

Studium des Magnetokalorischen Effekts in $MnFe_4Si_3$

von

Paul Hering

Diplomarbeit in Physik
vorgelegt der

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der RWTH Aachen

im
Januar 2014

angefertigt am

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

Prof. Dr. Th. Brückel
Dr. habil. K. Frieze
Dr. J. Voigt

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

Aachen, den 31.01.2014

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Stand der Forschung am System $Mn_{5-x}Fe_xSi_3$	2
3. Theorie	5
3.1. Magnetokalorischer Effekt	5
3.1.1. Einleitung und Historie	5
3.1.2. Die magnetische Entropieänderung als Maß für den Magneto- kalorischen Effekt	5
3.1.3. Magnetokalorischer Kühlkreislauf	7
3.2. Streutheorie und Diffraktionsexperimente	8
3.2.1. Einleitung	8
3.2.2. Bragg- und Laue-Bedingung für konstruktive Interferenz	9
3.2.3. Ewald-Konstruktion zur Veranschaulichung der Laue-Bedingung	11
3.2.4. Atomformfaktor und seine Bedeutung für den Kontrast in Neutronen und Röntgenexperimenten	12
4. Instrumentierung	14
4.1. Messinstrumente für die Messung makroskopischer Eigenschaften . . .	14
4.1.1. Quantum Design MPMS SQUID Magnetometer	14
4.1.2. Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS)	15
4.2. Diffraktometer	16
4.2.1. Einkristalldiffraktometer	16
4.2.2. Röntgeneinkristalldiffraktometer Supernova vom Hersteller Agilent	16
4.2.3. Neutroneneinkristalldiffraktometer TRICS am Paul Scherrer Institut (PSI)	17
4.2.4. Pulverdiffraktometer	18
4.2.5. Röntgenpulverdiffraktometer Huber Guinier G670	18
4.2.6. Hochauflösendes Neutronenpulverdiffraktometer SPODI (Struc- ture Powder Diffractometer) am Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ)	19
5. Experimentelle Methoden	21
5.1. Makroskopische Eigenschaften	21
5.1.1. Spezifische Wärmemessungen	21

5.1.2. Magnetometriemessungen	21
5.2. Atomare Struktur	23
5.2.1. Einkristalldiffraktion	23
5.2.2. Pulverdiffraktion	26
6. Datenanalyse	28
6.1. Makroskopische Eigenschaften	28
6.1.1. Spezifische Wärmemessungen	28
6.1.2. Magnetometriemessungen	29
6.2. Kristallstruktur und Gitterparameter von $MnFe_4Si_3$	36
6.2.1. Einkristalldiffraktion	36
6.2.2. Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von $MnFe_4Si_3$	43
7. Zusammenfassung und Fazit	50
Danksagung	52
Literaturverzeichnis	54
A. Anhang	56
A.1. Magnetometrie	56
A.2. Gitterparameter aus der Röntgenpulverdiffraktion	59
A.3. Gitterparameter aus der Neutronenpulverdiffraktion	60

1. Einleitung

Mit der anwachsenden globalen Erwärmung gibt es eine gestiegene Nachfrage nach energieeffizienten Technologien. Dabei kann magnetische Kühlung eine entscheidende Rolle spielen, um den Energieverbrauch signifikant zu reduzieren. Gegenüber herkömmlichen Gaskompressionsgeräten haben magnetokalorische Geräte ein potentielles Einsparpotential von 20%-30% der benötigten Energie [1]. Ein weiterer positiver Aspekt dieser Technologie besteht in der Tatsache, dass keine für die Umwelt schädlichen Kältemittel genutzt werden müssen.

Dabei gibt es anspruchsvolle Anforderungen an ein magnetokalorisches Material, das in alltagsnahen Anwendungen wie Kühlschränken oder Klimaanlage eine Rolle spielen soll.

In vielen Prototypen wird Gadolinium eingesetzt [1] und viele Materialverbindung, die einen gigantischen magnetokalorischen Effekt aufweisen enthalten ebenfalls seltene Erden. [2] [3] Diese sind jedoch aufgrund der mangelnden Wirtschaftlichkeit nicht für die massenhafte Anwendung geeignet und es müssen Materialverbindungen aus günstigen und gut verfügbaren Elementen gefunden werden, die besser geeignet sind. Im Materialsystem $MnFe(P_{1-x}As_x)$, das als vielversprechend angesehen wird, da es gute magnetokalorische Eigenschaften mit niedrigen Produktionskosten verbindet, ergibt sich hingegen das Problem, dass mit Arsen ein für den Alltag ungeeignetes giftiges Element enthalten ist.

In $MnFe_4Si_3$ finden sich vergleichsweise günstige und ungiftige Elemente. In der Verbindung wird ein magnetischer Phasenübergang in der Nähe der Raumtemperatur beobachtet, der mit einem moderaten magnetokalorischen Effekt verbunden ist, der mit Magnetfeldänderungen von $1 - 2T$ ausgelöst werden konnte. [4]

Das gibt den Anlass für diese Arbeit, die sich im Folgenden mit einer genauen Untersuchung des magnetokalorischen Effekts (MCE) in diesem Material widmet.

2. Stand der Forschung am System $Mn_{5-x}Fe_xSi_3$

Die Verbindung $MnFe_4Si_3$ ist eine der Verbindungen im System $Mn_{5-x}Fe_xSi_3$. Die Kristallstruktur der Verbindungen dieses Systems wurde zuerst 1973 von Bińczycka et al. [5] untersucht. Dabei wurden an Pulverproben Röntgen- und Neutronendiffraktionsexperimente durchgeführt. Aufgrund der Untersuchungen wurde angenommen, dass die Verbindung $MnFe_4Si_3$ in der Raumgruppe $P6_3/mcm$ kristallisiert (Abb. 2.1). Die strukturellen Parameter werden wie folgt angegeben:

A.-Typ	Pos.	occ	x	y	z
Mn	6g	0,33	0,2333	0,0000	0,2500
Fe	6g	0,67	0,2333	0,0000	0,2500
Mn	4d	0,01	0,6667	0,3333	0,0000
Fe	4d	0,99	0,6667	0,3333	0,0000
Si	6g	1,00	0,5929	0,0000	0,2500

Tabelle 2.1.: Koordinaten und Besetzungsfaktoren in $MnFe_4Si_3$ (Raumgruppe $P6_3/mcm$) nach Bińczycka et al. [5]

Eine erste Betrachtung des Materialsystems $Mn_{5-x}Fe_xSi_3$ in Bezug auf seine makroskopischen magnetischen Eigenschaften erfolgte 2002 durch Songlin et al. [4]. Dabei wurde ein magnetisches Phasendiagramm erstellt, das in Abb. 2.2 abgebildet ist. Ebenfalls in Abb. 2.2 sind die aus der Maxwell-Relation berechneten magnetischen Entropieänderungen für einzelne Verbindungen im System $Mn_{5-x}Fe_xSi_3$ aufgetragen. Für $MnFe_4Si_3$ erfolgt ein ferromagnetischer Phasenübergang ($T_c \approx 300K$), der von einem Maximum in der Entropieänderung begleitet wird.

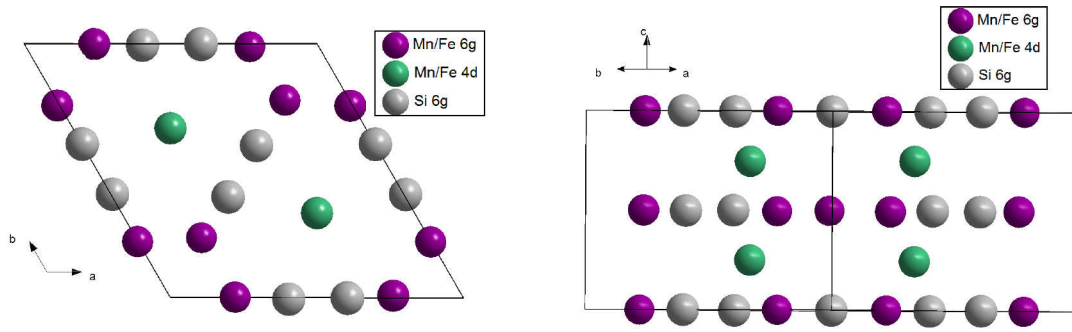


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von $MnFe_4Si_3$ nach [5].
Links: Projektion entlang [001]. Rechts: Projektion entlang [110].

Im Verlauf der Doktorarbeit von M. Gottschlich [6] wurden Proben aller Verbindungen des Materialsystems $Mn_{5-x}Fe_xSi_3$ synthetisiert und in inelastischen Neutronenmessungen auf das Verhalten der Phononen und Magnonen in ihnen untersucht. Auf einige dieser Proben wird im Verlauf dieser Arbeit zurückgegriffen. Darunter sind große Mengen polykristallinen Materials, an dem Röntgen- und Neutronenpulveruntersuchungen vorgenommen wurden, aber auch $MnFe_4Si_3$ -Einkristalle, die eine erstmalige genauere Untersuchung der Struktur dieser Verbindung mittels Röntgen- und Neutroneneinkristalldiffraktion sowie richtungsabhängige Messungen der Magnetisierung ermöglichen.

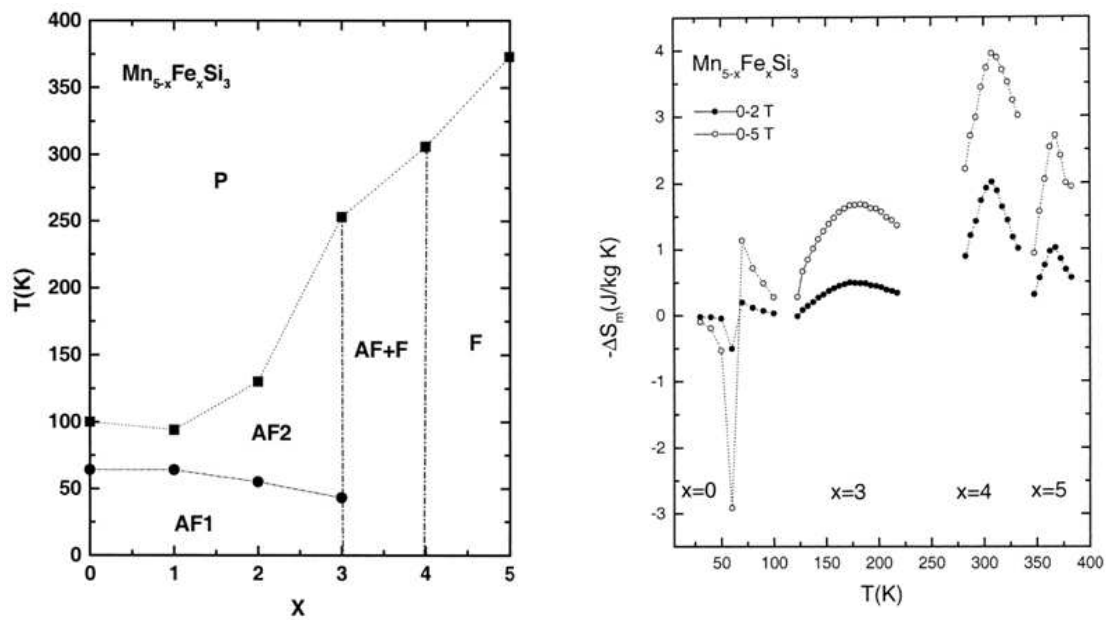


Abbildung 2.2.: Links: Magnetisches Phasendiagramm im System $Mn_{5-x}Fe_xSi_3$ nach [4].
 Rechts: Magnetische Entropieänderungen desselben Materialsystems nach [4].

3. Theorie

3.1. Magnetokalorischer Effekt

3.1.1. Einleitung und Historie

Im Jahr 1881 entdeckte E. Warburg [7], dass sich Eisen in einem starken magnetischen Feld leicht erwärmt und nach dem Entfernen des Feldes wieder abkühlt. Ein solches Verhalten wird heute magnetokalorischer Effekt (MCE) genannt. Dabei ist zu beachten, dass sich die Temperatur von paramagnetischen sowie ferromagnetischen Materialien nur dann ändert, wenn das Feld, in dem sie sich befinden, nicht konstant ist. Auch in sehr großen konstanten Feldern gibt es keinen MCE.

Etwas mehr als 50 Jahre nach der Entdeckung von Warburg wurde der Effekt das erste Mal zur Kühlung von Materialien eingesetzt. Giauque und MacDougall [8] demonstrierten, dass mit Gadoliniumsulfat unter Nutzung des MCE eine Temperatur von $0,25K$ erreicht werden kann. Seit dem haben Wissenschaftler und Ingenieure immer mehr praktische Anwendungen des MCE zum Erreichen von sehr niedrigen Temperaturen unter einem Kelvin entwickelt.

In den letzten Jahren wurde vermehrt die Entwicklung von Technologien und Materialien zum Kühlen von Raumtemperaturanwendungen wie Kühlschränken und Klimaanlage vorangetrieben. [1] Dabei zeigt sich ein großes Potential der magnetokalorischen Kühlung, die durchaus mit der herkömmlichen Gaskompressionstechnologie in Konkurrenz treten kann. 1976 erreichte Brown [9] eine Temperaturspanne von $47K$ zwischen dem kalten und dem warmen Ende seines Laboraufbaus. Dabei verwendete er Gadolinium und setzte es 50 Zyklen von Feldänderungen zwischen $0T$ und $7,5T$ aus. Der nächste große Schritt zur Verbesserung der eingesetzten Materialien war die Entdeckung des gigantischen MCE in $Gd_5(Si_2Ge_2)$ im Jahr 1997. [2] Seitdem wurden die magnetokalorischen Materialien beständig weiterentwickelt. [3]

3.1.2. Die magnetische Entropieänderung als Maß für den Magnetokalorischen Effekt

Die totale Entropie eines magnetischen Materials mit lokalisierten magnetischen Momenten ist gegeben durch die Summe

$$S(T, B, p) = S_g(T, B, p) + S_e(T, B, p) + S_m(T, B, p), \quad (3.1)$$

wobei S_g die Entropie des Gittersubsystems, S_l die Entropie des Leitungselektro-

nen Subsystems und S_m die magnetische Entropie ist. Die magnetische Entropie basiert auf dem Subsystem der magnetischen Momente. In magnetischen Festkörpern, die einen itineranten Magnetismus aufweisen, ist diese Unterteilung nur mit Einschränkungen möglich, da die 3d Elektronen, die zum itineranten Magnetismus beitragen, auch zur elektrischen Leitfähigkeit des Materials einen Beitrag liefern. Dadurch ist die separate Betrachtung der Gitterentropie nur dann möglich, wenn die Elektron-Phonon-Wechselwirkung nicht miteinbezogen wird.

Die Entropie ist eine Zustandsgröße und damit ist das totale Differenzial der Gesamtentropie eines abgeschlossenen Systems

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,B} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{T,B} dB + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{T,p} dp. \quad (3.2)$$

Unter diesen drei Beiträgen ist die magnetische Entropie, die am stärksten vom magnetischen Feld abhängige Größe und damit gilt für einen isobaren und isothermischen Prozess ($dp = dT = 0$) für das totale Differenzial der Gesamtentropie eines abgeschlossenen Systems

$$dS = \left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_{T,p} dB. \quad (3.3)$$

Ändert sich das magnetische Feld von einem Initialwert B_i zu einem Endwert B_e , so liefert eine Integration für die Änderung der Gesamtentropie

$$\Delta S(T, \Delta B) = S(T, B_e) - S(T, B_i) = \Delta S_m(T, \Delta B). \quad (3.4)$$

Mit $\Delta B = B_e - B_i$.

Das heißt die Änderung der isobaren und isothermischen Entropieänderung ist gleich der isobaren und isothermischen magnetischen Entropieänderung. Die magnetische Entropieänderung ist durch die Maxwell-Relation mit der Magnetisierung eines Materials verbunden.

$$\left(\frac{\partial S_m(T, B)}{\partial B} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right)_{B,p}. \quad (3.5)$$

Eine Integration liefert

$$\Delta S_m(T, \Delta B) = \int_{B_i}^{B_e} \left(\frac{\partial M(T, B)}{\partial T} \right)_{B,p} dB. \quad (3.6)$$

Für die Berechnung der Entropieänderung aus Magnetisierungsmessungen wird das Integral der Gleichung numerisch angenähert durch

$$\Delta S_m(T, \Delta B) = \sum_i \frac{M_i(T'_i, B_i) - M_i(T_i, B_i)}{T'_i - T_i} \Delta B_i. \quad (3.7)$$

Dabei sind $M_i(T'_i, B_i)$ und $M_i(T_i, B_i)$ die Werte der Magnetisierung bei einem magnetischen Feld von B und den Temperaturen T'_i bzw. T_i und ΔB_i ist die Schrittweite, mit der das magnetische Feld variiert wurde. Die Herleitung und Gültigkeit dieser Methode wird in [10] diskutiert und in [11] wird auf die Genauigkeit der Berechnung von magnetischen Entropieänderungen mit dieser Methode eingegangen. Obwohl die Bestimmung der magnetischen Entropieänderung mit der Maxwellbeziehung die genaueste Methode zur Bestimmung der Entropieänderung in einem Material darstellt, ist der Fehler auf die berechneten Werte mit 20% bis 30% anzunehmen. Das liegt vor allem an der Nutzung der numerischen Auswertung des Integrals und der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, die nicht mit einbezogen wird.

3.1.3. Magnetokalorischer Kühlkreislauf

Zur magnetokalorischen Kühlung, werden ferromagnetische Materialien mit einer Curie-Temperatur nahe der Temperatur des zu kühlenden Volumens verwendet. Wird ein solches Material einem magnetischen Feld ausgesetzt, so ordnen sich die ungepaarten Spins der Atome in ihm. Dabei fällt die magnetische Entropie des Materials ab und es steigt in der Folge zum Ausgleich die Gitterentropie an. Diese so entstehende Wärme kann durch ein Austauschmedium wie z.B. Wasser an die Umgebung abgegeben werden. Nach einem Entfernen des magnetischen Feldes erhöht sich die magnetische Entropie des Materials aufgrund der abnehmenden Ordnung der Spins wieder. Die Gitterentropie fällt und das Material kühlt ab. Nun kann es Wärme aus dem zu kühlenden Volumen aufnehmen. Auch hier kann ein Transportmedium wie z.B. Wasser eingesetzt werden. Dieser reversible Prozess wird in mehreren Zyklen wiederholt, um die transportierte Wärmemenge zu erhöhen. In Abb. 3.1 ist eine schematische Darstellung des Kreislaufs gezeigt.

Vergleicht man diesen Prozess mit dem herkömmlichen adiabatischen Komprimieren und Expandieren von Gas, so zeigt sich eine starke Ähnlichkeit. In beiden Fällen sorgt eine Verringerung der Unordnung eines Parameters für eine Senkung der damit verbundenen Komponente der Entropie. Außerdem bleibt bei einer adiabatischen Kompression eines Gases genau wie bei der adiabatischen Magnetisierung die Gesamtentropie des Systems konstant.

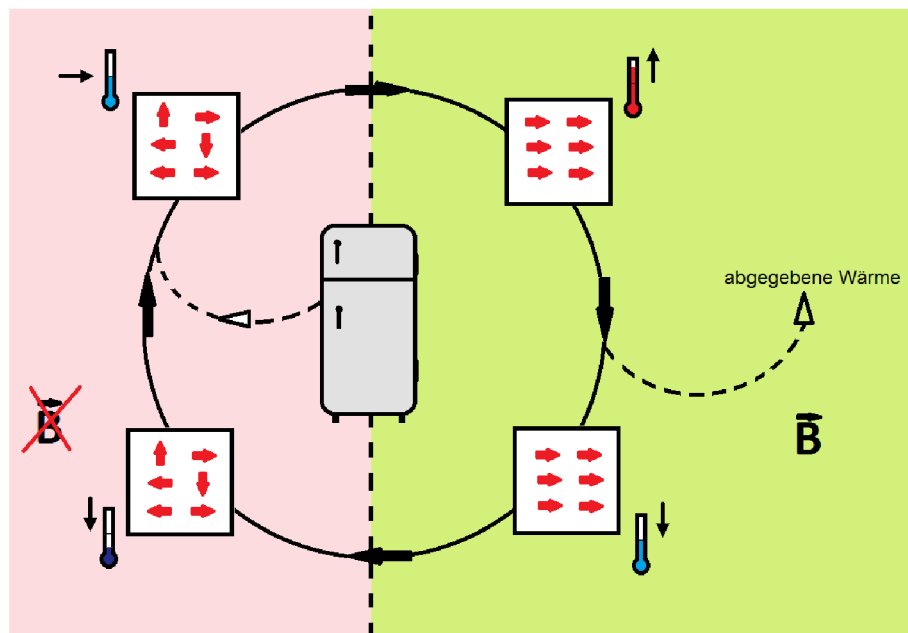


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung eines magnetokalorischen Kühlkreislaufs. Die eingangs ungeordneten Spins in dem Material richten sich im angelegten Feld aus und führen zu einer Erhitzung des Materials. Diese Wärme wird abgeführt und danach das Feld weggenommen. Das führt zu einer Kühlung des Materials unter die Umgebungstemperatur. (vgl. [12])

3.2. Streutheorie und Diffraktionsexperimente

3.2.1. Einleitung

Streumethoden wurden im letzten Jahrhundert sehr erfolgreich eingesetzt, um die Eigenschaften von kristallinen Proben auf eine nicht destruktive Weise zu bestimmen. Diese verschiedensten Eigenschaften sind z.B. die Kristallstruktur, Atomabstände oder Magnetismus.

Die verwendete Sonde muss hierbei Eigenschaften besitzen, die sie zum richtigen Werkzeug macht, um bestimmte Eigenschaften zu untersuchen. So muss die Wellenlänge in derselben Größenordnung sein wie die Abstände der Atome in den zu untersuchenden Strukturen d.h. wenige Angström. Außerdem muss die Sonde so gewählt werden, dass sie nicht zu stark von der Probe absorbiert wird. Dabei kommt es auch auf die geeignete Probengröße an, die in einem guten Verhältnis zwischen Absorption und Streuvermögen stehen muss. Sollen magnetische Strukturen aufgeklärt werden, so muss eine Sonde gewählt werden, die mit den Spins in der Probe wechselwirken kann.

Als geeignete Sonden zur Kristallstrukturuntersuchung haben sich Elektronen, Pho-

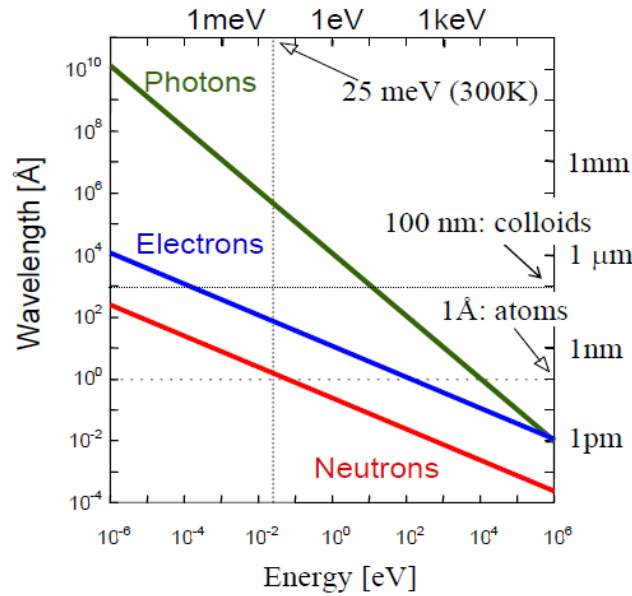


Abbildung 3.2.: Beziehung von Wellenlänge und Energie der drei wichtigsten Sonden zur Untersuchung von kristallinen Proben nach [13]

tonen und Neutronen herausgestellt. Diese Arbeit beschränkt sich auf die Nutzung von Photonen und Neutronen. Alle drei Sonden sind mit den Energien und den dazugehörigen Wellenlängen in Abb. 3.2 aufgeführt.

Die Vorteile von Röntgenstreuung zur Strukturaufklärung, liegen in der guten Verfügbarkeit und der relativ hohen Intensität. Dagegen ist Neutronenstreuung weitaus schwieriger zu erzeugen und hat in der Regel eine niedrigere Intensität als Röntgenstreuung. Sie hat jedoch den wesentlichen Vorteil der Wechselwirkung der Spins der Neutronen mit den magnetischen Momenten in der Probe.

3.2.2. Bragg- und Laue-Bedingung für konstruktive Interferenz

Bei einem Diffraktionsexperiment werden Wellen am Gitter eines Kristalls gebeugt und ein Streubild erzeugt, von dem Rückschlüsse auf die Struktur des Kristalls gezogen werden können. Die Bragg-Bedingung beschreibt dabei, in welchen Fällen die an einer Gitterebene gebeugten Strahlen, konstruktiv interferieren. In Abb. 3.3 ist eine Skizze der Herleitung der Braggbedingung zu sehen.

Der Gangunterschied der an den Gitterebenen gestreuten Wellen ergibt sich daraus zu $2d \cdot \sin\theta$. Für konstruktive Interferenz muss dieser einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entsprechen und es folgt die Bedingung

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda. \quad (3.8)$$

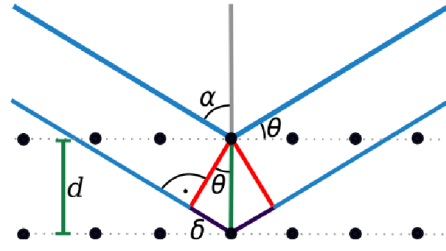


Abbildung 3.3.: Skizze zur Herleitung der Braggbedingung nach [14]

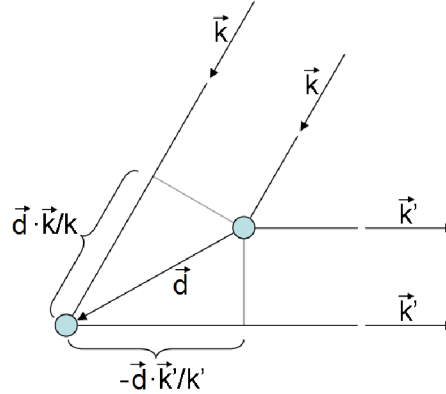


Abbildung 3.4.: Skizze zur Herleitung der Laue-Bedingung nach [14]

Eine weitere Beschreibung liefert die Laue-Bedingung, die nicht von willkürlich gewählten Gitterebenen ausgeht und damit eine allgemeinere Bedeutung hat. Es wird angenommen, dass Kristalle aus einer periodischen Anordnung identischer Objekte mit den Ortsvektoren $\vec{R}$ des Bravais-Gitters bestehen. Jedes dieser Objekte kann zur Streuung der Wellen führen. Im Fall der elastischen Streuung kann der Wellenvektor vor dem Streuevent als $\vec{k} = \hat{n} \cdot 2\pi/\lambda$ geschrieben werden und der Wellenvektor nach dem Streuevent als $\vec{k}' = \hat{n}' \cdot 2\pi/\lambda$.

In Abb. 3.4 ist ersichtlich, dass bei konstruktiver Interferenz für den Gangunterschied folgendes gelten muss

$$\vec{d}(\vec{k} - \vec{k}') = m \cdot 2\pi. \quad (3.9)$$

Erweitert man dieses Model nun auf alle Streuzentren im Kristall, so gilt

$$\vec{R}(\vec{k} - \vec{k}') = m \cdot 2\pi. \quad (3.10)$$

Oder äquivalent ausgedrückt

$$e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}} = 1. \quad (3.11)$$

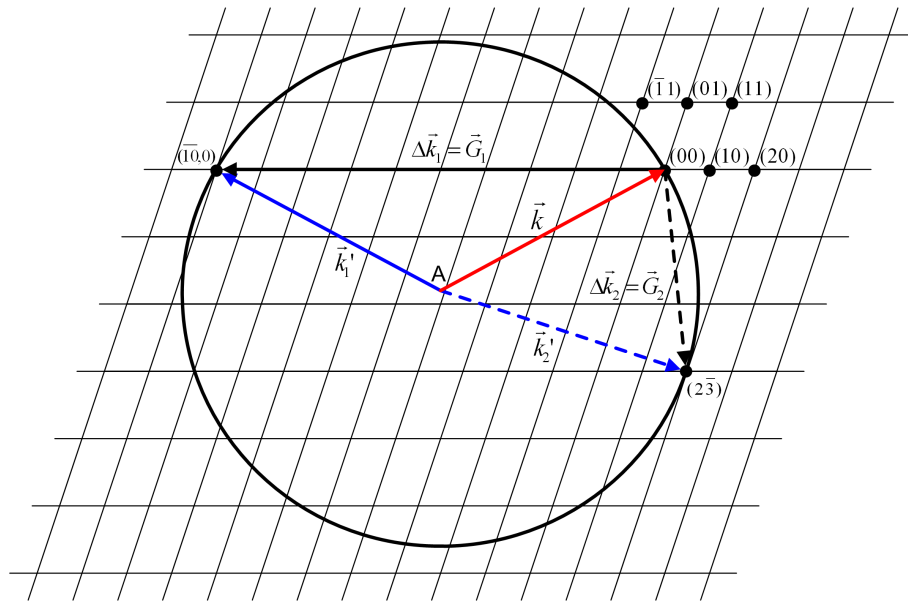


Abbildung 3.5.: Dargestellt ist die Ewald-Konstruktion nach [15], die beschreibt wann Beugungsmaxima auftreten.

Im reziproken Gitter ausgedrückt bedeutet das, dass konstruktive Interferenz auftritt wenn der reziproke Gittervektor $\vec{G}$ der Änderung des Wellenvektors entspricht.

$$\vec{G} = \vec{k} - \vec{k}'. \quad (3.12)$$

Diese Gleichung wird auch Laue-Bedingung genannt.

3.2.3. Ewald-Konstruktion zur Veranschaulichung der Laue-Bedingung

Mit der Konstruktion der Ewald-Kugel lässt sich die Laue-Bedingung für konstruktive Interferenz bei der Streuung von Wellen an einem Kristall anschaulich darstellen. Sie ist an Abb. 3.5 gezeigt. Es wird mit dem reziproken Gitter des Kristalls begonnen. Dann wird ein Kreis mit dem Mittelpunkt auf der Spitze des einfallenden Wellenvektors eingezeichnet, wobei der Ursprung auf einem frei gewählten reziproken Gitterpunkt gelegt wird. Der Radius der Kugel entspricht dem Betrag des Vektors $\vec{k}$. Nun ist die Laue-Bedingung für jeden Punkt erfüllt, der auf dem Rand der Kugel liegt.

Da im Allgemeinen nur wenig Punkte auf dem Rand der Kugel liegen, muss in einem Einkristallexperiment die Orientierung des Kristalls variiert werden, um möglichst viele Beugungsmaxima auf die Oberfläche der Ewald-Kugel zu bringen. In einem Pulverexperiment liegen alle möglichen Orientierungen des Kristalls vor und alle möglichen Bragg-Reflexe treten gleichzeitig auf und bilden Beugungsmaxima in der

Form von Kegeln. Diese Kegel erzeugen auf Flächendetektoren Beugungsbilder von Ringen. Diese Ringe werden Debye-Scherrer-Ringe genannt.

Strukturfaktor für die Streuung an einem Gitter mit Basis

Die Basis einer Kristallstruktur besteht aus Atomen. Sie stellt die kleinste Gruppe dar, die sich periodisch im dreidimensionalen Raum deckungsgleich wiederholt.

In einem Gitter mit Basis gibt der Strukturfaktor die relative Intensität eines Beugungsreflexes mit den Millerschen Indizes $h\ k\ l$ an und ist definiert als

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}. \quad (3.13)$$

Atome, die zur gleichen Basis gehören können also zur Verminderung der Intensität von Bragg-Reflexen führen und sogar zu deren Auslöschung führen. Am Beispiel eines kubisch raumzentrierten Gitters mit Atomen auf den Gitterpunkten $\vec{r}_1 = (0, 0, 0)$ und $\vec{r}_2 = (1/2, 1/2, 1/2)$ sollen diese Auswahlregeln für ausgelöschte Bragg-Reflexe veranschaulicht werden. Der Atomformfaktor f wird im nächsten Kapitel erklärt und ist hier der Einfachheit halber gleich eins gesetzt. Der Strukturfaktor ist dann

$$F_{hkl} = 1 + e^{i\pi(n_1 + n_2 + n_3)} = \begin{cases} 2 & \text{für } n_1 + n_2 + n_3 \text{ gerade.} \\ 0 & \text{für } n_1 + n_2 + n_3 \text{ ungerade.} \end{cases}. \quad (3.14)$$

Es ist ersichtlich, dass jeder zweite Reflex fehlt.

3.2.4. Atomformfaktor und seine Bedeutung für den Kontrast in Neutronen und Röntgenexperimenten

Der Atomformfaktor gibt das Streuvermögen eines Atoms an. In Experimenten mit Photonen, die mit der Elektronenhülle der Atome oder Ionen wechselwirken, ist er die Fouriertransformierte der Ladungsverteilung der Atome oder Ionen im Kristall. Die genutzte Wellenlänge ist in derselben Größenordnung wie die Größe der Elektronenhüllen, an denen die Photonen gestreut werden. Dadurch fällt der Formfaktor zu großen Streuwinkeln ab.

Neutronen dagegen wechselwirken mit den Atomkernen eines Atoms. Dieser ist viel kleiner als die Elektronenhüllen und damit haben Neutronen, die Wellenlängen haben, die im Verhältnis zum Atomkern deutlich größer sind, einen konstanten Formfaktor. Außerdem haben Neutronen einen Spin und können mit magnetischen Spins in einem Kristall, die von Elektronen getragen werden wechselwirken. Diese Streuung von Neutronen und magnetischen Momenten wird durch den magnetische Formfaktor beschrieben. Er fällt zu großen Streuwinkeln ab, da die Neutronen dabei mit den Spins der Elektronen in der Elektronenhülle wechselwirken. In Abb. 3.6 ist ein Vergleich

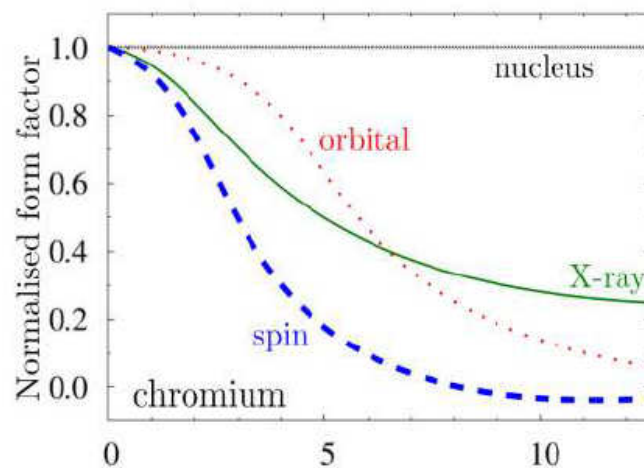


Abbildung 3.6.: Vergleich der normalisierten Formfaktoren für Röntgen- und Neutronenstrahlen einschließlich des magnetischen Formfaktors nach [13]

der normalisierten Formfaktoren für Röntgen- und Neutronenstrahlen einschließlich des magnetischen Formfaktors dargestellt.

Ein weiterer Unterschied der beiden Streusonden zeigt sich im Kontrast der Streuintensitäten. Das Coulombpotential eines Atoms steigt mit der Anzahl der Elektronen an. Daraus folgt, dass Photonen an leichten Elementen schlechter gestreut werden als an schweren. Es gibt keinen Unterschied im Kontrast zwischen Isotopen und nur sehr wenig Kontrast zwischen Elementen, die sich nur um ein Elektron unterscheiden.

Das Potential des Atomkerns ist weitaus komplizierter. Es variiert zum Teil stark zwischen Isotopen und Elementen mit ähnlicher Masse. Damit sind Neutronen gut geeignet um z.B. einen guten Kontrast zwischen Mangan und Eisen in Streuexperimenten zu erzeugen.

4. Instrumentierung

4.1. Messinstrumente für die Messung makroskopischer Eigenschaften

4.1.1. Quantum Design MPMS SQUID Magnetometer

Ein SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) misst kleinste magnetische Momente einer Probe. Beim Quantum Design MPMS (Magnetical Properties Measuring System) ist das in Verbindung mit einer Probenumgebung möglich, die Messungen über einen weiten Temperaturbereich und ein variables, externes magnetisches Feld, ermöglicht.

Um mit extremer Sensibilität magnetische Momente zu messen, bedient man sich eines SQUIDs, das aus supraleitenden Ringen besteht, die durch normalleitendes oder isolierendes Material unterbrochen sind. Wird die Probe in den Ringen bewegt, so wird durch die Änderung des Magnetfeldes ein Strom in den Ringen induziert. Bei kleinen Proben oder Proben mit kleinen magnetischen Momenten ist dieser Strom sehr klein. Er wird gemessen, indem der Josephson-Effekt genutzt wird. Dieser tritt an den Stellen, an denen die supraleitenden Ringe unterbrochen auf. Diese Stellen nennt man Josephson-Kontakt. Bei Messungen im DC-Modus wird die Probe mit konstanter Geschwindigkeit durch die supraleitenden Spulen bewegt. Es steht noch ein weiterer Modus zu Verfügung, der RSO-Modus. Bei diesem oszilliert die Probe, während sie durch die supraleitenden Ringe bewegt wird. Dadurch kann eine nochmals verbesserte Genauigkeit bei der Messung von magnetischen Feldern erreicht werden. Die Genauigkeit des verwendeten Instruments liegt in der Größenordnung von $10^{-9}emu$ im RSO-Modus und zwischen 10^{-7} und $10^{-8}emu$ im DC-Modus.

Es werden nur Änderungen des magnetischen Moments innerhalb der supraleitenden Ringe vom Instrument wahrgenommen. Deshalb sind die Probenhalter bevorzugt diamagnetisch und homogen geformt. Ist der Probenhalter lang genug und die Probenposition auf ihm bekannt, so kann ein Bereich des Probenhalters durch die supraleitenden Ringe bewegt werden, der mit Ausnahme der Probe homogen ist. Damit wird sichergestellt, dass nur das Signal der Probe gemessen wird.

Der supraleitende Magnet, der zum Anlegen eines Externen magnetischen Feldes verbaut ist, erlaubt feldabhängige Messungen in Magnetfeldern von $\pm 5T$.

Der Kryostat des Instruments lässt temperaturabhängige Messungen von ca. 1,7K bis 400K zu.

4.1.2. Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS)

Das PPMS der Firma Quantum Design ist eine vielseitige Plattform für Messungen der Eigenschaften von Materialien. Es kann zur Bestimmung der Wärmekapazität eines Kristalls genutzt werden. Der magnetokalorische Effekt zeigt sich in der spezifischen Wärmekapazität eines Materials, die als Ordnungsparameter einer Phasenumwandlung in Frage kommt.

Das im PPMS genutzte sehr kleine Kalorimeter arbeitet mit dem Relaxations-Prinzip. Dabei wird ein genau vordefinierter Wärmeimpuls an die vorher in der Temperatur stabilisierte Probe abgegeben. Ein sehr genaues Thermometer misst dabei sowohl beim Aufheizen der Probe durch den Wärmeimpuls, sowie dem Abkühlen der Probe danach, die Temperatur dieser. Aus diesen Daten wird in der Software des Herstellers mit einem Algorithmus die Wärmekapazität berechnet. Der Algorithmus berücksichtigt auch den Untergrund in den Messdaten, der in einer Messung des Instruments ohne Probe bestimmt wird. Eine solche Messung heißt Addendamessung.

Das Kalorimeter befindet sich in einem Puck, der mit dem Instrument verbunden wird nachdem der Kristall aufgebracht wurde. Es besteht aus einer Plattform, durch die acht Drähte verlaufen. Diese Drähte sorgen sowohl für den Wärmeimpuls, der an die Probe weitergegeben wird, als auch für einen guten thermischen Kontakt der Plattform zur Probe. Auf der Plattform ist ein präzises Thermometer angebracht und das Wärmeschild des Pucks umgibt das gesamte Kalorimeter. Der verwendete Puck ist in Abb. 4.1 dargestellt. Für eine bessere Isolierung der Probe gegenüber der Umgebung wird die Messung im Vakuum durchgeführt.

Zur Fixierung des Kristalls auf der Plattform sowie zur Verbesserung der Wärmeleitung zwischen diesen wird ein adhäsives kryogenes Fett benutzt. Dieses ist zudem für die Nutzung im Vakuum geeignet. Zwei Fette der Firma Apiezon, die für unterschiedliche Temperaturbereiche geeignet sind, standen zur Verfügung. Das Apiezon N ist für Temperaturen zwischen $0,15K$ und $300K$ geeignet, während das Apiezon H für Temperaturen von $260K$ bis $500K$ geeignet ist. [17]

Der Temperaturbereich, der vom Instrument abgedeckt wird, beträgt $1,9K$ bis $400K$ und die Messgenauigkeit beträgt $10nJ/K$ bei $2K$.

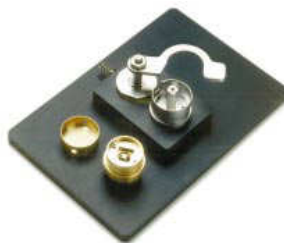


Abbildung 4.1.: Ein Puck der Wärmekapazitätsoption des PPMS mit der Vorrichtung zum Fixieren des Pucks beim Aufbringen der Probe nach [16]

4.2. Diffraktometer

4.2.1. Einkristalldiffraktometer

4.2.2. Röntgeneinkristalldiffraktometer Supernova vom Hersteller Agilent

Für eine detaillierte Aufklärung der Struktur, mit z.B. der Bestimmung von Atomkoordinaten und der Besetzung der Atomlagen bieten sich Röntgeneinkristalldiffraktometriemessungen an.

Diese wurden im Labor an einem SuperNova Diffraktometer der Firma Agilent durchgeführt. In diesem sind zwei Röntgenröhren verbaut. In den Röntgenröhren können Elektronen mit einer angelegten Spannung auf eine Anode beschleunigt werden. Dort schlagen sie andere Elektronen aus den inneren Schalen der Anodenatome heraus. Beim Besetzen der so frei gewordenen Plätze durch Elektronen aus weiter außen liegenden Schalen werden die charakteristischen Spektrallinien des Anodenmaterials emittiert. Von einer der beiden Röntgenröhren wird die charakteristische Strahlung von Kupfer emittiert und bei der anderen die vom Molybdän. Zum Separieren eines schmalen Wellenlängenbereichs aus dem Spektrum der Röhren werden Monochromatoren genutzt. Diese reduzieren die Spektren auf die jeweiligen $K\alpha$ -Linien. Außerdem sind Kollimatoren verbaut, die die Strahlen parallel ausrichten. Mit diesem Setup aus zwei Röntgenquellen kann die für die Messungen jeweils geeignetere Wellenlänge verwendet werden.

Der zu untersuchende Kristall wird auf dem Vierkreisgoniometer mit Kappageometrie im Strahlweg befestigt. Dieses Goniometer erlaubt Drehungen entlang von vier Achsen, der κ -, ω -, ϕ - und der 2θ -Achse. Diese sind in Abb. 4.2 dargestellt. Gegenüber der χ -Achse in der Eulergeometrie ist die κ -Achse um 50° gedreht und bietet so vergleichsweise mehr Raum, der für die Anbringung eines Kryostaten oder einer Kamera über der Probe genutzt werden kann. Auf der ϕ -Achse befindet sich ein Goniometerkopf, mit dessen Hilfe die Probe auf das Drehzentrum der Achsen zentriert werden kann. So ist gewährleistet, dass die Probe zu jeder Zeit vollständig im Strahl ist. Die Zentrierung erfolgt manuell mittels Stellschrauben am Goniometerkopf und einer Sichtkontrolle mittels einer Kamera.

Auf der 2θ -Achse befindet sich der CCD-Flächendetektor des Instruments. Mit diesem können komplette Datensätze mit einer großen Anzahl an Reflexen vergleichsweise schnell und mit guter Statistik gemessen werden.

Das Instrument kann mit einem Cryojet Stickstoffkryostaten kombiniert werden, der von einem eigenen Vorratsdewar gespeist wird und die Probe mit einem auf die eingestellte Temperatur temperierten Stickstoffstrahl kühlt bzw. heizt. Zur Temperaturstabilisierung wird dieser Strom durch einen abschirmenden Stickstoffstrom umgeben. Mit dem Kryostaten sind Proben Temperaturen von ca. $80K$ bis ca. $400K$ möglich. Die eingestellten Temperaturen schwanken während der Messung in einem Bereich, der kleiner als $0,1K$ ist.

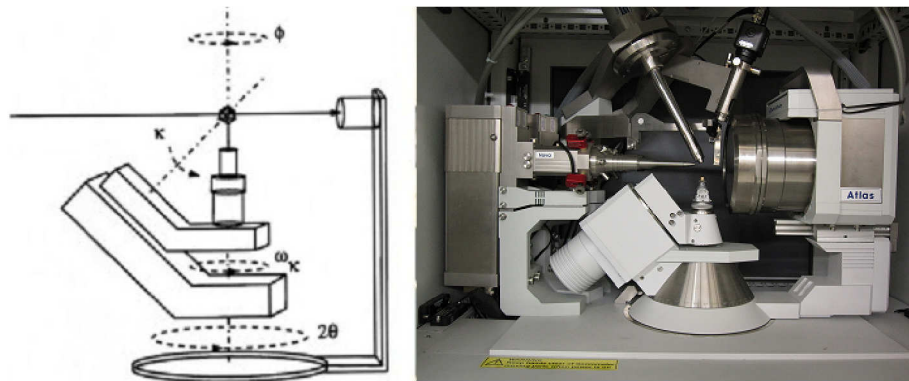


Abbildung 4.2.: Eine schematische Darstellung eines Vierkreisdiffraktometers in Kappa-Geometrie entnommen aus [15] und ein Bild des Verwendeten Diffraktometers

4.2.3. Neutroneneinkristalldiffraktometer TRICS am Paul Scherrer Institut (PSI)

Die Messung von Einkristallbeugungsintensitäten mit Neutronenstreuung erlaubt es, komplementäre Informationen zur Röntgeneinkristalldiffraktometrie zu erhalten. So kann ein klarer Kontrast im Periodensystem benachbarter Elemente erreicht werden oder die magnetische Ordnung charakterisiert werden.

Das Neutroneneinkristalldiffraktometer TRICS nutzt thermische Neutronen der Schweizer Spallationsneutronenquelle (SINQ) des Paul Scherrer Instituts. Es ist dort an die „Beamline“ R42 angeschlossen. Mit einem Ge311 -Kristall wird eine der möglichen Wellenlängen separiert. Diese beträgt $1,178\text{\AA}$. Der Ausgangswinkel dieses Monochromators ist $38,8^\circ$.

Das Instrument hat ein Vierkreisgoniometer in Euler-Geometrie. Dieses stammt von der Firma HUBER. Die vier Achsen eines Vierkeisdiffraktometers in Euler-Geometrie sind schematisch in Abb. 4.3 dargestellt.

Zum Detektieren der gestreuten Neutronen steht ein eindimensionales He^3 -Zählrohr zur Verfügung. Vor diesem ist ein Söller Kollimator montiert, der schematisch in Abb. 4.4 dargestellt ist.

Für Messungen zwischen 15K und 450K kann ein ADP Kryostat genutzt werden.

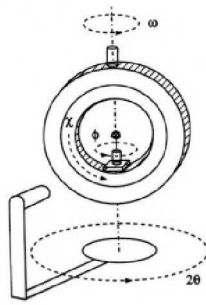


Abbildung 4.3.: Eine schematische Darstellung eines Vierkreisdiffraktometers in Euler-Geometrie nach [15]

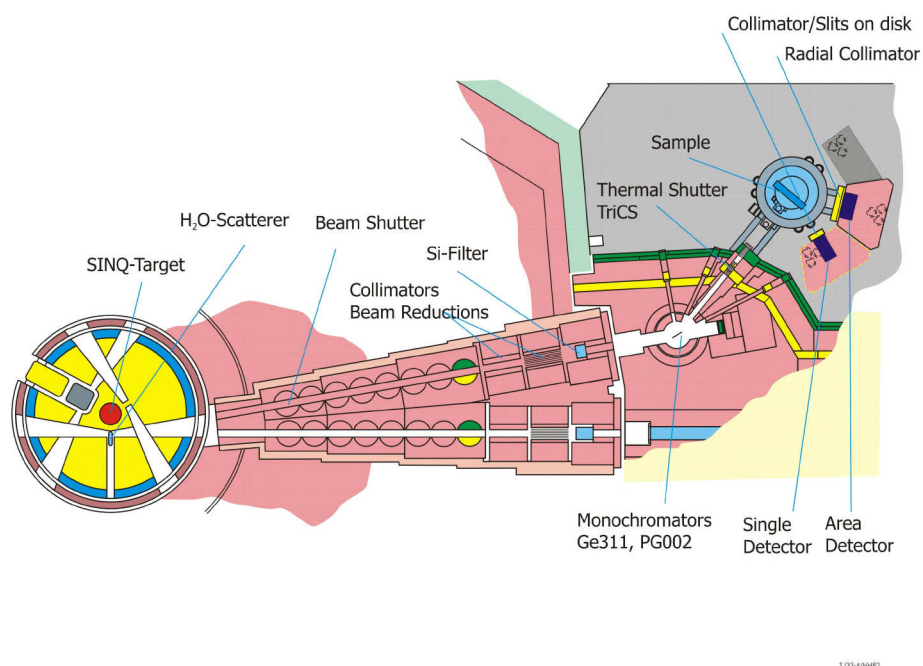


Abbildung 4.4.: Das Layout des Neutroneneinkristalldiffraktometers TRICS am PSI nach [18]

4.2.4. Pulverdiffraktometer

4.2.5. Röntgenpulverdiffraktometer Huber Guinier G670

Für eine schnelle und genaue Bestimmung der Gitterkonstanten sowie der Metrik einer Verbindung bietet sich die Nutzung eines Röntgenpulverdiffraktometers an. In Verbindung mit einem Kryostaten ermöglicht sie die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter zu ermitteln oder Informationen über etwaige Phasenumwandlungen zu erhalten. Auch Erkenntnisse über die Reaktion des Gitters auf magnetische Phasenübergänge können gewonnen werden.

Beim im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Huber Guinier G670 werden dabei in

einer Röntgenröhre die charakteristischen Spektrallinien des Kupfers emittiert. Von diesem Spektrum wird die dominante Spektrallinie des K_α -Übergangs mit einem Monochromator separiert. Die monochromatische Strahlung wird durch ein System aus horizontalen und vertikalen Schlitzen auf eine passende Größe gebracht. So wird nur der Bereich, an dem die Probe befestigt wird, von der Strahlung getroffen und ungewollte Streuung an Bauteilen des Instruments vermieden.

Die zu untersuchende Pulverprobe wird auf eine Trägerfolie aus Polyester aufgebracht und an dem dafür vorgesehenen Probenhalter im Instrument befestigt. Zur Verbesserung der statistischen Verteilung der von der Röntgenstrahlung getroffenen Kristallite aus dem Pulver, wird die Probe kontinuierlich mit einem Motor einige Zentimeter bewegt.

Hinter der Probe wird die gestreute Röntgenstrahlung in einem Imagingplatedetektor detektiert. In diesem befindet sich um den Fokalkreis von 90mm Radius angeordnet eine Bildspeicherfolie. Sie umspannt einen Braggwinkelbereich von $2\theta = 0^\circ$ bis 100° . Wird sie von einem gestreuten Photon belichtet, so kann sie nach einer vorgegebenen Belichtungsdauer durch einen senkrechten strichförmigen roten Diodenlaser abgetastet werden. Die dabei entstehende photostimulierte Lumineszenz wird registriert und das Signal in einem Photomultiplier verstärkt. Dieser Vorgang wird 6-8-mal wiederholt, um möglichst viel der in der Bildspeicherfolie gespeicherten Informationen auszulesen. Nach einer Messung lässt sich die gespeicherte Bildstruktur mit einer weißen Halogenlampe innerhalb von 10 Sekunden löschen, um eine Überlagerung mit weiteren Messungen zu verhindern.

Das mitgelieferte Messprogramm erstellt Datensätze mit 20001 Messpunkten. Die minimale 2θ -Schrittweite des Instruments ist somit gleich $0,005^\circ$.

Für Messungen bei Temperaturen unter der Raumtemperatur verfügt das Instrument über einen passenden Kryostaten der Firma Huber. Dieser erlaubt eine Probenuntersuchung bei Temperaturen zwischen 15K und 300K . Die Kühlung erfolgt unter Vakuum und über einen geschlossenen Heliumkreislauf, der an einen externen Kompressor angeschlossen ist. Mit diesem System sind bis auf $0,1\text{K}$ stabile Temperaturen während der Messungen möglich.

4.2.6. Hochauflösendes Neutronenpulverdiffraktometer SPODI (Structure Powder Diffractometer) am Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ)

Mit einem Neutronenpulverdiffraktometer lassen sich hochaufgelöste Daten zu Gitterkonstanten und Metrik einer Verbindung sammeln. Außerdem können mit den Daten Strukturlösungen durchgeführt werden und verfeinert werden.

Das hochauflösende Neutronenpulverdiffraktometer SPODI, das am Heinz-Maier Leibnitz Zentrum an der thermischen „Beamline“ 8a betrieben wird, zeichnet sich durch einen sehr großen Monochromator-Ausgangswinkel von 155° aus. Die hohe Auflösung wird außerdem durch eine große Distanz zwischen Monochromator und Probe von 5m , in der 4m in einem evakuierten Rohr zurückgelegt werden, erreicht. Damit ist die vertikale Strahldivergenz nur $25'$. Als Monochromatormaterial wird

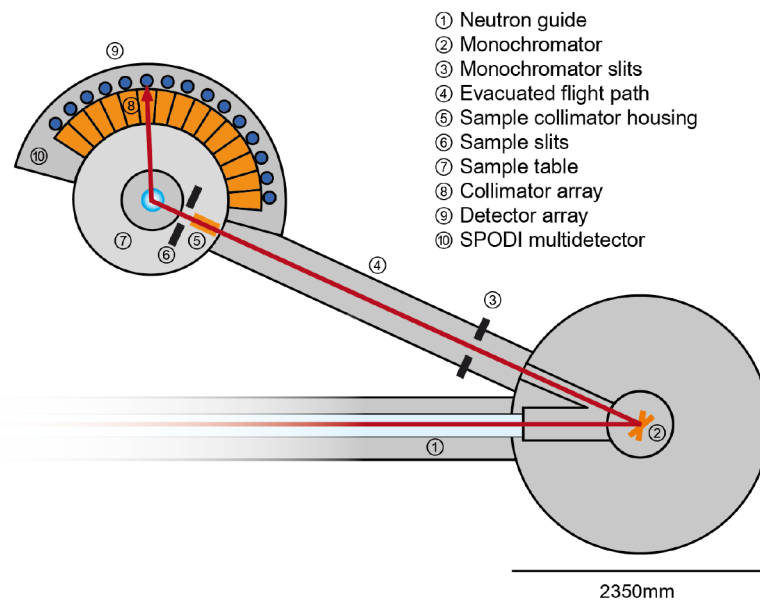


Abbildung 4.5.: Layout des hochauflösenden Neutronenpulverdiffraktometer SPODI (Structure Powder Diffractometer) am Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ) nach [19]

ein 200mm hohes Schichtsystem aus Gadoliniumwaferkristallen verwendet. Deren Ausrichtung ist mit der (551)-Fläche parallel zur Oberfläche. Die damit separierten Neutronen haben eine Wellenlänge von $1.548\text{\AA}$.

Der Detektor besteht aus 80 He^3 -Detektorröhren, die einen Winkelbereich von $2\theta = 160^\circ$ abdecken. Diese Röhren sind 300mm hoch, senkrecht zur Streuebene verbaut und besitzen eine vertikale Auflösung von 3mm . Damit ist die Detektion von 2-dimensionalen Datensätze möglich. Vor den Detektorröhren sind Söller-Kollimatoren, die eine horizontale Strahldivergenz von $10'$ erlauben. Jede einzelne Detektorröhre muss einen Winkelbereich von 2° , was aus dem abgedeckten Winkelbereich von 160° durch die 80 Detektorröhren folgt, abdecken. Dazu wird bei der Messung die gesamte Detektorbank schrittweise um die Probe gedreht. Typisch sind 40 Schritte, was zu einer Winkelauflösung von $\Delta(2\theta) = 0,05^\circ$ führt. Dieses Detektorkonzept ist unabhängig von der Probengröße und ermöglicht eine gute Winkelauflösung der Daten, ist jedoch zeitaufwendiger als ein System aus statischen Detektoren.

Als eine mögliche Probenumgebung ist ein Standard-Kryostat des MLZ verfügbar. Er deckt einen Temperaturbereich von 3K bis 550K ab und besitzt ein geschlossenes Heliumsystem.

5. Experimentelle Methoden

5.1. Makroskopische Eigenschaften

5.1.1. Spezifische Wärmemessungen

Die Messungen der temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazität wurden am PPMS der Firma Quantum Design durchgeführt.

Es waren Addendamessungen nötig, die nachher automatisch von den Messdaten abgezogen wurden. Die erste deckt den Temperaturbereich von $10K$ bis $320K$ ab, der in 60 Messpunkten gemessen wurde. Für die erste Messung wurde das für tiefe Temperaturen geeignete Fett auf das Kalorimeter aufgebracht, welches sich bei Temperaturen über $320K$ verflüssigt. Nach der ersten Addendamessung wurde der Kristall, der $0,01012g$ wiegt, mit der Fläche, die die größte Auflagefläche bietet, auf das Fett gelegt und eine Messung zwischen $10K$ und $320K$ mit 200 Schritten von $1,5K$ durchgeführt.

Anschließend erfolgte die zweite Addendamessung im Temperaturbereich zwischen $280K$ und $380K$, in der das Fett für hohe Temperaturen zum Einsatz kam. Anschließend wurde der Kristall aufgebracht und eine zweite Messung zwischen $280K$ und $380K$ in 100 Schritten von $1K$ durchgeführt.

Der gemessene Temperaturbereich wurde aufgrund der Annahme gewählt, das im Bereich des magnetischen Phasenübergangs bei ca. $315K$ auch eine Änderung der spezifischen Wärmekapazität zu erwarten ist. Da sich in den Magnetisierungsmessungen noch ein weiterer Übergang bei tieferen Temperaturen angedeutet hat, wurde bis zu einer Temperatur von $10K$ gemessen. Bei hohen Temperaturen ist der Temperaturbereich durch die instrumentelle Gegebenheit begrenzt.

5.1.2. Magnetometriemessungen

Die Messungen wurden an einem MPMS der Firma Quantum Design mit einem $0,01012g$ schweren Einkristall durchgeführt. Um diesen ausreichend stabil auf dem Vespelprobenhalter zu befestigen, wurde auf diesem zunächst ein zusätzliches Stück Vespel aufgeklebt um die Auflagefläche des Kristalls zu vergrößern. Da zunächst mit Feld in $[001]$ -Richtung gemessen wurde, für die der Kristall hochkant auf seiner kleinsten Auflagefläche senkrecht zum Probenhalter stehen musste, konnte er so an dem zusätzlichen Stück befestigt werden. Zum Fixieren wurde der Kristall aufgeklebt und anschließend der gesamte Probenhalter noch gleichmäßig mit Teflonband umwickelt, um einen Verlust der Probe bei großen Kräften auszuschließen. Diese waren zu erwarten, da die verwendete Materialverbindung bei anderen Messungen [4] ein

großes magnetisches Moment in einer ferromagnetischen Ordnung zeigte und der Kristall recht groß war. Bei den weiteren Messreihen konnte der Kristall auf seiner größten Auflagefläche senkrecht zur $[001]$ -Achse direkt auf den Probenhalter geklebt werden und das zusätzliche Stück Vespel konnte vorher entfernt werden.

Für die Messungen wurde der Hysteresismode in der DC-Option verwendet. Diese Option hat gegenüber der RSO-Option den Vorteil des möglichen erweiterten Messbereichs magnetischer Momente. Aus einigen kurzen Vormessungen ging hervor, dass große Momente jenseits von einem emu zu erwarten waren. Der RSO-Messkopf konnte auf dem Gerät verbleiben, da er auch die DC-Option unterstützt.

Nachdem die Probe mit Hilfe der implementierten Funktion zentriert wurde, konnten Hysteresekurven aufgenommen werden. Dabei wurden Messungen mit dem Magnetfeld entlang der $[001]$ -Richtung des Kristalls bei den Temperaturen $40K$, $50K$, $100K$, $150K$, $200K$, $250K$, $290K$ und $390K$ und zusätzlich zwischen $290K$ und $320K$ in $2K$ Schritten durchgeführt. Das Feld wurde von $-40000Oe$ bis $40000Oe$ und wieder nach $-40000Oe$ gefahren und alle $2500Oe$ ein Messpunkt aufgenommen. Im Bereich um die erwartete Phasenumwandlung wurde also bei kleinen Temperaturschritten gemessen. Die anderen gemessenen Temperaturen decken bis auf die nur mit größerem Zeitaufwand zu erreichenden, nach dem Phasendiagramm in Abb. 2.2 weniger interessanten tiefen Temperaturen unter $40K$ den gesamten vom Gerät ermöglichten Temperaturbereich ab.

Zusätzlich wurden Messungen mit kleinen Feldern zwischen $15000Oe$ und $-15000Oe$ bei den Temperaturen $50K$, $290K$, $306K$ und $320K$ durchgeführt. Dabei wurden zwischen $15000Oe$ und $2500Oe$ und zwischen $-2500Oe$ und $-15000Oe$ sowie zwischen $-15000Oe$ und $-2500Oe$ und zwischen $2500Oe$ und $15000Oe$ Messpunkte alle $2500Oe$ aufgenommen. Im Bereich von $2500Oe$ bis $-2500Oe$ und $-2500Oe$ bis $2500Oe$ wurde alle $50Oe$ ein Messpunkt angesetzt.

Bei den Messungen mit dem Feld in $[100]$ - und $[120]$ -Richtung kamen identische Sequenzen zu Anwendung. Gemessen wurde von $20000Oe$ bis $4000Oe$ alle $1000Oe$, dann von $4000Oe$ bis $-4000Oe$ alle $150Oe$, dann von $-4000Oe$ bis $20000Oe$ wieder alle $1000Oe$ und dann auf dieselbe Weise wieder hoch bis $20000Oe$. Dabei wurden bei den Temperaturen $50K$, $100K$ bis $250K$ in $50K$ Schritten, $286K$ bis $320K$ in $2K$ Schritten und bei $390K$ Daten erhoben.

5.2. Atomare Struktur

5.2.1. Einkristalldiffraktion

Röntgen-Einkristalldiffraktometriemessungen

Die Messungen wurden an einem Kristall von etwa $200\ \mu m \times 200\mu m \times 200\mu m$, der mit Zweikomponentenkleber auf einen Glasfaden geklebt wurde, durchgeführt. Dieser wurde auf einem Goniometerkopf in ein Kappa-Diffraktometer (Supernova) der Firma Agilent eingesetzt und auf den Drehpunkt des Diffraktometers zentriert. Die verwendete Wellenlänge der Röntgenstrahlen war Molybdän- K_α – ($0,7107\text{\AA}$). Nach einer kurzen Vormessung, in der die Qualität des Kristalls überprüft wurde, wurden insgesamt 972 Frames in 13 einzelnen Runs aufgenommen. Die Belichtungszeit betrug etwa 66sec pro Frame. Die gesamte Messzeit für einen Temperaturpunkt betrug $41h$. Es wurden ω -scans mit einer Schrittweite von 1° genutzt. Die benutzte Runlist ist in 5.1 zu sehen.

ω_{Start}	ω_{Ende}	$\omega_{Schritt w.}$	θ	κ	ϕ
34	104	1	40,627	179	-180
-50	60	1	40,627	-38	-30
-6	92	1	40,627	0	90
-7	80	1	40,627	38	-90
-4	142	1	40,627	77	-90
11	130	1	40,627	77	60
61	132	1	40,627	179	-90
-3	43	1	40,627	66	29
-2	44	1	40,627	38	-150
4	33	1	40,627	77	150
-135	-57	1	-40,940	179	-150
-105	-59	1	-40,940	179	150
-6	20	1	-40,940	-115	120

Tabelle 5.1.: Die benutzte Runlist. Alle Werte sind in $^\circ$ angegeben.

Insgesamt wurden 6 Messungen bei verschiedenen Temperaturen $200K$ und $380K$ durchgeführt. Die Temperaturvariation erfolgte mit Hilfe eines Stickstoffkryostaten

Cryojet HT der Firma Agilent Für den Shieldflow und den Sampleflow wurden die Werte 5l pro Minute genutzt. Für alle Messungen kam dieselbe Runlist zum Einsatz. Die Daten wurden mit dem Programm CrysAlisPro [20] der Firma Agilent Technologies weiter bearbeitet. Dazu wurde zunächst eine Peak Suche auf den Frames durchgeführt. Mit Hilfe der gefundenen Peak Positionen konnte anhand von den in der Software integrierten Algorithmen die Orientierungsmatrix und damit die Einheitszelle bestimmt werden. Die Größe der Einheitszelle war in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Pulverdiffraktionsmessungen und den Literaturwerten [5].

Sowohl die Gitterparameter, als auch die Instrumentenparameter wie z. B. Detektorposition und -neigung, wurden anschließend auf der Basis der beobachteten Reflexpositionen verfeinert. Mit der Orientierungsmatrix war es dann möglich, die einzelnen Reflexpositionen genau zu berechnen und die beobachteten Intensitäten zu integrieren. Während der Integration wurde die Orientierungsmatrix weiter angepasst, um etwaige Bewegungen des Kristalls während der Messung zu verfolgen.

Am Ende der Integration konnten zu jedem gemessenen Reflex h, k, l eine Intensität mit dazugehörigem Fehler angegeben werden.

Auf eine Outlier rejection und eine Korrektur der Absorption wurde an dieser Stelle verzichtet. Sie wurde statt dessen im weiteren Verlauf der Auswertung mit dem Programm Jana2006 [21] vorgenommen. Dafür wurde die Form des Kristalls mit dem Programm X-Shape [22] ermittelt. Hierzu wurde der innere R-Wert der Daten in der Raumgruppe P1 über die Kristallform minimiert. Als Ausgangswerte dienten die Flächen eines regelmäßigen Ikosaeders. In mehreren Optimierungsschritten wurden die Abstände und Indizes der Flächen relativ zum Mittelpunkt des Kristalls variiert. Führte die jeweils durchgeführte Änderung der Abstände oder Indizes zu einer Verbesserung des inneren R-Wertes, so wurde die Änderung übernommen und auf diese Weise der innere R-wert sukzessive verbessert. Werden redundant gemessene Reflexe oder symmetrieäquivalente Reflexe gemittelt, so gibt der innere R-Wert an, wie gut die gemittelten Werte zusammen passen. Er wird mit der Formel

$$R_{inn} = \sum_i \sum_j \frac{(I_j - \bar{I}_i)}{\bar{I}_i} \quad (5.1)$$

berechnet. Wobei I_j die in den jeweiligen Mittelwert $\bar{I}_i$ eingegangenen Reflexintensitäten sind.

So kam letztlich eine Kristallform zustande die von den Flächen mit den in Tabelle 5.2 angegebenen Indizes und Abständen begrenzt ist .

Im Programm Jana2006 wurde dann auf der Basis der so ermittelten Flächen die Korrektur der Absorption mit Hilfe der Gaußschen Integrationsmethode [23] durchgeführt. Dabei kam ein minimaler Transmissionsgrad von $T_{min} = 0,08226$ und eine

h	k	l	d [mm]
-13	-19	29	0.1145
20	-30	1	0.1005
7	-4	-1	0.0950
-16	27	-25	0.0968
-10	1	7	0.1041
13	0	-2	0.0824
20	13	17	0.0924
-25	18	-8	0.0877
0	-30	1	0.1023
19	-8	-21	0.0895
-21	29	12	0.1005
9	21	-13	0.0924
-18	-16	1	0.1041
25	-16	-4	0.0986
-9	20	27	0.0877
-11	-16	-25	0.0924
-30	11	4	0.1005
27	-16	25	0.0913
-3	14	-2	0.0913
5	-13	-13	0.1023

Tabelle 5.2.: Die Indizes und Abstände der mit dem Programm X-Shape ermittelten Flächen, die den Kristall begrenzen.

maximaler Transmissiongrad von $T_{max} = 0,1356$ bei einem Absorptionskoeffizienten des Materials bei Molybdän- K_α -Strahlung von $\mu = 18,936\text{mm}^{-1}$ ($T = 380\text{K}$) heraus. Insgesamt wurden 5344 Reflexe vermessen von denen 1008 als unbeobachtet eingestuft wurden ($I < 3\sigma$).

Neutronen-Einkristalldiffraktometrienmessungen

Die Neutroneneinkristallmessungen wurden am Diffraktometer TRICS (PSI) durchgeführt.

Ein Aluminiumstift, der ein Plateau an einem Ende aufwies, wurde benutzt, um darauf den 53,8mg schweren Einkristall mit Kleber zu befestigen. Anschließend wurde dieser Probenhalter inklusive der Probe in einen Kryostaten eingebaut und optisch zentriert.

Der Kristall wurde im Vorwege mittels einer Lauekamera vororientiert und dann entlang der Flächen senkrecht zu den Richtungen [100], [-120] und [001] geschnitten. Anhand der bekannten Orientierung konnten die Reflexpositionen einiger Reflexe ungefähr berechnet werden, so dass die Suche nach den Reflexintensitäten mit dem Einzelzählrohrdetektor beschleunigt wurde. Nachdem 4 Reflexe gefunden wurden, gelang es eine vorläufige Orientierungsmatrix zu berechnen, mit deren Hilfe dann weitere Reflexpositionen neu berechnet werden konnten. Die Orientierungsmatrix wurde dann mit den neu gemessenen Reflexpositionen weiter verfeinert. Insgesamt wurden 425 Reflexintensitäten mit Hilfe eines ω -scans vermessen. Die Wellenlängen der verwendeten Neutronen betrug $1,178\text{\AA}$. Die Messungen wurden bei den Temperaturen 200K und 380K durchgeführt.

Die beobachteten Reflexprofile wurden mit Gaußfunktionen angepasst und die integrierten Intensitäten daraus berechnet. Es wurde auch eine Absorptionskorrektur getestet. Es zeigte sich jedoch, dass eine solche aufgrund des sehr kleinen Absorptionskoeffizienten von $\mu = 0,0166\text{mm}^{-1}$ ($T = 380\text{K}$) keinen Einfluss auf den inneren R-Wert hatte. Auf eine Absorptionskorrektur der Neutronendaten wurde daher verzichtet. Von den insgesamt 425 gemessenen Reflexen waren lediglich 2 unbeobachtet ($I < 3\sigma$).

5.2.2. Pulverdiffraktion

Röntgenpulverdiffraktometriemessungen

Zunächst wurde ein großer Einkristall trocken mittels eines Mörsers zu Pulver zerkleinert. Dabei wurde darauf geachtet, dass der metallische Glanz des Materials, der auf eine zu große Korngröße hindeutet, vollständig verschwunden war. Dieses Pulver wurde mit Isopropanol auf einer Kunststoffolie verteilt und in den Probenhalter eingespannt. Dieser wurde in den Kryostat des Huber-Guinier G670 Diffraktometers eingebaut und eine kurze Testmessung bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei zeigte sich ein gutes Streuverhalten der Probe. Mit Hilfe einer programmierbaren Sequenz wurden zwischen 15K und 300K in 5K Schritten Daten aufgenommen. Die einzelnen Messungen waren 60min lang und sie wurden mit 8 Zyklen ausgelesen. Dabei wurden Intensitätswerte in Form von Counts über dem Winkel 2θ aufgenommen. Der gemessene Temperaturbereich ist durch den des Kryostaten begrenzt, der von 15K bis 300K reicht.

Neutronenpulverdiffraktometriemessungen

Die Neutronenpulverdiffraktometriemessungen wurden am Diffraktometer SPODI (MLZ) vorgenommen.

Das Pulver für die Messung wurde mit einer Kugelmühle hergestellt. Der dabei zerkleinerte Kristall war derjenige, von dem ein Teil schon für die Pulverdiffraktionsmessungen mit Röntgenstrahlung verwendet wurde. Insgesamt stand so eine Pulvermenge von etwa 10g zur Verfügung, die vollständig in die Vanadiumküvette des Probenhalters gefüllt wurde. Nach dem diese gründlich zugeschraubt wurde,

wurde sie mit dem Stab des Probenhalters verbunden und in den Kryostaten des Instruments eingebaut.

Die verwendete Wellenlänge der Neutronen betrug $1.5483\text{\AA}$ und wurde aufgrund einer Kalibrierung des Instruments mittels eines Silizium-Standard-Referenzmaterials ermittelt. Diese Wellenlänge liegt sehr nahe an der Wellenlänge von Kupfer- K_α -Röntgenstrahlung, was zu einer guten Vergleichbarkeit der Diffraktogramme mit Laborexperimenten führt. Es wurden kurze Messungen von ca. 30min zwischen 10K und 470K durchgeführt. Dafür wurde in 5K Schritten zwischen 10K und 20K , in 20K Schritten zwischen 20K und 280K , in feinen Schritten von 5K , nahe der magnetischen Phasenumwandlung, zwischen 280K und 350K und in 10K Schritten zwischen 330K und 470K , gemessen. Im Bereich der Curie Temperatur wurden feinere Temperaturschritte genutzt, um eine mögliche Spin-Gitter-Kopplung mit guter Auflösung erfassen zu können.

Für alle Messungen wurde ein 2θ -Bereich von 1° - 150° genutzt, der in einer Schrittweite von $0,05^\circ$ unterteilt gemessen wurde.

Zusätzlich wurden mit derselben Wellenlänge sowie demselben 2θ -Bereich längere Messungen von etwa $2,5\text{h}$ durchgeführt. Diese Messungen bei 4K , bei 200K und bei 380K bieten deutlich verbesserte Statistik gegenüber den kurzen Messungen.

6. Datenanalyse

6.1. Makroskopische Eigenschaften

6.1.1. Spezifische Wärmemessungen

Zunächst wurden die zwei Messungen, die mit den unterschiedlichen Fetten gemessen wurden zusammen in ein Koordinatensystem eingetragen. Dies ist in Abb. 6.1 gezeigt. Dabei zeigt sich, dass sie in der Überlappzone gut zusammen passen. In dieser Überlappzone liegt auch ein lokales Maximum, welches den in dieser Temperaturregion erwarteten Phasenübergang bestätigt. Es befindet sich bei etwa $298\text{K} \pm 2\text{K}$. Dieser Wert wurde mit dem Fit einer Gauß-Funktion an den Bereich um das Maximum bestimmt. Das Maximum in der spezifischen Wärme zeigt, dass bei einer Temperatur

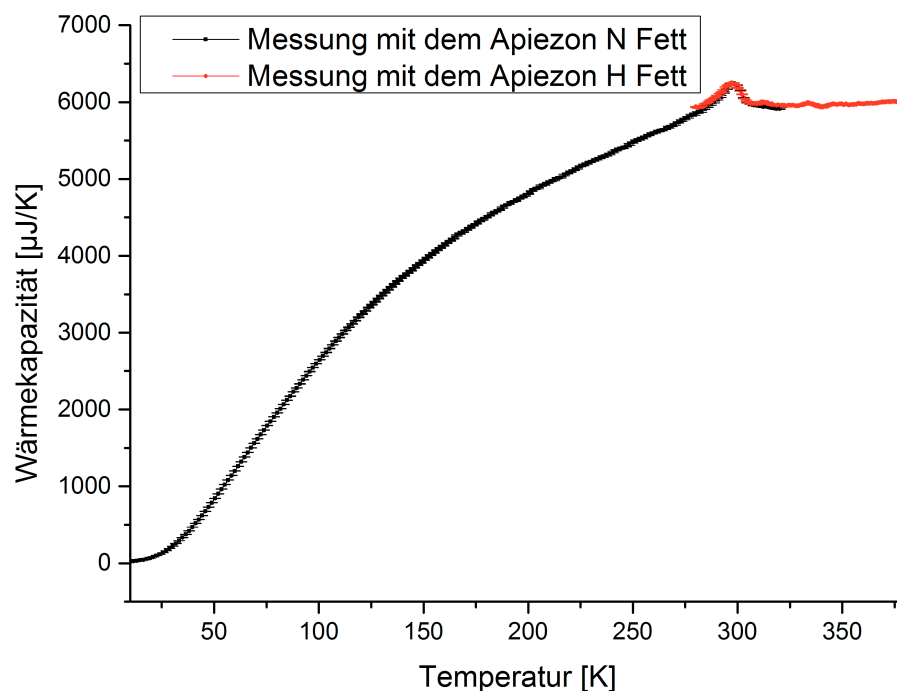


Abbildung 6.1.: Die spezifische Wärmekapazität von MnFe_4Si_3 weist ein lokales Maximum bei der Temperatur von $298\text{K} \pm 2\text{K}$ auf und bestätigt den erwarteten Phasenübergang in diesem Temperaturbereich.

in der Nähe der Curie-Temperatur ein Maximum im MCE zu erwarten ist. Hinter dem Maximum hat die Kurve nur noch wenig Steigung und verhält sich so nach dem Dulong-Petit-Gesetz. Eine Berechnung des magnetokalorischen Effekts nur aus den Daten zur spezifischen Wärmekapazität ist nicht möglich, da nur Messungen ohne Magnetfeld durchgeführt wurden. Bei Messungen mit Magnetfeld droht ein Verlust der Probe, die aufgrund ihrer Größe und ihres großen magnetischen Moments eine große Kraft erfahren würde. Die Fixierung mit einem Fett würde voraussichtlich nicht ausreichen um den Kristall auf der Plattform des Pucks zu halten.

6.1.2. Magnetometriemessungen

Zunächst wurden einige repräsentative Hysteresemessungen mit dem Feld in [100]-Richtung bei verschiedenen Temperaturen gemessen und die Massenmagnetisierung der Probe in J/TKg über der Temperatur aufgetragen 6.2. Dabei zeigt sich für die Temperaturen unter $300K$ ein steiler Anstieg der Magnetisierung. Diese geht bei Feldern von ca. $0,09\mu_0H$ bis ca. $0,16\mu_0H$ in eine Sättigung über. Außerdem zeigen die Hysteresekurven dieser Messungen bei kleinen Feldern eine Aufspaltung (6.3). Die Remanenzmagnetisierung beträgt dabei $(1,5 \pm 0,1)J/TKg$. Dieser Wert wurde an der Achse des Diagramms abgelesen, wobei zu beachten ist, dass auf Grund der Funktionsweise des SQUIDS keine Messpunkte beim Feld von $0\mu_0H$ gemessen werden können und daher jeweils Messpunkte bei $\pm 0,20\mu_0H$ angenommen wurden. Daraus ergibt sich, dass die Kurve an ihrem Schnittpunkt mit der Y-Achse linear interpoliert wurde. Das wurde in der Abschätzung der Fehler miteinbezogen. Die schnelle Sättigung der Kurven, die großen Sättigungsmomente von umgerechnet bis zu $11,5\mu_B$ pro Einheitszelle, was ca. $2\mu_B$ pro Mangan- und Eisenatom entspricht und das Vorhandensein einer Remanenzmagnetisierung sind auf die ferromagnetischen Eigenschaften der Probe bei Temperaturen unterhalb von $300K$ zurückzuführen.

Zwischen $300K$ und $320K$ kommt es zu einer Veränderung der Abhängigkeit des magnetischen Moments vom magnetischen Feld. Die Steigung der Kurven ist kleiner und die Sättigung nicht mehr so ausgeprägt. Außerdem verschwindet die Aufspaltung der Hysteresen. Bei $390K$ steigt das magnetische Moment linear mit dem Feld an, wobei die Steigung durchgängig deutlich kleiner ist, als bei niedrigeren Temperaturen. Die Probe zeigt hier paramagnetisches Verhalten.

In den Hysteresekurven zu den Messungen mit Feld in [120]-Richtung zeigt sich ein ähnliches Verhalten der Probe. Die Diagramme dazu sind im Anhang zu finden.

Damit bestätigten die richtungsabhängigen Messungen am Einkristall, die von [4] aus Messungen am Pulver erhaltenen Werte. Außerdem zeigt sich, dass die gemessenen Hysteresen auch im Verlauf und der Größe der Sättigungsmomente mit denen von [4] vergleichbar sind.

Hysteresekurven der Messungen mit dem Magnetfeld Feld entlang [001]-Richtung sind in Abb. 6.4 zu sehen. Man erkennt, dass die Feldabhängigkeit des magnetischen Moments von den anderen beiden Messungen mit Feld in [100]- und [120]-Richtung abweicht: bis zu Magnetfeldern von $\pm 4\mu_0H$ wird keine klare Sättigung erreicht und die gemessenen Momente erreichen kleinere Maximalwerte. Außerdem weisen die

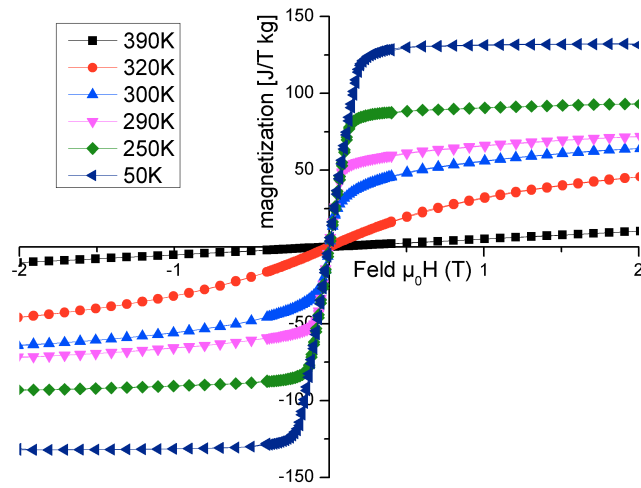


Abbildung 6.2.: Hysteresen zu verschiedenen Temperaturen gemessen. ($H||[100]$).

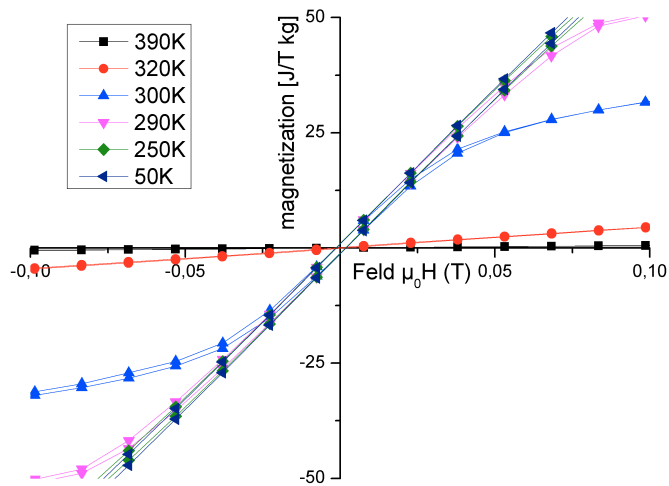


Abbildung 6.3.: Detailansicht der Hysteresemessungen aus Abb. 6.2.

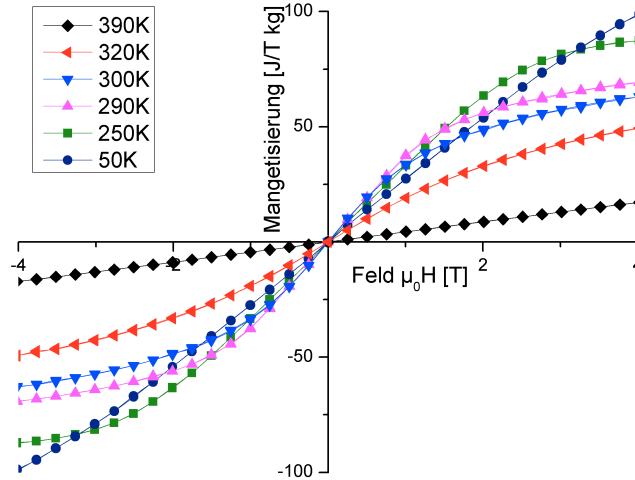


Abbildung 6.4.: Hysteresen zu verschiedenen Temperaturen gemessen. ($H||[001]$).

Hysteresen keine oder eine nur sehr kleine Remanenzmagnetisierung im Bereich des Fehlers der Remanenzmagnetisierung für die anderen Ausrichtungen auf. (siehe Abb. 6.5) ¹

Der Verlauf der Hysteresen 6.4 legt die Vermutung nahe, dass es Phasenübergänge zwischen 50K und 250K sowie zwischen 250K und 290K gibt, da die Graphen dieser Messungen sich bei $3,3\mu_0 H Oe$ bzw. $1,7\mu_0 H K$ schneiden. Der Phasenübergang um Raumtemperatur bestätigt sich auch in dieser Messung, da sich die Hysteresekurven von 250K und 290K bei ca. $1,7\mu_0 H K$ schneiden. Hier liegt die Phasenumwandlung jedoch bei einer leicht niedrigeren Temperatur, als bei den anderen Ausrichtungen und der spezifischen Wärmemessung.

Außerdem legt der Verlauf der Hysteresen die Vermutung nahe, dass es einen weiteren Phasenübergang zwischen 50K und 250K gibt, die sich bei einem Feld von $3,3\mu_0 H Oe$ schneiden. Es ist also möglich, dass das magnetische Phasendiagramm von $Mn_{5-x}Fe_xSi_3$ 2.2 um einen Übergang ergänzt werden muss, der bei den Pulvermessungen nicht erkennbar war.

Für die anschließende Berechnung des MCE wurden die Magnetisierungen aus den Hystersemessungen über der Temperatur aufgetragen. (Abb. 6.6 und 6.7)

Die Diagramme zu den Messungen mit dem Feld in [100]- und in [120]-Richtung zeigen erneut ein identisches Verhalten der Probe. Dabei sind die Kurven bis zu Feldern von $0,15\mu_0 H$ konstant, bis sie beim Phasenübergang um 300K sehr stark abfallen und nach dem Phasenübergang wieder abflachen. Der Phasenübergang verschiebt sich mit größeren Feldern zu kleineren Temperaturen. Bei größeren Feldern über $0,15\mu_0 H$ ist

¹Bei diesen Messungen wurden Messpunkte bei $0\mu_0 H$ aufgenommen, was zu einer Anomalie im Ursprung führt.

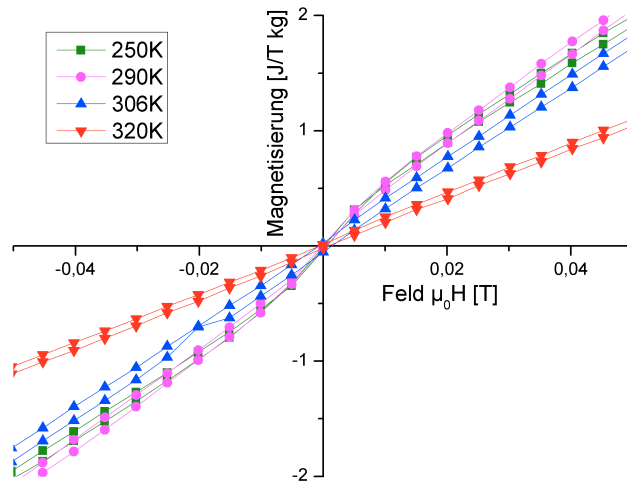


Abbildung 6.5.: Hysteresen für kleine Felder bei verschiedenen Temperaturen gemessen ($H||[001]$).

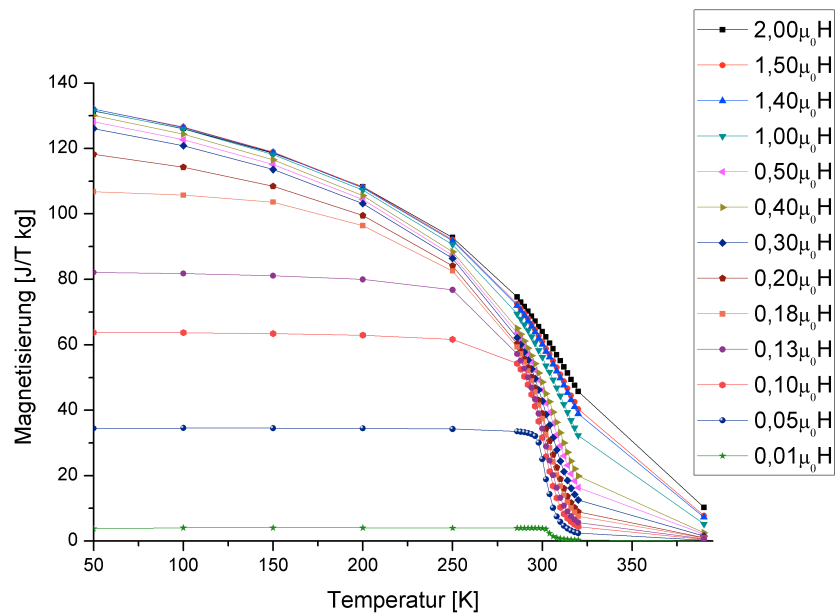


Abbildung 6.6.: Temperaturabhängige Magnetisierung von $MnFe_4Si_3$ aus den Hysterese-messungen. ($H||[100]$)

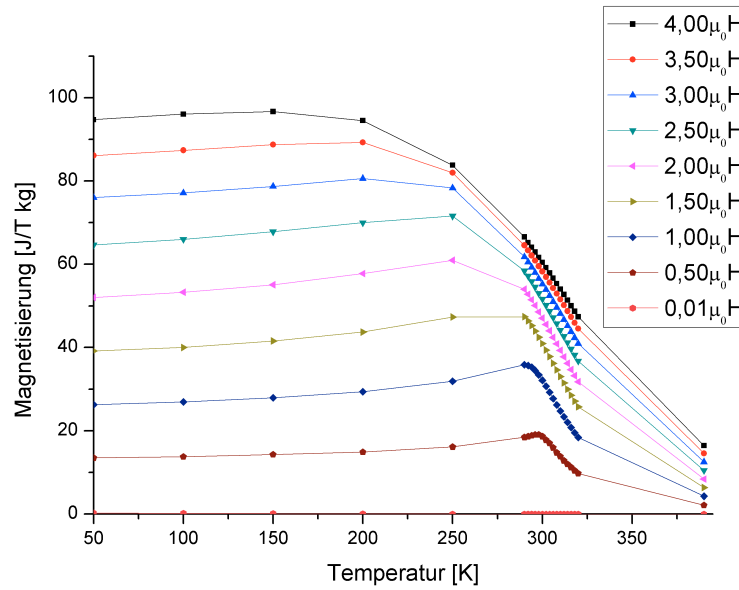


Abbildung 6.7.: Temperaturabhängige Magnetisierung von $MnFe_4Si_3$ aus den Hysteresemessungen. ($H||[001]$)

auch bei kleineren Temperaturen schon eine Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur zu beobachten.

Mit den primär zur Bestimmung des MCE aufgenommenen Daten ist, aufgrund der wenigen Temperaturmesspunkte im paramagnetischen Bereich keine Anpassung des Curie-Weiß-Gesetzes möglich. Dieses würde eine Bestimmung der Übergangstemperatur ermöglichen.

Bei in $[001]$ -Richtung angelegtem magnetischem Feld zeigt sich, dass vor allem der Bereich des Phasenübergangs um Raumtemperatur auffällig ist. Hier haben die Kurven unter $1,5\mu_0H$ ein lokales Maximum, das sich mit kleinerem Feld zu kleineren Temperaturen verschiebt. Im daran anschließenden Bereich höherer Temperaturen zeigen die Kurven den größten Betrag der Steigung, so dass in diesem Bereich eine große Entropieänderung zu erwarten ist. Diese Steigung flacht dann im weiteren Temperaturverlauf bis $390K$ wieder ab. Die Kurven zu größeren Feldern haben die lokalen Maxima nicht so scharf ausgeprägt; diese sind hier sehr breit. Das kann möglicherweise daran liegen, dass sie unter $290K$ liegen und hier die Messpunkte recht weit auseinander liegen. Für dieses Verhalten kann bisher noch keine abschließende Erklärung gefunden werden.

Nun wurde der MCE ausgerechnet und über die Temperatur aufgetragen. (Abb. 6.8 und Abb. 6.9) Dafür wurde nach der Gleichung 3.4 aus den temperaturabhängigen magnetischen Momenten numerisch die Steigung berechnet und diese mit der Magnetfeldänderung multipliziert. Für die unterschiedlichen gemessenen Magnetfelder wurden dann die darunter liegenden Kurven aufsummiert.

Alle berechneten Kurven (Abb. 6.8 und Abb. 6.9) weisen ein Maximum bei ca. $310K$

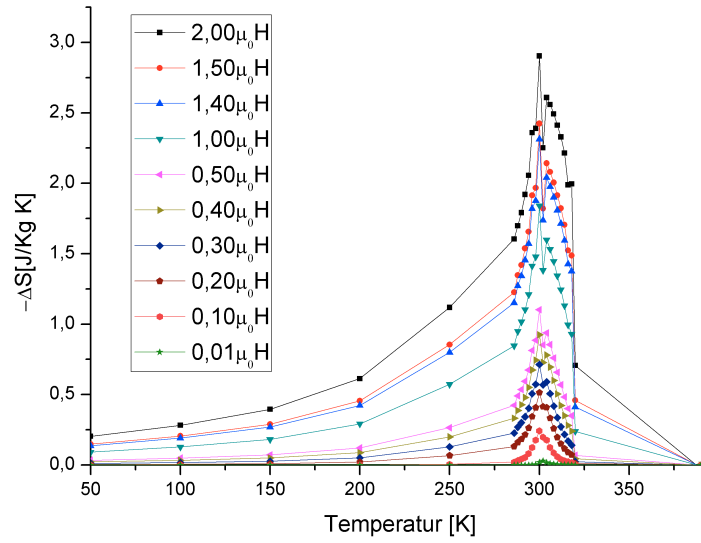


Abbildung 6.8.: MCE von $MnFe_4Si_3$ berechnet aus der temperaturabhängigen Magnetisierung. ($H||[100]$)

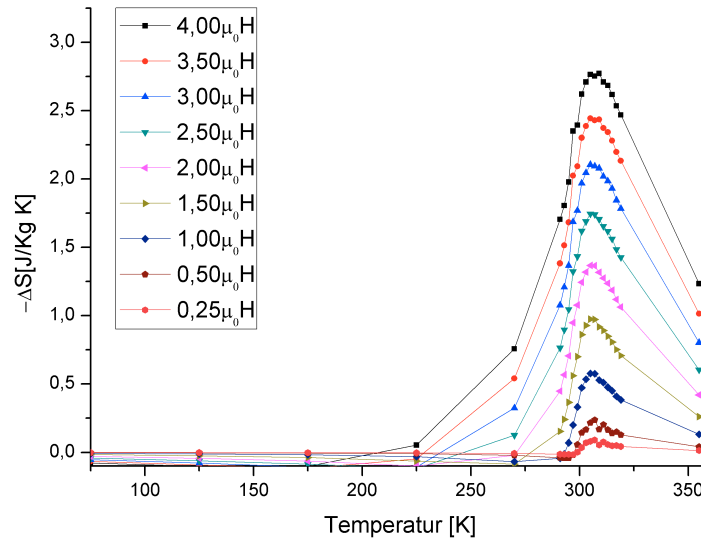


Abbildung 6.9.: MCE von $MnFe_4Si_3$ berechnet aus der temperaturabhängigen Magnetisierung. ($H||[001]$)

auf. Der MCE ist also bei der Temperatur des magnetischen Phasenübergangs am größten. Er erreicht eine Höhe von $-\Delta S = 2,76 J/KgK$ bei einer Magnetfeldänderung von $4\mu_0 H$ und einer Ausrichtung des Feldes entlang der [001]-Achse. Für eine Magnetfeldänderung von $2\mu_0 H$ entspricht der MCE in dieser Ausrichtung des Feldes $-\Delta S = 1,37 J/KgK$. In den Ausrichtungen des Feldes in [100]- bzw. [120]-Richtung fällt der Wert größer aus. Er beträgt $-\Delta S = 2,90 J/KgK$ bereits bei einer Magnetfeldänderung von $2\mu_0 H$ und liegt damit höher als der aus den Pulvermessungen erhaltene Wert [4]. Das ist mit der besseren kristallinen Qualität des Einkristalls gegenüber dem Pulver und der im Pulver statistisch verteilten Ausrichtung der Kristalle zu erklären. Der dortige Wert ist mit einer Mittelung der Werte aller drei Ausrichtungen vergleichbar. Die Fehler auf die angegebenen Werte liegen, wie in Kapitel bereits erwähnt, im Bereich von 20%-30%, wodurch auch der etwas abweichende Wert bei 302K in Abb. 6.8 zu erklären ist.

Abschließend lässt sich zu den richtungsabhängigen Magnetisierungsmessungen feststellen, dass es eine Anisotropie zwischen den beiden Richtungen [100] bzw. [120] und der Richtung [001] gibt. Die magnetische Vorzugsrichtung des Kristalls muss in der von den Achsen [100] und [120] aufgespannten Ebene liegen, da der beobachtete MCE in diesen Richtungen größer ist der beobachtete Phasenübergang deutlich ausgeprägter ist, wenn das Feld in dieser Richtung angelegt ist.

6.2. Kristallstruktur und Gitterparameter von



6.2.1. Einkristalldiffraktion

Röntgen- und Neutroneneinkristallmessungen bei 380K

Die absorptionskorrigierten und indizierten Reflexintensitäten der Röntgendiffraktion wurden mit den Orientierungsmatrizen und jeweiligen Wellenlängen in das Programm Jana2006 [21] eingelesen. Da die, auf der Basis der beobachteten Reflexpositionen erhaltene Gittermetrik keine Abweichung von der idealen trigonalen oder hexagonalen Metrik erkennen ließ, wurde eine Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe unter der Annahme von verschiedenen hexagonalen und trigonalen Laue-Symmetrien vorgenommen.

Die Mittlung symmetrieäquivalenter Reflexe dient, neben der Ermittlung der korrekten Laue Symmetrie, auch der Fehlerminimierung. So wurden die Fehler der einzelnen Reflexe, die zusammen gemittelt werden, als poissonverteilt angenommen und damit über die Formel

$$\sigma(\bar{I}) = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_i \sigma^2(\bar{I})} \quad (6.1)$$

der Fehler auf den Mittelwert berechnet. Für jede der vorgegebenen Laue Symmetrien werden anschließend anhand der systematischen Auswahlregeln die verschiedenen mit der Laue Symmetrie in Einklang stehenden Raumgruppen getestet.

Beim Testen der Raumgruppe der Hochtemperaturdaten bei 380K stellte sich heraus, dass in den Röntgendaten die Auswahlregeln für die in der Literatur postulierte Raumgruppe $P6_3/mcm$ weitgehend erfüllt sind: von 595 relevanten Reflexen sind nur 5 beobachtet mit einem maximalen $I/\sigma(I)$ von 4,0 und einem mittleren $I/\sigma(I)$ für alle Reflexe von 0,17.

In der Neutronenmessung hingegen sind von 61 gemessenen Reflexen, die für die Bestimmung der Auswahlregeln relevant sind, 59 beobachtet d.h ihre Intensität ist größer als $3\sigma(I)$. Das Maximum von $I/\sigma(I)$ liegt bei 14,6 und der Mittelwert bei 5,91. Das legte bereits die Vermutung nahe, dass die in der Literatur angegebene Raumgruppe für dieser Verbindung nicht zutrifft und das die eigentliche Symmetrie der Verbindung niedriger ist.

Da jedoch die Röntgendaten mit der höheren Symmetrie $P6_3/mcm$ in Einklang stehen, wurde zunächst in dieser Symmetrie mit der Strukturlösung und Verfeinerung der Daten bei 380K begonnen. Bei dieser Temperatur ist $MnFe_4Si_3$ paramagnetisch und weist keine magnetische Ordnung auf, die in der Neutronendiffraktion zu einem Beitrag der magnetischen Streuung auf die Bragg-Reflexe führen würde. So war bei

380K eine gesonderte Betrachtung der nuklearen Struktur möglich, die dann bei den Neutronendaten bei 200K um die magnetischen Momente ergänzt werden konnte. Zu Beginn wurden die beiden Datensätze zu Neutronen- bzw. Röntgenstrahlung einzeln bearbeitet, wobei jedoch im Prinzip gleich vorgegangen wurde. Die Struktur wurde mit Superflip [24] gelöst, dass ein Bestandteil der Installation von Jana2006 ist. Das Programm lieferte eine Strukturlösung, die dem Modell aus der Literatur [5] nahe kam. In der anschließenden Verfeinerung wurde zunächst die Gesamtskalierung, dann die Atompositionen, und sukzessive die anisotropen Verschiebungsfaktoren der Atome, die Extinktion sowie für die Neutronendaten die Besetzung der mischbesetzten Mangan- und Eisenlagen in die Verfeinerung des Modells einbezogen. Bei den Röntgendaten wurde aufgrund des schlechten Kontrasts zwischen den beiden Elementen von einer idealen Stöchiometrie im Verhältnis vom $MnFe_4Si_3$ ausgegangen, die sich auch bei den Neutronendaten mit $Mn_{0.979}Fe_{4.021}Si_3$ bestätigte. Die Verschiebungsfaktoren der Atome auf den Lagen, die eine Mischbesetzung von Mn und Fe aufwiesen, wurden bei den Verfeinerungen für beide Atomsorten gleichgesetzt. Die Besetzungsfaktoren wurden so verknüpft, dass die Gesamtbesetzung konstant war, jedoch eine Verschiebung der Mn/Fe Anteile auf den Lagen möglich war. Eine testweise durchgeführte Verfeinerung der hier als rein angenommenen und in der Literatur als 99,2% Eisen besetzt angenommen Eisenlage zeigte, dass diese Lage innerhalb der Fehler der Verfeinerung zu 100% mit Eisen besetzt. Daher wurde sie als reine Eisenlage in die Verfeinerungen aufgenommen.

Nachdem für die Einzelverfeinerungen mit Röntgen- bzw. Neutronendaten gute Anpassungen erreicht waren, wurden beide Datensätze gleichzeitig in einer Verfeinerung berücksichtigt. So konnte die Information aus der großen Anzahl an Röntgenreflexen mit den sehr präzisen und hinsichtlich des Kontrasts zwischen Mangan und Eisen aussagekräftigeren Neutronendaten verknüpft werden.

Das so erhaltene Modell (siehe dazu 6.2) mit der Symmetrie $P6_3/mcm$ diente als Ausgangspunkt für die Verfeinerung in weiteren niedriger symmetrischen Raumgruppen, die jedoch alle in direkter Untergruppenbeziehung zur Raumgruppe $P6_3/mcm$ standen. Untergruppen, die die c-Gleitspiegelebene beibehalten, wurden nicht berücksichtigt, da die Neutronendaten die entsprechende Auswahlregel verletzen. Die Untergruppenbeziehungen sind in Abb. 6.10 zu sehen. Dort sind auch die ungeeigneten Untergruppen gekennzeichnet. Als Repräsentanten für die geeigneten hexagonale und trigonalen Untergruppen werden hier die Verfeinerungen von $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}$, und $P3$ diskutiert. Die Symmetrie wurde von $P6_3/mcm$ auf die jeweiligen Untergruppen erniedrigt und die entsprechenden Startmodelle wurden mit den in Jana2006 vorhandenen Funktionen erzeugt. In allen so erzeugten Modellen wurden die Verschiebungsfaktoren der in $P6_3/mcm$ symmetrieäquivalenten Atome so verknüpft, dass sie weiterhin der Symmetrie der Raumgruppe $P6_3/mcm$ folgten. Dieser Schritt war notwendig, da sonst bei der Verfeinerung aufgrund der hohen Pseudosymmetrie sehr große Korrelationen zwischen den betreffenden Parametern auftraten.

In den jeweiligen Raumgruppen wurden Verfeinerungen durchgeführt, wobei zu beachten ist, dass die Symmetrierniedrigungen zu einer größeren Anzahl von Parametern in der Verfeinerung führten. Zusätzlich führt der Verlust von rotationalen Symme-

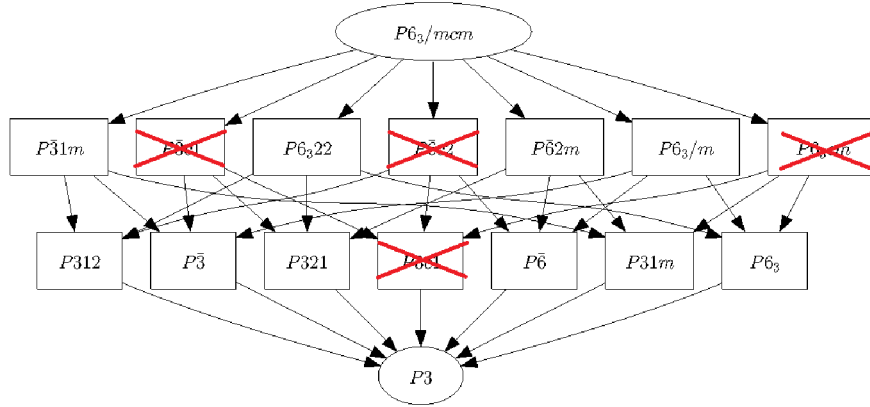


Abbildung 6.10.: Gruppe- Untergruppenbeziehungen zwischen $P6_3/mcm$ und $P3$. Die Raumgruppen mit einer c-Gleitspiegelebene kamen als Symmetrie nicht in Frage, da für diese Auswahlregeln verletzt werden. Graphik erstellt mit dem Programm Subgroup aus [25]

trieelementen beim Übergang in die Untergruppen zu einer hohen Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Zwillingsdomänen. Daher wurden zusätzlich die entsprechenden Zwillingsgesetze formuliert und die entsprechenden Volumenanteile für die Verzwillingung mitberücksichtigt. Waren diese Volumenanteile in der Verfeinerung mit einem zu großen Fehler behaftet, wurden sie auf Null gesetzt.

Bei den Verfeinerungen wurde jeweils auf möglichst kleine Korrelationen, positive anisotrope Verschiebungsfaktoren und vernünftig erscheinende Fehler auf die verfeinerten Parameter Wert gelegt. Eine Auflistung der R-Werte der ausgewählten Verfeinerungen ist in Tabelle 6.1 gegeben. Diese zeigen wie gut die berechneten Intensitäten ($|F_0|$) des jeweiligen Modells zu den beobachteten Intensitäten (F_c) passen und werden mit der Formel

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_0 - |F_c||}{\sum_{hkl} ||F_0|} \quad (6.2)$$

berechnet. Dabei wurde zwischen R-Werten (R_{beob}), die nur die beobachteten Reflexe berücksichtigen und denen, die alle Reflexe (R_{alle}) berücksichtigen unterschieden. Außerdem wurden R-Werte angegeben, die mit dem Fehlern der beobachteten Intensität eines Reflexes gewichtet wurden. Dazu wurde die Formel

$$R_w = \frac{\sum_{hkl} w_{hkl} ||F_0 - |F_c||}{\sum_{hkl} w_{hkl} ||F_0|}, \text{ mit } w_{hkl} = \frac{1}{\sigma(F_0)} \quad (6.3)$$

genutzt.

Raumgruppe	Datensatz	$R_{beob}[\%]$	$wR_{beob}[\%]$	$R_{alle}[\%]$	$wR_{alle}[\%]$
	Neutronen	6,23	7,49	6,23	7,49
$P6_3/mcm$	Röntgen	2,06	2,46	2,35	2,53
	Kombiniert	2,38	5,38	2,64	5,40
	Neutronen	6,93	8,87	6,93	8,87
$P\bar{6}2m$	Röntgen	2,19	2,52	2,95	2,76
	Kombiniert	2,44	6,03	3,16	6,09
	Neutronen	5,48	6,25	5,48	6,25
$P\bar{6}$	Röntgen	2,34	2,55	3,44	2,77
	Kombiniert	2,51	4,56	3,55	4,63
	Neutronen	5,36	6,09	5,36	6,09
$P3$	Röntgen	2,55	2,72	3,97	2,94
	Kombiniert	2,65	4,36	4,02	4,45

Tabelle 6.1.: R-Werte der Verfeinerungen in den verschiedenen Raumgruppen.

Bei keinem der Modelle zeigt sich eine signifikant schlechtere Güte der Anpassung wenn man auch die unbeobachteten Reflexe hinzuzieht. Die R-Werte steigen dabei maximal 0,03% an und bei den aussagekräftigeren gewichteten R-Werten sind sie mit Abweichungen im Bereich von einstelligem Prozentbeträgen noch kleiner. Da die schwachen Reflexe ähnlich gut zu den Modellen passen wie die starken, gibt es kein Anzeichen für zusätzliche schwache Effekte. Mit Werten zwischen 6,09% und 4,45% für die gemeinsame Verfeinerungen beider Datensätze ist eine durchgehend zufriedenstellende Güte der Anpassungen gegeben. Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Anpassung der Neutronendaten im Mittel schlechter ist als die Anpassung der Röntgendaten. Das ist vermutlich auf die bessere Statistik der Röntgendaten zurückzuführen, da bei diesen die Redundanz deutlich höher ist als bei den Neutronendaten.

Um zu entscheiden, welches der Modelle in den verschiedenen Raumgruppen das geeignetste ist, wurden auf statistischen Methoden beruhende Hamiltontests [26] durchgeführt. Dafür wurden vorher in allen verfeinerten Modellen nachträglich die Reflexe neu mit der Laue Symmetrie 3 gemittelt und die Verfeinerungen wiederholt, da die einzelnen Modelle nur direkt vergleichbar sind, wenn eine gleiche Anzahl von Beobachtungen zugrunde gelegt wird. Die Hamilton-Tests bestätigten, dass das Modell in der Raumgruppe $P\bar{6}$ die im Vergleich beste Anpassung der Daten liefert. Die verfeinerten Atomkoordinaten und isotropen Verschiebungsfaktoren in der Raumgruppe $P\bar{6}$ sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Der signifikanteste Unterschied zwischen dem in der Literatur gegebenen Modell in $P6_3/mcm$ zeigt sich in der Besetzung der

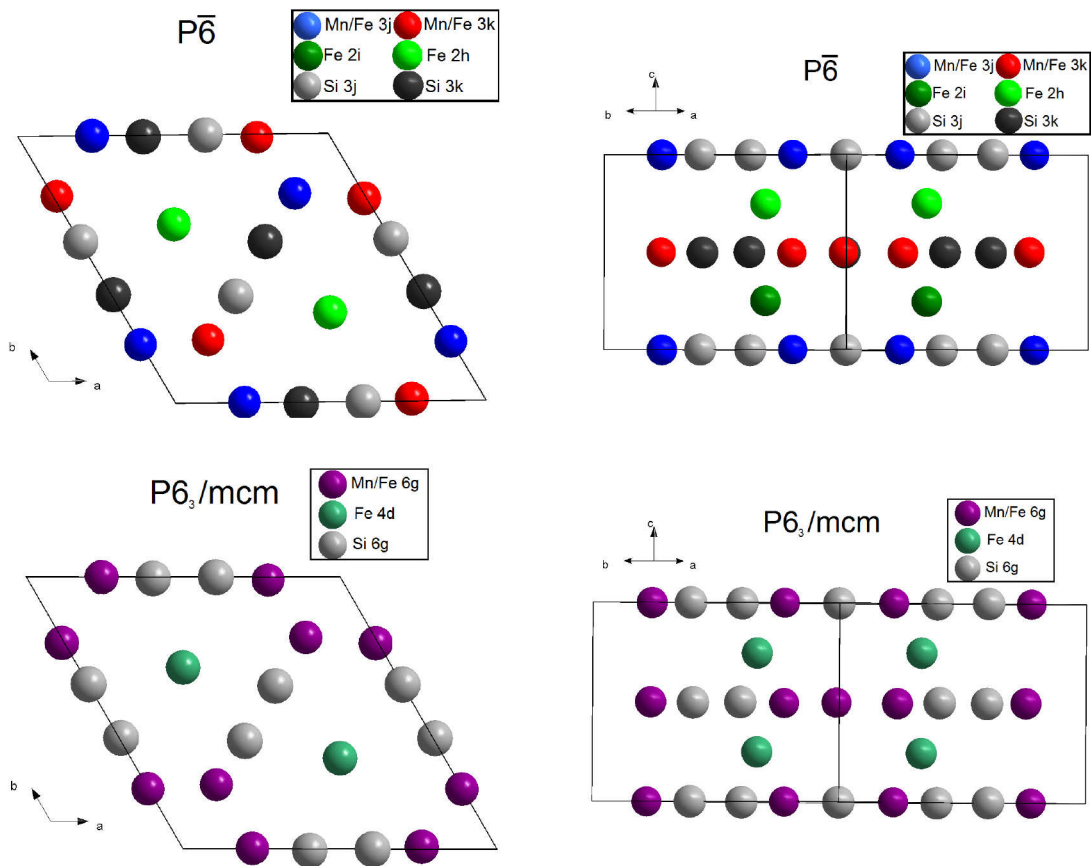


Abbildung 6.11.: Oben: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von $MnFe_4Si_3$ in der Raumgruppe $P\bar{6}$, die der Darstellung des Modells in der Raumgruppe $P6_3/mcm$ (Unten) gegenübergestellt ist. Links: Projektion entlang $[001]$ Rechts: Projektion entlang $[110]$

Atomlagen, die sowohl von Fe als auch von Mn besetzt sind. Man erkennt außerdem, dass jede Gitterposition beim Verringern der Symmetrie in zwei Gitterpositionen aufgespalten wurde. Um diesen Unterschied der beiden Modelle hervorzuheben sind in Abb. 6.11 schematische Darstellungen der jeweiligen Einheitszellen aus verschiedenen Blickrichtungen dargestellt. Darin sind auch die sich aufspaltenden Atomlagen farblich gekennzeichnet.

$P\bar{6}$							$P6_3/mcm$						
A.-Typ	Pos.	occ	x	y	z	U_{iso}	A.-Typ	Pos.	occ	x	y	z	U_{iso}
Mn	3k	0,37	0,7645	-0,0117	0,5000	0,0106	Mn	6g	0,32	0,7742	0,0000	0,2500	0,0111
Fe	3k	0,63	0,7646	0,0083	0,5000	0,0106	Fe	6g	0,68	0,7608	0,0000	0,2500	0,0111
Mn	3j	0,28	-0,7779	0,0017	0,0000	0,0106							
Fe	3j	0,72	-0,7611	-0,0005	0,0000	0,0106							
Fe	2i	1,00	0,6667	0,3333	0,2479	0,0085	Fe	4d	1,00	0,6667	0,3333	0,0000	0,0084
Fe	2h	1,00	0,3333	-0,3333	-0,2516	0,0085							
Si	3k	1,00	0,4010	-0,0060	0,5000	0,0090	Si	6g	1,00	0,3995	0,0000	0,2500	0,0094
Si	3j	1,00	-0,3967	-0,0016	0,0000	0,0090							

Tabelle 6.2.: Ergebnisse der Verfeinerungen in $P - 6$ und $P6_3/mcm$.

Röntgen- und Neutroneneinkristallmessungen bei 200K: Verfeinerung der magnetischen Struktur

Die in der magnetisch geordneten Phase bei 200K aufgenommenen Daten der Röntgeneinkristall- und der Neutroneneinkristallmessung wurden zunächst im Programm Jana2006 eingelesen und kombiniert. Das Strukturmodell der Einkristallverfeinerung in $P\bar{6}$ wurde als Ausgangsmodell verwendet. Die Besetzungsfaktoren der gemischtbesetzten Positionen wurden festgehalten und nicht verfeinert. Alle anderen Parameter wurden entsprechend der Vorgehensweise der Daten bei 380K verfeinert. In der magnetisch geordneten Phase führt die Streuung an den geordneten Spins der Probe zu zusätzlicher Intensität auf den Braggreflexen der Neutronendaten. Da der Beitrag der magnetischen Streuung mit dem Betrag der nuklearen Streuung überlagert, kann nicht ohne weiteres unterschieden werden wie groß der Beitrag aus der nuklearen Streuung gegenüber dem der magnetischen Streuung ist. Mit den fixen Besetzungen der Gitterpositionen war der nukleare Anteil weitergehend vorgegeben und es konnte ausgehend vom so verfeinerten Modell mit einer Untersuchung des magnetischen Anteils fortgefahren werden.

Da eine Verfeinerung, von Ausrichtung und Größe der magnetischen Momente auf allen mit den magnetischen Atomen Mangan und Eisen besetzten Lagen zu sehr großen Fehlern führte, mussten zusätzliche Restriktionen im Ausgangsmodell eingefügt werden. Dazu wurden die Erkenntnisse aus den Magnetometriemessungen genutzt, um eine geeignete magnetische Untergruppe von $P\bar{6}$ zu suchen. Berücksichtigt werden lediglich die magnetischen Raumgruppen, die eine Ausrichtung der Spins in der a,b-Ebene erlauben. Eine ferromagnetische Ordnung der Momente in dieser Ebene vorausgesetzt kam keine magnetische Raumgruppe mit einer hexagonalen oder trigonalen Metrik in Frage.

Mit dem in Jana2006 enthaltenen Algorithmus werden auf der Grundlage der Repräsentationsanalyse, die magnetischen Raumgruppen aus der Raumgruppe der nuklearen Struktur abgeleitet. Als wahrscheinlichste magnetische Raumgruppe wurde Pm' gewählt, da diese auf den gemischt besetzten Mn/Fe-Lagen eine geordnete Verteilung der Spins in der a,b-Ebene erlaubt. Für die ausschließlich von Eisen besetzten Lagen sind Spinausrichtungen in allen Raumrichtungen erlaubt.

Nachdem in dem Modell Pm' alle nuklearen Parameter festgehalten wurden, wurde eine Verfeinerung der magnetischen Momente der Eisen und Manganatome durchgeführt. Es zeigten sich erneut sehr große Fehler auf die erhaltenen Momente.

Eine weitere Eingrenzung des Modells umfasste die Festlegung, dass alle Spins in der a,b-Ebene gleich gesetzt wurden. Die Momente auf der rein durch Eisen besetzten Gitterposition wurden auf Null gesetzt, was im Rahmen der Fehler der verfeinerten Momente dieser Atome lag. Eine Verfeinerung des so eingegrenzten Modells ergab das in Abb. gezeigte Modell der magnetischen Struktur. Der Betrag der Momente ist darin ca. $(1,5 \pm 0,2)\mu_B$ was sich mit dem aus der Sättigungsmagnetisierung ermittelten Wert deckt. Dabei sind die Komponenten $M_{x0} = -0,59\mu_B$ und $M_{z0} = 1,14\mu_B$.

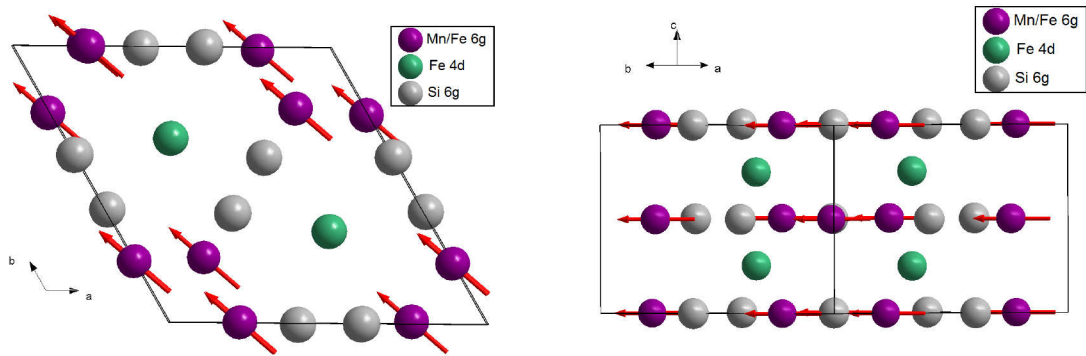


Abbildung 6.12.: Schematische Darstellung der atomaren und magnetischen Struktur von $MnFe_4Si_3$ in der Raumgruppe Pm' . Links: Projektion entlang $[001]$
 Rechts: Projektion entlang $[110]$

6.2.2. Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von $MnFe_4Si_3$

Röntgenpulverdiffraktometrie

Die einzelnen Messungen wurden mit Hilfe des Programms Jana2006 [21] ausgewertet, wobei immer auf dieselbe Weise vorgegangen wurde. Zunächst wurde der Bereich unter $2\theta = 25^\circ$ ausgespart, da hier viele Anomalien auftreten, die mit der Wechselwirkung des Kryostataufbaus und der Röntgenstrahlung zu erklären sind. Dann wurde ein manueller Untergrund aus 25 bis 35 Fixpunkten definiert. Bei der ersten Messung wurden dann Gitterkonstanten aus Messungen am Einkristall als Startwerte angenommen und so lange manuell angepasst bis die daraus berechneten Peakpositionen den gemessenen nah genug kamen, um eine Verfeinerung zu starten. Bei allen weiteren Messungen wurden als Startwerte die der vorherigen Verfeinerung genommen, die eine sofortige Verfeinerung der Gitterparameter erlaubten. Außerdem wurde bei allen Messungen die Raumgruppe $P6_3/mcm$ benutzt, die sich für Messungen mit Röntgenstrahlung als passend herausstellte. Bei der Verfeinerung wurden nachfolgend der allgemeine Skalierungsfaktor des Diffraktogramms (PrfScale), die Gitterparameter a, b und c sowie die Nullverschiebung (zero shift) und zuletzt noch die Peakform mittels einer Lorentzfunktion (Parameter LX) verfeinert. Um die Fehler nicht zu unterschätzen, wurde eine Korrektur nach Berar [27] durchgeführt. Ein Anteil einer Gaußfunktion an der Peakfunktion oder eine Asymmetrie der Peaks war nicht zu erkennen. Damit war die LeBail-Verfeinerung abgeschlossen und alle Spektren wiesen eine ausreichende Anpassung mit gewichteten R-Werten (siehe Formel 6.3) zwischen 1,5% und 2,5% auf. Die gute Anpassung zeigt sich auch im Verlauf der Residuen, die über den gesamten Verlauf des Spektrums keine Auffälligkeiten zeigen. Ein beispielhaftes verfeinertes Spektrum der Messung bei 300K mit den Residuen ist in Abb. 6.13 zu sehen.

Die so bei den verschiedenen Temperaturen verfeinerten Gitterparameter wurden anschließend auf den Wert bei 300K normiert gegen die Temperatur aufgetragen.

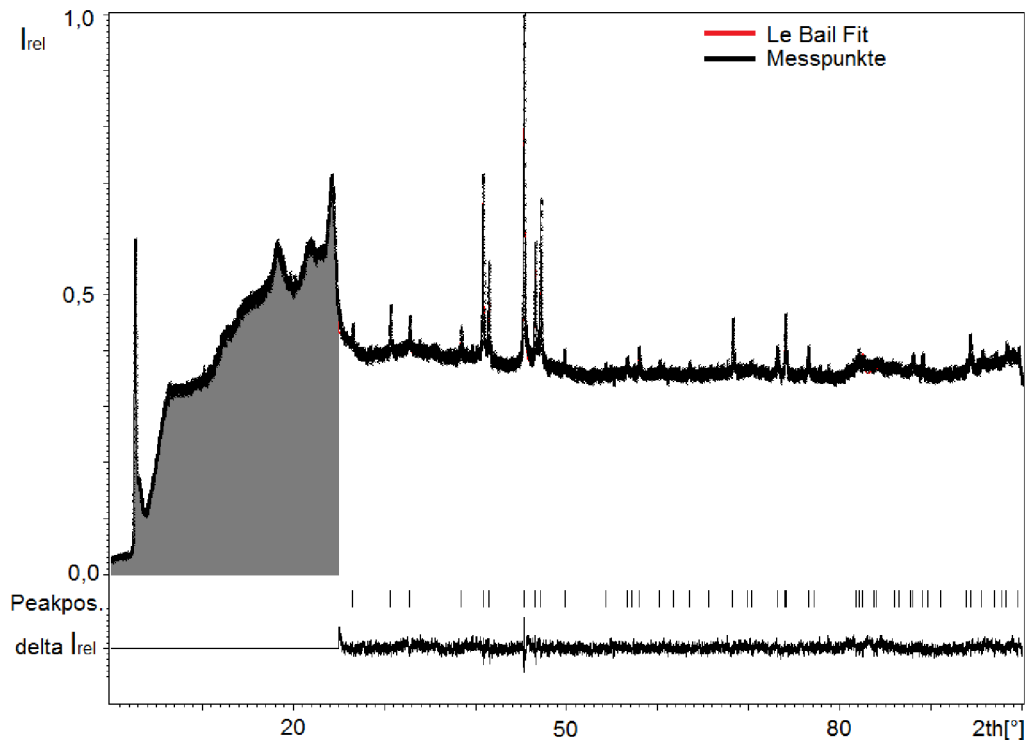


Abbildung 6.13.: Le Bail Fit der Messung bei $300K$ am Röntgenpulverdiffraktometer. Der graue Bereich an Anfang des Spektrums wurde für die Auswertung nicht genutzt, da er von Streuung am Kryostataufbau herrührt.

(siehe Abb. 6.14) Dabei zeigte sich, für den c -Gitterparameter ein kontinuierlicher Anstieg mit steigender Temperatur, der bei ca. $40K$ beginnt. Die anderen beiden Gitterparameter zeigen eine um eine Größenordnung kleinere Veränderung mit der Temperatur mit einem lokalen Minimum bei ca. $106K$ und einem lokalen Maximum bei ca. $210K$. Die Verbindung $MnFe_4Si_3$ besitzt demnach eine anisotrope thermische Ausdehnung resultierend aus der sich relativ zum c -Gitterparameter nur marginal ändernden a - und b -Gitterparameter. Das aus den Gitterparametern berechnete Volumen der Einheitszelle zeigt oberhalb von $40K$ denselben Verlauf, wie der c -Gitterparameter. Darunter steigt das Volumen mit fallender Temperatur an, was eine Anomalie darstellt, die weiterer Untersuchungen bedarf. Die Auftragungen der absoluten Werte mit ihren Fehlern befinden sich in Anhang ref.

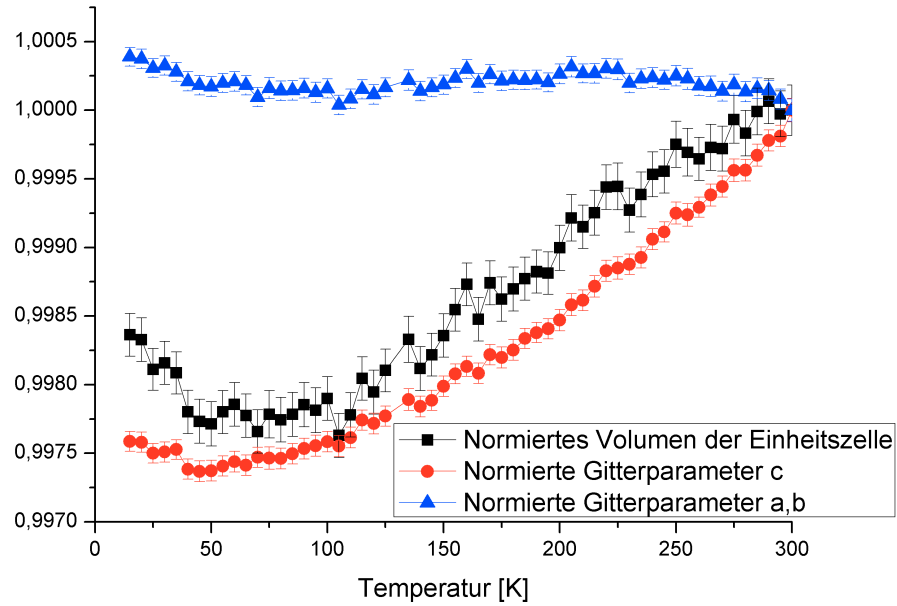


Abbildung 6.14.: Die Gitterkonstanten und das Volumen der Einheitszelle aus den Daten der Röntgenpulverdiffraktion normiert auf den jeweiligen Wert der Messung bei 300K.

Neutronenpulverdiffraktometriemessungen

Um hoch aufgelöste Diffraktogramme aus den gemessenen Neutronenpulverdaten zu erzeugen, wurden die gesammelten zweidimensionalen Daten entlang der Debye-Scherrer-Ringe integriert. Auf diese Weise konnten später sehr hoch aufgelöste Spektren erzeugt werden. Dabei wurden Korrekturen vorgenommen, die Ungenauigkeiten des Instrumentensetups ausglich. So wurden beispielsweise die Abhängigkeit der Effizienz von der Intensität oder die 2θ -Winkelkorrekturen der einzelnen Detektorröhren berücksichtigt. Ebenso wurde vor der Integration entlang der Debye-Scherrer-Ringe die Beziehung

$$\cos(2\theta_z) = \sqrt{1 + (z/R)^2} \cos(2\theta_0) \quad (6.4)$$

benutzt, um die Verzerrung der Debye-Scherrer-Ringe auf dem Detektor zu korrigieren. Damit lässt sich der Winkel $2\theta_0$ des Braggreflexes bei einer Detektorhöhe von $z = 0$, was dem Zentrum des Detektors und der Probe entspricht, auf den Winkel $2\theta_z$ bei einer Höhe z abbilden. Dabei ist R der Radius des Multidetektors, der bei SPODI $R = 1,117m$ beträgt und es gilt $z \leq R$. So konnten die Ringe gerade gerechnet werden bevor entlang ihnen integriert wurde. Eine repräsentative Darstellung der so bearbeiteten Daten ist in Abb. 6.15 zu sehen. Anschließend wurden mit einen

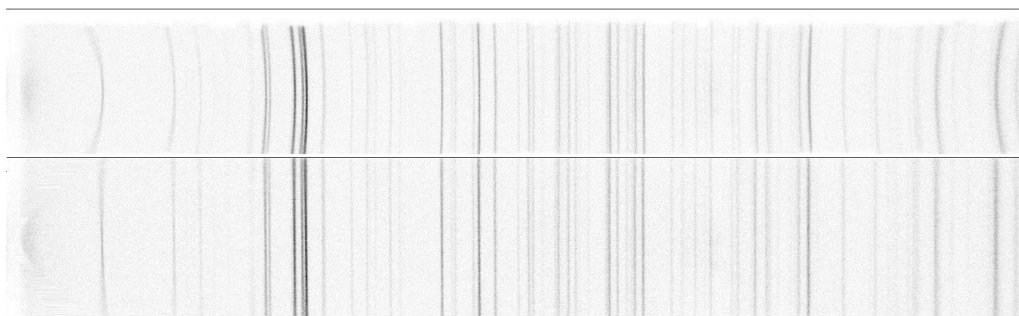


Abbildung 6.15.: Vergleich der gemessenen zweidimensionalen Daten vom Neutronenpulverdiffraktometer Spodi mit den korrigierten und gerade gerechneten zweidimensionalen Daten vor der Integration

Integrationsalgorithmus eindimensionale Daten erzeugt, bei denen zu jedem 2θ -Wert eine Intensität zugeordnet wurde. In [28] wird diese Methode zur Datenbearbeitung diskutiert.

Die weitere Auswertung, der so erhaltenen Eindimensionalen Daten wurde mit der langen Messung bei 4K begonnen. Die Auswertung bei der tiefsten Temperatur wurde als Basis für weitere Auswertungen höherer Temperaturen genutzt. Für die LeBail-Verfeinerungen [29] wurde das Programm Jana2006 [21] benutzt. Als Ausgangswerte für die Gitterparameter dienten die Werte von Messungen mit Röntgenstrahlung bei 15K. Diese wurden gemeinsam mit den Parametern GU , GV und GW für den Gaußanteil der Peakfunktion und LX , LY für den Lorentzanteil der Pseudo-Voigt-Funktion, sowie der Nullverschiebung (zero shift) verfeinert. Dabei wurde ein manuell angepasster Untergrund genutzt und der Bereich unter $2\theta = 10^\circ$ ausgespart. Es wurde in der Raumgruppe $P\bar{6}$ verfeinert, die sich in der Auswertung der Neutroneneinkristalldaten, als am besten geeignet herausgestellt hatte.

Im verfeinerten Spektrum verblieben einige Peaks, die nicht vom Modell erfasst wurden. Das legte nahe, dass die Probe aus mehr als einer Phase besteht. Nach einigen Tests mit verschiedenen Verbindungen, die in das Modell als zusätzliche Phasen eingeführt wurden, zeigte sich, dass zusätzlich die Verbindung $Fe_{0,5}Mn_{0,5}$ und Al in der Verfeinerung berücksichtigt werden mussten. Während es sich bei $Fe_{0,5}Mn_{0,5}$ um eine Verunreinigung der Probe handelt sind die Al -Peaks auf Instrumentkomponenten zurückzuführen.

Zusätzlich wurde eine Korrektur nach Simpson cite●, die eine leichte Asymmetrie der Peaks ausgleicht, in die Verfeinerung einbezogen. So verfeinert ergaben sich für das Spektrum der langen Messung bei 4K die Gitterparameter von $a = b = 6.80594(25)\text{\AA}$ und $c = 4.71383(18)\text{\AA}$ und ein R_w -Wert (siehe Formel 6.3) von 3,27%. Ein repräsentatives verfeinertes Spektrum ist in Abb. 6.16 zu sehen. Darin sind die verschiedenen Phasen gekennzeichnet und die Differenz zwischen berechnetem und beobachtetem Profil miteingezeichnet, die ein Maß für die Güte der Anpassung darstellt.

Für alle weiteren Spektren wurden die Parameter vom jeweils nächstniedrigeren

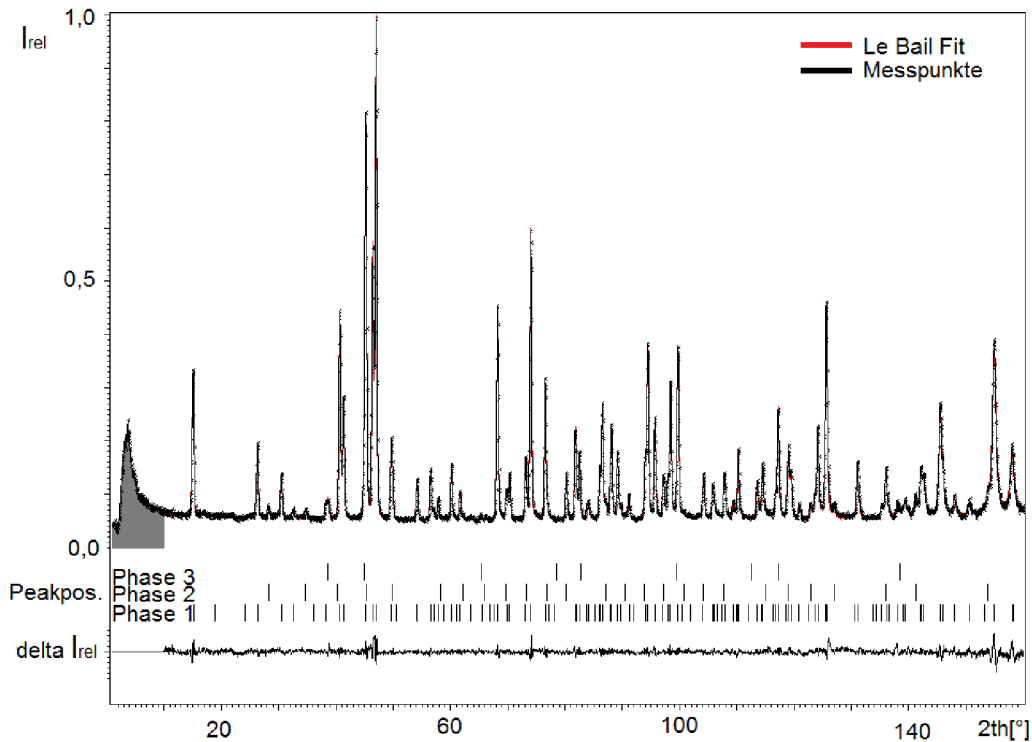


Abbildung 6.16.: Le Bail Fit der Messung bei 300K am Neutronenpulverdiffraktometer. Der graue Bereich an Anfang des Spektrums wurde für die Auswertung nicht genutzt, da er von Streuung am Aufbau herrührt. Die einzelnen Phasen sind: Phase 1 = $MnFe_4Si_3$, Phase 2 = $Fe_{0,5}Mn_{0,5}$ und Phase 3 = Al .

gemessenen Temperaturschritt als Ausgangswerte der Verfeinerungen genommen. Die daraus resultierenden R-Werte lagen im Bereich zwischen 3% und 4,5% und sind damit in einem vernünftigen Bereich.

Die verfeinerten Gitterparameter wurden normiert auf den Wert bei 300K über der Temperatur aufgetragen (siehe Abb. 6.17). Mit dem daraus berechneten Einheitszellenvolumen wurde auf dieselbe Weise verfahren. Dabei fallen die c -Gitterparameter konstant über den Temperaturverlauf von 470K bis 40K ab, wohingegen die a/b -Gitterkonstanten im Vergleich dazu nur kleine absolute Änderungen erfahren. Dieses Verhalten deckt sich mit den Ergebnissen der Messungen mit Röntgenstrahlung. Die Diagramme mit den absoluten Werten sind im Anhang ref zu finden.

Die a/b -Gitterparameter zeigen außerdem ein lokales Minimum bei etwa 325K. Bei dieser Temperatur ändert sich auch der Gradient der Kurve. Dieses Verhalten spiegelt sich auch im berechneten Zellvolumen wieder. Die Anomalie in den Gitterparametern und im Volumen der Einheitszelle bei Temperaturen $< 40K$ bedarf weiterer Untersuchungen.

Leider waren einige Datensätze nicht brauchbar, da es dort zu Schwierigkeiten

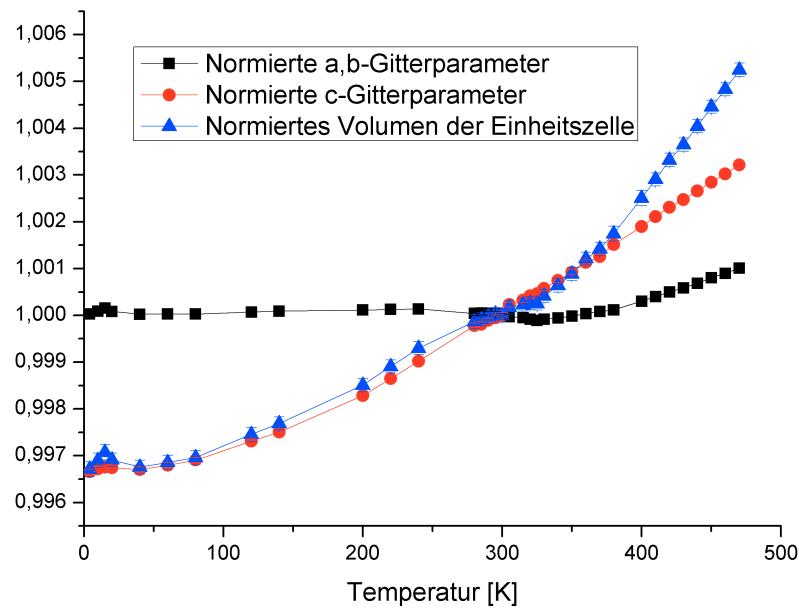


Abbildung 6.17.: Die Gitterparameter und das Volumen der Einheitszelle aus den Daten der Neutronenpulverdiffraktion normiert auf den jeweiligen Wert der Messung bei 300K. Die Fehler auf die Werte sind in der Größenordnung der Symbole.

mit dem Detektor kam, die zu Spikes in den beobachteten Daten führen. Dieses Problem tritt des öfteren bei diesem Instrument auf, seine Ursache konnte jedoch noch nicht lokalisiert werden. Betroffen waren die Datensätze, gemessen bei den Temperaturen 100K, 160K, 180K, 260K, 310K und 390K.

Trägt man die Pulverdiffraktogramme alle Temperaturschritte in eine Karte der Temperatur über dem Winkel 2θ mit der Intensität als Farbkodierung ein, so sieht man die anisotrope Temperatúrausdehnung von $MnFe_4Si_3$, die sich beim Phasenübergang um Raumtemperatur ändert. Dort spalten sich einige Peaks auf (Abb. 6.18 rechts). Außerdem ist oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur diffuse Streuung im Kleinwinkelbereich zu beobachten (Abb. 6.18 links). Diese Beobachtung bedarf weiterer Untersuchungen.

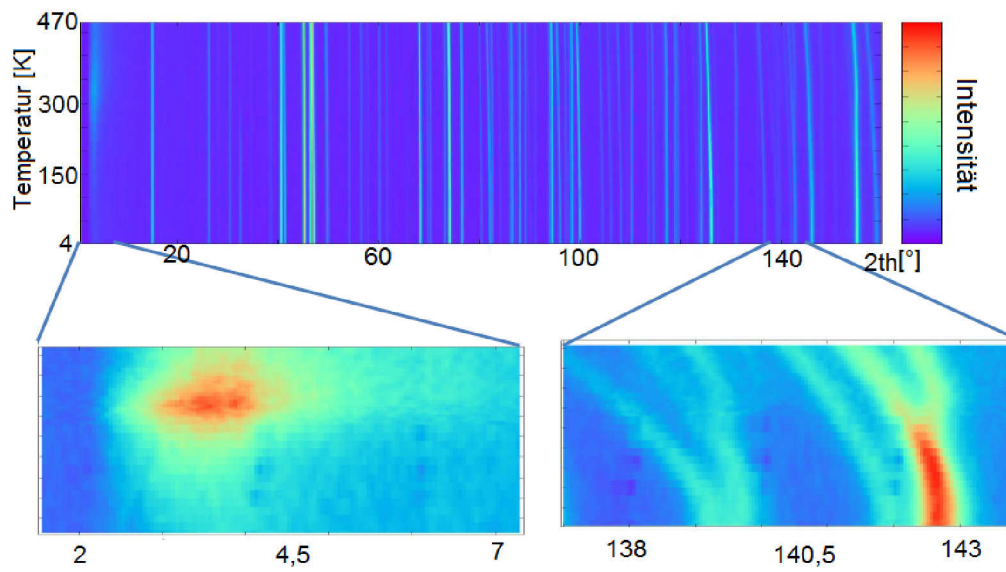


Abbildung 6.18.: Temperaturabhängigkeit des Pulverdiffraktogramms von $MnFe_4Si_3$. Vergrößerungen zeigen zum Einen das Auftreten von diffuser Streuung im Kleinwinkelbereich und zu Anderen das Auseinanderlaufen der Peaks aufgrund der anisotropen Temperatúrausdehnung

7. Zusammenfassung und Fazit

Das Ziel dieser Arbeit war eine Untersuchung des magnetokalorischen Effekts und des ihm zu Grunde liegenden Mechanismus in der Verbindung $MnFe_4Si_3$. Dazu wurden erstmals Einkristalle zur Charakterisierung der Materialeigenschaften genutzt.

In der Messung der spezifischen Wärme konnte ein Phasenübergang bei $298K \pm 2K$ beobachtet werden. Eine Curie-Temperatur um $300K$ ist eine Voraussetzung für alltagsbezogene Anwendungen in der magnetischen Kühlung.

Aus einer Anisotropie der richtungsabhängigen Magnetisierungen konnte die magnetische Vorzugsrichtung festgelegt werden. Sie liegt in der durch die $[100]$ - und die $[010]$ -Achse aufgespannten Ebene. Die Anisotropie der richtungsabhängigen Magnetisierungen spiegelt sich auch in der daraus berechneten Entropieänderung wieder. So ist der MCE entlang der magnetischen Vorzugsrichtung größer. Er hat ein Maximum bei $-\Delta S = 2,90 J/KgK$ für eine Magnetfeldänderung von $2\mu_0 H$. Der Effekt ist damit nicht groß genug, um das Material direkt für die magnetische Kühlung einzusetzen. Dennoch scheint es lohnenswert das untersuchte Material weiter zu modifizieren (z.B. über das Dopen mit anderen Elementen), um so gegebenenfalls die magnetokalorischen Eigenschaften zu optimieren. Die Erkenntnisse über die magnetische Vorzugsrichtung und des aus der Sättigungsmagnetisierung abgeschätzten Moments pro Mangan- und Eisenatom von ca. $2\mu_B$ konnte im weiteren Verlauf der Arbeit helfen, die magnetische Ordnung auf atomarer Ebene weiter zu beschreiben. Ein Modell um den Verlauf der Magnetisierung senkrecht zur Vorzugsrichtung entlang der $[001]$ -Achse zu erklären, konnte noch nicht gefunden werden.

Die Untersuchung der Struktur in der paramagnetischen Phase bei $380K$ mittels Einkristalldiffraktion konnte aufgrund der guten kombinierbaren Daten aus Röntgendiffraktion und Neutronendiffraktion zu einer genauen Beschreibung der Kristallstruktur führen. Das ermittelte Modell der Kristallstruktur hat eine niedrigere Symmetrie als in der Literatur [5] bisher angenommen. Die verwendete Raumgruppe dabei war $P\bar{6}$ statt $P6_3/mcm$. Der größte Unterschied zum vorher angenommenen Modell besteht in der Aufspaltung der durch Eisen und Mangan mischbesetzten Gitterposition in zwei Gitterpositionen, die sich durch ihre Besetzungsfaktoren unterscheiden.

Die Verfeinerung der magnetischen Momente der kombinierten Einkristalldiffraktionsdatensatzes aufgenommen in der magnetisch geordneten Phase bei $200K$, konnte mit den Ergebnissen der richtungsabhängigen Magnetisierung in Einklang gebracht werden. Dieses Modell könnte in weiteren Untersuchungen durch polarisierte Neutronenstreuung weiter gefestigt werden.

Die durch Röntgenpulverdiffraktion gewonnenen Gitterparameter zeigen eine anisotrope thermische Ausdehnung des Materials. So unterlaufen die a/b -Gitterparameter im Vergleich zum c -Gitterparameter nur kleine absolute Änderungen.

Durch Neutronenpulverdiffraktion gewonnene Gitterparameter bestätigen dieses Verhalten und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenpulverdiffraktion. Außerdem konnten sie über einen größeren Temperaturbereich gemessen werden und decken eine Änderung der Temperaturgradienten der Gitterparameter an der magnetischen Phasenumwandlung auf. Die deutliche Änderung der Gitterparameter in der Nähe der magnetischen Phasenumwandlung, deutet auf eine Kopplung zwischen Ausrichtung der magnetischen Momente mit dem Kristallgitter des Materials hin.

Inelastische Neutronenstreuung könnte einen wesentlichen Beitrag zur Klärung der auftretenden Kopplung zwischen magnetischer Ordnung und Gitterentropie liefern und so dazu beitragen, den grundlegenden Mechanismus für den magnetokalorischen Effekt zu charakterisieren.

Eine bei kleinen Winkeln mit dem Phasenübergang eintretende diffuse Streuung im Kleinwinkelbereich könnte weiterführend an einem speziell für diffuse Neutronenstreuexperimente ausgelegten Instrument untersucht werden.

Diese Arbeit liefert somit neue Erkenntnisse über die Anisotropie der Magnetisierung und des MCE in $MnFe_4Si_3$. Zusätzlich liefert sie eine detaillierte Beschreibung der nuklearen Struktur des Materials und eine genaue Charakterisierung der thermischen Ausdehnung des Gitters. Aufgrund der erzielten Ergebnisse stellen sich viele neue interessante Fragestellungen, die man mit den richtigen Untersuchungsmethoden hoffentlich in Zukunft hinreichend beantworten können wird.

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Hilfe und Unterstützung von vielen Leuten nicht möglich gewesen, weshalb ich mich an dieser Stelle hier bei Ihnen bedanken möchte.

Prof. Thomas Brückel gebührt mein größter Dank, dafür, dass er mir die Möglichkeit dieser Arbeit am Institut für Streumethoden gegeben hat. Ohne seine Hilfe wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen. Danke für das Vertrauen in das gute Gelingen dieser Arbeit.

Prof. Georg Roth danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Dr. habil. Karen Friese danke ich ganz herzlich für die vielen Diskussionen und Anregungen. Bei allen Problemen mit dieser Arbeit stand sie mir zur Seite, ob in Jülich oder bei den Untersuchungen an SPODI in München. Danke für die großartige Betreuung dieser Diplomarbeit.

Dr. Jörg Voigt danke ich besonders für seine Anregungen zum Thema Magnetismus und für viele Gespräche über meine Arbeit. Außerdem danke ich ihm für die Bereitstellung seiner Messdaten von TRICS.

Dr. Anatoliy Senyshyn danke ich für die erstklassige Betreuung bei meinen Messungen an SPODI in München.

Marcus Herlitschke danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen und Hilfestellungen bei der Bearbeitung der Messdaten.

Alice Klapper danke ich ganz herzlich für ihre Hilfestellung und Unterstützung bei den Messungen am MPMS.

Dr. Oleg Petravic danke ebenfalls für seine Hilfe bei den Messungen am MPMS.

Paul Zakalek danke ich für viele nützliche Tipps im Umgang mit Software.

Des Weiteren danke ich dem ganzen Institut für Streumethoden für die nette Aufnahme und gute Atmosphäre. Es hat richtig Spaß gemacht, diese Arbeit am JCNS-2 zu schreiben. Ohne die Unterstützung und Hilfe des ganzen Instituts wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Danke, dass ich bei Euch allen so viel lernen konnte.

Zu Letzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich nicht im Stich gelassen haben und immer zur Seite standen, wenn ich Probleme hatte.

Diese Arbeit wäre ohne Euch alle nicht möglich gewesen. Danke!

Literaturverzeichnis

- [1] V.K. Pecharsky K.A. Gschneidner, Jr. *Int. J. Refrig.*, 31:945, 2008.
- [2] V.K. Pecharsky K.A. Gschneidner, Jr. *Phys. Rev. Lett.*, 78:4494, 1997.
- [3] V.K. Pecharsky A.O. Tsokol K.A. Gschneidner, Jr. *Rep. Prog. Phys.*, 68:1479, 2005.
- [4] O. Tegus E.Brueck J.C.P Klaasse F.R. de Boer K.H.J. Buschow Songlin, Dagula. *J. Alloys Comp.*, 334:249, 2002.
- [5] B. Gajic A.Szytula H. Binczycka, Z. Dimirijevic. *Phys. stat. sol.*, 19:K13, 1973.
- [6] M. Gottschlich. *Doktorarbeit*, 2012.
- [7] E.Warburg. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 13:141, 1881.
- [8] D.P. MacDougall W.F. Giaque. *Phys. Rev.*, 43:768, 1933.
- [9] G.V. Brown. *J. Appl. Phys.*, 47:3673, 1976.
- [10] Jr V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner. *J. Appl. Phys.*, 86:565, 1999.
- [11] V.K. Pecharsky E. Brueck H.G.M. Duijn E.M. Levin K.A. Gschneidner, Jr. *Phys. Rev. Lett.*, 85:4190, 2000.
- [12] K.H.J. Buschow R.R. de Boer O.Tegus, E. Brueck. *Lett. Nat.*, 415:150, 2002.
- [13] D. Richter G. Roth R. Zorn T. Brueckel, G. Heger. *Laboratory Course - Neutron Scattering - Lectures*. 2013.
- [14] <http://de.wikipedia.org>.
- [15] <http://www.xtal.iqfr.csic.es/>.
- [16] *Quantum Design PPMS Product Brochure*.
- [17] *Apiezon L M and N Ultra High and High Vacuum Greases Datasheet*.
- [18] <http://www.psi.ch/sinq/trics/>.
- [19] <http://www.mlz-garching.de>.

- [20] Agilent Technologies. CrysAlispro 171.36.28 (data collection and data reduction gui). 2012.
- [21] L. Palatinus V. Petricek, M. Dusek. Jana2006. *Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha*, 2006.
- [22] STOE & Cie GmbH. X-shape version 2.07. 2005.
- [23] D. Stuart N. Walker. *Acta. Cryst.*, 39:158, 1983.
- [24] G. Chapuis L. Palatinus. *J. Appl. Cryst.*, 40:786, 2007.
- [25] <http://www.cryst.ehu.es/>.
- [26] W.C. Hamilton. *Acta. Cryst.*, 18:502, 1965.
- [27] G. Bladinozzi J.F. Berar. *J appl. Cryst.*, 26:128, 1993.
- [28] N. Juenke H. Boysen W. Schmahl H. Fuess M. Hoelzel, A. Senyshyn. *Nuclear Instr. and Methods in Physics Research A*, 667:32, 2012.
- [29] J.L. Fourquet A.Le Bail, H. Duroy. *Mat. Res. Bull.*, 23:447, 1988.

A. Anhang

A.1. Magnetometrie

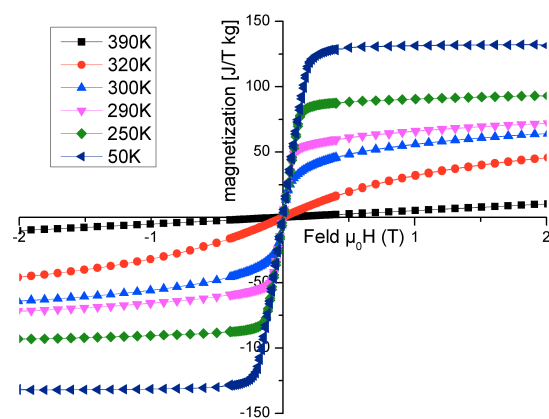


Abbildung A.1.: Hysteresen zu verschiedenen Temperaturen gemessen. ($H||[120]$).

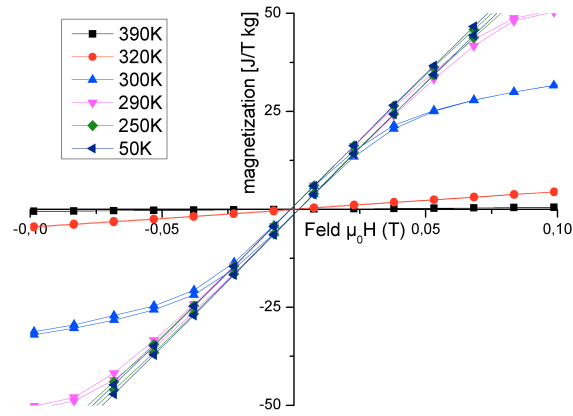


Abbildung A.2.: Detailansicht der Hysteresemessungen aus Abb. A.1.

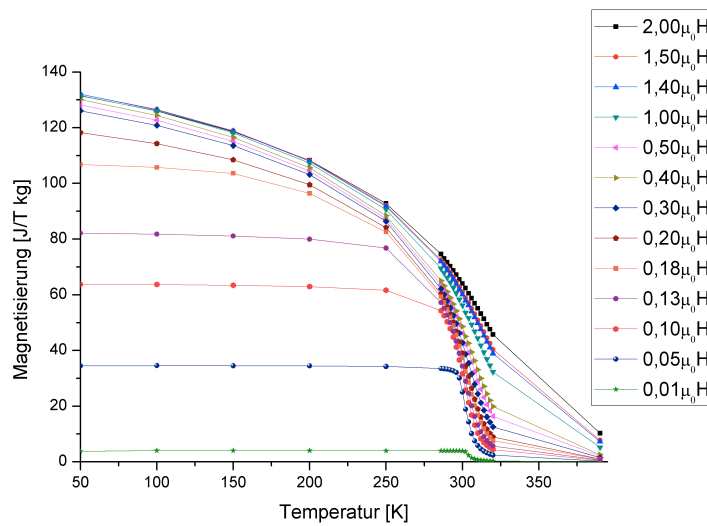


Abbildung A.3.: Temperaturabhängige Magnetisierung von $MnFe_4Si_3$ aus den Hysteresemessungen. ($H||[120]$)

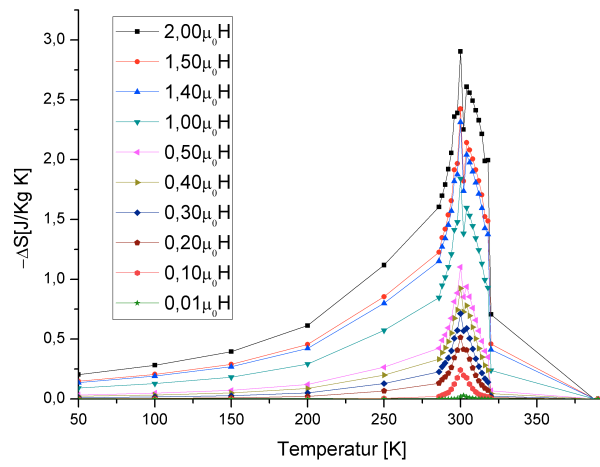


Abbildung A.4.: MCE von MnFe_4Si_3 berechnet aus der temperaturabhängigen Magnetisierung. ($H||[120]$)

A.2. Gitterparameter aus der Röntgenpulverdiffraktion

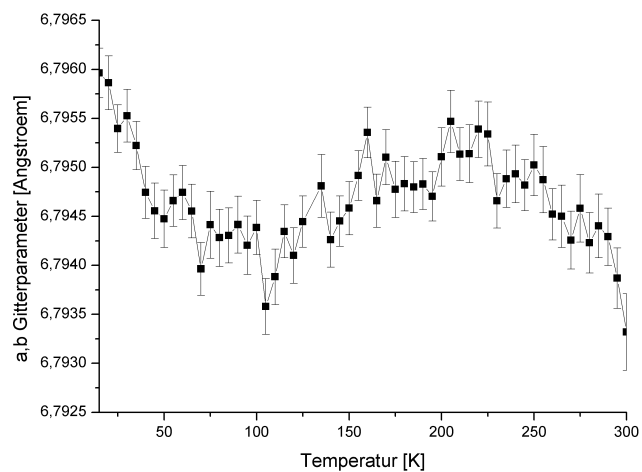


Abbildung A.5.: Die Absolutwerte der a-Gitterkonstanten aus den Daten der Röntgenpulverdiffraktion.

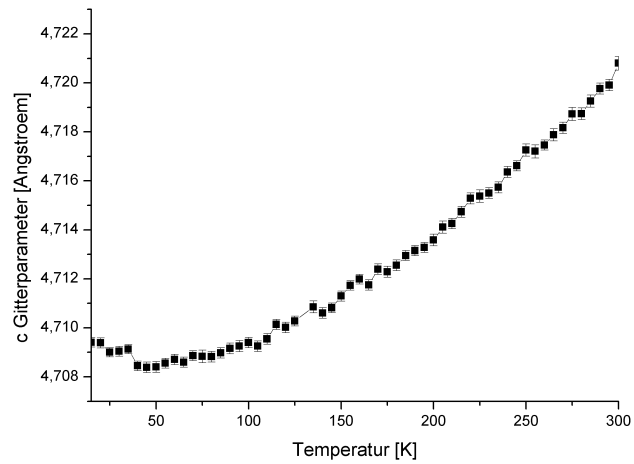


Abbildung A.6.: Die Absolutwerte der b-Gitterkonstanten aus den Daten der Röntgenpulverdiffraktion.

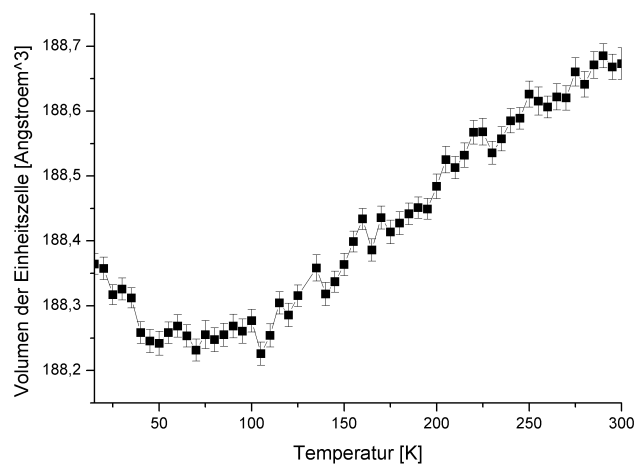


Abbildung A.7.: Die Absolutwerte des Einheitszellenvolumens aus den Daten der Röntgenpulverdiffraktion.

A.3. Gitterparameter aus der Neutronenpulverdiffraktion

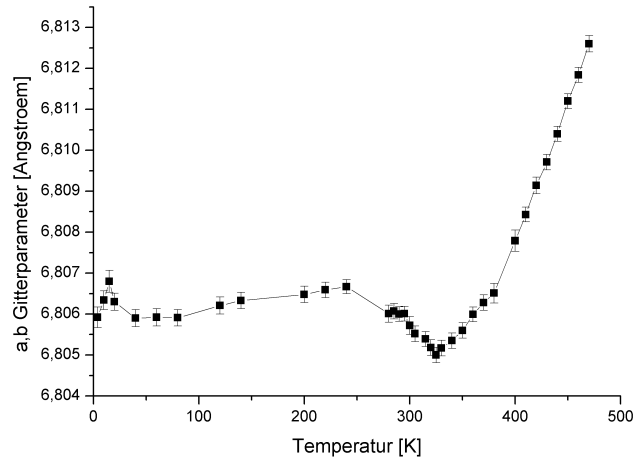


Abbildung A.8.: Die Absolutwerte der a-Gitterkonstanten aus den Daten der Neutronenpulverdiffraktion.

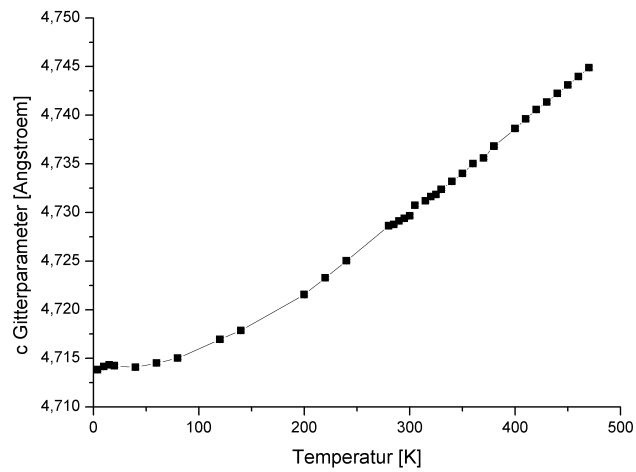


Abbildung A.9.: Die Absolutwerte der b-Gitterkonstanten aus den Daten der Neutronenpulverdiffraktion.

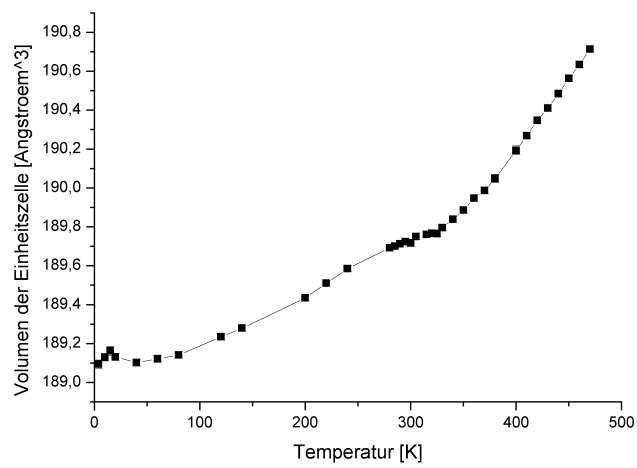


Abbildung A.10.: Die Absolutwerte des Einheitszellenvolumens aus den Daten der Neutronenpulverdiffraktion.