

Magnetische Korrelationen in frustrierten $\text{RBaCo}_{4-n}\text{X}_n\text{O}_7$ -Kobaltaten



Autorin: Yvonne Sanders

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, daß ich die Arbeit selbstständig verfaßt habe und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe. Die Stellen der Arbeit, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, sind in jedem einzelnen Fall als Entlehnung unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht. Das gleiche gilt auch für beigegebene Zeichnungen und Abbildungen.

12.03.2007

Yvonne Sanders

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1	
	1.1	Aufbau der Arbeit	2
	1.2	Fragestellung	3
2	Magnetismus in den Systemen	4	
	2.1	Der Begriff der Frustration	5
	2.2	Das kagomé-Gitter – ein zweidimensionales Modell	
	2.3	Struktur und Eigenschaften der Cobaltoxide	7
3	Neutronenbeugung als Untersuchungsmethode	8	
	3.1	Neutronen als Sonden	9
	3.2	Polarisationsanalyse	10
	3.2.1	Kohärente Kernstreuung	11
	3.2.2	Magnetische Streuung	12
	3.2.3	Spin-inkohärente Kernstreuung	13
	3.2.4	Regeln der Separation	14
4	Korrelationsfunktion für das kagomé-Gitter	15	
5	Messungen der Neutronenstreuung	16	
	5.1	Aufbau des DNS-Instruments	17
	5.2	Präparation der Proben	18
	5.3	Durchführung	19
	5.4	Ergebnisse und Diskussion	20
	5.5	Ausblick	21
6	Messungen der spezifischen Wärmekapazität	22	
	6.1	Aufbau des PPMS	23
	6.2	Probenpräparation	24
	6.3	Durchführung	25
	6.4	Ergebnisse und Diskussion	26
	6.4.1	Debye-Temperatur	27

6.4.2	Schallgeschwindigkeit	28
6.4.3	Spezifische Wärmekapazität	29
6.4.3.1	Fit-Modell	30
6.4.3.1.1	YBaCo_4O_7	31
6.4.3.1.2	$\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$	32
6.4.3.1.3	$\text{CaBaCo}_3\text{AlO}_7$	33
6.4.3.1.4	$\text{CaBaCo}_3\text{FeO}_7$	34
6.4.3.1.5	$\text{CaBaCo}_3\text{ZnO}_7$	35
6.4.3.1.6	$\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$	36
6.3.2.1.7	$\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$	37
6.5	Abschließende Bemerkungen und Ausblick	38
7	Zusammenfassung	39
A	Anhang	40
B	Verzeichnis der verwendeten Symbole	41

Literaturverzeichnis

2 Magnetismus in den Systemen

2.1 Der Begriff der Frustration

In einigen Kristallgittern führen Unordnung, antiferromagnetische Wechselwirkungen mit unterschiedlicher Stärke und bestimmte Gittersymmetrien zu Situationen, in denen die Energie der Spinbindungen nicht gleichzeitig minimiert werden kann. Daraus ergibt sich eine entartete Mannigfaltigkeit des Grundzustandes, die makroskopisch ist. Dieses Phänomen wird als Frustration bezeichnet. [21]. Der Grundzustand ist entartet, da das System nicht in der Lage ist, die Bedingung der Energieminimierung für alle Spinbindungen gleichzeitig zu erfüllen. Dies ist der Effekt der Frustration. Sie stellt sicher, daß die klassische Vielfachheit des Grundzustandes von höherer Symmetrie ist als der zugrunde liegende Hamiltonian. In diesen Systemen spielen Fluktuationen, thermische oder durch Quanten verursachte Fluktuationen, eine spezielle Rolle: Sie beseitigen entweder zum Teil oder sogar vollständig die Entartung und machen so das System geordneter.

In einigen Kristallgittern ist es nicht möglich, daß alle magnetischen Wechselwirkungen im Grundzustand vorliegen. Dies führt häufig dazu, daß kein einheitlicher Grundzustand erreicht wird, sondern eine Vielzahl nahe beieinander liegender niedriger Energiezustände. In diesem Fall zeigt das System Frustration. Da diese energetischen Zustände nicht die Bedingung des Energieminimums erfüllen, ist der Zustand metastabil.

Es gibt zwei Klassen magnetischer Systeme, bei denen Effekte der Frustration beobachtet werden können: Spingläser und geometrisch frustrierte Magnete. Spingläser zeichnen sich durch ein hohes Maß an Unordnung in den Gitterplätzen und starke Frustration aus.

Die Unordnung im Kristallgitter kann zum einen durch zufällige Besetzung der Gitterplätze mit einer kleinen Anzahl magnetischer Atomen entstehen, wie beispielsweise im Spinglas $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$ mit $x \ll 1$. Die willkürliche Verteilung der Mn-Atome führt zu unterschiedlichen Abständen zwischen den magnetischen Mn-Atomen innerhalb der unmagnetischen Matrix aus Cu-Atomen. Zum anderen entsteht die Unordnung dadurch, daß die Wechselwirkungen nächster Nachbarn zwischen $+J$ und $-J$ variieren. Diese unterschiedlichen Bindungen „ziehen“ das System in verschiedener Weise. Die konkurrierenden Wechselwirkungen führen zu Frustration. Spingläser besitzen einen vielfach entarteten Grundzustand und bei einer Temperatur T_f liegt das System in einem der entarteten Grundzustände vor und friert ein. Es scheint, daß es sich hierbei um einen kooperativen Phasenübergang handelt.

Bei geometrisch frustrierten Systemen ist das Kristallgitter selbst Ursache für Frustration (Abb. x). Im Gegensatz zu den Spingläsern ist die Frustration nicht durch Unordnung, sondern durch die spezielle Symmetrie des Gitters bedingt. Dies zeigt die Anordnung der Spins auf einem Dreiecksgitter: Wie auch immer die Einstellung des rechten Spins ist, so haben einer der beiden Nachbarspins ihre Energie nicht minimiert. Voraussetzung ist die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn. Der Grundzustand des Systems ist nicht einheitlich definiert. Für ein einziges Dreieck gibt es zum Beispiel drei Zustände tiefster Energie (Zeitumkehr nicht eingeschlossen) [15].

Neben der Geometrie sind das Vorzeichen der Wechselwirkung sowie ihre Reichweite wichtig. Es ist im Prinzip möglich, vollständige Frustration durch entweder einer Mischung aus genau eingestellten antiferromagnetischen und ferromagnetischen Wechselwirkungen nächster Nachbarn (nn) oder durch Wechselwirkungen zwischen übernächsten Nachbarn (nnn), zu realisieren. Hierbei handelt es sich eher um mathematische Konstruktionen. Wahrscheinlicher ist es, Zusammensetzungen zu haben, in denen alle Komponenten der Wechselwirkung isotrop sind. Daher ist es sehr wahrscheinlich, daß die Materialien starke geometrische Frustration aufweisen, deren Gitter auf Dreiecke beruht und über kurzreichweitige antiferromagnetische (AF) Wechselwirkungen verfügen. [15]

Ein empirisches Maß für die Stärke der Frustration in geometrischen Systemen stellt der Quotient aus der Curie-Weiss-Temperatur θ_{CW} und einer beliebig kooperativ-ordnenden Übergangstemperatur T_C dar:

$$f = -\frac{\theta_{CW}}{T_C}.$$

Materialien mit $f > 10$ gelten als stark frustriert und sind nicht mehr durch die Molekularfeldtheorie beschreibbar.

Niedrig dimensionale Systeme gewinnen Entropie durch Verdünnung der Spindichte. Stark geometrisch frustrierte Systeme vergrößern ihre Entropie durch eine besonders dichte Anordnung der Spins.[15]

2.2 Das kagomé-Gitter – ein zweidimensionales Modell

Das kagomé-Gitter ist ein zweidimensionales geometrisch frustriertes Gitter. Der aus dem Japanischen stammende Begriff *kagomé* setzt sich zusammen aus den Wörtern *kago* (Bambuskorb) und *mé* (Webmuster) [13], [14].

Das kagomé-Gitter unterscheidet sich vom Dreiecksgitter, welches aus kantenverknüpften Dreiecken aufgebaut ist, durch eckenverknüpfte Dreiecke. Jeder Gitterpunkt besitzt vier benachbarte Punkte [13]. Das dreidimensionale Analogon zum kagomé-Gitter ist das aus eckenverknüpften Tetraedern aufgebaute Pyrochlor-Gitter. Die Unterscheidung zwischen eckenverknüpften und kantenverknüpften Tetraedern ist von Bedeutung, wenn man zu vollständig isotropen Heisenberg-Spins übergeht. Für X-Y-Spins gibt es einen einzigen Grundzustand, den sogenannten 120° -Zustand [15].

Im zweidimensionalen kagomé-Gitter sind die Spins an jeder Ecke eines Dreiecks um 120° relativ zueinander orientiert. Die Bedingung für das Energieminimum in jedem Dreieck ist $\vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3 = \vec{0}$. Der Grundzustand ist aufgrund der Eckenverknüpfung entartet. Das Spinsystem ist nicht in der Lage, die Bedingung für das Energieminimum für alle Dreiecke gleichzeitig zu erfüllen. Die unendliche Anzahl klassischer Grundzustände deutet an, daß das System bei $T = 0K$ selbst für Heisenberg-Spins nicht ordnet [16].

Die Entartung des Grundzustandes kann entweder zum Teil oder vollständig durch Unordnung aufgehoben werden. Die Aufhebung der Entartung führt dazu, daß das Spinsystem geordneter ist [21]. Diese Unordnung kann zum einen durch thermische Fluktuationen und zum anderen durch Quantenfluktuationen bedingt sein. Nach Villain et al. wird der Prozeß, bei dem thermische Fluktuationen eine Entartung aufheben, als „Ordnung durch Unordnung“ bezeichnet [17]. [HTSE deuten darauf hin, daß](#) die Entartung des Grundzustandes wird jedoch durch diese Art der Unordnung nicht aufgehoben bis zur siebten Ordnung in J/T (Austauschkonstante J). In der achten Ordnung in J/T findet eine Selektion eines Wellenvektors statt. Für X-Y-Spins ($n=2$) und Heisenberg-Spins ($n=3$) wird die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase mit $\vec{q}_{\sqrt{3}} = 2\pi \cdot \left(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$ ausgewählt. Das Random-Walk-Problem ($n=0$) wählt die $\vec{q} = \vec{0}$ -Phase. Ising-Spins bevorzugen dagegen keinen Wellenvektor in achter Ordnung oder in irgendeiner anderen Ordnung in J/T [16].

Die $\vec{q} = \vec{0}$ - und die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Spinkonfiguration sind spezielle Elemente aus der Menge der Grundzustände, da sie durch einen einzigen Wellenvektor beschreibbar sind. Für Vektorspins

sind beide Anordnungen chiral und dadurch zweifach entartet. Die Auswahl einer kleinen Anzahl weiterer Wellenvektoren scheint unwahrscheinlich, da $\vec{q} = \vec{0}$ und $\vec{q}_{\sqrt{3}} = 2\pi \cdot \left(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right)$ die einzigen Wellenvektoren sind, die mit einer 120° -Anordnung der Spins vereinbar sind [16].

Chubukov zeigte, daß auch Quantenfluktuationen im Grenzfall großer Spinquantenzahlen \vec{S} die Entartung des \vec{q} -Raums beseitigen, in dem er nachwies, daß die Phasen $\vec{q} = \vec{0}$ und $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ lokale Minima der Energie sind [18].

In Abbildung X sind die bei tiefen Temperaturen konkurrierenden chiralen Spinkonfigurationen auf einem zweidimensionalen kagomé-Gitter skizziert.

2.2.1 Die $\vec{q} = \vec{0}$ -Phase

Die $\vec{q} = \vec{0}$ -Phase zeichnet sich durch einheitliche Chiralität aus: Alle Dreiecke besitzen die Chiralität +1 (siehe Abbildung) oder alle Dreiecke haben die Chiralität -1. Nach Konvention beträgt die Chiralität +1, wenn die Spins in 120° -Schritten im Uhrzeigersinn um das Dreieck rotieren. Der Normalenvektor \vec{n} jedes Spindreiecks ist gegeben durch:

$$\vec{n} = \frac{2}{3\sqrt{3}} (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \times \vec{S}_3 + \vec{S}_3 \times \vec{S}_1). \quad (\text{x})$$

In Abhängigkeit von der Chiralität zeigt \vec{n} bezüglich der Spinebene entweder nach oben oder nach unten. Die $\vec{q} = \vec{0}$ -Anordnung besitzt demnach kollineare Normalenvektoren und ist aus koplanaren Spins aufgebaut [16].

Der Entartungsgrad der koplanaren Spinanordnung ist sehr groß: Eine neue Spinkonfiguration kann zum Beispiel durch Rotation einer unendlich langen Kette von A-B-Spins um die Spinrichtung C erzeugt werden. Die Gesamtenergie ändert sich dabei nicht [21]. (zero mode: Kollektive Bewegung der Spins, die keine innere Energie erfordert) In der Abbildung (x) stellen die gestrichelten Ellipsen thermische Fluktuationen dar.

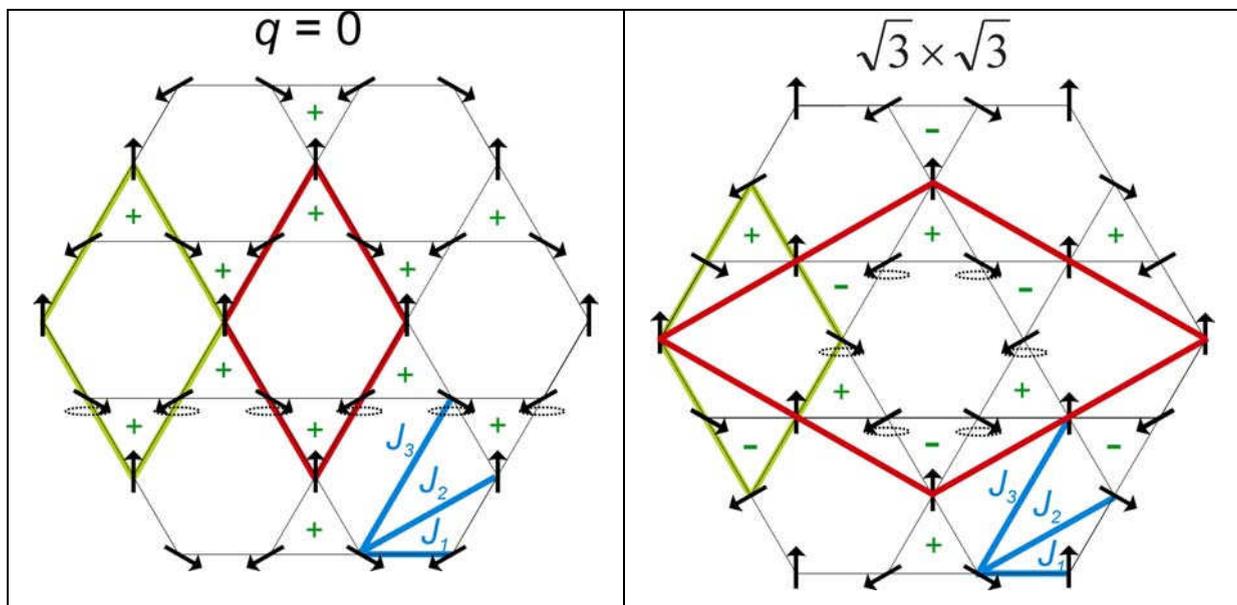
Ein reziproker Gittervektor der $\vec{q} = \vec{0}$ -Phase ist $Q = |\vec{q}_0| = |a^*(1,0)|$ mit $a^* = (2\pi/a)(2/\sqrt{3})$.

Die zweidimensionale kristallographische Einheitszelle (grün) besitzt die gleiche Größe wie die magnetische Einheitszelle (rot). In beiden Konfigurationen stellen J_1 , J_2 , J_3 die Austauschkonstanten dar.

2.2.2 Die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase

Die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Phase wird durch alternierende Chiralität charakterisiert: Jedes Dreieck mit positiver Chiralität ist mit drei Dreiecken negativer Chiralität eckenverknüpft und vice versa. Die Normalenvektoren \vec{n} sind daher antiferromagnetisch geordnet.

Auch bei dieser Spinkonfiguration ist der Entartungsgrad hoch: Eine neue Anordnung der Spins ohne Änderung der Gesamtenergie kann durch Spinrotation in einem Hexagon, welches aus sechs Dreiecken alternierender Chiralität gebildet wird, entstehen. In der Zeichnung sind das die A-B-A-B-A-B-Spins mit gestrichelten Ellipsen. Die gemeinsame Rotationsachse der Spins im Hexagon ist gegeben durch die Achse der Spins, die an den Ecken der magnetischen Einheitszelle platziert sind. Derartige Spinrotationen, die keinen energetischen Aufwand erfordern, werden als „weathervane defect“ bezeichnet [19]. Im Gegensatz zur Rotation der Spins entlang einer Kette ($\vec{q} = \vec{0}$ -Phase)



2.3 Struktur und Eigenschaften der Kobaltoxide

Struktur: In Abbildung X ist die Kristallstruktur exemplarisch für die Kobaltoxide $\text{CaBaCo}_3\text{AlO}_7$ und $\text{CaBaCo}_3\text{ZnO}_7$ dargestellt. Die Zusammensetzungen $\text{CaBaCo}_3\text{FeO}_7$, $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$, $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$ und $\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ besitzen einen analogen Aufbau, da alle Substanzen von der namensgebenden Struktur YBaCo_4O_7 abstammen. Der Strukturtyp YBaCo_4O_7 hat die hexagonale Symmetrie $P6_3mc$. Die Gitterparameter der Elementarzelle betragen $a \approx 6,3\text{\AA}$ und $c \approx 10,2\text{\AA}$. Die mittlere Wertigkeit des Kobalts in der Verbindung YBaCo_4O_7 ist $+2,25$, läßt sich jedoch durch chemischen Austausch in gewissen Grenzen ändern.

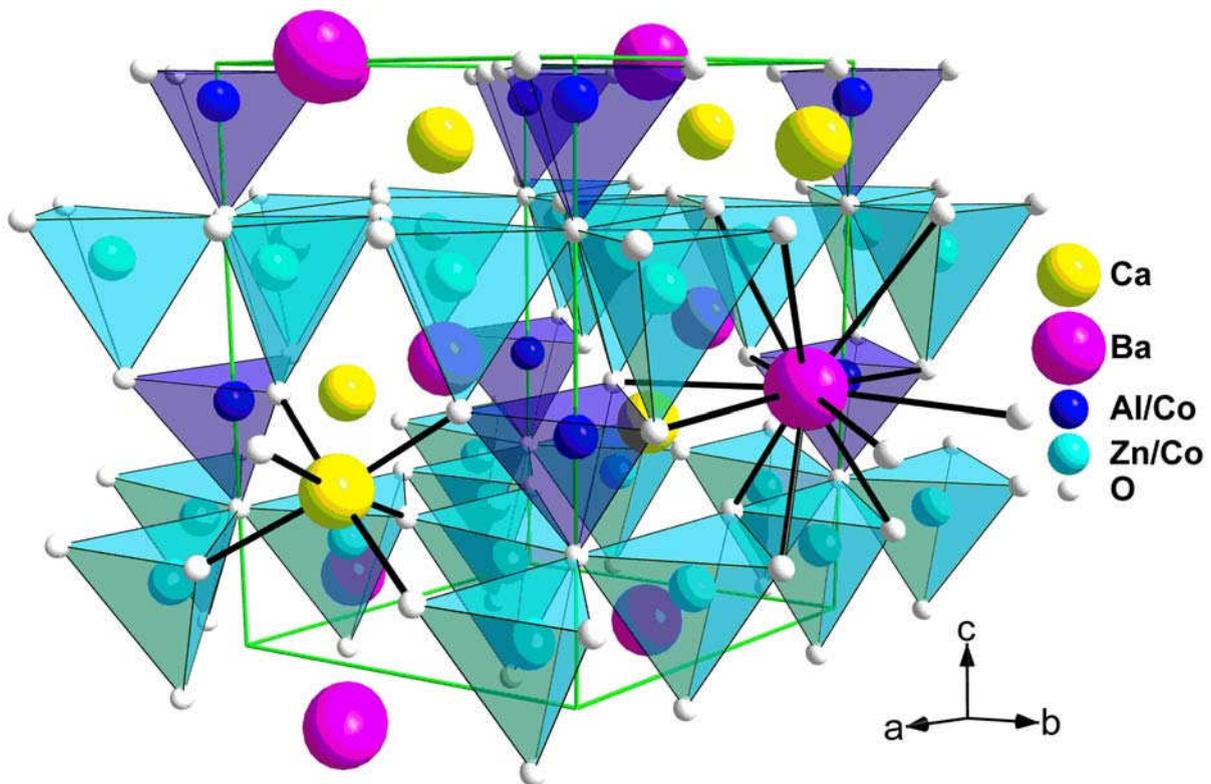
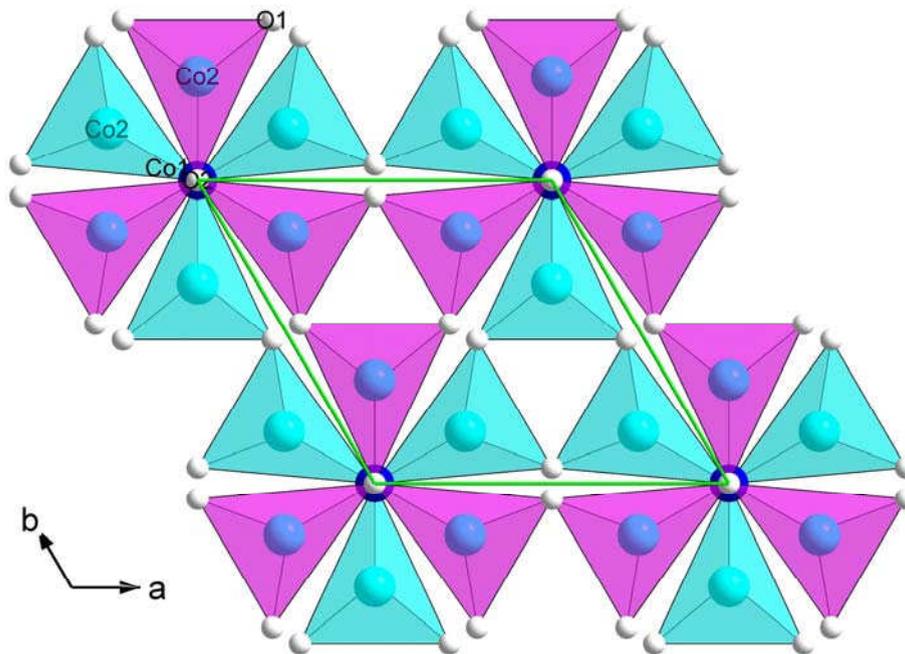


Abbildung X.: Kristallstruktur von $\text{CaBaCo}_3\text{AlO}_7$ bzw. $\text{CaBaCo}_3\text{ZnO}_7$. Die Elementarzelle ist grün dargestellt.

Die Struktur läßt sich als eine zum Teil

Die Stapelfolge der Sauerstoffatome entlang der c -Achse ist $-A-B-C-B-$. Diese Anordnung ist eine Mischung aus hexagonal-dichtester Packung und kubisch-dichtester Packung. Jedes achte Sauerstoffion ist durch ein Bariumion ersetzt. Die Koordinationszahl von Barium ist somit $KZ = 12$ (Antikuboktaeder). Diese BaO_{12} -Polyeder stellen eine hexagonal-dichteste

Packung dar. Sechs BaO_{12} -Polyeder bilden eine Oktaederlücke, innerhalb derer sich vier eckenverknüpfte CoO_4 -Tetraeder befinden. Vier BaO_{12} -Polyeder bilden eine Tetraederlücke, in der ein CaO_6 -Oktaeder sitzt. Die aus Co-O bestehende Unterstruktur ähnelt der Wurtzit-Struktur, einem Netz aus eckenverknüpften Tetraedern. Kennzeichnend für den Strukturtyp YBaCo_4O_7 sind zwei unterschiedliche Co-Plätze, Co1 und Co2. Die Lage der Co2-Plätze (in türkis- und violettfarbenen Tetraedern), sowie der Co1-Plätze (dunkelblau) entlang der c -Achse sind in [Abbildung X](#) dargestellt.



[Abbildung X](#): Lage der Co1- und Co2-Plätze entlang der c -Achse. Dargestellt sind zwei aufeinanderfolgende kagomé-Schichten, jeweils in türkis und violett gezeichnet.

Die türkisfarbenen Tetraeder enthalten die Co2-Plätze ($6c$ -Plätze). Diese in einer Schicht liegenden Plätze bilden das zweidimensionale kagomé-Gitter. Die Co1-Plätze ($2a$ -Plätze) befinden sich an der Spitze der dunkelblau gezeichneten Tetraeder und verbinden die beiden kagomé-Ebenen. Die in den violettfarbenen Tetraedern befindlichen Co2-Plätze gehören zur nächsten kagomé-Ebene. Die Lage dieser Plätze ist in Bezug zur darunter liegenden kagomé-Schicht um den Winkel $\alpha = 60^\circ$ versetzt. Die kristallographisch unterschiedlichen Co-Plätze sind zwar beide tetraedrisch mit Sauerstoff koordiniert, jedoch von verschiedener Größe. Die Co1-Plätze sind kleiner als die Co2-Plätze. Wie aus [Abbildung Xoben](#) ersichtlich, ist die Anzahl der Co2-Plätze (in türkisfarbenen Tetraedern) um das Dreifache höher als die der Co1-Plätze (in dunkelblauen Tetraedern) [[X](#)], [[X](#)].

Die chemische Flexibilität der Verbindungen zeigt sich in der gemischten Wertigkeit bezüglich der Co-Ionen. Das Verhältnis von dreiwertigen zu zweiwertigen Co-Ionen wird durch die Substitution von Y bzw. Ca einerseits und Al, Zn, sowie Fe andererseits bestimmt. In Tabelle X sind die nach der Stöchiometrie sich ergebenden Wertigkeiten für die Kobaltionen aufgeführt. Die Röntgenbeugung an Einkristallen und anschließende Verfeinerung gibt Hinweise auf die Verteilung der Kobalt-Substituenten Al^{3+} , Zn^{2+} und Fe^{3+} [X]. Die Annahme, daß Eisen in den Substanzen dreiwertig ist, wird begründet mit der Stabilität der dreiwertigen Ionen gemäß $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{3+}$ [Holleman]. Welche der beiden Co-Plätze von den Substituenten bevorzugt - und das sei hier ausdrücklich erwähnt-eingenommen wird, zeigt Tabelle X:

Tabelle X: Gitterplätze der Substituenten in der Struktur [X].

Ion	Gitterplatz
Al^{3+}	Co1 (2a)
Fe^{3+}	Co1 (2a)
Zn^{2+}	Co2 (6c)

Das Kobalt besitzt in den Substanzen mit nur drei Co-Ionen pro Formeleinheit $3/4$ der tetraedrischen Positionen und hat keinen bevorzugten Gitterplatz.

Eigenschaften: Die folgenden Tabellen geben einen kurzen Überblick über die Eigenschaften der Systeme. Für weitere Informationen verweise ich auf die Literatur [X].

Tabelle X: Curie-Weiss-Temperatur θ_{cw} , magnetische Einfrieretemperatur, sowie der Quotient beider Größen [X].

Zusammensetzung	θ_{cw} [K]	T_f [K]	θ_{cw}/T_f
YBaCo_4O_7	-1294	65	≈ -20
$\text{CaBaCo}_3\text{AlO}_7$	- 962	23	≈ -42
$\text{CaBaCo}_3\text{ZnO}_7$	- 561	52	≈ -11
$\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$	- 498	27	≈ -18

Tabelle X: Gitterparameter und Volumen der Elementarzelle[X].

Substanz	a [Å]	c [Å]	EZ-Volumen [Å ³]
YBaCo ₄ O ₇	6,2982(4)	10,2467(9)	352,00(7)
Y _{0,5} Ca _{0,5} BaCo ₄ O ₇	6,3093(2)	10,2491(2)	353,32(9)
CaBaCo ₃ AlO ₇	6,3065(5)	10,1205(8)	348,58(8)
CaBaCo ₃ FeO ₇	6,3366(8)	10,229(3)	355,7(2)
CaBaCo ₃ ZnO ₇	6,348(3)	10,229(4)	357,0(3)
YBaCo ₃ FeO ₇	6,3145(4)	10,2763(9)	354,85(8)
YBaCo ₃ ZnO ₇	6,3205(9)	10,276(1)	355,50(7)

3 Neutronenbeugung als Untersuchungsmethode

Zur Untersuchung der magnetischen Struktur von Materie auf atomarer Ebene wird als Standardmethode die Neutronenbeugung angewendet. Sie besitzt gegenüber der Röntgenstreuung den Vorteil, daß die Intensitäten von Kernstreuung und magnetischer Streuung von gleicher Größenordnung sind.

3.1 Neutronen als Sonden

Die Neutronen werden am Kernpotential eines Atomkerns gestreut. Die Wellenlängen thermischer und kalter Neutronen, die nach [Squires] dem Wellenlängenbereich $1\text{\AA} \leq \lambda \leq 4\text{\AA}$ bzw. $3\text{\AA} \leq \lambda \leq 30\text{\AA}$ zuzuordnen sind, sind viel größer als der Kerndurchmesser. Zur Beschreibung der Streuung erfolgt daher eine Separation in Partialwellen. Hierbei wird nur die isotrope S-Wellenstreuung in Betracht gezogen. Derartige Streuprozesse werden durch einen Parameter, der Streulänge b , charakterisiert. Der differentielle Streuquerschnitt für Kernstreuung ergibt sich aus Fermis Goldener Regel zu:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{nuk}} = b^2. \quad (\text{x})$$

Das Streupotential eines einzelnen Kerns ist durch das Fermi-Pseudopotential gegeben:

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi \cdot \hbar^2}{m_n} b \cdot \delta(\vec{r} - \vec{R}). \quad (\text{x})$$

Die Streuamplitude eines Kerns wird durch Fourier-Transformation erhalten:

$$A(\vec{Q}) = b e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}}. \quad (\text{x})$$

Für thermische und kalte Neutronen sind die Streulängen konstant und von der Anzahl der Nukleonen abhängig [11]. Erfolgt die Streuung an einem System, das aus vielen Teilchen besteht, so muß aufgrund der statistischen Verteilung der Streulängen verschiedener Isotope, ein kohärenter und ein inkohärenter Anteil der Streulänge berücksichtigt werden. Der Wert für die kohärente Streulänge von Kobalt beträgt $b_{\text{koh,Co}} = 2,5 \text{ fm}$ [Sears].

Neutronen treten auch mit der Elektronenhülle in Wechselwirkung. Das magnetische Dipolmoment der Neutronen bedingt die Streuung durch das Magnetfeld der Elektronen. Dieses Magnetfeld rührt von den Spin- und Bahnmomenten her. Bei elastischer Streuung, d.h. die Energie der Neutronen ändert sich nicht durch den Stoßprozeß, lautet die Formel für den differentiellen Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (\gamma_n r_0)^2 \left| -\frac{1}{2\mu_B} \langle \sigma'_z | \vec{\sigma} \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}) | \sigma_z \rangle \right|^2. \quad (\text{x})$$

Da die Neutronen vom Dipolfeld der Elektronen gestreut werden, geht in die Formel für den differentiellen Wirkungsquerschnitt nur $\vec{M}_\perp(\vec{Q})$ ein. $\vec{M}_\perp(\vec{Q})$ ist die senkrechte Komponente der Fourier-Transformierten der Probenmagnetisierung [5]. Mit magnetischer Neutronenstreuung ist also möglich, die Magnetisierung $\vec{M}(\vec{r})$ in atomaren räumlichen Koordinaten \vec{r} zu bestimmen.

Eine Besonderheit der magnetischen Streuung ist das Auftreten des magnetischen Formfaktors F_m . Der Formfaktor beschreibt den Abfall der Streuamplitude mit steigendem Impulsübertrag. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der Ausdehnung der Elektronenwolke, die vergleichbar ist mit der Wellenlänge thermischer Neutronen. Der differentielle Wirkungsquerschnitt für elastische Streuung in Dipolnäherung ist:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (\gamma_n r_0)^2 \left| \frac{g_J}{2} F_m(Q) \sum_i J_{i\perp} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i) \right|^2. \quad (\text{x})$$

Der Formfaktor F_m ist gegeben durch:

$$F_m(\vec{Q}) = \int_{\text{Ion}} \rho_s(\vec{r}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}) d^3r. \quad (\text{x})$$

Die Werte für die magnetischen Formfaktoren magnetischer Ionen sind tabelliert. P.J. Brown [x] gibt dafür eine Näherungsformel an. Für die Berechnung der Formfaktoren für das jeweilige Kobaltoxid habe ich ein FORTRAN-Programm geschrieben (siehe Anhang).

3.2 Polarisationsanalyse

In einigen Fällen ist es möglich zwischen der magnetischen Streuung und der Kernstreuung zu unterscheiden. Dazu dient entweder die unterschiedliche Formfaktor-Abhängigkeit oder die Temperaturänderung während eines magnetischen Phasenübergangs.

Die Polarisationsanalyse verwendet polarisierte Neutronen und analysiert die Polarisation nach dem Streuprozess. Mit Hilfe dieser Methode kann zwischen den verschiedenen Beiträgen zur Streuung unterschieden werden. Diese Beiträge können sein: die paramagnetische Streuung, die kohärente Kernstreuung, sowie die spin-inkohärente Kernstreuung.

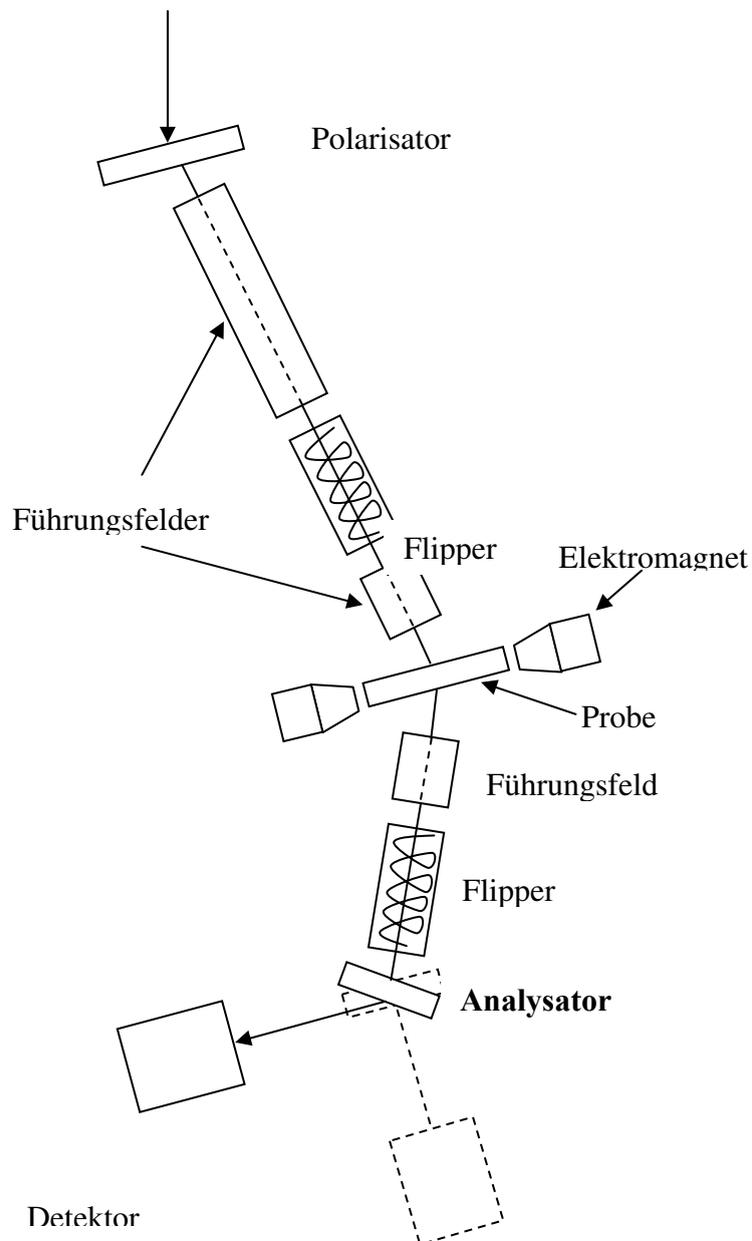


Abbildung X:

In Abbildung X ist der experimentelle Aufbau zur Polarisationsanalyse nach Moon, Riste und Koehler skizziert. Zunächst wird der einfallende Neutronenstrahl polarisiert. Es gibt verschiedene Möglichkeiten einen polarisierten Strahl zu erzeugen. Beispielsweise können Filter, die mit ^3He -Gas gefüllt sind, durch Absorption oder Auslöschung eines bestimmten Spinzustandes einen polarisierten Strahl in Transmission erzeugen. Eine weitere Möglichkeit bieten Superspiegel mit magnetischer Schichtstruktur. Durch Totalreflexion für einen Spinzustand wird der Strahl polarisiert. Die Polarisationsrichtung wird durch ein schwaches magnetisches Führungsfeld \vec{H} bis zum sogenannten Flipper beibehalten. Dieses Feld muß zum einen wesentlich stärker sein als das Magnetfeld der Erde oder die Streufelder aus der Umgebung und zum anderen schwach genug, um die Magnetisierung der Probe nicht zu beeinflussen. Die Richtungsänderung des Führungsfeldes erfolgt bei der Polarisationsanalyse adiabatisch. Das bedeutet, daß die Frequenz der Richtungsänderung wesentlich kleiner ist als die Larmorfrequenz des Neutrons. Das Neutron behält seine Präzession entlang der sich räumlich ändernden Feldlinien bei. Im sogenannten „*spin flipper*“ erfahren die Neutronenspins eine plötzliche Änderung des Feldes. Die Richtung des Spins wird um 180° gedreht.

Von besonderem Interesse sind die Polarisationsrichtungen, die senkrecht bzw. parallel zum Streuvektor \vec{Q} und zur Magnetisierung der Probe orientiert sind. Drei orthogonale Spulen sorgen dafür, daß die Polarisationsrichtung am Probenort in jede beliebige Richtung gedreht werden kann. Dadurch, daß die Polarisation der Neutronen am Ort der Probe durch ein zusätzliches \vec{H} -Feld gedreht wird und die diese durch Führungsfelder erhalten bleibt, kann beim Streuprozeß nur zwischen *spin-flip* und *nicht-spin-flip* unterschieden werden.

3.2.1 Kohärente Kernstreuung

In der ersten Bornschen Näherung ist der differentielle Streuquerschnitt bestimmt durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar} \right)^2 \left| \left\langle \vec{k}' S_z' \middle| V \middle| \vec{k} S_z \right\rangle \right|^2. \quad (\text{x})$$

Für reine Kernstreuung an einem Kern mit Kernspin $I = 0$ ist die Streuamplitude $A(\vec{Q})$ gegeben durch

$$A(\vec{Q}) = \langle S'_{(z)} | b(\vec{Q}) | S_{(z)} \rangle = b(\vec{Q}) \langle S'_{(z)} | S_{(z)} \rangle = \begin{cases} b(\vec{Q}) & \begin{cases} + \rightarrow + & (NSF) \\ - \rightarrow - & (NSF) \end{cases} \\ 0 & \begin{cases} + \rightarrow - & (SF) \\ - \rightarrow + & (SF) \end{cases} \end{cases} \quad (x)$$

Die Streulänge ist $b(\vec{Q}) = \sum_i b_i \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i)$.

Die Kernstreuung für Kerne mit Kernspin $I = 0$ ist rein *nicht-spin-flip* Streuung.

3.2.2 Magnetische Streuung

Die Streuamplitude für magnetische Streuung lautet:

$$A(\vec{Q}) = \left\langle S'_z \left| \frac{-\gamma_n r_0}{2\mu_B} \vec{\sigma} \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}) \right| S_z \right\rangle = \frac{-\gamma_n r_0}{2\mu_B} \sum_\alpha \left\langle S'_z \left| \underline{\sigma}_\alpha \right| S_z \right\rangle \vec{M}_{\perp\alpha}(\vec{Q}) \quad (X)$$

Hierbei stellen $\underline{\sigma}_\alpha$ die Pauli-Matrizen dar. Eingesetzt in den Ausdruck für die Streuamplitude liefert:

$$A(\vec{Q}) = \frac{-\gamma_n r_0}{2\mu_B} \times \begin{cases} \vec{M}_{\perp z}(\vec{Q}) \\ -\vec{M}_{\perp z}(\vec{Q}) \\ (\vec{M}_{\perp x}(\vec{Q}) - i\vec{M}_{\perp y}(\vec{Q})) \\ (\vec{M}_{\perp x}(\vec{Q}) + i\vec{M}_{\perp y}(\vec{Q})) \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} + \rightarrow + & (NSF) \\ - \rightarrow - & (NSF) \\ + \rightarrow - & (SF) \\ - \rightarrow + & (SF) \end{cases} \quad (x)$$

Im Gegensatz zur kohärenten Kernstreuung sind bei der magnetischen Streuung *spin-flip*-Prozesse beobachtbar. Die Neutronenpolarisation ist parallel zum externen Feld \vec{H} gewählt.

Die beiden Regeln für magnetische Streuung lauten:

1. *Spin-flip*-Prozesse werden beobachtet, wenn die Komponente $\vec{M}_\perp(\vec{Q})$ senkrecht zur Polarisationsrichtung der Neutronen liegt.
2. *Nicht-spin-flip*-Prozesse werden beobachtet, wenn die Komponente von $\vec{M}_\perp(\vec{Q})$ parallel zur Polarisation der Neutronen liegt.

3.2.3 Spin-inkohärente Kernstreuung

Wird das Neutron an einem Kern mit Kernspin $I \neq 0$ gestreut, so kann der Compoundkern sich entweder in Singulett- oder im Triplett-Zustand befinden. Der Neutronenspin ist dann parallel oder antiparallel zum Kernspin orientiert. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Streulängen: b_- und b_+ . Der Streulängenoperator ist $\underline{b} = A + B\sigma \cdot \underline{I}$. Die Streuamplitude ergibt sich zu:

$$A(\vec{Q}) = \langle S'_{(z)} | A + B\sigma \cdot \underline{I} | S_{(z)} \rangle = \begin{cases} A - BI_z & \begin{cases} + \rightarrow + & (NSF) \\ - \rightarrow - & (NSF) \end{cases} \\ B(I_x - iI_y) & \begin{cases} + \rightarrow - & (SF) \\ - \rightarrow + & (SF) \end{cases} \end{cases} \quad (x)$$

1/3 des spin-inkohärenten Anteils der Kernstreuung ist *nicht-spin-flip* Streuung.

2/3 des spin-inkohärenten Anteils der Kernstreuung ist *spin-flip* Streuung, unabhängig von der Richtung eines externen Feldes H .

3.2.4 Regeln der Separation

Wird die magnetische Streuung vernachlässigt, so gilt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{kohärent}}} = \frac{d\sigma^{NSF}}{d\Omega} - \frac{1}{2} \frac{d\sigma^{SF}}{d\Omega}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{spin-inkohärent}}} = \frac{3}{2} \frac{d\sigma^{SF}}{d\Omega}$$

Ist ein Teil der Streuung magnetischen Ursprunges, erfordert dies eine Variation des \vec{H} -Feldes (senkrecht und parallel zum Streuvektor), um den magnetischen WQS zu trennen. Der magnetische WQS ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\text{mag}}} = 2 \left(\frac{d\sigma^{NSF}}{d\Omega_{\perp}} - \frac{d\sigma^{NSF}}{d\Omega_{\parallel}} \right) = 2 \left(\frac{d\sigma^{SF}}{d\Omega_{\parallel}} - \frac{d\sigma^{SF}}{d\Omega_{\perp}} \right)$$

Die paramagnetische Streuung ist gegeben durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}_{para} = 2 \left(\frac{d\sigma^{SF}}{d\Omega_{XX}} + \frac{d\sigma^{SF}}{d\Omega_{YY}} + \frac{d\sigma^{SF}}{d\Omega_{ZZ}} \right) = -$$

5.4 Ergebnisse und Diskussion

Die Streuung mit Neutronen ergab bei allen untersuchten Proben kein Maximum der Intensität in Vorwärtsrichtung. Es handelt sich somit bei diesen Kobaltoxiden nicht um Ferromagnete. Die Intensitätsverteilungen zeigen einen flachen Verlauf in Vorwärtsrichtung. Dieses Verhalten ist typisch für antiferromagnetisch geordnete Substanzen.

5.4.1 $\text{CaBaCo}_3\text{AlO}_7$

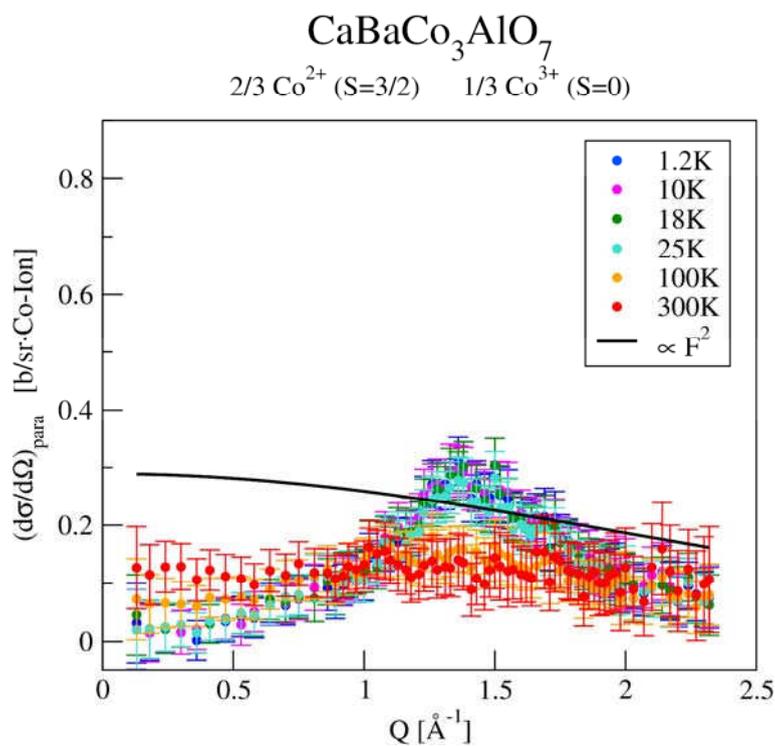


Abbildung X

In [Abbildung X1](#) ist der differentielle Wirkungsquerschnitt der paramagnetischen Streuung $(d\sigma/d\Omega)_{\text{para}}$ in Abhängigkeit vom Betrag des Wellenvektors Q bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Eine Winkelabhängigkeit der magnetischen Streuung ist bei $T = 300\text{K}$ noch nicht zu erkennen. [Eine Korrelation zwischen den Spins liegt bei Raumtemperatur noch nicht vor.](#) Bei Temperaturen von $T = 100\text{K}$ und darunter kommt es zur Ausbildung einer Erhebung, die mit sinkender Temperatur ausgeprägter wird. Die Intensität des diffusen Peaks beträgt $\approx 0,3 \text{ b/sr}\cdot\text{Co-Ion}$ bei der tiefsten gemessenen Temperatur $T = 1,2\text{K}$. Eine magnetische Fernordnung stellt sich selbst bei dieser Temperatur nicht ein.

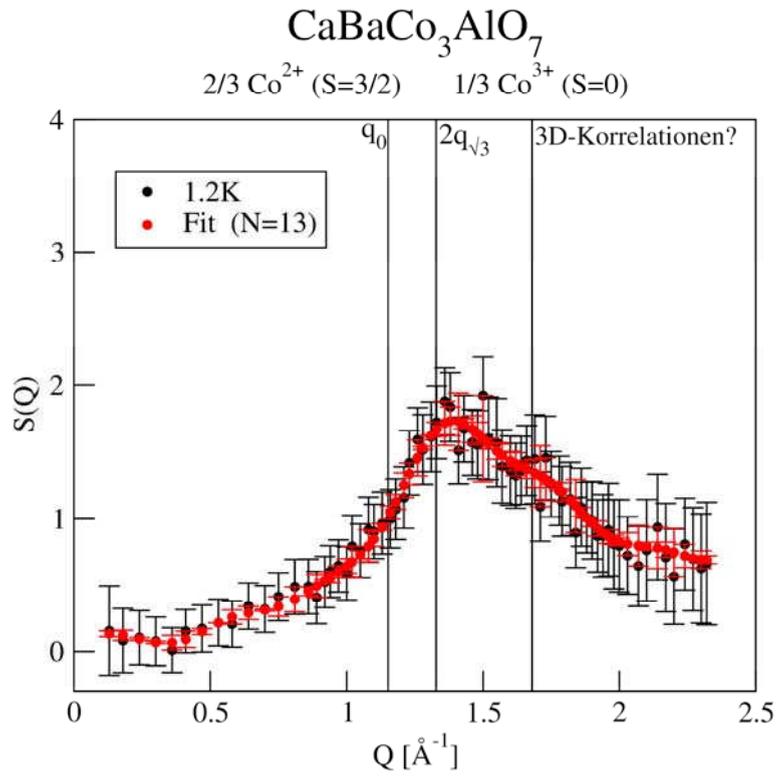
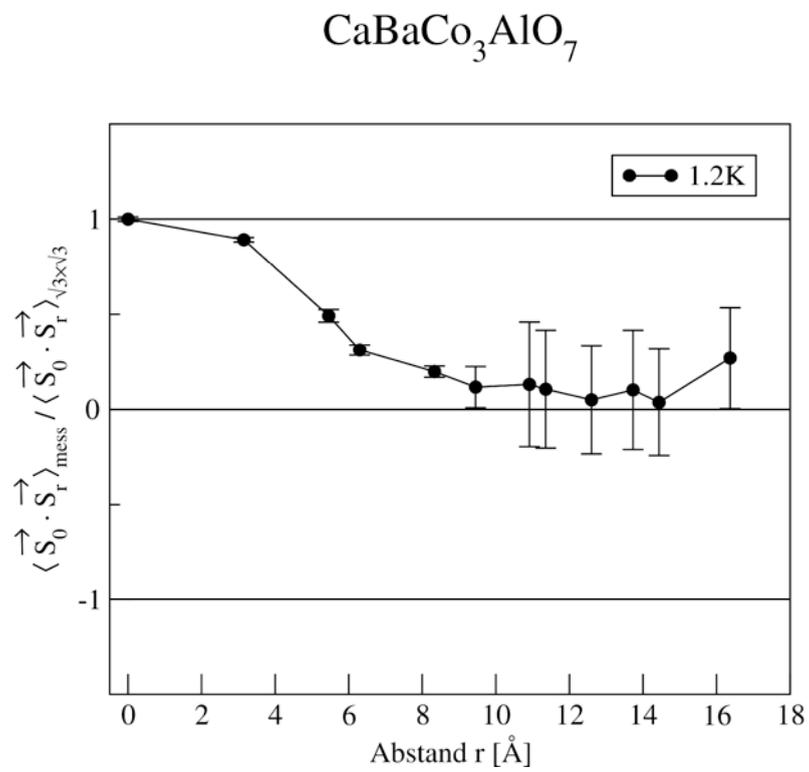
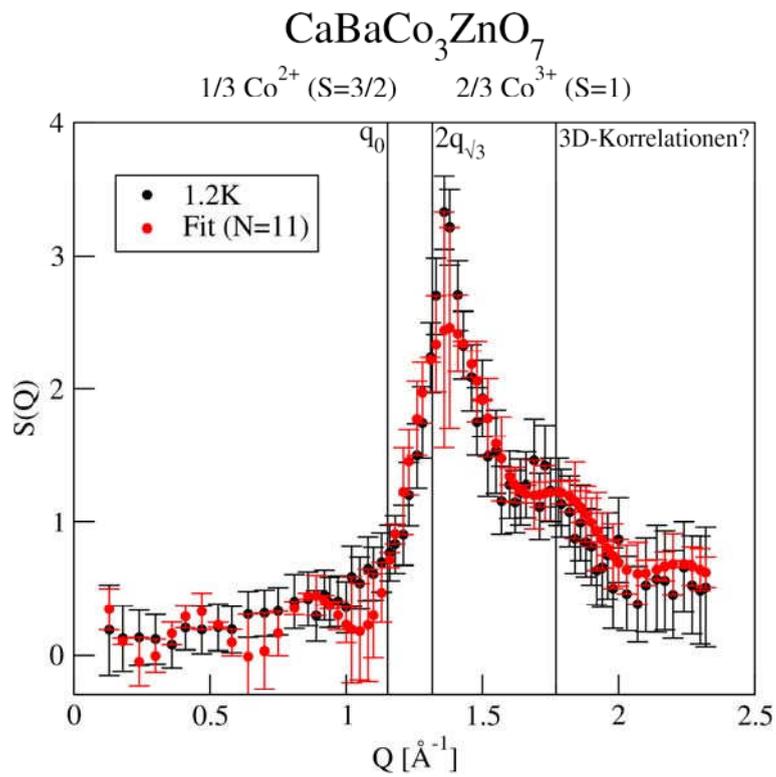
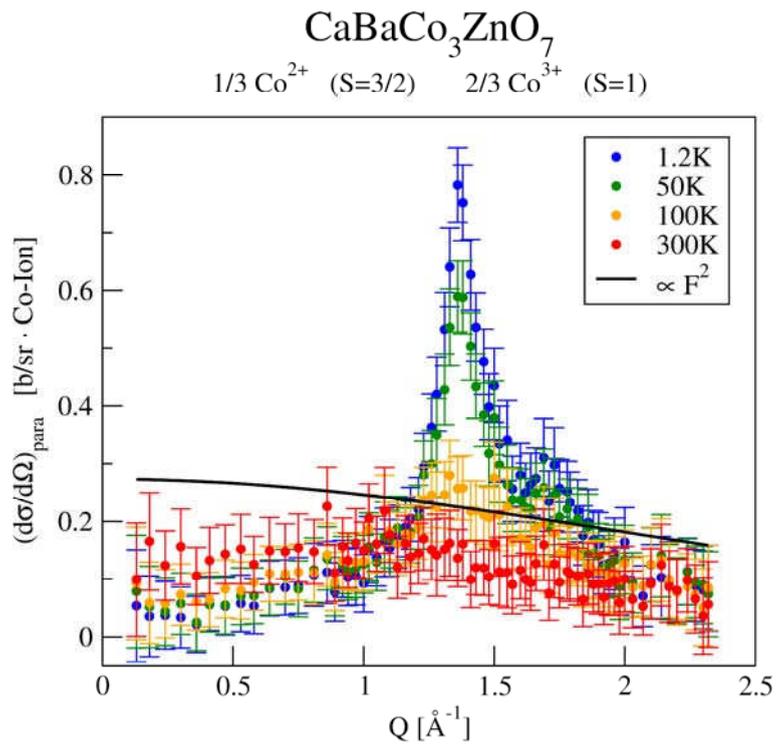
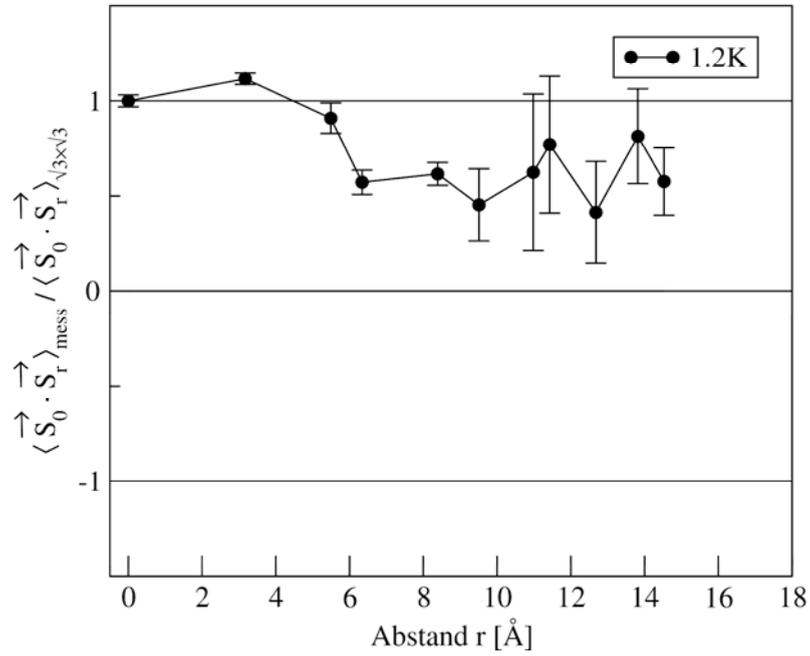


Abbildung X

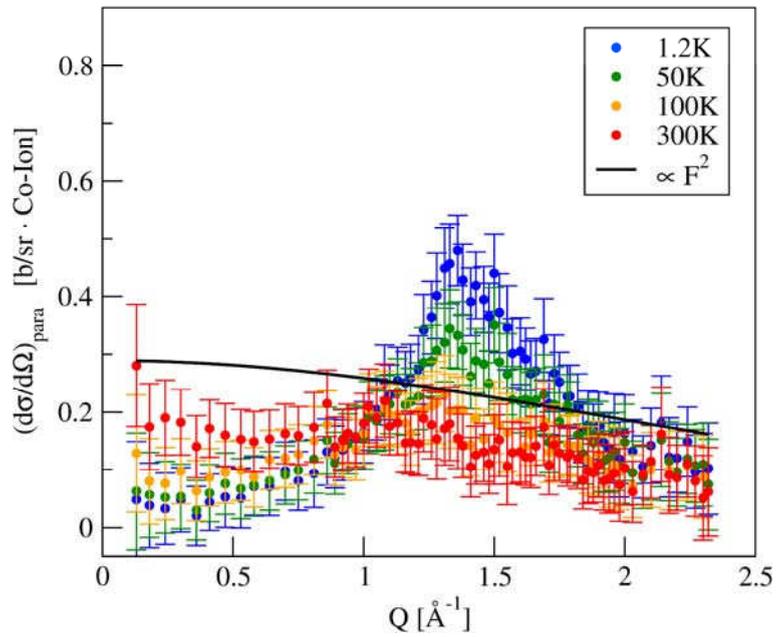
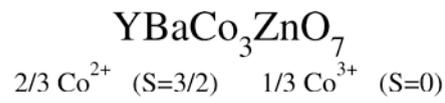


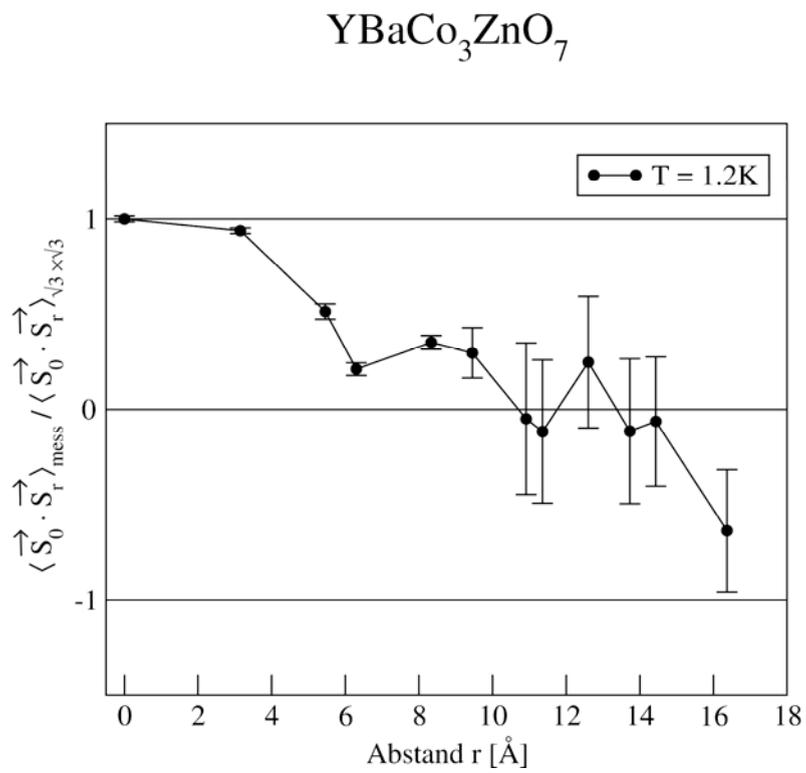
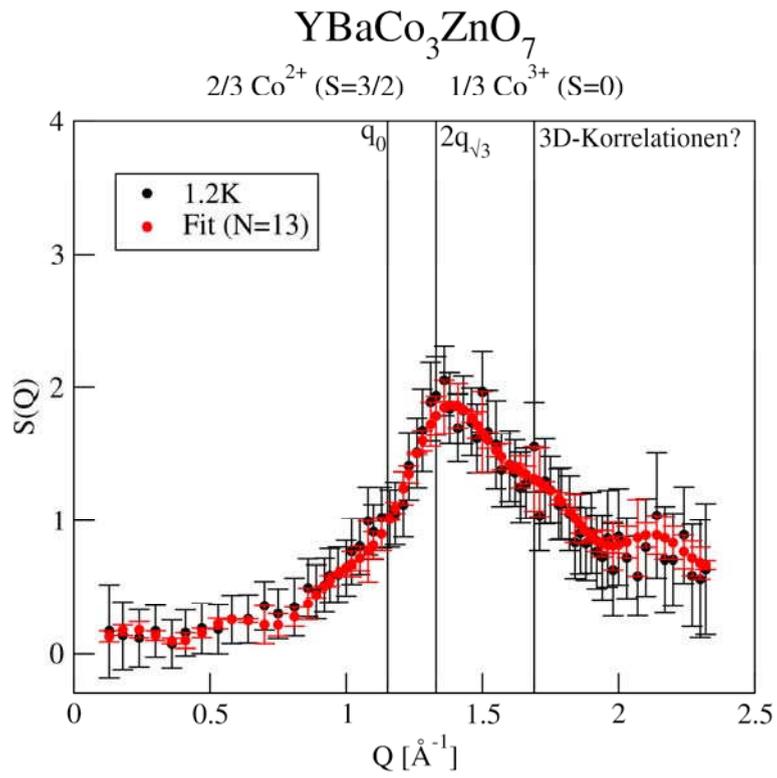
5.4.2 $\text{CaBaCo}_3\text{ZnO}_7$ 

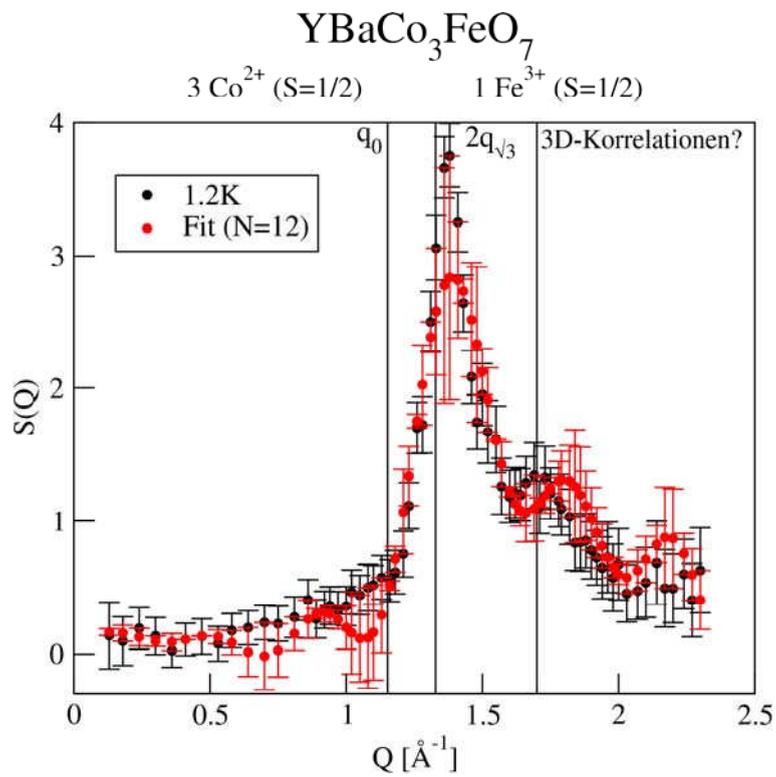
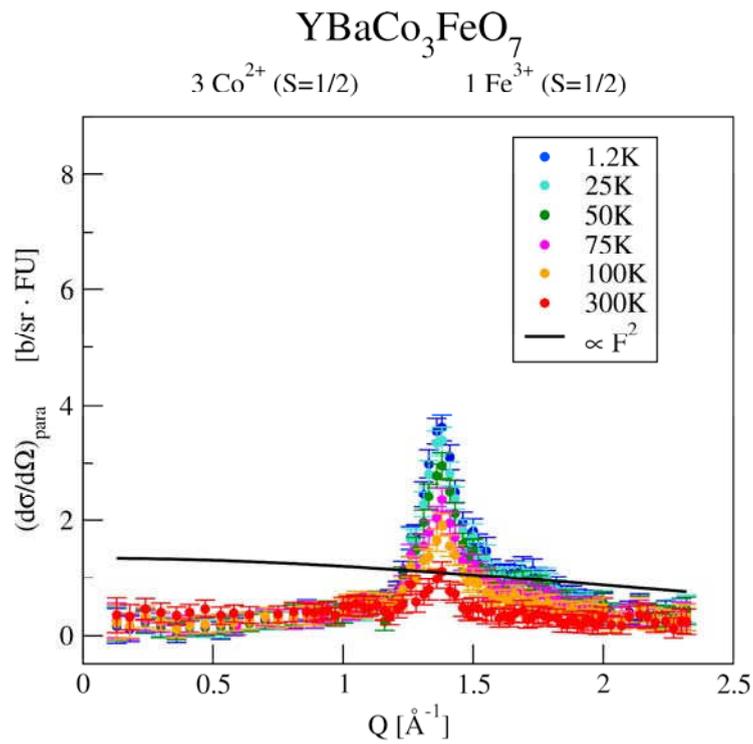
CaBaCo₃ZnO₇



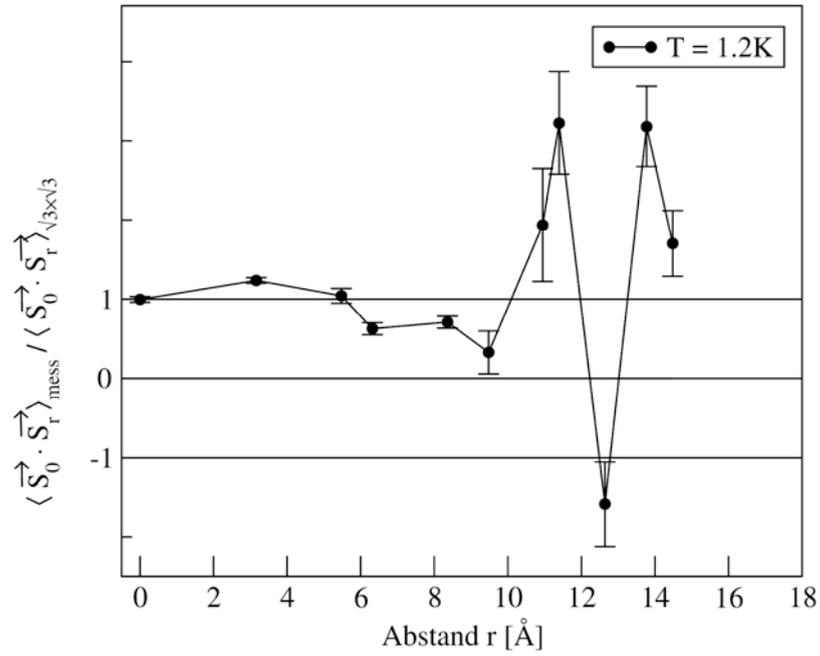
5.4.3 YBaCo₃ZnO₇





5.4.4 $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$ 

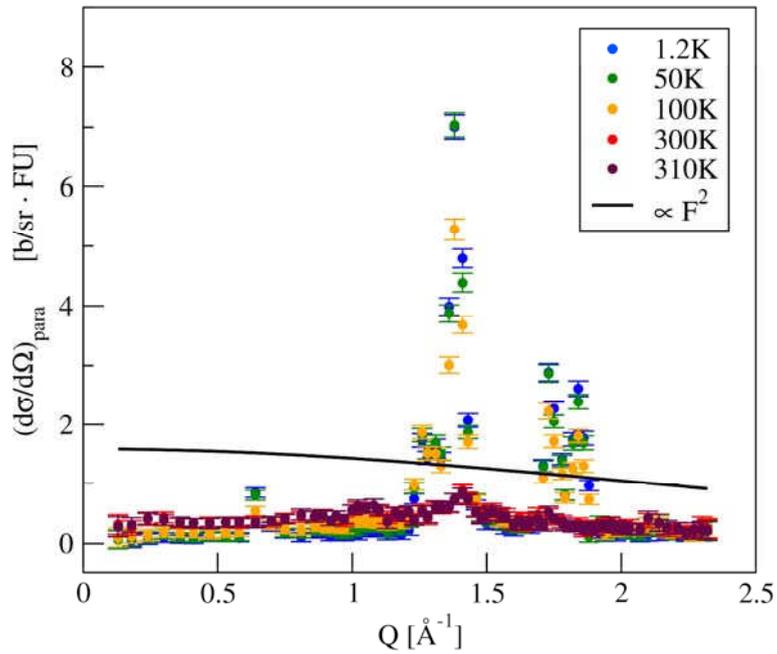
YBaCo₃FeO₇



5.4.5 CaBaCo₃FeO₇

CaBaCo₃FeO₇

2 Co²⁺ (S=1/2) 1 Co³⁺ (S=0) 1 Fe³⁺ (S=5/2)



6 Messungen der spezifischen Wärmekapazität

6.1 Aufbau des PPMS

Die Messungen der spezifischen Wärmekapazität wurden mit dem Physical Property Measurement System (PPMS) der Firma Quantum Design durchgeführt. Das System mißt die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p.$$

Hierbei wird die der Probe zugeführte und abgeführte Wärme geregelt. Die daraus resultierende Temperaturänderung in der Probe wird währenddessen überprüft. Im Zuge der Messung wird eine bekannte Wärmemenge bei konstantem Strom für eine festgelegte Zeit angewendet. Dieser Heizperiode folgt eine Abkühlperiode.

Die Abbildung X zeigt den Aufbau der Kalorimeter-Scheibe (Puck). Die thermischen Kontakte der zu untersuchenden Substanz und der Plattform sind skizziert.

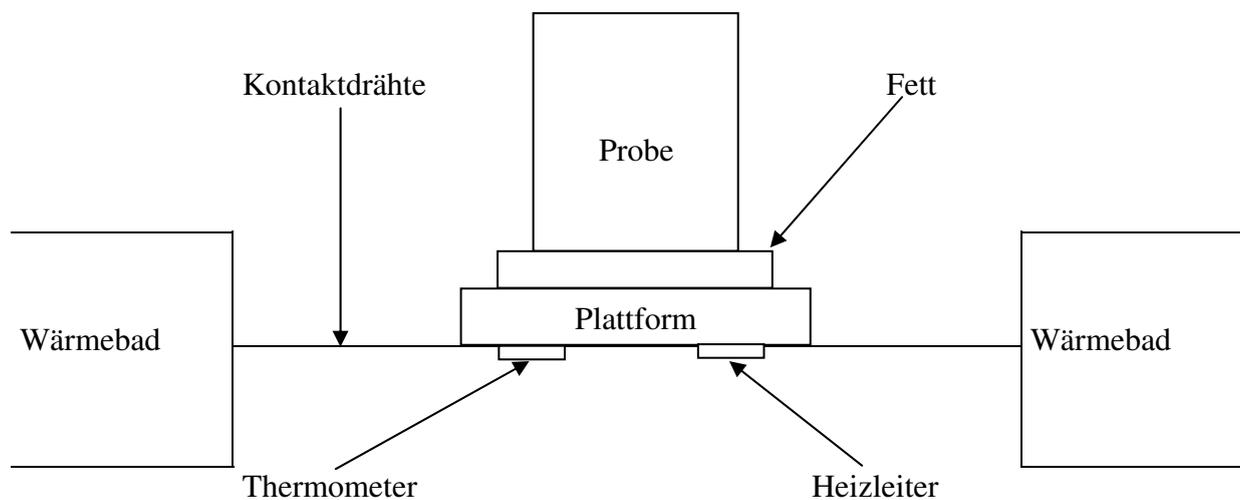


Abbildung X: Aufbau des Physical Property Measurement System (PPMS).[x]

Die Kalorimeter-Scheibe besitzt einen Heizleiter für die Plattform, ein Plattform-Thermometer und ein Puck-Thermometer. Letzteres mißt die Temperatur des Pucks. Diese Temperatur stellt das Wärmebad des Kalorimeters dar. Ein eng anliegender thermischer Strahlungsschutzschild umgibt die Kalorimeter-Scheibe.

Der Heizleiter und das Plattform-Thermometer, welches die Temperatur der Plattform und damit der Probe anzeigt, sind an den Boden der Plattform angeschlossen. Dünne, kurze Kontaktdrähte stellen zum einen den elektrischen Kontakt zum Heizleiter und zum

Thermometer her, zum anderen sorgen sie für den thermischen Kontakt der Plattform. Die Probe wird durch eine dünne Schicht Apiezon N-Fett mit der Plattform thermisch verbunden. Dieses spezielle Fett verfügt über eine ausreichende thermische Leitfähigkeit bei Messungen unterhalb der Raumtemperatur und ist zudem genügend adhäsiv, um die Probe auf der Plattform zu halten. Um schwankende thermische Verbindungen durch Restgas zu eliminieren, werden die Messungen im Vakuum durchgeführt. Turbo-Pumpen oder Hochvakuum-Kryopumpen erzielen das notwendige Vakuum von $p \approx 1mTorr$ bzw. $p \approx 0,01mTorr$. Die thermische Leitfähigkeit zwischen Probenplattform und Wärmebad wird mit Hilfe der Pumpen vollkommen durch die Leitfähigkeit der Drähte geregelt. Der Puck wird in die Probenkammer des PPMS eingesetzt und steht mit der Grundfläche in thermischem Kontakt.

6.2 Präparation der Proben

Der Verlauf der spezifischen Wärmekapazität wurde von folgenden Proben gemessen: $YBaCo_4O_7$, $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$, $CaBaCo_3AlO_7$, $CaBaCo_3FeO_7$, $CaBaCo_3ZnO_7$, $YBaCo_3FeO_7$ und $YBaCo_3ZnO_7$. Für die Messung mußten die Substanzen in Form von Pellets vorliegen. Die Herstellung der Pellets erfolgte in einer hydraulischen Presse. Dazu habe ich jede in Pulverform vorliegende Zusammensetzung in einem Zylinder mit $6mm$ Durchmesser für fünf Minuten bei einem Druck von $20kN$ gepreßt. Der Kolben wurde mit Glycerin bestrichen, um ein Anhaften des Pulvers zu verhindern. Nach dem Pressen erfolgte die Reinigung der Proben mit Isopropanol. Das Sintern der Pellets geschah in einem Kammerofen L9/SH der Firma Nabertherm. Dabei wurden die gepreßten Tabletten jeder Substanz auf ein Platinblech gegeben. Der Ofen wurde derart eingestellt, daß die jeweilige Sintertemperatur innerhalb von vier Stunden erreicht wurde. In Tabelle [AX](#) sind die unterschiedlichen Sintertemperaturen aufgeführt. Die Proben wurden dann für weitere vier Stunden der Sintertemperatur ausgesetzt. Die Geschwindigkeit der Abkühlung auf $T = 40^\circ C$ betrug $300^\circ C/h$. Bei dieser langsamen Abkühlung kann es in allen Zusammensetzungen im Temperaturbereich $300^\circ C \leq T \leq 400^\circ C$ zur Sauerstoffaufnahme kommen. Der Sauerstoff-Gehalt des gesinterten $CaBaCo_3FeO_7$, sowie des $YBaCo_3FeO_7$ wurden in der Zentralabteilung für Chemische Analysen des Forschungszentrums Jülich mit Hilfe der Heißextraktion im Heliumgasstrom und anschließender IR-Spektroskopie bestimmt. Die Analyse von $CaBaCo_3FeO_7$ ergab einen Sauerstoff-Gehalt von $21,98 \pm 0,24$ Gewichtsprozent, entsprechend einer Zunahme um den Faktor 1,025 pro Formeleinheit. Der Anteil des Sauerstoffs in $YBaCo_3FeO_7$ war $20,35 \pm 0,23$

Gewichtsprozent. Das bedeutet eine Aufnahme um den Faktor 1,037. Um diese Sauerstoffaufnahmen wieder rückgängig zu machen, wurden alle Substanzen einer weiteren Wärmebehandlung unterzogen. Dabei verblieben die Proben für 18 Stunden auf $T = 900^\circ\text{C}$ und wurden anschließend bei dieser Temperatur aus dem Kammerofen entnommen.

Für die Anpassung der Probengeometrie an den Probenhalter des PPMS, habe ich die Pellets mit einer Diamantsäge in quaderförmige Stücke zerlegt. Diese Geometrie dient dazu, den Untergrund so gering wie möglich zu halten. Die Massen der Quader sind in Tabelle [AX](#) aufgeführt.

6.3 Durchführung

Zur Messung der spezifischen Wärmekapazität wurde das „Zwei-Tau-Modell“ zugrunde gelegt. Dieses berücksichtigt den thermischen Kontakt zwischen Probe und Plattform. Weitere Angaben hierzu befinden sich im Manual des PPMS [[X](#)].

Der Meßbereich erstreckte sich für alle Substanzen von $T = 300\text{K}$ bis $T = 2\text{K}$. Für tiefere Temperaturen wäre eine Modifikation des PPMS-Aufbaus erforderlich gewesen. Für höhere Temperaturen hätte ein anderes Fett benutzt werden müssen. Die Erfassung der Daten über diesen Temperaturbereich erfolgte mit variierenden Temperaturschritten für die jeweilige Probe.

6.3 Ergebnisse und Diskussion

6.3.1 Debye-Temperatur

Die Debye-Temperatur θ_D ist die Temperatur, oberhalb derer sämtliche Moden angeregt sind. Für Temperaturen $T < \theta_D$ beginnen einzelne Moden auszufrieren. Sie kann als Maß für die „Steifigkeit eines Kristalls“ angesehen werden. Die Debye-Temperatur ist umso größer, je höher die mittleren Schwingungsfrequenzen sind:

$$k_B \theta_D = \hbar \omega_D.$$

Diese Frequenzen sind im Mittel proportional zu $1/\sqrt{m}$. Daraus folgt, daß die Debye-Temperatur umso höher ist, je geringer die Masse des Kristalls ist und je stärker die Bindungen im Kristall sind.

Zur Berechnung der Debye-Temperatur θ_D habe ich einen nichtlinearen Fit der Auftragung C_p/T vs. T^2 im Tieftemperaturbereich ($T \leq 10\text{K}$) durchgeführt. Der Fit wird durch die

Funktion $y = ax^b$ mit $b = 1$ beschrieben. Das Debye-Modell bei tiefen Temperaturen liefert für den Grenzfall $T \rightarrow 0$ folgenden Ausdruck für die spezifische Wärmekapazität C [X]:

$$C_{T \rightarrow 0} = N_A n k_B \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T^3}{\theta_D^3} \right). \quad (\text{x})$$

Die Debye-Temperatur berechnet sich aus dem Fit-Ergebnis durch die Gleichung:

$$a = N_A n k_B \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{1}{\theta_D^3} \right). \quad (\text{x})$$

Dabei bezeichnet n die Anzahl der Atome pro Formeleinheit. Für alle Proben ist $n = 13$. Die Debye-Temperaturen sind in Tabelle X aufgeführt.

6.3.2 Schallgeschwindigkeit

Die Schallgeschwindigkeit v_s der Proben berechnet sich nach der Formel [X]:

$$v_s = \frac{k_B \theta_D}{\hbar \cdot (6 \cdot \pi^2 N)^{1/3}}. \quad (\text{x})$$

Hier ist N die Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen. Die Schallgeschwindigkeiten der Substanzen zeigt Tabelle X.

Tabelle X: Debye-Temperaturen und Schallgeschwindigkeiten

Zusammensetzung	θ_D [K]	v_s [ms ⁻¹]
YBaCo ₄ O ₇	228	1820
Y _{0,5} Ca _{0,5} BaCo ₄ O ₇	236	1890
CaBaCo ₃ AlO ₇	227	1810
CaBaCo ₃ FeO ₇	262	2100
CaBaCo ₃ ZnO ₇	237	1900
YBaCo ₃ FeO ₇	283	2280
YBaCo ₃ ZnO ₇	213	1710

Die Proportionalität zwischen Debye-Temperatur und der Masse ist in erster Näherung für die Substanz YBaCo₃ZnO₇ gegeben: YBaCo₃ZnO₇ hat die höchste molare Masse aller Proben

und besitzt die niedrigste Schallgeschwindigkeit. Bei den übrigen Proben besteht dieser Zusammenhang nicht. Möglicherweise spielen unterschiedliche Bindungsstärken eine Rolle. Hinzu kommt, daß es sich bei dem Debye-Modell um ein relativ grobes Modell handelt.

6.3.2 Spezifische Wärmekapazität

Alle untersuchten Substanzen zählen zu den Halbleitern. Der Einfluß der Wärmekapazität der Leitungselektronen kann vernachlässigt werden.

Die gesamte Schwingungsenergie E in einem Festkörper wird bestimmt durch die Zustandsdichte $g(\omega)$:

$$E = \int_0^{\infty} g(\omega) \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta \hbar\omega) - 1} d\omega. \quad (\text{x})$$

Für β gilt: $\beta = \frac{1}{k_B T}$

Die spezifische Wärmekapazität C ist die partielle Ableitung der Schwingungsenergie nach der Temperatur:

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = k_B \int_0^{\infty} g(\omega) \frac{(\beta \hbar\omega)^2 \exp(\beta \hbar\omega)}{(\exp(\beta \hbar\omega) - 1)^2} d\omega. \quad (\text{x})$$

Im Grenzfall hoher Temperaturen ist der klassische Wert der spezifischen Wärmekapazität nach der Regel von Dulong und Petit

$$C_{D-P} = 3Nk_B \quad (\text{x})$$

für die Proben berechnet worden. Mit $N = N_A \cdot (\text{Anzahl der Atome/Formeleinheit})$ beträgt die spezifische Wärmekapazität für alle Proben $C_{D-P} = 324,28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Einstein-Modell:

In Einsteins Modell führen die einzelnen Atome unabhängige harmonische Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage aus. Die Energie dieser Oszillatoren ist quantisiert. Unter der Annahme, daß alle Atome des Festkörpers mit einer einzigen Frequenz ω_E , der Einstein-Frequenz, schwingen, folgt für die Zustandsdichte

$$g(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E). \quad (\text{X})$$

Die Einstein-Temperatur ist

$$\theta_E = \frac{\hbar \cdot \omega_E}{k_B}. \quad (\text{X})$$

Aus (X) folgt die spezifische Wärmekapazität nach Einstein:

$$C_E = 3Nk_B \frac{\exp(\theta_E/T) \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2}{(\exp(\theta_E/T) - 1)^2}. \quad (\text{X})$$

Für $T \ll \theta_E$ ist $C_E \propto \exp(-1/T)/T^2$. Das Einstein-Modell betrachte die Atome als unabhängige Oszillatoren. Der Einfluß von Bindungen wird nicht in Betracht gezogen.

Debye-Modell:

Debye ging davon aus, daß die Schallgeschwindigkeit v_s für jede Polarisationsrichtung unterhalb einer cutoff-Frequenz ω_D konstant ist. Für höhere Frequenzen existieren keine Schwingungsmoden mehr. Die Zustandsdichte $g(\omega)$ ist dann proportional zu ω^2 . Die spezifische Wärmekapazität nach Debye ist gegeben durch

$$C_D = 9Nk_B (T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (\text{X})$$

Für Temperaturen $T \ll \theta_D$ ist $C_D \propto T^3$. Das Debye-Modell ist für Festkörper mit einem Atom pro Einheitszelle für alle Temperaturen anwendbar. [X]

Fit-Modell

Komplexere Einheitszellen erfordern ein realistischeres Modell, das akustische und optische Phononen in Betracht zieht. Dabei entsprechen die akustischen Phononen niederenergetischen Schwingungsmoden, d.h., Moden, die eine kollektive Bewegung der Atome beschreiben. Optische Phononen entsprechen höherenergetischen Schwingungsmoden. Hierbei handelt es sich um mehr lokalisierte Moden. Der Beitrag der akustischen Moden bestimmt die Zustandsdichte und die spezifische Wärmekapazität bei niedrigen Energien und tiefen Temperaturen. Die optischen Phononen sind zunehmend maßgebend bei hohen Energien und Temperaturen.

Der Unterschied zwischen Debye-Modell und Einstein-Modell und dem hier angewendeten komplexeren Modell entspringt der unterschiedlichen Zustandsdichte der Phononen. [X]

Der Verlauf der spezifischen Wärmekapazität im Temperaturbereich $300K \leq T \leq 2K$ wird durch die Fit-Funktion

$$C_{p,Modell}(x) = a \cdot C_{p,D}(x, \theta_D) + b \cdot C_{p,E1}(x, \theta_{E1}) + c \cdot C_{p,E2}(x, \theta_{E2}) \quad (X)$$

gut beschrieben. Hierbei handelt es sich um ein rein phänomenologisches Modell [X]. Neben der Debye-Temperatur θ_D ist die spezifische Wärmekapazität von zwei Einstein-Temperaturen θ_{E1} und θ_{E2} abhängig. Das zuvor angewandte Modell mit der Debye-Temperatur und nur einer Einstein-Temperatur bringt keine genügende Anpassung.

Für die Berechnung der Fitfunktion wurde ein Programm verwendet. (Anhang X).

Die folgenden Abbildungen zeigen die gemessene spezifische Wärmekapazität C_p in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Anpassung dieser Daten an das Fit-Modell stellt die Kurve $C_{p,Modell}$ dar. Die Anteile der Fitfunktion $a \cdot D_{p,D}$, $b \cdot D_{p,E1}$, $c \cdot D_{p,E2}$ sind ebenfalls eingezeichnet.

Die Fitparameter a , b und c , sowie die Debye-Temperatur θ_D und die Einstein-Temperaturen θ_{E1} und θ_{E2} sind in Tabelle X zusammengefaßt.

Tabelle X: Fitparameter

	a	b	c	θ_D	θ_{E1}	θ_{E2}	$\frac{a \cdot \theta_D + b \cdot \theta_{E1} + c \cdot \theta_{E2}}{a+b+c}$ [K]	a+b+c [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
YBaCo₄O₇	9,14 ± 0,08	12,14 ± 0,08	10,95 ± 0,25	148 ± 1,3	722 ± 13	274 ± 4	406,9	32,2 ± 0,3
Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo₄O₇	8,59 ± 0,07	12,45 ± 0,04	10,38 ± 0,07	147,6 ± 1,2	677 ± 5	255 ± 2	392,9	31,4 ± 0,1
CaBaCo₃AlO₇	7,49 ± 0,07	12,87 ± 0,08	8,84 ± 0,19	138,8 ± 1,2	641 ± 10	256 ± 4	375,8	29,2 ± 0,2
CaBaCo₃FeO₇	7,64 ± 0,5	12,41 ± 0,57	9,43 ± 1,4	144,4 ± 6,9	562 ± 43	242 ± 21	351,2	29,5 ± 1,6
CaBaCo₃ZnO₇	7,69 ± 0,05	11,84 ± 0,04	9,98 ± 0,07	137,1 ± 0,8	582 ± 4	235 ± 2	348,8	29,5 ± 0,1
YBaCo₃FeO₇	7,84 ± 0,05	13,72 ± 0,05	7,94 ± 0,12	175 ± 1	680 ± 5	294 ± 3	442	29,5 ± 0,1
YBaCo₃ZnO₇	8,82 ± 0,06	12,13 ± 0,05	9,6 ± 0,1	141 ± 1	664 ± 7	257 ± 3	385,1	30,6 ± 0,0

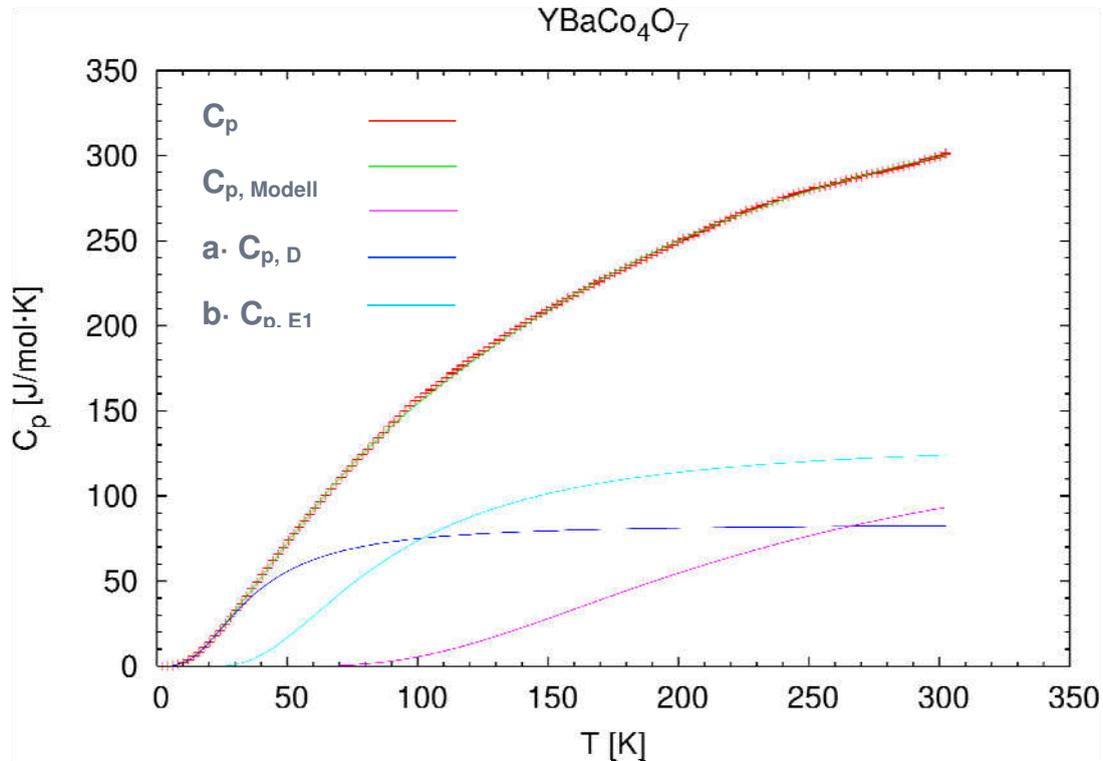
6.3.2.1.1 YBaCo₄O₇

Abbildung X

Die gemessene spezifische Wärmekapazität C_p erreicht bei Raumtemperatur noch nicht den nach Dulong und Petit zu erwartenden klassischen Wert von $C_{V,D-P} = 324,28 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die Daten der Neutronenstreuung zeigen einen Ordnungsübergang bei $T = xy$ an [Werners Messungen]. Der auf einen Ordnungsübergang hinweisende λ -förmige Verlauf in der spezifischen Wärmekapazität ist bei dieser Substanz nur schwach zu erkennen. Eine Erklärung dafür könnte der polykristalline Aufbau der Probe sein. Ein leichte Erhebung ist im Temperaturbereich $90 \text{ K} \leq T \leq 117 \text{ K}$ zu erkennen. Nach Chapon et al. [X] findet der Übergang zu einer langreichweitigen magnetischen Ordnung bei $T = 110 \text{ K}$ statt. Diese Übergangstemperatur hängt jedoch empfindlich von der Präparation der Probe ab. Für den Fit wurde der Temperaturbereich $90 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$ ausgespart. Die angepaßten Daten ergeben eine Debye-Temperatur von $\theta_D = (148 \pm 1) \text{ K}$. Die Einstein-Temperaturen betragen $\theta_{E1} = (720 \pm 13) \text{ K}$ und $\theta_{E2} = (274 \pm 4) \text{ K}$. Die entsprechenden Frequenzen sind $\omega_D = 19 \text{ THz}$, $\omega_{E1} = 95 \text{ THz}$ und $\omega_{E2} = 36 \text{ THz}$. Die Frequenz ω_{E2} kann den zahlreichen Metall-Sauerstoff-Bindungen in diesen Systemen zugesprochen werden.

Die Fit-Kurve dient als Untergrund für die Bestimmung des magnetischen Anteils $C_{p,mag}$ in der spezifischen Wärmekapazität [X]. Der Verlauf der von $C_{p,mag}$ ist im folgenden Diagramm [X] dargestellt.

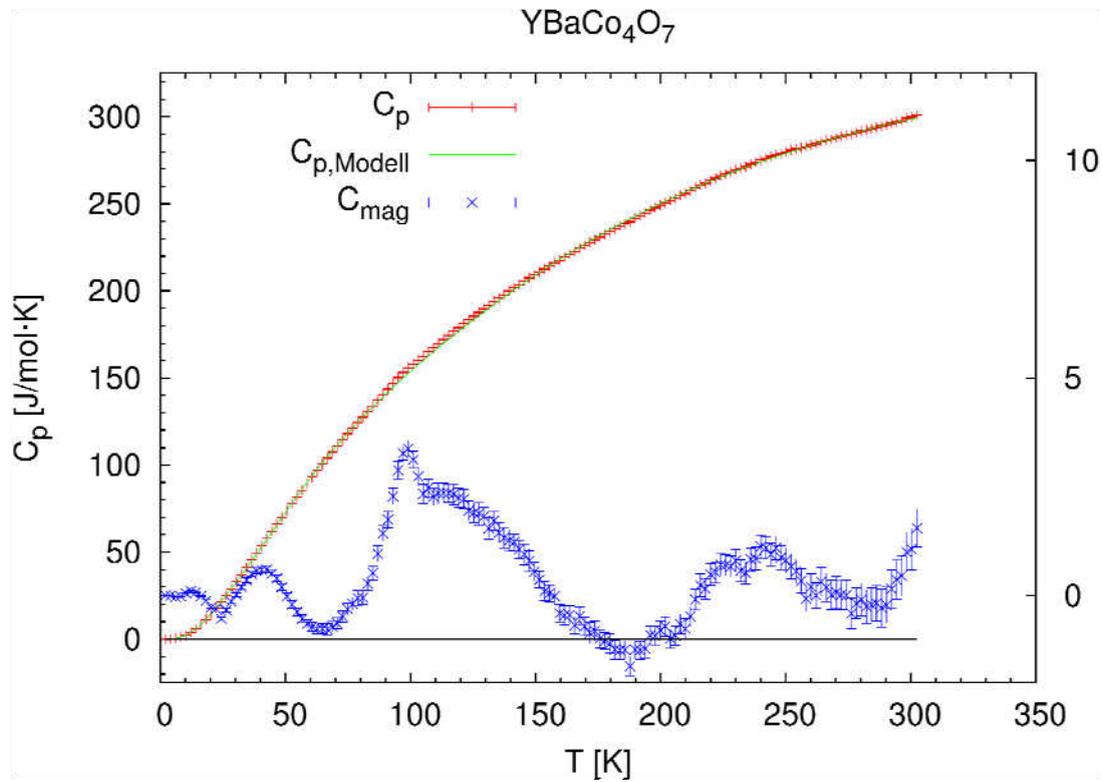


Abbildung X

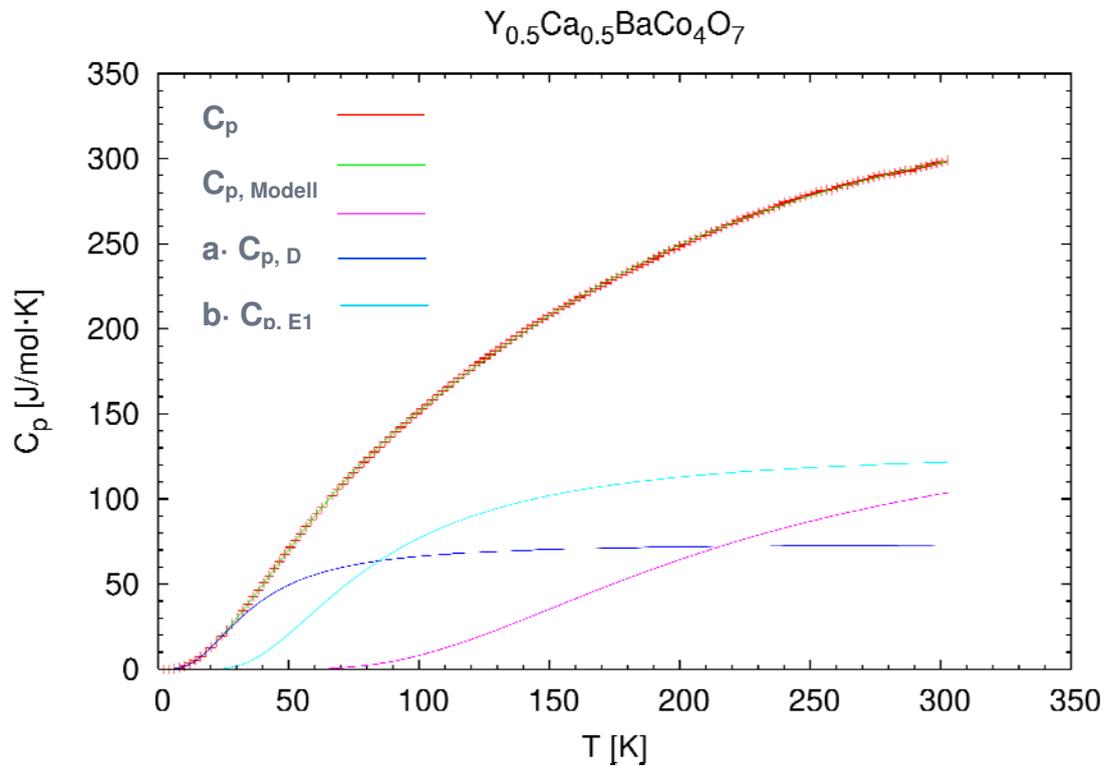
6.3.2.1.2 $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ 

Abbildung X

Auch diese Substanz erreicht bei Raumtemperatur den klassischen Wert für die spezifische Wärmekapazität nicht. Im Gegensatz zu $YBaCo_4O_7$ findet bei $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ kein Ordnungsübergang statt. Die aus dem Fit resultierenden Temperaturen sind: $\theta_D = (148 \pm 1)K$, $\theta_{E1} = (677 \pm 5)K$ und $\theta_{E2} = (255 \pm 2)K$. Die Frequenzen liegen bei $\omega_D = 19THz$, $\omega_{E1} = 89THz$ und $\omega_{E2} = 33THz$.

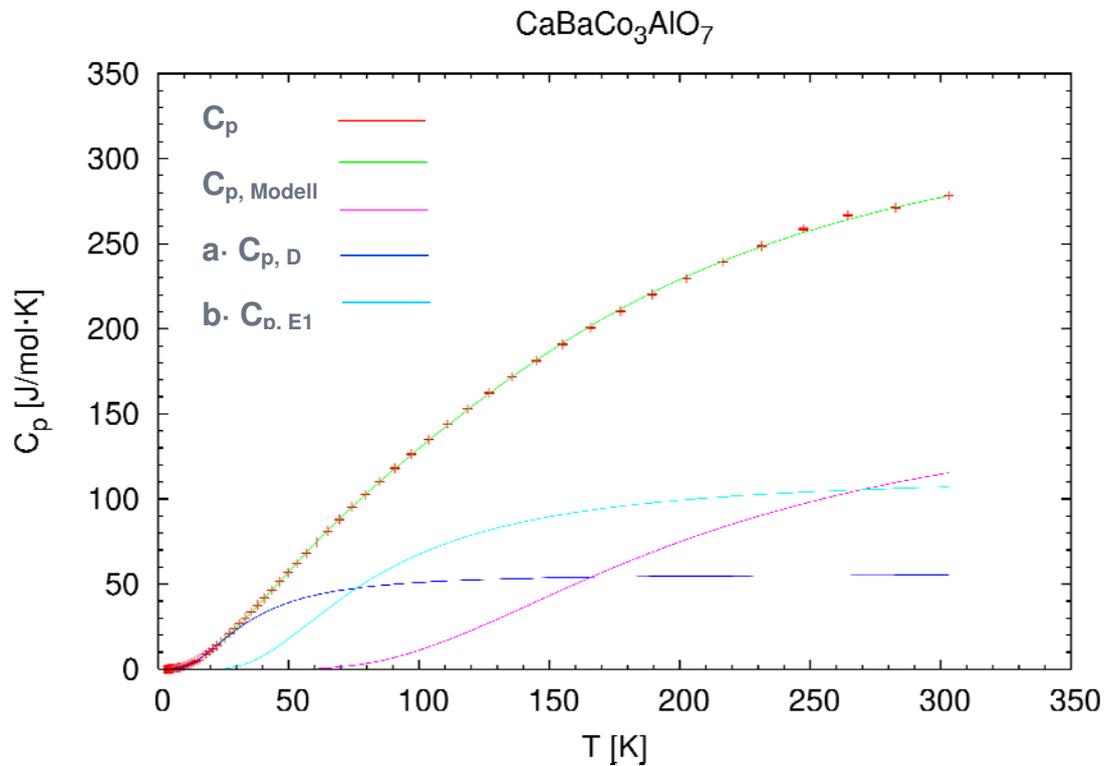
6.3.2.1.3 CaBaCo₃AlO₇

Abbildung X

Dieses System zeigt auch keine Erhebung in der spezifischen Wärmekapazität. Es bleibt selbst bei tiefsten Temperaturen ($T \leq 2K$) magnetisch ungeordnet. Bei Raumtemperatur beträgt $C_p = 275 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Aus der Anpassung ergeben sich die Temperaturen $\theta_D = (139 \pm 1)K$, $\theta_{E1} = (641 \pm 10)K$ und $\theta_{E2} = (256 \pm 4)K$ und damit die Frequenzen $\omega_D = 18 \text{ THz}$, $\omega_{E1} = 84 \text{ THz}$ und $\omega_{E2} = 34 \text{ THz}$.

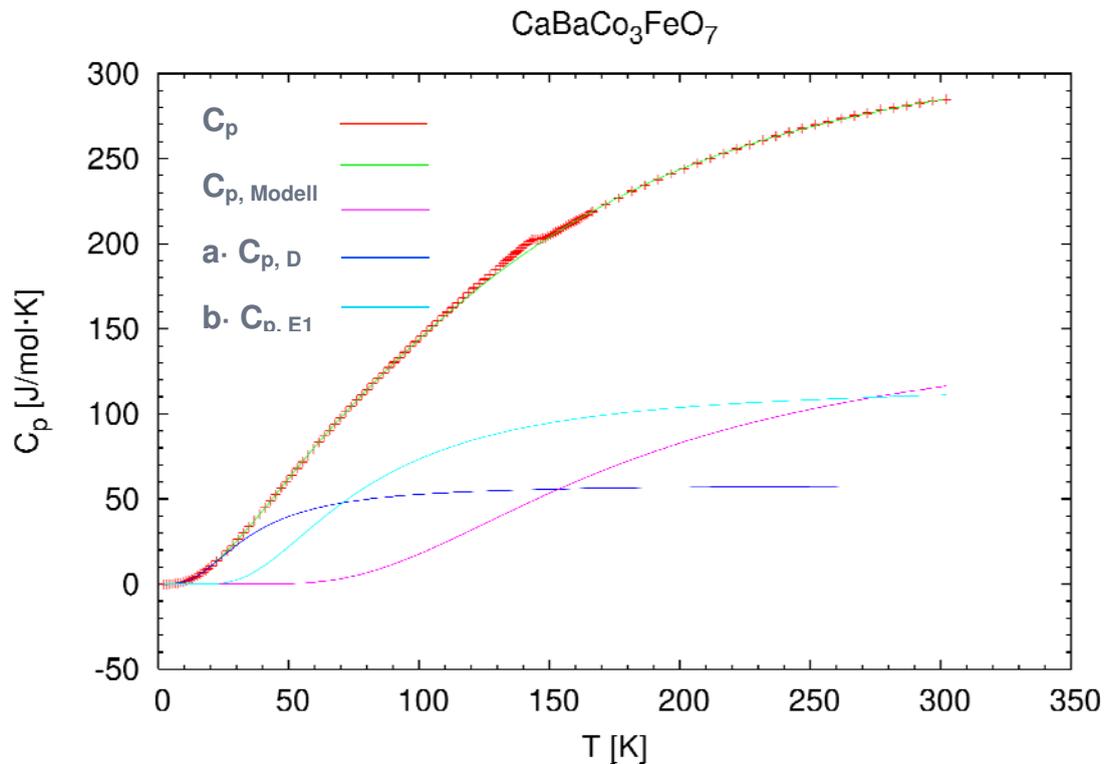
6.3.2.1.4 CaBaCo₃FeO₇

Abbildung X

Bei dieser Probe findet ein magnetischer Ordnungsübergang statt. Im Temperaturbereich $130\text{K} \leq T \leq 147\text{K}$ weist die spezifische Wärmekapazität C_p eine λ -förmige Erhebung auf. Diese stellt sich hier wesentlich ausgeprägter dar als im Falle der Substanz YBaCo₄O₇. Wie bei allen anderen Proben wird bei $T = 300\text{K}$ der klassisch zu erwartende Wert der spezifischen Wärmekapazität nicht erreicht. Für den Fit habe ich den Temperaturbereich $100\text{K} \leq T \leq 155\text{K}$ ausgespart. Aus dem angewandten Fit-Modell resultieren folgende Werte für die Temperaturen: $\theta_D = (144 \pm 7)\text{K}$, $\theta_{E1} = (562 \pm 43)\text{K}$ und $\theta_{E2} = (242 \pm 21)\text{K}$. Die entsprechenden Schwingungsfrequenzen liegen bei $\omega_D = 19\text{THz}$, $\omega_{E1} = 74\text{THz}$ und $\omega_{E2} = 32\text{THz}$. Desweiteren liefert das Modell einen Untergrund zur Bestimmung des magnetischen Anteils C_{mag} in der spezifischen Wärmekapazität. Die folgende Abbildung (Abb. X) zeigt die Temperaturabhängigkeit von C_{mag} . Bei $T = 142\text{K}$ besitzt diese Kurve ihr Maximum.

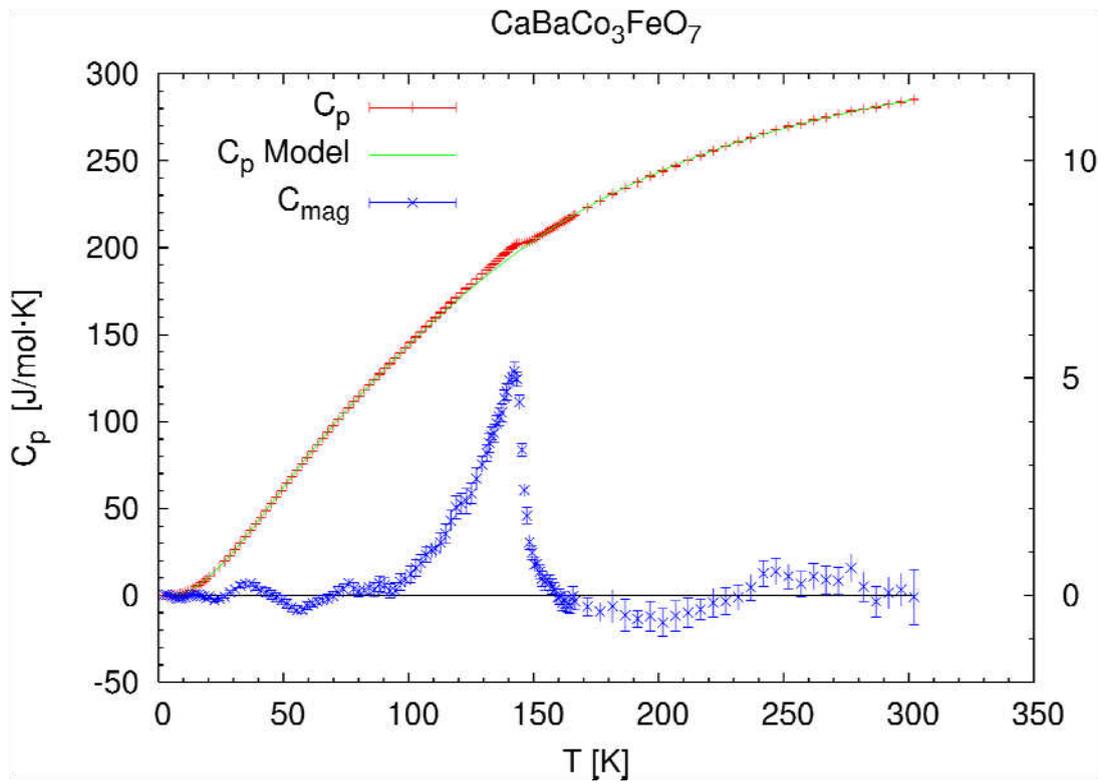


Abbildung X

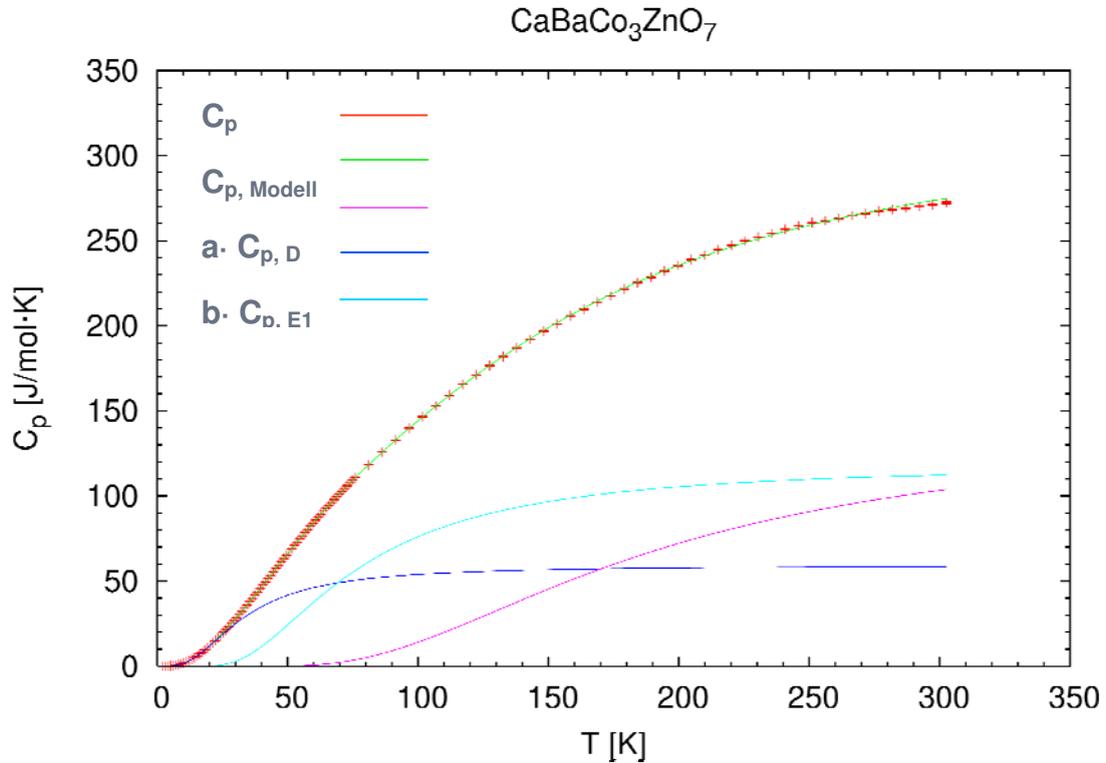
6.3.2.1.5 $\text{CaBaCo}_3\text{ZnO}_7$ 

Abbildung X

$\text{CaBaCo}_3\text{ZnO}_7$ weist einen nahezu gleichen Verlauf in der spezifischen Wärmekapazität auf wie $\text{CaBaCo}_3\text{AlO}_7$. Die spezifische Wärmekapazität bei $T = 300\text{K}$ ist $C_p = 270\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Aus dem Fit folgen $\theta_D = (137 \pm 1)\text{K}$, $\theta_{E_1} = (582 \pm 4)\text{K}$, $\theta_{E_2} = (235 \pm 2)\text{K}$, sowie $\omega_D = 18\text{THz}$, $\omega_{E_1} = 76\text{THz}$ und $\omega_{E_2} = 31\text{THz}$.

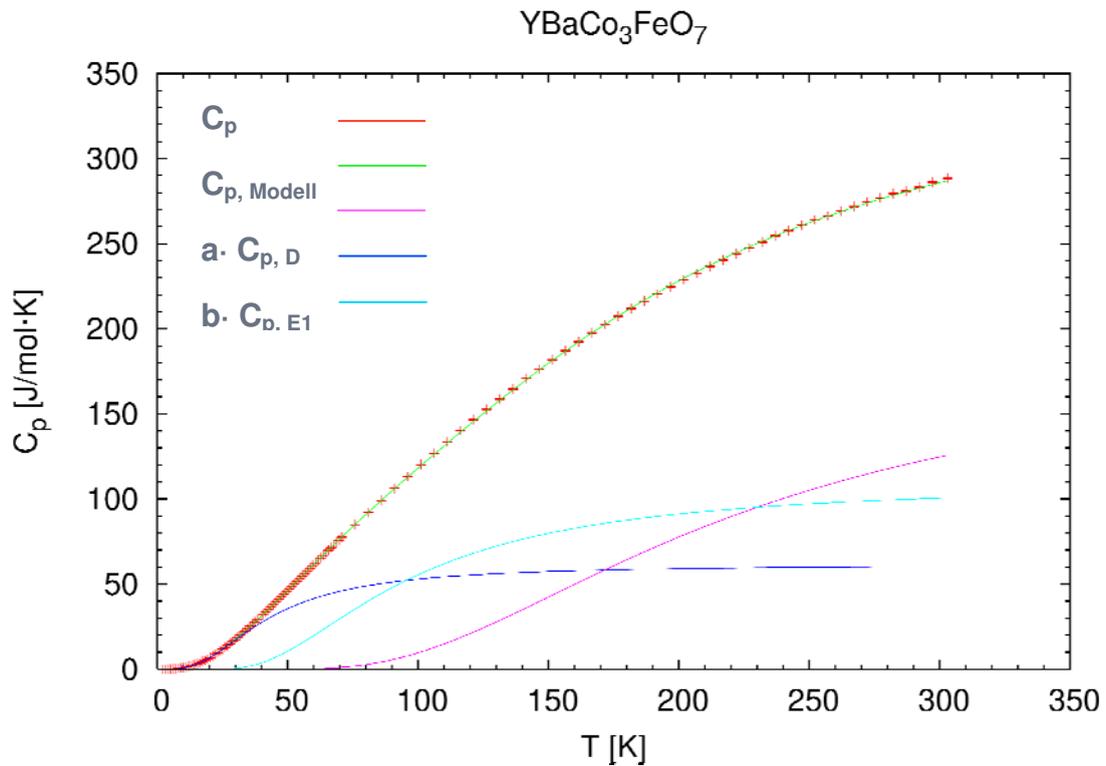
6.3.2.1.6 $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$ 

Abbildung X

Im Gegensatz zu $\text{CaBaCo}_3\text{FeO}_7$ findet bei dieser Fe-haltigen Probe kein magnetischer Ordnungsübergang im gemessenen Temperaturbereich statt. Bei Raumtemperatur wird der klassische Wert $C_V = 324,28 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ nach Dulong und Petit noch nicht erreicht. Die Debye-Temperatur aus der Anpassung beträgt $\theta_D = (175 \pm 1) \text{ K}$. Die beiden Einstein-Temperaturen sind $\theta_{E1} = (680 \pm 5) \text{ K}$ und $\theta_{E2} = (294 \pm 3) \text{ K}$. Die Schwingungsfrequenzen liegen bei $\omega_D = 23 \text{ THz}$, $\omega_{E1} = 89 \text{ THz}$ und $\omega_{E2} = 39 \text{ THz}$.

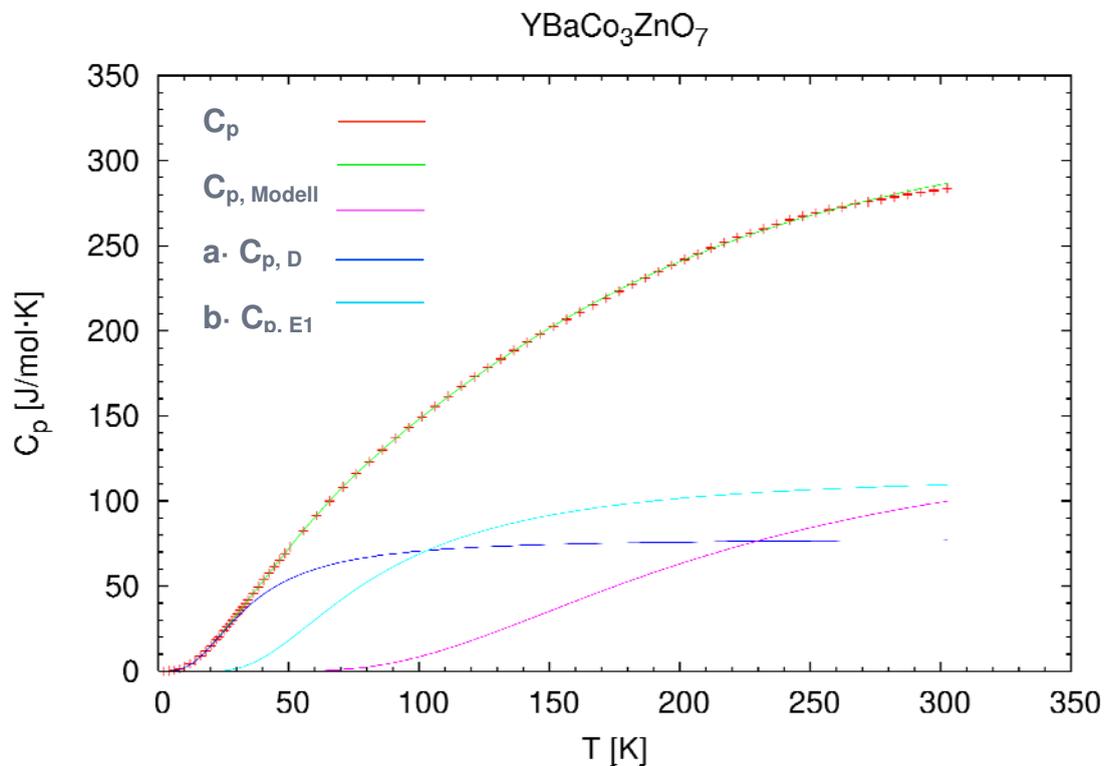
6.3.2.1.7 $\text{YBaCo}_3\text{ZnO}_7$ 

Abbildung X

Der Verlauf der spezifischen Wärmekapazität C_p dieser Substanz ist vergleichbar mit der Kurve für $\text{YBaCo}_3\text{FeO}_7$. Das Fit-Modell liefert die folgenden Temperaturen: $\theta_D = (141 \pm 1)\text{K}$, $\theta_{E1} = (664 \pm 7)\text{K}$ und $\theta_{E2} = (258 \pm 3)\text{K}$. Die daraus sich ergebenden Frequenzen sind $\omega_D = 19\text{THz}$, $\omega_{E1} = 87\text{THz}$ und $\omega_{E2} = 34\text{THz}$.

6.4 Abschließende Bemerkungen und Ausblick

Die Messungen der spezifischen Wärmekapazität und die Anpassung durch ein phänomenologisches Fit-Modell mit einer Debye-Temperatur und zwei Einstein-Temperaturen zeigen, daß die Schwingungen von optischen und akustischen Phononen den größten Anteil zur spezifischen Wärmekapazität beitragen. Optische Phononen können mit Hilfe der Ramanspektroskopie und Infrarotspektroskopie weiter analysiert werden.

Da es sich bei allen Proben um Halbleiter handelt, ist der elektronische Anteil C_{el} vernachlässigbar. Die strukturelle Ähnlichkeit der Substanzen spiegelt sich in ähnlichen Kurvenverläufen der spezifischen Wärmekapazität wieder. Kleinere Abweichungen in den Debye- und Einstein-Temperaturen führe ich zum einen auf die unterschiedlichen Molekulargewichte der Proben (Tabelle [AX](#), siehe Anhang) und zum anderen auf unterschiedliche Bindungsstärken zwischen den Atomen zurück.

Literaturverzeichnis

- [] User`s Manual zum Physical Property Measurement System der Firma Quantum Design, Part Number 1085-150, H-1.
- [] Herrman, R. P., Grandjean, F., *Einstein oscillators that impede thermal transport*, Am. J. Phys. **73** (2), 110 (2005).
- [] Fisher, I. R., Wiener, T. A., Bud'ko, S. L., Canfield, P. C., Chan, J. Y., Kauzlarich, S. M., *Thermodynamic and transport properties of single-crystal $Yb_{14}MnSb_{11}$* , Phys. Rev. B **59**, 13829 (1999).
- [] Chapon, L. C., Radaelli, P. B., Zheng, H., Mitchell, J. F., *Competing magnetic interactions in the extended Kagomé system $YBaCo_4O_7$* , Phys. Rev. B **74**, 172401 (2006).
- [30] Valldor, M., *Syntheses and structures of compounds with $YbaCo_4O_7$ -type structure*, Solid State Sci. **6**, 251 (2004).
- [28] Valldor, M., J. Phys. Chem. Solids **66**, 1025 (2005).
- [13] Mekata, Mamoru, 2/2003, *Kagome: The Story of the Basketweave Lattice*, <http://www.aip.org/pt/vol-56/iss-2/p12.html> (10.1.07).
- [15] Ramirez, A. P., *Strongly Geometrically Frustrated Magnets*, Ann. Rev. Mater. Sci. **24**, 453-80 (1994).
- [16] Reimers, J. N., Berlinsky, A. J., *Order by disorder in the classical Heisenberg kagomé antiferromagnet*, Phys. Rev. B **48**, 9539 (1993).
- [17] Villain, J., Bidaux, R., Carton, J.-P., Conte, R., *Order as an effect of disorder*, J. Physique **41**, 1263 (1980).
- [18] Chubukov, A., Phys. Rev. Lett. **69**, 832 (1992).
- [19] Chandra, P., Coleman, P., Ritchey, I., J. Appl. Phys. **69**, 4974 (1991).
- [21] Yildirim, T., *Ordering Due to Disorder in Frustrated Quantum Magnetic Systems*, Tr. J. of Physics **23**, 47 (1999).
- [31] Valldor, M., Andersson, M., *The structure of the new compound $YbaCo_4O_7$ with a magnetic feature*, Solid State Sci. (Article in Press) (7.3.2002).
- [] Schweika, W., Valldor, M., Lemmens, P., *Approaching the ground state of the kagomé antiferromagnet*, Phys. Rev. Lett. **98** (6), (2007).
- [1] Moon, R. M., Riste, T., Koehler, W. C., *Polarization Analysis of Thermal-Neutron Scattering*, Phys. Rev. **181**, 920 (1969).

- [1] Halpern, O., Johnson, M. R., *Phys. Rev.* **55**, 898 (1939).
- [2] Schärpf, O., Capellmann, H., *The XYZ_Difference Method with Polarized Neutrons and the Separation of Coherent, Spin Incoherent, and Magnetic Scattering Cross Sections in a Multidetector*, *Phys. Stat. Sol. (a)* **135**, 359 (1993).
- [3] Blume, M., *Neutron polarization phenomena in scattering processes*, *Physica B* **267-268**, 211 (1999).
- [4] Brückel, T., *Magnetic X-Ray and Polarized Neutron Scattering*, *Polarized Neutron Scattering, Materie und Material*, Vol. 12, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Jülich, 2002.
- [6] Schweika, W., *Polarization analysis*, *Neutron Scattering, Materie und Material*, Vol. 28, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Jülich 2005.
- [12] Squires, G. L., *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Dover Publications, Mineola, New York, 1996.