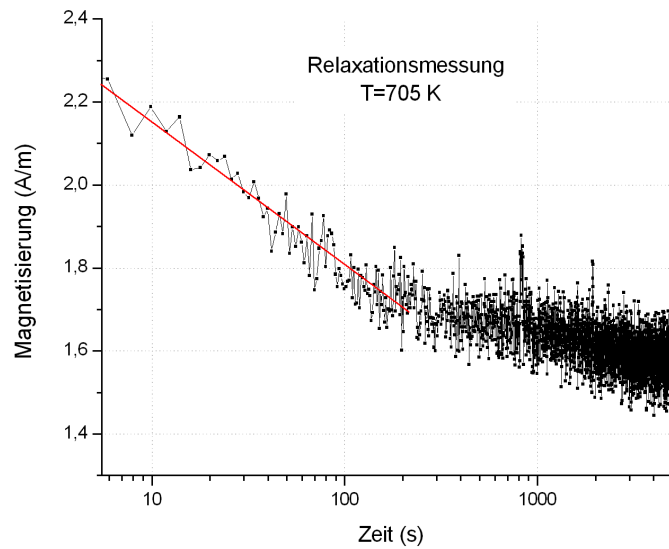
Wert des effektiven magnetischen Moments aus reinen Spinbeiträgen gegenüberstellen. Für je zwei  $Fe^{3+}$  und  $Co^{2+}$  erhält man mit  $S_{Fe^{3+}} = \frac{5}{2}$  und  $S_{Co^{2+}} = \frac{3}{2}$

$$\mu_{eff} = 2 \cdot \sum_{a=Fe,Co} 2\sqrt{S_a(S_a + 1)} = 19,6 \frac{\mu_B}{\text{Formeleinheit}}. \quad (6.4)$$

Dieser Wert weicht erheblich von dem experimentell bestimmten ab. Da der Gültigkeitsbereich des Curie-Weiss-Gesetzes bei Temperaturen  $T \gg |\theta_W|$  liegt, überrascht das Ergebnis nicht. Dieses Resultat verdeutlicht, dass die starken antiferromagnetischen Kopplungen bei den untersuchten Temperaturen noch nicht vollständig durch thermische Energie kompensiert sind.

Ein Charakteristikum der Spingläser ist ihr *Relaxationsverhalten*. Kühlt man aus der paramagnetischen Phase eine Probe bei angelegtem Magnetfeld unter die Übergangstemperatur ab und schaltet dann das Feld ab, beobachtet man einen exponentiellen Abfall der Magnetisierung mit der Zeit [7].

Eine Probe wurde in der senkrechten Ausrichtung von Magnetfeld zur c-Achse zunächst aufgeheizt und dann in einem Feld von 1000 Oe auf 705 K abgekühlt. Sobald das Feld abgeschaltet wurde, begann eine Messung, die über 5000 s jede zweite Sekunde einen Messwert aufnahm. Das Ergebnis ist **Abbildung 6.5** zu entnehmen. Die Zeitachse ist logarithmisch aufgetragen, wodurch der Abfall, im Falle der Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage, linear sein sollte. In der Tat scheint in den ersten 300 Sekunden ein exponentieller Abfall vorzuliegen, wie die eingezeichnete Gerade verdeutlicht. Der Zustand unterhalb des paramagnetischen Bereichs zeigt also deutliche Anzeichen eines Spinglases.



**Abbildung 6.5:** Relaxationsmessung bei 705 K. Logarithmische Einteilung der Zeit-Achse um exponentiellen Abfall zu zeigen.

### Tieftemperaturverhalten

Die Messungen bei tiefen Temperaturen wurden aus zeitlichen Gründen nicht ganz identisch durchgeführt. Für die parallele Ausrichtung des Magnetfelds bezüglich der kristallografischen  $c$ -Achse der Probe wurden Messungen zwischen 10 K und 300 K bei einem Magnetfeld von 10 000 Oe durchgeführt. Bei der Messung mit  $\vec{H}$  senkrecht zu  $c$  stand mehr Zeit zur Verfügung, und so wurde zwischen 4 K und 350 K gemessen. Die Messdaten sind grafisch in **Abbildung 6.6** aufbereitet.

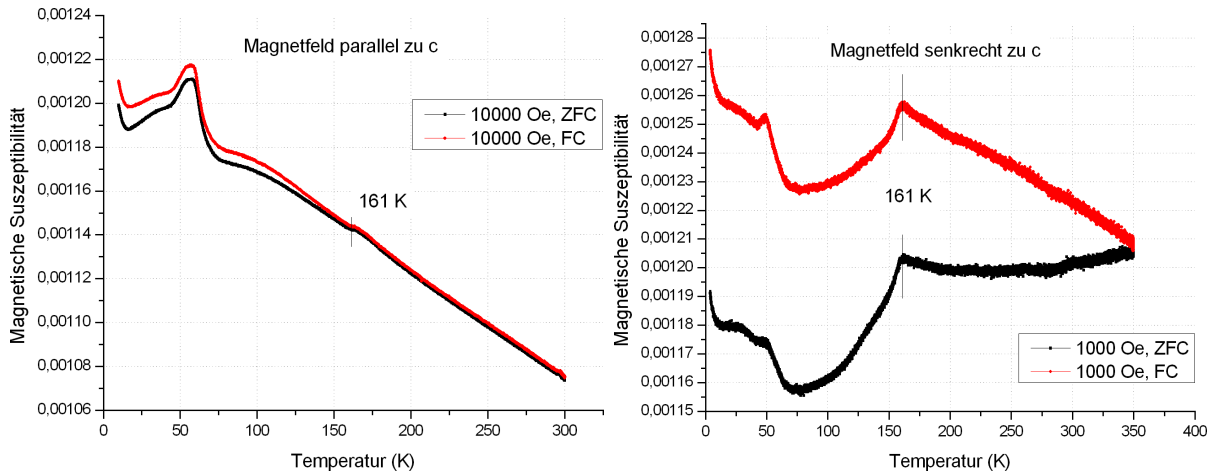
Deutlich wird sofort die Aufspaltung der  $fc$ - und  $zfc$ -Messung im senkrechten Fall und das Fehlen selbiger im parallelen Fall. Weder 300 K noch 350 K sind paramagnetische Bereiche, allerdings können sich in der senkrechten Konfiguration offenbar einige Momente im Feld ausrichten, in der parallelen nicht.

Im Bild des senkrechten Magnetfeldstellung wird auch der Phasenübergang  $T_N \approx 161$  K sichtbar. Die Form der Kurve erinnert zunächst an die eines antiferromagnetischen Übergangs, wie in **Abbildung 3.9** zu sehen. Das Wiederansteigen der Kurve unterhalb von 70 K ist mit dem klassischen Modell jedoch unvereinbar. Es scheint sich hier nicht um ein „einfaches“ antiferromagnetisches System zu handeln.

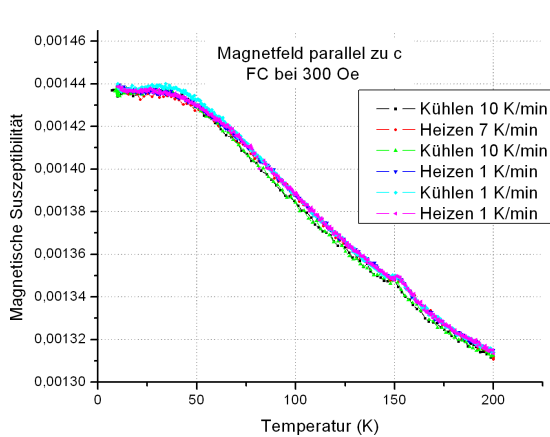
Die Parallelkurve zeigt an entsprechender Stelle nur einen kleinen Knick. Dieser kann durch echte Veränderungen der Ordnung hervorgerufen worden sein, könnte allerdings auch ein Beitrag aus der senkrechten Richtung sein. Andererseits könnte es auch nur ein Effekt des um eine Größenordnung stärkeren Feldes sein. Die deutlich auseinanderlaufenden Kurven in  $fc$  und  $zfc$  der senkrecht-Messung zeigen, dass das System noch nicht im Gleichgewicht ist. Es ist nicht auszuschließen, dass für größere Feldstärken die Kurven einen ähnlicheren Verlauf aufweisen.

Verfolgt man den Kurvenverlauf zu kleineren Temperaturen, sieht man im Bereich zwischen 50 K und 60 K ungewöhnliches Verhalten für beide Feldrichtungen. Die Spins schei-

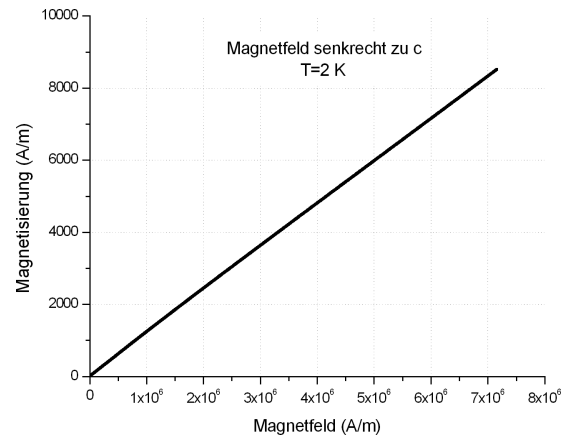




**Abbildung 6.6:** Magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur für parallele und senkrechte Ausrichtung des Magnetfelds bezüglich der kristallographischen  $c$ -Achse.



**Abbildung 6.7:** Suszeptibilität bei verschiedenen Kühl- und Heizraten.



**Abbildung 6.8:** Magnetisierung als Funktion des angelegten Magnetfelds bei 2 K.

nen sich nochmal umzuorganisieren, genaueres kann aus diesen makroskopischen Messungen allerdings nicht geschlossen werden.

Die ermittelte Weiß-Temperatur von ca.  $-1500$  K zeugt von den sehr starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen im Material. Die thermische Energie von zwischen  $4$  K und  $160$  K ist dagegen nur klein, genau wie das angelegte Magnetfeld. Wenn wir die Austauschwechselwirkungen auch nie mit externen Feldern kompensieren können, so erlaubt unsere Ausrüstung Versuche mit um eine Größenordnung stärkeren Magnetfeldern als bei den hier gezeigten Messungen eingesetzt wurden. Möglicherweise wären damit aussagekräftigere Daten zu gewinnen.

Während unserer Streuveruche am PANDA entdeckten wir zufällig, dass die integrierte Intensität auf einem magnetischen Bragg-Peak bei  $60$  K größer war als die am gleichen Peak bei  $5$  K gemessene. Dies ist völlig untypisch; bei tieferer Temperatur ist der störende Einfluß der thermische Energie kleiner und die Ordnung muss besser sein, und damit auch die Streuintensität größer. Wir spekulierten, das System könne bei zu schneller Abkühlung in einer „schlechten“ Ordnung einfrieren und erst bei Erhöhung der Temperatur wieder

in die besser geordnete Gleichgewichtslage gelangen. Um diese Vermutung zu überprüfen wurde systematisch untersucht, ob die Abkühlrate einen Einfluss auf die Ergebnisse der magnetischen Messungen hat. Die Messungen wurden kurzfristig an einem anderen Gerät als die oben beschriebenen und bei einem Magnetfeld von nur 300 Oe durchgeführt. **Abbildung 6.7** zeigt einige der Resultate. Es konnte innerhalb des untersuchten Bereichs von 0,5 bis 10 Kelvin pro Minute kein Unterschied in der Magnetisierung der Probe entdeckt werden. In diesen Bereich fallen auch die Kühl- und Heiz-Raten der Kryostate bei den durchgeführten Streuversuchen. Das anormale Verhalten konnte, zumindest in der makroskopischen Magnetisierung, nicht reproduziert werden. Die Abbildung zeigt im Übrigen auch ein weiteres Mal die starke Abhängigkeit der Messung von dem angelegten Magnetfeld. Die bei 10 000 Oe zu beobachtenden Schwankungen der Kurve unterhalb von 70 K in **Abbildung 6.6** sind hier nicht zu sehen. 300 Oe scheinen zu wenig zu sein um dieses Verhalten sichtbar zu machen.

**Abbildung 6.8** zeigt die Messkurve der Magnetisierung als Funktion des angelegten Feldes bei einer Temperatur von 2 K. Über den gesamten Messbereich des Instruments, also bis etwa 7,2 MA/m, wächst die Magnetisierung linear mit dem angelegten Magnetfeld.

Es wurden im Laufe dieser Arbeit auch Messungen der AC-Suszeptibilität durchgeführt, um die Frequenzabhängigkeit der Suszeptibilität zu ermitteln. Dieses Verhalten ist ein weiteres Merkmal von Spingläsern. Es konnte allerdings keine solche Abhängigkeit gefunden werden, was gegen die Hypothese eines Spinglas-Zustands spricht. Allerdings ist die Suszeptibilität des untersuchten Stoffes so gering, dass unser Magnetometer in AC-Konfiguration an seine Grenzen stieß. Möglicherweise ist mit einem empfindlicheren Gerät wie einem SQUID mehr zu sehen.

## 6.2 Neutronenstreuexperimente

### 6.2.1 Ergebnisse der Einkristalldiffraktometrie am HEIDI

Die Messungen an HEIDI dienen vorrangig der Strukturbestimmung. Vorangegangene Röntgenuntersuchungen hatten nur ein vages Bild der Struktur ergeben, insbesondere bezüglich der magnetischen Ionen Eisen und Cobalt. Diese sind mit Röntgenstreuung wegen ihrer ähnlichen Röntgen-Strukturfaktoren kaum zu unterscheiden, ihre Streulängen bei Neutronenstreuung unterscheiden sich jedoch deutlich wodurch eine eindeutige Identifizierung möglich ist.

Für eine gute Strukturbestimmung ist es notwendig viele Reflexe eines Kristalls zu vermessen. Bei der anschließenden Strukturverfeinerung wird aus bekannten Daten ein Modell des Kristalls und seiner theoretisch vorhandenen Reflexe erstellt. Dieses wird mit den gemessenen Intensitäten verglichen. Über Methoden der Fehlerminimierung wird das Modell so lange angepasst bis Rechnung und Experiment bis auf einen vertretbaren Fehler übereinstimmen. Die Strukturverfeinerung kann sehr kompliziert sein und benötigt besondere Software. Bei der Anpassung der Modelle ist eine große Erfahrung hilfreich, um zu erkennen, welche der zahllosen Modifikationen zum Ziel führen könnte. So wurde die Strukturverfeinerung im Anschluss an diese Messung nicht von mir, sondern von Dr. Martin Meven, dem Instrumentverantwortlichen am HEIDI, und Dr. Martin Valldor durchgeführt.

Die Messungen begannen bereits beim Einkühlen der Probe. Beginnend bei 180 K wurden fünf verschiedene Reflexe zyklisch alle 4 K vermessen während auf 2,5 K abgekühlt wurde. Die Reflexe wurden beobachtet um eine mögliche Strukturveränderung zu erkennen. Eine Änderung der Gitterstruktur hätte auch eine Formveränderung der gemessenen Peaks mit sich geführt, konnte aber nicht beobachtet werden.

Bei 2,5 K wurden einige magnetische und Peaks gemessen, auf deren Auswertung ich in einem späteren Kapitel eingehen möchte. Es folgte das Aufheizen auf 190 K, um Daten für die Strukturbestimmung aufzunehmen. Diese Temperatur wurde gewählt, weil sie sicher oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur lag. So konnte ausgeschlossen werden, dass magnetische Beiträge auf den strukturellen Reflexen die Strukturbestimmung verfälschen. Es wurden über mehrere Tage 1792 Reflexe aufgenommen, auf deren Auswertung die Strukturverfeinerung beruht.

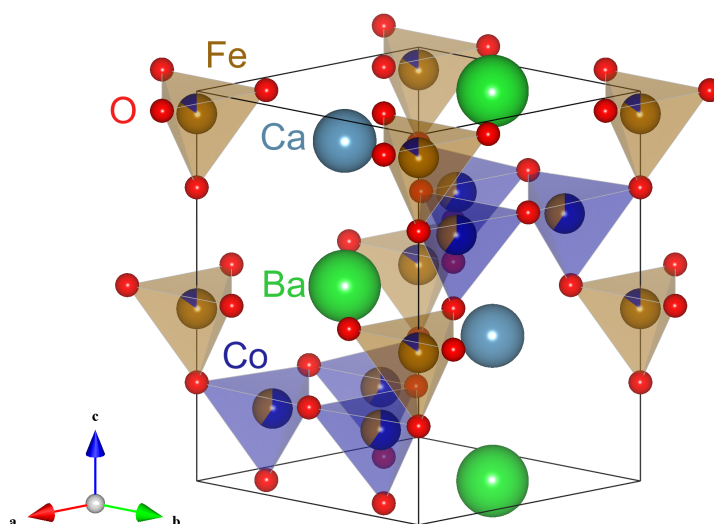
Eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Modell wurde für die Raumgruppe  $P6_3mc$  erzielt. In **Tabelle 6.2** sind die ermittelten Eigenschaften der strukturellen Einheitszelle aufgeführt. **Tabelle 6.3** gibt die aus den am HEIDI gewonnenen Daten

Raumgruppe	$P6_3mc$ (186)
a	6,338 Å
b	6,338 Å
c	10,211 Å
Volumen der Einheitszelle	355,225 Å <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro EZ	2
molare Masse	518,966 $\frac{g}{mol}$

**Tabelle 6.2:** Zellparameter des  $CaBaCo_2Fe_2O_7$ .

Bezeichnung	Atomsorte	x	y	z	Besetzung	Platz	Symmetrie
Ca	Ca	0,33333	0,66667	0,37225	1,00	2b	3m.
Ba	Ba	0,33333	0,66667	0,00000	1,00	2b	3m.
Co	Co	0,34167	0,17083	0,18433	0,60	6c	.m.
Co	Fe	0,34167	0,17083	0,18433	0,40	6c	.m.
Fe	Fe	0,00000	0,00000	0,43866	0,85	2a	3m.
Fe	Co	0,00000	0,00000	0,43866	0,15	2a	3m.
O1A	O	0,51718	0,03437	0,26867	0,50	6c	.m.
O1B	O	0,49237	-0,01527	0,21720	0,50	6c	.m.
O2	O	0,00000	0,00000	0,25080	1,00	2a	3m.
O3	O	0,31217	0,10014	0,00090	1,00	6c	3m.

**Tabelle 6.3:** Positionen und mittlere Besetzungen der symmetrischen Plätze in der strukturellen Einheitszelle aus HEIDI-Daten.

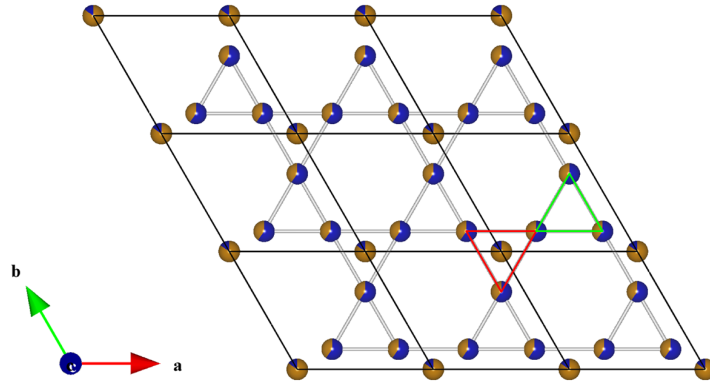


**Abbildung 6.9:** Strukturelle Einheitszelle des  $CaBaCo_2Fe_2O_7$  wie aus HEIDI-Daten ermittelt.

errechneten Positionen und Besetzungen innerhalb der Einheitszelle wieder. Grafisch aufgearbeitet sind diese Daten in **Abbildung 6.9**.

Die mit *Co* bezeichneten Positionen bilden die kagome-Ebenen. Sie sind im Verhältnis 6/4 mit Cobalt und Eisen besetzt und, blau eingezeichnet, von tetraedrisch angeordneten Sauerstoffatomen umgeben. Die „Tortenstück“-Grafik der Atome in der Abbildung verdeutlicht die Besetzung mit blau für Cobalt- und braun für Eisenanteil. Zwischen den kagome-Ebenen befinden sich die *Fe*-Plätze. Sie sind mit 85/15 deutlich stärker mit Eisen als mit Cobalt besetzt. Auch sie sind tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert. **Abbildung 6.10** verdeutlicht die Anordnung. Es ist in der *ab*-Ebene eine kagome-Lage und die nächst benachbarte *Fe*-Schicht in  $3 \times 3$  Einheitszellen gezeigt. Die *Fe*-Plätze setzen sich in dieser Projektion mittig auf jedes zweite Dreieck des kagome-Gitters.

Was man mit dem Auge nicht erkennen kann, ist ein kleiner Unterschied im Abstand zwischen den Atomen der kagome-Ebenen. Die Atome, die ein Dreieck um ein Eisen-Ion bilden (rot eingezeichnet) haben einen internen Abstand von 3,248 Å. Diejenigen, die ein leeres Dreieck bilden (grün) haben eine Abstand von 3,089 Å. Es ist also kein perfektes kagome-Gitter. Man kann weiterhin unterscheiden zwischen dem Abstand, den ein Eisen-



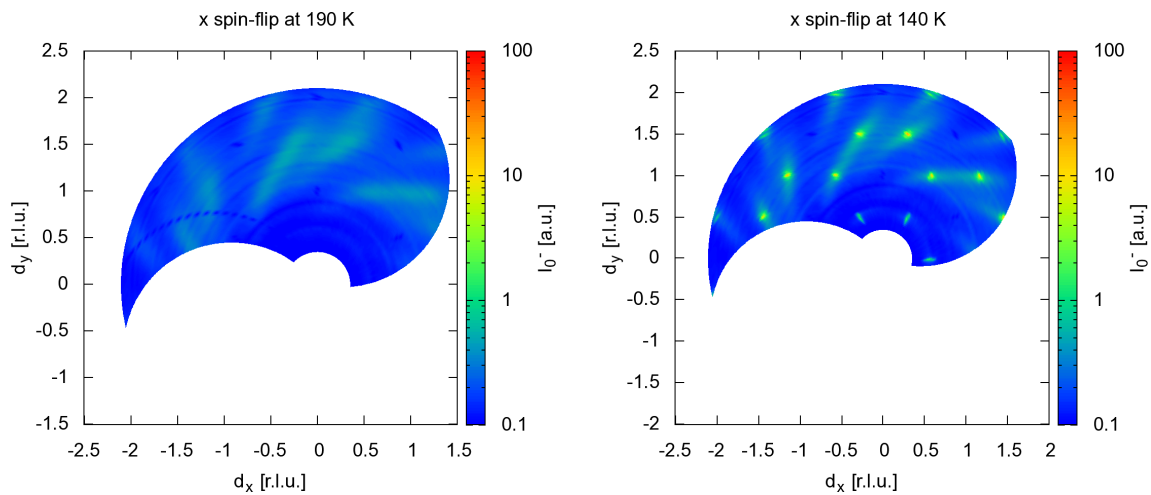
**Abbildung 6.10:**  $3 \times 3$  Einheitszellen in  $c$ -Richtung projiziert. Deutlich zu sehen ist die kagome-Struktur der Co-Plätze. Die grünen und roten Dreiecke weisen leicht verschiedene Seitenlängen auf.

Ion zu seinem nächst benachbarten Co-Ion der  $c$ -Achse bezüglich nach oben oder nach unten hat. Nach unten beträgt der Abstand  $3,211 \text{ \AA}$ , nach oben  $3,139 \text{ \AA}$ . In der Abbildung nicht zu sehen ist die Aufteilung des Sauerstoffplatzes O1 in zwei Positionen, A und B genannt. Dies ist die rechnerische Konsequenz, wenn die  $CoO_4$ -Tetraeder gedreht und gekippt werden und dadurch eine wellenartige Struktur den Kristall durchzieht. Die Strukturverfeinerung unter dieser Annahme liefert als Maß der Güte der Übereinstimmung einen R-Wert von 0,03. Entsprechender Wert für die beste Übereinstimmung ohne eine Aufteilung des Sauerstoffplatzes beträgt 0,11 und ist somit annähernd um einen Faktor vier schlechter. Im Rahmen dieser Arbeit werden die hier ermittelten Daten für die weiteren Rechnungen verwendet.

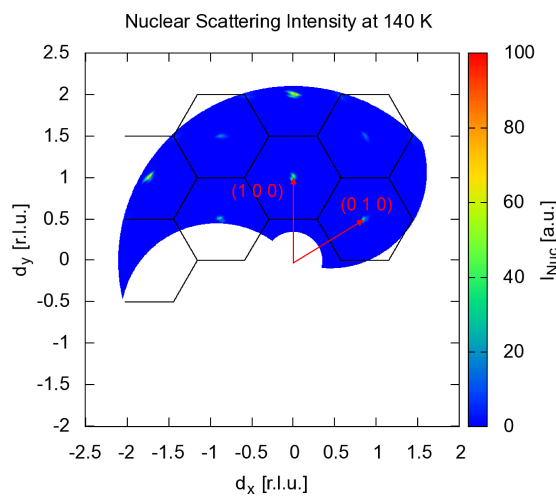
## 6.2.2 Ergebnisse der Messungen am DNS

### Langreichweitige Ordnung

Eine grundlegende Frage der Streuversuche war, ob tatsächlich eine langreichweitige magnetische Ordnung vorliegt. Bereits früh wurden Messungen am DNS durchgeführt, um diese Frage zu beantworten. Temperaturen von 190 K und 140 K erschienen geeignet, um Daten in der ungeordneten und geordneten Phase aufzunehmen. Näherungsweise ist die gesamte magnetische Streuung in der x spin-flip-Messung zu sehen, sowie die nukleare Streuung vollständig unterdrückt. **Abbildung 6.11** zeigt diese Aufnahme des Streubilds in der hk0-Ebene bei beiden Temperaturen. Zu erkennen ist deutlich die Abwesenheit von Bragg-Peaks in der Messung bei 190 K. Lediglich einige diffuse Streifen kleiner Intensität sind auszumachen. Es hat sich keine langreichweitige magnetische Ordnung ausgebildet. Ganz anders stellt sich die Situation bei 140 K dar. Die diffusen Streifen sind stärker geworden, und um Größenordnungen intensiver erscheinen hexagonal geordnete Bragg-Peaks. Die längliche Form der diffusen Reflexe folgt aus dem inelastischen Ursprung der Streu-



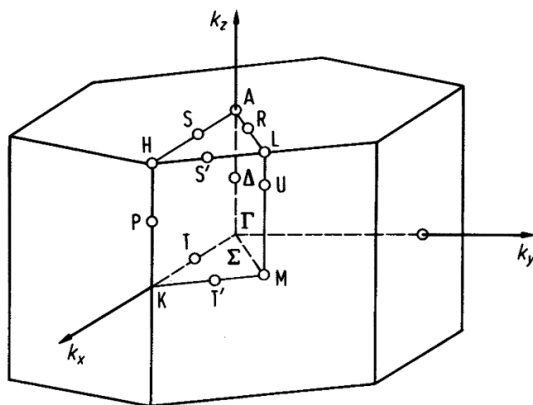
**Abbildung 6.11:** Magnetische Streuung in der  $hk0$ -Ebene bei 190 K (links) und 140 K (rechts). Im geordneten Zustand bei 140 K beobachtet man hexagonale Symmetrie der Bragg-Peaks.



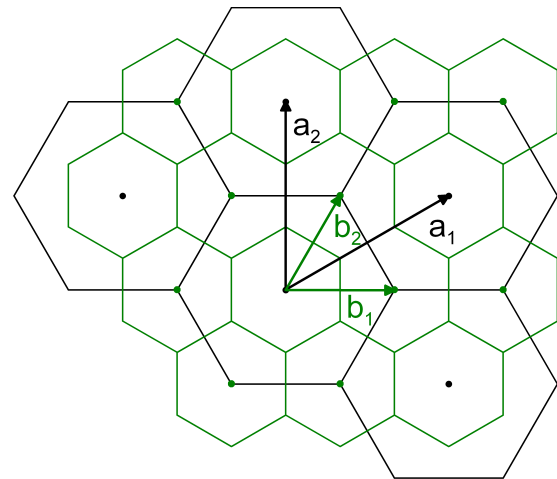
**Abbildung 6.12:** Nukleare Streuung bei 140 K und Basisvektoren in der  $hk0$ -Ebene.

ung. Bei konstantem  $\vec{k}_i$  wird über verschiedene  $\vec{k}_f$  integriert, was zu länglichen Strukturen in Richtung von  $\vec{k}_f$  führt. Die hexagonale Symmetrie der Reflexe wird noch besser in **Abbildung 6.12** sichtbar. Geplottet ist der separierte nukleare Beitrag. Auf dieser Skala sind dort nur die nuklearen Hauptstruktureflexe zu erkennen. Auf ihnen beruht die gewählte Indizierung und die entsprechenden Basisvektoren sind im Bild eingezeichnet.

**Abbildung 6.13** zeigt die erste Brillouinzone des hexagonalen Gitters. Bereits die ersten Daten in der  $hk0$ -Ebene lassen einige Schlüsse zu. Das Nichtvorhandensein magnetischer Intensität auf dem  $\Gamma$ -Punkt spricht für eine antiferromagnetische Ordnung. Die Bragg-Peaks beobachtet man statt dessen am Rand der Brillouinzone, auf den K-Punkten. Es liegen also unterschiedliche Einheitszellen für nukleare und magnetische Struktur vor. Im reziproken Raum ergibt sich eine relative Anordnung wie in **Abbildung 6.14** dargestellt. Die Vektoren der Strukturellen Zelle,  $a_1$  und  $a_2$  sind um einen Faktor  $\sqrt{3}$  länger als die Vektoren der magnetischen Zelle,  $b_1$  und  $b_2$ . Entsprechend verhalten sich die Gitterkonstanten im realen Raum invers - die magnetische Einheitszelle ist drei Mal größer als die Strukturelle. Nach beiden Gittern lässt sich indizieren, falls nicht anders angegeben, wird aber weiterhin die strukturelle Indizierung benutzt.



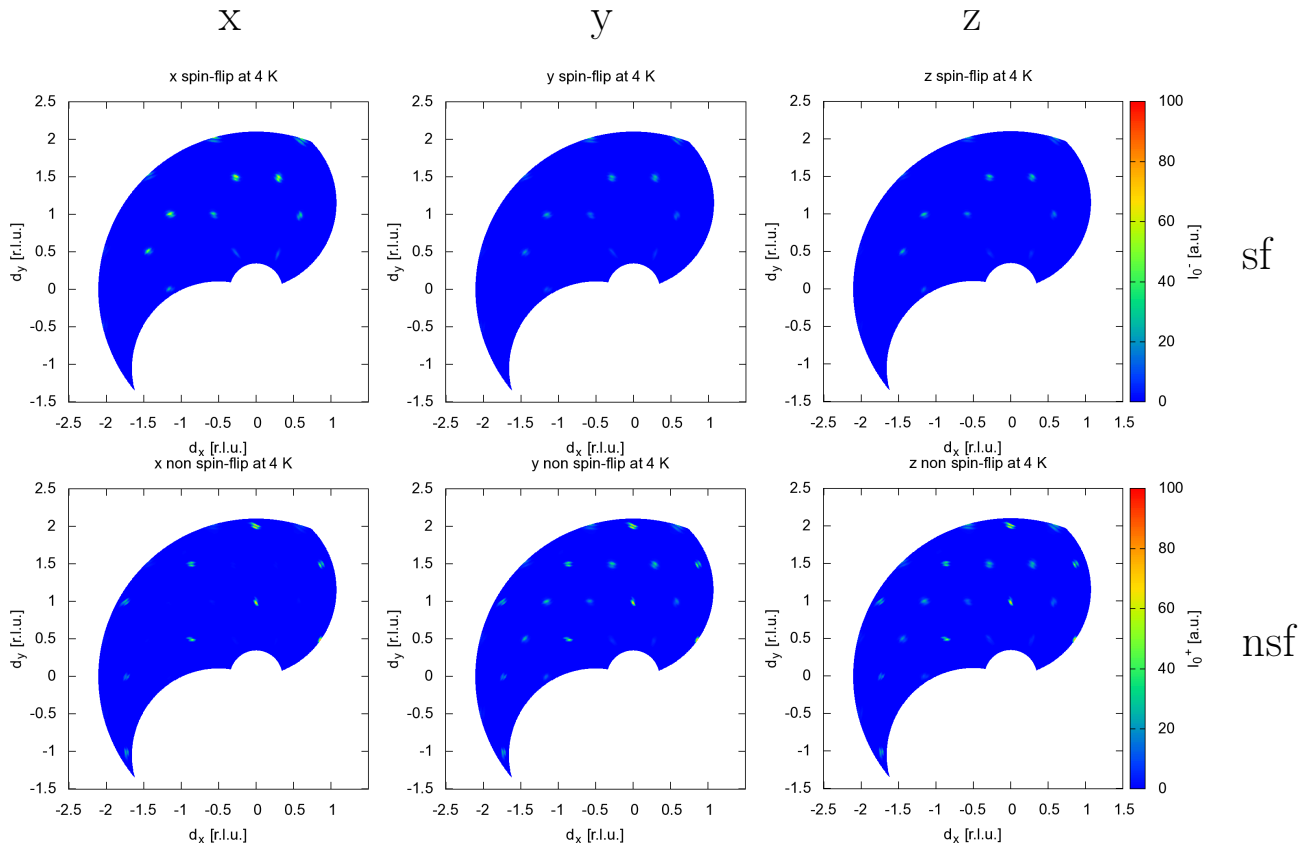
**Abbildung 6.13:** Erste Brillouinzone des hexagonalen Gitters [1].



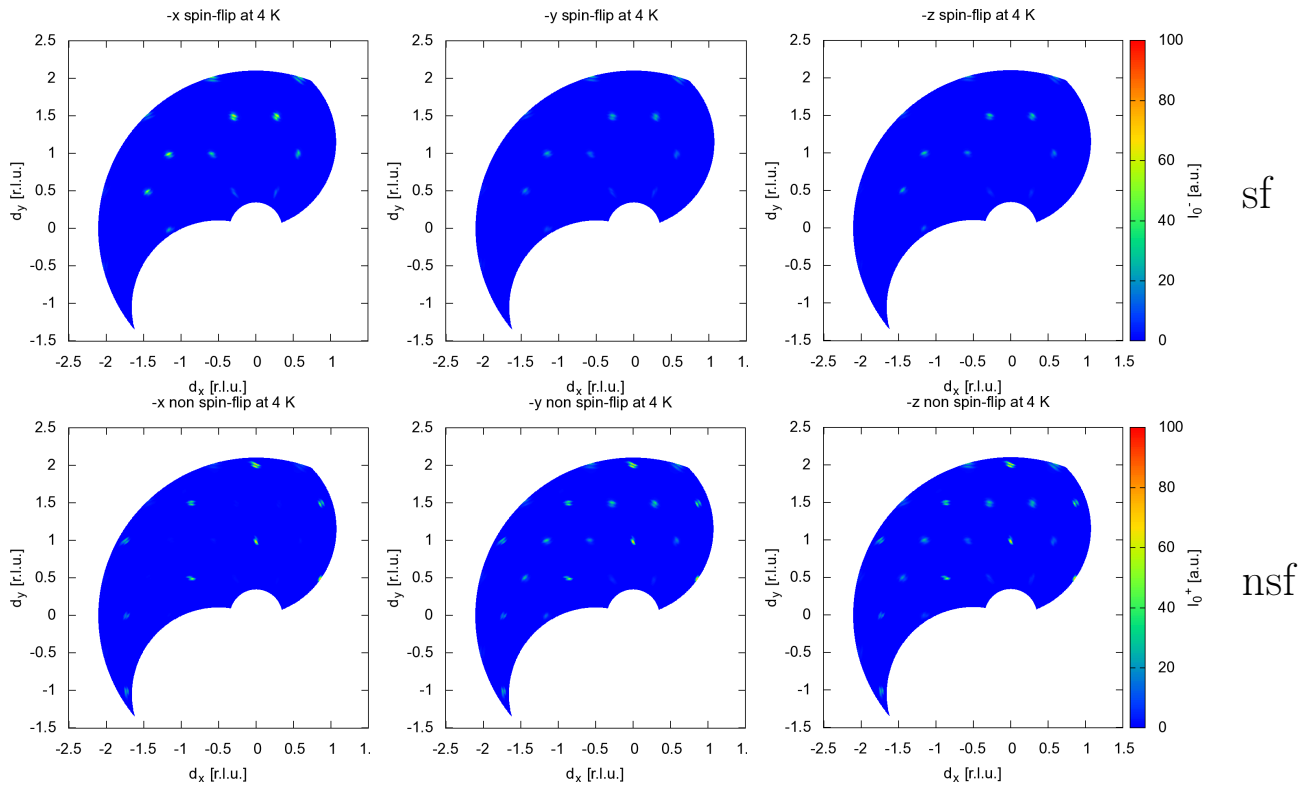
**Abbildung 6.14:** Strukturelle Zelle im reziproken Raum mit Basisvektoren  $a_1$  und  $a_2$  und magnetische Zelle mit Basisvektoren  $b_1$  und  $b_2$ .

### Ergebnisse der xyz-Polarisationsanalyse

Am DNS wurde insbesondere die bereits vorgestellte vollständige xyz-Polarisationsanalyse für Einkristalle angewandt. **Abbildung 6.15** zeigt eine Übersicht aller zwölf Messungen und 6.16 die sieben daraus mittels Polarisationsanalyse aus Gleichungen 3.38-3.44 errechneten Streubilder für die  $hk0$ -Ebene im  $CaBaCo_2Fe_2O_7$  bei einer Temperatur von 4 K. Die xyz-Polarisationsanalyse ist die systematische Kombination dieser zwölf einzelnen Streuintensitäten. Als Beispiel kann x spin-flip (kurz: xsf) betrachtet werden. In diesem Kanal findet man fast ausschließlich magnetische Streuung. Gleiches gilt für -xsf. Die Streubilder sehen annähernd identisch aus. Bildet man jedoch (xsf-(-xsf)) stellt man fest, dass die Streubilder in der Ebene um eine Achse durch  $|\vec{Q}|=0$  um einen kleinen Winkel verdreht sind. Die resultierende Streuintensitätsverteilung zeigt die chiralen Reflexe.

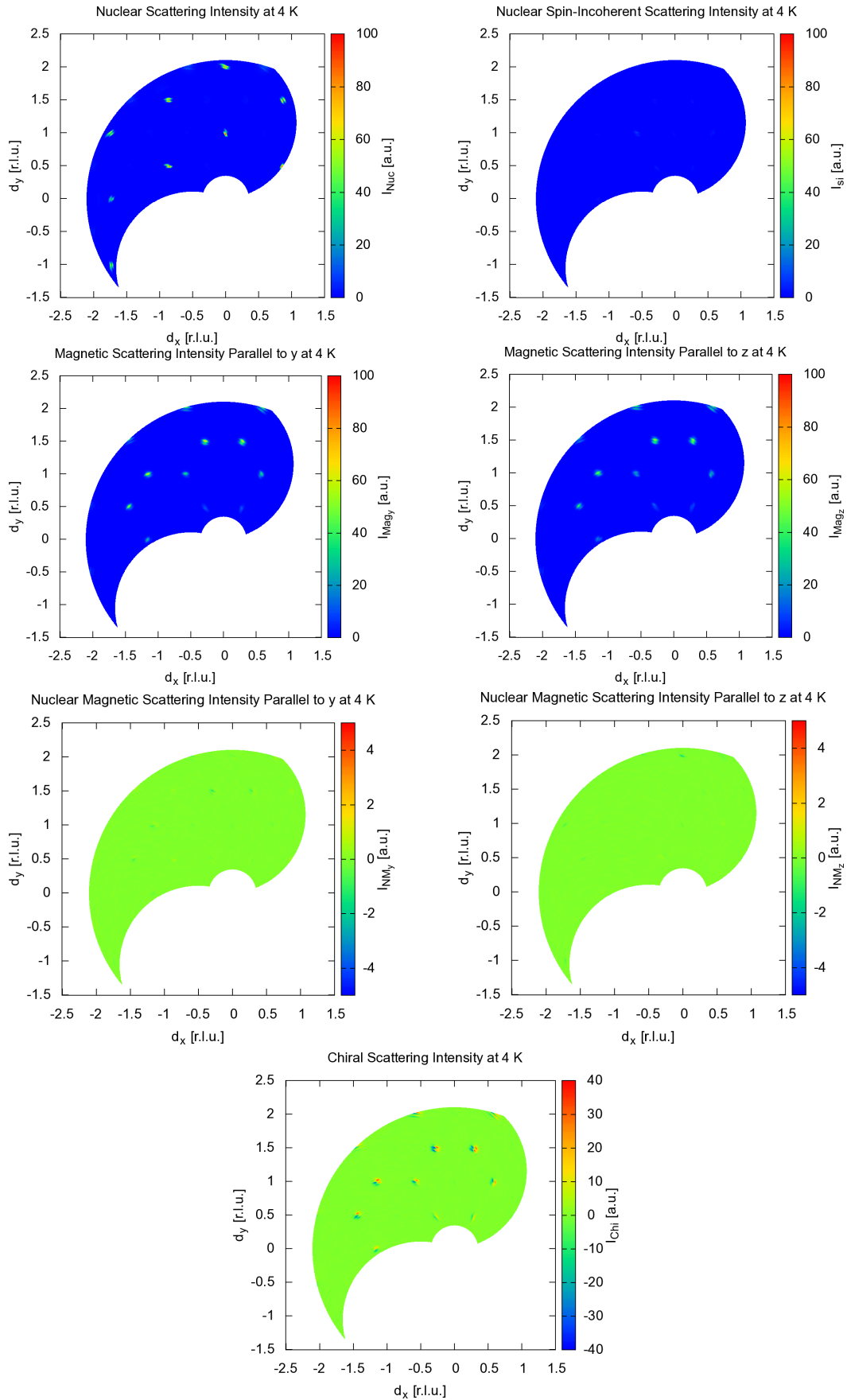


Polarisationsumkehr



**Abbildung 6.15:** Streubilder einer Messreihe am DNS. Abgebildet ist die  $hk_0$ -Ebene des  $CaBaCo_2Fe_2O_7$  bei 4 K. Im spin-flip-Kanal sieht man magnetische Streuung. X non spin-flip (kurz: xnsf) ist im Wesentlichen nukleare Streuung. Polarisationsanalyse aus Kombinationen wie z.B. chirale Streuung =  $(xsf - (-xsf))$  und nuklear-magnetische Streuung par. z =  $(znsf - (-znsf))$ .





**Abbildung 6.16:** Mit xyz-Polarisationsanalyse errechnete Streukomponenten. Nur strukturelle Braggpeaks in nuklearer Streuung. Nuklear-spininkohärent zeigt kleinen diffusen Untergrund. Magnetische Streuung an Momenten parallel zu y und z unterscheiden nur Intensitäten. Keine nuklear-magnetische Streuung. Chirale Streuung auf K-Punkt.

Ähnliches gilt für die nuklear-magnetischen Streuintensitäten. Aus znsf(-znsf) bildet sich der nuklear-magnetische Anteil parallel zu z. Bildet man diese Differenz, zeigt sich beim  $CaBaCo_2Fe_2O_7$  allerdings stets nur eine gleichmäßig verschwindende Intensität. Hier liegen die Bragg-Peaks der Ausgangsmessungen perfekt über einander.

Xnsf ist fast ausschließlich nukleare Streuung. Die Übereinstimmung dieser Messung mit der separierten nuklearen Streuung wundert also nicht. Der nuklear spin-inkohärente Anteil ist, wie in einem früheren Kapitel erwähnt, ein diffuser Untergrundterm. Entsprechend sieht man im Streubild keine Peaks, sondern gleichmäßige, im Vergleich zu den Bragg-peaks kleine Intensität im ganzen abgebildeten k-Raum.

Die magnetischen Streuintensitäten parallel zu y und z sehen fast identisch aus. Die Peaks liegen wie erwartet auf den gleichen Positionen wie bei xsf(nur magnetisch). Die zusätzliche Information beziehen wir in diesem Fall aus der Beobachtung ihrer relativen Intensitäten und deren Temperaturabhängigkeit.

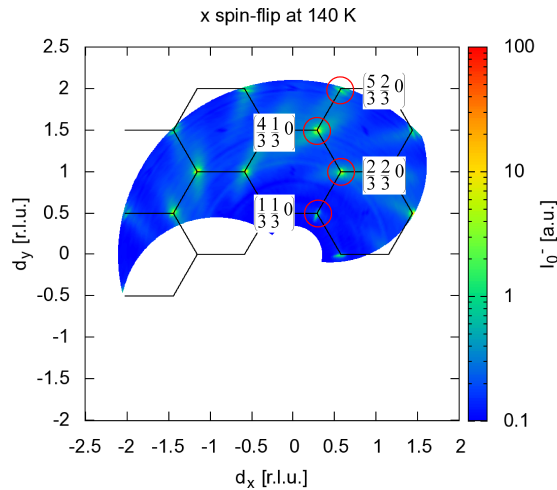
Serien wie diese wurden für viele Temperaturen in den hk0-, hhl- und h0l-Ebenen gemessen und ausgewertet. Im Folgenden wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht die volle Datenmenge zu den Messungen präsentiert, sondern nur die Bilder gezeigt, die die Fragestellung am besten beleuchten.

### Übergangstemperatur $T_N$

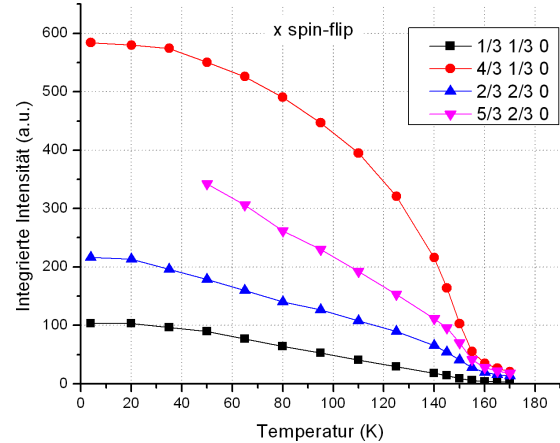
Nachdem das Vorhandensein eines Phasenübergangs zwischen 140 und 190 K festgestellt war, wurde eine genauere Untersuchung des Temperaturverlaufs angesetzt. Wurde bei den bisher präsentierten Übersichtsmessungen der Kristall noch in relativ großen Schritten von zwei Grad gedreht um einen Bereich von  $150^\circ$  in vertretbarer Zeit abzudecken, war nun eine genauere Abbildung der Reflexe gewünscht. Um die Messzeit klein zu halten, wurde der Kristall zwar in Schritten von 0,25 Grad gedreht, dafür aber nur ein kleiner Bereich um vier symmetrisch nicht äquivalente, dicht beieinander liegende Peaks aufgenommen. Ihre Lage und Bezeichnung sind **Abbildung 6.17** zu entnehmen. Ausgewertet wurde die integrierte Intensität entlang eines Schnitts durch den jeweiligen Peak. Als Funktion der Temperatur aufgetragen ergibt sich für x spin-flip der in **Abbildung 6.18** dargestellte Intensitätsverlauf. Durch ihre unterschiedlichen Strukturfaktoren haben die Reflexe unterschiedliche Stärken. Die fehlenden Messpunkte in der  $(\frac{5}{3} \frac{2}{3} 0)$ -Kurve sind auf eine Unterbrechung bei der Messung zurückzuführen. Gemeinsam für alle ist der Intensitätsabfall um 160 K. Der Verlauf läßt auf einen kontinuierlichen Phasenübergang schließen. Aufgrund der relativ geringen Messpunktdichte kann die kritische Temperatur aus dieser Messung nicht genauer als bis auf etwa  $\pm 5$  K bestimmt werden. In diesem Punkt komplementieren sich die makroskopischen und mikroskopischen Messungen. Nimmt man die gute Temperaturgenauigkeit der makroskopischen Messungen hinzu, kann man schlussfolgern, dass  $CaBaCo_2Fe_2O_7$  unterhalb einer Néel-Temperatur  $T_N = 160 \pm 2$  K in eine antiferromagnetisch geordnete Phase übergeht.

### Anisotropie der magnetischen Streuung

Die Polarisationsanalyse erlaubt die separate Betrachtung der Streuung an magnetischen Momenten parallel zur y- und zur z-Richtung, wenn der mittlere Streuvektor parallel zur x-Richtung ausgerichtet ist. Für die durchgeführte Messung, bei der die kristallographische c-Achse und die z-Achse des Instrumentenkoordinatensystems zusammenfallen, erhält man somit einen Messwert für die Streuung an magnetischen Momenten parallel zur c-Achse (parallel z) und einen für die Streuung an magnetischen Momenten senkrecht



**Abbildung 6.17:** Magnetische Streuung bei 140 K mit eingezeichneten Reflexen für Temperaturabhängigkeit.

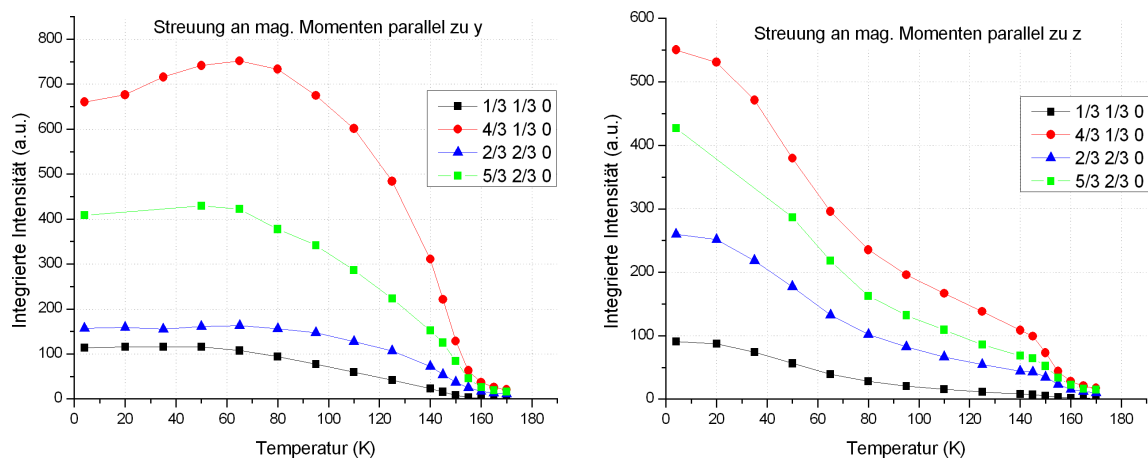


**Abbildung 6.18:** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Streuung ausgedrückt durch x spin-flip.

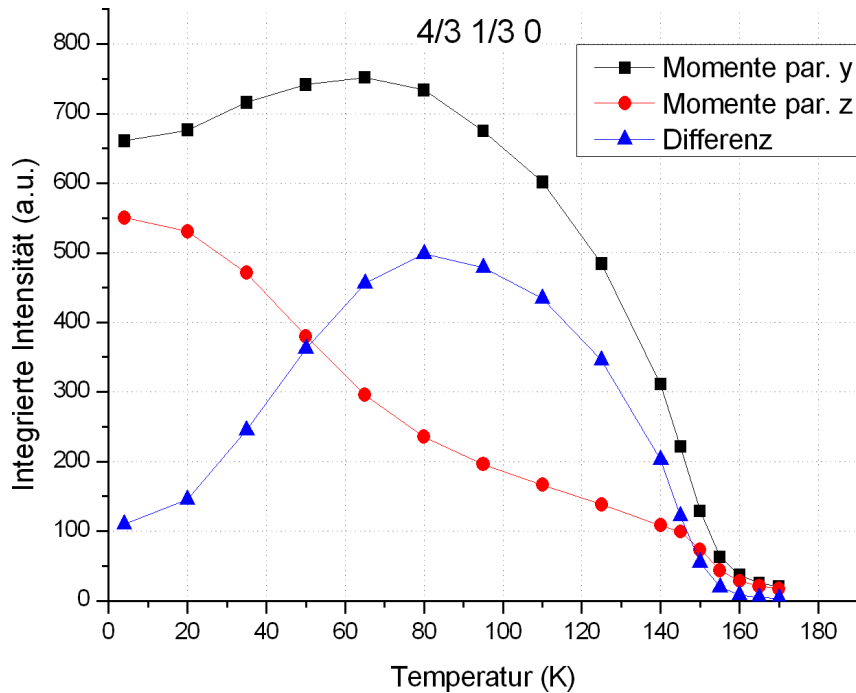
zur c-Achse, d.h. parallel zu den kagome-Ebenen (parallel y). **Abbildung 6.19** zeigt den Temperaturverlauf dieser beiden Richtungen für die vier vermessenen Reflexe. Die Datenpunkte des  $(\frac{5}{3}\frac{2}{3}0)$ -Peaks bei 4 K sind aus einer größeren, ebenfalls bei 4 K durchgeführten Messung rekonstruiert. Diese fand an derselben Probe einige Tage früher statt. Probe und Messaufbau blieben in der Zwischenzeit unverändert.

An den Graphen erkennt man, dass auch unterhalb der Néel-Temperatur das System nicht zur Ruhe kommt; die magnetische Ordnung ist nicht starr. So bleibt die Streuung an magnetischen Momenten parallel zur y-Achse zwischen 20 K und 100 K entweder konstant oder steigt ein wenig, während die Streuung an Momenten parallel zu z im gleichen Intervall stark abfällt.

Der direkte Vergleich an einem einzelnen Peak, in **Abbildung 6.20** an dem besonders starken  $(\frac{4}{3}\frac{1}{3}0)$  demonstriert, weist eine deutliche temperaturabhängige Anisotropie der magnetischen Momente auf. Bei tiefen Temperaturen noch relativ gering, steigt sie an



**Abbildung 6.19:** Magnetische Streuung von Momenten parallel zu y (links) und z (rechts) für verschiedene Reflexe als Funktion der Temperatur.



**Abbildung 6.20:** Streuung an magnetischen Momenten parallel zu y bzw. z am  $(\frac{4}{3}\frac{1}{3}0)$ -Reflex als Funktion der Temperatur.

und erreicht um 80 K ein Maximum, um zur Néel-Temperatur hin wieder kleiner zu werden. Der Vergleich mit der magnetischen Suszeptibilität in Abbildung 6.6, zeigt eine interessante Übereinstimmung des Maximums der Anisotropie hier mit dem Minimum der magnetischen Suszeptibilität dort, bei einer Magnetfeldrichtung senkrecht zur c-Achse. Bedenkt man, dass in einer antiferromagnetisch geordneten Struktur ein Magnetfeld ein Moment bedeutend leichter senkrecht zu seiner Richtung als parallel dazu ausrichten kann, so ist der simultane Abfall der Streuung an Momenten parallel zu c (=z) und der Suszeptibilität senkrecht zu c schlüssig.

### Chirale Terme

Die Polarisationsanalyse erlaubt es auch chirale Terme im Streubild nach Gleichung 3.42 sichtbar zu machen. Diese werden durch Kreuzprodukte in Gleichung 3.35 hervorgerufen. Es sind reine Interferenzterme und die Antisymmetrie des Kreuzprodukts spiegelt sich in der Form ihrer Reflexe wieder. Die charakteristische antisymmetrische Form ist in **Abbildung 6.21** im Querschnitt dargestellt. Im Streubild der  $hk0$ -Ebene bei 4 K (**Abbildung 6.22**) erkennt man sie mehrfach. Tatsächlich sind sie auf allen K-Punkten zu finden, genau wie die magnetischen Reflexe generell.

Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit ergab eine Korrelation zwischen der Intensität der Streuung an magnetischen Momenten parallel zu z und der chiralen Streuung. In **Abbildung 6.23** sind diese Terme gemeinsam für den  $(\frac{4}{3}\frac{1}{3}0)$ -Peak aufgetragen. Die integrierte Intensität der chiralen Streuung ist dabei der Betrag der Fläche unter der Kurve, sowohl bei positiven als auch bei negativen Intensitäten. Bei allen überprüften Reflexen war das Temperaturverhalten der beiden Beiträge sehr ähnlich.

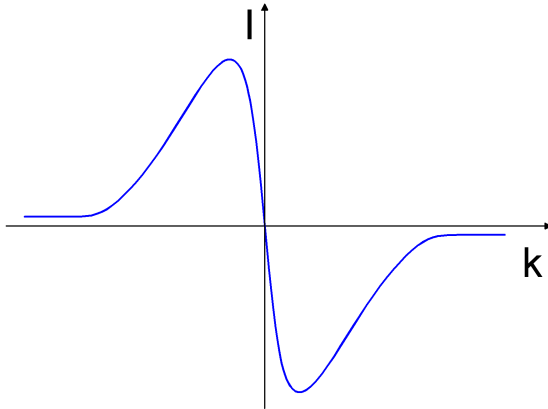


Abbildung 6.21: Form eines chiralen Peaks.

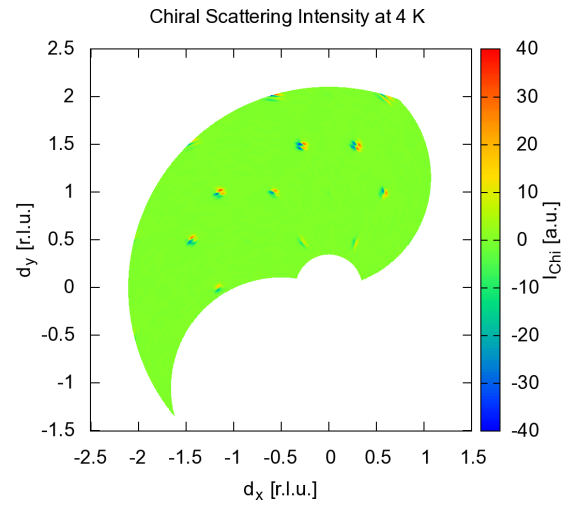


Abbildung 6.22: Chirale Beiträge in der  $hk_0$ -Ebene bei 4 K.

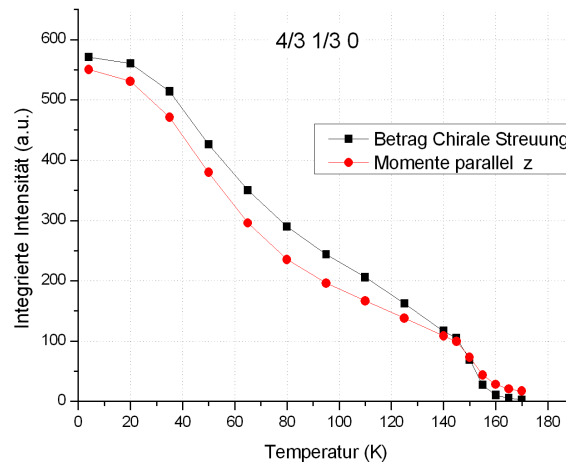
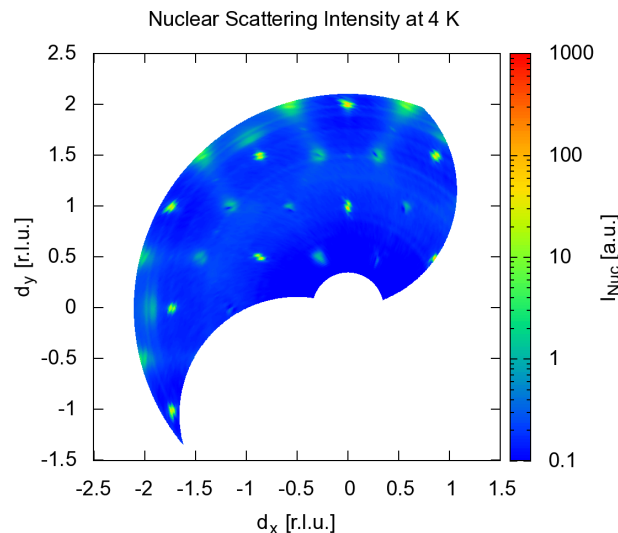


Abbildung 6.23: Temperaturverlauf der chiralen und der Streuung von magnetischen Momenten parallel zu  $z$ .

## Reflexe mit gemischten Streuintensitäten

Bei genauem Hinsehen, entdeckt man an den Positionen der typischerweise magnetischen Reflexe auch nukleare Anteile. Der Effekt ist nicht groß und wäre ohne die Polarisationsanalyse wahrscheinlich nicht aufgefallen. **Abbildung 6.24** zeigt das zugehörige Streubild mit logarithmischer Skala. Zusätzlich zu den starken Hauptstruktureflexen sieht man auf den Ecken der Hexagons diffusere Intensitäten. Dem Anschein nach, werden sie nach außen hin, also zu größeren Impulsüberträgen, stärker. Alle bisherigen Ergebnisse zeigen



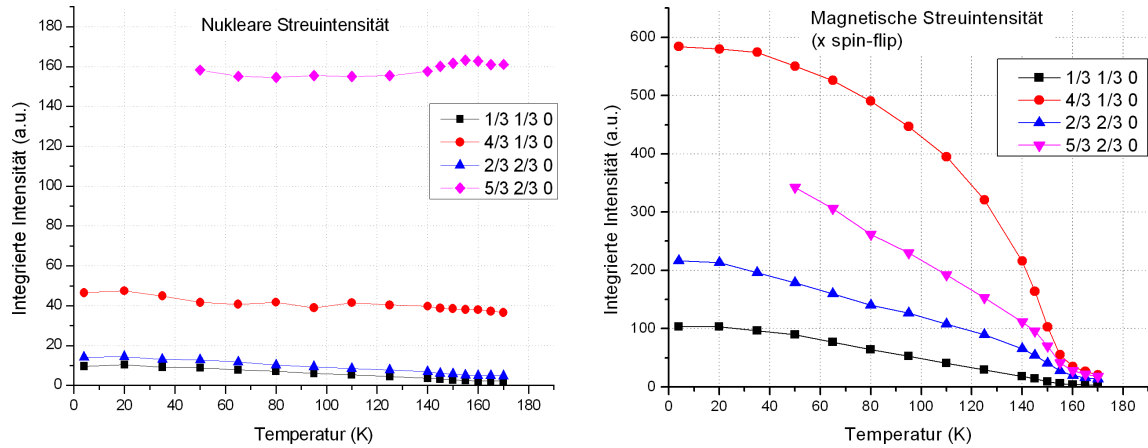
**Abbildung 6.24:** Separierter nuklearer Anteil der Streuintensität in der  $hk0$ -Ebene bei 4 K mit logarithmischer Skala.

keinerlei Anzeichen einer strukturellen Veränderung des Gitters bei Temperaturänderung. Somit muss ein nuklearer Reflex eine temperaturunabhängige Intensität haben. In **Abbildung 6.25** ist links die separierte nukleare Intensität auf den vier bereits oft gezeigten Peaks zu sehen. Die Intensität wird, wie bereits auf dem Streubild erahnt, zu größeren  $|\vec{Q}|$  immer stärker. Die Intensität bleibt auch weitgehend konstant, sodass man davon ausgehen kann, dass es sich hier um echte nukleare Streuung handelt. Der direkte Vergleich mit der rechts abgebildeten magnetischen Streuintensität zeigt, dass, zumindest für den  $(\frac{5}{3}\frac{2}{3}0)$ -Reflex, der nukleare Beitrag keineswegs gegenüber dem magnetischen vernachlässigbar ist.

Für zukünftige Messungen der magnetischen Intensitäten heißt dies, dass sie entweder mit Polarisationsanalyse durchgeführt werden müssen, oder aber bei zwei Temperaturen, oberhalb und unterhalb der Néel-Temperatur um nukleare und magnetische Intensitäten unterscheiden zu können. Leider war dies zum Zeitpunkt der HEIDI-Messung nicht bekannt.

## Weitere Beobachtungen aus DNS-Messungen

Es wurden in mehrere Richtungen orientierte Kristalle gemessen, alle bisher präsentierten Ergebnisse stammen jedoch aus Messungen an der  $hk0$ -Ebene. Das liegt daran, dass diese deutlich ergiebiger war als die Übrigen. In der  $h0l$ -Ebene konnten keine magnetischen Reflexe beobachtet werden. Die Messungen der  $hhl$ -Ebene ergaben keine noch nicht beobachteten Reflexe. Die Periodizität der magnetischen Streuung ist in  $c$ -Richtung also



**Abbildung 6.25:** Nukleare (links) und magnetische Streuung (rechts) als Funktion der Temperatur für 4 Peaks.

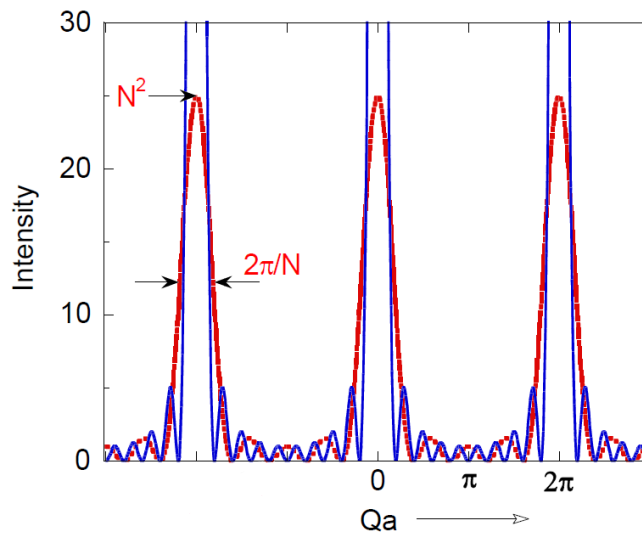
identisch der strukturellen. Nur der K-Punkt bestimmt die magnetischen Ordnungsvektoren. Ein angestrebter Vergleich der Peakbreiten kam aufgrund der geringen Auflösung des Instruments zu keinem Ergebnis. Die Polarisationsanalyse wurde bei allen Messungen angewandt. Damit wurden auch nach Gleichung 3.43 und 3.44 die nuklear-magnetischen Komponenten berechnet. Sie haben ihren Ursprung in Korrelationen zwischen atomaren Besetzungen und Spinausrichtungen, wie z.B. bei magnetoelastischen Effekten. In keiner Messung waren diese Streuanteile auszumachen. Diese Korrelation scheint es im  $\text{CaBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$  nicht zu geben.

### 6.2.3 Ergebnisse der Messung am PANDA

Die Messungen am Dreiachsenspektrometer PANDA dienen vornehmlich der Untersuchung der Magnonendispersion, welche nicht Thema dieser Arbeit ist. Da dieses Instrument jedoch über eine vorzügliche Auflösung verfügt und etwas Zeit übrig war, konnten noch andere Messungen durchgeführt werden. Eine war die Vermessung eines magnetischen Peaks entlang zweier Richtungen; einmal in der  $ab$ -Ebene und einmal entlang  $c$ . Es lässt sich zeigen [10], dass die Streuintensität eines dreidimensionalen periodischen Gitters mit Periodizitäten  $N$ ,  $M$  und  $P$  entlang der Gittervektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$ , durch die Lauefunktion

$$I(\vec{Q}) \propto |\alpha|^2 \cdot \frac{\sin^2 \frac{1}{2} N \vec{Q} \cdot \vec{a}}{\sin^2 \frac{1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{a}} \cdot \frac{\sin^2 \frac{1}{2} M \vec{Q} \cdot \vec{b}}{\sin^2 \frac{1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{b}} \cdot \frac{\sin^2 \frac{1}{2} P \vec{Q} \cdot \vec{c}}{\sin^2 \frac{1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{c}} \quad (6.5)$$

ausgedrückt werden kann. **Abbildung 6.26** zeigt die Funktion entlang der Gitterrichtung



**Abbildung 6.26:** Lauefunktion für ein in  $\vec{a}$ -Richtung  $N$ -periodisches Gitter. Die Peakhöhe ist bestimmt durch  $N^2$ , die Peakbreite durch  $\frac{2\pi}{N}$ . Rot eingezeichnet ist der Fall  $N=5$ , blau  $N=10$ . Aus [10].

$\vec{a}$  geplottet. Die Peaks entsprechen den Braggreflexen. Deren Höhe ist bestimmt durch das Quadrat der Periodizität und die Breite durch das Verhältnis  $\frac{2\pi}{N}$ . Je schärfer der Peak, desto mehr Perioden tragen zu seiner Entstehung bei. Im realen Kristall können die Halbwertsbreiten der Braggreflexe Aufschluss über die Domänengrößen entlang der gemessenen Richtung geben.

**Abbildung 6.27** zeigt die gemessenen Kurven. Die linke Grafik entspricht dem Scan in der  $hk0$ -Ebene in  $hk$ -Richtung, die Rechte dem Scan in der  $hhl$ -Ebene in  $l$ -Richtung. Aus den Gauss-Fits ergeben sich Halbwertsbreiten von  $0,037 \text{ \AA}^{-1}$  entlang  $hk$  und  $0,039 \text{ \AA}^{-1}$  entlang  $l$ . Es gibt also keinen Hinweis auf anisotrope Domänengrößen.



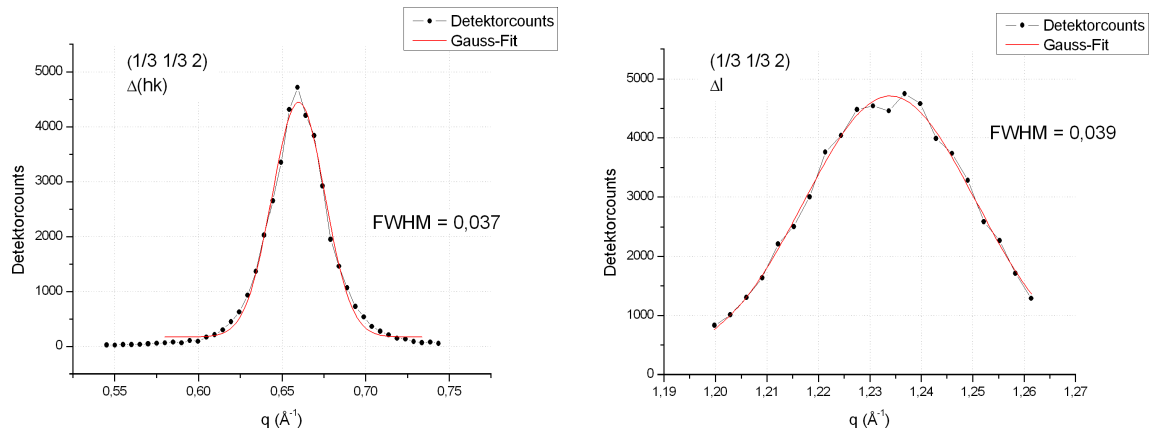


Abbildung 6.27: Scans und Gauss-Fits über den  $(\frac{1}{3}\frac{1}{3}2)$ -Peak entlang hk (links) und entlang l (rechts).

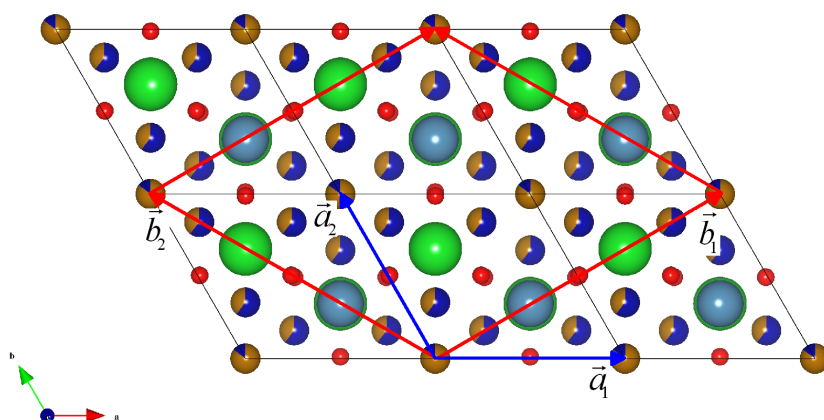


# Kapitel 7

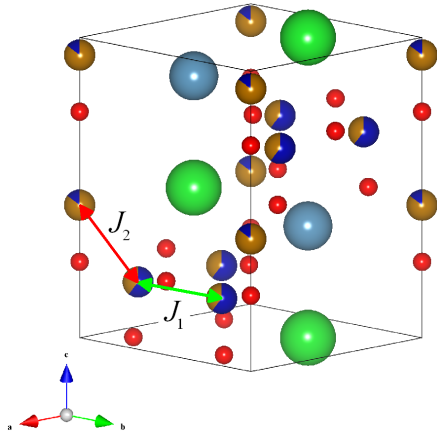
## Modellrechnung und Monte Carlo-Simulation

### 7.1 Die magnetische Einheitszelle

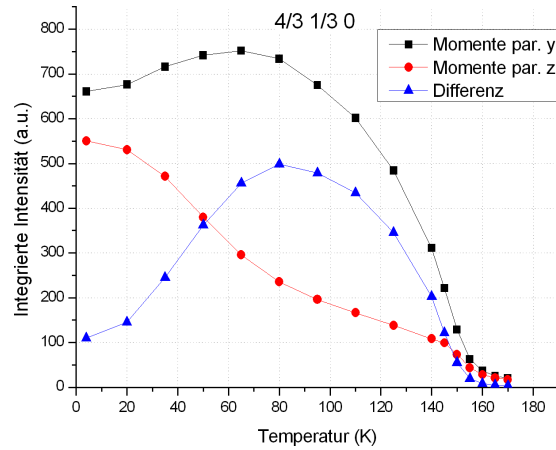
Aus den durchgeführten Streuexperimenten ist klar geworden, dass eine Antiferromagnetische Ordnung mit dreifach vergrößerter Einheitszelle in der  $ab$ -Ebene vorliegt. In  $c$ -Richtung wurden keine weiteren magnetischen Reflexe beobachtet, die eine Veränderung der Zellgröße in dieser Dimension angezeigt hätten. Die reziproken Gitter wurden bereits in **Abbildung 6.14** gezeigt. Im direkten Raum ergibt sich aus Fouriertransformation das in **Abbildung 7.1** gezeigte Bild. Von Bedeutung sind hier die 24 magnetischen Ionen  $Fe^{3+}$  und  $Co^{2+}$  innerhalb der Zelle, sie bilden die Grundlage der rechnerischen Behandlung der magnetischen Eigenschaften des Systems.



**Abbildung 7.1:** Strukturelle Gittervektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  und Basisvektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  der magnetischen  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Zelle im Ortsraum.



**Abbildung 7.2:** Austauschintegrale können auf  $J_1$  innerhalb der kagome-Ebene und  $J_2$  aus der Ebene heraus reduziert werden.



**Abbildung 7.3:** Temperaturabhängigkeit der magnetischen Streuung an Momenten senkrecht und parallel zur c-Achse.

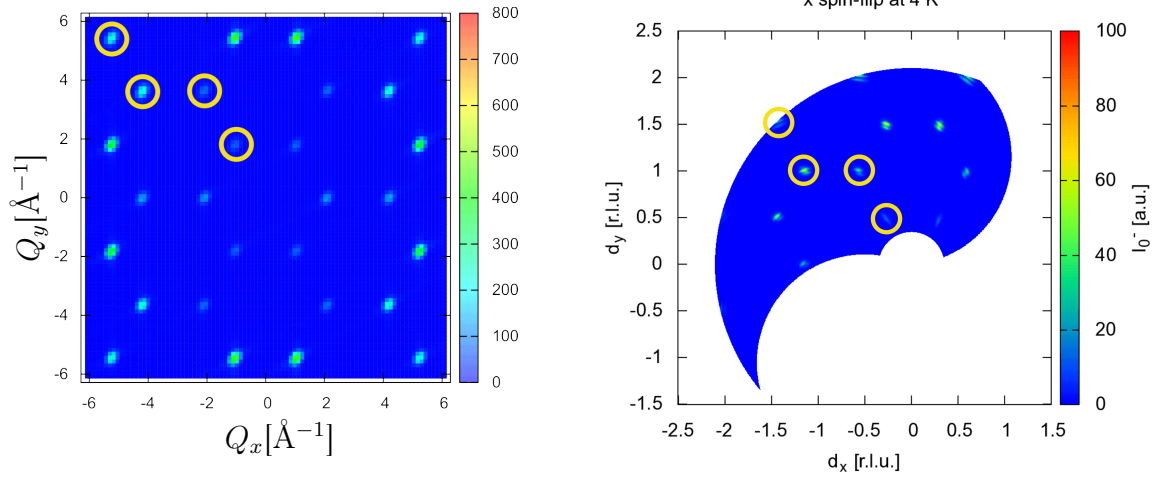
## 7.2 Monte Carlo-Simulationen

Aufbauend auf Programmcode zur Monte Carlo-Simulation von Dr. Werner Schweika wurde versucht die Spinstruktur des Systems auf Grundlage eines konkreten Hamiltonoperators abzubilden. Der Code erlaubt die Simulation und die Ausgabe unter anderem in Form von simulierten Streubildern und als visualisierte Spinbilder im Ortsraum. Als erster Input diente der isotrope Heisenberg-Hamiltonian für nächste Nachbarn

$$H = - \sum_{i,j} J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (7.1)$$

$J_{i,j}$  bezeichnet darin das Austauschintegral zwischen den Spins  $i$  und  $j$ . Für ähnliche Systeme gibt es von anderen Gruppen bereits Simulationen. Insbesondere die ausführliche Arbeit von Khalyavin et al. [15] lieferte nützliche Anregungen für unsere Konfiguration. In [19] wurde gezeigt, dass die vier verschiedenen Austauschintegrale zwischen den magnetischen Ionen innerhalb eines Fehlers von 5 % durch nur zwei angenähert werden können.  $J_1$  wirkt zwischen Spins innerhalb einer kagome-Ebene (in plane),  $J_2$  bei Wechselwirkungen zwischen Spins innerhalb und außerhalb der kagome-Ebene (out of plane). **Abbildung 7.2** zeigt die Verbindungslinien. **Abbildung 7.3** zeigt nochmal die Anisotropie der magnetischen Streuung. Für tiefe Temperaturen wurde nur geringe Anisotropie gemessen. Ein isotroper Hamiltonoperator könnte hier das System beschreiben. Um die Temperaturabhängigkeit der Anisotropie zu beschreiben wurde versucht Anisotrope Terme in die Rechnung einzubringen. Erster Ansatz war die systematische Variation des Verhältnisses zwischen den Wechselwirkungsstärken  $J_1$  und  $J_2$ . Die beste Übereinstimmung mit den von uns beobachteten Streuexperimenten wiesen die Werte  $J_1=-1$  und  $J_2=-1,5$  auf. **Abbildung 7.4** zeigt zwei Streubilder mit guter Übereinstimmung. Links das simulierte Streubild in der  $hk0$ -Ebene für tiefe Temperaturen, d.h.  $T \ll J$ . Rechts ist das gemessene Streubild im  $x$  spin-flip-Kanal der  $hk0$ -Ebene bei 4 K zu sehen, also die magnetische Streuung in der geordneten Phase. Zu erkennen ist die gleiche hexagonale Symmetrie. Auch die relativen Stärken der markierten Bragg-Peaks sind ähnlich.

Im Ortsraum konvergiert die Simulation für diese Einstellungen gegen die in **Abbildung**



**Abbildung 7.4:** Vergleich Simulation und Experiment. Links simuliertes Streubild für Austauschintegrale  $J_1=-1$  und  $J_2=-1,5$ . Rechts Streubild am DNS. Magnetische Streuung der  $hk0$ -Ebene im  $x$  spin-flip-Kanal.

**7.5** dargestellt Spinkonfiguration. Gezeigt ist die  $ab$ -Ebene mit den Basisvektoren der magnetischen Einheitszelle. Grün sind die Fe-Positionen, blaue und rote Pfeile kennzeichnen Ionen in zwei benachbarten kagome-Ebenen. Wie man sieht bilden sich Cluster gleichgerichteter Spins auf den kagome-Plätzen um die Fe-Ionen aus, zu denen sie antiparallel ausgerichtet sind. Die Cluster ordnen sich untereinander in  $120^\circ$ -Stellung. Betrachtet man auch die dritte Raumrichtung sieht man, dass die Cluster sich in Säulen entlang der  $c$ -Richtung fortsetzen. Bemerkenswert ist die Ferro-Ausrichtung nächster Nachbarn auf dem kagome-Gitter trotz stark antiferromagnetischer Kopplung. Es handelt sich um ein sehr stark frustriertes System. Für höhere Temperaturen verwischt das klare Bild etwas, wie in **Abbildung 7.6** zu sehen. Im Mittel bleiben die Spinrichtungen erhalten, jedoch weichen die Einzelmomente von ihrer perfekt kollinearen Ausrichtung immer stärker ab.

Die oben gezeigten Streubilder sind gut genug um zu behaupten, dass die gefundene Ordnung ein Schritt in die richtige Richtung ist. Der benutzte Heisenberg-Hamiltonian enthält keinen Term der eine Kopplung von Orts- und Spinraum mit sich führt. So kann er die am DNS entdeckte temperaturabhängige Anisotropie der magnetischen Streuung genauso wenig beschreiben wie die chirale Streuung. Der Hamiltonian muss um einen Anisotropieterm erweitert werden. Als Erstes wurde versucht einen single-ion-Term

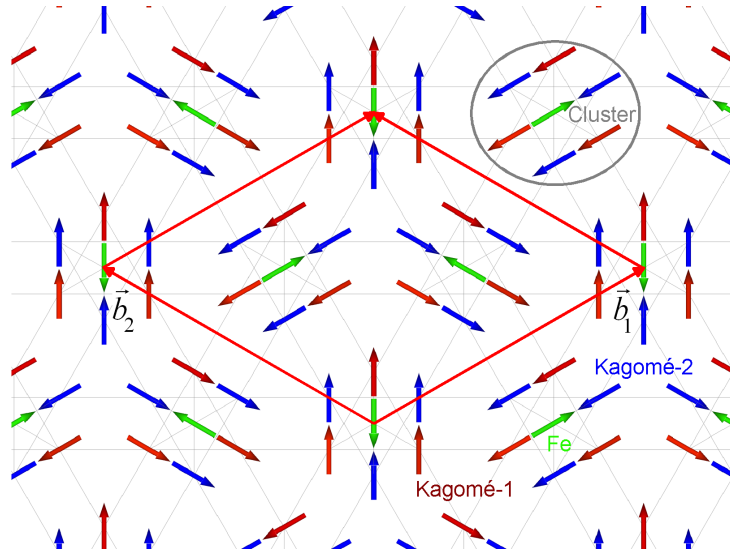
$$E_{si} = c \cdot S_z^2 \quad (7.2)$$

dem Hamiltonian zuzufügen. Außerdem wurden Rechnungen mit einer Austausch-anisotropie

$$J_{xx} = J_{yy} \neq J_{zz} \quad (7.3)$$

durchgeführt. Keine dieser Optionen führte jedoch zu besseren Übereinstimmungen. Im Gegenteil zerstörten sie die  $60^\circ$ -Symmetrie des Streubilds und konnten somit nicht richtig sein. Eine Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung [21]

$$E_{DM} = \vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2) \quad (7.4)$$



**Abbildung 7.5:** ab-Ebene im direkten Gitter. Spinstellung im Grundzustand der laut Monte Carlo-Simulation mit  $J_1=-1$  und  $J_2=-1,5$  bevorzugten Anordnung. Blaue und rote Pfeile sind kagome-Plätze in benachbarten Ebenen, grün sind Fe-Plätze.

wäre eine weitere naheliegende Möglichkeit, die für unser nicht-zentrosymmetrisches System in Frage käme, aber noch nicht untersucht werden konnte.

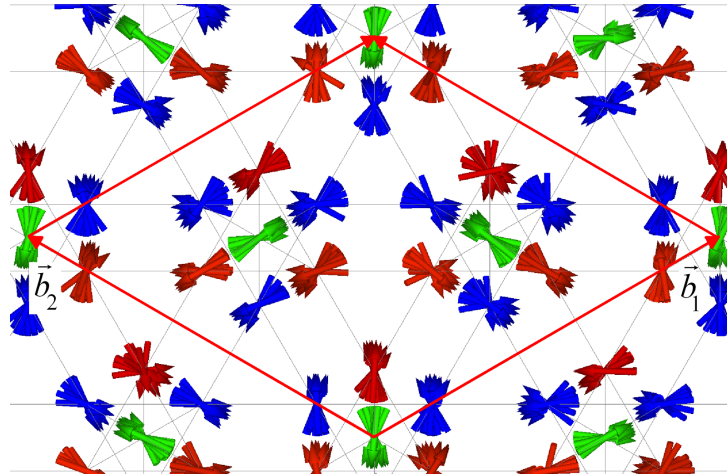
Unabhängig von der Simulation wurde ein Programm geschrieben um die Strukturfaktoren der magnetischen Zelle auszurechnen und sie mit Messdaten zu vergleichen. Der berechnete Strukturfaktor des Reflexes (hkl) hat die Form

$$F_{hkl} = \sum_{\nu} \sum_j^{EZ} b_j \cdot e^{2\pi i(hx_{\nu} + ky_{\nu} + lz_{\nu})} \cdot f_{m_{\nu}}(\vec{Q}) \cdot S_{\nu} \cdot [(\vec{e}_Q \times \vec{e}_{S_{\nu}}) \times \vec{e}_Q]. \quad (7.5)$$

Es wird summiert über alle Plätze  $\nu$  der (magnetischen) Einheitszelle. Für jeden Platz wird summiert über den mit der Besetzungswahrscheinlichkeit  $b$  skalierten Phasenfaktor  $e^{i\vec{Q}\vec{R}}$  multipliziert mit dem magnetischen Formfaktor  $f_m$ , der Spinquantenzahl  $S$  und dem Vektor  $(\vec{e}_Q \times \vec{e}_{S_{\nu}}) \times \vec{e}_Q$ , der dafür sorgt, dass nur der auf dem Streuvektor  $\vec{Q}$  senkrechte Anteil des Spins beiträgt.  $\vec{e}_Q$  ist der Einheitsvektor in Richtung von  $\vec{Q}$  und  $\vec{e}_{S_{\nu}}$  der Einheitsvektor in Spinrichtung. Das Betragsquadrat dieses Strukturfaktors ist proportional zur Streuintensität.

Dem Programm wurde das aus der Simulation erhaltenen und in **Abbildung 7.5** gezeigten Spinkonfiguration als Eingabe übergeben. Die Atompositionen in der Zelle wurde aus der Strukturverfeinerung übernommen. Die Strukturfaktoren wurden nun für die Liste von Reflexen errechnet, die in der magnetisch geordneten Phase am HEIDI gemessen worden waren. Die aus den Strukturfaktoren errechneten Intensitäten wurden mit einem konstanten Faktor multipliziert und sind in **Abbildung 7.7** den gemessenen gegenübergestellt.

Gemessen und gerechnet wurden 185 gruppenweise symmetrisch äquivalente Reflexe. Zunächst fällt auf, dass die gerechneten Auslöschungen recht gut mit denen der Messung übereinstimmen. Bei den meisten Peaks liegen die Intensitäten nicht weit auseinander, aber bei  $|Q|=1,39 \text{ \AA}^{-1}$ , was dem Reflex (102) und seinen symmetrisch Äquivalenten ent-



**Abbildung 7.6:** Spinstellung nach Monte Carlo-Simulation bei  $0 < T < T_N$ . In dieser Aufsicht sind 12 Zellen über einander in  $c$ -Richtung zu sehen. Die mittlere Ausrichtung einer Spin-Säule entspricht der des Grundzustands, die Abweichungen der einzelnen Spins von diesem Mittelwert wächst mit der Temperatur bis bei  $T_N$  die Ordnung zusammenbricht.

spricht, ist der Fehler riesig. Das oben betrachtete Streubild und der Vergleich mit den DNS-Daten liefern nur 4 verschiedene Peaks, die einigermaßen übereinstimmen. Dieses Bild zeigt, dass auch für viele Reflexe das Modell in groben Zügen stimmt. Als Grundlage für weitere Verfeinerungen stellt es einen wichtigen Schritt zur Lösung der magnetischen Ordnung im  $CaBaCo_2Fe_2O_7$  dar.

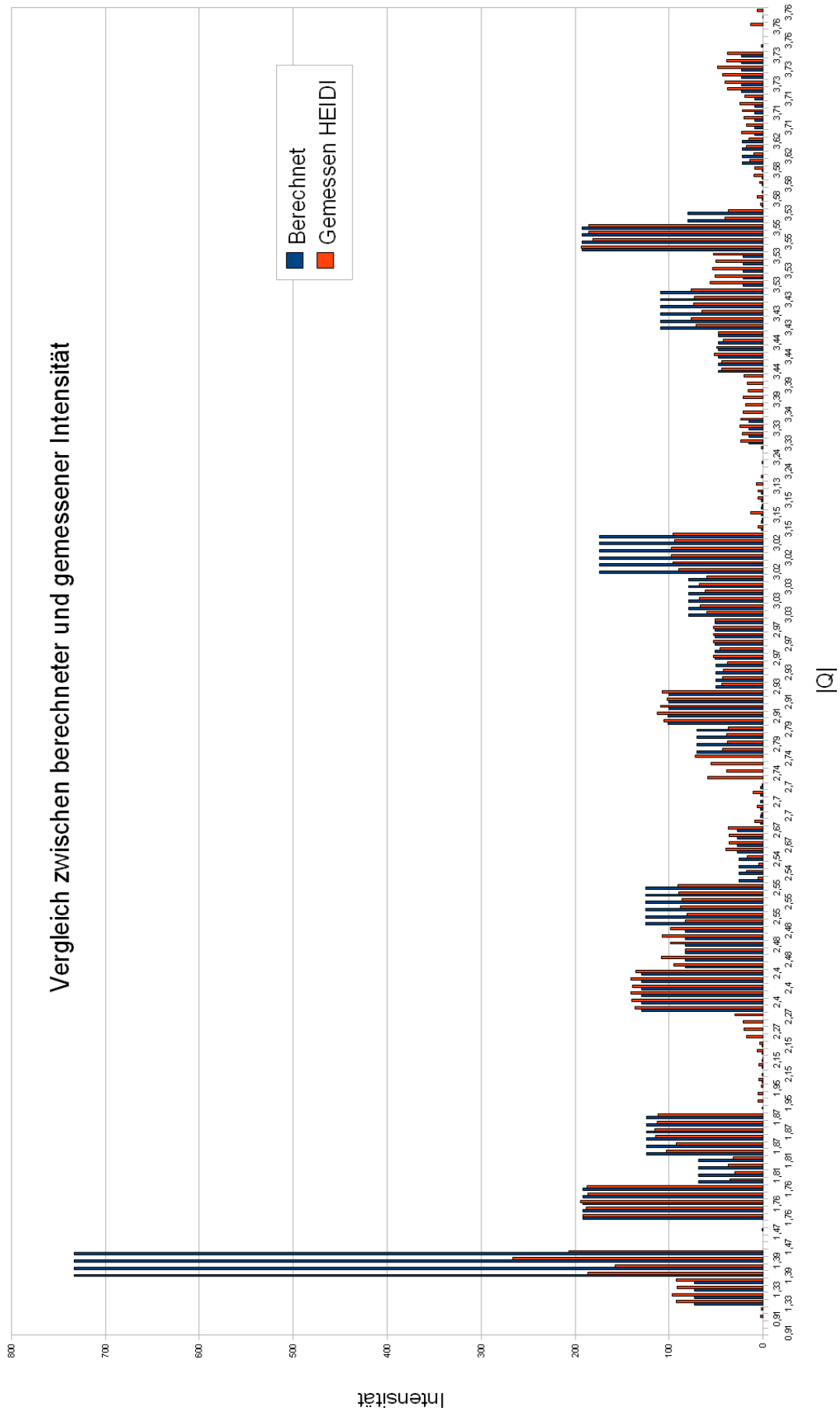


Abbildung 7.7: Vergleich der für die simulierte Struktur berechneten und am HEIDI gemessenen magnetischen Streuintensitäten.



# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

Es sind Messungen der Magnetisierung zwischen 4 K und 1000 K durchgeführt worden. Die  $\frac{1}{\chi}$ -Kurve zeigt dabei oberhalb von etwa 720 K paramagnetisches Verhalten. Bei 720 K kann allerdings noch kein echter paramagnetischer Bereich vorliegen, denn die antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen im Material sind noch deutlich stärker. Trotzdem wurde aus der Kurve der inversen Suszeptibilität im Bereich oberhalb von 720 K eine Weiss-Temperatur von etwa -1500 K ermittelt. Sie kann als Anhaltspunkt für den tatsächlichen Wert dienen.

Im Temperaturbereich zwischen 160 K und 720 K zeigt der Stoff exponentielles Relaxationsverhalten, was für ein Spinglas spricht, aber keine frequenzabhängige Suszeptibilität, was wiederum dagegen spricht. Hysterese und Magnetisierungskurve lassen auch den Schluss auf kleine ferromagnetische Momente in der Probe zu.

Unterhalb von 160 K liegt antiferromagnetische Ordnung vor.

Nach Messungen zur Strukturbestimmung am Neutronen-Einkristalldiffraktometer HEIDI konnte  $\text{CaBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$  gut als der hexagonalen Symmetriegruppe  $P6_3mc$  zugehörig beschrieben werden. Die Gittervektoren wurden zu  $\vec{a}_1 = \vec{a}_2 = 6,338 \text{ \AA}$  und  $\vec{a}_3 = 10,211 \text{ \AA}$  bestimmt. Aus der Strukturverfeinerung folgt, dass die Sauerstoff-Tetraeder nicht plan in einer Ebene liegen, sondern zu einander leicht verkippt sind. Die kagome-Ebenen aus magnetischen Ionen sind desweiteren nicht ideal gleichförmig. Die Abstände zwischen einzelnen Ionen unterscheiden sich je nachdem ob sie um eine Eisen-Säule herum angeordnet sind oder nicht. Ebenso ist der Abstand von Co-Platz zu Fe-Platz abhängig davon, ob man vom Fe-Ion in c-Richtung nach unten oder oben geht.

Ausführliche Messungen mit xyz-Polarisationsanalyse am DNS haben die Funktionalität dieser Methode nachgewiesen. Der Übergang in eine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung unterhalb von  $T_N=160 \text{ K}$  konnte gezeigt werden. Die magnetische Bragg-Peaks wurden auf den K-Punkten der ersten Brillouin-Zone gefunden. Die magnetische Einheitszelle erwies sich als  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur in der ab-Ebene mit beibehaltener Periodizität der nuklearen Zelle in c-Richtung.

In der geordneten Phase konnte durch Polarisationsanalyse der unterschiedliche temperaturabhängige Verlauf der magnetischen Momente parallel und senkrecht zur kristallographischen c-Achse gezeigt werden. Die Spins ordnen sich bei sinkender Temperatur um, so dass sie zunächst in Mehrzahl senkrecht zur c-Achse gerichtet sind, um sich bei Temperaturen von etwa 4 K wieder annähernd isotrop zu verhalten. Das Maximum dieser Anisotropie liegt bei etwa 80 K.

Es wurden chirale magnetische Streuintensitäten auf den K-Punkten gemessen. Ihre Stärke korreliert mit der der Streuung an magnetischen Momenten senkrecht zur c-Achse.

Mit Monte Carlo-Simulationen konnte für einen einfachen Heisenberg-Hamiltonian mit zwei verschiedenen Austauschwechselwirkungen  $J_1$  und  $J_2$  eine Gleichgewichtslage der Spinausrichtungen in der magnetischen Einheitszelle bestimmt werden.  $J_1$  bezeichnete dabei das Austauschintegral zwischen zwei Ionen innerhalb einer kagome-Ebene,  $J_2$  das zwischen einem Ion in der Ebene und einem trigonalen (Fe-) Platz. Das günstigste Verhältnis  $\frac{J_1}{J_2}$  wurde zu  $\frac{1}{1,5}$  bestimmt. Die simulierten Streubilder dieser Konfiguration stimmen qualitativ gut mit den am DNS bei 4 K gemessenen magnetischen Streubildern überein. Eine konkrete Rechnung um quantitative Übereinstimmung mit gemessenen magnetischen Intensitäten zu überprüfen zeigte einige Übereinstimmungen bezüglich Intensitäten und Auslöschungen, offenbarte bei manchen Reflexen aber auch große Schwächen.

Hinzu kommt, dass das einfache Modell weder die gemessene temperaturabhängige Anisotropie der magnetischen Streuintensitäten parallel und senkrecht zur c-Richtung, noch die chirale Streuung erklären kann. Versuche mit single-ion- und Austauschanisotropie das Ergebnis zu verbessern misslangen. Eine Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung ist für unsere Verbindung erlaubt und könnte die beobachteten Effekte erklären.

## Ausblick

Die bisherigen Erfahrungen zeigen, dass es bei den makroskopischen Messungen noch Verbesserungspotential gibt. Mit um eine Größenordnung größeren Feldstärken könnten die Magnetisierungsmessungen zu schlüssigeren Resultaten führen. Ebenso sollte nach Möglichkeit versucht werden, an einem SQUID die AC-Suszeptibilität zu überprüfen.

Am Spektrometer DNS werden in nächster Zeit voraussichtlich Umbauten fertiggestellt, die erlauben die Eingangswellenlänge der Neutronen zu variieren. Hierdurch würde ein größerer Bereich des k-Raums für Untersuchungen mit xyz-Polarisationsanalyse zugänglich, die zusätzliche Information bringen könnten.

Polarisationsaufgelöste Messungen an einem Gerät wie HEIDI wären eine weitere Möglichkeit um über Strukturverfeinerung mehr über die magnetische Ordnung herauszufinden.

Die Monte Carlo-Simulation ist auf gutem Weg. Auf der gefundenen Spinkonfiguration aufbauend, könnten Anpassungen des Hamiltonoperators, beispielsweise durch Einführen eines Dzyaloshinskii-Moriya-Terms, die Übereinstimmung mit dem Experiment entscheidend verbessern.

Johannes Reim, dessen Arbeit die Dynamik dieses Systems zum Thema hat, wird an einigen der genannten Punkte sicherlich anknüpfen können. Ich wünsche ihm viel Erfolg und genauso viel Spaß bei der Aufgabe, wie ich ihn hatte.

---

## Danksagung

Allen Mitarbeitern des JCNS-2 und PGI-4 (ehemals IFF-4) möchte ich herzlich danken. Die freundschaftliche Atmosphäre und die enorme Hilfsbereitschaft aller Kollegen hat sowohl zum Gelingen dieser Arbeit als auch zu einem lehrreichen und schönen Jahr am Forschungszentrum Jülich entscheidend beigetragen. Insbesondere möchte ich danken:

**Dr. Werner Schweika** für die großartige Betreuung. Seine geduldigen Erklärungen und sein vorgelebter Enthusiasmus für die Forschung waren eine echte Bereicherung. Ich habe viel gelernt, danke schön!

**Prof. Dr. Thomas Brückel** für die Möglichkeiten, die er mir an seinem Institut eröffnet hat.

**Prof. Dr. Uwe Klemradt** für die Übernahme der Zweitkorrektur.

**Dr. Martin Valldor** für die immer tadellosen Proben und mehr noch für die freundschaftlichen und lehrreichen Unterhaltungen.

**Artur Glavic** für die oft notwendige Unterstützung, sei es bei Programmierungsaufgaben oder allgemeineren fachlichen Problemen. Immer zur Stelle und immer hilfsbereit und freundlich - bewundernswert.

**Dimitrios Bessas, Jost de Groot, Elisabeth Josten und Anne Möchel** für ihre Anleitung an PPMS und MPMS. Hätte ich jedes Mal das Manual gelesen, wäre ich heute noch nicht fertig.

**Martin Hoppe** fürs Korrekturlesen.

**Familie und Freunden** dafür, dass Ihr da seid.



# Literaturverzeichnis

- [1] Nsm archive-boron nitride(bn)-band structure.  
<http://www.ioffe.ru/sva/nsm/semicond/bn/bandstr.html>.
- [2] G. Aminoff and R. Blix. Contributions to the mineralogy of längban. vi. on the structure and chemical composition of swedenborgite. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 11(4), 1933.
- [3] Gregori Aminoff. *Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie*, 60(262), 1924.
- [4] Neil W. Ashcroft and David N. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2007.
- [5] G.E. Bacon. *Neutron Diffraction*. Oxford University Press, 1975.
- [6] K. Binder and D.W. Heerammn. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Springer, 1997.
- [7] K. Binder and A. P. Young. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Reviews of Modern Physics*, 58(4):801, October 1986.
- [8] M. Blume. Polarization effects in the magnetic elastic scattering of slow neutrons. *Physical Review*, 130(5):1670, June 1963.
- [9] PJ Brown. Magnetic form factors.  
<https://www.ill.eu/sites/ccsl/ffacts/ffachtml.html>.
- [10] T. Brückel, G. Heger, D. Richter, G. Roth, and R. Zorn. *Laboratory Course Neutron Scattering*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 2010.
- [11] L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng, and J. F. Mitchell. Competing magnetic interactions in the extended kagomé system YBa<sub>2</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. *Physical Review B*, 74(17):172401, November 2006.
- [12] V. Fritsch, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, H.-A. Krug von Nidda, R. M. Eremina, and A. Loidl. Correlation between magnetic frustration and electrical conductivity in RInCu<sub>4</sub> compounds (R=Gd-Tm). *Physical Review B*, 73(9):094413, March 2006.
- [13] W. Schnick H. Huppertz. Synthese, kristallstruktur und eigenschaften der nitridosilicate srybsi<sub>4</sub>n<sub>7</sub> und baybsi<sub>4</sub>n<sub>7</sub>. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 623(1-6), 1997.
- [14] D. D. Khalyavin, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng, and J. F. Mitchell. Structural behavior of the kagome antiferromagnet TmBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> : Neutron diffraction study and group-theoretical consideration. *Physical Review B*, 80(14):144107, October 2009.

- [15] D. D. Khalyavin, P. Manuel, J. F. Mitchell, and L. C. Chapon. Spin correlations in the geometrically frustrated  $rbaco_4o_7$  antiferromagnets: Mean-field approach and monte carlo simulations. *Phys. Rev. B*, 82(9):094401, Sep 2010.
- [16] Stephen W. Lovesey. *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Vol. 1*. Oxford University Press, 1984.
- [17] Stephen W. Lovesey. *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Vol. 2*. Oxford University Press, 1984.
- [18] A. Maignan, S. Hébert, V. Caignaert, V. Pralong, and D. Pelloquin. Nickel substitution in YBaCo4O7: effect on the physical properties. *Solid State Communications*, 147(11-12):470–473, September 2008.
- [19] P. Manuel, L. C. Chapon, P. G. Radaelli, H. Zheng, and J. F. Mitchell. Magnetic correlations in YBaCo4O7 probed by single-crystal neutron scattering. *ArXiv e-prints*, April 2009.
- [20] Martin Meven. Praktikumsanleitung heidi. <http://www2009.ph.tum.de/studium/betrieb/praktika/fopra/versuche/61>.
- [21] Tôru Moriya. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Physical Review*, 120(1):91, October 1960.
- [22] H. Müller-Buschbaum and C. Rabbow. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 51(343), 1996.
- [23] H. Müller-Buschbaum, C. Rabbow, and S. Panzer. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 52(546), 1997.
- [24] L. Pauling, H.P. Klug, and A.N. Winchell. The crystal structure of swedenborgite,  $nabe_4sbo_7$ . *American Mineralogist*, 20, 1935.
- [25] W. Schweika, M. Valldor, and P. Lemmens. Approaching the ground state of the kagomé antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 98(6):067201, Feb 2007.
- [26] Werner Schweika. XYZ-polarisation analysis of diffuse magnetic neutron scattering from single crystals. *1002.1228*, February 2010. Journal of Physics Conference Series 211, 012026 (2010).
- [27] D.V. Sheptyakov, A. Podlesnyak, S.N. Barilo, S.V. Shiryayev, D.D. Khalyavin, D.Yu. Chernyshov, and N.I. Leonyuk. *PSI Sci. Rep. 3*, 3(64), 2001.
- [28] Daniel D. Stancil and Anil Prabhakar. *Spin Waves - Theory and Applications*. Springer, 2009.
- [29] T Tasset, PJ Trown, and JB Forsyth. Determination of the absolute magnetic-moment direction in Cr2O3 using generalized polarization analysis. *Journal of Applied Physics*, 63(8, Part 2):3606–3608, Apr 15 1988.
- [30] Martin Valldor. Syntheses and structures of compounds with YBaCo4O7-type structure. *Solid State Sciences*, 6(3):251–266, March 2004.

- [31] Martin Valldor. Magnetic investigations on six compounds with the general formula  $(\text{Ca},\text{Y})\text{Ba}(\text{Co},\text{Fe},\text{Al},\text{Zn})_4\text{O}_7$  and the structures of  $\text{YBaCoFeZn}_2\text{O}_7$  and  $\text{YBaCo}_2\text{FeZnO}_7$ . *Solid State Sciences*, 7(10):1163–1172, October 2005.
- [32] Martin Valldor and Magnus Andersson. The structure of the new compound  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  with a magnetic feature. *Solid State Sciences*, 4(7):923–931, June 2002.
- [33] Martin Valldor, Yvonne Sanders, and Werner Schweika. High spin frustration in co based swedenborgites. *Journal of Physics: Conference Series*, 145(1):012076, 2009.
- [34] Andrey Zheludev. Magnetic form factors.  
<http://neutron.ornl.gov/zhelud/useful/formfac/index.html>.