

Jan Wolfgang Kreitlow

**Druckstudien zu strukturellen und
magnetischen Eigenschaften molekularer
und molekülbasierter Magnete**

Druckstudien zu strukturellen und magnetischen Eigenschaften
molekularer und molekülbasierter Magnete

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte

Dissertation

von Jan Wolfgang Kreitlow
aus Walsrode

1. Referent: Prof. Dr. Stefan Süllow
2. Referent: Prof. Dr. Andreas Eichler
eingereicht am: 05.05.2008
mündliche Prüfung (Disputation) am: 18.07.2008

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2008

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2008

978-3-86727-709-9

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2008

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2008

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-709-9

Vergessen du musst, was früher du gelernt.

Yoda

Vorabveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik, vertreten durch den Betreuer der Arbeit, in folgenden Beiträgen veröffentlicht:

Publikationen:

- J. Kreitlow, S. Süllo, D. Menzel, J. Schoenes, P. Lemmens, M. Johnsson: *Unusual criticality of $Cu_2Te_2O_5Br_2$ under pressure*, J. Magn. Magn. Mat., **290-291** (2005) 959.
- J. Kreitlow, C. Mathonière, R. Feyerherm S. Süllo: *Pressure response of the bimetallic chain compound $MnNi(NO_2)_4(en)_2$; en=ethylenediamine*, Polyhedron **24** (2005) 2413.
- J. Kreitlow, D. Menzel, A.U.B. Wolter, J. Schoenes, S. Süllo, K. Doll, R. Feyerherm: *Pressure dependence of pyrimidine-mediated superexchange in $XCl_2(PM)_2$, ($X = Fe, Co, Ni$; $PM = pyrimidine$)*, Phys. Rev. B **72** (2005) 134418.
- J. Kreitlow, B. Pilawa, J. Litterst, S. Süllo: *^{57}Fe Mössbauer spectroscopy on the cyclic spin-cluster $Fe_6(tea)_6(CH_3OH)_6$* , Hyper. Int. **168** (2006) 1197

Tagungsbeiträge:

- Joint European Magnetic Symposia (JEMS) 2004 in Dresden: Posterbeitrag über: *Unusual criticality of $Cu_2Te_2O_5Br_2$ under pressure*
- International Conference on the Application of the Mössbauer-Effect (ICA-ME) 2005 in Montpellier: Posterbeitrag über: *^{57}Fe Mössbauer spectroscopy on the cyclic spin-cluster $Fe_6(tea)_6(CH_3OH)_6$*

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VIII
Einleitung	1
1 Festkörper unter Druck	5
1.1 Die SQUID-Druckzelle	7
1.1.1 Die Funktionsweise eines SQUID	10
1.2 Spezifische Wärmemessungen unter Druck	13
1.2.1 Spezifische Wärmemessungen: AC-Methode	16
1.2.2 Spezifische Wärmemessungen: Relaxation	19
1.3 Druckbestimmung	21
1.4 Kenngrößen zum Vergleich von Druckuntersuchungen	23
1.4.1 Der Kompressions- oder Bulkmodul K	23
1.4.2 Der magnetische Grüneisenparameter Γ_m	24
1.5 Chemischer Druck	25
1.6 Rechnungen mit dem CRYSTAL-Code	26
2 Druckstudien an der bimetallischen Kettenverbindung MnNi(NO ₂) ₄ (en) ₂	29
2.1 Strukturelle Charakterisierung	29
2.2 Physikalische Eigenschaften von MnNi(NO ₂) ₄ (en) ₂	32
2.3 Experimente	36
3 Struktur, Grundzustandseigenschaften und Druckeffekte in XCl ₂ (PM) ₂	43
3.1 XCl ₂ (C ₄ H ₄ N ₂) ₂ : Strukturelle Charakterisierung	44
3.2 Magnetische Eigenschaften von XCl ₂ (PM) ₂	45
3.3 XCl ₂ (PM) ₂ : Druckexperimente	51
3.4 XCl ₂ (PM) ₂ : Ab-initio Rechnungen	55

4	Konkurrierende Wechselwirkungen unter Druck: Eine Fallstudie zu $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$	59
4.1	Grundlegende Charakterisierung: Strukturelle und magnetische Eigenschaften	60
4.2	Magnetische Suszeptibilität unter Druck	64
4.3	μ^+ SR-Spektroskopie unter Druck	70
4.4	Spezifische Wärme unter Druck	73
4.5	Diskussion und abschließende Bemerkungen	75
A	Mössbauerspektroskopie an $\text{Fe}_6(\text{tea})_66\text{MeOH}$	79
B	Druckzellen für Neutronenstreuung und μ^+ SR-Spektroskopie	85
	Literaturverzeichnis	89

Abbildungsverzeichnis

1.1	SQUID-Druckzelle	9
1.2	Kalorimetrie-Druckzelle	14
1.3	Spezifische Wärme unter Druck	15
1.4	Blockschaltbild der Wechselheizmethode	17
1.5	Kalibrierung des Proben-thermometers	19
1.6	Datensatz einer Relaxationsmessung	21
1.7	Supraleitender Übergang von Indium	22
2.1	Ansicht des elementaren Strukturelementes der bimetallichen Kettenverbindung $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$	30
2.2	Skizze der Lage der MnNi-Ketten	31
2.3	Spezifische Wärme und magnetische Suszeptibilität von $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$	33
2.4	Magnetisierung von $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$	34
2.5	Skizze eines Spin Flop Überganges	35
2.6	Dispersionsrelation von Magnonen	36
2.7	Spezifische Wärme von $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$	37
2.8	$\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$	38
2.9	Magnetische Suszeptibilität von $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$	38
2.10	Ableitung des Produktes aus der magnetischen Suszeptibilität von $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$ und Temperatur nach der Temperatur .	39
2.11	Ordnungstemperatur von $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$ über dem Druck .	40
3.1	Skizze der Struktur von Eisenpyrimidinchlorid	44
3.2	Neutronenstreuung an Eisenpyrimidinchlorid	45
3.3	Skizze des „Brücken-Austauschs“ von $\text{XCl}_2(\text{PM})_2$	46
3.4	Magnetisierung von $\text{FeCl}_2(\text{PM})_2$	47
3.5	Mössbauerspektroskopie-Messungen an $\text{FeCl}_2(\text{PM})_2$	48
3.6	Neutronenstreuung an $\text{FeCl}_2(\text{PM})_2$	49

3.7	Skizze der a - b -Ebene von $\text{FeCl}_2(\text{PM})_2$	50
3.8	Magnetische Suszeptibilität von $\text{XCl}_2(\text{PM})_2$	52
3.9	Bestimmung der Übergangstemperatur	53
3.10	Ordnungstemperaturen von $\text{XCl}_2(\text{PM})_2$ über dem Druck	53
3.11	Änderung der Ordnungstemperatur über der Änderung des Volumens von $\text{XCl}_2(\text{PM})_2$	54
3.12	Theoretische Änderung der Ordnungstemperatur über der Änderung des Volumens	56
3.13	Spindichte-Plot von $\text{FeCl}_2(\text{PM})_2$	58
4.1	Skizze der $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ -Struktur.	61
4.2	Magnetische Suszeptibilität von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$	65
4.3	Zweite Ableitung der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$	65
4.4	Entwicklung von T_{MAX} und T_0 mit zunehmendem Druck	66
4.5	Daten der Konkurrenz	68
4.6	Auswertungsbeispiel	69
4.7	μSR^+ -Spektren von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$	70
4.8	Magnetischer Volumenanteil von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$	71
4.9	$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ unter Druck	72
4.10	Wärmekapazität von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$	73
4.11	Spezifische Wärme von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$	75
4.12	Entwicklung von T_{MAX} und T_0 mit zunehmendem Druck	76
4.13	Chemischer Druck vs. hydrostatischen Druck	78
A.1	Skizze eines $\text{Fe}_6(\text{tea})_66\text{MeOH}$ -Moleküls	80
A.2	Magnetische Suszeptibilität von $\text{Fe}_6(\text{tea})_66\text{MeOH}$ Moleküls	81
A.3	Mössbauerspektroskopie an $\text{Fe}_6(\text{tea})_66\text{MeOH}$ Moleküls	83
B.1	Druckzelle	86
B.2	$\mu^+\text{SR}$ -Druckzelle	87

Einleitung

Wenn ich in der Antwort auf die Frage nach meiner beruflichen Tätigkeit das Wort *Grundlagenforschung* benutze, fördert dies bei den meisten Fragenden zumeist eine leicht belächelnde oder abwertende Reaktion zutage, die dann auch gern mit Sprüchen wie „Steuergelder verschwenden“ oder „also völlig sinnlose Forschung“ untermauert wird. Der subjektive Eindruck meinerseits zeigt, dass die Bedeutung der Grundlagenforschung für den Fortschritt der Gesellschaft noch nicht ausreichend in den Köpfen der Menschen angekommen ist. Wie soll dies auch geschehen, wenn selbst an einer Technischen Universität offen über die Abschaffung des Studienganges *Physik* diskutiert wird. Auch die politischen Entscheidungsträger zeigen ihre „Wertschätzung“ der Grundlagenforschung gegenüber durch regelmäßige Kürzungen von Universitätshaushalten. Grundlagenforschung hat auf den ersten Blick nichts mit Anwendungen zu tun, sie sollte sogar nicht durch Anwendungen geleitet werden, da sonst Fragestellung und Forschungsrichtung beeinflusst würden und damit die Wahrscheinlichkeit für Entdeckungen rapide abnehmen würde. Dennoch ist die Grundlagenforschung natürlich die treibende Kraft für neue Entwicklungen, die in wie auch immer gearteten Anwendungen den Menschen das Leben einfacher bzw. bequemer gestalten. Offenkundig kann nicht jede Untersuchung, jedes Experiment zu einer Anwendung führen, aber ein großes, mannigfaltiges Spektrum von Forschungsrichtungen bildet die Grundlage für neues Wissen. Die Mehrheit aller „großen“ Entdeckungen beinhaltet den nicht zu vernachlässigenden Faktor Glück. Eine breit angelegte Grundlagenforschung mit einer guten Förderung führt dabei zwangsläufig dazu, dass Forscher öfter „Glück haben“ und so neue Technologien und Materialien den Weg in die Anwendung finden.

Am *Institut für Physik der Kondensierten Materie* wird Forschung im Bereich der *Festkörperphysik* mit dem Schwerpunkt *Magnetismus* betrieben. Der Magnetismus hat es seit seiner Entdeckung vor mehr als zweitausend Jahren zu

„Weltruhm“ gebracht, denn er ist die Grundlage für eine Vielzahl von Anwendungen, die aus dem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken sind, vom Kompass bis zur Datenspeicherung.

Bei den einfachsten Anwendungen (z.B. dem Küchenmagnet, der bei vielen Menschen den Kühlschrank verziert) müssen die magnetischen Eigenschaften des Festkörpers während des Gebrauchs nicht verändert werden, aber bei komplexeren Anwendungen ist es von Nöten, die Charakteristika eines Materials zu ändern um z.B. Daten auf einer Computer-Festplatte zu schreiben oder zu löschen. Die Änderungen der magnetischen Eigenschaften eines Festkörpers können mit den unterschiedlichsten Methoden erreicht werden, z.B. durch optische Effekte [1] oder, wie in dieser Arbeit beschrieben, durch das Anlegen von externem Druck. Einige der untersuchten Verbindungen reagierten auf den angelegten Druck so, wie es nach dem aktuellen Stand der Festkörperphysik zu erwarten war, aber es gab auch völlig unerwartete Effekte, deren Ursachen nur durch weiterführende Untersuchungen zu klären sind.

Die vorliegende Arbeit im „Schnelldurchlauf“:

Kapitel 1 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten experimentellen Techniken, so werden z.B. Druckzellen zur Messung der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme vorgestellt. Die Funktionsweise eines Superconducting QUantum Interference Device (SQUID) wird vereinfacht dargestellt sowie einige später vorkommende Begriffe kurz erläutert (z.B. Bulk-Modul). Zum Abschluss des ersten Kapitels versuche ich die Theorie hinter den Rechnungen zu den magnetischen Grundzuständen einiger Verbindungen „experimental-physiker-freundlich“ zu beschreiben.

Kapitel 2 beinhaltet die Abhandlungen über die Kettenverbindung $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$, die trotz ihres relativ kleinen Bulk-Moduls hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften nur schwach auf den angelegten hydrostatischen Druck reagiert. Der Magnetismus wird hier durch die zwei Übergangsmetallatome Mangan (Mn) und Nickel (Ni) hervorgerufen. Die Mn- und Ni-Ionen sind strukturell abwechselnd auf einer Art Kette angeordnet. Die magnetische Wechselwirkung entlang der Kette ist dabei ferromagnetisch, während die gesamte Verbindung einen langreichweitigen Antiferromagnetismus aufweist.

In **Kapitel 3** geht es um das Probensystem $X\text{Cl}_2(\text{PM})_2$. Das X steht hierin

für die Übergangsmetallatome Eisen (Fe), Kobalt (Co) und Nickel (Ni) und das PM für Pyrimidin ($C_4H_4N_2$). Die untersuchten Proben weisen einen Antiferromagnetismus auf und verhalten sich mustergültig unter externem Druck, was bedeutet, dass das Zusammendrücken der Einheitszelle zu einer Erhöhung der magnetischen Übergangstemperatur führt. Zusätzlich durchgeführte theoretische Rechnungen zum magnetischen Grundzustand und dem Verhalten des Magnetismus unter angelegtem Druck ergaben eine 1:1 Übereinstimmung mit den Experimenten.

Die Untersuchungen an $Cu_2Te_2O_5Br_2$ werden in **Kapitel 4** vorgestellt. Nach der Herstellung dieser Probe hoffte man darauf, den Magnetismus isolierter spin-frustrierter Kupfer-Tetraeder untersuchen zu können, doch bis heute ist die magnetische Dimensionalität dieser Verbindung nicht geklärt. Das Spektrum der Forschungsansätze reicht hier vom bereits erwähnten isolierten Tetraeder bis hin zu einer 3-dimensionalen magnetischen Wechselwirkung. Der Ansatz unserer Untersuchungen unter Druck kam hierbei aus dem isostrukturellen $Cu_2Te_2O_5Cl_2$, das aufgrund des kleineren Chlor-Atoms eine kleinere Einheitszelle und eine höhere magnetische Übergangstemperatur besitzt. Dieser *chemische Druck* sollte durch den von uns angelegten Druck simuliert werden und folglich zu einer Erhöhung der Ordnungstemperatur führen. Tatsache ist aber, dass die Ordnungstemperatur von $Cu_2Te_2O_5Br_2$ unter hydrostatischem Druck abnimmt. Die ohnehin schon vorhandene Frustration der Cu-Spins in den Tetraedern wird durch den externen Druck noch verstärkt und führt zu einem geschwächten Magnetismus.

1 Festkörper unter Druck

Die von Menschen als „normal“ empfundenen Umweltbedingungen, das heißt Temperaturen im Bereich von ca. 240 bis 320 K und externe Drücke zwischen 0,8 und 1,1 bar, stellen letztlich nur ein sehr kleines Segment des für die Beschreibung und ein tiefergehendes Verständnis von Festkörpern relevanten Parameterbereiches dar. Im Grunde handelt es sich bei diesem engen Parameterbereich um das Laborsystem „Erdoberfläche“. Ganz abgesehen von den Extremstbedingungen, welche verschiedentlich im physikalischen Universum auftreten, ändern sich diese Bedingungen bereits im Erdinnern um mehrere Größenordnungen und erreichen Werte von bis zu 5000 K und 3,5 Mbar. Insofern erscheinen physikalische Experimente unter anderen Bedingungen als den für Menschen „normalen“ sowohl sinnvoll wie auch notwendig, um eine umfassende Beschreibung unserer physikalischen Umwelt zu generieren.

Speziell soweit es Druckexperimente betrifft, so können durch extern angelegten Druck die Eigenschaften von Festkörpern gezielt und zumeist reversibel - mit anderen Worten kontrolliert - geändert werden. Neben den strukturellen Charakteristika können sich dabei auch z.B. optische, elektronische oder magnetische Eigenschaften (bis hin zu druckinduzierten Phasenübergängen) von Festkörpern unter Druck ändern [2–8]. Die dabei zur Anwendung kommenden experimentellen Drucktechniken und eingesetzten Druckzellen sind so weit verfeinert und vereinfacht worden, dass Druckexperimente zu den inzwischen „routinemäßig“ genutzten Erweiterungen des verfügbaren Parameterraumes für unterschiedlichste Messmethoden der Physik zählen. Allein in dieser Arbeit werden Druckzellen für Neutronenstreuung, μ^+ SR-Spektroskopie, SQUID- und spezifische Wärme-Messungen vorgestellt, aber auch Mössbauerspektroskopie [7] oder Synchrotron-Streuung [8] werden durch Druckexperimente sinnvoll erweitert ¹.

¹Druckexperimente beschränken sich in ihrer Anwendung aber keinesfalls auf die physikalische Themengebiete, sondern kommen auch in anderen wissenschaftlichen Bereichen zum Einsatz, wie zum Beispiel der

Eine in der physikalischen Forschung weit verbreitete Druckzelle ist die sogenannte Diamantdruckzelle (DAC für Diamond Anvil Cell, s. z.B. [11]), in der man mit Diamanten direkt auf die Probe drückt und so über 400 Gigapascal bzw. 4 Megabar Druck erzeugen kann. Zellen dieser Bauart sind allerdings quasi ausschließlich für Messungen oberhalb von ca. 50 kbar konstruiert. Im Bereich dieser hohen Drücke untersucht man beispielsweise strukturelle Umwandlungen in Festkörpern (z. B. [4]) oder den supraleitenden Übergang von Eisen oberhalb von 150 kbar [12]. Diamantdruckzellen sind also sozusagen für Hochdruck-Messungen entwickelt worden, während es aber schwierig ist „kleine“ Drücke im einstelligen Kilobar-Bereich einzustellen. Dieses ist aber genau der Druckbereich, der für viele, den Magnetismus betreffende, Effekte in den von uns untersuchten Proben der Klasse der „Molekülbasierten Magnete“ interessant ist. Dementsprechend benötigen wir ein anderes, filigraneres Prinzip zum Anlegen externen Drucks an Festkörper.

Am Institut für Physik der Kondensierten Materie sind in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Eichler am Institut für Angewandte Physik inzwischen drei unterschiedliche Druckzellen im Einsatz. Das Prinzip und damit der Aufbau dieser verschiedenen Zellen ist sehr ähnlich, bei allen Zellen handelt es sich um sog. Clamped-Pressure-Cells, d. h. der bei Raumtemperatur mit einer hydraulischen Presse angelegte Druck wird mittels einer Clamp-Schraube festgesetzt.

Mit den Druckzellen, mit denen die in dieser Arbeit präsentierten Messungen ausgeführt wurden und die im Folgenden näher vorgestellt werden, erreicht man Drücke von bis zu 13 kbar, entsprechend dem ca. 10.000 fachen unseres Umgebungsdruckes. Es handelt sich also nicht um „Höchstdruckzellen“ wie bei den genannten Diamantdruckzellen. Allerdings erlaubt diese Beschränkung des zur Verfügung stehenden Druckbereichs für die hier benutzten Zellen den Einsatz verfeinerter experimenteller Messtechniken, die für die hier untersuchten magnetischen Materialien von besonderem Interesse sind.

Bei den Zellen, die für die von mir durchgeführten Messungen dieser Arbeit benutzt wurden, handelt es sich zum einen um eine Druckzelle für ein Superconducting QUantum Interference Device, abgekürzt SQUID [13], de-

Lebensmittelforschung [9; 10].

ren Abmessungen durch den relativ kleinen Probenraum (Durchmesser 9 mm) dieses Gerätes begrenzt sind, zum anderen um eine Zelle für kalorimetrische Messungen, so z.B. zur Bestimmung der spezifischen Wärme unter Druck. Weiterhin kamen am Paul-Scherrer-Institut in Villigen (Schweiz) eine μ^+ SR-Druckzelle und am Hahn-Meitner-Institut in Berlin eine Druckzelle für Neutronenstreuung zum Einsatz. Die letztgenannten Zellen werden im Anhang kurz vorgestellt.

Die bei meinen Messungen benutzten Druckzellen werden zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, bevor ich grundlegend auf die Funktionsweise eines SQUIDs und unterschiedliche kalorimetrische Messtechniken eingehe. Anschließend werden einige später benutzte physikalische Kenngrößen, welche aus den Druckexperimenten abgeleitet werden können, erläutert. Schließlich werden die grundlegenden Konzepte der theoretischen Rechnungen, welche parallel zu den Messungen ausgeführt wurden, eingeführt. Der Vergleich von experimentellen Daten mit theoretischen Rechnungen führt zu einem vertieften Verständnis der hier untersuchten magnetischen Materialien.

1.1 Die SQUID-Druckzelle

Ein Großteil der in dieser Arbeit gezeigten Daten wurde mit Hilfe einer SQUID-Druckzelle gemessen (s. Abb. 1.1). Das Grundkonzept dieser Zelle geht auf einen im Los Alamos National Lab. erarbeiteten Entwurf zurück [14]. Aufbauend auf dieser Arbeit wurden in den letzten Jahren verschiedene Modifikationen konstruiert, speziell in Hinsicht auf die zum Einsatz kommenden Materialien für den Druckkörper bzw. die Dichtung des Probenraumes [15; 16]. Ein Indiz für die fortgeschrittene Entwicklung in diesem Bereich ist die Tatsache, dass Druckzellen dieser Art inzwischen käuflich zu erwerben sind [17].

Die hier benutzte Zelle besteht aus einer Kupfer-Beryllium Legierung mit einem Anteil von 1,84 % Beryllium. Verunreinigungen wie Eisen, Silizium, Aluminium und Blei machen einen Anteil von circa 0,4 % aus. Die ebenfalls vorhandenen Kobalt- und Nickelanteile, die zusammen etwa 0,2 % der Legierung ausmachen, können nicht wirklich als Verunreinigungen angesehen werden, da sie das Ausbilden einer magnetischen Phase durch die Eisenverunreinigung

unterdrücken [18]. Bei der Verarbeitung von Kupfer-Beryllium ist darauf zu achten, dass eine Entwicklung von Feinstaub vermieden wird, da dieser in der EU als möglicherweise krebserzeugend eingestuft wird. Des Weiteren kann das Einatmen von Partikulat (Staub, Rauch, Dampf) dieser Legierung zu einer chronischen Berylliumerkrankung führen.

Kupfer-Beryllium ist aufgrund seiner hohen Festigkeit das am häufigsten für den Druckzellenbau eingesetzte Material. Dabei wird die Festigkeit durch ein 165 minütiges Tempern bei 325°C nach Ausdrehen des Probenkörpers maximiert. Darüber hinaus haben speziell hochreine Chargen CuBe für Messungen im SQUID den Vorteil eines nahezu temperaturunabhängigen und sehr kleinen magnetischen Signals [19] sowie einer guten Wärmeleitung. Die in Braunschweig entstandene SQUID-Druckzelle hat sich im „alltäglichen“ Gebrauch derartig bewährt, dass sie inzwischen in den Arbeitsgruppen unterschiedlicher Kooperationspartner ebenfalls zum Einsatz kommt, so z. B. in der Arbeitsgruppe von Prof. Hiroshi Amitsuka an der Hokkaido Universität in Sapporo.

Entsprechend der Rahmenbedingung des 9 mm durchmessenden Probenraumes im SQUID hat unsere Druckzelle einen Außendurchmesser von 7,9 mm, der Druckkörper ist 145 mm lang. Die Innenbohrung hat einen Durchmesser von 2,7 mm, allerdings ist durch den Einsatz eines Teflonröhrchens als Probenhalter der Probenraum in der Zelle auf 1,9 mm begrenzt. Diese Einschränkung hinsichtlich der Probengröße wird aber um ein Vielfaches dadurch aufgewogen, dass die Handhabung und Zuverlässigkeit der Zelle durch den Einsatz dieses Teflonröhrchens extrem gesteigert werden.

Um die hier untersuchten Pulverproben mit der Druckzelle im SQUID messen zu können wurden die einzelnen Proben mit GE-Varnish jeweils zu einem Pellet geformt. Es wurde dabei sichergestellt, dass keine chemischen Reaktionen der Proben durch die Vermischung mit GE-Varnish auftraten. Die Pellets wurden mit Hilfe von Watte in der Mitte eines Teflonröhrchens fixiert. Nachdem am unteren Ende des Röhrchens ein Stück Indium platziert wurde, anhand dessen später der Druck in der Zelle bestimmt werden kann (s. Abschnitt „Druckbestimmung“), wird das Röhrchen von unten mit einem CuBe-Stopfen verschlossen und anschließend mit Druckflüssigkeit (hier FC-77 [20; 21]) gefüllt.

Optional können, wie in Abb. 1.1 dargestellt, Duranglasstäbchen als Abstands-

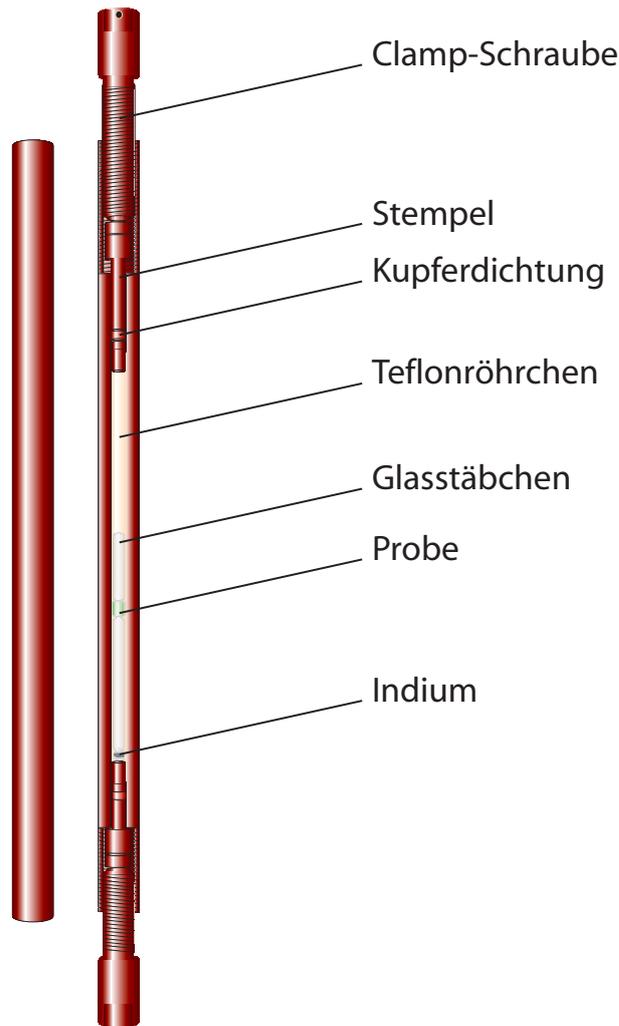


Abbildung 1.1: Aufbau der in dieser Arbeit benutzten SQUID-Druckzelle, mit dem Druckkörper, den für die Druckkonservierung nötigen Clamp-Schrauben sowie den Bestandteilen der Probenraumdichtung und des Probenraumes.

halter zwischen Probe und Indium eingesetzt werden. Gleichzeitig wird dadurch das Volumen an Druckflüssigkeit verkleinert, wodurch der Druckverlust bei tiefen Temperaturen durch das Ausfrieren der Druckflüssigkeit minimiert wird. Beim Einsatz der Glasstäbchen muss allerdings die Komprimierung des Probenraums beim Druckanlegen beachtet werden, um die Stäbchen beim Anlegen des Druckes nicht zu zerdrücken. Das gefüllte Teflonröhrchen wird anschließend von unten in den Druckkörper eingebracht und die Zelle nach dem Platzieren von Cu-Dichtung und Druckstempel mit der dafür vorgesehenen Schraube am unteren Ende verschlossen. In die obere Öffnung der Zelle wer-

den ein paar Tropfen FC-77 geträufelt und anschließend wird mit einem CuBe-Stopfen das Teflonröhrchen auch von oben gedichtet. Nach dem Hineinbringen der oberen Cu-Dichtung und zwei Druckstempeln wird die Zelle mit der oberen Schraube verschlossen. Um die so präparierte Zelle zu dichten, wurde der Aufbau² jeweils mit ein- bis zweihundert Kilogramm unter einer hydraulischen Presse belastet und die Schrauben angezogen. Diese anfängliche Belastung, durch welche die Teflonzylinder fest über die CuBe-Stopfen geschoben werden, führte zu einem Druck von bis zu ca 0,1 kbar auf die Probe. Bei derart niedrigen Drücken nach dem Dichten entsprachen alle Messungen der Suszeptibilität denen ohne Druckzelle und stellten damit eine ideale Ausgangsbasis für die weiteren Druckuntersuchungen dar.

Die maximale Belastung unter der Presse der CuBe-Zelle in dem hier beschriebenen Design liegt bei 670 kg, was einem Druck von etwa 13 kbar bei Raumtemperatur entspricht. Sämtliche Messungen in der Druckzelle wurden im hydrostatischen Bereich von FC-77 durchgeführt [21]. Die Zelle wird zur Messung im SQUID einfach über das Loch in der oberen Schraube mit Hilfe eines kurzen Drahtes an dem Standard-Probenhalter (ohne das Glasröhrchen) des SQUIDs befestigt und mit einem Stück Klebeband gegen ein eventuelles Abfallen gesichert. Anschließend kann die Druckzelle wie jede „normale“ Probe in das SQUID eingebracht werden, einzig die Senk-Geschwindigkeit sollte an die relativ große Masse und deren Wirkung auf flüssiges Helium angepasst werden.

1.1.1 Die Funktionsweise eines SQUID

Das Superconducting QUantum Interference Device (SQUID) [13] zählt heutzutage in der festkörperphysikalischen Forschung zu den standardisierten Messgeräten. Daher soll hier kurz die prinzipielle Funktionsweise dieses extrem empfindlichen Magnetometers erläutert werden.

Wie aus dem Namen des Gerätes hervorgeht spielt Supraleitung und die damit verbundenen Eigenschaften die wesentliche Rolle bei der Detektierung kleinster Magnetfelder [22]. Supraleitung, d.h. ein elektrischer Widerstand $R = 0\Omega$

²Der Aufbau setzt sich hier aus der Druckzelle selbst und einem für die Belastung der Zelle unter der Presse gefertigten Ständer zusammen. In die obere Öffnung der Zelle werden Hartmetallstempel eingebracht, über die der Druck der Presse auf das „Innenleben“ der Zelle weiter gegeben wird.

unterhalb einer kritischen Temperatur T_C , wurde bereits 1911 von Heike Kamerlingh Onnes an Quecksilber entdeckt [23]. Das Phänomen wurde allerdings erst 1957 durch Bardeen, Cooper und Schrieffer in der nach den Autoren benannten BCS-Theorie [24] quantenmechanisch erklärt.

Elementar handelt es sich bei der Supraleitung um einen Zustand, in dem der elektrische Strom unterhalb von T_C von zu Paaren zusammengesetzten Elektronen, den so genannten *Cooper-Paaren*, getragen wird und nicht mehr von einzelnen Elektronen. Die anziehende Wechselwirkung zwischen den Cooper-Paar formenden Elektronen, die die Coulomb-Abstoßung überwindet, wird dabei in den allermeisten Supraleitern von Gitterschwingungen (*Phononen*) vermittelt.

Im Fall der sog. Konventionellen Supraleitung haben die *Cooper-Paare* einen Gesamtspin von Null (d.h., die beiden beteiligten Elektronen haben entgegengesetzten Spin), gehören damit also zur Teilchenklasse der *Bosonen* und unterliegen somit der *Bose-Einstein-Statistik*. Sie fallen dadurch, im Gegensatz zu Elektronen, die zur Teilchenklasse der Fermionen gehören, nicht unter das Pauli-Prinzip und haben daher die Tendenz einen einzigen gemeinsamen Grundzustand zu besetzen. Die Gesamtheit der *Cooper-Paare*, die allesamt identische Eigenschaften besitzen, kann quantenmechanisch durch eine einzelne Wellenfunktion beschrieben werden. Dieses wird auch als *Phasenkohärenz* bezeichnet.

Neben dem sprunghaftigen Verlust des elektrischen Widerstandes bringt die Supraleitung noch weitere charakteristische Eigenschaften mit sich, so insbesondere den *Meissner-Ochsenfeld-Effekt* [25]. Dieser bezeichnet die Eigenschaft, dass ein Supraleiter einen perfekten Diamagnet darstellt und magnetische Feldlinien aus seinem Inneren verdrängt, was durch an der Oberfläche fließende Kompensationsströme geschieht.

Eine weitere Eigenschaft eines Supraleiters ist die so genannte *Flussquantisierung*. Wird aus dem Inneren eines supraleitenden Ringes ein Stabmagnet entfernt, so wird durch die Änderung des magnetischen Flusses ein Strom in den Ring induziert, welcher aufgrund des reibungsfreien Stromflusses einen stationären Zustand darstellt. Aus der Quantenmechanik folgt, dass dieser stationäre Strom nur quantisierte Zustände einnehmen kann und damit ist auch der durch den Strom hervorgerufene magnetische Fluss durch den Ring quan-

tisiert. Dieses Flussquant Φ_0 hat die Größe:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e}$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum und e die Elektronenladung ist. Bringt man einen solchen Ring nun in ein externes Magnetfeld, so bilden sich im Ring Abschirmströme, die das Eindringen des externen Feldes in das Innere zunächst verhindern und damit die Anzahl der Flussquanten im Inneren konstant halten. Dieses gelingt allerdings nur bis zu einer kritischen Stromstärke I_{cr} . Wird I_{cr} im Ring überschritten, so kann externer magnetischer Fluss quantisiert in den Ring gelangen.

Kernstück eines SQUID-Magnetometers ist ein solcher Ring aus supraleitendem Material, welcher allerdings zusätzlich eine Verengung oder extrem dünne Unterbrechung, den *Weak Link* oder *Josephson-Kontakt*, enthält. Bei diesem Kontakt handelt es sich um isolierendes oder normalleitendes Material innerhalb des supraleitenden Ringes. Ist dieser Kontakt dünn genug, können die Cooper-Paare bis zu einer kritischen Stromstärke i_c widerstandsfrei durch diesen Kontakt tunneln. Dabei ist die kritische Stromstärke des Kontaktes i_c sehr viel kleiner als die kritische Stromstärke I_{cr} des eigentlichen Ringes, d.h. externer magnetischer Fluss kann sehr viel früher über diesen *Josephson-Kontakt* in den Ring eindringen.

Das Phänomen, dass Cooper-Paare durch eine einige nm dicke, nicht supraleitende Unterbrechung tunneln können, ohne dass eine Spannung an dem Ring anliegt, wird als *1. Josephson-Effekt* oder *Gleichstrom-Josephson-Effekt* [26] bezeichnet. Ohne externes Feld fließt bei diesem Tunneln kein effektiver Supraström i_s , da der Kontakt sowohl von der einen als auch von der anderen Seite von den Cooper-Paaren durchtunnelt wird.

Dieser Zustand ändert sich, sobald der Ring einem externen Magnetfeld ausgesetzt wird, denn dieses führt zu einem Supra- bzw. Abschirmstrom i_s im Ring sowie zu einer Phasenverschiebung der Cooper-Paarsysteme „links“ und „rechts“ des *Josephson-Kontaktes*. Die Kombination aus Abschirmstrom i_s und Phasenverschiebung führt zum Überschreiten von i_c des Kontaktes und damit zu einem Spannungsabfall über selbigem, wobei der Spannungsabfall periodisch (Kosinus) vom äußeren Magnetfeld abhängt. Jede Periode entspricht

dabei dem Anwachsen des magnetischen Flusses im Inneren des supraleitenden Ringes um ein magnetisches Flussquant. Die Energie für dieses Flussquant im Inneren des Ringes wird aus dem Abschirmstrom „geliefert“, der damit jeweils bei der kritischen Stromstärke des *Weak Links* um Φ_0/L abnimmt, mit L als Induktivität des Ringes. Nach dem Eindringen des ersten Flussquants in das Innere des supraleitenden Ringes fällt der Abschirmstrom also nicht auf Null zurück, sondern auf einen Wert von $i_s = i_c - \Phi_0/L$. Das zweite Flussquant muss dann auf seinem Weg über den *Josephson-Kontakt* in das Innere des supraleitenden Ringes einen Abschirmstrom von $i_s + \Phi_0/L = i_c$ überwinden.

Durch Bestimmung der Änderung des Abschirmstroms in einem solchen supraleitenden Ring können somit Änderungen des äußeren Magnetfeldes in der Größenordnung eines magnetischen Flussquants detektiert werden, wobei ein Flussquant Φ_0 etwa $2,07 \cdot 10^{-15}$ Wb entspricht. Mit der Einheit $1\text{Wb} = 1\text{T m}^2$ folgt daher, dass bei einer Fläche des supraleitenden Ringes von 1mm^2 mit einem SQUID Änderungen der magnetischen Flussdichte im Bereich von 10^{-9} Tesla nachweisbar sind.³

Bei dem für die hier vorgestellten Messungen verwendeten SQUID handelt es sich um ein kommerzielles *dc-SQUID*, welches zwei *Josephson-Kontakte* im supraleitenden Ring aufweist. Dieses bewirkt eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit.

1.2 Spezifische Wärmemessungen unter Druck

Zur Messung der spezifischen Wärme eines Festkörpers unter Druck gibt es mehrere Möglichkeiten. Grundsätzlich existieren zwei Grundtypen von Druckzellen, mit denen die spezifische Wärme gemessen werden kann. Beim ersten Typ von Druckzelle wird die spezifische Wärme der gesamten Zelle inklusive Probe gemessen, und die Wärme der Probe wird durch Subtraktion einer Leermessung der Druckzelle ermittelt. Diese Methode ist aber nur für sehr tiefe Temperaturen und Proben mit großer spezifischer Wärme (z.B. einige Heavy-Fermion-Systeme) geeignet, da sonst der Fehler durch ein Mitmessen der kompletten Druckzelle und der anschließenden Subtraktion dieses, bei

³Zum Vergleich, das Erdmagnetfeld beträgt in Mitteleuropa in etwa $50 \cdot 10^{-6}$ Tesla an der Erdoberfläche.

höheren Temperaturen durch Phononen relativ großen Beitrages zu groß wird. Demgegenüber ist in der hier benutzten Druckzelle aus Kupfer-Beryllium (s. Abb. 1.2) der Probenaufbau (Heizer, Probe, Thermometer und das Indium zur Druckbestimmung) im Druckbereich integriert und nur schwach thermisch an die Druckzelle angekoppelt. Auf diese Weise wird die spezifische Wärme der Druckzelle nicht mitgemessen, und es ist möglich auch relativ kleine Proben oder solche mit kleiner spezifischer Wärme zu messen.

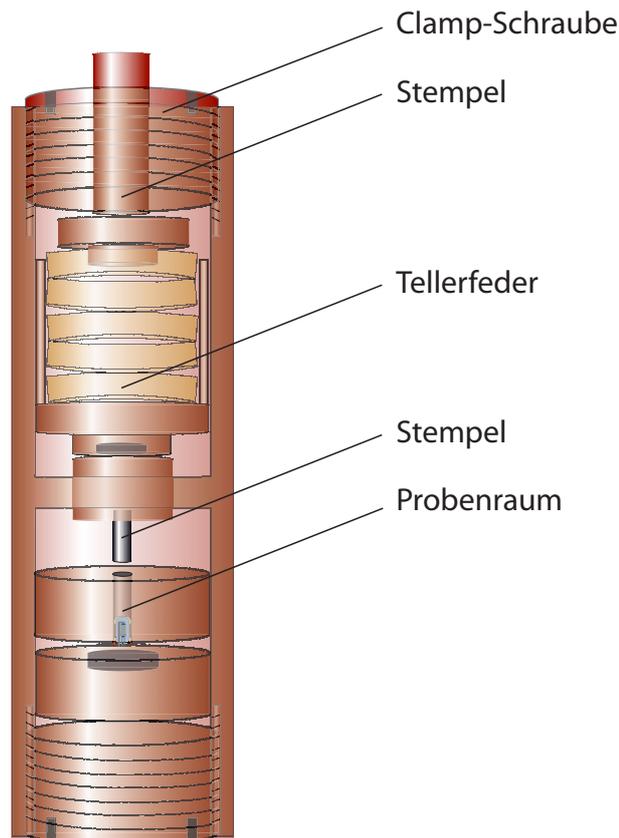


Abbildung 1.2: Aufbau der in dieser Arbeit benutzten Druckzelle zur Messung der spezifischen Wärme, mit dem Druckkörper und den druckkonservierenden Bauteilen.

Der Nachteil der Präparation eines solchen Experimentes ist seine Komplexität, da alle Bauteile Miniaturmaße besitzen und die Zuleitungen für Heizer und Thermometer in den Druckbereich geführt werden müssen. Bei Heizer (250Ω /Firma Buerklin) und Thermometer ($4,7k\Omega$ /Firma Philips⁴) han-

⁴Wegen einer Druckabhängigkeit des Widerstandes erfolgt nach jeder Änderung des Druckes in der Zelle eine Kalibrierung gegen den außerhalb des Druckbereichs angebrachten, kalibrierten Cernox-Temperatur-Sensor.

delt es sich um SMD-Widerstände der Baureihe 0402 mit den Abmessungen 1mm/0,5mm/0,35mm L/B/H, auf denen mit Silberleitkleber supraleitende Niob-Titan-Drähte angebracht und anschließend mit Delta Bond isoliert werden. Heizer und Thermometer werden dann ebenfalls mit Delta Bond auf einen Kupferbecher (3 mm Höhe bei 2 mm Innendurchmesser) geklebt, in dem sich die in Indium eingegossene Probe befindet. Dieser Aufbau wird mit Diamantpulver in einem Teflon-“Becher“ untergebracht (s. Abb. 1.3).

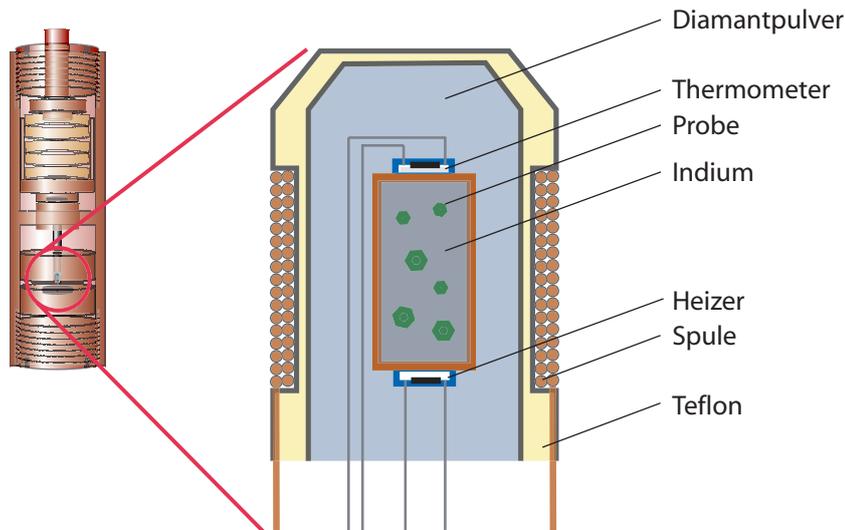


Abbildung 1.3: Aufbau der sich im Druckraum befindlichen Zelle für die Messung der spezifische Wärme unter Druck, bestehend aus Teflonzylinder, Diamantkapsel, Kupferhülse, in Indium gehüllte Probe sowie Heizer und Thermometer.

Das Diamantpulver dient dabei sowohl als Druckmedium wie auch der Wärmeisolierung. Letzteres wird dadurch bewirkt, dass - obwohl Diamant ein guter thermischer Leiter ist - die einzelnen Diamantkörner im Pulver durch ihre große Härte nur eine kleine Kontaktfläche zueinander haben, mit der Konsequenz einer niedrigen Wärmeleitung. Um den Teflonbecher ist eine Spule gewickelt, anhand derer man durch AC-Suszeptibilität die supraleitende Sprungtemperatur des Indiums bestimmt. Diese Art von Aufbau wurde am Institut für Angewandte Physik entwickelt und standardisiert, detaillierte Angaben lassen sich z.B. in Ref. [27] finden.

Da sich das komplette Experiment zur Wärmebestimmung im Druckbereich befindet, können letztlich vollkommen adiabatische Verhältnisse mit einem solchen Aufbau nicht erreicht werden, d.h. es herrscht eine endliche Kopplung

der Probe an das externe Temperaturbad. Unter diesen Umständen können nur dynamische Methoden zur Messung der spezifischen Wärme verwendet werden. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten zur dynamischen Messung der spezifischen Wärme, einerseits über eine Wärme-Relaxation, andererseits mittels der ac- oder Wechselheizmethode nach Sullivan und Seidel [27–29]. Eine umfassende Darstellung der Techniken ist in der angegebenen Literatur zu finden, hier seien daher nur die elementaren Charakteristika zusammengefasst. Eine weitergehende Erläuterung für den Einsatz beider Methoden zur Messung der spezifischen Wärme von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ erfolgt in Kapitel 3.

1.2.1 Spezifische Wärmemessungen: AC-Methode

Zu Beginn einer Messung nach dieser Methode ist es notwendig, die richtige Frequenz für das Heizersignal zu finden, d.h., den so genannten Frequenzgang zu bestimmen. Ziel dieser Messung ist es, eine Heizerfrequenz zu finden, für die gilt:

$$(\omega\tau_1)^2 \gg 1 \quad \text{sowie} \quad (\omega\tau_2)^2 \ll 1,$$

wobei ω die Frequenz der Modulation des Heizersignals darstellt. Die Relaxationszeit τ_1 ist ein Maß für die thermische Kopplung des Probenaufbaus an das Wärmebad, τ_2 beschreibt die Kopplung von Heizer und Thermometer an die Probe [28; 29]. Physikalisch reflektiert diese Bedingung für die Heizerfrequenz, dass einerseits eine hinreichende Thermalisierung der Probe gewährleistet sein muß, ehe die eingebrachte Wärme in das Bad abfließt (τ_1 hinreichend groß), andererseits die Messelemente nicht durch eine zu hohe Frequenz von einander entkoppelt werden (τ_2 hinreichend klein).

Ist die passende Frequenz gefunden, so wird mit dieser ein moduliertes Heizersignal über den eingebauten Oszillator eines Lock-In-Verstärkers auf die Probe gegeben. Gleichzeitig wird mit diesem Lock-In die am Heizer abfallende Spannung gemessen (s. Abb. 1.4). Die durch den Heizer fließende Stromstärke wird mit einem weiteren Lock-In an einem zum Heizer in Reihe geschalteten Präzisionswiderstand (R_{IH}) indirekt gemessen.

Die vom Heizer ausgehende, zeitlich modulierte Heizleistung erzeugt nach Passieren der Probe eine Temperaturoszillation T_{ac} an dem von einem Gleich-

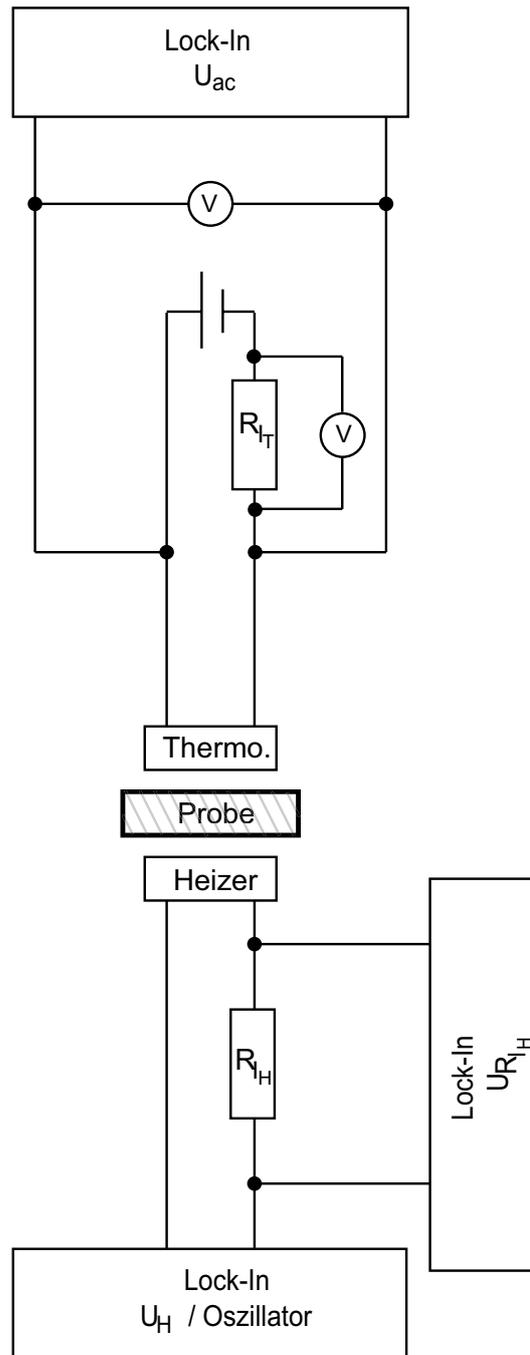


Abbildung 1.4: Blockschaltbild zur Messung der Spezifischen Wärme mit Hilfe der Wechselheizmethode.

strom durchflossenen Probenthermometer. Diese Temperaturoszillation steht mit der gesuchten Wärmekapazität des Probenaufbaus C_{Ges} über folgende Gleichung in Zusammenhang:

$$T_{ac} = \frac{P_0}{C_{Ges} \cdot \omega} K(\omega)$$

mit

$$P_0 = \frac{U_H U_{R_{IH}}}{R_{IH}}$$

und

$$C_{Ges} = C_p + C_T + C_H,$$

wobei C_p , C_T , C_H die jeweiligen Wärmekapazitäten für Probe, Thermometer und Heizer sind. $K(\omega)$ ist eine Korrekturfunktion, die stark von der Ankopplung des Probenaufbaus an das Temperaturbad sowie der Ankopplung von Heizer und Thermometer an die Probe abhängt. Ebenso spielen sämtliche Relaxationszeiten im Aufbau eine Rolle. Hat man im Frequenzgang die „richtige“ Frequenz gefunden, so kann diese Korrekturfunktion auf 1 gesetzt werden und man erhält nach einer kleinen Umstellung:

$$C_{Ges} = \frac{P_0}{T_{ac} \cdot \omega}.$$

Die Temperaturoszillation T_{ac} kann allerdings nicht direkt gemessen werden, sondern wird über eine von einem dritten Lock-In-Verstärker gemessene Spannung U_{ac} anhand von

$$T_{ac} = \frac{U_{ac}}{I_T} \left(\frac{dR_T(T)}{dT} \right)^{-1}$$

bestimmt. U_{ac} wird auf der doppelten Heizpulsfrequenz gemessen, da jede Halbwelle eine Heizleistung in den Probenaufbau liefert. I_T ist der Gleichstrom, der das Probenthermometer durchfließt und durch die Spannungsmessung an R_{I_T} bestimmt wird (s. Abb. 1.4). $\frac{dR(T)}{dT}$ ist die Ableitung der an die Kalibrierungsdaten (Abb. 1.5) des Probenthermometers angepassten Funktion zur Parameterisierung des Zusammenhanges zwischen Probentemperatur und Thermometerwiderstand.

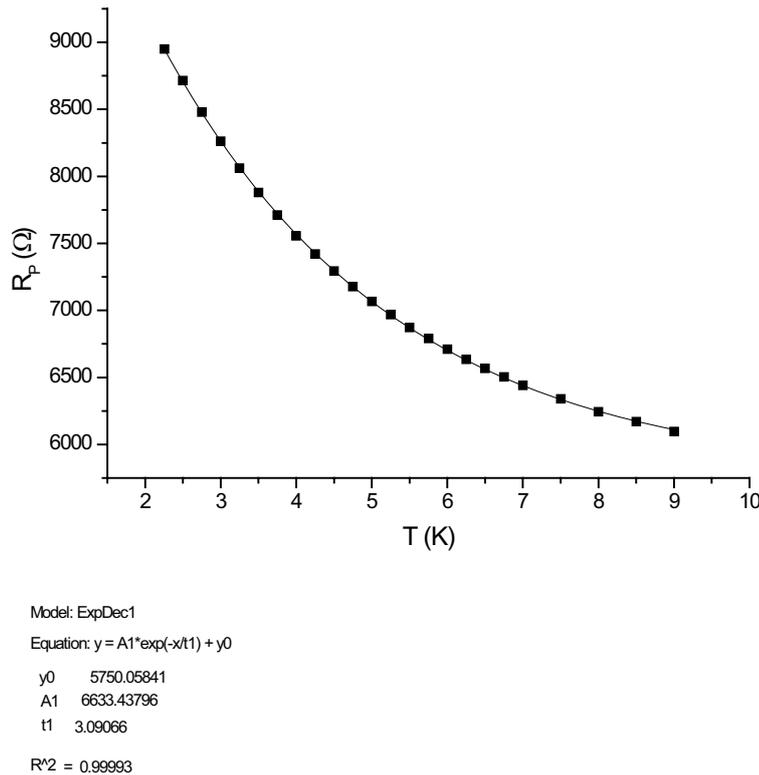


Abbildung 1.5: Typischer Datensatz einer Kalibrierung des Proben-thermometers. Die Ableitung der angepassten Funktion nach der Temperatur wird für die Bestimmung der Wärmekapazität mit Hilfe der Wechselheizmethode benötigt.

Die Gesamtwärmekapazität ergibt sich schließlich zu:

$$C_{Ges} = \frac{P_0 I_T}{\omega U_{ac}} \frac{dR_T(T)}{dT}.$$

Mit der Annahme, dass die Wärmekapazitäten von Heizer und Thermometer sehr viel kleiner als die der Probe sind, und mit der bekannten Wärmekapazität von Indium [30], lässt sich so auf die gesuchte Wärmekapazität der Probe schließen.

1.2.2 Spezifische Wärmemessungen: Relaxation

Die komplette Steuerung und Auswertung der Messung der spezifischen Wärme mit Hilfe der Relaxationsmethode erfolgt über ein von H. Neemann eigens zu diesem Zweck geschriebenes Programm. Das mathematische Modell der

Datenauswertung und die damit verbundenen Anpassungen an die Messdaten kann in Ref. [27] nachvollzogen werden. Hier wird lediglich der prinzipielle Ablauf und das Grundprinzip der Messung beschrieben.

Bei der Relaxationsmethode werden das Temperaturbad und damit die Basistemperatur der Probe über die PID-Regelung der Temperatursteuerung des Versuchsaufbaus auf eine gewählte Temperatur geregelt. Sobald diese Temperatur hinreichend stabil ist (mit einer Abweichung von ca. 0,002 K), beginnt die Messung der spezifischen Wärme durch Ermittlung des zeitlichen Temperaturverlaufs am Proben-thermometer. Diese kontinuierliche Temperaturaufzeichnung des Proben-thermometers unterteilt sich in drei Phasen. In der ersten Phase wird für einige Sekunden die Badtemperatur aufgezeichnet. Im Anschluss erfolgt ein zeitlich begrenzter, wohldefinierter Strompuls auf den Heizer. Dieser Heizpuls führt zu einer Temperaturerhöhung der Probe, welche nach Beenden des Heizens durch die schwache Kopplung an das Temperaturbad wieder auf die Basistemperatur relaxiert, was in der dritten Phase des Temperaturverlaufs am Proben-thermometer aufgezeichnet wird. Ein typischer Datensatz einer solchen Messung ist in Abb. 4.11 zu sehen. Die Messung der spezifischen Wärme über einen gewählten Temperaturbereich besteht also aus sehr vielen solcher Datensätze.

Die spezifische Wärme erhält man im Prinzip nun wie folgt aus dem gemessenen Datensatz: Die spezifische Wärme C ist das Verhältnis aus zugeführter Wärme ΔQ und der damit verbundenen Temperaturerhöhung ΔT des untersuchten Materials, also:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}.$$

Unter der Annahme einer verlustfreien Wärmezuführung an die Probe ist das ΔQ gegeben durch die Leistung am Heizer, also $U \cdot I$ multipliziert mit der Zeit des Heizpulses.

In der Praxis ist der genaue Wert für ΔT etwas schwieriger zu bestimmen, da eine endliche Wärmekopplung an das Temperaturbad vorliegt. Zunächst wird eine logarithmische Zerfallsfunktion an den relaxierenden Teil der Daten angepasst. Nun besteht die Schwierigkeit in der Festlegung zu welcher Zeit ΔT bestimmt werden muss, die genaue Position wird dabei durch das Verhältnis aus Heizpulsdauer und Relaxationszeit bestimmt. Im einfachsten Fall - wenn

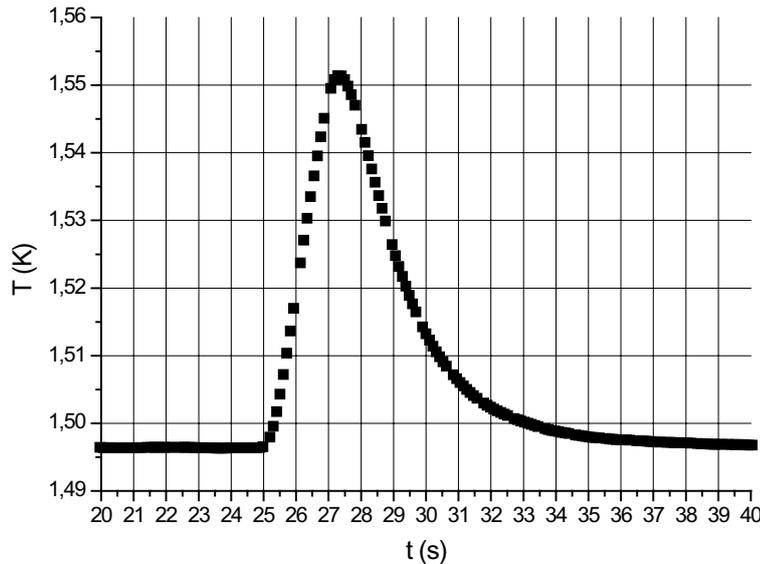


Abbildung 1.6: Typischer Datensatz einer Messung der spezifischen Wärme über die Relaxation. Der steile Anstieg ist Resultat eines zwei sekundigen Heizpulses, die Relaxation folgt einem logarithmischen Zerfall.

die Relaxationszeit sehr groß ist gegenüber der Pulsdauer - wird ΔT in der Mitte des Heizpulses bestimmt [27]. Damit sind alle Größen zur Bestimmung von C bekannt.

1.3 Druckbestimmung

In den beiden bisher besprochenen und für diese Arbeit verwendeten Zellen wird zur Druckbestimmung die supraleitende Übergangstemperatur eines Stückes Indium, welches in den Druckbereich zusammen mit der Probe eingebracht ist, benutzt. Indium ist ein Typ 1 Supraleiter mit einem T_C von 3,41K bei Umgebungsdruck. Mit zunehmendem Druck nimmt die kritische Temperatur nach einer sehr genau bestimmten Funktion [31] ab. Danach ergibt sich als Formel zur Bestimmung des Drucks in Abhängigkeit von $T_C(p)$:

$$p = 15,623 - \sqrt{244,077 - \frac{T_C(0) - T_C(p)}{0,0122}}.$$

Zur Bestimmung des supraleitenden Übergangs wird nun eine ac-Suszeptibilitätsmessung ausgeführt, für welche man lediglich einen ^4He -

Kryostaten, einen Lock-In Verstärker, an den eine Senderspule und eine Pick-up-Spule angeschlossen sind, eine Heliumbadpumpe und ein geeichtes Thermometer benötigt. Mittels des Spulensystems wird temperaturabhängig die von der Senderspule in der Pick-up-Spule induzierte Spannung gemessen, die sich beim Übergang des Indiums in den supraleitenden Zustand sprunghaft verändert (Meissner-Ochsenfeld-Effekt = perfekter Diamagnet). Um eine größtmögliche Genauigkeit bei der Bestimmung von T_C zu erreichen wird bei der Messung kein Heizer im Heliumbad verwendet, welcher unter Umständen zu thermischen Gradienten im Probenaufbau führen könnte. Stattdessen wird das Induktionssignal während der sehr langsamen Selbsterwärmung des Kryostaten bestimmt. Mit diesem Versuchsaufbau erhält man Messungen wie in Abb. 1.7 dargestellt.

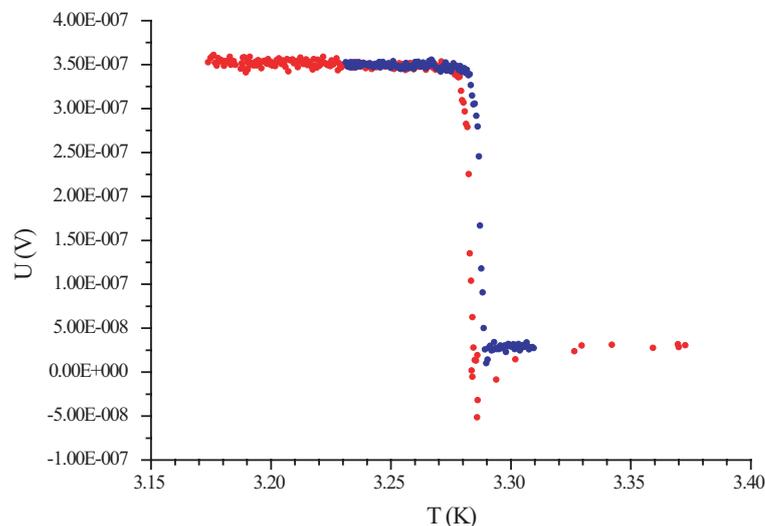


Abbildung 1.7: Typisches Beispiel einer ac-Suszeptibilitätsmessung des supraleitenden Übergangs von Indium. Beide Datensätze wurden bei langsamer Selbsterwärmung der Druckzelle im Heliumbad aufgenommen. Da unterschiedliche Messungen der supraleitenden Übergangstemperatur des Indiums zumeist auch leicht unterschiedliche Ergebnisse lieferten, ergibt sich als experimenteller Fehler in der Druckbestimmung ein Wert von $\pm 0,1$ kbar.

Die kritische Temperatur wird aus den Daten folgendermaßen bestimmt: Der konstante Wert der Induktionsspannung unterhalb der Sprungtemperatur wird mit 0,9, der entsprechend konstante Wert oberhalb von T_C mit 1,1 multipliziert. T_C ist dann die Temperatur, die zu dem Mittelwert dieser beiden Spannungen gehört. Erhält man, wie in dem dargestellten Beispiel, unterschiedli-

che Ergebnisse für unterschiedliche Messungen, so wird der Mittelwert der bestimmten kritischen Temperaturen als Übergangstemperatur bestimmt. Der kleinen experimentellen Irreproduzibilität wird mit einem Fehlerbalken von $\pm 0,1$ kbar Rechnung getragen. Eventuelle Temperaturabhängigkeiten des angelegten Drucks [32] sind ebenfalls in diesem Fehlerbalken enthalten, da die Druckbestimmung mit Indium in einem Temperaturbereich erfolgte, der den in den physikalischen Messungen untersuchten Temperaturbereichen sehr nahe kommt. Darüber hinaus sind erfahrungsgemäß Temperaturabhängigkeiten des Drucks im Bereich von Flüssig-Helium-Temperaturen sehr gering.

1.4 Kenngrößen zum Vergleich von Druckuntersuchungen

Um vergleichende Aussagen über Messergebnisse, welche aus Druckuntersuchungen an unterschiedlichen Systemen erzielt wurden, machen zu können, benötigt man verallgemeinerte und normierte Parameter, deren Größe eine Aussage liefern über z.B. die Kompressibilität eines Materials oder die Abhängigkeit einer magnetischen Übergangstemperatur vom externen Druck. Eben solche Parameter sind der Bulk-Modul und der magnetische Grüneisenparameter. Für jede in dieser Arbeit gemessene Probe liegt jeweils eine Messung der Gitterparameter bei Nulldruck sowie unter externem Druck vor. Da in dem hier relevanten Druckbereich die Abnahme der Gitterparameter mit steigendem Druck (nahezu) linear verläuft, können die genannten charakteristischen Parameter bestimmt werden.

1.4.1 Der Kompressions- oder Bulkmodul K

Der Kompressionsmodul wird als physikalische Größe in der Elastizitätslehre abgeleitet. Die Größe spiegelt die „Härte“ eines Materials direkt wider, d.h., je größer der Kompressionsmodul, desto weniger reagiert ein Stoff auf von außen angelegten Druck. Die Einheit des Kompressionsmoduls ist Pascal, also die eines Drucks. Der Wert für harte Materialien wie bspw. Stahl liegt bei 160 GPa, jener für Diamant bei 442 GPa [33]. Er berechnet sich nach

$$K = -V_0 \left(\frac{dp}{dV} \right).$$

Hierbei ist V das Volumen der Einheitszelle bei Umgebungsdruck, dp eine infinitesimale Druckänderung und dV die zugehörige infinitesimale Volumenänderung.

Hätte das Verhältnis aus angelegtem Druck und Verkleinerung der Einheitszelle eines Materials einen vollkommen linearen Verlauf über den gesamten Druckbereich, so würde also ein Kompressionsmodul von 100 GPa bedeuten, dass man mit einem Druck von 100 GPa die Einheitszelle dieser Verbindung auf ein Nullvolumen zusammendrücken würde. Dieses ist physikalisch offensichtlich nicht möglich und reflektiert, dass bei hohen Drücken Nichtlinearitäten in der Druck-Volumen-Relation auftreten (siehe hierzu z.B. [34; 35]).

Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben ist allerdings die Bedingung, dass die experimentellen Drücke sehr viel kleiner als der Kompressionsmodul sind, durchweg erfüllt. Daher kann bei der Berechnung der in dieser Arbeit angegebenen Kompressionsmoduli ein linearer Verlauf der Volumenänderung mit angelegtem Druck angenommen werden, sodass bereits eine einzelne Messung der Gitterparameter unter Druck für eine Berechnung des Kompressionsmoduls genügt.

1.4.2 Der magnetische Grüneisenparameter Γ_m

Der Grüneisenparameter in seiner ursprünglichen Form wurde 1912 von E. Grüneisen eingeführt [36] und verknüpft die Phononenfrequenz in Metallen mit dem Volumen der Einheitszelle. Demgegenüber verknüpft der hier betrachtete verallgemeinerte Grüneisenparameter für ein untersuchtes Material zwei charakteristische Kenngrößen des Materials über deren Reaktion auf externen Druck. So wird der strukturelle Response des Systems auf externen Druck (also die Volumenkompression) zu dem einer Ordnungstemperatur (bspw. einer magnetischen Übergangstemperatur) in Verbindung gesetzt. Je größer der Grüneisenparameter ist, desto stärker ist die Zunahme der Ordnungstemperatur bei Kompression der Einheitszelle. Ein negativer Grüneisenparameter reflektiert eine Abnahme der Ordnungstemperatur bei gleichzeitiger Kompression der Einheitszelle. Da in dieser Arbeit ausschließlich die Verknüpfung des Einheitszellenvolumens mit der magnetischen Übergangstemperatur betrachtet wird, ist im Folgenden nur von dem magnetischen Grüneisenparameter Γ_m die Rede, welcher sich darstellen lässt als:

$$\Gamma_m = -\frac{d(\ln(\frac{T^*}{T_0}))}{d(\ln(\frac{V^*}{V_0}))}$$

Hierbei ist T^* die Ordnungstemperatur unter extern angelegtem Druck, T_0 die Ordnungstemperatur bei Umgebungsdruck und V^* bzw. V_0 die entsprechenden Volumina der Einheitszelle.

1.5 Chemischer Druck

Ein zentraler Grund, welcher molekülbasierte magnetische Substanzen zu einem aktuellen und interessanten Forschungsgebiet macht, ist die Möglichkeit zum sog. *Chemical Tailoring*. Darunter versteht man die Möglichkeit einer Synthese nach einem Baukastenprinzip, d.h., die Aufgabe des synthetisierenden Chemikers besteht darin, verschiedene Molekülbausteine zu entwickeln, welche zum supermolekularen Aggregat zusammengesetzt werden. So ist es in vielen Fällen relativ einfach, in einer Verbindung einzelne Komponenten durch andere auszutauschen, wie z.B. bei der in Kapitel 2 untersuchten $\text{XCl}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2$ -Reihe. Damit können dann vergleichende Studien an strukturell äquivalenten Systemen ausgeführt werden, in denen z.B. nur der Austauschpfad (Kopplungsstärke) oder die magnetische Einheit (Größe des Momentes) variiert werden.

Wird auf diese Weise nur einer der Liganden gegen einen Liganden mit identischer Valenzelektronenkonfiguration (z.B. Cl/Br) ausgewechselt, so kommt es im Idealfall nur zu einer Änderung der Gitterparameter. In erster Näherung kann dieses als eine Möglichkeit „Druck“ auf die Verbindung auszuüben betrachtet werden, ohne dabei eine Druckzelle zu benutzen. Es wird so „chemischer Druck“ erzeugt, z.B. indem die Gitterabstände durch Einbringen eines „kleineren“ Liganden verkürzt werden, so bspw. bei Ersetzung von Brom durch Chlor.

Es sei betont, dass das Konzept einer Gleichsetzung von chemischem und externem Druck immer einer kritischen Analyse bedarf. So gibt es viele Beispiele dafür, dass chemischer Druck nicht dieselben Auswirkungen auf den Magnetismus einer Verbindung hat wie ein von außen angelegter Druck. In solchen

Fällen müssen zusätzliche Effekte berücksichtigt werden, wie bspw. Änderung von Bindungswinkeln oder die Folgen magnetischer Frustration. Ein Beispiel hierfür ist in Kapitel 3 dargestellt.

1.6 Rechnungen mit dem CRYSTAL-Code

Numerische Berechnungen der Grundzustandseigenschaften von Vielteilchensystemen sind ein sehr komplexes Gebiet und können auch bei Einsatz leistungsstarker Computer nur mit Hilfe von Näherungen gelöst werden. Derartige Rechnungen wurden im Kontext der Erstellung dieser Arbeit für eine Reihe von Systemen, welche hier untersucht wurden, ausgeführt, um so einen direkten Abgleich von Theorie und Experiment zu ermöglichen. In diesem Abschnitt soll daher das Prinzip der Berechnung der Grundzustandseigenschaften eines Festkörpers mit Hilfe von *ab initio* Methoden kurz dargestellt werden [37; 38].

Die hier dargestellten Rechnungen wurden mittels des CRYSTAL-Codes [39; 40] realisiert, einem Programm für die Berechnung von Grundzustandseigenschaften mit *ab initio* Methoden. Ausgangspunkt der Berechnungen ist die Schrödinger-Gleichung:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle.$$

$|\Psi\rangle$ ist eine Vielteilchen-Wellenfunktion, E die Energie und H der elektronische Hamilton-Operator in der *Born-Oppenheimer-Näherung*:

$$H = -\sum_i \frac{1}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i,A} \frac{e^2 Z_A}{|r_i - r_A|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{A<B} \frac{e^2 Z_A Z_B}{|r_A - r_B|}.$$

Bei dieser Näherung wird die Bewegung der Atomkerne vernachlässigt. Im einzelnen setzt sich der Operator aus der kinetische Energie der Elektronen (1. Term), der Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomkernen (2. Term), der Wechselwirkung der Elektronen miteinander (3. Term) und der Kern-Kern-Wechselwirkung (4. Term) zusammen.

Im CRYSTAL-Code können die Grundzustandseigenschaften eines Festkörpers über zwei *ab initio* Methoden bestimmt werden: Zum einen sind das

Hartree-Fock-Rechnungen, zum anderen handelt es sich um Rechnungen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT).

Bei den Hartree-Fock-Rechnungen wird die Grundzustandsenergie E_0 über

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$$

bestimmt. Als Ansatz für die Vielteilchen-Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ benutzt man eine *Slater-Determinante*, d.h., eine Kombination aus Einteilchenwellenfunktionen χ_i :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \chi_N(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}.$$

Über die Variation der Einteilchenwellenfunktionen χ_i wird die Energie minimiert, was zu den Hartree-Fock-Gleichungen

$$f(1)\chi_a(1) = \epsilon_a\chi_a(1)$$

führt. Diese müssen selbstkonsistent gelöst werden. Der Fockoperator $f(1)$ in den Hartree-Fock-Gleichungen

$$f(1) = h(1) + \sum_{b \neq a} [J_b(1) - K_b(1)]$$

wirkt auf das Teilchen Nr. 1 und setzt sich aus der kinetischen Energie der Elektronen und der Elektron-Atom-Wechselwirkung ($h(1)$), dem lokalen Coulomb-Potential ($J(1)$) und dem *nicht-lokalen Austausch* ($K(1)$) zusammen. Das Vielteilchenproblem kann mit der Hartree-Fock-Methode auf ein effektives Einteilchen-Problem mit gemittelter Elektron-Elektron-Wechselwirkung reduziert werden, Korrelationen werden hierbei nicht berücksichtigt. Aufgrund dieser Vernachlässigung erzielt man mit Hartree-Fock-Rechnungen nicht für alle Festkörpereigenschaften zufriedenstellende Ergebnisse, wenn es um die Berechnung der Elektronenstruktur geht.

Eine weitergehende Möglichkeit zur Berechnung des Vielteilchenproblems beruht auf der Dichtefunktionaltheorie, welche auf den *Hohenberg-Kohn-Theoremen* basiert: 1. der Erwartungswert jeder Observable lässt sich durch

ein Funktional der Elektronendichte im Grundzustand darstellen und 2. für die Grundzustandsenergie eines Systems existiert genau eine zugehörige Elektronendichte und jede andere Elektronendichte ergibt eine Energie, die höher ist als die Grundzustandsenergie.

Über die *Kohn-Sham-Näherung* lässt sich die Energie schreiben als:

$$E[\rho] = \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + V_{ee}(\rho) + T_0(\rho) + E_{XC}(\rho) + V_{nn}.$$

$V(\mathbf{r})$ ist hierbei das externe Potential, $V_{ee}(\rho)$ die Coulomb-Abstoßung der Elektronen, $T_0(\rho)$ die kinetische Energie nichtwechselwirkender Elektronen, $E_{XC}(\rho)$ die Austausch-Korrelationsenergie der Elektronen und V_{nn} die Coulomb-Wechselwirkung der Kerne. Über die Variation der Elektronendichte ergibt sich dann die *Kohn-Sham-Gleichung*

$$\left(-\frac{1}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right)\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i$$

mit dem effektiven Potential V_{eff} und der Elektronendichte

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\Psi_i|^2.$$

Diese Vorgehensweise ergibt wieder ein effektives Einteilchenproblem, bei dem aber die Austausch-Korrelationsenergie E_{XC} unbekannt ist. E_{XC} lässt sich nun auf unterschiedliche Weisen annähern, z.B. durch eine so genannte *Local Density Approximation (LDA)*, welche aber im Fall stark korrelierter Systeme oft nicht zu dem korrekten Ergebnis führt. Eine weitere Möglichkeit dieses Problem zu lösen ist die Zusammenführung der zwei beschriebenen *ab initio* Methoden, welche durch das *B3LYP-Funktional* im CRYSTAL-Code implementiert werden. Es handelt sich um ein Hybrid-Funktional, da es neben der Korrelation auch eine Beimischung des nicht-lokalen Austauschs enthält. Durch diese Kombination zeigen die Ergebnisse der Rechnungen im CRYSTAL-Code für viele Systeme eine hervorragende Übereinstimmung mit entsprechenden Experimenten.

2 Druckstudien an der bimetallichen Kettenverbindung $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$

2.1 Strukturelle Charakterisierung

Die sogenannte *bimetalliche Kettenverbindung* $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$, en=Ethylendiamin $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$, war die erste Substanz, welche im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der im vorigen Kapitel vorgestellten SQUID-Druckzelle untersucht wurde. Bei diesem Material handelt es sich um ein supramolekulares Aggregat bestehend aus insbesondere den Übergangsmetallionen Mangan und Nickel sowie NO_2 und dem organischen Molekül Ethylendiamin, d.h., es ist ein Vertreter der Klasse der *Molekülbasierten Magnete*. Die in dieser Arbeit untersuchten Kristalle wurden von Corinne Mathonière hergestellt und uns freundlicherweise für unsere Messungen überlassen.

Bimetalliche Kettenverbindungen sind seit einigen Jahren Gegenstand intensiver und interdisziplinärer Forschungsbemühungen in der Chemie und der Physik [41–43]. Dabei wurden bislang fast ausschließlich Systeme untersucht, in denen die Metallionen antiferromagnetisch miteinander koppeln und damit aufgrund der unterschiedlich großen magnetischen Momente der verschiedenen Metallionen ferrimagnetischen Charakter haben.

Die erste bimetalliche Ketten-Verbindung mit ferromagnetisch aneinander gekoppelten Spins ist $\text{MnCu}(\text{dmg})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)$, mit dmg = dimethylglyoximato. Allerdings konnte für diese Substanz die Struktur nie vollständig bestimmt werden. Allein mit Hilfe von EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) und XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) Messungen wurden Strukturmodelle postuliert, welche bislang aber nicht endgültig verifiziert sind [44]. Die erste ferromagnetisch koppelnde bimetalliche Verbindung, für welche auch die Struktur vollständig bestimmt wurde, ist die hier näher untersuchte Verbindung $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$. Diese Substanz wurde erst-

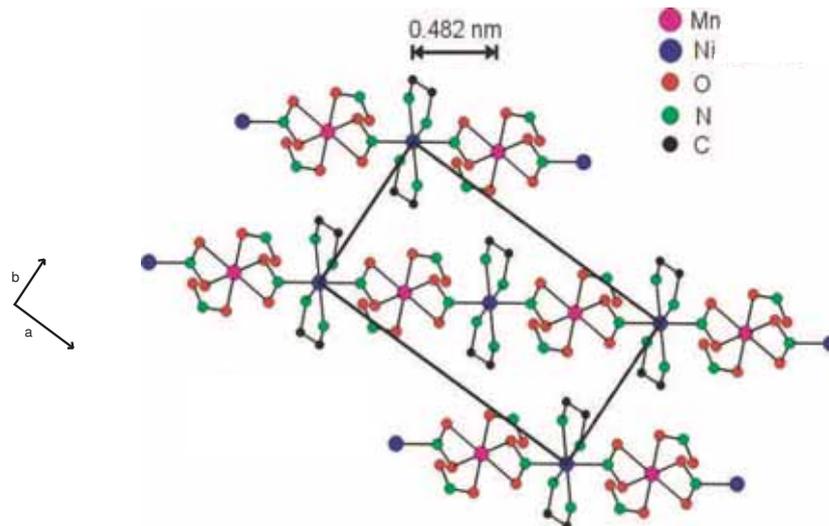


Abbildung 2.1: Ansicht des elementaren Strukturelementes der bimetallischen Kettenverbindung $MnNi(NO_2)_4(en)_2$ in Richtung der kristallographischen c -Achse, inklusive der orthorhombischen Einheitszelle (aus Ref. [46]).

mals von Kahn *et al.* [45] synthetisiert und hinsichtlich ihrer elementaren Eigenschaften charakterisiert.

Die Verbindung bildet graphit-farbige orthorhombische Einkristalle der Raumgruppe $Pccn$, mit Gitterkonstanten $a = 14,675 \text{ \AA}$, $b = 7,774 \text{ \AA}$ und $c = 12,401 \text{ \AA}$ bei 20 Kelvin [46]. Eine Skizze des elementaren Strukturelementes, der bimetallischen Kette, in der Einheitszelle ist in Abb. 2.1 mit Blick entlang der kristallographischen c -Achse dargestellt. Die Übergangsmetalle Mangan und Nickel sind durch zwei N-O Pfade der Stickoxid NO_2^- -Liganden kettenförmig (= quasi-eindimensional) aneinander verbunden. Diese Ketten liegen in der $a - b$ -Ebene mit Ausrichtung entlang der Ebenendiagonalen.

Die Mn-Ni-Ketten in den $a - b$ -Ebenen sind entlang der c -Achse abwechselnd zueinander verdreht. Blickt man in c -Richtung auf die Kristallstruktur, so formen die übereinander liegenden Kettenelemente ein Maschenmuster wie in Abb. 2.2 skizziert.

Aufgrund einer anisotropen Umgebung durch einen verzerrten Sauerstoffdodekaeder und einer damit verbundenen *Einzelionenanisotropie* wurde postuliert, dass sich für die magnetischen Momente der Mn^{2+} -Ionen eine leichte Achse entlang der kristallographischen c -Achse ausbildet [46]. Demgegen-

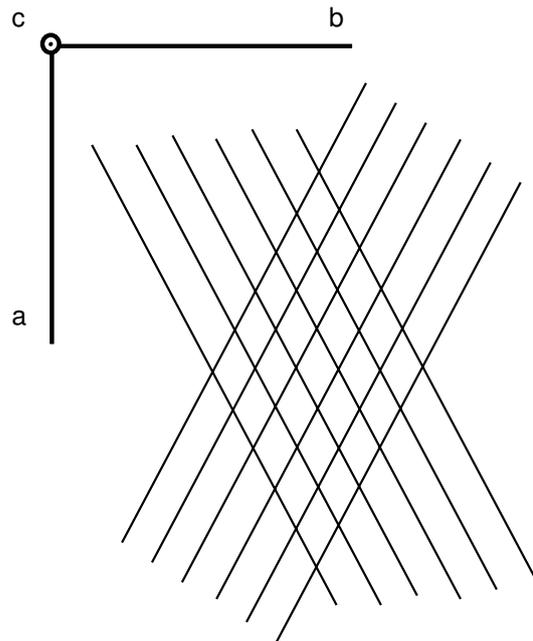


Abbildung 2.2: Skizze der Ausrichtung der MnNi-Ketten zueinander bei Blick entlang der kristallographischen c -Achse in $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$.

über ist die lokale Umgebung der Ni-Atome ein nahezu perfekter Oktaeder aus 6 Stickstoff Atomen, mit Ni-N Abständen im Oktaeder lediglich zwischen 2,090 und 2,138 Å variierend [49]. Daher wird angenommen, dass hier lokale Anisotropien keine Rolle spielen. Eine direkte Verifizierung dieser Annahme steht allerdings aus.

Die magnetischen Momente der Übergangsmetalle entstehen durch nicht vollständig besetzte $3d$ -Orbitale. Sowohl Mangan als auch Nickel geben im zweifach ionisierten Zustand ihre zwei $4s$ -Elektronen in kovalente Bindungen ab. Damit ergibt sich im Fall des Mn^{2+} ein mit fünf Elektronen halb besetztes $3d$ -Orbital, was in dem hier vorliegendem High-Spin-Zustand zu einem *Spin-only* Zustand mit einem Gesamtspin = Gesamtdrehimpuls von $\mathbf{S} = \mathbf{J} = 5/2$ führt. Demgegenüber hat Ni^{2+} acht verbleibende $3d$ -Elektronen, woraus für dieses Übergangsmetallion ein Spin-Only Zustand mit $\mathbf{S} = \mathbf{J} = 1$ resultiert. Diese Mischung von alternierend auf einer Kettenstruktur angeordneten "quasi-klassischen" Spins $\mathbf{S} = 5/2$ auf den Mn^{2+} Ionen und solchen mit einem dominant quantenmechanischen Charakter mit Spin $\mathbf{S} = 1$ auf den Ni^{2+} Ionen macht $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$ speziell auch für theoretische Untersuchungen hoch-

interessant [47; 50].

2.2 Physikalische Eigenschaften von $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$

Zu den Experimenten an $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$ an unserem Institut zählte auch die Messung der spezifischen Wärme [51]. Die dazugehörigen Daten der Messung ohne externes Magnetfeld sind in Abb. 2.3 dargestellt. Bei etwa 2,3 Kelvin ist ein Phasenübergang zu erkennen, der mit Hilfe der darunter gezeigten Messung der magnetischen Suszeptibilität einem magnetischen Phasenübergang in eine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung zugeordnet werden konnte.

Magnetisierungsmessungen an einkristallinen Proben (Abb. 2.4) zeigen für alle drei Raumrichtungen eine Sättigung des magnetischen Momentes von circa $7, 2\mu_B/\text{f.u.}$ bei 1,8 K und etwa 5 T externem Feld [46]. Dieses große Moment kann nur erreicht werden, wenn alle Mn und Ni Momente innerhalb der Probe in Richtung des externen Feldes weisen.

Daher muss es bei niedrigeren Feldern einen *Spin-Flop*-Übergang geben. Dieser Übergang ist eine Konsequenz der anisotropen Umgebung des Mn^{2+} und der daraus resultierenden magnetisch *leichten Achse*. Wird ein externes Magnetfeld in *c*-Richtung angelegt, so wäre die energetisch günstigste Position der magnetischen Momente senkrecht zum Feld. Aufgrund der Anisotropie entlang der *c*-Achse geschieht dies aber erst bei einem kritischen Feld H_{c1} (s. Inset Abb. 2.4) und ist mit einem Spin-Flop-Übergang (s. Abb. 2.5) verbunden, d.h. die Spins sind zwar weiterhin antiferromagnetisch gekoppelt, liegen aber nun quer zum externen Feld und weisen ein ferromagnetisches Moment in Richtung der *c*-Achse auf. Bei dem externen Feld H_{c2} gehen alle Spins innerhalb der Probe in eine ferromagnetische Ordnung über, die Momente sind dabei aber noch nicht vollständig in Feldrichtung orientiert. Dies geschieht nach und nach mit zunehmendem Feld und ist bei etwa 5 T mit der Sättigung der Magnetisierung erreicht.

Insgesamt ergibt sich aus diesen Experimenten elementar das folgende Bild hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften von $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$. Unterhalb von ca. 12 K treten zunehmend ferromagnetische Korrelationen entlang der einzelnen bimetallischen Kettenelemente auf (Stärke der magnetischen

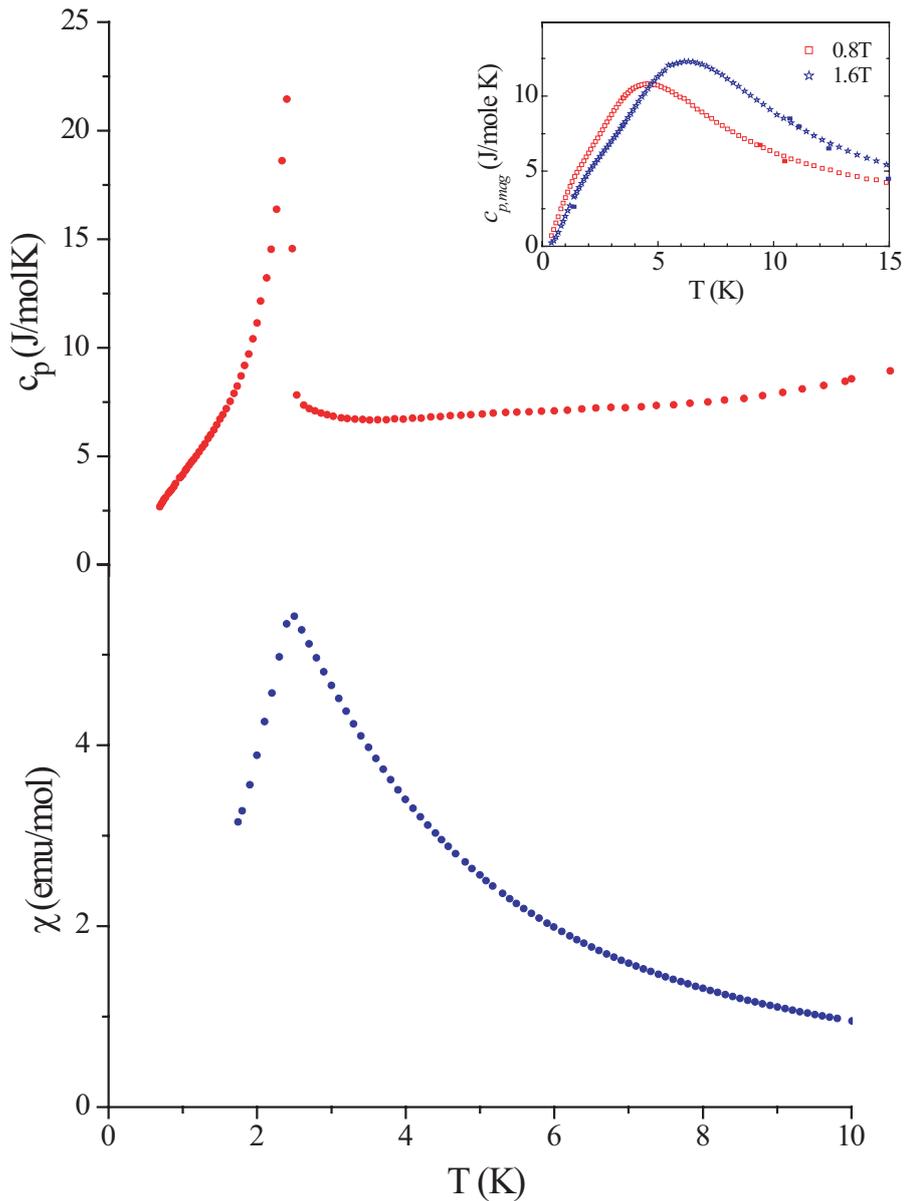


Abbildung 2.3: Spezifische Wärme und magnetische Suszeptibilität von $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$. In den Daten der spezifischen Wärme (oben) erkennt man einen Phasenübergang im Bereich 2-2,5 Kelvin, welcher sich aus den Daten der magnetischen Suszeptibilität (unten) als antiferromagnetischer Übergang bei 2,3 K identifizieren lässt. Die Messung der spezifischen Wärme erfolgte ohne externes Magnetfeld, die Suszeptibilitätsmessung wurde bei 0,05 Tesla durchgeführt. Im Inset ist die Magnetfeldabhängigkeit der spezifischen Wärme dargestellt, die langreichweitige Ordnung ist bei einem angelegtem Magnetfeld von 0,8 T unterdrückt.

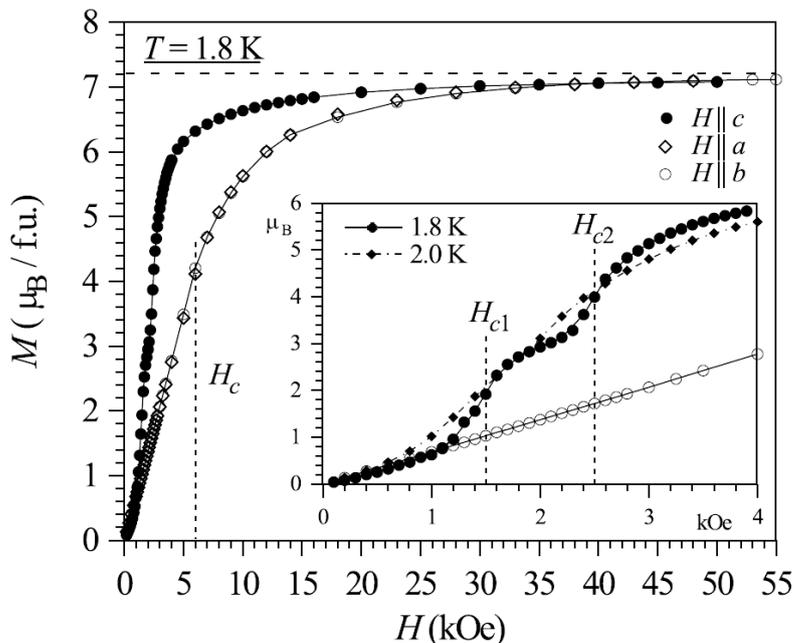


Abbildung 2.4: Magnetisierung bei tiefen Temperaturen von $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$ im Bereich bis 5,5 T für Magnetfelder entlang der drei kristallographischen Hauptachsen nach [46]. Es lässt sich deutlich die magnetisch *leichte Achse* entlang der kristallographischen *c*-Achse erkennen. Im Inset ist die Niederfeldmagnetisierung bis 0,4 T vergrößert dargestellt, um den metamagnetischen Übergang besser sichtbar zu machen.

Kopplung $J_{chain} = 2,8 \text{ K}$, entsprechend einer Energieskala von 12 K für $\mathbf{S} = 5/2$ Spins), ehe sich ab ca. 2,4 K eine langreichweitige 3D antiferromagnetische Ordnung ausbildet [47]. Mittels Molekularfeldrechnungen kann dabei die effektive Kopplung zwischen den Ketten zu $J_{\perp} = 0,036 \text{ K}$ bestimmt werden. Damit ergibt sich ein Verhältnis $J_{chain}/J_{\perp} = 80$, entsprechend einem ausgeprägt eindimensionalen Charakter der magnetischen Eigenschaften/Anregungen in $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$.

Grundlage der theoretischen Analyse in Ref. [47] sind theoretische Rechnungen für Ketten mit alternierenden Spins [52–56], die sich jedoch bisher hauptsächlich mit Ketten der Spinkombination $S=1$ und $S=1/2$ beschäftigen [43; 57–64]. Dabei sagen diese Berechnungen eine Doppelpeak-Struktur für die spezifische Wärme solcher Ketten voraus. Die elementare Argumentation dieser Rechnungen lässt sich auf eine Halbierung der Brillouin-Zone durch eine Quasi-Verdoppelung der Einheitszelle bei zwei unterschiedlichen Spins und

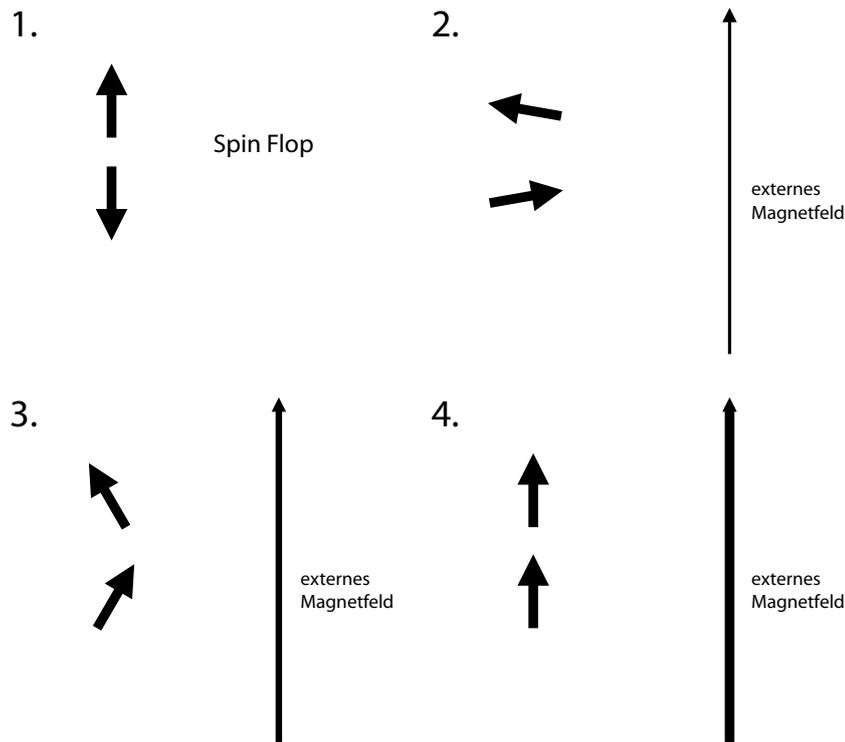


Abbildung 2.5: Visualisierung des Spin-Flop-Überganges von $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$ in einem externen Feld. Bei dem Feld H_{c1} findet der Spin-Flop-Übergang statt (1.-2.). Das Feld $H_{c2} > H_{c1}$ ist groß genug um die antiferromagnetische Wechselwirkung der Spins zu überwinden und die Momente ferromagnetisch auszurichten (2.-3.). Bei weiter ansteigendem externen Feld richten sich die Spins zunehmend in Feldrichtung aus, bis bei etwa 5 T eine vollständige ferromagnetische Polarisation der Momente mit Sättigung der Magnetisierung erreicht ist.

eine damit verbundene "Erzeugung" eines optischen Magnonenzweiges in der Dispersionsrelation zurückführen (s. Abb. 2.6). Eine experimentelle (qualitative) Bestätigung ergab sich erst mit den in Abb. 2.7 gezeigten Messungen der spezifischen Wärme an $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$, welche eine solche Doppelpeak-Struktur zeigen. Nachfolgend konnten diese Daten semiquantitativ mit Hilfe numerischer Rechnungen, welche für diese Kettenverbindung ausgeführt wurden, reproduziert werden [50].

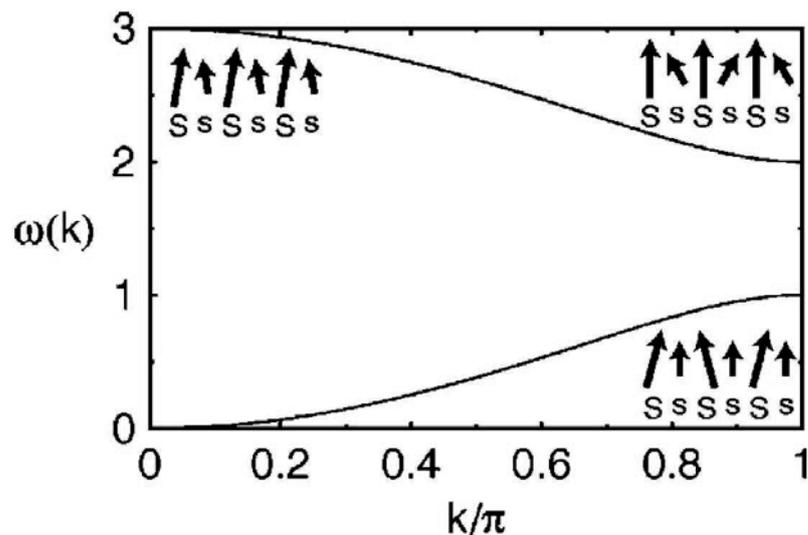


Abbildung 2.6: Illustration der Energielücke in der Dispersionsrelation von Magnonen in Ketten mit gemischten Spinzuständen nach [47]. Durch den unterschiedlichen Beitrag der an den Spinwellen beteiligten Spins wird die Energieentartung am Rand der Brillouin-Zone aufgehoben. Es entsteht eine Energielücke, welche ihrerseits zu einer Doppelpeak-Struktur in den Messungen der spezifischen Wärme führt.

2.3 Experimente

Den hier präsentierten Messungen vorausgehend wurden an $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$ Strukturmessungen unter hydrostatischem Druck ausgeführt. Diese Untersuchungen wurden mit Hilfe von Neutronenstreuung realisiert, entsprechende Experimente am Diffraktometer E6 des Hahn-Meitner Instituts in Berlin ergaben für $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$ Änderungen der Gitterparameter von $\Delta a/a=0,36\%$, $\Delta b/b=0,98\%$ und $\Delta c/c=2,1\%$ bei einem externen Druck von 3 kbar und einer Temperatur von 2 K (s. Abb. 2.8). Diese Werte führen zu einem Kompressionsmodul von etwa 9 GPa. Dieser Wert ist sehr klein im Vergleich zu beispielsweise Kupfer ($B_0 = 140$ GPa) [33], d.h. die hier untersuchte metall-organischen Verbindung $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$ ist extrem weich.

Mit dieser Voraussetzung eines sehr weichen Materials ist die erste Vermutung, dass bei Messungen der magnetischen Eigenschaften unter externem Druck eine starke Zunahme der Ordnungstemperatur T_N beobachtet wird. Dementsprechend wurden Messungen in der bereits vorgestellten SQUID-

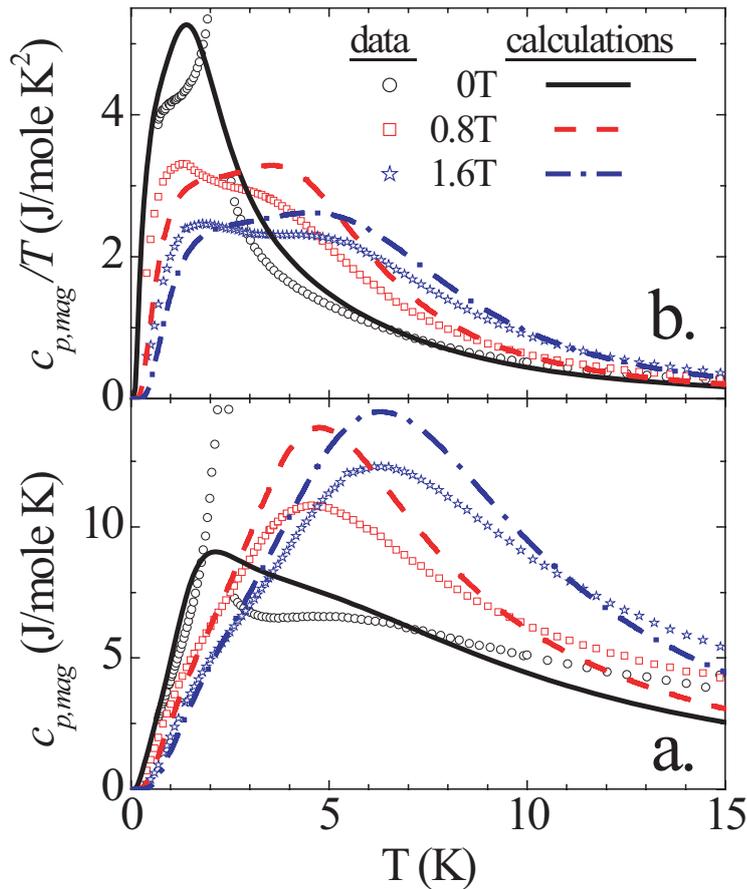


Abbildung 2.7: Feldabhängige spezifische Wärme von $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$ und Ergebnisse assoziierter numerischer Rechnungen; Details finden sich in Ref. [50]

Druckzelle ausgeführt. In einem Temperaturbereich von 2-300 K wurden bei einem Druck von bis zu 8 kbar circa 3 mg $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$ in einem externem Feld von 0,05 T gemessen. In Abb. 2.9 sind die Ergebnisse der SQUID-Suszeptibilitätsmessungen unter Druck dargestellt und lassen schon auf den ersten Blick vermuten, was sich in Abb. 2.10 bestätigt. Die Ordnungstemperatur T_N , die in Mean-Field-Näherung über das Maximum von $d(\chi T)/dT$ bestimmt wird, reagiert nur sehr schwach auf den angelegten Druck.

Insgesamt zeigt sich eine Zunahme von $T_N = 2,3$ K bei Umgebungsdruck auf lediglich 2,41 K bei 8,2 kbar, was einer Steigerung von weniger als 5% entspricht. Die Werte für T_N sind in Abb. 2.11 und Tab. 2.1 zusammengefasst. Aus den Werten, und durch Kombination mit dem Bulkmodul, ergibt sich da-

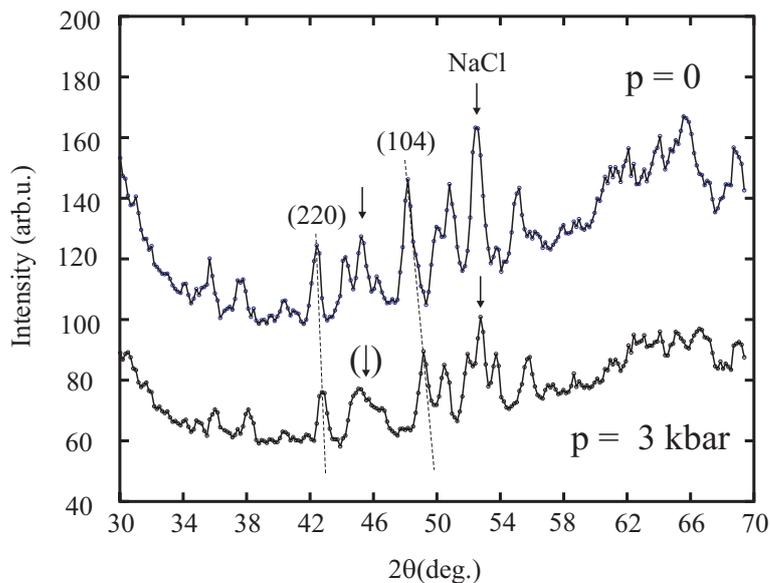


Abbildung 2.8: Druckabhängigkeit der strukturellen Parameter von $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$. Die hierfür verwendete Druckzelle wird im Anhang kurz vorgestellt.

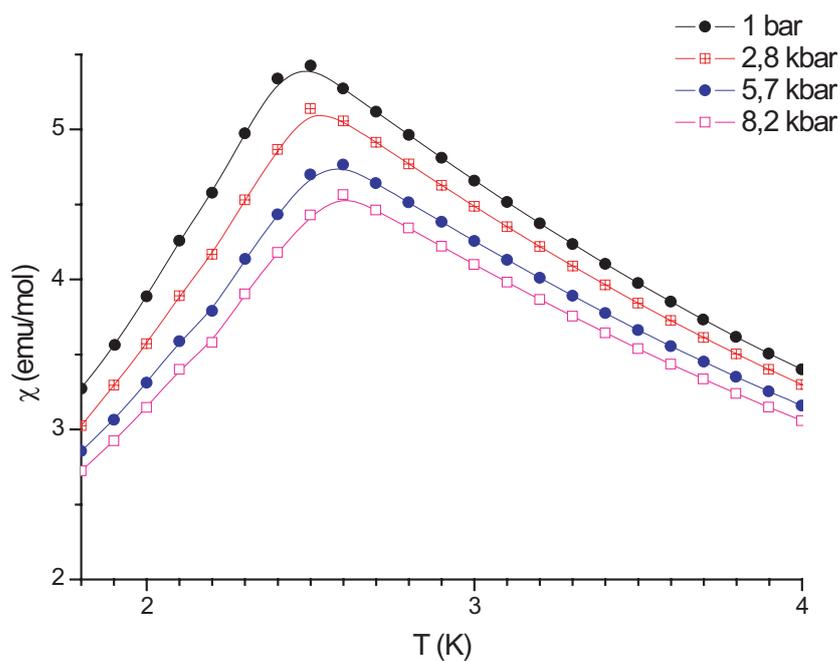


Abbildung 2.9: Messungen der magnetische Suszeptibilität von $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$ in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Drücke in einem externen Magnetfeld von 0,05 T.

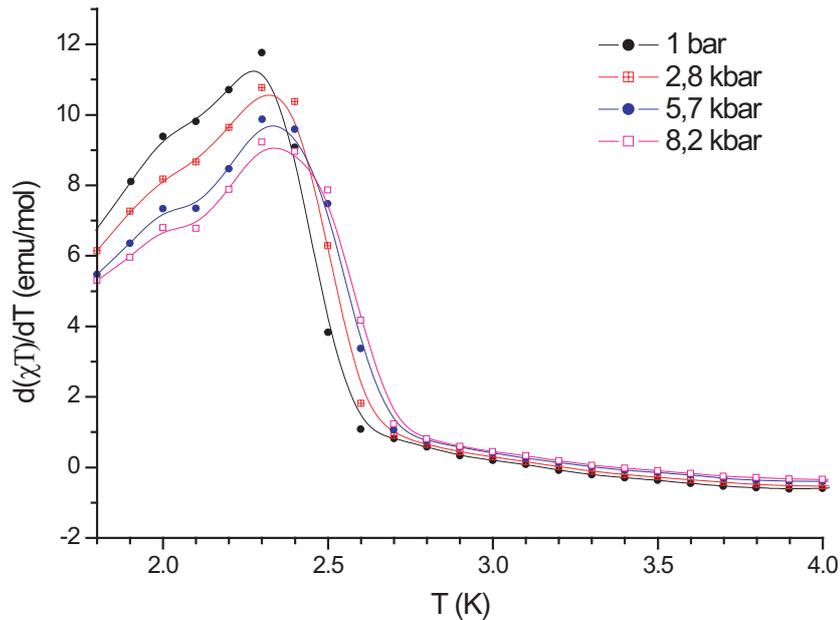


Abbildung 2.10: Erste Ableitung des Produktes aus der magnetischen Suszeptibilität von $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$ und der Temperatur nach der Temperatur für verschiedene Drücke. Das Maximum dieser Auftragung kennzeichnet die Ordnungstemperatur T_N .

mit ein sehr kleiner magnetischer Grüneisenparameter von $\Gamma_m=0,5$. Um dieses Ergebnis richtig einordnen zu können wird auf Kapitel 3 verwiesen. Die dort untersuchte Verbindungsreihe $\text{XCl}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2$ zeigt bei einem etwa doppelt so großen Kompressionsmodul von circa 15 GPa eine Zunahme der Ordnungstemperatur von etwa 15% im gleichen Druckbereich. Dieser Anstieg von T_N entspricht einem magnetischen Grüneisenparameter von etwa $\Gamma_m=5$.

Die vier NO_2^- Gruppen, die die Umgebung des Mn^{2+} bilden, liegen relativ zur Mn-Ni-Kette schief und erzeugen so eine *Zick-Zack-Struktur* der Ketten

p (kbar)	T_N (K)
0,001	2,3
2,8	2,36
5,7	2,38
8,2	2,41

Tabelle 2.1: Abhängigkeit der Ordnungstemperatur T_N vom extern angelegten Druck für $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$ [65]

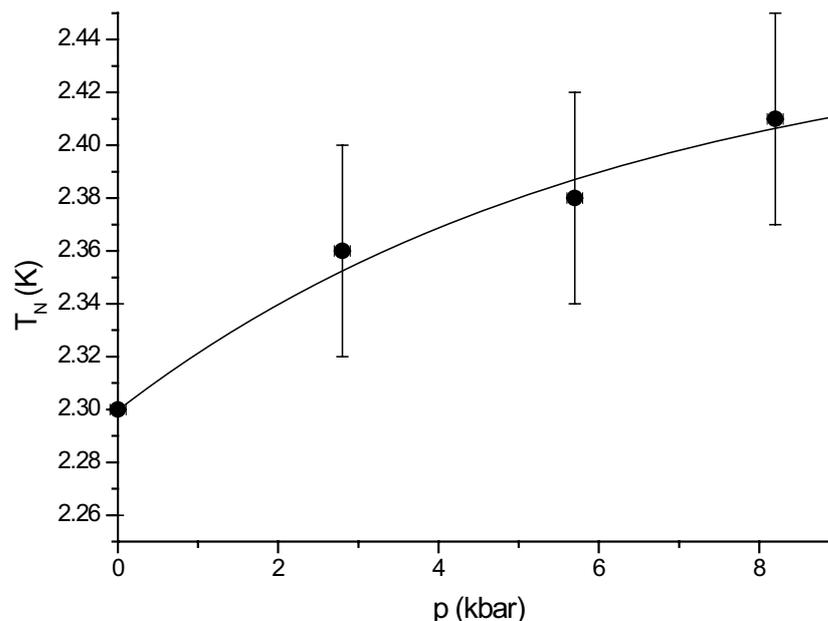


Abbildung 2.11: Änderung der Ordnungstemperatur von $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$ in Abhängigkeit des extern angelegten Drucks

(s. auch [49]). Diese Struktur könnte die Ursache für die ungewöhnliche Kombination aus kleinem Kompressionsmodul K und ebenfalls kleinem magnetischem Grüneisenparameter Γ_m darstellen. Drückt man diese Zick-Zack-Ketten zusammen, verstärkt man einerseits den magnetischen Austausch durch Verkürzen der Abstände der Momente tragenden Metallionen, andererseits ändert man aber auch den „Zick-Zack-Winkel“ über den dieser Austausch stattfindet. Durch die Änderung der Bindungswinkel könnte sowohl die Intra-Ketten-Kopplung J_{chain} als auch die Inter-Ketten-Kopplung J_{\perp} - wie beobachtet - unerwartet schwach auf den externen Druck reagieren. Detaillierte Strukturuntersuchungen unter externem Druck sowie Rechnungen zu den vorhandenen magnetischen Austauschpfaden in $\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$, wie sie z.B. in [86] für die in Kapitel 4 behandelte Probe $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ durchgeführt wurden, könnten zur Verifizierung dieser Überlegungen sehr hilfreich sein.

Insbesondere für entsprechende Rechnungen ist abzuschätzen, wie groß die zu erwartenden Druckeffekte hinsichtlich magnetischer Kopplungsstärken sind. Bei einem Bulkmodul von nur 9 GPa würde ein Grüneisenparameter wie in Kapitel 3, $\Gamma_m \sim 5$, eine Erhöhung der Ordnungstemperatur von circa 25% mit sich bringen, die Daten zeigen aber lediglich eine Erhöhung von knapp

5% (s. Abb.2.11). Wenn wir in diesem Zusammenhang annehmen, dass die magnetischen Austauschpfade unterschiedlich auf den hydrostatischen Druck reagieren, muss bei einer Zunahme der Kopplung entlang der c-Achse - senkrecht zu den Ketten, J_{\perp} - um die erwarteten 25% die Kopplung J_{chain} entlang der Ketten abnehmen, um die gemessene Zunahme von T_N um 5% zu erklären. Die erforderliche Abnahme kann über $T_N \sim \sqrt{J_{\perp} \cdot J_{chain}}$ [66] zu einem Wert von 12% für J_{chain} abgeschätzt werden. Diese deutliche Abnahme der Intra-Ketten-Kopplung von $J_{chain} = 2,8$ K bei Nulldruck auf ca. $J_{chain} = 2,5$ K unter Druck sollte sich in entsprechenden Rechnungen bemerkbar machen.

3 Struktur, Grundzustandseigenschaften und Druckeffekte in $XCl_2(PM)_2$

Aus den an $MnNi(NO_2)_4(en)_2$ gemachten Erfahrungen mit Druckexperimenten ist zu schließen, dass detailliertere Kenntnisse der strukturellen Eigenschaften vorliegen müssen, um einen quantitativen Abgleich zwischen Theorie und Experiment hinsichtlich von Druckeffekten auf die magnetischen Eigenschaften molekülbasierter Systeme zu erreichen. In dem für molekülbasierte Magnete relevanten Druckbereich bis zu ≈ 1 GPa führt diese Bedingung allerdings zu Problemen bei der technischen Realisierung. Zwar sind hochauflösende Strukturmessungen unter Druck an Synchrotronquellen möglich, die verfügbaren Diamantdruckzellen sind bei Drücken bis 1 GPa aber noch nicht einsetzbar, funktionierende Druckzellen für niedrigere Drücke existieren bislang nicht. Demgegenüber können Neutronenstrommessungen bei Drücken bis zu 1 GPa mittels Clamp-Druckzellen ausgeführt werden, führen allerdings zu einem relativ großen Untergrundsignal und ermöglichen daher keine hochauflösende Strukturanalyse.

In dieser Situation erscheint es sinnvoll, die chemische Variabilität molekülbasierter Magnete zu nutzen statt in einer Verfeinerung der Drucktechnik zu investieren. Bei der Druckstudie an $MnNi(NO_2)_4(en)_2$ erwies sich die Frage der anisotropen Änderung der Austauschkonstanten als die kritische unbekannteste Größe. Dieses Problem kann vermieden werden, indem ein dreidimensional verkoppeltes System untersucht wird. Durch eine Untersuchung des Einflusses externen Drucks auf die strukturellen und magnetischen Parameter einer solchen Substanz besteht dann die Möglichkeit, die experimentelle Grundlage zu legen, die für eine Überprüfung der Stichhaltigkeit analoger theoretischer Rechnungen notwendig ist. Mit dieser Motivation wurde die Substanzklasse $XCl_2(PM)_2$, $X = Fe, Co, Ni$, mit Hilfe von Druckstudien untersucht und die Ergebnisse mit den Resultaten von ab-initio Rechnungen verglichen.

3.1 $XCl_2(C_4H_4N_2)_2$: Strukturelle Charakterisierung

$XCl_2(PM)_2$ gehört zur Gruppe der metall-organischen Verbindungen, wobei X für Fe, Co oder Ni steht und PM für das Molekül Pyrimidin (Benzolring, auf dem zwei Kohlenstoffatome durch Stickstoff ersetzt wurden, also $C_4H_4N_2$, s. Abb. 3.3). Es handelt sich bei den drei hier untersuchten Substanzen um Pulverproben, die durch Verdampfen einer Lösung von 10 mmol XCl_2 und einer entsprechenden Menge Pyrimidin in 20 ml Wasser hergestellt wurden [67]. Die Verbindungen sind durch ihre unterschiedlichen, kräftigen Farben (Fe/gelb, Co/violett, Ni/mint) sehr gut auseinander zu halten.

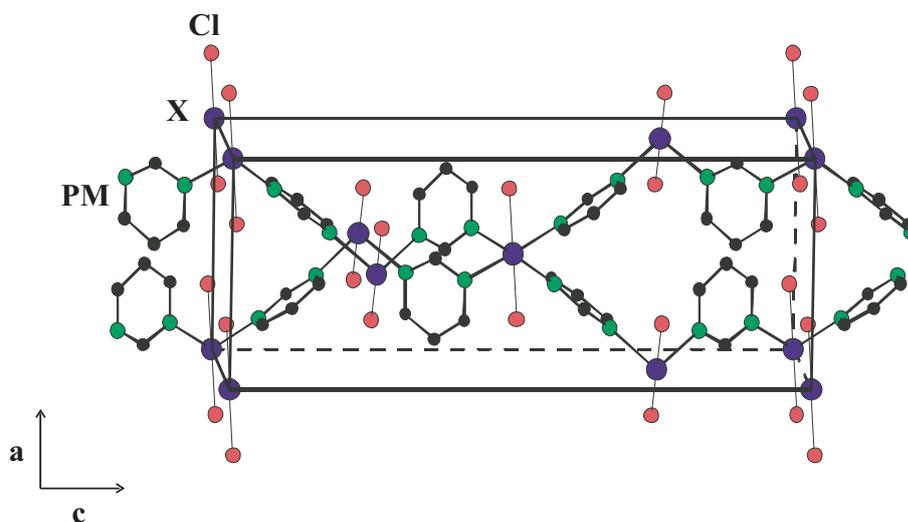


Abbildung 3.1: Skizze der $XCl_2(PM)_2$ -Struktur, aus Gründen der Übersichtlichkeit ohne Wasserstoffatome dargestellt (nach [67]).

Untersuchungen mittels einer Kombination aus Röntgenstrukturanalyse und Neutronenstreuung am Hahn-Meitner Institut Berlin (HMI) ergaben, dass die Systeme in einer tetragonalen Struktur kristallisieren, mit der Raumgruppe $I4_122$ und den in Tab. 3.1 aufgelisteten Strukturdaten (s. Abb. 3.1).

Weiter wurde bei Strukturuntersuchungen unter Druck eine Änderung dieser Parameter von $\Delta a = -0.56(10)\%$ bzw. $\Delta c = -0.35(10)\%$ bei 2.2 kbar in $FeCl_2(PM)_2$ beobachtet (s. auch 3.2). Die damit verbundene Änderung des Volumens der sehr großen Einheitszelle unter Druck entspricht einem Bulk-Modul von ca. 15 GPa [71]. $FeCl_2(PM)_2$ ist damit knapp zehnmal weicher als Kupfer [33].

X	<i>a</i> -Achse (Å)	<i>c</i> -Achse (Å)
Fe (10K)	7,368	20,339
Co (293K)	7,419	19,935
Ni (20K)	7,349	19,529

Tabelle 3.1: Strukturdaten für $XCl_2(PM)_2$ [67]. Alle drei Verbindungen weisen sehr ähnliche Achsenlängen auf, wobei vor allem die verhältnismäßig lange *c*-Achse ins Auge fällt.

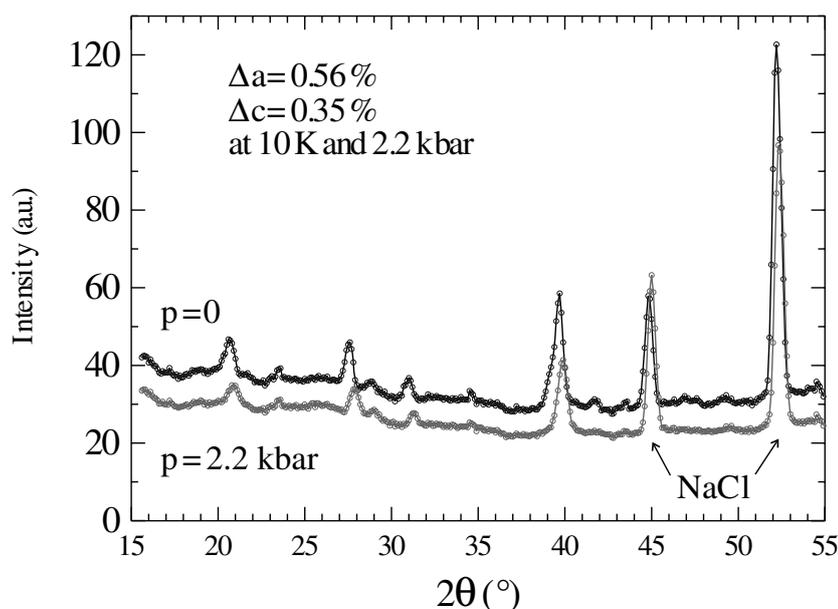


Abbildung 3.2: Bestimmung der Änderung der Gitterparameter von Eisenpyrimidinchlorid unter extern angelegtem Druck mittels Neutronenstreuung. Dargestellt sind die Spektren für eine Nulldruck-Messung sowie eine Messung bei 2,2 kbar. Beide Messungen wurden mit Druckzelle bei 10 Kelvin durchgeführt. Es ergaben sich Änderungen der Achsenlängen von $\Delta a = -0.56(10)\%$ bzw. $\Delta c = -0.35(10)\%$. Die hierfür verwendete Druckzelle wird im Anhang kurz vorgestellt.

3.2 Magnetische Eigenschaften von $XCl_2(PM)_2$

An den Verbindungen $XCl_2(PM)_2$ (insbesondere am $FeCl_2(PM)_2$) wurden bereits Mössbauerspektroskopie, Neutronenstreuexperimente, Magnetisierungsmessungen und Nullfeld μ^+ SR-Experimente durchgeführt [67–71]. Auf Basis dieser vielfältigen Versuche ist das magnetische Verhalten in den untersuchten Materialien unter Normaldruck sehr gut verstanden. Dieser Abschnitt soll

einen Überblick über diese Erkenntnisse geben.

Alle hier untersuchten Materialien der $XCl_2(PM)_2$ -Gruppe weisen eine dreidimensionale, antiferromagnetische Ordnung mit kleinem resultierendem ferromagnetischen Moment unterhalb einer Ordnungstemperatur T_N (Néel-Temperatur, s. Tab. 3.2) auf [68; 69]. Bei der zugrundeliegenden dreidimensionalen, magnetischen Wechselwirkung handelt es sich um einen *Superaustausch* ([72]) der Übergangsmetall-Ionen über organische Liganden, genauer gesagt über den N-C-N-Pfad der Pyrimidinringe (s. Abb. 3.3).

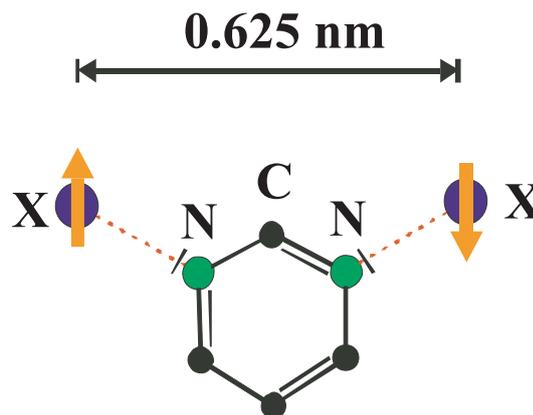


Abbildung 3.3: Skizze des antiferromagnetischen „Brücken-Austauschs“ der Metallionen über das Pyrimidin-Molekül in $XCl_2(PM)_2$, aus Gründen der Übersichtlichkeit ohne Wasserstoffatome dargestellt (nach [67]).

Die Ordnungstemperaturen bei Nulldruck ergeben sich zu 6,4 K, 4,7 K und 16,3 K für die Eisen-, Kobalt- bzw. Nickelverbindung. Weiter wurde bei $FeCl_2(PM)_2$ in Magnetisierungsmessungen neben der antiferromagnetischen Ordnung der Fe-Spins unterhalb von 6,4 K zusätzlich ein ferromagnetisches Moment von etwa $1 \mu_B$ pro Eisenatom festgestellt [67; 68](s. Abb. 3.4). Die Existenz dieser ferromagnetischen Magnetisierungskomponente impliziert, dass das Material eine gekantete antiferromagnetische Ordnung besitzt.

In der Hoffnung speziell die Verkantung der magnetischen Momente genauer untersuchen zu können wurden an der Eisenverbindung ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopiemessungen durchgeführt. Einige Spektren dieser Messungen sind in Abb. 3.5 zu sehen. Die innere, sehr viel kleinere Quadrupolaufspaltung von ca. 1 mm/s (Pfeile in Abb. 3.5) ist das Produkt einer chemisch verwandten Fremdphase - $FeCl_2(PM)$ - mit einem Mengenanteil von rund

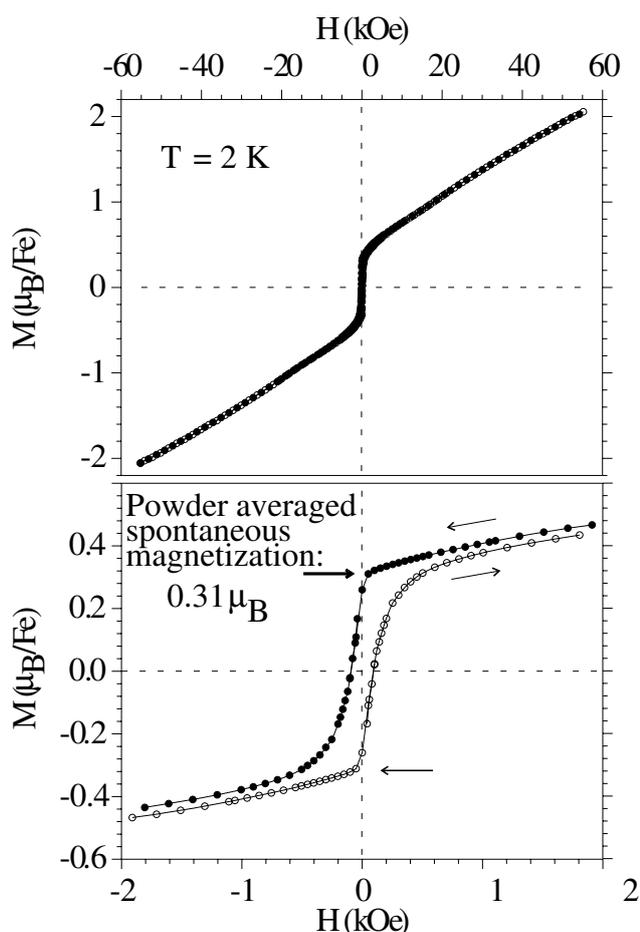


Abbildung 3.4: Magnetisierungsmessung an $FeCl_2(PM)_2$ bei einer Temperatur von 2 Kelvin. Oben bis zu einem Magnetfeld von 5,5 Tesla und unten dieselbe Messung vergrößert im Bereich bis 0,2 Tesla. Im vergrößerten Ausschnitt ist eine Hysterese und ein ferromagnetisches Moment von $0,31 \mu_B/Fe$ zu erkennen, was sich unter Berücksichtigung der statistischen Verteilung der Raumrichtungen in einer Pulverprobe zu einem Moment von circa $1 \mu_B$ pro Eisenatom ergibt (aus Ref. [67]).

14%. Diese Phase ist ein Nebenprodukt bei der Herstellung von $FeCl_2(PM)_2$, ihre Existenz hat aber keinerlei Auswirkung auf die nachfolgend diskutierte Physik von $FeCl_2(PM)_2$. Eine detaillierte Untersuchung von $FeCl_2(PM)$ ist in einer am Institut für Physik der Kondensierten Materie abgeschlossenen Diplomarbeit [73] zu finden.

Messungen oberhalb der bekannten Néel-Temperatur von 6,4 K zeigen mit

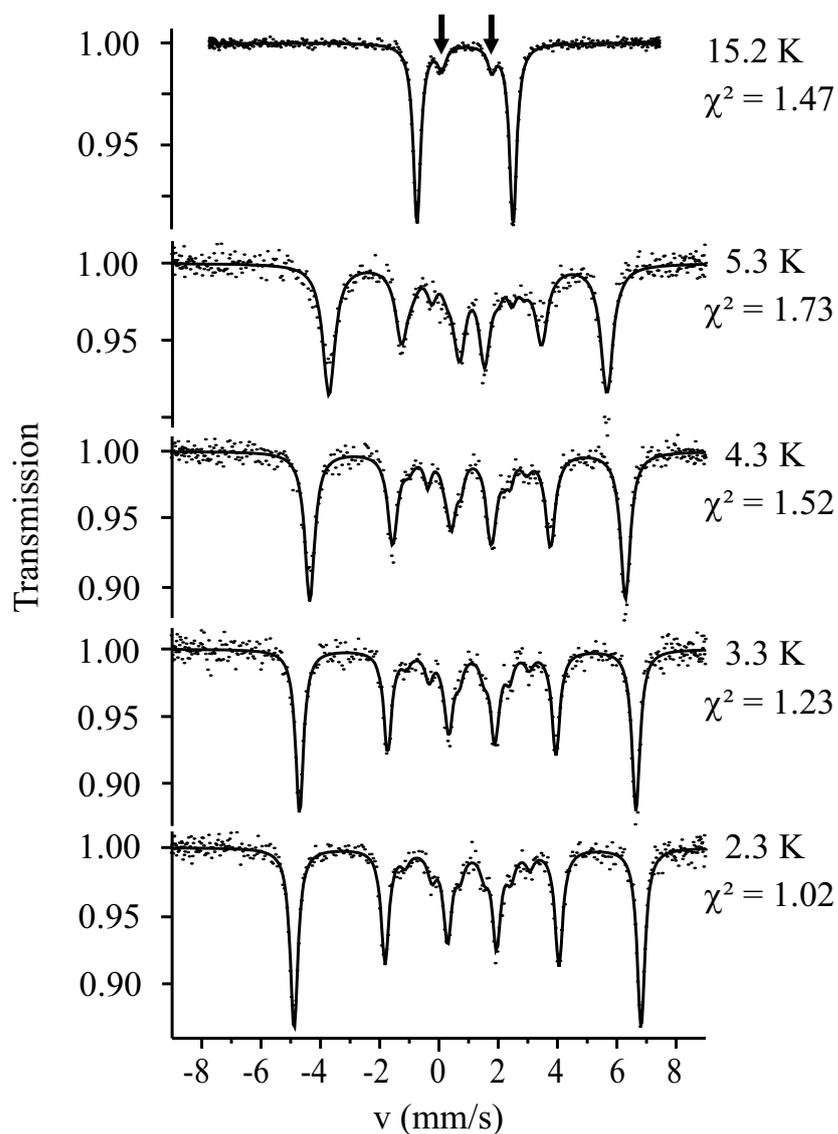


Abbildung 3.5: Übersicht einer Mössbauerspektroskopie-Messungen an $FeCl_2(PM)_2$. Es sind Spektren bei fünf unterschiedlichen Temperaturen abgebildet, eins oberhalb und vier unterhalb der Ordnungstemperatur T_N von 6,4 Kelvin. Das Spektrum oberhalb von 6,4 Kelvin zeigt eine verhältnismäßig starke Quadrupolaufspaltung von über 3 mm/s, was direkt mit einem starken elektrischen Feldgradienten in Verbindung gebracht werden kann. Die vier Spektren unterhalb von T_N zeigen deutlich das Anwachsen des magnetischen Hyperfeinfeldes mit abnehmender Temperatur durch eine zunehmende Aufspaltung der Absorptionslinien.

einer großen Quadrupolaufspaltung von 3,2 mm/s einen Fe(II)-High-Spin Zustand an [74]. Unterhalb von T_N ergibt sich ein Spektrum aus acht Linien.

Die Anordnung dieser acht Linien lässt sich dadurch erklären, dass am Ort des Fe-Kerns sowohl ein magnetisches Hyperfeinfeld als auch ein schon oberhalb von T_N beobachteter elektrischer Feldgradient vorliegen. Das magnetische Hyperfeinfeld erreicht dabei einen Wert von 30 T am Kernort bei 2,3 K. Des Weiteren muss ein Winkel von 59° zwischen elektrischem Feldgradienten und magnetischem Hyperfeinfeld angenommen werden um die Spektren mit einem Auswerteprogramm adäquat anpassen zu können.

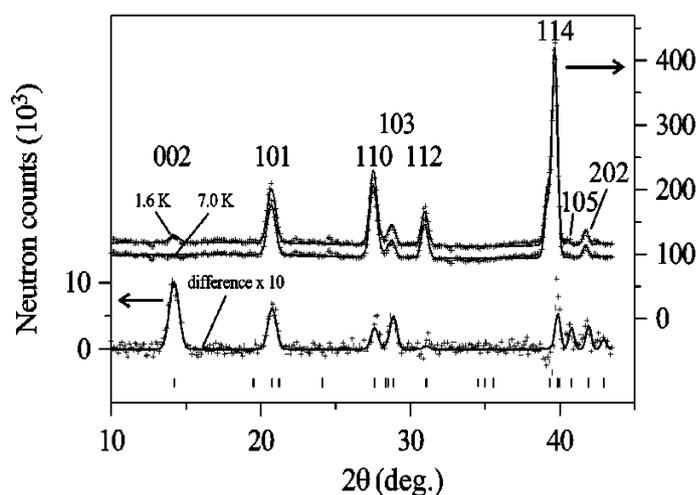


Abbildung 3.6: Spektren der elastischen Neutronenstreuung an $\text{FeCl}_2(\text{PM})_2$ bei 1,6 K und 7 K sowie das daraus resultierende Differenzspektrum (aus Ref. [67]).

Bei der Auswertung elastischer Neutronenstreuexperimente wird wie gewöhnlich bei solchen Messungen ein Differenzspektrum (s. Abb. 3.6) aus einer Messung bei $1,6 \text{ K} < T_N$ und einer Messung bei $7 \text{ K} > T_N$ betrachtet. Aus diesen Daten kann gefolgert werden, dass sich die Gitterparameter in diesem Temperaturbereich nicht mehr verändern und dass die magnetischen Momente der Übergangsmetallionen in der a - b -Ebene liegen. Die Hauptkomponente des elektrischen Feldgradienten - ebenfalls in der a - b -Ebene - weist in Richtung der Chlor-Liganden. Die a -Achse und eine Verbindung zwischen einem Chlor-Liganden und dem Übergangsmetall bilden einen Winkel von 45° . Aufgrund der Messungen des ferromagnetischen Momentes von ca. $1 \mu\text{B}$, existiert nur eine Möglichkeit, den aus den Mößbauer-Messungen deduzierten Winkel von 59° zwischen dem magnetischem Hyperfeinfeld und dem elektrischen Feldgradienten zu realisieren, d.i. eine kollektive Verkippung der Fe-Spins innerhalb der a - b -Ebene von 14° (s. Abb. 3.7). Die Ursache für diesen sehr

großen Kantungswinkel ist eine Kombination aus der energetisch günstigsten Einstellung des Fe-Spins gegenüber der Hauptkomponente des elektrischen Feldgradienten von 90° und dem antiferromagnetischen Grundzustand mit einem Winkel von 180° . Das Resultat ist ein magnetischer Grundzustand mit einem Winkel von $180^\circ - 2 \times 14^\circ = 152^\circ$ zwischen den Fe-Spins [67] (s. Abb. 3.7).

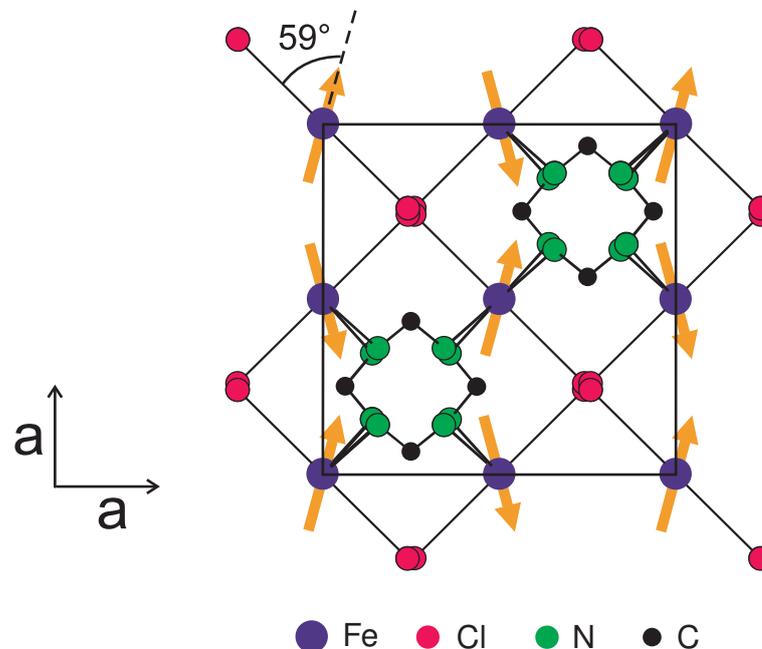


Abbildung 3.7: Skizze der tetragonalen a - b -Ebene von $FeCl_2(PM)_2$. Die Pfeile visualisieren die verkippte antiferromagnetische Anordnung der Eisen $3d$ -Spins und das daraus resultierende ferromagnetische Moment. Der aus der Mössbauerspektroskopie ermittelte Winkel zwischen elektrischem Feldgradient und magnetischem Hyperfeinfeld beträgt 59° (aus Ref. [67]).

Qualitativ zeigen makroskopische Messmethoden wie die Suszeptibilität und Magnetisierung für die Co und Ni Proben ein dem $FeCl_2(PM)_2$ ganz analoges Verhalten. Angesichts der identischen Symmetrien der drei Substanzen kann damit auf ein identisches mikroskopisches Verhalten geschlossen werden, insgesamt ist damit der Magnetismus bei Umgebungsdruck für diese Substanzklasse sehr gut verstanden. Im Weiteren möchte ich zeigen, dass die $XCl_2(PM)_2$ -Verbindungen aufgrund dieses sehr gut verstandenen magnetischen Verhaltens auch ein ideales Modellsystem für eine Kombination aus Experimenten und theoretischen ab initio Rechnungen unter extern angelegtem Druck darstellen. Die Ergebnisse einer solchen Kombination werden im Fol-

genden dargestellt und zeigen in archetypischer Weise, wie Messungen unter externem Druck zum weiterführenden Verständnis des Magnetismus in Festkörpern beitragen können.

Den theoretischen Teil dieser Untersuchungen führte PD Dr. Klaus Doll durch. Die grundlegenden Konzepte der eingesetzten ab initio Rechnungen werden in Abschnitt 1.2 skizziert.

3.3 $XCl_2(PM)_2$: Druckexperimente

Alle im Folgenden gezeigten Daten wurden mit der in Kapitel 1 vorgestellten SQUID-Druckzelle gemessen. Der extern angelegte Druck lag bei den durchgeführten Experimenten im Bereich von 0,1 kbar bis 7,5 kbar bei Temperaturen zwischen 2 K und 300 K und einem externen Magnetfeld von 200 G.

Da Pulverproben für Messungen in der SQUID-Druckzelle aufgrund von Positionierungsproblemen ungeeignet sind, wurden die drei Proben mit Hilfe eines Tieftemperaturklebers (GE-Varnish) vor Einbau in die Druckzelle zu Pellets geformt. Eine chemische Reaktion des Probenmaterials mit dem GE-Varnish konnte dabei nicht festgestellt werden.

Die Ergebnisse der SQUID-Messungen sind mit einigen repräsentativen Datenreihen in Abb. 3.8 visualisiert. Für alle drei Proben ist der antiferromagnetische Übergang in den Druckmessungen klar identifizierbar. Entsprechend den obigen Ausführungen werden die Übergangstemperaturen als Funktion des Drucks bestimmt (s. Abb. 3.9) und in Tab. 3.2 zusammengefasst. Bei allen drei Verbindungen wird mit zunehmendem externen Druck die magnetische Ordnungstemperatur T_N größer. Bei der Eisenverbindung handelt es sich um eine Erhöhung von T_N um 1 Kelvin bei 7,5 kbar, was sich mit den Werten aus einer früheren Arbeit [71] deckt. Bei $CoCl_2(PM)_2$ erhöht sich die magnetische Übergangstemperatur um 0,7 K bei 6,5 kbar und die Nickelprobe zeigt einen Anstieg von 1,6 Kelvin bei einem externen Druck von 6,1 kbar (graphische Zusammenfassung der Daten s. Abb. 3.10). In Prozenten der absoluten Übergangstemperatur ausgedrückt bedeutet das für $FeCl_2(PM)_2$ eine 16%ige, für $CoCl_2(PM)_2$ eine 15%ige und für $NiCl_2(PM)_2$ eine 10%ige Erhöhung von T_N bei dem jeweils angegebenen Druck.

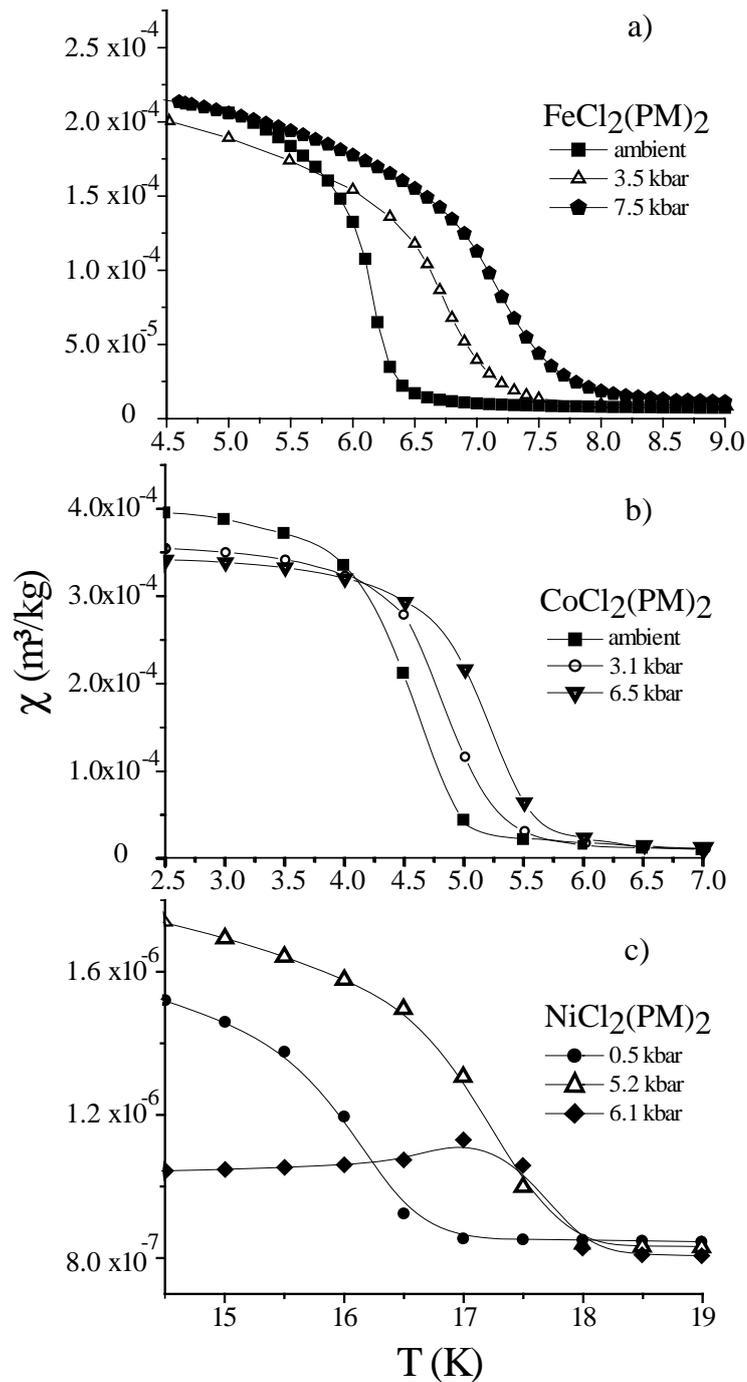


Abbildung 3.8: Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von $XCl_2(PM)_2$ von der Temperatur für verschiedene angelegte Drücke.

Mit dem oben bestimmten Bulk-Modul von 15 GPa für $FeCl_2(PM)_2$ entspricht ein Druck von 8 kbar einer Kompression der kristallographischen Einheitszelle

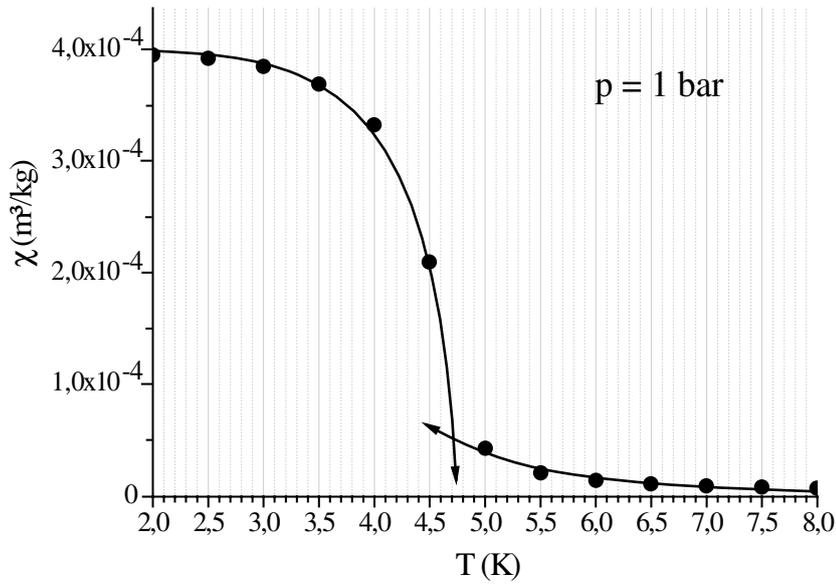


Abbildung 3.9: Beispiel für die Bestimmung der Übergangstemperatur anhand einer Nulldruck-Messung an $\text{CoCl}_2(\text{PM})_2$.

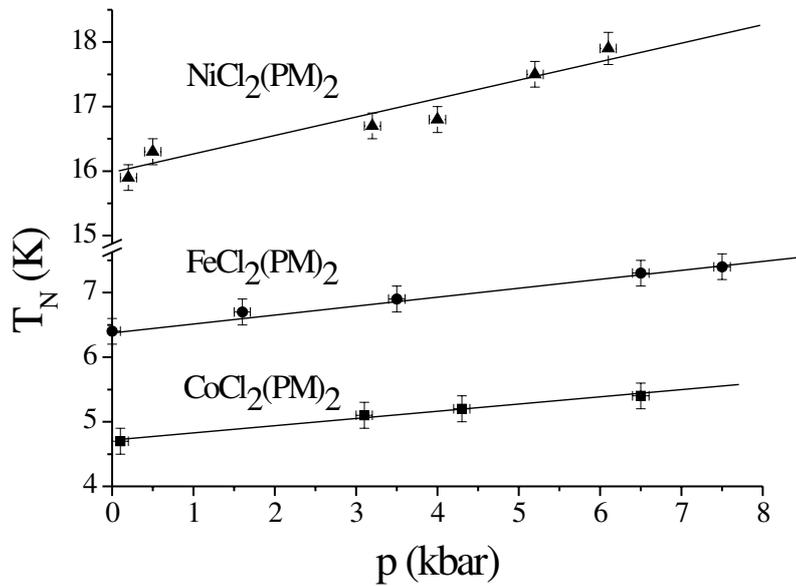


Abbildung 3.10: Magnetische Ordnungstemperaturen in Abhängigkeit des Drucks der $XCl_2(\text{PM})_2$ -Reihe.

$FeCl_2(PM)_2$		$CoCl_2(PM)_2$		$NiCl_2(PM)_2$	
p (kbar)	T_N (K)	p (kbar)	T_N (K)	p (kbar)	T_N (K)
0,001	6,4	0,001	4,7	0,001	16,3
1,6	6,7	0,1	4,7	0,2	16,3
3,5	6,9	3,1	5,1	0,5	16,3
6,5	7,3	4,3	5,2	3,2	16,7
7,5	7,4	6,5	5,4	4	16,8
				5,2	17,5
				6,1	17,9

Tabelle 3.2: Antiferromagnetische Übergangstemperaturen in Abhängigkeit des Drucks für $XCl_2(PM)_2$

von ca. 5%. Insgesamt ergibt sich damit bei einer solchen Volumenkompression der Einheitszelle bei den $XCl_2(PM)_2$ -Verbindungen eine (nahezu) lineare Zunahme der Ordnungstemperatur von ca. 15%. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 3.11 dargestellt, in welcher die Änderung der Ordnungstemperatur über der Änderung des Volumens von $XCl_2(PM)_2$ gezeigt wird.

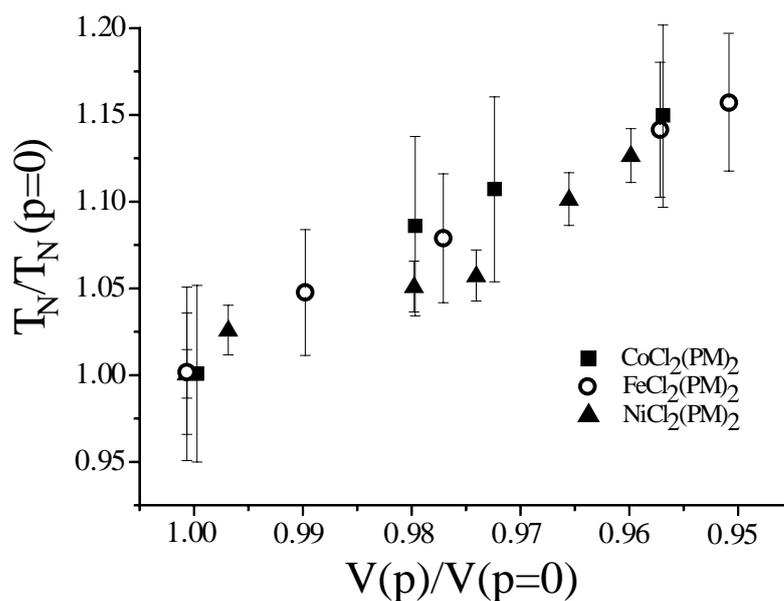


Abbildung 3.11: Die Änderung der auf Nulldruck normierten Ordnungstemperatur in Abhängigkeit der auf Nulldruck normierten Volumenänderung der $XCl_2(PM)_2$ -Reihe.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Druckuntersuchungen an

$MnNi(NO_2)_4(en)_2$ im vorangegangenen Kapitel entspricht diese Zunahme der Ordnungstemperaturen den Erwartungen. Mit den vorgestellten experimentellen Daten wird der magnetische Grüneisenparameter zu $\Gamma_m=5$ für $XCl_2(PM)_2$ bestimmt. Dieses ist ein durchaus typischer Wert für die Zunahme der magnetischen Kopplung mit externem Druck bei supraaustauschgekoppelten magnetischen Systemen.

Qualitativ ist dabei das zugrunde liegende Bild, dass mit der Abnahme des Einheitszellenvolumens der Überlapp der 3d-Orbitale der Übergangsmetalle mit den 2p-Orbitalen der Stickstoffliganden zunimmt. Damit wird der magnetische Austauschpfad gestärkt, was zu einer Zunahme der magnetischen Übergangstemperatur führt. Um dieses Bild zu verifizieren wurden die im nächsten Abschnitt vorgestellten Rechnungen durchgeführt.

3.4 $XCl_2(PM)_2$: Ab-initio Rechnungen

Eine Einleitung in die grundlegende Theorie der hier vorgestellten Rechnungen im Rahmen des CRYSTAL-Codes findet sich in Kapitel 1.6. Es wurde die Elektronenstruktur für $FeCl_2(PM)_2$ und $NiCl_2(PM)_2$ errechnet. Entsprechende Rechnungen für $CoCl_2(PM)_2$ scheiterten daran, dass der elektronische Grundzustand des Kobalt-Ions nicht a priori bekannt war und daher Zweifel über die zu benutzende Funktion bestanden.

Für beide genannte Verbindungen wurden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie freier Spins die Grundzustandsenergien bestimmt, dieses jeweils unter Annahme einer ferro- bzw. einer antiferromagnetischen Ordnung und für verschiedene Volumina der Einheitszelle. Die resultierende Lösung der *Kohn-Sham* Gleichungen ist zwar ein Eigenzustand von S_Z aber nicht von S^2 . Daher wurde nachfolgend der erhaltene Energieunterschied in einem *Ising* Modell behandelt, um so eine Abschätzung der magnetischen Austauschkopplung J zu erhalten.

Als Resultat der Rechnungen wird gefunden, dass in $FeCl_2(PM)_2$ der ferromagnetische Zustand 0,000188 Hartree oder 5,1 meV energetisch ungünstiger ist als der antiferromagnetische. Für die Nickel-Verbindung ergab eine identische Untersuchung eine Energiedifferenz von 0,000359 Hartree oder 9,8 meV zwischen Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus. Damit wird also der

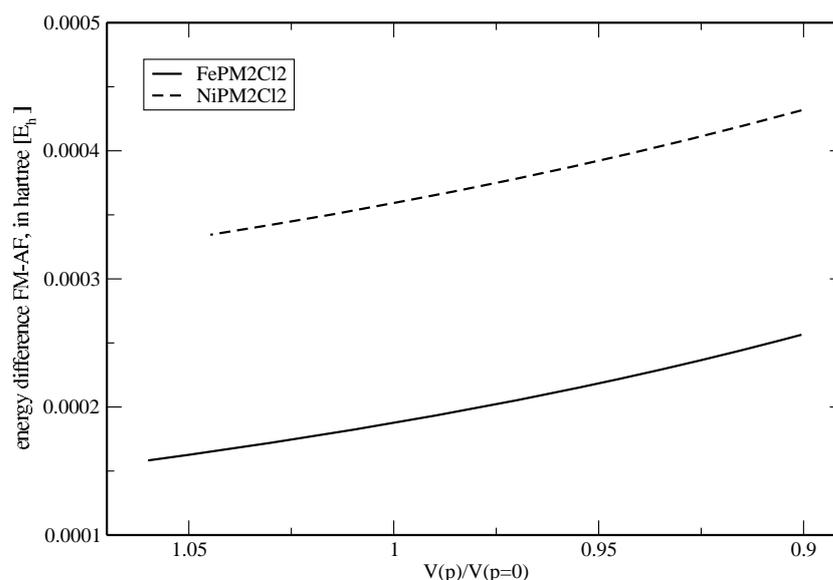


Abbildung 3.12: Änderung der Ordnungstemperatur über der Änderung des Volumens von $FeCl_2(PM)_2$ und $NiCl_2(PM)_2$ anhand der errechneten Energiedifferenz zwischen ferromagnetischer und antiferromagnetischer Ordnung

experimentell beobachtete antiferromagnetische Grundzustand auch durch die Rechnungen bestätigt.

Unter der Annahme einer Ising-artigen Kopplung der Fe-Spins ergibt sich daraus weiter eine Austauschkonstante von $J_{comp} = -0,9$ K. Schätzt man dagegen die magnetischen Kopplungskonstante anhand der experimentell bestimmten Néel-Temperatur in einer *Molekularfeld-Näherung*¹ ab [76], so führt dieses auf einen Wert von $J_{exp} = -0,4$ K. Ganz analog folgt für das Ni-System eine berechnete magnetische Kopplungskonstante von $J_{comp} = -7$ K, welche mit dem über die experimentelle Neel-Temperatur bestimmten Wert von $J_{exp} = -3$ K zu vergleichen ist.

Es ergibt sich also eine recht gute Übereinstimmung zwischen experimenteller Beobachtung und theoretischer Rechnung. Die verbleibenden quantitativen Unterschiede sind dadurch begründet, dass das verwendete B3LYP-Funktional bekanntermaßen Kopplungskonstanten überbewertet [77; 78]. Mit diesem Wissen stellen die simulierten Werte insgesamt also ein sehr zufriedenstellendes Ergebnis dar.

¹ $T_N = -\frac{2}{3}JzS(S+1)$, wobei z der Anzahl der nächsten Nachbarn entspricht

Eine Simulation des Effektes von extern angelegtem hydrostatischen Druck durch Verkleinerung der Gitterparameter in den Rechnungen ergab den in Abb. 3.12 dargestellten Graphen. Der Energieunterschied zwischen ferromagnetischer und antiferromagnetischer Ordnung ist danach direkt proportional zur Kopplungsstärke der Spins, welche wiederum ein direktes Maß für die magnetische Übergangstemperatur ist. Das bedeutet, dass die Entwicklung der errechneten Energiedifferenz unter Druck (s. Abb.3.12) auch als die Entwicklung von T_N in den untersuchten Systemen angesehen werden kann. Bei einer simulierten Kompression der Einheitszelle um 5% ergab sich für $FeCl_2(PM)_2$ ein Anstieg der Übergangstemperatur von 16%, im Vergleich zum experimentell bestimmten Wert eines Anstieges von 15%. Eine ähnlich hervorragende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment konnte auch bei $NiCl_2(PM)_2$ erzielt werden, hier ergab sich rechnerisch eine Zunahme der Ordnungstemperatur von 9% und experimentell 10%.

Im Zuge der Rechnungen wurde ebenfalls der Bulk-Modul für die Eisen-Verbindung berechnet und führte nach einigen Optimierungen [75] auf einen Wert von 20 GPa. Dieser Wert passt ebenfalls sehr gut zu dem experimentell bestimmten Kompressionsmodul von 15 GPa. Grundlage dieser Rechnungen ist eine vollständige Strukturoptimierung bei Vorgabe der experimentell bestimmten Gitterparameter. In der nachfolgenden Tabelle 3.3 sind als Resultat der Rechnungen einige wesentliche Atomabstände für unterschiedliche Gitterparameter (d.h., unterschiedliche Drücke) zusammengefasst. Es zeigt sich dabei, dass sich insbesondere die Stickstoff-Kohlenstoff (N-C) und Kohlenstoff-Kohlenstoff (C-C) Bindungslängen praktisch nicht ändern.

Dieses sind die Atomabstände auf dem Pyrimidin-Ring, was wiederum impliziert dass der Pyrimidin-Ring auch unter hydrostatischem Druck praktisch nicht komprimiert. Allein die Bindungslänge zwischen Eisen und Stickstoff reagiert signifikant auf externen Druck. Daher ist der Anstieg der Ordnungstemperatur allein auf einen gesteigerten Überlapp des 3d-Orbitales des Eisens mit dem 2p-Orbital des Stickstoffs zurückzuführen, und es ist diese Bindung, welche die druckinduzierte Änderung der magnetischen Kopplung in $XCl_2(PM)_2$ kontrolliert.

Abschließend ist in Abb. 3.13 die aus den Rechnungen resultierende Spindichte von $FeCl_2(PM)_2$ zu sehen. Durchgezogene Linien bezeichnen eine positi-

a (Å)	7,0792	7,3681	7,5331
c (Å)	19,840	20,339	20,623
Fe-N	2,14	2,22	2,26
Fe-Cl	2,46	2,45	2,43
N-C (I)	1,33	1,34	1,34
N-C (II)	1,35	1,35	1,35
C-H	1,08	1,09	1,09
C-C	1,38	1,38	1,38

Tabelle 3.3: Tabelle der errechneten Bindungslängen in $\text{FeCl}_2(\text{PM})_2$ für unterschiedliche Gitterparameter a und c. Die Simulation hat nur auf die Eisen-Stickstoff-Bindung einen signifikanten Einfluss.

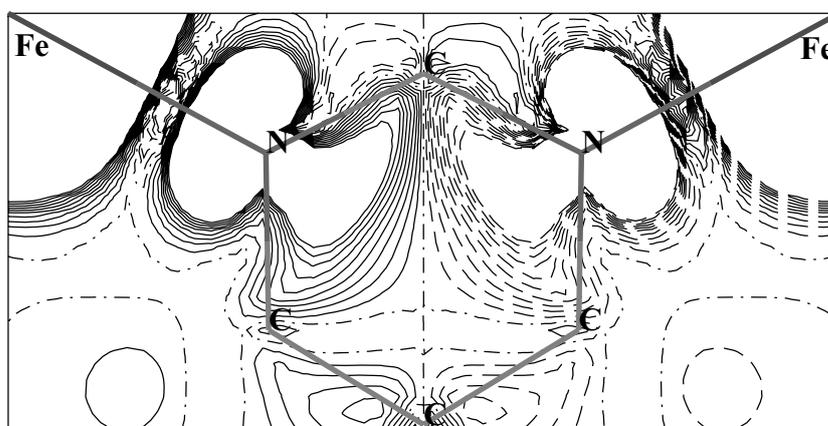


Abbildung 3.13: Spindichte-Plot von $\text{FeCl}_2(\text{PM})_2$ aus den Daten der elektronischen Struktur Rechnungen.

ve, gestrichelte Linien eine negative Spindichte, Bereiche ohne jegliche Spindichte sind durch strichpunktierte Linien markiert. Auf dem Bild ist deutlich der magnetische Austauschpfad zu erkennen, welcher de facto ein Fe-N-N-Fe-Pfad ist (m.a.W., die N-C Orbitale tragen zum Austausch praktisch nicht bei), und in dem vorliegenden Fall zu einer antiferromagnetischen Ordnung führt.

4 Konkurrierende Wechselwirkungen unter Druck: Eine Fallstudie zu $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$

Mit der Diskussion der Systeme $X\text{Cl}_2(\text{PM})_2$ wurde erstmals an einer Klasse von Modellsubstanzen demonstriert, wie durch Kombination verschiedener experimenteller und theoretischer Techniken ein umfassendes Verständnis der magnetischen Eigenschaften sowie der Struktur-Magnetismus-Relation in derartigen Stoffen erreicht werden kann. Durch Übertragung dieser Ansätze auf andere Systeme können nun analog eine Vielzahl von Materialien bzw. Materialklassen in ähnlicher Form studiert werden.

Dabei erscheint für die Zukunft die Beschränkung auf Systeme, welche über ein Baukastenprinzip synthetisiert werden - d.h. molekülbasierte und verwandte Systeme - als Vereinfachung. So existieren auf Seiten der Theorie eine Vielzahl von Techniken, welche quantitativ korrekte Vorhersagen bzgl. der strukturellen und magnetischen Eigenschaften von endlichen nanoskopischen Systemen - den Molekülbausteinen - erlauben. Analog zum chemischen Synthesekonzept eines Baukastenprinzips kann auf theoretischer Seite versucht werden, ausgedehnte und sehr komplexe magnetische Systeme als Aggregat von in sich magnetisch koppelnden Bausteinen zu verstehen. Dabei können die Eigenschaften der Bausteine analytisch behandelt werden, während die residuelle Kopplung zwischen den Bausteinen über Molekularfeldnäherungen parametrisiert wird. Durch gezielte Variation der Eigenschaften der Molekülbausteine, wie sie z.B. über hydrostatische oder chemische Druckexperimente möglich sind, können so Einblicke in die magnetischen Eigenschaften von letztlich sehr komplexen Substanzen erhalten werden. Solche Untersuchungen erlauben darüber hinaus auch Einsicht in einen Themenkomplex, welcher im Allgemeinen nur sehr oberflächlich behandelt wird, nämlich die Frage des Unterschiedes zwischen chemischem und hydrostatischem Druck.

In diesem Kapitel wird zu diesem übergeordneten Themenkomplex eine Fall-

studie präsentiert, mit welcher zukünftige Möglichkeiten und Entwicklungen für Druckuntersuchungen an modernen magnetischen Substanzen illustriert werden. Dabei handelt es sich um Druckstudien zu einem Material aus dem Bereich frustrierter Magnete, $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$. Es werden dabei elementare experimentelle Ergebnisse präsentiert und im Kontext der Eigenschaften der isoelektronischen und isostrukturellen Substanzklasse $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$, $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$, diskutiert.

4.1 Grundlegende Charakterisierung: Strukturelle und magnetische Eigenschaften

$\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ gehört zu der Klasse der Spin-Tetraeder Systeme [79]. Bei der Synthese dieser und verwandter Substanzen kommt das Konzept des „lone pair“ zum Einsatz. Diese nicht in eine Bindung involvierten Valenzelektronenpaare sind sehr reaktiv und erschweren Herstellung und Handhabung solcher Materialien. Weiterhin beeinflussen sie ihre lokale Umgebung, was z.B. zu einer Änderung der Bindungswinkel führen kann¹. In dem hier betrachteten Fall handelt es sich um die zwei 5s Elektronen des Tellurs, die als „lone pair“ mit drei Sauerstoffatomen um jedes der vier Cu^{2+} -Ionen einen Tetraeder bilden und damit den Cu-Cluster nach „außen“ abschirmen, desweiteren wechselwirkt das „lone pair“ mit dem Brom bzw. dem Chlor. Bei $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ handelt es sich damit streng genommen aufgrund des Fehlens eines organischen Liganden nicht um einen *molekülbasierten Magneten*, sondern ist chemisch eher im Bereich der Cu-Oxide anzusiedeln. Strukturell jedoch gibt es mit den bisher betrachteten organometallischen Verbindungen große Gemeinsamkeiten. Dementsprechend lassen sich die bisher dargestellten Konzepte zur Untersuchung der Struktur-Magnetismus-Relation hier in ähnlicher Weise anwenden.

Die in diesem Abschnitt untersuchten Proben wurden durch Mats Johnsson und Rie Takagi von der Stockholm University synthetisiert und mir zur Verfügung gestellt. Die dunkelgrünen Pulverproben von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ kristallisieren in einer tetragonalen Struktur der Raumgruppe $\text{P}\bar{4}$ (s. Abb.4.1). Die kristallographischen Achsen haben bei 223 K eine Länge von $a=b=7,835 \text{ \AA}$ und

¹Die Bindungswinkel im Wasser-Molekül betragen aufgrund der zwei freien Valenzelektronenpaare am Sauerstoff weniger als 180°

$c=6,378 \text{ \AA}$, was zu einem Einheitszellenvolumen von $391,6 \text{ \AA}^3$ führt. Mit dieser Substanz isostrukturell ist $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ (hellgrüne Farbe), mit Gitterparametern von $a=b=7,621 \text{ \AA}$, $c=6,32 \text{ \AA}$ und einem Einheitszellenvolumen $V=367,1 \text{ \AA}^3$ [79].

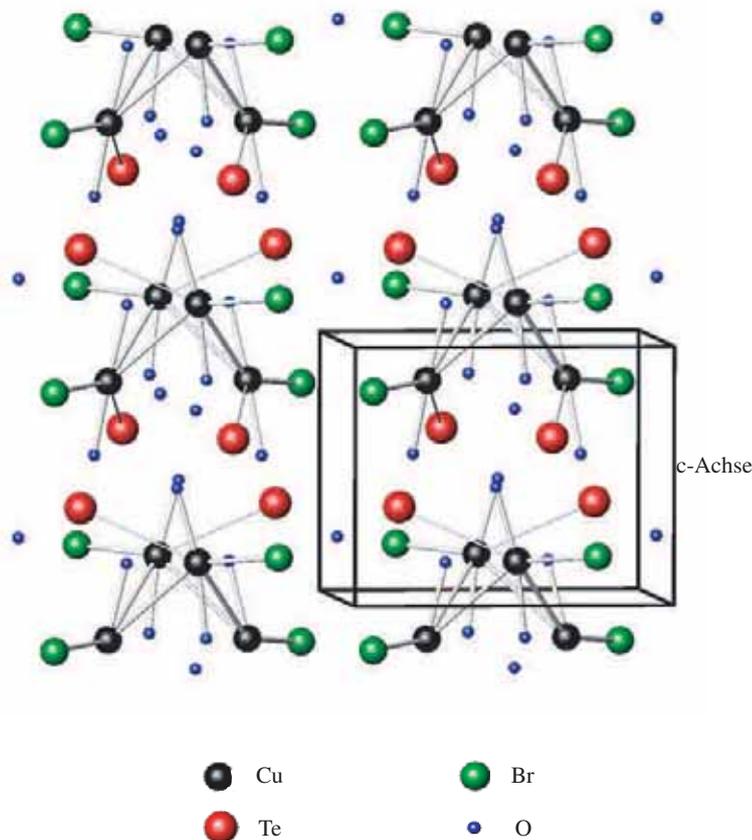


Abbildung 4.1: Kristallstruktur von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$, mit der kristallographischen Einheitszelle (schwarz gerahmter Würfel).

Eine Betrachtungsweise der Kristallstruktur von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, besteht darin, es als ein System von Cu^{2+} -Ionen zu verstehen, welche zueinander auf einer Tetraeder-Struktur angeordnet sind. Das Cu^{2+} -Ion besitzt ein ungepaartes $3d$ -Elektron und trägt damit einen Spin von $S=1/2$. Dieser kann über die Sauerstoff-Atome magnetisch mit den benachbarten Cu-Ionen per Superaustausch wechselwirken, mit relativ starken magnetischen Kopplungen innerhalb der Tetraeder und vergleichsweise schwachen zwischen den Tetraedern. Antiferromagnetisch gekoppelte Spin-Tetraeder repräsentieren einen der archetypischen Fälle von Spin-Frustration, dementsprechend wurden die Systeme

me $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ in den ersten Arbeiten als frustrierte Quantenmagnete behandelt [82].

Weiter lässt sich in beiden Verbindungen eine langreichweitige magnetische Ordnung komplexer Natur nachweisen [80–83], mit Ordnungstemperaturen von $T_0=18,2$ K für die Chlor-Verbindung und $T_0=11,6$ K für das Brom-System. Die Komplexität der magnetischen Phase zeigt sich hierbei in einer Inkommensurabilität des magnetischen Ordnungsvektors [80; 81], welches als Resultat der Frustration innerhalb der Cu-Tetraeder angesehen wird.

Allerdings ist bislang auch nach mehreren theoretischen [84–86] und experimentellen [79; 80; 82; 87–91] Untersuchungen dieses Probensystems, die Art der magnetischen Kopplung der Cu^{2+} -Ionen noch immer nicht restlos verstanden. Es ist nicht einmal vollständig geklärt, wie viele Kopplungen der Cu-Spins berücksichtigt werden müssen. Angefangen bei einer magnetischen quasi 0-Dimensionalität der Verbindung [79], also einer Erklärung des magnetischen Verhaltens nur an Hand von Intra-Tetraedrischer Kopplung ohne eine Kopplung der Tetraeder untereinander zu berücksichtigen, bis hin zu der mittlerweile favorisierten 3-Dimensionalität der Kopplung [83; 86; 92], gibt es sehr unterschiedliche Ansätze um das magnetische Verhalten von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$ zu beschreiben. Aber auch mit dem „kleinsten gemeinsamen Nenner“ eines 3D-Systems herrscht bislang keine Klarheit über die Natur des vorherrschenden Superaustauschs der Cu-Spins, bzw. über die Gewichtung der unterschiedlichen Austauschpfade und eines eventuellen anisotropen Superaustauschs, also einer Dzyaloshinsky-Moriya-Wechselwirkung [83; 93; 94].

Es gibt also für diese Verbindungsklasse eine Reihe von Faktoren, die das Aufstellen eines geeigneten Modells zur Beschreibung des magnetischen Verhaltens erschweren². In dieser Situation besteht Bedarf nach experimentellen Untersuchungen, aus denen Bedingungen abgeleitet werden können, denen theoretische Modelle genügen müssen. In diesem Kontext werden in dem folgenden Abschnitt für die $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ -Verbindung Untersuchungen unter Druck vorgestellt, welche ein letztlich so nicht erwartetes Verhalten zeigen und damit einen Rahmen für mögliche Modellbeschreibungen definieren.

²Dass dieses Auffinden eines passenden Modells auch für vermeintlich „einfachere“ Strukturen oftmals schwierig ist, ist im Anhang nachzulesen, wo mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie gezeigt wird, dass ein in der Literatur verwendetes Modell bei detaillierter Betrachtung der Struktur seine Schwächen zeigt, siehe hierzu auch [106].

Dabei beginnt die Datenanalyse mit einem Modell als Arbeitshypothese, in welchem drei Austauschpfade der magnetischen Momente der Cu^{2+} -Ionen betrachtet werden: zwei *Intra-Tetraeder*-Kopplungen J_1 und J_2 sowie einer *Inter-Tetraeder* Kopplungskonstante J_T [82]. J_1 steht dabei für eine Kopplung aller vier Spins im Tetraeder, J_2 für eine Wechselwirkung von jeweils zwei Cu^{2+} -Spins. Der Inter-Tetraeder Spin-Austausch J_T findet nach letzter Erkenntnis über einen Cu-Br-Br-Cu-Pfad statt [86] und führt letztlich zur langreichweitigen magnetischen Ordnung. Die Austausch-Wechselwirkungen sind antiferromagnetisch, was bei der Intra-Tetraeder-Kopplung zwangsläufig zu Frustration der vier Cu-Spins führt. Wird nun externer Druck auf das System ausgeübt, so führt das zu einem verstärkten Überlapp der Orbitale, einhergehend sowohl mit Änderungen (Erhöhungen) der Absolutwerte für J_1 , J_2 , J_T sowie Veränderungen im Verhältnis dieser Größen zueinander.

Für dieses Modell wurde in Rechnungen mit einem *Mean-Field*-Ansatz vorhergesagt, dass für ein Verhältnis von $J_T/J_1=0,75$ das System an einen quantenkritischen Punkt getrieben wird³ [84]. Eine solche Vorhersage ist natürlich zusätzlicher Anlass für eine experimentelle Überprüfung der Frage, ob Quantenkritikalität in dieser Systemklasse erreicht werden kann.

Wie oben dargestellt unterscheiden sich die Verbindungen $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{X}_2$, $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$, lediglich durch die kleineren Kristallachsenlängen der Chlor-Probe, resultierend aus der kleineren Ausdehnung des Chloratoms im Vergleich zum Bromatom. Die Verkürzung der Gitterabstände durch diesen *Chemischen Druck* führt zu einer um knapp 7 K erhöhten Ordnungstemperatur in der Chlor-Verbindung, dieses anscheinend aufgrund der verkürzten Austauschpfade. Diese Beobachtung ist ein weiterer Anlass für die nachstehend vorgestellten Druck-Untersuchungen an $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$, denn im Fall einer Identität von chemischem und hydrostatischem Druck wäre als Verhalten von der Brom-Verbindung unter Druck zu erwarten, dass sich ihre magnetischen Eigenschaften denen der Chlor-Verbindung annähern würden, d.h. es sollte ein Anstieg der Ordnungstemperatur T_0 zu beobachten sein.

Weiter existieren Strukturuntersuchungen an $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ in einer Diamant-

³Wird z.B. ein magnetischer Phasenübergang durch externen Druck bis zu einer „Ordnungstemperatur“ von 0 K verschoben, so spricht man von einem quantenkritischen Punkt, da dann die aus der *Heisenbergschen Unschärferelation* abgeleiteten Quantenfluktuationen einen Phasenübergang herbeiführen können. Für eine detailliertere Beschreibung sei auf z. B. [95] verwiesen.

druckzelle mit Drücken bis zu 240 kbar [88]. Diese zeigen einerseits, dass bei etwa 140 kbar ein struktureller Phasenübergang von der tetragonalen Struktur zu einer monoklinen Einheitszelle auftritt. Weiter kann aus dem bei einem externen Druck von 90 kbar vermessene Einheitszellenvolumen von $334,16 \text{ \AA}^3$ und dem „Nulldruckvolumen“ von $389,3 \text{ \AA}^3$ [88] ein Kompressionsmodul von 63,5 GPa abgeleitet werden. $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ ist damit zwar die härteste der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, aber noch immer sehr weich im Vergleich zu bspw. dem bereits erwähnten reinen Kupfer mit einem Bulkmodul von 140 GPa [33].

4.2 Magnetische Suszeptibilität unter Druck

Vor diesem Hintergrund wurden Messungen der magnetischen Suszeptibilität an $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ unter Drücken bis zu 8,2 kbar mit Hilfe der in Kapitel 1 präsentierten SQUID-Druckzelle ausgeführt. In Abb. 4.2 sind die entsprechenden Daten der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Übereinstimmend mit Messungen bei Umgebungsdruck [82] zeigen unsere Experimente ein breites Maximum von $\chi(T)$ bei einer Temperatur von etwa $T_{max} \simeq 30 \text{ K}$ für die 0,1 kbar Messung. Weiter ist zu tieferen Temperaturen ein starker Abfall des Signals zu beobachten, was auf antiferromagnetische Korrelationen sowie das Einsetzen einer antiferromagnetischen Ordnung schließen lässt.

Letztere wurde direkt mit Neutronenstreuungsmessungen unterhalb von $T_0=11,6 \text{ K}$ für $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ bestätigt, mit dem Ordnungsvektor $\mathbf{k} = [0.158, 0.354, 1/2]$. Selbige Messungen ergaben weiterhin ein reduziertes magnetisches Moment von $0,51 \mu_B/\text{Cu}^{2+}$ bei einer Temperatur von 1.5K [80]. In den Daten der magnetischen Suszeptibilität zeigt sich dieser magnetische Phasenübergang durch einen Knick im Kurvenverlauf, der durch ein Maximum in der zweiten Ableitung der $\chi(T)$ -Daten nach der Temperatur, $\partial^2\chi/\partial T^2$, besser sichtbar gemacht wurde und in Abb. 4.3 dargestellt ist.

Mit Erhöhung des angelegten Drucks lassen sich zwei Beobachtungen machen. Während sich das Maximum in $\chi(T)$ mit steigendem Druck zu höheren Temperaturen verschiebt, besteht für das Einsetzen der magnetischen Ordnung eine gegenteilige Tendenz und T_0 wandert in Richtung tieferer Temperaturen.

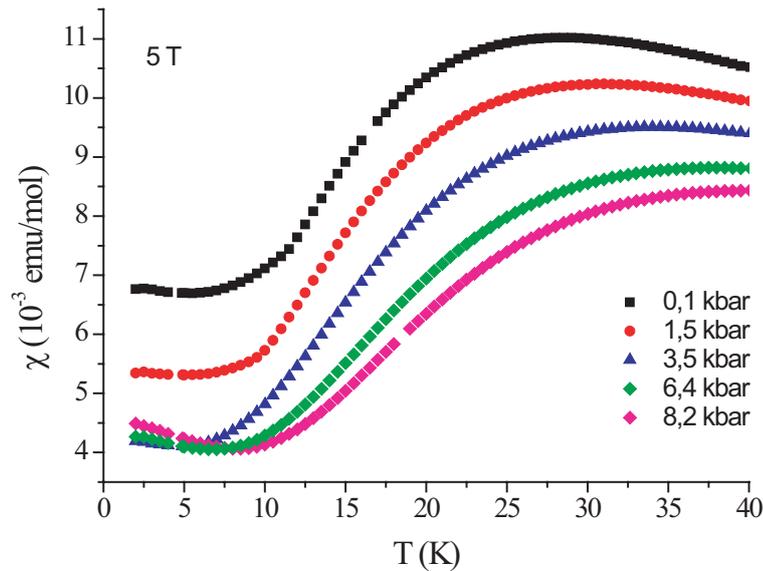


Abbildung 4.2: Magnetische Suszeptibilität von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene, extern angelegte Drücke, gemessen im SQUID in einem Magnetfeld von 5 Tesla.

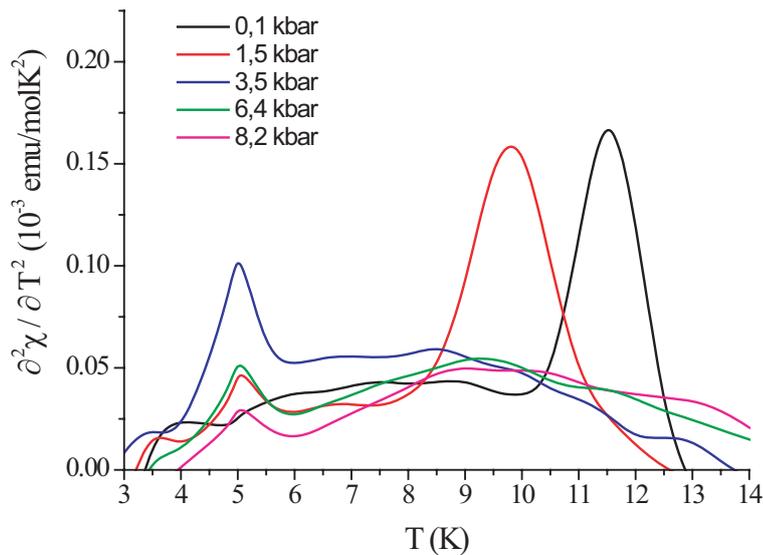


Abbildung 4.3: Zweite Ableitung der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ nach der Temperatur, $\partial^2\chi/\partial T^2$, aufgetragen über der Temperatur

Dieses Verhalten ist in Tab. 4.1 zusammengefaßt und graphisch in Abb. 4.4 illustriert.

Die so zusammengefassten experimentellen Beobachtungen dieser Druckstu-

p (kbar)	T_{max} (K)	T_0 (K)
0,1	28,5	11,6
1,5	31	9,8
3,5	34,5	(5)
6,4	38	?
8,2	40	?

Tabelle 4.1: Auflistung der beiden für das magnetische Verhalten von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ charakteristischen Temperaturen. T_{max} wird mit der Intra-Tetraeder-Kopplung und T_0 mit der Inter-Tetraeder-Kopplung assoziiert, weitere Details im Text.

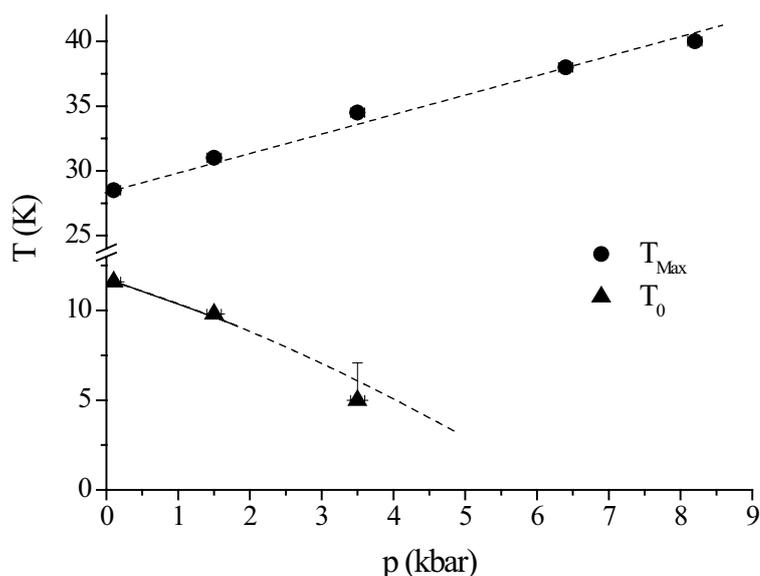


Abbildung 4.4: Abhängigkeiten der Temperaturen T_{MAX} und T_0 in $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ vom extern angelegten Druck

die bedürfen einer kritischen Diskussion. Denn während die Tendenz des Maximums in $\chi(T)$ einfach auszuwerten war und zu Werten von 28,5 K bei 0,1 kbar bis zu 40 K bei 8,2 kbar führte (s. Abb. 4.4), ist die Bestimmung des Verlaufes von T_0 in Abhängigkeit des externen Drucks nicht einfach. Aus der Auftragung $\partial^2\chi/\partial T^2$ als Funktion der Temperatur in Abb. 4.3 lassen sich nur die Kurven für die Drücke von 0,1 kbar und 1,5 kbar ohne Schwierigkeiten hinsichtlich lokaler Maxima auswerten, was zu Übergangstemperaturen von 11,6 K bzw. 9,8 K führt. Andererseits, obwohl die zweite Ableitung der Suszeptibilitätsdaten bei 3,5 kbar noch ein relativ deutliches Maximum bei 5 K zeigt (Abb. 4.3), kann man bereits hier nicht mehr mit Gewissheit sagen, dass

es sich um einen „sauberen“ Messwert handelt, denn auch die Daten für 1,5 kbar, 6,4 kbar und 8,2 kbar zeigen an derselben Stelle ein - wenn auch viel weniger ausgeprägtes - lokales Maximum. Diese Unsicherheit hinsichtlich des Messwertes für 3,5 kbar wird durch einen großen Fehlerbalken und die Strichelung der Linie im Bereich oberhalb von 1,5 kbar in Abb. 4.4 verdeutlicht.

Aus diesen Daten für das Verhalten der Übergangstemperatur unter externem Druck kann nun per Extrapolation gefolgert werden, dass bei einem angelegten Druck von 6,4 kbar bereits kein magnetischer Phasenübergang mehr auftritt. Auf qualitativer Ebene könnte dieses bedeuten, dass wir es im Bereich um 6 kbar mit einem quantenkritischen Punkt zu tun haben. Alternativ könnte die Beobachtung, dass es bei höheren Drücken zunehmend schwieriger wird die Übergangstemperaturen eindeutig zu bestimmen, so gedeutet werden, dass sich mit Druck eine Verteilung von Übergangstemperaturen ergibt. Dieses hätte zur Folge, dass der Phasenübergang ausschmiert und sich so die Unterdrückung der magnetischen Ordnung über einen weiten Druckbereich erstreckt.

Weiter kann zur Charakterisierung des druckabhängigen Verhaltens und unter Berücksichtigung des oben angegebenen Bulkmoduls der magnetische Grüneisenparameter zu $\Gamma_m = -71$ bestimmt werden. Dieser Wert ist im Vergleich zu $X(\text{PM})_2\text{Cl}_2$ ($\text{MnNi}(\text{NO}_2)_4(\text{en})_2$) um eine (zwei) Größenordnung(en) erhöht. Diese Tatsache allein reflektiert, dass das magnetische Verhalten von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ viel komplexer ist als jenes der vorangehend untersuchten Materialien. Qualitativ werden derartig erhöhte magnetische Grüneisenparameter als Hinweis dahingehend genommen, dass in den untersuchten Stoffen unterschiedliche Energieskalen (hier: magnetische Wechselwirkung) miteinander konkurrieren. Dann bestimmt die druckabhängige Balance zwischen diesen Energieskalen das Verhalten der Systeme.

Im Gegensatz zu der eben dargelegten eher konservativen Analyse der experimentellen Daten wurde im Anschluss an diese Arbeit eine alternative Datenauswertung in Ref. [90] präsentiert. Abb. 4.5 aus dieser Referenz illustriert dass dort genutzte Prozedere, nach dem, ohne die Originaldaten zu zeigen, alles was in der zweiten Ableitung der Suszeptibilität ansatzweise nach einem Maximum aussieht als Übergangstemperatur deklariert wird. Entsprechend dieser Analyse wird in Ref. [90] argumentiert, dass der magnetische

Übergang bei T_0 bis über einen externen Druck von 10 kbar nachweisbar ist, wiewohl es schwerfällt dies bei einem Blick auf Abb. 4.5 zu glauben.

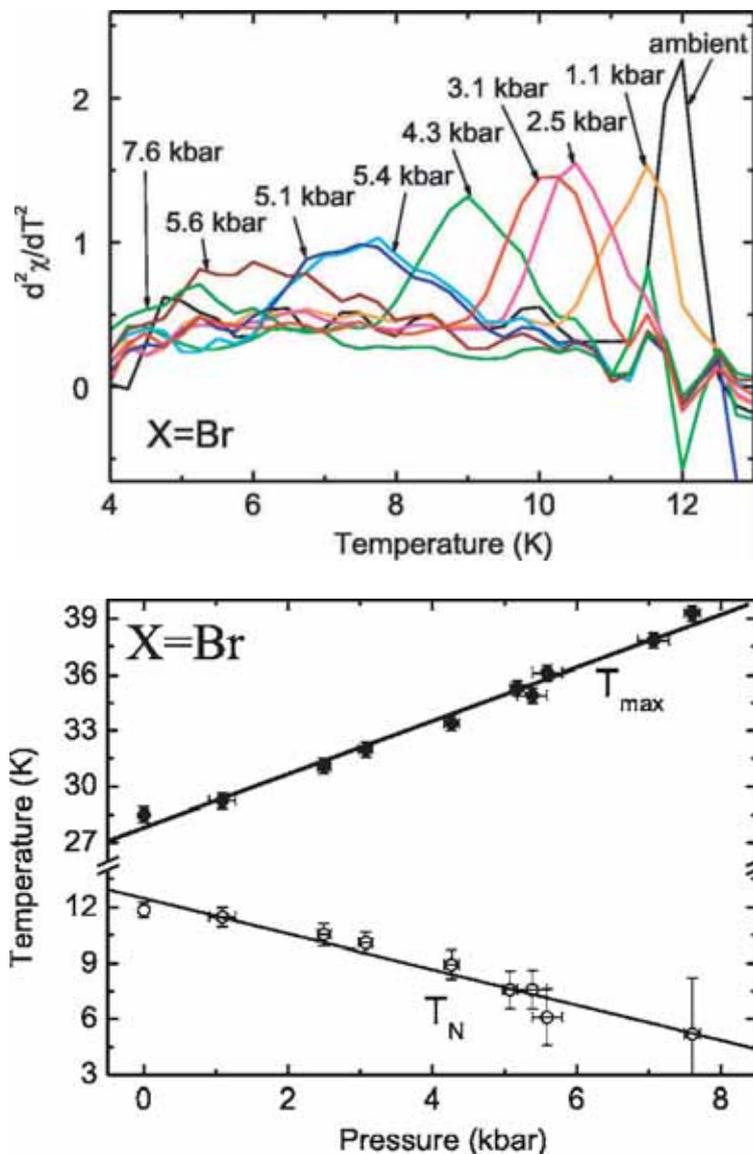


Abbildung 4.5: Darstellung der Interpretation von Daten der magnetischen Suszeptibilität unter externem Druck von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ aus [90].

Wie bei unseren Messungen wird das Maximum in der zweiten Ableitung der Suszeptibilität mit zunehmendem Druck immer schlechter auflösbar. Ob die Kurve für 7,6 kbar noch ein deutliches Maximum aufweist, und ob dieses mit einem Ordnungsübergang in Verbindung gebracht werden kann möge der Leser anhand Abb. 4.6 selber entscheiden. In dieser Abbildung ist dargestellt,

wie die temperaturabhängige Struktur der zweiten Ableitung der Suszeptibilität mit der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität korrespondiert. Zudem soll vermittelt werden, wieso ein Maximum in $\partial^2\chi/\partial T^2$ noch nicht zwangsläufig mit einem magnetischen Phasenübergang verknüpft sein muss. So ist das Maximum in der zweiten Ableitung in der rechten Bildhälfte von Abb. 4.6 relativ deutlich ausgeprägt (zumindest deutlicher als das Maximum für die 7,6 kbar Messung aus Abb. 4.5). Ein Blick auf die Originaldaten jedoch zeigt, dass das „Feature“ in $\partial^2\chi/\partial T^2$ wohl nicht einem magnetischen Phasenübergang zuzuordnen ist, sondern vermutlich ein Analyseartefakt der numerischen Differentiation der Daten darstellt. Daher sprechen auch die Daten in Abb. 4.5 aus Ref. [90] meiner Meinung nach, genau wie unsere Messungen, für eine Unterdrückung der magnetischen Ordnung im Bereich von 6 kbar.

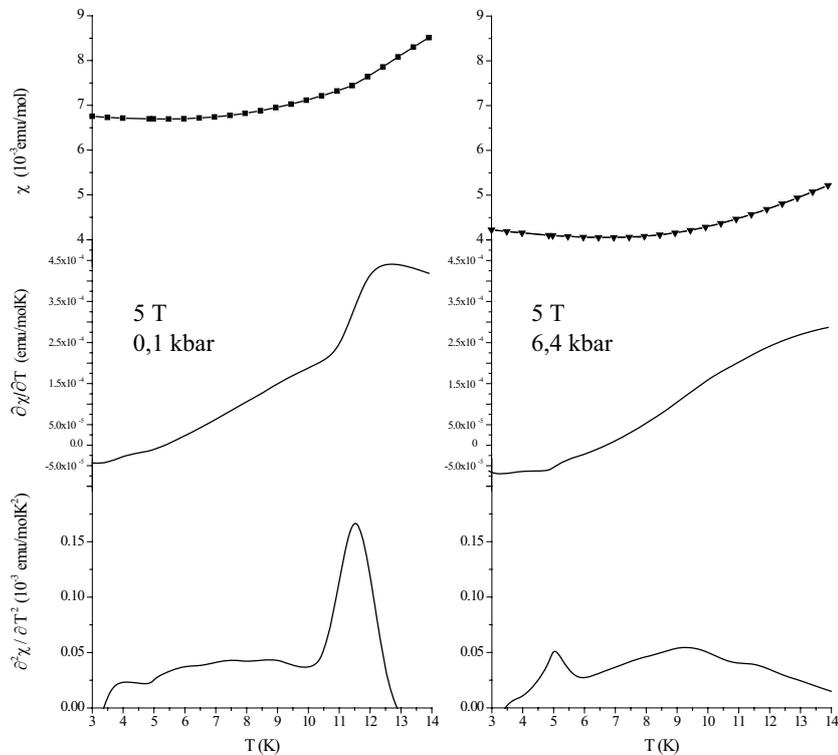


Abbildung 4.6: Ausgewählte Beispiele zur Bestimmung von T_0 in $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$.

4.3 μ^+ SR-Spektroskopie unter Druck

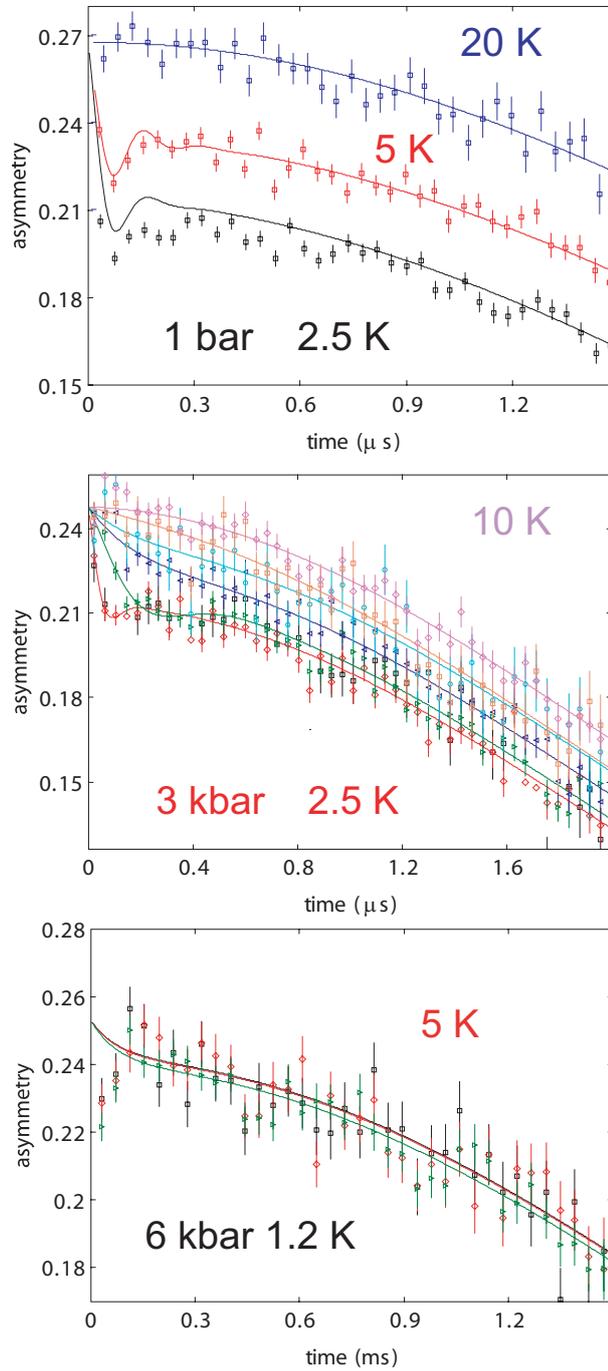


Abbildung 4.7: Spektren der μ^+ SR-Spektroskopie an $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen und externen Drücken.

Den Nachweis für das Verschwinden der langreichweitigen Ordnung in $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ bei Drücken oberhalb von ca. 6 kbar liefern Messungen der μ^+ SR-Spektroskopie, die am *Paul-Scherrer-Institut* (PSI) in der Schweiz im Anschluss an und initiiert durch unsere Studien durchgeführt wurden [96]. Abb. 4.7 zeigt einige der dabei aufgenommenen Spektren.

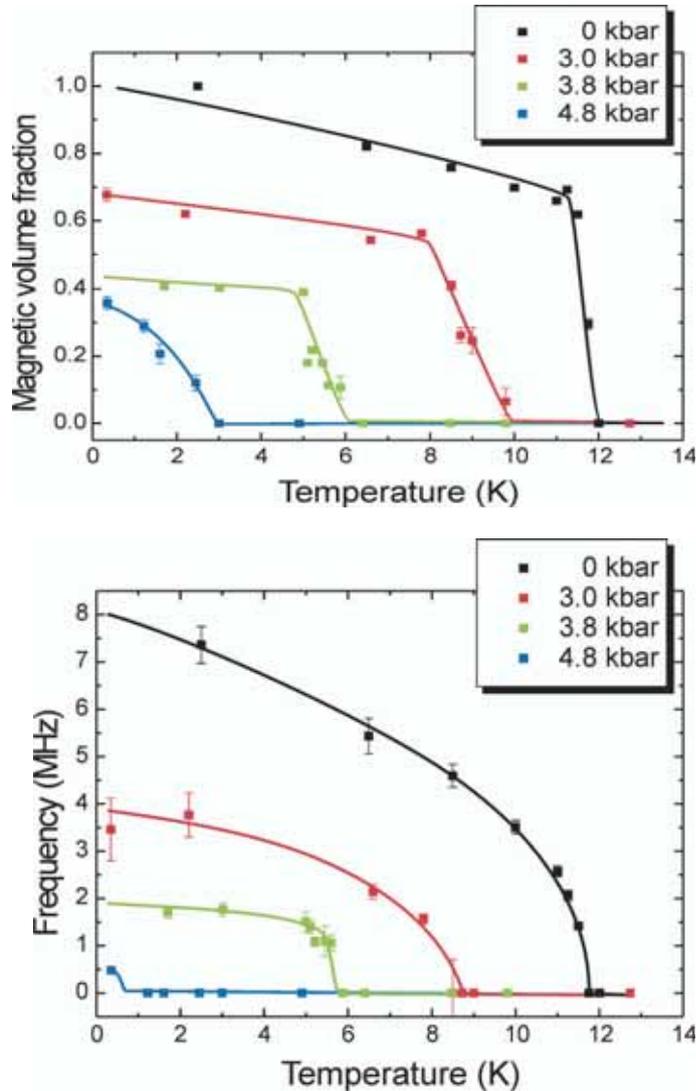


Abbildung 4.8: μ^+ SR-Daten in Abhängigkeit der Temperatur für den magnetischen Volumenanteil und die Myonen-Spin-Frequenz bei unterschiedlichen Drücken. Die hierfür verwendete Druckzelle wird im Anhang kurz vorgestellt.

Bereits hier ist zu erkennen, was in Abb. 4.8 noch verdeutlicht wird, nämlich das Verschwinden einer *Lamor-Präzession* des Myonen-Spins aufgrund eines

lokalen Magnetfeldes am Myonenort und damit jeglicher Hinweis auf die Existenz von langreichweitiger Ordnung oberhalb von 6 kbar. Insgesamt wurden dabei Experimente bis zu einem Druck von 22 kbar durchgeführt, dabei konnte oberhalb von 6 kbar keine magnetisch geordnete Phase beobachtet werden.

Abb. 4.9 stellt einen Vergleich der bisher ausgeführten Messungen zum Antiferromagnetismus in $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ unter externem Druck dar. Die von mir gemessenen Daten der magnetischen Suszeptibilität und die Ergebnisse der μ^+ SR-Experimente [96] zeigen dabei eine sehr gute Übereinstimmung. Die Daten aus [90] zeigen für niedrige Drücke ein ähnliches Verhalten, aber Abweichungen bei höheren Drücken, welche wir auf die Art der Datenanalyse zurückführen. Weiterhin zeigen die μ^+ SR-Messungen eine starke Abnahme des magnetischen Volumenanteils mit zunehmendem Druck (s. Abb. 4.8).

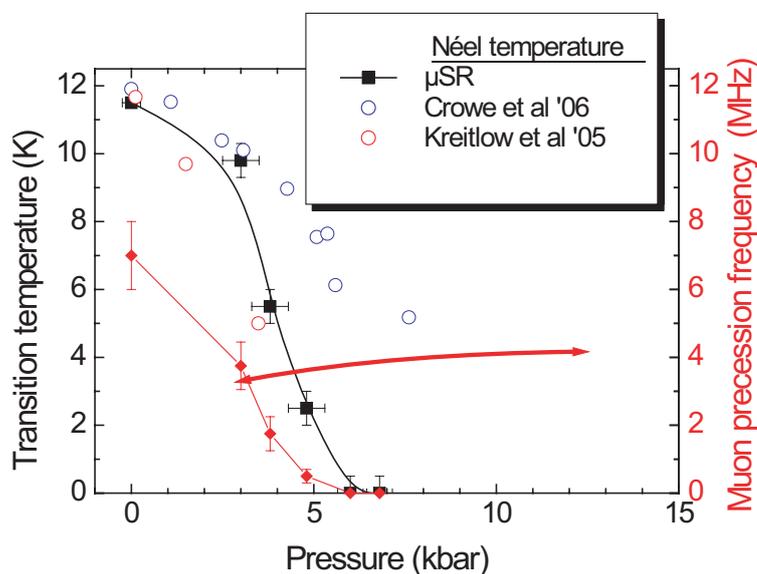


Abbildung 4.9: Übersicht der μ^+ SR- und Suszeptibilitäts-Messungen unter externem Druck.

Diese Tatsache spricht gegen das Auftreten eines wohldefinierten quantenkritischen Punktes in $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$. Die Verbindung scheint vielmehr eine mit dem externen Druck zunehmende Verteilung von magnetischen Kopplungen zwischen den Cu-Tetraeder vorzuweisen, was in dem Material zu einer Mischung aus antiferromagnetisch geordneter Phase und paramagnetischen Bereichen führt.

4.4 Spezifische Wärme unter Druck

Von den Messungen der spezifischen Wärme erhofften wir uns weitere Hinweise auf die Art und Weise des Verschwindens des Magnetismus in $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ unter externem Druck. Aufgrund der Daten aus der $\mu^+\text{SR}$ -Spektroskopie, die mit zunehmendem Druck eine Abnahme des magnetischen Volumenanteils zeigen, ist zu erwarten, dass anstatt eines scharfen magnetischen Phasenübergangs mit angelegtem Druck ein breiter, „ausgeschmierter“ Übergang in thermodynamischen Größen - insbesondere der spezifischen Wärme - auftritt.

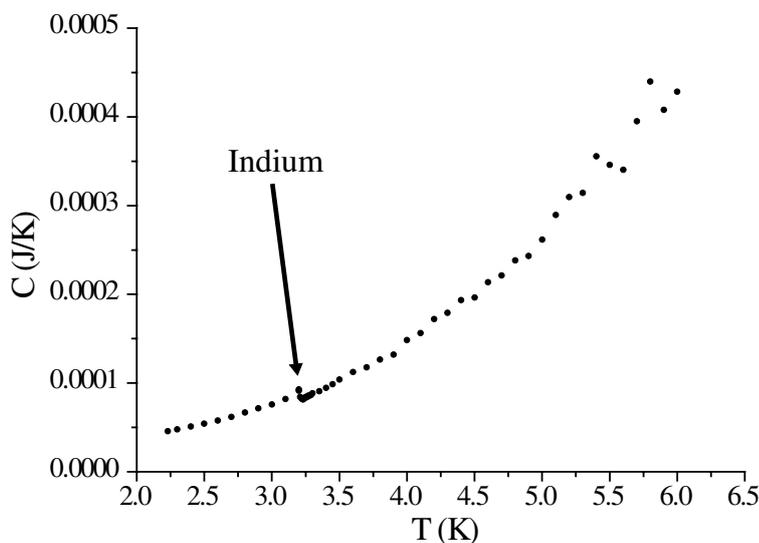


Abbildung 4.10: Wärmekapazität von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$, gemessen mit der AC-Methode bei einer Frequenz von 1 Hz, einer Amplitude von 16 mV und einem angelegten Druck von ca. 5 kbar. Die Daten sind unkorrigiert um den charakteristischen Peak von Indium darzustellen und damit zumindest zu zeigen, dass das Messprinzip funktioniert haben sollte.

Nach einer sehr aufwendigen Präparation der in Kapitel 1 beschriebenen Druckzelle, der Aufnahme eines *Frequenzganges*, einer Kalibrierung des Proben-thermometers und einigen anderen Tests, wie z.B. der Überprüfung des Effektes unterschiedlicher Heizleistungen auf das Proben-thermometer, begann ich mit den Messungen nach der AC-Methode bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Heizamplitude von 16 mV. Das Ergebnis der Messung bei einem externen Druck von ca. 5 kbar ist in Abb. 4.10 zu sehen. Dargestellt sind die unkor-

rigierten Daten, d.h. der Überlagerung von Probensignal, Indium und Addenda⁴. Diese Darstellung zeigt, dass der von mir wieder aufgebaute Messstand zur Bestimmung der spezifischen Wärme nach AC-Methode im Prinzip funktioniert, da bei ca. 3,2 K der supraleitende Übergang des Indiums, welches zur Einbettung des Probenmaterials und zur Druckbestimmung genutzt wird, klar zu sehen ist. Außer dieses Indium-Charakteristikums ist aber leider kein Phasenübergang in den Daten identifizierbar, was nun mehrere Gründe haben kann. Einerseits ist es denkbar, dass der gesuchte Übergang bei dem hier angelegten Druck nicht in dem vermessenen Temperaturintervall liegt. Weiter besteht die Möglichkeit, dass die Ankoppelung der Heizwelle an die Probe nicht gewährleistet ist. Auch weitere Präparationen und Messungen bei anderen Druckwerten ergaben hier keine weiterführenden Einsichten bzw. ermöglichten keine Bestimmung der antiferromagnetischen Übergangstemperatur von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ als Funktion des Drucks. Auch ein Wechsel zu der Relaxations-Methode war nicht von Erfolg gekrönt, wie ein Blick auf das Ergebnis in Abb. 4.11 verdeutlicht, in der das Resultat einer solchen Messung dargestellt ist.

Es ist zu vermuten, dass eine Verkettung ungünstiger Bedingungen eine erfolgreiche Messung der spezifische Wärme unter Druck von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ verhinderten. Zuerst ist festzustellen, dass auch bei Nulldruck der magnetische Phasenübergang von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ keine große Anomalie in der spezifischen Wärme erzeugt [82], was eine große Erschwerung für Messungen unter Druck bedeutet, zumal alle anderen experimentellen Methoden auf eine Verbreiterung des Übergangs schließen lassen. Des Weiteren ist der messbare Temperaturbereich der Messmethoden zur Bestimmung der spezifischen Wärme unter Druck nach unten durch den Versuchsaufbau (durch die Pumpleistung der He-Pumpe) auf 1,5 K und nach oben durch die kritische Temperatur der verwendeten supraleitenden Drähte auf 8 K begrenzt⁵, d.h. man muss für eine erfolgreiche Messung innerhalb dieses Temperaturfensters den „richtigen“ Druck einstellen, über den es aber bisher keine gesicherte Erkenntnis gibt. Zuletzt kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Ankopplung des Probenmaterials an Heizer und Probenthermometer zu schlecht war, so dass effektiv nur das System Indium/Cu-Hülse/Heizer/Thermometer gemessen wurde.

⁴Zu dieser zählen Heizer, Probenthermometer, Δ -Bond sowie der Kupferzylinder.

⁵In der Praxis hat sich gezeigt, dass Messungen oberhalb von 6 K als nicht sinnvoll betrachtet werden können.

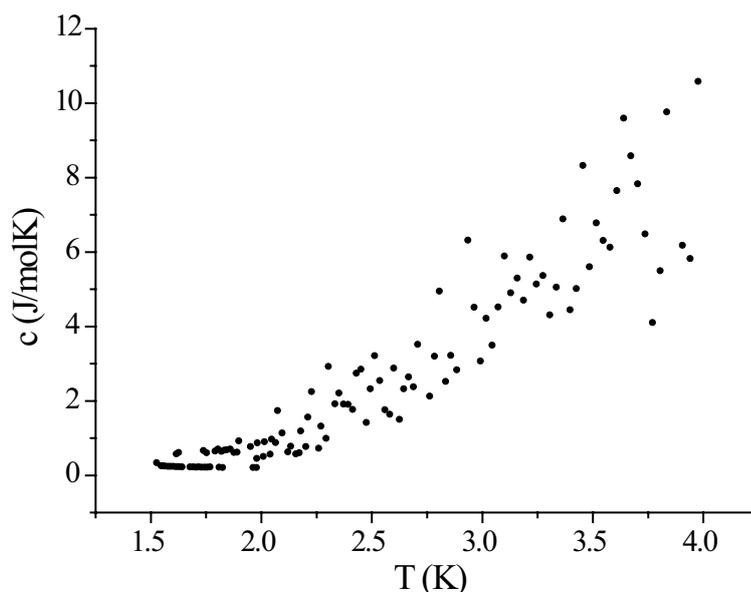


Abbildung 4.11: Spezifische Wärme von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$, gemessen mit der Relaxationsmethode bei einem Druck von ca. 5,8 kbar. Der Graph ist das Ergebnis einer Anpassung an die Originaldaten mit Hilfe des von Helmut Neeman [27] geschriebenen Programms.

4.5 Diskussion und abschließende Bemerkungen

Alle bisher durchgeführten Messungen an $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ sprechen dafür, dass der Magnetismus in dieser Verbindung von sehr komplexer Natur ist. Auf Basis der Druckuntersuchungen mittels Suszeptibilität und μSR ergibt sich ein Druck-Temperatur-Phasendiagramm für das magnetische Verhalten, wie es in Abb. 4.12 zusammengefasst ist. Hiernach wird mit extern angelegtem Druck die magnetische Ordnung bei T_0 in $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ unterdrückt und ist jenseits von ca. 7 kbar nicht mehr zu detektieren. Andererseits zeigt die Druckabhängigkeit des Maximums in der Suszeptibilität bei T_{MAX} , dass die magnetische Kopplung auf den Tetraedern mit Druck - entsprechend den Erwartungen für den magnetischen Superaustausch - zunimmt. Eine Interpretation dieser beiden Beobachtungen könnte dahin gehen, dass die globale Unterdrückung der langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung das Resultat von Frustrationseffekten ist, d.h., mit Druck nähern sich die Tetraeder-Kopplungen J_1 und J_2 einander an, so dass sich bei hinreichend hohen Drücken auf den Tetraedern keine stabile Spin-Konfiguration ausbilden kann und die Substanz so vollstän-

dig frustriert ist.

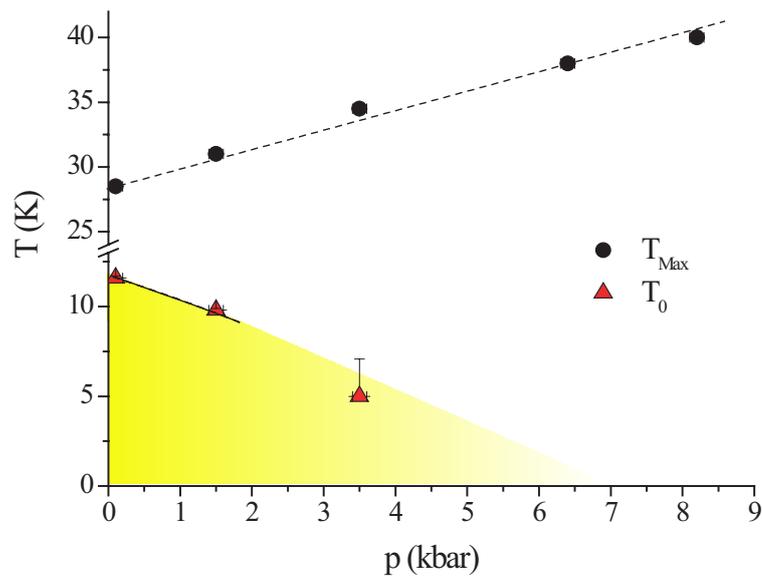


Abbildung 4.12: Abhängigkeiten der Temperaturen T_{MAX} und T_0 in $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ vom extern angelegten Druck. Der gelbe Bereich stellt eine Art Zusammenfassung der bisherigen Messungen unter externem Druck dar. Das System scheint einem quantenkritischen Punkt durch eine Verteilung von magnetischen Kopplungen auszuweichen.

Weiter ist festzuhalten, dass es nach den μSR -Messungen eine Art *magnetische Phasenseparation* gibt. Mit der Unterdrückung der langreichweitigen magnetischen Ordnung geht auch eine Reduktion des Volumenanteils der magnetischen Phase einher, d.h., nahe der magnetischen Instabilität zerfällt die Probe in langreichweitig geordnete und nicht geordnete Bereiche (in Abb. 4.12 angedeutet durch das Ausphasieren des antiferromagnetischen gelben Bereiches). Um diese weiterführende Beobachtung konsistent mit der globalen Unterdrückung von T_0 zu erklären, sollten nicht wie bisher gemittelte Kopplungskonstanten J_1, J_2 auf den Tetraedern angenommen werden, sondern je eine Verteilung von magnetischen Kopplungen $J_1 \pm \Delta J_1, J_2 \pm \Delta J_2$ um die Mittelwerte in Betracht gezogen werden. Ein solches Modell könnte qualitativ erklären, dass nahe der magnetischen Instabilität einige Volumenbereiche der Probe eher in die vollständige magnetische Frustration geschoben werden, andere später. Ursache für derartige Verteilungen von lokalen Kopplungsstärken könnte eine Variation der lokalen Stöchiometrie sein, z.B. durch lokale Sauerstoff-Defizite etc.. Bislang gibt es zu einem derartigen Modell der lokalen Struktur allerdings

keine experimentellen Untersuchungen an $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ und kann hier nur als Hypothese formuliert werden. Eine unmittelbare Konsequenz der experimentellen Beobachtung der magnetischen Phasenseparation ist allerdings die Feststellung, dass es sich bei der magnetischen Instabilität nicht um einen quantenkritischen *Punkt* handelt. Bestenfalls ist ein Druckbereich identifizierbar, in welchem quantenkritische Fluktuationen u.U. detektierbar sind. Dabei mag die Frage, ob nun kristallographische Unordnung oder magnetische Frustration das Verhalten der magnetischen Instabilität kontrolliert, von Bedeutung für die theoretische Modellierung sein.

Zu Beginn dieses Kapitels wurde die Frage nach dem Zusammenhang zwischen chemischen und hydrostatischem Druck aufgeworfen. Speziell wurde aufgrund der Eigenschaften von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, mit einer antiferromagnetischen Übergangstemperatur von $T_0 = 18,2$ K und einem kleineren Volumen der Einheitszelle, argumentiert, dass eine Druckuntersuchung an $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ eine kontinuierliche Erhöhung von T_0 erbringen sollte. Dieser Fall ist offensichtlich nicht eingetreten, d.h., es gibt einen qualitativen Unterschied zwischen der Anwendung von chemischem oder hydrostatischem Druck auf $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$.

Diese Diskrepanz wird noch augenfälliger, wenn die Ergebnisse von Untersuchungen an Mischverbindungen $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_2$ herangezogen werden, denn für die Dotierungsreihe ist eine kontinuierliche Erhöhung von T_0 zu beobachten [97]. Mit dem oben angegebenen Bulkmodul von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ und den Einheitszellenvolumina von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_2$ lassen sich nun die Ergebnisse von chemischem und hydrostatischen Druckexperimenten in einem gemeinsamen Phasendiagramm vereinen (s. Abb. 4.13). Aus diesem Graphen wird der Unterschied von chemischem und hydrostatischem Druck unmittelbar deutlich.

Bislang ist vollkommen unklar, worauf dieser Unterschied beruht. Nichtsdestoweniger bietet sich natürlich diese Systemklasse an, um eben dieses Phänomen zukünftig näher zu untersuchen. Dass die Zusammensetzung der Verbindung von entscheidender Bedeutung ist, ist aus Abb. 4.13 deutlich zu erkennen. Letztlich scheint hier eine Situation vorzuliegen, in welcher die reineren (stöchiometrischen) Proben eine Unterdrückung magnetischer Ordnung ausweisen, dotierte (d.h., ungeordnete) Proben aber nicht. Es könnte vermutet werden, dass es sich hier um ein Phänomen aus dem Bereich „Ordnung

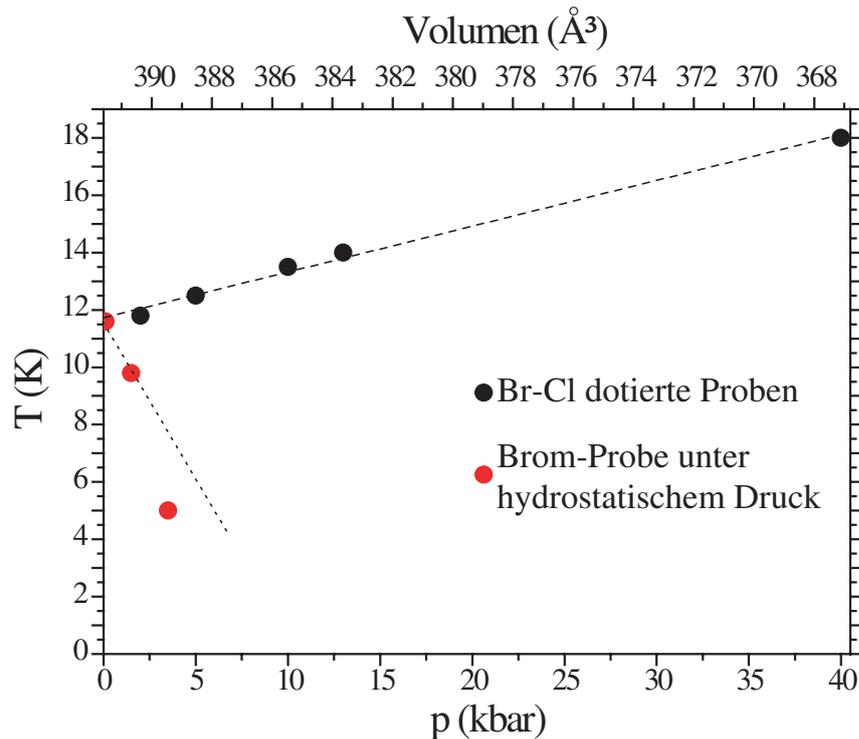


Abbildung 4.13: Gegenüberstellung der Entwicklung von T_0 durch chemischen Druck in $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_2$ und hydrostatischem Druck in $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$. Das Einheitszellenvolumen der $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_2$ Verbindungen wurde dabei mit den Werten der reinen Brom- und Chlor-Verbindungen und entsprechendem Bromgehalt abgeschätzt und anschließend wurde der Druck anhand des Bulkmoduls von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ bestimmt. T_0 der Brom-Chlor dotierten Proben wurde dabei aus [97] übernommen, für Proben mit 0; 67; 75; 87,5; 95 und 100% Bromgehalt mit entsprechend aufsteigendem Einheitszellenvolumen.

durch Unordnung“ handelt. Insgesamt bleibt als Fazit zu ziehen, dass weiteren Messungen bezüglich des magnetischen Verhaltens von $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ meiner Meinung nach Untersuchungen vorangestellt werden sollten, die die Homogenität der Verbindung überprüfen bzw. auf das Vorhandensein von Fehlstellen und Unordnung innerhalb der Proben abzielen.

A Mössbauerspektroskopie an $\text{Fe}_6(\text{tea})_66\text{MeOH}$

Als für die vorliegende Arbeit elementare und grundlegende strukturelle Eigenschaft der hier behandelten molekülbasierten Systeme erweist sich das Bulkmodul. Nur aufgrund eines „kleinen“ Bulkmoduls (hier: Größenordnung $\sim 10\text{GPa}$) ist es möglich, Untersuchungen an den hier behandelten Materialien/Materialklassen in einem experimentell relativ einfach zu handhabenden Druckbereich auszuführen und dabei signifikante Änderungen verschiedener physikalischer Eigenschaften zu detektieren. Mit der Weichheit des Kristallgitters einher geht aber immer auch die Möglichkeit des Auftretens struktureller Instabilitäten. So wird eine Strukturumwandlung z.B. für $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5\text{Br}_2$ bei 140 kbar beobachtet [88], analoge Fälle gibt es für molekülbasierte Systeme im engeren Sinne, d.h., solche die auf organischen Bausteinen basieren [98]. Weiter gibt es schwächer ausgeprägte Strukturanomalien, induziert z.B. durch lokale Verspannungen. Derartige strukturelle Inhomogenitäten werden im Allgemeinen bei der theoretischen Modellierung eines Systems übergangen, ohne dass es hierfür gute Begründungen gibt.

Aufgabe des Experimentators an dieser Stelle ist es, die strukturellen Eigenschaften des untersuchten Materials mit der hinreichenden Sorgfalt zu bestimmen. Dieses wird gemeinhin und in erster Linie mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse gemacht. Allerdings ist diese Technik, so wie sie in den meisten Physik- und Chemie-Laboren zum Einsatz kommt, nur schwach sensitiv auf lokale strukturelle Inhomogenitäten. In solchen Situationen kann es sinnvoll sein, lokale Techniken wie NMR oder Mössbauer-Spektroskopie einzusetzen. Ein Beispiel für eine solche Situation ist nachstehend dargestellt.

Bei der in diesem Abschnitt behandelten Pulverprobe handelt es sich mit $\text{Fe}_6(\text{tea})_66\text{MeOH}$ (tea=triethanolamino(-3), MeOH=Methylalkohol) um ein *Spin-Cluster-System*[99; 100]. Es ist eine metall-organische Verbindung, in der

sich einzelne, aus 6 Fe-Atomen bestehende *Cluster* bilden. Die Metallionen sind hierbei auf einem Ring angeordnet und über organische Liganden magnetisch gekoppelt (s. Abb. A.1). Die magnetische Wechselwirkung ist aber auf die direkten „Ringnachbarn“ begrenzt, d.h. es gibt keinen magnetischen Austauschpfad zwischen den einzelnen Clustern und damit bildet sich keine langreichweitige magnetische Ordnung in der Verbindung aus. Aufgrund der per Röntgenstrukturanalyse bestimmten Kristallstruktur wurde angenommen, dass alle Fe-Atome auf äquivalenten Plätzen sitzen.

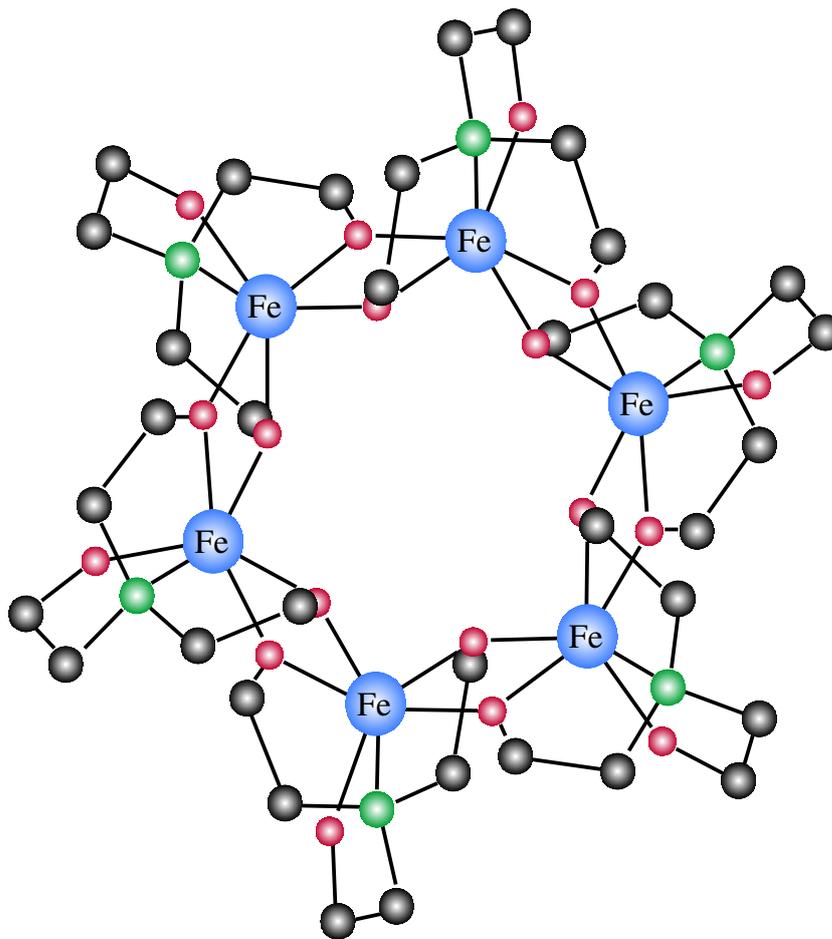


Abbildung A.1: Skizze eines $\text{Fe}_6(\text{tea})_66\text{MeOH}$ -Moleküls, aus Gründen der Übersichtlichkeit ohne Wasserstoffatome dargestellt

Dementsprechend wurde die magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ (s. Abb. A.2) durch einen quasi eindimensionalen Spin $S=5/2$ Heisenberg Antiferromagnet, mit einer Kopplung zwischen den Fe-Ionen von $J/k_B=-31,5$ K, beschrieben

[99; 100]. Grundlage dieser Beschreibung ist der Hamiltonian $H_{\text{Fe6}} = H_{\text{ex}} + H_{\text{ligand}} + H_{\text{dipole}} + H_{\text{Zeeman}}$, mit

$$H_{\text{ex}} = -J \sum_{i=1}^6 \vec{s}_i \vec{s}_{i+1}; \vec{s}_1 = \vec{s}_7$$

$$H_{\text{ligand}} = d \sum_{i=1}^6 \left[(s_i^c)^2 - \frac{1}{3} (\vec{s}_i)^2 \right]$$

$$H_{\text{dipole}} = (g\mu_B)^2 \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^6 \frac{3}{2} (1 - 3 \cos^2 \Theta_{ij}) \frac{1}{r_{ij}^3} (s_i^c s_j^c - \frac{1}{3} \vec{s}_i \vec{s}_j)$$

$$H_{\text{Zeeman}} = g\mu_B \vec{B} \sum_{i=1}^6 \vec{s}_i.$$

Es werden also in der Beschreibung ein Heisenberg-Austausch (H_{ex}), lokale Anisotropie (H_{ligand}), Dipol-Wechselwirkung (H_{dipole}) sowie Zeeman-Aufspaltung (H_{Zeeman}) berücksichtigt. Insgesamt liefert diese Betrachtungsweise ein gutes Ergebnis für die Anpassung der $\chi(T)$ -Daten, setzt aber ausdrücklich voraus, dass die Kopplung und die lokale Anisotropie aller sechs Fe-Ionen gleich groß ist, was wiederum eine vollkommen identische Umgebung der sechs Eisenionen beinhaltet.

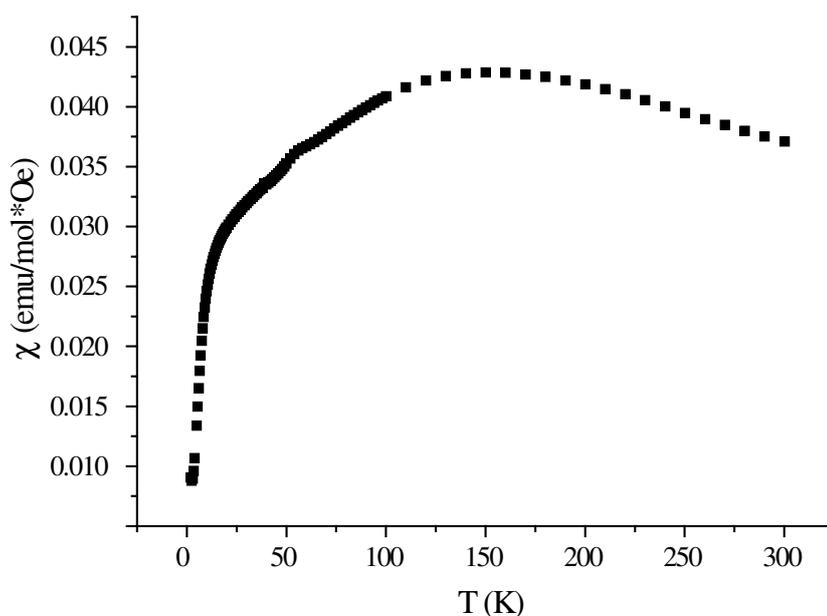


Abbildung A.2: Magnetische Suszeptibilität von $\text{Fe}_6(\text{tea})_6\text{6MeOH}$ in Abhängigkeit der Temperatur

Um die Annahme bzgl. der Identität der Fe-Ionen zu überprüfen wurden ^{57}Fe Mössbauerspektroskopie-Messungen [74; 101–104] ausgeführt. Diese Untersuchungen ergaben unter anderem die in Abb. A.3 dargestellten Spektren, welche erwartungsgemäß bis zur tiefsten betrachteten Temperatur von 5 K keine

langreichweitige Ordnung der Fe-Spins zeigen. Bemerkenswerterweise lassen sich die Spektren nur durch die Kombination von zwei Quadrupolaufspaltungen (s. Tab. A.1) mit dem hier verwendeten Programm [105] anpassen [106]. Dies impliziert notwendig, dass zwei unterschiedliche „Eisenplätze“ in $\text{Fe}_6(\text{tea})_66\text{MeOH}$ existieren. In diesem Fall ist eine Anpassung der experimentell gemessenen Suszeptibilität alleine also nicht hinreichend, um einen solchen molekularen Magnet vollständig in seinen mikroskopischen Details zu beschreiben. Außerdem werden in der Zukunft weiterführende Strukturuntersuchungen an $\text{Fe}_6(\text{tea})_66\text{MeOH}$ notwendig sein, um so die experimentellen Grundlagen für eine adäquate theoretische Behandlung des Systems zu generieren.

T (K)	CS _{1,2} (mm/s)	QS _{1,2} (mm/s)	HWHM _{1,2} (mm/s)	χ^2
300	0.222	0.354	0.171	1.17
	0.273	0.467	0.194	
250	0.186	0.396	0.216	1.29
	0.364	0.432	0.216	
100	0.282	0.375	0.179	1.12
	0.419	0.402	0.175	
20	0.319	0.367	0.162	1.15
	0.398	0.358	0.151	
7	0.319	0.356	0.178	1.01
	0.396	0.370	0.166	
5	0.314	0.354	0.164	1.16
	0.402	0.349	0.165	

Tabelle A.1: Ergebnisse der Anpassungen an die in Abb. A.3 dargestellten Mössbauerspektren sowie weiterer Messungen. Die Werte für die Isomerieverschiebung (CS) sind relativ zur ^{57}Co -in-Rh Quelle, die eine Linienbreite von 0,12 mm/s (HWHM) hatte. Die Werte der Quadrupolaufspaltungen und der Isomerieverschiebung weisen eindeutig auf ein Fe^{3+} -Ion hin [103].

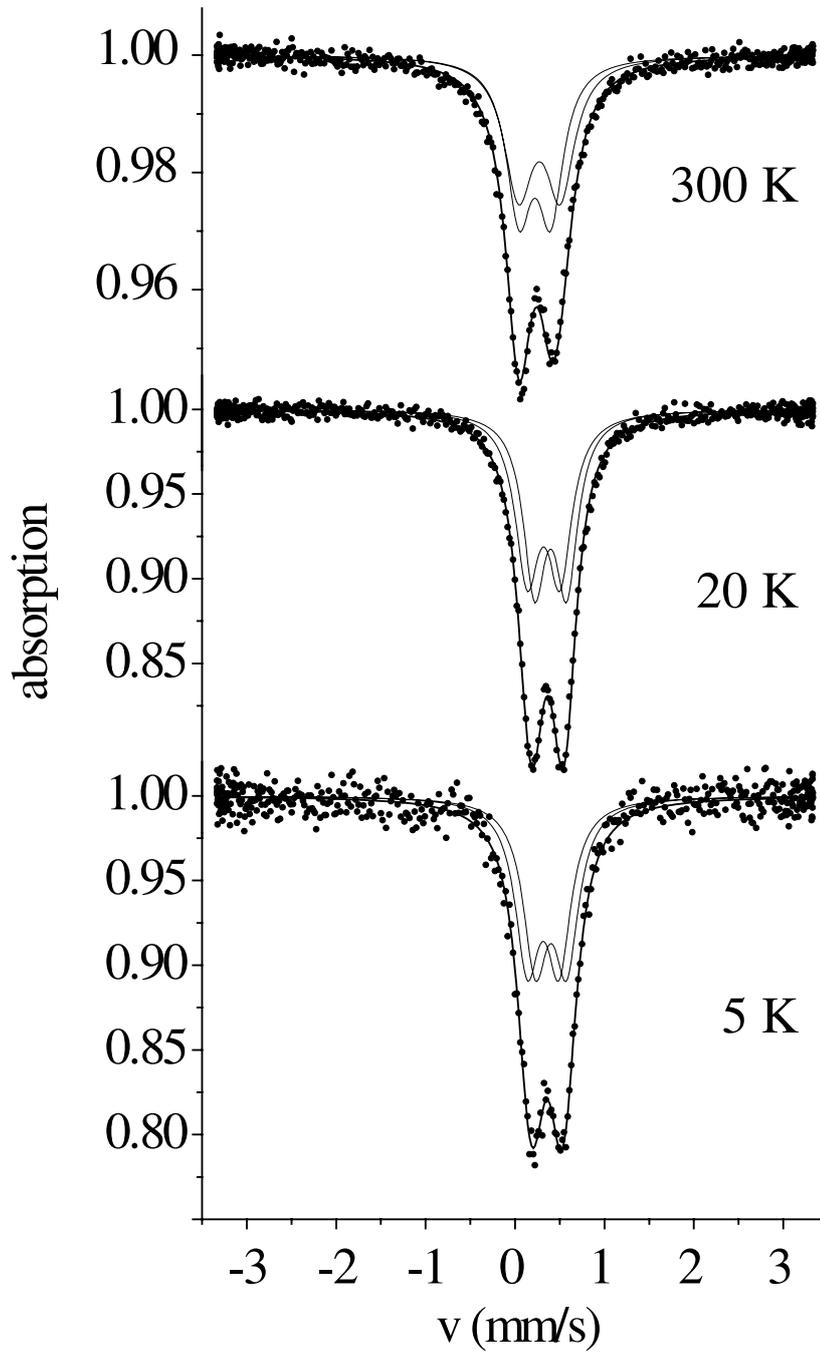


Abbildung A.3: Eine Auswahl an Spektren aus der Mössbauerspektroskopie an $\text{Fe}_6(\text{tea})_66\text{MeOH}$

B Druckzellen für Neutronenstreuung und μ^+ SR-Spektroskopie

Zum Abschluss sollen der Vollständigkeit halber, was die unterschiedlichen Messmethoden und die dabei verwendeten Druckzellen angeht, an dieser Stelle zwei weitere Druckzellen kurz vorgestellt werden. So wurden Strukturuntersuchungen unter Druck mittels Neutronenstreuung ausgeführt. Dabei kam eine am *Institut Laue-Langevin* (ILL) in Grenoble entwickelte Druckzelle für Neutronenstreu-Experimente, bestehend aus CuBe und für Drücke von maximal 10 kbar, zum Einsatz. Die untersuchten Proben können einen Durchmesser von bis zu 6 mm und eine Höhe von bis zu 20 mm haben [107]. Diese in Abb. B.1 dargestellte Zelle wurde für die in dieser Arbeit gezeigten Neutronenstreu-Experimente am *Hahn-Meitner Institut* (HMI) in Berlin benutzt.

Weiter wurde in Kapitel 4 auf μ^+ SR-Messungen unter Druck verwiesen. Die Druckzelle (s. Abb. B.2) für die μ^+ SR-Spektroskopie am *Paul Scherrer Institut* (PSI) in Villingen in der Schweiz besteht aus MP35N [108; 109] und wurde am Institut für Physik der Kondensierten Materie entwickelt und gebaut. Mit Hilfe dieser Zelle wurden bereits erfolgreiche Messungen bis zu einem Druck von 29 kbar durchgeführt, Details zu dieser Zelle findet der interessierte Leser unter Ref. [109].



Abbildung B.1: Bild der am ILL entwickelten und am HMI benutzten Druckzelle für Neutronenstreuung. Es handelt sich hierbei um eine *Clamped-Pressure-Cell* aus CuBe, die im Unterschied zu den anderen verwendeten Zellen aber nur von einer Seite geöffnet werden kann und damit sehr viel schwieriger zu handhaben ist, was das Entladen der Zelle betrifft.

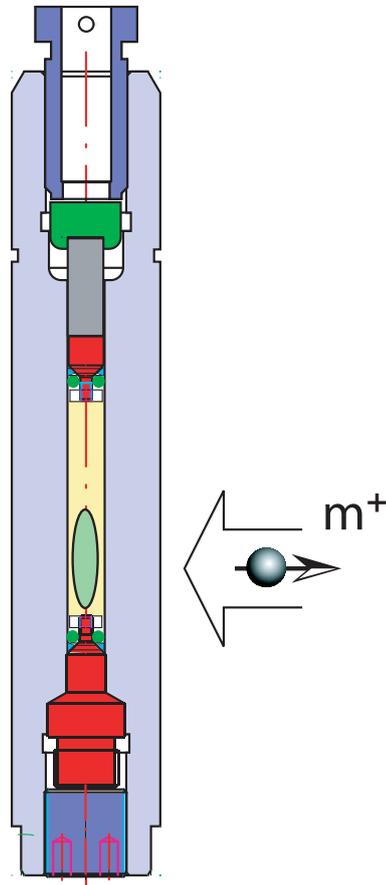


Abbildung B.2: Skizze der am IPKM entwickelten μ^+ SR-Druckzelle aus MP35N [109]. Auch hierbei handelt es sich um eine *Clamped-Pressure-Cell*, in der der Druck durch eine Schraube (blau/weiß) festgeklemmt wird. Der Stempel (dunkelgrau) wird durch eine Bohrung in der Schraube mit einer Presse von außen über die Stempelhalterung (grün) weiter in das Innere der Zelle gedrückt.

Literaturverzeichnis

- [1] Y. Morishita, Y. Doi, T. Nogami, T. Ishida *Illumination-induced Magnetization Enhancement of the Weak Ferromagnet $[Fe(N_3)_2(pm)]$ ($pm =$ Pyrimidine)* Chem. Lett. **35** (2006) 7
- [2] M. Hanfland, K. Syassen, N.E. Christensen, D.L. Novikov *New high-pressure phases of lithium* Nature **408** (2000) 174
- [3] M. Hanfland, K. Syassen, S. Fahy, S.G. Louie, M.L. Cohen *Pressure dependence of the first-order Raman mode in diamond* Phys. Rev. B **31** (1985) 6896
- [4] M. Hanfland, U. Schwarz, K. Syassen, K. Takemura *Crystal Structure of the High-Pressure Phase Silicon VI* Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 1197
- [5] C. Pfeleiderer, G.J. McMullen, S.R. Julian, G.G. Lonzarich *Magnetic quantum phase transition in MnSi under hydrostatic pressure* Phys. Rev. B **55** (1997) 8330
- [6] V. Diatschenko, C.W. Chu, D.H. Liebenberg, D.A. Young, M. Ross, R.L. Mills *Melting curves of molecular hydrogen and molecular deuterium under high pressures between 20 and 373 K* Phys. Rev. B **32** (1985) 381
- [7] M.P. Pasternak, R.D. Taylor, R. Jeanloz, X. Li, J.H. Nguyen, C.A. McCammon *High Pressure Collapse of Magnetism in $Fe_{0.94}O$: Mössbauer Spectroscopy Beyond 100 GPa* Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 5046
- [8] G. Monaco, S. Falconi, W.A. Crichton, M. Mezouar *Nature of the First-Order Phase Transition in Fluid Phosphorus at High Temperature and Pressure* Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 255701

- [9] B.I.O. Ade-Omowaye, N.K. Rastogi, A. Angersbach, D. Knorr *Effects of high hydrostatic pressure or high intensity electrical field pulse pre-treatment on dehydration characteristics of red paprika* Innovative Food Science & Emerging Technologies **2** (2001) 1
- [10] M. Ritz, M. Freulet, N. Orange, M. Federighi *Effects of high hydrostatic pressure on membrane proteins of Salmonella typhimurium* International Journal of Food Microbiology **55** (2000) 115
- [11] M. Eremets *High Pressure Experimental Methods* (New York: Oxford Science Publications, 1996)
- [12] K. Shimizu, T. Kimura, S. Furomoto, K. Takeda, K. Kontani, Y. Onuki, K. Amaya *Superconductivity in the non-magnetic state of iron under pressure* Nature **412** (2001) 316
- [13] <http://www.qdusa.com/> (Quantum Design Homepage)
- [14] Y. Uwatoko, T. Hotta, E. Matsuoka, H. Mori, T. Ohki, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, N. Mori, G. Oomi *high Pressure Apparatus for Magnetization Measurements* Rev. High Pressure Sci. Technol. **7** (1998) 1508
- [15] I. Umehara, F. Tomioka, A. Tsuboi, T. Ono, M. Hedo, Y. Uwatoko *Design of micro pressure cell for measurements of specific heat and magnetization* J. Magn. Magn. Mat. **272-276** (2004) 2301
- [16] K.V. Kamenev, S. Tancharakorn, N. Robertson, A. Harrison *Long symmetric high-pressure cell for magnetic measurements in superconducting quantum interference device magnetometer* Rev. Sci. Instrum. **77** (2006) 073905
- [17] <http://www.easylab.co.uk/> (easyLab Homepage)
- [18] B. A. Jordan *The Development of an Improved Non-magnetic Alloy Based on the Copper-Beryllium System* J. Mater. Sci. **4** (1969) 1097
- [19] J.C. Cooley, M.C. Aronson *Origins of paramagnetism in beryllium-copper alloys* J. All. Comp. **228** (1995) 195

- [20] V.A. Sidorov, R.A. Sadykov *Hydrostatic limits of Fluorinert liquids used for neutron and transport studies at high pressure* J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005) 3005
- [21] T. Vargas, A.P. Wilkinson, R.J. Angel *Fluorinert as a pressure-transmitting medium for high-pressure diffraction studies* Rev. Sci. Instrum. **74** (2003) No. 10
- [22] W. Buckel *Supraleitung Grundlagen und Anwendungen* VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1990)
- [23] H.K. Onnes, *The Superconductivity of Mercury* Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden **122** (1911)
- [24] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer *Theory of Superconductivity* Phys. Rev. **108** (1957) 1175
- [25] W. Meissner, R. Ochsenfeld *Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit* Naturwissenschaften **21** (1933) 787
- [26] B.D. Josephson *Possible New Effects in Superconductive Tunnelling* Phys. Rev. Lett. **1** (1962) 251
- [27] H. Neemann *Bestimmung der spezifischen Wärme unter hohem Druck und Messungen am Materialsystem $CePd_2(Al, Ga)_3$* Dissertation am Institut für Angewandte Physik der TU Braunschweig (2003)
- [28] P.F. Sullivan, G. Seidel *Steady-State, ac-Temperature Calorimetry* Phys. Rev. **173** (1968) 679
- [29] A. Eichler, W. Gey *Method for the determination of the specific heat of metals at low temperatures under high pressures* Rev. Sci. Instrum. **50** (1979) 1445
- [30] H.R. O'Neal, N.E. Phillips *Low-Temperature Heat Capacities of Indium and Tin* Phys. Rev. **137** (1965) A748
- [31] A. Eiling, J. S. Schilling *Pressure and temperature dependence of electrical resistivity of Pb and Sn from 1-300 K and 0-10 GPa-use as continuous*

- resistive pressure monitor accurate over wide temperature range; superconductivity under pressure in Pb, Sn, and In* J. Phys. F: Metal Phys., **11** (1981) 623
- [32] J.D. Thompson *Low-temperature pressure variations in a self-clamping pressure cell* Rev. Sci. Instrum. **55** (1984) 2
- [33] C.J. Smithells, W.F. Gale, T.C. Totemeir *Metals Reference Book*. 8th ed. Auflage (London: Butterworth Heinemann, 1991)
- [34] F.D. Murnaghan *The Compressibility of Media under extreme Pressures* Proc. N. A. S. **30** (1944) 244
- [35] R. Grover, I.C. Getting, G.C. Kennedy *Simple Compressibility Relation for Solids* Phys. Rev. B **7** (1973) 567
- [36] E. Grüneisen *Theorie des festen Zustandes einatomiger Elemente* Ann. d. Phys. **344** (1912) 257
- [37] A. Szabo, N.S. Ostlund *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover Publications Inc., 1996)
- [38] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross *Density Functional Theory* (Berlin: Springer-Verlag 1990)
- [39] <http://www.crystal.unito.it/> (CRYSTAL Homepage)
- [40] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causà, N. M. Harrison, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson *CRYSTAL98 User's Manual* Theoretical Chemistry Group, University of Torino (1998)
- [41] A. Gleizes and M. Verdaguer *Structurally Ordered Bimetallic One-Dimensional catena-p-Dithiooxalato Compounds: Synthesis, Crystal and Molecular Structures, and Magnetic Properties of AMn(S₂C₂O₂)₂(H₂O)₃·4.5H₂O (A = Cu, Ni, Pd, Pt)* J. Am. Chem. SOC., **106** (1984) 3727
- [42] O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J.P. Renard, J. Sletten *Magnetic Ordering of MnII CuII Bimetallic Chains: Design of a Molecular-Based Ferromagnet* J. Am. Chem. SOC., **110** (1988) 782

- [43] S. Yamamoto, H. Hori *Low-temperature thermodynamics of one-dimensional alternating-spin Heisenberg ferromagnets* Phys. Rev. B **72** (2005) 054423
- [44] F. Lloret, R. Ruiz, M. Julve, J. Faus, Y. Journaux, I. Castro, M. Verdaguer, Chem. Mater. **4** (1992) 1150
- [45] O. Kahn, E. Bakalbassis, C. Mathonière, M. Hagiwara, K. Katsumata, L. Ouahab *Metamagnetic Behavior of the Novel Bimetallic Ferromagnetic Chain Compound $MnNi(NO_2)_4(en)_2$ ($en = Ethylenediamine$)* Inorg. Chem. **36** (1997) 1530
- [46] R. Feyerherm, C. Mathonière, O. Kahn *Magnetic anisotropy and metamagnetic behaviour of the bimetallic chain $MnNi(NO_2)_4(en)_2$ ($en = ethylenediamine$)* J. Phys.: Condens. Matter **13** (2001) 2639
- [47] N. Fukushima, A. Honecker, S. Wessel, W. Brenig *Thermodynamic properties of ferromagnetic mixed-spin chain systems* Phys. Rev. B **69** (2004) 174430
- [48] S. Blundell *Magnetism in Condensed Matter* (New York: Oxford University Press, 2001)
- [49] B. Gillon, C. Mathonière, E. Ruiz, S. Alvarez, A. Cousson, T.M. Rajendiran, O. Kahn *Spin Densities in a Ferromagnetic Bimetallic Chain Compound: Polarized Neutron Diffraction and DFT Calculations* J. Am. Chem. Soc. **124** (2002) 14433
- [50] A. Honecker, R. Feyerherm, M. Bleckmann, S. Süllo *Two energy scales in the specific heat of the bimetallic ferromagnetically coupled chain compound $MnNi(NO_2)_4(en)_2$ ($en=ethylenediamine$)* (in Vorbereitung)
- [51] M. Bleckmann *Kalorimetrische Untersuchungen an der ferromagnetisch gekoppelten bimetallicischen Kettenverbindung $MnNi(NO_2)_4(en)_2$; $en=Ethylenediamin$* Diplomarbeit am Institut für Physik der Kondensierten Materie der TU Braunschweig, Braunschweig (2004)
- [52] O. Kahn *Molecular Magnetism* (New York: VCH, 1993)

- [53] F. Bartolomé, J. Bartolomé, C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Paulsen, M.G. Pini, A. Rettori, R. Sessoli, Y. Volokitin *Effect of Chiral Domain Walls on the Specific Heat of $Gd(hfac)_3NITR$ ($R = Ethyl, Isopropyl, Methyl, Phenyl$) Molecular Magnetic Chains* Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 382
- [54] A. Caneschi, D. Gatteschi, J.P. Renard, P. Rey, R. Sessoli *Magnetic Coupling in Zero- and One-Dimensional Magnetic Systems Formed by Nickel(II) and Nitronyl Nitroxides. Magnetic Phase Transition of a Ferrimagnetic Chain* Inorg. Chem. **28** (1989) 2940
- [55] P. Zhou, M. Makivic, F. Zuo, S. Zane, J.S. Miller, A.J. Epstein *Ferromagnetic behavior and magnetic excitations in a molecular-based alternating-spin chain: Decamethylchromocenium tetracyanoethanide* Phys. Rev. B **49** (1994) 4364
- [56] M. Nishizawa, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Itoh, H. Sawa, R. Kato, H. Sakurai, A. Izuoka, T. Sugawara *Evidence for the Breakdown of Simple Classical Pictures of Organic Molecule-Based Ferrimagnetics: Low-Temperature Crystal Structure and Single-Crystal ESR Studies of an Organic Heterospin System* J. Phys. Chem. B **104** (2000) 503
- [57] M. Drillon, E. Coronado, R. Georges, J.C. Gianduzzo, J. Curley *Ferrimagnetic Heisenberg chains [(1/2-S)] ($S=1$ to $(5/2)$): Thermal and magnetic properties* Phys. Rev. B **40** (1989) 10992
- [58] S.K. Pati, S. Ramasesha, D. Sen *Low-lying excited states and low-temperature properties of an alternating spin 1 - spin 1/2 chain: A density-matrix renormalization-group study* Phys. Rev. B **55** (1997) 8894
- [59] N.B. Ivanov *Magnon dispersions in quantum Heisenberg ferrimagnetic chains at zero temperature* Phys. Rev. B **62** (2000) 3271
- [60] A.K. Kolezhuk, H.-J. Mikeska, S. Yamamoto *Matrix-product-states approach to Heisenberg ferrimagnetic spin chains* Phys. Rev. B **55** (1997) R3336
- [61] S. Yamamoto, T. Fukui *Thermodynamic properties of Heisenberg ferrimagnetic spin chains: Ferromagnetic-antiferromagnetic crossover* Phys. Rev. B **57** (1998) R14008

- [62] S. Yamamoto, T. Fukui, K. Maisinger, U. Schollwöck *Combination of ferromagnetic and antiferromagnetic features in Heisenberg ferrimagnets* J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 11033
- [63] S. Yamamoto, T. Sakai *Low-Energy Structure of Heisenberg Ferrimagnetic Spin Chains* J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 3711
- [64] T. Nakanishi, S. Yamamoto *Intrinsic double-peak structure of the specific heat in low-dimensional quantum ferrimagnets* Phys. Rev. B **65** (2002) 214418
- [65] J. Kreitlow, C. Mathonière, R. Feyerherm, S. Süllo *Pressure response of the bimetallic chain compound $MnNi(NO_2)_4(en)_2$; en = ethylenediamine* Polyhedron **24** (2005) 2413
- [66] H.J. Schulz *Dynamics of Coupled Quantum Spin Chains* Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 2790
- [67] R. Feyerherm *Magnetic Structure of Molecular Transition Metal Complexes* Experimental Report HMI, Berlin, (2000)
- [68] K. Zusai, T. Kusaka, T. Ishida *Magnetism of Pyrimidine-Bridged Metal(II) Halide Complexes* Mol. Cryst. Liq. Cryst. **343** (2000) 127
- [69] K. Nakayama, T. Ishida, R. Takayama, D. Hashizume, M. Yasui, F. Iwasaki, T. Nogami *Pyrimidine-Bridged Cobalt(II) Complexes with a Chiral 3-D Network Showing Weak Ferromagnetism* Chem. Lett. (1998) 497
- [70] R. Feyerherm, A. Loose, T. Ishida, T. Nogami, J. Kreitlow, D. Baabe, F.J. Litterst, S. Süllo, H.-H. Klauss, K. Doll *Weak ferromagnetism with very large canting in a chiral lattice: $Fe(pyrimidine)_2Cl_2$* Phys. Rev. B **69** (2004) 134427
- [71] A.U.B. Wolter, H.-H. Klauss, F.J. Litterst, T. Burghardt, A. Eichler, R. Feyerherm, S. Süllo *A pressure study of the antiferromagnetic phase of $FePM_2Cl_2$ ($PM = pyrimidine$)* Polyhedron **22** (2003) 2139
- [72] P.W. Anderson *New Approach to the Theory of Superexchange Interactions* Phys. Rev. **115** (1959) 1

- [73] F. Gouider, Diplomarbeit am Institut für Physik der Kondensierten Materie der TU Braunschweig, Braunschweig (2005)
- [74] D. Barb *Grundlagen und Anwendungen der Mössbauerspektroskopie* Akademie-Verlag, Berlin (1980)
- [75] J. Kreitlow, D. Menzel, A.U.B. Wolter, J. Schoenes, S. Süllo, R. Feyherm, K. Doll *Pressure dependence of $C_4H_4N_2$ -mediated superexchange in $XCl_2(C_4H_4N_2)_2X = Fe, Co, Ni$* Phys. Rev. B **72** (2005) 134418
- [76] J. Samuel Smart *Effective Field Theories of Magnetism* (W.B. Saunders Company, Philadelphia, 1966)
- [77] I.P.R. Moreira, F. Illas, R.L. Martin *Effect of Fock exchange on the electronic structure and magnetic coupling in NiO* Phys. Rev B **65** (2002) 155102
- [78] H. Nieber, K. Doll, G. Zwicknagel *Electronic and magnetic properties of a hexanuclear ferric wheel* Eur. Phys. J. B **44** (2005) 209
- [79] M. Johansson, K.W. Törnroos, F. Mila, P. Millet, *Tetrahedral Clusters of Copper(II): Crystal Structures and Magnetic Properties of $Cu_2Te_2O_5X_2$ ($X = Br, Cl$)* Chem. Mater. **12** (2000) 2853
- [80] O. Zaharko, A. Daoud-Aladine, S. Streule, A. Furrer, J. Mesot, H. Berger *Incommensurate magnetic ordering in $Cu_2Te_2O_5X_2$ ($X = Cl, Br$) studied by neutron diffraction* Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 217206
- [81] O. Zaharko, H. Rønnow, J. Mesot, S.J. Crowe, D.M.K. Paul, P.J. Brown, A. Daoud-Aladine, A. Meents, A. Wagner, M. Prester, H. Berger *Incommensurate magnetic ordering in $Cu_2Te_2O_5X_2$ ($X = Cl, Br$) studied by single crystal neutron diffraction* Phys. Rev. B **73** (2006) 064422
- [82] P. Lemmens, K.-Y. Choi, E.E. Kaul, C. Geibel, K. Becker, W. Brenig, R. Valentí, C. Gros, M. Johansson, P. Millet, F. Mila *Evidence for an Unconventional Magnetic Instability in the Spin-Tetrahedra System $Cu_2Te_2O_5Br_2$* Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 227201
- [83] J. Jensen, P. Lemmens, C. Gros *Magnetic Raman scattering of the ordered tetrahedral spin-1/2 clusters in $Cu_2Te_2O_5(Br_{1-x}Cl_x)_2$ compounds* Europhys. Lett. **64** (2003) 689

- [84] C. Gros, P. Lemmens, M. Vojta, R. Valentí, K.-Y. Choi, H. Kageyama, Z. Hiroi, N.V. Mushnikov, T. Goto, M. Johnsson, P. Millet *Longitudinal magnon in the tetrahedral spin system $Cu_2Te_2O_5Br_2$ near quantum criticality* Phys. Rev. B **67** (2003) 174405
- [85] W. Brenig *Spin dynamics of a tetrahedral cluster magnet* Phys. Rev. B **67** (2003) 064402
- [86] R. Valentí, T. Saha-Dasgupta, C. Gros, H. Rosner *Halogen-mediated exchange in the coupled-tetrahedra quantum spin systems $Cu_2Te_2O_5X_2$ ($X = Br, Cl$)* Phys. Rev. B **67** (2003) 245110
- [87] M. Prester, A. Smontara, I. Živković, A. Bilušić, D. Drobac, H. Berger, F. Bussy *Ground-state order and spin-lattice coupling in tetrahedral spin systems $Cu_2Te_2O_5X_2$ ($X=Br$ or Cl)* Phys. Rev. B **69** (2004) 180401
- [88] X. Wang, I. Loa, K. Syassen, P. Lemmens, M. Hanfland, M. Johnsson *The effect of pressure on the structural properties of the spin-tetrahedra compound $Cu_2Te_2O_5Br_2$* J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005) 807
- [89] J. Kreitlow, S. Süllow, D. Menzel, J. Schoenes, P. Lemmens, M. Johnsson *Unusual criticality of $Cu_2Te_2O_5Br_2$ under pressure* J. Magn. Magn. Mat. **290-291** (2005) 959
- [90] S.J. Crowe, M.R. Lees, D.M.K. Paul, R.I. Bewely, J. Taylor, G. McIntyre, O. Zaharko, H. Berger *Effect of externally applied pressure on the magnetic behavior of $Cu_2Te_2O_5(Br_xCl_{1-x})_2$* Phys. Rev. B **73** (2006) 144410
- [91] S.J. Crowe, S. Majumdar, M.R. Lees, D. McK. Paul, R.I. Bewley, S.J. Levett, C. Ritter *Neutron inelastic scattering investigation of the magnetic excitations in $Cu_2Te_2O_5X_2$ ($X = Br, Cl$)* Phys. Rev. B **71** (2005) 224430
- [92] Z. Jagličić, S. El Shawish, A. Jeromen, A. Bilušić, A. Smontara, Z. Trontelj, J. Bonča, J. Dolinšek, H. Berger *Magnetic ordering and ergodicity of the spin system in the $Cu_2Te_2O_5X_2$ family of quantum magnets* Phys. Rev. B **73** (2006) 214408
- [93] I. Dzyaloshinsky *A Thermodynamic Theory of „Weak“ Ferromagnetism of Antiferromagnetics* J. Phys. Chem. Solids **4** (1958) 241

- [94] T. Moriya *Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism* Phys. Rev. **120** (1960) 1
- [95] M. Vojta *Quantum phase transitions* Rep. Prog. Phys. **66** (2003) 2069
- [96] H.-H. Klauss, C. Mennerich, H. Maeter, H. Kühne, J. Spehling, F.J. Litterst, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [97] C. Mennerich, H.-H. Klauss, D. Mienert, A. Bosse, F.J. Litterst, P. Lemmens, D. Baabe, H. Luetkens, R. Scheuermann, M. Johansson *Chemical Pressure Effect on the Magnetic Order in the Weakly Coupled Spin Tetrahedra System $Cu_2Te_2O_5(Br_xCl_{1-x})_2$* J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 104
- [98] A.J. Schultz, U. Geiser, H.H. Wang, J.M. Williams, L.W. Finger, R.M. Hazen *High pressure structural phase transitions in the organic superconductor $\kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$* Physica C **208** (1993) 277
- [99] B. Pilawa, R. Boffinger, I. Keilhauer, R. Leppin, I. Odenwald, W. Wendl, C. Berthier, M. Horvatić *Spin dynamics of the ferric wheel $Fe_6(\text{triethanolamine}^{3-})_6$ studied by electron and nuclear spin resonance* Phys. Rev. B **71** (2005) 184419
- [100] B. Pilawa, R. Desquiotz, M.T. Kelemen, M. Weickenmeier, A. Geiselmann *Magnetic properties of new $Fe_6(\text{triethanolamine}^{3-})_6$ spin clusters* J. Magn. Magn. Mat. **177-181** (1997) 748
- [101] R. L. Mößbauer *Kernresonanz-Fluoreszenz von Gammastrahlen in Ir^{191}* Zeitschrift für Physik **151** (1958) 124
- [102] R. L. Mößbauer *The discovery of the Mössbauer effect* Hyperfine Interactions **126** (2000) 1
- [103] H. Wegener *Der Mössbauereffekt und seine Anwendung in Physik und Chemie* Bibliographisches Institut, Mannheim (1965)
- [104] W. Kündig *Evaluation of Mössbauer Spectra for ^{57}Fe* Nuclear Instruments and Methods **48** (1967) 219
- [105] K. Lagerec: Department of Physics University of Ottawa, Version 1.02 (1998)

- [106] J. Kreitlow, J. Litterst, S. Süllo, B. Pilawa ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy on the cyclic spin-cluster $\text{Fe}_6(\text{tea})_6(\text{CH}_3\text{OH})_6$ Hyper. Int. **168** (2006) 1197
- [107] U.S.E. Handbook *Usage of Sample Environment at BENS Technical Handbook* Version 2000.6
- [108] <http://cartech.com/> (Carpenter Technology Homepage)
- [109] D.F. Mienert *Magnetic correlations in the electronic one-dimensional quantum spin-1/2 system $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{La})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ studied by μ^+ SR-experiments under ambient and high-pressure* Dissertation am IPKM der TU Braunschweig (2006)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Jan Wolfgang Kreitlow
Geburtsdatum / -ort 02.11.1974 / Walsrode
Familienstand verheiratet, zwei Kinder

Schulbildung

1981-1985 Grundschule Schwarmstedt
1985-1987 Orientierungsstufe Schwarmstedt
1987-1994 Gymnasium Walsrode
Juni 1994 Allgemeine Hochschulreife (Abitur)

Wehrdienst

Juli 1994 – Juni 1995 3.Kompanie Panzergrenadierbatallion 401 (Hagenow)

Studium

Okt. 1995 – Aug. 2002 Diplomstudiengang „Physik“ an der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
1998 Vordiplom
August 2002 Diplom,
Diplomarbeit: „Mössbauerspektroskopie an Molekularen Magneten“

Beruf

2000–2002 Wissenschaftl. Hilfskraft (Institut für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik)
seit Okt. 2002 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Metallphysik und Nukleare Festkörperphysik (ab Jan. 2005 Institut für Physik der Kondensierten Materie)

Veröffentlichungen allgemeiner Art

Publikationen:

- D. Baabe, I. Maksimov, J. Kreitlow, H.-H. Klauss, F.J. Litterst, A. Matsushita, S. Süllo *Mössbauer-spectroscopy on ferromagnetic Fe_2VAl* Hyper. Int. C5 (2003) 107-111.
- J. Kreitlow, D. Baabe, A. Wolter, S. Süllo, F.J. Litterst, H.-H. Klauss, D. Price *Mössbauer studies on the Fe(II) oxalate spin ladder $Na_2Fe_2(C_2O_4)_3(H_2O)_2$* J. Magn. Magn. Mat. 272-276 (2004) 152-53.
- R. Feyerherm, A. Loose, T. Ishida, T. Nogami, J. Kreitlow, D. Baabe, F.J. Litterst, S. Süllo, H.-H. Klauss, K. Doll *Weak ferromagnetism with very large canting in a chiral lattice: $(Pyrimidine)_2FeCl_2$* Phys. Rev. B 69, 134427 (2004).

Tagungsbeiträge:

- DPG-Frühjahrstagung 2003 in Dresden: Vortrag über: *Mössbauerspektroskopie an $FeCl_2(C_4H_4N_2)_2$*
- International Conference on Magnetism (ICM) 2003 in Rom: Posterbeitrag über: *Mössbauer studies on the Fe(II) oxalate spin ladder $Na_2Fe_2(C_2O_4)_3(H_2O)_2$*

Braunschweig, 29.04.2008

Danke

An erster Stelle möchte ich mich bei Jun. Prof. Stefan Süllow für die Vergabe und die exzellente Betreuung meiner Arbeit bedanken.

Weiterhin danke ich ALLEN Mitgliedern des IPKM für das angenehme Arbeitsklima, ich fühle mich im Institut sehr wohl und dass das nicht am Gebäude liegt ist nur allzu offensichtlich.

Im Speziellen möchte ich einigen netten Menschen danken, die direkt zum Gelingen dieses Werkes beigetragen haben¹:

Dr. Dirk Menzel für alles rund ums SQUID

PD Dr. Klaus Doll für die tolle fächerübergreifende Zusammenarbeit

Unserer Werkstatt, allen voran Günter Wesemann für die Druckzellen

Prof. Andreas Eichler für den Zugang zu seinem Labor und Torsten Burghardt und Olaf Zelesnik für den „vor Ort Service“

Frank Werner und Holger Kroker dafür, dass ich nie ohne Helium auskommen musste

Manuela Bosse für ein „bürokratiesorgenfreies“ Arbeiten

Meinen „Leidensgenossen“ Ali Awada, Dr. Dirk Baabe, Matthias Bleckmann, Hanno Dierke, Dr. Christopher Mennerich, Dr. Oliver Michele, Dr. Dirk Mienert, Dr. Anna Otop, Dr. Alexander Strahl und Dr. Anja Wolter für die unglaublich lockere Umgangsweise, es hat einfach Spaß gemacht

Meinen Eltern für die fortwährende Unterstützung

Meinen drei Mädels im schönen Ahlum danke ich für die wundervolle Welt abseits von Superaustausch und Kopplungskonstanten.

¹Sollte ich an dieser Stelle jemanden vergessen haben, so ist dies ausschließlich darauf zurückzuführen, dass diese Danksagung den Abschluß meiner Arbeit darstellt und daher zur Zeit leichte Konzentrationsmängel aus lauter Freude über die Fertigstellung vielleicht nicht ausgeschlossen sind, ich bitte dies zu entschuldigen.

