



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology

DIPLOMARBEIT

Einfluss des Kristallfeldeffekts auf die thermische Ausdehnung von intermetallischen Verbindungen

Ausgeführt am
Institut für Festkörperphysik
der Technischen Universität Wien

Unter der Anleitung von
Univ.Prof.Dr. Ernst Bauer

durch
Peter Müller
Franz Lechner-Straße 13, 3012 Wolfsgarten

9. Mai 2014

Kurzfassung

Die Diplomarbeit beschäftigt sich mit dem Kristallfeldeffekt, insbesondere mit dessen Auswirkung auf die thermische Ausdehnung von intermetallischen Verbindungen. Aufgabe war die Erstellung eines Programmes mit Mathematica, das auf der Grundlage von Ref. [1], den Kristallfeldeffekt auf die thermische Ausdehnung bei Verbindungen mit Selten-Erd-Metallen berechnen kann. Das Ergebnis des Programmes wurde auf Ce_2NiSi_3 und CePt_3Si angewendet. Mittels Laue-Verfahren wurde die Kristallstruktur überprüft und eine hexagonale Symmetrie für Ce_2NiSi_3 sowie eine tetragonale Symmetrie von CePt_3Si bestätigt. Außerdem wurden die Proben für die Messung orientiert.

Die Messungen der thermischen Ausdehnung erfolgten mit einem Mini-Dilatometer in einem mit flüssigem Helium gekühlten Kryostaten, wie es in Ref. [2] beschrieben ist, am Institut für Festkörperphysik der Technischen Universität Wien. Dazu wurde jeweils eine monokristalline Probe und eine polykristalline Vergleichsprobe mit isostrukturellem Kristallsystem gemessen, von der angenommen wurde, dass sie die phononischen und elektronischen Anteile der thermischen Ausdehnung gut approximiert, ohne magnetische Anteile aufzuweisen. Für Ce_2NiSi_3 wurde La_2NiSi_3 und für CePt_3Si wurden LuPt_3Si und LaPt_3B jeweils in einem Temperaturbereich von 4.5 K bis 270 K gemessen. Der Kristallfeldeffekt auf die thermische Ausdehnung wurde dann als Differenz zwischen der Probe und dem Vergleichsmaterial angenommen und mittels Least-Squares-Fit an die Ausgabe des Programms angepasst. Zusätzlich wurde ein theoretisches Modell für die thermische Ausdehnung mittels Einstein- bzw. Debye-Modell, wie es in Ref. [3] beschrieben ist, herangezogen, um die phononischen und elektronischen Anteile ebenfalls über Least-Squares-Fit zu ermitteln.

Für CePt_3Si konnte das mit Kristallfeldparametern aus einer früheren Messung der inelastischen Neutronenstreuung (siehe [4]) erfolgen. Für Ce_2NiSi_3 lagen keine Kristallfeldparameter vor, also wurde versucht sie aus dem Least-Squares-Fit zu erhalten. Dies lieferte die Kristallfeldparameter $B_2^0 = 17.4611$ K und $B_4^0 = -0.873199$ K, welche zu zwei Duplettzuständen bei 342 K und 354 K führen.

Abstract

The present work discusses crystalline electric field (CEF), i. e. effects on thermal expansion of intermetallic compounds. The main goal was to create a program with Mathematica, based on Ref. [1], that can be used to calculate the thermal expansion of compounds containing rare earth elements. The program EXPAND.m was finally employed to the experimental data of Ce_2NiSi_3 and CePt_3Si .

All measurements were performed at the Institute of Solid State Physics at the Vienna University of Technology.

The Laue method was used to confirm the crystalline symmetries and orientate the crystal axes. Hexagonal symmetry of Ce_2NiSi_3 and tetragonal symmetry of CePt_3Si were corroborated.

Using a miniature dilatometer, as described in Ref. [2], installed in a helium-cooled cryostat, the thermal expansion of the compounds were measured at a temperatures from 4.5 to 270 K. To determine the CEF contribution to the thermal expansion, a single crystalline sample and an isostructural non-magnetic counterpart had to be compared. A polycrystalline La_2NiSi_3 sample was used as counterpart to Ce_2NiSi_3 ; the counterparts to CePt_3Si were polycrystalline LuPt_3Si and LaPt_3B samples.

In order to determine the CEF contribution to the thermal expansion, assuming that the counterpart approximates the thermal expansion of the sample without magnetic contributions, the difference of sample and counterpart was calculated and a least squares method was performed to adjust the output of the program to the data. Additionally, a theoretical approach, based on Debye and Einstein models, as described in Ref. [3], was used to simulate the phononic and electronic contribution to the thermal expansion.

With CEF parameters from an earlier measurement of inelastic neutron scattering (see [4]) the procedure described was conducted for CePt_3Si .

For Ce_2NiSi_3 , no CEF parameters were found in literature. Therefore it was tried to obtain the CEF parameters from the least squares fit method. This resulted in $B_2^0 = 17.4611$ K and $B_4^0 = -0.873199$ K, yielding two doublets at 342 K and 354 K.

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretischer Hintergrund	4
1.1	Die Struktur von Festkörpern	4
1.1.1	Die Beschreibung von Kristallgittern	4
1.2	Thermische Eigenschaften von Festkörpern	7
1.2.1	Spezifische Wärme und Wärmekapazität	7
1.2.2	Thermische Ausdehnung	11
1.2.3	Kristallfeldeffekt	13
2	Das Programm	20
2.1	EXPAND.m	20
2.2	Arbeitsblatt	20
3	Messung des Kristallfeldeinflusses auf die thermische Ausdehnung	26
3.1	Berechnung des phononischen und elektronischen Anteils	26
3.2	Kristallfeldaufspaltung von Ce in tetragonalen und hexagonalen Systemen	28
3.3	Messung der thermischen Ausdehnung	29
3.3.1	Messaufbau	29
3.3.2	Ce ₂ NiSi ₃	32
3.3.3	CePt ₃ Si	35
4	Schlussfolgerungen	43
	Literaturverzeichnis	44
	Abbildungsverzeichnis	45

1 Theoretischer Hintergrund

1.1 Die Struktur von Festkörpern

Ein wichtiges Kriterium zur Unterscheidung von Festkörpern ist deren räumliche Struktur. Es gibt Festkörper, die sich einer festen Ordnung unterwerfen. Diese lassen sich als Einkristalle oder Polykristalle beschreiben.

Einkristalle sind solche Festkörper, deren innere Struktur ein periodisches Gitter bildet, so dass eine sogenannte Fernordnung vorhanden ist. Das bedeutet, dass sich im Idealfall dieses Gitter über den gesamten Kristall mit einer charakteristischen, festen Periodenlänge und einer damit verbundenen Symmetrie erstreckt.

Polykristalline Festkörper sind aus mehreren solcher Einkristalle aufgebaut. Die Ordnung der Einkristalle zueinander kann wahllos und ungeordnet sein. Unterliegt ein Festkörper keiner regelmäßigen Anordnung von Atomen bzw. keiner Periodizität, so spricht man von amorphen Festkörpern.

Eine Sonderstellung nehmen die sogenannten Flüssigkristalle ein. Sie befinden sich in einem Zustand zwischen regelmäßiger Ordnung eines Kristalls und ungeordneter Verteilung einer Flüssigkeit. Durch Temperaturänderungen oder anlegen eines Feldes, lassen sich Fernordnungen innerhalb einzelner Schichten erzeugen, die untereinander jedoch ungeordnet bleiben können.

1.1.1 Die Beschreibung von Kristallgittern

Einen Einkristall, an dessen Gitterpunkten ein einzelnes Atom sitzt lässt sich einfach durch ein Koordinatensystem beschreiben. Man wählt dazu eines der Atome als Nullpunkt und die Ortsvektoren der drei Nachbaratome als Basis $B = \{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$. Damit lässt sich jedes Atom im Gitter als Linearkombination der Basisvektoren mit ganzzahligen Koeffizienten darstellen,

$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c} \quad n_i \in \mathbb{Z}. \quad (1.1)$$

Das durch B aufgespannte Parallelepipid wird Elementarzelle genannt. Ein Gitter, dass sich aus periodischer Anordnung solcher Elementarzellen, also durch ganzzahlige Translation, aufbaut, wird Translationsgitter genannt. Die euklidische Normen der Basisvektoren heißen Gitterkonstanten.

Enthält eine Elementarzelle nur einen einzigen Gitterpunkt, so spricht man von einer primitiven Elementarzelle. Sie hat unter allen Elementarzellen das kleinste Volumen. Es gibt jedoch andere Zellen, die ebenfalls das minimale Volumen einnehmen können. Das wichtigste Beispiel ist die Wigner-Seitz-Zelle. Bei ihr liegt der Gitterpunkt im Zentrum.

Sitzt bei einem Kristall nicht ein einziges Atom an einem Gitterpunkt, sondern eine ganze Gruppe, so definiert man zusätzlich eine Atombasis. Sie gibt die relativen Positionen der Atome zueinander an. Bei nichtprimitiven Gittern werden die Positionen der zusätzlichen Gitterpunkte als Bruchteile der Gitterkonstanten angegeben.

Da Kristallgitter oft unterschiedliche Symmetrien aufweisen, ist es zweckmäßig, sie nach den vorkommenden Symmetrien zu unterteilen. Zu der bereits erwähnten Translationssymmetrie weisen viele Gitter auch noch Symmetrien bezüglich Inversion, Spiegelungen oder Drehungen auf. Die Einteilung nach diesen Symmetrien ergibt sieben Kristallsysteme, die sich in Winkel α , β , γ und Längen a , b , c der Basisvektoren unterscheiden. Sie lassen sich weiter in ein primitives und mehrere nichtprimitive Gitter unterteilen. Insgesamt erhält man die 14 nach Auguste Bravais benannten Bravais-Gitter.

Triklin $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ und $a \neq b \neq c$. Triklone Gitter sind stets primitiv.

Monoklin $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ und $a \neq b \neq c$. Es gibt ein primitives monoklines Gitter und ein Gitter, bei dem ein weiterer Gitterpunkt im Zentrum der von \mathbf{a} und \mathbf{b} aufgespannten Basisfläche liegt. Daher wird dieses Gitter als Monoklin basiszentriert bezeichnet.

Rhombisch $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ und $a \neq b \neq c$. Zum primitiven Gitter gibt es wieder ein basiszentriertes Gitter. Außerdem gibt es ein raumzentriertes Gitter, bei dem ein Gitterpunkt im Zentrum der Einheitszelle liegt und ein flächenzentriertes Gitter, bei dem je ein Gitterpunkt in der von \mathbf{a} und \mathbf{c} sowie von \mathbf{b} und \mathbf{c} aufgespannten Seitenfläche liegen.

Hexagonal $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ und $a = b \neq c$. Es gibt nur das primitive hexagonale Gitter. Die Einheitszelle ist ein Prisma mit rhombischer Grundfläche.

Trigonal $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ und $a = b = c$. Es gibt auch hier nur ein primitives Gitter.

Tetragonal $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ und $a = b \neq c$. Es gibt neben dem primitiven auch ein raumzentriertes Gitter.

Kubisch $\alpha = \beta = \gamma$ und $a = b = c$. Neben dem primitiven Gitter gibt es ein raum- und ein flächenzentriertes kubisches Gitter.

Drei linearunabhängige Gitterpunkte definieren eine Gitterebene. Zur Beschreibung der Gitterebenen werden die sogenannten Miller'schen Indizes verwendet. Dazu schneidet man die Gitterebene mit den drei Basisachsen. Sind

die Schnittpunkte ganzzahlige Vielfache der Basisvektoren, so bildet man die Kehrwerte der Koeffizienten n_i und multipliziert sie mit der kleinsten ganzen Zahl p , so dass die Brüche $\frac{p}{n_i}$ für $i \in \{1, 2, 3\}$ teilerfremd und ganzzahlig sind. Dann heißt das Tripel $(h, k, l) = (n_i)_{i \in \{1, 2, 3\}}$ Miller'scher Index. Schneidet die Ebene eine Achse nicht, so ist der entsprechende Index Null. Diese Tripel definieren jeweils eine Schar von parallelen Gitterebenen mit dem Normalvektor $\mathbf{n} = (1/h)\mathbf{a} + (1/k)\mathbf{b} + (1/l)\mathbf{c}$.

Für die Untersuchung von Streuung oder Interferenz von Wellen in einem Kristallgitter ist es hilfreich, das sogenannte reziproke Gitter einzuführen. Man definiert die reziproken Basisvektoren¹ als

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{V} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \quad (1.2)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{V} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \quad (1.3)$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{V} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (1.4)$$

mit $V = \det B$ dem Volumen der Einheitszelle.

Es gilt $\mathbf{e}_i^* \cdot \mathbf{e}_j = 2\pi\delta_{ij}$, d.h. die ein reziproker Basisvektor steht normal auf die Ebene, die von den Basisvektoren mit den von ihm verschiedenen Indizes aufgespannt wird. Der Betrag eines Gittervektors

$$\mathbf{G} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (1.5)$$

ist indirekt proportional zum Normalabstand Δ_{hkl} zweier benachbarter Gitterebenen der Ebenenschar (h, k, l) .

$$|\mathbf{G}| = \frac{2\pi}{\Delta_{hkl}} \quad (1.6)$$

Für eine Welle mit Wellenzahl $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ gilt zwischen den Wellenzahlen der einfallenden Welle \mathbf{k}_0 und der gestreuten Welle \mathbf{k}_1 folgende Beziehung:

$$\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1 = \mathbf{G} \quad (1.7)$$

Der reziproke Raum wird daher auch oft als \mathbf{k} -Raum bezeichnet.

Im reziproken Gitter spielen statt der Elementarzellen die erste Brillouin-Zone eine übergeordnete Rolle. Sie ist eine Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters.

¹Definition laut [5]

1.2 Thermische Eigenschaften von Festkörpern

1.2.1 Spezifische Wärme und Wärmekapazität

Definitionen

Die Wärmekapazität eines Festkörpers ist definiert² als jene Wärmemenge ΔQ , die benötigt wird um den Körper von der Temperatur T_0 auf die Temperatur T_1 zu erwärmen. Die Temperaturänderung wird als $\Delta T = T_1 - T_0$ bezeichnet.

Die Wärmekapazität ist also der Quotient aus zugeführter Wärme und dadurch bewirkter Temperaturänderung,

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}, \quad [C] = \frac{\text{J}}{\text{K}}. \quad (1.8)$$

Um verschiedene Materialien vergleichen zu können, definiert man außerdem eine Größe, die von der Stoffmenge unabhängig ist. Dazu wird die Wärmekapazität auf die Stoffmenge $n = 1 \text{ mol}$ bezogen und man erhält die molare Wärmekapazität C_{mol} ,

$$C_{mol} = \frac{\Delta Q}{\Delta T \cdot n}, \quad [C_{mol}] = \frac{\text{J}}{\text{K mol}}. \quad (1.9)$$

Außerdem ist es sinnvoll die Wärmekapazität auf die Masse zu beziehen. Die dabei erhaltene Größe heißt spezifische Wärmekapazität,

$$c = \frac{\Delta Q}{\Delta T \cdot m} = \frac{C}{m}, \quad [c] = \frac{\text{J}}{\text{K kg}}. \quad (1.10)$$

Man unterscheidet zwischen einer Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V und bei konstantem Druck C_p ,

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p. \quad (1.11)$$

Betrachtet man den 1. Hauptsatz der Thermodynamik $dQ = dU + dW$ mit $dW = pdV$ und geht von einem konstanten Volumen aus ($dV = 0$), so sieht man unmittelbar den Zusammenhang zwischen Wärmekapazität bei konstantem Volumen und innerer Energie U .

Zwischen C_V und C_p besteht folgender Zusammenhang:

$$C_p - C_V = TVB\delta^2. \quad (1.12)$$

²Definitionen dieses Abschnittes laut [6].

Mit dem Kompression- oder Bulk-Modul B und dem Volumenausdehnungskoeffizienten δ . Da für harmonische Potentiale der Gitterschwingungen $\delta = 0$ ist, gilt in dieser einfachen Annahme auch $C_p = C_V$.

In späteren Betrachtungen wird auch noch folgende Definition³ über die freie Energie F relevant werden:

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \quad (1.13)$$

Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme

Empirische Betrachtungen der Wärmekapazität von Festkörpern zeigen für hohe Temperaturen ein konvergentes Verhalten für C_p gegen den konstanten Wert $3Nk_B$. Dies entspricht der Aussage des Dulong-Petit-Gesetzes.

Für niedrige Temperaturen nähert sich die spezifische Wärme Null, bei Isolatoren wie T^3 bei Metallen als Überlagerung von T und T^3 .

In einer einfachen Modellannahme kann man sich den Festkörper als ein Gitter aus N Massenpunkten vorstellen, die durch ein harmonisches Potential (Federn) an ihrer Position gehalten werden.

In der klassischen Thermodynamik erhält man durch das Äquipartitionstheorem die mittlere Energie $\frac{1}{2}k_B T$ für jeden kinetischen und potentiellen Freiheitsgrad. Für einen N -atomigen Kristall erhalten wir im dreidimensionalen Raum 3 potentielle und 3 kinetische Freiheitsgrade.

Für die mittlere innere Energie U ergibt sich mit U_{stat} , der statischen Energie des Gitters

$$U = U_{stat} + \frac{6N}{2}k_B T = U_{stat} + 3Nk_B T, \quad (1.14)$$

und damit für C_V die Aussage des Gesetzes von Dulong-Petit.

Bei realen Festkörpern liegt C_p meist über den theoretischen Wert steigt. Dies liegt daran, dass bei der Ableitung harmonische Schwingungen angenommen wurden und nur so $C_p = C_V$ gilt. Nimmt man ein anharmonisches Potential an, so gilt nach Gleichung (1.12) $C_p \geq C_V$.

Nimmt die Temperatur ab, so „frieren“ die Schwingungen nach und nach ein. Die klassische Betrachtung ist nicht mehr anwendbar. Auch mit einem anharmonischen Modell lässt sich das rasche Abnehmen der spezifischen Wärme bei niedrigen Temperaturen klassisch nicht mehr erklären. Ähnlich wie das Problem der Hohlraumstrahlung, kann es dieses Problem nur mehr quantenmechanisch geklärt werden. Die Gitterschwingungen werden quantisiert, also

³Siehe z.B. [7]

durch Phononen ersetzt.

In einem quantisierten Modell sieht man schnell, warum es zu diesem Einfrieren der Schwingungen kommt. Während ein harmonischer Oszillator ein kontinuierliches Energiespektrum aufweist, gilt für einen quantenmechanischen Oszillator das diskrete Spektrum $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$. Während der klassische Oszillator jede beliebige Energiemenge $k_B T$ aus dem umgebenden Reservoir aufnehmen kann, müssen die einzelnen Zustände des quantenmechanischen Oszillators nach und nach „aufgetaut“ werden. Ein weiterer Zustand wird nur angeregt, wenn $k_B T$ groß genug ist, also $k_B T \gg \hbar\omega$. Nimmt dagegen die Temperatur ab, so sinkt auch $k_B T$ und die Zustände „frieren“ nach und nach ein. Die Wärmekapazität geht gegen Null.

Für die mittlere Energie ist ein quantenmechanischer Mittelwert über das diskrete Energiespektrum erforderlich. Ein dreidimensionales Gitter mit einatomiger Basis und N Gitterzellen kann als System von $3N$ harmonischen Oszillatoren beschrieben werden. Das umgebende Reservoir habe die Temperatur T . Aus Gleichung (1.14) wird damit

$$U = U_{stat} + 3N \frac{\sum_n E_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}. \quad (1.15)$$

Setzt man für $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ ein, so erhält man nach einiger Rechnung⁴ für die mittlere innere Energie

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= U_{stat} + 3N\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle \right), \\ \langle n \rangle &= \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1}, \end{aligned} \quad (1.16)$$

mit der mittleren Besetzungszahl $\langle n \rangle$, welche einer Bose-Einstein-Verteilung entspricht. Für $k_B T \gg \hbar\omega$ ist $\langle n \rangle$ proportional zu $k_B T$, was dem klassischen Verhalten entspricht.

Berechnet man C_V mit dieser mittleren Energie erhält man

$$C_V = \left(\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3N\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}. \quad (1.17)$$

Für hohe Temperaturen ($k_B T \gg \hbar\omega$) ist die Exponentialfunktion annähernd

⁴Siehe z.B. [6]

$$1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T},$$

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3N\hbar\omega}{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} = 3Nk_B.$$

Der Ausdruck geht in das Gesetz von Dulong-Petit über.

Für die Betrachtung tiefer Temperaturen soll zunächst angenommen werden, dass die $3N$ Oszillatoren alle dieselbe Eigenschwingfrequenz ω_E besitzen. Diese Annahme wird als Einstein-Näherung bezeichnet.

Für die Wärmekapazität C_V^E im Einstein-Modell erhält man mit der Einstein-Temperatur $\Theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$,

$$C_V^E = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 1\right]^2}. \quad (1.18)$$

Für Temperaturen, die sehr viel höher sind als Θ_E geht diese Näherung nach wie vor in das Gesetz von Dulong-Petit über. Für Temperaturen weit unter Θ_E verhält sich die Wärmekapazität wie $\exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right)$. Sie zeigt eine starke Abnahme, aber nicht den manchmal im Experiment beobachteten T^3 -Verlauf.

Eine bessere Näherung stellt die Debye-Näherung dar. Dafür wird das Modell um eine mehratomige Basis erweitert. In einer s -atomigen Basis liegen dann $3sN$ anstatt $3N$ Moden vor. Zu jeder der N Zellen gibt es 3 akustische und $3s - 3$ optische Moden. Als akustische Moden werden jene bezeichnet, bei denen sich benachbarte Atome einer Basis gleichsinnig bewegen, während man unter optischen Moden gegensinnige Schwingungen versteht.

Die möglichen Schwingfrequenzen $\omega_{\mathbf{q}s}$ müssen nach den erlaubten \mathbf{q} -Vektoren und den s Polarisierungen unterschieden werden.

Für die Debye-Näherung geht man zunächst davon aus, dass bei niedrigen Temperaturen die Besetzung der optischen Moden vernachlässigbar ist und sich die verbliebenen drei akustischen Moden durch lineare Dispersionsrelationen $\omega_i = v_i q$ mit den zugehörigen Schallgeschwindigkeiten v_i annähern lassen. Damit nehmen Flächen konstanter Frequenz die Form von Kugeloberflächen an. Man wählt nun die Debye-Wellenzahl q_D so, dass die Integration über die Kugel mit Radius q_D genau N Wellenvektoren pro Dispersionszweig, also $3N$ Wellenvektoren, enthält. Da ein Zustand im \mathbf{q} -Raum ein Volumen von $(2\pi/L)^3$ einnimmt, ergibt sich

$$q_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (1.19)$$

Mit der Debye-Frequenz $\omega_D = v_s q_D$ und der Debye-Temperatur $\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$ erhält man unter Einbeziehung der gemachten Näherungen schließlich

$$C_V^D = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (1.20)$$

Für Temperaturen weit über der Debye-Temperatur geht das Debye-Modell wieder in das Gesetz von Dulong-Petit über. Für Temperaturen wesentlich unterhalb der Debye-Temperatur erhält man $\frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$, also die beobachtete T^3 -Abhängigkeit.

Die Debye-Temperatur kann also als Grenze zwischen klassischer und quantenmechanischer Betrachtung angesehen werden. Unterhalb von Θ_D „frieren“ die Moden ein, darüber werden sie angeregt.

1.2.2 Thermische Ausdehnung

Definitionen

Zur Beschreibung der thermischen Ausdehnung werden der Längen- und Volumenausdehnungskoeffizient definiert⁵,

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p, \quad (1.21)$$

$$\delta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.22)$$

Für isotrope Festkörper ist $\delta = 3\alpha$.

Die thermische Ausdehnung kann nicht mehr mit einem Modell, in dem von harmonischen Oszillatoren ausgegangen wird, beschrieben werden. Bei einem harmonischen Oszillator beträgt die mittlere Auslenkung, aufgrund der Symmetrie des Potentials, Null. Es kann daher zu keiner Längen- oder Volumenausdehnung kommen (siehe Abb. 1.1). Anstatt eines Potentials, das nur von quadratischen Termen der Auslenkung abhängt, werden nun auch Terme höherer Ordnung berücksichtigt,

$$U = U_0 + ax^2 - bx^3 - cx^4. \quad (1.23)$$

Der Term dritter Ordnung beschreibt die Asymmetrie im Potential benachbarter Atome, die durch die Abstoßung bei kleinen Abständen hervorgerufen

⁵Definitionen laut [6]

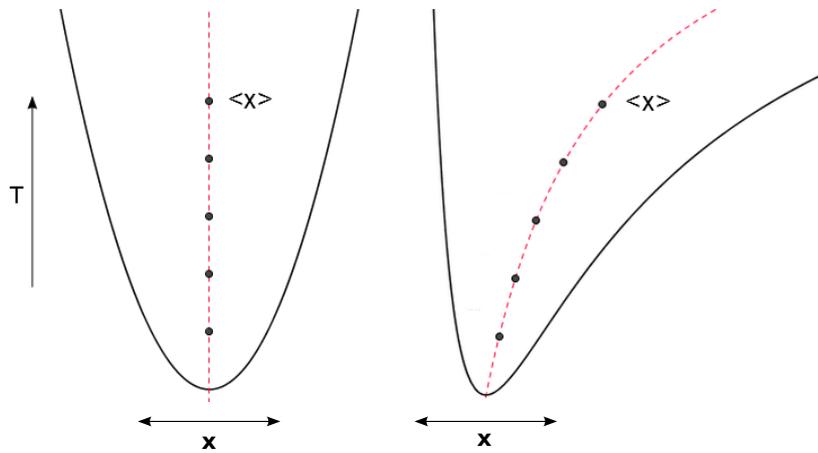


Abbildung 1.1: Bei einem harmonischen Potential (links) bleibt die mittlere Auslenkung $\langle x \rangle$ bei steigender Temperatur Null. Beim anharmonischen Potential (rechts) ist $\langle x \rangle$ von der Temperatur abhängig.

wird. Der Term vierter Ordnung beschreibt die Abschwächung bei großen Auslenkungen.

Man berechnet damit eine temperaturabhängige mittlere Auslenkung (siehe [6]),

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{U(x)}{k_B T}\right) dx} = \frac{3b}{4a^2} k_B T + \mathcal{O}[(k_B T)^2]. \quad (1.24)$$

Für spätere Betrachtungen ist es nützlich, den Ausdehnungskoeffizienten über die freie Energie F bzw. die Entropie S zu definieren. Man erhält⁶ mit dem Bulk-Modul B

$$B\delta = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \quad (1.25)$$

Zusammenhang mit der Wärmekapazität

Bei konstanter Entropie gilt

$$B\delta \frac{V}{C_V} = -\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V}\right)_S \equiv \Gamma(T, V). \quad (1.26)$$

Die so definierte Grüneisenfunktion Γ ist nur schwach temperaturabhängig und stellt einen Zusammenhang zwischen der Wärmekapazität und dem Volumenausdehnungskoeffizienten dar.

⁶Für die genaue Herleitung sowie die folgenden Definitionen siehe [7]

Setzt sich die Entropie aus mehreren Summanden zusammen (z.B. magnetisch, elektronisch, phononisch), dann kann man für jeden Anteil eine Grüneisenfunktion Γ_i bestimmen.

Mit den Gleichungen (1.13) und (1.25) sowie den Beziehungen

$$S = \sum_i S_i,$$

$$C_V = \sum_i \left(\frac{\partial S_i}{\partial \ln T} \right)_V = \sum_i C_i$$

definiert man

$$\Gamma_i = \frac{1}{C_i} \left(\frac{\partial S_i}{\partial \ln T} \right)_T. \quad (1.27)$$

Die in Gleichung (1.26) definierte Grüneisenfunktion erhält man als das mit den C_i gewichtete Mittel

$$\Gamma = \frac{\sum_i \Gamma_i C_i}{\sum_i C_i}. \quad (1.28)$$

Daraus erhält man zusammen mit Gleichung (1.26)

$$\delta = \Gamma \frac{C_V}{VB} = \frac{1}{VB} \sum_i \Gamma_i C_i. \quad (1.29)$$

Zu den Einflüssen durch Gitterschwingungen gibt es bei Metallen Beiträge von Leitungselektronen und magnetischer Momente zur Wärmekapazität sowie zur thermischen Ausdehnung. Über die obige Beziehung (1.29) erhält man

$$\delta = \delta_G + \delta_e + \delta_m = \frac{1}{VB} (C_G \Gamma_G + C_e \Gamma_e + C_m \Gamma_m). \quad (1.30)$$

1.2.3 Kristallfeldeffekt

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich hauptsächlich mit den thermischen Eigenschaften von magnetischen Materialien, insbesondere der Wärmekapazität und thermischen Ausdehnung von Verbindungen aus Selten-Erd-Metallen. Dabei spielt die Wirkung des Kristallfeldes auf die 4f-Ladung der Ionen eine wesentliche Rolle. Abhängig von der Kristallsymmetrie und dem Gesamtdrehimpuls j , hebt dieser Kristallfeldeffekt die Entartung des Grundzustandes bezüglich der magnetischen Quantenzahl m teilweise auf und beeinflusst physikalische Eigenschaften wie die Wärmekapazität oder die thermische Ausdehnung des Materials.

Kristallfeldaufspaltung

Zur Beschreibung eines freien Ions betrachtet man folgenden Hamilton-Operator:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{WW} + \mathcal{H}_{SB} + \mathcal{H}_{KF} \quad (1.31)$$

\mathcal{H}_0 beschreibt die Summe aus kinetischer Energie und dem effektiven radialen Potential $V(r_i)$,

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right). \quad (1.32)$$

\mathcal{H}_{WW} beschreibt die Wechselwirkung zwischen den Elektronen bzw. den Einfluss des Kernpotentials,

$$\mathcal{H}_{WW} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Ze^2}{r_i} - V(r_i) \right). \quad (1.33)$$

Die durch \mathcal{H}_{SB} berücksichtigte Spin-Bahn-Kopplung verursacht eine Aufspaltung des Grundzustandes,

$$\mathcal{H}_{SB} = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i. \quad (1.34)$$

Zur Beschreibung von Selten-Erd Ionen im Kristall wird die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses j herangezogen. Der Wert für j kann nach der dritten Hund'schen Regel ermittelt werden:

Den stabilsten Zustand erhält man mit

- $j = |l - s|$ für weniger als halb gefüllte Schalen
- $j = |l + s|$ für mehr als halb gefüllte Schalen
- $j = s$ für halb gefüllte Schalen ($l = 0$).

\mathcal{H}_{KF} berücksichtigt die Wechselwirkung eines Selten-Erd-Ions mit dem Kristallfeldpotential V_C , welches von den benachbarten Ionen erzeugt wird,

$$\mathcal{H}_{KF} = -|e| \sum_{i=1}^N V_C(\mathbf{r}_i). \quad (1.35)$$

Der Kristallfeldeffekt hebt, ähnlich der Wirkung eines Magnetfeldes (Zeeman-Effekt), die $(2j+1)$ -fache Entartung in des Grundzustandes $|l s j m_j = -j \dots j\rangle$ teilweise auf. Für ungerade Anzahlen von 4f-Elektronen ist j ein ganzzahliges Vielfaches von $1/2$ und der resultierende Zustand ist ein Dublett oder ein

Quartett. In diesem Falls spricht man von Kramer'schen Ionen.

Ist die Anzahl der Elektronen gerade, dann ist $j \in \mathbb{N}$ und die Entartung kann komplett aufgehoben sein. Meistens treten jedoch Mischungen aus Multipletts (bis Quartetts) auf.

Die Stärke und Art der Aufspaltung hängt von den Materialeigenschaften (z.B. Ladungsverteilung), dem Gesamtdrehimpuls j und der Kristallsymmetrie ab. Je höher die Symmetrie, desto stärker ist die Entartung. So treten Quartetts ausschließlich bei kubischen Gittern auf.

Für die Bestimmung des Kristallfeldpotentials V_C und daraus \mathcal{H}_{KF} , erhält man nach der Ableitung in [1]:

$$\mathcal{H}_{KF} = \sum_{l,m} B_l^m \mathcal{O}_l^m \quad (1.36)$$

Die Kristallfeldparameter B_l^m können entweder berechnet oder experimentell ermittelt werden. \mathcal{O}_l^m sind Stevens Operatoräquivalente, die sich aus Drehimpulsoperatoren zusammensetzen.

Für die Berechnung der Aufspaltung ist folgendes Eigenwertproblem für das Grundzustand-Multiplett zu lösen:

$$\mathcal{H}_{KF}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1.37)$$

Für Ce^{3+} -Ionen in einem hexagonalen Kristallsystem wird dies im Abschnitt 3.2 durchgeführt.

Einfluss kristallelektrischer Effekte auf die Wärmekapazität und thermische Ausdehnung

Der Kristallfeldeffekt wirkt sich als magnetischer Effekt auf die Wärmekapazität und die thermische Ausdehnung aus.

Bei Erhöhung der Temperatur werden die Zustände (Multipletts), die durch Kristallfeldaufspaltung erzeugt werden, nach und nach besetzt. Die magnetische Energie des Systems wird erhöht. Für die freie magnetische Energie erhält man

$$F = R \frac{\sum_{i=0}^m \Delta_i g_i \exp\left(\frac{\Delta_i}{k_B T}\right)}{\sum_{i=0}^m g_i \exp\left(\frac{\Delta_i}{k_B T}\right)}, \quad (1.38)$$

wobei g_i die Entartung des i -ten Zustandes und Δ_i die Energiedifferenz zum Grundzustand ist. Daraus berechnet man den sogenannten Schottky-Beitrag zur spezifischen Wärme mittels Gleichung (1.13).

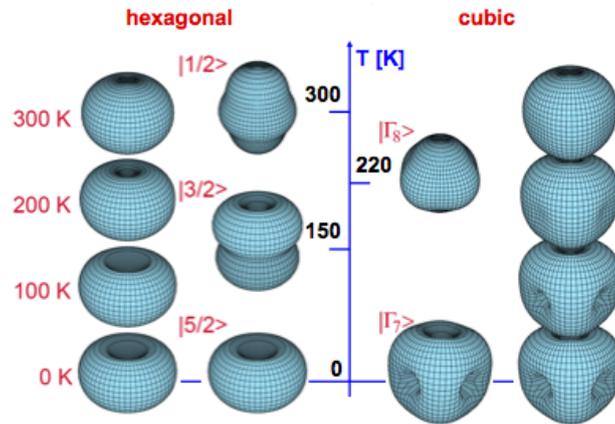


Abbildung 1.2: Die grafische Darstellung der 4f-Ladungsverteilung in Systemen aus Ce^{3+} , für kubische (rechts) und hexagonale Systeme (links). Die inneren Spalten zeigen die Verteilungen entsprechender Multipletts, die äußeren Spalten zeigen exemplarisch die temperaturbedingte Veränderung eines Multipletts (Grafik aus [1]).

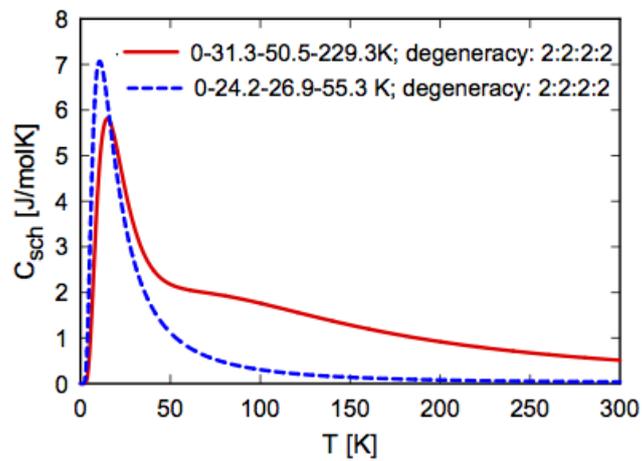


Abbildung 1.3: Die temperaturabhängige Wärmekapazität von Yb in einem hexagonalen System (Grafik aus [1]).

Durch Temperaturerhöhung oder Anlegen eines magnetischen Feldes wird die Ladungsverteilung im Inneren eines Kristallgitters verändert. Liegt Kristallfeld-Aufspaltung vor und ist die Temperatur hoch genug, so dass $k_B T$ größer ist als die maximale Aufspaltung Δ_{cf} , dann weist die Ladungsverteilung annähernd Kugelsymmetrie auf. Sinkt die Temperatur und damit $k_B T$ unter Δ_{cf} , dann wird die Ladungsverteilung, mit sinkender Temperatur nach und nach verformt. Dies bewirkt eine Kraft zwischen Gitter und 4f-Ladung, ähnlich der Wirkung eines angelegten magnetischen Feldes. Unterhalb der Néel-Temperatur wird dieser Effekt noch modifiziert und führt zu einem spontanen magnetostriktiven Effekt (siehe Abb. 1.4).

Die Berechnung erfolgt durch die elastische Energie E_{el} und den Hamilton-Operator \mathcal{H}_{KF} unter Berücksichtigung des Einflusses auf die Dehnung ϵ ,

$$E_{el} = \frac{V}{2} \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha\beta} \epsilon^\alpha \epsilon^\beta \quad (1.39)$$

$$\mathcal{H}_{KF} = \sum_{l,m,\mathbf{i}} B_l^m(\mathbf{i}, \bar{\epsilon}) \mathcal{O}_l^m(\mathbf{J}_\mathbf{i}). \quad (1.40)$$

Nach der Herleitung in [1] erhält man daraus für die Dehnung,

$$\epsilon_{KF}^\alpha = -\frac{1}{V} \sum_{\beta,\mathbf{i}} s^{\alpha\beta} B_{l(\alpha)}^m(\mathbf{i}) \langle \mathcal{O}_l^m(\mathbf{J}_\mathbf{i}) \rangle_T, \quad (1.41)$$

mit den magnetoelastischen Konstanten $B_{l(\alpha)}^m(\mathbf{i})$.

Wie in [1] beschrieben, kann die thermische Ausdehnung mit einem einfacheren Modell gut angepasst werden. Es genügt, die thermischen Erwartungswerte $\langle \mathcal{O}_l^m(\mathbf{J}_\mathbf{i}) \rangle_T$, also die Besetzungswahrscheinlichkeiten der aufgespaltenen Zustände, zu berechnen und mit geeigneten Parametern A^α , B^α an die Messung anzupassen.

Für Cer-Ionen in einem hexagonalen System genügen die Achsen $\alpha \in \{a, c\}$ sowie die Operatoren zweiter und vierter Ordnung (siehe Abschnitt 3.2), für tetragonale Systeme erhält man zusätzlich \mathcal{O}_4^4 . Insgesamt erhält man:

$$\epsilon_{KF}^\alpha = A^\alpha \langle \mathcal{O}_0^2(\mathbf{J}_\mathbf{i}) \rangle_T + B^\alpha \langle \mathcal{O}_0^4(\mathbf{J}_\mathbf{i}) \rangle_T + C^\alpha \langle \mathcal{O}_4^4(\mathbf{J}_\mathbf{i}) \rangle_T. \quad (1.42)$$

Der thermische Erwartungswert kann nach Lösen des Eigenwertproblems

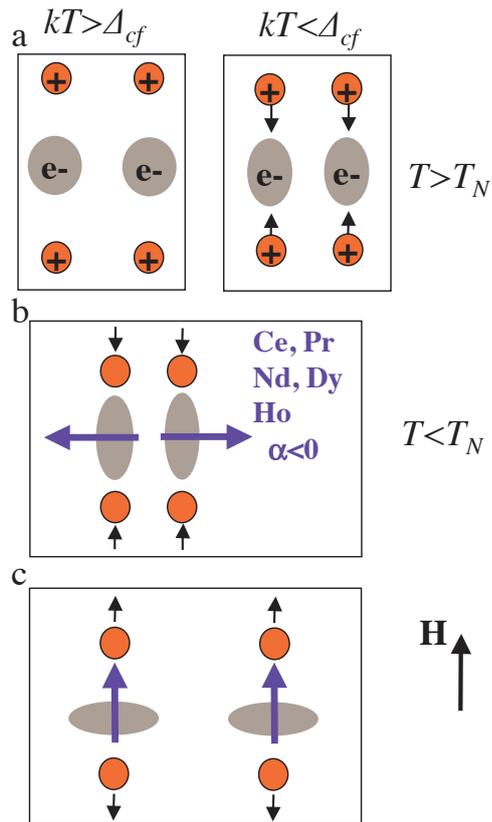


Abbildung 1.4: Veränderung der Ladungsverteilung durch Kristallfeldaufspaltung und dadurch bewirkte Kräfte auf das Gitter. Kräfte sind durch kleine Pfeile, magnetische Momente durch große Pfeile dargestellt. In a) über der Néel-Temperatur, in b) unterhalb am Beispiel für Materialien mit Stevens-Faktor $\alpha < 0$. Bild c) illustriert, wie ein Magnetfeld die Auswirkung aufheben kann (Grafik aus [1]).

(1.37) berechnet werden.

$$\langle \mathcal{O}_l^m(\mathbf{J}_i) \rangle_T = \sum_{\mathbf{i}} \frac{\exp(-E_i/k_B T)}{\sum_{\mathbf{i}} \exp(-E_i/k_B T)} \langle \mathbf{i} | \mathcal{O}_l^m(\mathbf{J}_i) | \mathbf{i} \rangle = \sum_{\mathbf{i}} f_i \langle \mathbf{i} | \mathcal{O}_l^m(\mathbf{J}_i) | \mathbf{i} \rangle, \quad (1.43)$$

$$\text{mit } f_i = \frac{\exp(-E_i/k_B T)}{\sum_{\mathbf{i}} \exp(-E_i/k_B T)}, \quad (1.44)$$

wobei E_i der Energieeigenwert des Eigenzustandes $|\mathbf{i}\rangle$ ist.

2 Das Programm

Das Programm zur Berechnung des Feldeffekts auf die thermische Ausdehnung wurde mit Mathematica erstellt. Es umfasst ein Unterprogramm für die Berechnung der Eigenwerte sowie die daraus folgenden thermischen Erwartungswerte der Stevens Operatoren und ein Arbeitsblatt, in dem die Parameter eingegeben werden können und die Ausgabe erfolgt.

Die Stevens Operatoren werden von einem weiteren Unterprogramm (OO.m) zur Verfügung gestellt. Es stammt bereits aus einer früheren Diplomarbeit von Dieter Werner⁷.

2.1 EXPAND.m

Das Modul EXPAND.m stellt die wesentlichen Funktionen, die zur Berechnung des Modells erforderlich sind, bereit.

Grundlage ist das in Abschnitt 1.2.3 beschriebene Modell und Gleichung (1.42) zur Berechnung des Kristallfeldeinflusses auf die thermischen Ausdehnung.

Dazu wird zunächst das Eigenwertproblem (1.37) im Abschnitt „Matrixelemente“ gelöst (siehe Abb. 2.1). Die Energieeigenwerte werden auf das Minimum bezogen und als Energielevel EL gespeichert.

Anschließend wird die Funktion $iO_i[\text{Operatormatrix}, \text{Eigenvektor}]$ zur Berechnung von Matrixelementen der Form $\langle \mathbf{i} | \mathcal{O} | \mathbf{i} \rangle$, wobei \mathbf{i} ein Eigenzustand und \mathcal{O} ein Operator ist, definiert.

Die Liste OpT enthält diese Matrixelemente mit allen Operatoren einer Liste Op mit den Eigenvektoren.

Im Abschnitt „Zustandssumme“ wird die Summe im Nenner des Bruches f_i in Gleichung (1.43) berechnet. Sie wird im Abschnitt „Gewichtsfaktoren“ zur Berechnung der f_i weiterverwendet und dient zu deren Normierung.

Im Abschnitt „therm. Erwartungswerte“ wird die Liste EwO $[T]$, die Liste der thermischen Erwartungswerte aller Operatoren der Liste Op, abhängig von der Temperatur T definiert.

Damit wird abschließend die aufrufbare Funktion Eps $[T]$ gebildet. Die Liste Ki dient möglicher Anpassungen und die Liste Para beinhaltet die Parameter in Formel (1.42) in derselben Reihenfolge wie die Operatoren in Op.

2.2 Arbeitsblatt

Die Eingabe der Parameter erfolgt nach Abbildung (2.2). Zuerst wird die Variable dir als Pfad zum Verzeichnis, in dem die Unterprogramme OO.m

⁷Diplomarbeit am Institut für Festkörperphysik der Technischen Universität Wien

```

Clear[iOi,zus,f,EwO,Oi,OpT, bk, beta,EVs,Ews,Eps,EL];

(*Boltzmann Konstante*)
bk=1 (*1.380658 10^-23*);

beta[t_]:=1/(bk t);

(*Matrixelemente*)
EVs=Chop[Eigenvalues[N[vc]],0.01];
Ews=Chop[Eigenvalues[N[vc]],0.01];
EL=Ews-Min[Ews];
Oi[A_List,B_List]:=Table[Sum[A[[i,k]]*B[[k,j]],
    {k,Length[A[[i]]}],{i,Length[A]},{j,Length[B[[i]]]};
iOi[A_List,B_List]:=Oi[List[B],Oi[A,Transpose[List[B]]]];
OpT:=Table[iOi[Op[[i]],EVs[[k]]][[1,1]},{i,Length[Op]},{k,Length[EVs]};

(*--- Zustanssumme z=∑ exp (-Ei/kT) ---*)
zus[t_]:=Sum[Exp[-EL[[i]]/(bk t)],
    {i,maxind}];

(*--- Gewichtungsfaktoren fi ---*)
f[t_]:=Table[Exp[-EL[[i]]/(bk t)]/zus[t],{i,Length[EL]};

(*--- therm. Erwartungswert ---*)
EwO[t_]:= Table[Sum[f[t][[i]] OpT[[j,i]},{i,Length[EL]},{j,Length[Op]};

(*--- Epsilon(T) ---*)
Eps[t_]:= Sum[Ki[[i]] Para[[i]] EwO[t][[i]},{i,Length[Para]};

```

Abbildung 2.1: Der Programmcode des Moduls EXPAND.m. Eine Beschreibung der Funktionen findet man im Text.

```

(*Enter the appropriate path of working directory
... OO.m and EXPAND.ma will be used*)
dir = "/home/pmueller/CEF/Mathematica/";
AppendTo[$Path, dir];
Clear[Op, A];

(*Input parameters:*)
b2 = -0.4972 * 11.7;
b4 = 0.0418 * 11.7;
b44 = 0.2314 * 11.7;

Para = {1, 1, 1};

J = 5 / 2;

<< "OO.M";
vc = b2 o20 + b4 o40 + b44 o44;
zustand;

<< "EXPAND.m";

```

Abbildung 2.2: Beispiel der Parametereingabe des Arbeitsblattes für tetragonale Systeme. Die Kristallfeldparameter wurden den aus einer Messung der inelastischen Neutronenstreuung bestimmt.

```

(*Thermische Erwartungswerte der OStevens-Operatoren
  Verwendete Operatoren als Liste Op:*)
Op = {o20, o40, o44};

(*Parameter für Epsilon als Liste:*)
Ki = {K1, K2, K3};

(*Thermische Erwartungswerte, Eigenwerte und Energielevel:*)
EwO[t];
EL;
Ews;

```

Abbildung 2.3: Beispiel der Verwendung der Funktionen von EXPAND.m im Arbeitsblatt.

und EXPAND.m liegen, definiert.

Die Kristallfeldparameter werden der Reihe nach in Kleinbuchstaben „blm“ angegeben, wobei $l = 0$ weggelassen wird (die in Abb. (2.2) angegebenen Parameter dienen als Beispiel).

In der Liste Para werden die Parameter A^α bzw. B^α für eine Achse α , wie in Gleichung (1.42) definiert ist, angegeben. Die Reihenfolge muss dabei mit der weiter unten definierten Liste Op übereinstimmen.

Mit J wird die Gesamtdrehimpulsquantenzahl j des jeweiligen Ions angegeben (im Beispiel Cer mit $j = 5/2$).

Anschließend wird das Unterprogramm OO.m aufgerufen. Als vc wird der Hamiltonoperator des Kristallfeldes laut Gleichung (1.37) angegeben. Die Benennung der Stevens Operatoren entspricht der Benennung der Kristallfeldparameter.

Unter dem Abschnitt „Verwendete O als Liste Op“ werden die Stevens Operatoren, die zur Definition von vc verwendet wurden, angegeben. Die Reihenfolge muss mit der Liste Para übereinstimmen.

Im Abschnitt „Parameter für Epsilon“ können eventuelle Anpassungsparameter angegeben werden. Auch ihre Reihenfolge muss mit der Reihenfolge in den Listen Para bzw. Op zusammenpassen.

Die Liste EwO kann mit eckigen Klammern in Abhängigkeit von der Temperatur ausgegeben werden. Außerdem werden die Eigenwerte Ews und die Energielevel EL angegeben (Abbildung 2.3). Die Funktion Eps $[T]$ kann nach der korrekten Eingabe aller Parameter und Operatoren abhängig von der

```

(*Epsilon(T)*)
Eps[t]
(*Plot[Eps[t],{t,0,300}]*)

$$\left( -\frac{16. e^{-234.279/t}}{2 e^{-234.279/t} + 2 e^{-152.882/t} + 2 e^{0./t}} + \frac{11.7337 e^{-152.882/t}}{2 e^{-234.279/t} + 2 e^{-152.882/t} + 2 e^{0./t}} + \frac{4.26633 e^{0./t}}{2 e^{-234.279/t} + 2 e^{-152.882/t} + 2 e^{0./t}} \right) K1 +$$


$$\left( \frac{240. e^{-234.279/t}}{2 e^{-234.279/t} + 2 e^{-152.882/t} + 2 e^{0./t}} - \frac{45.3265 e^{-152.882/t}}{2 e^{-234.279/t} + 2 e^{-152.882/t} + 2 e^{0./t}} - \frac{194.673 e^{0./t}}{2 e^{-234.279/t} + 2 e^{-152.882/t} + 2 e^{0./t}} \right) K2 +$$

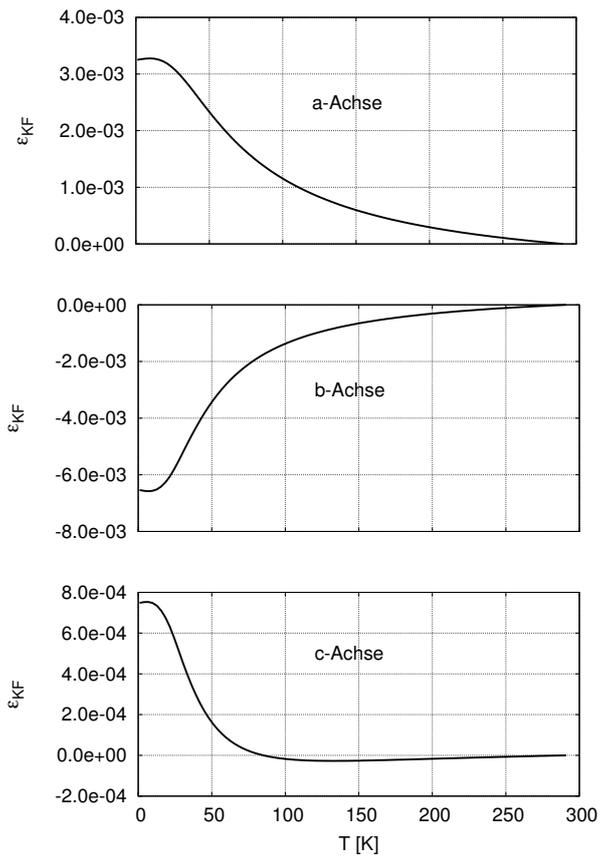

$$\left( \frac{51.0019 e^{-152.882/t}}{2 e^{-234.279/t} + 2 e^{-152.882/t} + 2 e^{0./t}} - \frac{51.0019 e^{0./t}}{2 e^{-234.279/t} + 2 e^{-152.882/t} + 2 e^{0./t}} \right) K3$$


```

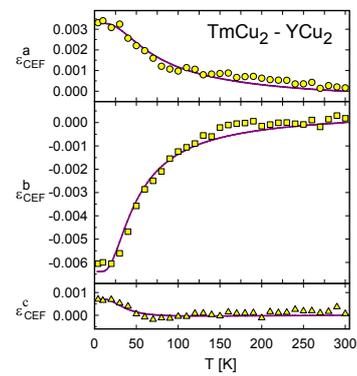
Abbildung 2.4: Beispiel der Ausgabe des Programmes.

Temperatur ausgegeben oder geplottet werden. In Abbildung (2.4) ist das an einem Beispiel ohne reale Parameter dargestellt.

Um das Programm zu testen, wurde es auf die Messung von TmCu_2 (orthorhombisch, $j = 6$) in Ref. [1] angewendet. Dazu wurden die dort angegebenen Kristallfeldparameter sowie die weiteren Parameter für die thermische Ausdehnung für die a-, b- und c-Achse verwendet. Das Ergebnis ist in Abbildung (2.5 a) dargestellt und entspricht der Darstellung in Ref. [1].



(a) Ausgabe des Programms



(b) Grafik aus Ref. [1]

Abbildung 2.5: Vergleich zwischen der Ausgabe des Programms EXPAND.m (a) und der in Ref. [1] gemessenen Differenz der thermischen Ausdehnung von TmCu_2 und YCu_2 (b), beide bezogen auf 300 K. Die durchgezogene Linie zeigt jeweils das Ergebnis des Modells.

3 Messung des Kristallfeldeinflusses auf die thermische Ausdehnung

Ce_2NiSi_3 kristallisiert in einer ungeordneten Variante des hexagonalen Struktur-Typs AlB_2 . Außerdem tritt, anders als bei anderen Verbindungen der Form R_2TM_3 (mit R für ein Selten-Erd-Element, T für ein d-Übergangsmetall und M für ein p-Block-Element), antiferromagnetische Ordnung unter 3.2 K auf. Messungen in Ref. [8] weisen auf antiferromagnetische Ordnung der magnetischen Momente von Cer innerhalb der a-b-Ebene des hexagonalen Gitters sowie einer kleinen ferromagnetischen Komponente hin. Es wurde aber auch festgestellt, dass diese magnetische Struktur sehr empfindlich auf äußere Felder reagiert. Zudem wurden Hinweise auf Kondo-Wechselwirkung mit einer charakteristischen Temperatur $T_K \sim 8$ K festgestellt (siehe [8]).

CePt_3Si kristallisiert in der tetragonalen CePt_3B -Typ Struktur mit $a = 4,00433$ Å und $c = 5.07547$ Å (laut [9]). Zudem handelt es sich um einen Supraleiter ($T_C = 0.75$ K) mit Triplet-Paaren, obwohl keine Inversionssymmetrie des Gitters vorliegt. Messungen der spezifischen Wärme und kritischen Magnetfeldstärken weisen auf eine Cooperpaarbildung durch schwere Fermionen hin. Bei etwa 2.2 K tritt außerdem antiferromagnetische Ordnung auf (siehe [4]). Messungen in Ref. [4] zeigen die Koexistenz von magnetischer Ordnung und Supraleitung innerhalb mikroskopischer Größenordnungen.

Gemessen wurde jeweils die thermische Ausdehnung entlang der a-Achse und der c-Achse im Temperaturbereich 4.5 K bis 270 K von Ce_2NiSi_3 und CePt_3Si , für die jeweils ein Einkristall als Probe verwendet wurde. Als Vergleichsproben wurden polykristallines La_2NiSi_3 bzw. LuPt_3Si und LaPt_3B gemessen. Um die Einkristalle mit den Polykristallen vergleichen zu können wurde über die Ergebnisse der einzelnen Achsen entsprechend $(1/3 c + 2/3 a)$ gewichtet gemittelt.

Die Einzelheiten zu den verwendeten Verfahren und Messgeräten sowie die Ergebnisse der Messungen sind im folgenden Kapitel angegeben.

3.1 Berechnung des phononischen und elektronischen Anteils

In realen Festkörpern können oft weder das Einstein-, noch das Debye-Modell für eine zufriedenstellende Beschreibung herangezogen werden. Das Einsteinmodell geht von konstanten Phononenfrequenzen aus, was im realen Festkörper nicht auftritt. Das Debye-Modell unterdrückt, aufgrund der gemach-

ten Vereinfachungen, einige Frequenzen (siehe z.B. [6]). Da wir uns nur für den Beitrag des Kristallfeldeffekts interessieren, muss für die Auswertung der Messungen der phononische und elektronische Anteil von den Messdaten abgezogen werden. Dies kann entweder durch eine Vergleichsmessung mit einer nicht magnetischen aber ansonsten hinreichend ähnlichen Probe (isostrukturelle Kristallsysteme) geschehen oder man kann die zusätzlichen Anteile mit dem folgenden, einfachen Modell⁸ berechnen.

Anstatt einer aufwändigen Berechnung mittels Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie, welche man auf die Drei- und Vier-Phononen-Wechselwirkungen anwendet, werden diese mit einem anharmonischen Potential simuliert.

$$V(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4 \quad (3.1)$$

Wie auch schon in Gleichung (1.24) beschrieben, wird damit die mittlere Auslenkung berechnet. Diesmal werden jedoch auch Terme bis zur dritten Ordnung von $(k_B T)$ in Betracht gezogen. Man erhält

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} (k_B T) [1 - G(k_B T) - F(k_B T)^2], \quad (3.2)$$

mit $G = \frac{15}{16} \frac{g^2}{c^3} - \frac{8f}{c^2}$ und $F = \frac{35}{16} \left(\frac{15}{4} \frac{g^2 f}{c^5} + \frac{3f^2}{c^4} \right)$. In dieser Näherung wird für optische Moden das Einstein-Modell und für akustische Moden das Debye-Modell herangezogen, außerdem wird $k_B T$ durch die mittlere Energie eines quantenmechanischen Oszillators ersetzt und ein elektronischer Beitrag, welcher durch γ beschrieben wird, hinzugefügt.

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_T &= \frac{\bar{\gamma}}{2} T^2 + \frac{3g}{4c^2} [\epsilon - G\epsilon - F\epsilon^2], \quad (3.3) \\ \epsilon &= \left(\frac{3}{p} \right) 3k_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{z^3 dz}{e^z - 1} + \left(\frac{p-3}{p} \right) \frac{k_B \Theta_E}{e^{\Theta_E/T} - 1}. \end{aligned}$$

Dabei ist p die mittlere Anzahl der Phononen-Zweige, die über den ganzen Temperaturbereich angeregt sind. Damit berechnet man die relative Längenänderung,

$$\frac{\Delta L}{L(T_0)} = \frac{\langle x \rangle_T - \langle x \rangle_{T_0}}{x_0}. \quad (3.4)$$

Das Ergebnis wird mittels Least-Squares-Fit Verfahren an die gemessene relative Längenänderung angepasst. Die Parameter dafür sind $g' = g/(c^2 x_0)$, $f' = f/c^2$, $g'' = g^2/c^3$, die Debye-Temperatur Θ_D , die Einstein-Temperatur Θ_E , p und $\bar{\gamma}$.

⁸Siehe [3]

3.2 Kristallfeldaufspaltung von Ce in tetragonalen und hexagonalen Systemen

Die Proben wurden mittels Laue-Verfahren untersucht, um die Kristallstruktur zu bestätigen und zu orientieren. Es wurde eine hexagonale (Ce_2NiSi_3) bzw. tetragonale (CePt_3Si) Symmetrie bestätigt.

Im Fall einer hexagonalen Symmetrie erhält man folgenden Hamilton-Operator:

$$\mathcal{H}_{KF} = B_2^0 \mathcal{O}_2^0 + B_4^0 \mathcal{O}_4^0 + B_6^0 \mathcal{O}_6^0 + B_6^6 \mathcal{O}_6^6 \quad (3.5)$$

Für Cer ($j = 5/2$) verschwinden die Kristallfeldeffekt-Parameter der 6. Ordnung (siehe [1]), weshalb sich der Ausdruck vereinfacht auf

$$\mathcal{H}_{KF} = B_2^0 \mathcal{O}_2^0 + B_4^0 \mathcal{O}_4^0. \quad (3.6)$$

Mit der Vereinfachung $X = j(j+1)$ sind die Stevens Operatoren definiert als

$$\mathcal{O}_2^0 = [3J_z^2 - X], \quad (3.7)$$

$$\mathcal{O}_4^0 = [35J_z^4 - (30X - 25)J_z^2 + 3X^2 - 6X]. \quad (3.8)$$

Ce^{3+} -Ionen weisen einen Gesamtdrehimpuls von $j = 5/2$ auf. Die Stevens Operatoren sind untenstehende 6×6 -Matrizen:

$$\mathcal{O}_2^0 = \begin{pmatrix} 10 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 10 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

$$\mathcal{O}_4^0 = \begin{pmatrix} 60 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -180 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 120 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 120 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -180 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 60 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Für die Eigenzustände erhält man die drei Dubletts

$$\begin{aligned} |\Gamma_7\rangle &= |\pm 1/2\rangle, \\ |\Gamma_8\rangle &= |\pm 5/2\rangle, \\ |\Gamma_9\rangle &= |\pm 3/2\rangle. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Durch lösen des Eigenwertproblems,

$$\mathcal{H}_{KF}|\Gamma_i\rangle = E_i|\Gamma_i\rangle \quad (3.12)$$

erhält man die zugehörigen Energieeigenwerte

$$\begin{aligned} E_7 &= -8B_2^0 + 120B_4^0 \\ E_8 &= 10B_2^0 + 60B_4^0 \\ E_9 &= -2B_2^0 - 180B_4^0. \end{aligned}$$

Für tetragonale Cer-Systeme folgt für den Hamilton-Operator,

$$\mathcal{H}_{KF} = B_2^0\mathcal{O}_2^0 + B_4^0\mathcal{O}_4^0 + B_4^4\mathcal{O}_4^4, \quad (3.13)$$

und für $\mathcal{O}_4^4 = \frac{1}{2}[J_+^4 + J_-^4]$ erhält man mit den Leiter-Operatoren („ladder operators“) J_+ und J_- definiert nach [1]:

$$\mathcal{O}_4^4 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 12\sqrt{5} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 12\sqrt{5} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 12\sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 12\sqrt{5} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.14)$$

Das Modell zur Berechnung des Kristallfeldeffekts auf die thermische Ausdehnung wurde bereits in Abschnitt 1.2.3 beschrieben.

3.3 Messung der thermischen Ausdehnung

3.3.1 Messaufbau

Die Messungen wurden in einem Kryostaten, der mit flüssigem Helium betrieben wird, und einem kapazitiven Dilatometer durchgeführt. Abbildung (3.1) zeigt die genaue Anordnung und verwendeten Geräte. Das Dilatometer (siehe [2]) wurde speziell für die Messung von Magnetostriktion und thermischer Ausdehnung von sehr kleinen Proben (1 mm^3) konzipiert. Die thermische Ausdehnung wird relativ zur Ausdehnung des Dilatometer selbst gemessen, welches aus Silber besteht. Dieses Material zeigt ein sehr gutes Verhältnis zwischen Wärmekapazität und Wärmeleitung. Die Isolatoren bestehen aus Saphir, das nur geringe thermische Ausdehnung und bei tiefen Temperaturen eine gute Wärmeleitung aufweist.

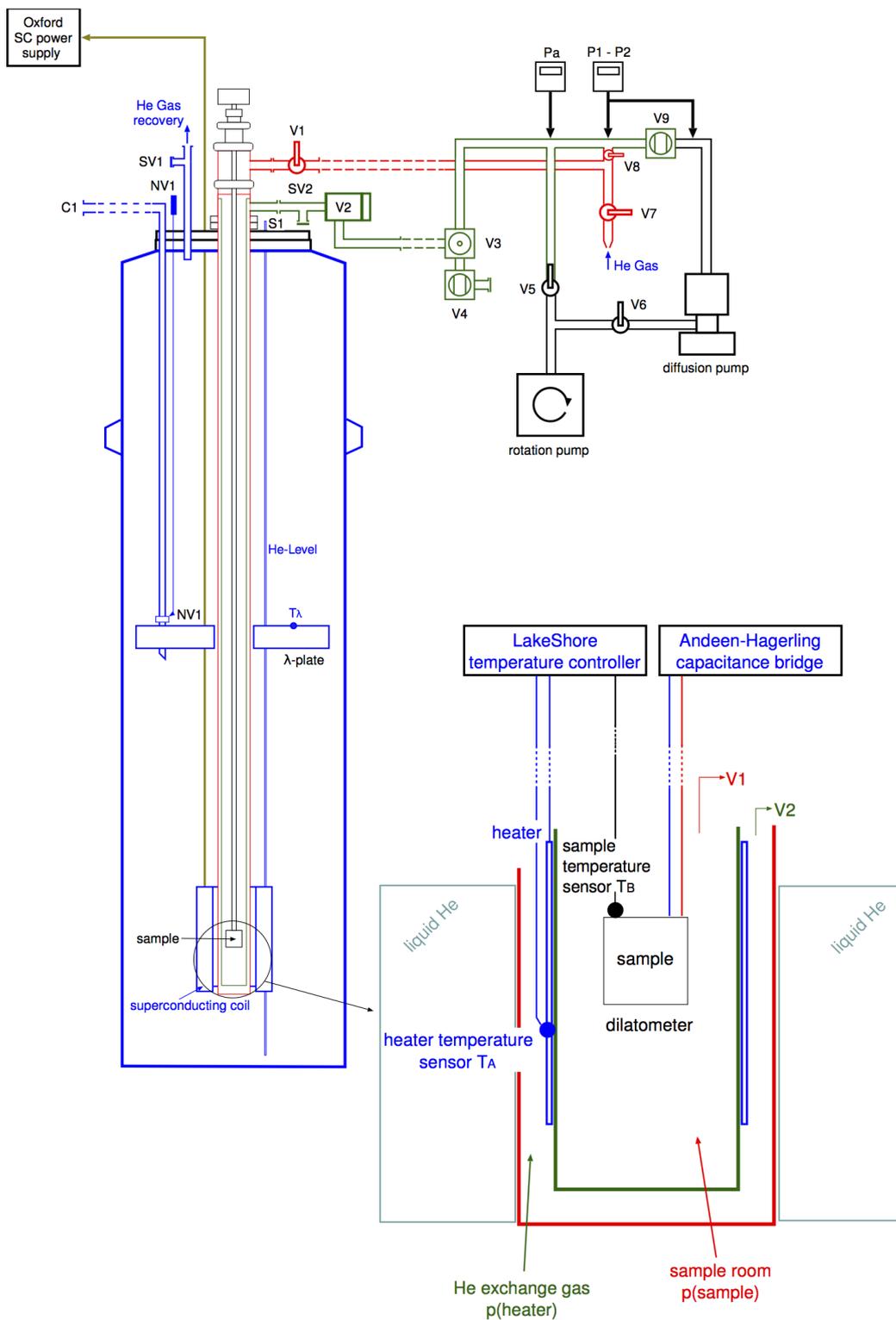


Abbildung 3.1: Anordnung und Aufbau für die Messungen der thermischen Ausdehnung.

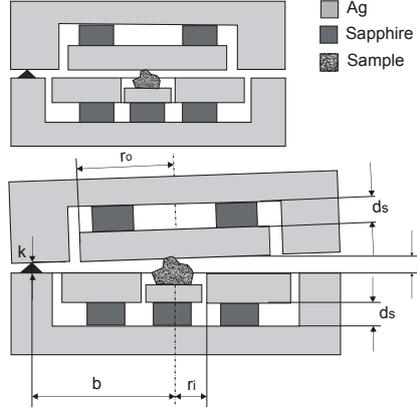


Abbildung 3.2: Schematische Zeichnung des Dilatometers mit eingebauter Probe.

Gemessen wird die Kapazität $C(T)$, aus der die Spaltweite $d(T)$, unter Berücksichtigung der Temperatureinflüsse auf das Messgerät selbst, mit numerischen Verfahren aus folgender Formel berechnet wird:

$$C(T) = \frac{2\epsilon_0}{d(T)} \left[A_o(T) \frac{1 - \sqrt{1 - \gamma_o^2}}{\gamma_o^2} - A_i(T) \frac{1 - \sqrt{1 - \gamma_i^2}}{\gamma_i^2} \right], \quad (3.15)$$

$$\gamma_o = \frac{r_o}{b} \left[\frac{k(T)}{d(T)} - 1 \right], \quad (3.16)$$

$$\gamma_i = \frac{r_i}{b} \left[\frac{k(T)}{d(T)} - 1 \right]. \quad (3.17)$$

Wobei r_o der äußere Plattenradius, r_i der innere Plattenradius und b der Abstand zwischen Kondensatormitte und Drehpunkt (Spitzenlager, siehe Abb. 3.2) ist und

$$k(T) = k(T_0) + 2d_s \left[\frac{\Delta_{Ag\ lit}}{l}(T) - \frac{\Delta_{Sapphire}}{l}(T) \right]. \quad (3.18)$$

$k(T_0)$ ist der Abstand am Drehpunkt bei $T_0 = 300$ K, d_s ist die Dicke der Saphirscheiben und $(\Delta_{Ag\ lit}/l)(T)$ bzw. $(\Delta_{Sapphire}/l)(T)$ sind Literaturwerte für die thermische Ausdehnung von Silber bzw. Saphir.

Ein wesentlicher Vorteil dieser Anordnung ist, dass die Kondensatorplatten nicht parallel sein müssen.

Die Temperatur am Dilatometer wird im Kryostaten mittels Austauschgas und einem Heizer gesteuert (siehe Detailzeichnung in Abb. 3.1). Während der Messung muss der Druck des Austauschgases angepasst und mit einer sanften Temperaturrampe geheizt werden, um das Messgerät in einem quasistatischen Zustand zu halten.

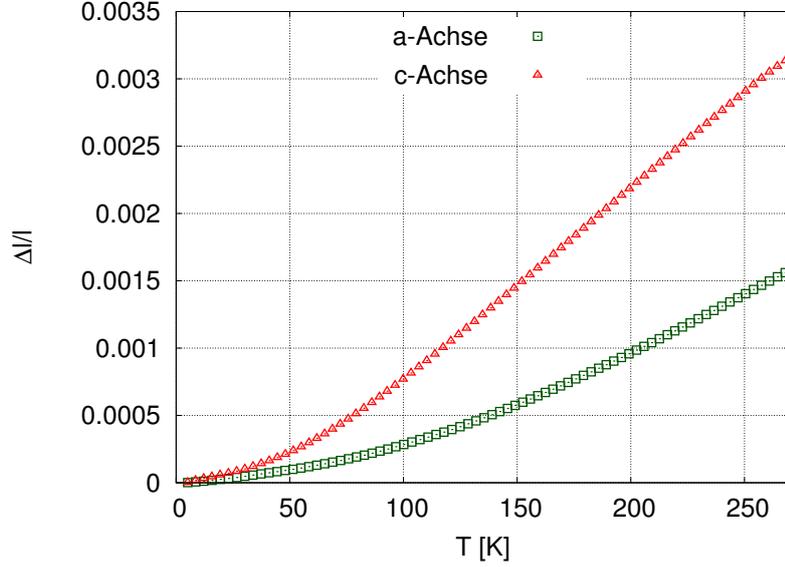


Abbildung 3.3: Relative Längenänderung von Ce_2NiSi_3 entlang der a-Achse und der c-Achse.

3.3.2 Ce_2NiSi_3

Der Einkristall wurde mittels Kristallziehverfahren nach Czochralski in einem Tetra-Arc Lichtbogenofen der polnischen Akademie der Wissenschaften hergestellt. Es handelt sich um Cer in einem hexagonalen Nickel-Silizium-Kristallsystem mit $a = 4.045 \text{ \AA}$ und $c = 4.283 \text{ \AA}$.

Als nicht-magnetische Vergleichsprobe wurde La_2NiSi_3 verwendet, welches ein isostrukturelles Kristallsystem (siehe z.B. die Messungen in Ref. [8]) mit $a = 4.068 \text{ \AA}$ und $c = 4.375 \text{ \AA}$ aufweist. Von dieser La-basierten Probe wird angenommen, dass sie die elektronischen und phonischen Anteile in der thermischen Ausdehnung gut approximiert, so dass aus der Differenz,

$$(\Delta l/l)(\text{Ce}_2\text{NiSi}_3) - (\Delta l/l)(\text{La}_2\text{NiSi}_3), \quad (3.19)$$

die magnetischen Anteile errechnet werden können. Für die Berechnung wurde aus den beiden Achsen entsprechend gewichtet nach $1/3 c + 2/3 a$ gemittelt.

Zudem wurde mit einem Debye-Modell (siehe Abschnitt 3.1 unter Vernachlässigung des Einstein-Beitrags) durch ein Least-Squares-Fit Verfahren des gemessenen $(\Delta l/l)(\text{Ce}_2\text{NiSi}_3)$ der elektronische und phononische Beitrag auf Grundlage eines theoretischen Zuganges entfernt. Für La_2NiSi_3 ergab der Least-Squares-Fit eine Debye-Temperatur von 549 K, was aber im Widerspruch zu den Ergebnissen von Szlawska und Kaczorowski [8] steht.

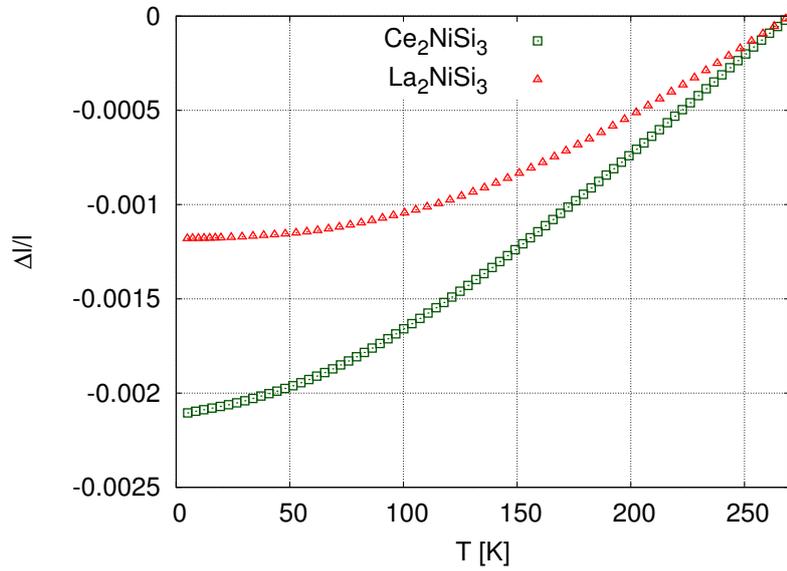


Abbildung 3.4: Relative Längenänderung von Ce_2NiSi_3 gewichtet aus den Achsen und La_2NiSi_3 bezogen auf die Länge bei 270 K.

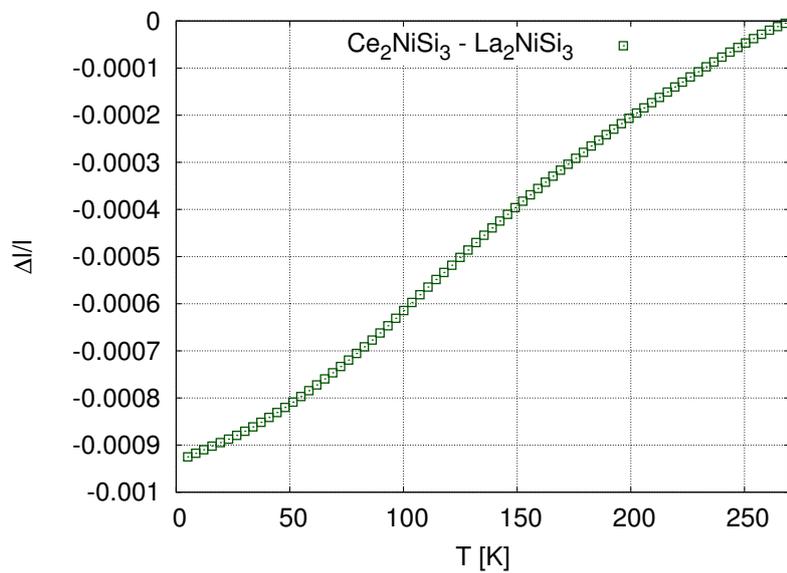


Abbildung 3.5: Differenz der relative Längenänderung zwischen Ce_2NiSi_3 und La_2NiSi_3 bezogen auf die Länge bei 270 K.

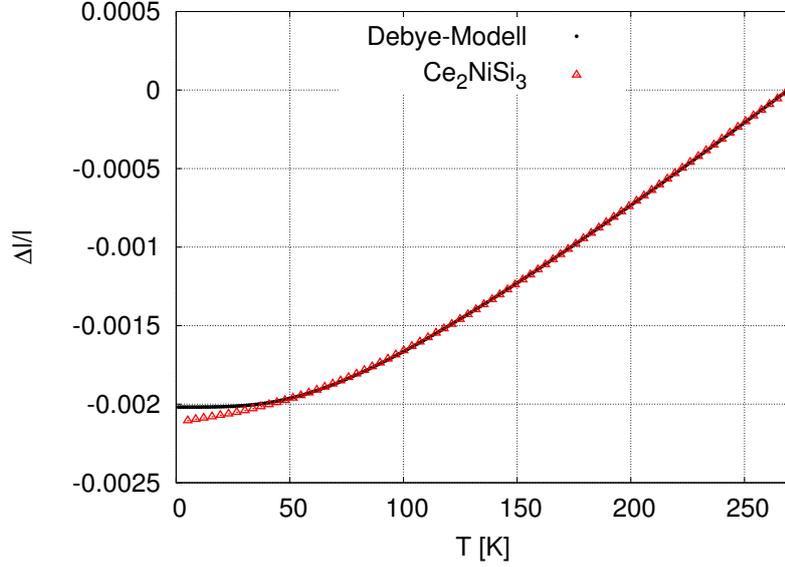


Abbildung 3.6: Least-Squares-Fit mit dem Debye-Modell von Ce_2NiSi_3 . Die ermittelte Debye-Temperatur beträgt 271.3 K.

Mittels Least-Squares-Fit und unter der Annahme, dass $|\pm 3/2\rangle$ das Grundzustandsduplett ist, ergab sich eine Anpassung an die gemessene Kurve, wie sie in Abbildung (3.7) dargestellt ist, und einen Kristallfeldbeitrag zur thermischen Ausdehnung,

$$\begin{aligned} \epsilon_{KF}(T) = & \left(\frac{20e^{-a/T}}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} - \frac{4e^{-b/T}}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} - \frac{16}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} \right) K_1 \\ & + \left(\frac{120e^{-a/T}}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} - \frac{360e^{-b/T}}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} + \frac{240}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} \right) K_2, \end{aligned} \quad (3.20)$$

mit $a = 354$ K und $b = 342$ K. Wobei die Parameter

$$\begin{aligned} K_1 &= 1.19388, \\ K_2 &= 0.0795847, \\ B_2^0 &= 17.4611 \text{ K}, \\ B_4^0 &= -0.873199 \text{ K}, \end{aligned}$$

ermittelt wurden. Dies war allerdings nur möglich, da in einem hexagonalen Kristallsystem nur „reine“ Eigenzustände auftreten und bei Cer-Ionen mit $j = 5/2$ nur zwei Kristallfeldparameter relevant sind. Das Least-Squares-Fit Verfahren liefert abhängig von den Startwerten sehr viele verschiedene Lösungen, die meist zu unrealistisch hohen Kristallfeldaufspaltungen von über

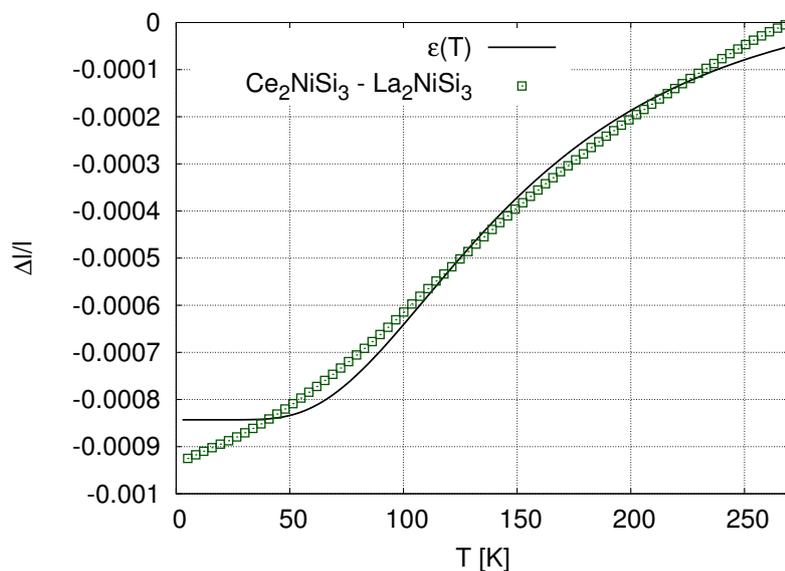


Abbildung 3.7: Die berechnete thermische Ausdehnung mit der gemessenen Differenz. Das Ergebnis des Least-Squares-Fits entspricht einem Duplett bei 342 K und einem bei 354 K.

2000 K führen. Das obenstehende Ergebnis stellt die einzige realistische Lösung dar, die gefunden werden konnte. Jedoch ist diese Vorgangsweise zur Bestimmung der Kristallfeldparameter unüblich.

Messungen der spezifischen Wärme von Ce_2NiSi_3 in Ref. [8] lassen schließen, dass die Besetzung der höheren Zustände erst bei Temperaturen weit über 30 K erfolgen, zudem zeigt Abbildung (3.4), dass sich die thermische Ausdehnung der Probe erst bei sehr hohen Temperaturen an den Verlauf der Vergleichsprobe anpasst, was dieses Ergebnis stützt. Diese Tatsache und das Fehlen einer geeigneteren Methode rechtfertigen allerdings die Vorgangsweise.

Um eine genauere Bestimmung der Kristallfeldparameter durchführen zu können, müsste man eine Messung der inelastischen Neutronenstreuung vornehmen. Diese Messung kann an der Technischen Universität Wien allerdings nicht erfolgen. Sie müsste am ILL in Gernoble durchgeführt werden.

3.3.3 CePt_3Si

Bei der Probe handelt es sich ebenfalls um einen Einkristall. Cer befindet sich in einem tetragonalen Platin-Silizium-Kristallsystem.

Als Vergleichsproben wurden LuPt_3Si und LaPt_3B herangezogen, von denen angenommen wird, dass sie aufgrund ihres isostrukturellen Kristallsystems,

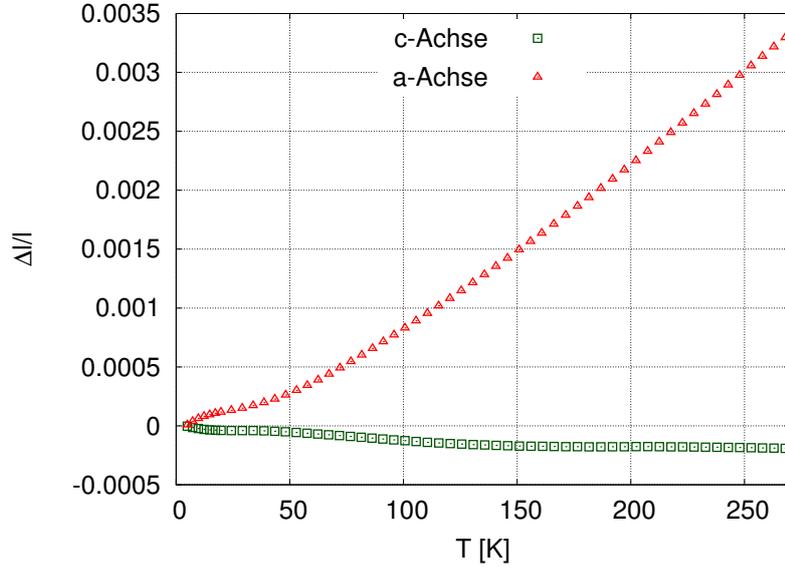


Abbildung 3.8: Thermische Ausdehnung von CePt_3Si entlang der a-Achse und der c-Achse.

die thermische Ausdehnung der CePt_3Si -Probe ohne den magnetischen Einflüssen gut approximieren. Dazu wurde ebenfalls entsprechend $1/3c + 2/3a$ gewichtet über die Achsen gemittelt, um die monokristalline mit den polykristallinen Proben vergleichen zu können.

In Abbildung (3.8) ist die relative Längenänderung der beiden Achsen von CePt_3Si dargestellt. Man sieht deutlich die starke Anisotropie und man erkennt einen kleinen Knick unter 20 K, der vermutlich eine Auswirkung der antiferromagnetischen Ordnung des Materials bei 2.2 K darstellt (siehe [4]). Punkte in diesem Bereich haben natürlich Auswirkungen auf die Anpassung des Modells an die Daten und erklären die Abweichungen in den Abbildungen (3.9) und (3.12).

Wie bei der vorherigen Probe wurde auch hier, zunächst ein Debye-Modell herangezogen, um die elektronischen und phononischen Anteile aus der thermischen Ausdehnung zu entfernen. Dabei wurde im Least-Squares-Fit Verfahren eine Debye-Temperatur von 251.6 K ermittelt. Anschließend wurde das Ergebnis des Programmes mit den Kristallfeldparametern $B_2^0 = -0.4972$ meV, $B_4^0 = 0.0418$ meV und $B_4^4 = 0.2314$ meV im Least-Squares-Fit an die Daten angepasst. Die Kristallfeldparameter wurden bei einer früheren Messung der inelastischen Neutronenstreuung ermittelt [4]. Das Ergebnis ist in Abbildung (3.9) abgebildet und ergab folgenden Ausdruck für den Kristall-

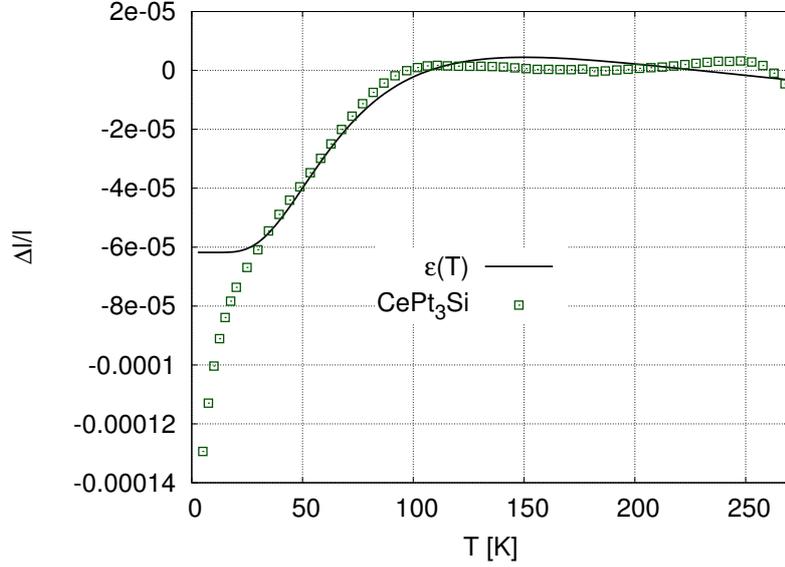


Abbildung 3.9: Least-Squares-Fit der thermischen Ausdehnung von CePt_3Si . Elektronische und phononische Anteile wurden mit einem Debye-Modell entfernt.

feldbeitrag zur thermischen Ausdehnung:

$$\begin{aligned}
\epsilon_{KF}(T) = & \left(-\frac{16e^{-a/T}}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} + \frac{11.7337e^{-b/T}}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} + \frac{4.26633}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} \right) K_1 \\
& + \left(\frac{240e^{-a/T}}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} - \frac{45.3265e^{-b/T}}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} - \frac{194.673}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} \right) K_2 \\
& + \left(\frac{51.0019e^{-b/T}}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} - \frac{51.0019}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} \right) K_3
\end{aligned} \tag{3.21}$$

mit Zuständen bei $a = 234.279$ K, $b = 152.882$ K sowie den Parametern

$$K_1 = -3.97632$$

$$K_2 = -0.265093$$

$$K_3 = 0.679235.$$

Anschließend wurde die elektronischen und phononischen Anteile von CePt_3Si mit den Vergleichsproben approximiert und die magnetischen Anteile als die Differenzen,

$$(\Delta l/l)(\text{CePt}_3\text{Si}) - (\Delta l/l)(\text{LuPt}_3\text{Si}), \tag{3.22}$$

$$(\Delta l/l)(\text{CePt}_3\text{Si}) - (\Delta l/l)(\text{LaPt}_3\text{B}), \tag{3.23}$$

angenommen. Da sich bei der Messung herausstellte, dass $(\Delta l/l)(\text{LuPt}_3\text{Si})$ mit $(\Delta l/l)(\text{LaPt}_3\text{B})$ sehr gut übereinstimmte, wurde in der weiteren Rechnung nur mit der Differenz (3.22) gerechnet. Abbildung (3.11) zeigt diese Differenz bezogen auf 270 K.

Für den Least-Squares-Fit von $\epsilon_{KF}(T)$ aus dem Programm und der ermittelten Differenz aus den Messdaten ergab sich,

$$\begin{aligned} \epsilon_{KF}(T) = & \left(-\frac{16e^{-a/T}}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} + \frac{11.7337e^{-b/T}}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} + \frac{4.26633}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} \right) K_1 \\ & + \left(\frac{240e^{-a/T}}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} - \frac{45.3265e^{-b/T}}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} - \frac{194.673}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} \right) K_2 \\ & + \left(\frac{51.0019e^{-b/T}}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} - \frac{51.0019}{2e^{-a/T} + 2e^{-b/T} + 2} \right) K_3 \end{aligned} \quad (3.24)$$

mit $a = 234.279$ K, $b = 152.882$ K sowie den Parametern

$$\begin{aligned} K_1 &= 14.6551 \\ K_2 &= 0.977018 \\ K_3 &= -2.50334. \end{aligned}$$

Das Ergebnis ist in Abbildung (3.12) dargestellt. Die starke Diskrepanz am unteren Ende der Temperaturskala rührt vermutlich von den Auswirkungen der magnetischen Ordnung bei 2.2 K her. Diese Parameter unterscheiden sich deutlich von jenen aus der theoretischen Approximation. Betrachtet man den Least-Squares-Fit des theoretischen Modells mit der thermischen Ausdehnung von CePt_3Si (Abb. 3.13), so fällt auf, dass sich die beiden Kurven schon bei sehr geringen Temperaturen (ca. 100 K) annähern. Die Berechnung der Kristallfeldaufspaltung ergibt jedoch Zustände bei 152 K und 234 K, was eine solche rasche Annäherung unrealistisch macht. Vergleicht man die Kurve außerdem mit einer gemessenen, nicht-magnetischen Vergleichsprobe wie etwa in Abbildung (3.10), so ist ersichtlich, dass eine solche Annäherung hier auch nicht auftritt. Es wurde daher versucht, die Diskrepanz zwischen den Parametersätzen zu beheben, indem man für den Least-Squares-Fit nur Punkte unterhalb von 110 K verwendet wurden (siehe Abb. 3.14). Dies führte ebenfalls zu einem Parametersatz von

$$\begin{aligned} K_1 &= 1.19723 \\ K_2 &= 0.0798121 \\ K_3 &= -0.20449. \end{aligned}$$

Da auch dieser Least-Squares-Fit noch sehr von jenem aus der Vergleichs-

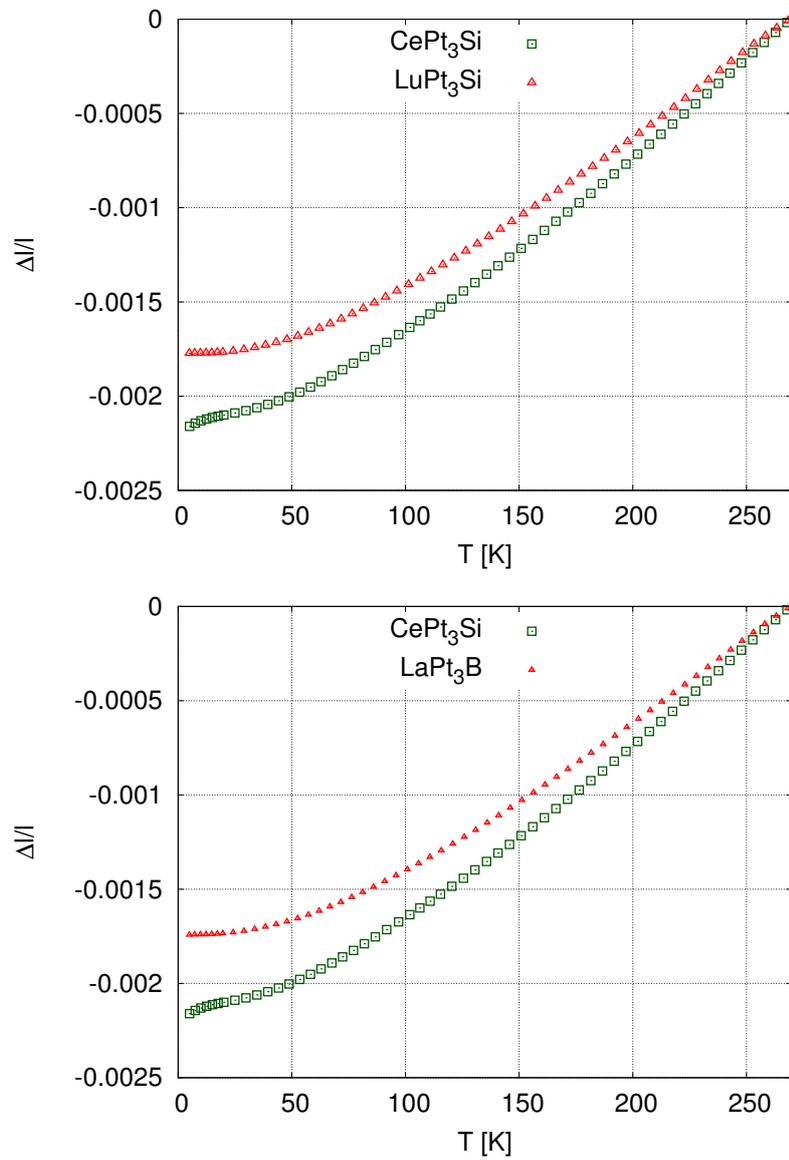


Abbildung 3.10: Thermische Ausdehnung der gewichteten Achsen von CePt_3Si und der Vergleichsproben LuPt_3Si (oben) und LaPt_3B (unten) bezogen auf 270 K.

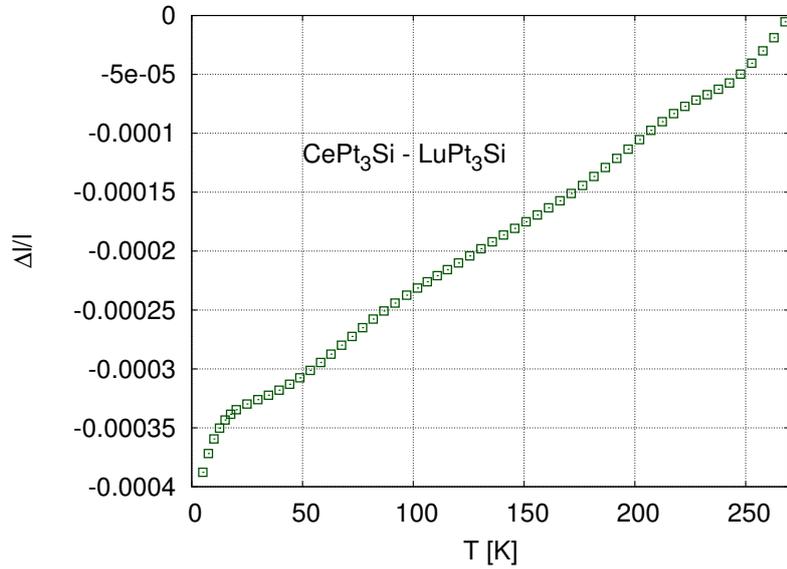


Abbildung 3.11: Differenz zwischen der thermischen Ausdehnung von CePt_3Si und der Vergleichsprobe LuPt_3Si bezogen auf 270 K.

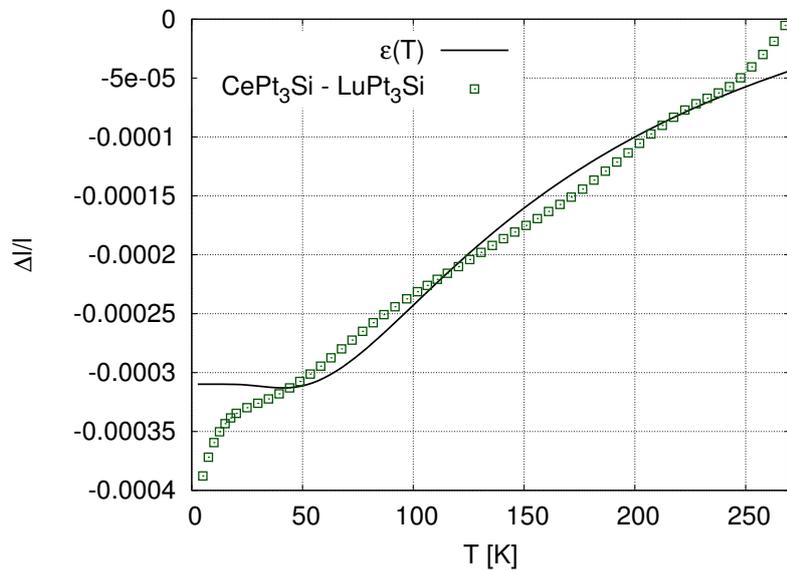


Abbildung 3.12: Least-Squares-Fit der thermischen Ausdehnung von CePt_3Si . Elektronische und phononische Anteile wurden durch die Differenz mit der Vergleichsprobe LuPt_3Si entfernt.

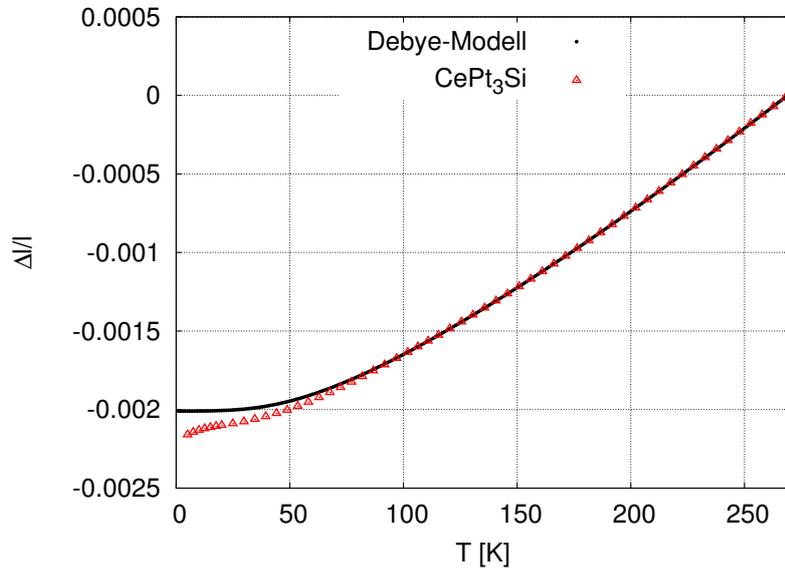


Abbildung 3.13: Least-Squares-Fit mit dem Debye-Modell von CePt_3Si . Die ermittelte Debye-Temperatur beträgt 251.6 K.

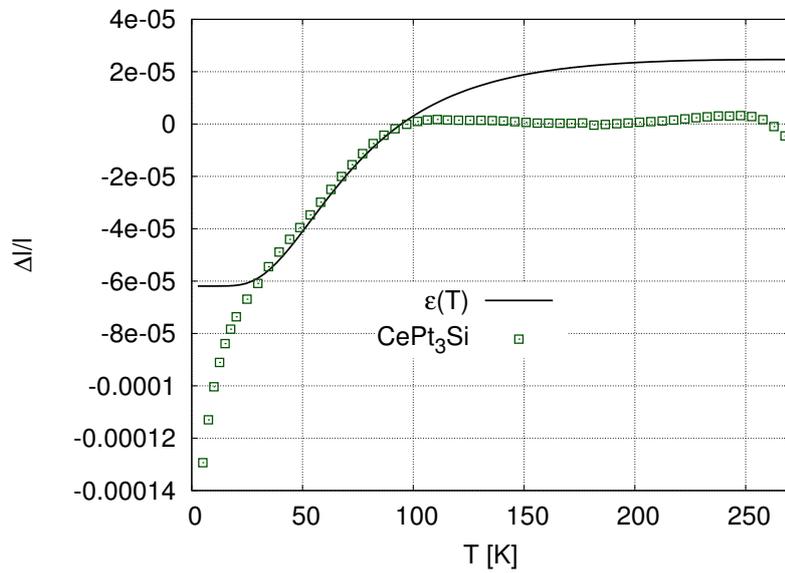


Abbildung 3.14: Least-Squares-Fit der thermischen Ausdehnung von CePt_3Si . Elektronische und phononische Anteile wurden durch die Differenz mit einem Debye-Modell entfernt und nur die Daten unter 110 K wurden berücksichtigt.

messung abweicht, ist anzunehmen, dass eine Vergleichsmessung nicht durch ein theoretisches Modell ersetzt werden sollte.

4 Schlussfolgerungen

Ziel der Arbeit war die Erstellung eines Programms zur Berechnung des Kristallfeldeffekts auf die thermische Ausdehnung von intermetallischen Verbindungen. Grundlage dafür war die Arbeit in Ref. [1]. Im Abschnitt 2 ist dargestellt, wie dieses Programm arbeitet. Messungen der thermischen Ausdehnung von Ce_2NiSi_3 und CePt_3Si wurden durchgeführt, um das Programm anzuwenden.

Die Ergebnisse des Programms zeigten eine gute Beschreibung der gemessenen Daten, wenn auch starke Diskrepanzen zwischen den Auswertungen mit Vergleichsprobe und dem theoretischen Modell aufgetreten sind. Dies ist dadurch zu erklären, dass ein theoretisches Modell nicht alle Eigenschaften einer Vergleichsprobe gut genug simulieren kann. Zudem stellten die geringen thermischen Ausdehnungen der Probe hohe Anforderungen an die Genauigkeit der Methode beim Least-Squares-Fit. Dies lässt wesentliche Punkte zur Verbesserung dieser Vorgangsweise erkennen.

Weiteres Verbesserungspotential im Programm besteht in der Rechenzeit. Für einfache Systeme wie kubische, hexagonale oder tetragonale Symmetrie und kleinen Matrizen wie für Cer ($j = 5/2$), liefert das Programm ein rasches Ergebnis. Bei komplexeren Kristallsystemen, wie etwa der orthorhombischen Symmetrie von TmCu_2 ($j = 6$), nimmt die Berechnung einzelner Punkte schon erhebliche Zeit in Anspruch. Zur Verbesserung müsste das Programm so abgeändert werden, dass das Modell für verschiedene Temperaturen von mehreren parallelen Mathematica-Kernels (eine entsprechende Hardware vorausgesetzt) berechnet werden kann.

Ferner wurde versucht, die fehlenden Kristallfeldparameter von Ce_2NiSi_3 als zusätzliche Parameter in der Ausgabe des Programms für den Least-Squares-Fit zu verwenden, um auch sie über diese Methode zu bestimmen. Erwartungsgemäß führte diese Vorgangsweise zu vielen unrealistischen Ergebnissen und schlussendlich zu keinem Ergebnis, dem vorbehaltlos zu vertrauen ist. Allerdings war dies auch nicht die Aufgabe des Programms. So konnte für Ce_2NiSi_3 aber auch keine aussagekräftige Auswertung angegeben werden. Um diesen Umstand zu beheben, müsste man anfänglich inelastische Neutronenstreuexperimente zur Bestimmung der Kristallfeldparameter, z.B. am ILL in Grenoble, durchführen.

Ausgehend davon, kann diese Arbeit als Grundlage für zukünftige Aufgaben auf diesem Gebiet verwendet werden.

Literatur

- [1] E. Bauer, M. Rotter, *Magnetism of complex metallic alloys: Crystalline electric field effects*, World Scientific Review, Vol. 2, World Scientific (2009)
- [2] M. Rotter, H. Müller, E. Gratz, M. Doerr, M. Loewenhaupt, *A miniature capacitance dilatometer for thermal expansion and magnetostriction*, Review of scientific Instruments, Juli 1998, Vol. 69, No. 7
- [3] Goutam Dev Mukherjee, C. Bansal, Ashok Chatterjee, *Thermal Expansion Study of Ordered and Disordered Fe₃Al: An Effective Approach for the Determination of Vibrational Entropy*, Physical Review Letters, 11. März 1996, Vol. 76, No. 11
- [4] E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, M. Sieberer, E.W. Scheidt, A. Gribanov, Yu. Seropegin, P. Rogl, W.Y. Song, J.-G. Park, D.T. Adroja, A. Amato, M. Nicklas, G. Sparn, M. Yogi, Y. Kitaoka, *Novel Superconductivity and Magnetism in CePt₃Si*, Physical Review Letters 92 (2004) 027003
- [5] Wolfgang Demtröder, *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*, 4. Auflage, Springer-Verlag (2010)
- [6] R. Gross, A. Marx, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag (19. September 2012)
- [7] T. H. K. Barron, *Thermal expansion of solids at low temperature*, Advances in Physics, 1980, Vol. 29, No. 4, 609-730
- [8] Maria Szlawska, Dariusz Kaczorowski, *Magnetic ordering and Kondo behavior of single-crystalline Ce₂NiSi₃*, Physical Review, B 85, 134423, American Physical Society (2012)
- [9] O.L. Sologub, J.R. Hester, P.S. Salamakha, E. Leroy, C. Godart, *Journal of Alloys and Compounds* 337 (2002) 1

Abbildungsverzeichnis

1.1	Harmonisches und anharmonisches Potential	12
1.2	4f-Ladungsverteilung in Ce^{3+}	16
1.3	Schottky-Effekt bei Yb in einem hexagonalen System.	16
1.4	Ladungsverteilung durch Kristallfeldaufspaltung	18
2.1	Programmcode EXPAND.m	21
2.2	Parametereingabe des Arbeitsblattes	22
2.3	Verwendung der Funktionen im Arbeitsblatt	23
2.4	Ausgabe eines Beispiels	24
2.5	Ausgabe des Programms am Beispiel $TmCu_2$	25
3.1	Messaufbau	30
3.2	Dilatometer	31
3.3	a-Achse und c-Achse von Ce_2NiSi_3	32
3.4	La_2NiSi_3 und Ce_2NiSi_3	33
3.5	Differenz zwischen Ce_2NiSi_3 und La_2NiSi_3	33
3.6	Fit mit dem Debye-Modell von Ce_2NiSi_3	34
3.7	Ce_2NiSi_3 - La_2NiSi_3 mit der berechneten Ausdehnung	35
3.8	Thermische Ausdehnung von $CePt_3Si$ a-Achse und c-Achse	36
3.9	Least-Squares-Fit von $CePt_3Si$ mit theoretischem Modell	37
3.10	Thermische Ausdehnung $CePt_3Si$ und den Vergleichsproben	39
3.11	Differenz der thermische Ausdehnung von $CePt_3Si$ und	40
3.12	Least-Squares-Fit von $CePt_3Si$ mit Vergleichsprobe	40
3.13	Fit mit dem Debye-Modell von $CePt_3Si$	41
3.14	Least-Squares-Fit von $CePt_3Si$ mit Debye-Modell unter 110 K	41