



D I P L O M A R B E I T

**Untersuchung des magnetischen
Grundzustandes von einkristallinem
 CeNi_9Ga_4**

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

im Rahmen des Studiums

Technische Physik

eingereicht von

Florian Schwarzböck

Matrikelnummer 00226448

ausgeführt am Institut für Festkörperphysik
der Fakultät für Physik der Technischen Universität Wien

Betreuer: Ao.Univ.Prof.Dr. Herwig Michor

Wien, 17.06.2019

(Unterschrift Verfasser)

(Unterschrift Betreuer)

Kurzfassung

Eine Vielfalt von Wechselwirkungen und deren Auswirkung auf die lokalisierten und itineranten magnetischen Momente in intermetallischen Festkörpern sorgt für eine große Diversität an magnetischen Ordnungszuständen. Neben der immer präsenten Austauschwechselwirkung kann der Einfluss des kristallelektrischen Feldes auf lokalisierte magnetische Momente in der translationssymmetrischen Anordnung des Festkörpers eine wesentliche Rolle in der Ausbildung magnetischer Ordnung spielen. Zur Entfaltung kommt dieser Einfluss oft in Verbindungen mit Selten-Erd Elementen, welche aufgrund ihrer teilweise gefüllten $4f$ -Orbitale als lokale magnetische Momente wirken.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde der magnetische Grundzustand und das kristallelektrische Feld der Verbindung CeNi_9Ga_4 untersucht. Dazu wurde ein Einkristall hergestellt und daran Messungen der feldabhängigen isothermen Magnetisierung, der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärmekapazität mit unterschiedlichen Magnetfeldern für verschiedene Orientierungen entlang der Kristallachsen durchgeführt.

Mit diesen Meßergebnissen wurden die Details der Kristallfeldaufspaltung des $4f^1$ -Orbitals des Cer-Ions bestimmt und ein magnetischer Phasenübergang bei einer Temperatur von $T \approx 0.6$ K bestätigt. Dieser Ordnungszustand wird als im Wesentlichen antiferromagnetisch mit einer ungewöhnlichen ferromagnetischen Komponente diskutiert.

Abstract

A rich variety of interactions and their effect on localised and itinerant magnetic moments in intermetallic compounds results in a large diversity of magnetically ordered states. The formation of an ordered state of magnetic moments, located in a solid with translation symmetry, is governed by ever present magnetic exchange interactions, but next to that crystalline electric field effects can play an important role. This influence is most commonly observed in rare earth compounds due to the localised nature of their partially filled $4f$ orbitals.

In course of this master thesis project, the compound CeNi_9Ga_4 was studied with respect to its magnetic ground state properties and crystalline electric field. Thereby, a single crystalline sample has been grown and measurements of the temperature dependent magnetic susceptibility and specific heat capacity were performed with respect to the different crystallographic directions, each with different magnetic fields applied. Based on the results of these measurements, details of the crystal field splitting of the cerium $4f^1$ -orbitals were determined and a magnetic phase transition at $T \approx 0.6$ K has been confirmed. The nature of this magnetically ordered state is discussed as a basically antiferromagnetic one with an unusual ferrimagnetic component.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Magnetismus der Selten-Erd Ionen	5
2.2	Cer-Ionen im tetragonalen kristallelektrischen Feld	9
3	Kontext dieser Diplomarbeit:	
	Die Mischkristallreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$	11
4	Experimentelle Methoden	14
4.1	Röntgendiffraktometrie	14
4.1.1	Grundlagen	14
4.1.2	Anwendungen	16
4.2	Messung des elektrischen Widerstands	17
4.3	Messung magnetischer Eigenschaften	18
4.4	Kalorimetrie	19
5	Einkristallzüchtung und Charakterisierung	20
5.1	Herstellung des Einkristalls	21
5.1.1	Präparation des polykristallinen Ausgangsmaterials	21
5.1.2	Kristallzüchtung nach dem Czochralski-Verfahren	23
5.2	Charakterisierung des Zugversuches	26
5.2.1	Röntgendiffraktometrie	26
5.2.2	Isolierung eines einkristallinen Bereichs	27
5.2.3	Kristallorientierung nach dem Laue-Verfahren	28
6	Ergebnisse und Diskussion	30
6.1	Untersuchung des paramagnetischen Zustandes von CeNi_9Ga_4	31
6.1.1	Analyse des Kristallfelds	31
6.2	Magnetische Grundzustandseigenschaften von CeNi_9Ga_4	35
6.2.1	Suszeptibilität des Einkristalls	36

6.2.2	Isotherme Magnetisierung des Einkristalls	37
6.3	Kalorimetrische Eigenschaften	39
6.3.1	Spezifische Wärme des Einkristalls	40
6.3.2	Analyse der temperatur- und feldabhängigen Entropie .	43
6.4	Elektrischer Widerstand	45
7	Zusammenfassung	48
8	Anhang	53
8.1	Zusätzliche Abbildungen	53
8.2	Protokoll des Zugversuchs	55

Kapitel 1

Einleitung

Ein breites Spektrum an unterschiedlichen magnetischen Ordnungszuständen in metallischen Festkörpern, sowie exotische Grundzustände von stark korrelierten Elektronensystemen, sind Gegenstand intensiver Forschung. Der magnetische Grundzustand intermetallischer Kristallsysteme wird durch die itineranten Momente von Übergangselementen und die lokalisierten Momente der Selten-Erd Elemente bestimmt.

Im Fall der Selten-Erd Elemente erweist sich neben der Austauschwechselwirkung der Einfluss des kristallelektrischen Feldes der lokalen Umgebung der Selten-Erd Ionen im Festkörper als mitbestimmender Faktor der magnetischen Eigenschaften des Grundzustandes. Ohne Berücksichtigung eines Kristallfelds sind die lokalisierten $4f$ Orbitale $(2J + 1)$ -fach energetisch entartet, die Wechselwirkung der Momente mit ihrem durch die Kristallsymmetrie bestimmten Umgebungspotential bewirkt jedoch eine teilweise Aufspaltung dieser Niveaus. Die Stärke dieser Aufspaltung trägt wesentlich zur Anisotropie der magnetischen Ordnung im Grundzustand bei.

Aufbauend auf den Ergebnissen von Christian Gold [1], der in seiner Dissertation unter anderem die Reihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ untersuchte, wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit ein Einkristall der Verbindung CeNi_9Ga_4 hergestellt und untersucht.

Messungen der feldabhängigen isothermen Magnetisierung, der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität, der spezifischen Wärmekapazität und des elektrischen Widerstands wurden zur Untersuchung des Grundzustandes für verschiedene Orientierungen entlang der Kristallachsen durchgeführt.

Aus diesen Versuchen offenbart sich ein magnetischer Phasenübergang zu einer komplexen antiferromagnetischen Ordnung bei einer Temperatur von ungefähr 0.6 K, die bei Anlegen kleiner Magnetfelder von einer ferrimagne-

tischen Komponente überlagert wird. Ausserdem lässt sich der magnetisch geordnete Zustand als Ising-artig charakterisieren, da die magnetische Suszeptibilität entlang der c -Achse jene entlang der a -Achse um ein Vielfaches übertrifft.

Im Rahmen eines Modells für ein tetragonales Kristallfeld werden die Kristallfeldparameter und die zugehörigen Eigenzustände des $4f^1$ -Orbitals der Cer-Ionen bestimmt.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Magnetismus der Selten-Erd Ionen

In der Beschreibung des Magnetismus von intermetallischen Selten-Erd Verbindungen nimmt das kristallelektrische Feld eine wichtige Rolle ein. Die Stärke und Symmetrie dieses Felds, das die Abweichung des lokalen Kristallpotentials vom sphärisch symmetrischen Potential des freien Atoms beschreibt, kann das magnetische Verhalten wesentlich mitbestimmen. So kann ein ursprünglich entartetes Energieniveau durch Anwesenheit eines Kristallfelds in Multipletts aufspalten, was wiederum die Ausbildung eines magnetisch geordneten Grundzustands begünstigen kann. Bei d-Bandmomenten kann ein sehr starkes Kristallfeld den Bahndrehimpuls dieser Zustände unterdrücken und zu einem Grundzustand mit $l=0$ führen (orbital quenching) [2].

Das magnetische Verhalten von Selten-Erd-Elementen wird wesentlich bestimmt durch ihre teilweise gefüllten $4f$ -Schalen. Diese sind im Vergleich zu den weiter außen liegenden $5s$ -, $5p$ -, und $6s$ -Schalen stark lokalisiert, was in einem Kristall zu einer großen Abschirmung des Selten-Erd-Ions gegenüber dem Kristallfeld der umgebenden Ionen führt [3]. In Abbildung 2.1 ist die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der erwähnten Orbitale dargestellt. Die Beschreibung eines lokalisierten magnetischen Orbitals erfolgt mit einem Hamiltonoperator der Form [4]

$$H = H_0 + H_1 + H_{so} + H_Z + H_{CF}, \quad (2.1)$$

wobei H_0 die Energie der Elektronen im sphärisch symmetrischen, radialen Potential des Atomkerns beschreibt und H_1 die Elektron-Elektron Wechselwirkung, H_{so} die Spin-Bahn Kopplung, H_Z die Zeemanaufspaltung im

externen Magnetfeld und H_{CF} den Einfluss des Kristallfelds berücksichtigt (eine ausführliche Beschreibung ist z.B. im Buch von Jensen-Mackintosh [2] nachzulesen).

Unter Vernachlässigung von H_{CF} wird die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit eines solchen Systems mit der Brillouinfunktion $B_J(x)$ beschrieben,

$$M(T) = M_0 B_J(x), \quad (2.2)$$

wobei x das Verhältnis von magnetischer zu thermischer Energie beschreibt und im Rahmen der Weiss'schen Molekularfeldnäherung durch

$$x = \frac{g\mu_b J(H_{ext} + \lambda M(H, T))}{k_B T} \quad (2.3)$$

gegeben ist. H_{ext} steht für das externe Feld und λ ist die Molekularfeldkonstante [5].

Für die Curie-Temperatur des isotropen Ferromagneten ergibt sich in dieser Näherung

$$T_C = \lambda C, \quad (2.4)$$

womit sich eine Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung von λ ergibt.

Für die Suszeptibilität gilt in der Molekularfeldnäherung im Hochtemperaturbereich das Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_P}. \quad (2.5)$$

Aus einem Fit der inversen Suszeptibilität, welche im paramagnetischen Bereich einer Geraden entspricht, lassen sich die Curiekonstante C und damit das effektive magnetische Moment sowie die paramagnetische Weiss-Temperatur θ_P bestimmen (Curie-Weiss-Fit) [3].

Bei Berücksichtigung der Wirkung des kristallelektrischen Felds ist nun seine Größenordnung speziell im Vergleich zur Spin-Bahn Wechselwirkung relevant, so gilt für $3d$ -Übergangsmetalle $H_{so} \ll H_{CF}$, während bei Selten-Erd-Elementen $H_{so} \gg H_{CF}$ ist [4]. Dieser Unterschied beruht auf zwei Faktoren: einerseits ist die lokalisierte $4f$ -Schale gegenüber dem Kristallfeld wesentlich stärker abgeschirmt als die $3d$ -Schale, andererseits wächst der Einfluss der Spin-Bahn Kopplung mit steigender Ordnungszahl und wirkt sich damit im Bereich der $4f$ -Schalen stärker aus. In beiden Fällen spielt

die Zeemanaufspaltung in einem externen Feld nur eine untergeordnete Rolle.

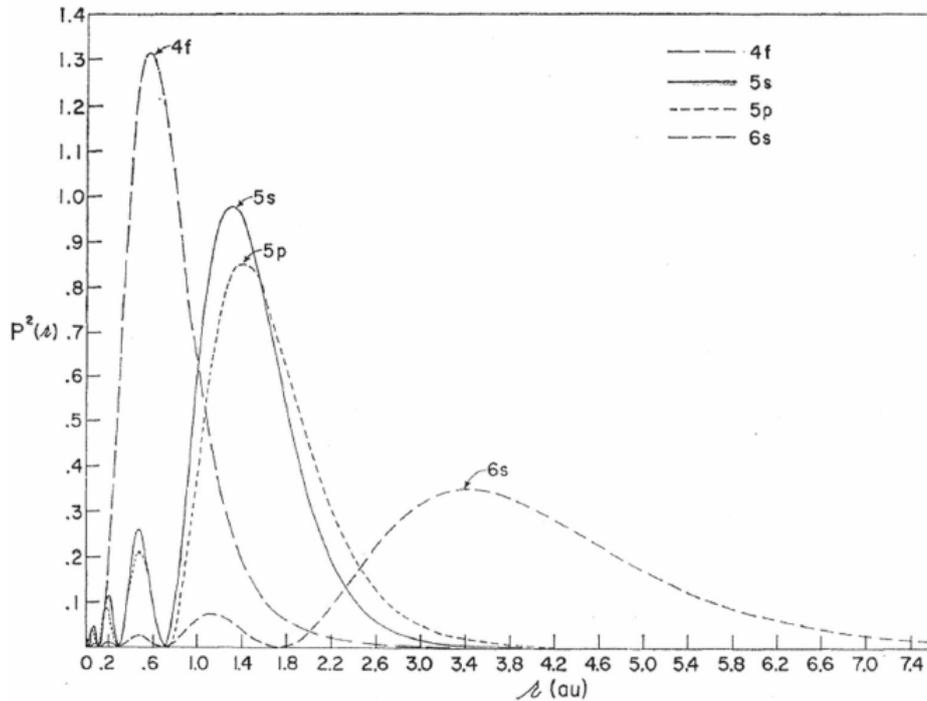


Abbildung 2.1: Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der $4f$ -, $5s$ -, $5p$ - und $6s$ Orbitale. Abbildung entnommen aus [2].

Aufgrund dieser Tatsachen lässt sich der Einfluss des kristallelektrischen Felds für Elemente der Seltenen Erden als kleine Störung eines Grundzustands des freien Selten-Erd-Ions beschreiben, welcher durch $H_0 + H_1 + H_{so}$ gegeben ist, und dessen Gesamtdrehimpuls durch die Hund'schen Regeln bestimmt ist [4].

Die Größenordnungen der verschiedenen Wechselwirkungen sind am Beispiel eines Ce^{3+} -Ions in Abbildung 2.2 dargestellt. Da für die $4f$ Orbitale der Selten-Erd Elemente $H_{so} \gg H_{CF}$ gilt, wird in weiterer Folge nur auf diesen Fall eingegangen. Wie in der Abbildung zu sehen, wird durch das Kristallfeld die Entartung des $J = 5/2$ Grundzustands von Ce^{3+} aufgehoben. Dadurch kann der magnetische Grundzustand beeinflusst werden und sich das Verhalten der spezifischen Wärmekapazität verändern.

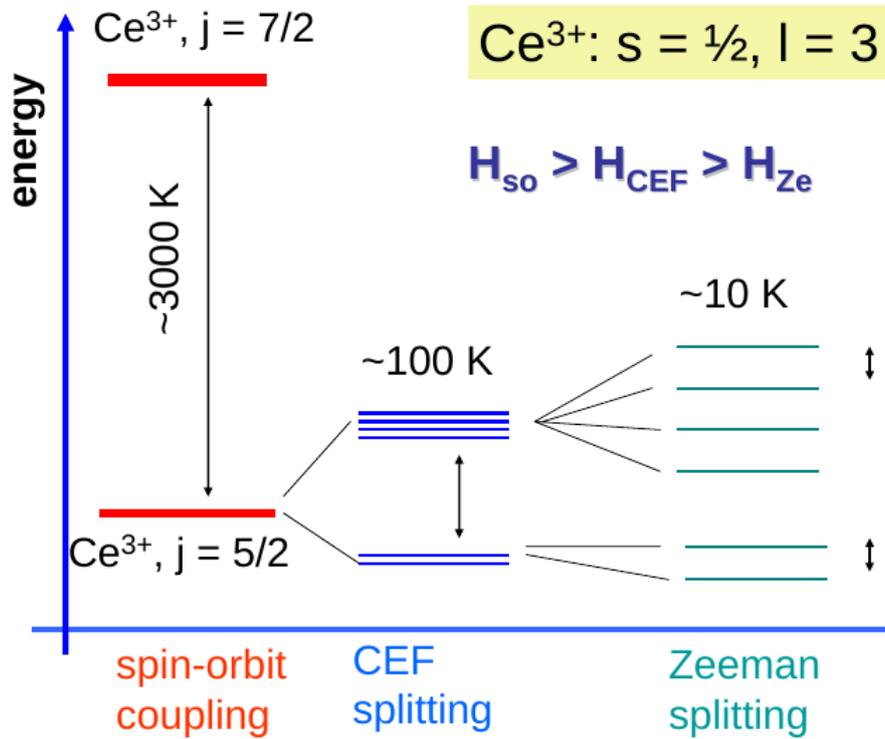


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Aufspaltung des 6-fach entarteten Grundzustands von Ce^{3+} . Abbildung entnommen aus [4].

Beschrieben wird die Wirkung des Kristallfelds mit H_{CF} aus Gleichung 2.1, der das von den umgebenden Ionen erzeugte Potential V_c enthält:

$$H_{CF} = -|e| \sum_{i=1}^N V_c(r_i) \quad (2.6)$$

Dieses Potential lässt sich unter Erfüllung gewisser Annahmen entwickeln und umschreiben und der Hamiltonoperator kann nach dem Postulat von Stevens [6] mit Hilfe des Wigner-Eckhart Theorems in der kompakten Form

$$H_{CF} = \sum_{l,m} B_l^m O_l^m \quad (2.7)$$

geschrieben werden [2]. Die in Gleichung 2.7 auftretenden O_l^m sind die Stevens-Operatoren, welche mit dem Gesamtdrehimpuls und seinen Komponenten J_x , J_y und J_z verknüpft sind. Die B_l^m sind die Kristallfeldparameter, welche aus dem Experiment bestimmt werden können, oder im Rahmen von Modellen (z.B. Point Charge Model) berechnet werden können. Die

Anzahl und Ordnung der in Gleichung 2.7 auftretenden Terme ist von der Symmetrie des zugrundeliegenden Kristallsystems abhängig. Eine detaillierte Ableitung des Hamiltonoperators der Kristallfeldwechselwirkung ist in den Referenzen [7] und [2] nachzulesen.

Der Einfluss des kristallelektischen Feldes manifestiert sich auch in einem Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität, der von der zunehmenden thermischen Besetzung der Kristallfeldzustände bewirkt wird [4]. In einem System bestehend aus zwei Zuständen mit einer Energieaufspaltung Δ ist dieser *Schottky*-Beitrag gegeben durch

$$C_{Sch}(T) = R \frac{\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right)^2 \exp\left(\frac{-\Delta}{k_B T}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{-\Delta}{k_B T}\right)\right)^2}. \quad (2.8)$$

Ist die Energieaufspaltung der beiden Niveaus hinreichend groß, so liegt das Maximum dieses Beitrags ungefähr bei der Hälfte von Δ .

2.2 Cer-Ionen im tetragonalen kristallelektischen Feld

Für Ce^{3+} -Ionen in einem tetragonalen Gitter reduziert sich der Kristallfeld-Hamiltonoperator auf nur drei Parameter

$$H_{CF} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4, \quad (2.9)$$

da für den dritten Stevenskoeffizient $\gamma = 0$ gilt und daher alle Terme zu $l = 6$ wegfallen.

Die Lösungen dieses Problems wurden von Aviani et al. [8] in analytischer Form zusammengefasst. Es ergibt sich eine Aufspaltung der 6 ursprünglich entarteten Energieniveaus m_J in die drei Dubletts $\Gamma_7^{(1)}$, $\Gamma_7^{(2)}$ und Γ_6 , für die gilt [8]

$$\begin{aligned} \Gamma_7^{(1)} : |\pm 1\rangle &= \eta |\pm 5/2\rangle + \sqrt{1 - \eta^2} |\mp 3/2\rangle \\ \Gamma_7^{(2)} : |\pm 2\rangle &= -\sqrt{1 - \eta^2} |\pm 5/2\rangle + \eta |\mp 3/2\rangle \\ \Gamma_6 : |\pm 3\rangle &= |\pm 1/2\rangle. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Für die zugehörigen Energieeigenwerte ergibt sich [8]

$$\begin{aligned}
\epsilon_1 &= 10B_2^0 + 60B_4^0 + 12\sqrt{5}\frac{\sqrt{1-\eta^2}}{\eta}B_4^4 \\
\epsilon_2 &= -2B_2^0 - 180B_4^0 - 12\sqrt{5}\frac{\sqrt{1-\eta^2}}{\eta}B_4^4 \\
\epsilon_3 &= -8B_2^0 + 120B_4^0.
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Der dabei auftretende Parameter η wird bestimmt durch [8]

$$\frac{\eta}{\sqrt{1-\eta^2}} - \frac{\sqrt{1-\eta^2}}{\eta} = \frac{B_2^0 + 20B_4^0}{\sqrt{5}B_4^4}. \tag{2.12}$$

Die Eigenzustände und Energieeigenwerte können aus den Daten von Suszeptibilitätsmessungen entlang der kristallographischen Achsen berechnet werden. Es gilt nämlich folgender Zusammenhang:

$$\frac{1}{\chi_i} = \frac{1}{\chi_i^{CF}} - \lambda \tag{2.13}$$

Dabei bezeichnet χ_i die Suszeptibilität entlang der Kristallachse i , λ die Molekularfeldkonstante und χ_i^{CF} die Suszeptibilität von 1 mol Ce^{3+} -Ionen entlang dieser Richtung, welche durch die Van-Fleck-Formel [9] gegeben ist:

$$\begin{aligned}
\chi_i^{CF} &= \frac{N_A(gJ\mu_B)^2}{Z} \\
&\cdot \sum_n [\beta \sum_{m, \epsilon_n = \epsilon_m} |\langle m | J_i | n \rangle|^2 e^{-\beta\epsilon_n} + \sum_{m, \epsilon_n \neq \epsilon_m} |\langle m | J_i | n \rangle|^2 \frac{e^{-\beta\epsilon_m} - e^{-\beta\epsilon_n}}{\epsilon_n - \epsilon_m}]
\end{aligned} \tag{2.14}$$

ϵ_n und ϵ_m bezeichnen die Energieeigenwerte aus (2.11). Die auftretenden Matrixelemente werden zwischen den Eigenzuständen von (2.10) berechnet. Dies liefert die Basis für die Berechnung der Kristallfeldparameter, -zustände und -energien mit Hilfe des Programms `McPhase` [10]. Hierfür wird aus den gemessenen Suszeptibilitäten und der spezifischen Wärmekapazität entlang einer Richtung ein Simultan-Fit errechnet, der es erlaubt, alle relevanten Parameter zu bestimmen.

Kapitel 3

Kontext dieser Diplomarbeit: Die Mischkristallreihe



Die Reihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ und deren Randphasen CeNi_9Ge_4 und CeNi_9Ga_4 sind Gegenstand intensiver Untersuchungen ([1], [11]). Der Grundzustand von CeNi_9Ge_4 wird als paramagnetisches Kondogitter beschrieben und eine bemerkenswerte Eigenschaft dieser Verbindung ist ihr äußerst hoher Sommerfeldkoeffizient $\gamma \approx 5.5 \text{ J/molK}^2$ [12].

Wie bereits in Kapitel 2.2 ausgeführt kommt es aufgrund der tetragonalen Kristallsymmetrie dieses Systems zu einer Kristallfeldaufspaltung des $4f^1$ -Orbitals der Ce^{3+} -Ionen mit Gesamtdrehimpuls $J = 5/2$ in drei Kramer-Dubletts, $\Gamma_7^{(1)}$, $\Gamma_7^{(2)}$ und Γ_6 . Diese Aufspaltung erweist sich bei CeNi_9Ge_4 für die beiden unteren Niveaus $\Gamma_7^{(1)}$ und $\Gamma_7^{(2)}$ mit $\Delta_{1-2} \approx 6 \text{ K}$ als sehr gering, weshalb der Grundzustand dieser Verbindung als “Quasi-Quartett” charakterisiert wird, mit damit einhergehender erhöhter effektiver Entartung [1].

Eine Substitution von Germanium durch Gallium führt zu einer Vergrößerung des Einheitszellenvolumens und ändert gleichzeitig die Valenzelektronenzahl. Die Vergrößerung der Bindungslänge des Ceratoms zu seinen nächsten Nachbarn sowie die Veränderung der Bindungsenergie des $4f^1$ Zustandes (relativ zum Fermi-Niveau) bewirkt eine Reduktion der Hybridisierungsstärke zwischen den lokalen $4f$ -Momenten und den Leitungselektronen, was zu einer Verminderung der Kondo-Abschirmung führt und das Einsetzen langreichweitiger Ordnung begünstigt.

Eine Untersuchung dieser Reihe wurde von Gold [1] durchgeführt und die wichtigsten Ergebnisse werden hier als Ausgangspunkt dieser Diplomarbeit kurz zusammengefasst:

Die beiden Randphasen CeNi_9Ge_4 und CeNi_9Ga_4 unterscheiden sich signifikant in ihren Grundzustandseigenschaften, bereits bei geringen Galliumkonzentrationen wird die Ausbildung von magnetischen Übergängen beobachtet. Abbildung 3.1 zeigt die spezifische Wärme $C(T)/T$ in Abhängigkeit von der Galliumkonzentration. Hier sind im Tieftemperaturbereich für alle Konzentrationen von Gallium ausgeprägte magnetische Anomalien erkennbar.

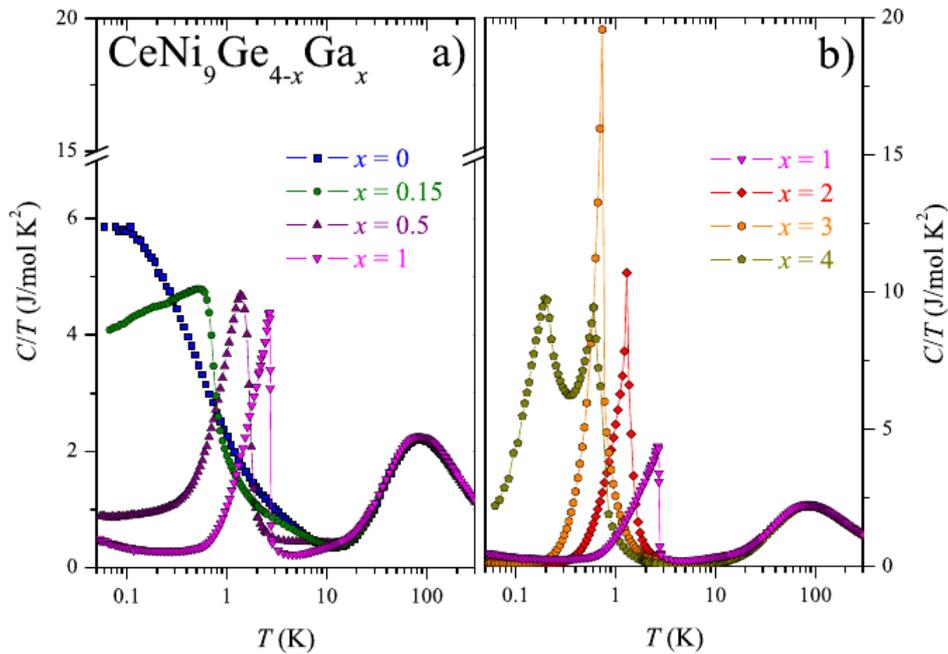


Abbildung 3.1: Spezifische Wärme von Mischkristallen der Serie $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$. Abbildung entnommen aus [1].

Weiters zeigt die Arbeit von Gold, dass sich die Temperatur, bei der magnetische Ordnung einsetzt, nicht kontinuierlich mit dem Zusatz von Gallium ändert, sondern sich zunächst mit steigendem Ga-Anteil erhöht, bei $\text{CeNi}_9\text{Ge}_3\text{Ga}$ mit einem Wert von $T_M \approx 3$ K maximal wird und für größere Galliumkonzentrationen wieder abnimmt.

Eine ähnliche Trendumkehr zeigt sich beim Einheitszellenvolumen, welches sich zunächst verringert, bei $\text{CeNi}_9\text{Ge}_3\text{Ga}$, also $x = 1$ seinen geringsten Wert

annimmt und sich erst dann mit steigender Konzentration vergrößert.

Für die andere Randphase, CeNi_9Ga_4 , zeigen sich in Abbildung 3.1 im Temperaturbereich unter 1 K zwei Übergänge, welche von Gold als ferromagnetisch ($T_C \approx 0.2 \text{ K}$, anhand von Messungen der AC-Suszeptibilität) und antiferromagnetisch ($T_N \approx 0.6 \text{ K}$, über Messungen an einem SQUID bei einem Feld von 2 T) charakterisiert werden.

Die aus dem magnetischen Beitrag zur spezifischen Wärme abgeschätzte Kristallfeldaufspaltung der drei Dubletts erweist sich als wesentlich höher im Vergleich zu CeNi_9Ge_4 , insbesondere die unteren beiden Niveaus $\Gamma_7^{(1)}$ und $\Gamma_7^{(2)}$ sind mit $\Delta_{1-2} \approx 90 \text{ K}$ deutlich separiert, was einen zweifach entarteten Grundzustand zur Folge hat und im Einklang mit der beobachteten magnetischen Ordnung steht.

Auf die Ergebnisse der aktuellen Untersuchungen an einkristallinem CeNi_9Ga_4 wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

Kapitel 4

Experimentelle Methoden

4.1 Röntgendiffraktometrie

4.1.1 Grundlagen

Die Beugung von Röntgen- oder Neutronenwellen an periodischen Strukturen führt zu Interferenzeffekten der gestreuten Strahlung: kommt es zur Beugung an benachbarten Gitterebenen, so können sich die von diesen Gitterebenen gestreuten Wellen entweder konstruktiv oder destruktiv überlagern. Für eine konstruktive Interferenz der beiden Wellen ist ein Gangunterschied von einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge nötig [13].

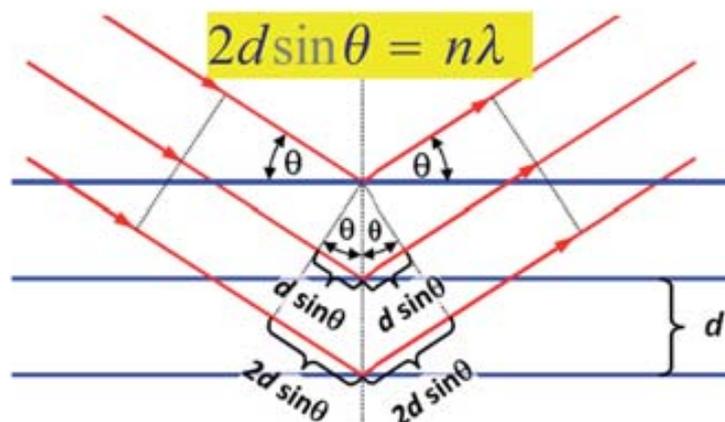


Abbildung 4.1: Geometrie der Bragg-Bedingung bei der Beugung an benachbarten Gitterebenen. Entnommen aus [3].

Bezeichnet λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, d_{hkl} den Abstand zweier benachbarter paralleler Gitterebenen und θ den Winkel zwischen einfallendem Strahl und Gitterebene, so ist der Gangunterschied δ gegeben durch

$$\delta = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4.1)$$

und die Bedingung für konstruktive Interferenz der gestreuten Wellen lautet:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (4.2)$$

Dies ist die Bragg-Bedingung [13], dargestellt in Abbildung 4.1. Nur bei Erfüllung dieser Bedingung liefert die kohärent elastisch gestreute Strahlung an einem Detektor eine nennenswerte Intensität, die den inkohärenten Anteil übersteigt.

Die in (4.1), (4.2) vorkommenden Indices h, k, l sind die Millerschen Indices der Gitterebenen. Diese sind ein praktisches Mittel zur Beschreibung von Richtungen und Ebenen in Kristallgittern, und werden aus der Betrachtung der Kristallgitterebenen in Achsenabschnittsform hergeleitet [14].

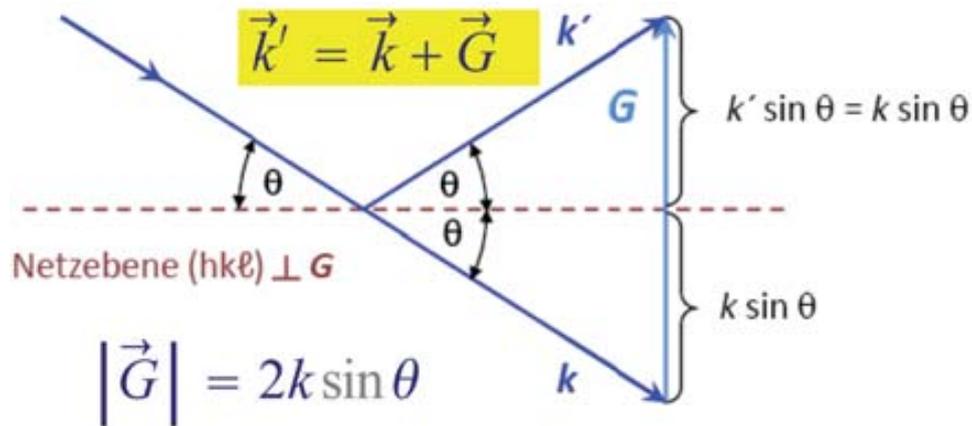


Abbildung 4.2: Geometrie der Laue-Bedingung. Entnommen aus [3].

Ein wesentliches Konzept in der Kristallographie und Festkörperphysik stellt das Reziproke Gitter dar, welches formal die Fouriertransformierte des realen periodischen Kristallgitters ist. Jeder Punkt des reziproken Gitters mit Ortsvektor \vec{G}_{hkl} steht für eine Ebenenschar (hkl) des realen Gitters. Die Länge des Vektors \vec{G}_{hkl} ist umgekehrt proportional zum Abstand d_{hkl} der benachbarten Ebenen. Allgemein besitzen die Vektoren des reziproken Gitters die Dimension einer inversen Länge, daher die Bezeichnung reziprok.

Eine zur Bragg-Bedingung (4.2) äquivalente Formulierung ist die Laue-Bedingung (Abbildung 4.2):

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}_{hkl} \quad (4.3)$$

Unterscheiden sich die Wellenvektoren der einfallenden (\vec{k}) und der gestreuten (\vec{k}') Strahlung genau um einen reziproken Gittervektor, liegt konstruktive Interferenz vor [13].

4.1.2 Anwendungen

Pulverdiffraktometrie

Bei der Methode der Pulverdiffraktometrie (durchgeführt mit einem Siemens-D5000 Diffraktometer mit Sekundärmonochromator) wird die zu untersuchende Probe zu einem feinen Pulver gemahlen (Korngröße $\leq 30\mu\text{m}$) und auf eine Glasscheibe aufgebracht. An diesem Pulver wird im Diffraktometer monochromatische Röntgenstrahlung (Cu K_α) gestreut. Dabei erfolgt die Anordnung von Quelle und Detektor nach der Bragg-Brentano Geometrie (Abbildung 4.3, [13]) so, dass zwischen einfallendem Strahl und Probe und zwischen gebeugtem Strahl und Detektor immer ein gleich großer Winkel eingeschlossen wird, also Quelle und Detektor gegengleich bewegt werden, und zwar in einem Winkelbereich $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$.

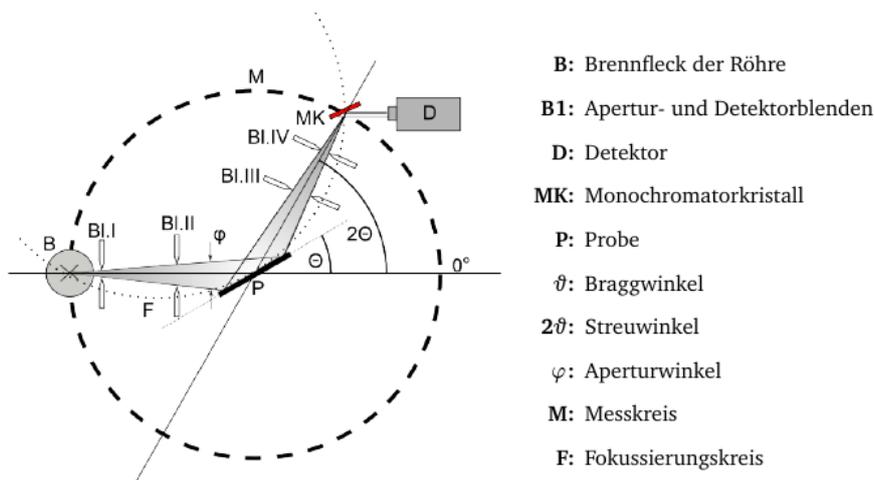


Abbildung 4.3: Bragg-Brentano Geometrie der Pulverdiffraktometrie. Entnommen aus [15].

Durch die zufällige Anordnung der Kristallite im Pulver werden immer einige die Bragg-Bedingung erfüllen und beim Durchlauf des Winkelbereichs entsteht ein Intensitätsmuster, das für das untersuchte Kristallsystem charakteristisch ist. Der Vergleich mit einer Simulation gibt Aufschlüsse über die Kristallstruktur und die Phasenreinheit der Probe. Auch lassen sich damit die Gitterparameter des untersuchten Kristalls verfeinern.

Laue-Methode

Die Laue-Methode findet Anwendung in der Orientierung von Einkristallen [13]. Dabei wird der fixierte Kristall mit weißer Röntgenstrahlung ($\lambda_{min} = 0.41 \text{ \AA}$ bei der verwendeten Beschleunigungsspannung von 30 kV) bestrahlt und die von der periodischen Struktur des Kristalls gebeugte Strahlung auf einem Photodetektor abgebildet. Durch die Verwendung eines breiten Wellenlängenspektrums gibt es für verschiedenste Gitterebenen (hkl) eine passende Wellenlänge, um die Bragg-Bedingung zu erfüllen. Bei einer periodischen Gitteranordnung liefert jede dieser Ebenen einen Punkt auf dem Photodetektor. Die Gesamtheit dieser Reflexe ergibt im Falle einer einkristallinen Probe ein charakteristisches Muster, welches Rückschlüsse auf die Lage verschiedener Richtungen (hkl) und deren Orientierung innerhalb der untersuchten Probe liefert.

4.2 Messung des elektrischen Widerstands

Zur Messung des spezifischen elektrischen Widerstands werden auf der Probe durch Punktschweißen vier Kontakte mit Golddrähten angebracht. Wenn sich diese in einer Linie befinden, kann zwischen den beiden äußeren ein Strom angelegt und dann zwischen den beiden inneren der Spannungsabfall gemessen werden. Über das Ohmsche Gesetz gelangt man so zum Widerstand

$$R = \varrho \cdot \frac{l}{A} \quad (4.4)$$

und damit zum spezifischen Widerstand ϱ , wenn der Probenquerschnitt und die Länge bekannt ist [16]. Eine Probe von einfacher Geometrie ist dabei wünschenswert, idealerweise ist der Querschnitt rechteckig. Der Abstand zwischen den beiden inneren Kontakten sollte möglichst genau gemessen werden, dies ist die Länge l in Gleichung (4.4).

Führt man eine Messung über einen ganzen Temperaturbereich durch, erhält man den temperaturabhängigen spezifischen elektrischen Widerstand $\varrho(T)$

der Probe. In einem ^4He -Kryostat kann hinab bis zu Temperaturen von 2 K gemessen werden, der Einsatz von ^3He ermöglicht Temperaturen bis 400 mK.

4.3 Messung magnetischer Eigenschaften

Messungen der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur beziehungsweise vom angelegten Feld wurden mit einem SQUID (Super Conducting Quantum Interferometer Device) durchgeführt, welches auf den Phänomenen der Flussquantisierung und des Josephson-Effekts basiert [17].

In einer supraleitenden Pick-Up Spule in Form eines Gradiometers 2. Ordnung wird je nach Position der Probe ein Abschirmstrom induziert. Dieser erzeugt durch eine Leiterschleife einen magnetischen Fluß, der auf das SQUID-Element wirkt. In diesem supraleitenden Ring mit zwei Tunnelkontakten kommt es zu einer flußabhängigen Interferenz der beiden Teilströme. Abbildung 4.4 zeigt eine schematische Darstellung.

Das SQUID zeichnet sich durch äußerst hohe Genauigkeit aus, und es kann bis zu Temperaturen von 2 K (bei Einsatz von ^4He) oder 300 mK (^3He) gemessen werden.

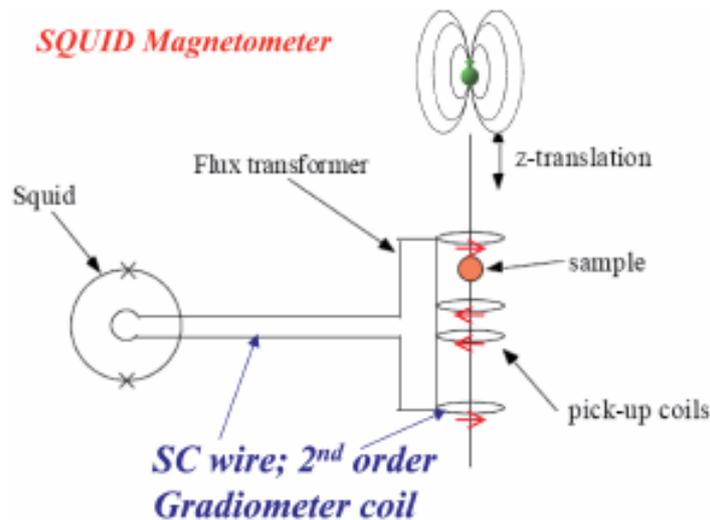


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung eines SQUID-Magnetometers. Entnommen aus [17].

4.4 Kalorimetrie

Durch ihren Zusammenhang mit der Entropie stellt die spezifische Wärme eine wichtige Größe in der Festkörperphysik dar. Sie kann Informationen über elektronische und magnetische Eigenschaften liefern und Aufschlüsse über Phasenübergänge geben. Experimentell wird die spezifische Wärme bei konstantem Druck C_p gemessen, diese ist leichter zugänglich als jene bei konstantem Volumen, C_V . Der Unterschied zwischen den beiden ist für niedrige Temperaturen vernachlässigbar [3].

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an einem Quantum Design PPMS [18] unter Anwendung der Relaxationszeitmethode durchgeführt. Dabei wird der Probe in einem Messzyklus eine definierte Wärmemenge über eine festgelegte Zeitspanne zugeführt, daran anschließend folgt eine Abkühlungsphase der selben Zeit. Die dabei auftretende Temperaturveränderung kann gemessen werden und daraus eine Relaxationszeit, die proportional zur Wärmekapazität ist, bestimmt werden [17].

Beiträge durch den Probenhalter und das Apiezon-N Vakuumfett werden unmittelbar vor der Messung in einer Addendamessung bestimmt. In einem ^3He Kryostat wurde die Wärmekapazität bis zu einer Temperatur von 400 mK gemessen.

Kapitel 5

Einkristallzüchtung und Charakterisierung

Die Herstellung von Einkristallen von Verbindungen des Typs RT_9X_4 verursachte in der Vergangenheit wiederholt Schwierigkeiten aufgrund von peritektischer Phasenbildung und ist daher geprägt von Versuchen, die Kontrollierbarkeit der Züchtungsvorgänge zu erhöhen. Bei Zugversuchen speziell von $CeNi_9Ge_4$, $CeNi_9Ga_4$, $LaCo_9Si_4$ und $LaCo_9Ge_4$ zeigten sich mehrere Problemfelder, die wesentlichsten sind:

- i) $LaCo_9Si_4$ zeigte wiederholt einen Si-Überschuss im gezogenen Kristall, wenn das Ausgangsmaterial in exakter 1-9-4 Stöchiometrie vorlag. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Verhältnis von 1-9.15-3.85 erzielt. Bei den anderen erwähnten Verbindungen wurde aus exakter Stöchiometrie gezogen [19].
- ii) Zugversuche von $CeNi_9Ge_4$ und $LaCo_9Ge_4$ waren aufgrund der Bildung von Fremdphasen, peritektischen Reaktionen oder Hautbildung wiederholt nur sehr schwer kontrollierbar oder überhaupt nicht erfolgreich [20], [21].
- iii) Bei $LaCo_9Si_4$ ist eine Wärmebehandlung für die Verbesserung der Probenqualität sehr relevant, bei dem in dieser Arbeit hergestellten Einkristall von $CeNi_9Ga_4$ zeigte sich keine wesentliche Veränderung [19].

Mehrere Versuche, Einkristalle durch tiegelfreies Zonenschmelzen im Spiegelofen herzustellen, schlugen fehl. Hauptgründe waren peritektische Zersetzungen und Schwierigkeiten beim Halten der Schmelzzone im Fokus der Lampen. Für das Ziehen nach der Czochralski-Methode stehen zwei Lichtbogenöfen zur Verfügung, eine ältere TriArc- und eine TetraArc-Anlage.

Während sich der TriArc durch einen besseren Wärmegradienten und damit bessere Steuerbarkeit auszeichnet, läßt sich in ihm nur eine wesentlich schlechtere Schutzgasatmosphäre realisieren. Trotzdem wurden in diesem Ofen LaCo_9Si_4 und CeNi_9Ge_4 erfolgreich gezogen [20, 19, 21, 22]. Bei den jüngsten Versuchen wurde immer auf das neuere state-of-the-art Gerät, den TetraArc zurückgegriffen.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde versucht, einen Einkristall der Verbindung CeNi_9Ga_4 herzustellen und hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Da der Zugversuch nach dem Czochralski-Verfahren erfolgreich verlief, konnte in dem gezogenen Kristall ein hinreichend großer einkristalliner Bereich lokalisiert, mittels Röntgenbeugung nach dem Laue-Verfahren entlang seiner kristallographischen Achsen orientiert, und aus dem ursprünglichen Kristall isoliert werden. Ergebnis dieser Arbeitsschritte ist ein einkristalliner Quader, entlang dessen Kanten die a- und c-Achsen verlaufen. Mit diesem wurden richtungsabhängige Eigenschaften wie die magnetische Suszeptibilität oder der elektrische Widerstand entlang der Kristallachsen gemessen.

5.1 Herstellung des Einkristalls

5.1.1 Präparation des polykristallinen Ausgangsmaterials

Für die Herstellung eines Einkristalls ist zunächst polykristallines Ausgangsmaterial der Verbindung erforderlich. Dieses wird durch Zusammenschmelzen der einzelnen Komponenten in einer Induktionsschmelzanlage ("Rinne") hergestellt. Dabei wird in einer Spule durch hochfrequenten Wechselstrom ein Magnetfeld erzeugt, welches in dem zu schmelzenden Material starke Wirbelströme induziert. Durch den Ohmschen Widerstand erhitzen diese Ströme das leitende Material und führen bei genügend hoher Energie auch zum Schmelzen. Die Vorrichtung, mit der die Proben durch die Spule bewegt werden können, ist eine Quarzglasröhre, welche wahlweise mit Ar-Schutzgas gefüllt oder evakuiert sein kann. Innerhalb der Röhre befindet sich eine wassergekühlte Kupferrinne mit 4 Einbuchtungen, in die das zu schmelzende Material gelegt wird.

Vorteilhaft bei der Präparation des Ausgangsmaterials ist, nicht alle drei Komponenten Ce, Ni, Ga, in einem Schritt in der Rinne zu verschmelzen. Dies würde aufgrund der teilweise stark unterschiedlichen Schmelzpunkte der

Materialien und verschiedener binärer Phasen die dabei auftreten können, nur schwer ein homogenes Material entstehen lassen. Weiters entstehen bei ternären Verbindungen mit Gallium zusätzliche Schwierigkeiten, auf die nachfolgend noch eingegangen wird. Die gängige Vorgangsweise bei RT_9X_4 Verbindungen ist, das Selten-Erd Element erst im letzten Schritt zum vorher ordentlich homogenisierten Gemisch der mittleren Zusammensetzung T_9X_4 zu schmelzen.

Die Luftempfindlichkeit von Ce bedingt ein Vorbereiten und Einwiegen in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre.

Spezielle Vorgangsweise bei Gallium

Wie schon bei der Herstellung von $LaCo_9Ga_4$ und $CeCo_9Ga_4$ beobachtet ([23], [24]), stellt die sehr niedrige Schmelztemperatur von Gallium ($29.5^\circ C$) ein Problem bei der Synthese dar. Nach ersten Versuchen, Ni_9Ga_4 zu präparieren, wurde wiederholt beobachtet, dass Gallium als flüssige Phase aus den fertigen Pillen herauslief und mit der Kupferrinne einen thermischen Kurzschluß herbeiführte, der ein weiteres Erhitzen und damit eine Homogenisierung blockierte. Daher wurde von der Induktionsschmelzanlage auf einen Lichtbogenofen, den TriArc, gewechselt. Dessen Vorteil ist, dass durch die Lichtbögen eine punktuelle Erhitzung möglich ist und sich darüber hinaus die drei Lichtbögen innerhalb gewisser Grenzen manuell steuern lassen. Daruch lässt sich das Gallium wesentlich besser mit Nickel reagieren. Da aber weiterhin ein Ablösen des Galliums erkennbar war, wurde dazu übergegangen, nicht die gesamte Menge an Gallium sofort mit dem Nickel zu verschmelzen, sondern in mehreren Durchgängen behutsam zu steigern. Erst diese Veränderung führte zu einem zufriedenstellenden Ergebnis. Daher sollte in Zukunft entweder dieses Verfahren der schrittweisen Erhöhung angewendet werden, oder versucht werden, mit Hilfe einer Nickelfolie das Gallium "einzubetten", ähnlich der Vorgehensweise bei Cobalt und Gallium.

Nach der erfolgreichen Präparation eines Gemischs der Zusammensetzung Ni_9Ga_4 wurde das Cer in der Glovebox an die für eine 1-9-4 Verbindung nötige Masse angepasst und in der Rinne unter Argon Schutzatmosphäre mit den anderen Komponenten verschmolzen. Um die Homogenität zu erhöhen wurden mehrere Schmelzvorgänge durchgeführt und dazwischen die Probe mittig gebrochen und gegengleich angeordnet. Als letzter Schritt wurde die Probe noch im Hukin-Tiegel geschmolzen, um die für den Einkristallzugversuch erwünschte kugelähnliche Form zu erhalten.

5.1.2 Kristallzüchtung nach dem Czochralski-Verfahren

Beim Verfahren nach Czochralski erfolgt die Kristallzüchtung aus der Schmelze. Dies geschieht mit Hilfe einer Zugspitze aus Wolfram, die in die Schmelze eingetaucht wird. Durch langsames Herausziehen der Spitze kann das dort abkuhrende Material kristallisieren und bei sorgfältiger Prozesssteuerung ein Einkristall wachsen. Dabei sind mehrere Aspekte zu beachten.

Sinkt die Temperatur der Schmelze, so erfolgt nach dem Unterschreiten der Schmelztemperatur nicht sofort eine Kristallisation, sondern das System geht in einen metastabilen Zustand über. Ab einer hinreichend niedrigen Temperatur kommt es zu spontaner Keimbildung und ab diesem Punkt ohne geeignete Gegenmaßnahmen zu einem starken Keimwachstum, was einerseits auch das Wachstum diverser Defekte und Verunreinigungen betrifft und andererseits die Bildung eines einkristallinen Bereichs an sich nahezu unmöglich macht. Diesem Verhalten kann entgegengewirkt werden, indem an der bereits ein wenig herausgezogenen Spitze eine Keimauslese durchgeführt wird [25].

Dies geschieht durch das Herbeiführen eines Halses (‘‘Necking’’) durch kurzfristige Erhöhung der Zuggeschwindigkeit. Durch die Verringerung des Querschnitts in diesem Hals wird die Anzahl der wachsenden Keime drastisch reduziert und es können im Idealfall Störungen eliminiert werden.

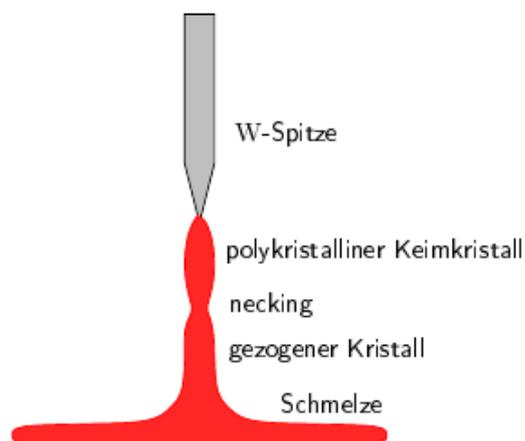


Abbildung 5.1: Schema des Czochralski-Verfahrens. Entnommen aus [22].

Nachdem man die Bildung eines Neckings erreicht hat, wird durch Reduktion der Zuggeschwindigkeit und leichtes Erniedrigen der Temperatur der anwachsende Kristall wieder etwas verdickt und dann versucht, die Wachstumsfront in ihrer Dicke und Höhe knapp überhalb der Schmelze im

Tiegel konstant zu halten.

Da sich auch nach einem erfolgreich gebildeten Necking noch neue Keime bilden können, ist dies keine Garantie für eine durchgehend einkristalline Probe. Ist jedoch in späteren Untersuchungen zumindest ein Bezirk erkennbar, dessen Größe für ein Herausschneiden und Präparieren für anschließende Messungen hinreichend ist, so kann dieser isoliert und untersucht werden.

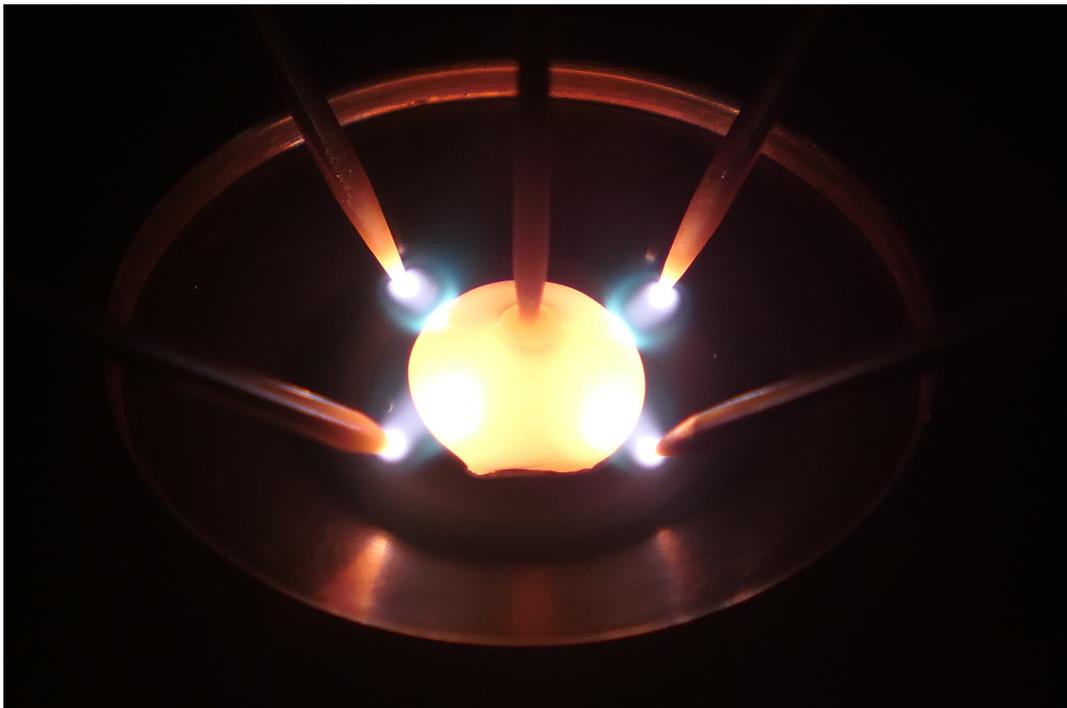


Abbildung 5.2: Foto eines laufenden Zugversuchs, durch ein Fenster des TertaArc aufgenommen.

Der Zugversuch wurde am TertaArc, einem Lichtbogenofen am Institut, durchgeführt. Abbildung 5.2 zeigt eine Aufnahme durch ein Fenster des Ofens. Zu sehen ist die von vier Wolframelektroden erhitzte Probe und die leicht eingetauchte Zugspitze, ebenfalls aus Wolfram. Der Kupfertiegel, in welchem sich die Probe befindet, kann rotiert werden, ebenso die Zugspitze. In einem kleinen Kupfertiegel am Rand des Ofens wird eine Titanpille als Getter erhitzt, um Sauerstoff und andere Verunreinigungen zu binden. Der Kristallzugversuch wird unter Argon-Schutzatmosphäre durchgeführt.

Das genaue Positionieren des Ausgangsmaterials im Tiegel ist wesentlich. Da der Tiegel im Normalfall rotiert, sollte darauf geachtet werden, dass es

bei einem vollen Umlauf keine Stellen gibt, an denen die Elektroden dem Material zu nahe kommen oder zu weit entfernt sind.

Nach der Positionierung des Materials wird der Ofen verschlossen und über mehrere Tage evakuiert, zwischendurch werden Spülvorgänge mit Argon durchgeführt um eine größtmögliche Reinheit der Atmosphäre im Ofen zu erreichen.

Der Zugversuch

Die Züchtung des CeNi_9Ga_4 -Einkristalls verlief sehr kontrolliert. Zwar traten während des Versuchs kleinere Probleme auf, doch konnte im Ergebnis ein Kristall gezogen werden, der in seiner Stöchiometrie der Einwaage weitgehend entsprach, und darüberhinaus auch einkristalline Bereiche enthielt, wie nachfolgend erläutert wird.

Nachdem die Spitze ohne Probleme in die nahezu kugelförmige Schmelze eingetaucht werden konnte, wurde mit dem Herausziehen begonnen. Nach wenigen Millimetern zeigte sich, dass die Spitze ein Fragment der Schmelze mitbewegte, was sich schnell zu einem "Knödel" vergrößerte, der unabhängig von der Tiegelrotation an der Spitze haftete. Da dies einen erfolgreichen Verlauf gefährdete (zB. Probleme mit der Symmetrie des gezogenen Kristalls), wurde durch Erhöhung der Leistung, Anpassung der Elektrodenpositionen und Rückwärtsbewegen der Spitze in die Schmelze versucht, diese Verwerfung zu beseitigen, was schließlich gelang.

Auch der Versuch, ein ordentliches Necking zu schaffen, brachte Probleme mit sich. Trotz Erhöhung der Leistung und der Zuggeschwindigkeit konnte keine Verdünnung des Kristalls erreicht werden.

Ergebnis des Zugversuchs war ein ungefähr 4 cm langer Kristall, der in Abbildung 5.3 zu sehen ist. Der schraubenförmige Mantel ist eine Folge der langsamen gegensinnigen Rotation von Spitze und Tiegel. Das Protokoll des Zugversuchs ist im Anhang zu finden.

Wärmebehandlung

Ein Teil des Kristalls wurde für zehn Tage bei 1010°C wärmebehandelt. Dies führte zu keiner wesentlichen Änderung der Probenqualität, auch zeigten die Messungen verschiedener Eigenschaften keinen Unterschied zwischen wärmebehandelter und nicht behandelter Probe.



Abbildung 5.3: Der gezogene Kristall, noch mit der Zugspitze verbunden. Erkennbar ist das Fehlen eines relevanten Neckings im oberen (linken) Drittel.

5.2 Charakterisierung des Zugversuches

5.2.1 Röntgendiffraktometrie

Eine erste Untersuchung der Struktur und Phasenreinheit des gezogenen Kristalls erfolgte durch Pulverdiffraktometrie. Die Auswertung der Daten wurde mit den Programmen `PowderCell` [26] und `Fullprof` [27] durchgeführt.

CeNi_9Ga_4 kristallisiert in der tetragonalen LaFe_9Si_4 Struktur in der Raumgruppe $I4/mcm$ (Nr. 140), die Kristallparameter wurden mit $a = 8.03680(10)$ Å und $c = 11.7128(2)$ Å angegeben [1].

Die Untersuchung erfolgte an zwei Bruchstücken vom oberen und unteren Ende des Kristalls und zeigte eine weitgehende Phasenreinheit. Als Kristallachsen wurden mit einer Le-Bail Analyse der Daten in Abbildung 5.4 im Programm `Fullprof` die Gitterparameter $a = 8.0385$ Å und $c = 11.7209$ Å ermittelt.

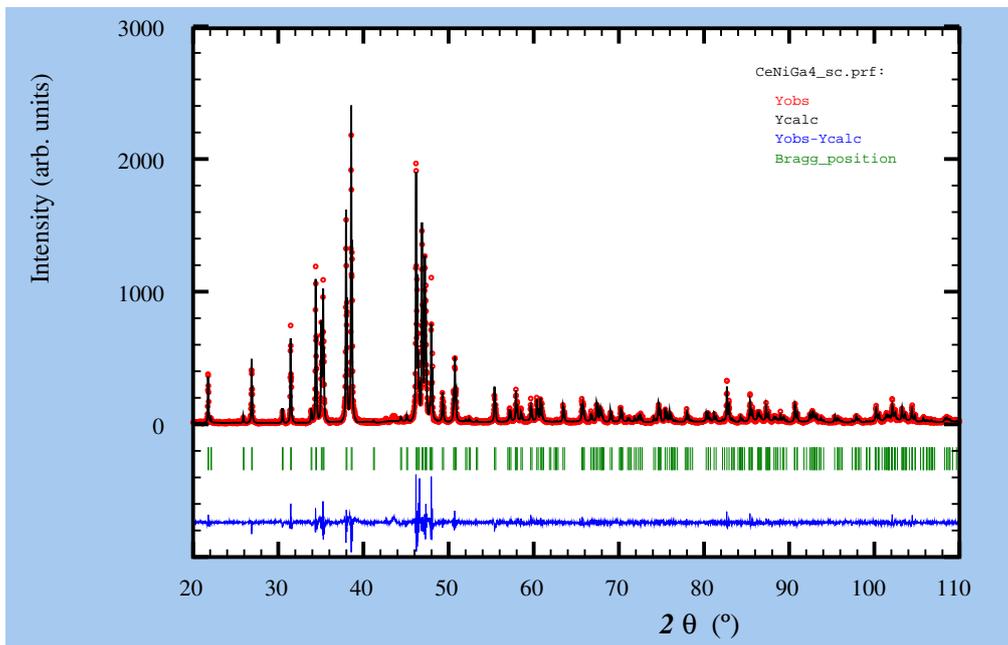


Abbildung 5.4: Ergebnis der Auswertung mit Fullprof. Gemessene Datenpunkte in rot, die schwarze Linie stellt die Simulation dar.

5.2.2 Isolierung eines einkristallinen Bereichs

Nach der Strukturuntersuchung wurde der Kristall quer zur Längsrichtung in zwei Hälften geschnitten. Die dabei entstandenen Querschnittsflächen wurden poliert und dann in einem Polarisationsmikroskop betrachtet, um feststellen zu können, ob überhaupt (geeignet große) Kandidaten für einkristalline Bezirke vorhanden sind. Es zeigte sich auf beiden Flächen ein nahezu identer, im Vergleich zum gesamten Querschnitt großer, einheitlicher Bezirk. Zusätzlich zeigte die Querschnittsfläche am unteren Ende, die durch das Abwickeln eines Stücks für die Pulverdiffraktometrie entstanden ist, einen ebenfalls einheitlichen Bezirk, der in seiner Form und Position dem erwähnten sehr ähnelte. Dies stellte ein starkes Indiz für einen durch den gesamten Kristall verlaufenden Strang dar, also wurde eine 3 mm dicke Scheibe herausgeschnitten (siehe Abbildung 5.5).

Die Betrachtung der Ober- und Unterseite der Scheibe im Polarisationsmikroskop bestätigte einen durchgehenden einheitlichen Bezirk, dieser wurde mit Laue-Diffraktometrie untersucht und als einkristallin verifiziert. Abbildung 8.1 zeigt eine Skizze des Querschnitts.



Abbildung 5.5: Der zersägte Kristall. Mittig befindet sich die 3 mm dicke Scheibe, am äußerst linken Ende das Ende des Zugversuches, rechts von der Scheibe der Anfang des Zugversuches.

5.2.3 Kristallorientierung nach dem Laue-Verfahren

Die Untersuchung des potenziell einkristallinen Bereichs erfolgte mit Hilfe des in Abschnitt (4.3) erklärten Laue-Verfahrens. Zur Auswertung der Aufnahmen wurde das Programm `OrientExpress` [28] verwendet. Damit kann einerseits das reale Beugungsmuster mit dem simulierten verglichen werden. Alternativ können auf dem Bild einige Punkte markiert werden und mehrere dafür in Frage kommende Beugungsmuster simuliert werden (siehe auch [29]). In beiden Fällen können dann die Winkel, um die die Probe um die drei Raumachsen rotiert werden muss, damit eine kristallographische Achse entlang einer gewünschten Richtung verläuft, errechnet werden. Da die Probe auf einem Goniometer befestigt ist, kann man die nötigen Drehungen auf diesen übertragen. So läßt sich eine Stellung der Probe erreichen, bei der zum Beispiel die c -Achse entlang des einfallenden Strahls ("x-Achse") verläuft und die a -Achse in dem vom Programm vorgegebenen Koordinatensystem entlang einer der beiden anderen Achsen (y , z) verläuft. Dabei ist die z -Achse lotrecht und die y -Achse ergibt sich aus den ersten beiden als waagrecht, normal auf die Strahlrichtung. Klebt man den Kristall in dieser Stellung auf einen Probenhalter, so lassen sich durch Sägen oder Schleifen Flächen erzeugt werden, deren Normale genau die c - oder a -Achsen sind. Dies ist für die Messung von richtungsabhängigen Größen ein zwingend notwendiger Schritt. Abbildung 5.6 zeigt eine Aufnahme, des Kristalls. Eine minimale Rotation um die z -Achse (eine "Verschiebung" des Musters nach rechts) zentriert die c -Achse genau in Strahlrichtung.

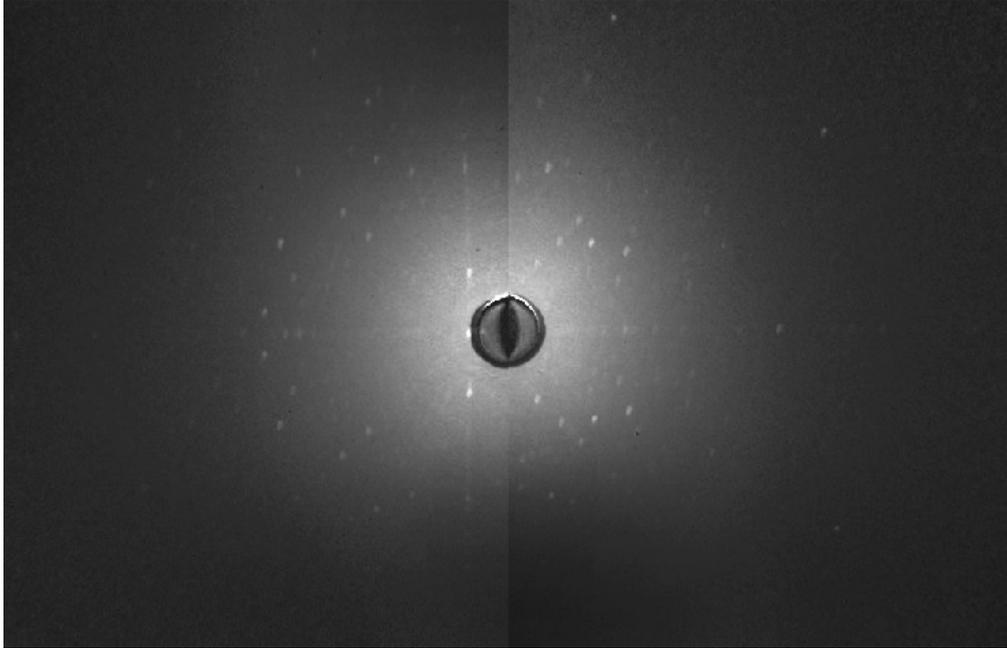


Abbildung 5.6: Laue-Diagramm des nahezu perfekt ausgerichteten Einkristalls.

Ein Teil des unteren Kristallbereichs (in Abbildung 5.5 ganz links, ungefähr 5 mm lang) ist noch vorhanden. Da der einkristalline Strang sich bis zum unteren Querschnitt durchzieht, könnte dieser Teil für zukünftige Messungen von Interesse sein. Auch eine Scheibe aus dem oberen Bereich ist noch vorhanden, eine kurze Betrachtung ließ jedoch vermuten, dass sich der Strang nicht bis an das obere Ende durchzieht oder sich dort zumindest stark verjüngt.

Kapitel 6

Ergebnisse und Diskussion

Messungen der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität, der isothermen Magnetisierung und der spezifischen Wärmekapazität wurden an der einkristallinen CeNi_9Ga_4 Probe durchgeführt, welche nach dem in Abschnitt 5 beschriebenen Verfahren hergestellt wurde.

Die Beschreibung des paramagnetischen Zustandes erfolgte mit den Daten aus Suszeptibilitäts- und Kalorimetriemessungen, aus denen mit Hilfe des Programms `McPhase` [10] die für die zugrundeliegende tetragonale Symmetrie relevanten Kristallfeldparameter B_2^0 , B_4^0 und B_4^4 (siehe Kapitel 2) und daraus die Aufspaltung des $J = 5/2$ -Multipletts der Ce^{3+} -Ionen bezüglich der Kristallfeld-Eigenzustände berechnet wurde.

Zur Analyse des Grundzustandes wurden Tieftemperaturmessungen durchgeführt, welche bei der Suszeptibilität und der spezifischen Wärmekapazität auch mit Magnetfeldern entlang der Kristallachsen erfolgten. Schließlich wurden aus den Daten der spezifischen Wärmekapazität Berechnungen zur Entropiezunahme mit steigender Temperatur durchgeführt.

Um den komplexen magnetischen Grundzustand und die Kristallfeldzustände noch genauer zu verifizieren, wurde im Rahmen einer Kooperation Wien - Augsburg - München (FRM2) - STFC Rutherford Appleton Laboratory (ISIS) elastische und inelastische Neutronenstreuung (INS) an polykristallinen Proben durchgeführt [30, 31]. Die Arbeit von Gold [1] und die Ergebnisse dieser Diplomarbeit waren Grundlage der dafür eingereichten Experiment-Proposals.

6.1 Untersuchung des paramagnetischen Zustandes von CeNi_9Ga_4

Für eine polykristalline Probe von CeNi_9Ga_4 ergaben die Messungen von Gold ein effektives paramagnetisches Moment von $\mu_{eff} \approx 2.50 \mu_B$ (freies Ce^{3+} -Ion: $\mu_{eff} = 2.54 \mu_B$), einen temperaturunabhängigen Anteil von $\chi_0 = 0.85 \cdot 10^{-3}$ emu/mol und eine paramagnetische Weiss-Temperatur von $\theta = -55.1$ K.

Um einen Vergleich der Ergebnisse von einkristallinem CeNi_9Ga_4 mit jenen von polykristallinem zu erhalten, wurde aus den inversen Suszeptibilitäten entlang der Kristallachsen (Abbildung 6.1) nach dem Zusammenhang

$$\chi_{\text{poly}} \approx \frac{1}{3}\chi_{\parallel c} + \frac{2}{3}\chi_{\parallel a} \quad (6.1)$$

eine “polykristalline” Suszeptibilität ermittelt und den Werten von Gold gegenübergestellt.

Zu beachten ist hierbei, dass in der Arbeit von Gold die inverse Suszeptibilität in der Form $1/(\chi - \chi_0)$ dargestellt wird, also der aus den gemessenen Werten ermittelte temperaturunabhängige Anteil von $\chi_0 = 0.85 \cdot 10^{-3}$ emu/mol abgezogen wurde. Für das in Kapitel 6.1 errechnete Kristallfeldmodell wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Wert von $\chi_0 = 0.7 \cdot 10^{-3}$ emu/mol verwendet.

Eine graphische Darstellung der nach Gleichung 6.1 ermittelten Suszeptibilität findet sich im Anhang (Abbildung 8.2). Es zeigt sich hier, dass bei einer Verwendung des gleichen temperaturunabhängigen Anteils die Werte der inversen Suszeptibilität von Gold bei Raumtemperatur um ungefähr 10 Prozent höher liegen, als jene der einkristallinen Probe, was auf eine Textur der polykristallinen Probe hinweisen könnte.

6.1.1 Analyse des Kristallfelds

Die inverse magnetische Suszeptibilität für Magnetfelder parallel zur a- und c-Achse des CeNi_9Ga_4 Einkristalls ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die durchgezogenen Linien stellen das Ergebnis der mit `McPhase` [10] nach dem Kristallfeldmodell durchgeführten Anpassungen dar. Dabei können mit einem simultanen Fit der spezifischen Wärmekapazität und der inversen Suszeptibilitäten entlang der Kristallachsen, welcher einem “simulated annealing” Verfahren folgt, der Grundzustand und die angeregten Zustände der $4f$ -Momente im Kristallfeld und die zugehörigen Energieeigenwerte

berechnet werden. Grundlage dieses Verfahrens ist der in Kapitel 2.2 erläuterte Zusammenhang zwischen der Suszeptibilität entlang einer kristallographischen Achse und der Van-Fleck-Suszeptibilität (Gleichung 2.13).

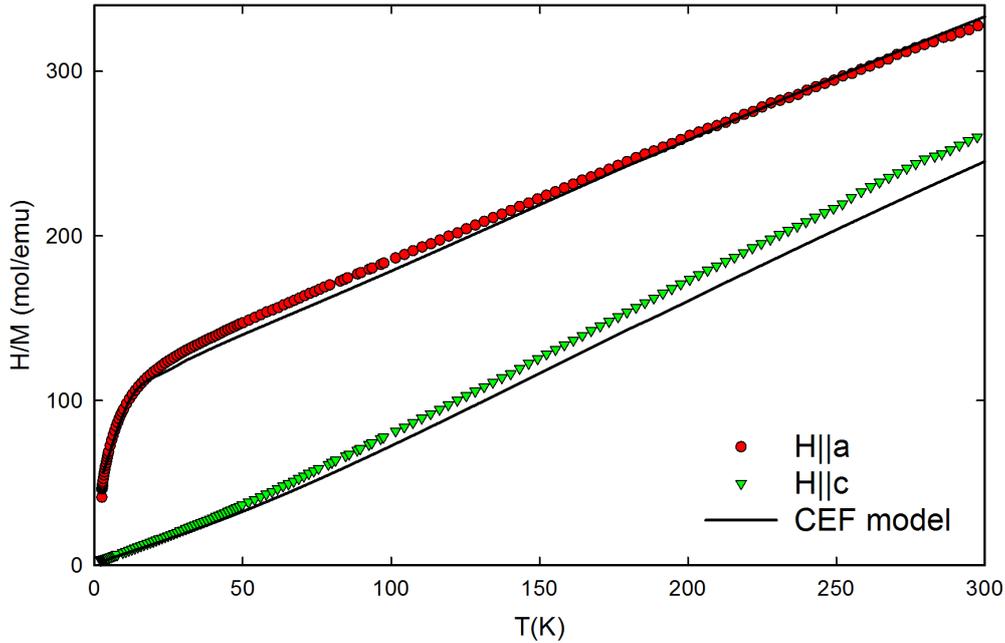


Abbildung 6.1: Inverse magnetische Suszeptibilität von CeNi_9Ga_4 gemessen entlang der tetragonalen a- und c-Achse. Die durchgezogenen Linien stellen den mit `McPhase` berechneten Fit dar.

Mit einer Wahl von $\chi_0 = 0.7 \cdot 10^{-3}$ emu/mol für den temperaturunabhängigen Anteil der Suszeptibilität, zusammengesetzt aus Pauli- und Landau-Suszeptibilität und dem Rumpfdiamagnetismus, ergeben sich für die Kristallfeldparameter die Werte $B_2^0 = -1.095$ meV, $B_4^0 = 0.0218$ meV und $B_4^4 = 0.047$ meV, und ein Molekularfeldkoeffizient, $\lambda = -0.7$ meV.

Als Grundzustand ergibt sich das Dublett $\Gamma_7^{(1)}$, gefolgt von $\Gamma_7^{(2)}$ und Γ_6 . Die Aufspaltung zwischen $\Gamma_7^{(1)}$ und $\Gamma_7^{(2)}$ beträgt 8.32 meV, jene zwischen $\Gamma_7^{(1)}$ und Γ_6 21.22 meV. Eine Auflistung der mit `McPhase` errechneten Eigenzustände und zugehörigen Eigenenergien (E) findet sich in Tabelle 6.1.1.

Tabelle 6.1: Mit McPhase ermittelte Eigenzustände und Energien des $J = 5/2$ Multipletts der Ce^{3+} -Ionen im tetragonalen Kristallfeld von $CeNi_9Ga_4$.

E/k_B [K]	Eigenzustand
0	$\Gamma_7^{(1)}: \pm 1\rangle \simeq 0.988 \pm 5/2\rangle - 0.155 \mp 3/2\rangle$
96.5	$\Gamma_7^{(2)}: \pm 2\rangle \simeq -0.155 \pm 5/2\rangle - 0.988 \mp 3/2\rangle$
246.2	$\Gamma_6: \pm 3\rangle = \pm 1/2\rangle$

Die Aufspaltung der Niveaus von $\Delta_{1-2} \approx 96.5$ K und $\Delta_{1-3} \approx 246.2$ K steht in guter Übereinstimmung mit den von Gold abgeschätzten Werten (siehe Kapitel 3). Die berechnete Magnetisierung bei $T = 1$ K und einem Feld von 2 T parallel zur c -Achse beträgt $2.05 \mu_B/f.u.$, was um ungefähr 5 % vom gemessenen Wert (siehe Abschnitt 6.2.2) abweicht. Bei letzterem besteht aber eine Unsicherheit bezüglich der Ausrichtung der Probe im SQUID-Magnetometer von bis zu 10° .

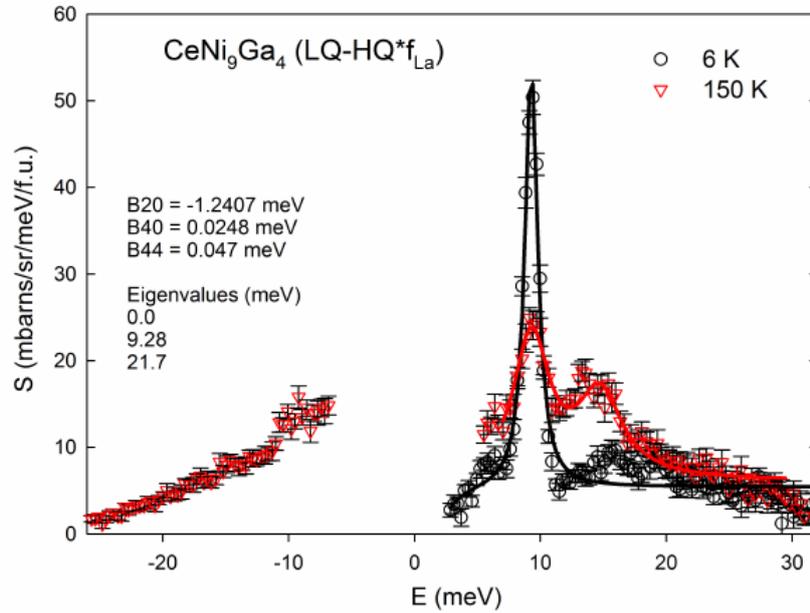


Abbildung 6.2: Winkelintegrierte und normierte inelastische magnetische Neutronenstreudaten (Symbole) und CEF-Modell (Linien) [31].

Im Vergleich zu CeNi_9Ge_4 mit einem ‘‘Quasiquartett’’ als Grundzustand ergibt die große Differenz zwischen den unteren beiden Niveaus eine niedrigere Grundzustandsentartung von einem Dublett und sollte zur Begünstigung eines magnetisch geordneten Grundzustands führen.

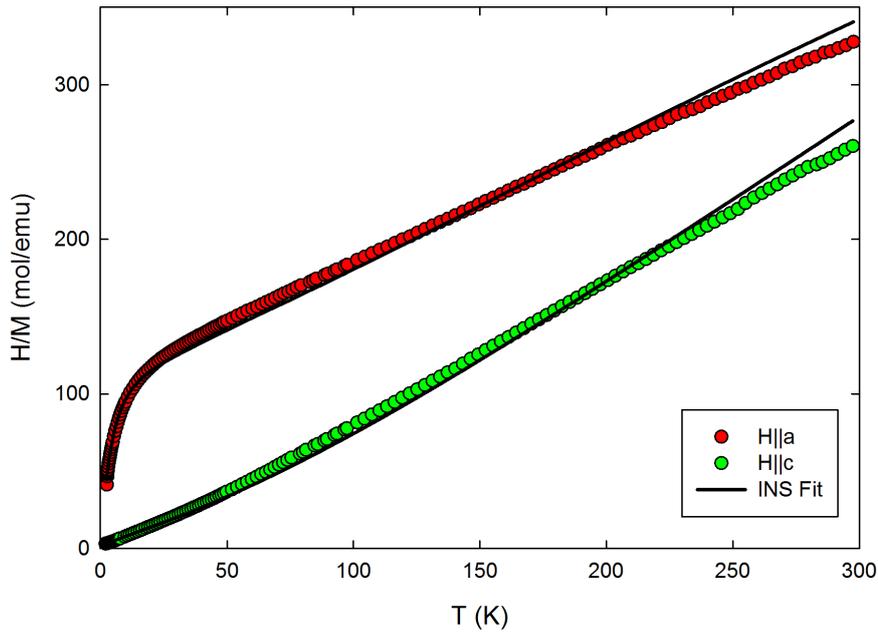


Abbildung 6.3: Inverse magnetische Suszeptibilität von CeNi_9Ga_4 gemessen entlang der tetragonalen a- und c-Achse. Die durchgezogenen Linien stellen die aus den Neutronenstreudaten mit `Mantid` berechnete Suszeptibilität dar.

Um die Kristallfeld-Eigenzustände in Tabelle 6.1.1 noch genauer zu verifizieren wurde von einer Kooperation Wien-Augsburg-STFC Rutherford Appleton Laboratory (ISIS) inelastische Neutronenstreuung (INS) an einer später hergestellten polykristallinen Probe durchgeführt [31].

Ein Fit dieser Daten wurde mit `Mantid-CEF` [32] erstellt und daraus erneut die Kristallfeldparameter und Energien berechnet, das Ergebnis ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Mit diesen neuen Werten von B_2^0 , B_4^0 und B_4^4 wurde auch ein Fit der inversen Suszeptibilität erstellt, zu sehen in Abbildung 6.3. Die aus der inelastischen Neutronenstreuung errechneten Werte liefern eine sehr gute Anpassung an die inverse Suszeptibilität, für die Energien und Kristallfeldparameter ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von `McPhase`, lediglich der Wert von B_2^0 zeigt eine Abweichung

von ca. 10 %.

6.2 Magnetische Grundzustandseigenschaften von CeNi_9Ga_4

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften des Grundzustands wurden Messungen der temperaturabhängigen Suszeptibilität sowie der isothermen Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Eine weitere Analyse kann mit Hilfe der spezifischen Wärmekapazität erfolgen, auf welche in Kapitel 6.3 eingegangen wird.

Die Suszeptibilitätsmessungen von Gold lieferten zwei Übergänge, die als antiferromagnetisch ($T_N \approx 0.6$ K) und ferromagnetisch ($T_C \approx 0.2$ K) charakterisiert wurden [1]. Die Suszeptibilität dieser polykristallinen Probe bei unterschiedlichen Feldern ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

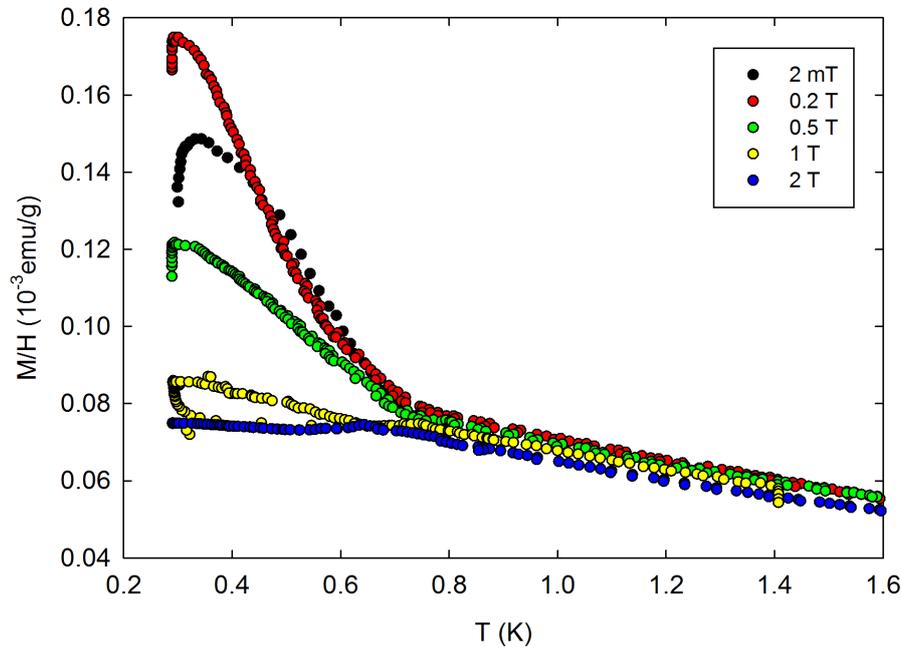


Abbildung 6.4: Magnetische Suszeptibilität der polykristallinen CeNi_9Ga_4 -Probe von Gold. Erstellt mit den Daten aus [1].

6.2.1 Suszeptibilität des Einkristalls

Die temperaturabhängige Suszeptibilität bei unterschiedlichen Magnetfeldern (Abbildung 6.5) offenbart mehrere interessante Aspekte. So zeigt sie beim Anlegen von kleinen äußeren Feldern zunächst einen starken Anstieg unterhalb einer Temperatur von 0.55 K, ähnlich einem ferromagnetischen Übergang. Dieser Anstieg ist erkennbar bis zu Feldern von 0.2 T. Während ein Feld von 0.3 T einen Übergangsbereich darstellt, zeigt sich von 0.4 T bis 0.6 T ein immer schärfer werdendes Maximum, welches zusätzlich mit steigendem Feld hin zu tieferen Temperaturen verschiebt (0.4 K bei 0.6 T), beides Indizien für einen Übergang zu antiferromagnetischer Ordnung. Ab Feldern von 0.7 T scheint dieses Verhalten in der Suszeptibilität wieder unterdrückt zu sein.

Insgesamt zeigt sich hier eine Ähnlichkeit zur polykristallinen Probe wobei die Temperaturen, bei denen die Übergänge einsetzen beim Einkristall durchwegs etwas niedriger sind.

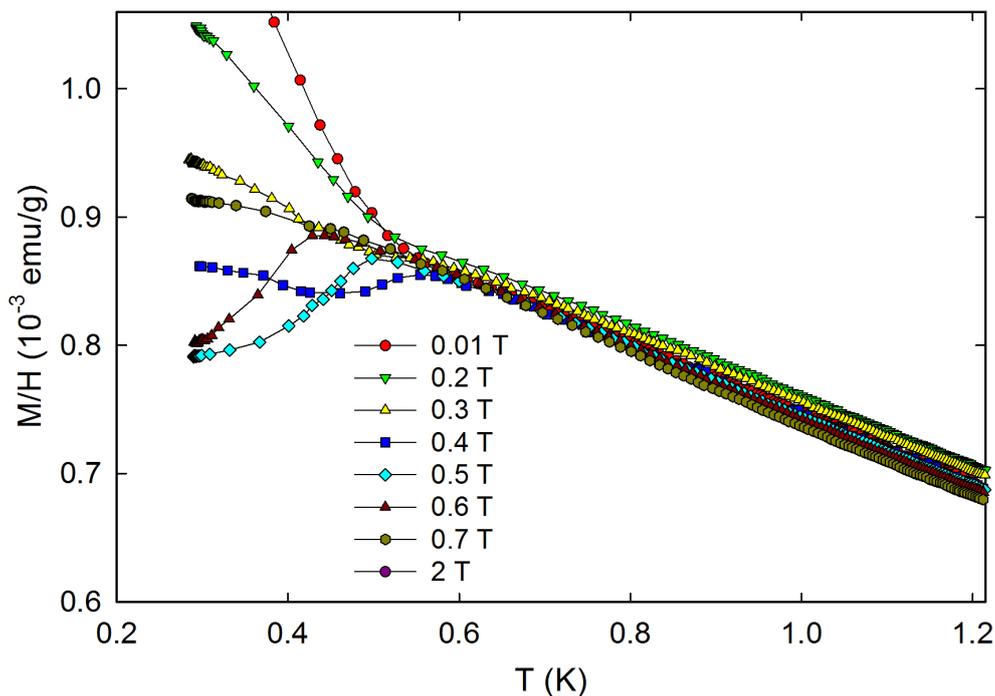


Abbildung 6.5: Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität von CeNi_9Ga_4 für verschiedene Magnetfelder parallel zur c -Achse.

Aus den Daten der Suszeptibilitätsmessungen ergibt sich außerdem, dass

sich der Kristall entlang seiner c -Achse am leichtesten magnetisieren lässt. Neben der tetragonalen c - und a -Achse (Abbildung 6.1) wurden auch entlang der (110) -Achse Messungen durchgeführt. In den Richtungen normal auf c erweist sich die Suszeptibilität als um Größenordnungen niedriger (entlang der (110) -Achse unter 10^{-4} emu/g) und zeigt keinerlei Anzeichen von Übergängen zu magnetischer Ordnung. Aufgrund dieser Tatsache und des Verhaltens bei kleinen Magnetfeldern handelt es sich hier um einen Ising-artigen Antiferromagneten mit $\chi_c \gg \chi_{\perp}$.

6.2.2 Isotherme Magnetisierung des Einkristalls

Messungen der isothermen Magnetisierung in Abhängigkeit vom angelegten Feld untermauern das bisher beschriebene Verhalten. Abbildung 6.6 zeigt die Magnetisierung bei Temperaturen von 1 K (oberhalb des Übergangs zu magnetischer Ordnung) und 0.3 K (unterhalb). Während sich die Magnetisierung bei einer Temperatur von 1 K für Felder bis knapp oberhalb von 1 T linear verhält und bei $B > 1$ T mit $M_S \approx 2\mu_B/\text{f.u.}$ sättigt, also keine

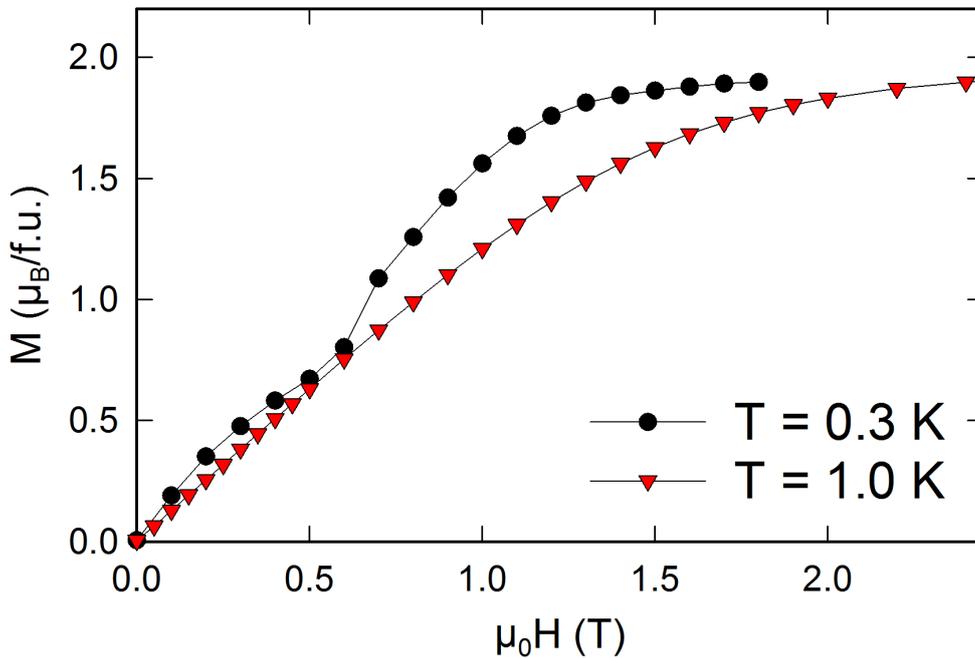


Abbildung 6.6: Isotherme Magnetisierung von CeNi_9Ga_4 bei Temperaturen von 0.3 K und 1 K für Felder entlang der c -Achse.

Anzeichen von magnetischer Ordnung zeigt, spiegeln sich bei 0.3 K die Beobachtungen aus den Suszeptibilitätsmessungen wider. Mit steigendem Feld offenbart sich hier zuerst ein stärkerer Anstieg der Magnetisierung, welcher bei 0.2 - 0.3 T sein Maximum findet und sich anschließend bis zu Feldern von ungefähr 0.5 T wieder zurückbildet. Ab 0.5 T erfolgt erneut ein starker Anstieg, welcher mit den Feldstärken, bei denen in der Suszeptibilität antiferromagnetische Maxima gefunden wurden, korrespondiert und einen Spin-Flop Übergang zu induziertem Ferromagnetismus markiert. Das kritische Feld liegt hier bei ungefähr 0.7 T.

Die Untersuchung mit elastischer Neutronenstreuung zeigte magnetische Bragg-Reflexe, die auf eine komplizierte inkommensurable magnetische Ordnung hinweisen [30].

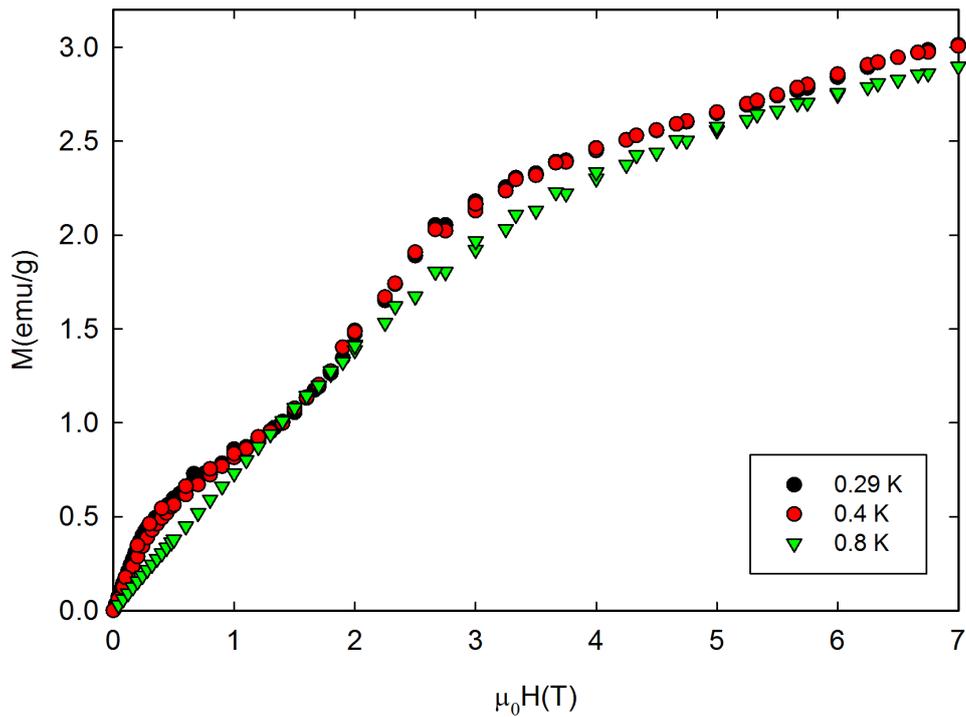


Abbildung 6.7: Isotherme Magnetisierung an polykristallinem CeNi_9Ga_4 bei unterschiedlichen Temperaturen.

Vergleicht man dies mit der isothermen Magnetisierung von polykristallinen Proben, so ergibt sich daraus ein weiteres Indiz für die Vernachlässigbarkeit der Suszeptibilität in Richtungen normal zur c-Achse. Abbildung 6.7 zeigt

das Ergebnis der von Gold beschriebenen Messungen, hier liegt das kritische Feld des metamagnetischen Übergangs bei ungefähr 2 T. Berücksichtigt man die mittlere Projektion des B-Feldes auf die c-Achse, welche einem Drittel dessen entspricht, so zeigt sich, dass $\chi_{\parallel a}$ keinen nennenswerten Beitrag liefert.

Die sich aus dem Bereich hoher Magnetfelder in Abbildung 6.6 ergebende Sättigungsmagnetisierung von $2 \mu_B/\text{f.u.}$ stimmt sehr gut mit dem theoretischen Wert von $g_j \cdot J = \frac{6}{7} \cdot \frac{5}{2}$ überein.

6.3 Kalorimetrische Eigenschaften

Zur weiteren Untersuchung der Natur der beobachteten Übergänge wurde zusätzlich zu den Messungen der Suszeptibilität und der Magnetisierung das Tieftemperaturverhalten der spezifischen Wärmekapazität eingehend analysiert. Aus den daraus gewonnenen Daten wurden Berechnungen der Entropiezunahme mit steigender Temperatur durchgeführt.

Die Untersuchungen von Gold an polykristallinem CeNi_9Ga_4 ergaben zwei Sprünge in der Wärmekapazität bei $T \approx 0.6$ K und $T \approx 0.2$ K. Zusätzlich zeigte sich, dass der Übergang bei 0.2 K durch das Anlegen eines Magnetfeldes unterdrückt wird (Abbildung 5.8, Seite 106 in [1]).

Eine Gegenüberstellung der spezifischen Wärme der polykristallinen Proben und des Einkristalls ist in Abbildung 6.8 zu sehen. Zu erkennen ist hier bei allen drei Proben ein Übergang im Bereich von ≈ 0.6 K, wobei jener des Einkristalls leicht zu tieferer Temperatur verschoben ist. Diese leichte Verschiebung ist auch im Vergleich der Suszeptibilitäten (Abbildungen 6.4, 6.5) zu erkennen. Darüber hinaus ist bei der Probe von Gold auch der zweite Übergang bei $T \approx 0.2$ K zu erkennen.

Der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität jener Probe, die für die späteren Experimente der Neutronenstreuung hergestellt wurde, ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Errechnet wurde dieser Anteil durch Abzug der Werte der isostrukturellen Verbindung LaNi_9Ga_4 . Ebenfalls dargestellt ist der von Gold ermittelte magnetische Beitrag und zusätzlich ein mit `McPhase` aus den Suszeptibilitätsdaten des Einkristalls errechneter Fit.

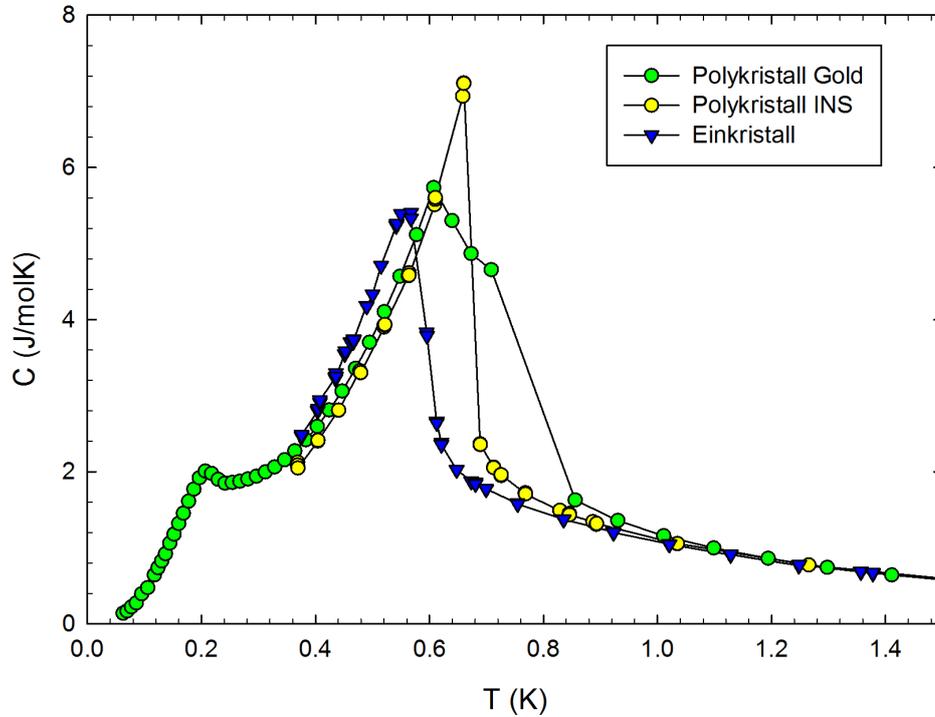


Abbildung 6.8: Gegenüberstellung der spezifischen Wärmekapazität des Einkristalls mit zwei polykristallinen CeNi_9Ga_4 -Proben aus Wien und Augsburg.

Der Absolutwert der spezifischen Wärme bei $T = 40 \text{ K}$ liegt bei 60 J/molK . Zwischen dem magnetischen Beitrag ΔC , der durch Abzug der Lanthanverbindung ermittelt wurde und jenem durch Fit errechneten liegt ein Unterschied von $\approx 2 \text{ J/molK}$. Auf den Absolutwert $C_p(40\text{K})$ von CeNi_9Ga_4 bezogen entspricht dies einer Abweichung von ungefähr $1/30$. Eine gegenüber CeNi_9Ga_4 leicht veränderte Phononenverteilung von LaNi_9Ga_4 scheint der Grund dieser Diskrepanz zu sein.

6.3.1 Spezifische Wärme des Einkristalls

Die spezifische Wärme des Einkristalls im Temperaturbereich unter 0.8 K für verschiedene Magnetfelder entlang der c -Achse ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Deutlich zu erkennen sind Sprünge unterhalb von $\approx 0.6 \text{ K}$, welche auf einen Übergang zu magnetischer Ordnung schließen lassen und mit der von Gold gefundenen Temperatur des höheren Übergangs korrespondieren. Des

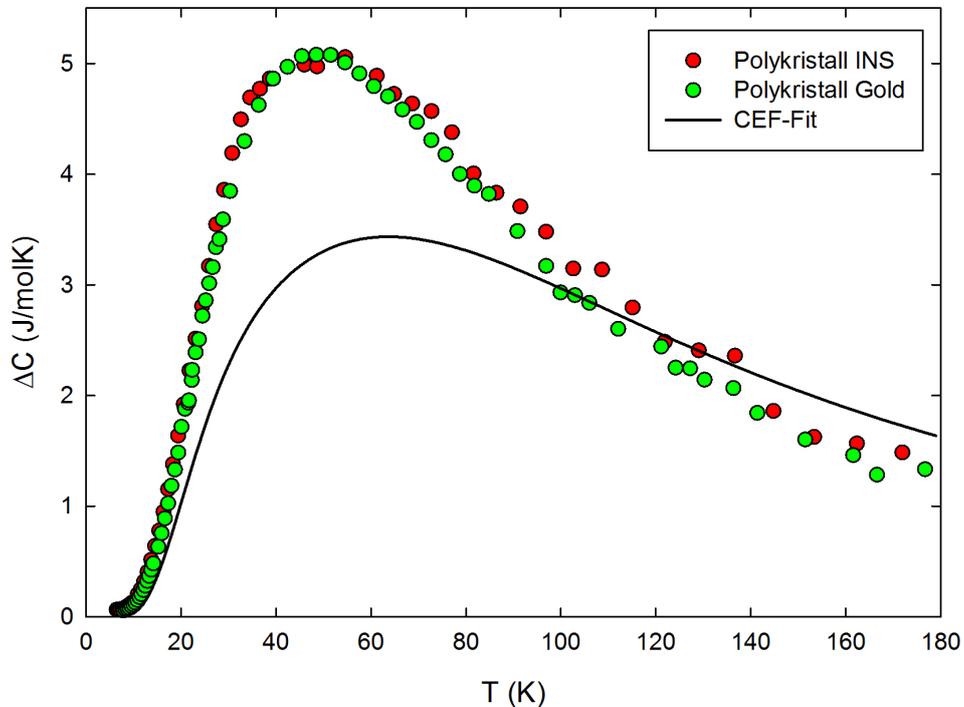


Abbildung 6.9: Magnetischer Beitrag zur spezifischen Wärme von CeNi_9Ga_4 , ermittelt aus dem Abzug der Lanthanverbindung. Zusätzlich der mit McPhase errechnete magnetische Wärmekapazitäts-Beitrag.

weiteren stimmen sie mit dem Verhalten der magnetischen Suszeptibilität und der isothermen Magnetisierung gut überein (Kapitel 6.2). Zwei Charakteristika stechen mit wachsendem Magnetfeld hervor: einerseits die sich verändernde Höhe des Sprungs in der Wärmekapazität, andererseits das Verschieben des Phasenübergangs hin zu tieferen Temperaturen.

Während für Magnetfelder bis 0.4 T die Spitze des Übergangs nahezu unverändert knapp unterhalb von 0.6 K liegt, findet bei höheren Feldern deutlich eine Verschiebung hin zu tieferen Temperaturen statt, welche sich kontinuierlich mit wachsendem Feld fortsetzt, bis bei einem Feld von 0.7 T der Phasenübergang erst bei ≈ 0.45 K einsetzt.

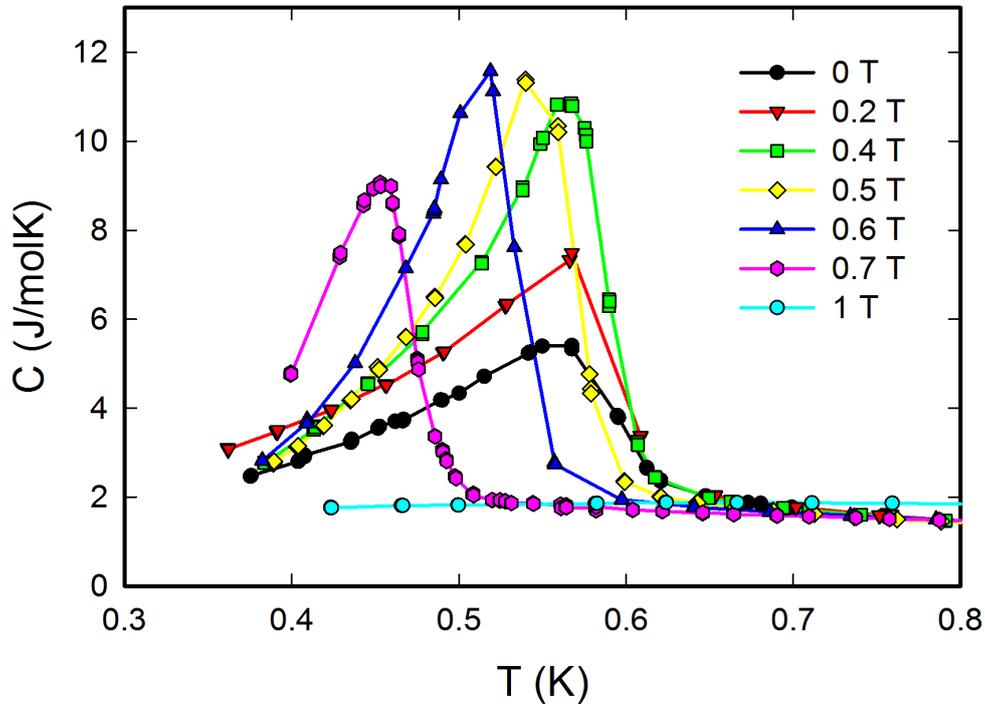


Abbildung 6.10: Spezifische Wärme von CeNi_9Ga_4 im Tieftemperaturbereich mit Magnetfeldern parallel zur c -Achse.

Gleichzeitig weist die maximale Höhe des Sprungs einen Anstieg und einen Rückgang auf. Die spezifische Wärme ohne Feld erreicht ein Maximum von $\approx 5.5 \text{ J/molK}$, welches sich für ein Feld von 0.4 T nahezu verdoppelt und danach bis auf einen Wert von $\approx 11.5 \text{ J/molK}$ bei einem Feld von 0.6 T anwächst. Eine weitere Erhöhung des Magnetfeldes führt zu einer Erniedrigung der Höhe des Sprunges am Phasenübergang.

Für ein Feld von 1 T ist in der spezifischen Wärme kein Sprung erkennbar, was auf eine Unterdrückung des magnetischen Phasenüberganges schließen lässt.

Das Verhalten des Sprungs mit einer sich verändernden Höhe und dem Verschieben zu tieferen Temperaturen steht im Einklang mit den Ergebnissen der Suszeptibilität aus Kapitel 6.2:

Beginnend mit einem Übergang ohne angelegtem Feld bei einer Temperatur von $\approx 0.6 \text{ K}$ nimmt zunächst für steigendes Magnetfeld nur die Höhe des Sprungs zu, die Temperatur ändert sich jedoch nicht. Vergleicht man dies

mit dem Verhalten der Suszeptibilität für kleine Felder, welche einen Anstieg ähnlich dem eines Ferromagneten zeigt, so lässt sich dieses Verhalten wie folgt erklären: Ausgehend von der ursprünglich komplexen antiparallelen Anordnung der Momente im Kristallfeld unterhalb einer Temperatur von ≈ 0.6 K, erfolgt mit Anlegen eines Feldes eine Änderung der magnetischen Struktur parallel zur Feldrichtung. Es entsteht also ein Überhang von Momenten parallel zur Feldrichtung und damit eine ferrimagnetische Komponente, die zum beobachteten Anstieg in der Suszeptibilität und der Magnetisierung führt. Es könnte sich also um eine Frustration zwischen den nächsten und übernächsten Nachbarn handeln, bei der eine durchgehend antiparallele Anordnung der Cer-Ionen im Kristallgitter durch Anlegen kleiner Felder gestört wird ($J_1 - J_2$ Frustration). Ein weiteres Indiz für eine komplizierte magnetische Ordnung sind die bereits erwähnten Ergebnisse der elastischen Neutronenstreuung, welche eine inkommensurable Ordnung der lokalen Momente nahelegen [30].

Nachdem sich der Sprung in der spezifischen Wärme mit steigendem Magnetfeld zunächst nur erhöht, erfolgt ab Feldern oberhalb von 0.4 T eine Verschiebung hin zu tieferen Temperaturen. Auch das lässt sich mit den Ergebnissen von Kapitel 6.2 in Zusammenhang bringen: eine solche Verschiebung ist ein typisches Verhalten für einen Übergang zu antiferromagnetischer Ordnung. Untermauert wird dies vom Verhalten der Suszeptibilität, welche bei Feldern von 0.4 bis 0.6 T eindeutig ein Maximum zeigt, wie für Übergänge dieser Art erwartet wird. Auch zeigt die isotherme Magnetisierung bei jenen Feldern einen starken Anstieg, was für einen metamagnetischen Übergang in diesem Feldbereich spricht.

6.3.2 Analyse der temperatur- und feldabhängigen Entropie

Aus den Daten der spezifischen Wärme wurde die Zunahme der Entropie berechnet. Das Verschwinden einer magnetischen Ordnung mit steigender Temperatur sollte sich in einer signifikanten Entropiezunahme in diesem Temperaturbereich widerspiegeln.

Abbildung 6.11 zeigt temperaturabhängige Entropie für die in Abbildung 6.10 aufgelisteten unterschiedlichen Magnetfelder und Temperaturen unterhalb von 1.2 K. Zusätzlich ist die von Gold ermittelte Entropie für polykristallines CeNi_9Ga_4 dargestellt, zur besseren Übersicht wurden alle Kurven auf den Wert der polykristallinen Probe bei 1 K und $H = 0$ skaliert.

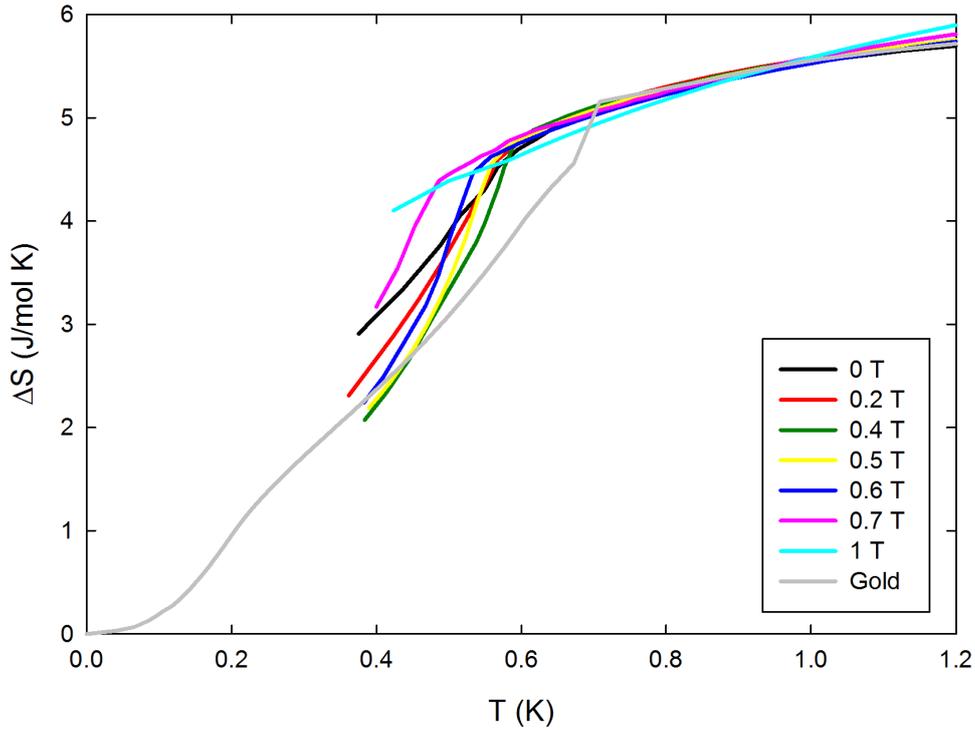


Abbildung 6.11: Aus der Wärmekapazität errechnete Entropiezunahme des CeNi_9Ga_4 -Einkristalls bei unterschiedlichen Magnetfeldern parallel zur c -Achse.

Für polykristallines CeNi_9Ga_4 wurden von Gold zwei Übergänge im Tieftemperaturbereich bei $T = 0.6$ K und $T = 0.2$ K gefunden. Die Abschätzungen des magnetischen Beitrags zur spezifischen Wärmekapazität und zur Entropie von Gold lassen vermuten, dass der Übergang bei 0.2 K durch Anlegen eines Feldes unterdrückt wird.

Obwohl im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur bis zu Temperaturen von 0.3 K gemessen wurde, lassen sich bereits aus dem Graphen der spezifischen Wärme Aussagen über den Temperaturbereich darunter treffen. Das kontinuierliche Anwachsen des Sprunges unterhalb von ≈ 0.6 K entspricht einer starken Entropiezunahme in diesem Bereich, was nahelegt, dass für steigendes Magnetfeld Entropieänderung zu höheren Temperaturen verschoben wird.

Der Verlauf der Entropiekurven in Abbildung 6.11 bestätigt diese Vermutung: Ohne angelegtem Feld erreicht die Entropie von niedrigen Temperaturen kommend bereits früher höhere Werte als bei Feldern bis zu 0.6 T. Es findet also bereits unterhalb des gemessenen Temperaturbereichs eine deutliche Entropiezunahme statt, was die Existenz des Übergangs bei 0.2 K bestätigt. Bei angelegten Feldern sind die Kurven in Richtung höherer Temperatur verschoben, ein signifikanter Entropiegewinn findet also erst dort statt. Es lässt sich also in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der polykristallinen Probe auf eine Unterdrückung des unteren Übergangs schließen. Der Verlauf der Entropie bei 0.7 T scheint diesem Trend nur bedingt zu folgen, extrapoliert man jedoch den steilen Verlauf hin zu niedrigeren Temperaturen, so zeigt sich auch hier ein ähnliches Verhalten. Generell ist innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs von $T \geq 0.4$ K für alle angelegten Magnetfelder (mit Ausnahme von 1 T) ein starkes Anwachsen der Entropieänderung zwischen 0.4 K und 0.6 K zu erkennen, im Einklang mit dem in diesem Bereich vermuteten Übergang. Die Zunahme der Entropie bei einem Feld von 1 T verläuft kontinuierlich ohne bedeutsamen Knick, zeigt also kein Verhalten eines magnetischen Phasenüberganges, was für den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Temperaturbereich bereits in Kapitel 6.2 diskutiert wurde.

6.4 Elektrischer Widerstand

Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands wurden nach der in Kapitel 4.4 erläuterten Methode durchgeführt. Die dafür verwendete Probe wurde aus dem Bereich des Zugversuches geschnitten, aus dem auch der Einkristall extrahiert wurde. Da der Fokus nur auf dem Wert des Restwiderstands lag, wurde auf eine spezielle Orientierung der Widerstandsprobe verzichtet.

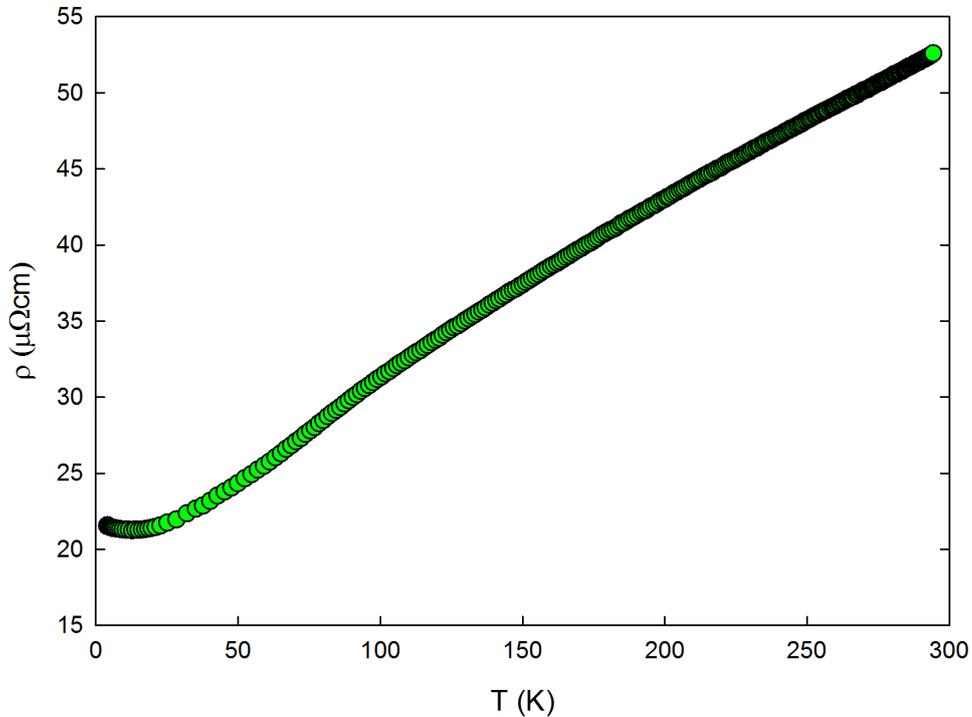


Abbildung 6.12: Temperaturabhängiger spezifischer elektrischer Widerstand von CeNi_9Ga_4 im Bereich von 4 K bis 300 K.

Ergebnisse der Messungen sind in den Abbildungen 6.12 und 6.13 dargestellt. 6.12 zeigt eine Messung bis Raumtemperatur, 6.13 eine Tieftemperaturmessung mit ^3He -Einsatz. In beiden ist ein Restwiderstand von ungefähr 21 $\mu\Omega\text{cm}$ ablesbar, in Abbildung 6.13 ist zusätzlich ein signifikantes Abfallen durch den magnetischen Phasenübergang im Temperaturbereich um 1 K zu erkennen. Dieser Rückgang findet zwar bei etwas höherer Temperatur statt und möglicherweise auf eine Ungenauigkeit bei der Temperaturbestimmung in dieser Driftmessung (ohne Temperaturstabilisierung) zurückzuführen, ist aber im Groben mit dem in der Suszeptibilität und Wärmekapazität gefundenen Verhalten und dem Ergebnis der Messungen von Gold vergleichbar.

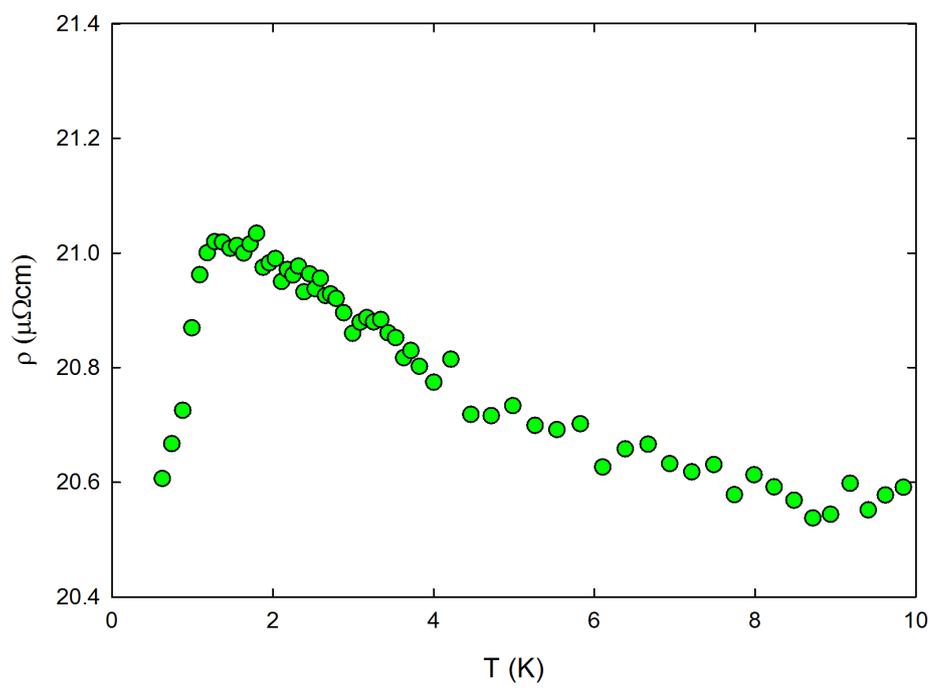


Abbildung 6.13: Spezifischer elektrischer Widerstand von CeNi_9Ga_4 im Tieftemperaturbereich bis zu 0.6 K.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Aufbauend auf der Untersuchung der Grundzustandseigenschaften der Mischkristallreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ von Gold wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit ein Einkristall der Verbindung CeNi_9Ga_4 nach dem Czochralski-Verfahren hergestellt. Nachdem ein großer einkristalliner Bereich im gezogenen Kristall identifiziert wurde, konnte dieser mit der Laue-Methode entlang seiner tetragonalen Kristallachsen orientiert werden und entsprechend geschnitten werden. An dieser einkristallinen Probe wurden Messungen der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität, der spezifischen Wärmekapazität und der isothermen Magnetisierung, jeweils entlang der a- und c-Achse durchgeführt. Darüber hinaus wurde der temperaturabhängige elektrische Widerstand ermittelt.

Aus den Daten der Suszeptibilität und der Wärmekapazität konnte mit einem Modell für das Kristallfeld mit tetragonaler Symmetrie die Aufspaltung des $4f^1$ -Orbitals der Cer-Ionen errechnet werden, wobei die 6 Zustände m_J zu $J = 5/2$ drei Dubletts $\Gamma_7^{(1)}$, $\Gamma_7^{(2)}$ und Γ_6 bilden. Für die Aufspaltung zwischen dem Grundzustand $\Gamma_7^{(1)}$ und $\Gamma_7^{(2)}$ ergibt sich $\Delta_{1-2} = 8.3$ meV, zwischen $\Gamma_7^{(1)}$ und Γ_6 ergibt sich ein Wert von $\Delta_{1-3} = 21.2$ meV.

In Tieftemperaturmessungen in ^3He Kryostaten, welche Temperaturen bis zu 300 mK ermöglichen, offenbarte sich in den Daten der Suszeptibilität und der Wärmekapazität ein Übergang zu magnetischer Ordnung bei einer Temperatur von $T \approx 0.6$ K. Dieser Übergang erweist sich als antiferromagnetisch, aus dem Verhalten der Suszeptibilität und der isothermen Magnetisierung mit Magnetfeldern entlang der c-Achse lässt sich weiters schließen, dass es bei Feldern unter 0.5 T zur Ausbildung einer ferrimagnetischen Komponente kommt, und bei einem kritischen Feld von ≈ 0.7 T ein Übergang zu induziertem Ferromagnetismus erfolgt.

Die Messungen entlang der kristallographischen Achsen lassen außerdem folgern, dass es sich bei CeNi_9Ga_4 um einen Ising-artigen Antiferromagneten

handelt, da die Werte der Suszeptibilitäten normal zur c-Achse nahezu vernachlässigbar sind, $\chi_c \gg \chi_{\perp}$.

Diese Ergebnisse förderten das Interesse an weiterführender Arbeit an CeNi_9Ga_4 mit Hilfe von elastischer und inelastischer Neutronenstreuung. Die Resultate dieser Versuche lieferten ein kompliziertes Bild einer inkommensurablen magnetischen Ordnung, was in weiterer Folge mit Myon-Spin-Relaxationsspektroskopie (μSR) untersucht werden soll. Eine Neuberechnung der Kristallfeldparameter auf Basis der Neutronenstreudaten lieferte eine gute Übereinstimmung mit den im Zuge dieser Arbeit zuvor mit McPhase ermittelten Werten.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Gold. Über die Natur konkurrierender Wechselwirkungen in Cerbasierten 1-9-4 Verbindungen. *Dissertation, Universität Augsburg*, 2013.
- [2] J. Jensen; A. R. Mackintosh. Rare Earth Magnetism - Structures and Excitations. *Clarendon Press, Oxford*, 1991.
- [3] S. Bühler-Paschen; H. Michor; M. Reissner. Festkörperphysik I. *Skriptum, TU Wien*, 2017.
- [4] E. Bauer; M. Rotter. Magnetism of complex metallic alloys, chapter 5: crystalline electric field effects. *Properties and applications of complex intermetallics, Book Series on Complex Metallic Alloys, vol. 2, World Scientific, Singapore, London*, pages 183–248, 2010.
- [5] P. Mohn. Magnetism in the Solid State. *Springer, 2. Auflage*, 2005.
- [6] K. W. H. Stevens. *Proc. Phys. Soc. A* 65, 209, 1952.
- [7] N. T. Hutchings. *Solid State Phys.* 16, 227, 1964.
- [8] I. Aviani et al. *Phys. Rev. B*, 64, 184438, 2001.
- [9] J. H. van Vleck. The theory of electric and magnetic susceptibilities. *Oxford University Press, New York*, 1932.
- [10] www.mcphase.de.
- [11] U. Killer. Auftreten von Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten in den f-Elektronensystemen $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_9\text{Ge}_4$, $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$ und UCu_9Sn_4 . *Dissertation, Universität Augsburg*, 2005.
- [12] H. Michor; E. Bauer; C. Dusek; G. Hilscher; P. Rogl; B. Chevalier; J. Etourneau; G. Giester; U. Killer; E. W. Scheidt. *J. Magn. Matter*, 272-276, 227, 2004.

- [13] N.W. Ashcroft; N.D. Mermin. Festkörperphysik. *Oldenbourg*, 2001.
- [14] C. Kittel. Einführung in die Festkörperphysik. *Oldenbourg*, 13. Auflage, 2002.
- [15] Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene. *Skriptum, TU Darmstadt*, 2015.
- [16] W. Demtröder. Experimentalphysik II. *Springer*, 2. Auflage, 1999.
- [17] H. Michor; P. Mohn. Magnetismus. *Vorlesung, TU Wien*, 2018.
- [18] www.qdusa.com/products/ppms.html.
- [19] K.-A. Lorenzer. Magnetovolumeneffekte bei itinerantem Metamagnetismus. *Diplomarbeit, TU Wien*, 2009.
- [20] D. Dobožanov. Herstellung und Untersuchung von Einkristallen intermetallischer Verbindungen. *Diplomarbeit, TU Wien*, 2010.
- [21] L. Leber. Magnetische und magnetokalorische Untersuchung des intermetallischen Systems $\text{LaCo}_9\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x$. *Diplomarbeit, TU Wien*, 2012.
- [22] L. Leber. Projektarbeit. *TU Wien*, 2011.
- [23] C. Simson. Untersuchung von Kondoverhalten und Bandmagnetismus in intermetallischen Verbindungen. *Diplomarbeit, TU Wien*, 2012.
- [24] F. Schwarzböck. Projektarbeit. *TU Wien*, 2014.
- [25] K.-Th. Wilke; J. Böhm. Kristallzüchtung. *Harri Deutsch, Frankfurt/Main*, 1988.
- [26] [www.iucr.org/resources/other-directories/software/powder cell](http://www.iucr.org/resources/other-directories/software/powder%20cell).
- [27] www.ill.eu/sites/fullprof/.
- [28] [www.iucr.org/resources/other directories/software/orientexpress2](http://www.iucr.org/resources/other-directories/software/orientexpress2).
- [29] F. Schwarzböck. Projektarbeit. *TU Wien*, 2015.
- [30] H. Michor; D.T. Adroja; E.-W. Scheidt; A. Senyshyn. Exp. Rep. No 14607. Neutron powder diffraction study of the magnetic structures of $\text{CeNi}_9\text{GeGa}_3$ and CeNi_9Ga_4 . *Heinz Maier-Leibnitz Zentrum, Garching*, 2019.

- [31] H. Michor; D.T. Adroja; E.-W. Scheidt. Exp. RB No 1810773. Inelastic neutron scattering study of the crystalline electric field of $\text{CeNi}_9\text{GeGa}_3$ and CeNi_9Ga_4 . *ISIS, Rutherford Appleton Laboratory*, 2019.
- [32] www.mantidproject.org.

Kapitel 8

Anhang

8.1 Zusätzliche Abbildungen

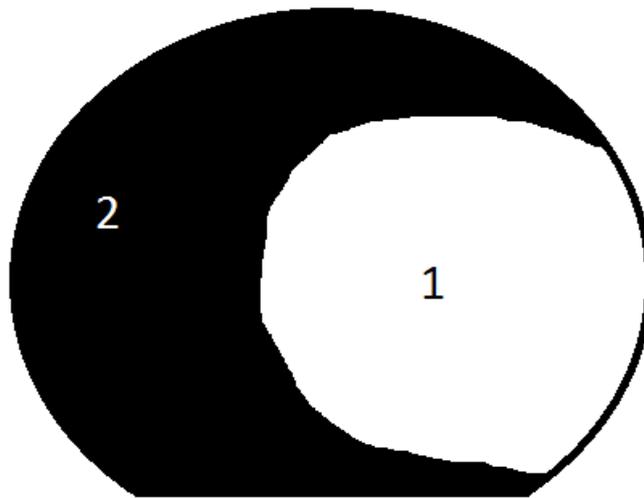


Abbildung 8.1: Skizze des Querschnitts des gezogenen Kristalls. “1” markiert den sich durch den gesamten Kristall ziehenden einkristallinen Strang, “2” setzt sich aus mehreren kleinen Bereichen zusammen.

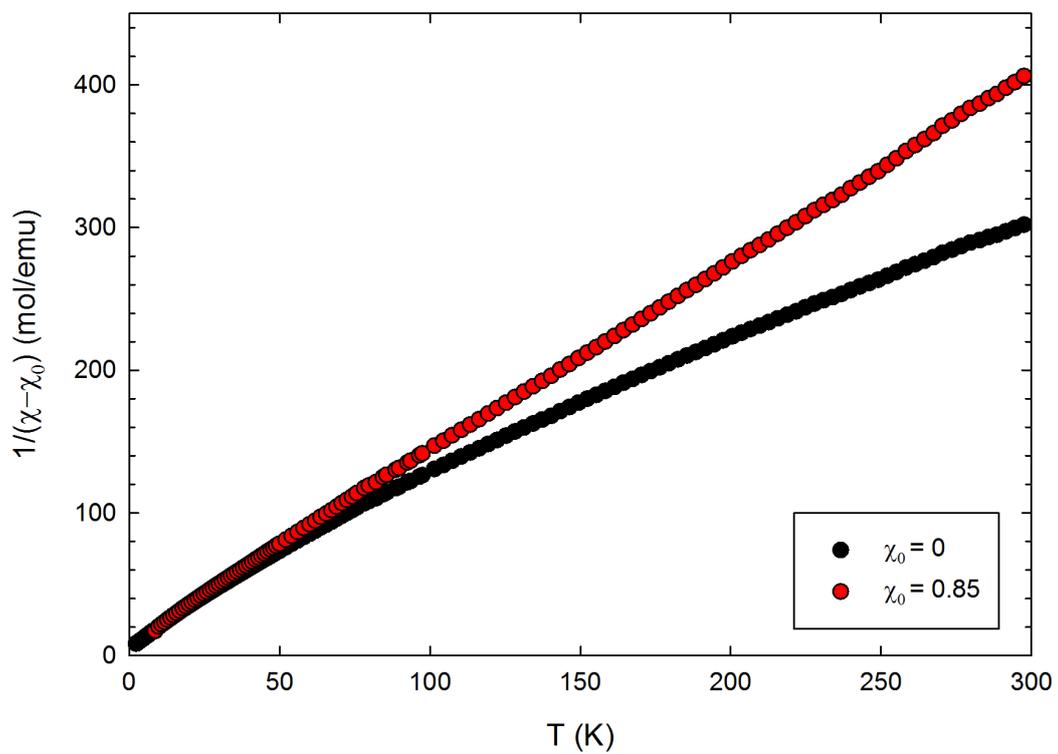


Abbildung 8.2: Nach Gleichung 6.1 ermittelte “polykristalline” Suszeptibilität. $\chi_0 = 0.85 \cdot 10^{-3}$ emu/mol ist der von Gold verwendete Wert des temperaturunabhängigen Anteils.

8.2 Protokoll des Zugversuchs

11:00	Elektroden 10 A, Getter 12 A. Hineinfahren der Spitze, Tiegelrotation 1.1 U/min, Spitze 1.4 U/min gegensinnig
11:03	Elektroden 9 A. Schmelze bildet fast perfekte Kugel
11:07	Start Ziehen, Geschwindigkeit 10 mm/h
11:22	Spitzen- und Tiegelrotation 1 U/min
11:34	Tiegelrotation 0.7 U/min
11:35	Ziehen gestoppt, Spitze zieht "Knödel" mit. Spitze wieder hineinfahren um 2.5 mm, Tiegelrotation 0.5 U/min
11:43	Elektroden 10 A, Tiegelrotation 0.4 U/min
11:49	Tiegelrotation 0.3 U/min, Spitzenrotation gestoppt. Knödel bewegt sich weiter, klebt also nicht auf Spitze
11:52	Erneuter Beginn des Ziehens. Geschwindigkeit 8 mm/h
12:00	Elektroden 11 A
12:04	Spitze 7 mm/h
12:15	Elektroden 10 A. Durchmesser stabilisiert
12:38	Versuch Necking, Elektroden 11 A
13:05	Necking nicht gelungen. Einstellungen unverändert
13:25	Spitze 8 mm/h. Langsames Erhöhen der Leistung aufgrund der mittlerweile erreichten Größe
14:40	Leistung verringern, da der Kristall beginnt, dünner zu werden. Elektroden 10 A
15:00	Elektroden 9 A
16:25	Tiegelrotation aus, Spitze 9 mm/h
ab 17:00	Schrittweises Hochfahren der Zuggeschwindigkeit, kontrolliertes Ende des Versuchs

Danksagung

Für die außergewöhnliche Begleitung auf meinem Weg zur Diplomarbeit möchte ich mich an dieser Stelle bei meinem Betreuer an der Univ. Prof. Dr. Herwig Michor bedanken. Er ließ keine Frage unbeantwortet, stand immer unterstützend zur Seite und vermittelte mir mit Enthusiasmus Einblicke in viele Bereiche der Festkörperphysik.

Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Soner Steiner für die gute Stimmung im Büro und die vielen kleinen Tipps und Tricks in verschiedensten Themenbereichen.

Nicht unerwähnt bleiben soll Dr. Florian Preis, dessen Mentorentätigkeit in den ersten Semestern meines Studiums prägenden Einfluss auf meinen weiteren Werdegang hatte.

Nicht zuletzt gebührt besonderer Dank meiner Mutter, deren bedingungslose Unterstützung mir ein Studium erst möglich gemacht hat.