

FACHHOCHSCHULE AACHEN(FH)
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Fachbereich Energietechnik
Studiengang: Physikingenieurwesen



Bachelorarbeit

Struktur, thermische Ausdehnung und magnetische Eigenschaften von ternären Fluoridverbindungen

zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Engineering „B.Eng. (FH)“

vorgelegt von

Jonas Thiem

Matrikelnummer: 843434

eingereicht am: 13.09.2013

Prüfer 1: Prof. Dr. Arnold Förster / FH Aachen

Prüfer 2: Dr. Karen Friese / Forschungszentrum Jülich

Betreuer: PD Dr. Oleg Petravic / Forschungszentrum Jülich

Themenstellendes Institut: Jülich Centre for Neutron Science JCNS,

Erklärung

Diese Arbeit ist von mir selbständig angefertigt und verfasst. Es sind keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt worden.

Jonas Thiem

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation der Arbeit	5
2	Theorie und Grundlagen	6
2.1	Grundlagen der Kristallographie	6
2.1.1	Eigenschaften des Raumgitters	6
2.1.2	Symmetrieoperationen im Kristallgitter	7
2.1.3	Punkt- und Raumgruppen	8
2.2	Grundlagen der Röntgenbeugung	9
2.3	Grundlagen Magnetismus	11
2.3.1	Das magnetische Moment	11
2.3.2	Isolierte Magnetische Momente	13
2.3.3	Magnetische Wechselwirkungen	16
2.3.4	Magnetische Ordnung und Struktur	18
2.4	Beschreibung ternärer Fluoride	19
3	Experimentelle Methode	21
3.1	Kristallsyntheseverfahren	21
3.2	Pulverdiffraktometrie	22
3.2.1	Grundlagen	22
3.2.2	Anwendungen	23
3.3	SQUID Magnetometrie	24
3.3.1	Grundlagen	24
3.3.2	Anwendungen	25
4	Auswertung und Ergebnisse	28
4.1	Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie	28
4.2	Magnetometrie-Ergebnisse	33
4.3	Messung und Diskussion verschiedener Hysteresen	34
4.3.1	KErF_4	35
4.3.2	KHoF_4	37
4.3.3	KTmF_4	39
4.3.4	KYF_4	40
4.4	Messung und Diskussion des Temperatureinflusses auf die Magnetisierung	41
4.4.1	KErF_4	41
4.4.2	KHoF_4	44
4.4.3	KTmF_4	47
4.4.4	KYF_4	48
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	50
	Abbildungsverzeichnis	51

Tabellenverzeichnis	53
Literaturverzeichnis	54

1 Einleitung und Motivation der Arbeit

In dieser Arbeit wird die Struktur, die thermische Ausdehnung und die magnetischen Eigenschaften von ternären Verbindungen untersucht. Neben dem Hauptbindungspartner Fluor, werden auch Kalium, Yttrium und Elemente der Seltenen Erden verwendet. Diese Verbindungen stellen in der technischen Welt eine Möglichkeit für optisch aktive Werkstoffe dar. Für solche Stoffe gibt es vielerlei Anwendungen in den optischen Technologien und Lasertechnik, wie beispielsweise Plasmabildschirme, Leuchtstofflampen oder Laser. Die benötigten Eigenschaften werden dabei durch die verschiedenen an der Verbindung beteiligten Elemente bereit gestellt. Da bei dem Betrieb vieler optischer Geräte äußere Einflüsse, wie hohe Temperaturen auftreten und sie trotzdem ihre Funktion konstant erfüllen müssen sollten diese Verbindungen vor der Verwendung genau charakterisiert werden.

Die Arbeit befasst sich mit vier verschiedenen Fluoridverbindungen KYF_4 , KTmF_4 , KErF_4 und KHoF_4 . Dabei wird die thermische Ausdehnung von KYF_4 im Bereich zwischen 15 K und 725 K mittels Pulverdiffraktometrie genauer betrachtet. Außerdem erfolgen verschiedene Magnetometrie Messungen, welche den Einfluss der Temperatur und den eines äußeren Feldes auf die Probe beschreiben.

Der Inhalt setzt sich folglich zusammen aus einer theoretischen Erklärung der Grundlagen von Magnetismus und Röntgenbeugung, einer Beschreibung der verwendeten Geräten, einer abschließenden Diskussion der Ergebnisse und einem Ausblick, welche weiteren Methode es gibt, um die erhaltenen Ergebnisse zu verbessern.

2 Theorie und Grundlagen

2.1 Grundlagen der Kristallographie

Der Begriff Kristallographie leitet sich aus dem griechischen Wort *κρυσταλλος* für Eis ab. Die Kristallographie wird oft definiert als Wissenschaft, die sich mit dem kristallinen Zustand der Materie, der Anordnung der Bausteine in Kristallen, der Synthese von Kristallen und deren physikalisch-chemischen Eigenschaften beschäftigt. Ein Kristall muss sowohl eine Nah- als auch eine Fernordnung der Gitterbausteine besitzen. Die Gitterbausteine ordnen sich in dreidimensional periodischen Gittern an. Das unterscheidet Kristalle zum Beispiel von den Gläsern, die zu den amorphen Stoffen gezählt werden und eine Nahordnung besitzen jedoch keine Fernordnung. Die verschiedenen Kristallgitter und ihre Symmetrien stehen in engen Zusammenhang zu den physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise thermische Leitfähigkeit oder mechanische Härte. Die Richtungen in einem Kristallgitter werden definiert durch die kristallographischen Achsen. Die Gitterparameter a , b und c liegen entlang der Achsen und die zwischen ihnen eingeschlossenen Winkel werden mit α , β und γ bezeichnet. Die Gitterparameter grenzen den kleinstmöglichen Bereich ab, der notwendig ist, in Kombination mit Translation den periodischen Kristall zu beschreiben. Dieser Bereich wird als Elementarzelle bezeichnet. Es gibt sieben verschiedene Kristallsysteme die alle durch Symmetrie und Gitterkonstanten unterschieden werden können [2], sie sind in Tabelle 2.1 dargestellt. Diese Kristallsysteme lassen sich durch unterschiedliche Translationen und dem Hinzufügen weiterer Punkte, zentriert auf den Kristallflächen oder im Raum, in die 14 Bravais-Gitter unterteilen. Die Bravais-Gitter stellen die Möglichkeiten da, mit denen sich eine dreidimensional periodische Anordnung erzielen lässt.

2.1.1 Eigenschaften des Raumgitters

Die Grundlage eines Kristalls bilden die Netzebenen auf denen die Atome angeordnet sind. Verschiebt man einen Punkt im Kristallgitter um einen Vektor \vec{a} werden zu dem Ausgangspunkt gleichwertiger neue Punkte erzeugt. Lässt man auf diese einen weiteren Vektor \vec{b} , der linear unabhängig von \vec{a} ist, wirken, erhält man die sogenannten Netzebenen. Verschiebt man diese durch einen nicht komplanaren Vektor \vec{c} wird ein Raumgitter geschaffen. Jetzt lässt sich jeder Gitterpunkt durch eine Linearkombination der Vektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} beschreiben.

$$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2.1)$$

Das Zahlentripel uvw bezeichnet somit die Punkte im Kristallgitter. Zur Beschreibung der Richtung vom Ursprung des Gitters zu einem Punkt uvw setzt man dieses Zahlentripel in eckige Klammern, $[uvw]$. Im Unterschied dazu werden Netzebenen durch die sogenannten Miller'schen Indizes (hkl) , welche den kleinsten natürlichen Vielfachen der reziproken Achsenabschnitte entsprechen, festgelegt. Schneidet zum Beispiel eine Ebene die kristallo-

Kristallsystem	Gitterparameter	Skizze
Triklin	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	
Monoklin	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma \neq 90^\circ$	
Orthorhombisch	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Rhomboedrisch	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$	
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal/Trigonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$	
Kubisch	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

Tabelle 2.1: Die sieben verschiedenen Kristallsysteme in einer Übersicht.

graphischen Achsen in den Punkten x,y und z, so folgt:

$$x = 1, y = 2, z = 3 \Rightarrow \frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3} \Rightarrow h = 6, k = 3, l = 2 \quad (2.2)$$

Man erhält also für hkl immer ganzzahlige Werte. Mit Hilfe der Miller'schen Indizes und der Gitterparameter lässt sich der Abstand zwischen den Netzebenen berechnen. So gilt zum Beispiel für rechtwinklige Kristallsysteme:

$$d_{h,k,l} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (2.3)$$

2.1.2 Symmetrieeoperationen im Kristallgitter

Innerhalb eines Kristalls können, neben Translationen, weitere Symmetrieeoperationen auftreten. So gibt es Spiegelungen, Drehachsen und Inversionszentren sowie die Kopplungen dieser Operationen.

Bei der Spiegelung wird jeder Punkt an einer Ebene gespiegelt und ein neuer äquivalenter Punkt erzeugt. Das Symbol für eine Spiegelebene ist ein m und ihre Lage wird durch ihren Normalenvektor festgelegt.

Wirkt eine Drehachse auf einen Gitterpunkt, so wird dieser entsprechend um selbige Achse

gedreht und je nach Zähligkeit der Achse dabei vervielfältigt. Die Zähligkeit ergibt sich daraus, wie häufig die Rotation wiederholt werden muss, ehe der Ausgangszustand wieder erreicht wird. So gilt für eine Drehung um 120° : $\frac{360^\circ}{120^\circ} = 3$ und die Achse wird durch das Symbol "3" bezeichnet.

Als letzte translationsunabhängige Symmetrieeoperation bleibt die Inversion. Hier werden die Punkte geometrisch an einem Inversionszentrum gespiegelt. Das hierfür stehende Symbol ist -1. Die Symmetrieeoperationen lassen sich untereinander koppeln. So führt die Kombination von Drehung und Inversion zur Drehinversion, die Kopplung von Spiegelung beziehungsweise Drehung mit der Translation zu Schraubenachsen beziehungsweise Gleitspiegelebenen. Die verschiedenen Möglichkeiten sind in Tabelle 2.2 dargestellt.

	Drehung	Spiegelung	Inversion	Gittertranslation
Drehung	x	Drehspiegelung	Drehinversion	Schraubenachse
Spiegelung	Drehspiegelachse	x	2-zählige Drehachse	Gleitspiegelung
Inversion	Drehinversionsachse	2-zählige Drehachse	x	Inversion
Gittertranslation	Schraubenachse	Gleitspiegelebene	Inversionszentren	x

Tabelle 2.2: Symmetrieeoperationen und mögliche Kopplungen

Um die unterschiedlichen Operationen zu kennzeichnen werden Symbole festgelegt. Dies zeigt Tabelle 2.3. Dabei ist zu beachten das die Drehachse nach der Zähligkeit benannt wird und bei der Schraubenachse zusätzlich der Schraubungsvektor, also der Bruchteil der Gittertranslation als Index hinzukommt.

Operation	Symbol(e)
Spiegelebene	m
Drehachse	1, 2(180°), 3(120°), 4(90°) oder 6(60°)
Inversion	$\bar{1}$
Gleitspiegelebene	a, b, c, n, d
Schraubenachse	X_0, X_1, \dots, X_{X-1}

Tabelle 2.3: Die verschiedenen Operationen und ihre Symbole.

2.1.3 Punkt- und Raumgruppen

Betrachtet man die Symmetrie eines einzelnen Objekts unter Vernachlässigung von Translationen erhält man die Punktgruppen. Hier gibt es nur Operationen ohne translatorischen

Anteil. Bei der Erstellung von den kristallographischen Punktgruppen muss außerdem beachtet werden, dass bei der Anwendung von Translation auf dieses Objekt stets eine dreidimensional periodische Anordnung entstehen kann. Nach diesen Vorgaben lassen sich 32 Punktgruppen konstruieren. Kombiniert man diese mit den verschiedenen Bravais-Gittern erhält man die 230 Raumgruppen. Auf Grund der Symmetrieverhältnisse einer Raumgruppe kann man bestimmen, welche Reflexe in einem Beugungsexperiment auftreten, welche durch destruktive Interferenz ausgelöscht sind und welche auf Grund der Punktgruppensymmetrie dieselbe Intensität haben müssen.

2.2 Grundlagen der Röntgenbeugung

Alle Verfahren der Röntgenbeugung beruhen auf der Beugung von elektromagnetischen Wellen an den Netzebenenscharen im Kristall, welche über das Bragg'sche Gesetz beschrieben wird.

$$n\lambda = 2d_{h,k,l}\sin(\theta) \quad (2.4)$$

Hierbei steht n für die Beugungsordnung $d_{h,k,l}$ für den Abstand der Netzebenen mit den Miller Indices hkl und θ für den Einfallswinkel des Strahls. Das Bragg'sche Gesetz ist in Abbildung 2.1 erläutert.

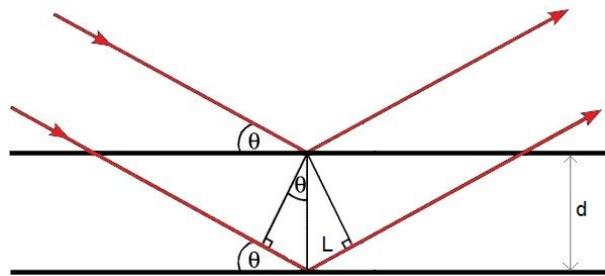


Abbildung 2.1: Röntgenbeugung an Kristallebenen

In der Grafik sind die einfallenden Röntgenstrahlen durch rote Linien und die Netzebenen durch schwarze dargestellt. Der Einfallswinkel und damit auch der Ausfallswinkel entsprechen θ . Es wird deutlich, dass die Strahlen zu einander einen Gangunterschied besitzen, da die Röntgenwelle, die an der unteren Netzebene gebeugt wird einen um $2d\sin(\theta)$ verlängerten Weg besitzt. Da sich die beiden Wellen nach dem Verlassen des Kristalls überlagern treten in Abhängigkeit vom Gangunterschied Interferenzeffekte auf. Beträgt der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der einfallenden Wellenlänge, also $n\lambda$, wird konstruktive Interferenz beobachtet, das bedeutet die Wellen verstärken einander. Ansonsten tritt destruktive Interferenz auf und die Röntgenstrahlen löschen einander aus. Auf diesen Prinzip beruhen die verschiedenen Röntgenbeugungsmethoden, darunter auch die in dieser Arbeit verwendete Pulverdiffraktometrie. Das Ergebnis der Pulverdiffraktometrie ist dabei meist ein Intensitätsprofil in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ . (Abbildung 2.2) Um eine solche Aufnahme auszuwerten, müssen zunächst die Reflexe indiziert, das heißt mit einem Zahlentriplet hkl versehen werden. Dies ist, wenn die Einheitszelle bekannt ist, mit den 2θ Werten und unter Zuhilfenahme der Bragg'schen Gleichung möglich. Am Beispiel einer kubischen Zelle wird diese sogenannte Indizierung erklärt. Der Netzebenenabstand für diesen Fall ist:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.5)$$

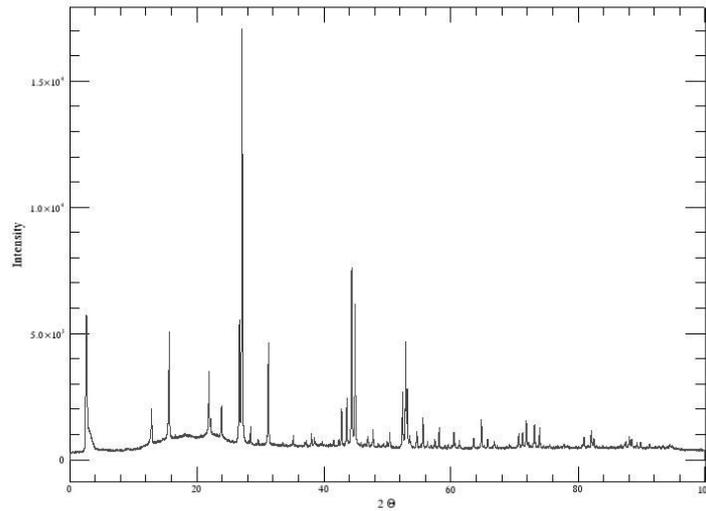


Abbildung 2.2: Beispiel einer Pulvermessung an KYF_4 bei 300 K. Dargestellt sind die gemessenen Intensitäten als Funktion des Beugungswinkels.

Daraus folgt:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a_0^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.6)$$

Quadriert man nun das Bragg'sche Gesetz und setzt d ein erhält man folgenden Ausdruck:

$$\sin^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{4a_0^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.7)$$

Die Werte für $\sin^2(\theta)$ sind ganzzahlige Vielfache einer Konstanten $\frac{\lambda^2}{4a_0^2}$. Nun kann man durch Ausprobieren verschiedener Kombinationen, der Indizes hkl, die Reflexe indizieren. Treten dabei nur bestimmte Zahlentripel auf, wie beispielsweise $h + k + l = 2n$ kann man über die beobachteten Auswahlregeln weitere Informationen über das Gitter erhalten. In diesem konkreten Fall, wenn die Summe aus h,k und l immer eine gerade Zahl ist, bedeutet dies, dass eine kubisch-innenzentrierte Zelle vorliegt. Neben der Position und dem Auftreten der Reflexe, aus denen sich somit die Gitterparameter und das Vorhandensein bestimmter Symmetrieoperationen ableiten lassen, kann man aus Untergrund, den Intensitäten und des Profils der Reflexe weitere Informationen erhalten.

Der Untergrund liefert unter anderem Aussagen über die Qualität des Versuchsaufbaus im Bezug auf den Probenhalter. Außerdem kann man durch ihn den amorphen Anteil der Probe bestimmen.

Aus den Intensitäten der einzelnen Reflexe erhält man Informationen über die Kristallstruktur, das heißt über die Positionen der Atome in der Elementarzelle. Die Beugung der Röntgenstrahlen erfolgt an der Elektronenhülle eines Atoms. Die verschiedenen Atome unterscheiden sich in ihrer Elektronenkonfiguration und das Streuvermögen der einzelnen Atomsorte wird durch den Atomformfaktor f_j beschrieben. Die Intensität des abgebeugten Strahls wird durch den Strukturfaktor bestimmt. Er setzt sich zusammen aus Atomformfaktoren f_j , den Miller'schen Indizes hkl der Netzebenen und den Koordinaten xyz der

Atome. Dabei wird eine Summe alle Atome j der Elementarzelle gebildet.

$$F_{hkl} = \sum_1^j f_j e^{(2\pi i)(hx+ky+lz)} \quad (2.8)$$

Der Strukturfaktor lässt sich jedoch nicht ohne weiteres aus dem Diffraktogramm bestimmen, da es sich bei dem Strukturfaktor um eine komplexe Größe handelt und die Intensitäten nur Informationen über den Betrag von F_{hkl} liefern und nicht über die Phase. Um die Phase zu erhalten gibt es verschiedene Ansätze, wie die direkten Methoden oder die Patterson Methode [18], [?].

Zuletzt kann man das Profil der Reflexe, im Bezug die Reflexform und Halbwertsbreite (FWHM) betrachten. Die Profilform liefert Erkenntnisse über den experimentellen Aufbau und die Mikrostruktur, aus der Halbwertsbreite kann man die Partikelgröße errechnen.

2.3 Grundlagen Magnetismus

Unter Magnetismus versteht man unter anderem die Wechselwirkungen, welche zwei bewegte Ladungen oder zwei Magnete untereinander hervorrufen. Er befasst sich genauer mit deren Phänomenologie, Beschreibung, theoretischen Grundlagen und den technischen Anwendungen als Teilgebiet der Physik.

2.3.1 Das magnetische Moment

Die Grundlage des Magnetismus in Festkörpern ist das magnetische Moment μ , welches man in der klassischen Betrachtung gleichsetzt mit einem elektrischen Strom I , der eine Schleife um eine Fläche dS bildet. Das auftretende Moment, welches einem magnetischen Dipol entspricht, lässt sich beschreiben als:

$$d\mu = IdS \quad (2.9)$$

$$\Rightarrow \mu = I \int dS = I\pi r^2 \quad (2.10)$$

Die Einheit des magnetischen Momentes ist Am^2 , die Richtung und Größe des Vektors hängen vom Umlaufsinn des Stroms und dem Ausmaß der Fläche ab. Da alle Momente durch die Bewegung von Ladungsträgern hervorgerufen werden und diese Ladungsträger eine Masse besitzen kann man ein magnetisches Moment mit einem Drehimpuls verknüpfen. In Atomen stellen die Elektronen diese Ladungsträger da und das Verhältnis zwischen ihrem Drehimpuls L und dem magnetischen Moment wird auch als gyromagnetisches Verhältnis γ bezeichnet. Dabei liegt μ in der selben Richtung wie L .

$$\mu = \gamma L \quad (2.11)$$

Der Einfachheit halber werden die effektiven Momente μ_{eff} von Ionen oft ohne Einheit sondern als vielfaches des Bohrschen Magnetons μ_B angeben. Das Bohrsche Magneton μ_B gibt an, von welcher Größenordnung das magnetische Moment eines Elektrons mit Bahndrehimpuls $l=1$ ist. Um es quantitativ zu beschreiben, muss man zuerst den Drehimpuls L genauer betrachten. L ergibt es sich aus dem Impuls $p = mv$ und dem Radius r der

Kreisbahn.

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (2.12)$$

Da L nur diskrete Energiewerte besitzt wird es in ganzzahligen Vielfachen n des reduzierten Planckschen Wirkungsquantum \hbar angegeben, so dass, wenn \vec{r} und \vec{p} senkrecht zu einander zu stehen, folgt:

$$L = n\hbar = m_e v r \quad (2.13)$$

Und mit einer exakteren Beschreibung des Kreisstroms I

$$I = \frac{-ev}{2\pi r} \quad (2.14)$$

folgt schließlich aus den Gleichungen (3.2),(3.5) und (3.6) für ein Elektron im Grundzustand (d.h. $n=1$).

$$\mu = -\frac{e\hbar}{2m_e} = -\mu_B \quad (2.15)$$

Der Wert des Bohrschen Magnetons beträgt $9.274 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$. Elektronen besitzen jedoch nicht nur einen orbitalen Drehimpuls L sondern auch einen Spin S, welcher zum gesamten Drehimpuls J koppelt. Also muss man das effektive magnetische Moment mit Hilfe des neu eingeführten Landé-Faktors g_j beschreiben.

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - (L(L+1))}{2J(J+1)} \quad (2.16)$$

$$\mu_{eff} = g_j \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (2.17)$$

Um die Werte für S, L und J eines Atoms zu bestimmen ist es von Bedeutung zu wissen wie die Elektronen in der Hülle angeordnet sind. Hierzu existieren zwei wichtige Grundlagen. Zum einen das Pauli-Prinzip, welches besagt, dass zwei Elektronen in einem Atom nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen können. Zum anderen die 3 Hund'schen Regeln, die sinngemäß lauten:

1. Die Wellenfunktionen der Elektronen werden so angeordnet, dass der Gesamtspin S maximiert wird. Das bedeutet: bevorzugt werden Elektronen mit parallelem Spin.
2. Der Bahndrehimpuls L muss ebenfalls maximiert werden. In Kombination mit Regel 1 folgt daraus, dass erst alle Orbitale mit Elektronen mit parallelem Spin besetzt werden.
3. Für Schalen die weniger als zur Hälfte gefüllt sind gilt $J = |L - S|$ und für solche die mehr als die Hälfte an Elektronen besitzen $J = |L + S|$.

Die Regeln 1. und 2. beruhen auf einem Absenken der Coulomb-Abstoßung und damit einer Verringerung der Energie. Sie beschreiben folglich den bevorzugten Zustand, den ein Atom einnimmt. Dabei wirken sie in unterschiedlichen Energiebereichen, das bedeutet, dass die zweite Regel vor der ersten gebrochen werden kann.

Wenn man mit Festkörpern arbeitet, ist es sinnvoll nicht einzelne Momente, sondern das gesamte Volumen zu betrachten. Zu diesem Zweck wird die Magnetisierung M definiert.

$$M = \frac{m}{V} \quad (2.18)$$

Wenn alle Momente eines Körpers ausgerichtet sind, erreicht man die Sättigungsmagnetisierung M_s . Für sie gilt:

$$M_s = n\mu \Rightarrow M = n \langle \mu_z \rangle \quad (2.19)$$

Um eine Magnetisierung zu erhalten müssen jedoch die Momente des Körpers ausgerichtet sein, da sich ihre Effekte sonst makroskopisch kompensieren. Diese Ausrichtung kann durch ein äußeres Feld der Stärke H , gemessen in A/m, hervorgerufen werden. Es existieren Materialien bei denen das Wechselwirken zwischen H und M linear ist. Für sie gilt:

$$M = \chi H \quad (2.20)$$

Hier ist χ eine dimensionslose Größe, die als Suszeptibilität bezeichnet wird. Ein weiterer Begriff, der einer Definition bedarf, ist die magnetische Flussdichte B in T(esla). B stellt wie H ein Feld dar und beide sind miteinander über die Permeabilität des Materials verknüpft. Hierbei entspricht μ_0 der Durchlässigkeit des Vakuums und μ_r ist eine stoffspezifische Konstante.

$$B = \mu_0 \mu_r H = \mu_0 (1 + \chi) H \quad (2.21)$$

2.3.2 Isolierte Magnetische Momente

In diesem Abschnitt wird die Wirkung eines Magnetfeldes auf ein Atom genauer beleuchtet. Dies ist hilfreich beim Versuch magnetische Ordnungen zu verstehen. Außerdem werden die Begriffe Paramagnetismus und Diamagnetismus erklärt. Die Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Atomen im Festkörper werden zunächst ignoriert, ihr Auftreten im nächsten Absatz (3.1.3) dann aber erklärt.

Um die Auswirkungen des Magnetfeldes zu verstehen, muss man den Hamiltonoperator des Systems aufstellen. Ein Hamilton Operator wird in der Quantenmechanik verwendet um die Zeitentwicklung und die möglichen Energiemesswerte zu beschreiben. Er wird durch das Symbol $\widehat{\mathcal{H}}$ gekennzeichnet. Es folgt für ein Atom:

$$\widehat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m} + V_i \right) \quad (2.22)$$

Dabei steht Z für die Gesamtzahl an Elektronen, $p_i^2/2m$ für deren kinetische und V_i für die potenzielle Energie. In Gegenwart eines Feldes B mit dem Vektorpotenzial A

$$B = \nabla \times A \quad (2.23)$$

muss man diese Gleichung jedoch erweitern, sodass sich ein neuer Operator ergibt.

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_0 + \mu_B (L + g_j S) B + \frac{e^2}{8m_e} \sum_i (B \times r_i)^2 \quad (2.24)$$

Die quantitativ größere Störung des Ausgangsoperators $\widehat{\mathcal{H}}_0$ ist der erste Term $\mu_B (L + g_j S) B$ welcher den paramagnetischen Einfluss angibt, jedoch bei bestimmten Kombinationen von L und S auch den Wert 0 annehmen kann. Der zweite Term $\frac{e^2}{8m_e} \sum_i (B \times r_i)^2$ repräsentiert den Diamagnetismus, welcher bei allen Materialien vorhanden ist. Welcher der beiden Effekte dominant ist, lässt sich mit Hilfe der Suszeptibilität herausfinden. Ist $\chi < 0$ herrscht Diamagnetismus vor. Das bedeutet, dass sich die einzelnen Momente und somit das innere

Feld eines Festkörpers sich dem äußeren Feld entgegengesetzt ausrichten. Daraus folgt eine Abschwächung des angelegten Feldes. Bei sogenannten perfekten Diamagneten wird das äußere Feld komplett aus dem inneren des Festkörpers verdrängt, sie haben eine Suszeptibilität von -1 und werden auch als Supraleiter bezeichnet. Paramagneten besitzen einen positiven Wert für χ . Die magnetischen Momente eines Paramagneten besitzen im Nullfeld eine statistische Ordnung, da sie nur schwach oder gar nicht wechselwirken. Legt man ein Feld an einen Paramagneten an so wird er magnetisiert und es kommt zum Ausbilden einer magnetischen Ordnung. Das Auftreten von Paramagnetismus ist, wie in Gleichung 2.24 beschrieben abhängig von den Quantenzahlen L und S. Die Effekte treten bei Atomen mit ungefüllten Schalen auf, weil bei vollständiger Besetzung einer Schale sowohl L als auch S den Wert 0 annimmt. Bei diesen Werten existiert nur eine schwache Form von Paramagnetismus, der sogenannte Van-Vleck Paramagnetismus. Dieser ist wie der Diamagnetismus normalerweise um mehrere Größenordnungen kleiner und temperaturunabhängig und wird im weiteren Verlaufe bei Messung und Diskussion als Hintergrundeffekt zusammengefasst. Da der Paramagnetismus eine wichtige Rolle in dieser Arbeit einnimmt, lohnt es sich ihn genauer zu Betrachten.

Zur Herleitung einer theoretischen Beschreibung ist es ratsam mit einer semiklassischen Beschreibung zu beginnen. Man vernachlässigt dabei das magnetische Momente nur in bestimmte Richtungen deuten können und nimmt stattdessen eine rein statistische Verteilung an. Die möglichen Ausrichtungen entsprechen somit einer Kugeloberfläche. In Gegenwart eines Feldes richten sich die Momente nun aus und es werden nun jene betrachtet, die im Winkelbereich θ und $\theta + d\theta$ zum Feld liegen. Diese Momente besitzen eine Energie $\mu \cos(\theta)$. Teilt man die vektorielle Größe nun in zwei Komponenten auf, so entspricht der Anteil in Richtung des Feldes $\mu \cos\theta$.

Um ihre Summe zu bestimmen muss man die Oberfläche des Kugelausschnittes kennen. (Abb. 2.3) Mit einer einfachen geometrischen Formel und unter der Annahme, dass der Radius der Kugel 1 ist, ergibt sich für die gesamte Oberfläche einer Kugel $A = 4\pi$. Für den beschriebenen Ring gilt $A = 2\pi \sin(\theta) d\theta$. Als nächstes ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Moment in diesem Bereich liegt, von Interesse. Hierzu benötigt man neben den aufgeführten Werten den Boltzmann Faktor $\exp(\frac{\mu B \cos(\theta)}{k_B T})$ und den Bruchteil der Fläche, den der Ring einnimmt ($= \frac{1}{2} \sin(\theta) d\theta$).

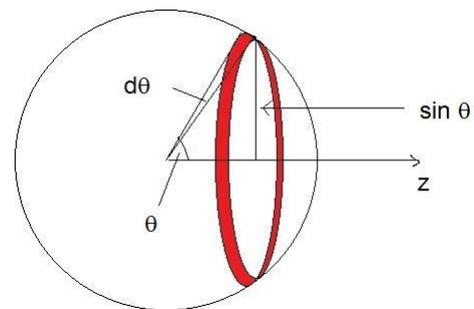


Abbildung 2.3: Semiklassische Betrachtung

Fasst man nun alles zusammen ergibt sich für die Momente in Richtung des Feldes.

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\int_0^\pi \mu \cos(\theta) \exp(\frac{\mu B \cos(\theta)}{k_B T}) \frac{1}{2} \sin(\theta) d\theta}{\int_0^\pi \exp(\frac{\mu B \cos(\theta)}{k_B T}) \frac{1}{2} \sin(\theta) d\theta} \quad (2.25)$$

Diese Formel lässt sich durch zwei Substitutionen vereinfachen. Es wird $\frac{\mu B}{k_B T} = y$ und

$\cos(\theta) = x$ gesetzt. Formt man nun entsprechend um, erhält man.

$$\frac{\mu_z}{\mu} = \coth(y) - \frac{1}{y} \equiv L(y) \quad (2.26)$$

$L(y)$ ist auch bekannt als die Langevin-Funktion. Sie beschreibt die Magnetisierung eines klassischen Paramagneten. Abbildung 2.4 zeigt die Langevin Funktion dargestellt als Quotient aus der Magnetisierung und dem zugehörigen Sättigungswert $\frac{M_s}{M}$ in Abhängigkeit vom Substitutionsfaktor y . Es wird deutlich das im Bereich kleiner Werte für y gilt $L(y) = \frac{y}{3}$.

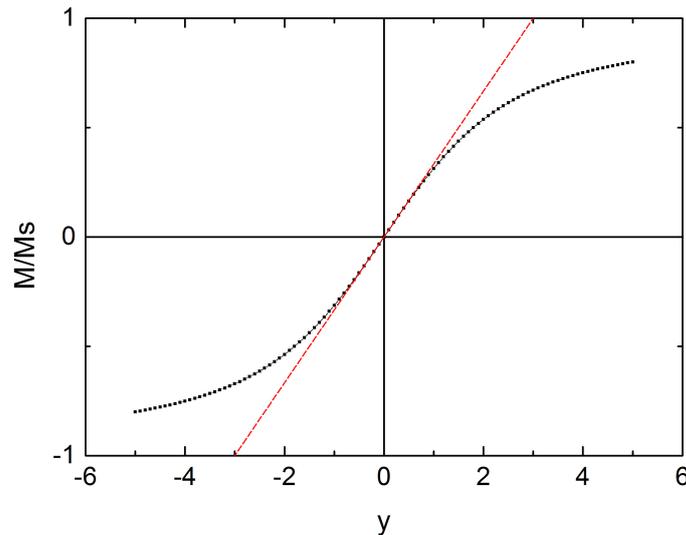


Abbildung 2.4: Langevin Funktion (*schwarz*) und lineare Anpassung $L(y) = \frac{y}{3}$ (*rot*)

Bedenkt man, dass die Magnetisierung M dem Produkt aus den magnetischen Momenten in Feldrichtung und deren Anzahl in der Einheitszelle n entspricht, so ergibt sich folgendes:

$$\frac{M}{M_s} = \frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu} \approx \frac{y}{3} = \frac{\mu B}{3k_B T} \quad (2.27)$$

Setzt man nun für die Sättigungsmagnetisierung $M_s = n\mu$ und für die Flussdichte $B \approx \mu_0 H$ ein, gelangt man mit dieser Formel zum klassischen Curie-Gesetz, welches nach Pierre Curie benannt ist und einen Zusammenhang zwischen Suszeptibilität und Temperatur beschreibt.

$$\frac{M}{H} = \chi = \frac{n\mu_0\mu^2}{3k_B T} \quad (2.28)$$

Diese semiklassische Beschreibung des Paramagnetismus gilt nur wenn $J = \infty$. In Wahrheit kann J aber jeden ganz- oder halbzahligen Wert aus dem Bereich der natürlichen Zahlen annehmen. Die verschiedenen Möglichkeiten für J bewirken nun, dass die Magnetisierungskennlinie nicht mehr durch eine Langevin- sondern durch eine Brillouin-Funktion $B_j(y)$ beschrieben wird.

$$B_j(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right) \quad (2.29)$$

In Abbildung (2.5) sind verschiedene Brillouin-Funktionen dargestellt. Die Funktionen un-

terscheiden sich jeweils in ihrem Wert für J . Man kann aus dieser Anwendung die Kenntnis über die Magnetisierung eines idealen Paramagneten gewinnen. So müssen alle paramagnetischen Verbindungen mit demselben Wert für J auch dieselbe Kennlinie besitzen.

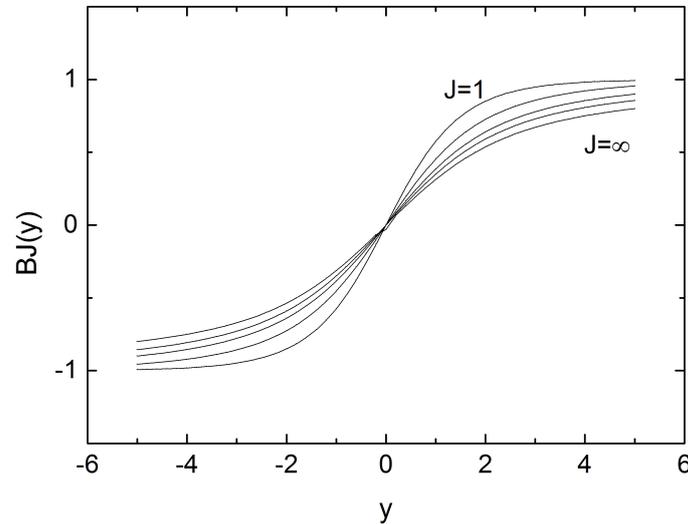


Abbildung 2.5: Brillouin Funktionen mit verschiedenen Werten für J . Die verwendeten Werte sind: $J= 1, 2, 4, 8$ und $J= \infty$

Als weitere Anpassung der semiklassischen Behandlung muss man im Curie-Gesetz (Gleichung (4.7)) den Wert für μ durch μ_{eff} ersetzen. Die Formel ändert sich wie folgt:

$$\frac{M}{H} = \chi = \frac{n\mu_0\mu_{eff}^2}{3k_B T} = \frac{C_{Curie}}{T} \quad (2.30)$$

Wie bereits bekannt gibt man das effektive Moment oft als vielfaches des Bohrschen Magneton an. Dieses Produkt wird mit p bezeichnet.

$$p = \frac{\mu_{eff}}{\mu_B} \quad (2.31)$$

Aus dem Curie-Gesetz wird deutlich, dass man bei bekannter Suszeptibilität oder Magnetisierungskennlinie das effektive Moment bestimmen kann. Diese Gesetze gelten jedoch nur für ideale Paramagneten. Im folgenden Abschnitt sollen Mechanismen genannt werden, die zu einer Abweichung von jenem Verhalten führen können.

2.3.3 Magnetische Wechselwirkungen

In Festkörpern gibt es verschiedene Typen von Wechselwirkungen, welche das ideal paramagnetische Verhalten stören, indem sie ein Molekularfeld hervorrufen. Somit bewirken sie, dass die Ausrichtung der Momente nicht mehr allein vom äußeren Feld abhängt. Sie sind die Grundlage des Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus, die alle verschiedene Ordnungsformen darstellen und im nächsten Abschnitt beschrieben werden. Als Einführung wird zunächst der einfachste und naheliegende Fall, die direkte

Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Dipolen diskutiert. Dies stellt gleichzeitig die einzige Interaktion der Momente in einem idealen Paramagneten dar. Zwei Dipole $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ besitzen bei einem Abstand \vec{r} die Energie E.

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \vec{r})(\vec{\mu}_2 \vec{r})] \quad (2.32)$$

Schätzt man diese Größe nun ab indem man die Beträge von $\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2 = \mu_B$ und $\vec{r} = 1$ setzt erhält man als Energie 10^{-23} Joule was ungefähr der Temperatur von 1 K entspricht. Da viele Materialien aber bei weitaus höheren Temperaturen ordnen, kann die direkte Dipolwechselwirkung nicht der einzige Mechanismus sein. Um die Fernordnung erklären zu können, muss man sie als makroskopisch auftretenden quantenmechanischen Effekt erklären. Ihre Grundlage haben sie in der Elektrostatik, da ein System aus gleichnamigen Ladungen weniger Energie besitzt, wenn diese weiter voneinander entfernt sind, und freie Systeme stets das Bestreben haben die innere Energie zu minimieren. Alle Austauschwechselwirkungen beruhen also auf den Interaktionen zwischen Elektronen. Die Wechselwirkungen unterteilt man in die Kategorien direkt und indirekt.

Direkte Interaktionen finden statt wenn sich Orbitale überlappen. Dieser Fall tritt hauptsächlich in Metallen auf, bei den Seltenerdionen liegen die 4f Elektronen aber sehr nah am Atomkern, so dass die Wahrscheinlichkeit für direkte Austauschwechselwirkungen gering ist. Sind die Wechselwirkungen indirekt kann man sie weiter unterteilen. Da in dieser Arbeit nur eine qualitative Betrachtung der Austauschwechselwirkungen erfolgt, reicht eine kurze Beschreibung zweier Mechanismen, Superaustausch und Doppelaustausch, aus da sie beispielhaft für die Entstehung ferromagnetischer beziehungsweise antiferromagnetischer Ordnungen stehen.

Der Superaustausch bewirkt meist eine antiferromagnetische Ordnung. Er ist schematisch in Tabelle 2.4 dargestellt und tritt auf zwischen zwei magnetischen Ionen, die über ein nichtmagnetisches Atom, miteinander verbunden sind.

	Antiferromagnetisch			Ferromagnetisch			
(a)	↑	↑↓	↓	(a)	↑	↑↓	↓
(b)	↑↓	↑↓		(b)	↑↓	↑↑	
(c)	↑↓		↑↓	(c)	↑↓		↑↑

Tabelle 2.4: Schema des Superaustausches

Die Spalte (a) stellt den Grundzustand der Verbindung, wobei die Pfeile für die Spins der Elektronen stehen, und die magnetischen Ionen durch eine nicht vollständig besetzte äußere Schale symbolisiert werden, dar. Man erkennt, dass nur im antiferromagnetischen Bereich die Zustände (b) und (c) ohne Verstoß gegen das Pauli-Verbot möglich sind. Daraus folgt ein Absenken der kinetischen Energie durch delokalisierte Elektronen ist nur bei einer antiferromagnetischen Ordnung möglich.

Als Wechselwirkung, welche den Ferromagnetismus bevorzugt, steht beispielhaft der Doppelaustausch. Die Grundlage für diesen Effekt ist wieder die Absenkung der kinetischen Energie für delokalisierte Elektronen. In diesem Fall bewegen sich die Elektronen jedoch zwischen gleichen Ionen mit unterschiedlichen Valenzen. Also Beispiel hierfür kann eine Verbindung, die Mn^{3+} mit Elektronenkonfiguration $3d^4$ und Mn^{4+} mit $3d^3$ enthält, gesehen werden. Hierbei besitzt Mn^{4+} folglich eine freie Stelle gegenüber Mn^{3+} , die aber nur

energetisch sinnvoll besetzt werden, kann wenn die 1. Hund'sche Regel erfüllt wird. Das bedeutet, dass die Spins parallel und damit ferromagnetisch angeordnet vorliegen.

2.3.4 Magnetische Ordnung und Struktur

Im vorangegangenen Abschnitt wurden Mechanismen erklärt, die zur Ausbildung einer Fernordnung führen. Diese für diese Arbeit bedeutenden Typen Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus sollen im folgenden genauer erläutert und ihr Einfluss auf den idealen Paramagnetismus erklärt werden. Die Formen unterscheiden sich in der Ausrichtung der einzelnen Momente zueinander.

Im Ferromagnetismus liegen alle Momente auf Grund von Wechselwirkungen parallel. Dies hat zur Folge, dass sich auch ohne äußeres Feld eine spontane, stabile Magnetisierung ausbilden kann. Steigt jedoch die Temperatur eines Ferromagneten wirkt die thermische Bewegung diesen Effekten entgegen und ab einem materialspezifischen Wert, der als Curie Temperatur T_C bezeichnet wird, zeigen auch diese Stoffe wieder nur paramagnetisches Verhalten. Antiferromagnetismus bedeutet, dass benachbarte Momente antiparallel ausgerichtet sind. Das makroskopisch beobachtete Feld wird also abgeschwächt und Antiferromagneten besitzen keine spontane Magnetisierung. Ähnlich zum Ferromagnetismus tritt der Antiferromagnetismus nur auf, wenn das durch die Wechselwirkungen hervorgerufene Molekularfeld ausreicht um den Temperatureinfluss zu überlagern. Der Grenzwert trägt in diesem Fall den Namen Néel-Temperatur T_N . Die dritte Ordnungsmöglichkeit, der Ferrimagnetismus entspricht formal dem Antiferromagnetismus, jedoch sind die unterschiedlichen Momente nicht gleich stark ausgeprägt. Die Unterscheidung zwischen den verschiedenen Formen lässt sich mit Hilfe der Suszeptibilität vornehmen. Treten Wechselwirkungen auf, gilt nicht mehr das klassische Curie-Gesetz nachdem $\chi \propto \frac{1}{T}$, sondern man muss das Curie-Weiss-Gesetz anwenden. Dieses besagt

$$\chi \propto \frac{1}{T - \theta} \quad (2.33)$$

Es wird schnell klar, dass wenn $\theta = 0$, Paramagnetismus vorliegt. Man kann nun eine weitere Einteilung treffen: wenn $\theta < 0$ bedeutet dies Antiferromagnetismus und $\theta = -T_N$. Bei $\theta > 0$ liegt Ferromagnetismus vor und außerdem gilt $\theta = T_C$. Ein Beispiel für die Auswirkungen auf eine Kennlinie ist in Abbildung 2.6 gegeben.

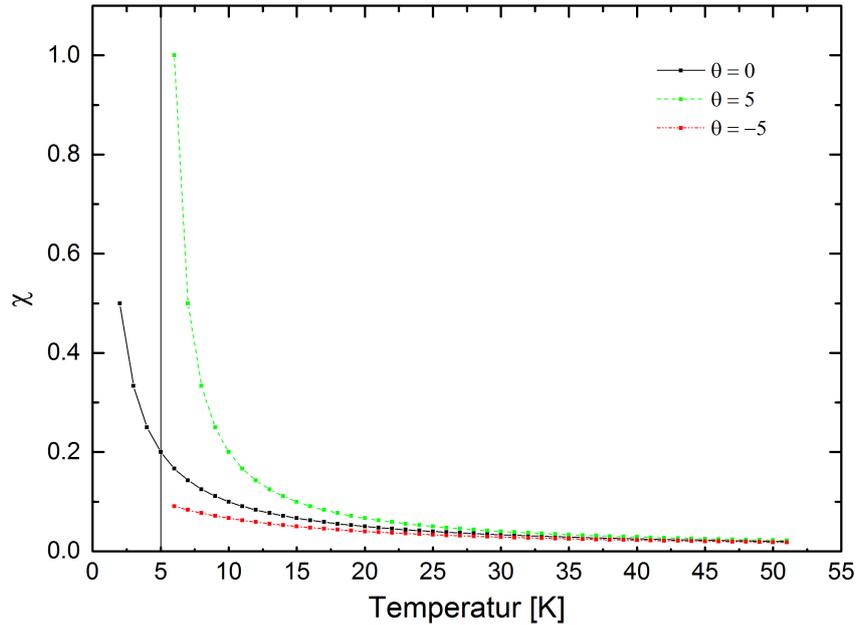


Abbildung 2.6: Die Suszeptibilität χ in Abhängigkeit der Temperatur für einen Paramagneten (schwarz), Ferromagneten (grün) und Antiferrmomagneten (rot). T_N und T_C sind jeweils 5 K.

2.4 Beschreibung ternärer Fluoride

Alle Messungen dieser Arbeit werden an ternären Fluoridverbindungen der allgemeinen Formel KMF_4 vorgenommen. Die verwendeten dreiwertigen Kationen M sind dabei Yttrium (Y), und die seltenen Erden Erbium (Er), Holmium (Ho) und Tulium (Tm). Die Besonderheit der Seltenerdelemente liegt im Aufbau ihrer Elektronenhülle, da bei ihnen mit steigender Ordnungszahl die $4f$ Schale aufgefüllt wird. Diese Schale liegt unterhalb der bereits besetzten $6s$, $5p$ und $5s$ Schale. Das bedeutet, sie ist nach außen abgeschirmt, was zur Folge hat, dass sie nicht an der Ausbildung einer Bandstruktur bei chemischen Bindungen beteiligt ist. Die optischen Übergänge die in dieser Schale auftreten, besitzen diskrete Werte. Dies unterscheidet sie von optischen Elementen die beispielsweise auf Halbleiterbasis hergestellt werden. Neben den Seltenerdelemente enthält die Verbindung Kalium K, welches die Ordnungszahl 19 und somit die geringste Masse besitzt. Die Festkörper liegen in kristalliner Form vor. Sie kristallisieren bei Raumtemperatur entweder in der Raumgruppe $P3_1$ oder $P3_2$, den ungefähren Gitterparameter $a \approx 14 \text{ \AA}$ $c \approx 10,1 \text{ \AA}$ und der Anzahl an Formeleinheiten $Z=18$ [5], [14], [19]. Der Buchstabe P weist darauf hin, dass es sich um eine primitive Zelle handelt, das heißt es befinden sich keine Gitterpunkte zentriert auf den Flächen oder im Raum. Aus der weiteren Bezeichnung 3_1 oder 3_2 erkennt man dass es sich um die trigonale Kristallklasse handelt, da eine dreizählige Achse vorliegt. Die erste Blickrichtung im trigonalen System ist $[001]$, die dreizählige Achse liegt also in dieser Richtung. Der Index am Symbol 3 bedeutet, dass eine Drehung von 120° verknüpft wird mit einer Translation von $\frac{1}{3}\vec{c}$ beziehungsweise $\frac{2}{3}\vec{c}$. In der zweiten und dritten Blickrichtung

werden keine zusätzlichen Symmetrieoperationen beobachtet. Die beiden Konfigurationen $P3_1$ und $P3_2$ stellen enantiomorphe Raumgruppen dar. Das heißt sie verhalten sich wie Bild und Spiegelbild zu einander.

3 Experimentelle Methode

3.1 Kristallsyntheseverfahren

In dieser Arbeit wurden Kristalle verwendet die mit zwei verschiedenen Methoden gezüchtet wurden. Im folgenden werden die beiden Verfahren, hydrothermal und Czochralski, kurz beschrieben.

Die **hydrothermale** Synthese bezeichnet eine Möglichkeit der Kristallzucht aus Lösungen. Hierbei wird die Verbindung gemeinsam mit einer Flüssigkeit (Wasser, Alkalilauge, etc.) in einen Autoklaven gegeben. Dabei sollte der gewünschte Kristall bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck in dem Fluid nicht löslich sein. In den Gefäß wird dann die Temperatur und der Druck solange erhöht, bis die Verbindung aufgelöst ist. Wenn die Temperatur nun wieder sinkt, bilden sich die gewünschten Kristalle, wobei der hohe Druck die Kristallisation begünstigt.

Bei der **Czochralski** Methode, wird eine reine Schmelze deren Zusammensetzung der zu synthetisierenden Verbindung entspricht und ein Impfkristall, des selben Materials, benötigt. Die Schmelze wird bei einer Temperatur, die nur geringfügig über dem Schmelzpunkt der Verbindung liegt, gehalten. Der Impfkristall wird mit der Schmelze in Kontakt gebracht und nachdem er an der Spitze aufgeschmolzen ist ergibt sich eine homogene Grenzschicht und er wird unter Drehung wieder herausgezogen. Dabei lagert sich das erstarrende Material entsprechend der Gitterorientierung am Impfkristall an. Es entsteht ein stabförmiger Einkristall. Eine hierfür verwendete Apparatur ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Dabei übernimmt die Hochfrequenzspule die Funktion des Ofens und der Platin Draht bewirkt, dass die Gitterorientierung des Keims nicht durch den verwendeten Halter (Sinterkorund) beeinflusst wird.

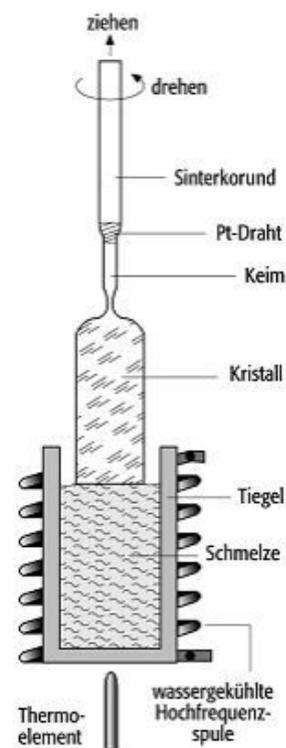


Abbildung 3.1: Schema einer Czochralski Anlage [11]

3.2 Pulverdiffraktometrie

3.2.1 Grundlagen

Als Pulverdiffraktometrie bezeichnet man eine Methode, bei der die Daten aus der Beugung von Röntgenstrahlen an einem Pulver gewonnen werden. Als besondere Eigenschaft des Pulvers gilt, dass alle Orientierungen des Kristallgitters in gleichem Maße statistisch verteilt sind. Zur Präparation der Probe muss daher der Kristall vor der Untersuchung gemörsert werden. Wird das Pulver mit Röntgenstrahlen konstanter Wellenlänge bestrahlt, folgt aus der Bragg'schen Gleichung, dass Reflexe gleicher Ordnung n bei unterschiedlichen Kristallorientierungen auf dem Detektor einen Kegelmantel bilden. (Abbildung 3.2)

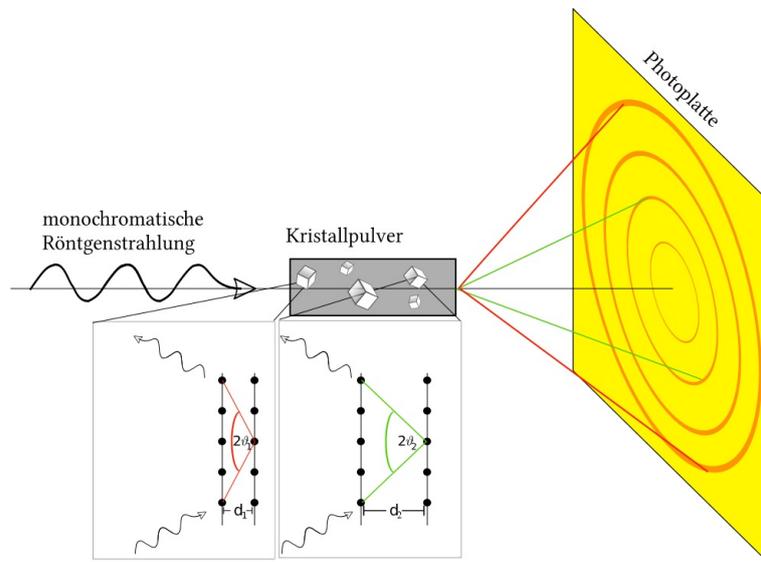


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Pulverdiffraktion[7]

Zur Auswertung der so erhaltenen Intensitätsprofile kann man, nachdem man das Diffraktogramm indiziert hat, das berechnete Profil mit dem beobachteten vergleichen. Durch unterschiedliche Algorithmen lassen sich dann einzelne Parameter angleichen. Da die ungefähren Gitterparameter bekannt sind, konnte in dieser Arbeit eine Anpassung nach der LeBail-Methode [10] durchgeführt werden. Hierbei werden die Gitterparameter, eine Verschiebung des Nullpunktes in 2θ und Variablen welche die Reflexform charakterisieren, verändert um die Abweichung zwischen beobachteten und gemessenen Werten zu minimieren. Als Ergebnis erhält man die variierten Größen mit den zugehörigen errechneten Fehlern.

Eine weitere Methode einen schnellen Überblick zu gewinnen ist die Guinier-Simulation. Dabei werden die gemessenen Diffraktogramme, die zum Beispiel bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen wurden, in Linienspektren umgewandelt und diese in einer Abbildung übereinander gelegt. Mit Hilfe dieser Grafiken lassen sich mögliche strukturelle Änderungen beziehungsweise Phasenumwandlungen leicht identifizieren. Eine Änderung in der Anzahl der beobachteten Reflexe, durch Hinzukommen, Verschwinden oder Aufspalten der Reflexe, spricht für eine Änderung der Elementarzelle. Deutlich sichtbare Diskontinuitäten oder Variationen der Intensität können auf eine Phasenumwandlung hinweisen.

3.2.2 Anwendungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Pulverbeugungsmessungen als Funktion der Temperatur an KYF_4 durchgeführt. Dazu wurden zwei verschiedene Diffraktometer verwendet, wobei der Bereich der gemessenen 2θ Werte mit 0° - 100° identisch war.

Zur Ermittlung der Daten zwischen 15 K und 300 K wurde ein Gerät der Firma Huber (Abb. 3.3) verwendet. Das Anodenmaterial der verwendeten Röntgenröhre war Kupfer mit charakteristischen $K_{\alpha 1}$ Strahlen, die eine Wellenlänge von $1,5401 \text{ \AA}$ besitzen. In diesem Aufbau ist die Probe beweglich gelagert und wird durch des Strahlengang bewegt. Der Detektor funktioniert nach dem Prinzip einer Guinier-Kamera [9]. Eine Bildplatte zeichnet das Signal auf und wird anschließend durch einen Laser elektronisch ausgelesen. Zusätzlich lässt sich ein Kryostat am Versuchsaufbau anbringen, der die Probe über einen Gasstrom auf minimal 15 K bringen kann.



Abbildung 3.3: Pulverdiffraktometer des Typs Huber G670 [12]

Die Messungen im Hochtemperaturbereich erfolgten mit einem Diffraktometer des Typs X'Pert Pro der Marke Philips, heute PANalytical. Ein solches Gerät ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Kupferröntgenröhre sowie der Detektor sind dabei beweglich um den festen Probenhalter gelagert. In dieser Arbeit wurde ein Probenhalter verwendet der auch gleichzeitig als elektrischer Ofen diente. Der benutzte Ofenaufsatz, welcher durch eine Vergleichsmessung an einem Natriumchlorid Kristall kalibriert wurde, ermöglichte es zwischen den Grenzen 300 K und 725 K mit einer Schrittweite von 25 K zu messen.

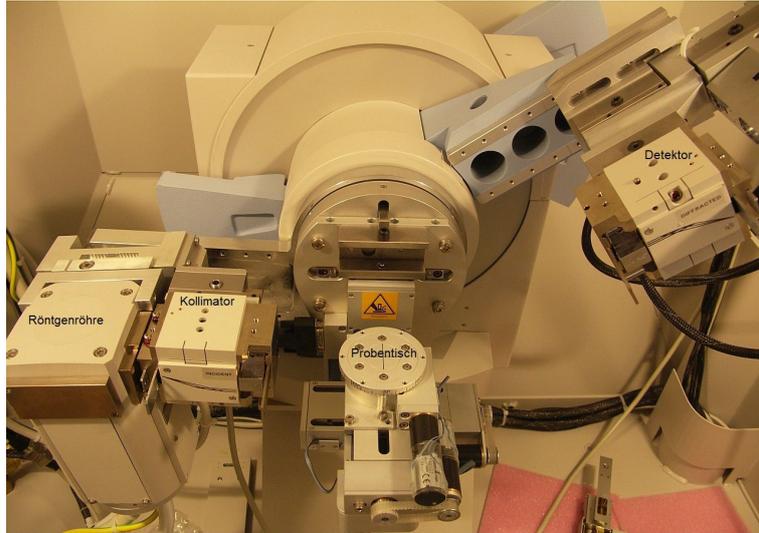


Abbildung 3.4: Pulverdiffraktometer des Typs PANalytical X'Pert [13]

3.3 SQUID Magnetometrie

In diesem Abschnitt wird das Verfahren der SQUID-Magnetometrie erläutert. Es wird dabei nur ein Überblick gegeben, tiefere physikalischen Grundlagen und die genaue Funktionsweise lässt sich in der Literatur finden [4], [3].

3.3.1 Grundlagen

Die hohe Sensitivität eines SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) beruht auf dem Josephson Effekt, das heißt auf der schwachen Kopplung zwischen Supraleitern und dem Tunneln von Cooperpaaren durch eine dünne normale leitende Barriere. Die Ausdehnung der Barriere bewegt sich dabei im Bereich weniger Nanometer. Es existieren verschiedene Typen dieses Magnetometers. In dieser Arbeit wurde ein RF-SQUID verwendet. Das Hauptelement ist dabei ein supraleitender Ring der durch einen weak-link durchbrochen ist. (Abb.3.3.1) Hierbei ist ϕ die Phasendifferenz der Cooperpaare vor und hinter dem

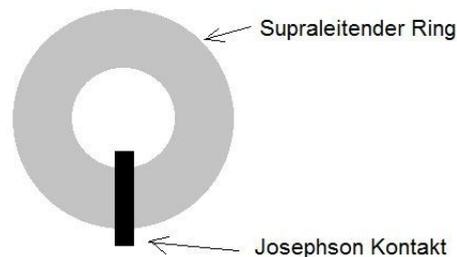


Abbildung 3.5: Darstellung eines RF-SQUID-Ringes

Kontakt, welche sich aus den Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 ergibt. Für den supraleitenden Zustand gilt:

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_0(\vec{r}, t)e^{i\theta(\vec{r}, t)} \quad (3.1)$$

Hierbei ist θ die mittlere Phase aller Cooperpaare des Zustandes. Es folgt für die Phasendifferenz $\phi = \theta_2 - \theta_1$. Der dabei durch den Kontakt fließende Strom ist nach der 1.

Josephson Gleichung:

$$I_s = I_c \sin(\phi) \quad (3.2)$$

I_c ist der maximale Strom, der supraleitend durch die Barriere tunneln kann. Steigt der Strom I an und es gilt $I > I_c$, so verhalten sich die Elektronen an der Barriere wieder wie konventionelle Ladungsträger. Das bedeutet an dem normalleitenden Material fällt eine Spannung ab, die detektiert werden kann.

In Spulen aus supraleitendem Material kann, ein magnetischer Fluss nur als ganzzahliges Vielfaches des magnetischen Flussquantums $\phi_0 = \frac{h}{2e}$ existieren. Ändert sich der, die Spule durchdringende Fluss um $\frac{n}{2}\phi_0$, wobei n eine ganze Zahl ist, so wird der Fluss in der Spule entsprechend auf den nächsten ganzzahligen Wert von ϕ_0 angehoben oder reduziert. Die Lenz'sche Regel sagt voraus, dass in der Spule ein alternierender Strom hervorgerufen wird, der seine Richtung in Abhängigkeit vom äußeren Fluss, das heißt bei einer minimalen Flussdifferenz von $\frac{\phi_0}{2}$, ändert. [16]

3.3.2 Anwendungen

Alle Magnetometrie Messungen dieser Arbeit wurden an einem MPMS Magnetometer der Firma Quantum Design vorgenommen. Die verwendeten Messbereiche für Temperatur und Feld waren für $T = 2\text{K}-300\text{K}$ und für $\mu_0 H = -5\text{T}$ bis 5T . Abbildung 3.6 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Systems. Zu sehen ist die Probenkammer(1-4), ein Helium Sensor (5), einer supraleitenden Spule(6) und der SQUID Kapsel(8). Dieser Komplex befindet sich, zum Zwecke der Abschirmung gegen äußere Einflüsse und der Kühlung in einem Dewargefäß (10). Außerdem sind alle für die elektronische Verarbeitung der Daten benötigten Teile(11-19) sowie eine Vakuumpumpe dargestellt. Der Ablauf einer Messung lautet wie folgt. Der Probenraum wird evakuiert und durch äußere Kühlung mit Helium auf die gewünschte Temperatur gebracht. Über die Spule (6) kann außerdem ein homogenes Feld erzeugt werden. Sind die voreingestellten Werte für Temperatur und Feld erreicht wird die Probe durch eine weitere in Abbildung 3.6 nicht dargestellte Spule bewegt. Diese pick-up-Spule ist unempfindlich gegenüber homogenen Feldern, das heißt nur bei Änderung des Flusses, beispielsweise durch die Probenmagnetisierung, wird eine Spannung induziert. Diese Spannung U_{ind} wird in Abhängigkeit der Probenposition x dargestellt. Die sich daraus ergebene Kurve wird im System durch eine theoretische Funktion angepasst, wobei ein Parameter dem magnetischen Moment μ der Probe entspricht.

Insbesondere bei der Charakterisierung von Nanopartikeln oder nur schwach magnetischen Materialien ist jedoch die Spannung U_{ind} nur schwach und Genauigkeit der meisten Voltmeter zu gering. Um die hohe Sensitivität der SQUID-Technik zu verwenden wird der entstandene Induktionsstrom über einen Schaltkreis wieder als magnetischer Fluss in den räumlich getrennten SQUID-Ring eingekoppelt. Ein Beispiel einer SQUID Schaltung ist in Abbildung 3.7 gegeben, auf die genaue elektrotechnische Umsetzung wird dabei nicht eingegangen. Es sei lediglich erwähnt, dass der SQUID-Ring als nichtlineares Element in einem RF-Schaltkreis dient. Ein SQUID kann in verschiedenen Moden betrieben werden, für das RF-SQUID wird der *resistive mode* gewählt. Dabei wird der Schaltkreis, der zur Anregung verwendet wird, immer mit einem Wechselstrom betrieben. Dieser Schaltkries ist in Abbildung 3.7 als *rf oscillating circuit* bezeichnet. Die Frequenz liegt hierbei nahe an der Grenzfrequenz des SQUID-Ringes, welche sich aus Kapazität C des Josephson Kontaktes

3 Experimentelle Methode

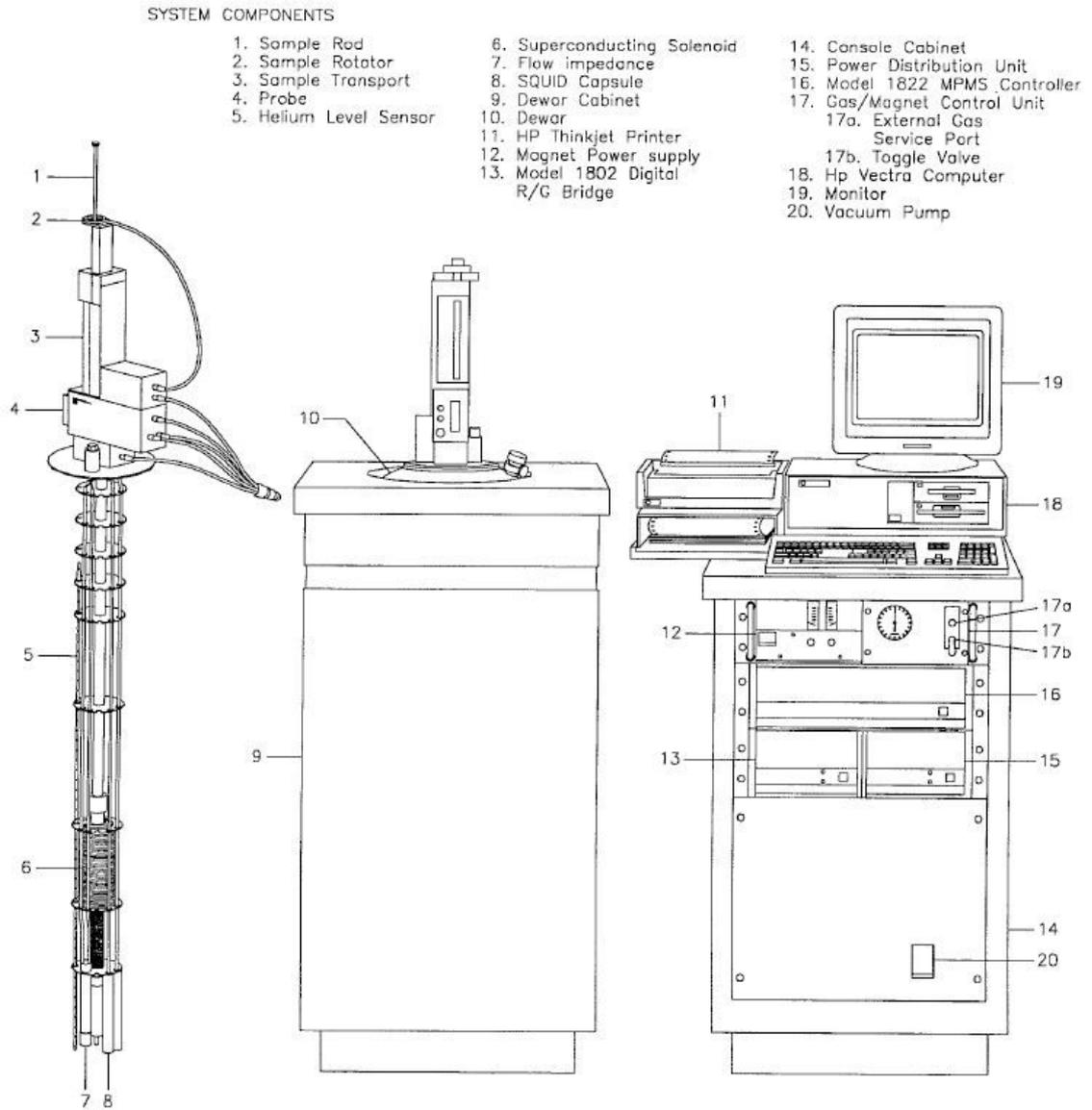


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau eines SQUID Magnetometers [15]

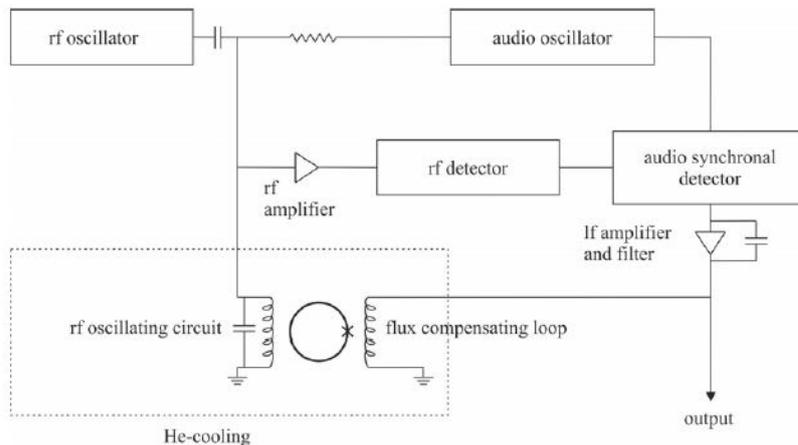


Abbildung 3.7: Schaltung eines RF-SQUID. [17]

und der Induktivität L des Ringes zusammensetzt.

$$f_{res} = \sqrt{\frac{1}{LC}} \quad (3.3)$$

Durch die Probenmagnetisierung wird eine Änderung in der Resonanzfrequenz des supraleitenden Ringes bewirkt. Diese Änderung wirkt ein zweiter Stromkreis (*flux compensating loop*) entgegen. Die Spannung, die dabei benötigt wird um die Resonanzfrequenz im supraleitenden Ring konstant zu halten, lässt schließlich Rückschlüsse auf die Probenmagnetisierung zu.

Aus den erhobenen Werten wird elektronisch die Probenmagnetisierung in emu, eine Einheit des cgs-Systems, berechnet. Um die Daten in das SI-System umzurechnen und die unterschiedlichen Magnetisierung vergleichbar zu machen, muss man sie mit Hilfe des Probenvolumens umrechnen. So gilt:

$$M = \frac{m}{V} = \frac{1 \text{ emu}}{1 \text{ m}^3} = \frac{10^{-3} \text{ Am}^2}{1 \text{ m}^3} = 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{m}} \quad (3.4)$$

Das angelegte Feld muss ebenfalls konvertiert werden, da das SQUID intern die Einheit Oersted (Oe) verwendet. Der Faktor ist hier:

$$1 \text{ Oe} = \frac{1000 \text{ A}}{4\pi \text{ m}} \quad (3.5)$$

4 Auswertung und Ergebnisse

4.1 Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie

An der Verbindung KYF_4 wurden verschiedene Messungen durchgeführt. Es wurden mittels Pulverdiffraktometrie im Bereich von 15 K bis 300 K in Schritten von 5 K und von 300 K bis 725 K alle 25 K Messungen durchgeführt.

Um einen ersten Überblick über die Ergebnisse zu erhalten werden sie mit Hilfe der Software Powder3D [21] eingelesen und als Guinier-Simulation beziehungsweise 2D-Film dargestellt. (Abb. 4.1)

Man erkennt keinerlei Besonderheiten, sowohl bei den Intensitäten als auch bei Lage und Anzahl der Reflexe. Um das thermische Ausdehnungsverhalten genauer zu erfassen wurden anschließend die einzelnen Profile betrachtet und mit dem Programm Jana2006 [20] ausgewertet. Die Ergebnisse, also Gitterparameter mit Fehlern, sind für die verschiedenen Proben in Abbildung 4.2 dargestellt.

Man erkennt für a und V eine Abnahme mit sinkender Temperatur. Diese Abnahme lässt sich durch ein Polynom zweiten Grades der Form $f(x) = Ax^2 + Bx + C$ anpassen. Die Parameter weisen also keine Diskontinuitäten auf. Das Verhalten der Gitterkonstante c weicht jedoch deutlich von davon ab. Hier lässt sich Anfangs eine nahezu lineare Abnahme feststellen. Im Bereich um 200 K für die hydrothermale Probe und 230 K für die Czochralski Probe, erreicht sie jedoch ein Minimum und ihr Wert steigt wieder an. Sowohl V als auch a bleiben tendenziell konstant, wenn eine gewisse Temperatur, in beiden Fällen circa 60 K, unterschritten wird. Auch hier weicht c ab, in dem kein solches Verhalten erkennbar ist.

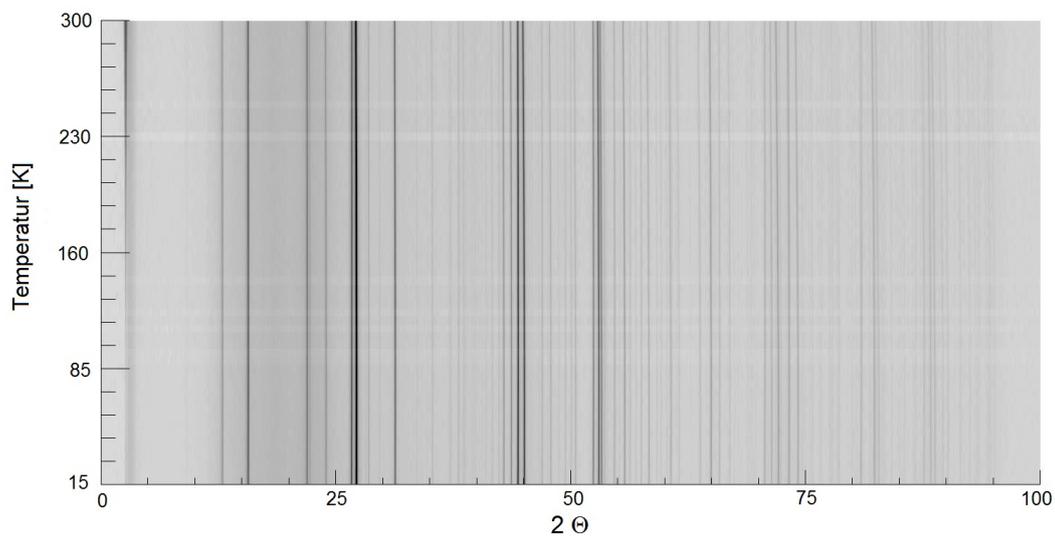
Neben den graphischen Verläufen kann man auch die Absolutwerte betrachten um Aussagen über das thermische Verhalten treffen zu können. (Tabelle 4.1). Auch hier wird wieder

Proben	T [K]	a [Å]	Δa [10^{-4} Å]	c [Å]	Δc [10^{-4} Å]	V [Å ³]	ΔV [Å ³]
Hydrothermal	300	14,073	2,7	10,128	2,5	1737,11	0,064
	200	14,045	2,8	10,125	2,2	1729,78	0,053
	15	14,023	2,4	10,132	2,2	1725,48	0,055
Czochralski	300	14,079	2	10,132	1,9	1739,29	0,047
	200	14,051	1,8	10,131	1,7	1732,12	0,041
	15	14,025	1,6	10,135	1,5	1726,63	0,036

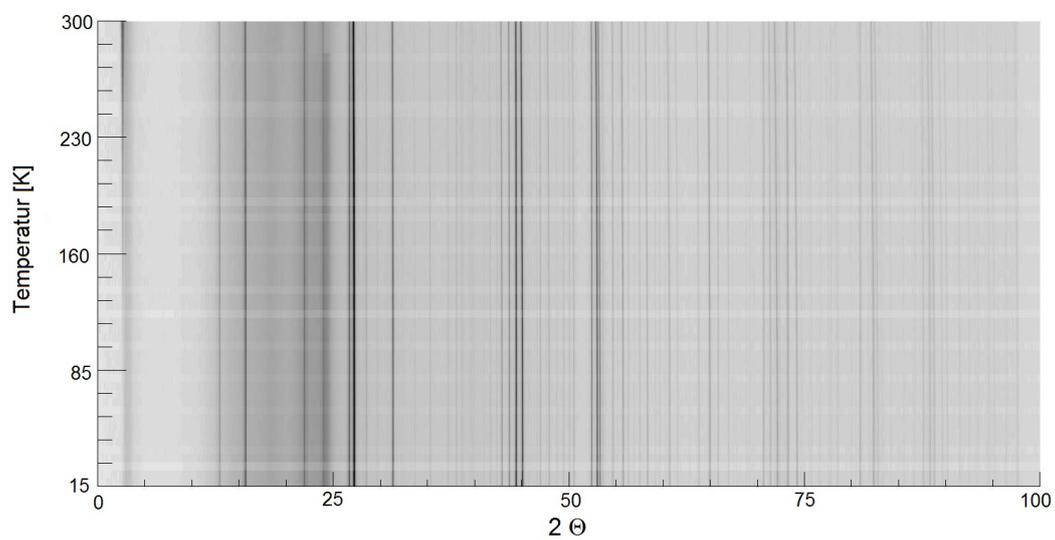
Tabelle 4.1: Vergleich der Messergebnisse zwischen unterschiedlichen Proben der Verbindung KYF_4

ein untypisches Verhalten des c -Gitterparameters deutlich. Somit sprechen alle Messungen zumindest für eine subtile Veränderung in der Struktur, bei Temperaturen um 200 K.

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Messungen wurde ebenfalls eine Charakterisierung im Hochtemperaturbereich mit einem Pulverdiffraktometer durchgeführt. Hier wurde die Schrittweite von (25 K) gewählt. Wieder wird zunächst eine Guinier-Simulation

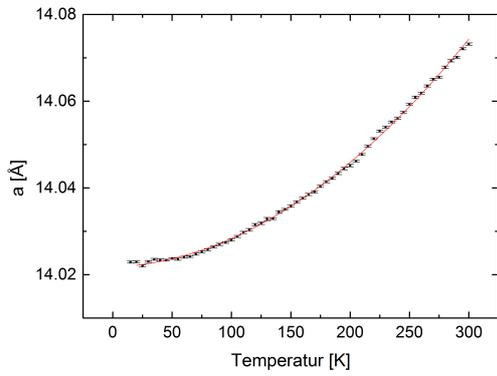


(a) Hydrothermale Probe von KYF₄

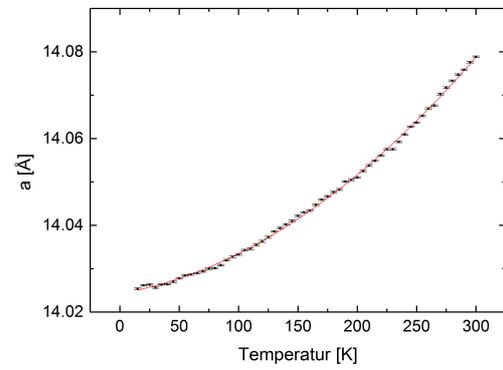


(b) Czochralski Probe von KYF₄

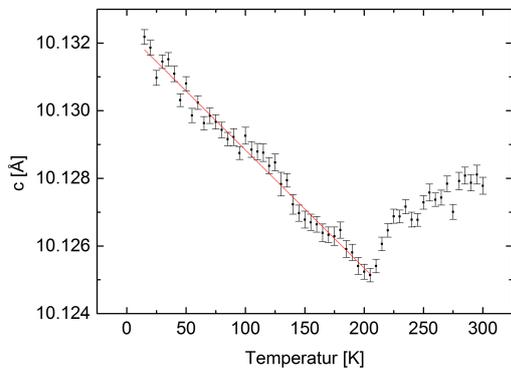
Abbildung 4.1: Grafischer Vergleich der Proben im Temperaturverlauf



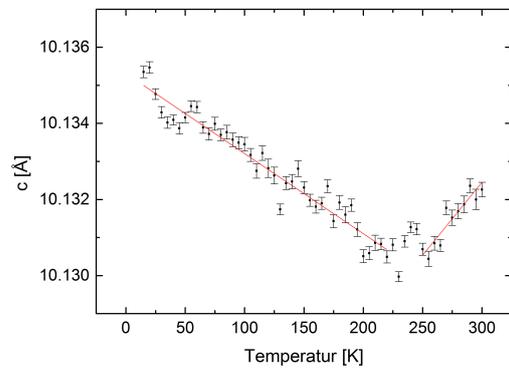
(a) Gitterkonstante a



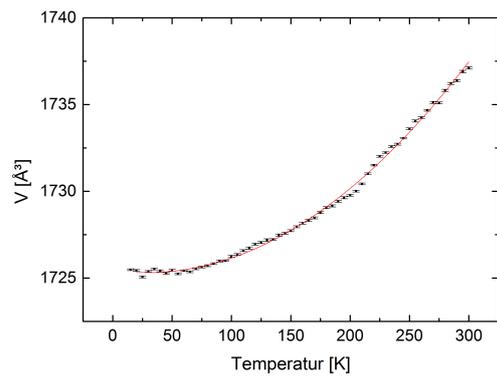
(b) Gitterkonstante a



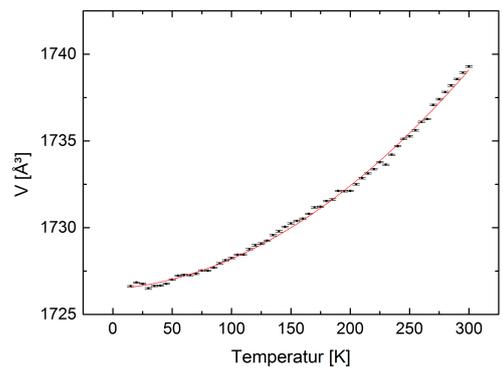
(c) Gitterkonstante c



(d) Gitterkonstante c



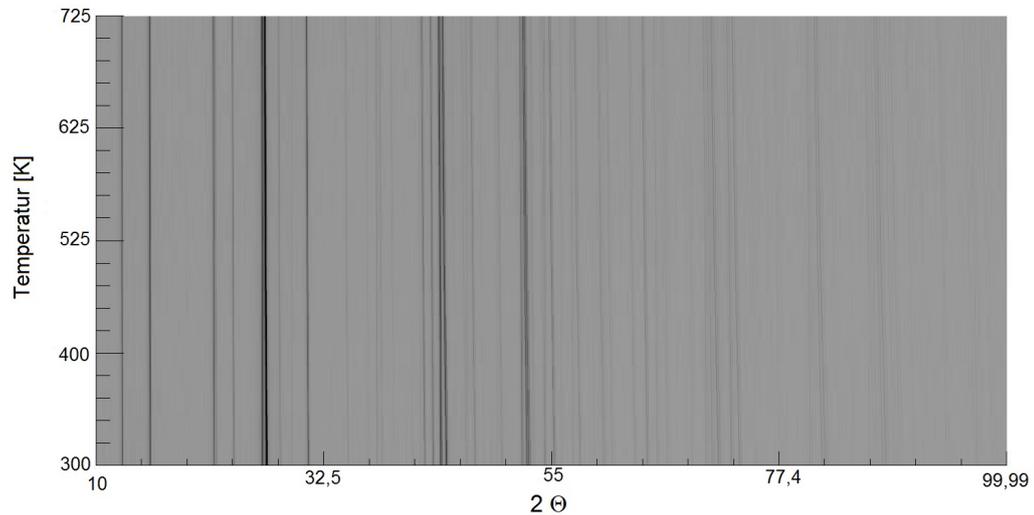
(e) Volumen der Einheitszelle V



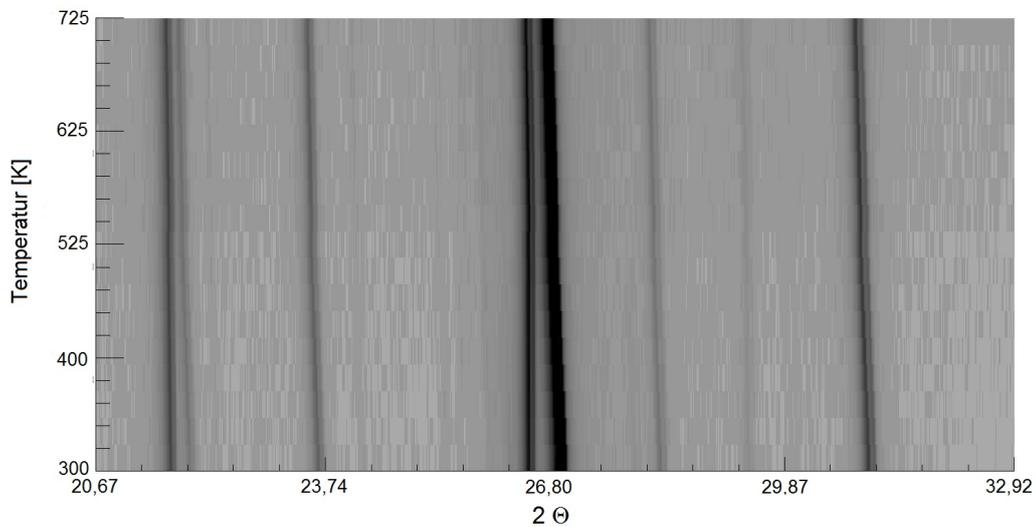
(f) Volumen der Einheitszelle V

Abbildung 4.2: Ergebnisse der Messungen. Hierbei wurden (a),(c) und (e) an hydrothermal gezüchteten und (b),(d) und (f) an mit Czochralski-Verfahren hergestellten Kristallen gemessen. Jeweils in *rot* sind die Anpassungsfunktionen dargestellt.

betrachtet.(Abb.4.3) Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.4 gezeigt. Ein Problem dieser Darstellung liegt in der Schrittweite von 25K. Die Veränderungen der Parameter sind in diesem Bereich zu groß, als dass sich ein kontinuierlicher Verlauf über den Temperaturbereich ergeben würde. Trotzdem lässt sich insbesondere in der Vergrößerung (b) erkennen, dass sich die Abstände zwischen einzelnen Reflexe verändern. Dies liefert einen ersten Hin-



(a) Der gesamte Winkelbereich

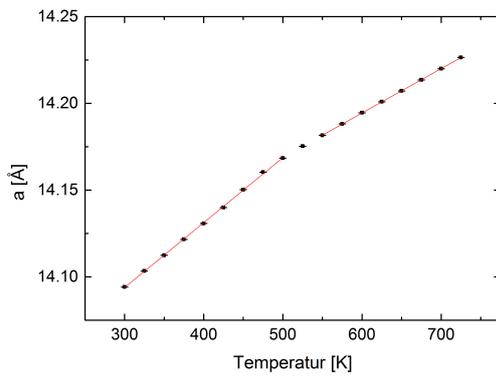


(b) Vergrößerung

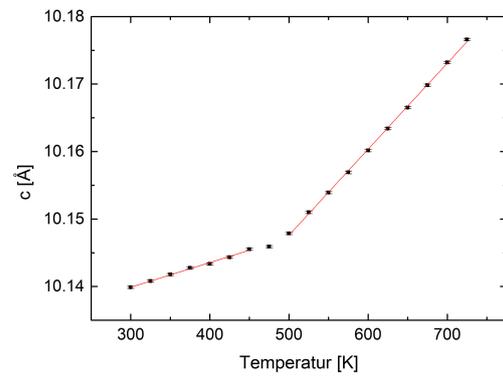
Abbildung 4.3: Guinier-Simulation des Hochtemperaturbereiches. Dargestellt in (b) eine Vergrößerung um den Verlauf einzelner Peaks genauer betrachten zu können.

weis auf einen Änderung in der Einheitszelle. Zur weiteren Betrachtung werden wieder die Gitterparameter a , c und V über die Temperatur aufgetragen(Abb. 4.4).

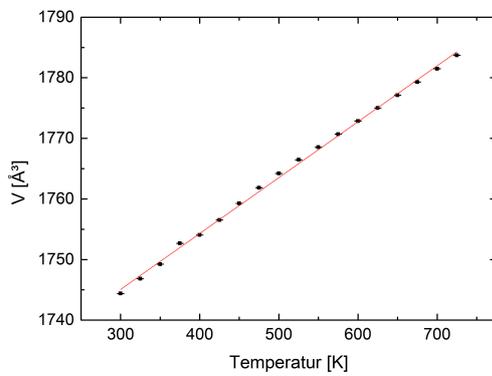
Es werden verschiedene Verläufe deutlich. Die Änderung der Gitterparameter a und c lassen sich über zwei verschiedenen Temperaturbereiche (300 K-500 K und 550 K- 700 K) linear anpassen, jedoch gibt es im Temperaturbereich zwischen 500 K- 550 K eine deutliche Änderung der Steigung der Geraden. Das Volumen V verfällt sich bei steigender Tempe-



(a) Gitterkonstante a



(b) Gitterkonstante c



(c) Volumen V

Abbildung 4.4: Ergebnisse der Messungen im Hochtemperaturbereich

ratur linear, das heißt die Effekte oder Abweichungen der Gitterparameter kompensieren einander. Dieser Verlauf spricht in Zusammenhang mit der Guinier-Simulation für eine Änderung der Elementarzelle und der Struktur im Temperaturbereich um 500 K. Um in einem letzten Schritt einen Zusammenhang zwischen Hoch- und Tieftemperaturmessungen herzustellen, wurden sie auf den Wert von 300 K normiert. Der Verlauf ist in Abbildung 4.5, als Quotient $\frac{N}{N^*}$ über die Temperatur dargestellt. Dabei entspricht N einem beliebigen Messwert und N^* der jeweiligen Messung bei 300 K. Die Abbildung zeigt also den tendenziellen Verlauf der Gitterkonstanten über einen Temperaturbereich zwischen 15 K und 725 K.

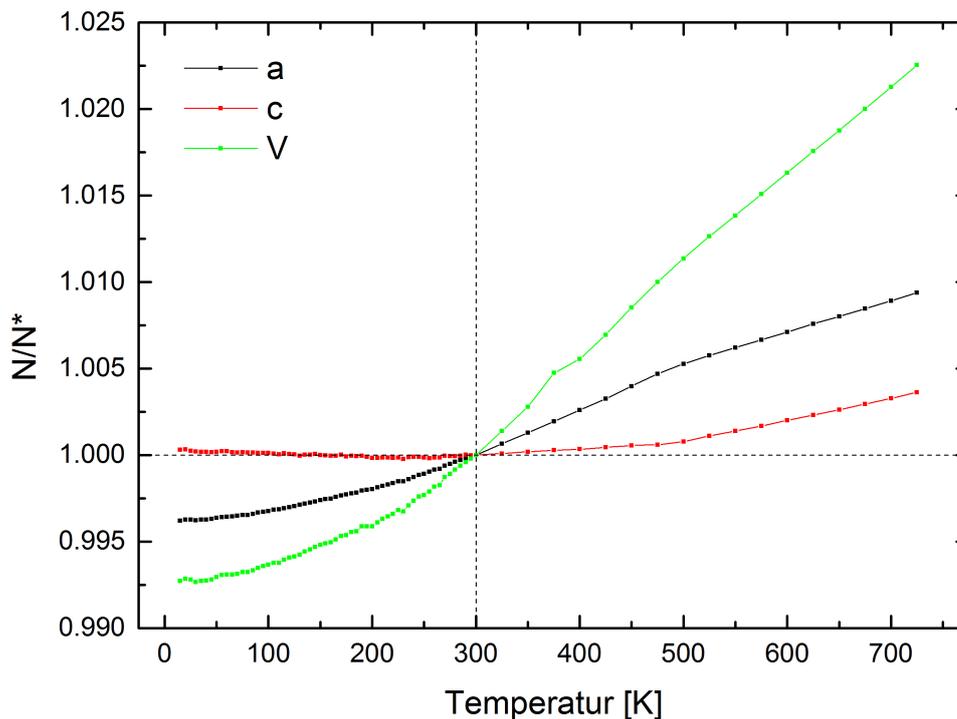


Abbildung 4.5: Normalisierte Gitterparameter und Elementarzellenvolumen von KYF_4 als Funktion der Temperatur.

4.2 Magnetometrie-Ergebnisse

In den folgenden Abschnitten werden die verschiedenen Magnetometriemessungen vorgestellt und ihre Ergebnisse diskutiert. Zu erst werden jedoch einige Daten zu den einzelnen Proben, sowie den darin enthaltenen dreiwertigen Kationen festgehalten. In Tabelle 4.2 sind verschiedene Daten zu den gemessenen Proben aufgeführt, dabei wurde die Masse der Kristalle mit einer Waage bestimmt, Volumen und Dichten aus der Literatur [5] entnommen. Mit der Kenntnis, dass die Formeleinheiten pro Einheitszelle ließen sich die weiteren Daten berechnen.

Tabelle 4.2: Probendaten

Probe	KErF ₄	KHoF ₄	KTmF ₄	KYF ₄
Masse (mg)	2,4	0,9	0,15	2,97
Volumen der Einheitszelle V _{EZ} (Å ³)	1755,9	1778,7	1743,7	1770,2
Dichte (gcm ⁻³)	4,805	4,583	4,867	3,443
Volumen V _P der Probe (m ³)	4,99*10 ⁻¹⁰	1,91*10 ⁻¹⁰	3,08*10 ⁻¹¹	8,63*10 ⁻¹⁰
Anzahl der Einheitszellen	2,84*10 ¹⁷	1,08*10 ¹⁷	1,77*10 ¹⁶	4,87*10 ¹⁷
Zahl der magnetischen Momente n (m ⁻³)	1,03*10 ²⁸	1,01*10 ²⁸	1,03*10 ²⁸	1,02*10 ²⁸

Tabelle 4.3 gibt verschiedene Werte zu den einzelnen dreiwertigen Kationen an. Diese sind von Bedeutung bei der Bestimmung des Erwartungswertes für den Fall, dass es sich um ideale Paramagneten handelt. Um die Werte zu erhalten muss man die Hund'schen Regeln anwenden. Die genaue Art und Weise wird ebenfalls im späteren Verlauf erläutert.

Tabelle 4.3: Beschreibung der Seltenerdionen und Y³⁺

	Er ³⁺	Ho ³⁺	Tm ³⁺	Y ³⁺
Gesamtspin S	$\frac{3}{2}$	2	1	0
Orbitaler Drehimpuls L	6	6	5	0
Gesamtdrehimpuls J	$\frac{15}{2}$	8	6	0
Landé Faktor g _j	$\frac{6}{5}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{7}{6}$ $\frac{3}{2}$	
p	9,59	10,60	7,57	0

Aus diesen Daten kann man den Erwartungswert formulieren, dass für KYF₄ kein paramagnetisches Verhalten zu erwarten ist. Dennoch werden Messungen an dieser Probe durchgeführt um die Daten zu verifizieren.

4.3 Messung und Diskussion verschiedener Hysteresen

Dieses Kapitel befasst sich mit den gemessenen Hysteresen. Dabei werden Messungen an den Verbindungen KErF₄, KHoF₄, KTmF₄ und KYF₄ dargestellt und diskutiert. Bei einer Hysterese-Messung wird eine Probe auf einer konstanten Temperatur gehalten während das äußere Feld einem Umlauf zwischen zwei Grenzen macht. Dabei wird die Magnetisierung der Probe gemessen. Dies kann man bei verschiedenen Temperaturstufen durchführen. Aus einer Hysteresekurve lassen sich verschiedene Daten gewinnen. Sie liefert Hinweise über die Sättigungsmagnetisierung und auf Wechselwirkungen, das heißt ob ein remanentes Feld (Magnetisierung ohne äußeres Feld) oder ob und wenn ja, welches Feld benötigt wird, um die Magnetisierung umzudrehen. Dieses Feld wird auch als Koerzitivfeld bezeichnet. All diese Informationen kann man wie in Abbildung 4.6 dargestellt aus einer Messung entnehmen.

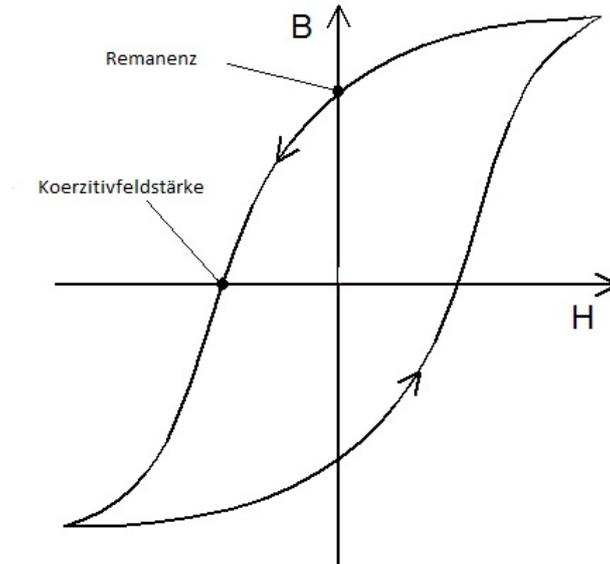


Abbildung 4.6: Hysteresekurve eines Ferromagneten

Die Hysterese eines idealen Paramagneten besitzt im Gegensatz dazu, wie in vorherigen Abschnitten erläutert, die Form einer Brillouin Funktion, das heißt mit Remanenz und Koerzitivfeld gleich Null. Des weiteren müssen bei einem idealen Paramagneten, wenn man die Temperatur bei der Messung miteinbezieht, alle Hysteresen auf der selben Brillouin-kurve liegen. Im Folgenden sollen die verschiedenen Hysteresen, welche ermittelt wurden, vorgestellt und ihre Besonderheiten beschrieben werden. Eine umfassendere Diskussion der Ergebnisse findet zum Abschluss das Kapitels Magnetismus statt.

4.3.1 KErF_4

Es wurden bei einem Feld zwischen 5 T und -5 T gemessen. Die Temperaturen sind: 2 K, 5 K, 200 K und 300 K (Abbildung 4.7). Außerdem wurden die verschiedenen Hysteresen als Magnetisierung über den Quotienten als Feld und Temperatur dargestellt um eine Übereinstimmung zu einem idealen Paramagneten zu überprüfen (Abbildung 4.8). Abb. 4.7 zeigt 4 Grafiken in denen jeweils die Magnetisierung M gegen das Feld H aufgetragen ist.

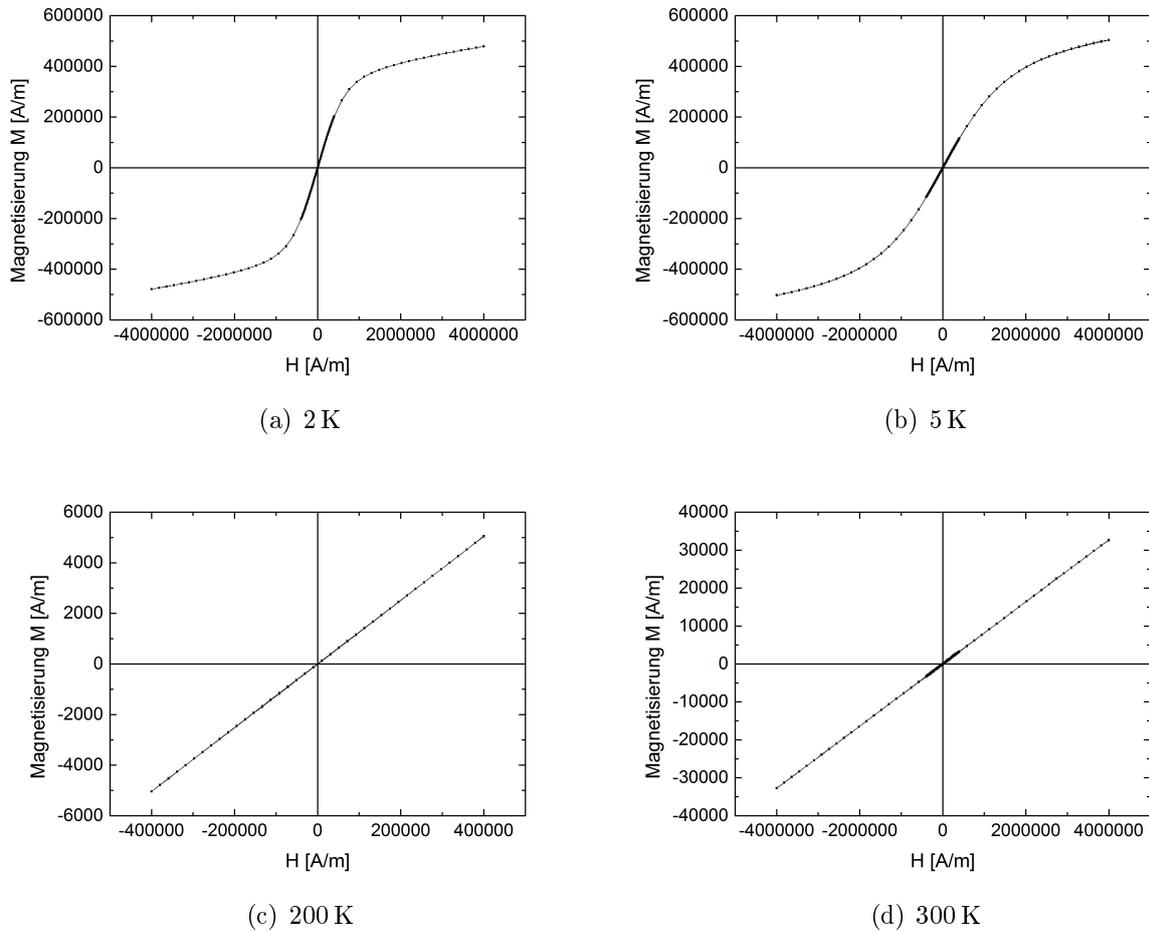


Abbildung 4.7: Die gemessenen Hysterese-Kurven der Verbindung KErF₄

Man erkennt deutlich, wie sich eine erhöhte Temperatur auf die Magnetisierungskennlinie auswirkt. Zwar wird für keine der Messungen eine Sättigungsmagnetisierung erreicht, jedoch liegt die Magnetisierung bei gleichem äußeren Feld bei niedrigen Temperaturen ($T=2\text{ K}$, $H \approx 4 \cdot 10^6\text{ A/m} \Rightarrow M \approx 4,8 \cdot 10^5\text{ A/m}$) mehr als 10-fach höher als bei hohen Temperaturen (300 K , $H \approx 4 \cdot 10^6\text{ A/m} \Rightarrow M \approx 3,3 \cdot 10^4$). Betrachtet man den reinen Kurvenverlauf lassen sich ebenfalls Informationen gewinnen. Der Vergleich zwischen den Messung bei 2 K mit der bei 5 K liefert Hinweise, dass bei tiefen Temperaturen eine Abweichung von paramagnetischen Verhalten auftritt.

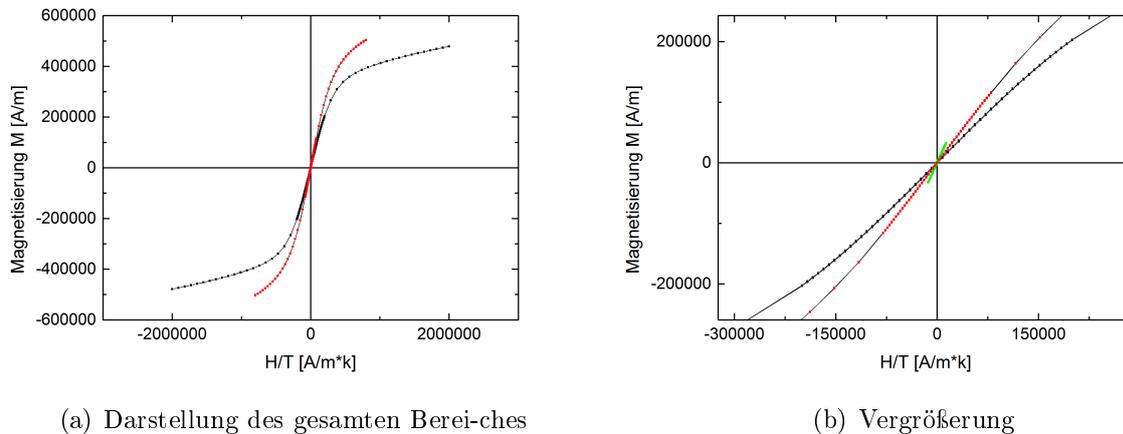


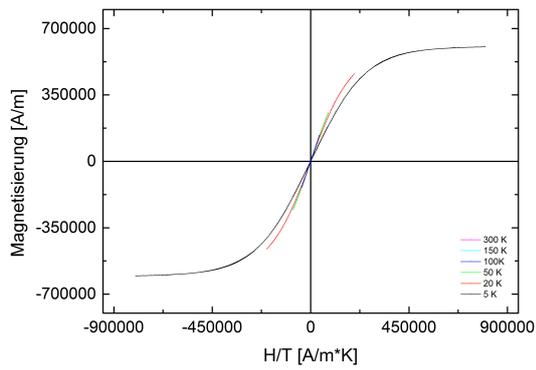
Abbildung 4.8: Verschiedene Hysteresen der Verbindung KErF_4 normiert auf die Temperatur der Messung. Die einzelnen Farben stehen für folgende Temperaturen: schwarz: 2 K, rot: 5 K, grün: 200 K, blau: 300 K.

Um festzustellen, ob es sich bei der Verbindung KErF_4 , um einen idealen Paramagneten handelt, teilt man nun die Werte des angelegten Feldes H durch die dabei herrschende Temperatur T . Anschließend stellt man die Magnetisierung in Abhängigkeit des Quotienten aus H und T dar und erhält die in Abbildung 4.8 gezeigten Kurven.

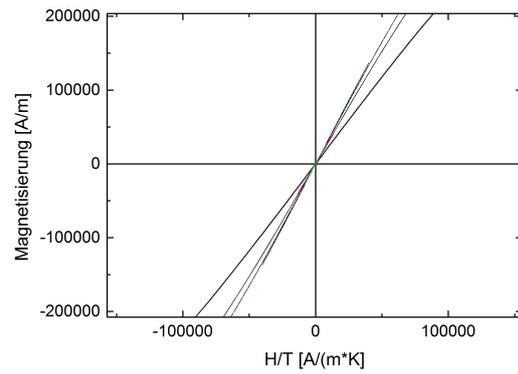
Man erkennt schnell, dass die einzelnen Kurven nicht deckungsgleich sind (Abb.4.8(a)). Es treten Abweichungen vom ideal paramagnetischen Verhalten auf. Dies deutet auf Wechselwirkungen hin. Man erkennt außerdem in der Vergrößerung (Abb. 4.8(b)), dass alle Kurven nur eine Nullstelle besitzen und diese im Koordinatenursprung liegt. Daraus ergibt sich also dass kein remantes oder koerzitives Feld vorliegt.

4.3.2 KHoF_4

An der Verbindung KHoF_4 wurden analog zu KErF_4 verschiedene Hysteresen gemessen. Die verwendeten Temperaturwerte sind 5 K, 20 K, 50 K, 100 K, 150 K, 300 K. Die unterschiedlichen Kurven in Abb.4.10 zeigen allesamt die Magnetisierung und Abhängigkeit vom äußeren Feld, in Abb.4.9 wurden die Messungen mit einander verglichen. Hier ist wie auch schon bei der Auswertung zu KErF_4 die Magnetisierung gegen das äußere Feld normiert auf die Temperatur aufgetragen. Bei den einzelnen Messungen zeigt KHoF_4 ein ähnliches Verhalten wie KErF_4 , was den Erwartungen entspricht. Auch bei dieser Verbindung wird eine Sättigungsmagnetisierung nur bei niedrigen Temperaturen erreicht. Der Wert hierfür liegt in diesem Fall bei circa $6 \cdot 10^5$ A/m. Mit steigender Temperatur sinkt jedoch der Umfang der messbaren Magnetisierung deutlich. Auch bei KHoF_4 erkennt man das Vorliegen von Wechselwirkungen im Hysteresenvergleich, jedoch liegt wieder kein remantes oder koerzitives Feld vor.

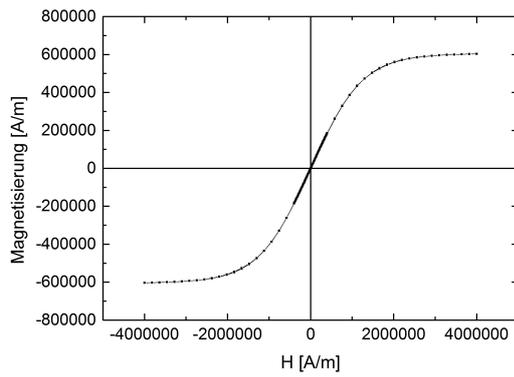


(a) Darstellung des gesamten Bereiches

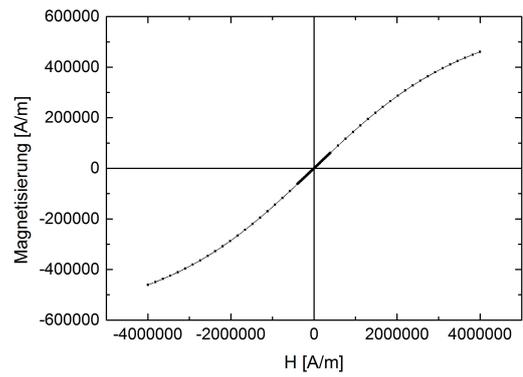


(b) Vergrößerung

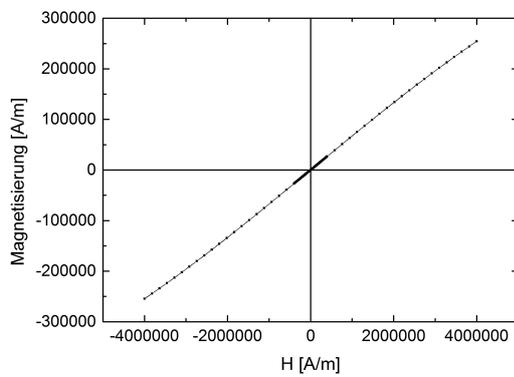
Abbildung 4.9: Verschiedene Hysteresen der Verbindung KHoF_4 dargestellt als Feld dividiert durch die Temperatur bei der Messung



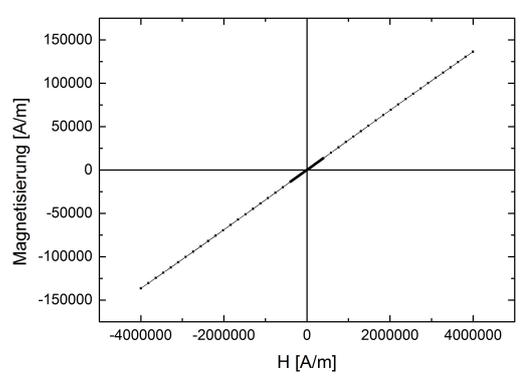
(a) 5 K



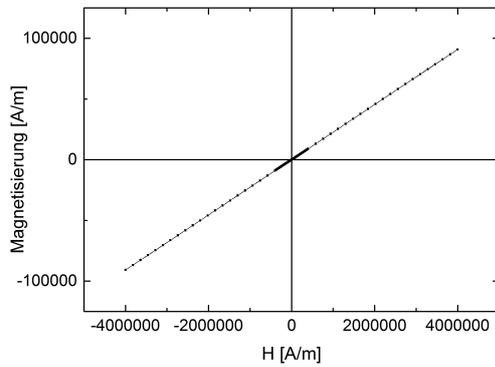
(b) 20 K



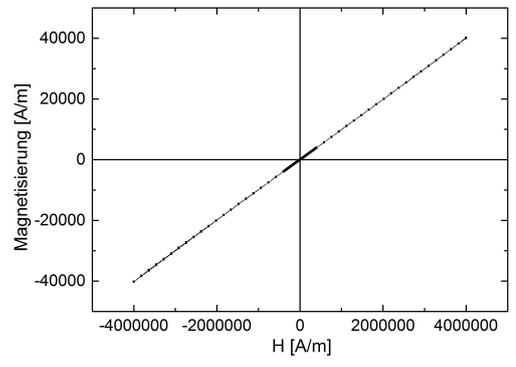
(c) 50 K



(d) 100 K



(e) 150 K



(f) 300 K

Abbildung 4.10: Die gemessenen Hysteresenkurven bei KHoF_4

4.3.3 KTmF_4

Am Kristalls KTmF_4 wurden Hysteresen bei 5 K und bei 300 K aufgezeichnet (Abb. 4.11). Beide wurde wie bei den vorangegangenen Messungen miteinander verglichen. (Abb.4.12)

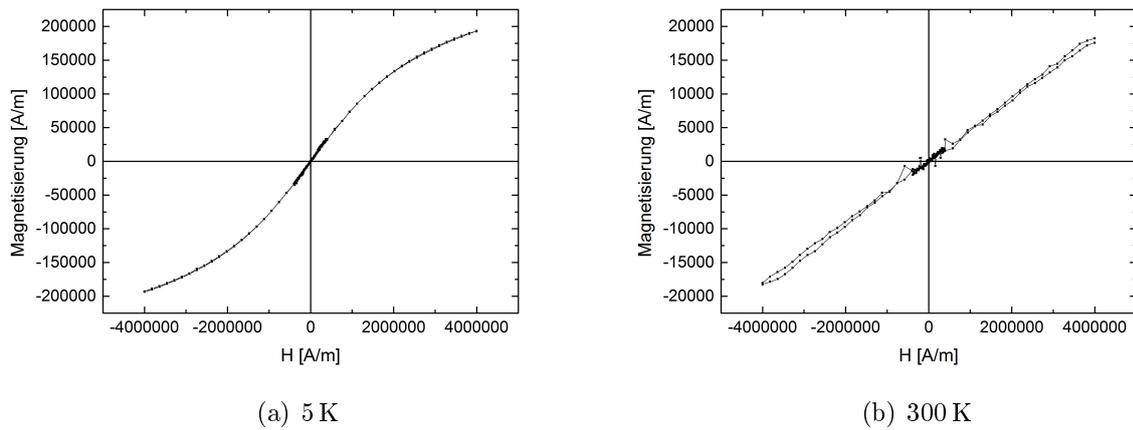


Abbildung 4.11: Die gemessenen Hysteresen der Verbindung KTmF_4

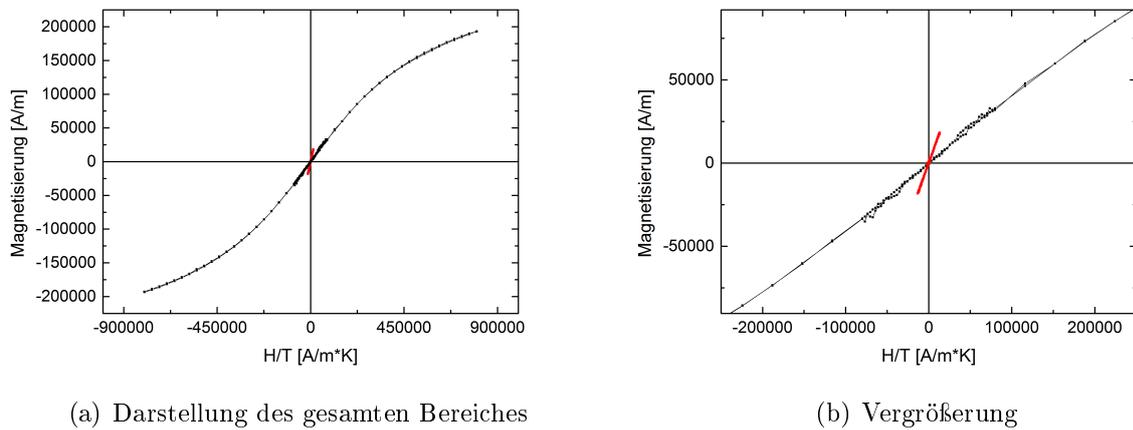
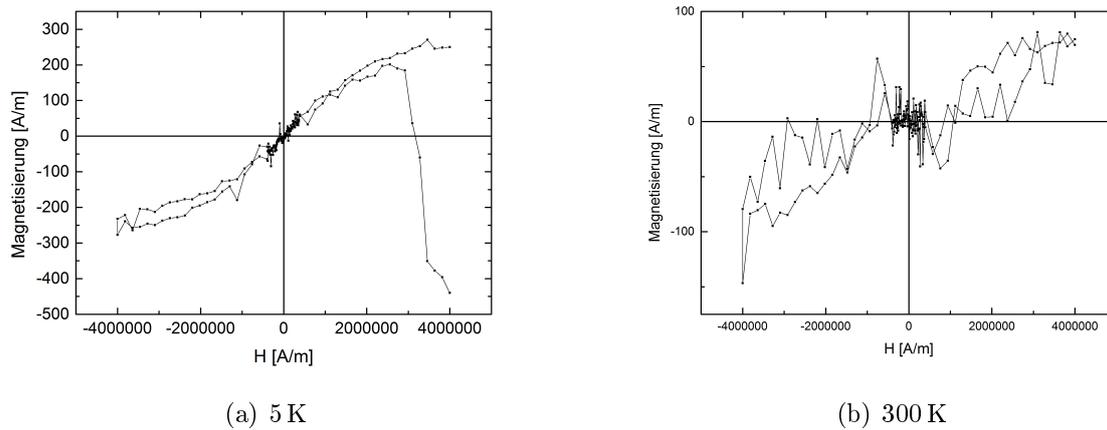


Abbildung 4.12: Vergleich der einzelnen Hysteresen von KTmF_4 miteinander

In den Ergebnissen entsprechen diese Messungen den beiden an KErF_4 und KHoF_4 . Man erkennt zwar bei 300 K eine Abweichung zwischen den Aufzeichnungen bei steigendem und jenen bei sinkendem Feld, diese ist aber auf Ungenauigkeiten in der Messung zurückzuführen. Wie an späterer Stelle noch erwähnt wird ist bei dieser Probe, auf Grund ihrer geringeren Masse, der Einfluss des Messhintergrundes größer als bei den anderen.

4.3.4 KYF_4

Bei KYF_4 wurden Hysteresen mit Temperaturen von 300 K und 5 K gemessen. Die Ergebnisse sind als Magnetisierung über dem angelegten Feld in Abbildung 4.13 dargestellt.

Abbildung 4.13: Die gemessenen Hysteresen der Verbindung KYF_4

Es wird eine Abweichung vom Verhalten der anderen Verbindungen deutlich. Die aufgezeichneten Kurven entsprechen nicht den erwarteten Kurven eines Paramagneten und lassen sich auch durch Wechselwirkungen nicht erklären. Des weiteren ist zu bemerken das die Magnetisierung bei vergleichbarer Probenmasse einige Größenordnungen kleiner ist, als die der anderen Fluoride. Dies stimmt mit der Erwartung überein, dass diese Probe lediglich diamagnetisches Verhalten aufweist.

4.4 Messung und Diskussion des Temperatureinflusses auf die Magnetisierung

Die Messungen in diesem Abschnitt haben zum Ziel, das effektive magnetische Moment μ_{eff} der Proben zu ermitteln. Die Ergebnisse werden dabei als Vielfaches des Bohrschen Magnetons angegeben und mit p bezeichnet. Zu diesem Zwecke wird die Magnetisierung als Funktion der Temperatur gemessen. Es wurden jeweils Field-Cooled(FC) und Zerofield-Cooled(ZFC) Kurven aufgenommen. Dabei wird eine Probe zuerst auf einen Temperaturwert größer T_C gebracht. Das heißt, sie wird entmagnetisiert. Nun wird die Probe im Nullfeld abgekühlt. Hat man den vorbestimmten Temperaturwert erreicht, legt man ein Feld an und erwärmt die Probe wieder. Während des Aufheizvorganges wird die Magnetisierung gemessen. Diese Messung entspricht einer Zerofield-Kurve, weil die Probe ohne Feld abgekühlt wurde. Nachdem man die obere Temperaturgrenze erreicht hat wird die Probe bei konstantem Feld abgekühlt. Jetzt wird die Magnetisierung während des Abkühlvorganges gemessen. Vergleicht man die beiden Kurven miteinander, lassen sich verschiedene Aussagen über das Material treffen.

Die Abfolge der Analyse und Diskussion dieser Messungen wird am Beispiel KErF_4 ausführlich erklärt. Bei den weiteren Proben wird lediglich auf Besonderheiten genauer eingegangen.

4.4.1 KErF_4

Aus der Messungen für KErF_4 ergeben sich die Abbildungen (4.14-4.15), bei denen jeweils die Magnetisierung als Funktion der Temperatur dargestellt ist. Aus der rein qualitativen Betrachtung kann man die Vermutung aufstellen, dass Paramagnetismus vorliegt. Um diese

These zu belegen, enthalten die Grafiken 4.14(a)-4.14(d) verschiedene Anpassungsfunktionen, die sich alle auf im vorherigen Abschnitten vorgestellte Magnetisierungsfunktionen zurückführen lassen.

$$M(T) = \frac{C}{T} \quad (4.1)$$

$$M(T) = \frac{C}{T - T_K} \quad (4.2)$$

$$M(T) = \frac{C}{T} + A \quad (4.3)$$

$$M(T) = \frac{C}{T - T_k} + A \quad (4.4)$$

Gleichung 4.1 und 4.2 stellen das Curie-Gesetz beziehungsweise das Curie-Weiss-Gesetz dar, wobei $T_k = \theta$ ist. Bei 4.3 und 4.4 wird durch Addition einer Konstanten versucht einen möglichen Untergrund zu erfassen. Nun wählt man die Anpassungsfunktion mit der geringsten quadratischen Abweichung aus, was in diesem Fall Gleichung 4.4 ist. Mit Hilfe der Mathematiksoftware ORIGIN [22] ermittelt man nun die verschiedenen Werte. Aus dem Wert der Curie-Konstanten C lässt sich μ_{eff} für die Verbindung bestimmen. Zuerst muss hierfür die Anzahl an Ladungsträgern pro Volumen n errechnet werden. Dazu werden die Formeleinheiten Z pro Einheitszelle der Verbindung, das Probenvolumen V , welches sich aus Dichte ρ und die Masse m der Probe berechnen lässt, und das Volumen einer Einheitszelle benötigt. Mit den einzelnen Größen folgt für n :

$$n = Z \frac{V_{Probe}}{V_{EZ}} \quad (4.5)$$

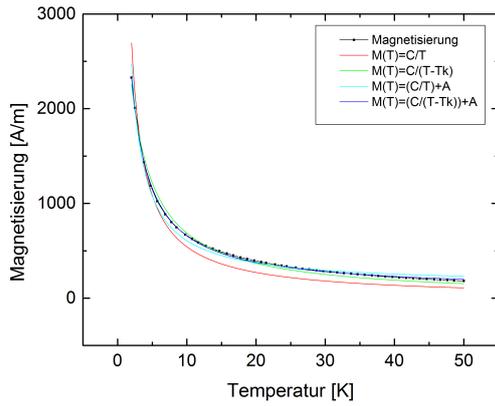
Mit diesen und den Werten aus Tabelle (3.1) sind alle benötigten Faktoren bekannt um p_{exp} auszurechnen.

$$p_{exp} = \frac{\mu_{eff}}{\mu_B} = \sqrt{\frac{3k_B T H}{n \mu_0 \mu_B^2}} \quad (4.6)$$

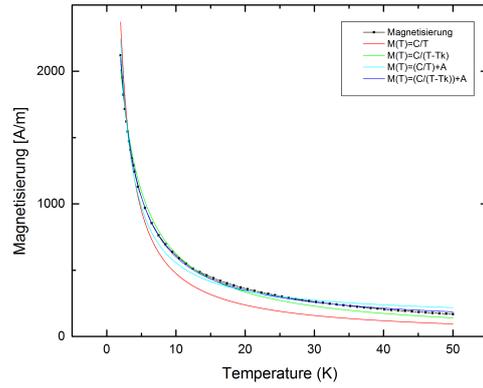
Nun kann man weiterhin den theoretisch erwarteten Wert für p bestimmen. Hierfür fasst man Gleichung (3.23) und (3.9) zusammen.

$$p = g_j \sqrt{J(J+1)} \quad (4.7)$$

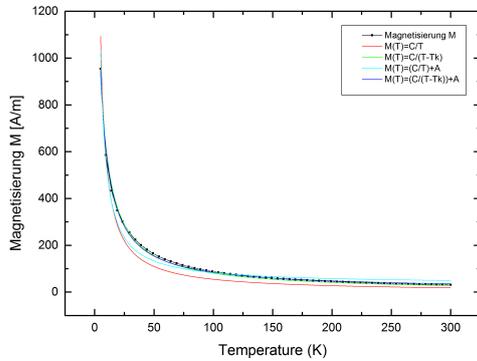
Um g_j und J zu errechnen benötigt man die Quantenzahlen S und L der Ionen, welche in Tabelle 3.2 gegeben sind. Für ein besseres Verständnis der Herkunft dieser Werte sollen sie an dieser Stelle begründet werden. Zuerst wird das Termschema von Er^{3+} aufgestellt. Dazu braucht man die Elektronenkonfiguration welche $[\text{Xe}] 4f^{11}$ ist. Da Elektronen der f Schale die Drehimpulsquantenzahl $L=3$ haben besitzen sie $2(2L+1) = 14$ mögliche Zustände, die gemäß den Hund'schen Regeln aufgefüllt werden. Das heißt es werden zuerst 7 Elektronen mit parallelem Spin und Quantenzahlen 3 bis -3 eingebaut. Die 4 übrigen Elektronen besitzen die Quantenzahlen von 3 bis 0 und entgegengesetztem Spin. Der Gesamtspin ist also $S = 7(+\frac{1}{2} + 4(-\frac{1}{2})) = \frac{3}{2}$. Der Drehimpuls L ergibt sich aus der Summe der vollbesetzten Schalen 3 bis 0 und hat den Wert 6. Da die $4f$ Schale mehr als halb gefüllt ist gilt $J = L + S = \frac{15}{2} = 7,5$. Der theoretisch errechnete Wert für p eines einzelnen Er^{3+} Ions beträgt also 9,5. Die aus den gemessenen Kurven ermittelten Werte sind dargestellt in Tabelle (4.4).



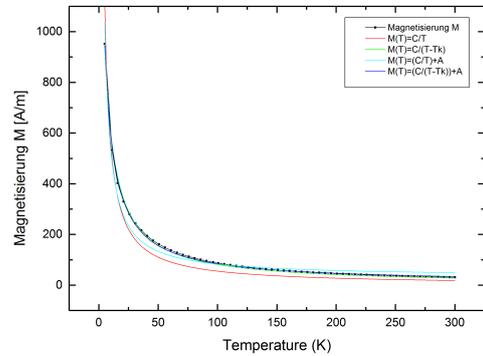
(a) FC 2K-50K



(b) ZFC 2K-50K



(c) FC 5K-300K



(d) ZFC 5K-300K

Abbildung 4.14: ZFC und FC Messungen an KErF_4

Es wird zum einen, ein genereller Unterschied zwischen gemessenen und errechneten Werten deutlich, aber auch zwischen den verwendeten Temperaturbereichen gibt es Differenzen. So liegt μ_{eff} im Bereich (1) von 2 K-50 K ungefähr $1 \mu_B$ unter dem Wert, der im Bereich (2) 5 K -300 K bestimmt wurde. Dies lässt sich auf die Ausdehnung des Messbereiches zurückführen. Bereich (1) ist weniger genau, da hier deutlich weniger Messungen aufgezeichnet wurden und resultierend nur über einen kleineren Abschnitt der Magnetisierung angepasst werden konnte. Generell lässt sich bei allen Kurven eine deutliche Abweichung vom errechneten Wert für p feststellen. Daraus kann man folgern, dass innerhalb des Kristalls Wechselwirkungen zwischen den Momenten vorliegen müssen. Eine erste Idee von ihrer Art kann man durch den Parameter T_k erhalten. Bei allen Messungen gilt $T_k < 0$. Dies deutet entsprechend der Theorie auf antiferromagnetische Wechselwirkungen hin.

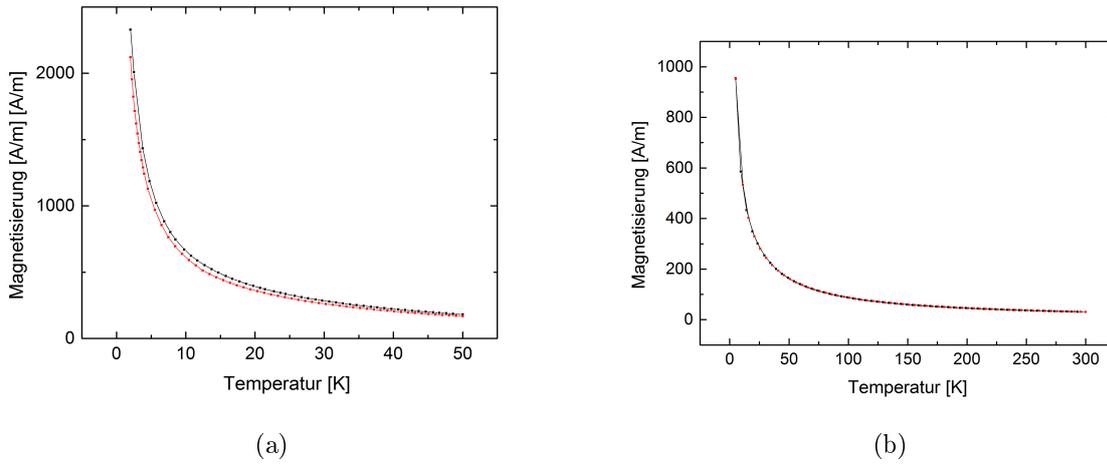


Abbildung 4.15: Vergleich von ZFC und FC Messungen bei KErF_4

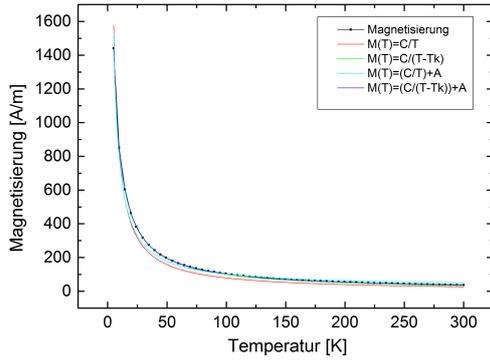
Anhand der Grafiken in Abbildung 4.15 erkennt man, dass es keine, beziehungsweise geringfügige Unterschiede zwischen ZFC und FC Messungen gibt, auf die Bedeutung solcher Differenzen wird aus diesem Grund nicht weiter eingegangen.

Abbildung	T_k	p
4.14(a)	-0,78	7,68
4.14(c)	-3,24	8,48
4.14(b)	-0,83	7,33
4.14(d)	-3,39	8,60

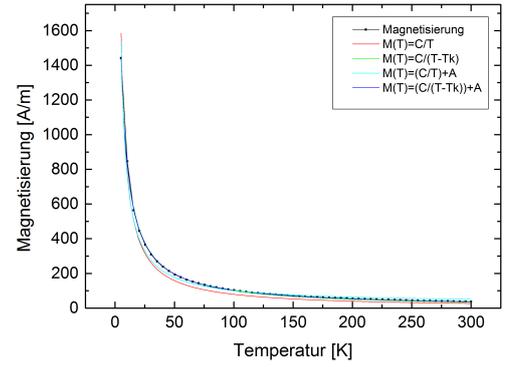
Tabelle 4.4: Messergebnisse für KErF_4

4.4.2 KHoF_4

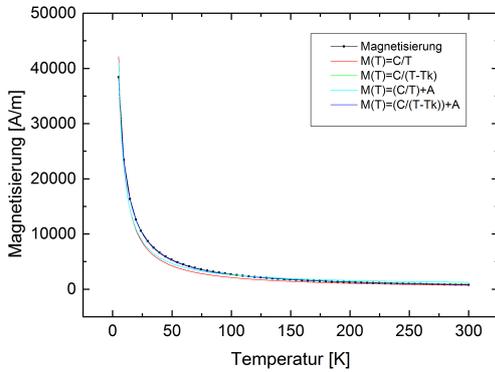
Für die Verbindungen KHoF_4 wurden ZFC und FC Messungen jeweils mit drei verschiedenen Feldern durchgeführt: 50 Oe ($3,979 \cdot 10^3$ A/m), 1000 Oe ($7,958 \cdot 10^4$ A/m) und 10000 Oe ($7,958 \cdot 10^5$ A/m). Der Temperaturbereich beträgt bei allen Messungen 5 K bis 300 K. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.16 als Magnetisierung über die Temperatur dargestellt.



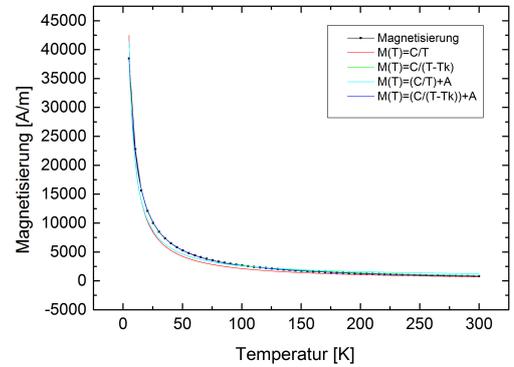
(a) FC 50 Oe ($3,979 \cdot 10^3$ A/m)



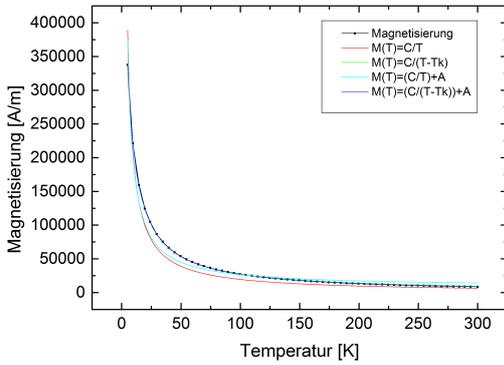
(b) ZFC 50 Oe ($3,979 \cdot 10^3$ A/m)



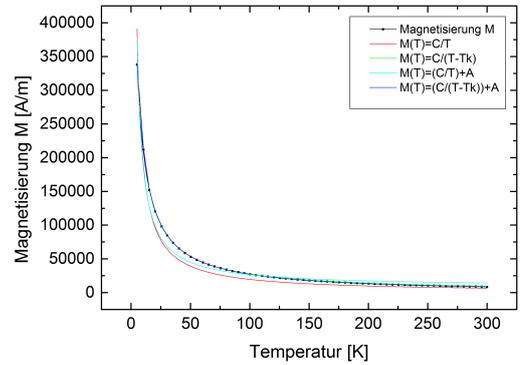
(c) FC 1000 Oe ($7,958 \cdot 10^4$ A/m)



(d) ZFC 1000 Oe ($7,958 \cdot 10^4$ A/m)



(e) FC 10000 Oe ($7,958 \cdot 10^5$ A/m)



(f) ZFC 10000 Oe ($7,958 \cdot 10^5$ A/m)

Abbildung 4.16: Die gemessenen Kurven bei KHOF_4 mit Anpassungsfunktionen

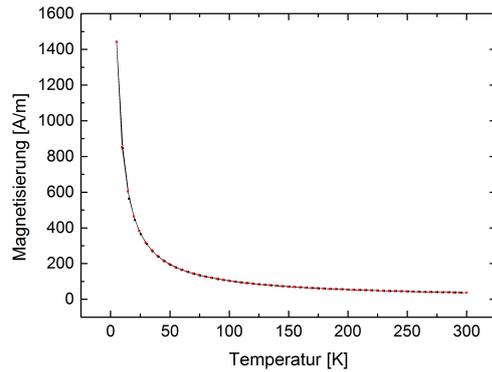
Die Auswertung der Daten erfolgt analog zu jenen von KErF_4 . Als Fitfunktion mit der geringsten Abweichung ergibt sich ebenfalls

$$M(T) = \frac{C}{T - T_k} + A \quad (4.8)$$

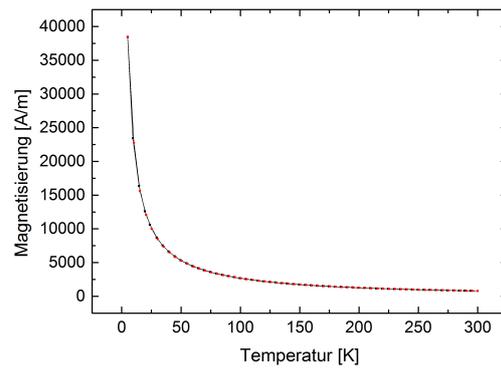
Die errechneten Werte für p und T_k sind in Tabelle 4.5 angegeben. Auch bei dieser Probe zeigen sich Anzeichen für Wechselwirkungen, da keine der theoretischen Kurven, aus

der $p = 10,60$ folgt, entspricht. Auffällig ist, dass p mit steigendem Feld ebenfalls ansteigt. Dies könnte man dadurch erklären, dass das Feld eine bestimmte Form der Wechselwirkungen begünstigt. Über den Charakter der Wechselwirkungen lassen sich aber nur bedingte Aussagen treffen, denn es gilt wieder bei allen Messungen $T_k < 0$. Dies würde für anti-ferromagnetisch wirkende Interaktionen sprechen. Jedoch liegt der errechnete Wert für p und somit μ_{eff} im Durchschnitt über dem theoretisch erwarteten. Dieser Effekt deutet auf ferromagnetische Wechselwirkungen hin.

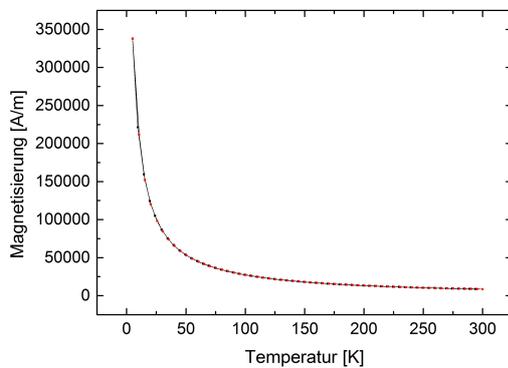
Auch für diese Probe wurden die ZFC und FC Messungen miteinander verglichen.



(a) 50 Oe ($3,979 \cdot 10^3$ A/m)



(b) FC 1000 Oe ($7,958 \cdot 10^4$ A/m)



(c) FC 10000 Oe ($7,958 \cdot 10^4$ A/m)

Abbildung 4.17: Vergleich der unterschiedlichen ZFC und FC Messungen.

Man erkennt in Abbildung 4.17, aber auch an der Ähnlichkeit der ermittelten Werte bei gleichem Feld, dass es keine oder nur geringe Unterschiede gibt.

Abbildung	T_k	p
4.16(a)	-2,07	9,65
4.16(b)	-1,92	9,76
4.16(c)	-2,2	11,15
4.16(d)	-2,33	11,17
4.16(e)	-3,61	11,8
4.16(f)	-3,68	11,9

Tabelle 4.5: Messergebnisse für KHoF_4

4.4.3 KTmF_4

Es wurden eine FC und eine ZFC Messung an KTmF_4 bei einem Feld von 50 Oe oder 3,979 kA/m vorgenommen. Die Messungen sind wieder als Magnetisierung gegen die Temperatur aufgetragen und es wurden verschiedene Funktionen angepasst.

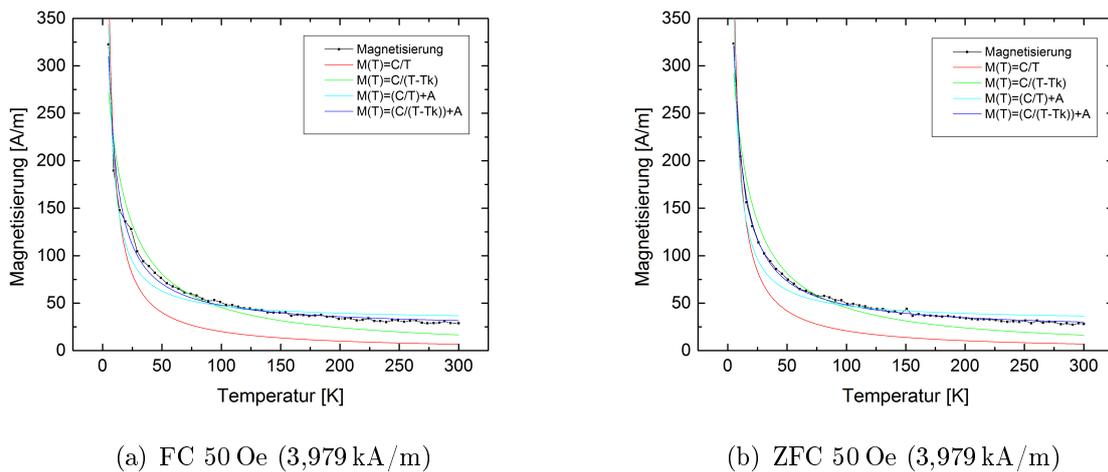


Abbildung 4.18: ZFC und FC Messungen an KTmF_4

Man sieht in Abbildung 4.18, dass die Kurve bei dieser Probe stärker von der Errechneten abweicht. Dennoch lässt sich mit der Funktion

$$M(T) = \frac{C}{T - T_k} + A \quad (4.9)$$

eine ausreichende Übereinstimmung erzielen. Die größere Abweichung der anderen Anpassungsfunktionen kann man damit erklären, dass sie keinen Hintergrund berücksichtigen. Da diese Probe die geringste Masse und somit das geringste Volumen hat, ist auch die Magnetisierung am geringsten. Daraus folgt, dass die Hintergrundeinflüsse welche bei allen Messungen nahezu konstant sind, hier einen größeren Einfluss haben. Ein weiteres Indiz dafür ist das ZFC und FC Kurve wieder identisch sind (Abbildung 4.19).

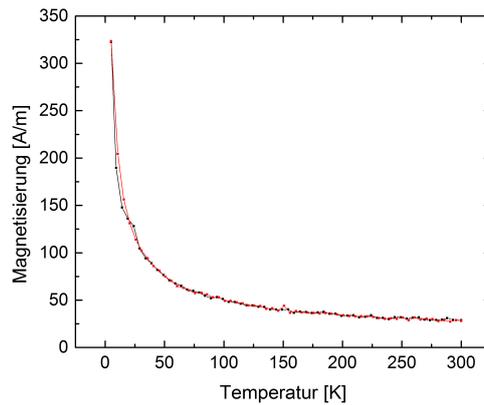


Abbildung 4.19: Vergleich von ZFC und FC Messung bei KTmF_4

Auch aus diesen Messungen wurden wieder Werte extrahiert, die für Wechselwirkungen sprechen. In Tabelle 4.6 sieht man, dass p wieder unterhalb des errechneten Wertes 7,57 liegt und T_k negativ ist. Dies spricht beides für Wechselwirkungen, die einen antiferromagnetisch oder ferrimagnetischen Charakter haben.

Abbildung	T_k	p
4.18(a)	-3,857	4,87
4.18(b)	-4,564	5,17

Tabelle 4.6: Ergebnisse der Messung an KTmF_4

4.4.4 KYF_4

Um das magnetische Verhalten der Probe KYF_4 genauer zu beschreiben und die Erwartung zu überprüfen wurde eine ZFC und eine FC Kurve aufgenommen. Das angelegte Feld betrug hier 50 Oe also $3,979 \cdot 10^3$ A/m. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.20 als Magnetisierung gegen die Temperatur aufgetragen.

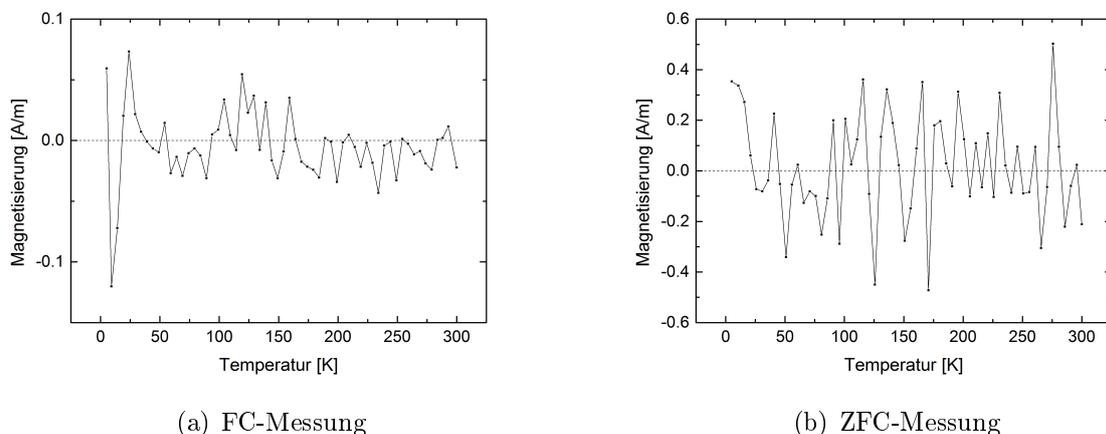


Abbildung 4.20: Die gemessenen Kurven der Verbindung KYF_4

Eine Anpassung mit den ansonsten verwendeten Funktionen ist nicht möglich. Damit haben die Messungen, die vorher formulierte Erwartung bestätigt. Zur Erklärung betrachtet man die Elektronenkonfiguration von KYF_4 genauer. Yttrium liegt, wie alle verwendeten Seltenerdelemente, in der Verbindung dreifach oxidiert vor. Das bedeutet statt $[\text{Kr}]4d^15s^2$ bleibt die Konfiguration von Krypton Kr, einem Edelgas. Aus der Theorie ist klar das Edelgase nur abgeschlossene Schalen besitzen, was direkt gegen ein paramagnetisches Verhalten spricht. Das trotzdem Daten gemessen werden konnten lässt sich mit anderweitigen Wechselwirkungen im Kristall oder Messrauschen beziehungsweise Messfehlern durch den Versuchsaufbau begründen.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die thermische Ausdehnung von KYF_4 untersucht. Außerdem wurden die magnetischen Eigenschaften, der ternären Fluoride KYF_4 , KTmF_4 , KErF_4 und KHoF_4 betrachtet.

Die Ergebnisse der Röntgenanalyse an KYF_4 deuten auf eine subtile strukturelle Veränderung im Bereich um 200 K und eine mögliche Phasenumwandlung bei ungefähr 500 K hin. Um die Raumgruppe bei tiefen Temperaturen zu bestimmen wurden Einkristallmessungen bei 150 K, 200 K und 300 K durchgeführt. Die Auswertung dieser Daten überstieg jedoch den zeitlichen Rahmen an diese Bachelorarbeit. Die Messungen im Hochtemperaturbereich sollten wiederholt werden und gegebenenfalls sollte auch hier eine Einkristallmessung erfolgen, um die Ergebnisse zu verifizieren und das Vorliegen einer strukturellen Phasenumwandlung bei hoher Temperatur zu bestätigen.

Aus den Magnetometrieergebnissen folgt zunächst, dass alle Verbindungen Abweichungen vom ideal-paramagnetischen Verhalten zeigen, sowohl wenn die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur als auch vom äußeren Feld gemessen wird. Dies deutet in beiden Fällen auf das Vorhandensein von Wechselwirkungen hin. Betrachtet man die verschiedenen Messungen im einzelnen, weisen die Hysteresen daraufhin, dass keine ferromagnetischen Wechselwirkungen vorliegen können, beziehungsweise nur solche vorliegen, die nicht stark genug sind eine Fernordnung zu erzeugen. Dies kann man in den deutlichen Abweichungen von der Hysterese eines Ferromagneten begründen. So besitzen die verschiedenen Kurven unabhängig von der Temperatur keine Magnetisierung, wenn das äußere Feld gleich Null ist und auch kein Koerzitivfeld. Für ferromagnetische Wechselwirkungen könnte hingegen sprechen, dass alle Messungen oberhalb der Curie Temperatur und damit die Stärke der Wechselwirkungen nicht ausreicht. Um dieses Argument zumindest theoretisch zu entkräften, kann man die ZFC und FC Messungen benutzen. Aus der verwendeten Curie-Weiss Anpassung erhält man den Parameter T_k welcher, wie Tabelle 4.7 zeigt, in allen Fällen negativ ist. Das deutet auf antiferromagnetische Wechselwirkungen hin. Wie bereits beschrieben gilt in diesem Fall $T_k = -T_N$. Geht man weiter darauf ein, stellt man fest, dass die einzelnen ermittelten Néel-Temperaturen stets außerhalb des jeweiligen Messbereiches liegen, so dass wieder nur der paramagnetische Bereich aufgezeichnet wird. Aus den erhobenen Daten lässt sich also nicht eindeutig der Charakter der Wechselwirkungen festlegen. Um dies zu ändern, stünde als weiterführende Maßnahme die sogenannte ΔM Methode zur Verfügung. Anhand des Vorzeichens von ΔM kann auf die Natur der Wechselwirkung geschlossen werden. [6]

	KErF_4	KHoF_4	KTmF_4	KYF_4
$p_{Theorie}$	9,59	10,60	7,57	0
$p_{Experiment}$	8,05	10,95	5,02	–
T_K	-1,95	-2,64	-4,21	–

Tabelle 4.7: Zusammenfassung der ZFC, FC Messungen

Abbildungsverzeichnis

2.1	Röntgenbeugung an Kristallebenen	9
2.2	Beispiel einer Pulvermessung an KYF_4 bei 300 K. Dargestellt sind die gemessenen Intensitäten als Funktion des Beugungswinkels.	10
2.3	Semiklassische Betrachtung	14
2.4	Langevin Funktion (<i>schwarz</i>) und lineare Anpassung $L(y) = \frac{y}{3}$ (<i>rot</i>)	15
2.5	Brillouin Funktionen mit verschiedenen Werten für J. Die verwendeten Werte sind: J= 1, 2, 4, 8 und J= ∞	16
2.6	Die Suszeptibilität χ in Abhängigkeit der Temperatur für einen Paramagneten (<i>schwarz</i>), Ferromagneten (<i>grün</i>) und Antiferromagneten (<i>rot</i>). T_N und T_C sind jeweils 5 K.	19
3.1	Schema einer Czochralski Anlage [11]	21
3.2	Schematische Darstellung der Pulverdiffraktion[7]	22
3.3	Pulverdiffraktometer des Typs Huber G670 [12]	23
3.4	Pulverdiffraktometer des Typs PANalytic X'Pert [13]	24
3.5	Darstellung eines RF-SQUID-Ringes	24
3.6	Schematischer Aufbau eines SQUID Magnetometers [15]	26
3.7	Schaltung eines RF-SQUID. [17]	26
4.1	Grafischer Vergleich der Proben im Temperaturverlauf	29
4.2	Ergebnisse der Messungen. Hierbei wurden (a),(c) und (e) an hydrothermal gezüchteten und (b),(d) und (f) an mit Czochralski-Verfahren hergestellten Kristallen gemessen. Jeweils in <i>rot</i> sind die Anpassungsfunktionen dargestellt. 30	
4.3	Guinier-Simulation des Hochtemperaturbereiches. Dargestellt in (b) eine Vergrößerung um den Verlauf einzelner Peaks genauer betrachten zu können. 31	
4.4	Ergebnisse der Messungen im Hochtemperaturbereich	32
4.5	Normalisierte Gitterparameter und Elementarzellenvolumen von KYF_4 als Funktion der Temperatur.	33
4.6	Hysteresekurve eines Ferromagneten	35
4.7	Die gemessenen Hysterese-Kurven der Verbindung KErF_4	36
4.8	Verschiedene Hysteresen der Verbindung KErF_4 normiert auf die Temperatur der Messung. Die einzelnen Farben stehen für folgende Temperaturen: schwarz: 2 K, rot: 5 K, grün: 200 K, blau: 300 K.	37
4.9	Verschiedene Hysteresen der Verbindung KHoF_4 dargestellt als Feld dividiert durch die Temperatur bei der Messung	38
4.10	Die gemessenen Hysteresenkurven bei KHoF_4	39
4.11	Die gemessenen Hysteresen der Verbindung KTmF_4	40
4.12	Vergleich der einzelnen Hysteresen von KTmF_4 miteinander	40
4.13	Die gemessenen Hysteresen der Verbindung KYF_4	41
4.14	ZFC und FC Messungen an KErF_4	43
4.15	Vergleich von ZFC und FC Messungen bei KErF_4	44

4.16	Die gemessenen Kurven bei KHoF_4 mit Anpassungsfunktionen	45
4.17	Vergleich der unterschiedlichen ZFC und FC Messungen.	46
4.18	ZFC und FC Messungen an KTmF_4	47
4.19	Vergleich von ZFC und FC Messung bei KTmF_4	48
4.20	Die gemessenen Kurven der Verbindung KYF_4	48

Tabellenverzeichnis

2.1	Die sieben verschiedenen Kristallsysteme in einer Übersicht.	7
2.2	Symmetrioperationen und mögliche Kopplungen	8
2.3	Die verschiedenen Operationen und ihre Symbole.	8
2.4	Schema des Superaustausches	17
4.1	Vergleich der Messergebnisse zwischen unterschiedlichen Proben der Verbindung KYF_4	28
4.2	Probendaten	34
4.3	Beschreibung der Seltenerdionen und Y^{3+}	34
4.4	Messergebnisse für $KErF_4$	44
4.5	Messergebnisse für $KHoF_4$	47
4.6	Ergebnisse der Messung an $KTmF_4$	48
4.7	Zusammenfassung der ZFC, FC Messungen	50

Literaturverzeichnis

- [1] Stephen Blundell, *Magnetism in condensed Matter*, Oxford University Press Inc., New York, ISBN 978 0 19 850592 1
- [2] Dr. Walter Borchardt-Ott, *Kristallographie*, Springer-Lehrbuch, ISSN 978 3 540 78271 1
- [3] B.W. Petley, *Einführung in die Josephson-Effekte*, D. Alfred Hüthig Verlag, ISBN 3 7785 0338 3
- [4] Antonio Barone, Gianfranco Paternò, *Physics and Applications of the Josephson Effect*, ISBN 0 471 01469 9
- [5] Andrzej Grzechnik, Nicholas Khaidukov and Karen Friese, *Crystal structures and stability of trigonal $KLnF_4$ fluorides ($Ln = Y, Ho, Er, Tm, Yb$)*, Dalton Trans., 2013, 42, 441
- [6] Repain et al, J. Appl. Phys., 95, 2614 (2004)
- [7] Sgbeer, (2009), *Debye Scherrer Verfahren*
- [8] Massa| Werner Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg+Teubner Verlag | Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 2011
- [9] Dr. Rudolf Allmann, *Röntgenpulverdiffraktometrie:rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*, ISBN 3-540-43976-6 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
- [10] A. Le Bail H Duroy J.L. Fourquet, *Ab Initio Structure Determination of $LiSbWO_6$ by X-Ray Powder Diffraction*, Mater. Res. Bull., 23, pages 447-452
- [11] <http://www.geodz.com/deu/d/Czochralski-Verfahren>
- [12] <http://www.kemi.dtu.dk/english/Research/PhysicalChemistry/Proteinogrøentgenkristallografi/Resources>
- [13] <http://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/mpd/>
- [14] H.Schäfer, P.Ptacek, K.Hickmann, M.Prinz, M.Neumann and M.Haase, *Investigation oh $KYF_4:Yb,Er$ // KYF_4 Nanocrystals-Mechanism of the KYF_4 Formation*, Russian Journal of Inorganic Chemistry 2009, ISSN 0036-0236
- [15] Quantum Design San Diego, *Magnetic Properties Measurment System, Hardware Reference Manual*, <http://mmrc.caltech.edu/MPMS/Manuals/QD%20HWD%20Ref.pdf>
- [16] Georg Flegel Karl Birnstiel Wolfgang Nerreter, *Elektrotechnik für Maschinenbau und Mechatronik*, 2004 Carl Hanser Verlag München ISBN 3-446-22858-6

- [17] Sani Noor, *Structural and magnetic properties of ultrathin Fe₃Si layers epitaxially grown on GaAs(001) and GaAs(110)*, 2013 Fakultät für Physik und Astronomie der Ruhr-Universität Bochum
- [18] Carmelo Giacovazzo et. al., *Powder Diffraction Theory and Practice*, The Royal Society of Chemistry 2008 ISBN: 978-0-85404-231-9
- [19] Y. Le Fur et.al., *Structure of KYF₄*, Acta Cryst. (1992). C48, 978-982
- [20] <http://jana.fzu.cz/>
- [21] http://www2.fkf.mpg.de/xray/html/download_powder3D.html
- [22] <http://www.originlab.de/>

Danksagung

Abschließend möchte ich allen danken, die durch fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen meiner Bachelorarbeit beigetragen haben. Insbesondere bedanke ich mich bei Herr Prof. Dr. Arnold Förster für die Übernahme der Erstbetreuung, seitens der Fachhochschule Jülich und seine Hilfe bei der Themenfindung. Zudem gilt mein Dank Frau Dr. Karen Friese und Herr PD Dr. Oleg Petracic für die engagierte Betreuung am Forschungszentrum Jülich und die interessanten Einblicke, die sie mir in ihre jeweiligen Fachgebiete ermöglichten. Abschließend danke ich allen Mitarbeitern des Jülich Centre for Neutron Science (JCNS-2), für die freundliche Aufnahme und die verschiedenen Hilfestellungen bei der Erstellung meiner Arbeit.