

# Neue Magnetoelektrika und magnetoelektrische Multiferroika

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Sven Jodlauk

aus Köln

Köln 2010

Berichterstatter: Prof. Dr. L. Bohatý

PD Dr. J. Hemberger

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Februar 2010

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Ferroische Ordnungsphänomene</b>	<b>3</b>
2.1	Phasenübergänge . . . . .	4
2.2	Primär ferroische Effekte . . . . .	5
2.2.1	Ferroelektrizität . . . . .	5
2.2.2	Ferromagnetismus . . . . .	5
2.2.3	Ferroelastizität . . . . .	6
2.2.4	Ferrotoroidizität . . . . .	6
2.3	Sekundär ferroische Effekte . . . . .	7
2.3.1	Die elektrische Suszeptibilität . . . . .	7
2.3.2	Die magnetische Suszeptibilität . . . . .	9
2.3.3	Der lineare magnetoelektrische Effekt . . . . .	9
2.4	Tertiär ferroische Effekte . . . . .	11
2.5	Multiferroika . . . . .	11
2.5.1	Ferroelektrizität in spiralartigen Spinsystemen . . . . .	12
2.5.2	Weitere Kopplungsmechanismen . . . . .	13
2.6	Messmethoden . . . . .	14
2.6.1	Dielektrische Messgrößen . . . . .	14
2.6.2	Magnetische Messgrößen . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Das Equipment</b>	<b>19</b>
3.1	Institut für Kristallographie . . . . .	20
3.1.1	Messplatz zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten . . . . .	20
3.1.2	Messplatz zur Bestimmung des pyroelektrischen Effekts . . . . .	22
3.2	II. Physikalisches Institut . . . . .	23
3.2.1	Die Magnetkryostaten . . . . .	23
3.2.2	Die VTI-Einsätze . . . . .	24
3.2.3	Der Messstab . . . . .	26
3.2.4	Die Mess- und Stellgeräte . . . . .	26
3.2.5	Das Messprogramm . . . . .	28
3.2.6	Das PPMS . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Die Messgröße Pyrostrom</b>	<b>31</b>
4.1	Einleitung . . . . .	31
4.2	Test- und Eichmessungen und Erkennen des Optimierungsbedarfs . . . . .	31
4.3	Durchgeführte Optimierungsmaßnahmen . . . . .	34
4.3.1	Schritt I – Grundlegende Abschirmungsmaßnahmen . . . . .	35

4.3.2	Schritt II – Einsatz einer Spannungsquelle zur Domänenpolung . . .	35
4.3.3	Schritt III – Weitergehende Abschirmungsmaßnahmen . . . . .	36
4.3.4	Schritt IV – Maßnahmen zur Vibrationsdämpfung . . . . .	37
4.4	Der typische Ablauf $\Rightarrow$ Vom Kristall zur ausgewerteten Messung . . . . .	39
4.4.1	Station I – Der Kristall . . . . .	39
4.4.2	Station II – Die Kontaktierung . . . . .	40
4.4.3	Station III – Einbau der Probe . . . . .	40
4.4.4	Station IV – Die Messung . . . . .	41
4.4.5	Station V – Die Auswertung . . . . .	43
<b>5</b>	<b>Die Messgröße Kapazität</b>	<b>49</b>
5.1	Einleitung . . . . .	49
5.2	Optimierung der Messmethode bei hohen Temperaturen . . . . .	49
5.3	Etablierung und Optimierung der Messmethode bei tiefen Temperaturen . .	52
<b>6</b>	<b>Wolframate</b>	<b>53</b>
6.1	$\text{MnWO}_4$ . . . . .	53
6.1.1	Kristallographische und magnetische Struktur . . . . .	54
6.1.2	Magnetische und dielektrische Messungen . . . . .	55
6.1.3	Diskussion . . . . .	56
6.2	$\text{FeWO}_4$ , $\text{CoWO}_4$ , $\text{NiWO}_4$ . . . . .	58
6.3	$\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ . . . . .	58
6.3.1	Kristallographische und magnetische Struktur . . . . .	59
6.3.2	Magnetische und dielektrische Messungen . . . . .	59
6.3.3	Diskussion . . . . .	60
6.4	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	60
<b>7</b>	<b>Pyroxene</b>	<b>63</b>
7.1	Motivation . . . . .	63
7.2	$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ . . . . .	64
7.2.1	Kristallographische und magnetische Struktur . . . . .	65
7.2.2	Magnetische Untersuchungen . . . . .	66
7.2.3	Dielektrische Untersuchungen . . . . .	68
7.2.4	Diskussion . . . . .	73
7.3	$\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ . . . . .	75
7.3.1	Kristallographische und magnetische Struktur . . . . .	75
7.3.2	Magnetische Messungen . . . . .	76
7.3.3	Dielektrische Messungen . . . . .	77
7.3.4	Magnetoelektrisches Verhalten . . . . .	83
7.3.5	Diskussion . . . . .	88
7.4	$\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ . . . . .	93
7.4.1	Kristallographische und magnetische Struktur . . . . .	93
7.4.2	Magnetische Messungen . . . . .	94
7.4.3	Dielektrische Messungen . . . . .	94
7.4.4	Diskussion . . . . .	95
7.5	Weitere Pyroxene . . . . .	96
7.5.1	$\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ . . . . .	96
7.5.2	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ . . . . .	97

---

7.5.3	CaMnSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . .	97
7.5.4	NaCrSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> . . . . .	98
7.6	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	98
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>101</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>105</b>
<b>A</b>	<b>Spinelle</b>	<b>113</b>
A.1	MgV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	113
A.2	ZnV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	113
A.3	MnV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	114
A.4	CdV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	114
<b>B</b>	<b>Weitere untersuchte Substanzen</b>	<b>123</b>
<b>C</b>	<b>Hochtemperaturkapazitätstestmessungen</b>	<b>125</b>
<b>D</b>	<b>Das monokline Kristallsystem</b>	<b>129</b>
<b>E</b>	<b>Standardmessesequenzen</b>	<b>131</b>
<b>F</b>	<b>Einkühlanleitung Oxford 8T / 10T</b>	<b>137</b>
<b>G</b>	<b>FAQ-Liste Oxford 8T / 10T</b>	<b>139</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>143</b>
	<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>145</b>
	<b>Abstract</b>	<b>147</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>149</b>



# Kapitel 1

## Motivation

Wilhelm Conrad Röntgen beobachtete 1888 das Auftreten einer Magnetisierung an einem durch ein elektrisches Feld bewegten Dielektrikum [1], Pierre Curie zeigte 1894 auf, dass bei Erfüllung bestimmter Symmetrievoraussetzungen eine solche magnetoelektrische Wechselwirkung auch intrinsisch, also ohne Bewegung des Kristalls, auftreten kann [2]. Diese beiden Ereignisse markieren die „Geburtsstunde“ des *magnetoelektrischen Effekts*. Es sollte aber noch über 60 Jahre dauern, bis ein solcher von Curie postulierter intrinsischer Effekt tatsächlich beobachtet wurde: In  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gelang 1960/61 der experimentelle Nachweis einer von einem elektrischen Feld induzierten Magnetisierung, bzw. einer von einem Magnetfeld induzierte Polarisation, jeweils linear im applizierten Feld [3–6]. Diese Entdeckung stellte einen Meilenstein in der Forschung der magnetoelektrischen Wechselwirkungsphänomene dar. In der Folge wurden viele weitere Substanzen entdeckt, die einen solchen *linearen magnetoelektrischen Effekt* aufweisen [7]. Es stellte sich allerdings heraus, dass dieser Effekt in der Regel sehr klein ist, was unter anderem zu der Erkenntnis führte, dass diese Art von magnetoelektrischer Wechselwirkung wenig Potential für die Entwicklung technischer Anwendungen bietet. Nach einer ersten Blütezeit in den 1960er und 1970er Jahren schief das Interesse an diesen Phänomenen deshalb zunächst ein. Nichtsdestotrotz wurde weiterhin, immer auch getrieben von der potentiellen industriellen Verwertbarkeit, nach Mechanismen gesucht, die eine Kopplung von Magnetismus und Elektrizität in einer Verbindung erlauben. Ein vielversprechender alternativer Ansatz folgte aus der Überlegung, dass in *magnetoelektrischen Multiferroika*, die gleichzeitig Ferroelektrizität und Ferromagnetismus aufweisen, eine starke Kopplung zwischen den Ordnungsparametern Polarisation und Magnetisierung auftreten könnte. Es stellte sich allerdings heraus, dass ein gleichzeitiges Auftreten dieser beiden Ordnungsformen aufgrund unterschiedlicher Restriktionen schwierig zu realisieren ist. Und selbst wenn eine solche Koexistenz in einer Verbindung z.B. durch Erzeugung der elektrischen, bzw. magnetischen Ordnung durch unterschiedliche Strukturbausteine auftritt, ist die Kopplung zwischen den beiden Ordnungsparametern in aller Regel gering. Zu einem wesentlichen Durchbruch kam es 2003, als es Kimura et al. gelang, in  $\text{TbMnO}_3$  eine gigantische magnetoelektrische Wechselwirkung nachzuweisen, die sich im Umklappen einer ferroelektrischen Polarisation durch Applizierung eines Magnetfeldes äußert [8]. Ausgehend von dieser Entdeckung stieg das Interesse an diesem Forschungsgebiet rasant an. In der Folge führten theoretische Untersuchungen zur Entdeckung verschiedener Mechanismen, die nicht nur die Koexistenz, sondern auch eine starke Kopplung zwischen den Ordnungsparametern Polarisation und Magnetisierung erlauben; im experimentellen Bereich startete eine intensive Suche nach neuen multiferroischen Materialien. Es folgte die Entdeckung einer Vielzahl neuer Substanzen, die eine große Mannigfaltig-

keit magnetoelektrischer Wechselwirkungsphänomene mit unterschiedlichen Formen und Stärken der magnetoelektrischen Kopplung aufweisen [9]. Aus technischer Sicht sind derartige Materialien äußerst interessant, weil die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Ordnungsparametern eine Vielzahl neuer Baugruppenfunktionen möglich erscheinen lässt. In der *Spintronik* z.B. erfolgt Informationsspeicherung und -bearbeitung durch das Schalten von Spinzuständen. Bei Verwendung multiferroischer Materialien könnte dieses magnetische Schalten mittels eines elektrischen Feldes erfolgen was im Vergleich zu herkömmlichen magnetischen Speichermedien einen großen Zuwachs an Schnelligkeit und Energieeffizienz bedeuten würde.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt genau im beschriebenen Bereich: Die Zielsetzung ist die Suche nach neuen multiferroischen Materialien mit starker magnetoelektrischer Kopplung. In Kapitel 2 werden zunächst die wesentlichen theoretischen Grundlagen besprochen, in den Kapiteln 3 bis 5 wird die Etablierung der zur Durchführung der dielektrischen Messungen erforderlichen Messtechnik vorgestellt. Kapitel 6 beinhaltet die Ergebnisse der dielektrischen und magnetischen Untersuchungen an verschiedenen Wolframaten der Zusammensetzung  $MWO_4$ , bzw.  $M_I M_{II}(WO_4)_2$ . Die Verbindungen  $MnWO_4$  und  $NaFe(WO_4)_2$  werden dabei als neue magnetoelektrische Multiferroika identifiziert. In Kapitel 7 werden einige Verbindungen  $AMSi_2O_6$  aus der Klasse der Pyroxene dielektrisch und magnetisch untersucht. Die Verbindung  $NaFeSi_2O_6$ <sup>1</sup> stellt sich dabei als multiferroisch heraus, die Verbindungen  $LiFeSi_2O_6$  und  $LiCrSi_2O_6$  zeigen linear magnetoelektrisches Verhalten. Kapitel 8 enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse und einen Ausblick. Im Anhang finden sich neben der Dokumentation weiterer Messergebnisse einige technische Details und einige Erläuterungen zum monoklinen Kristallsystem, dem die meisten der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Substanzen angehören.

---

<sup>1</sup>Die exakte Zusammensetzung der untersuchten Verbindung lautet  $Na_{1.04}Fe_{0.83}Ca_{0.04}Mn_{0.02}Al_{0.01}Ti_{0.08}Si_2O_6$ .



## Kapitel 2

# Ferroische Ordnungsphänomene

Zur klassifizierenden Einteilung aller für die vorliegende Arbeit relevanter Effekte ist es sinnvoll, eine Entwicklung der freien Energie in Abhängigkeit der intensiven Größen  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$ ,  $\mathfrak{S}$  und  $\sigma$  zu betrachten.  $\mathbf{E}$  ist dabei das elektrische Feld,  $\mathbf{H}$  das Magnetfeld,  $\mathfrak{S}$  das in Kapitel 2.2.4 erläuterte toroidale Feld und  $\sigma$  der mechanische Spannungstensor.

Ausgangspunkt ist die innere Energie<sup>1</sup>

$$dU = TdS + E_i dD_i + H_i dB_i + \mathfrak{S}_i d\mathfrak{T}_i + \sigma_{ij} d\epsilon_{ij}, \quad (2.1)$$

die den oben erläuterten intensiven Größen  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$ ,  $\mathfrak{S}$  und  $\sigma$  die extensiven Größen elektrische Flussdichte  $\mathbf{D}$ , magnetische Flussdichte  $\mathbf{H}$ , Toroidisierung  $\mathfrak{T}$ , bzw. Deformation  $\epsilon$  zuordnet. Mittels Legendre-Transformation bezüglich dieser Variablenpaare ergibt sich aus der inneren Energie die Gibbs'sche freie Enthalpie

$$G = U - TS - E_i D_i - H_i B_i - \mathfrak{S}_i \mathfrak{T}_i - \sigma_{ij} \epsilon_{ij} \quad (2.2)$$

mit dem totalen Differential

$$dG = -SdT - D_i dE_i - B_i dH_i - \mathfrak{T}_i d\mathfrak{S}_i - \epsilon_{ij} d\sigma_{ij}. \quad (2.3)$$

Für die weiteren Betrachtungen ist es zweckmäßig, eine Funktion

$$g = G - \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 - \frac{1}{2}\mu_0 H^2 \quad (2.4)$$

einzuführen, die der freien Enthalpie abzüglich der magnetoelektrischen Feldenergie im Vakuum entspricht.  $\epsilon_0$  ist hier die elektrische,  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante. Eine Entwicklung von  $g$  als Funktion von  $E_i$ ,  $H_i$ ,  $\mathfrak{S}_i$  und  $\sigma_{ij}$  ergibt dann

$$\begin{aligned} -g = g_0 &+ P_{(s)i} E_i + \mu_0 M_{(s)i} H_i + \mathfrak{T}_{(s)i} \mathfrak{S}_i + \epsilon_{(s)ij} \sigma_{ij} \\ &+ \frac{1}{2}\epsilon_0 \chi_{(e)ij} E_i E_j + \frac{1}{2}\mu_0 \chi_{(m)ij} H_i H_j + \frac{1}{2}\tau_{ij} \mathfrak{S}_i \mathfrak{S}_j + \frac{1}{2}s_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl} \\ &+ \alpha_{ij} E_i H_j + \theta_{ij} E_i \mathfrak{S}_j + \zeta_{ij} H_i \mathfrak{S}_j \\ &+ d_{ijk} E_i \sigma_{jk} + q_{ijk} H_i \sigma_{jk} + g_{ijk} \mathfrak{S}_i \sigma_{jk} \\ &+ \frac{1}{2}\gamma_{ijk} H_i E_j E_k + \frac{1}{2}\beta_{ijk} E_i H_j H_k + \dots \end{aligned} \quad (2.5)$$

<sup>1</sup>In der vorliegenden Arbeit wird von der Einstein'schen Summenkonvention Gebrauch gemacht: Über doppelt in einem Term auftretende Indizes wird von 1 bis 3 summiert.

Die erste Zeile von Formel 2.5 beinhaltet die *primär ferroischen* Effekte spontane Polarisation  $P_{(s)i}$ , spontane Magnetisierung  $M_{(s)i}$ , spontane Toroidisierung  $\mathfrak{T}_{(s)i}$  und spontane Deformation  $\epsilon_{(s)ij}$ . Diese Größen werden in Kapitel 2.2 erläutert. Die Terme zweiter Ordnung in der zweiten Zeile von Formel 2.5 repräsentieren die elektrische Suszeptibilität  $\chi_{(e)ij}$ , die magnetische Suszeptibilität  $\chi_{(m)ij}$ , die toroidale Suszeptibilität  $\tau_{ij}$ , sowie die Elastizität  $s_{ijkl}$ . In der dritten und vierten Zeile von Formel 2.5 finden sich der lineare magnetoelektrische Effekt  $\alpha_{ij}$ , der linear elektrotoroidische Effekt  $\theta_{ij}$ , der linear magnetotoroidische Effekt  $\zeta_{ij}$ , der piezoelektrische Effekt  $d_{ijk}$ , der piezomagnetische Effekt  $q_{ijk}$  und der piezotoroidische Effekt  $g_{ijk}$ . Alle Effekte zweiter Ordnung, die in Formel 2.5 in den Zeilen zwei bis vier enthalten sind, werden *sekundär ferroisch* genannt. Die elektrische und die magnetische Suszeptibilität, sowie der lineare magnetoelektrische Effekt werden in Kapitel 2.3 diskutiert. In der letzten Zeile von Formel 2.5 finden sich mit dem magnetobielektrischen Effekt  $\gamma_{ijk}$  und dem elektrobimagnetischen Effekt  $\beta_{ijk}$  zwei Effekte dritter Ordnung. Diese werden in Kapitel 2.4 besprochen. Zunächst werden in Kapitel 2.1 die Begriffe „Phase“ und „Phasenübergang“ eingeführt und erläutert.

## 2.1 Phasenübergänge

Unter einer *Phase* einer Substanz versteht man einen Zustand, in dem die Struktur, die chemische Zusammensetzung und die physikalisch-chemischen Eigenschaften unter Gleichgewichtsbedingungen konstant sind. Werden in diesem thermodynamischen System intensive Zustandsgrößen wie Temperatur, Druck, elektrisches Feld oder Magnetfeld verändert, so kann es zu einem *Phasenübergang* in eine andere Phase des Systems kommen.

Nach Ehrenfest lassen sich derartige Phasenübergänge wie folgt klassifizieren: Ein Phasenübergang  $n$ -ter Ordnung liegt vor, wenn die  $(n-1)$ te Ableitung der freien Enthalpie nach den Zustandsvariablen im Umwandlungspunkt stetig, die  $n$ -te Ableitung hingegen unstetig ist. Bei einem ferroelektrischen Phasenübergang zweiter Ordnung zeigt z.B. die Polarisation am Phasenübergangspunkt stetiges, die elektrische Suszeptibilität hingegen unstetiges Verhalten.

Eine weitere Möglichkeit der Klassifikation von Phasenübergängen wurde von Landau entwickelt: Zunächst wird ein *Ordnungsparameter*  $Q$  eingeführt, der in einer der Phasen den konstanten Wert Null, in der anderen Phase variable Werte ungleich Null haben muss. Er stellt eine den Phasenübergang charakterisierende Stoffeigenschaft dar. In der Nähe des Phasenübergangs kann die freie Enthalpie nach  $Q$  entwickelt werden:

$$G = G_0 + aQ + \frac{1}{2}bQ^2 + \frac{1}{3}cQ^3 + \frac{1}{4}dQ^4 + \dots \quad (2.6)$$

Die Koeffizienten  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  sind dabei abhängig von den im System freien intensiven Größen. Für feste Werte dieser intensiven Größen ergibt sich der jeweilige Wert des Ordnungsparameters im thermodynamischen Gleichgewicht aus der Bedingung für Minima in der freien Enthalpie:

$$\frac{\partial G}{\partial Q} = 0 \quad \text{mit} \quad \frac{\partial^2 G}{\partial Q^2} > 0. \quad (2.7)$$

Für temperaturgetriebene Phasenübergänge zweiter Ordnung folgt aus der Landau-Theorie für die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters unterhalb der Phasenübergangs-

temperatur  $T_C$  für  $T \rightarrow T_C$ :

$$Q \propto |T - T_C|^\beta \quad (2.8)$$

mit dem materialunabhängigen *kritischen Exponenten*  $\beta$ , der bei  $T_C$  auftretende Singularitäten und Divergenzen und somit den Mechanismus des Phasenübergangs charakterisiert. Die Landau-Theorie gilt nur für Systeme, in denen die Fluktuationen des Ordnungsparameters klein sind.

Weitergehende Informationen zur Theorie der Phasenübergänge finden sich z.B. in [10,11].

## 2.2 Primär ferroische Effekte

Primäre Ferroika zeichnen sich durch die Existenz einer Phase aus, die eine spontane makroskopische Polarisierung, Magnetisierung, Toroidisierung oder Deformation auch in Abwesenheit externer Felder aufweist. Die genannten extensiven Zustandsgrößen stellen jeweils den Ordnungsparameter des entsprechenden Phasenübergangs dar. Durch Symmetrieverlust beim Eintritt in die ferroische Phase bilden sich mindestens zwei Domänenzustände aus, die durch ein entsprechendes externes Feld geschaltet werden können. Jeder der möglichen Symmetrieänderungspfade, die beim Übergang aus einer ungeordneten in eine ferroelektrische, ferromagnetische oder ferroelastische Phase auftreten können, wird durch eine der 773 Aizu-Spezies beschrieben [12].

### 2.2.1 Ferroelektrizität

Ein Ferroelektrikum ist eine Substanz, die unterhalb einer Phasenübergangstemperatur  $T_{FE}$  eine makroskopische elektrische Polarisierung  $\mathbf{P}_{(s)}$  auch in Abwesenheit eines externen elektrischen Feldes aufweist. In der ferroelektrischen Phase existieren mindestens zwei unterschiedlich orientierte Domänenzustände, die durch Applizierung eines elektrischen Feldes geschaltet werden können. Ferroelektrizität kann nur in den zehn polaren Punktgruppen 1, m, 2, mm2, 3, 3m, 4, 4mm, 6 und 6mm auftreten. Der Entstehung einer makroskopischen elektrischen Polarisierung liegt immer ein mikroskopischer Mechanismus zugrunde. So ist eine Erzeugung von  $\mathbf{P}_{(s)}$  durch eine kollektive Verschiebung der Elektronenhüllen gegenüber den Atomkernen, durch eine kollektive Verschiebung von Ionen gegeneinander, oder durch die Ausrichtung bereits vorhandener molekularer Dipole denkbar. Ausführliche Informationen zum Thema Ferroelektrizität finden sich z.B. in [13–15]. Ferroelektrische Phasenübergänge und Domänenbildung werden in [11,16] umfassend behandelt.

### 2.2.2 Ferromagnetismus

Ein Ferromagnetikum ist eine Substanz, die unterhalb einer Phasenübergangstemperatur  $T_C$  eine makroskopische Magnetisierung  $\mathbf{M}_{(s)}$  auch in Abwesenheit eines externen magnetischen Feldes aufweist. In der ferromagnetischen Phase existieren mindestens zwei unterschiedlich orientierte Domänenzustände, die durch Applizierung eines magnetischen Feldes geschaltet werden können. Der mikroskopische Mechanismus, der zur Ausbildung einer makroskopischen Magnetisierung führt, ist die quantenmechanische *Austauschwechselwirkung*: Im Heisenbergmodell enthält die Energie der Wechselwirkung zwischen zwei Atomen  $i, j$  mit den Spins  $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$  einen Term

$$U = -2J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2.9)$$

wobei  $J$  das mit dem Überlapp der Ladungsverteilungen der Atome  $i$  und  $j$  zusammenhängende *Austauschintegral* ist. Ist  $J$  positiv, richten sich die Spins  $i$  und  $j$  bevorzugt parallel aus, um ihre Wechselwirkungsenergie zu minimieren. Bei Anwendung von Formel 2.9 auf den Gesamtkristall bildet sich somit eine durch Parallelausrichtung aller Spins hervorgerufene makroskopische Magnetisierung aus. Ist  $J$  hingegen negativ, so kann sich eine antiferromagnetische Spinausrichtung mit verschwindender makroskopischer Magnetisierung ausbilden. Eine umfassende Behandlung magnetischer Ordnungsformen findet sich in [14, 15].

Um die Symmetrieeigenschaften magnetisch geordneter Systeme zu beschreiben, ist es erforderlich, die kristallographischen Symmetrieeoperationen (Drehungen, Spiegelungen und Translationen) um einen Zeitumkehroperator  $1'$  zu ergänzen. Dieses zusätzliche Symmetrieelement trägt der Tatsache Rechnung, dass magnetische Momente sich unter Zeitumkehr invertieren. Durch Kombination der Operation  $1'$  mit den kristallographischen Symmetrieeoperationen ergeben sich 122 magnetische Punktgruppen, bzw. 1651 magnetische Raumgruppen [17]. Eine Übersicht über die magnetischen Punktgruppen, die Ferro- bzw. Antiferromagnetismus erlauben, findet sich in [11].

### 2.2.3 Ferroelastizität

Ein Ferroelastikum ist eine Substanz, die unterhalb einer Phasenübergangstemperatur  $T_{FS}$  eine makroskopische Deformation  $\epsilon_{(s)}$  auch in Abwesenheit externer mechanischer Spannung aufweist. In der ferroelastischen Phase existieren mindestens zwei unterschiedlich orientierte Domänenzustände, die durch Applizierung mechanischer Spannung geschaltet werden können. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine Untersuchungen zur Ferroelastizität durchgeführt wurden, sei für weitergehende Informationen auf [18–20] verwiesen.

### 2.2.4 Ferrotoroidizität

Eine Analyse der Invarianz der Ordnungsparameter der bisher beschriebenen primär ferroischen Ordnungsformen unter Zeit-, bzw. Raumumkehr zeigt Folgendes: Die elektrische Polarisation verhält sich invariant unter Zeitumkehr, eine Rauminversion hingegen kehrt ihr Vorzeichen um. Die Magnetisierung verhält sich invariant unter Rauminversion, während eine Zeitumkehr ihr Vorzeichen invertiert. Eine makroskopische Deformation schließlich verhält sich invariant sowohl unter Zeit- als auch unter Raumumkehr. Es liegt nahe, nach einer vierten primär ferroischen Ordnungsform zu suchen, deren Ordnungsparameter sich sowohl unter Zeit-, als auch unter Rauminversion umkehrt. Es zeigt sich, dass das *toroidale Moment*  $\mathbf{t}$ , das einer wirbelförmigen Spinanordnung mit magnetischen Momenten  $\mathbf{m}_\alpha$  an den Orten  $\mathbf{r}_\alpha$  mittels

$$\mathbf{t} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mathbf{r}_\alpha \times \mathbf{m}_\alpha \quad (2.10)$$

zugeordnet werden kann, als mikroskopische Grundlage für einen derartigen makroskopischen Ordnungsparameter dienen kann<sup>2</sup>. Das aus Formel 2.10 offensichtliche Transformationsverhalten lässt sich auch anschaulich begründen: Zeitumkehr invertiert die Richtung

<sup>2</sup>Es ergibt sich, dass das Ergebnis von Formel 2.10 genau dann von der Wahl des Ursprungs unabhängig ist, wenn die beteiligten magnetischen Momente sich zu Null addieren. Da in der vorliegenden Arbeit das Konzept der Ferrotoroidizität nur für die antiferromagnetische Verbindung  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  untersucht wird, wird im Folgenden nicht mehr auf das Ursprungsproblem eingegangen. Eine Abhandlung zu diesem Thema findet sich in [21].

jedes einzelnen Spins, wodurch sich die Rotationsrichtung des Wirbels und damit auch  $\mathbf{t}$  umkehrt. Raum inversion lässt zwar die Richtung jedes einzelnen Spins invariant, invertiert aber ihre relative Lage, was ebenfalls zu einer Umkehr der Rotationsrichtung des Wirbels und damit auch zu einer Umkehr von  $\mathbf{t}$  führt. Zur Etablierung der neuen, vierten primär ferroischen Ordnungsform *Ferrotoroidizität* auf Basis des mikroskopischen toroidalen Moments sind neben dem Symmetrieverhalten weitere Voraussetzungen zu erfüllen: Es muss eine makroskopisch messbare *Toroidisierung*  $\mathfrak{T}$  existieren, die unterschiedlich orientierte Domänen ausbildet. Diese Domänen müssen durch ein assoziiertes Feld  $\mathfrak{S}$  schaltbar sein, das die gleiche Raum-Zeit-Symmetrie besitzt, wie die Toroidisierung selbst. Es zeigt sich, dass das *toroidale Moment pro Probenvolumen*  $\mathbf{t}/V_N$  eine geeignete Wahl für den makroskopischen Ordnungsparameter Toroidisierung darstellt. Es ergibt sich [21]:

$$\mathfrak{T} = \frac{1}{2\Omega} \sum_j \mathbf{r}_j \times \mathbf{m}_j \quad (2.11)$$

mit der Summation über alle magnetischen Momente  $\mathbf{m}_j$  einer Einheitszelle an den Positionen  $\mathbf{r}_j$  und dem Zellvolumen  $\Omega$ . Ein geeignetes assoziiertes Feld, das sowohl unter Zeit-, als auch unter Raumumkehr sein Vorzeichen wechselt, ist  $\mathfrak{S} := \mathbf{E} \times \mathbf{H}$ . Tatsächlich ist es Van Aken *et al.* gelungen ferrotoroidale Domänen mit Hilfe von *optical second harmonic generation* zu beobachten [22]. Das Schalten ferrotoroidaler Domänen mittels eines Feldes  $\mathbf{E} \times \mathbf{H}$  ist hingegen bisher noch nicht gelungen [23]. Bei der Angabe der Toroidisierung einer Substanz nach Formel 2.11 ist zu beachten, dass ihr Wert von der Wahl der Basis abhängt. Wird der Wert von  $\mathfrak{T}$  nach Formel 2.11 für eine bestimmte Basis berechnet, so ändert er sich um

$$\Delta \mathfrak{T}_{nj} = \frac{1}{2\Omega} \mathbf{R}_n \times \mathbf{m}_j, \quad (2.12)$$

wenn eine andere Basis gewählt wird, in der das magnetische Moment  $\mathbf{m}_j$  um den Gittervektor  $\mathbf{R}_n$  verschoben ist. Diese Mehrdeutigkeit der Toroidisierung lässt sich als *Toroidisierungsgitter* verstehen.

## 2.3 Sekundär ferroische Effekte

### 2.3.1 Die elektrische Suszeptibilität

Durch partielle Ableitung von Formel 2.5 nach  $E_i$  ergibt sich ein Beitrag

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{(e)ij} E_j \quad (2.13)$$

zur elektrischen Polarisation. Dabei ist  $\chi_{(e)ij}$  die *elektrische Suszeptibilität*, die die Fähigkeit einer Substanz zur *Polarisierung* in einem externen elektrischen Feld beschreibt. Eine Materialeigenschaft, die eine direkte Verknüpfung zwischen dem induzierenden elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  und der von diesem Feld in einer Substanz induzierten elektrischen Flussdichte  $\mathbf{D}$  herstellt, ist die *relative Dielektrizitätskonstante*  $\varepsilon_{ij}^r$  mit

$$\chi_{(e)ij} = \varepsilon_{ij}^r - \delta_{ij}. \quad (2.14)$$

Aus

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + P_i \quad (2.15)$$

und den Formeln 2.13 und 2.14 ergibt sich

$$D_i = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij}^r E_j, \quad (2.16)$$

beziehungsweise

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j \quad (2.17)$$

mit der *Dielektrizitätskonstante*  $\varepsilon_{ij}$ .

Die drei Vektoren  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{P}$  besitzen im Allgemeinen unterschiedliche Richtungen; eine grafische Veranschaulichung ihres Zusammenhangs findet sich z.B. in [24] am Beispiel eines Plattenkondensators mit inhomogenem Dielektrikum.

Wird ein Dielektrikum einem elektrischen Wechselfeld  $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$  der Frequenz  $\omega$  ausgesetzt, so ist nach Formel 2.17 auch eine Zeitabhängigkeit der elektrischen Flussdichte zu erwarten<sup>3</sup>. Aufgrund der Trägheit der Ladungsträger, die am Polarisationsprozess beteiligt sind, kann es jedoch zu einer frequenzabhängigen Phasenverschiebung  $\varphi(\omega)$  kommen:

$$\begin{aligned} D(\omega, t) &= D_0(\omega) \cos(\omega t - \varphi(\omega)) \\ &= D_0(\omega) \cos \varphi(\omega) \cos(\omega t) + D_0(\omega) \sin \varphi(\omega) \sin(\omega t) \\ &= D_1(\omega) \cos(\omega t) + D_2(\omega) \sin(\omega t) \end{aligned} \quad (2.18)$$

mit  $D_1(\omega) := D_0(\omega) \cos \varphi(\omega)$  und  $D_2(\omega) := D_0(\omega) \sin \varphi(\omega)$ . Die elektrische Flussdichte wird somit in einen Anteil  $D_1(\omega)$ , der in Phase mit dem elektrischen Feld schwingt und einen Anteil  $D_2(\omega)$ , der um  $90^\circ$  phasenverschoben ist, aufgeteilt. Es liegt nahe, zwei Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon_1(\omega)$  und  $\varepsilon_2(\omega)$  einzuführen, die diese beiden Anteile der elektrischen Flussdichte mittels

$$D_1(\omega) = \varepsilon_1(\omega) E_0 \quad \text{und} \quad D_2(\omega) = \varepsilon_2(\omega) E_0 \quad (2.19)$$

mit der elektrischen Feldstärke verknüpfen und  $\varepsilon_1(\omega)$  und  $\varepsilon_2(\omega)$  zu einer *komplexen Dielektrizitätskonstante*

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2.20)$$

zusammenzufassen. Der Realteil der Dielektrizitätskonstante beschreibt die Stärke der Ladungsverschiebung, während der Imaginärteil ein Maß für die auftretenden dielektrischen Verluste ist. Die Frequenzabhängigkeit der komplexen Dielektrizitätskonstante hängt mit der Fähigkeit der am Polarisationsprozess beteiligten Ladungsträger zusammen, einem externen elektrischen Wechselfeld zu folgen. Bei Frequenzen bis etwa 10 MHz können Elektronen, die eine Verschiebung bezüglich des Atomkerns erfahren, Ionen, die aus ihrer Gleichgewichtslage heraus verschoben werden und permanente mikroskopische Dipole, die im externen Feld ausgerichtet werden, zur makroskopischen Polarisierung beitragen. Mit steigender Frequenz fallen schrittweise die Prozesse weg, deren assoziierte Ladungsträger nicht mehr in der Lage sind, dem elektrischen Wechselfeld zu folgen. Bei den jeweiligen *Absorptionsbande* genannten Grenzfrequenzen treten große dielektrische Verluste auf, die durch Anregung von Schwingungseigenfrequenzen der entsprechenden Ladungsträger verursacht sind. Eine grafische Veranschaulichung dieser Sachverhalte, sowie weitergehende Informationen finden sich z.B. in [25].

In der vorliegenden Arbeit wird der Realteil der Dielektrizitätskonstante *quasistatisch* bei einer Frequenz von 1 kHz untersucht und in erster Linie zur Detektion von ferroelektrischen Phasenübergängen eingesetzt.

<sup>3</sup>Zur besseren Übersichtlichkeit wird im Folgenden auf die Komponentendarstellung verzichtet.

### 2.3.2 Die magnetische Suszeptibilität

Durch partielle Ableitung von Formel 2.5 nach  $H_i$  ergibt sich, dass die *magnetische Suszeptibilität*  $\chi_{(m)ij}$  einen Beitrag

$$\mu_0 M_i = \mu_0 \chi_{(m)ij} H_j \Leftrightarrow M_i = \chi_{(m)ij} H_j \quad (2.21)$$

zur Magnetisierung liefert. Die magnetische Suszeptibilität beschreibt somit die *Magnetisierbarkeit* von Materie in einem externen Magnetfeld.

Es gibt verschiedene Beiträge zur magnetischen Suszeptibilität, von denen insbesondere die *paramagnetische Suszeptibilität* für die vorliegende Arbeit relevant ist: In paramagnetischen Verbindungen existieren magnetische Momente, die ohne externes Magnetfeld nicht ausgerichtet sind. Bei Applizierung eines Magnetfelds wird eine Vorzugsrichtung vorgegeben, entlang derer sich die magnetischen Momente ausrichten, was zu einer makroskopischen Magnetisierung in dieser Richtung führt. Für die resultierende paramagnetische Suszeptibilität folgt das Curie-Weiss-Gesetz<sup>4</sup>

$$\chi_{\text{para}} = \frac{\mu_0 N J(J+1) g^2 \mu_B^2}{3k_B(T - \Theta)} \quad (2.22)$$

mit der Anzahl  $N$  magnetischer Ionen (oder Atome) pro  $\text{cm}^3$ , dem Gesamtdrehimpuls  $J$  der beteiligten magnetischen Ionen, dem Landé'schen  $g$ -Faktor, dem Bohr'schen Magneton  $\mu_B$ , der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ , der Temperatur  $T$  und der Weiss-Konstanten  $\Theta$ . Der Term  $p_{\text{eff}} := g \cdot (J(J+1))^{1/2}$  wird häufig als effektive Anzahl Bohr'scher Magnetonen bezeichnet. Die Größe der Weiss-Konstante  $\Theta$  hängt von der Stärke der Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Ionen ab. Viele paramagnetische Substanzen, deren Suszeptibilität sich durch das Curie-Weiss-Gesetz beschreiben lässt, weisen bei einer Temperatur  $T_C \approx \Theta$  einen Übergang in eine magnetisch geordnete Phase auf. Das Vorzeichen von  $\Theta$  hängt vom Vorzeichen des in Kapitel 2.2.2 eingeführten Austauschintegrals ab. Für Substanzen, die bei  $T_C$  ferromagnetisch ordnen, ist  $\Theta > 0$ , für Substanzen, die bei  $T_C$  antiferromagnetisch ordnen, ist  $\Theta < 0$ . Für Substanzen, die nicht in eine magnetisch geordnete Phase übergehen, ist  $\Theta \approx 0$  und Gleichung 2.22 geht in das Curie-Gesetz über.

Weitere Beiträge zur magnetischen Suszeptibilität bilden der Diamagnetismus, der Pauli'sche Paramagnetismus und der Van Vleck'sche Paramagnetismus. Für Informationen zu diesen Themen sei auf [14, 15] verwiesen.

### 2.3.3 Der lineare magnetoelektrische Effekt

Aus der partiellen Ableitung von Formel 2.5 nach  $E_i$ , bzw.  $H_j$  ergeben sich Beiträge

$$P_i = \alpha_{ij} H_j, \quad (2.23)$$

beziehungsweise

$$\mu_0 M_j = \alpha_{ij} E_i \quad (2.24)$$

zur Polarisation, bzw. Magnetisierung, die den *linearen magnetoelektrischen Effekt*  $\alpha_{ij}$  beschreiben<sup>5</sup>. Er ist für die Erzeugung einer makroskopischen elektrischen Polarisation

<sup>4</sup>Eine quantenmechanische Herleitung findet sich z.B. in [14].

<sup>5</sup>In Kapitel 2.3.3 ist immer der **lineare** magnetoelektrische Effekt gemeint, auch wenn das Wort „linear“ weggelassen wird.

durch Applizierung eines Magnetfelds, bzw. die Erzeugung einer makroskopischen Magnetisierung durch Applizierung eines elektrischen Feldes verantwortlich. Die Existenz des magnetoelektrischen Effekts wurde erstmals 1959 von Dzyaloshinskii für die antiferromagnetische Verbindung  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  vorausgesagt [26]; eine experimentelle Bestätigung folgte für diese Substanz durch Messung der von einem elektrischen Feld nach Formel 2.24 induzierten Magnetisierung [3,4], bzw. durch Messung der von einem Magnetfeld nach Formel 2.23 induzierten elektrischen Polarisierung [5,6]. In der Folge wurde der magnetoelektrische Effekt in weiteren Verbindungen, wie  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  [27],  $\text{GaFeO}_3$  [28], einigen Boraziten [29] und Phosphatverbindungen [30] entdeckt und vermessen. Weitere 80 Verbindungen, die den magnetoelektrischen Effekt aufweisen, kamen in den ersten Jahren nach seiner Entdeckung hinzu [7]. In [11] findet sich eine Übersicht über einige Substanzen, die den magnetoelektrischen Effekt zeigen inklusive der Größe des beobachteten Effekts. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass bezüglich der physikalischen Einheit des magnetoelektrischen Effekts aufgrund einer Inkonsistenz bei der Benutzung des SI-Systems eine gewisse Verwirrung in der Literatur herrscht. So werden z.B. beim Übergang aus dem cgs- in das SI-System oft Vorfaktoren wie  $\mu_0$  oder  $\varepsilon_0$  vergessen. Eine Dimensionsanalyse der Formeln 2.23 und 2.24 zeigt, dass die physikalische Einheit des magnetoelektrischen Effekts im SI-System s/m ist. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich diese Einheit verwendet. Eine exakte Analyse dieser Problematik sowie Umrechnungsvorschriften beim Wechsel des Einheitensystems finden sich in [31]. Ein etwas theoretischerer Ansatz wird in [32] beschrieben.

Da der magnetoelektrische Effekt sowohl magnetische als auch elektrische Felder einbezieht, kann er nicht in magnetischen Punktgruppen auftreten, die den Zeitumkehroperator  $1'$  oder die Inversion  $\bar{1}$  als eigenständiges Symmetrieelement beinhalten. Von den verbleibenden 69 magnetischen Punktgruppen fallen aufgrund sonstiger Restriktionen elf weitere weg [11], so dass schließlich 58 magnetische Punktgruppen existieren, in denen der magnetoelektrische Effekt auftreten kann. In [11] findet sich eine Zusammenstellung aller magnetischer Punktgruppen, die den magnetoelektrischen Effekt erlauben inklusive der jeweiligen Gestalt des Tensors  $[\alpha_{ij}]$ .

Aus dem Symmetrieverlust beim Eintritt in eine ferroische Phase ergibt sich die Ausbildung von Domänen, die durch das Anlegen externer Felder geschaltet werden können. Dies gilt nicht nur für die in Kapitel 2.2 beschriebenen primär ferroischen, sondern auch für höher ferroische Ordnungsformen. Die „treibende Kraft“ für das Umklappen von Domänen ergibt sich aus der Differenz der freien Enthalpie für zwei verschiedene Domänenzustände, die im Falle des magnetoelektrischen Effekts ausgehend von Formel 2.5 die Gestalt

$$\Delta g = \Delta \alpha_{ij} E_i H_j \quad (2.25)$$

hat. Es zeigt sich, dass zum Umklappen magnetoelektrischer Domänen das gleichzeitige Anlegen eines magnetischen und eines elektrischen Feldes erforderlich ist. Welche Kombinationen von  $E_i$  und  $H_j$  geeignet sind, um eine Energiedifferenz nach Formel 2.25 zu erzeugen, ergibt sich aus der Gestalt des magnetoelektrischen Tensors. In Kapitel 7.3 wird das Umklappen von magnetoelektrischen Domänen durch ein gekoppeltes Feld  $E_i H_j$  praktiziert (Siehe insbesondere Abbildung 7.17.).

Die mikroskopischen Mechanismen, die zu magnetoelektrischem Verhalten beitragen können, sind vielfältig und kompliziert. Für  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gelang es, ein Modell zu entwickeln, das sowohl die Temperaturabhängigkeit, als auch die Absolutwerte aller Komponenten von  $[\alpha_{ij}]$



gut beschreiben kann [33]. Ausgehend von diesem Ansatz wird in [34] ein Überblick über magnetische Wechselwirkungsmechanismen und deren Modifikation durch ein elektrisches Feld gegeben, die abhängig von der magnetischen Ordnung Beiträge zum magnetoelektrischen Effekt liefern können.

## 2.4 Tertiär ferroische Effekte

Der Tensor  $[\beta_{ijk}]$  in Formel 2.5 beschreibt den *elektrobimagnetischen Effekt*. Er wurde erstmals von Hou und Bloembergen beobachtet und zunächst „paramagnetoelektrischer Effekt“ genannt [35]. Im Gegensatz zum linearen magnetoelektrischen Effekt kann er in *grauen* magnetischen Punktgruppen auftreten, die den Zeitumkehroperator  $1'$  als eigenständiges Symmetrieelement enthalten und somit keine magnetische Ordnung aufweisen.

Der Tensor  $[\gamma_{ijk}]$  in Formel 2.5 beschreibt den *magnetobielektrischen Effekt*. Im Gegensatz zum linearen magnetoelektrischen Effekt ist seine Existenz in zentrosymmetrischen magnetischen Punktgruppen erlaubt. Erstmals beobachtet wurde der magnetobielektrische Effekt von Cardwell [36].

Die Gestalt der Tensoren  $[\beta_{ijk}]$  und  $[\gamma_{ijk}]$  in den verschiedenen magnetischen Punktgruppen wurde von Ascher [37] und Grimmer [38] erarbeitet und ist in [39, 40] tabelliert.

## 2.5 Multiferroika

„Crystals can be defined as multiferroic when two or more of the primary ferroic properties are united in the same phase.“

*Hans Schmid, 2004* [41].

Laut dieser Definition ist ein Multiferroikum eine Substanz, die eine Phase aufweist, in der gleichzeitig mindestens zwei primär ferroische Ordnungsformen auftreten<sup>6</sup>. Es stellt sich die Frage, welche Voraussetzungen erfüllt sein müssen, damit eine solche multiple Ordnung in einer Verbindung auftreten kann. In diesem Abschnitt soll die für die vorliegende Arbeit relevante Möglichkeit des gleichzeitigen Auftretens von Ferroelektrizität und (Anti-)Ferromagnetismus in derselben Phase einer Substanz untersucht werden.

Ferroelektrizität wird typischerweise durch eine strukturelle Instabilität verursacht, die zu einer kollektiven Verschiebung unterschiedlich geladener Ionen gegeneinander und somit zu einer makroskopischen elektrischen Polarisierung führt. In  $\text{BaTiO}_3$  z.B., das oberhalb  $120^\circ\text{C}$  in einer kubischen Perovskitstruktur vorliegt, führt eine Temperaturniedrigung zu einem Phasenübergang in eine ferroelektrische Phase, in der die sechsfach  $\text{O}^{2-}$ -koordinierten  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen sich kollektiv in Richtung eines Sauerstoffions verschieben, was zur Ausbildung von mikroskopischen Dipolen führt, die sich zu einer makroskopischen Polarisierung addieren. Es existieren hunderte weitere ferroelektrische Perovskite  $\text{ABO}_3$  [42], die einen

<sup>6</sup>Die Definition wird in der Praxis oft um antiferroische Ordnungsformen, z.B. Antiferromagnetismus, erweitert.

analogen Ordnungsmechanismus aufweisen. Es zeigt sich allerdings, dass das sich verschiebende und so für die Dipolbildung verantwortliche  $B^{n+}$ -Zentralion grundsätzlich eine  $d^0$ -Elektronenkonfiguration, also eine leere  $d$ -Schale besitzt. Der Grund für diese empirisch gewonnene Regel ist zunächst nicht offensichtlich; eine mögliche Erklärung sieht folgendermaßen aus [43]: Leere  $d$ -Orbitale in Übergangsmetallionen wie  $Ti^{4+}$  begünstigen starke kovalente Bindungen mit umgebenden  $O^{2-}$ -Ionen, die vom virtuellen Hopping der Elektronen zwischen den besetzten Orbitalen der Sauerstoffionen und den leeren Orbitalen der Übergangsmetallionen herrühren. Dabei ist der Energiegewinn, der aus der Verschiebung des  $B^{n+}$ -Zentralions in Richtung eines  $O^{2-}$ -Ions und der Bildung einer starken kovalenten Bindung mit diesem speziellen Ion resultiert, größer als der Energieverlust, der sich aus der Schwächung der Bindungen mit den anderen  $O^{2-}$ -Ionen ergibt.

(Anti-)Ferromagnetismus kann nur entstehen, wenn in einer Substanz teilweise gefüllte Schalen vorliegen. In vollen oder leeren Schalen ist der Gesamtspin gleich Null; somit sind keine magnetischen Momente vorhanden, die eine magnetische Ordnung eingehen könnten. Für  $3d$ -Übergangsmetalloxide ergibt sich somit die Voraussetzung  $d = 0$  für die Existenz von Ferroelektrizität, während für die Existenz von (Anti-)Ferromagnetismus eine Elektronenkonfiguration mit  $d \neq 0$  benötigt wird. Die aus diesen Überlegungen folgende prinzipielle Inkompatibilität von Ferroelektrizität und (Anti-)Ferromagnetismus wird als  $d^0$ -Regel bezeichnet.

Trotz dieser scheinbaren Unvereinbarkeit von elektrischer und magnetischer Ordnung in derselben Phase einer Verbindung sind einige Mechanismen bekannt, die eine ebensolche Koexistenz erlauben. In Kapitel 2.5.1 werden Mechanismen vorgestellt, die in spiralartig geordneten Spinsystemen zur Entstehung einer makroskopischen elektrischen Polarisierung führen. Weitere Kopplungs-, bzw. Koexistenzmechanismen werden stichpunktartig in Kapitel 2.5.2 zusammengefasst. Für eine ausführliche Übersicht sei auf [43–45] und insbesondere auf [9] verwiesen.

### 2.5.1 Ferroelektrizität in spiralartigen Spinsystemen

Die Exklusivität von Ferroelektrizität oder (Anti-)Ferromagnetismus in einer Verbindung resultiert nicht allein aus der  $d^0$ -Regel, sondern auch aus den Symmetrievoraussetzungen für die Existenz der beiden Ordnungsformen: Ferroelektrizität setzt eine gebrochene Raum-inversionssymmetrie voraus, die Voraussetzung für (Anti-)Ferromagnetismus hingegen ist eine gebrochene Zeitumkehrsymmetrie. Dementsprechend setzt ein Multiferroikum, das gleichzeitig elektrische und magnetische Ordnung aufweist, die gleichzeitige Brechung von Raum- und Zeitumkehrsymmetrie voraus. Es zeigt sich, dass spiralartige Spinanordnungen diese doppelte Symmetriebrechung erzeugen können: Die Zeitumkehrsymmetrie ist in beliebig geordneten magnetischen Systemen generell gebrochen; die Brechung der Raum-inversionssymmetrie folgt aus der Umkehrung der Rotationsrichtung der Spinspirale unter Raumumkehr. Aus einem Ansatz, der allein auf Symmetrieargumenten basiert [46], ergibt sich, dass für derartige Spinsysteme die Entstehung einer makroskopischen elektrischen Polarisierung

$$\mathbf{P} \propto \mathbf{e} \times \mathbf{Q} \quad (2.26)$$

zu erwarten ist. Dabei ist  $\mathbf{e}$  die Spinrotationsachse und  $\mathbf{Q}$  der Propagationsvektor der Spindichtewelle. Allein durch Symmetrieargumente ist es allerdings nicht möglich, den mikroskopischen Mechanismus zu erklären, der für die Entstehung von Ferroelektrizität

in spiralartig geordneten Spinsystemen verantwortlich ist. Es existieren aber verschiedene mikroskopische Theorien, die einen solchen Mechanismus beschreiben:

- Im *inversen Dzyaloshinskii-Moriya Modell* [47, 48] führt eine kollektive Verschiebung von  $O^{2-}$ -Ionen entlang einer Superaustauschkette  $\dots - O^{2-} - M^{n+} - O^{2-} - M^{n+} - \dots$  zu einer makroskopischen elektrischen Polarisation. Verursacht wird diese Verschiebung durch die antisymmetrische Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung [49, 50], die eine relativistische Korrektur zur herkömmlichen Superaustauschwechselwirkung darstellt.
- Im *KNB-Modell* [51] wird aus dem „spin current“  $\mathbf{j}_{n,n+1} \propto \mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1}$  entlang einer Spinkette, der die Präzession von Spin  $\mathbf{S}_n$  im Austauschfeld von Spin  $\mathbf{S}_{n+1}$  beschreibt, die Entstehung eines elektrischen Dipolmoments  $\mathbf{p}_{n,n+1} \propto \mathbf{r}_{n,n+1} \times \mathbf{j}_{n,n+1}$  mit dem von Position  $n$  nach Position  $n + 1$  zeigenden Vektor  $\mathbf{r}_{n,n+1}$  hergeleitet. Durch den kollektiven Charakter der Dipolbildung entsteht eine makroskopische elektrische Polarisation.
- Im *current cancellation model* [52] wird ein rein elektronischer Mechanismus vorgeschlagen, der die Entstehung einer makroskopischen elektrischen Polarisation in nicht-kollinearen Spinsystemen mit starker Spin-Bahn-Kopplung beschreibt.

Trotz der Unterschiede im mikroskopischen Ursprung führen alle Modelle zur identischen Prognose

$$\mathbf{P}_{n,n+1} \propto \mathbf{r}_{n,n+1} \times (\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1}) \quad (2.27)$$

für den Beitrag zweier Spins  $\mathbf{S}_n$  und  $\mathbf{S}_{n+1}$ , deren Positionen durch den Vektor  $\mathbf{r}_{n,n+1}$  verbunden sind, zur makroskopischen Gesamtpolarisation. Formel 2.27 hat einen weitergehenden Geltungsbereich als Formel 2.26. Letztere ist nur gültig, wenn die kristallographische Einheitszelle nicht mehr als ein magnetisches Ion enthält und die Spinrotationsachse parallel zu einer kristallographischen Achse verläuft [45]. Für erstere gelten diese Restriktionen hingegen nicht.

Da die magnetische Ordnung selbst für die Entstehung von Ferroelektrizität in Spinspiralmultiferroika verantwortlich ist, kann für diese Verbindungen mit einer starken Kopplung zwischen den beiden Ordnungsphänomenen gerechnet werden. Dies ist ein Grund für die intensive Suche nach derartigen Verbindungen in den vergangenen Jahren. Mittlerweile sind über 20 multiferroische Verbindungen bekannt, bei denen sich die Entstehung einer elektrischen Polarisation auf die Existenz von Spinspiralen zurückführen lässt. Einige Beispiele sind  $TbMnO_3$  [8],  $LiCu_2O_2$  [53],  $Ni_3V_2O_8$  [54] und die Hexaferritverbindung  $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$  [55]. Eine Übersicht über weitere Spinspiralmultiferroika findet sich in [9].

### 2.5.2 Weitere Kopplungsmechanismen

- Ferroelektrizität und (Anti-)Ferromagnetismus können zusammen in einer Substanz auftreten, wenn unterschiedliche Strukturbausteine für ihre Entstehung verantwortlich sind. So sind z.B. in  $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  die  $Nb^{5+}$ -Ionen ferroelektrisch aktiv, während die  $Fe^{3+}$ -Ionen für eine antiferromagnetische Ordnung sorgen [56–58].
- Perovskit-Verbindungen  $ABO_3$ , die auf der *A*-Position ein Ion mit einem einsamen Elektronenpaar wie  $Bi^{3+}$  oder  $Pb^{2+}$  und auf der *B*-Position ein magnetisches

Ion aufweisen, können gleichzeitig magnetische und elektrische Ordnung entwickeln. Letztere wird dabei von einer durch das einsame Elektronenpaar verursachten Verschiebung des  $A$ -Ions aus der zentrosymmetrischen Position heraus hervorgerufen. Beispiele sind  $\text{BiMnO}_3$  [59–62] und  $\text{BiFeO}_3$  [63–65].

- In hexagonalen Manganaten wird „geometrische Ferroelektrizität“ zusammen mit magnetischer Ordnung beobachtet. In  $\text{YMnO}_3$  z.B. erzeugen die  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen eine antiferromagnetische Ordnung, während die Verkippung von trigonalen  $\text{MnO}_5$ -Bipyramiden zu einem Verlust an Inversionssymmetrie und hauptsächlich von Y–O-Paaren gebildeter Ferroelektrizität führt [66].
- Bestimmte Formen von Ladungsordnung können in magnetisch geordneten Systemen zu einer makroskopischen elektrischen Polarisierung führen. So erzeugt z.B. in  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  eine Mischung aus „bond-centering“ und „site-centering“ mikroskopische Dipolmomente, die sich zu einer makroskopischen Polarisierung addieren [67–69]. In  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  führt eine nicht-symmetrische Ladungsordnung  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  zu einer makroskopischen elektrischen Polarisierung [70].

## 2.6 Messmethoden

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen der für die vorliegende Arbeit relevanten Messmethoden vorgestellt.

### 2.6.1 Dielektrische Messgrößen

#### Der pyroelektrische Effekt

Der *pyroelektrische Effekt*  $\mathbf{p}$  beschreibt die von einer Temperaturänderung  $\Delta T$  hervorgerufene Änderung der elektrischen Polarisierung  $\Delta \mathbf{P}$  eines Kristalls:

$$\Delta \mathbf{P} = \mathbf{p} \cdot \Delta T \quad (2.28)$$

Die Größe von  $\mathbf{p}$  ist abhängig von den thermodynamischen Randbedingungen. Für konstante mechanische Deformation ( $\epsilon_{ij} = \text{konst.}$ ) ergibt sich der *primäre pyroelektrische Effekt*  $p_i^\epsilon$  mit

$$\Delta P_i = p_i^\epsilon \Delta T. \quad (2.29)$$

Für experimentell leichter zu realisierende konstante mechanische Spannung ( $\sigma_{ij} = \text{konst.}$ ) ergibt sich der *pyroelektrische Gesamteffekt*  $p_i^\sigma$  mit

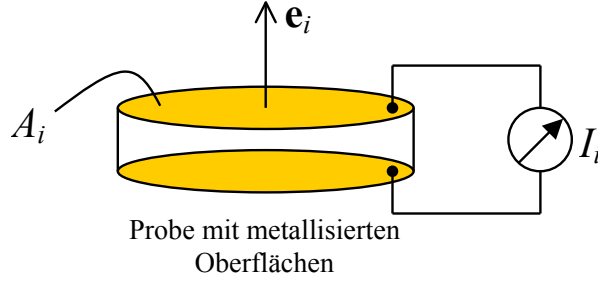
$$\Delta P_i = p_i^\sigma \Delta T. \quad (2.30)$$

Im Falle  $\sigma_{ij} = \text{konst.}$  setzt sich  $\Delta P_i$  aus zwei Beiträgen  $\Delta P_i^I$  und  $\Delta P_i^{II}$  zusammen.  $\Delta P_i^I$  resultiert mittels

$$\Delta P_i^I = p_i^\epsilon \Delta T. \quad (2.31)$$

aus dem primären pyroelektrischen Effekt.  $\Delta P_i^{II}$  resultiert aus der mechanischen Freiheit des Kristalls für  $\sigma_{ij} = \text{konst.}$ : In diesem Falle ist eine durch thermische Ausdehnung  $\alpha_{ij}$  verursachte mechanische Deformation

$$\epsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T \quad (2.32)$$



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des Pyrostrommessprinzips nach [71].

zu berücksichtigen, die ihrerseits über den piezoelektrischen Effekt  $e_{ijk}$  zu einer zusätzlichen Polarisationsänderung

$$\Delta P_i^{II} = e_{ijk} \alpha_{jk} \Delta T \quad (2.33)$$

führt. Für den pyroelektrischen Gesamteffekt ergibt sich somit:

$$p_i^\sigma = p_i^\epsilon + e_{ijk}^T \alpha_{jk}^E \quad (2.34)$$

mit dem piezoelektrischen  $e$ -Tensor  $[e_{ijk}^T]$  und dem Tensor der thermischen Ausdehnung  $[\alpha_{jk}^E]$ , bzw.

$$p_i^\sigma = p_i^\epsilon + d_{ilm}^T c_{lmjk}^{E,T} \alpha_{jk}^E \quad (2.35)$$

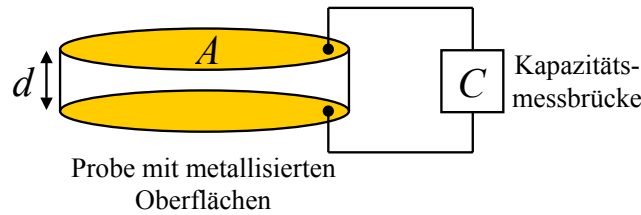
mit dem piezoelektrischen  $d$ -Tensor  $[d_{ilm}^T]$  und dem elastischen  $c$ -Tensor  $[c_{lmjk}^{E,T}]$ .

$$p_i^{sec.} = e_{ijk}^T \alpha_{jk}^E = d_{ilm}^T c_{lmjk}^{E,T} \alpha_{jk}^E \quad (2.36)$$

wird dabei *sekundärer pyroelektrischer Effekt* genannt. Weitergehende Informationen zum pyroelektrischen Effekt finden sich z.B. in [24].

Eine Methode zur Messung des pyroelektrischen Gesamteffekts wurde 1972 von Byer und Roundy vorgeschlagen [71]: Die Oberflächen  $A_i$  eines planparallelen Kristallpräparats mit Flächennormalen in Richtung  $\mathbf{e}_i$  des zu untersuchenden Effekts werden metallisiert und an ein empfindliches Strommessgerät angeschlossen (Siehe Abbildung 2.1.). Eine Änderung der Präparattemperatur  $\Delta T$  führt dann nach Formel 2.30 für  $p_i^\sigma \neq 0$  zu einer Polarisationsänderung  $\Delta P_i$ . Da die Präparatoberflächen über das Strommessgerät kurzgeschlossen sind, hat die Polarisationsänderung einen Oberflächenladungsausgleichsstrom zur Folge, der als *Pyrostrom*  $I_i$  bezeichnet wird. Aus  $I_i$  lässt sich im Falle einer konstanten Temperaturänderungsrate  $\Delta T/\Delta t$  ausgehend von Formel 2.30 der pyroelektrische Gesamteffekt  $p_i^\sigma$  wie folgt errechnen:

$$\begin{aligned} \Delta P_i &= p_i^\sigma \Delta T \\ \Leftrightarrow \frac{\Delta Q_i}{A_i} &= p_i^\sigma \Delta T \\ \Leftrightarrow \frac{I_i \Delta t}{A_i} &= p_i^\sigma \Delta T \\ \Leftrightarrow p_i^\sigma &= \frac{I_i}{A_i} \left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (2.37)$$



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung des Messprinzips zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten.

Dabei wird ausgenutzt, dass sich die Polarisationsänderung  $\Delta P_i$  als Änderung der Oberflächenladungsdichte  $\Delta Q_i/A_i$  ausdrücken lässt und außerdem für die Ladungsänderung  $\Delta Q_i = I_i \Delta t$  gilt.

Ein Messaufbau im Institut für Kristallographie, der die hier beschriebene Messmethode realisiert, wird in Kapitel 3.1.2 vorgestellt.

### Die elektrische Polarisation

Die Bestimmung der elektrischen Polarisation einer Substanz kann mit der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Messmethode erfolgen. Aus der Messung des pyroelektrischen Stroms  $I_i$  lässt sich mittels

$$P_i = \frac{Q_i}{A_i} = \frac{1}{A_i} \int I_i dt \quad (2.38)$$

die elektrische Polarisation  $P_i$  errechnen. Der Geltungsbereich von Formel 2.38 ist allerdings wesentlich größer. Sie lässt sich z.B. auch zur Berechnung der von einer Magnetfeldänderung hervorgerufenen elektrischen Polarisation einsetzen. Diese Allgemeingültigkeit liegt darin begründet, dass die *Ursache* der Polarisationsänderung, also z.B. die Temperatur- oder Magnetfeldänderung, nicht in Formel 2.38 enthalten ist. Wenn es sich um eine aus einer ferroischen Ordnungsform entspringende elektrische Polarisation handelt, ist bei dieser Messmethode allerdings darauf zu achten, dass beim Eintritt in die ferroische Phase ein entsprechendes Polungsfeld anliegt, das entstehende Domänen möglichst gleichsinnig ausrichtet.

Die Etablierung dieser Messmethode im II. Physikalischen Institut wird in Kapitel 4 vorgestellt.

### Die Dielektrizitätskonstante

Ein Plattenkondensator, dessen Platten der Fläche  $A$  einen Abstand  $d$  voneinander haben, und dessen Plattenzwischenraum mit einem Dielektrikum der relativen Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_r$  gefüllt ist, besitzt die Kapazität<sup>7</sup>:

$$C = \frac{Q}{U} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d}. \quad (2.39)$$

Formel 2.39 wird als *Kondensatorformel* bezeichnet. Basierend auf diesem Zusammenhang kann eine Messung der Dielektrizitätskonstante einer Substanz folgendermaßen durchgeführt werden: Die Oberflächen eines planparallelen Präparats der zu untersuchenden

<sup>7</sup>Siehe z.B. [72].

Substanz werden metallisiert und an eine empfindliche Kapazitätsmessbrücke angeschlossen (Siehe Abbildung 2.2.). Aus einer Messung der Kapazität ergibt sich dann, abgesehen von auftretenden Randeffekten, durch Umformung von Formel 2.39 die Dielektrizitätskonstante des hier als Dielektrikum eines Plattenkondensators fungierenden Probenmaterials zu

$$\varepsilon_r = \frac{Cd}{\varepsilon_0 A}. \quad (2.40)$$

Auf diese Weise können durch Messungen an drei senkrecht zueinander orientierten Präparaten die drei Diagonalkomponenten  $\varepsilon_{ii}$  des relativen Dielektrizitätstensors bestimmt werden.

In Kapitel 3.1.1 wird eine Realisierung dieser Messmethode im Institut für Kristallographie vorgestellt; außerdem wird dort eine modifizierte Messmethode beschrieben, mit der auftretende Randeffekte eliminiert werden können. In Kapitel 5.3 wird die Etablierung der Messmethode im II. Physikalischen Institut behandelt.

### 2.6.2 Magnetische Messgrößen

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Methode zur Bestimmung der Messgröße Magnetisierung, aus der sich nach Formel 2.21 auch die magnetische Suszeptibilität ermitteln lässt, wird in Kapitel 3.2.6 kurz beschrieben. Eine ausführliche Vorstellung dieser Messmethode findet sich in [73].





## Kapitel 3

# Das Equipment

Nach der Entdeckung starker magnetoelektrischer Wechselwirkungen in  $\text{TbMnO}_3$  durch Kimura et al. [8], wurde in der zweiten Förderperiode das Thema Multiferroics – Die Suche nach neuen Verbindungen mit starken magnetoelektrischen Wechselwirkungen, bzw. multiferroischem Verhalten – in den SFB 608 aufgenommen. Vor Beginn dieser Doktorarbeit war im Verbund Kristallographie — II. Physikalisches Institut keine bzw. kaum experimentelle Expertise auf diesem Gebiet vorhanden. Einzige Ausgangspunkte waren die Apparaturen zur Messung von Pyroströmen und Dielektrizitätskonstanten im Institut für Kristallographie im Temperaturbereich 110 Kelvin bis 550 Kelvin bzw. 130 Kelvin bis 870 Kelvin (Beschreibung: siehe Kapitel 3.1). Mithilfe der hier bereits gesammelten Erfahrungen auf dem Gebiet des dielektrischen Messens sollte im Rahmen dieser Doktorarbeit der zugängliche Messbereich auf tiefe Temperaturen ausgeweitet werden. Da im Institut für Kristallographie kein flüssiges Helium zur Kühlung bereitsteht, sollten die erforderlichen Aufbauten im II. Physikalisches Institut erfolgen, da hier eine Heliumversorgung mit Rückgewinnungsanlage vorhanden ist. In der ursprünglichen Planung, wie sie auch im Finanzierungsantrag zur zweiten Förderperiode des SFB 608 beschrieben wird [74], war die Nutzung eines Durchflusskryostaten geplant, um den Tieftemperaturbereich zu erreichen. Nach dem Vorbild der Pyrostrom-Anlage im Institut für Kristallographie sollte die Temperatursteuerung hier mittels einer Halogenlampe erfolgen, die durch ein Fenster im Kryostaten Heizleistung an die Probe abgibt. Im Institut für Kristallographie waren mit dieser Methode gute Ergebnisse erzielt worden, weil durch den kontinuierlichen Energiefluss sehr glatte Aufheizkurven realisiert werden konnten, was eine unabdingbare Voraussetzung für den Erhalt akkurater Pyrostrommessungen ist (siehe Kapitel 2.6.1). Alternativ zur Benutzung eines Durchflusskryostaten wurde der Bau eines Messstabes zum Einsatz in einer Heliumkanne in Erwägung gezogen. Bei dieser Messmethode erfolgt die Kühlung durch die Kältestrahlung des umgebenden Heliumbades, während die Heizleistung mittels eines eingebauten Widerstandsheizelements erfolgt. Es stellte sich die Frage, ob mit einem solchen Heizelement ähnlich glatte Temperaturrampen realisiert werden könnten, wie mit der Halogenlampenheizung. Die beiden bisher beschriebenen Messmethoden wurden aus verschiedenen Gründen nicht in die Tat umgesetzt (siehe Tabelle 3.1), stattdessen wurde eine Testmessung mit einem „Schnellmessstab“ durchgeführt. Dieser beruht auf folgendem Messprinzip: Die in einem Messstab befindliche Probe wird in eine Heliumkanne eingeführt und dadurch abgekühlt. Anschließend wird der Stab samt Probe gleichmäßig mittels eines Motors aus der Kanne herausgezogen, was zu einer kontinuierlichen Erwärmung der Probe führt. Diese Temperaturdrift sollte nun zu messbaren Pyroströmen führen. Bei einer Testmessung an  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  konnte allerdings kein verwertbares Signal erkannt werden.

	konstantes $dT/dt$ $>1K/min$ erreichbar?	Schnelles Anfahren beliebiger Tempe- raturzielpunkte	Magnetfeld verfügbar?
Durchflusskryo mit Halogenlampenheizung	prinzipiell ja	prinzipiell ja	nein
Messstab für Heliumkanne	fraglich	nein	nein
Schnellmessstab	fraglich	nein	nein
VTI-Einsatz im Magnetkryostaten	ja	ja	ja

**Tabelle 3.1:** Vergleich der in Betracht gezogenen Methoden zur Messung von pyroelektrischen Strömen. Da die auftretenden Effekte meist sehr klein und proportional zu  $dT/dt$  sind, ist die Verfügbarkeit von im Idealfall konstanten Temperaturrampen mit nicht zu kleinem  $dT/dt$  unabdingbar. Um viele Messungen in kurzen Zeitabständen durchführen zu können, ist es erforderlich, beliebige Temperaturzielpunkte schnell anfahren zu können. Zur Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit des Effekts ist ein externes Magnetfeld vonnöten. (siehe auch Text.)

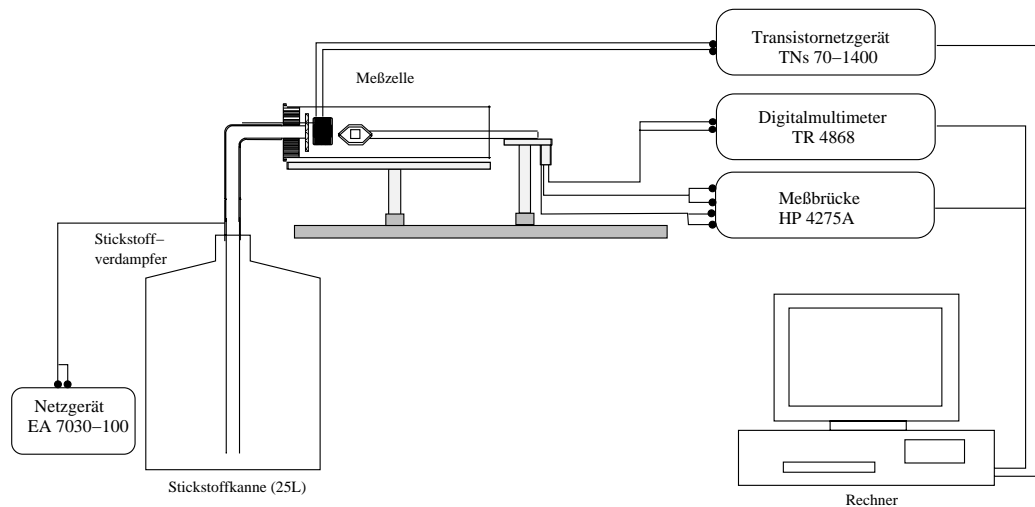
Möglicherweise war die Temperaturdrift hier zu langsam oder zu ungleichmäßig. Alle bisher beschriebenen Messmethoden haben den Nachteil, dass sie nicht die Möglichkeit des Anlegens eines externen Magnetfeldes bieten. Sie erlauben zwar die Detektion dielektrischer Phasenübergänge, die ganze Vielfalt der Entfaltung magnetoelektrischer Wechselwirkungen, z.B. die Magnetfeldabhängigkeit der elektrischen Polarisierung oder generell der magnetoelektrische Effekt, bleibt ihnen allerdings verborgen. Um das ganze Spektrum magnetoelektrischer Wechselwirkungsphänomene beobachten zu können, erschien die Nutzung eines Tieftemperaturkryostaten mit supraleitendem Magneten zielführender. Mehrere solche Kryostaten mit verschiedenen Spezifikationen stehen im II. Physikalischen Institut bereit. Um die für die Pyrostrommessungen erforderlichen glatten Temperaturrampen realisieren zu können, bot sich die Nutzung eines VTI (Variable Temperature Insert) (siehe Kapitel 3.2.2) an, das in verschiedenen der erwähnten Kryostaten betrieben werden kann. Ein Messstab zum Einsatz in einem solchen VTI stand bereits zu Beginn dieser Doktorarbeit zur Verfügung, ebenso ein Messprogramm zur Temperatur- und Magnetfeldregelung und zur Messdatenerfassung.

In diesem Kapitel soll ein Überblick über das bereits zu Beginn der Arbeiten im Institut für Kristallographie und im II. Physikalischen Institut zur Verfügung stehende Equipment gegeben werden, auf dem die in den Kapiteln 4 und 5 beschriebenen Weiterentwicklungen aufbauen.

## 3.1 Institut für Kristallographie

### 3.1.1 Messplatz zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten

Zur temperaturabhängigen Untersuchung von Dielektrizitätskonstanten steht im Institut für Kristallographie eine auf der 2-Terminal-Methode (siehe z.B. [76]) basierende Messapparatur zur Verfügung, die von B. Kläser [77] aufgebaut und von C. Marx [78] und K. Schmid-Rausch [75] weiterentwickelt wurde. Die Messung basiert auf folgendem Prinzip: Die beiden Flächen eines geeignet orientierten planparallelen Präparats der zu unter-



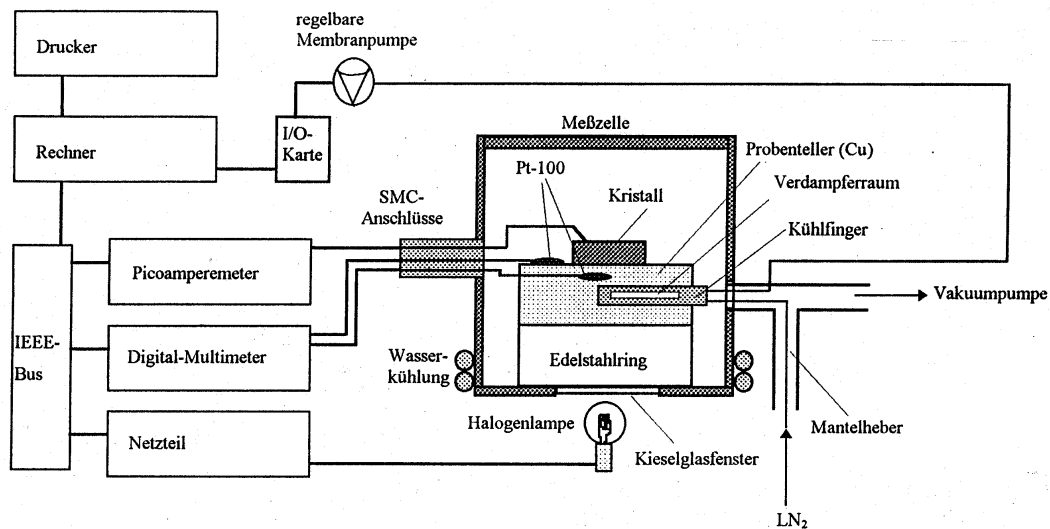
**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau der Anlage zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten. (Aus [75].)

suchenden Substanz werden mit Silber oder Gold kontaktiert, wodurch ein Plattenkondensator mit dem Probenmaterial als Dielektrikum entsteht. Die Messung der Kapazität dieses Plattenkondensators führt schließlich mittels Formel 2.40 zur gesuchten Dielektrizitätskonstanten der Probe in der entsprechenden Richtung. Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau der Messapparatur: Als Probenhalter dient eine sechseckige Kieselglasplatte. Diese ist an ein Kieselglasrohr angeschmolzen, das mittels eines Klemmmechanismus an einer Übergabebox fixiert wird. Im Inneren des Rohres befinden sich mehrere Keramikröhrchen, die sowohl die Messzuleitungen aus Gold als auch die Zuleitungen zu einem Thermoelement (NiCr-Ni Typ K) zur Temperaturmessung enthalten. Als Auflagefläche für die Probe dient ein etwa  $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$  großes Goldplättchen, an das einer der Zuleitungsmessdrähte angeschmolzen ist. Der Kontakt zur oberen Probenfläche wird durch einen Klemmmechanismus realisiert, der den zweiten Draht von oben auf die Probe drückt. Von der Übergabebox führen Messkabel zur für die Kapazitätsmessungen verantwortlichen Meßbrücke HP 4275A, sowie Kabel vom Thermoelement zu einem Digitalmultimeter zur Temperaturmessung. Die beiden genannten Messgeräte sind zur Messdatenerfassung mittels GPIB-Bus an einen Messrechner angeschlossen. Die Temperaturregelung erfolgt mittels eines temperierbaren Stickstoffstroms, der die Probe umspült. Die Kühlleistung kann dabei nur manuell an einem Netzgerät eingestellt werden, das den Strom durch einen Stickstoffverdamper bestimmt. Die Heizleistung wird hingegen automatisch durch den Messrechner mittels eines Transistornetzgeräts gesteuert, das eine Heizwendel in Probennähe ansteuert. Austrittsöffnung des Stickstoffs, Heizwendel und Probe befinden sich innerhalb eines Kieselglasrohrs, wodurch eine quasiinerte Atmosphäre gewährleistet wird. Temperatursteuerung und Messwertnahme erfolgen automatisch durch ein Computerprogramm, dem gewünschte Rampengeschwindigkeit, Start- und Endtemperatur und zu benutzende Messfrequenzen übergeben werden können. Es existieren zwei verschiedene Messzellen für die Temperaturbereiche  $-140^\circ\text{C}$  bis Raumtemperatur bzw. Raumtemperatur bis  $600^\circ\text{C}$  mit einem Überlapp von etwa  $15^\circ\text{C}$ . Eine ausführliche Dokumentation der beschriebenen Messapparatur findet sich in den am Anfang des Abschnitts genannten Arbeiten. Ein Nachteil der in dieser Messapparatur verwendeten 2-Terminal-Methode besteht in der

Ungenauigkeit der Absolutwerte. Da Randeffekte und Zuleitungseffekte unberücksichtigt bleiben, treten je nach Probengröße und -gestalt Fehler in der Größenordnung 20 Prozent auf. Falls nur die Detektion von Phasenübergängen gewünscht ist, stört diese Ungenauigkeit in der Regel nicht; für exakte Absolutwertuntersuchungen muss allerdings auf eine kompliziertere Messanordnung zurückgegriffen werden. Eine solche *3-Terminal-Messzelle* wurde erstmals von R. P. Lowndes und D. H. Martin [79] vorgeschlagen: Sie basiert in erster Linie auf der Ausblendung von unkontrollierbaren Randeffekten: Analog zur 2-Terminal-Methode wird ein Plattenkondensator mit dem Probenmaterial als Dielektrikum gebildet. Anders als bei erstgenannter Methode werden die „Kondensatorplatten“ hier aber nicht durch eine direkte Kontaktierung der Probenoberflächen erzeugt; die Probe befindet sich vielmehr im Zwischenraum zwischen zwei massiven Kondensatorplatten. Dabei ist eine der Platten, deren Oberfläche kleiner sein muss als die Probenoberfläche, von einem Schutzring umgeben. Dadurch ist nicht die komplette Probe in die Messung involviert, sondern es werden die störenden Randbereiche ausgeblendet, die sich zwischen Schutzring und Gegenplatte befinden. Das Probenzentrum befindet sich somit in einem homogenen elektrischen Feld exakt definierter Geometrie, was die akkurate Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten zulässt. Es ist allerdings die genaue Kenntnis der Abmessungen der Messzelle erforderlich. Um dieses Problem zu umgehen, wurde von Andeen, Fontanella und Schuele die sogenannte Substitutiosmethode [80–82] entwickelt: Dabei müssen in einer 3-Terminal-Messzelle nacheinander vier Kapazitätsmessungen mit unterschiedlichen Materialien als Dielektrikum durchgeführt werden. Benötigt werden die Kapazitäten des Kondensators mit Luft, Luft und Probe, Probe und Flüssigkeit bzw. Flüssigkeit als Dielektrikum. Die Dielektrizitätskonstante der Probe ergibt sich dann in eindeutiger Weise mittels einer Formel, die nur die gemessenen Kapazitäten, nicht aber die Messzellegeometrie beinhaltet. Mit dieser Anordnung ist die Absolutwertbestimmung der Dielektrizitätskonstanten mit einem Fehler kleiner 1 Prozent möglich. Durch Skalierung von temperaturabhängigen Messungen auf diesen Raumtemperaturwert liefern auch diese akkurate Ergebnisse. Weitergehende Erläuterungen zu dieser Messmethode finden sich in [75] und [83].

### 3.1.2 Messplatz zur Bestimmung des pyroelektrischen Effekts

Zur Messung des pyroelektrischen Gesamteffekts (siehe Kapitel 2.6.1) steht im Institut für Kristallographie eine Apparatur zur Verfügung, die den Temperaturbereich von 110 K bis 550 K abdeckt und mit der planparallele Kristallpräparate mit Dicken um 1 mm und Probenflächen von bis zu 150 mm<sup>2</sup> untersucht werden können. Diese von E. Breidenbach im Rahmen ihrer Doktorarbeit [84] aufgebaute Apparatur stellt die Weiterentwicklung einer ursprünglich von H. Schneeberger [85] entwickelten Anlage dar. Eine schematische Darstellung des Aufbaus findet sich in Abbildung 3.2: Das Kernstück der Anlage wird von einer evakuierbaren Messzelle gebildet, in der sich auf einem Probenteller aus Kupfer das zu untersuchende beidseitig metallisierte und kontaktierte Kristallpräparat befindet. Die Temperaturregelung des Kupfertellers und damit der Probe erfolgt mittels einer regelbaren Halogenlampe zur Applizierung von Heizleistung und eines Kühlfingers, der über den regelbaren Durchfluss von kaltem Stickstoff für eine variable Kühlleistung sorgt. Mit der verwendeten Regelanordnung ist es möglich, Temperaturrampen mit höchst konstantem  $dT/dt$  zu erzeugen, was zur akkuraten Bestimmung des pyroelektrischen Effekts unerlässlich ist. Es existiert ein in Probennähe angebrachtes Probenthermometer zur exakten Bestimmung der aktuellen Präparattemperatur und ein im Kupferteller befindliches Re-



**Abbildung 3.2:** Schematischer Aufbau der Anlage zur Messung von pyroelektrischen Strömen. (Aus [84].)

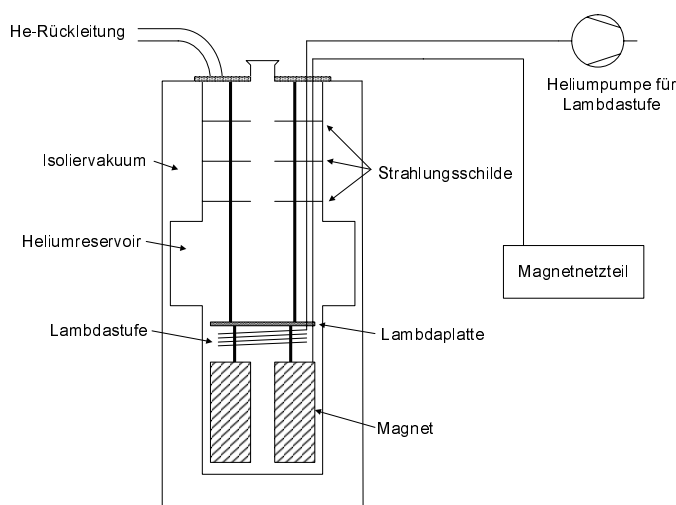
gelthermometer, das neben der Halogenlampenheizung und der Stickstoffkühlung in den Regelkreis integriert ist. Die Messzelle ist von einer externen Wasserkühlung umgeben, um das Aufheizen der Zelle und der elektrischen Zuleitungen durch die Halogenlampe zu verhindern. Das Vakuum im Probenraum verhindert einerseits durch Konvektion verursachte thermische Instabilität und sorgt andererseits dafür, dass sich kein störendes Kondenswasser bilden kann. Ein Messrechner dient sowohl zur Temperatursteuerung als auch zur Messdatenerfassung. Aufgezeichnet werden Zeit, Temperatur und der durch die Temperaturänderung der Probe verursachte Pyrostrom; der resultierende pyroelektrische Gesamtkoeffizient wird instantan berechnet. Die Strommessung ist laut [84] bis zu einer Nachweisgrenze von  $10^{-13}$  A möglich. Ausführliche Erläuterungen zu der beschriebenen Apparatur finden sich in den beiden am Anfang des Abschnitts genannten Quellen.

## 3.2 II. Physikalisches Institut

Im Gegensatz zum in Kapitel 3.1 beschriebenen monolithischen Messplatzaufbau im Institut für Kristallographie findet sich im II. Physikalischen Institut eine eher modular angelegte Struktur, bei der die Untersuchung unterschiedlicher Messgrößen jeweils an verschiedenen Messplätzen möglich ist. Diejenigen Komponenten dieser modularen Struktur, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kamen, werden im Folgenden beschrieben.

### 3.2.1 Die Magnetkryostaten

Im II. Physikalischen Institut stehen mehrere  $^4\text{He}$  Badkryostaten mit integrierten supraleitenden Magneten zur Verfügung, die sich im Wesentlichen durch die Stärke des applizierbaren Magnetfeldes unterscheiden. Abbildung 3.3 zeigt schematisch den Aufbau eines solchen Kryostaten. Der mit flüssigem Helium gefüllte Innenraum beherbergt einen supraleitenden Magneten, eine Lambda-Stufe, mit der die Temperatur des Magneten erniedrigt



**Abbildung 3.3:** Schematischer Aufbau eines  $^4\text{He}$ -Magnetkryostaten. (Aus [86].)

werden kann, um höhere Magnetfelder zu erzielen und Strahlungsschilde, die dazu dienen, von der oberen Abschlussplatte des Kryostaten ausgehende Wärmestrahlung in das Heliumbad hinein zu verringern. Der komplette Innenraum ist durch ein Isoliervakuum von der Umgebung abgeschirmt. Das verdampfende Helium wird über ein Rückleitungssystem einer Verflüssigeranlage zugeführt und befindet sich somit in einem geschlossenen Kreislauf. Zur Ansteuerung des supraleitenden Magneten werden in der Regel Magnetnetzteile von OXFORD (IPS120-10 oder PS120-10) eingesetzt. Durch die Öffnung in der oberen Abschlussplatte des Kryostaten können sowohl Messstäbe zur Untersuchung verschiedener physikalischer Größen, als auch zusätzliche apparative Einheiten wie ein Heliox (siehe z.B. [87]) oder ein VTI (siehe Kap. 3.2.2) in den Kryostaten eingelassen werden. Unabhängig von Messgröße und -methode befindet sich die zu untersuchende Probe bei allen Anwendungen im Zentrum des supraleitenden Magneten. Weitergehende Erläuterungen zum Funktionsprinzip derartiger Kryostaten finden sich z.B. in [86] und [88].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit kamen zwei Magnetkryostaten der Firma Oxford zum Einsatz, die bis zu ihren ohne Aktivierung der Lambda-Stufe erreichbaren Maximalfeldstärken von 8 bzw. 14 Tesla betrieben wurden.

### 3.2.2 Die VTI-Einsätze

Ein VTI (Variable Temperature Insert) ist ein Helium-Verdampfereinsatz, der in den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Magnetkryostaten betrieben werden kann. Seine Arbeitsweise ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt: Eine Heliumpumpe pumpt von außen am durch ein Isoliervakuum vom umgebenden Heliumbad abgeschirmten Innenraum des VTI. Durch den entstehenden Unterdruck wird an einem im äußeren Heliumbad befindlichen Ansaugstutzen flüssiges Helium angesaugt. Dieses wird mittels eines Wärmetauschers vaporisiert und temperiert und durch eine das Isoliervakuum durchquerende Kapillare in den Innenraum des VTI geführt. Der mittels eines Sinterkörpers homogenisierte Heliumstrom kontrolliert nun die Temperatur der hier befindlichen Probe. Die aktuelle Temperatur und die Rate ihrer Änderung ergeben sich aus dem Wechselspiel zwischen Kühl- und Heizleistung. Erstere kann nur manuell durch Anpassen des Heliumdurch-

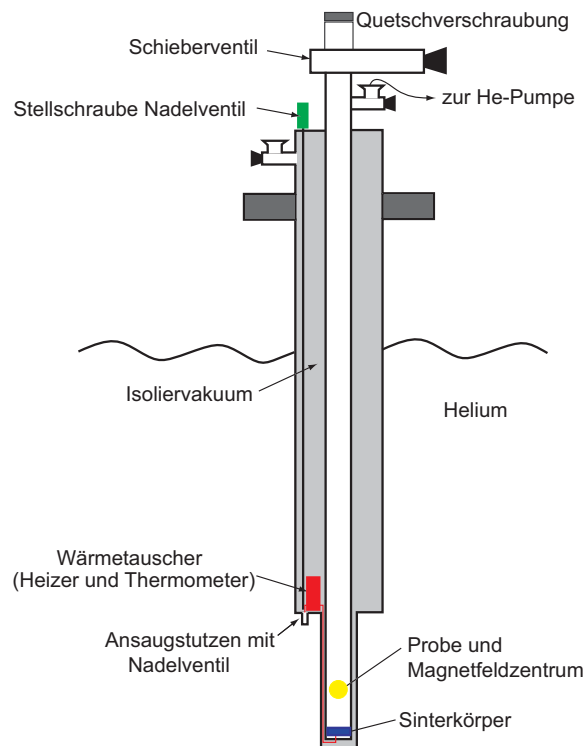


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung eines VTI. (Aus [86].)

flusses eingestellt werden. Letztere hingegen kann automatisch mittels eines elektronischen Temperaturcontrollers (z.B. LakeShore 340) erfolgen. Bei der manuellen Einstellung des Heliumdurchflusses sind zwei grundsätzlich verschiedene Regelungsmechanismen zu unterscheiden: Für Messungen bei tiefen Temperaturen (1.8 K bis 150 K) wird der Heliumfluss durch ein am Wärmetauscher angebrachtes Nadelventil eingeregelt (Siehe Abbildung 3.4). Ein zwischen VTI und externer Heliumpumpe angebrachtes Dosierventil wird in dieser Einstellung durch einen Bypass überbrückt, was in Kombination mit dem fast geschlossenen VTI-Nadelventil zu einer Druckerniedrigung im Innenraum des VTI bis in den Bereich 10 mbar führt. Durch Dampfdruckerniedrigung des Heliums kann so die oben genannte tiefste Temperatur von etwa 1.8 K erreicht werden. Für Hochtemperaturmessungen (6 K bis 300 K) hingegen wird das Nadelventil komplett geöffnet und die Durchflusskontrolle erfolgt über das bereits erwähnte externe Dosierventil bei geschlossenem Bypass. Der Innenraum des VTI befindet sich bei dieser Methode auf Normaldruck. Messungen über den gesamten zur Verfügung stehenden Temperaturbereich sind mit keiner der beiden Methoden möglich; bei der Tieftemperatureinstellung blockiert bei zu hohen Temperaturen das Nadelventil vermutlich durch thermische Ausdehnung der Stange, an der es befestigt ist; die Tieftemperatureinstellung lässt aufgrund des im Innenraum des VTI herrschenden Normaldrucks prinzipiell keine Temperaturen unterhalb 4.2 K zu. Da ein genügend großer Überlapp zwischen den zugänglichen Temperaturbereichen gegeben ist, steht aber der komplette Temperaturbereich zwischen 1.8 K und 300 K für Messungen zur Verfügung. Mit einem solchen VTI ist es mittels der beschriebenen Temperaturregelung möglich, schnelle Temperaturrampen mit konstantem  $dT/dt$  zu erzeugen, was eine unabdingbare Voraussetzung für die Durchführung akkurater Pyrostrommessungen ist. Die beiden im II.

Physikalischen Institut zur Verfügung stehenden VTI-Einsätze wurden von C. Hanebeck bzw. I. Klassen in Betrieb genommen. In den entsprechenden Diplomarbeiten [86] und [88] finden sich weitergehende Informationen z.B. zum angeschlossenen Heliumleitungssystem und Hinweise zu den optimalen Einstellungen der Messparameter. Letztere werden außerdem in [89] diskutiert. Wo nötig werden auch in der vorliegenden Arbeit entsprechende Anmerkungen gemacht.

### 3.2.3 Der Messstab

Als Messstab wird im Folgenden ein stabförmiger Einsatz für die in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Magnetkryostaten, bzw. die in Kapitel 3.2.2 beschriebenen VTIs bezeichnet, der erstens dazu dient, eine in ihm befindliche Probe möglichst exakt im Magnetfeldzentrum des Kryostaten zu platzieren und der zweitens alle zur Messung der zu untersuchenden physikalischen Größe benötigten Zuleitungen und Anbauten enthält. Die Messstabtechnik ist im II. Physikalischen Institut gut etabliert; es steht eine Vielzahl von Messstäben zur Untersuchung verschiedener statischer und dynamischer festkörperphysikalisch relevanter Größen zur Verfügung. Für die im Rahmen dieser Arbeit geplanten dielektrischen Untersuchungen bot sich aus den bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel genannten Gründen die Nutzung eines VTI zur Temperaturkontrolle an. Ein zum Einsatz in beiden vorhandenen VTIs geeigneter Messstab wurde von K. Berggold konstruiert und stand bereits zu Beginn der Arbeiten zur Verfügung. Abbildung 3.5 zeigt ein Foto dieses Messstabs: An seinem Kopf befinden sich Anschlussbuchsen für alle enthaltenen Messleitungen. Etwas unterhalb ist eine justierbare Aluminiumplatte angebracht, durch deren korrekte Einstellung eine exakte Platzierung der Probe im Magnetfeldzentrum des Kryostaten gewährleistet wird. Der Korpus des Stabs wird im oberen Bereich durch ein einzelnes Edelstahlrohr, im unteren Bereich durch drei Kapillarröhrchen gebildet. Eine Schleuse ermöglicht das Abpumpen des Stabs vor dem Einlassen in den Innenraum des VTI. Unter einem am unteren Ende des Messstabs angebrachten abnehmbaren Teflondeckel befindet sich die Probenplattform (Siehe kleines Foto in Abbildung 3.5.). Auf ihrer Rückseite (im Foto nicht zu sehen) ist ein Cernox-Thermometer zur Messung der Probentemperatur angebracht. Am oberen Ende der Plattform befindet sich ein Anschlussfeld mit sieben Pinpaaren, von denen zwei für die Temperaturmessung belegt sind, während fünf für die Messleitungen zur Probe zur Verfügung stehen.<sup>1</sup> Von der Rückseite des Anschlussfeldes führen entsprechend sieben<sup>2</sup> Paare lackisolierter Kupferdrähte zunächst durch die drei Kapillarröhrchen, weiter oben durch das einzelne Edelstahlrohr nach oben zum Kopf des Stabs. Die Drahtpaare sind jeweils verdreht, um dem Entstehen von Induktionsspannungen bei Magnetfeldänderungen vorzubeugen. Wie in Abbildung 3.5 bereits zu sehen, wurde im Zuge der Optimierungsmaßnahmen zur Untersuchung dielektrischer Größen ein Kupferdrahtpaar durch ein Paar Koaxialkabel niedriger thermischer Leitfähigkeit ersetzt. Näheres hierzu findet sich in Kapitel 4.3.1.

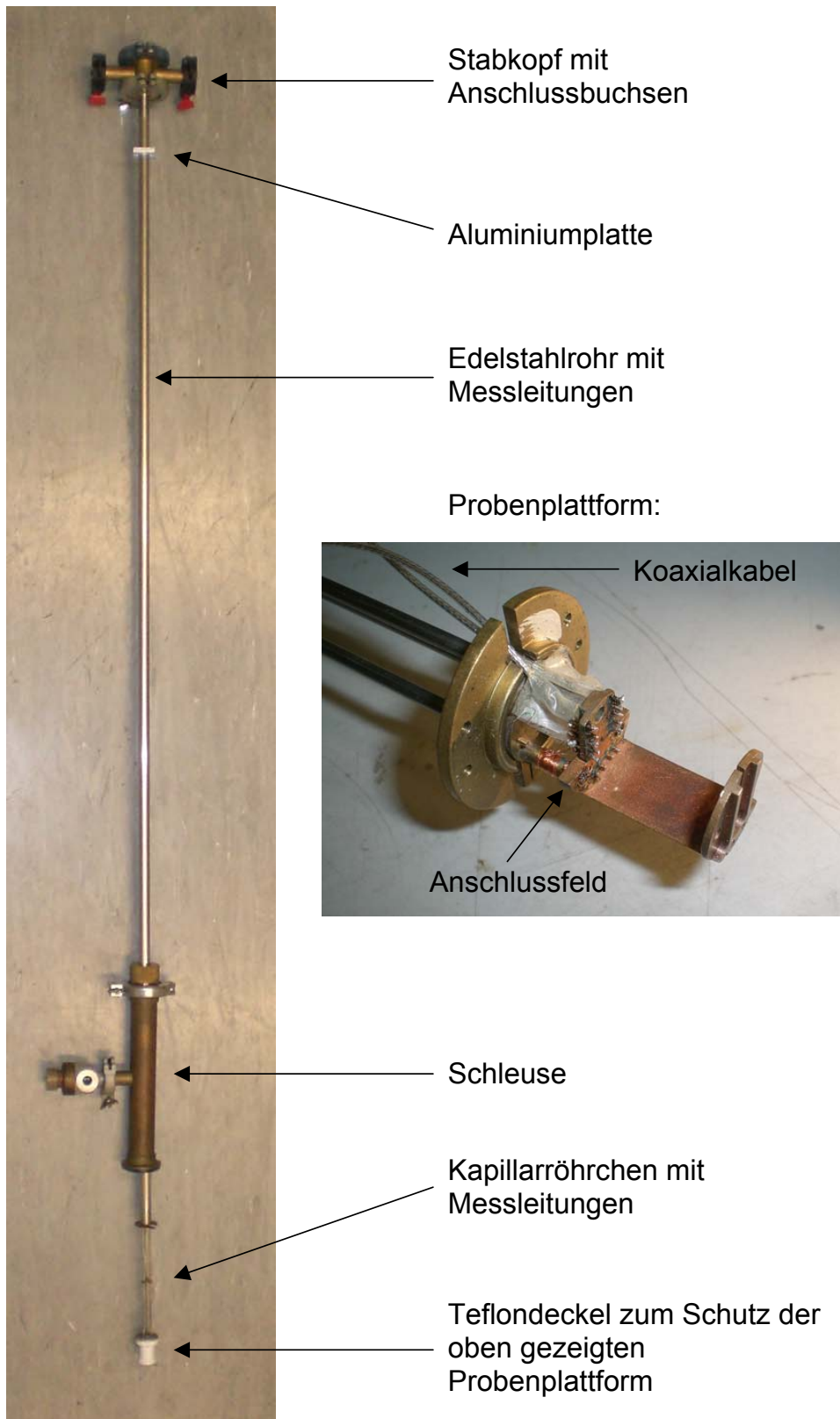
### 3.2.4 Die Mess- und Stellgeräte

Die in Magnetoelektrika und Multiferroika auftretenden elektrischen Polarisierungen sind aufgrund prinzipiell anderer Entstehungsmechanismen teilweise mehrere Größenordnungen

<sup>1</sup>Im Idealfall befinden sich Probenplattform, Probenthermometer, Probe und Anschlussfeld ständig im thermischen Gleichgewicht im Sinne der Temperaturgleichheit.

<sup>2</sup>in der ursprünglichen Version des Stabs





**Abbildung 3.5:** Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzte Messstab mit einer Nahaufnahme der Probenplattform.

kleiner als z.B. in herkömmlichen Ferroelektrika. Die zugrundeliegende Messgröße Pyrostrom kann je nach Probengröße bis in den Bereich weniger fA absinken; demzufolge müssen extrem hohe Anforderungen an das entsprechende Strommessgerät gestellt werden. Ein Vergleich der zur Verfügung stehenden Möglichkeiten (siehe z.B. [90]) spricht eindeutig für den Einsatz eines Electrometers. Im II. Physikalischen Institut stand bereits zu Beginn der Arbeiten ein Electrometer 6517A<sup>3</sup> des Herstellers Keithley zur Verfügung. Dieses wurde aufgrund der genannten Anforderungen an die Präzision für alle in dieser Arbeit durchgeführten Strommessungen eingesetzt.

Zur Eindomänigschaltung beim Unterschreiten von Phasenübergängen ist eine externe Spannungsquelle vonnöten. Die Suche nach einem entsprechenden Gerät löste sich auf natürliche Weise, da das für die Strommessungen eingesetzte Electrometer über eine integrierte Spannungsquelle verfügt. Auf diese Weise können Probleme, die durch die zusätzlich benötigte Verkabelung beim Anschluss einer externen Spannungsquelle auftreten könnten, ausgeschlossen werden.

Auch die Untersuchung der Dielektrizitätskonstanten von Magnetoelektrika und Multiferroika stellt aufgrund der Winzigkeit der auftretenden Anomalien hohe Anforderungen an die Qualität des Messgeräts. Zur Untersuchung der zugrundeliegenden Messgröße Kapazität bot sich hier die Nutzung der bereits für Messungen der thermischen Ausdehnung etablierten Andeen Hagerling Ultra Precision Capacitance Bridge 2500A bzw. ihres Nachfolgemodells 2550A an<sup>4</sup>. Diese beiden Messbrücken wurden für die meisten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kapazitätsmessungen eingesetzt. Alternativ steht ein LCR-Meter 4284A des Herstellers Agilent zur Verfügung, das zwar nicht ganz die Genauigkeit der Messbrücken erreicht<sup>5</sup>, dafür aber verschiedene Oszillationsfrequenzen zwischen 20 Hz und 1 MHz zur Verfügung stellt. Damit ist die Untersuchung der Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten (in engen Grenzen) oder die Ausblendung mechanischer Resonanzen der Probe möglich.

Zur Magnetfeld- bzw. Temperaturkontrolle sind im II. Physikalischen Institut Magnetnetzteile von Oxford<sup>6</sup> bzw. Temperaturcontroller von LakeShore Modell 340 etabliert. Diese wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit genutzt.

### 3.2.5 Das Messprogramm

Um aussagekräftige Messsätze erzeugen zu können, ist der Einsatz eines Messprogramms unumgänglich, an das im vorliegenden Fall der im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden dielektrischen Größen folgende Anforderungen gestellt werden müssen:

1. Das Messprogramm muss in der Lage sein, alle externen Stellgeräte, also den Temperaturcontroller, das Magnetnetzteil und die Spannungsquelle anzusprechen und von diesen Geräten gesteuerte Temperatur-, Magnetfeld- oder Spannungsrampen<sup>7</sup> zu initialisieren oder die entsprechenden Kontrollparameter vor dem Beginn einer Messung zu stabilisieren<sup>8</sup>.

<sup>3</sup>Auflösung: 100 aA, Genauigkeit hier 1 Prozent

<sup>4</sup>Diese beiden Messbrücken arbeiten bei einer festen Oszillationsfrequenz von 1 kHz. Auflösung: 0.5 aF, Genauigkeit: 0,0005 Prozent

<sup>5</sup>Auflösung 10 aF, Genauigkeit: 0,05 Prozent.

<sup>6</sup>Modell IPS 120-10 bzw. PS 120-10

<sup>7</sup>Das Durchfahren von Spannungsrampen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch nicht realisiert.

<sup>8</sup>Eine wirkliche Stabilisierung ist nur erforderlich, wenn bei konstanter Temperatur gemessen werden soll; alle anderen Kontrollparameter können einfach gesetzt werden.

2. Das Messprogramm muss in der Lage sein, während laufender Rampen in möglichst kurzen Zeitabständen Datenpunkte von den in Kapitel 3.2.4 beschriebenen externen Messgeräten auszulesen und diese zusammen mit den aktuellen Werten der Kontrollparameter in eine Messdatei zu schreiben.
3. Das Messprogramm sollte in der Lage sein, eine Vielzahl von Messläufen mit veränderten Kontrollparametern automatisch hintereinander auszuführen.

Idealerweise stand bereits zu Beginn der Arbeiten ein entsprechendes Messprogramm zur Verfügung, das von Ch. Zobel im Rahmen seiner Doktorarbeit [91] entworfen und von K. Berggold weiterentwickelt wurde. Dieses Messprogramm basiert auf der grafischen Programmierumgebung LabView. Es wurde von Anfang an so universell konzipiert, dass die individuelle Anpassung an spezielle Messaufgaben durch das einfache Einbinden der benötigten Stell- und Messgeräte in der Regel ohne Probleme möglich ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden größtenteils mit dem beschriebenen Messprogramm namens kSR-Sweeper.vi durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung dieses Programms findet sich in [91].

### 3.2.6 Das PPMS

Das PPMS („Physical Property Measurement System“) ist ein kommerziell von der Firma Quantum Design vertriebenes Magnetkryostatensystem. Es stellt standardmäßig einen Temperaturbereich von 1.8 K bis 400 K und Magnetfelder von -14 T bis 14 T zur Verfügung. Temperatur-, Druck- und Magnetfeldregelung sind im PPMS weitgehend automatisiert, der „Probe“ genannte Kryostateneinsatz ist dabei mit einem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen VTI vergleichbar. Das PPMS ist aufgrund seiner *Puckarchitektur* universell einsetzbar: Zur Untersuchung verschiedener physikalischer Messgrößen stehen unterschiedliche Messeinsätze (Pucks) zur Verfügung, die mit geringem Aufwand gegeneinander ausgetauscht werden können. Im II. Physikalischen Institut stehen Messeinsätze für folgende physikalische Größen zur Verfügung:

- Magnetisierungsmessungen werden mittels eines auf Foner zurückgehenden VSM („Vibrating Sample Magnetometer“) [92–95] verwirklicht: Ein Linearmotor versetzt die im Zentrum eines gegensinnig gewickelten Spulenpaars befindliche Probe in Schwingungen, was zu einer der Magnetisierung der Probe proportionalen Induktionsspannung in diesem „Coil Set“ führt.
- Für Wärmekapazitätsmessungen wird auf die von Bachmann *et al.* entwickelte Thermische Relaxationszeitmethode [96] zurückgegriffen: Ein den Probenraum umgebendes Wärmebad wird auf einer konstanten Temperatur gehalten, während das Probenensemble<sup>9</sup> einem exakt definierten Heizimpuls ausgesetzt wird. Aus dem exponentiellen Relaxationsverhalten des Probenensembles nach Abschalten der Heizleistung wird die gesuchte Wärmekapazität der Probe ermittelt.

Eine ausführliche Beschreibung des PPMS und der verwendeten Messmethoden findet sich in [73] und [97]. Weiterentwicklungen apparativer und die Auswertungsstrategien betreffender Natur werden in [98–100] vorgestellt. [97] enthält außerdem eine vergleichende Gegenüberstellung der im II. Physikalischen Institut zur Verfügung stehenden verschiedenen Magnetometer- und Kalorimetertypen.

<sup>9</sup>Als „Probenensemble“ wird die Kombination aus Probe und Probenhalter inklusive Heizer und Thermometer bezeichnet.



# Kapitel 4

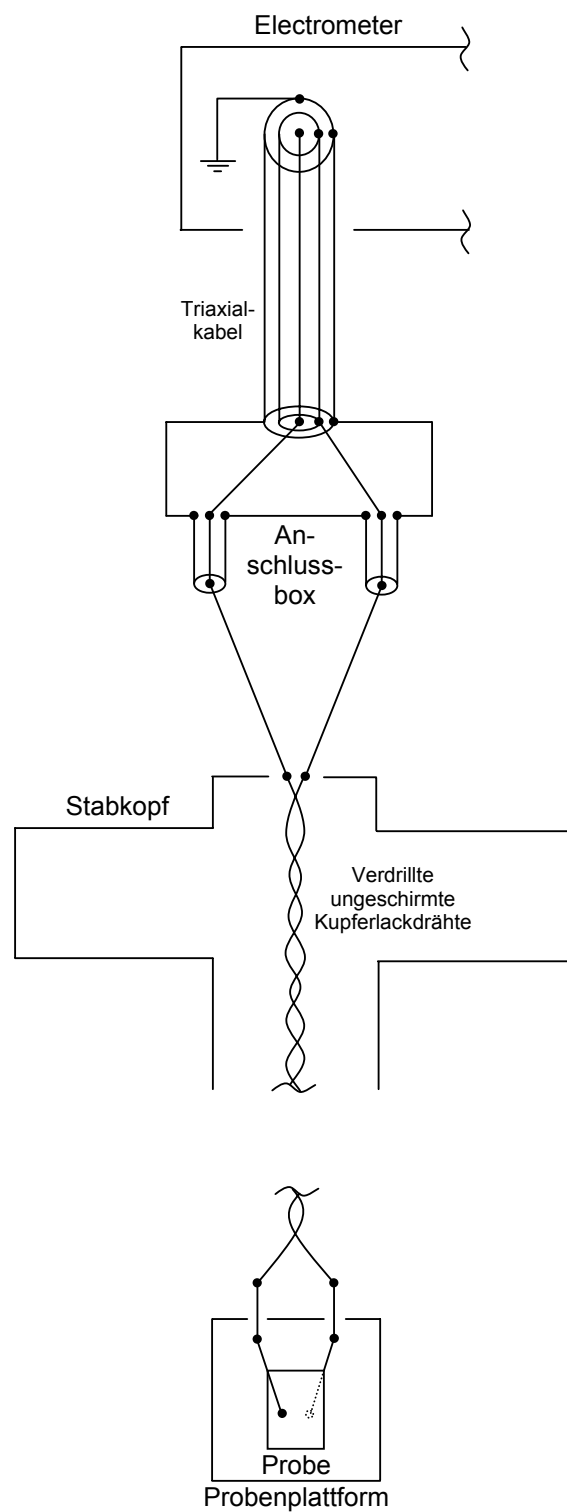
## Die Messgröße Pyrostrom

### 4.1 Einleitung

Messung und Analyse von Pyroströmen gehören zum Kern der vorliegenden Arbeit. In pyroelektrischen Materialien lässt sich der Vektor des pyroelektrischen Gesamteffekts durch Pyrostrommessungen bestimmen; in multiferroischen oder magnetoelektrischen Materialien bilden sie die Grundlage zur Berechnung der elektrischen Polarisierung, der Fundamentalgröße zur Beschreibung ferroelektrischen bzw. magnetoelektrischen Verhaltens. In diesem Kapitel soll der Weg zur Etablierung der *Messgröße Pyrostrom* im II. Physikalisches Institut beschrieben werden.

### 4.2 Test- und Eichmessungen und Erkennen des Optimierungsbedarfs

Ausgehend von den in Kapitel 3 angestellten Überlegungen stellte sich die Frage, ob und wenn ja wie mit dem vorhandenen Equipment akkurate Pyrostrommessungen durchgeführt werden könnten. Für erste Testmessungen wurde der in Abbildung 4.1 beschriebene Aufbau eingesetzt: An den Eingang des Electrometers (siehe Kapitel 3.2.4) ist eine Anschlussbox angeschlossen, die das am Electrometer anzuschließende Triaxialkabel in zwei Koaxialkabel aufspaltet. Für die Verbindung zwischen Anschlussbox und Messstab (siehe Kapitel 3.2.3) werden in diesem einfachen Aufbau ungeschirmte Kabel verwendet. Die Fortführung der Messleitungen innerhalb des Stabes erfolgt mittels ebenfalls ungeschirmter, verdrehter Kupferlackdrähte. Diese werden über zwei Pins in der Anschlussplatte an der Probenplattform zu den beiden Oberflächen der kontaktierten Probe weitergeleitet. Der Probenstab samt Probe befindet sich in einem Kryostaten mit VTI-Einsatz; die Temperatur wird vom Messprogramm kSR-Sweeper.vi gesteuert (siehe Kapitel 3.2.5). Um die Tauglichkeit dieses Aufbaus für Pyrostrommessungen zu überprüfen, wurde zunächst eine Testmessung an  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durchgeführt. Diese monokline Substanz (Punktgruppe 2, Raumgruppe  $P2_1$ ) zeigt einen starken pyroelektrischen Effekt entlang ihrer zweizähligen Achse, der in der Literatur bereits ausführlich diskutiert wurde [101–103]. Sie bietet sich deshalb als Referenzsubstanz an. Zur Messung des Effekts wird ein planparalleles Präparat benötigt, dessen Oberflächen senkrecht zur polaren  $b$ -Achse stehen. Das Ergebnis einer Messung an einem solchen Präparat ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Der pyroelektrische Gesamteffekt ergibt sich aus dem gemessenen Pyrostrom mittels Formel 2.37. Bei tiefen Temperaturen startend durchläuft  $p$  ein Minimum von etwa  $-10 \mu\text{C}/\text{Km}^2$  bei 55 K, wechselt



**Abbildung 4.1:** Schaltplan für Pyrostrommessungen vor Durchführung der Optimierungsmaßnahmen.

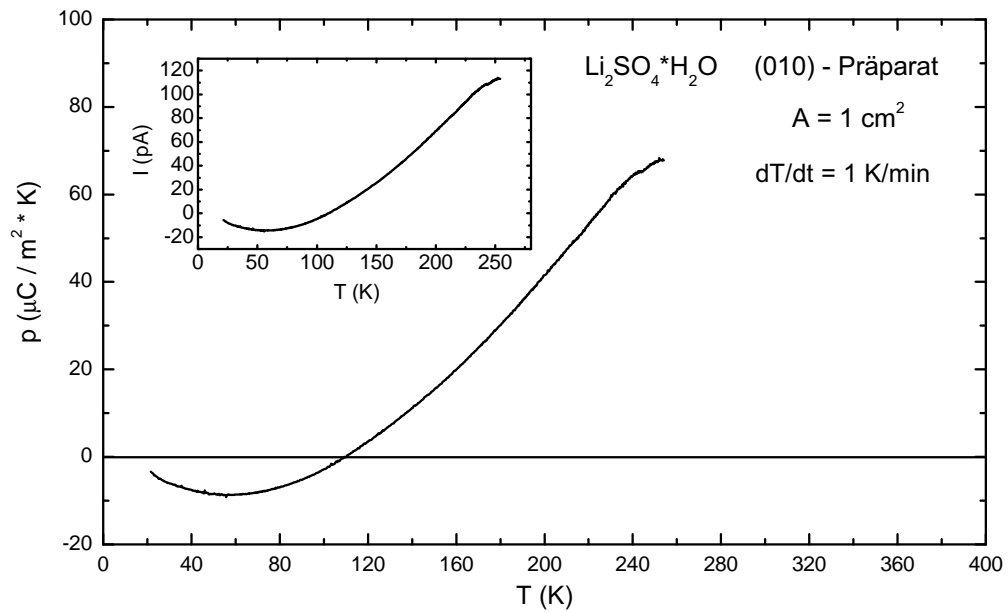


Abbildung 4.2: Aus dem gemessenen Pyrostrom (Inset) resultierender pyroelektrischer Gesamteffekt von Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. (Messung: I. Klassen.)

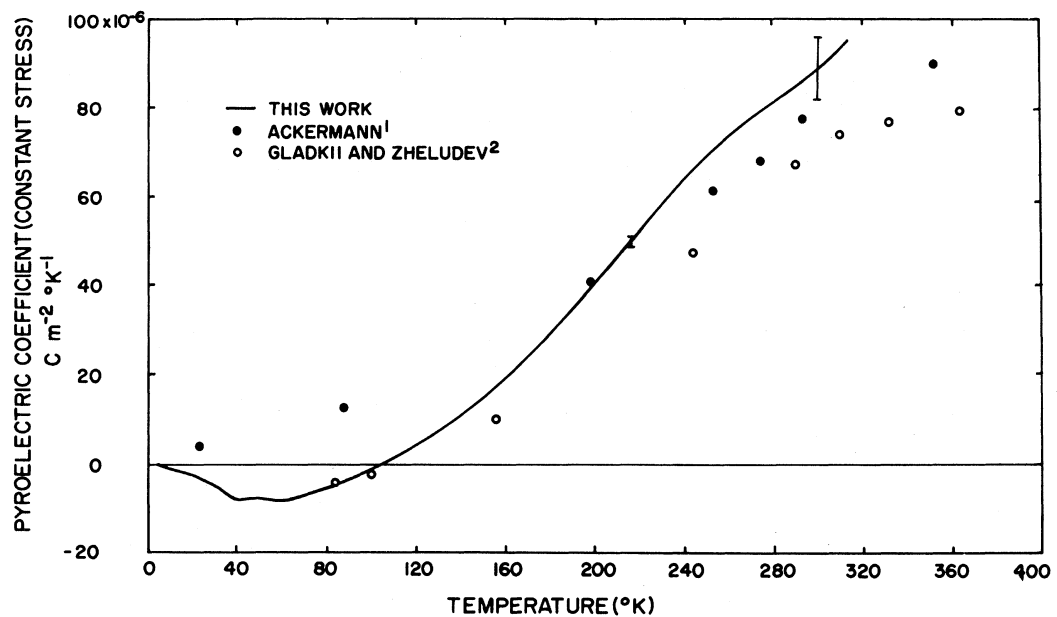
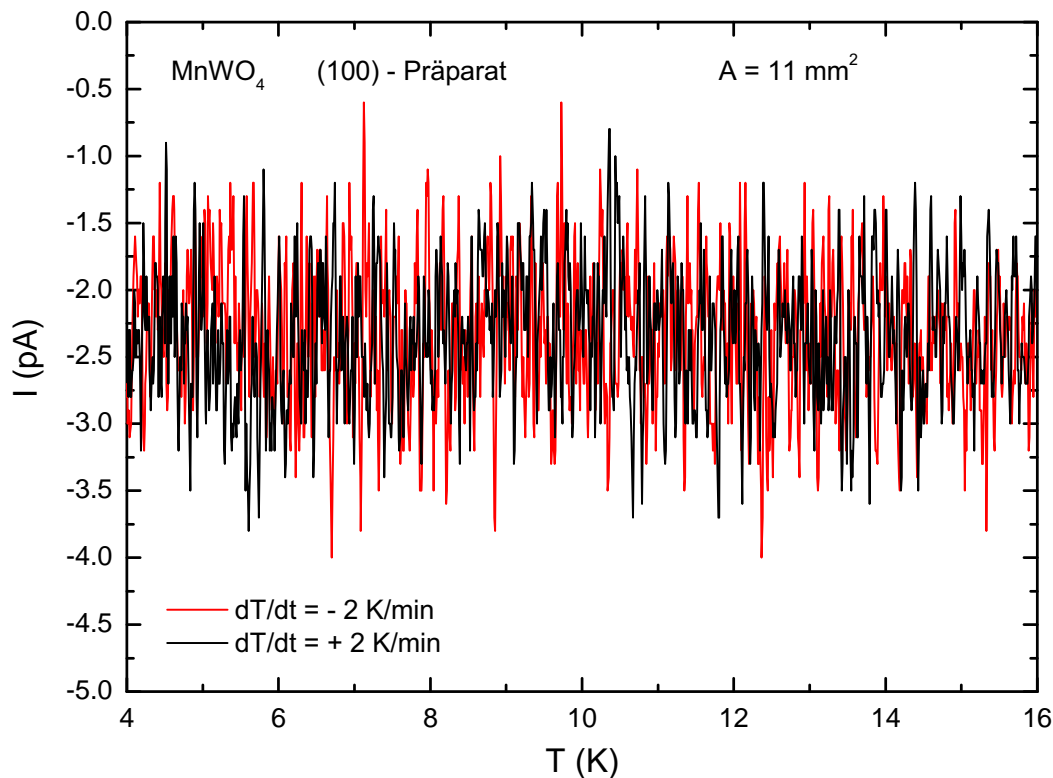


Abbildung 4.3: Literaturdaten zum pyroelektrischen Gesamteffekt von Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. ([101]: geschlossene Kreise, [102]: offene Kreise, [103]: durchgezogene Linie)

das Vorzeichen bei ca. 110 K und steigt schließlich monoton bis auf etwa  $65 \mu\text{C}/\text{Km}^2$  bei 250 K an. Ein Vergleich mit den in [102] und [103] beschriebenen Ergebnissen (siehe Abbildung 4.3) zeigt eine gute Übereinstimmung sowohl bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Absolutwerte von  $p$ , als auch bezüglich der Lage des Vorzeichenwechsels. Für die Unter-



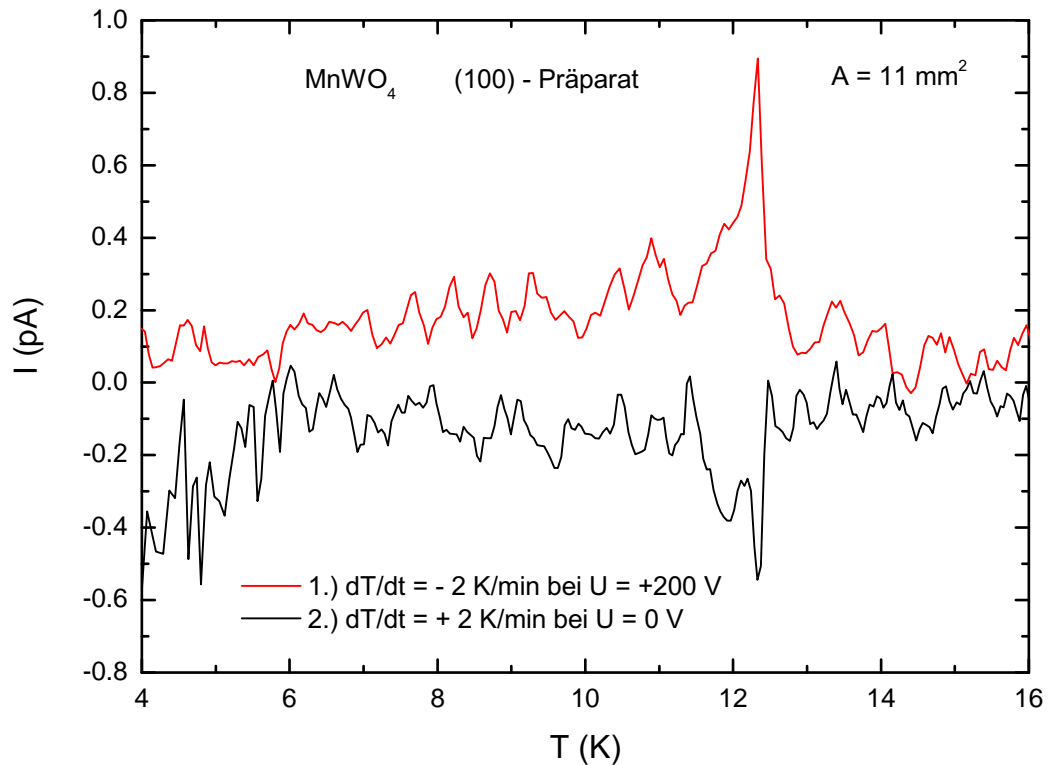
**Abbildung 4.4:** Testmessungen an einer (100)-Platte  $\text{MnWO}_4$  vor Durchführung der Optimierungsmaßnahmen.

suchung von Substanzen, die einen großen pyroelektrischen Effekt aufweisen, sind mit dem in Abbildung 4.1 gezeigten Aufbau offensichtlich sowohl qualitativ als auch quantitativ gute Ergebnisse zu erzielen. Insbesondere ist es offenbar möglich, Temperaturrampen mit der erforderlichen Konstanz von  $dT/dt$  zu durchfahren. Eine erste Messung an  $\text{MnWO}_4$ , das sich später als multiferroisch herausstellen sollte, zeigt allerdings deutlich den vorhandenen Optimierungsbedarf: Wenn es darum geht, Effekte zu erkennen, die viel kleiner sind, als in den typischen Pyro- oder Ferroelektrika, reicht die einfache Messanordnung, die in Abbildung 4.1 gezeigt wird, nicht aus. Abbildung 4.4 zeigt den ersten Versuch einer Pyrostrommessung an einem (100)-Präparat  $\text{MnWO}_4$ , das später auch für die in Kapitel 6 beschriebenen erfolgreichen Messungen verwendet wurde. Es ist ein Rauschen in der Größenordnung 2 pA zu erkennen. Die zu erwartenden Anomalien bei 12.2 K bzw. 5.5 K (siehe Kapitel 6) sind hingegen nicht auszumachen. Offensichtlich sind die auftretenden Effekte so klein, dass sie vom vorhandenen Grundrauschen des hier verwendeten einfachen Messaufbaus überdeckt werden.

### 4.3 Durchgeführte Optimierungsmaßnahmen

Um das in Kapitel 4.2 beschriebene nicht befriedigende Ergebnis der ersten Pyrostromtestmessungen an  $\text{MnWO}_4$  zu verbessern, wurden einige Optimierungsmaßnahmen durchgeführt, die im Folgenden besprochen werden.





**Abbildung 4.5:** Testmessungen an einem (100)-Präparat  $\text{MnWO}_4$  nach Durchführung der Optimierungsschritte I und II. Zunächst wird von oberhalb des zu erwartenden Phasenübergangs kommend die Temperatur mit angelegtem Polungsfeld erniedrigt; anschließend erfolgt der Aufheizvorgang ohne externes elektrisches Feld. (Messungen: O. Heyer.)

#### 4.3.1 Schritt I – Grundlegende Abschirmungsmaßnahmen

Die in den Abbildungen 4.2 und 4.4 gezeigten Pyrostromtestmessungen wurden mit völlig ungeschirmten Messleitungen durchgeführt. Sowohl innerhalb des Messstabes, als auch zwischen Messstab und Electrometer wurden einfache Kupferdrähte bzw. -kabel verwendet. Um die bei dieser Konstellation auftretenden externen Störeinflüsse zu verringern, wurden in einem ersten Optimierungsschritt die beiden innerhalb des Messtabs benutzten Kupferlackdrähte durch ein Paar geschirmter Edelstahl-Koaxialkabel ersetzt<sup>1</sup>, für die am Stabkopf zwei eigene Anschlussbuchsen angebracht wurden. Zwischen Stab und Messgerät konnten somit ab sofort auch geschirmte Koaxialkabel als Messleitungen eingesetzt werden. Das in Abbildung 4.4 bei Einsatz der völlig ungeschirmten Messanordnung zu beobachtende Rauschen von etwa 2 pA ließ sich durch diesen ersten Optimierungsschritt bereits etwa um einen Faktor 10 reduzieren.

#### 4.3.2 Schritt II – Einsatz einer Spannungsquelle zur Domänenpolung

Beim Eintritt in eine ferroelektrische Phase mit niedrigerer Symmetrie als die Prototypphase kommt es zwangsläufig zur Ausbildung von Domänen unterschiedlicher Orientierung, die im Extremfall zu einer völligen Auslöschung der makroskopischen Polarisation führen

<sup>1</sup>Angedeutet wurde dies bereits in Kapitel 3.2.3.

können. Um dieses Problem zu umgehen, ist es erforderlich, den Kristall während des Eintritts in die geordnete Phase einem externen elektrischen Feld auszusetzen, um die entstehenden Domänen möglichst gleichsinnig auszurichten. Das verwendete Electrometer 6517A von Keithley verfügt, wie in Kapitel 3.2.4 bereits angedeutet, über eine integrierte Spannungsquelle, die mittels einer leicht veränderten Verkabelung<sup>2</sup> direkt in den Stromkreis eingebunden werden kann. Zur Spannungsstabilisierung wird von Keithley die Parallelschaltung eines 100 nF Kondensators empfohlen; ein solcher wurde von der Elektronikwerkstatt des II. Physikalischen Instituts in eine Box mit Hochspannungsanschlussbuchsen eingebaut. Somit ist eine Parallelschaltung dieses Kondensators zur Spannungsquelle einfach durch den Anschluss der Box an die Anschlussbuchsen der Spannungsquelle auf der Rückseite des Electrometers möglich.

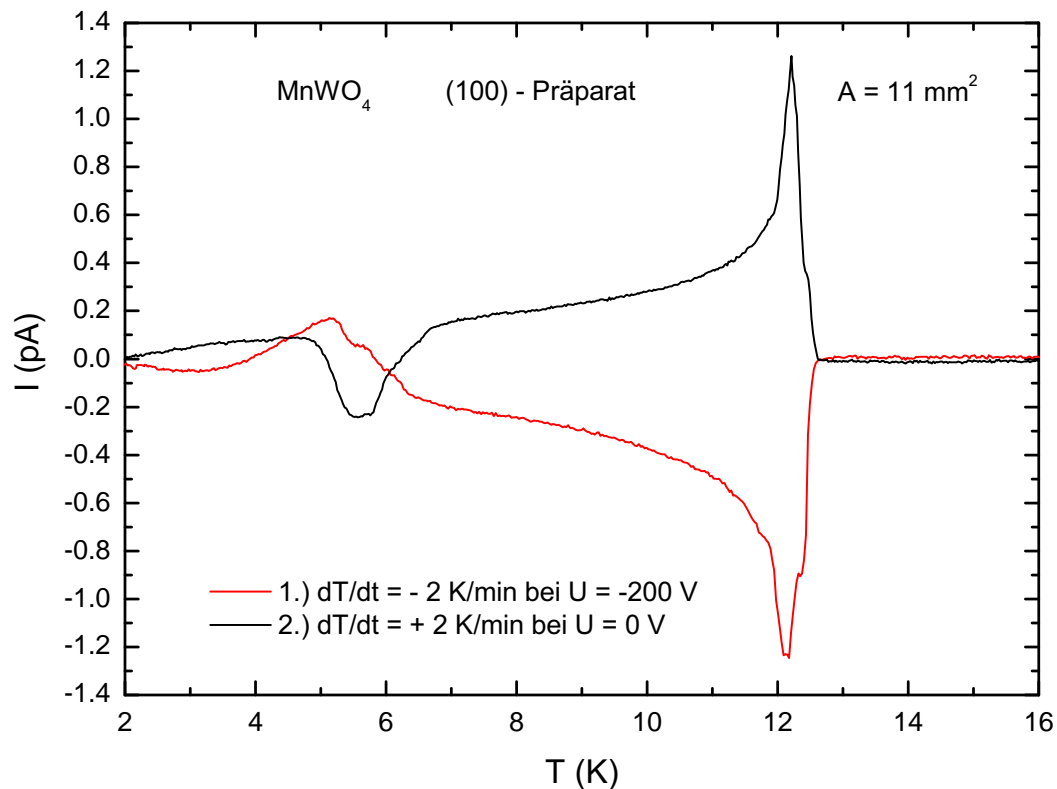
Abbildung 4.5 zeigt den Erfolg der ersten beiden Optimierungsschritte: Erneute Messungen an  $\text{MnWO}_4$  lassen den Phasenübergang bei 12.2 K bereits deutlich erkennen; die tieferliegende Anomalie bei 5.5 K wird hingegen noch nicht aufgelöst. Das noch zu beobachtende „Rauschen“ setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen, deren Bekämpfung in den Schritten III und IV beschrieben wird.

### 4.3.3 Schritt III – Weitergehende Abschirmungsmaßnahmen

Es zeigte sich, dass insbesondere bei der Messung kleiner Pyrostromsignale ein erheblicher Aufwand betrieben werden muss, um von außen einfallende Störsignale zu eliminieren. So wurden selbst bei der Benutzung geschirmter Koaxialkabel für die Verbindung zwischen Electrometer und Messstab periodische Störsignale in der Größenordnung 200 fA beobachtet. Diese sind z. B. in Abbildung 4.5 in der Abkühlkurve im Bereich zwischen 7 K und 10 K gut zu erkennen. Die Quelle dieser Störsignale ist bislang unbekannt, sie treten allerdings in ähnlicher Größe und mit ähnlichem Erscheinungsbild in beiden für die dielektrischen Messungen zur Verfügung stehenden Laboratorien auf. Zur Lösung dieses Problems wurde zunächst versucht, die Koaxialkabel mittels einer Schicht Aluminiumfolie gegen die einfallenden Störsignale abzuschirmen. Der Einfluss dieser Abschirmmethode war zwar deutlich erkennbar, führte aber noch nicht zur gewünschten vollständigen Eliminierung der Störsignale. Bessere Ergebnisse ließen sich durch die Verwendung massiver Metallschläuche als zusätzliche Schirmung für die Koaxialkabel erzielen. Offenbar ist eine relativ dicke Metallschicht erforderlich, um die auftretenden Störsignale soweit zu reduzieren, dass sie kleiner werden als das Grundrauschen der Apparatur. Für die ersten Versuche zu dieser Abschirmmethode wurden handelsübliche Edelstahl-Wellschläuche eingesetzt, wie sie für die Leitung gasförmigen Heliums verwendet werden. Aufgrund ihrer Steifigkeit und ihres Gewichts war allerdings die Suche nach Alternativen erforderlich. Als guter Kompromiss zwischen Flexibilität, Masse und Abschirmeigenschaften bot sich ein Mu-Metall-Schlauch mit einem Innendurchmesser von ca. 1 cm an. (Weitergehende Informationen zum Werkstoff Mu-Metall finden sich unter [www.vacuumschmelze.de](http://www.vacuumschmelze.de)). Mithilfe eines derartigen Abschirmschlauchs lassen sich die Störsignale soweit reduzieren, dass sie selbst bei einem Restrauschen von nur 5 fA nicht mehr detektierbar sind. Dabei ist einzig die Abschirmung des High-Potential-Kabels erforderlich, das zum Innenleiter des Triaxial-Anschlusses am Electrometer führt. Eine Abschirmung der Low-Potential-Zuleitung über das Abschirmgeflecht des Koaxialkabels hinaus bietet keine zusätzliche Verbesserung.

---

<sup>2</sup>siehe Abbildung 4.7.



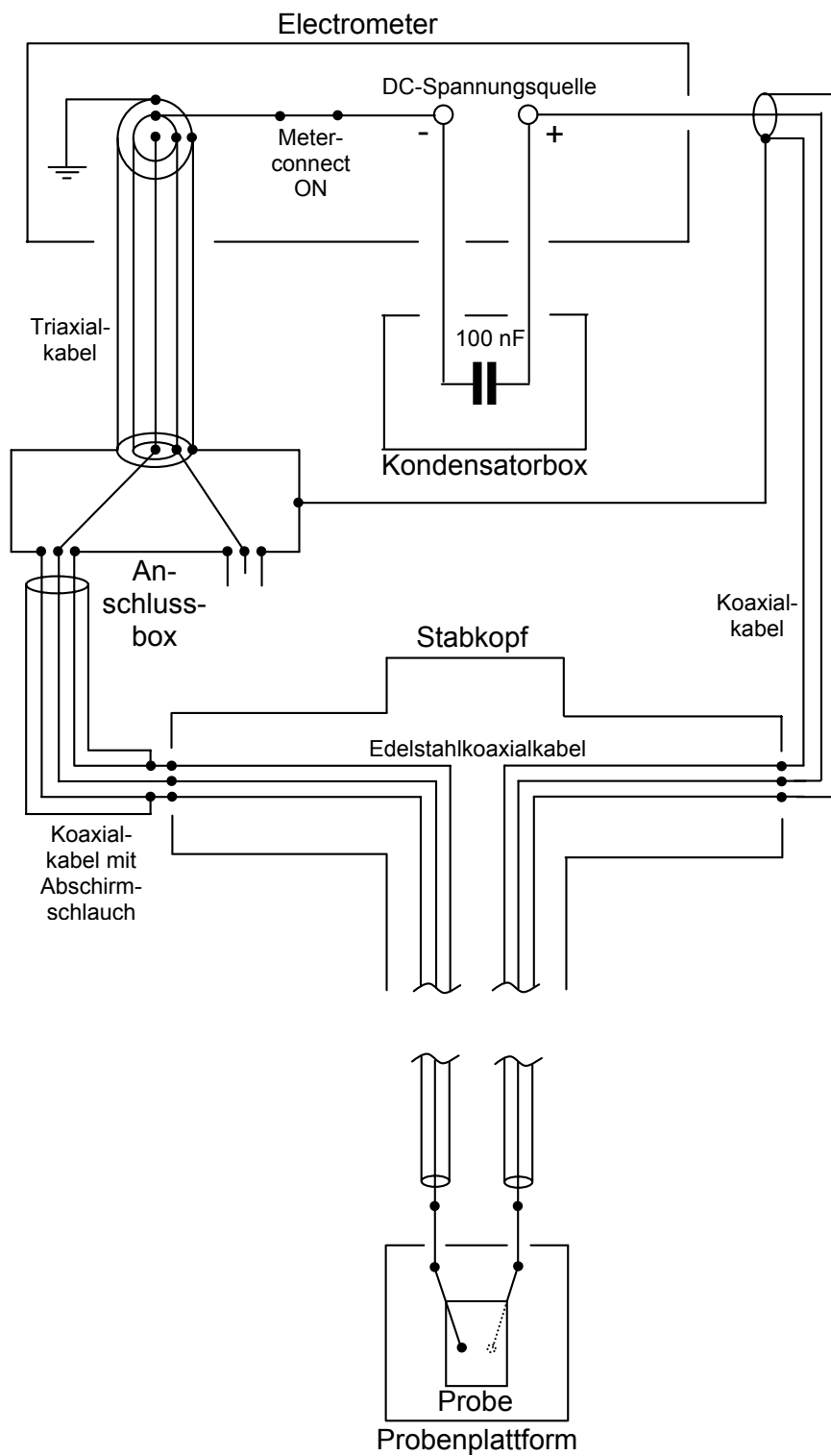
**Abbildung 4.6:** Pyrostrommessungen an einer (100)-Platte MnWO<sub>4</sub> nach Durchführung der Optimierungsmaßnahmen.

#### 4.3.4 Schritt IV – Maßnahmen zur Vibrationsdämpfung

Zusätzlich zu den durch externe Strahlungsquellen verursachten periodischen Störungen ist in Abbildung 4.5 außerdem ein überlagertes statistisches Rauschen zu erkennen. Dieses wird in erster Linie durch Vibrationen der Messleitungen und des Electrometers verursacht. Um diesem Problem zu begegnen, wurde das Electrometer zunächst aus dem Messrack entfernt und auf einem eigenen Tisch bzw. einem eigens angebrachten Regalbrett platziert. Das Rauschen konnte durch diese Maßnahme auf etwa 40 fA reduziert werden. Eine weitere Reduktion des Rauschens konnte durch das Aufstellen des Electrometers auf einem Gelkissen erreicht werden. In Kombination mit absolut vibrationsfrei verlegten Messleitungen kann so das Rauschen auf etwa 5 fA reduziert werden.

Abbildung 4.6 zeigt das Ergebnis aller in Schritt I bis Schritt IV vorgestellter Optimierungsmaßnahmen. Erneute Pyrostrommessungen an MnWO<sub>4</sub> zeigen nun neben dem Hauptübergang bei 12.2 K auch den schwächer ausgeprägte Übergang bei 5.5 K deutlich. Externe Störeinflüsse sind vollständig eliminiert und das Rauschen ist auf ein Minimum reduziert. Die Vorzugsausrichtung entstehender ferroelektrischer Domänen durch Anlegen einer Polungsspannung funktioniert gut.

Abbildung 4.7 zeigt schematisch den durch die Optimierungsmaßnahmen veränderten Messaufbau: Das vom Electrometer ausgehende Triaxialkabel wird wie im einfachen Aufbau



**Abbildung 4.7:** Schaltplan für Pyrostrommessungen nach Durchführung der Optimierungsmaßnahmen.

nach Abbildung 4.1 nach wie vor in der Anschlussbox zwei Koaxialanschlüssen zugeleitet, von denen einer nun aber unverschaltet bleibt. Vom zweiten führt ein durch einen Mu-Metallschlauch zusätzlich abgeschirmtes Koaxialkabel zur ersten Anschlussbuchse des Messstabs. Als Messleitungen innerhalb des Stabs werden nun Edelstahlkoaxialkabel mit niedriger Wärmeleitfähigkeit eingesetzt, deren Innenleiter wiederum an zwei Anschlusspins der Anschlussplatte an der Probenplattform angelötet sind. Nur die letzten Zentimeter zwischen Anschlusspins und Probe bleiben ungeschirmt. Von der zweiten Anschlussbuchse des Stabs zum Pluspol der Spannungsquelle im Electrometer führt ein Koaxialkabel, dessen Schirmung über die Anschlussbox geerdet wird. Der Stromkreis schließt sich über eine electrometerinterne Verbindung zwischen Minuspol der Spannungsquelle und dem mittleren Pol des Triaxialanschlusses. Diese Verbindung muss allerdings manuell am Electrometer freigegeben werden. (*Config*  $\rightarrow$  *Voltage source*  $\rightarrow$  *Meter-connect*  $\rightarrow$  ON). Zur Spannungstabilisierung wird ein 100 nF Kondensator zur Spannungsquelle parallelgeschaltet.

## 4.4 Der typische Ablauf $\Rightarrow$ Vom Kristall zur ausgewerteten Messung

Nachdem in den Kapiteln 4.2 und 4.3 die Etablierung und Optimierung der Pyrostrommesstechnik bei tiefen Temperaturen im II. Physikalischen Institut beschrieben wurde, soll im Folgenden der typische Weg vom Kristall zur ausgewerteten Messung erläutert werden.

### 4.4.1 Station I – Der Kristall

Ausgangspunkt ist ein gezüchteter oder natürlich gewachsener makroskopischer Kristall, der dielektrisch untersucht werden soll. Zur Untersuchung der Anisotropie der Effekte müssen zunächst in der Regel drei senkrecht zueinander orientierte Präparate hergestellt werden. Die zu bevorzugende Präparateform ist quaderförmig mit folgenden Abmessungen: Idealerweise sollten die Präparate eine Dicke von nicht mehr als einem Millimeter aufweisen, da ansonsten die maximal applizierbare Polungsspannung<sup>3</sup> nicht ausreicht, um beim Übergang in die geordnete Phase evtl. entstehende Domänen gleichförmig auszurichten. Die Fläche der Probe sollte optimalerweise in der Größenordnung  $40 \text{ mm}^2$  liegen. Ist die Fläche größer, so passt die Probe unter Umständen nicht mehr in allen gewünschten Orientierungen auf den Probentisch, insbesondere dann, wenn eine Kante der Probe eine Länge von mehr als einem Zentimeter aufweist; ist die Fläche kleiner, so wird das gemessene Signal möglicherweise so klein, dass eine Auswertung der Messungen erschwert wird. Außerdem wird bei kleineren Proben auch die Flächenbestimmung erschwert, was ebenfalls zu ungenaueren Ergebnissen führt. In vielen Fällen wird es nicht möglich sein, für alle zu untersuchenden Orientierungen Präparate herzustellen, die die genannten Optimalabmessungen aufweisen. Es ist aber auch möglich, wesentlich kleinere oder ungünstiger geformte Proben zu untersuchen, dabei muss allerdings mit einem größeren Fehler gerechnet werden, außerdem steigt der Schwierigkeitsgrad bei der Kontaktierung (siehe nächster Abschnitt).

---

<sup>3</sup>Es hat sich herausgestellt, dass es bei Polungsspannungen, die betragsmäßig über 200 V liegen zu elektrischen Durchschlägen durch das die Probe umgebende Heliumgas kommt.

#### 4.4.2 Station II – Die Kontaktierung

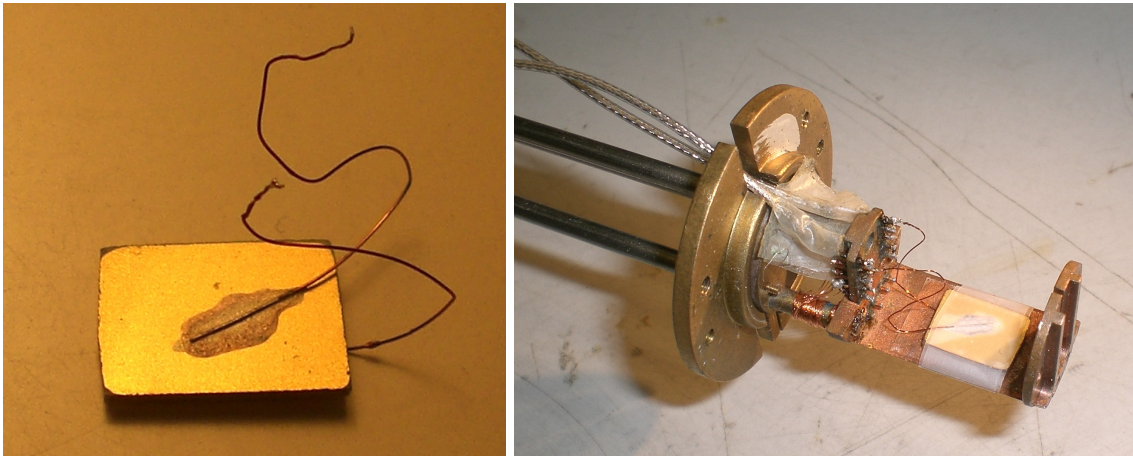
Liegt ein geeignet orientiertes Präparat mit planparallelen Oberflächen vor, so muss die Probe zur Vorbereitung auf die dielektrischen Messungen kontaktiert werden. Dazu müssen die Oberflächen mit einer leitenden Schicht versehen werden. Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten, eine solche leitende Oberfläche herzustellen: Erstens kann die Probe von beiden Seiten mit Gold bedampft werden, zweitens ist es möglich, die Oberflächen mit Silberleitlack zu bestreichen. Im Laufe dieser Arbeit hat es sich herausgestellt, dass die letztere Methode die zweckmäßigere ist, da das beidseitige Bedampfen mit Gold einerseits wegen der auftretenden Bedampfungszeit mehr Zeit kostet und hier außerdem zur Verhinderung von Kurzschlüssen ein Abbinden der Ränder der Probe mit Teflonband erforderlich ist, was je nach Probengeometrie eine schwierige bis unlösbare Aufgabe sein kann. Beim Kontaktieren der Probe mit Leitsilber ist Folgendes zu beachten: Im Falle einer quaderförmigen Probe ist das Aufbringen des Leitsilbers relativ einfach: Hier kann mit einem Pinsel die komplette Oberfläche bis zu den Rändern bestrichen werden. Bei einer Probe, die nicht der Idealgeometrie entspricht, muss wesentlich mehr Sorgfalt bei der Kontaktierung aufgewandt werden: Insbesondere bei solchen Proben ist darauf zu achten, dass die kontaktierten Flächen auf beiden Seiten der Probe die gleiche Form haben und exakt übereinanderliegen, damit es nicht zu Fehlmessungen durch parasitäre Querkomponenten kommt<sup>4</sup>. Das Verteilen des Leitlacks mit dem Pinsel geht am leichtesten von der Hand, wenn der Pinsel jeweils vor der Aufnahme eines neuen Tropfens Leitsilber in Aceton geschwenkt wird. Das Aceton fungiert dann als Flussmittel, das dabei hilft, ein Eintrocknen des Silberleitlacks zu verhindern. Nachdem die Kontaktflächen auf die Probe aufgebracht wurden, muss die kontaktierte Fläche möglichst genau bestimmt werden. Dazu eignet sich am besten ein Mikroskop mit schachbrettartiger Okularskala, mit dem die kontaktierte Fläche durch „Kästchenzählen“ bestimmt werden kann. Nach der genauen Flächenbestimmung muss die Probe mit Anschlussdrähten versehen werden. Dazu werden zwei etwa 5 cm lange lackisolierte Kupferdrähte (Durchmesser 0.05 bis 0.1 mm) mit dem LötKolben auf beiden Seiten abisoliert und verzinnt. Auf den beiden Probenoberflächen wird nun mit Silberleitlack je einer der so erhaltenen Anschlussdrähte befestigt (Siehe Abbildung 4.8.).

#### 4.4.3 Station III – Einbau der Probe

Die fertig kontaktierte Probe muss nun auf dem Probentisch des Messstabes befestigt werden. Dazu sollten zur elektrischen Isolierung und als schützende Unterlage zwei Lagen doppelseitigen Klebebands auf den Probentisch aufgebracht werden. Anschließend wird die Probe in der gewünschten Orientierung auf das Klebeband aufgedrückt und mit einem um den Probentisch herumlaufenden Streifen einseitigem Klebeband fixiert. Dabei ist unbedingt darauf zu achten, dass das auf der Rückseite des Probentisches befindliche Probenthermometer bzw. seine Zuleitungsdrähte nicht beschädigt werden. In manchen Fällen kann es erforderlich sein, die Probe durch zusätzliche untergelegte kleine Stücke doppelseitigen Klebebands auszurichten, da durch den unteren Zuleitungsdraht ansonsten eine leicht schräge Lage der Probe auf dem Probentisch auftreten kann, was unter Umständen eine leichte Fehlorientierung der Probe bezüglich des Magnetfelds zur Folge

---

<sup>4</sup>Das Problem auftretender Querkomponenten bei nicht perfekter Probenkontaktierung darf nicht unterschätzt werden. Es spielt z.B. bei den in Kapitel 6 beschriebenen Untersuchungen an  $\text{MnWO}_4$ , sowie bei einigen Messungen an  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  (siehe Kapitel 7) eine essenzielle Rolle.



**Abbildung 4.8:** Eine mit Gold bedampfte und mit Kupferlackdrähten kontaktierte Probe (links) und die Probenplattform des Messstabs mit angeschlossener und fixierter Probe (rechts).

hat. Sobald die Probe gut befestigt ist, können die Zuleitungsdrähte an den beiden oberen Pins der Kontaktplatte angelötet werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die beiden Drähte einen gewissen Abstand voneinander haben, damit die Kapazität, die sich aus ihrem Wechselspiel ergibt, vernachlässigbar bleibt. Abbildung 4.8 zeigt eine kontaktierte und auf dem Probenstisch befestigte und angelötete Probe. Zuletzt wird eine weiße Teflonkappe über die Probe geschraubt, die für einen gleichförmigen Heliumstrom im Probenbereich sorgt und den Probenstisch samt Probe vor Beschädigungen schützt. Vor dem Einbau des Stabs in den Kryostaten ist darauf zu achten, dass die kleine Aluminiumplatte unterhalb des Stabkopfes sich in der richtigen Position befindet, um eine Platzierung der Probe im Magnetfeldzentrum des Magneten sicherzustellen. Da die Geometrie der zur Verfügung stehenden Kryostaten unterschiedlich ist und sich auch die verschiedenen vorhandenen Zwischenstücke in ihrer Dicke unterscheiden, soll hier nur auf die schematischen Skizzen verwiesen werden, die sich in der Regel am Kryo oder im zugehörigen Laborbuch befinden. Nun kann der Stab in den Kryo eingebaut und mit der Putzpumpe abgepumpt werden.

#### 4.4.4 Station IV – Die Messung

Vor dem Start einer Pyrostrommessung sollte der Heliumfluss des verwendeten VTI so eingestellt werden, dass einerseits ein möglichst schwingungsfreies Fahren von linearen Aufheizkurven ermöglicht wird (das spricht für einen möglichst niedrigen Durchfluss) aber andererseits ein anschließendes Herunterkühlen mit möglichst hoher Geschwindigkeit möglich ist (das spricht für einen möglichst hohen Durchfluss). Als guter Kompromiss haben sich folgende Einstellungen bewährt: 10 T-Kryo: Hüpfender Zustand des Durchflussmessers (siehe Anhang G) mit Maximalwert 140 mm; neuer Oxford-Kryo: Stationärer Zustand des Durchflussmessers bei einem Wert von etwa 130 mm. Wenn nur Messungen unterhalb etwa 150 K benötigt werden, sollte grundsätzlich der Heliumfluss über das Nadelventil geregelt werden, da mit dieser Regelungsart wesentlich stabilere Temperaturrampen realisiert werden können, als mit Regelung per FineFlow. Mit einer gut arbeitenden Pumpe können so an beiden Kryostaten ohne Probleme Messungen ab 1.8 K durchgeführt wer-

den<sup>5</sup>. Es gibt zwei prinzipiell verschiedene Messmethoden, die im Folgenden beschrieben werden.

- *Temperatursweeps:*

Bei dieser Messmethode, die die im Rahmen dieser Doktorarbeit am häufigsten angewendete war, wird der *eigentliche* pyroelektrische Strom gemessen, der durch Temperaturänderungen entstehende Oberflächenladungen an der Probe ausgleicht. Der typische Messablauf sieht hier folgendermaßen aus: Zunächst wird die Temperatur oberhalb des zu erwartenden Phasenübergangs stabilisiert und es werden ein elektrisches Feld und das für die Messung gewünschte Magnetfeld eingeschaltet. Das elektrische Feld dient zur Ausrichtung der sich bei der Fahrt über den Phasenübergang entwickelnden Domänen, also zur Eindomänigschaltung des Kristalls<sup>6</sup>. Nun wird die Temperatur mit einer möglichst konstanten Rate erniedrigt und dabei der Phasenübergang passiert. Bei tiefen Temperaturen angekommen wird das elektrische Feld ausgeschaltet, da in der Aufwärmkurve in der Regel die spontane elektrische Polarisation ohne angelegtes elektrisches Feld gemessen werden soll. Vor dem Start der Aufwärmmessung sollte eine kurze Abkling-Messung bei konstanter Temperatur eingeschoben werden, damit die durch das Ausschalten des E-Feldes freiwerdenden Ladungen<sup>7</sup> nicht den Beginn der Aufwärmmessung stören. In dieser Aufwärmmessung wird nun der ohne angelegtes elektrisches Feld auftretende spontane Pyrostrom gemessen, der über Integration zur spontanen elektrischen Polarisation führt<sup>8</sup>. Eine typische Messsequenz, die die beschriebenen Messungen durchführt, findet sich in Anhang E.

- *Magnetfeldsweeps:*

In manchen Fällen, z.B. zur Bestimmung des magnetoelektrischen Tensors, kann es sinnvoll sein, zusätzlich zu den  $I(T)$ -Messungen auch  $I(H)$ -Messungen durchzuführen und den aus einer kontinuierlichen Magnetfeldänderung resultierenden „magnetoelektrischen Strom“ zu messen. Eine Integration dieses Stroms führt dann direkt zur Polarisation der Probe in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld bei verschiedenen festgehaltenen Temperaturen, was z.B. im Falle eines linearen Magnetoelektrikums einen direkteren Zugang zu den Komponenten des magnetoelektrischen Tensors liefert. Bei dieser Art von Messungen gilt es allerdings zu beachten, dass einerseits die zu integrierenden Ströme wesentlich kleiner sind als bei den  $I(T)$ -Messungen, was zu einem größeren Fehler führt, und andererseits das Einstellen der Eindomänigkeit mit größeren Problemen verbunden ist. Es muss berücksichtigt werden, dass das Ausrichten magnetoelektrischer Domänen nur durch simultanes Anlegen eines elektrischen und eines magnetischen Feldes erfolgen kann (siehe Kapitel 2.3.3). Wird die magnetoelektrische Phase während der Messung verlassen, so kann der Erhalt der Eindomänigkeit beim Wiedereintritt nur gewährleistet werden, wenn weiterhin eine Kombination aus elektrischem und magnetischem Feld anliegt. Diese Problematik tritt z.B. bei den  $I(H)$ -Messungen an  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  zutage (siehe

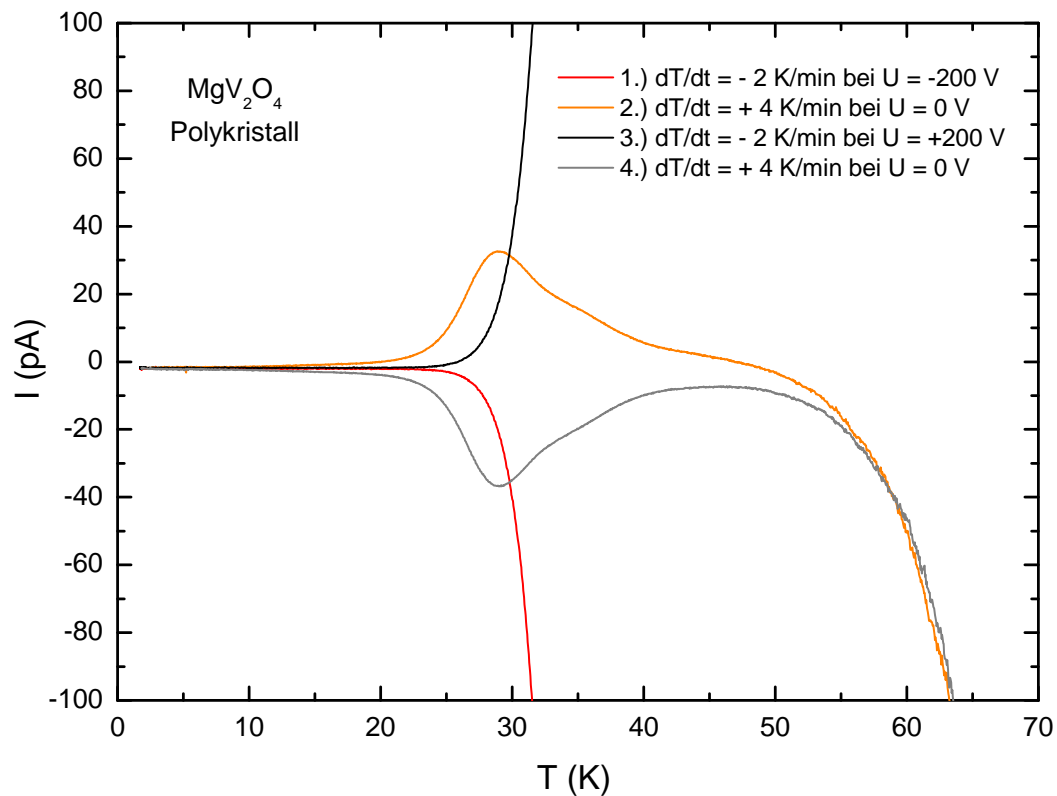
<sup>5</sup>Weitere hilfreiche technische Details zum Messbetrieb finden sich in den Anhängen F und G.

<sup>6</sup>Im Falle eines magnetoelektrischen Phasenübergangs sorgt die Kombination aus elektrischem und magnetischem Feld für die Domänenpolung (siehe Kapitel 2.3.3).

<sup>7</sup>Die Probe fungiert hier als Kondensator, der beim Ausschalten des elektrischen Feldes einen Entladestrom aufweist.

<sup>8</sup>Zur Auswertung siehe Kapitel 4.4.5.





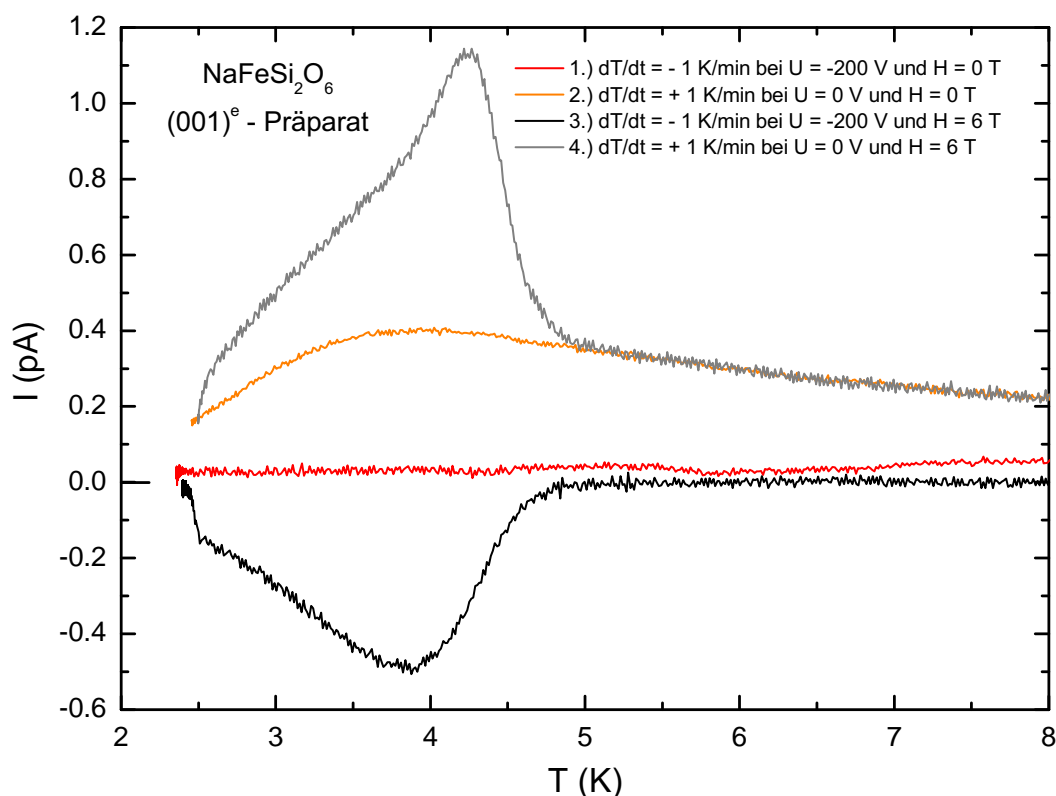
**Abbildung 4.9:** Pyrostrommessungen an einer polykristallinen  $\text{MgV}_2\text{O}_4$ -Probe. Alle auftretenden Effekte sind reine Störbeiträge! In den Abkühlmessungen führt die anliegende Polungsspannung von  $-200\text{ V}$  (rote Kurve), bzw.  $+200\text{ V}$  (schwarze Kurve) zu einem entsprechend gerichteten Stromfluss durch die Probe, dessen Temperaturabhängigkeit einen halbleitertypischen exponentiellen Verlauf aufweist. In den anschließenden Aufheizmessungen ohne externes elektrisches Feld (orange bzw. grau) ist deutlich das Abfließen im Innern der Probe befindlicher Ladungsträger zu beobachten, die bei steigender Leitfähigkeit freierwerden. Diese Ströme werden im vorliegenden Fall bei etwa  $29\text{ K}$  maximal; ihr Vorzeichen ist dem der ehemaligen Polungsspannung entgegengesetzt. Ab etwa  $50\text{ K}$  wird die Probenleitfähigkeit so groß, dass selbst anliegende Restspannungen ausreichen, um messbare Ströme durch die Probe zu erzeugen. Ihr Vorzeichen ist unabhängig vom Vorzeichen der ehemals angelegten Polungsspannung, ihre Temperaturabhängigkeit ist ebenfalls exponentiell. Im Tieftemperaturbereich ist in allen Messungen ein konstanter Offset von etwa  $2\text{ pA}$  zu erkennen.

die Kapitel 7.3.3 und 7.3.4). Eine typische Messsequenz, die die beschriebenen Messungen durchführt, findet sich in Anhang E.

#### 4.4.5 Station V – Die Auswertung

##### *Störbeiträge*

Bei der Auswertung der Pyrostrommessungen gibt es einige Schwierigkeiten – Die Strommessungen können eine Vielzahl völlig unterschiedlicher Störbeiträge enthalten, die nichts mit dem eigentlich gesuchten Pyroeffekt zu tun haben. Je kleiner das „echte“ Pyrosignal ist, desto schwieriger ist es, diese Störsignale zu identifizieren und akkurat zu eliminieren. Insbesondere bei Proben, die überhaupt keinen Pyroeffekt aufweisen, ist es oftmals



**Abbildung 4.10:** Pyrostrommessungen an einem  $(001)^e$ -Präparat  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ . Die erste Abkühlmessung mit angelegtem Polungsfeld und  $H = 0\text{ T}$  (rot) zeigt einen im Verlauf schwächer werdenden Anfangsoffset, aber ansonsten keinerlei Effekt. In der anschließenden Aufheizmessung mit ausgeschaltetem Polungsfeld (orange) ist ein deutliches breites Maximum zu erkennen, das von freiwerdenden und abfließenden Oberflächenladungsträgern herrührt. Ein „echter“ Pyroeffekt tritt in diesen magnetfeldfreien Messungen hingegen nicht auf. Beim Anlegen eines Magnetfeldes (6 T) dagegen ist bereits in der Abkühlmessung unterhalb 5 K deutlich das Auftreten einer dielektrischen Anomalie zu erkennen. Diese tritt ebenso in der Aufwärmmessung auf, ist hier allerdings vom durch die abfließenden Ladungsträger verursachten magnetfeldunabhängigen Untergrund überlagert.

schwierig, Störsignale nicht fehlzuinterpretieren. Ein Beispiel für eine solche Substanz ohne echten Effekt, bei deren Untersuchung aber viele Störbeiträge auftraten, ist  $\text{MgV}_2\text{O}_4$  (siehe Abbildung 4.9).

Im Folgenden werden alle Störbeiträge beschrieben, die bei der Durchführung von Pyrostrommessungen im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurden:

- *Anfangsoffsets*

Die ersten Messungen einer Messreihe, die kurz nach der Verkabelung des Messplatzes durchgeführt werden, zeigen oft mit der Zeit abklingende Offsetströme. Sie sind möglicherweise verursacht vom sogenannten „triboelektrischen“ Effekt, der das Freiwerden von Ladungsträgern beim Knicken von (Koaxial-)kabeln beschreibt<sup>9</sup>. Um dieses Problem zu umgehen, wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit die ersten

<sup>9</sup>Siehe z.B. [90].

durchgeführten Messungen in der Regel verworfen. Ein Beispiel für einen solchen Anfangsoffsetstrom ist in Abbildung 4.10 zu sehen.

- *konstante Offsets*

Das Electrometer zeigt einen von Null verschiedenen Strom an, auch wenn kein Messkabel angeschlossen ist. Die Größe dieses konstanten Offsets ist abhängig vom gewählten Messbereich<sup>10</sup>. Eine Eliminierung dieses Störbeitrags erfolgt in der Regel automatisch im Zuge der weiter unten beschriebenen Korrekturmethode. In Abbildung 4.9 ist ein Beispiel für einen solchen konstanten Offsetstrom zu sehen.

- *Abfließen „getrappter“ Ladungsträger*

In Abhängigkeit von ihrer Realstruktur weisen verschiedene Proben ein unterschiedliches Maß an Fehlstellen auf, an denen Ladungsträger „eingefangen“ werden können. Beim Einschalten der Polungsspannung vor dem Beginn einer Abkühlmessung werden solche oberflächennahe oder bei gegebener Probenleitfähigkeit auch tieferliegende „Potentialtöpfe“ mit Ladungsträgern bevölkert. Bei tiefen Temperaturen können diese Ladungsträger auch beim Ausschalten der Polungsspannung aufgrund fehlender thermischer Energie bzw. fehlender Leitfähigkeit die Probe nicht instantan wieder verlassen. Die in Oberflächennähe „gefangenen“ Ladungsträger erhalten stattdessen erst mit steigender Temperatur sukzessive genug thermische Energie, um die Probenoberfläche zu verlassen und abzufließen. Im Innern der Probe „gefangene“ Ladungsträger können erst abfließen, wenn eine steigende Probenleitfähigkeit dies zulässt. Beide Ereignisse können zu deutlich sichtbaren Störsignalen in den Aufheizpyrostrommessungen führen; in Abbildung 4.10 ist das Abfließen von in Oberflächennähe „gefangenen“ Ladungsträgern zu beobachten; in Abbildung 4.9 sieht man den von aus dem Innern der Probe abfließenden Ladungsträgern hervorgerufenen Effekt bei steigender Probenleitfähigkeit. Beide Effekte können auch in ein und derselben Probe auftreten<sup>11</sup>.

**Achtung!** Die Bevölkering der Potentialtöpfe erfolgt bereits instantan beim Einschalten der Polungsspannung bei hoher Temperatur vor dem Start der Abkühlmessung und führt deshalb in den entsprechenden Kühlkurven nicht zum Auftreten eines Störbeitrags<sup>12</sup>!

- *Spannungsinduzierte Ströme*

Liegt eine elektrische Spannung an der Probe an, so wird sie bei gegebener Leitfähigkeit von einem Strom durchflossen. Viele der in dieser Doktorarbeit untersuchten Substanzen zeigen halbleitendes Verhalten: Ihr Widerstand sinkt mit steigender Temperatur. Je nachdem, wie gut die Probenleitfähigkeit wird, reichen entweder die beim Abkühlen anliegenden Polungsspannungen oder sogar beim Aufheizen auftretende Restspannungen (z.B. Thermospannungen oder Nullpunktabweichungen der Electrometer-internen Spannungsquelle) aus, um messbare Ströme durch die Probe zu erzeugen. Diese Ströme sind leicht zu identifizieren, da sie mit steigender Temperatur einen halbleitertypischen exponentiellen Anstieg aufweisen. Beispiele für solche Stöme sind in Abbildung 4.9 gezeigt.

---

<sup>10</sup>Siehe hierzu z.B. den Abschnitt „Input Offset Current“ in [90].

<sup>11</sup>Siehe z.B.  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  in Anhang A (Abbildung A.4).

<sup>12</sup>Siehe auch hier die Abbildungen 4.9 und 4.10.

	Verhalten bei Vorzeichenwechsel der Polungsspannung	Zeitabhängigkeit	Temperaturabhängigkeit	Beispiel in Abbildung
Anfangsoffset	keine Änderung	Abnahme	keine	4.10
konstanter Offset	keine Änderung	keine	keine	4.9
Abfließen „getrappter“ Ladungsträger	Vorzeichenumkehr	keine	Maximum bei charakteristischer Temperatur	4.9 und 4.10
spannungsinduzierte Ströme	Restspannungen: keine Änderung	keine	exponentielle Zunahme	4.9

**Tabelle 4.1:** Charakteristika der verschiedenen bei Pyrostrommessungen auftretenden Störbeiträge. Für weitergehende Erläuterungen siehe Text.

Tabelle 4.1 zeigt einen Überblick über die möglichen Störbeiträge bei Pyrostrommessungen inklusive ihrer Polungsspannungs-, Zeit- und Temperaturabhängigkeit. Da einige dieser Störbeiträge sich insbesondere unter Umkehr der Polungsspannung genauso verhalten wie echte Pyroströme, können sie nicht ohne Weiteres durch den Vergleich verschiedener Messungen mit veränderten messtechnischen Parametern (z.B. umgekehrter Polungsspannung) eliminiert werden. Stattdessen müssen die einzelnen Beiträge zum gemessenen Gesamtstrom identifiziert und die nicht erwünschten Störbeiträge abgezogen werden. In der Praxis erfolgt dies oft durch den Vergleich mehrerer Messungen in unterschiedlichen angelegten Magnetfeldern. Die auftretenden Störbeiträge sind (zumindest nach den im Rahmen dieser Arbeit gemachten Erfahrungen) magnetfeldunabhängig und haben das oben beschriebene charakteristische Aussehen. Bei der Betrachtung einer Messreihe in verschiedenen Magnetfeldern lässt sich so in der Regel ein magnetfeldunabhängiger Untergrund erkennen, der vor der weiteren Analyse der Daten abgezogen werden kann. In vielen Fällen tritt die Situation auf, dass es jeweils ein Magnetfeld gibt, in dem kein echter pyroelektrischer Effekt auftritt. Die entsprechende Messung kann dementsprechend als Untergrund von der gesamten Messreihe abgezogen werden.

#### *Behandlung der Daten mittels Auswertesoftware*

Die Analyse der Rohdaten kann im Prinzip mittels jedes beliebigen Computerprogramms erfolgen, das in der Lage ist, Datensätze voneinander abzuziehen und eine numerische Integration durchzuführen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Betrachtung der Rohdaten während der Messungen das Programm *gnuplot* verwendet, für die anschließende Auswertung hingegen wurde ausschließlich die Software *Origin 7.5G* verwendet, da diese neben allen benötigten Werkzeugen zur Datenanalyse auch die Möglichkeit bietet, professionelle Plots der erhaltenen Endergebnisse anzufertigen. Im Folgenden wird deshalb anhand dieses Programms der Weg von einer typischen Pyrostrommessung zum Auswertungsergebnis – der elektrischen Polarisation – beschrieben.

Als erster Schritt nach dem Einlesen der Rohdaten ist in vielen Fällen vor der weiteren Auswertung eine Korrektur des gemessenen Stroms um die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Störbeiträge erforderlich. Dazu muss ein Referenzdatensatz, der nur die reinen Störbeiträge enthält, von den Rohdaten abgezogen werden. Zu diesem Zweck sollte

zunächst im Worksheet des zu korrigierenden Datensatzes eine neue Spalte mit einer Kopie der Pyrostrommessdaten angelegt werden, damit die Rohdaten bei der weiteren Auswertung nicht verloren gehen. Als nächstes muss ein Plot  $I(T)$  angefertigt werden, der neben den Daten aus dieser neu angelegten Datenspalte auch die abzuziehenden Referenzdaten in Abhängigkeit von der Temperatur enthält. In Abbildung 4.10 z.B. werden die zu korrigierenden Pyrostromrohdaten von der grauen, die abzuziehenden Referenzdaten von der orangen Kurve verkörpert. Als Nächstes wird aus dem Menü *Analyse* der Menüpunkt *Subtrahieren - Referenzdaten* ausgewählt. Im erscheinenden Eingabefenster wird nun für „Y1“ die neu angelegte Spalte im zu korrigierenden Datensatz ausgewählt, für „Y2“ die Spalte aus dem Referenzdatensatz, der die Stromdatenpunkte enthält. Als Operator ist „-“ zu wählen<sup>13</sup>. Nach Durchführung dieser Subtraktion enthält die neu angelegte Spalte im zu korrigierenden Datensatz nun die korrigierten Pyrostromdaten  $I$ . Diese führen mittels  $P = \frac{1}{A} \int I dt$  mit der effektiven kontaktierten Probenoberfläche  $A$  zur gesuchten elektrischen Polarisierung  $P$ . Da Origin ein rein grafisch orientiertes Programm ist, muss zunächst ein Plot  $I(t)$  gezeichnet werden, der durch einen Klick auf *Analyse - Analysis - Integrieren* numerisch integriert wird<sup>14</sup>. Das Ergebnis dieser Integration bietet Origin in einem Worksheet an, auf das über den *Projekt Explorer* zugegriffen werden kann. Die Spalte *Integral of...* kann nun markiert und als Ganzes als neue Spalte in das ursprüngliche Messdaten-Worksheet kopiert werden. Um die gesuchte Polarisierung zu erhalten, ist nun noch die Division durch die Probenoberfläche durchzuführen. Außerdem sind unter Umständen eine Inversion und eine Nullpunktverschiebung erforderlich, damit die Polarisierung ein positives Vorzeichen bekommt und die physikalische Annahme verschwindender Polarisierung oberhalb des Phasenübergangs erfüllt ist. Zu diesem Zweck sollte im Messdaten-Worksheet eine neue Spalte erzeugt werden, die eine mittels *Spaltenwerte errechnen* erzeugte entsprechende Modifikation der Integraldaten enthält.

Die Auswertung von Messungen des „magnetoelektrischen Stroms“ (siehe Kapitel 4.4.4) erfolgt analog über die Integration  $P = \frac{1}{A} \int I dt$ . Eine vorhergehende Datenkorrektur ist hier in der Regel nicht erforderlich.

---

<sup>13</sup> **Achtung!** Diese Korrekturmethode funktioniert nur, wenn für die zu korrigierende Messung und die Referenzmessung die Temperaturverläufe  $T(t)$  komplett identisch sind! Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war diese Voraussetzung immer in hinreichender Güte erfüllt.

<sup>14</sup> **Achtung!** Die Berechnungsvorschrift lautet  $P = \frac{1}{A} \int I dt$ , deshalb ist es von essentieller Bedeutung, dass eine Integration über  $t$  und keinesfalls über  $T$  durchgeführt wird. Es muss also tatsächlich zum Zwecke der numerischen Integration ein Plot  $I(t)$  benutzt werden, statt des für die Betrachtung der Pyrostromdaten üblichen  $I(T)$ -Plots.



# Kapitel 5

## Die Messgröße Kapazität

### 5.1 Einleitung

Die zu Grunde liegende Messgröße bei der Bestimmung der relativen Dielektrizitätskonstanten einer Substanz ist die Kapazität eines Plattenkondensators, dessen Dielektrikum durch das Probenmaterial gebildet wird. Der Zusammenhang zwischen der Messgröße  $C$  und der physikalisch interessierenden Größe  $\varepsilon_r$  lautet:

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (5.1)$$

Dabei steht  $A$  für die kontaktierte Oberfläche der Probe, die die „Plattengröße“ des Kondensators darstellt und  $d$  für die Dicke der Probe.

In Kapitel 5.2 soll ein Überblick über einige Optimierungsmaßnahmen gegeben werden, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit an der im Institut für Kristallographie bereits etablierten Anlage für Hochtemperaturmessungen durchgeführt wurden.

In Kapitel 5.3 wird die Etablierung der Messmethode bei tiefen Temperaturen im II. Physikalischen Institut beschrieben.

### 5.2 Optimierung der Messmethode bei hohen Temperaturen

Zu Beginn der Arbeiten musste die in Kapitel 3.1.1 beschriebene Anlage zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten bei hohen Temperaturen nach einem Umzug wieder aufgebaut und in Betrieb genommen werden. Einige nach dem Neuaufbau durchgeführte Testmessungen (siehe die Abbildungen C.1, C.2 und C.3 in Anhang C) zeigten nicht zufriedenstellende Ergebnisse: Zu erwartende Anomalien sind zwar zu erkennen, aber die Messkurven sind von Sprüngen unterschiedlicher Intensität durchsetzt. Als Ursache für dieses Verhalten wurden Wackelkontakte an einer oder mehreren Stellen des Messaufbaus vermutet. Zur Behebung der Probleme wurden basierend auf dieser Vermutung einige Renovierungs- und Optimierungsmaßnahmen durchgeführt:

- Die Anschlussbox mit den Übergabebuchsen für Koaxialleitungen und Thermolement wurde komplett erneuert. Das Glasrohr, das die Messleitungen in den Probenraum führt, wurde erneuert und alle Messleitungen wurden neu eingezogen.

- Der untere Zuleitungsdraht war im bisherigen Aufbau nur an die Goldplatte angeklemt, was immer wieder zum Auftreten von Kontaktschwierigkeiten führte. Dieses Problem wurde durch das Anschmelzen des Golddrahtes an die Goldplatte gelöst. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von Gold wurde zu diesem Zweck ein  $H_2 - O_2$  - Brenner verwendet. Eine Schwierigkeit beim Anschmelzen besteht darin, Golddraht und Goldplatte soweit aufzuschmelzen, dass sie sich verbinden, ohne dass der Draht durchschmilzt oder ein Loch in der Platte entsteht. Dies gelingt am besten, wenn der Draht durch einen kleinen Einstich in der Platte an der gewünschten Stelle geführt wird und einige Zentimeter des Drahtes zu einem Kügelchen aufgerollt werden, das anschließend an die Platte gedrückt wird. Werden nun das Drahtknäuel und der darunterliegende Teil der Goldplatte mit dem Brenner erhitzt, so verschmelzen sie im Idealfall zu einer Kontaktstelle, aus der der eingeschmolzene Golddraht herausläuft (Siehe Abbildung 5.2 an der linken Ecke der Goldplatte).
- Es wurde ein neuer Klemmmechanismus zur Befestigung der Probe auf dem Probenstisch entwickelt. Im alten Aufbau wurde der obere Kontakt nur mittels eines mit einem Gewicht beschwerten Metallfingers auf die Probe gedrückt. Die neue Befestigungsmethode basiert nun auf einer metallischen Klammer, die den oberen Golddraht auf die Probe und somit auch die Probe auf die den unteren Kontakt darstellende Goldplatte drückt. Die Suche nach einem geeigneten Material für die Klammer gestaltete sich schwierig, da nicht nur eine Temperaturbeständigkeit bis  $600^\circ C$  erforderlich ist, sondern auch die federnden Eigenschaften bis zu dieser Temperatur erhalten bleiben müssen. Als geeigneter Werkstoff bot sich schließlich *Duratherm 600*<sup>1</sup> der Firma *VAC Vacuumschmelze* an. Aus einem 0.25 mm dicken Blech dieses Materials lassen sich mit Blechschere und Pinzette geeignete Probenklammern herstellen.

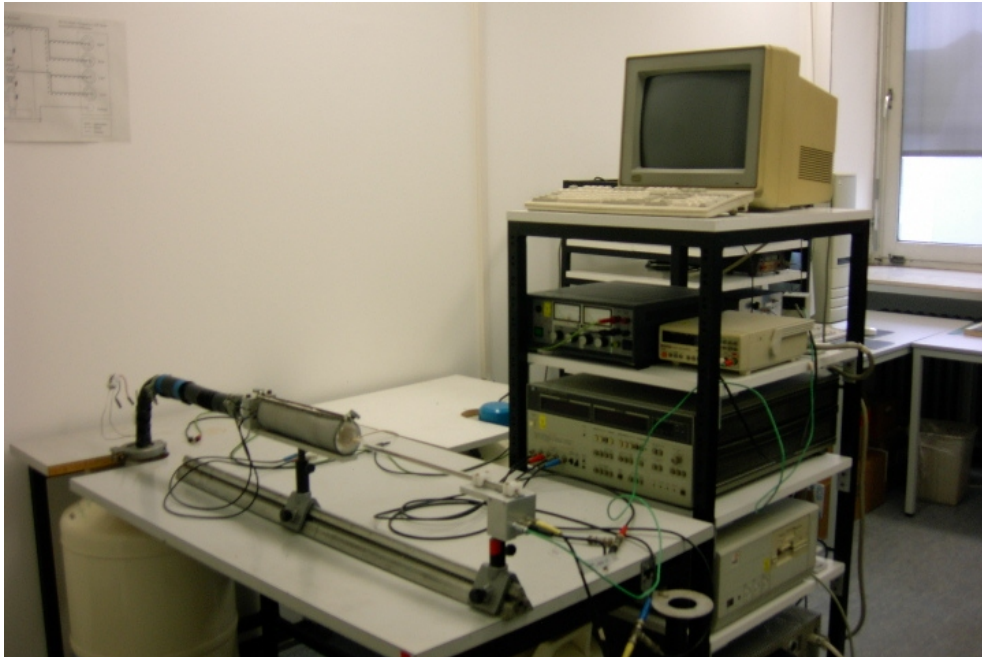
Abbildung 5.1 zeigt den aktuellen Aufbau des Messplatzes nach Durchführung der beschriebenen Optimierungsmaßnahmen. In Abbildung 5.2 ist der Probenstisch mit angeklemtter Probe zu sehen. Die Funktionsweise des Klemmmechanismus ist hier gut zu erkennen.

Abbildung C.4 zeigt eine Testmessung an  $CaF_2$  nach Durchführung der Optimierungsmaßnahmen. Die Eliminierung von Sprüngen ist offensichtlich gelungen, nichtsdestotrotz tritt in dieser Messung ein weiteres Problem zu Tage: Die Abkühlkurve liegt deutlich unter der Aufheizmessung. Dieses Verhalten lässt sich möglicherweise mit einem Goldverlust bei hohen Temperaturen erklären: Der Stickstoffstrom könnte hier Goldpartikel mitreißen, was zu einer Verkleinerung der effektiven kontaktierten Fläche und damit zu einem kleineren Kapazitätsmesswert führt. Zur Lösung dieses Problems könnte es helfen, analog zur unteren Kontaktplatte auch auf der Oberseite der Probe eine Goldplatte zur Kontaktierung einzusetzen. Entsprechende Versuche stehen noch aus.

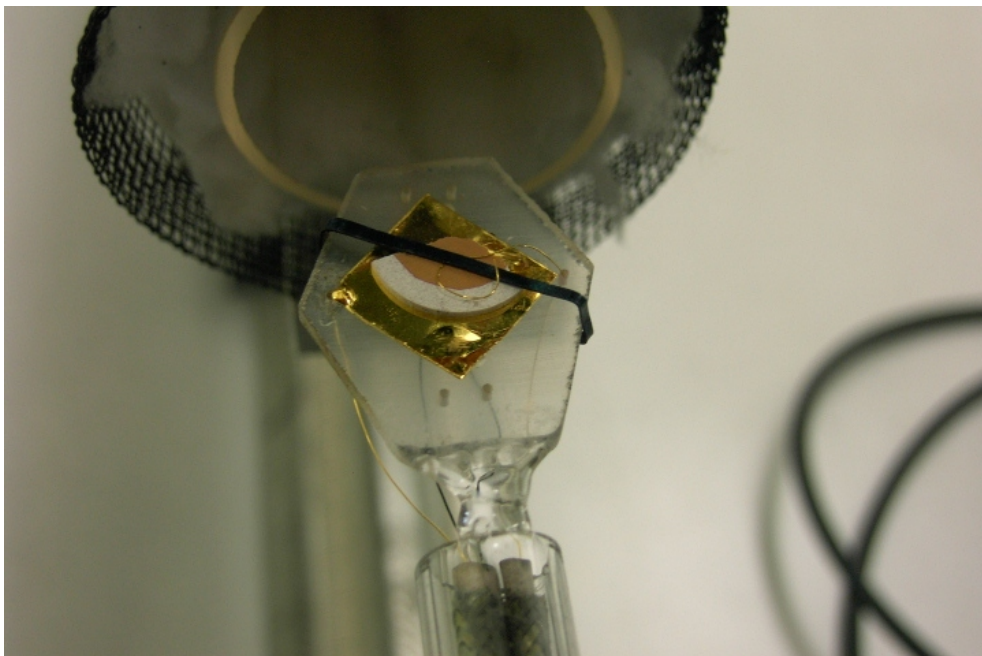
Zur ersten dielektrischen Charakterisierung einer neuen Verbindung stehen oft nur sehr kleine Kristalle zur Verfügung. Aus diesem Grund sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit überprüft werden, ob es prinzipiell möglich ist, Messungen an Presslingen aus einem Pulver der zu untersuchenden Substanz und einem Trägermaterial wie  $KBr$  durchzuführen. In den Abbildungen C.5, C.6 und C.7 sind Testmessungen an Presslingen aus

<sup>1</sup>Nähere Informationen zu diesem Werkstoff finden sich unter [www.vacuumschmelze.de](http://www.vacuumschmelze.de).





**Abbildung 5.1:** Die Anlage zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten nach Durchführung der Optimierungsmaßnahmen.



**Abbildung 5.2:** Eine Nahaufnahme des Probestischs der Anlage zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten mit angeklebter Probe.

BiBO<sub>3</sub>-Pulver und KBr, bzw. BaTiO<sub>3</sub>-Pulver und KBr in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen gezeigt. Die für BiBO<sub>3</sub>, bzw. BaTiO<sub>3</sub> zu erwartenden Anomalien sind nicht oder nur sehr schwach zu erkennen. Bisher ist unklar, warum diese Messungen kein positives Ergebnis zeigen. An einigen polykristallinen Spinell-Proben bei tiefen Temperaturen durchgeführte Pyrostrom- und Kapazitätsmessungen (siehe Anhang A) zeigen scharfe Anomalien. Warum zwischen der Qualität dieser Tieftemperaturmessungen an polykristallinen Spinell-Proben und den Hochtemperaturkapazitätsmessungen an BiBO<sub>3</sub> – KBr-Presslingen, bzw. BaTiO<sub>3</sub> – KBr-Presslingen eine derartige Diskrepanz besteht, ist noch unklar.

### 5.3 Etablierung und Optimierung der Messmethode bei tiefen Temperaturen

Neben der in Kapitel 4 beschriebenen Etablierung der Pyrostrommesstechnik bei tiefen Temperaturen sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch eine Möglichkeit zur standardmäßigen Messung von Kapazitäten zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten im Tieftemperaturbereich geschaffen werden. Der Zugang ergab sich hier auf natürliche Weise: Die Kontaktierung der Probe, der Einbau der Probe in den Messstab, der Einbau des Messstabs in den Kryostaten und sämtliche Einstellungen am Kryostaten und im Heliumkreislauf können unverändert von den Pyrostrommessungen übernommen werden. Einzig das Electrometer muss durch eine Kapazitätsmessbrücke<sup>2</sup> ersetzt werden. Die Verkabelung ist dabei wesentlich unkomplizierter als bei den Pyrostrommessungen: Hier reicht es aus, die Messbrücke mittels zwei einfach geschirmter Koaxialkabel mit den beiden Anschlussbuchsen am Stabkopf zu verbinden. Eine zusätzliche Abschirmung gegen äußere Störeinflüsse ist nicht erforderlich. Die anschließenden Kapazitätsmessungen verlaufen analog zu den Pyrostrommessungen; eine Domänenpolung ist hier allerdings aufgrund der fehlenden Spannungsquelle nicht möglich. Zuletzt erfolgt die Auswertung der Messdaten mittels Formel 5.1. Die Absolutwerte der auf diese Weise bestimmten relativen Dielektrizitätskonstanten sind allerdings wegen auftretender Randeffekte mit einem Fehler von bis zu 20 Prozent behaftet. Eine ausführliche Diskussion hierzu findet sich in Kapitel 3.1.1. Einige erfolgreiche Testmessungen mit dem beschriebenen Aufbau wurden von I. Klassen durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in ihrer Diplomarbeit [88], auf die hier verwiesen sei.

---

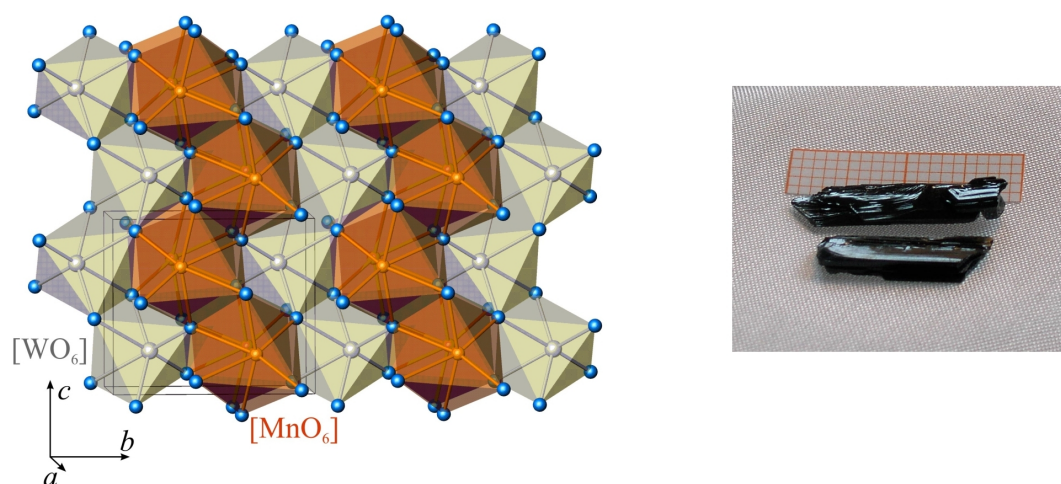
<sup>2</sup>Siehe Kapitel 3.2.4.

# Kapitel 6

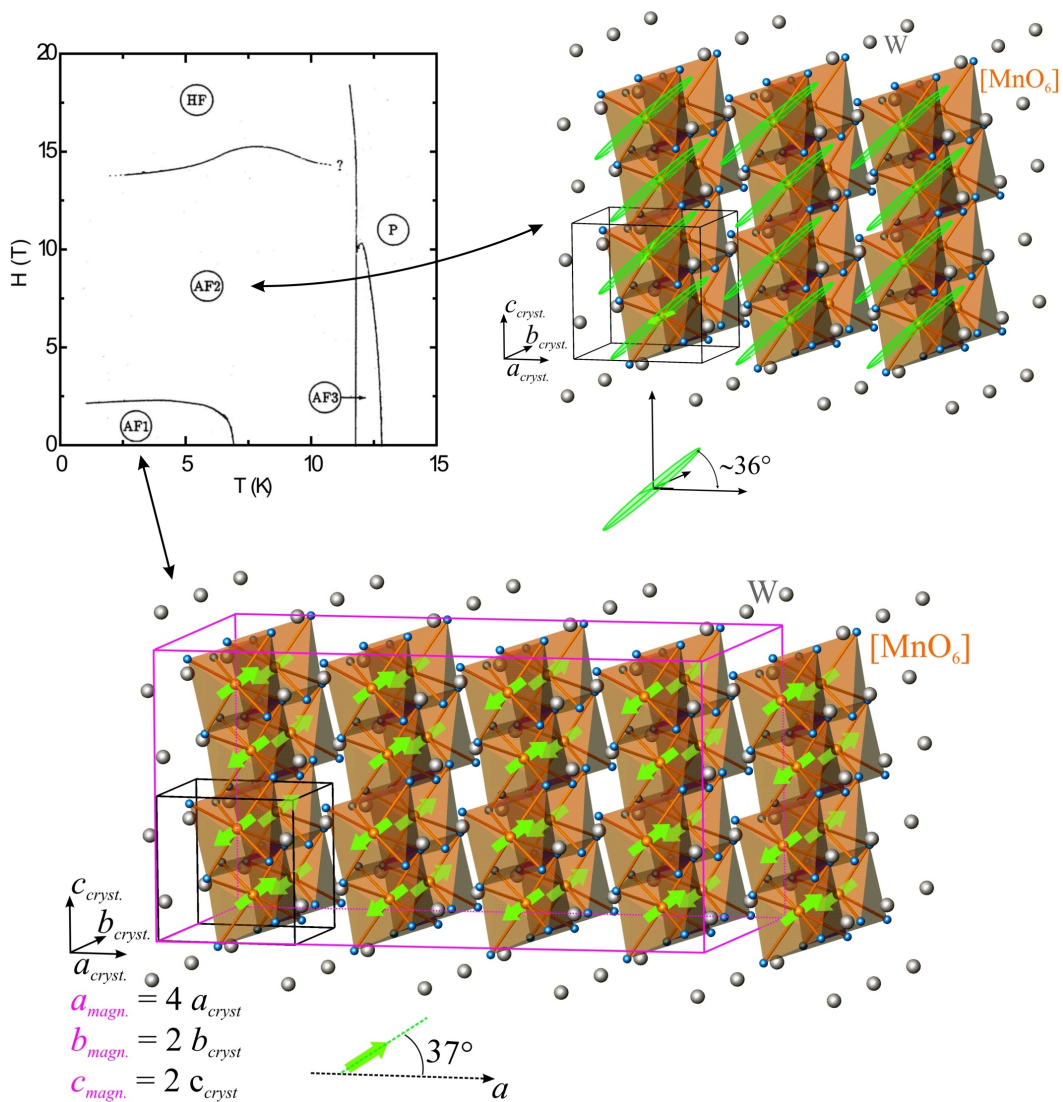
## Wolframate

### 6.1 $\text{MnWO}_4$

Seit Bekanntwerden der in Kapitel 2.5.1 beschriebenen Mechanismen, die nach Formel 2.27 die Entstehung einer makroskopischen elektrischen Polarisation in bestimmten spiralartig geordneten Spinsystemen postulieren, ist eine mögliche Strategie bei der Suche nach neuen multiferroischen Verbindungen die systematische Analyse bekannter Spinstrukturen. Eine solche Analyse wurde von D. Khomskii durchgeführt; sie führte zu dem Ergebnis, dass die auch als Mineral Hübnerit bekannte Verbindung  $\text{MnWO}_4$  eine Spinanordnung aufweist, die nach Formel 2.27 zur Entstehung einer elektrischen Polarisation führen sollte. Dieser Prognose folgend wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit dielektrische und magnetische Untersuchungen an  $\text{MnWO}_4$  durchgeführt. Die entsprechenden Kristalle wurden von Frau Prof. Dr. P. Becker-Bohatý aus einer Schmelzlösung gezüchtet. Auf der Basis einer älteren Arbeit [104] wurde hierzu eine modifizierte Züchtungsmethode unter Benutzung eines Schmelzlösungsmittels aus dem System  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$  angewandt. In der rechten Hälfte von Abbildung 6.1 sind die resultierenden Kristalle zu sehen: Sie sind dunkelbraun und bis zu  $15 \cdot 5 \cdot 3 \text{ mm}^3$  groß.



**Abbildung 6.1:**  $\text{MnWO}_4$ : Kristallstruktur (links) und gezüchtete Kristalle (rechts). (Strukturmodell: P. Becker-Bohatý.)



**Abbildung 6.2:** Oben links: Magnetisches Phasendiagramm von  $MnWO_4$  für in Richtung der „easy axis“ angelegte Magnetfelder nach [105] (P: Paramagnetische Phase; HF: Hochfeldphase; AF1 - AF3: Antiferromagnetische Phasen). Oben rechts: Inkommensurable elliptische Spinspiralstruktur von  $MnWO_4$  in der AF2-Phase. Unten: Kommensurable Spinstruktur von  $MnWO_4$  in der AF1-Phase. Die Größe der kristallographischen Einheitszelle wird für beide Strukturen durch schwarze Linien verdeutlicht. Die magnetische Einheitszelle ist aufgrund der Inkommensurabilität der AF2-Phase nur für die AF1-Phase durch violette Linien angegeben. (Strukturbilder: P. Becker-Bohatý.)

### 6.1.1 Kristallographische und magnetische Struktur

Bei Raumtemperatur gehört  $MnWO_4$  der monoklinen Raumgruppe  $P2/c$  mit folgenden Gitterparametern an [106]:  $a = 4.824 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.750 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.990 \text{ \AA}$  und  $\beta = 91.18^\circ$ . Abbildung 6.1 zeigt die Kristallstruktur: Sie wird aufgebaut aus kantenverknüpften  $MnO_6$ - und  $WO_6$ -Oktaedern, die Zick-Zack-Ketten entlang der  $c$ -Achse bilden. Die Mangan- bzw. Wolframionen sind in abwechselnden Schichten parallel zur (100)-Ebene angeordnet.

Die magnetische Struktur von  $MnWO_4$  zeigt eine komplexe Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit. Eine umfassende Analyse findet sich in [107] und [105]. Es treten drei verschiedene magnetische Ordnungszustände auf, deren Existenzbereiche im Phasendiagramm in Abbildung 6.2 zu erkennen sind. Diese mit „AF3“, „AF2“, bzw. „AF1“ abgekürzten Ordnungszustände haben die folgende Gestalt:

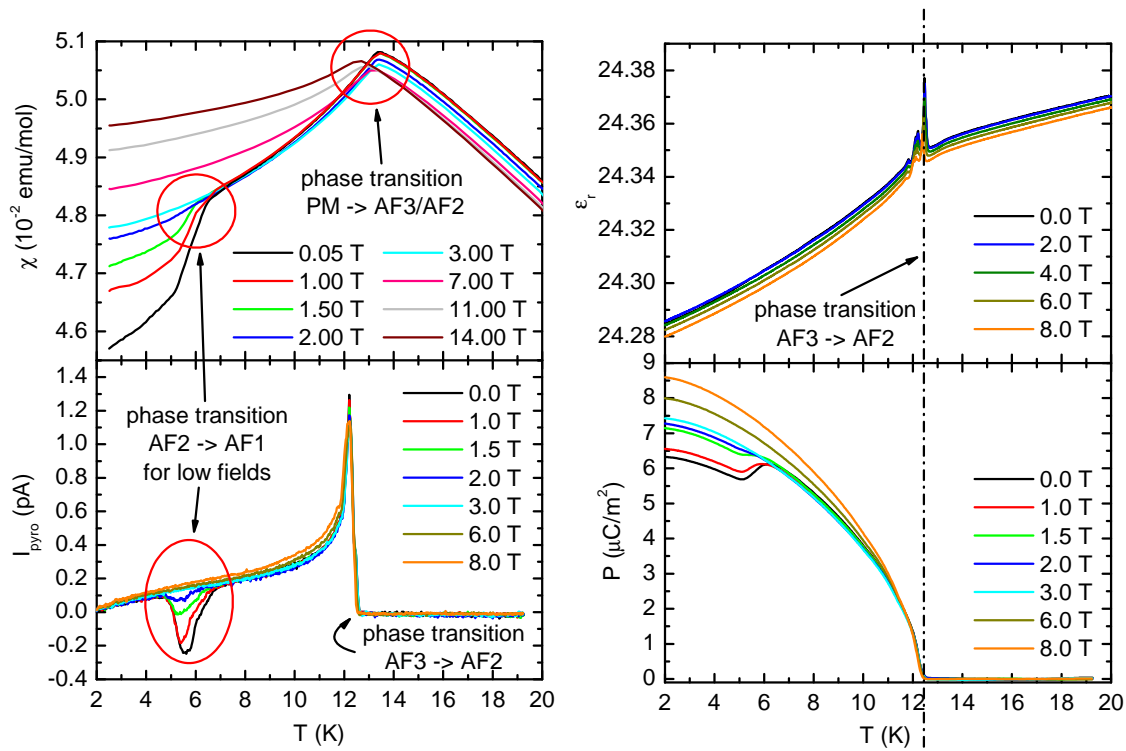
- In der AF3-Phase bildet sich eine inkommensurable sinusoidale Spindichtewelle mit Wellenvektor  $\mathbf{Q} = (0.214, 1/2, 0.457)$  aus. Die Spins sind dabei kollinear in der  $ac$ -Ebene mit einem Neigungswinkel von  $35^\circ$  bezüglich der  $a$ -Achse angeordnet. Die so definierte Richtung wird als „easy axis“ bezeichnet. Ohne externes Magnetfeld liegt der Existenzbereich der AF3-Phase zwischen 12.3 K und 13.5 K
- In der AF2-Phase bleibt die Spinstruktur aus der AF3-Phase fast unverändert bestehen, es entwickelt sich allerdings eine zusätzliche endliche Spinkomponente entlang der  $b$ -Achse, was die Entstehung einer elliptischen Spiralstruktur zur Folge hat. Eine Visualisierung der Spinstruktur in der AF2-Phase findet sich in Abbildung 6.2 oben rechts. Der Existenzbereich dieser Phase liegt ohne externes Magnetfeld zwischen etwa 7 K und 12.3 K.
- In der AF1-Phase bildet sich eine kommensurable magnetische Struktur mit  $\mathbf{Q} = (\pm 1/4, 1/2, 1/2)$  und kollinearen, antiparallel angeordneten Spins aus. Im unteren Teil von Abbildung 6.2 findet sich eine Veranschaulichung dieser magnetischen Struktur. Der Existenzbereich der AF1-Phase liegt ohne externes Magnetfeld unterhalb etwa 7 K.

Aufgrund ihrer kollinearen Spinstrukturen ist nach Formel 2.27 weder für die AF3-Phase noch für die AF1-Phase die Entstehung einer elektrischen Polarisation zu erwarten. Für die elliptische Spiralstruktur in der AF2-Phase hingegen ergibt sich nach Formel 2.27 eine Polarisation ungleich Null (Siehe Kapitel 6.1.3.).

### 6.1.2 Magnetische und dielektrische Messungen

In Abbildung 6.3 oben links sind die Ergebnisse von Suszeptibilitätsmessungen gezeigt, die an einem quaderförmigen Präparat  $MnWO_4$  für in  $c$ -Richtung angelegte Magnetfelder unterschiedlicher Stärke durchgeführt wurden: Ein für Magnetfelder kleiner 3 T zu beobachtendes Abknicken der Suszeptibilitätsmesskurven bei etwa 6 K entspricht dem im Phasendiagramm in Abbildung 6.2 zu sehenden Phasenübergang AF2-AF1. Eine weitere in den Suszeptibilitätsdaten zwischen 12.5 K und 13.5 K auftretende Anomalie korreliert mit dem ebenfalls im Phasendiagramm zu sehenden Übergang P-AF3 für Magnetfelder kleiner 10 T, bzw. P-AF2 für Magnetfelder größer 10 T. Der Phasenübergang AF3-AF2 ist in den Suszeptibilitätsdaten nicht erkennbar.

Dielektrische Messungen wurden an einem (100)-Präparat  $MnWO_4$  für in  $c$ -Richtung angelegte Magnetfelder unterschiedlicher Stärke durchgeführt. In Abbildung 6.3 unten links sind die Ergebnisse von Pyrostrommessungen zu sehen, die während des Aufheizvorgangs nach dem Abkühlen in einem statischen Polungsfeld von etwa 300 V/mm durchgeführt wurden. Ein Polungsfeld von -300 V/mm ergibt ein nahezu invertiertes Ergebnis. Bei 12.3 K ist eine scharfe magnetfeldunabhängige Anomalie zu erkennen, die mit dem im Phasendiagramm auftretenden Übergang AF3-AF2 zusammenfällt. Im Bereich um 6 K ist für



**Abbildung 6.3:** Oben links: Suszeptibilitätsmessungen an einem quaderförmigen Präparat  $\text{MnWO}_4$  für in  $c$ -Richtung angelegte Magnetfelder unterschiedlicher Stärke. Unten links und oben rechts: Pyrostrommessungen, bzw. Messungen der Dielektrizitätskonstanten an einem (100)-Präparat  $\text{MnWO}_4$  für in  $c$ -Richtung angelegte Magnetfelder unterschiedlicher Stärke. Unten rechts: Aus den Pyrostromdaten durch Integration ermittelte Magnetfeld- und Temperaturabhängigkeit der in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -Richtung auftretenden elektrischen Polarisation. (Suszeptibilitätsmessungen: N. Hollmann.)

kleine Magnetfelder einhergehend mit dem Knick in den Suszeptibilitätsmesskurven eine weitere Anomalie zu erkennen, die mit dem Phasenübergang AF2-AF1 koinzidiert. Die in Abbildung 6.3 oben rechts gezeigten Messungen der Dielektrizitätskonstanten bestätigen das Auftreten einer magnetfeldunabhängigen dielektrischen Anomalie bei 12.3 K, während hier im Bereich um 6 K kein Effekt zu erkennen ist. In Abbildung 6.3 unten rechts ist die sich aus den Pyrostromdaten mittels Integration  $P = \frac{1}{A} \int I dt$  ergebende Magnetfeld- und Temperaturabhängigkeit der in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -Richtung auftretenden elektrischen Polarisation zu sehen: Beim Eintritt in die AF2-Phase bei 12.3 K setzt eine makroskopische elektrische Polarisation ein, die zunächst unabhängig vom Magnetfeld ansteigt und für kleine Felder beim Übergang in die AF1-Phase bei etwa 6 K wieder leicht abfällt.

### 6.1.3 Diskussion

In Zusammenfassung der Messergebnisse lässt sich feststellen, dass  $\text{MnWO}_4$  beim Übergang in die spiralartig magnetisch geordnete AF2-Phase bei 12.3 K in Übereinstimmung mit der theoretischen Voraussage eine makroskopische elektrische Polarisation ausbildet. Die Polarität kann durch ein äußeres statisches elektrisches Feld geschaltet werden, was auf eine ferroelektrische Ordnung in dieser Phase schließen lässt.  $\text{MnWO}_4$  konnte somit als neues

magnetoelektrisches Multiferroikum identifiziert werden.

### Existenz einer Polarisation in der AF1-Phase

Wie in Kapitel 6.1.1 bereits erwähnt, ist für die AF1-Phase von  $MnWO_4$  aufgrund der kollinearen Spinstruktur nach Formel 2.27 keine elektrische Polarisation zu erwarten. Im Widerspruch zu dieser Vorhersage ist in den Polarisationsdaten beim Übergang AF2-AF1 für kleine Magnetfelder zwar ein leichtes Absinken, aber kein völliges Verschwinden von  $P$  zu erkennen. Der Grund für dieses Verhalten war zunächst unklar. Inzwischen kann aber davon ausgegangen werden, dass eine leichte Verunreinigung der untersuchten Probe mit  $Mn^{3+}$ -Ionen vorliegt. Nach [108] führt eine solche Verunreinigung in  $MnWO_4$  zu einer deutlichen Abschwächung des AF2-AF1-Übergangs, während die Übergänge P-AF3 und AF3-AF2 nur schwach beeinflusst werden. Genau dieses Verhalten wurde bei den in Kapitel 6.1.2 beschriebenen Messungen beobachtet.<sup>1</sup>

### Richtung der Polarisation in der AF2-Phase

Zur Anwendung von Formel 2.27 auf die entlang  $\mathbf{c}$  laufenden  $MnO_6$ -Ketten muss zunächst in das orthonormale kristallphysikalische System (siehe Anhang D) übergegangen werden, damit die auftretenden Kreuzprodukte einfach berechnet werden können. Es ergibt sich folgendes Bild:  $\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2$  liegt immer in der  $e_1e_3$ -Ebene, unabhängig von der Wahl der beiden betrachteten Mn-Ionen  $Mn_1$  und  $Mn_2$ . Werden für  $Mn_1$  und  $Mn_2$  nun zwei bezüglich einer entlang  $\mathbf{e}_3$  laufenden Kette benachbarte Mn-Atome herangezogen, so muss der Mittelwert des Ergebnisses zweier Verknüpfungen ermittelt werden, da die Verbindungsvektoren entlang einer solchen Kette alternieren: Es treten abwechselnd die Verbindungsvektoren  $(0, \Delta e_2, \Delta e_3)$  und  $(0, -\Delta e_2, \Delta e_3)$  auf.  $\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2$  kann in Vektorschreibweise als  $(E_1, 0, E_3)$  dargestellt werden. Die genauen Zahlenwerte sind an dieser Stelle nicht relevant, da nur die Richtung der entstehenden Polarisation bestimmt werden soll. Für den erwähnten Mittelwert ergibt sich:

$$\mathbf{P} \propto \begin{pmatrix} 0 \\ \Delta e_2 \\ \Delta e_3 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} E_1 \\ 0 \\ E_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ -\Delta e_2 \\ \Delta e_3 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} E_1 \\ 0 \\ E_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 2\Delta e_3 E_1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Für den Austauschpfad, der die nächsten Mn-Nachbarn bezüglich einer entlang  $\mathbf{e}_3$ , bzw.  $\mathbf{c}$  laufenden Kette berücksichtigt, ist also nach Formel 2.27 eine exakt in Richtung  $\mathbf{e}_2$ , bzw.  $\mathbf{b}$  zeigende Polarisation zu erwarten. Eine solche wird in [108] und [109] auch beobachtet. Eine Analyse der Domänenstruktur der AF2-Phase von  $MnWO_4$  [110] zeigt außerdem, dass genau zwei ferroelektrische Domänenorientierungen mit  $\mathbf{P} \parallel \mathbf{b}$ , bzw.  $\mathbf{P} \parallel -\mathbf{b}$  auftreten. Warum in den in Kapitel 6.1.2 präsentierten Messungen in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -Richtung ebenfalls das Auftreten einer Polarisation beobachtet wird, ist unklar. Möglicherweise führte eine nicht perfekte Probenkontaktierung dazu, dass tatsächlich nicht die Polarisation in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -Richtung, sondern eine kleine Komponente der Polarisation in Richtung  $\mathbf{b}$  gemessen wurde. Von diesem Phänomen wird auch in [109] berichtet.

<sup>1</sup>Dieses Ergebnis lieferte einen Anstoß, nach besseren Züchtungsbedingungen für  $MnWO_4$  zu suchen. Mittels des *Nacken-Kyropoulos-Verfahrens* gelang es Frau Prof. Dr. P. Becker-Bohatý schließlich, hochwertige Einkristalle von  $MnWO_4$  zu synthetisieren. Da in der Zwischenzeit zwei Publikationen anderer Arbeitsgruppen zum multiferroischen Verhalten von  $MnWO_4$  erschienen waren [108, 109], wurden die neu gezüchteten Kristalle im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr untersucht.

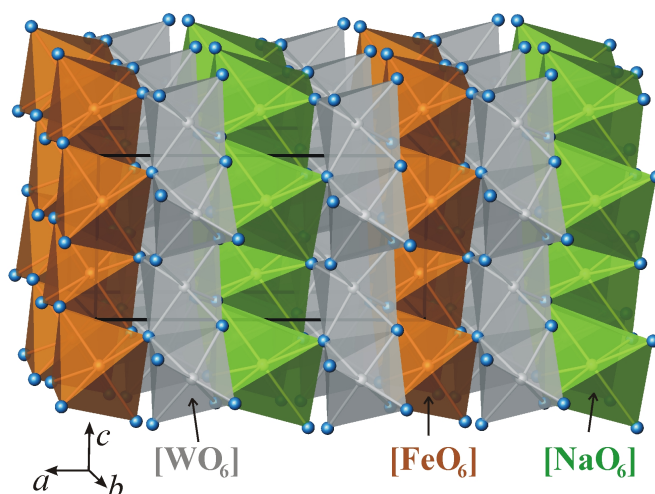


Abbildung 6.4: Kristallstruktur von  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ . (Strukturbild: P. Becker-Bohatý.)

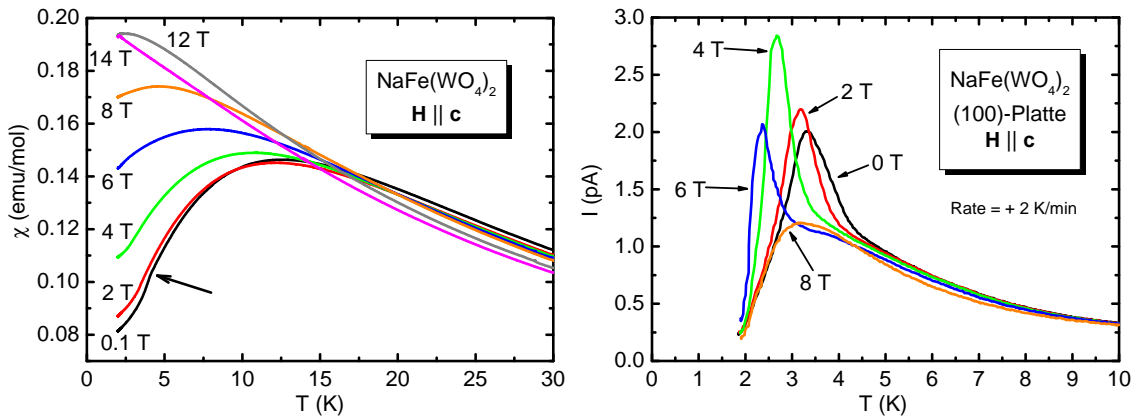
## 6.2 $\text{FeWO}_4$ , $\text{CoWO}_4$ , $\text{NiWO}_4$

Nach der Identifizierung des  $\text{MnWO}_4$  als neues magnetoelektrisches Multiferroikum lag es nahe, auch weitere einfache Wolframate der Zusammensetzung  $M\text{WO}_4$  zu untersuchen, bei denen das  $\text{Mn}^{2+}$  durch ein anderes magnetisches Ion  $M^{2+}$  ersetzt ist. In Frage kamen das als natürliches Mineral *Ferberit* vorliegende  $\text{FeWO}_4$ , bzw. synthetisches  $\text{CoWO}_4$  oder  $\text{NiWO}_4$ . Die bereits gut untersuchten magnetischen Strukturen dieser Substanzen weisen allerdings im Gegensatz zu  $\text{MnWO}_4$  keine spiralförmige, sondern nur eine einfache kollineare antiferromagnetische Ordnung auf [111–114]. Eine nach Formel 2.27 durch die Spinstruktur induzierte elektrische Polarisation ist daher für diese Verbindungen nicht zu erwarten. In Bestätigung dieser Überlegung konnte bei orientierenden dielektrischen Messungen an  $\text{FeWO}_4$  keine mit der antiferromagnetischen Ordnung einhergehende elektrische Polarisation festgestellt werden. Untersuchungen an  $\text{CoWO}_4$  und  $\text{NiWO}_4$  wurden aufgrund dieses Ergebnisses nicht mehr durchgeführt.

## 6.3 $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$

Neben der in Kapitel 6.2 beschriebenen einfachen Abwandlung der  $\text{MnWO}_4$ -Struktur ist auch eine kristallchemische Modifizierung durch gekoppelte Substitution der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen durch ein einwertiges und ein dreiwertiges Metallkation möglich. Je nach Kationenarten führt dies zu unterschiedlichen Besetzungsvarianten, unter denen auch geordnete Besetzungen vorkommen [115, 116]. Eine solche geordnete Besetzung findet sich z.B. in  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ . Große flächige Präparate dieser Substanz mit Flächennormalen in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -Richtung entstammen ersten von Frau Prof. Dr. P. Becker-Bohatý nach dem *Top Seeded Solution Growth*-Verfahren durchgeführten Züchtungsversuchen unter Einsatz von Hochtemperaturschmelzlösungen aus dem System  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$ . An diesen Präparaten konnten erste orientierende magnetische und dielektrische Messungen durchgeführt werden.





**Abbildung 6.5:**  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ : Magnetische Suszeptibilitätsmessungen für in  $c$ -Richtung angelegte Magnetfelder unterschiedlicher Stärke (links) und Pyrostrommessungen in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -Richtung für in  $c$ -Richtung angelegte Magnetfelder unterschiedlicher Stärke.

### 6.3.1 Kristallographische und magnetische Struktur

Die kristallographische Struktur des bei Raumtemperatur in der monoklinen Raumgruppe  $P2/c$  vorliegenden  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$  [117] ergibt sich aus der Struktur von  $\text{MnWO}_4$ , indem die parallel der  $bc$ -Ebene auftretenden Schichten von  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in  $a$ -Richtung abwechselnd durch Schichten von  $\text{Na}^+$ -Ionen und Schichten von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ersetzt werden (Siehe Abbildung 6.4.). Die kristallographische Einheitszelle verdoppelt sich durch diese Ersetzung in Richtung  $a$ . Für die Gitterparameter werden in [117] folgende Werte angegeben:  $a = 9.88 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.72 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.94 \text{ \AA}$  und  $\beta = 90^\circ \pm 0.5^\circ$ .

Aus der Kristallstruktur ist ersichtlich, dass die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in parallelen Schichten angeordnet sind, die jeweils fast  $10 \text{ \AA}$  voneinander entfernt sind. Trotz eines derart großen Abstands der magnetischen Ionen in  $a$ -Richtung wird in [118–120] die Ausbildung einer dreidimensionalen antiferromagnetischen Ordnung unterhalb etwa 4 bis 5 K beobachtet. Die mikroskopische magnetische Struktur wird in [120] vorgestellt; sie wird aufgebaut von kollinear antiferromagnetisch parallel zur  $a$ -Achse ausgerichteten Spins mit einem kompensablen Propagationsvektor  $\mathbf{Q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ . Nach Formel 2.27 ist für diese kollineare Spinausrichtung nicht die Entstehung einer elektrischen Polarisation zu erwarten. In Kapitel 6.3.2 wird sich allerdings herausstellen, dass diese Voraussage im vorliegenden Fall unzutreffend ist!

### 6.3.2 Magnetische und dielektrische Messungen

Die linke Hälfte von Abbildung 6.5 zeigt magnetische Suszeptibilitätsmessungen an  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$  für in  $c$ -Richtung angelegte Magnetfelder unterschiedlicher Stärke. Ein breites Maximum, das von etwa 13 K ausgehend mit steigendem Magnetfeld zu tieferen Temperaturen hin verschoben wird, deutet auf einen ausgeprägten niedrigdimensionalen Magnetismus hin. Für das kleinste angelegte Magnetfeld von 100 mT tritt in den Suszeptibilitätsdaten ein Knick bei etwa 4 K auf, der in Übereinstimmung mit [118–120] den Übergang in eine dreidimensional magnetisch geordnete Phase signalisiert. Für ein angelegtes Feld von 2 T tritt der Knick bei etwa 3.3 K auf, für ein angelegtes Feld von 4 T bei etwa 2.6 K. Dies deutet auf ein Absinken der Phasenumwandlungstemperatur mit steigendem Magnetfeld

$\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  hin.

Die Ergebnisse von Pyrostrommessungen, die an einem (100)-Präparat  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$  für in  $c$ -Richtung angelegte Magnetfelder unterschiedlicher Stärke durchgeführt wurden, sind in der rechten Hälfte von Abbildung 6.5 zu sehen. Die Messungen entstanden jeweils während des Aufheizvorgangs nach dem Abkühlen in einem elektrischen Polungsfeld von etwa  $-200 \text{ V/mm}$ . Eine Polungsspannung von  $+200 \text{ V/mm}$  ergibt ein nahezu invertiertes Ergebnis für die Aufheizpyroströme. Die Messungen zeigen neben einem deutlichen magnetfeldunabhängigen Untergrund das Auftreten einer magnetfeldabhängigen Anomalie, deren Lage jeweils mit der in den Suszeptibilitätsdaten beobachteten Phasenübergangstemperatur zusammenfällt. Es ist insbesondere deutlich zu erkennen, dass auch ohne angelegtes Magnetfeld der Übergang in die magnetisch geordnete Phase mit dem Auftreten eines markanten Pyrostromsignals einhergeht. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden an zwei weiteren (100)-Präparaten  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$  analoge Pyrostrommessungen durchgeführt. Diese bestätigen qualitativ die in Abbildung 6.5 rechts gezeigten Ergebnisse, die absolute Größe der gemessenen Pyroeffekte variiert allerdings stark. Dieses Ergebnis könnte darauf hindeuten, dass in  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$  in Richtung  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$  tatsächlich kein, in einer Richtung senkrecht  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$  aber ein sehr großer Effekt auftritt, von dem bei den gezeigten Messungen in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -Richtung nur eine kleine durch nicht ganz perfekte Probenkontaktierung verursachte Komponente gemessen wurde. Aus diesem Grund wird hier auf die Berechnung der makroskopischen Polarisierungen, die sich mittels  $P = \frac{1}{A} \int I dt$  aus den in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -Richtung durchgeführten Pyrostrommessungen ergeben würden, verzichtet.

### 6.3.3 Diskussion

In Zusammenfassung der Messergebnisse lässt sich feststellen, dass  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$  beim Übergang in eine dreidimensional magnetisch geordnete Phase bei 4 K eine makroskopische elektrische Polarisation ausbildet. Die Polarität kann durch ein äußeres statisches elektrisches Feld geschaltet werden, was auf eine ferroelektrische Ordnung in dieser Phase schließen lässt.  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$  ist somit die zweite Wolframatverbindung neben  $\text{MnWO}_4$ , die als neues magnetoelektrisches Multiferroikum identifiziert werden konnte. Die Entdeckung der Multiferroizität von  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$  ist äußerst brisant, da nach Formel 2.27 für die in [120] für diese Verbindung angegebene kollineare Spinanordnung gar keine elektrische Polarisation zu erwarten ist. Es ist also durchaus damit zu rechnen, dass ein neuartiger, bisher unbekannter Mechanismus für die magnetoelektrische Kopplung in  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$  verantwortlich ist. Möglicherweise steht dieser in Zusammenhang mit dem Mechanismus, der trotz des großen Abstands der magnetischen Ionen in  $a$ -Richtung zur Ausbildung der dreidimensionalen magnetischen Ordnung führt. In [120] wird angedeutet, dass auch das hier zugrunde liegende Prinzip noch nicht verstanden ist.

## 6.4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die magnetischen und dielektrischen Eigenschaften verschiedener der Klasse der Wolframate angehörender Verbindungen untersucht:

- Für die Verbindung  $\text{MnWO}_4$  wurde in Bestätigung der theoretischen Voraussage das Auftreten einer spontanen elektrischen Polarisation in der spiralartig magnetisch geordneten AF2-Phase beobachtet.  $\text{MnWO}_4$  wurde somit als neues Multiferroikum

identifiziert, dessen magnetoelektrischer Kopplungsmechanismus sich durch die in Kapitel 2.5.1 erläuterten Modelle beschreiben lässt.

- Orientierende Messungen an der Verbindung  $\text{FeWO}_4$  ergaben keine Hinweise auf das Auftreten einer spontanen elektrischen Polarisation in der magnetisch geordneten Phase. Da in  $\text{FeWO}_4$  im Gegensatz zu  $\text{MnWO}_4$  keine spiralartige Spinanordnung auftritt, entspricht dieses Ergebnis den Erwartungen.
- Für die Verbindung  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$  wurde das Auftreten einer spontanen elektrischen Polarisation in einer dreidimensional magnetisch geordneten Phase unterhalb etwa 4 K beobachtet.  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$  wurde somit als zweite Wolframatverbindung neben  $\text{MnWO}_4$  identifiziert, die multiferroisches Verhalten aufweist. Dieses Ergebnis ist sehr überraschend, da die in [120] angegebene kollineare Spinstruktur nach den bekannten magnetoelektrischen Kopplungsmechanismen nicht die Ausbildung einer elektrischen Polarisation erwarten lässt. Für  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$  kann dementsprechend mit dem Vorliegen eines neuen magnetoelektrischen Kopplungsmechanismus gerechnet werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Wolframate eine exzellente Möglichkeit bieten, den Einfluss unterschiedlich starker kristallchemischer oder elektronischer Variationen auf das magnetoelektrische Verhalten zu studieren. So kann bereits der einfache Austausch des magnetischen Ions in  $M\text{WO}_4$  zu einer prinzipiellen Änderung der magnetischen Struktur und damit des multiferroischen Verhaltens führen. Kompliziertere kristallchemische Abwandlungen wie in  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$  können zu völlig andersartigem magnetoelektrischem Verhalten führen, dem eventuell neuartige Kopplungsmechanismen zugrunde liegen. Zur Klärung des magnetoelektrischen Kopplungsmechanismus in  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$  ist die vollständige Bestimmung der Anisotropie der magnetischen und dielektrischen Eigenschaften erforderlich. Geeignete Präparate liegen bereits vor; die entsprechenden Messungen werden voraussichtlich in Kürze durchgeführt [121]. Aber auch andere Wolframate der Zusammensetzung  $M_I M_{II}(\text{WO}_4)_2$  können Aufschluss über die Systematik des Auftretens magnetoelektrischer Wechselwirkungsphänomene liefern. So sind z. B. Untersuchungen an den Verbindungen  $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$  und  $\text{LiSE}(\text{WO}_4)_2$  (mit z. B.  $SE = \text{Tb}$ ) geplant, die unterschiedliche Besetzungsmuster der paramagnetischen Ionen aufweisen (Siehe z. B. [115, 122].).

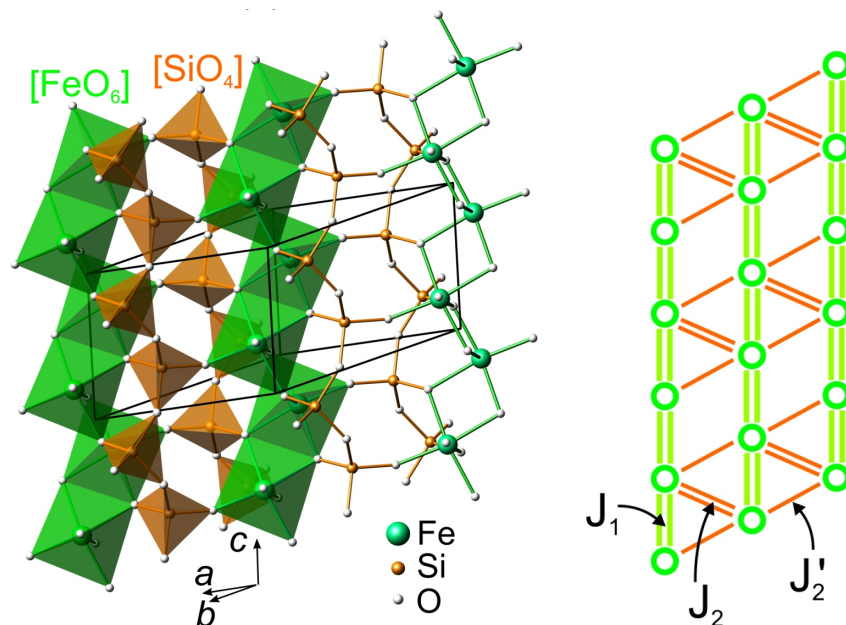


# Kapitel 7

## Pyroxene

### 7.1 Motivation

Bei der Suche nach neuen multiferroischen Materialien gibt es verschiedene Strategien. Sehr vielversprechend ist unter anderem die Suche nach Verbindungen, die niedrigdimensionale Spinanordnungen mit großem magnetischem Frustrationspotential aufweisen. In solchen Verbindungen können komplizierte Spinanordnungen auftreten, die unter Umständen multiferroisches Verhalten zur Folge haben. Eine Substanzklasse, die diese Voraussetzung erfüllt, ist die Klasse der Pyroxene  $AMT_2O_6$  mit ein- oder zweiwertigen Kationen  $A$ , zwei- oder dreiwertigen Kationen  $M$  sowie vier- oder dreiwertigen Katio-



**Abbildung 7.1:** Allgemeine Kristallstruktur der Pyroxene am Beispiel  $NaFeSi_2O_6$  (links) und sich für magnetische  $M$ -Ionen ergebendes magnetisches Subsystem mit der innerhalb der entlang  $c$  laufenden  $MO_6$ -Ketten auftretenden Austauschwechselwirkung  $J_1$ , der über zwei  $TO_4$ -Tetraeder laufenden Zwischenkettenaustauschwechselwirkung  $J_2$  und der über einen  $TO_4$ -Tetraeder laufenden Zwischenkettenaustauschwechselwirkung  $J'_2$  (rechts). (Bilder: P. Becker-Bohatý.)

nen  $T$ . Die Kristallstruktur der Pyroxene ist am Beispiel des monoklinen  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  in Abbildung 7.1 links gezeigt: Das Hauptmerkmal der Struktur sind eindimensionale Zick-Zack-Ketten aus kantenverknüpften  $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern, die innerhalb der  $(110)$ - und  $(\bar{1}10)$ -Ebenen über Ketten aus  $[\text{TO}_4]$ -Tetraedern verknüpft sind. Sowohl die  $[\text{MO}_6]$ -Ketten als auch die  $[\text{TO}_4]$ -Ketten verlaufen entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Besonders interessant an dieser Struktur ist das sich für die  $M^{2+}$  bzw.  $M^{3+}$ -Ionen ergebende magnetische Subsystem<sup>1</sup>. Abbildung 7.1 rechts zeigt dieses in der  $(110)$ -Ebene liegende magnetische Dreiecksgitter, das ein großes Frustrationspotential aufweist. Ein äquivalentes Frustrationspotential tritt in der  $(\bar{1}10)$ -Ebene auf. Diese geometrische Frustration kann zu komplizierten Spinanordnungen, z.B. koinkommensurablen oder inkommensurablen Spinspiralen führen, die wiederum für eine magnetisch induzierte Ferroelektrizität verantwortlich sein können. Die Pyroxene sind also aufgrund ihrer Kristallstruktur exzellente Kandidaten für multiferroisches Verhalten. Aber auch die kristallchemische Vielfalt ist ein Merkmal der Pyroxene. So kann die oktaedrisch koordinierte  $M^{2+}$  bzw.  $M^{3+}$ -Position mit einer Vielzahl verschiedener  $3d$ -Übergangsmetallionen wie  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  oder  $\text{Ni}^{2+}$  besetzt werden, was zu einer Variation der magnetischen Wechselwirkung unter Beibehaltung der kristallographischen Symmetrie führt<sup>2</sup>. Andererseits ist es durch Variation auf den  $A^+$ - bzw.  $A^{2+}$ - und den  $T^{3+}$ - bzw.  $T^{4+}$ -Plätzen möglich, strukturelle Veränderungen unter Beibehaltung des magnetischen Ions zu erzwingen. Die  $A^+$ - bzw.  $A^{2+}$ -Plätze können von  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , oder auch von  $\text{Mn}^{2+}$  oder  $\text{Fe}^{2+}$  besetzt werden, für die  $T^{3+}$ - bzw.  $T^{4+}$ -Plätze kommen  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  oder auch  $\text{Fe}^{3+}$  in Frage. Durch diese immensen Variationsmöglichkeiten sind die Pyroxene eine ideale Substanzgruppe, um den Einfluss struktureller oder magnetischer Veränderungen auf das magnetoelektrische bzw. multiferroische Verhalten zu untersuchen. Während man Abhandlungen zum dielektrischen Verhalten von Pyroxenen in der Literatur vergeblich sucht, sind an einigen Systemen bereits magnetische Untersuchungen durchgeführt worden. Wie aufgrund der Struktur zu erwarten, zeigen diese ein sehr vielfältiges Erscheinungsbild: Einige Pyroxene wie  $(\text{Li},\text{Na})\text{V}(\text{Si},\text{Ge})_2\text{O}_6$  oder  $(\text{Li},\text{Na})\text{Fe}(\text{Si},\text{Ge})_2\text{O}_6$  zeigen makroskopisch antiferromagnetisches Verhalten [123, 124],  $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$  ist sogar ferromagnetisch [125];  $\text{CaCuGe}_2\text{O}_6$  und  $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$  weisen einen Grundzustand mit Spin Gap auf [126–128].

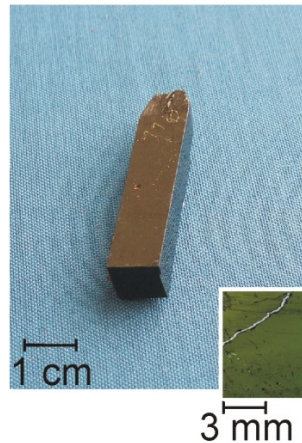
In diesem Kapitel werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten dielektrischen und magnetischen Untersuchungen an  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  und  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  präsentiert und analysiert.

## 7.2 $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$

Nach der Identifizierung der Pyroxene als vielversprechende Substanzgruppe in Bezug auf potentiell multiferroisches oder magnetoelektrisches Verhalten stellte sich die Frage nach der Verfügbarkeit großer Einkristalle, die zur Untersuchung der dielektrischen und magnetischen Anisotropie geeignet wären. Da die Züchtung von Verbindungen aus der Gruppe der Pyroxene generell mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, bot sich zum Einstieg die Nutzung eines natürlich gewachsenen Kristalls an. Die bei Mineralogen als *Ägirin* bekannte Verbindung  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  z.B. kommt in der Natur vor und steht auch in Form großer Einkristalle zur Verfügung. Ein entsprechender vom Mount Malosa (Malawi) stammender

<sup>1</sup>Falls es sich bei den  $M^{2+}$  bzw.  $M^{3+}$  um magnetische Ionen handelt.

<sup>2</sup>Auch eine Besetzung des  $M^{2+}$  bzw.  $M^{3+}$ -Platzes mit den unmagnetischen Ionen  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  oder  $\text{Al}^{3+}$  ist möglich.



**Abbildung 7.2:** Großes Foto: Natürlicher Ägirin-Kristall aus einem Pegmatit aus alkalischem Gestein vom Mount Malosa, Malawi. Kleines Foto: Dünnschliff.

Kristall (siehe Abbildung 7.2) wurde für die in diesem Kapitel beschriebenen magnetischen und dielektrischen Untersuchungen eingesetzt. Aufgrund der in Kapitel 7.1 beschriebenen Flexibilität der Pyroxenstruktur muss bei natürlichen Kristallen dieser Substanzgruppe generell mit dem Vorkommen unterschiedlicher Elemente insbesondere auf den *A*- und *M*-Positionen gerechnet werden. Um die genaue Zusammensetzung des verwendeten Ägirin-Kristalls zu ermitteln, wurde dieser mittels Elektronenstrahlmikroanalyse untersucht. Es ergab sich folgende Komposition:  $\text{Na}_{1.04}\text{Fe}_{0.83}\text{Ca}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.01}\text{Ti}_{0.08}\text{Si}_2\text{O}_6$ . In den Kapiteln 7.2.2 bis 7.2.4 wird  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  als Abkürzung für die hier angegebene exakte Zusammensetzung verwendet.

### 7.2.1 Kristallographische und magnetische Struktur

Die Kristallstruktur von  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  (siehe Abbildung 7.1 links), das der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  angehört, wird bei 295 K durch folgende Gitterparameter beschrieben [129]:  $a = 9.658 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.795 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.294 \text{ \AA}$  und  $\beta = 107.42^\circ$ . Der Fe – Fe - Abstand innerhalb einer entlang *c* laufenden  $\text{FeO}_6$ -Ketten beträgt  $3.19 \text{ \AA}$ , der kürzeste Fe – Fe - Abstand zwischen zwei Ketten  $5.43 \text{ \AA}$ ; der Brückenwinkel Fe – O – Fe innerhalb einer Kette beträgt  $100.7^\circ$ . Ebenfalls entlang *c* laufen Ketten von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern; diese Tetraeder sind innerhalb der Kette über Sauerstoffatome miteinander verknüpft. Drei solche Sauerstoffatome spannen einen Tetraederkettenwinkel O – O – O von  $174^\circ$  auf. Zu tiefen Temperaturen hin verändert sich die Metrik kaum. Bei 14 K betragen die Achsenlängen  $a = 9.68 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.83 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.30 \text{ \AA}$  und der monokline Winkel  $\beta = 107.3^\circ$  [130].

Das sich aus dieser Struktur ergebende magnetische Frustrationspotential (siehe Abbildung 7.1 rechts) lässt die Ausbildung einer komplizierten Spinanordnung erwarten. Zur Klärung der magnetischen Struktur von  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  wurden bereits einige Untersuchungen durchgeführt. Allen gemein ist die Beobachtung einsetzender makroskopischer antiferromagnetischer Ordnung zwischen 5 K und 8 K, Uneinigkeit herrscht allerdings über die mikroskopische Spinanordnung, die zu diesem makroskopischen Verhalten führt. So werden in [129] auf der Basis von Magnetisierungs- und Mössbaueruntersuchungen zwei mögliche Szenarien für die Ordnung der  $\text{Fe}^{3+}$ -Spins vorgeschlagen:

1.
  - Antiferromagnetische Ordnung innerhalb der  $\text{FeO}_6$ -Ketten
  - Antiferromagnetische Ordnung zwischen benachbarten  $\text{FeO}_6$ -Ketten
2.
  - Ferromagnetische Ordnung innerhalb der  $\text{FeO}_6$ -Ketten
  - Antiferromagnetische Ordnung zwischen benachbarten  $\text{FeO}_6$ -Ketten

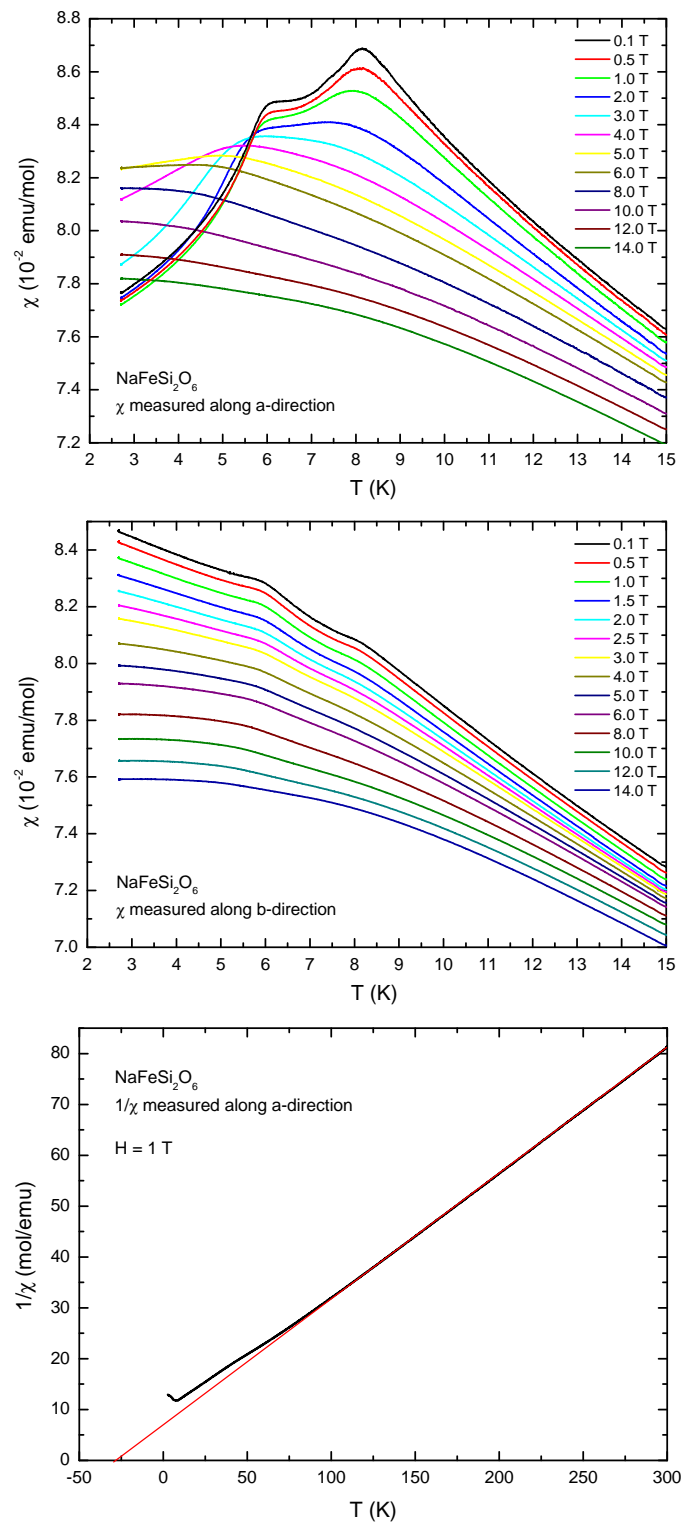
Das zweite Szenario wird auch in [130] auf Basis von Neutronenuntersuchungen favorisiert. Hier wird allerdings angemerkt, dass einige Peaks im Beugungsdiagramm, die nicht erklärt werden können, eventuell von einer durch die Frustration verursachten inkommensurablen Überstruktur herrühren könnten. Eine solche inkommensurable magnetische Struktur wird in [131] tatsächlich beobachtet. Für ihr Erscheinungsbild werden verschiedene Vorschläge gemacht. Eine Struktur mit dem Charakter einer elliptischen Spirale, die um einen unbestimmten Winkel aus der  $ac$ -Ebene herausgekippt ist, wird vom Autor favorisiert. Es wird allerdings betont, dass die an Pulverproben durchgeführten Experimente kein eindeutiges Ergebnis lieferten und weitere Untersuchungen an Einkristallen erforderlich seien, um die magnetische Struktur von  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  eindeutig zu klären.

Theoretische Überlegungen [132] ergeben für die in Abbildung 7.1 rechts definierten Austauschkonstanten die Werte  $J_1 = 15.9 \text{ K}$ ,  $J_2 = 1.6 \text{ K}$  und  $J'_2 = 0.8 \text{ K}$  – alle antiferromagnetisch. Für derartige Werte der Konstanten im Dreiecksgitter kann eine magnetische Spiralstruktur erwartet werden [133]. Diese Ergebnisse widersprechen allerdings dem in [129] und [130] vorgeschlagenen Szenario mit ferromagnetischer Kopplung innerhalb der  $\text{FeO}_6$ -Ketten.

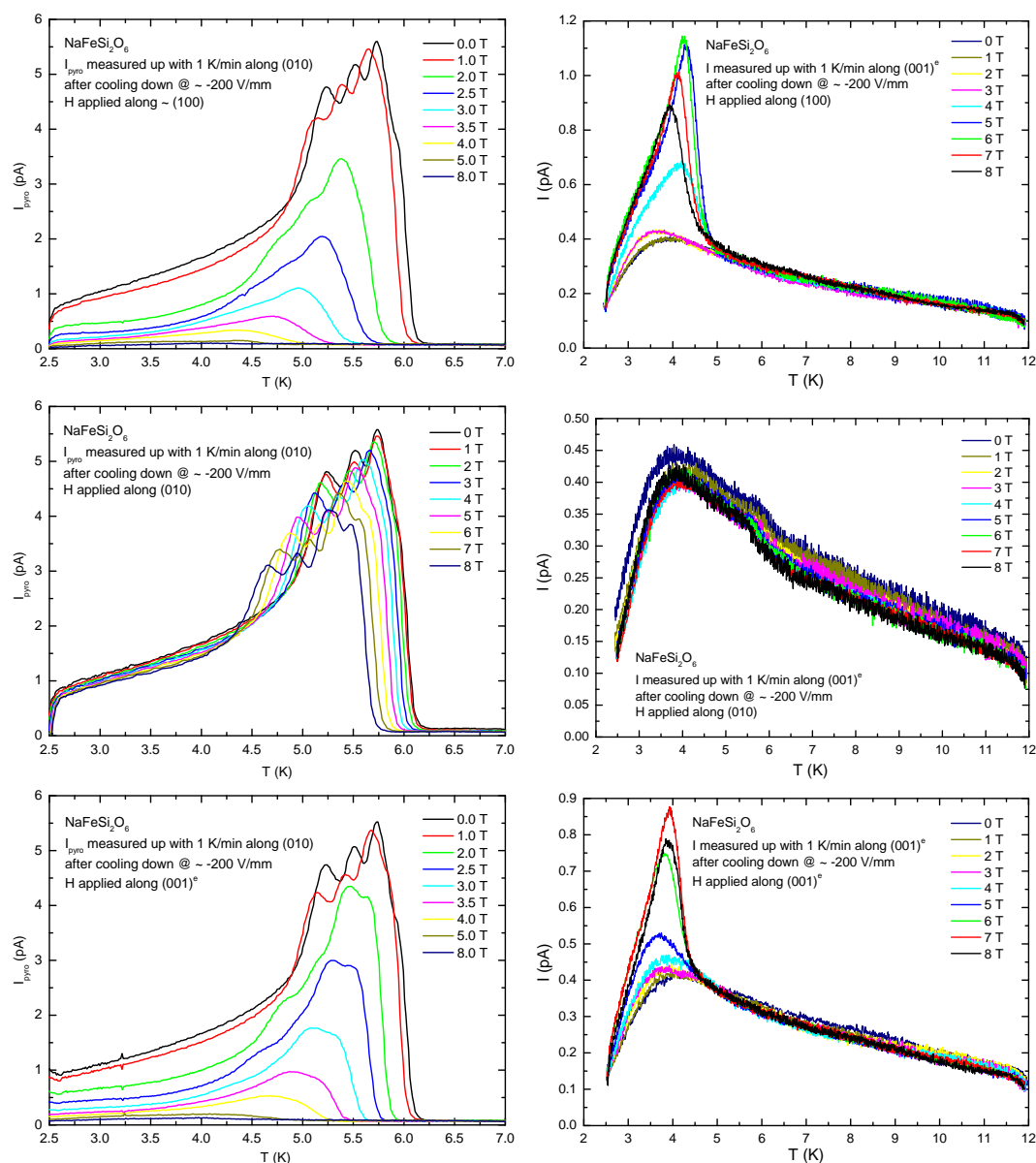
### 7.2.2 Magnetische Untersuchungen

An  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  wurde die magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von parallel der kristallographischen Achsen angelegten Magnetfeldern gemessen. Abbildung 7.3 zeigt die Ergebnisse für  $\chi_a$  (oben) und  $\chi_b$  (Mitte). Die Messungen von  $\chi_c$  entsprechen denen von  $\chi_a$  und sind nicht gezeigt. Die inverse Suszeptibilität  $1/\chi_a$  gemessen in einem Feld von 1 T ist in Abbildung 7.3 unten zu sehen. Die Suszeptibilitätsdaten zeigen nahezu paramagnetisches (Curie-Weiss) Verhalten oberhalb etwa 75 K und das Einsetzen antiferromagnetischer Ordnung bei 8 K. Eine negative Weiss Temperatur  $\theta \approx -29 \text{ K}$  signalisiert eine insgesamt antiferromagnetische Austauschwechselwirkung. Der Wert des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$  liegt mit  $5.69 \mu_{\text{B}}$  nahe am theoretisch erwarteten Wert von  $g\sqrt{S(S+1)}\mu_{\text{B}} = 5.92\mu_{\text{B}}$  für den reinen Spinmagnetismus von  $\text{Fe}^{3+}$  ( $S = 5/2$ ). Während  $\chi_a$  (und  $\chi_c$ ) für kleine Magnetfelder ein Maximum aufweisen, das das Einsetzen antiferromagnetischer Ordnung signalisiert, ist in  $\chi_b$  nur ein leichter Knick zu erkennen. Dies ist ein starker Hinweis darauf, dass (zumindest für kleine magnetische Felder) die Spins der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen innerhalb der  $ac$ -Ebene liegen. Bei Applizierung höherer magnetischer Felder wird die Übergangstemperatur ( $T_N$ ) reduziert und die Anomalie erfährt eine starke Verbreiterung, bis sie in einem Feld von 8 T nicht mehr erkennbar ist. Ein weiteres hervorstechendes Merkmal der Suszeptibilitätsdaten ist eine zusätzliche Anomalie bei etwa 6 K. Ihre Position wird mit steigendem Magnetfeld geringfügig zu tieferen Temperaturen hin verschoben und sie verschwindet vollständig in Magnetfeldern von mehr als 4 T. Wie sich in Kapitel 7.2.3 herausstellen wird, ist dieses Verhalten verknüpft mit dem Einsetzen einer spontanen elektrischen Polarisation in  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ .





**Abbildung 7.3:**  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ : Suszeptibilitätsmessungen in  $a$ -Richtung (oben und unten) und in  $b$ -Richtung (Mitte).

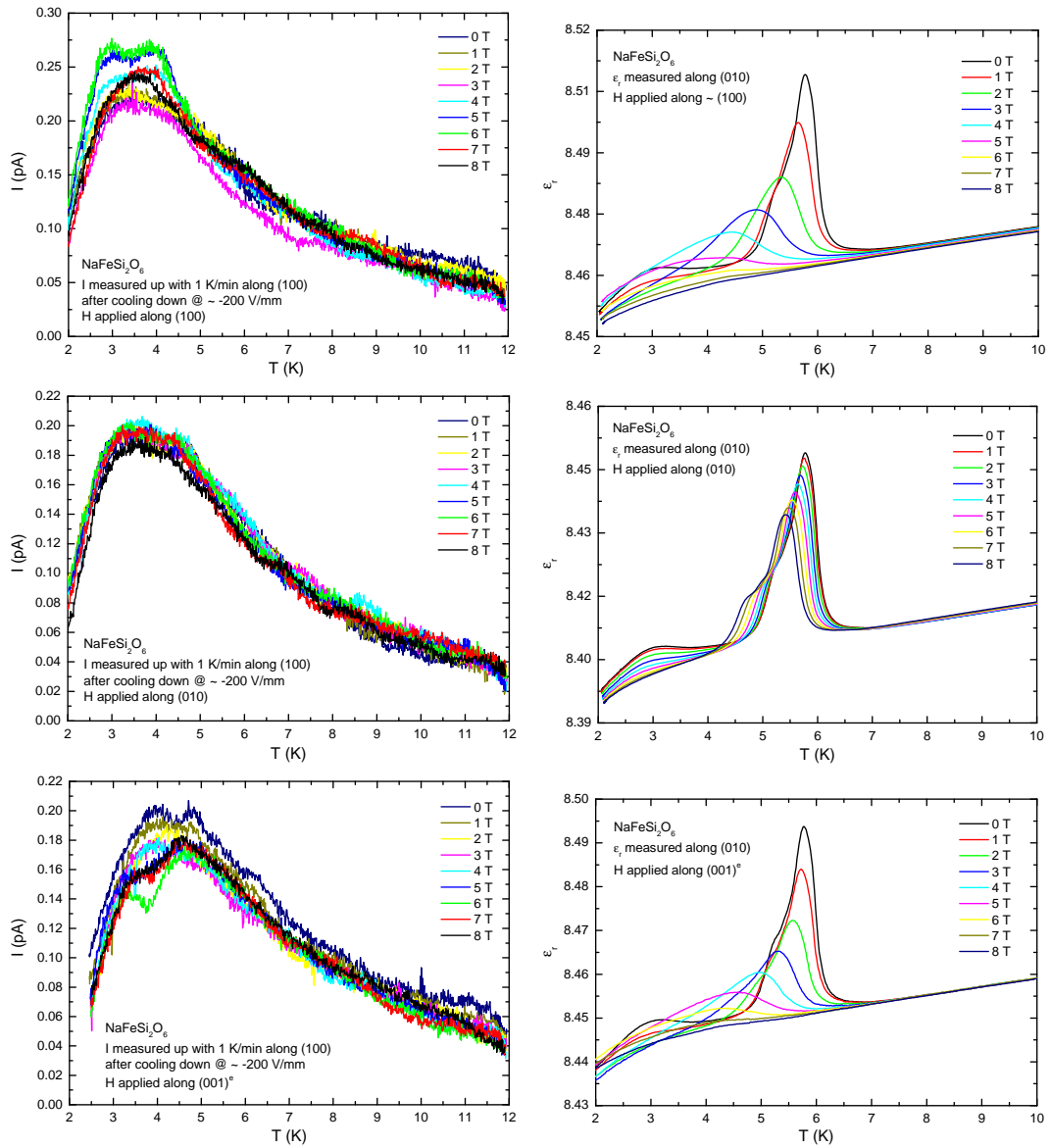


**Abbildung 7.4:**  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ : Pyrostrommessungen an einem (010)-Präparat (links) und einem  $(001)^e$ -Präparat in Magnetfeldern unterschiedlicher Stärke und Richtung.

### 7.2.3 Dielektrische Untersuchungen

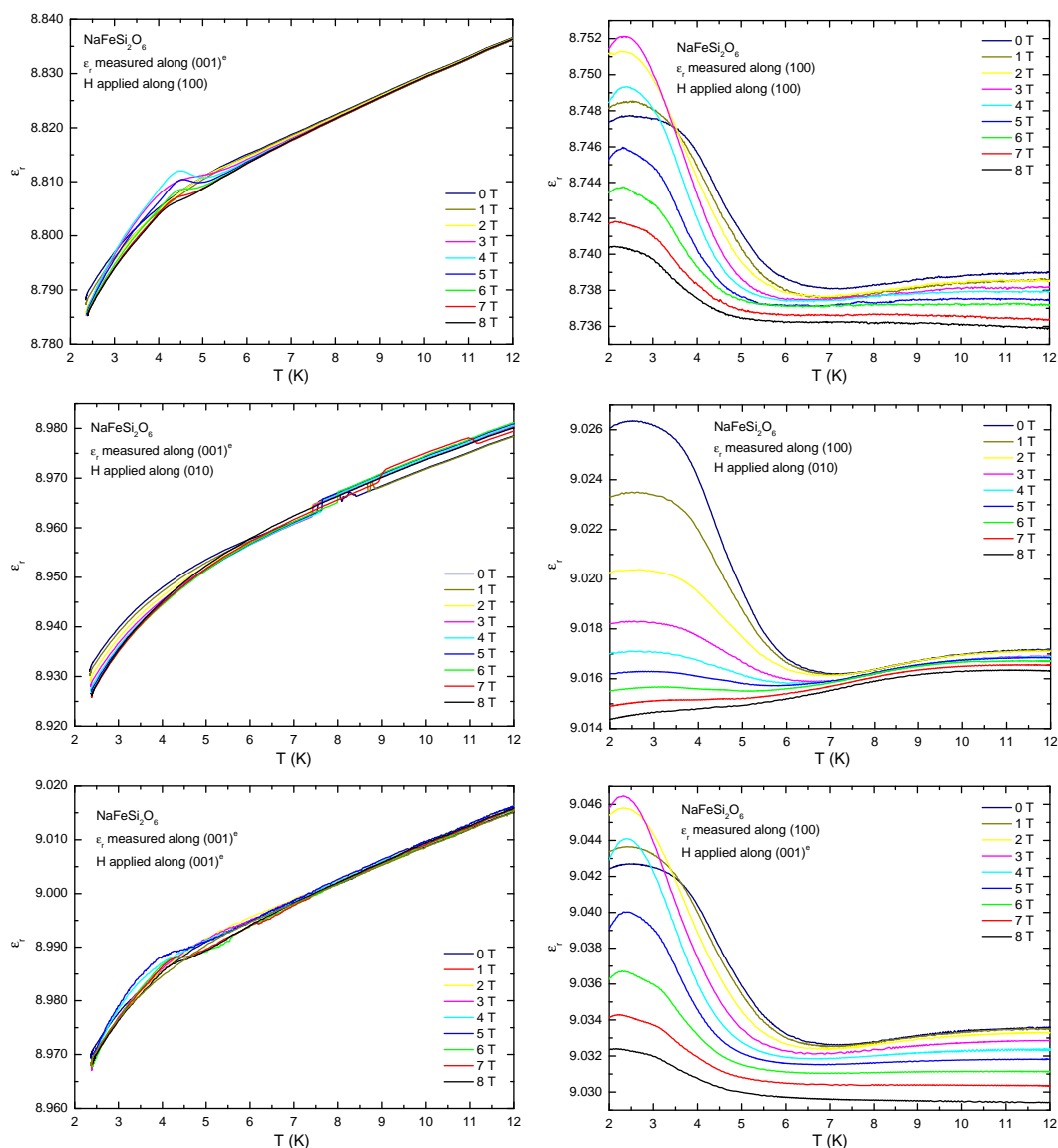
Messungen des pyroelektrischen Stroms und der Dielektrizitätskonstanten wurden an drei zueinander senkrecht orientierten plattenartigen  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ -Präparaten<sup>3</sup> mit Flächennormalen entlang  $b$ ,  $c$ , bzw.  $(b \times c)$  durchgeführt. Das Magnetfeld wurde jeweils in Richtung  $b$ ,  $c$ , und  $(b \times c)$  angelegt. Die Pyrostrommessungen entstanden jeweils während des Aufheizvorgangs nach dem Abkühlen in einem elektrischen Polungsfeld. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Abbildungen 7.4 bis 7.6 gezeigt. Die linke Hälfte von Abbildung 7.4 enthält die Pyrostrommessungen in  $b$ -Richtung. Es ist deutlich das Auf-

<sup>3</sup>Oberflächen 40-80 mm<sup>2</sup>, Dicke etwa 1 mm.



**Abbildung 7.5:**  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ : Pyrostrommessungen an einem (100)-Präparat (links) und Kapazitätsmessungen an einem (010)-Präparat (rechts) in Magnetfeldern unterschiedlicher Stärke und Richtung.

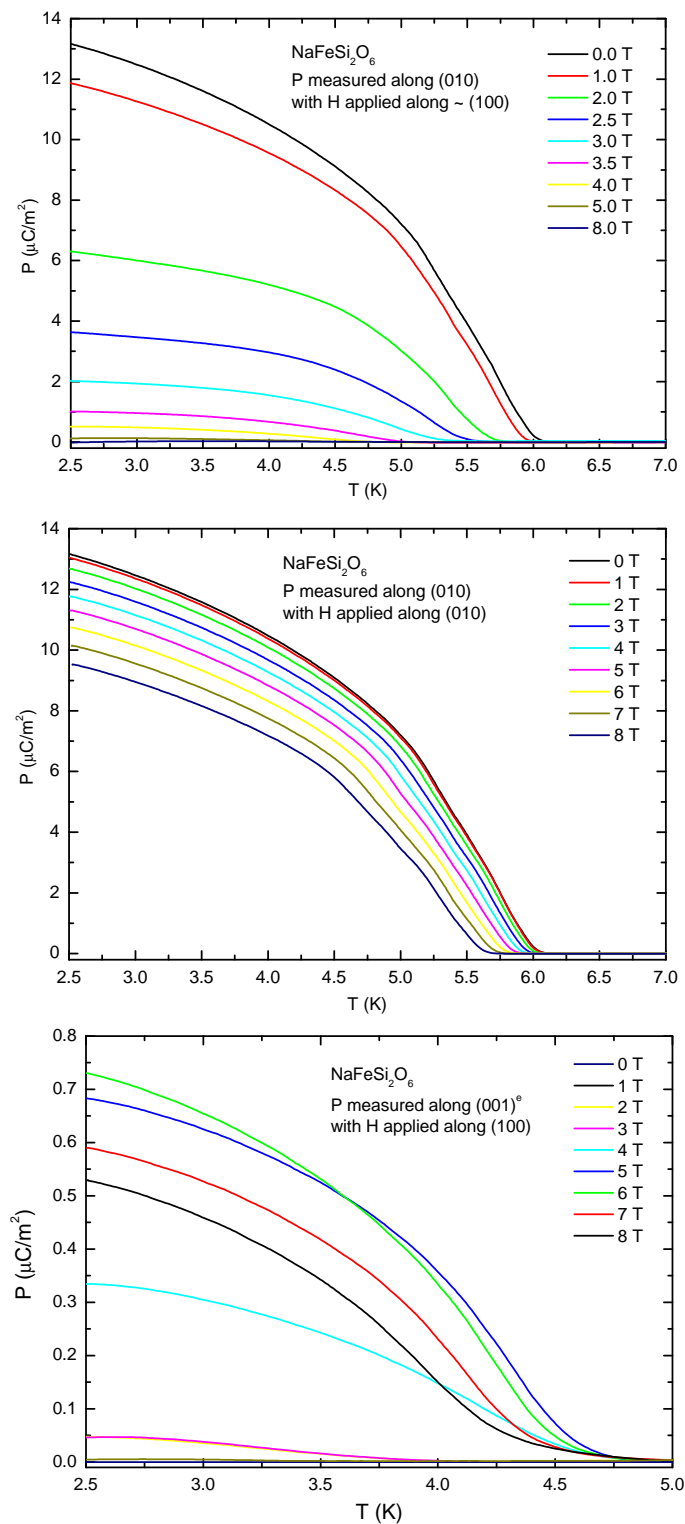
treten einer Anomalie bei etwa 6 K zu erkennen, die von einem entlang  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$  oder  $\mathbf{c}$  angelegten Magnetfeld stark, von einem entlang  $\mathbf{b}$  angelegten Magnetfeld hingegen nur schwach unterdrückt wird. Die rechte Hälfte von Abbildung 7.4 zeigt die in  $c$ -Richtung durchgeführten Pyrostrommessungen. Für ein in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ , bzw.  $\mathbf{c}$ -Richtung angelegtes Magnetfeld ist hier neben einem deutlichen Untergrund das Auftreten einer Anomalie bei etwa 4.5 K zu beobachten. Im Gegensatz zu den Messungen entlang  $\mathbf{b}$  tritt diese Anomalie nicht im magnetischen Nullfeld auf; stattdessen entsteht sie erst in höheren Magnetfeldern. Bei Applizierung eines Magnetfelds in  $\mathbf{b}$ -Richtung ist in den Strommessungen entlang  $\mathbf{c}$  außer einem starken Untergrund kein Effekt zu erkennen. Die Strommessungen entlang  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$  (siehe Abbildung 7.5 links) zeigen unabhängig von Richtung und Stärke des appli-



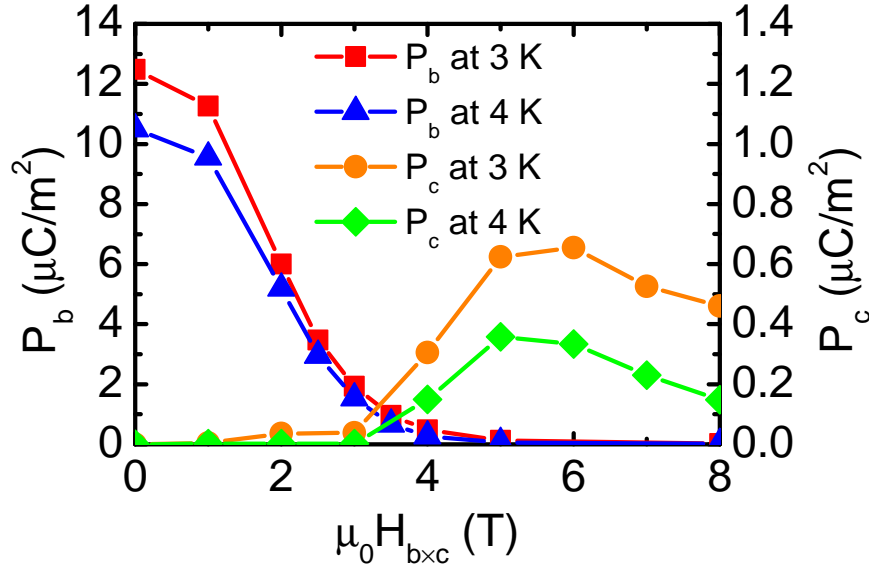
**Abbildung 7.6:** NaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: Kapazitätsmessungen an einem (001)<sup>e</sup>-Präparat (links) und an einem (100)-Präparat (rechts) in Magnetfeldern unterschiedlicher Stärke und Richtung.

zierten Magnetfelds ebenfalls keinen Effekt.

Die Messungen der Dielektrizitätskonstanten entlang  $\mathbf{b}$  (siehe Abbildung 7.5 rechts) zeigen ein zu den Pyrostrommessungen analoges Bild: Eine bei etwa 6 K auftretende Anomalie wird von einem entlang  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$  oder  $\mathbf{c}$  angelegten Magnetfeld stark, von einem entlang  $\mathbf{b}$  angelegten Magnetfeld hingegen nur schwach unterdrückt. In den Messungen der Dielektrizitätskonstanten entlang  $\mathbf{c}$  (siehe Abbildung 7.6 links) ist für  $\mathbf{H} \parallel (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$  oder  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  ebenfalls die bereits in den Pyrostrommessungen beobachtete magnetfeldabhängige Anomalie zu erkennen. Die Messungen der Dielektrizitätskonstanten entlang  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$  (siehe Abbildung 7.6 rechts) zeigen einen magnetfeldabhängigen Anstieg unterhalb etwa 6 K.

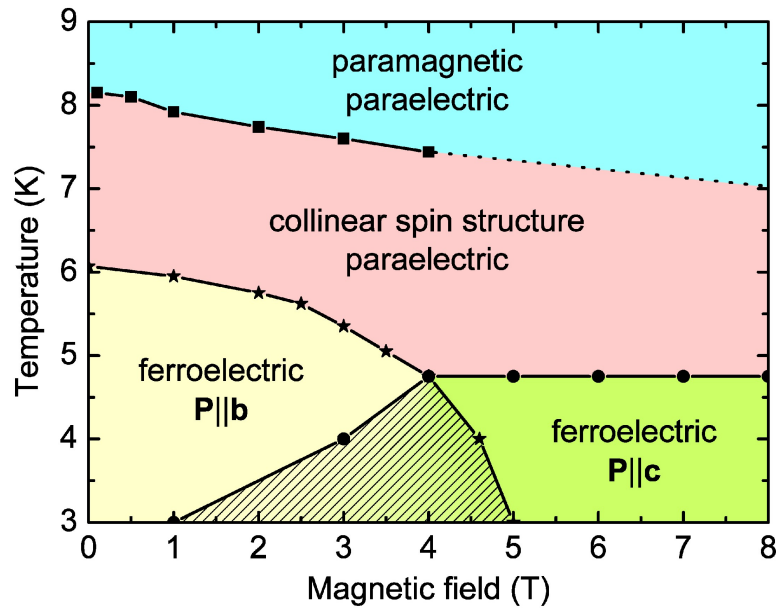


**Abbildung 7.7:**  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ : Polarisation an einem (010)-Präparat für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \times \mathbf{c}$  (oben) und für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$  (Mitte); Polarisation an einem  $(001)^e$ -Präparat für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \times \mathbf{c}$  (unten).



**Abbildung 7.8:** NaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: Polarisierungen  $P_b$  und  $P_c$  als Funktionen eines Magnetfelds  $\mathbf{H} \parallel (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$  bei ausgewählten Temperaturen.

Zur Auswertung der Pyrostrommessungen wurden wie in Kapitel 4.4.5 beschrieben zunächst Störbeitragskorrekturen durchgeführt. Bei den Messungen in  $b$ -Richtung trugen die Störbeiträge dabei nur etwa mit einem Prozent zum maximalen Gesamtsignal bei, bei den Messungen in  $c$ -Richtung hingegen etwa mit einem Drittel. Bei den Messungen in  $(\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ -Richtung konnten außer Störbeiträgen überhaupt keine weiteren Signale beobachtet werden. Nach Abzug der Störbeiträge führte die Integration der korrigierten Pyrostromdaten zur elektrischen Polarisation. Abbildung 7.7 zeigt die Polarisation  $P_b$  entlang  $\mathbf{b}$  in Abhängigkeit vom in  $(\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ -Richtung (oben) bzw. in  $b$ -Richtung (Mitte) angelegten Magnetfeld.  $P_b$  für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  entspricht  $P_b$  für  $\mathbf{H} \parallel (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$  und ist nicht gezeigt. Abbildung 7.7 unten zeigt die Polarisation  $P_c$  entlang  $\mathbf{c}$  für verschiedene in  $(\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ -Richtung angelegte Magnetfelder.  $P_c$  für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  entspricht  $P_c$  für  $\mathbf{H} \parallel (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$  und ist nicht gezeigt. Beim Anlegen eines Magnetfeldes in  $b$ -Richtung entsteht keine messbare Polarisation  $P_c$ . In  $(\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ -Richtung konnte unabhängig von Orientierung und Stärke des angelegten Magnetfeldes keine elektrische Polarisation beobachtet werden. Aus den beschriebenen Daten ist ersichtlich, dass NaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> unterhalb  $T_{FE} = 6$  K ferroelektrisch wird mit der Polarisation  $\mathbf{P} \parallel \mathbf{b}$ . Die Übergangstemperatur  $T_{FE}$  wird von einem entlang  $(\mathbf{b} \times \mathbf{c})$  (oder entlang  $\mathbf{c}$ ) angelegten Magnetfeld zu tieferen Temperaturen hin verschoben, außerdem führt ein derart orientiertes Magnetfeld zu einer starken Abnahme von  $P_b$ . Ein entlang  $\mathbf{b}$  angelegtes Magnetfeld hingegen führt kaum zu einer Verschiebung von  $T_{FE}$  bzw. einer Abschwächung von  $P_b$ . Das beobachtete Verhalten wird von einem wohldefinierten Peak in der Longitudinalkomponente  $\epsilon''_l$  des relativen dielektrischen Tensors bestätigt, der von einem in der  $ac$ -Ebene angelegten Magnetfeld stark unterdrückt wird, sich hingegen für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$  kaum ändert. Diese anisotrope Abhängigkeit der ferroelektrischen Ordnung vom ange-



**Abbildung 7.9:** Illustration des multiferroischen Verhaltens von NaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> anhand eines Phasendiagramms  $T$  gegen  $H$  für ein innerhalb der  $ac$ -Ebene angelegtes Magnetfeld  $H$ .

legten Magnetfeld entspricht der in den magnetischen Suszeptibilitätsdaten beobachteten Anisotropie. Wenn die Polarisation  $\mathbf{P}_b$  von einem Magnetfeld  $\mathbf{H} \parallel (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$  unterdrückt wird, entsteht stattdessen eine kleinere spontane Polarisation  $\mathbf{P}_c$ . Genauso wird eine Polarisation  $\mathbf{P}_c$  von einem Magnetfeld  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  generiert. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass ein in der  $ac$ -Ebene angelegtes Magnetfeld  $\mathbf{H}$  zu einer allmählichen Rotation der elektrischen Polarisation von der  $b$ - in die  $c$ -Richtung führt (siehe Abbildung 7.8), während ein in  $b$ -Richtung angelegtes Magnetfeld keine messbare Polarisation  $\mathbf{P}_c$  zur Folge hat. Abbildung 7.9 zeigt ein Phasendiagramm  $T$  gegen  $H$ , das das multiferroische Verhalten von NaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> zusammenfasst.

#### 7.2.4 Diskussion

An NaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> wurden magnetische und dielektrische Untersuchungen durchgeführt, die zur Beobachtung zweier Ordnungsphänomene bei verschiedenen Temperaturen führten. Unterhalb einer ersten Phasenumwandlung, die je nach Magnetfeld zwischen 7 und 8 K liegt, wird eine kollinear geordnete Spinstruktur beobachtet, bei der die Spins zumindest für kleine Magnetfelder in erster Linie innerhalb der  $ac$ -Ebene liegen. Eine elektrische Polarisation wird hier noch nicht beobachtet. Bei tieferen Temperaturen, je nach Stärke und Richtung des angelegten Magnetfelds zwischen 4.75 und 6 K, erfolgt ein weiterer Phasenübergang, der in eine magnetisch geordnete Phase mit zusätzlich auftretender spontaner makroskopischer elektrischer Polarisation führt. Richtung und Stärke von  $\mathbf{P}$  sind dabei stark magnetfeldabhängig. Der Verlust der Inversionssymmetrie der paraelektrischen Phase (Punktgruppe  $2/m$ ) äußert sich in einem Übergang in die polare Punkt-

gruppe 2 mit  $\mathbf{P}$  parallel  $\mathbf{b}$ , bzw. in einem Übergang in die polare Punktgruppe  $m$  mit  $\mathbf{P}$  senkrecht  $\mathbf{b}$ , abhängig von Stärke und Richtung des angelegten Magnetfelds. Das beschriebene Verhalten charakterisiert  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  als Multiferroikum. Der Ursprung für das multiferroische Verhalten liegt höchstwahrscheinlich in einer spiralartigen Spinanordnung, die mittels der in Kapitel 2.5.1 beschriebenen Mechanismen zu einer makroskopischen Polarisation führt. Eine mögliche derartige Spinanordnung ist die in [131] favorisierte um einen bestimmten Winkel aus der  $ac$ -Ebene herausgekippte elliptische Spirale. Zur endgültigen Klärung des für das multiferroische Verhalten von  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  verantwortlichen Mechanismus sind aber weitere Neutronenuntersuchungen an Einkristallen zur exakten Aufklärung der magnetischen Struktur erforderlich. Unklar ist auch der Einfluss der Zusammensetzung der untersuchten Proben. Wie am Anfang von Kapitel 7.2 erläutert, wurden die Untersuchungen an einem natürlichen Kristall mit der Zusammensetzung  $\text{Na}_{1.04}\text{Fe}_{0.83}\text{Ca}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.01}\text{Ti}_{0.08}\text{Si}_2\text{O}_6$  durchgeführt. Aussagen über das Verhalten von reinem  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  können anhand dieser Ergebnisse nicht gemacht werden.



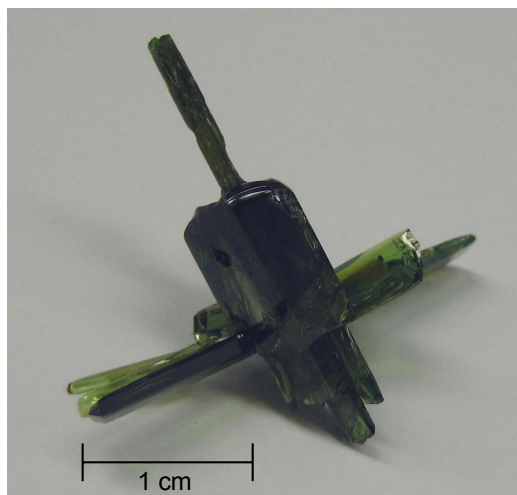


Abbildung 7.10:  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ : Synthetischer Kristall.

### 7.3 $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$

Nach dem Nachweis des multiferroischen Verhaltens des Ägirins (siehe Kapitel 7.2) erschien es wünschenswert, möglichst schnell weitere Mitglieder der Familie der Pyroxene auf ihre magnetoelektrischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Mangels Verfügbarkeit weiterer natürlicher Kristalle ausreichender Reinheit folgten Versuche zur Herstellung synthetischer Pyroxene. Mittels des *Top Seeded Solution Growth*-Verfahrens gelang die Züchtung großer Kristalle von  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  aus einer Hochtemperaturschmelzlösung des Systems  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{LiVO}_3$ . Abbildung 7.10 zeigt einen entsprechenden von Frau Prof. Dr. P. Becker-Bohatý gezüchteten Einkristall, der die Präparation unterschiedlich orientierter Präparate zur Untersuchung der dielektrischen Anisotropie zuließ.

#### 7.3.1 Kristallographische und magnetische Struktur

Die Kristallstruktur von  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  ist bei Raumtemperatur isotyp zur Kristallstruktur von  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ . Bei 295 K gehört  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  ebenfalls der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  an mit folgenden Gitterparametern [129]:  $a = 9.675 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.668 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.297 \text{ \AA}$  und  $\beta = 110.22^\circ$ . Der Fe – Fe - Abstand innerhalb einer entlang  $c$  laufenden  $\text{FeO}_6$ -Kette beträgt  $3.18 \text{ \AA}$ , der kürzeste Fe – Fe - Abstand zwischen zwei Ketten  $5.31 \text{ \AA}$ ; der Brückenwinkel Fe – O – Fe innerhalb einer Kette beträgt  $99.5^\circ$ . Der Tetraederkettenwinkel O – O – O innerhalb einer Kette von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern beträgt  $179^\circ$ . Im Gegensatz zu  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  bleibt in  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  die Symmetrie mit Absenkung der Temperatur nicht unverändert: Erstmals von Behruzi *et al.* [134] wurde bei etwa 230 K ein struktureller Phasenübergang zu einer leicht modifizierten Kristallstruktur mit Raumgruppensymmetrie  $P2_1/c$  beobachtet. Mit diesem Phasenübergang einher geht ein Verlust an Translationssymmetrie<sup>4</sup>, der sich vor allem in der Ausbildung zweier unterschiedlicher  $\text{SiO}_4$ -Ketten mit unterschiedlichen Tetraederkettenwinkeln und einer Änderung der Koordination der Li-Ionen von 6 auf 5 äußert, während sich die sonstigen Charakteristika der Kristallstruktur kaum ändern. Eine erste Analyse dieses Phasenübergangs findet sich in [129], eine umfangreiche Untersuchung der

<sup>4</sup> $P2_1/c$  ist eine maximale nicht-isomorphe Untergruppe von  $C2/c$ .

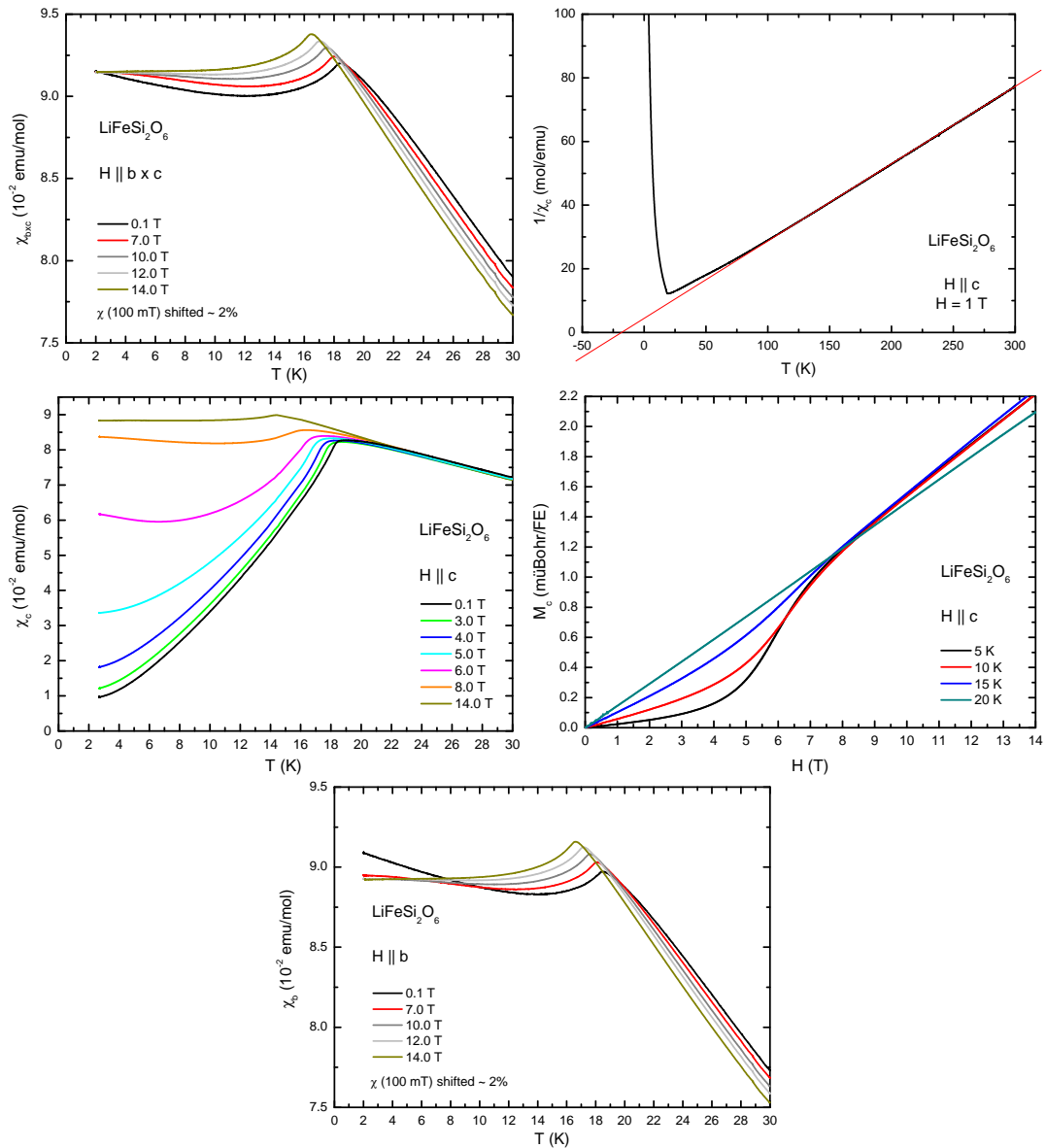
Temperaturabhängigkeit der Kristallstruktur in seiner Umgebung wurde von Redhammer *et al.* [124] durchgeführt. [135] beschreibt das Verhalten des Phasenübergangs in der Mischkristallreihe (Na,Li)FeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

Die magnetischen Eigenschaften von LiFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> wurden bereits in [129] mittels Messungen der magnetischen Suszeptibilität und in [136] mittels Neutronenbeugungsexperimenten untersucht. In beiden Studien wird ein Phasenübergang in eine magnetisch geordnete Phase bei etwa 18 K beobachtet, bei dem die monokline Symmetrie und die Einheitszelle bis auf eine leichte durch spontane Magnetostraktion verursachte Gitterverzerrung erhalten bleiben. Die magnetische Ordnung wird klassifiziert als kollinear antiferromagnetisch mit einer Orientierung der magnetischen Momente der Fe<sup>3+</sup>-Ionen innerhalb der *ac*-Ebene nahezu parallel zur *c*-Achse. Zur mikroskopischen relativen Anordnung der Spins findet sich in der Literatur allerdings keine verlässliche Aussage. Einzig in [124] wird aufgrund der Ergebnisse aus [136] die magnetische Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* postuliert. Um in den Besitz verlässlicherer Aussagen über die mikroskopische magnetische Struktur von LiFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> zu gelangen, wurden von M. Baum im Rahmen seiner Diplomarbeit [137] Neutronenuntersuchungen an einer einkristallinen Probe durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- In der magnetisch geordneten Phase von LiFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> sind die Spins der Fe<sup>3+</sup>-Ionen *entlang* der Ketten *ferromagnetisch* ausgerichtet, die Ausrichtung *zwischen* den einzelnen Ketten hingegen ist *antiferromagnetisch*.
- Die Spins zeigen hauptsächlich in *c*-Richtung; ob eine leichte Verkippung aus der *c*-Richtung heraus vorhanden ist, konnte nicht eindeutig geklärt werden.
- Im Gegensatz zu NaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> wird keine inkommensurable magnetische Überstruktur beobachtet; es tritt keine komplizierte, z.B. spiralartige Spinstruktur auf.
- Aus den Ergebnissen lässt sich das Vorliegen der magnetischen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c'* ableiten.

### 7.3.2 Magnetische Messungen

Die magnetische Suszeptibilität wurde an einem (010)-Plättchen LiFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> für in **b** × **c**-, **b**-, bzw. **c**-Richtung angelegte Magnetfelder unterschiedlicher Stärke gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen, sowie die inverse Suszeptibilität  $1/\chi_c$ , gemessen in einem Magnetfeld von 1 Tesla, sind in Abbildung 7.11 gezeigt. Die Suszeptibilitätsdaten zeigen oberhalb etwa 100 K paramagnetisches (Curie-Weiss) Verhalten und das Einsetzen magnetischer Ordnung bei etwa 18.5 K für kleine Magnetfelder. Die negative Weiss-Temperatur  $\theta \approx -16$  K deutet auf eine insgesamt antiferromagnetische Austauschwechselwirkung hin. Der Wert des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$  liegt mit  $5.77 \mu_B$  nahe am theoretisch erwarteten Wert von  $g\sqrt{S(S+1)}\mu_B = 5.92 \mu_B$  für den reinen Spinmagnetismus von Fe<sup>3+</sup> ( $S = 5/2$ ). Die Temperatur des magnetischen Phasenübergangs wird für **H** || **c** allmählich von 18.5 K bis 14.5 K (für **H** = 14 T) verschoben, für **H** || **b** oder **H** || **b** × **c** von 18.5 K bis 16.5 K (für **H** = 14 T). Messungen mit **H** || **c** deuten auf einen Spin-Flop-Übergang bei etwa 6 Tesla hin, bei dem die magnetischen Momente ihre Ausrichtung von parallel **c** nach senkrecht **c** ändern. Für **H** || **b** × **c** und **H** || **b** zeigt sich das typische Verhalten eines Antiferromagneten für ein senkrecht zur Richtung der Spins angelegtes Magnetfeld. Die Existenz des Spin-Flop-Übergangs wird auch von Messungen der Magnetisierung  $M_c$  mit **H**

Abbildung 7.11:  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ : Magnetische Messungen.

$\parallel \mathbf{c}$  (siehe Abbildung 7.11 rechts) bestätigt: Für Temperaturen unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur ändert sich die Steigung der  $M_c(H)$ -Kurve im Bereich um 6 Tesla deutlich. Diese Ergebnisse deuten stark darauf hin, dass die magnetischen Momente für kleine Magnetfelder in etwa in  $c$ -Richtung ausgerichtet sind, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen in [137].

### 7.3.3 Dielektrische Messungen

Aus dem in Abbildung 7.10 gezeigten  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ -Kristall wurden zur Untersuchung der Anisotropie der dielektrischen Eigenschaften drei zueinander senkrecht orientierte Präparate mit Flächennormalen parallel  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{b}$  bzw.  $\mathbf{c}$  entnommen und mit Silberleitlack

kontaktiert. An diesen Präparaten erfolgte die Messung von Pyroströmen und Kapazitäten in Magnetfeldern unterschiedlicher Stärke und Richtung.

### Pyrostrommessungen

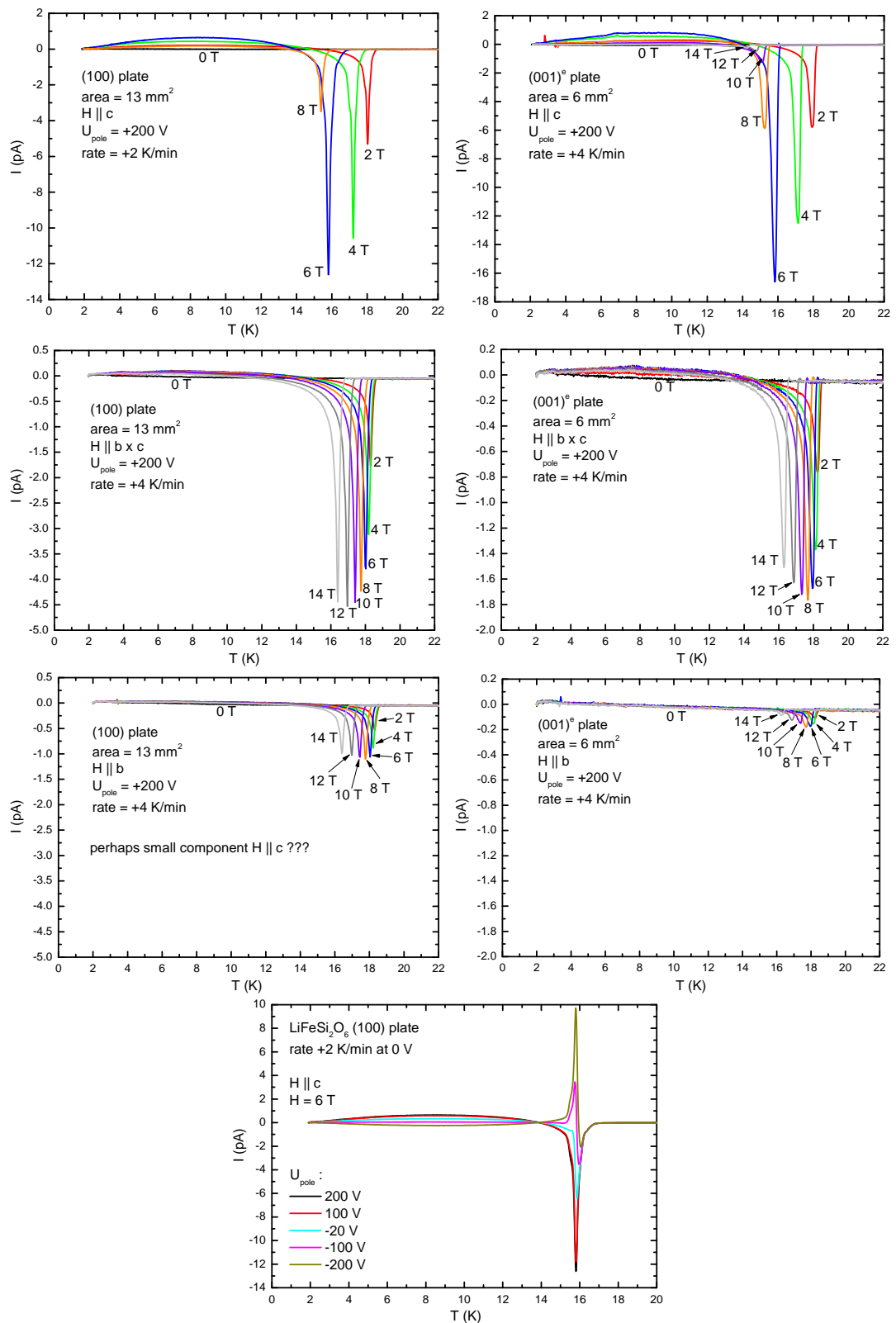
In der linken Hälfte von Abbildung 7.12 sind die Ergebnisse der Pyrostrommessungen an dem (100)-Präparat bei Applizierung des Magnetfeldes  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \times \mathbf{c}$ , bzw.  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$  gezeigt. Die kontaktierte Fläche betrug hier  $13 \text{ mm}^2$ . Die gezeigten Messungen entstanden während des Aufheizens der Probe ohne angelegtes elektrisches Feld nach vorangegangenem Abkühlen in einem Polungsfeld von  $+200 \text{ V}$ . Die Aufheizgeschwindigkeit lag bei  $+2 \text{ K/min}$  für die Messungen mit  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  und bei  $+4 \text{ K/min}$  für die Messungen mit  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \times \mathbf{c}$ , bzw.  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ <sup>5</sup>.

Ohne angelegtes Magnetfeld ist am (100)-Präparat kein Pyroeffekt zu beobachten; für  $H$  ungleich Null treten hingegen Pyroströme auf, die von der Stärke und Richtung des angelegten Magnetfeldes abhängig sind: Für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  ist eine scharfe Anomalie zu beobachten, die mit steigendem Magnetfeld zu tieferen Temperaturen hin verschoben wird. Die Lage dieser Anomalie stimmt sehr gut mit der Lage des in Abb. 7.11 beobachteten antiferromagnetischen Phasenübergangs überein. Die Stärke der Anomalie wächst zunächst mit steigendem Magnetfeld an, sinkt allerdings für Magnetfelder oberhalb des in Kapitel 7.3.2 beobachteten Spinflips stark ab. Unterhalb der Anomalie wechselt der Pyrostrom nach einem Nulldurchgang das Vorzeichen, um schließlich nach Durchlaufen eines breiten Extremums auf Null zu sinken. Der maximal auftretende Pyroeffekt beträgt hier  $p_{\text{max}} = 29 \mu\text{C/m}^2 \cdot \text{K}$  bei  $6 \text{ T}$  und  $15.8 \text{ K}$ .

Bei Applizierung eines Magnetfeldes  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \times \mathbf{c}$  tritt ebenfalls eine Pyrostromanomalie auf, deren Lage allerdings wesentlich schwächer von steigenden Magnetfeldern zu tiefen Temperaturen hin verschoben wird als für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ . Auch der maximale auftretende Pyroeffekt ist hier mit  $p_{\text{max}} = 5.3 \mu\text{C/m}^2 \cdot \text{K}$  bei  $12 \text{ T}$  und  $16.9 \text{ K}$  deutlich kleiner. Das Auftreten der Anomalie koinzidiert hier mit dem in  $\chi_{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}$  zu beobachtenden Einsetzen der magnetischen Ordnung. Unterhalb der Anomalie tritt im Pyrostrom erneut ein Vorzeichenwechsel gefolgt von einem breiten Maximum auf, das allerdings schwächer ausgeprägt ist als für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ . Für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$  werden ebenfalls kleine Pyrostromsignale beobachtet, die allerdings möglicherweise durch eine leichte Fehlorientierung der Probe im Magnetfeld hervorgerufen werden. Trotz größter Bemühungen bei der korrekten Fixierung der Probe auf dem Probenstisch kann aufgrund ihrer Kleinheit und fehlender gerader Kanten und rechter Winkel eine leichte Verkipfung bezüglich des Magnetfeldes nicht ausgeschlossen werden. Diese Vermutung wird sich später im Laufe der Analyse der Messdaten noch verfestigen.

Um zu überprüfen, ob sich das Vorzeichen des Aufheiz-Pyrostroms durch eine invertierte Polungsspannung während des Abkühlvorgangs umkehren lässt, wurden an der (100)-Platte Pyrostrommessungen nach einem Abkühlen in verschiedenen Polungsfeldern durchgeführt. Das Magnetfeld wurde hier konstant auf  $6 \text{ T}$  gesetzt und parallel  $\mathbf{c}$  angelegt, um einen möglichst großen Effekt beobachten zu können. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 7.12 unten gezeigt: Polungsspannungen von  $+200 \text{ V}$  und  $+100 \text{ V}$  liefern in etwa das gleiche Ergebnis im Aufheizpyrostrom; im Gegensatz zur prompten Polung in dieser Richtung ist für die Umpolung in die Gegenrichtung eine höhere Spannung notwendig; Für eine Polungsspannung von  $-200 \text{ V}$  ist der Pyrostrom zwar zu einem Großteil, aber noch nicht vollständig invertiert. Dieses Verhalten kann mit einem Domänenpinning an

<sup>5</sup>Die unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten wurden gewählt, um den empfindlichsten Messbereich des Electrometers (max.  $21 \text{ pA}$ ) optimal auszunutzen.



**Abbildung 7.12:**  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ : Pyrostrommessungen an einem (100)-Präparat (links) und an einem  $(001)^e$ -Präparat (rechts) in Magnetfeldern unterschiedlicher Stärke und Richtung. Unten: Abhängigkeit des gemessenen Pyrostroms von der Polungsspannung, die während des vorangegangenen Abkühlvorgangs angelegt war am Beispiel des (100)-Präparats.

Kristalldefekten erklärt werden: Trotz der prinzipiellen Umkehrbarkeit der Domänen gibt es eine durch die Realstruktur verursachte Vorzugsausrichtung der Domänen. Um eine Parallelausrichtung aller Domänen zu gewährleisten wurde das Vorzeichen der Polungsspannung so gewählt, dass es mit der Vorzugsrichtung der Domänen zusammenpasst.

In der rechten Hälfte von Abbildung 7.12 sind die Ergebnisse der Pyrostrommessungen an dem (001)<sup>e</sup>-Präparat LiFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> gezeigt. Die kontaktierte Fläche betrug hier 6 mm<sup>2</sup>, die Polungsspannung jeweils +200 V und die Aufheizrate +4 K/min. Die Messungen entsprechen im Wesentlichen den an der (100)-Platte gemachten Beobachtungen. Der maximale auftretende Pyroeffekt beträgt hier für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$   $p_{\max} = 41 \mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$  bei 6 T und 15.8 K und für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \times \mathbf{c}$   $p_{\max} = 4.5 \mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$  bei 8 T und 17.7 K. Auch hier werden für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$  kleine Pyroströme beobachtet, die erneut möglicherweise von einer leichten Fehlorientierung des Präparats bezüglich des Magnetfeldes herrühren.

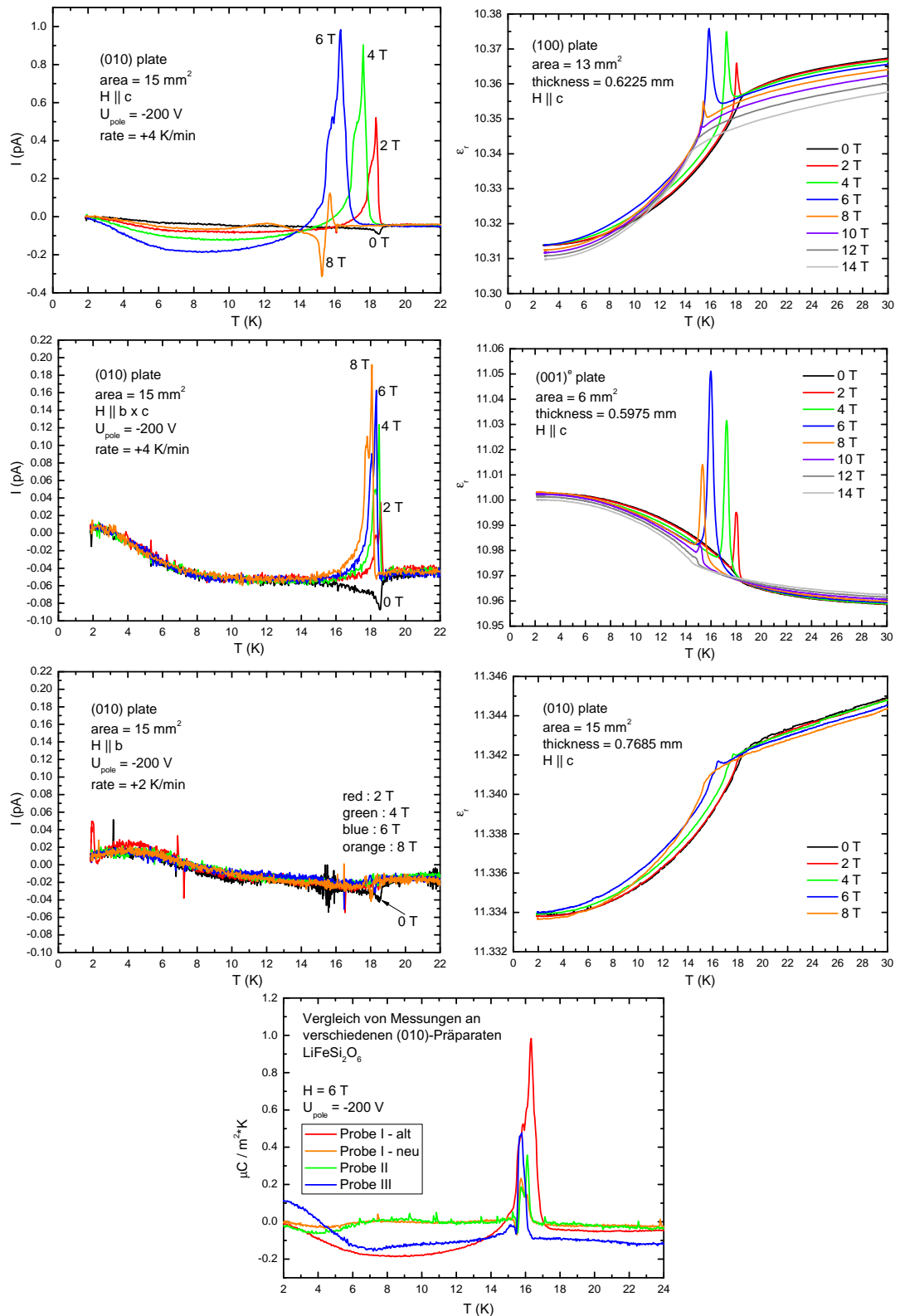
Auch die Pyrostrommessungen an dem (010)-Präparat LiFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Siehe Abbildung 7.13 links) weisen eine große Ähnlichkeit mit den Untersuchungen an der (100)-Platte auf. Der Wechsel des Vorzeichens ist von der Änderung des Vorzeichens in der Polungsspannung verursacht. Während der Analyse der Messdaten kam allerdings die Vermutung auf, dass die Messsignale hier von parasitären Pyrostrom-Querkomponenten, verursacht durch nicht exakte Identität der beiden Kontaktflächen auf den Probenoberflächen verursacht sein könnten. Um diese Vermutung zu untersuchen, wurde dieselbe Probe mit größter Sorgfalt in Bezug auf die Deckungsgleichheit der Kontaktflächen neu kontaktiert und abermals gemessen, außerdem wurden zwei weitere (010)-Präparate LiFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> untersucht. Das Magnetfeld wurde konstant auf 6 T gesetzt und parallel  $\mathbf{c}$  angelegt, um einen möglichst großen Effekt beobachten zu können. Die Polungsspannung betrug jeweils -200 V. Zur besseren Vergleichbarkeit der Daten wurden sie jeweils in die Einheit  $\mu\text{C}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$  umgerechnet. Abbildung 7.13 unten zeigt das Ergebnis: Durch die Neukontaktierung der ursprünglich untersuchten Probe („Probe I“) wurde das maximal auftretende Pyrosignal um etwa 80 Prozent reduziert. Die Ergebnisse für die beiden weiteren untersuchten Proben liegen ebenfalls deutlich unter dem an Probe I beobachteten Maximalwert bei ursprünglicher Kontaktierung. Diese Beobachtungen untermauern die Vermutung, dass die ursprünglichen Messergebnisse in (010)-Richtung im Wesentlichen durch parasitäre Pyrostrom-Querkomponenten verursacht worden sind.

### Messungen des „magnetoelektrischen Stroms“

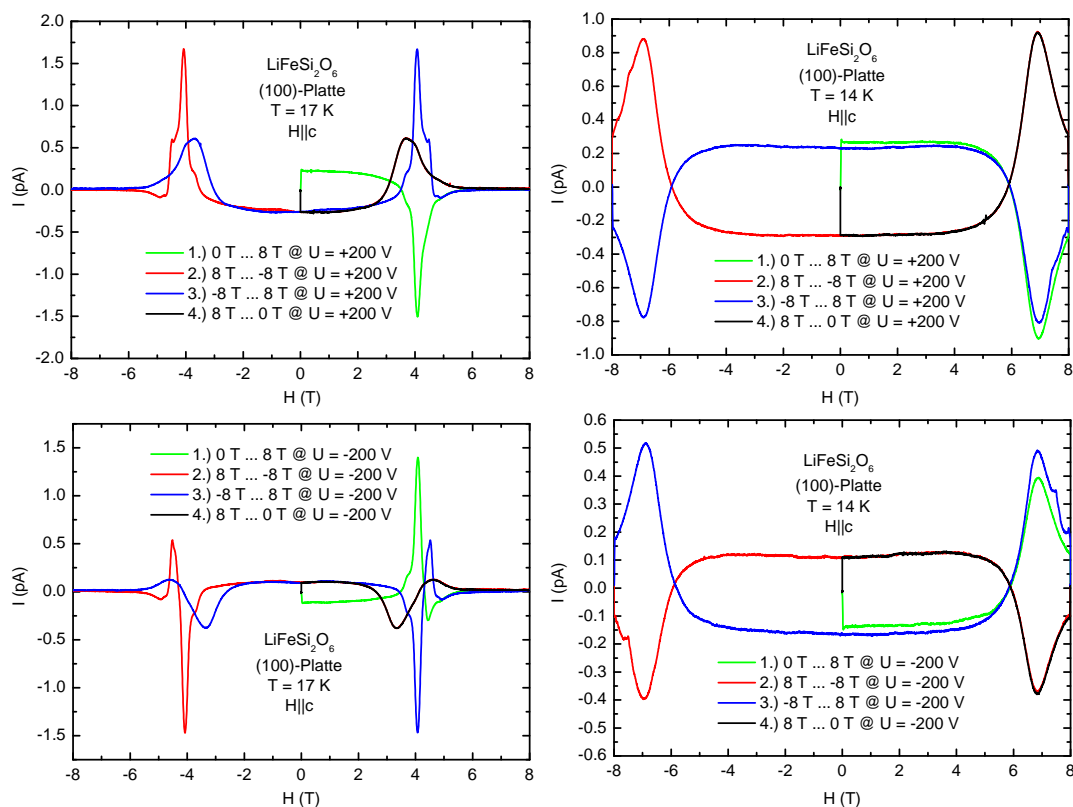
Zusätzlich zu den eigentlichen Pyrostrommessungen wurden an dem (100)-Präparat LiFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> auch Messungen des „magnetoelektrischen Stroms“, also des Stroms, der von einer kontinuierlichen Magnetfeldänderung bei festgehaltener Temperatur verursacht wird, durchgeführt<sup>6</sup>. Es stellte sich heraus, dass hier nur Messungen mit permanent eingeschalteter Polungsspannung sinnvoll sind, da sonst die Eindomänigkeit im Laufe der Messung verloren geht. Die Ergebnisse für eine konstant anliegende Spannung von +200 V sind in der oberen Hälfte von Abbildung 7.14 zu sehen, die Ergebnisse für eine konstant anliegende Spannung von -200 V in der unteren Hälfte. Die Temperatur wurde jeweils vor Beginn der Messungen bei 17 K (links), bzw. 14 K (rechts) stabilisiert<sup>7</sup>. Zur Erzeugung der magnetoelektrischen Ströme wurde anschließend das Magnetfeld jeweils mit einer festen Rate

<sup>6</sup>Siehe hierzu auch Kapitel 4.4.4.

<sup>7</sup>Das Anfahren der Temperatur erfolgte jeweils bei bereits eingeschalteter Polungsspannung von einem oberhalb des magnetoelektrischen Phasenübergangs gelegenen Startpunktes aus.



**Abbildung 7.13:**  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ : Pyrostrommessungen an einem (010)-Präparat (links) und Messungen der Dielektrizitätskonstanten an verschiedenen Präparaten (rechts) in Magnetfeldern unterschiedlicher Stärke und Richtung. Unten: Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Pyrostrommessungen in (010)-Richtung mit  $H \parallel c$ .



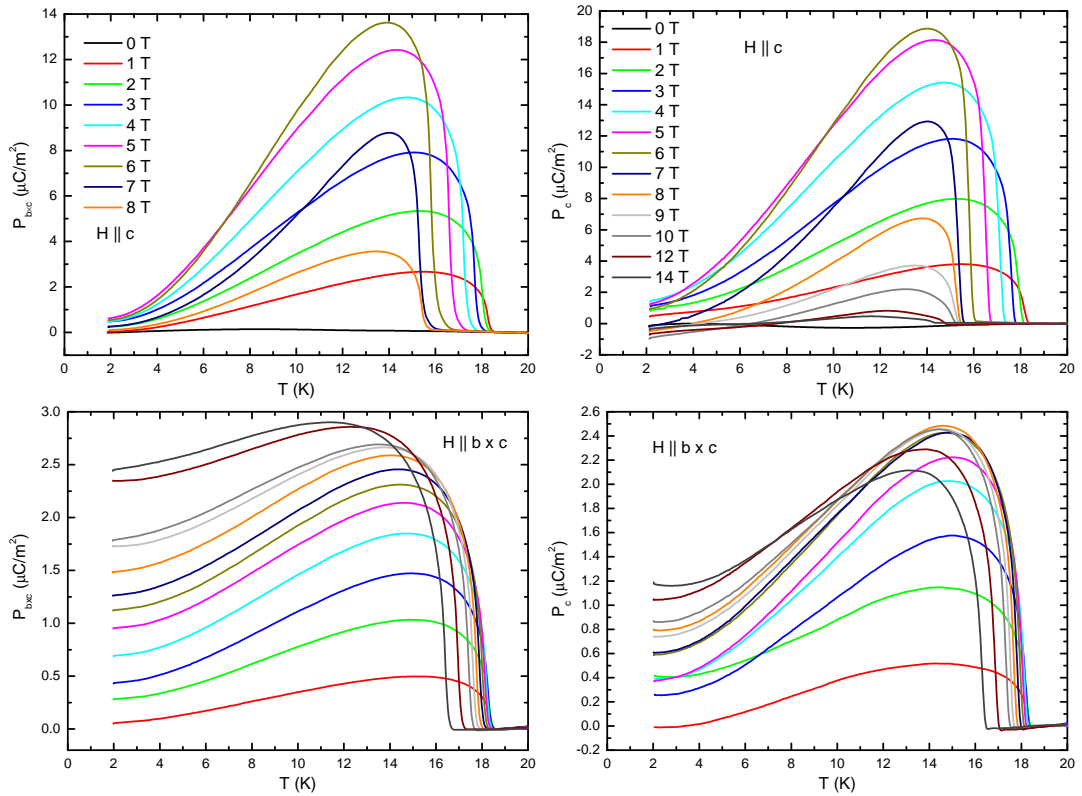
**Abbildung 7.14:**  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ : Messungen des „magnetoelektrischen Stroms“ bei 17 K (links), bzw. 14 K (rechts) bei konstant anliegender Spannung von +200 V (oben), bzw. -200 V (unten).

von +0.5 T/min, bzw. -0.5 T/min zunächst von 0 T bis 8 T, dann von 8 T bis -8 T, dann von -8 T bis 8 T und schließlich von 8 T bis 0 T durchgeführt. Die Messungen bei 14 K zeigen für  $|\mathbf{H}| \lesssim 4$  T einen nahezu konstanten magnetoelektrischen Strom, die Messungen bei 17 K hingegen nur für  $|\mathbf{H}| \lesssim 2$  T. Für betragsmäßig größere Magnetfelder tritt ein kompliziertes Verhalten auf. Eine genaue Analyse dieses Verhaltens wird am Ende von Kapitel 7.3.4 anhand der durch Integration dieser Daten erhaltenen Ergebnisse für die Magnetfeldabhängigkeit der elektrischen Polarisierung durchgeführt.

### Kapazitätsmessungen

An den für die Pyrostrommessungen verwendeten Präparaten wurden außerdem Kapazitätsmessungen zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten durchgeführt. Die Ergebnisse für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  sind in Abbildung 7.13 rechts gezeigt. Die Existenz der in den Pyrostrommessungen beobachteten dielektrischen Anomalien wird hier bestätigt. Während für die Messungen in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -, bzw.  $\mathbf{c}$ -Richtung scharfe Peaks auftreten, deren Lage im Magnetfeld von etwa 18 K bei 0 T bis etwa 14 K bei 14 T verschoben wird, sind für die Messungen in  $\mathbf{b}$ -Richtung nur äußerst schwache Anomalien zu erkennen. Für in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -Richtung angelegte Magnetfelder (nicht gezeigt) verlaufen die Messungen analog, die Peaks sind aber schwächer ausgeprägt und werden mit steigendem Magnetfeld analog zu den Pyrostrommessungen weniger stark zu tiefen Temperaturen hin verschoben. Für in  $\mathbf{b}$ -Richtung angelegte Magnetfelder (ebenfalls nicht gezeigt) treten keine erkennbaren Peaks auf.





**Abbildung 7.15:**  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ : Aus den Messungen des pyroelektrischen Stroms durch Integration erhaltene elektrische Polarisation  $P(T)$  in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -Richtung (links), bzw. in  $\mathbf{c}$ -Richtung (rechts) für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  (oben), bzw.  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \times \mathbf{c}$  (unten). Die im Diagramm oben rechts angegebene Legende für die verschiedenen Magnetfeldstärken gilt auch für die beiden unteren Diagramme. Der Grund für das Fehlen der 0 T-Linien in den Diagrammen mit  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \times \mathbf{c}$  ist im Text erläutert.

### 7.3.4 Magnetoelektrisches Verhalten

#### $P(T)$ -Analyse

Wie in Kapitel 7.3.3 bereits angedeutet, ist das Auftreten von Pyroströmen nur in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -Richtung und in  $\mathbf{c}$ -Richtung und nur bei Applizierung eines Magnetfelds in  $\mathbf{c}$ -, bzw.  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -Richtung eindeutig beobachtbar. Die in  $\mathbf{b}$ -Richtung beobachteten schwachen Signale sind vermutlich auf parasitäre Pyrostromquerkomponenten, verursacht durch eine nicht perfekte Probenkontaktierung, zurückzuführen; die in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -, bzw.  $\mathbf{c}$ -Richtung für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$  auftretenden schwachen Stromsignale resultieren wahrscheinlich aus einer nicht perfekten Ausrichtung der Präparate bezüglich des Magnetfelds. Aus diesem Grund wurden nur die in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -, bzw.  $\mathbf{c}$ -Richtung mit  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  bzw.  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \times \mathbf{c}$  gemessenen Pyroströme zur Berechnung von Polarisationen herangezogen.

Wie in Kapitel 4.4.5 beschrieben, kann vor der Integration der Pyrostromdaten zum Erhalt der elektrischen Polarisation eine Störbeitragskorrektur erforderlich sein. Um die Reinheit der Daten nicht unnötig zu beeinträchtigen, sollte eine solche Korrektur allerdings stets mit Bedacht durchgeführt werden. So stellt sich für die Messungen in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -Richtung mit  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  heraus, dass die Störbeiträge im Vergleich zu den echten Pyrostromsignalen so klein sind, dass hier eine Korrektur nicht erforderlich ist. Dementsprechend wurden

hier die Pyrostromdaten ohne Korrektur integriert. Für die Messungen in  $\mathbf{c}$ -Richtung mit  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  reicht es aus, vor der Integration einen konstanten Offset von den Pyrostromdaten abzuziehen. Dieser Offset wurde als Mittelwert aller Messungen bei etwa 20 K, also oberhalb des Phasenübergangs, wo kein Pyroeffekt mehr zu erwarten ist, ermittelt. Für die Messungen mit  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \times \mathbf{c}$  hingegen reicht eine solche temperaturunabhängige Korrektur nicht mehr aus, da hier aufgrund der kleineren Pyrosignale das Verhältnis *echter Effekt* – *Störsignal* wesentlich ungünstiger ist. Hier ist es erforderlich, eine Basislinie zu finden, die die Temperaturabhängigkeit der Störbeiträge beschreibt. Unter der Annahme, dass die Strommessungen **ohne** angelegtes Magnetfeld eine solche Basislinie darstellen, wurden diese Messungen jeweils von den Messungen **mit** angelegtem Feld abgezogen. Die anschließende Integration der so erhaltenen reinen Pyrostromdaten führte schließlich zur gesuchten elektrischen Polarisation.

Die Ergebnisse der Polarisationsberechnungen sind in Abbildung 7.15 gezeigt.

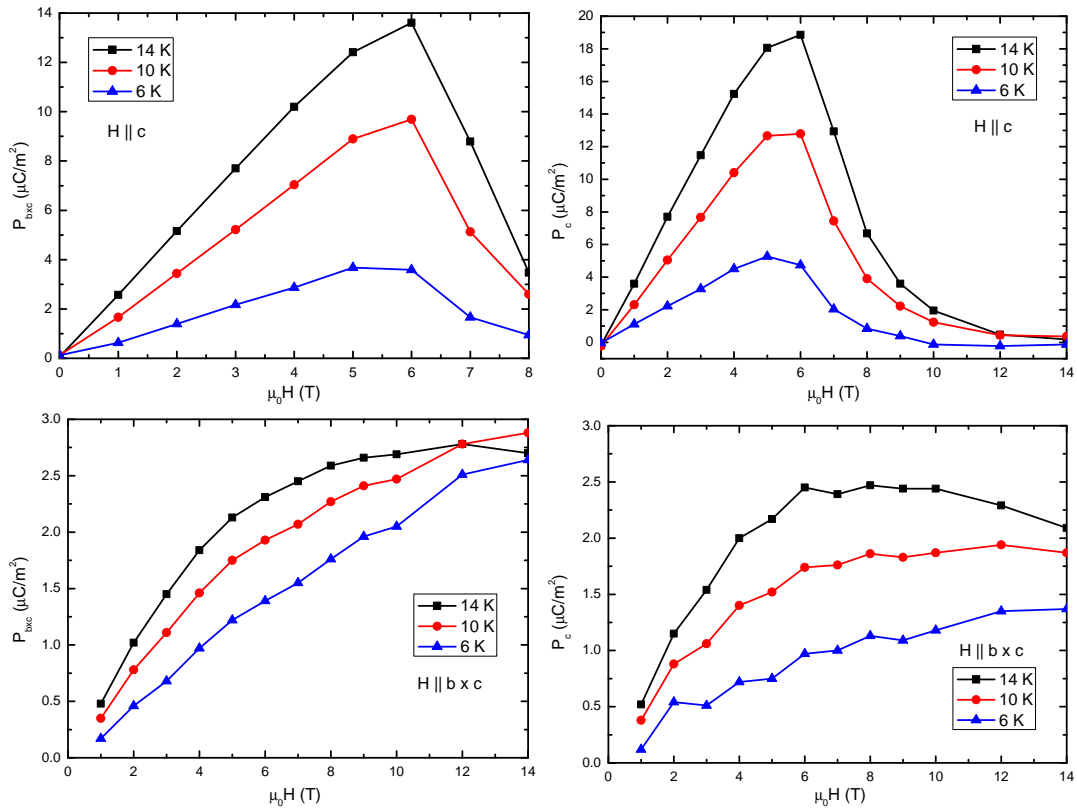
Für  $\mathbf{H} = 0$  ist generell keine elektrische Polarisation zu beobachten<sup>8</sup>.

Für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  ergibt sich folgendes Bild: Unterhalb einer magnetfeldabhängigen Phasenübergangstemperatur zwischen 14.5 K und 18.5 K, die mit der Einsatztemperatur der magnetischen Ordnung übereinstimmt, tritt in der  $ac$ -Ebene eine makroskopische elektrische Polarisation auf, die bis etwa 14 K stark ansteigt, um bei tieferen Temperaturen auf unter 10 Prozent des Maximalwertes abzufallen. Der auftretende Maximalwert ist ebenfalls magnetfeldabhängig. Er steigt bis etwa 6 T an, um bei höheren Magnetfeldern wieder deutlich abzufallen. Dieses Verhalten deutet auf einen Zusammenhang mit dem bei dieser Magnetfeldstärke auftretenden Spinflop hin.

Ein Magnetfeld  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \times \mathbf{c}$  führt zu einem ähnlichen, aber nicht identischen Verhalten: Es entsteht ebenfalls eine makroskopische elektrische Polarisation innerhalb der  $ac$ -Ebene, deren Absolutwert allerdings deutlich kleiner ist als für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ ; die Temperatur des Phasenübergangs zeigt außerdem eine schwächer ausgeprägte Magnetfeldabhängigkeit. Unterhalb des Phasenübergangs steigt die Polarisation zwar ebenfalls zunächst stark an, fällt dann aber schwächer wieder ab als für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ . Die Magnetfeldabhängigkeit des Maximalwertes der Polarisation unterscheidet sich vor allem für Magnetfelder über 6 T: Für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \times \mathbf{c}$  ist hier eine wesentlich schwächere Änderung von  $\mathbf{P}_{\max}$  zu beobachten als für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ .

Das ähnliche Erscheinungsbild der  $P(T)$ -Messungen entlang  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$  und  $\mathbf{c}$  für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  lässt die Berechnung des Betrags und der Richtung des Polarisationsvektors zu, der von einem in  $\mathbf{c}$ -Richtung angelegten Magnetfeld erzeugt wird. Für den maximalen Effekt bei 14 K und 6 T ergibt sich ein Absolutwert von  $23.26 \mu\text{C}/\text{m}^2$  für die Länge des in der  $ac$ -Ebene liegenden Polarisationsvektors und ein Winkel von  $36^\circ$  zwischen seiner Richtung und der  $c$ -Achse. Für ein in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -Richtung angelegtes Magnetfeld von 6 Tesla und eine Temperatur von 14 K lassen sich Richtung und Betrag des entstehenden Polarisationsvektors analog bestimmen. Es ergeben sich eine Lage innerhalb der  $ac$ -Ebene mit einem Winkel von  $43^\circ$  bezüglich der  $c$ -Achse und ein Betrag von  $3.324 \mu\text{C}/\text{m}^2$ . Eine Richtungsänderung des angelegten Magnetfeldes von  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  nach  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \times \mathbf{c}$  führt also zu einer leichten Rotation der Polarisation innerhalb der  $ac$ -Ebene in Richtung  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$  und zu einer deutlichen Abschwächung des Absolutwertes der Polarisation.

<sup>8</sup>Anmerkung: Für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \times \mathbf{c}$  ergibt sich wegen der oben beschriebenen Störbeitragskorrektur:  $\mathbf{P}_{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}(\mathbf{H}_{\mathbf{b} \times \mathbf{c}} = 0 \text{ T}) \equiv 0$  und  $\mathbf{P}_{\mathbf{c}}(\mathbf{H}_{\mathbf{b} \times \mathbf{c}} = 0 \text{ T}) \equiv 0$ . Auf das Einzeichnen der entsprechenden Geraden  $\mathbf{P}(T) = 0$  in die beiden zugehörigen Diagramme wurde verzichtet.



**Abbildung 7.16:**  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ : Aus den in Abbildung 7.15 gezeigten  $P(T)$ -Auftragungen extrahierte Abhängigkeiten der in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -Richtung auftretenden Polarisierungen (links), bzw. der in  $\mathbf{c}$ -Richtung auftretenden Polarisierungen (rechts) von in  $\mathbf{c}$ -Richtung angelegten Magnetfeldern (oben), bzw. von in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -Richtung angelegten Magnetfeldern (unten) jeweils bei verschiedenen Temperaturen.

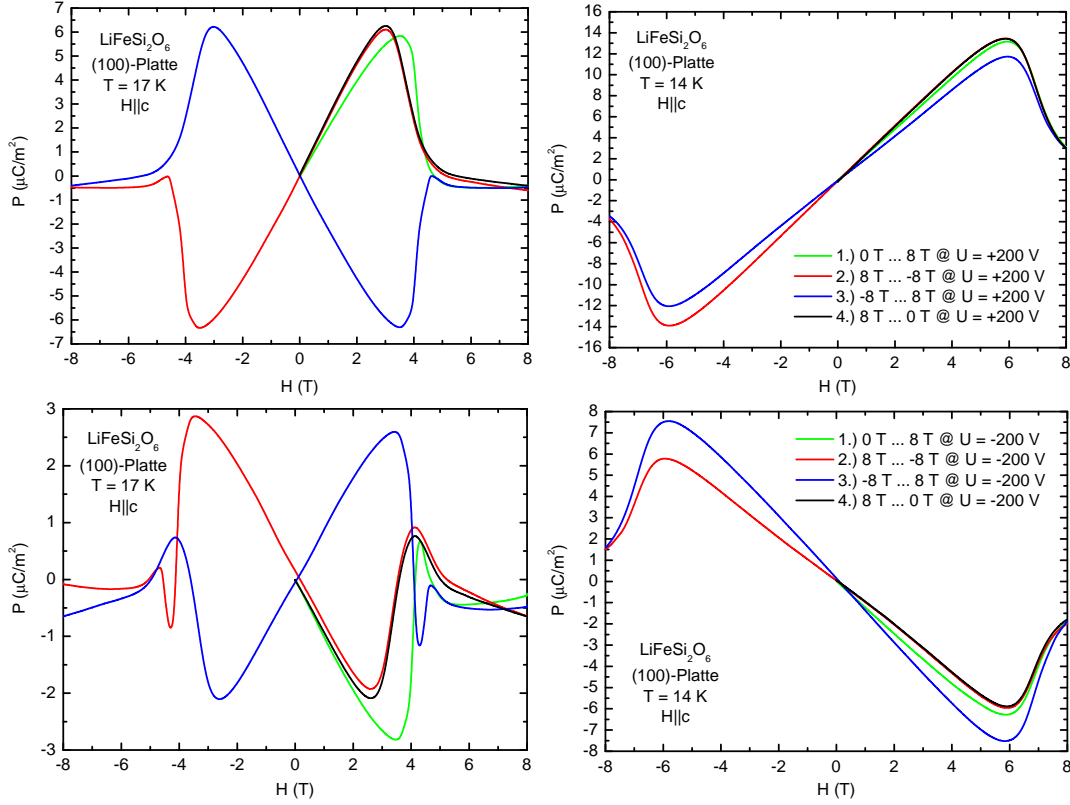
### $P(H)$ -Analyse I

Zur genaueren Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit der elektrischen Polarisierung wurden aus den oben beschriebenen  $P(T)$ -Darstellungen für drei verschiedene Temperaturen (6 K, 10 K und 14 K) Wertepaare  $P - H$  entnommen und in  $P(H)$ -Diagrammen aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.16 zu sehen:

Für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  ist für Magnetfelder bis etwa 5 T ein eindeutig linearer Zusammenhang zwischen  $P$  und  $H$  zu erkennen, ausgehend von  $P(0\text{ T}) = 0$ . Nach Überschreitung eines Maximums bei 6 T sinkt die Polarisierung hingegen nichtlinear ab. Die Absolutwerte der Polarisierung sind bei 14 K maximal und erreichen bei 10 K etwa 70 Prozent und bei 6 K etwa 25 Prozent dieser Werte.

Für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \times \mathbf{c}$  ist für kleine Magnetfelder ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen  $P$  und  $H$  zu erkennen. In höheren Feldern sinkt die Polarisierung hier aber nicht sofort wieder ab, sondern wächst zunächst mit kleiner werdender Steigung weiter an. Die Absolutwerte der Polarisierung sind hier deutlich kleiner als für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$ .

Aus dem beobachteten Verhalten von  $P(H)$  lässt sich schließen, dass  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  unterhalb des Phasenübergangs nicht wie  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  simultan ferroelektrisch und antiferromagnetisch wird, was zu einer Klassifizierung als Multiferroikum führen würde. Stattdessen



**Abbildung 7.17:** LiFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: Aus den Messungen des „magnetoelektrischen Stroms“ durch Integration erhaltene elektrische Polarisation  $P(H)$  bei 17 K (links), bzw. 14 K (rechts) bei konstant anliegender Spannung von +200 V (oben), bzw. -200 V (unten). Die in den Diagrammen auf der rechten Seite angegebene Farbkodierung gilt auch für die Diagramme auf der linken Seite.

zeigen die Messergebnisse einen deutlichen linearen magnetoelektrischen Effekt, der zusammen mit antiferromagnetischer Ordnung auftritt. Die Komponenten des magnetoelektrischen Tensors  $[\alpha_{ij}]$  mit  $P_i = \alpha_{ij} H_j$  lassen sich aus der Steigung der  $P(H)$ -Kurven für  $H \lesssim 4$  Tesla berechnen. Für den maximalen Effekt bei 14 K ergibt sich:

$$\alpha_{ij} = \begin{pmatrix} 0.60 & \sim 0 & 3.16 \\ \sim 0 & \sim 0 & \sim 0 \\ 0.64 & \sim 0 & 4.86 \end{pmatrix} \frac{\text{ps}}{\text{m}}.$$

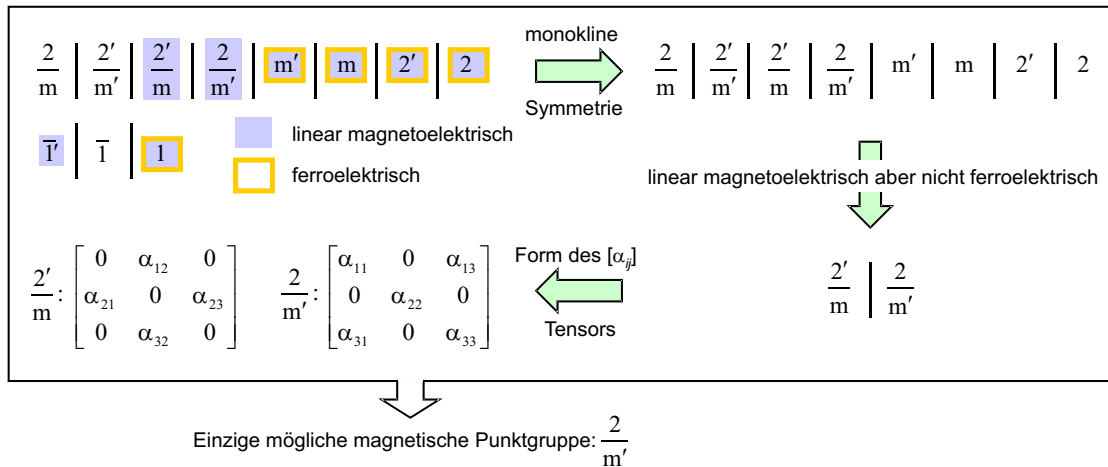
Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der elektrischen Polarisation und ihre Anisotropie spiegeln die Temperaturabhängigkeit und Anisotropie der Komponenten  $\alpha_{ij}$  des magnetoelektrischen Tensors.

### $P(H)$ -Analyse II

Wie bereits erwähnt, wurden neben den Messungen des pyroelektrischen Stroms an dem (100)-Präparat  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  auch Messungen des magnetoelektrischen Stroms  $I(H)$  mit  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  durchgeführt. Zur Auswertung dieser Messungen wurden die gemessenen magnetoelektrischen Ströme nach der Vorschrift  $P = \frac{1}{A} \int I dt$  integriert. Die auftretende Integrationskonstante wurde so gewählt, dass sich stets  $P(0\text{ T}) = 0$  ergab. Eine Datenkorrektur vor der Integration war bei diesen Messungen nicht erforderlich, da aufgrund der festgehaltenen Temperatur keine temperaturabhängigen Störbeiträge auftraten und alle anderen Störbeiträge vernachlässigbar klein waren. Für eine konstant anliegende Spannung von +200 V und eine Temperatur von 17 K ergibt sich folgendes Bild (siehe Abbildung 7.17 oben links): In der ersten Messung mit von 0 T bis 8 T durchlaufendem Magnetfeld (grün) steigt die Polarisierung zunächst bis zu einem Maximum bei etwa 3.5 T an und sinkt bei höheren Feldern schnell auf Null ab. Dieses Verhalten ist leicht zu erklären: Für Magnetfelder unterhalb etwa 5 T befindet sich der Kristall bei 17 K in der magnetoelektrischen Phase, für Felder größer 5 T hingegen nicht mehr (siehe Abbildung 7.15 oben links). Das ansteigende Magnetfeld bewirkt hier also einen Übergang von der magnetoelektrischen in die paraelektrische Phase. Beim anschließenden Durchlauf des Magnetfeldes von +8 T nach -8 T (rot) zeigt sich das umgekehrte Bild: Eine Absenkung von  $H$  bewirkt hier zunächst einen Wiedereintritt in die magnetoelektrische Phase; beim Vorzeichenwechsel des Magnetfeldes wechselt auch die elektrische Polarisierung ihr Vorzeichen bis schließlich unterhalb -4 T erneut ein Austritt aus der magnetoelektrischen Phase erfolgt. Das anschließende Durchfahren des Magnetfeldes von -8 T bis +8 T zeigt in etwa den an der  $P = 0$ -Achse gespiegelten Verlauf. Dies deutet darauf hin, dass das nun beim Wiedereintritt in die magnetoelektrische Phase negative Magnetfeld zu einem Umklappen der magnetoelektrischen Domänen führt. Eine letzte Messung mit von +8 T nach 0 T durchlaufendem Magnetfeld (schwarz) zeigt exakt den Verlauf der ersten Messung mit negativen  $dH/dt$ . Eine äquivalente Messreihe wurde bei einer Temperatur von 14 K und einer permanent anliegenden Spannung von ebenfalls +200 V durchgeführt (siehe Abbildung 7.17 oben rechts). Hier ist neben einem linearen Verlauf von  $P(H)$  zwischen ca. -5 T und +5 T eine Reduzierung der Polarisierung für betragsmäßig größere Magnetfelder zu beobachten. Diese Reduzierung resultiert hier aber nicht wie bei der 17 K-Messung aus einer magnetfeldinduzierten Unterdrückung der Phasenübergangstemperatur unter die aktuell eingestellte Temperatur, sondern aus der magnetfeldinduzierten Einleitung des Spin-Flop-Übergangs. Eine Domänenumpolung findet hier nicht statt, da die magnetoelektrische Phase nicht verlassen wird. Die hier gezeigte  $P(H)$ -Abhängigkeit stimmt sehr gut mit der aus den  $P(T)$ -Messungen erhaltenen  $P(H)$ -Auftragung überein (siehe Abbildung 7.16 oben links). Die permanent anliegende Polungsspannung scheint hier keinen Einfluss auf die Messergebnisse zu haben<sup>9</sup>.

Abbildung 7.17 unten zeigt äquivalente Messungen für eine permanent anliegende Spannung von -200 V. Sie zeigen im Wesentlichen spiegelbildliches Verhalten zu den Messungen bei +200 V, verursacht durch das Umpolen der Domänen durch die invertierte Polungsspannung. Die Absolutwerte der Polarisierung sind allerdings kleiner als für  $U = +200\text{ V}$ , außerdem ist bei den Messungen bei 17 K an den Ein- und Austrittspunkten der magnetoelektrischen Phase deutlich zu erkennen, dass diese Polungsrichtung nicht der Vorzugsausrichtung der Domänen entspricht (vgl. Abbildung 7.12 unten).

<sup>9</sup>Im Allgemeinen ist durchaus ein Unterschied für Messungen mit unterschiedlicher anliegender Spannung zu erwarten.



**Abbildung 7.18:** Ableitung der magnetischen Punktgruppensymmetrie der antiferromagnetischen und linear magnetoelektrischen Tieftemperaturphase von  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ . Für weitere Erläuterungen siehe Text.

### 7.3.5 Diskussion

Die Ergebnisse der magnetischen und dielektrischen Untersuchungen an  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  zeigen, dass diese Substanz nicht wie  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  zur Gruppe der Multiferroika gehört, sondern unterhalb einer magnetfeldabhängigen Phasenübergangstemperatur linear magnetoelktrisches Verhalten aufweist. Für Magnetfelder oberhalb etwa 5 Tesla wird die magnetoelktrische Kopplung durch einen Spin-Flop Übergang zerstört.

#### Magnetische Struktur

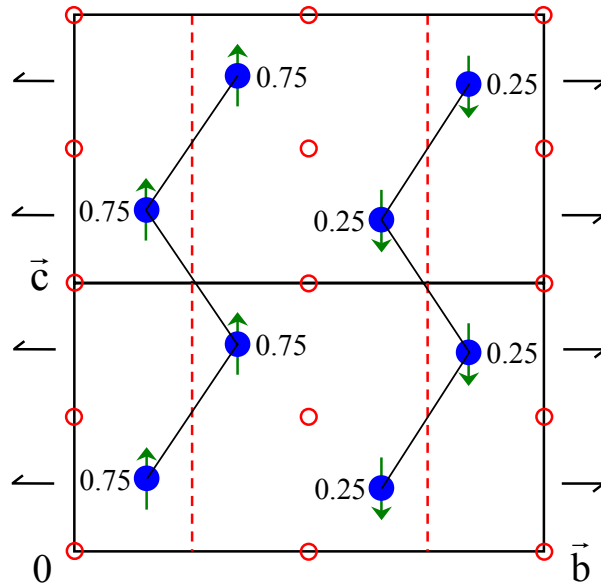
Die Beobachtung eines linearen magnetoelktrischen Effekts ohne das Auftreten spontaner elektrischer Polarisation führt zusammen mit der ermittelten Form des magnetoelktrischen Tensors zu starken Restriktionen für die Symmetrie der antiferromagnetischen Tieftemperaturphase von  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ . Von den elf möglichen magnetischen Untergruppen

$$\frac{2}{m}, \frac{2'}{m'}, \frac{2}{m}, \frac{2}{m'}, m, m', 2, 2', 1, \bar{1}, \bar{1}'$$

der paramagnetischen Punktgruppe  $\frac{2}{m}\bar{1}$  [138] scheiden die drei Möglichkeiten  $1, \bar{1}$  und  $\bar{1}'$  aus, da es in [124, 136] keine Hinweise auf eine triklinen Struktur von  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  unterhalb 18 K gibt. Von den acht verbliebenen monoklinen magnetischen Punktgruppen erlauben nur  $\frac{2'}{m}$  und  $\frac{2}{m'}$  das Auftreten eines linearen magnetoelktrischen Effekts bei einem gleichzeitigen Verbot von Ferroelektrizität. Eine Analyse der nichtverschwindenden Komponenten des aus den  $P(H)$ -Kurven ermittelten magnetoelktrischen Tensors<sup>10</sup> lässt erkennen, dass  $\frac{2}{m'}$  die einzig mögliche Punktgruppensymmetrie von  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  unterhalb 18 K ist. In Abbildung 7.18 findet sich eine Veranschaulichung der beschriebenen Ableitung der magnetischen Punktgruppe.

Im vorliegenden Fall kann die Symmetrieanalyse der magnetisch geordneten Phase auf die magnetische **Raumgruppe** ausgeweitet werden. Ausgehend von der Raumgruppe der

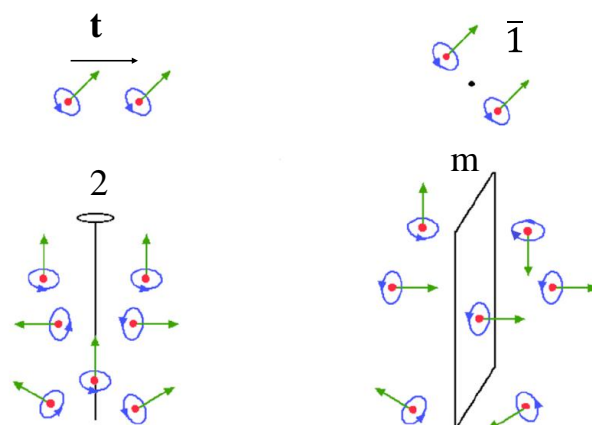
<sup>10</sup>Eine Übersicht über die Gestalt des magnetoelktrischen Tensors in den verschiedenen magnetischen Punktgruppen findet sich z.B. in [11].



**Abbildung 7.19:** Magnetische Struktur von  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  unterhalb 18 K inklusive aller auftretender Symmetrieelemente. Gezeigt ist die Projektion zweier in  $c$ -Richtung benachbarter Einheitszellen auf die  $bc$ -Ebene. Die rot eingefärbten Symmetrieelemente enthalten zusätzlich zur Punktsymmetrie eine Zeitumkehroperation. Die auftretenden Inversionspunkte  $\bar{1}'$  werden dementsprechend durch rote Kreise, die Gleitspiegelebenen  $c'$  durch rote gestrichelte Linien und die zweizähligen Schraubenachsen  $2_1$  durch schwarze Halb Pfeile symbolisiert. Die Operationen  $\bar{1}'$  und  $2_1$  treten zusätzlich zu ihren eingezeichneten Lagen bei  $(0,x,y)$  auch bei  $(\frac{1}{2},x,y)$  auf. Die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen werden durch blaue Kugeln symbolisiert, neben denen ihre jeweilige  $a$ -Koordinate angegeben ist. Die Ausrichtung der Spins der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen wird durch grüne Pfeile visualisiert. Die Verbindungslinien zwischen den  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen verdeutlichen den Verlauf der  $\text{FeO}_6$ -Ketten in  $c$ -Richtung.

paramagnetischen Phase  $P_{\bar{c}}^{2_1}$  kommen zehn magnetische Raumgruppen in Frage [138], von denen aber nur eine, nämlich  $P_{\bar{c}'}^{2_1}$  zur ermittelten magnetischen Punktgruppe  $\frac{2}{m'}$  passt. Somit ist  $P_{\bar{c}'}^{2_1}$  die einzige magnetische Raumgruppe, die unter Berücksichtigung aller symmetrierelevanter Eigenschaften für die Tieftemperaturphase von  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  in Frage kommt.

Zusammen mit den Ergebnissen aus den Suszeptibilitätsmessungen (siehe Kapitel 7.3.2) und der oben beschriebenen Ableitung der magnetischen Raumgruppe der Tieftemperaturphase kann ein Modell für die magnetische Struktur von  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  hergeleitet werden. Die vollständige Symmetrie der magnetischen Raumgruppe  $P_{\bar{c}'}^{2_1}$  lässt sich aufbauen aus den vier Symmetrieelementen  $1$ ,  $2_1$ ,  $\bar{1}'$  und  $c'$  [17, 139]. In Abbildung 7.19 ist die Projektion zweier benachbarter Einheitszellen auf die  $bc$ -Ebene inklusive aller auftretender Symmetrieelemente für die magnetische Tieftemperaturphase von  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  gezeigt. Außerdem ist die Lage der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen eingezeichnet (Strukturdaten aus [124]). Die Ableitung der magnetischen Struktur erfolgt nun folgendermaßen: Die in Kapitel 7.3.2 beschriebenen magnetischen Suszeptibilitätsmessungen zeigen, dass die Spins der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ohne angelegtes externes Magnetfeld hauptsächlich in  $c$ -Richtung zeigen. Der Spin eines beliebigen  $\text{Fe}^{3+}$ -Startions in Abbildung 7.19 wird dementsprechend parallel zur  $c$ -Achse ausgerichtet. Durch Anwendung der Gleitspiegelung  $c'$  ergibt sich sofort, dass alle Fe-Spins



**Abbildung 7.20:** Transformationsverhalten von magnetischen Momenten unter Anwendung der Symmetrieeoperationen Translation ( $t$ ), Inversion ( $\bar{1}$ ), zweizählige Drehung ( $2$ ), bzw. Spiegelung ( $m$ ). Hilfreich für das Verständnis des gezeigten Verhaltens ist die klassische Vorstellung von der Erzeugung magnetischer Momente durch auf Kreisbahnen umlaufende Elektronen. Die Anwendung einer Symmetrieeoperation auf den zeitabhängigen Ort eines solchen Elektrons führt zu einer neuen Elektronenkreisbahn an einem symmetrieäquivalenten Punkt, deren Drehsinn die Orientierung des hier auftretenden magnetischen Moments vorgibt. (Aus [137].)

derselben entlang  $c$  laufenden  $\text{FeO}_6$ -Kette in die gleiche Richtung zeigen müssen. Dabei ist das Transformationsverhalten von magnetischen Momenten unter Anwendung von Symmetrieeoperationen zu beachten (Siehe Abbildung 7.20.): Die aus einer Translation  $t$  und einer Spiegelung  $m$  zusammengesetzte Gleitspiegelung  $c$  führt zu einem Umklappen des Spins beim Übergang zum nächsten  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion innerhalb der Kette. Die anschließende Zeitumkehroperation  $'$  führt zu einem weiteren Umklappen des Spins, das den ersten Umklappprozess wieder aufhebt. Insgesamt entsteht so eine ferromagnetische Ausrichtung der Spins *innerhalb* einer Kette. Die Verknüpfung zu einer benachbarten Kette erfolgt sowohl durch das im Zentrum der Einheitszelle liegende Inversionszentrum mit Zeitumkehr  $\bar{1}'$ , als auch durch die zweizählige Schraubenachse  $2_1$ . Beide führen zu einem Umklappen des Spins beim Übergang in eine benachbarte Kette (Siehe auch hier Abbildung 7.20), *zwischen* den Ketten herrscht also eine antiferromagnetische Spinausrichtung vor. Das in Abbildung 7.19 gezeigte Ergebnis stimmt exakt mit der in [137] aus Neutronenuntersuchungen ermittelten magnetischen Struktur überein. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass es hier gelungen ist, alleine aus makroskopischen magnetischen und dielektrischen Messungen auf die mikroskopische magnetische Struktur zu schließen. Einzig eine leichte Verkippung der Spins aus der  $c$ -Richtung heraus kann nicht ausgeschlossen werden. Das gilt aber genauso für die in [137] beschriebenen Ergebnisse. Die in [124] postulierte magnetische Raumgruppe  $P_{c}^{2_1}$  kann durch die hier und in [137] beschriebenen Ergebnisse als widerlegt angesehen werden<sup>11</sup>.

### Ferrotoroidaler Effekt

Der in Kapitel 7.3.4 bestimmte magnetoelektrische Tensor von  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  weist ein deutliches Charakteristikum auf: Er besitzt einen starken nichtsymmetrischen Anteil  $\alpha_{13} - \alpha_{31} =$

<sup>11</sup>Zumal in der magnetischen Raumgruppe  $P_{c}^{2_1}$  kein linearer magnetoelektrische Effekt erlaubt ist.



2.52 ps/m, was zwar keine hinreichende, aber eine notwendige Bedingung für das Auftreten eines toroidalen Effekts ist [140, 141]. Mit der in Kapitel 7.3.5 bestimmten magnetischen Struktur und Formel 2.11 ist es möglich, die Toroidisierung von LiFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> zu berechnen. Dabei ist zu beachten, dass das Ergebnis für  $\mathfrak{T}$  von der Wahl der Basis abhängig ist (Siehe Kapitel 2.2.4.). Um das entstehende Toroidisierungsgitter komplett zu beschreiben, wird deshalb für die sich aus der Symmetrie der Kristallstruktur ergebenden Positionen der vier pro Einheitszelle beteiligten Eisenatome die Koordinatendarstellung

$$\mathbf{r}_1 = \begin{pmatrix} x + l_1 \\ y + m_1 \\ z + n_1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{r}_2 = \begin{pmatrix} -x + l_2 \\ \frac{1}{2} + y + m_2 \\ \frac{1}{2} - z + n_2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{r}_3 = \begin{pmatrix} -x + l_3 \\ -y + m_3 \\ -z + n_3 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{r}_4 = \begin{pmatrix} x + l_4 \\ \frac{1}{2} - y + m_4 \\ \frac{1}{2} + z + n_4 \end{pmatrix} \quad (7.1)$$

bezüglich des kristallographischen Systems ( $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3; \alpha_2$ ) mit beliebigen ganzen Zahlen  $l_1$  bis  $l_4$ ,  $m_1$  bis  $m_4$  und  $n_1$  bis  $n_4$  gewählt. Die zugehörigen magnetischen Momente werden in einem äquivalenten Koordinatensystem mit identischen Achslängen und identischem monoklinem Winkel dargestellt, in dem sich einzig die Maßeinheit von  $\text{\AA}$  zu  $\mu_B$  ändert. Aus der Symmetrie der in Kapitel 7.3.5 ermittelten magnetischen Struktur ergibt sich:

$$\mathbf{m}_1 = \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}, \quad \mathbf{m}_2 = \begin{pmatrix} -u \\ v \\ -w \end{pmatrix}, \quad \mathbf{m}_3 = \begin{pmatrix} -u \\ -v \\ -w \end{pmatrix}, \quad \mathbf{m}_4 = \begin{pmatrix} u \\ -v \\ w \end{pmatrix} \quad (7.2)$$

Eine Anwendung von Formel 2.11 auf 7.1 und 7.2 führt nach einiger Rechnung zur Toroidisierung

$$\mathfrak{T}_{\mathbf{N}} = \frac{1}{2\Omega} \begin{pmatrix} a_2 a_3 \sin \alpha_2 [wN_1 + vN_2] \\ a_1 a_3 \sin \alpha_2 [uN_3 + wN_4 - 4wx + 4uz] \\ a_1 a_2 [-uN_1 + vN_5] + a_2 a_3 \cos \alpha_2 [-vN_2 - wN_1] \end{pmatrix} \mu_B \text{\AA} \quad (7.3)$$

mit

$$\begin{aligned} N_1 &:= m_1 - m_2 - m_3 + m_4, \\ N_2 &:= -n_1 - n_2 + n_3 + n_4, \\ N_3 &:= n_1 - n_2 - n_3 + n_4, \\ N_4 &:= -l_1 + l_2 + l_3 - l_4 \text{ und} \\ N_5 &:= l_1 + l_2 - l_3 - l_4 \end{aligned} \quad (7.4)$$

Setzt man nun alle Parameter  $N_1$  bis  $N_5$  auf Null, so ergibt sich für den Ursprung des Toroidisierungsgitters

$$\mathfrak{T}_{\mathbf{0}} = \frac{1}{2\Omega} \begin{pmatrix} 0 \\ -4a_1 a_3 \sin \alpha_2 [wx - uz] \\ 0 \end{pmatrix} \mu_B \text{\AA}. \quad (7.5)$$

Um einen Zahlenwert für die Toroidisierung zu erhalten, müssen neben einigen Gitterparametern die benötigten Orts- und Spinkoordinaten in Formel 7.5 eingetragen werden. Gitterparameter und Ortskoordinaten lassen sich aus [124] entnehmen, die Spinkoordinaten ergeben sich aus Kapitel 7.3.2, da die inverse Suszeptibilität ein effektives magnetisches Moment von  $5.77 \mu_B$  pro Spin ergibt, und die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität auf eine Ausrichtung der Spins in  $c$ -Richtung schließen lässt. Es ergibt sich:

$$|\mathfrak{T}_{\mathbf{0}}| = 0.0633 \frac{\mu_B}{\text{\AA}^2} \quad (7.6)$$

Die Aussagekraft dieses Zahlenwerts ist allerdings begrenzt. Eine physikalisch sinnvolle Größe wäre die basisunabhängige *Änderung* der Toroidisierung an einem Phasenübergang. Da sich beim Übergang aus der paramagnetischen in die antiferromagnetische Phase von  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  nicht die Atome verschieben, sondern nur die magnetischen Momente ausrichten, kann eine solche Toroidisierungsänderung im vorliegenden Fall nicht angegeben werden.

### **Mechanismus**

Obwohl die magnetische Struktur von  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  nun bekannt ist, können derzeit noch keine Aussagen zum mikroskopischen Mechanismus der magnetoelektrischen Kopplung, der bei extern angelegtem Magnetfeld zu einer makroskopischen elektrischen Polarisierung führt, gemacht werden. Dies liegt darin begründet, dass gerade für den Zustand, für den die magnetische Struktur ermittelt wurde, nämlich  $H_{\text{ext.}} = 0 \text{ T}$ , gar keine elektrische Polarisierung auftritt. Zur Klärung des Mechanismus der magnetoelektrischen Kopplung ist folglich die Klärung der magnetischen Struktur von  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  bei extern anliegenden Magnetfeldern  $H_{\text{ext.}} \neq 0 \text{ T}$  erforderlich. Entsprechende Neutronenuntersuchungen wurden bereits durchgeführt, die Analyse der Ergebnisse dauert allerdings noch an [142].



Abbildung 7.21:  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ : Synthetische Kristalle.

## 7.4 $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$

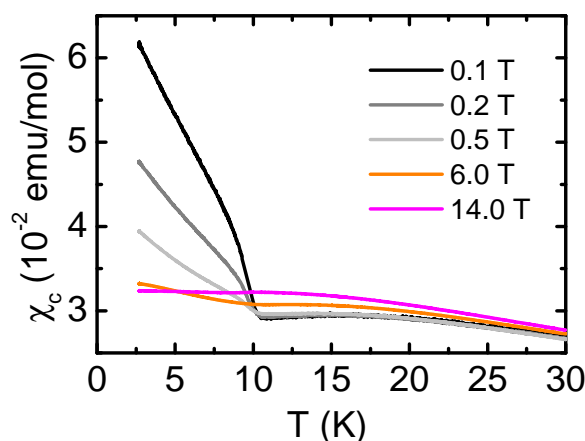
Parallel zur Züchtung von  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  wurden von Frau Prof. Dr. P. Becker-Bohatý explorative Arbeiten zur Synthese des Chrom-Analogons  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  durchgeführt. Die Herstellung großer Einkristalle dieser Verbindung gestaltet sich schwieriger, da eine Oxidation des dreiwertigen  $\text{Cr}^{3+}$  zum sechswertigen  $\text{Cr}^{6+}$  ausgeschlossen werden muss; eine Züchtung unter Inertbedingungen, z. B. in Argonatmosphäre, ist deshalb unabdingbar. Außerdem ist die Suche nach einem optimalen Schmelzlösungsmittel noch nicht abgeschlossen. Trotz dieser Schwierigkeiten ist es bereits gelungen, einige kleine Einkristalle von  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  zu synthetisieren (Siehe Abbildung 7.21.). Die Größe der hier gezeigten Kristalle ließ erste dielektrische und magnetische Charakterisierungsmessungen zu; die komplette Entfaltung der Anisotropie der Eigenschaften kann allerdings erst in Zukunft erfolgen, wenn große Einkristalle zur Herstellung unterschiedlich orientierter Präparate vorliegen.

### 7.4.1 Kristallographische und magnetische Struktur

Wie  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  durchläuft auch  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  eine strukturelle Phasenumwandlung von  $C2/c$  nach  $P2_1/c$ ; die Umwandlungstemperatur liegt hier jedoch bei etwa 335 K [134, 143]. Die Gitterparameter betragen bei 335 K [143]:  $a = 9.570 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.582 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.268 \text{ \AA}$  und  $\beta = 110.18^\circ$ . In der Hochtemperaturphase sind die  $\text{SiO}_4$ -Ketten genauso wie in  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  fast vollständig elongiert: Der Tetraederkettenwinkel  $\text{O} - \text{O} - \text{O}$  innerhalb einer Kette von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern beträgt hier ebenfalls  $179^\circ$  [134]. Auch bei  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  ist das wichtigste Charakteristikum des Phasenübergangs neben der Änderung der Koordination der Li-Ionen von 6 auf 5 die Ausbildung zweier nicht-äquivalenter  $\text{SiO}_4$ -Ketten mit deutlich unterschiedlichen Tetraederkettenwinkeln. Einzelheiten zur Kristallstruktur in der Tieftemperaturphase  $P2_1/c$  bei 15 K finden sich in [144].

Messungen der magnetischen Suszeptibilität von  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  finden sich in [125]. Hier wird das Einsetzen antiferromagnetischer Ordnung bei  $T_N = 11 \text{ K}$  beobachtet. Die mikroskopische magnetische Struktur von  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  hingegen war lange Zeit unbekannt. Erst nach der Veröffentlichung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen [145] wurde von Nénert *et al.* eine umfassende Analyse mittels Neutronenstreuung begonnen. Die in [144] nachzulesenden Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Unterhalb  $T_N = 11.5 \text{ K}$  erfolgt ein Übergang in eine antiferromagnetisch geordnete



**Abbildung 7.22:**  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ : Magnetische Suszeptibilitätsmessungen für unterschiedliche in  $c$ -Richtung angelegte Magnetfelder.

te Phase. In dieser Phase sind die Spins der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen *entlang* der Ketten *antiferromagnetisch* ausgerichtet, die Ausrichtung *zwischen* den einzelnen Ketten hingegen ist *ferromagnetisch*.

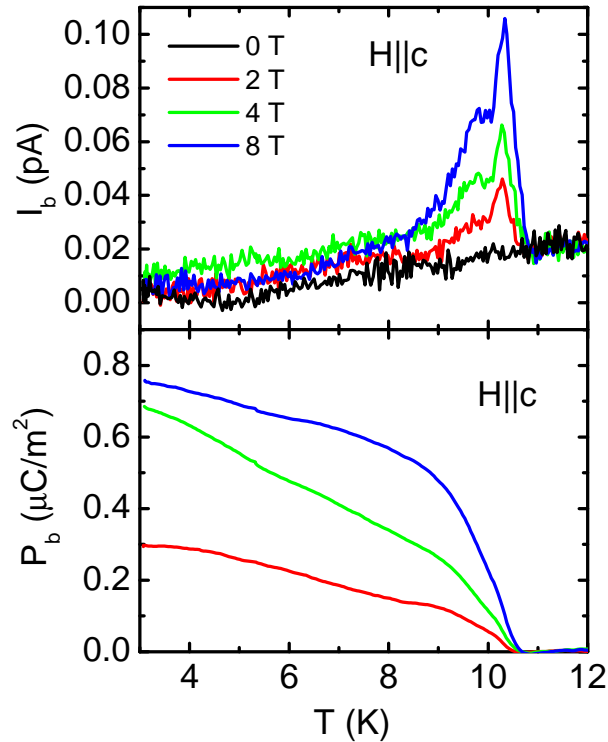
- Die Spins zeigen hauptsächlich in  $a$ -Richtung, mit einer leichten Verkippung sowohl in  $b$ - als auch in  $c$ -Richtung.
- Im Gegensatz zu  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  wird keine inkommensurable magnetische Überstruktur beobachtet; es tritt keine komplizierte, z.B. spiralartige Spinstruktur auf.
- Die magnetische Struktur wird durch die magnetische Raumgruppe  $P2'_1/c$  beschrieben.

#### 7.4.2 Magnetische Messungen

Die magnetische Suszeptibilität wurde an einem (010)-Plättchen  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  für in  $c$ -Richtung angelegte Magnetfelder unterschiedlicher Stärke gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 7.22 gezeigt. Im Bereich um 20 K ist ein breites Maximum in  $\chi_c$  zu beobachten – ein typisches Charakteristikum niedrigdimensionaler Spinsysteme. Unterhalb von 11 K zeigen die Suszeptibilitätsdaten einen scharfen Anstieg, was auf eine einsetzende langreichweitige magnetische Ordnung mit kleiner ferromagnetischer Komponente hindeutet. Das maximale spontane magnetische Moment von  $0.005\mu_B$  deutet auf eine leicht verkantete antiferromagnetische Spinstruktur mit einer kollektiven Verkippung der  $\text{Cr}^{3+}$ -Spins um etwa  $0.1^\circ$  bezüglich der perfekt antiferromagnetischen Ausrichtung hin.

#### 7.4.3 Dielektrische Messungen

An einem (010)-Plättchen  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  wurden Pyrostrommessungen für verschiedene in  $c$ -Richtung angelegte Magnetfelder durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der oberen Hälfte von Abbildung 7.23 zu sehen: Für  $H = 0$  T ist keine Anomalie zu erkennen, mit eingeschaltetem Magnetfeld hingegen tritt bei etwa 11 K ein scharfer Anstieg des Pyrostroms auf; der Maximalwert ist in etwa proportional zum angelegten Magnetfeld. Zur Ermittlung der elektrischen Polarisation wurde zunächst die 0 T-Messung von den anderen Messkurven



**Abbildung 7.23:**  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ :Pyrostrommessungen in  $b$ -Richtung für unterschiedliche in  $c$ -Richtung angelegte Magnetfelder (oben) und sich aus diesen Messungen durch Integration ergebende jeweilige elektrische Polarisation (unten).

abgezogen, unter der Annahme, dass diese die reinen Störbeiträge beschreibt. Anschließend wurde jeweils die Integration  $P = \frac{1}{A} \int I dt$  durchgeführt. Die Ergebnisse für die so erhaltene elektrische Polarisation sind in der unteren Hälfte von Abbildung 7.23 zu sehen: In Koizidenz mit dem Einsetzen der magnetischen Ordnung tritt bei angelegtem Magnetfeld unterhalb etwa 11 K eine makroskopische elektrische Polarisation auf, deren Stärke in etwa proportional zur Stärke des angelegten Magnetfeldes ist.

#### 7.4.4 Diskussion

Trotz des bisher nur eingeschränkt verfügbaren Probenmaterials kann  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  anhand der beschriebenen Charakterisierungsmessungen ebenso wie  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  als lineares Magnetoelektrikum identifiziert werden. Zur Bestimmung des kompletten magnetoelektrischen Tensors sind allerdings größere Kristalle zur Anfertigung unterschiedlich orientierter Präparate notwendig. Nichtsdestotrotz kann bereits jetzt die Existenz der Komponente  $\alpha_{23}$  des magnetoelektrischen Tensors vorausgesagt werden, da die in  $b$ -Richtung durchgeführten Pyrostrommessungen mit in  $c$ -Richtung angelegtem Magnetfeld einen nichtverschwindenden linearen magnetoelektrischen Effekt aufweisen. Dieses Ergebnis ist kompatibel mit der in [144] postulierte magnetischen Raumgruppe  $P2'_1/c$ , in der der magnetoelektrische Tensor die folgende Gestalt hat [11]:

$$\alpha_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \alpha_{12} & 0 \\ \alpha_{21} & 0 & \alpha_{23} \\ 0 & \alpha_{32} & 0 \end{pmatrix}.$$

Die Beobachtung einer ferromagnetischen Komponente in den magnetischen Suszeptibilitätsdaten hingegen steht im Widerspruch zum Vorliegen der magnetischen Raumgruppe  $P2'_1/c$ , da eine solche für **alle** Spins auftretende Parallelkomponente hier aus Symmetriegründen verboten ist. Außerdem wird in den in [125] präsentierten Suszeptibilitätsmessungen an  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  keine ferromagnetische Komponente beobachtet. In [144] wird vermutet, dass die für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen verwendeten Proben leichte ferromagnetische Verunreinigungen enthalten. Ob dies tatsächlich der Fall ist, muss noch geklärt werden.

## 7.5 Weitere Pyroxene

Neben den in den Kapiteln 7.2 bis 7.4 besprochenen Verbindungen wurden einige weitere teils natürliche, teils synthetisch hergestellte Pyroxene untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden präsentiert.

### 7.5.1 $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$

Die Kristallstruktur von  $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$  ist isomorph zur Kristallstruktur von  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ;  $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$  gehört ebenfalls der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  an. Ein struktureller Phasenübergang  $C2/c \rightarrow P2_1/c$  wie in  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  oder  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  wird hier nicht beobachtet. Einzelheiten zur Kristallstruktur von  $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$  finden sich in [146]. Magnetische Untersuchungen an  $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$  wurden erstmals von Durant *et al.* durchgeführt [147]. Sie zeigen das Einsetzen antiferromagnetischer Ordnung bei 9.75 K. Die magnetische Struktur wird beschrieben als kollinear antiferromagnetisch mit einer Lage der Spins in der  $ac$ -Ebene und ferromagnetischer Kopplung *innerhalb* der entlang  $\mathbf{c}$  laufenden  $\text{CoO}_6$ -Ketten und antiferromagnetischer Kopplung *zwischen* den Ketten. Eine inkommensurable Überstruktur wird nicht beobachtet. Um zu überprüfen, ob mit dieser magnetischen auch eine dielektrische Ordnung einhergeht, wurde von M. Valldor ein  $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$ -Einkristall im Spiegelofen des II. Physikalischen Instituts gezüchtet. An einem aus diesem Kristall extrahierten (010)-Präparat wurden anschließend im Temperaturbereich 1.8 K bis 220 K Pyrostrommessungen in verschiedenen in  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ -Richtung angelegten Magnetfeldern bis zu einer Stärke von 8 T durchgeführt. In diesen Messungen ist außer einem Rauschen von etwa 5 fA kein Effekt zu erkennen. Für die untersuchte Anordnung von  $I$  und  $H$  kann also eine spontane oder magnetisch induzierte elektrische Polarisation in  $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$  ausgeschlossen werden. Da in diesen Messungen aber nicht einmal leichteste Variationen des 5 fA-Untergrundrauschens zu erkennen sind, können signifikante Effekte mit hoher Wahrscheinlichkeit auch für die nicht untersuchten Anordnungen von  $I$  und  $H$  ausgeschlossen werden. Selbst unvermeidbare minimalste Fehler in der Probenkontaktierung, bzw. der Ausrichtung der Probe im Magnetfeld würden sonst zu kleinen Pyrostromquerkomponenten und somit zu erkennbaren Abweichungen im in  $b$ -Richtung für  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b} \times \mathbf{c}$  gemessenen Rauschen führen<sup>12</sup>.

<sup>12</sup>Siehe z.B. die durch nicht ganz perfekte Probenkontaktierung oder minimal im Magnetfeld verkippte Proben hervorgerufenen im Vergleich zum Grundrauschen von 5 fA sehr großen parasitären Effekte in

$\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$  gehört also mit großer Wahrscheinlichkeit weder der Gruppe der Magnetoelektrika, noch der Gruppe der magnetoelektrischen Multiferroika an.

### 7.5.2 $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$

Die Verbindung  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  ist unter Mineralogen als *Hedenbergit* bekannt. In dieser reinen Zusammensetzung ist sie allerdings in der Natur nicht zu finden. Stattdessen bilden sich Mischkristalle der Zusammensetzung  $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_2\text{O}_6$  aus. Die Kristallstruktur dieser Verbindungen ist wie bei den anderen bisher beschriebenen Pyroxenen monoklin  $C2/c$ . Ein struktureller Phasenübergang in eine niedrigersymmetrische Raumgruppe wird nicht beobachtet. Magnetische Untersuchungen an  $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{Si}_2\text{O}_6$  zeigen das Einsetzen antiferromagnetischer Ordnung bei etwa  $T_N=35$  K [148], für das synthetisch hergestellte Endglied  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  wird eine solche Ordnung bereits unterhalb etwa 38 K beobachtet [149]. Die magnetische Struktur dieses Endglieds ist kollinear antiferromagnetisch mit einer Lage der Spins in der *ac*-Ebene und *ferromagnetischer* Kopplung *innerhalb* der entlang **c** laufenden  $\text{FeO}_6$ -Ketten und *antiferromagnetischer* Kopplung *zwischen* den Ketten [149, 150]. Eine inkommensurable Überstruktur wird nicht beobachtet. Zur Untersuchung der magnetoelektrischen Eigenschaften wurde von Prof. Dr. L. Bohatý ein Hedenbergit-Kristall zur Verfügung gestellt, aus dem sowohl ein unorientiertes Präparat für magnetische Suszeptibilitätsmessungen, als auch eine (010)-Platte für dielektrische Messungen entnommen wurden. Die zunächst durchgeführten Suszeptibilitätsmessungen zeigen den Einsatz antiferromagnetischer Ordnung bei etwa 12 K. Dieses Ergebnis deutet auf einen recht hohen Gehalt an unmagnetischen  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen im Kristall hin, da für  $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{Si}_2\text{O}_6$ , bzw.  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  wie oben beschrieben wesentlich höhere Néel-Temperaturen beobachtet wurden. Die anschließend an der (010)-Platte in verschiedenen Magnetfeldern  $\mathbf{H} \perp \mathbf{b}$  durchgeführten Pyrostrommessungen zeigen außer einem Rauschen in der Größenordnung 10 fA keinen Effekt. Für die untersuchte Kombination von *I* und *H* kann also eine spontane oder magnetisch induzierte elektrische Polarisation für den untersuchten Kristall ausgeschlossen werden. Auch für die nicht untersuchten Orientierungen ist das Auftreten solcher Effekte aus den in Kapitel 7.5.1 genannten Gründen äußerst unwahrscheinlich. Diese Ergebnisse sind allerdings nicht sehr aussagekräftig, da erstens die genaue Zusammensetzung des untersuchten Kristalls nicht bekannt ist und außerdem die niedrige gemessene Néel-Temperatur auf einen hohen Anteil unmagnetischer  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen und somit auf eine starke Verdünnung der magnetischen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen hindeutet. Für Verbindungen mit weniger Mg-Anteil kann also das Auftreten einer spontanen oder magnetisch induzierten elektrischen Polarisation in der magnetisch geordneten Phase nicht ausgeschlossen werden.

### 7.5.3 $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$

Die Verbindung  $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$  ist in der Mineralogie als *Johannsenit* bekannt. Um auch diese Substanz auf ihre magnetoelektrischen Eigenschaften hin untersuchen zu können, wurde aus einer der *Iron Cap Mine* (Arizona, USA) entstammenden großen Mineralienstufe ein entsprechendes Präparat extrahiert. Erste charakterisierende magnetische Suszeptibilitätsmessungen an diesem Präparat zeigten allerdings im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 2 K bis 300 K rein paramagnetisches Verhalten. Da außerdem keine Sicherheit bezüglich Qualität und Zusammensetzung der Probe bestand, wurden die

---

$\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  (Kapitel 7.3) oder  $\text{MnWO}_4$  (Kapitel 6.1).

Untersuchungen an dieser Probe eingestellt. Von M. Valldor durchgeführte  $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$ -Züchtungsversuche im Spiegelofen scheiterten ebenfalls, so dass weitere Untersuchungen an dieser Verbindung nicht durchgeführt wurden.

#### 7.5.4 $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$

Auch Untersuchungen an der bei Mineralogen als *Kosmochlor* bekannten Verbindung  $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$  wurden in Erwägung gezogen. Da nur verunreinigtes polykristallines Material dieser Verbindung von einer Fundstelle in Tawmaw (Burma) verfügbar war, wurden diese Überlegungen jedoch wieder verworfen.

## 7.6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die magnetischen und dielektrischen Eigenschaften verschiedener der Klasse der Pyroxene angehörender Verbindungen untersucht:

- An einem natürlichen Ägirin-Kristall der exakten Zusammensetzung  $\text{Na}_{1.04}\text{Fe}_{0.83}\text{Ca}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.01}\text{Ti}_{0.08}\text{Si}_2\text{O}_6$  wurde das Auftreten spontaner elektrischer Polarisation in einer antiferromagnetisch geordneten Phase unterhalb etwa 6 K beobachtet. Die Verbindung wurde somit als neues magnetoelektrisches Multiferroikum identifiziert.
- Die Verbindung  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  zeigt keine spontane elektrische Polarisation in der unterhalb etwa 18 K auftretenden antiferromagnetisch geordneten Phase, wohl aber einen ausgeprägten linearen magnetoelektrischen Effekt und – signalisiert durch einen nicht-symmetrischen Anteil im vollständig bestimmten magnetoelektrischen Tensor – einen ferrotoroidalen Effekt.
- Das als dritte Verbindung untersuchte  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  weist ebenfalls einen linearen magnetoelektrischen Effekt in einer antiferromagnetisch geordneten Phase auf. Die Phasenumwandlungstemperatur liegt bei dieser Verbindung bei etwa 11 K.
- Für die Verbindung  $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$  wurde weder eine spontane noch eine magnetisch induzierte elektrische Polarisation beobachtet. Magnetoelektrisches oder multiferroisches Verhalten können somit für diese Verbindung mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.
- An einem natürlichen Hedenbergit-Kristall nicht genau bekannter Zusammensetzung  $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_2\text{O}_6$  wurde weder eine spontane noch eine magnetisch induzierte elektrische Polarisation beobachtet.

Die Charakteristika der untersuchten Substanzen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Wie erhofft zeigt sich, dass selbst minimale kristallchemische oder elektronische Variation zu dramatischen Änderungen im magnetoelektrischen Verhalten führt. So fällt zunächst ins Auge, dass die beiden untersuchten Substanzen, die in der paramagnetischen Tieftemperaturphase der Raumgruppe  $P2_1/c$  angehören, linear magnetoelektrisches Verhalten aufweisen, während dies für die Verbindungen, die in der Raumgruppe  $C2/c$  verbleiben, nicht der Fall ist. Die durch den Einbau der im Vergleich zu  $\text{Na}^+$ , bzw.  $\text{Ca}^{2+}$  kleineren  $\text{Li}^+$ -Ionen verursachte Instabilität in der Kristallstruktur führt hier nicht nur zur Symmetrieänderung  $C2/c \rightarrow P2_1/c$ , sondern in der Folge offenbar auch zu einer Begünstigung



magnetoelektrischen Verhaltens. Für die in der Raumgruppe  $C2/c$  verbleibenden Verbindungen hingegen kann sich offenbar entweder wie im Ägirin eine spiralförmige Spinstruktur ausbilden, die zu multiferroischem Verhalten führt, oder aber eine kommensurabel kollineare Spinstruktur, die weder multiferroisches noch magnetoelektrisches Verhalten zur Folge hat. Die beiden linear magnetoelektrischen Verbindungen weisen in der magnetisch geordneten Phase unterschiedliche Ordnungsmuster auf: Während in  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  eine ferromagnetische Ausrichtung der Spins innerhalb der entlang  $c$  laufenden  $\text{FeO}_6$ -Ketten und eine antiferromagnetische Ausrichtung zwischen benachbarten Ketten durch die magnetische Raumgruppe  $P2_1/c'$  beschrieben wird, ordnen die Spins in  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  entlang der Ketten antiferromagnetisch und zwischen den Ketten ferromagnetisch, was zu einer Einordnung in die magnetische Raumgruppe  $P2_1'/c$  führt.

Anhand der Ergebnisse zeigt sich, dass weitere Untersuchungen in der Gruppe der Pyroxene vonnöten sind, um zu einem besseren Verständnis der Systematik der auftretenden Effekte zu gelangen. Aktuell wird unter anderem die Germanatverbindung  $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$  untersucht. Erste Suszeptibilitäts- und Wärmekapazitätsmessungen deuten hier auf zwei nahe beieinander liegende Phasenübergänge bei etwa 10 K hin [121]. Analog zum  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  könnte dies auf den Übergang in eine kommensurabel geordnete antiferromagnetische und bei weiterem Abkühlen in eine inkommensurabel geordnete multiferroische Phase hindeuten. Neben der Optimierung der Züchtung von  $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$  laufen Züchtungsversuche an den Germanatverbindungen  $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$  und  $\text{LiCrGe}_2\text{O}_6$  [151].  $\text{LiFeGe}_2\text{O}_6$  zeigt ebenso wie  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  einen strukturellen Phasenübergang  $C2/c \rightarrow P2_1/c$  [134], was analog zu magnetoelektrischem Verhalten führen könnte.

Parallel zu den makroskopischen dielektrischen und magnetischen Untersuchungen werden Neutronenuntersuchungen zur Klärung der mikroskopischen magnetischen Strukturen durchgeführt, um die zu magnetoelektrischem, bzw. multiferroischem Verhalten führenden Mechanismen in den untersuchten Pyroxenen zu entschlüsseln. Für das Ägirin wurde bereits das Vorliegen einer inkommensurablen spiralförmigen Magnetstruktur festgestellt, die mit großer Wahrscheinlichkeit für das multiferroische Verhalten verantwortlich ist [131]. Für die beiden linear magnetoelektrischen Verbindungen reichen die bereits vorliegenden ohne äußeres Magnetfeld bestimmten Spinstrukturen nicht aus, um den mikroskopischen Mechanismus des magnetoelektrischen Effekts zu untersuchen, da eine elektrische Polarisation hier gerade nur dann auftritt, wenn ein externes Magnetfeld angelegt wird. Aktuell läuft eine Analyse von im Magnetfeld durchgeführten Neutronenuntersuchungen an  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  [142].

Die Zahl der aktuellen Veröffentlichungen spiegelt das anwachsende Interesse an der faszinierenden Gruppe der Pyroxene. So wurden in den Jahren 2008 und 2009 Untersuchungen zur magnetischen, elektronischen, bzw. kristallographischen Struktur von  $(\text{Li,Na})M(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$  [132],  $(\text{Li,Na})\text{CrGe}_2\text{O}_6$  [152],  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  [144],  $\text{Ca}M(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$ ,  $M = \text{Fe, Ni, Co, Mn}$  [150],  $\text{NaCrGe}_2\text{O}_6$  [153] und  $\text{LiFe}(\text{Si,Ge})_2\text{O}_6$  [154] veröffentlicht. Diese Tatsache bestätigt folgendes Resümee:

*Die Pyroxene bieten aufgrund ihrer riesigen kristallchemischen und elektronischen Variationsvielfalt, die zur Ausbildung unterschiedlichster, teils komplexer Spinstrukturen führt, eine einzigartige Möglichkeit zur systematischen Erforschung magnetoelektrischer Wechselwirkungsphänomene.*

	Elektronenkonfiguration und Spin des Übergangsmetallions	Raumgruppe der paramagnetischen Tieftemperaturphase	magnetische Raumgruppe der geordneten Phase	primär ferroische Ordnung	magnetoelektrischer Effekt
$\text{Na}_{1.04}\text{Fe}_{0.83}\text{Ca}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.01}\text{Ti}_{0.08}\text{Si}_2\text{O}_6$	$\text{Fe}^{3+}; 3d^5 S = 5/2$	$C2/c$	inkommensurable Ordnung	AFM bei 8 K FE bei 6 K	nichtlinear
$\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$	$\text{Fe}^{3+}; 3d^5 S = 5/2$	$P2_1/c$	$P2_1/c'$	AFM bei 18 K FT bei 18 K	linear
$\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$	$\text{Cr}^{3+}; 3d^3 S = 3/2$	$P2_1/c$	$P2_1'/c$	AFM bei 11 K	linear
$\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$	$\text{Co}^{2+}; 3d^7 S = 3/2$	$C2/c$	?	AFM bei 9.75 K	keiner
$\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_2\text{O}_6, x \gg 0.2$	$\text{Fe}^{2+}; 3d^6 S = 2$	$C2/c$	?	AFM bei 12 K	keiner

**Tabelle 7.1:** Charakteristika der untersuchten Pyroxene. (AFM: antiferromagnetisch, FE: ferroelektrisch, FT: ferrotoroidal)

## Kapitel 8

# Zusammenfassung und Ausblick

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag in der Suche nach neuen magnetoelektrischen Multiferroika mit starker magnetoelektrischer Kopplung. Grundvoraussetzung war die Etablierung der notwendigen dielektrischen Messtechnik. Da mit einem Auftreten der gesuchten Effekte bei tiefen Temperaturen zu rechnen war und zur Untersuchung magnetoelektrischer Wechselwirkungsphänomene eine Verfügbarkeit von magnetischen Feldern gegeben sein muss, wurden die entsprechenden Entwicklungen auf Basis der im II. Physikalischen Institut vorhandenen Tieftemperaturmagnetkryostaten durchgeführt. Es gelang, Pyrostrommessungen mit auf etwa 5 fA reduziertem Rauschen im Temperaturbereich von 1.8 K bis 300 K in Magnetfeldern von -14 T bis 14 T mit optional anliegender elektrischer Polungsspannung zwischen -200 V und +200 V zu ermöglichen. Außerdem wurde die Technik zur Messung von Dielektrizitätskonstanten im entsprechenden Temperatur- und Magnetfeldbereich etabliert. Für magnetische Messungen stand bereits ein einsetzbares Messsystem zur Verfügung. Die erste Substanzklasse, die mit der neuen Messtechnik untersucht wurde, war die Gruppe der Wolframate  $MWO_4$ , bzw.  $M_I M_{II}(WO_4)_2$ . Ausgehend von einer auf der bekannten Spinstruktur von  $MnWO_4$  [105,107] basierenden theoretischen Voraussage [155] war für diese Verbindung mit dem Auftreten einer ferroelektrischen Polarisation, verursacht durch eine spiralförmige Spinanordnung zu rechnen. Diese theoretische Voraussage konnte bestätigt werden:  $MnWO_4$  wurde als neues Spinspiralmultiferroikum identifiziert. Ausgehend von dieser Entdeckung wurde auch die Untersuchung der weiteren einfachen Wolframate  $FeWO_4$ ,  $CoWO_4$  und  $NiWO_4$  in Erwägung gezogen. Die ebenfalls bekannten Spinstrukturen dieser Verbindungen [111–114] weisen allerdings im Gegensatz zur Spinstruktur von  $MnWO_4$  keine spiralartigen, sondern einfach kollineare Anordnungen der magnetischen Momente auf. Dielektrische Charakterisierungsmessungen an  $FeWO_4$  zeigten dementsprechend kein multiferroisches Verhalten. Einen anderen Ansatz bot die Frage, welchen Einfluss eine räumliche „Verdünnung“ der  $Mn^{2+}$ -Ionen in  $MnWO_4$  auf das multiferroische Verhalten haben würde. Zu diesem Zweck wurde die Verbindung  $NaFe(WO_4)_2$ , bei der Schichten von  $Mn^{2+}$ -Ionen einen doppelt so großen Abstand haben, wie in  $MnWO_4$ , dielektrisch und magnetisch untersucht. Trotz ihrer kollinearen Spinstruktur [120] konnte überraschenderweise auch in dieser Verbindung multiferroisches Verhalten beobachtet werden. Da der Mechanismus der magnetoelektrischen Kopplung hier in Ermangelung einer spiralartigen Spinstruktur nicht mit dem in  $MnWO_4$  auftretenden Mechanismus übereinstimmen kann, deutet das multiferroische Verhalten von  $NaFe(WO_4)_2$  auf das Vorliegen eines neuen, bisher unbekanntes Kopplungsmechanismus hin. Zur Klärung dieses Mechanismus ist die Vermessung der vollständigen Anisotropie der magnetoelektrischen Eigenschaften dieser Verbindung geplant [121], die im Rahmen der vorliegenden Arbeit in

Ermangelung großer unterschiedlich orientierter Präparate noch nicht durchgeführt werden konnte. Die zweite große Substanzklasse, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit dielektrisch und magnetisch untersucht wurde, war die Gruppe der Pyroxene  $AMSi_2O_6$ . Eine komplizierte kristallographische Struktur mit hohem magnetischem Frustrationspotential ließ hier auf die Ausbildung komplizierter, möglicherweise spiralartiger Spinanordnungen hoffen, die für multiferroisches Verhalten verantwortlich sein könnten. Da die Züchtung von Pyroxenverbindungen kompliziert ist, wurde als erstes ein natürlicher Ägirin-Kristall der exakten Zusammensetzung  $Na_{1.04}Fe_{0.83}Ca_{0.04}Mn_{0.02}Al_{0.01}Ti_{0.08}Si_2O_6$  untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten tatsächlich das erhoffte multiferroische Verhalten: Ägirin weist auch in Abwesenheit externer Felder unterhalb 6 K eine makroskopische elektrische Polarisation von bis zu  $13 \mu C/m^2$  in einer antiferromagnetisch geordneten Phase auf, die Polarisation zeigt dabei exakt in die kristallographische  $b$ -Richtung. Eine starke magnetoelektrische Wechselwirkung wird zudem bei Applizierung eines Magnetfeldes in der  $ac$ -Ebene beobachtet: Ein solches Magnetfeld dreht die Richtung der Polarisation allmählich von der  $b$ - in die  $c$ -Richtung. Durch diese Ergebnisse initiierte Neutronenuntersuchungen an Ägirin [131] ergaben das Vorliegen einer spiralartigen, inkommensurablen Spinanordnung, die höchstwahrscheinlich für das multiferroische Verhalten verantwortlich ist. Als nächste Verbindung aus der Klasse der Pyroxene wurde  $LiFeSi_2O_6$  untersucht. Nach einigen Vorversuchen gelang es Frau Prof. Dr. P. Becker-Bohatý, große Einkristalle dieser Substanz zu synthetisieren, die die Untersuchung der gesamten dielektrischen und magnetischen Anisotropie zuließen. Im Gegensatz zu Ägirin zeigte  $LiFeSi_2O_6$  kein multiferroisches Verhalten. Stattdessen wurde in dieser Verbindung unterhalb einer magnetfeldabhängigen Übergangstemperatur  $\leq 18.5$  Kelvin linear magnetoelektrisches Verhalten in einer antiferromagnetisch geordneten Phase beobachtet. Bei Applizierung von Magnetfeldern größer etwa 5 Tesla erfolgt ein Spinflop-Übergang, der die Richtung der Spins von parallel  $c$  nach senkrecht  $c$  ändert und das magnetoelektrische Verhalten zerstört. Aus der Vermessung der gesamten dielektrischen Anisotropie gelang es, den vollständigen magnetoelektrischen Tensor von  $LiFeSi_2O_6$  zu ermitteln. Eine anschließende Symmetrieanalyse ließ allein aus den Ergebnissen der makroskopischen dielektrischen und magnetischen Messungen eine exakte Herleitung der mikroskopischen magnetischen Struktur von  $LiFeSi_2O_6$  zu: Sie wird durch die magnetische Raumgruppe  $P2_1/c'$  mit in  $c$ -Richtung orientierten magnetischen Momenten beschrieben. Die relative Ausrichtung der Spins ist dabei parallel innerhalb einer entlang  $c$  laufenden  $FeO_6$ -Kette und antiparallel zwischen zwei Ketten. In Kenntnis dieser magnetischen Struktur war es außerdem möglich, den in  $LiFeSi_2O_6$  auftretenden ferrotoroidalen Effekt zu berechnen, dessen Existenz bereits durch einen starken nicht-symmetrischen Anteil im magnetoelektrischen Tensor signalisiert worden war. Ein Ausdruck für das entsprechende Toroidisierungsgitter wurde aus der ermittelten magnetischen Struktur abgeleitet. Als dritte Pyroxenverbindung wurde synthetisch hergestelltes  $LiCrSi_2O_6$  untersucht. In Ermangelung großer Einkristalle konnte an dieser Substanz noch nicht die komplette Anisotropie der Eigenschaften untersucht werden. Nichtsdestotrotz gelang es,  $LiCrSi_2O_6$ , ebenso wie  $LiFeSi_2O_6$  als neue linear magnetoelektrische Verbindung zu identifizieren. Der Übergang von der ungeordneten in eine antiferromagnetisch geordnete linear magnetoelektrische Phase erfolgt in  $LiCrSi_2O_6$  bei einer magnetfeldunabhängigen Phasenübergangstemperatur von etwa 11 K. Untersuchungen an den weiteren Pyroxenen  $CaCoSi_2O_6$ , bzw.  $Ca(Fe_{1-x}Mg_x)Si_2O_6$  mit  $x \gg 0.2$  ergaben weder multiferroisches noch magnetoelektrisches Verhalten.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bieten einen starken Anreiz, sowohl in der Grup-

---

pe der Wolframate, als auch in der Gruppe der Pyroxene weiterhin systematisch den Einfluss unterschiedlich starker struktureller und elektronischer Variationen auf das magnetoelektrische Verhalten zu untersuchen. Es hat sich gezeigt, dass bereits der einfache Austausch eines magnetischen Ions zu einer drastischen Änderung im magnetoelektrischen Verhalten führen kann. So führt z.B. der Austausch des  $\text{Mn}^{2+}$ -Ions in  $\text{MnWO}_4$  durch  $\text{Fe}^{2+}$  zu einer Zerstörung der Multiferroizität, eine stärkere strukturelle Abwandlung, wie im  $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ , führt wiederum zu völlig andersartigem multiferroischem Verhalten, dem eventuell ein neuer magnetoelektrischer Kopplungsmechanismus zugrunde liegt. In der Gruppe der Pyroxene treten ebenfalls sehr unterschiedliche magnetoelektrische Kopplungsmechanismen auf: Während Ägirin multiferroisches Verhalten mit starker magnetoelektrischer Kopplung aufweist, wird in  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  und  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  linear magnetoelektrisches Verhalten beobachtet. In  $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$  tritt bei Applizierung von Magnetfeldern größer 5 Tesla ein Spinflop-Übergang auf, der das magnetoelektrische Verhalten zerstört, in  $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$  wird ein solcher Spinflop-Übergang zumindest von Magnetfeldern bis 8 Tesla nicht ausgelöst. Auf Basis dieser Ergebnisse sind weitere Untersuchungen sowohl in der Klasse der Wolframate, als auch in der Klasse der Pyroxene geplant [121,151], die zu einem besseren Verständnis der Systematik der auftretenden Effekte und ihres mikroskopischen Ursprungs führen können.



# Literaturverzeichnis

- [1] W. C. Röntgen. *Ann. Physik* **35**, 264 (1888).
- [2] P. Curie. *J. Physique* **3**, 393 (1894).
- [3] D. N. Astrov. *Sov. Phys. – JETP* **11**, 708 (1960).
- [4] D. N. Astrov. *Sov. Phys. – JETP* **13**, 729 (1961).
- [5] G. T. Rado und V. J. Folen. *Phys. Rev. Letters* **7**, 310 (1961).
- [6] V. J. Folen, G. T. Rado und E. W. Stalder. *Phys. Rev. Letters* **6**, 607 (1961).
- [7] H. Schmid. *Int. J. Magn.* **4**, 337 (1973).
- [8] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima und Y. Tokura. *Nature* **426**, 55–58 (2003).
- [9] K. F. Wang, J. M. Liu und Z. F. Ren. *Advances in Physics* **58**, 321–448 (2009).
- [10] W. Gebhardt und U. Krey. *Phasenübergänge und kritische Phänomene*. Vieweg Braunschweig, Wiesbaden (1980).
- [11] A. Authier, Herausgeber. *Int. Tables for Crystallography* Band D. Kluwer Academic Publishers 1. Auflage (2003).
- [12] K. Aizu. *Phys. Rev. B* **2**, 754 (1970).
- [13] F. Jona und G. Shirane. *Ferroelectric Crystals*. Monographs in Solid State Physics. Elsevier Verlag (1963).
- [14] Ch. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag 14. Auflage (2006).
- [15] N. W. Ashcroft und D. N. Mermin. *Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag 3. Auflage (2007).
- [16] K. Aizu. *Phys. Rev.* **146**, 423 (1966).
- [17] Daniel B. Litvin. *Magnetic Space Groups* (2008).
- [18] K. Aizu. *J. Phys. Soc. Japan* **27**, 387 (1969).
- [19] V. K. Wadhawan. *Introduction to ferroic materials*. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam (2000).
- [20] E. Salje. *Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals*. Cambridge University Press (1993).
- [21] C. Ederer und N. A. Spaldin. *Phys. Rev. B* **76**, 214404 (2007).
- [22] B. B. Van Aken, J. P. Rivera, H. Schmid und M. Fiebig. *Nature* **449**, 702 (2007).
- [23] N. A. Spaldin, M. Fiebig und M. Mostovoy. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 434203 (2008).

- [24] J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press 2. Auflage (1985).
- [25] L. Bergmann, C. Schaefer und W. Raith. *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6 – Festkörper*. Verlag de Gruyter (1992).
- [26] I. E. Dzyaloshinskii. *Sov. Phys. – JETP* **10**, 628 (1959).
- [27] B. I. Al'shin und D. N. Astrov. *Sov. Phys. – JETP* **17**, 809 (1963).
- [28] G. T. Rado. *Phys. Rev. Letters* **13**, 335 (1964).
- [29] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid und H. Stössel. *J. Appl. Phys.* **37**, 1404 (1966).
- [30] R. P. Santoro, D. J. Segal und R. E. Newnham. *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1192 (1966).
- [31] J. P. Rivera. *Ferroelectrics* **161**, 165–180 (1994).
- [32] F. W. Hehl, Y. N. Obukhov, J. P. Rivera und H. Schmid. *Phys. Rev. A* **77**, 022106 (2008).
- [33] R. M. Hornreich und S. Shtrikman. *Phys. Rev.* **161**, 506 (1967).
- [34] G. A. Gehring. *Ferroelectrics* **161**, 275 (1994).
- [35] S. L. Hou und N. Bloembergen. *Phys. Rev.* **138**, A1218 (1965).
- [36] M. J. Cardwell. *Phil. Mag.* **20**, 1087 (1969).
- [37] E. Ascher. *Phil. Mag.* **17**, 149 (1968).
- [38] H. Grimmer. *Acta Crystallogr. A* **48**, 266 (1992).
- [39] R. R. Birss. *Symmetry and Magnetism*. North-Holland, Amsterdam (1966).
- [40] H. Grimmer. *Ferroelectrics* **161**, 181 (1994).
- [41] M. Fiebig et al., Herausgeber. *Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals*. Kluwer, Dordrecht (2004).
- [42] T. Mitsui, Herausgeber. *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series* Band 16(1). Springer Verlag Berlin (1981).
- [43] D. I. Khomskii. *J. Magnetism and Magn. Materials* **306**, 1–8 (2006).
- [44] M. Fiebig. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R123–R152 (2005).
- [45] S. W. Cheong und M. Mostovoy. *Nature Materials* **6**, 13 (2007).
- [46] M. Mostovoy. *Phys. Rev. Letters* **96**, 067601 (2006).
- [47] I. A. Sergienko und E. Dagotto. *Phys. Rev. B* **73**, 094434 (2006).
- [48] Q. C. Li, S. Dong und J. M. Liu. *Phys. Rev. B* **77**, 054442 (2008).
- [49] I. E. Dzyaloshinskii. *Sov. Phys. JETP* **19**, 960 (1964).
- [50] T. Moriya. *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [51] H. Katsura, N. Nagaosa und A. V. Balatsky. *Phys. Rev. Letters* **95**, 057205 (2005).
- [52] J. Hu. *Phys. Rev. Letters* **100**, 077202 (2008).
- [53] S. Park, Y. J. Choi, C. L. Zhang und S. W. Cheong. *Phys. Rev. Letters* **98**, 057601 (2007).
- [54] G. Lawes, A. B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R. J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm und A. P. Ramirez. *Phys. Rev. Letters* **95**, 087205 (2005).



- [55] T. Kimura, G. Lawes und A. P. Ramirez. *Phys. Rev. Letters* **94**, 137201 (2005).
- [56] G. A. Smolenskii. *Sov. Phys. Tech. Phys.* **28**, 2152 (1958).
- [57] V. A. Vokov. *Sov. Phys. JETP* **15**, 447 (1962).
- [58] Y. N. Venevtsev und V. V. Gagulin. *Ferroelectrics* **162**, 23 (1994).
- [59] F. Sugawara, S. Iida, Y. Syono und S. Akimoto. *J. Phys. Soc. Jpn.* **25**, 1553 (1968).
- [60] T. Shishidou, N. Mikamo, Y. Uratani, F. Ishii und T. Oguchi. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S5677 (2004).
- [61] T. Yokosawa, A. A. Belik, T. Asaka, K. Kimoto, E. Takayama-Muromachi und Y. Matsui. *Phys. Rev. B* **77**, 024111 (2008).
- [62] J. Y. Son und Y. H. Shin. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 062902 (2008).
- [63] S. V. Kizelev, R. P. Ozerov und G. S. Zhdanov. *Sov. Phys. – Dokl.* **145**, 1255 (1962).
- [64] S. M. Skinner. *IEEE Trans. Parts, Mater. Packaging* **6**, 68 (1970).
- [65] F. Kubel und H. Schmid. *Acta Crystallogr. B* **46**, 698 (1990).
- [66] B. B. van Aken, T. T. M. Palstra, A. Filippetti und N. A. Spaldin. *Nature Materials* **3**, 164 (2004).
- [67] C. Ederer und N. A. Spaldin. *Nature Materials* **3**, 849 (2004).
- [68] D. V. Efremov, J. van den Brink und D. I. Khomskii. *Nature Materials* **3**, 853 (2004).
- [69] Ch. Jooss, L. Wu, T. Beetz, R. F. Klie, M. Beleggia, M. A. Schofield, S. Schramm, J. Hoffmann und Y. Zhu. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104**, 13597 (2007).
- [70] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe und H. Kitô. *Nature* **436**, 1136 (2005).
- [71] R. L. Byer und C. B. Roundy. *Ferroelectrics* **3**, 333–338 (1972).
- [72] Ch. Gerthsen und H. Vogel. *Physik*. Springer Verlag 17. Auflage (1993).
- [73] S. Jodlauk. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2005).
- [74] SFB 608. Finanzierungsantrag 2005-2008 (2004).
- [75] K. Schmid-Rausch. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2003).
- [76] A. R. von Hippel. *Dielectric Materials and Applications*. Ed. Cambridge, M.I.T. Press (1954).
- [77] B. Kläser. Diplomarbeit, Universität zu Köln (1994).
- [78] C. Marx. Diplomarbeit, Universität zu Köln (1996).
- [79] R. P. Lowndes und D. H. Martin. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 308**, 473 (1969).
- [80] C. Andeen, J. Fontanella und D. Schuele. *Rev. Sci. Instr.* **41**, 1573 (1970).
- [81] C. Andeen, J. Fontanella und D. Schuele. *Phys. Rev.* **B2**, 5068 (1970).
- [82] C. Andeen, J. Fontanella und D. Schuele. *J. Appl. Phys.* **42**, 2216 (1971).
- [83] P. Preu. Dissertation, Universität zu Köln (1982).
- [84] E. Breidenbach. Dissertation, Universität zu Köln (1996).
- [85] H. Schneeberger. Dissertation, Universität München (1992).
- [86] C. Hanebeck. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2002).
- [87] Th. Zabel. Dissertation, Universität zu Köln (2004).
- [88] I. Klassen. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2006).

- [89] J. Rohrkamp. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2007).
- [90] Keithley. *Low Level Measurements Handbook* 6. Auflage (2004).
- [91] Ch. Zobel. Dissertation, Universität zu Köln (2002).
- [92] S. Foner. *Rev. Sci. Instrum.* **30**, 548–557 (1959).
- [93] S. Foner. *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 1181–1183 (1974).
- [94] R.P. Guertin und S. Foner. *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 863–864 (1974).
- [95] S. Foner. *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 1425–1426 (1975).
- [96] R. Bachmann, F.J. DiSalvo Jr., T.H. Geballe, R.L. Greene, R.E. Howard, C.N. King, H.C. Kirsch, K.N. Lee, R.E. Schwall, H.-U. Thomas und R.B. Zubeck. *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 205 (1972).
- [97] M. Kriener. Dissertation, Universität zu Köln (2005).
- [98] H. Hartmann. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2005).
- [99] N. Hollmann. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2006).
- [100] O. Heyer. Dissertation, Universität zu Köln (in Vorbereitung).
- [101] W. Ackermann. *Ann. Physik* **351**, 197 (1915).
- [102] V. V. Gladkii und I. S. Zheludev. *Kristallografiya* **10**, 50 (1965).
- [103] Sidney B. Lang. *Physical Review B* **4**, 3603 (1971).
- [104] D. Schultze, K. Th. Wilke und Ch. Waligora. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **352**, 184–191 (1967).
- [105] H. Ehrenberg, H. Weitzel, C. Heid, H. Fuess, G. Wltschek, T. Kroener, J. van Tol und M. Bonnet. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 3189 (1997).
- [106] H. Weitzel. *Z. Kristallogr.* **144**, 238–258 (1976).
- [107] G. Lautenschläger, H. Weitzel, T. Vogt, R. Hock, A. Böhm, M. Bonnet und H. Fuess. *Phys. Rev. B* **48**, 6087 (1993).
- [108] A. H. Arkenbout, T. T. M. Palstra, T. Siegrist und T. Kimura. *Phys. Rev. B* **74**, 184431 (2006).
- [109] K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa und T. Arima. *Phys. Rev. Letters* **97**, 097203 (2006).
- [110] D. Meier, M. Maringer, Th. Lottermoser, P. Becker, L. Bohatý und M. Fiebig. *Phys. Rev. Letters* **102**, 107202 (2009).
- [111] D. Ülkü. *Z. Kristallogr.* **124**, 192 (1967).
- [112] C. Wilkinson und M. J. Sprague. *Z. Kristallogr.* **145**, 96 (1977).
- [113] J. F. Forsyth und C. Wilkinson. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 3073 (1994).
- [114] L. G. van Uitert, R. C. Sherwood, H. J. Williams, J. J. Rubin und W. A. Bonner. *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 1447 (1964).
- [115] R. F. Klevtsova und N. V. Belov. *Sov. Phys. Crystallogr.* **15**, 32 (1970).
- [116] G. Le Flem, R. Salmon und P. Hagenmuller. *C. R. Acad. Sc. Paris, Ser. C* **268**, 1431 (1969).
- [117] P. V. Klevtsov und R. F. Klevtsova. *J. Solid State Chem.* **2**, 278 (1970).
- [118] A. G. Anders, A. I. Zvyagin, P. S. Kalinin, E. N. Khats'ko und V. G. Yurko. *Sov. J. Low Temp. Phys.* **1**, 485 (1975).

- [119] K. G. Dergachev, M. I. Kobets und E. N. Khats'ko. *Low Temp. Phys.* **31**, 402 (2005).
- [120] L. Nyam-Ochir, H. Ehrenberg, A. Buchsteiner, A. Senyshyn, H. Fuess und D. Sangaa. *J. Magnetism and Magn. Materials* **320**, 3251–3255 (2008).
- [121] S. Albiez. Dissertation, Universität zu Köln (in Vorbereitung).
- [122] P. V. Klevtsov und R. F. Klevtsova. *Sov. Phys. Crystallogr.* **15**, 245 (1970).
- [123] A. N. Vasiliev, O. L. Ignatchik, M. Isobe und Y. Ueda. *Physical Review B* **70**, 132415 (2004).
- [124] G. J. Redhammer, G. Roth, W. Paulus, G. Andre, W. Lottermoser, G. Amthauer, W. Treutmann und B. Koppelhuber-Bitschnau. *Phys. Chem. Miner.* **28**, 337 (2001).
- [125] A. N. Vasiliev, O. L. Ignatchik, A. N. Sokolov, Z. Hiroi, M. Isobe und Y. Ueda. *Physical Review B* **72**, 012412 (2005).
- [126] Y. Sasago, M. Hase, K. Uchinokura, M. Tokunaga und N. Miura. *Physical Review B* **52**, 3533 (1995).
- [127] M. Isobe, E. Ninomiya, A. N. Vasilev und Y. Ueda. *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1423 (2002).
- [128] S. V. Streltsov, O. A. Popova und D. I. Khomskii. *Physical Review Letters* **96**, 249701 (2006).
- [129] E. Baum, W. Treutmann, M. Behruzi, W. Lottermoser und G. Amthauer. *Z. Kristallogr.* **183**, 273 (1988).
- [130] O. Ballet, J. M. D. Coey, G. Fillion, A. Ghose, A. Hewat und J. R. Regnard. *Phys. Chem. Minerals* **16**, 672 (1989).
- [131] A. Komarek. Dissertation, Universität zu Köln (2009).
- [132] S. V. Streltsov und D. I. Khomskii. *Phys. Rev. B* **77**, 064405 (2008).
- [133] W. Zhang, W. M. Saslow und M. Gabay. *Phys. Rev. B* **44**, 5129 (1991).
- [134] M. Behruzi, T. Hahn, C. T. Prewitt und K. Baldwin. *Acta Crystallogr. A* **40** (Suppl.), C-247 (1984).
- [135] G. J. Redhammer und G. Roth. *Z. Kristallogr.* **217**, 63–72 (2002).
- [136] W. Lottermoser, G. Redhammer, K. Forcher, G. Amthauer, W. Paulus und G. André. *Z. Kristallogr.* **213**, 101–107 (1998).
- [137] M. Baum. Diplomarbeit, Universität zu Köln (2009).
- [138] V. A. Koptsik. *Shubnikov groups* [in Russian]. Izd. Mosk. Universiteta, Moscow (1966).
- [139] Th. Hahn, Herausgeber. *Int. Tables for Crystallography* Band A. Kluwer Academic Publishers 5. Auflage (2002).
- [140] A. A. Gorbatshevich, Y. V. Kopaev und V. V. Tugushev. *Sov. Phys. JETP* **58**, 643 (1983).
- [141] D. G. Sannikov. *J. Exp. Theor. Phys.* **84**, 293 (1997).
- [142] M. Baum. Dissertation, Universität zu Köln (in Vorbereitung).
- [143] G. J. Redhammer und G. Roth. *Z. Kristallogr.* **219**, 278–294 (2004).
- [144] G. Nénert, M. Isobe, C. Ritter, O. Isnard, A. N. Vasiliev und Y. Ueda. *Phys. Rev. B* **79**, 064416 (2009).

- [145] S. Jodlauk, P. Becker, J. A. Mydosh, D. I. Khomskii, T. Lorenz, S. V. Streltsov, D. C. Hezel und L. Bohatý. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 432201 (2007).
- [146] S. Ghose, C. Wan und F. P. Okamura. *Am. Mineralogist* **72**, 375–381 (1987).
- [147] G. Durand, S. Vilminot, P. Rabu, A. Derory, J. P. Lambour und E. Ressouche. *J. Sol. State Chem.* **124**, 374–380 (1996).
- [148] A. Wiedenmann und J. R. Regnard. *Sol. State Comm.* **57**, 499–504 (1986).
- [149] J. M. D. Coey und S. Ghose. *Sol. State Comm.* **53**, 143–145 (1985).
- [150] G. J. Redhammer, G. Roth, W. Treutmann, W. Paulus, G. André, C. Pietzonka und G. Amthauer. *J. Sol. State Chem.* **181**, 3163–3176 (2008).
- [151] Th. Seidler. Dissertation, Universität zu Köln (in Vorbereitung).
- [152] G. J. Redhammer, G. Roth und G. Amthauer. *Acta Cryst. C* **64**, I97–I102 (2008).
- [153] G. Nénert, C. Ritter, M. Isobe, O. Isnard, A. N. Vasiliev und Y. Ueda. *Phys. Rev. B* **80**, 024402 (2009).
- [154] G. J. Redhammer, G. Roth, W. Treutmann, M. Hoelzel, W. Paulus, G. André, C. Pietzonka und G. Amthauer. *J. Sol. State Chem.* **182**, 2374–2384 (2009).
- [155] Kommunikation mit D. I. Khomskii.
- [156] B. Reuter, E. Riedel, P. Hug, D. Arndt, U. Geisler und J. Behnke. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **369**, 306 (1969).
- [157] R. Plumier und M. Sougi. *Solid State Comm.* **64**, 53–55 (1987).
- [158] R. Plumier und M. Sougi. *Physica B* **155**, 315–319 (1989).
- [159] H. Mamiya und M. Onoda. *Solid State Comm.* **95**, 217–221 (1995).
- [160] H. Mamiya, M. Onoda, T. Furubayashi, J. Tang und I. Nakatani. *J. Appl. Phys.* **81**, 5289 (1997).
- [161] N. Büttgen, A. Krimmel, A. Loidl, M. Klemm, S. Horn, D. R. Noakes, E. Schreier und G. M. Kalvius. *Physica B* **312**, 703 (2002).
- [162] S. H. Lee, D. Louca, H. Ueda, S. Park, T. J. Sato, M. Isobe, Y. Ueda, S. Rosenkranz, P. Zschack, J. Íñiguez, Y. Qiu und R. Osborn. *Phys. Rev. Letters* **93**, 156407 (2004).
- [163] P. Pfalzer. Dissertation, Universität Augsburg (2004).
- [164] O. Tchernyshyov. *Phys. Rev. Letters* **93**, 157206 (2004).
- [165] K. Adachi, T. Suzuki, K. Kato, K. Osaka, M. Takata und T. Katsufuji. *Phys. Rev. Letters* **95**, 197202 (2005).
- [166] Z. Zhang, D. Louca, A. Visinoiu, S. H. Lee, J. D. Thompson, T. Proffen, A. Llobet, Y. Qiu, S. Park und Y. Ueda. *Phys. Rev. B* **74**, 014108 (2006).
- [167] S. Blanco-Canosa, F. Rivadulla, V. Pardo, D. Baldomir, J. S. Zhou, M. García-Hernández, M. A. López-Quintela, J. Rivas und J. B. Goodenough. *Phys. Rev. Letters* **99**, 187201 (2007).
- [168] T. Suzuki, M. Katsumura, K. Taniguchi, T. Arima und T. Katsufuji. *Phys. Rev. Letters* **98**, 127203 (2007).
- [169] J. Rohrkamp. Dissertation, Universität zu Köln (in Vorbereitung).
- [170] G. B. Jensen und O. V. Nielsen. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**, 409 (1974).
- [171] R. Tackett, G. Lawes, B. C. Melot, M. Grossman, E. S. Toberer und R. Seshadri. *Phys. Rev. B* **76**, 024409 (2007).

- 
- [172] K. S. Aleksandrov, A. T. Anistratov, S. V. Melnikova, P. V. Klevtsov, A. I. Kruglik und V. N. Voronov. *phys. stat. sol. (a)* **67**, 377 (1981).
- [173] A. von Hippel. *Review of Modern Physics* **22**, 221 (1950).
- [174] M. E. Drougard und D. R. Young. *Phys. Rev.* **95**, 1152 (1954).
- [175] R. P. Lowndes. *J. Phys. C (Solid State Phys.) Ser. 2* **2**, 1595 (1969).



# Anhang A

## Spinelle

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden einige dielektrische und magnetische Messungen an polykristallinen Spinellproben der Zusammensetzung  $MV_2O_4$  mit  $M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cd}$  durchgeführt. Eine dieser Verbindungen ( $\text{CdV}_2\text{O}_4$ ) konnte als ferroelektrisch identifiziert werden. Die Ergebnisse sollen hier nur dokumentiert werden; für Informationen zu strukturellen und physikalischen Eigenschaften dieser Substanzen sei auf [156–169] verwiesen. Aus messtechnischer Sicht ergibt sich eine Relevanz der durchgeführten Messungen für die vorliegende Arbeit: Da es sich bei den untersuchten Präparaten um polykristalline gepresste Pellet-Proben handelt, kann anhand der Ergebnisse festgehalten werden, dass zumindest qualitativ aussagekräftige Pyrostrom- und Kapazitätsmessungen auch an solchen Proben durchgeführt werden können. Warum die in Kapitel 5.2 beschriebenen Hochtemperaturkapazitätsmessungen an polykristallinen Proben ein unbefriedigendes Ergebnis liefern, ist allerdings unklar.

### A.1 $\text{MgV}_2\text{O}_4$

An einem polykristallinen Präparat  $\text{MgV}_2\text{O}_4$  mit einer kontaktierten Oberfläche von etwa  $20 \text{ mm}^2$  und einer Dicke von etwa 1 mm wurden Kapazitäts- und Pyrostrommessungen durchgeführt (Siehe die Abbildungen A.1 und A.2). Die Kapazitätsmessungen zeigen keine Magnetfeldabhängigkeit und außer einem starken Anstieg oberhalb etwa 45 K keine Anomalien. Die Abkühl-Strommessungen mit anliegender Polungsspannung zeigen oberhalb etwa 25 K durch elektrische Leitfähigkeit verursachte konstant durch die Probe fließende Ströme. Die anschließenden Aufheizmessungen ohne anliegende Spannung zeigen keinen Effekt außer dem Abfließen „getrappter“ Ladungsträger<sup>1</sup> oberhalb etwa 23 K. Eine Magnetfeldabhängigkeit ist auch in diesen Messungen nicht zu beobachten.

### A.2 $\text{ZnV}_2\text{O}_4$

An einem polykristallinen Präparat  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  mit einer kontaktierten Oberfläche von etwa  $20 \text{ mm}^2$  und einer Dicke von etwa 0.8 mm wurden Kapazitäts- und Pyrostrommessungen durchgeführt (Siehe die Abbildungen A.3 und A.4). Die Kapazitätsmessungen zeigen einen Anstieg zwischen 0 K und etwa 20 K und einen weiteren Anstieg oberhalb etwa 80 K. Das Plateau zwischen 20 K und 80 K weist eine leicht hysteretische Anomalie bei etwa 50 K auf. Eine Magnetfeldabhängigkeit ist kaum zu erkennen. Die Abkühl-Strommessungen mit

---

<sup>1</sup>Siehe Kapitel 4.4.5.

anliegender Polungsspannung zeigen oberhalb etwa 45 K durch elektrische Leitfähigkeit verursachte konstant durch die Probe fließende Ströme. Die anschließenden Aufheizmessungen ohne anliegende Spannung zeigen keinen Effekt außer dem Abfließen „getrappter“ Ladungsträger<sup>2</sup>. Die leichten Anomalien knapp unterhalb 50 K sind vermutlich durch einen leicht begünstigten Ladungsträgerabfluss in der Nähe der in den Kapazitätsdaten beobachteten Anomalie verursacht. Da in den Abkühlmessungen an dieser Stelle kein Effekt zu erkennen ist, können sie nicht durch probeninterne Ladungsverschiebungen verursacht sein. Eine Magnetfeldabhängigkeit ist in den Strommessungen nicht zu beobachten.

### A.3 $\text{MnV}_2\text{O}_4$

An einem polykristallinen Präparat  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  mit einer kontaktierten Oberfläche von etwa  $20 \text{ mm}^2$  und einer Dicke von etwa 0.8 mm wurden Kapazitäts- und Pyrostrommessungen durchgeführt (Siehe die Abbildungen A.5 bis A.8.). Die Kapazitätsmessungen zeigen unterhalb einer zwischen 55 K und 60 K liegenden Übergangstemperatur ein komplexes hysteretisches und magnetfeldabhängiges Verhalten. Im Bereich der Hysterese bei 50 K wurde dieses Verhalten anhand von Magnetfeldsweeps untersucht (Siehe Abbildung A.6.). Die Magnetfeldabhängigkeit und das hysteretische Verhalten der gemessenen Kapazität werden hier bestätigt. Die Abkühl-Strommessungen mit anliegender Polungsspannung zeigen unabhängig vom anliegenden Magnetfeld keinen eindeutig erkennbaren Effekt. In den anschließend durchgeführten Aufheizmessungen ohne anliegende Spannung sind kleine Anomalien zu erkennen, deren magnetfeldabhängige Lage mit der Lage der in den Kapazitätsmessungen beobachteten Anomalien übereinstimmt. Da in den Abkühlmessungen an diesen Stellen keine Effekte zu erkennen sind, können sie nicht durch probeninterne Ladungsverschiebungen verursacht sein, sondern sind vermutlich durch einen leicht begünstigten Abfluss „getrappter“ Ladungsträger in der Nähe der in den Kapazitätsdaten beobachteten Anomalien verursacht.

### A.4 $\text{CdV}_2\text{O}_4$

An einem polykristallinen Präparat  $\text{CdV}_2\text{O}_4$  mit einer kontaktierten Oberfläche von etwa  $18 \text{ mm}^2$  und einer Dicke von etwa 1 mm wurden Kapazitäts- und Pyrostrommessungen durchgeführt (Siehe die Abbildungen A.9, A.11 und A.12.). Außerdem wurden an dieser Substanz magnetische Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt (Siehe Abbildung A.10.). In den Kapazitätsmessungen ist eine deutliche, scharfe Anomalie bei etwa 34 K zu erkennen, die keine Magnetfeldabhängigkeit aufweist. Ein weiterer, sehr schwacher leicht hysteretischer Effekt tritt bei etwa 97 K auf. Die Suszeptibilitätsdaten zeigen bei 34 K einen Knick und bei 97 K ebenfalls eine leicht hysteretische Anomalie. Eine weitere leicht hysteretische Anomalie ist in den Suszeptibilitätsdaten bei etwa 50 K zu erkennen. Die Abkühl-Strommessungen mit anliegender Polungsspannung zeigen oberhalb etwa 70 K durch elektrische Leitfähigkeit verursachte konstant durch die Probe fließende Ströme. Bei 34 K tritt eine deutliche, scharfe, magnetfeldunabhängige Anomalie auf. Beim weiteren Abkühlen sinkt der Strom betragsmäßig ab, wechselt sein Vorzeichen und verschwindet schließlich vollständig. Eine Umpolbarkeit durch Invertieren der Polungsspannung ist gegeben. Die anschließenden Aufheizmessungen ohne angelegte Spannung zeigen im Wesentlichen einen bezüglich der vorangegangenen Abkühlmessungen an der Geraden  $I =$

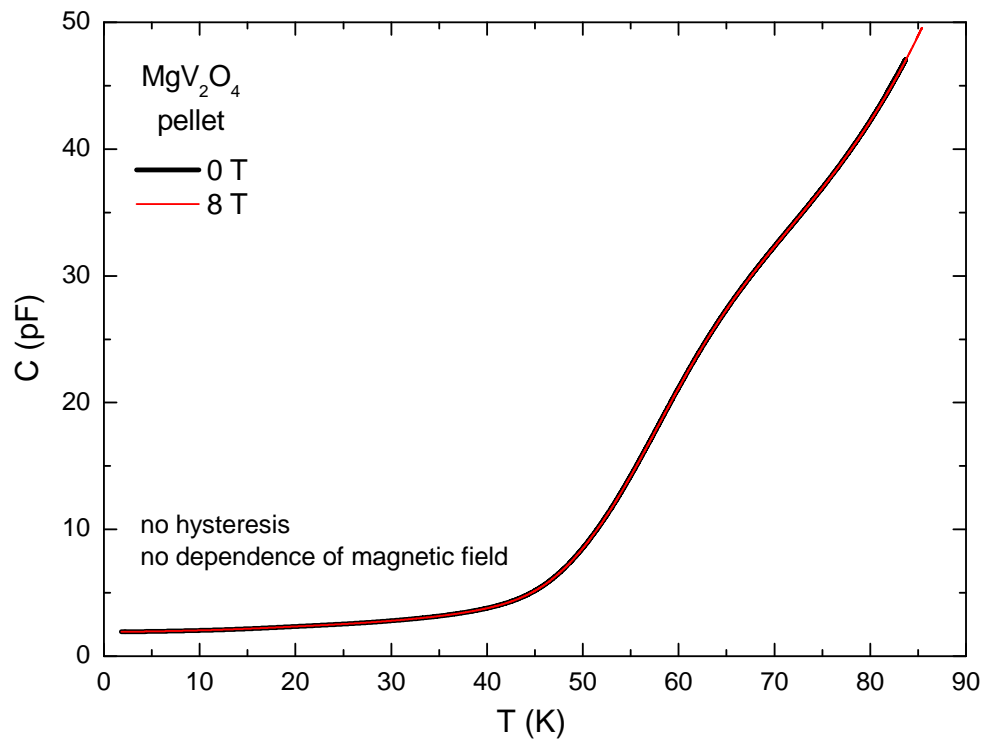
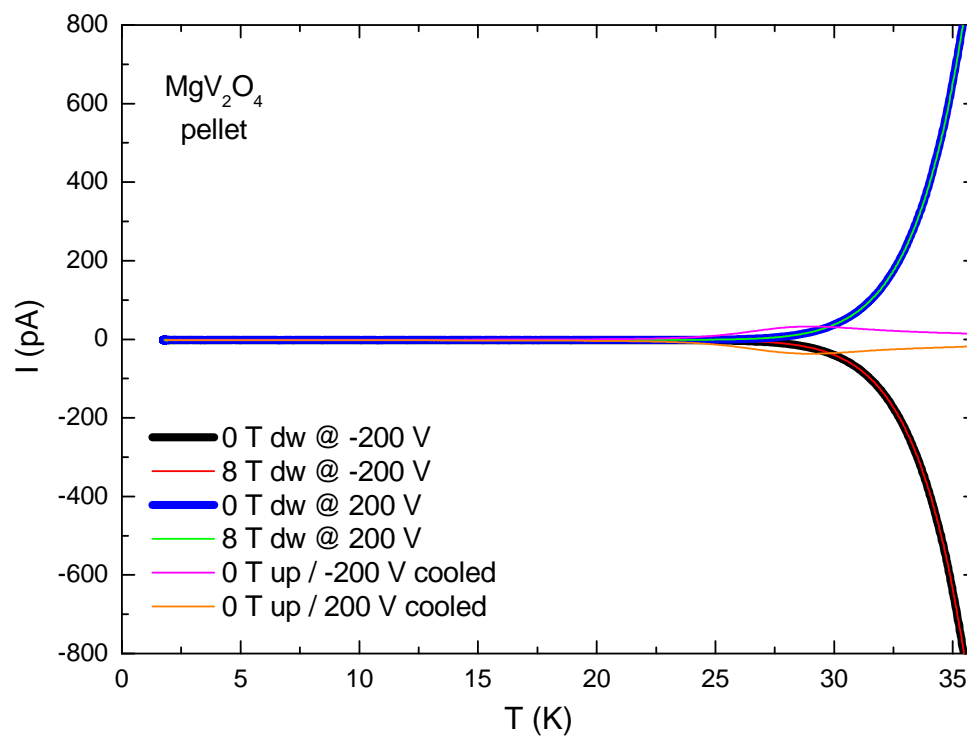
---

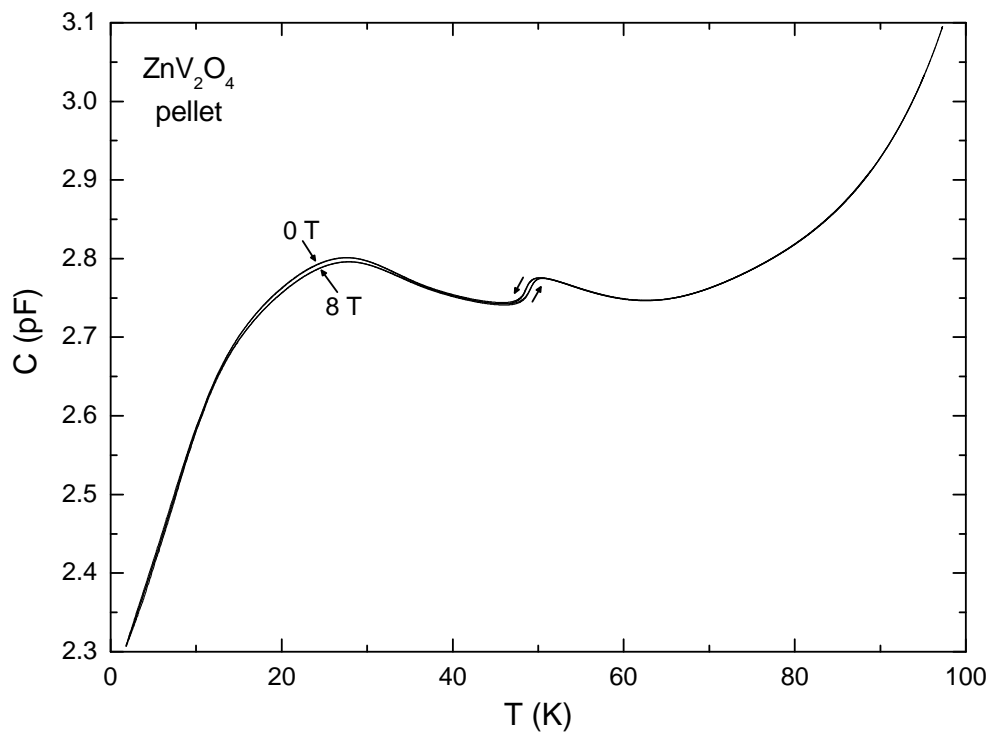
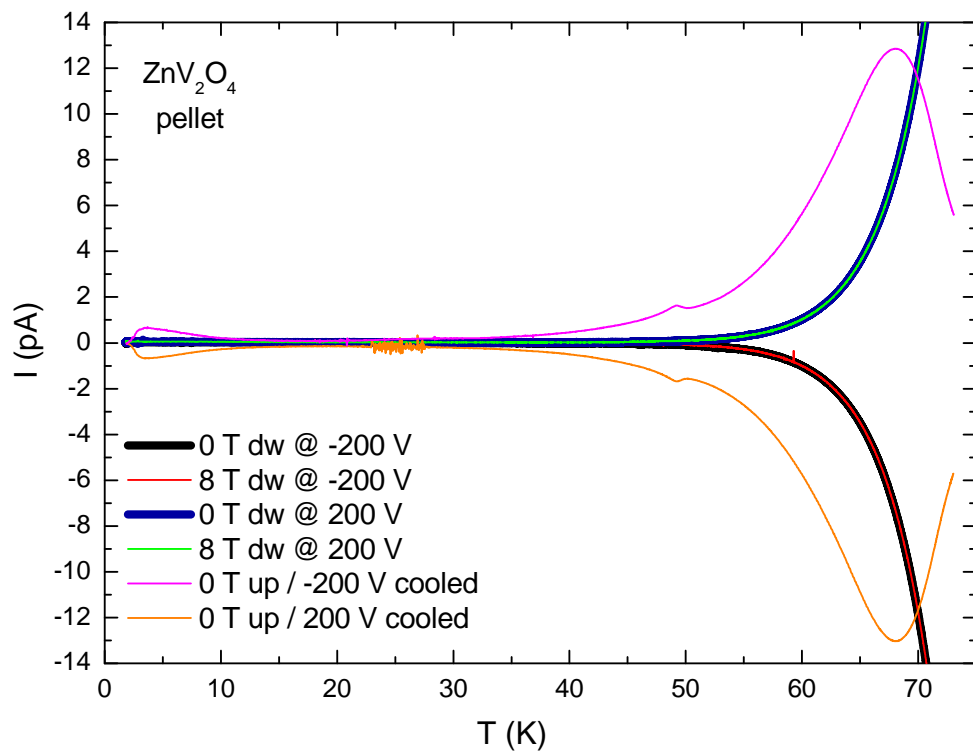
<sup>2</sup>Siehe Kapitel 4.4.5.



0 gespiegelten Verlauf, der Vorzeichenwechsel im gemessenen Strom tritt hier allerdings nicht auf. Die Umpolbarkeit durch das Invertieren der Polungsspannung wird bestätigt. Der durch Integration der Pyrostromdaten erhaltene Verlauf der elektrischen Polarisati- on ist in Abbildung A.13 gezeigt. Es gilt zu beachten, dass die ermittelten Absolutwerte aufgrund der Polykristallinität der Probe kleiner sind, als dies für eine einkristalline, in Richtung der auftretenden Polarisation orientierte Probe zu erwarten wäre. Es fällt auf, dass in der Abkühlmessung ein lokales Polarisationsmaximum bei etwa 28 K auftritt, das in der anschließenden Aufheizmessung nicht zu beobachten ist. Der Grund für dieses Ver- halten ist unklar.

Das Auftreten einer scharfen, deutlich ausgeprägten Anomalie sowohl in den Kapazitäts- messungen, als auch in den Abkühl- **und** Aufheizpyrostrommessungen charakterisiert zu- sammen mit der Umpolbarkeit durch das Invertieren der Polungsspannung die Substanz  $\text{CdV}_2\text{O}_4$  als Ferroelektrikum.

Abbildung A.1: MgV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Kapazitätsmessungen.Abbildung A.2: MgV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Pyrostrommessungen.

Abbildung A.3:  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$ : Kapazitätsmessungen.Abbildung A.4:  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$ : Pyrostrommessungen.

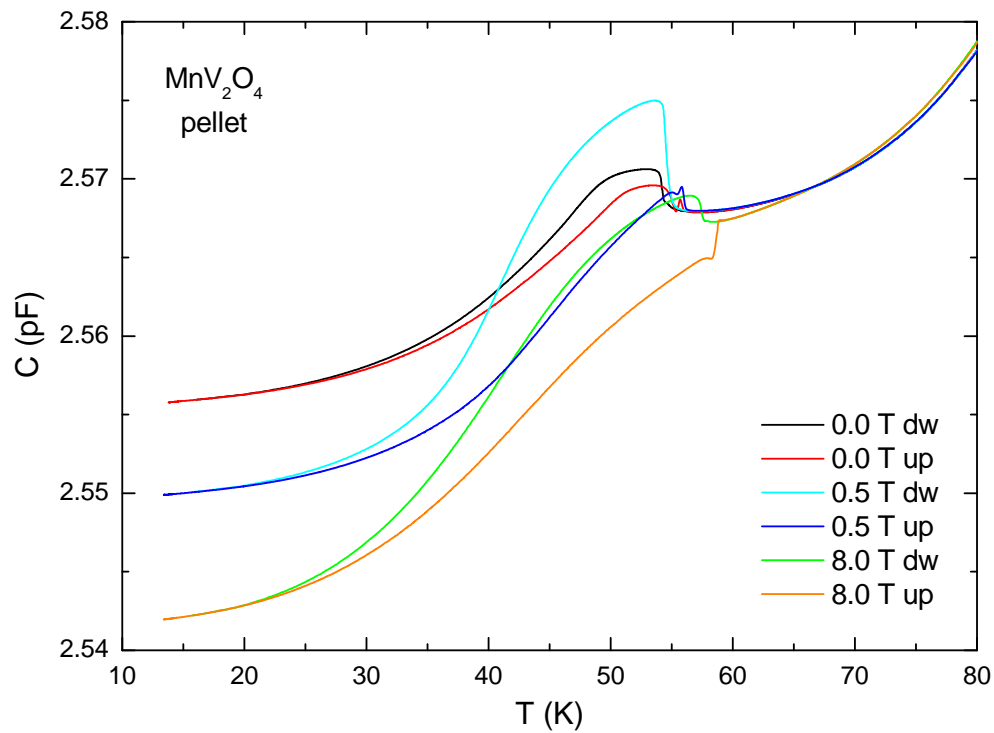


Abbildung A.5:  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ : Kapazitätsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

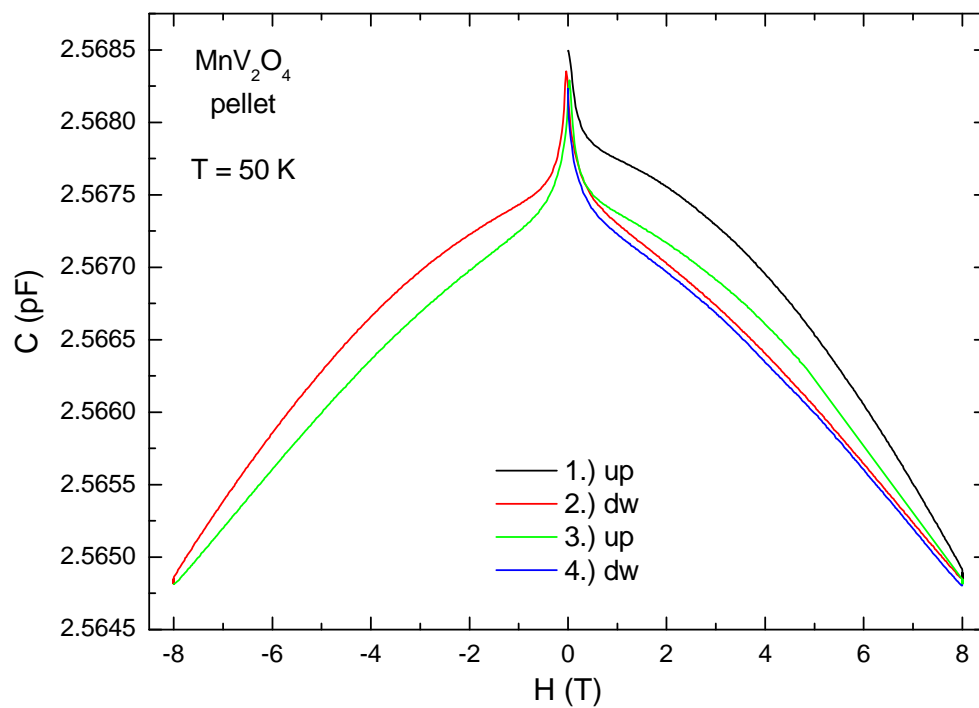
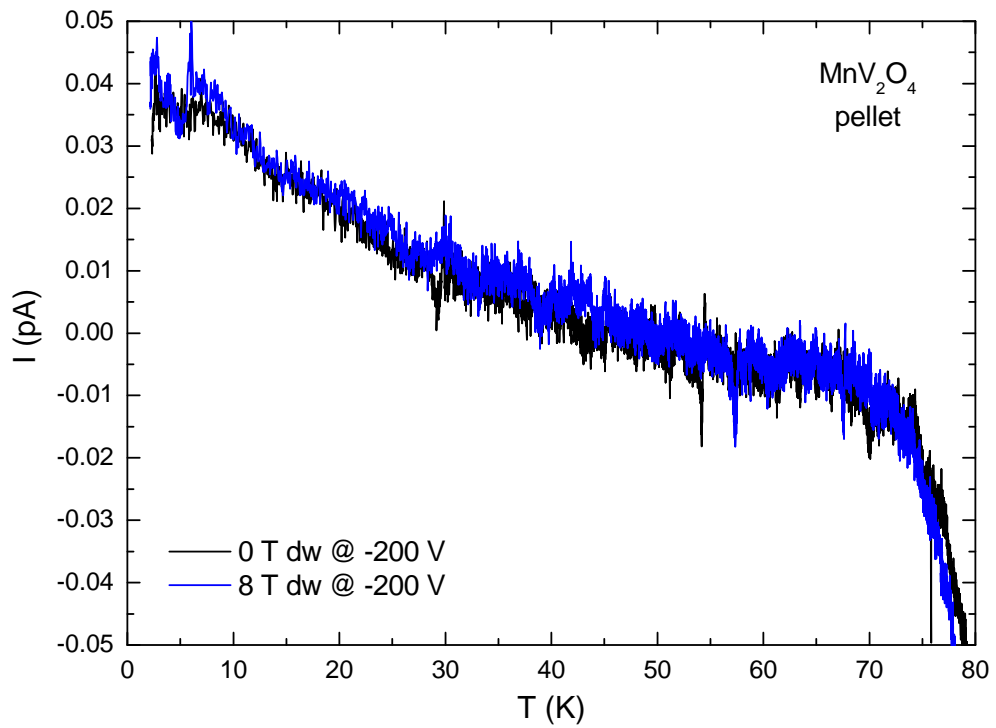
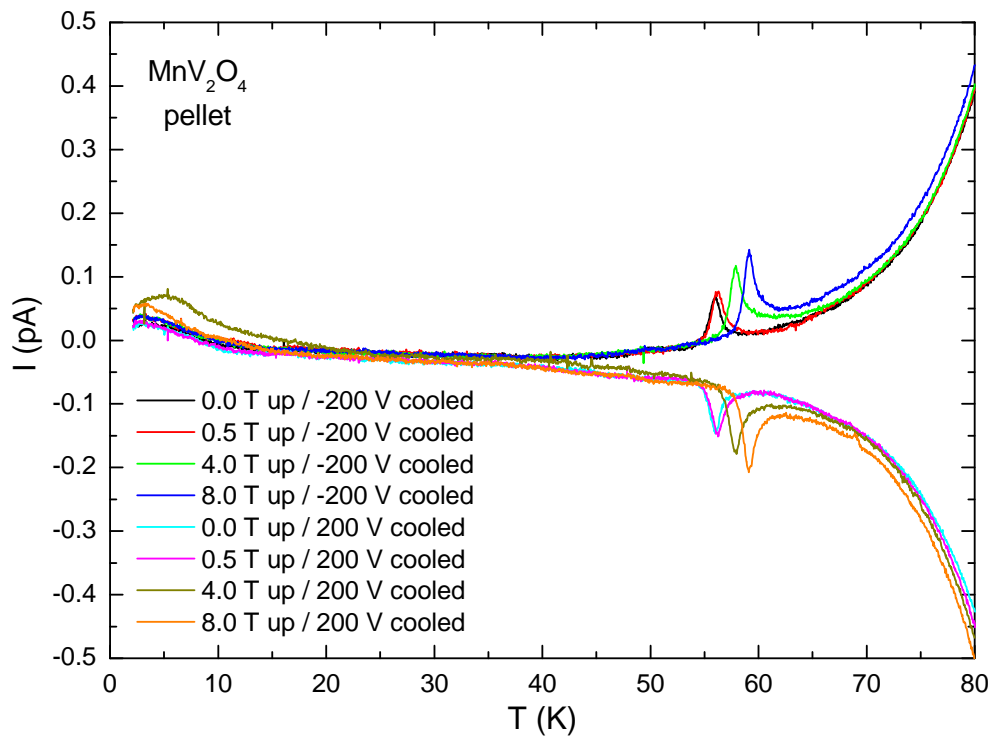
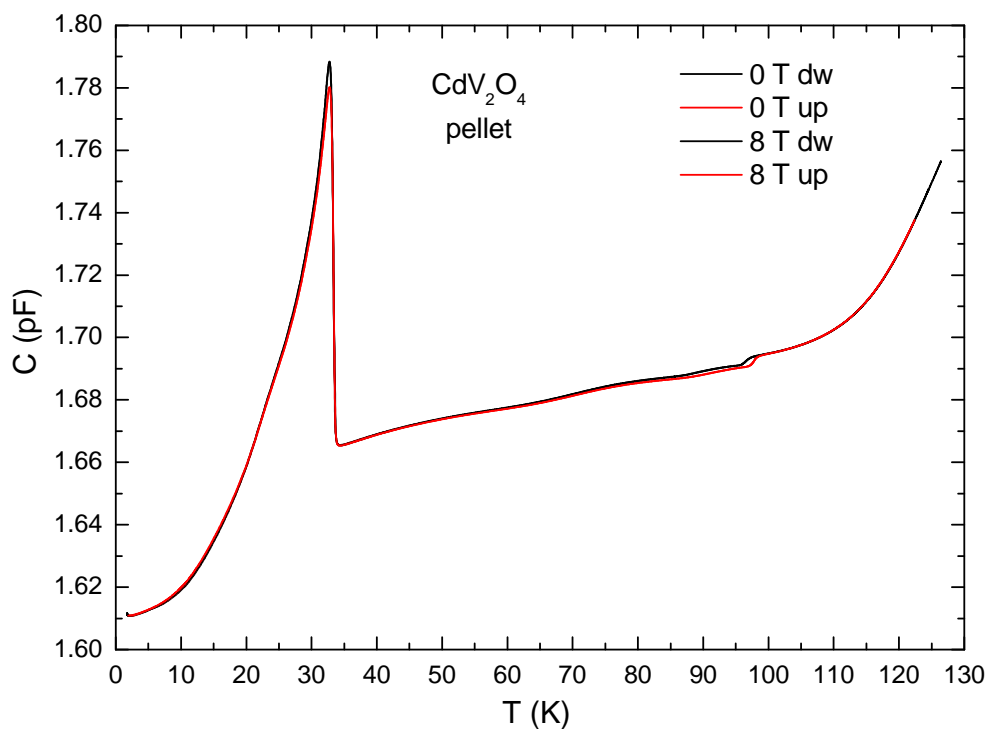
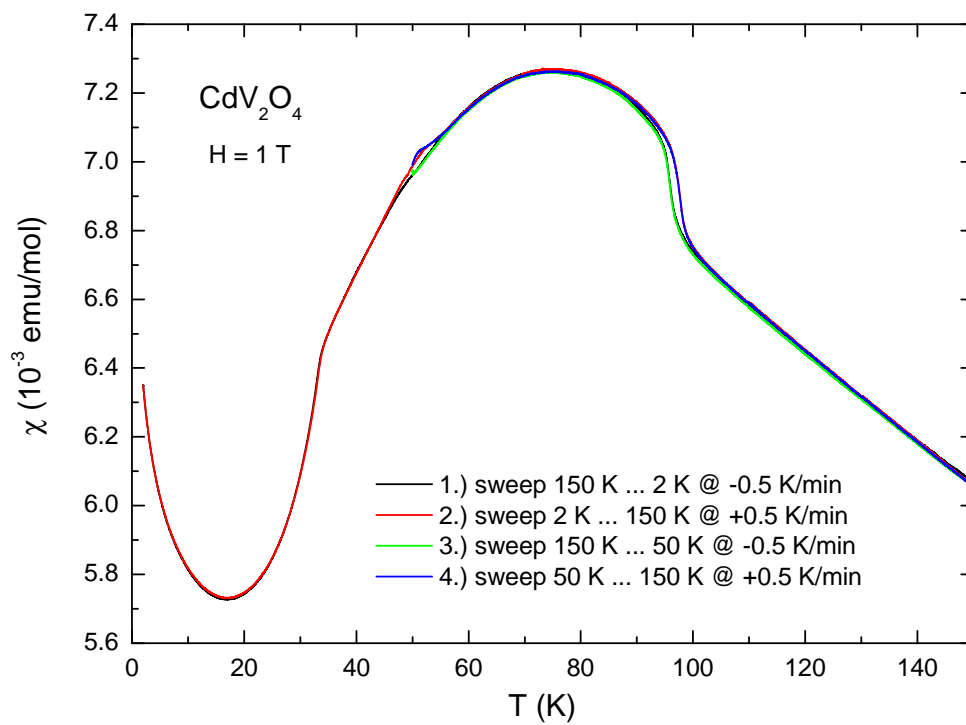
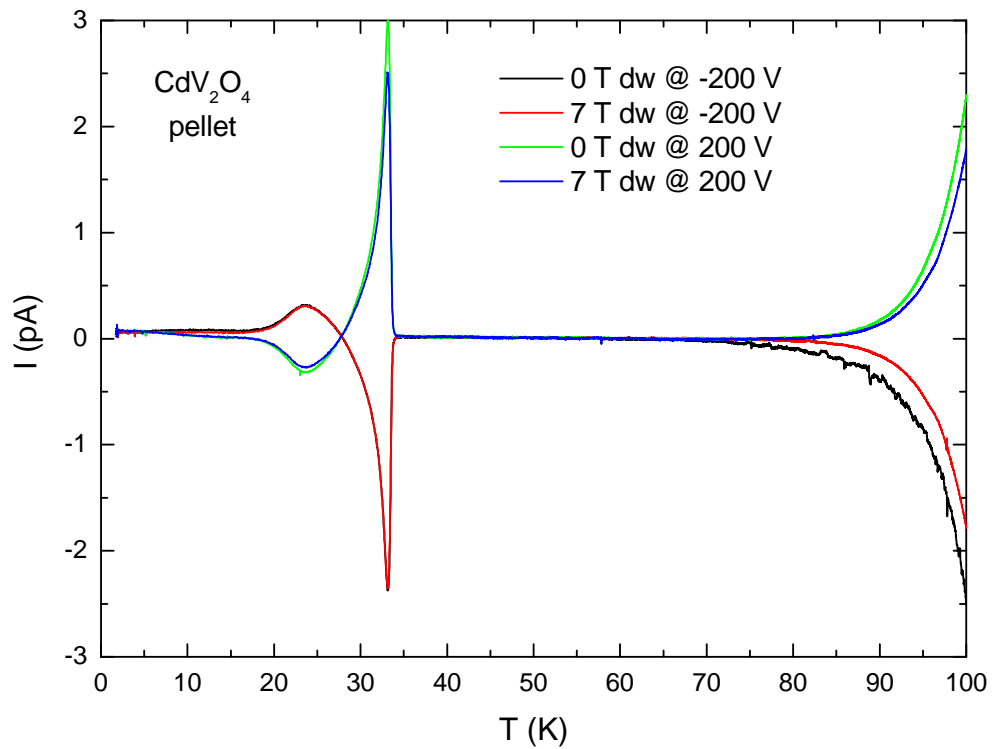
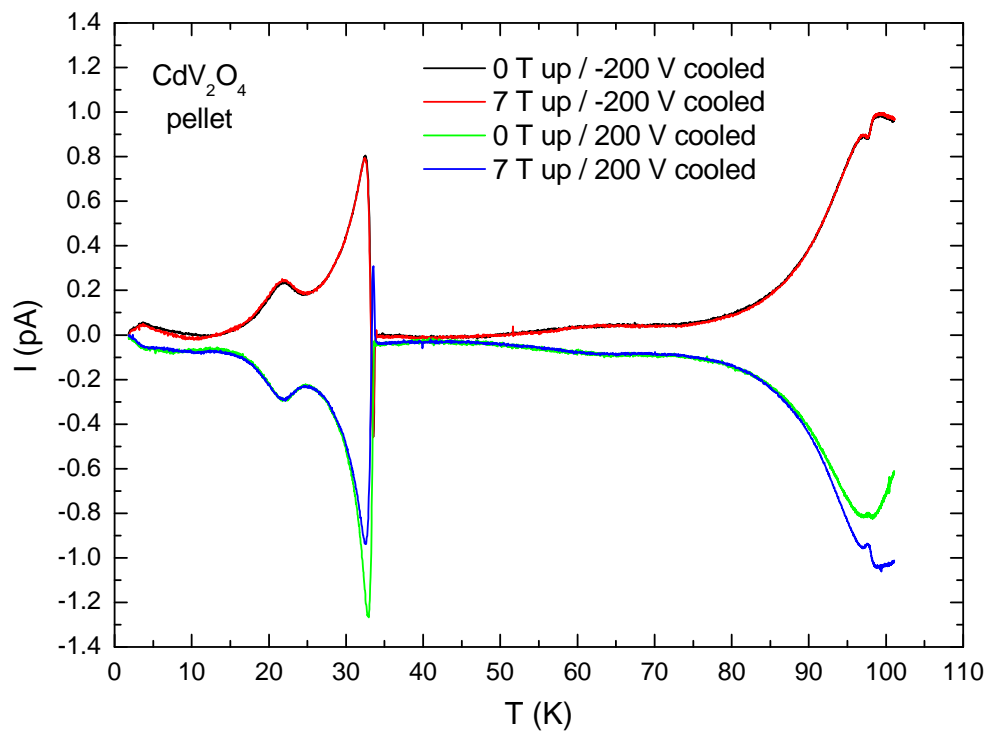
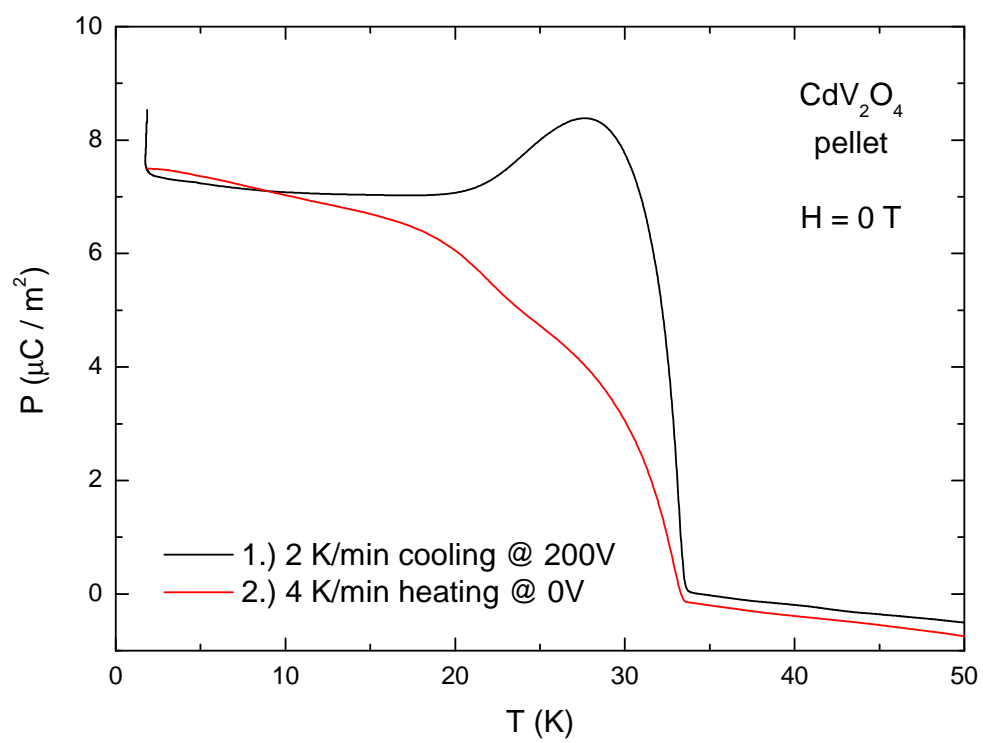


Abbildung A.6:  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ : Kapazitätsmessungen in Abhängigkeit vom Magnetfeld.

Abbildung A.7:  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ : Abkühl-Pyrostrommessungen.Abbildung A.8:  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ : Aufheiz-Pyrostrommessungen.

Abbildung A.9:  $\text{CdV}_2\text{O}_4$ : Kapazitätsmessungen.Abbildung A.10:  $\text{CdV}_2\text{O}_4$ : Magnetische Suszeptibilitätsmessungen.

Abbildung A.11:  $\text{CdV}_2\text{O}_4$ : Abkühl-Pyrostrommessungen.Abbildung A.12:  $\text{CdV}_2\text{O}_4$ : Aufheiz-Pyrostrommessungen.



**Abbildung A.13:**  $\text{CdV}_2\text{O}_4$ : Aus den Pyrostrommessungen durch Integration erhaltene elektrische Polarisation.



## Anhang B

# Weitere untersuchte Substanzen

Neben den im Hauptteil beschriebenen Substanzen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit einige weitere Verbindungen auf potentiell multiferroisches oder magnetoelektrisches Verhalten hin untersucht. Die folgenden Substanzen zeigten keinen der gesuchten Effekte:

- $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{Fo}_8$  (Einkristalle, Fo = Formiat)
- $\text{Bet}_3 \cdot 2\text{MnCl}_2$  (Einkristalle, Bet = Betain)
- $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (Einkristalle)
- $\text{FeBO}_3$  (Einkristalle)
- $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$  (Einkristalle)
- $\text{Rb}(\text{VO})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  (Einkristalle)
- $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (polykristallin)

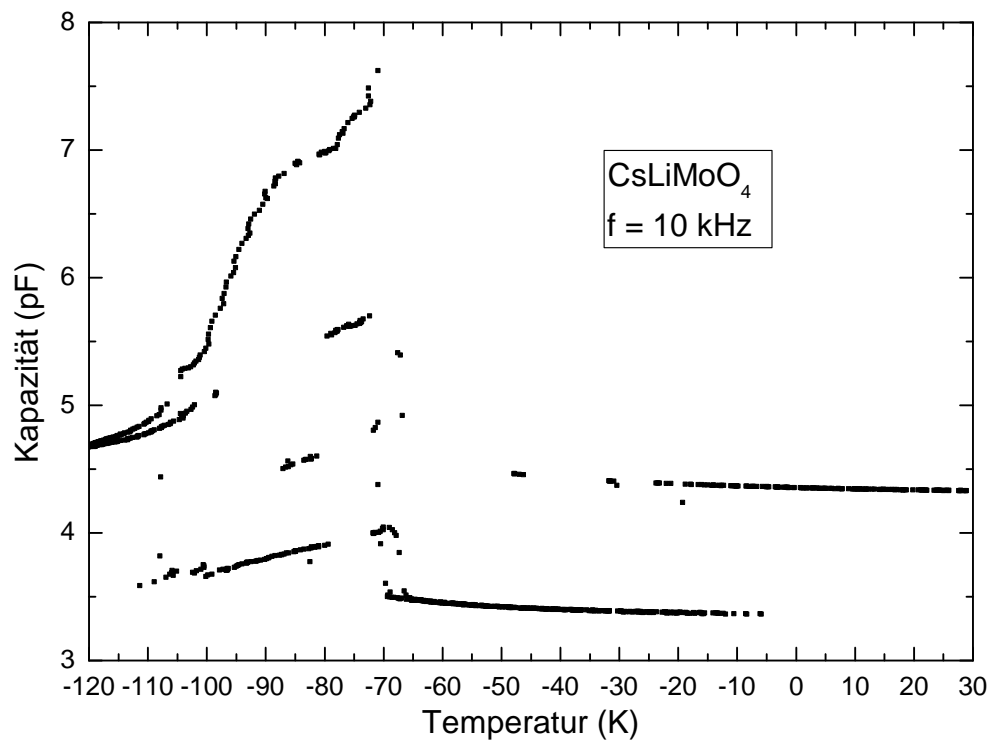
Dielektrische Untersuchungen an einem (001)-Präparat  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$  zeigten eine deutliche magnetfeldabhängige Anomalie der Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_{33}$  im Bereich des in dieser Verbindung bei 41 K auftretenden ferrimagnetischen Phasenübergangs [170]. Dieses Verhalten deutet auf das Auftreten eines magnetobielektrischen Effekts  $\gamma_{ijk}$  (siehe Kapitel 2.4) hin. Da kurz nach der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Charakterisierung der erwähnte Effekt in  $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$  von einer anderen Arbeitsgruppe beschrieben wurde [171], wurde diese Verbindung nicht weiter untersucht.



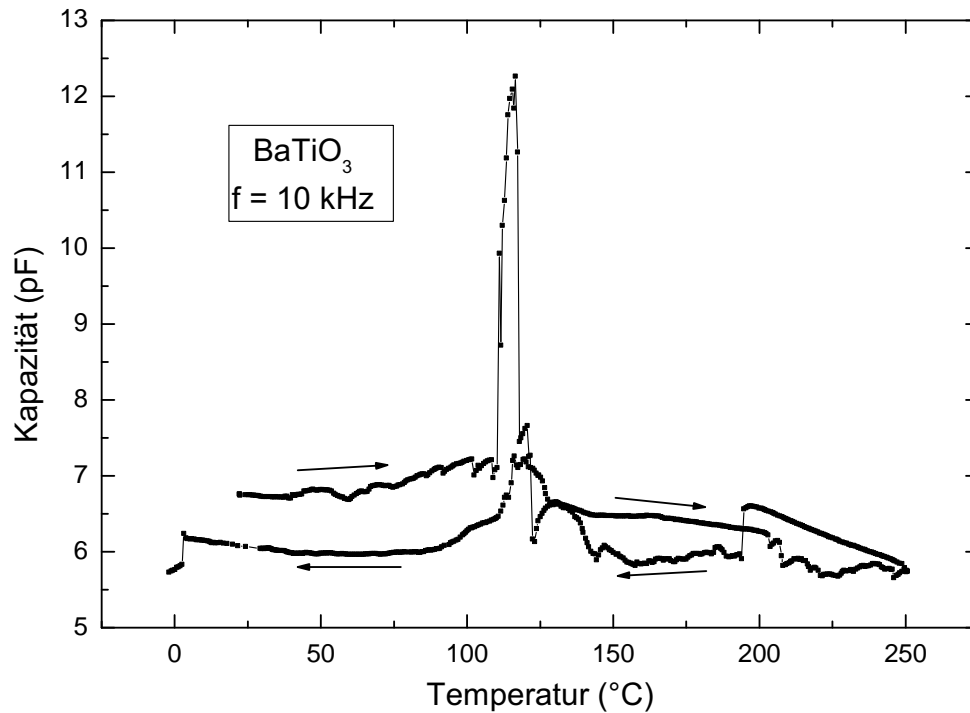
## Anhang C

# Hochtemperaturkapazitätstestmessungen

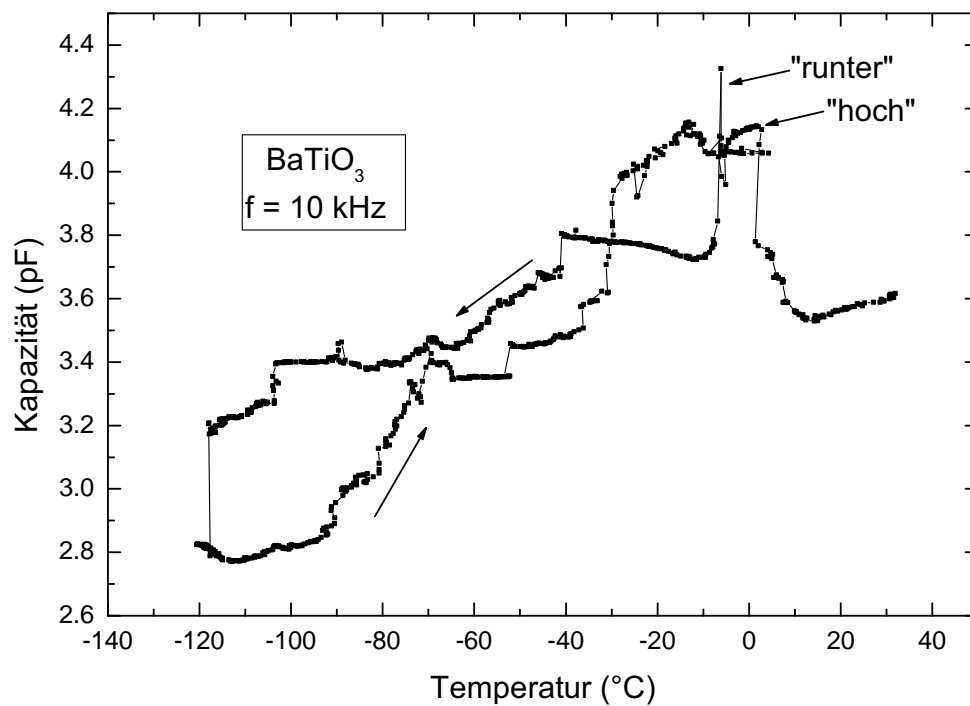
Dieser Teil des Anhangs soll mit einigen Messungen begonnen werden, die im Institut für Kristallographie an der Anlage zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten durchgeführt wurden. Nähere Erläuterungen finden sich in Kapitel 5.2.



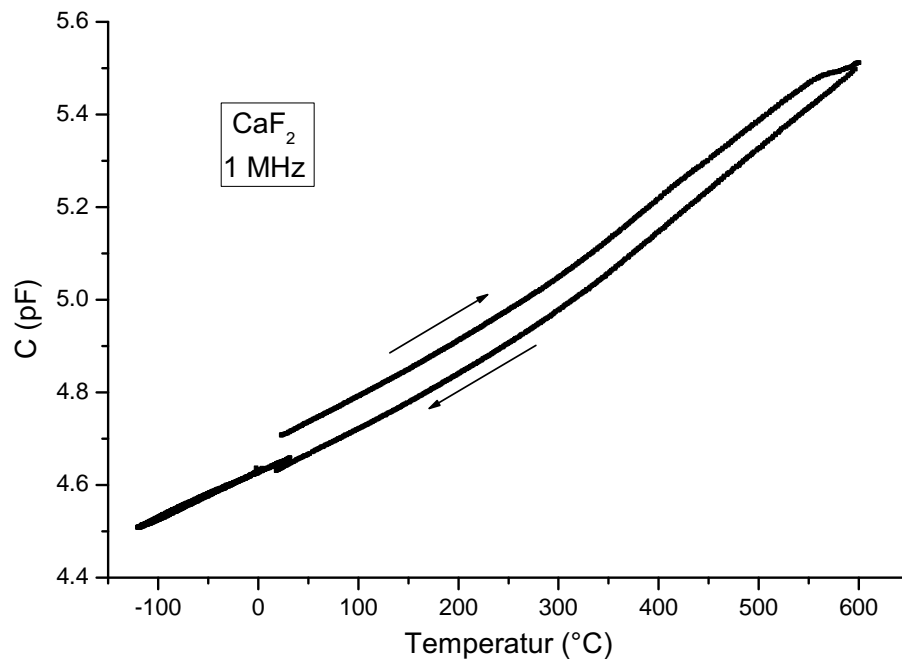
**Abbildung C.1:** Testmessung an CsLiMoO<sub>4</sub> vor Durchführung der Optimierungsmaßnahmen. Ein zu erwartender ferroelektrischer Phasenübergang [172] ist zwar zu erahnen, die Messung ist aber von Sprüngen durchsetzt.



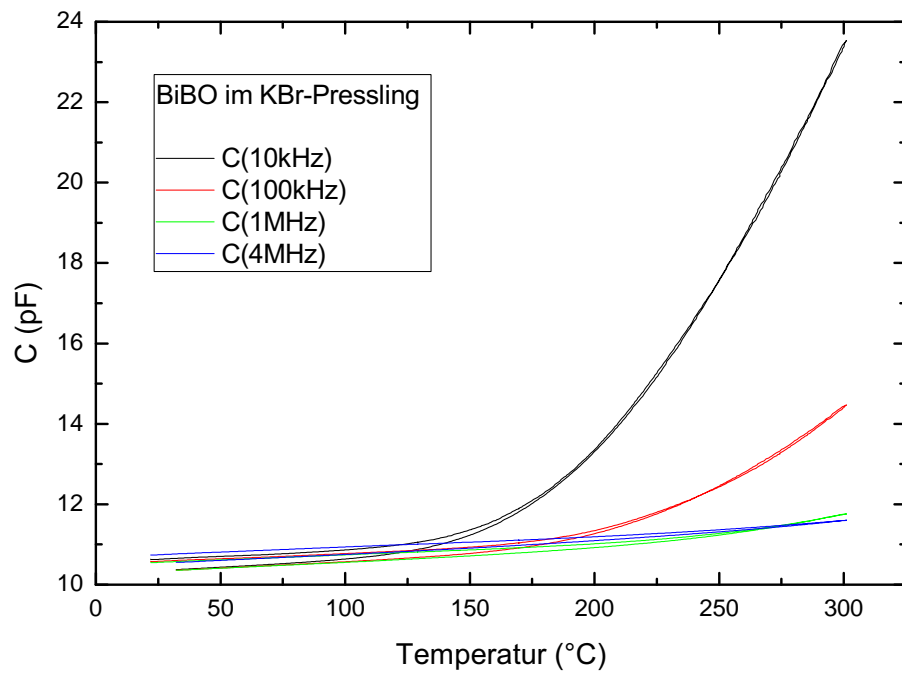
**Abbildung C.2:** Testmessung an BaTiO<sub>3</sub> im Temperaturbereich 0°C bis 250°C vor Durchführung der Optimierungsmaßnahmen. Der bei 120°C zu erwartende ferroelektrische Phasenübergang [173,174] ist deutlich zu erkennen, die Messung ist aber von Sprüngen durchsetzt.



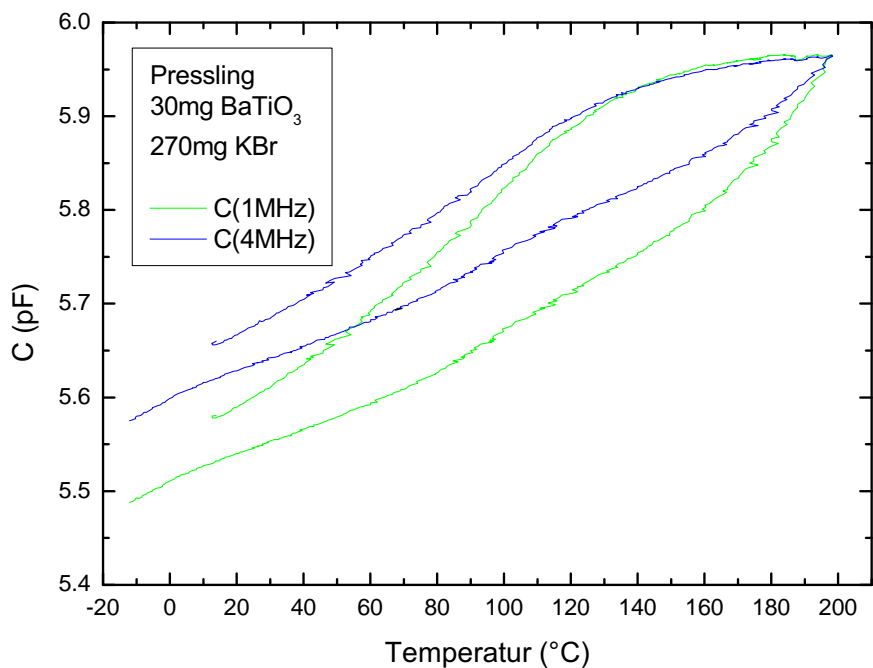
**Abbildung C.3:** Testmessung an BaTiO<sub>3</sub> im Temperaturbereich -120°C bis 30°C vor Durchführung der Optimierungsmaßnahmen. Es treten starke Sprünge auf.



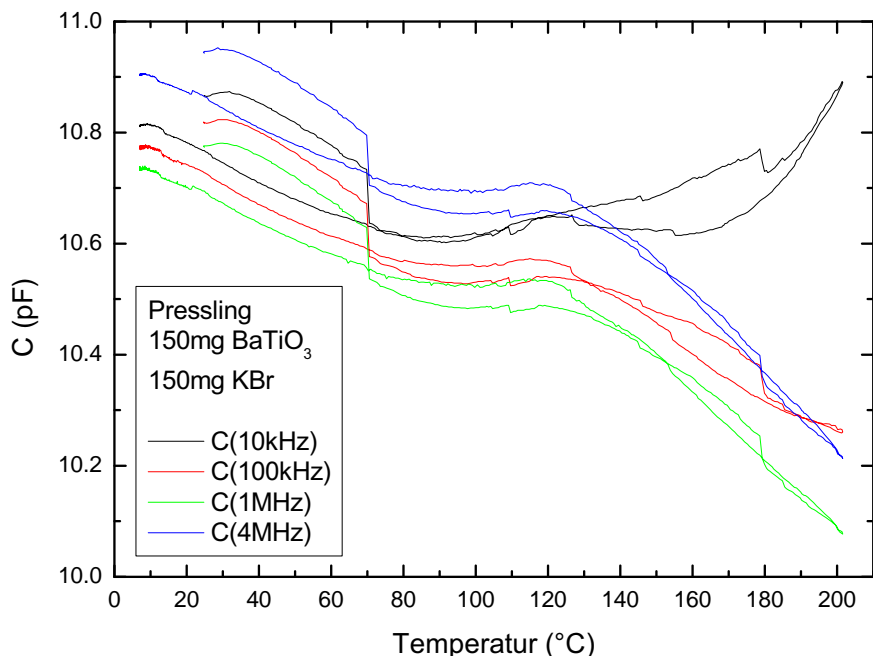
**Abbildung C.4:** Testmessungen an  $\text{CaF}_2$  (Siehe z.B. [175].) nach Durchführung der Optimierungsmaßnahmen. Zunächst wurde eine Messung zwischen  $15^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  durchgeführt, anschließend eine weitere Messung zwischen  $-120^\circ\text{C}$  und  $30^\circ\text{C}$ . Die Messungen weisen keine Sprünge mehr auf. Bei der Hochtemperaturmessung weicht allerdings die Aufheizkurve von der Abkühlkurve möglicherweise durch Goldverlust an der oberen Kontaktierung ab.



**Abbildung C.5:** Testmessungen an einem Pressling aus  $\text{BiBO}_3$  und  $\text{KBr}$ .



**Abbildung C.6:** Testmessungen an einem Pressling aus 10 Prozent  $\text{BaTiO}_3$  und 90 Prozent KBr. Der für  $\text{BaTiO}_3$  bei  $120^\circ\text{C}$  zu erwartende ferroelektrische Phasenübergang [173,174] ist nur zu erahnen.



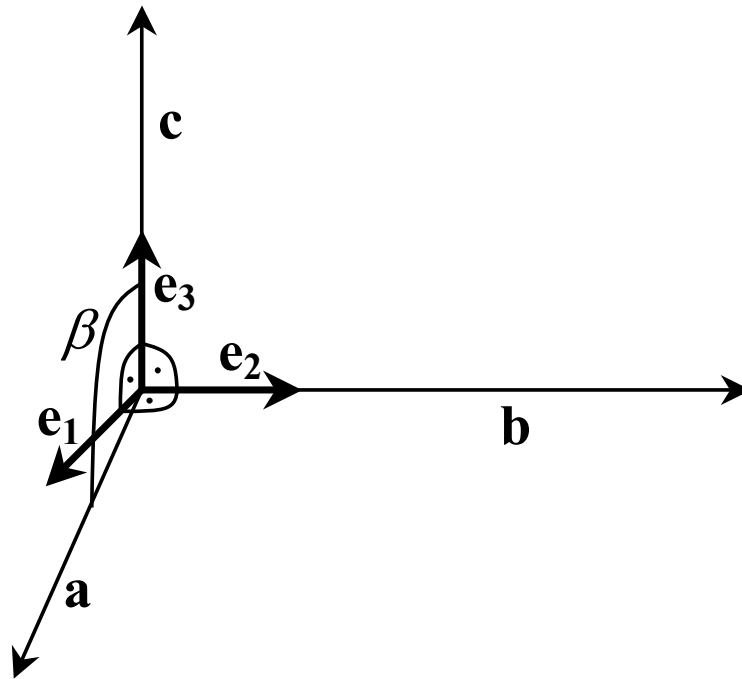
**Abbildung C.7:** Testmessungen an einem Pressling aus 50 Prozent  $\text{BaTiO}_3$  und 50 Prozent KBr. Der für  $\text{BaTiO}_3$  bei  $120^\circ\text{C}$  zu erwartende ferroelektrische Phasenübergang [173,174] ist zwar zu erkennen, weist aber deutlich verbreiterte Gestalt auf. Die Sprünge bei  $70^\circ\text{C}$  sind wahrscheinlich von einer Bewegung der Probe auf dem Probenstisch verursacht.

## Anhang D

# Das monokline Kristallsystem

Die Metrik des monoklinen Kristallsystems wird im *kristallographischen System* durch drei unterschiedlich lange Gittervektoren  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  mit rechten Winkeln  $\alpha = 90^\circ$  zwischen  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{c}$  und  $\gamma = 90^\circ$  zwischen  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  und dem monoklinen Winkel  $\beta \neq 90^\circ$  zwischen  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{c}$  beschrieben. Als Hilffsystem wird das *kristallphysikalische System* eingeführt, dessen Grundvektoren  $\mathbf{e}_1$ ,  $\mathbf{e}_2$  und  $\mathbf{e}_3$  ein orthogonales, normiertes Koordinatensystem aufspannen. Es gilt  $\mathbf{e}_2 \parallel \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{e}_3 \parallel \mathbf{c}$  und  $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2 \times \mathbf{e}_3$ . Abbildung D.1 veranschaulicht diese Zusammenhänge.

Tabelle D.1 beinhaltet einen Überblick über äquivalente Ausdrücke zur Beschreibung einiger ausgewählter Richtungen im monoklinen Kristallsystem.



**Abbildung D.1:** Zusammenhang zwischen kristallographischem und kristallphysikalischem Koordinatensystem im monoklinen Kristallsystem.

Richtung im kristallographischen System	Richtung im kristallphysikalischen System	Flächennormale im kristallographischen System	Flächennormale im kristallphysikalischen System
<b>a</b>	–	–	–
<b>b</b>	<b>e<sub>2</sub></b>	(010)	(010) <sup>e</sup>
<b>c</b>	<b>e<sub>3</sub></b>	–	(001) <sup>e</sup>
<b>b × c</b>	<b>e<sub>1</sub></b>	(100)	(100) <sup>e</sup>
<b>a × b</b>	–	(001)	–

**Tabelle D.1:** Äquivalente Ausdrücke zur Beschreibung ausgewählter Richtungen im monoklinen Kristallsystem.



# Anhang E

## Standardmessesequenzen

In diesem Anhang finden sich zur dielektrischen Charakterisierung einer Substanz einsetzbare Standardmessesequenzen. Vor dem Start der jeweiligen Messesequenz müssen in der Eingabemaske des Messprogramms kSR-Sweeper.vi die an jedem Messpunkt auszu-lesenden Messgrößen inklusive zugehöriger Messgeräte, sowie die anzusteuern den Stellgrößen inklusive zugehöriger Stellgeräte angegeben werden. Bei Strommessungen sollten die Messgrößen Zeit (ohne Messgerät), VTI-Temperatur (Messgerät Temperaturcontroller), Proben temperatur (Messgerät Temperaturcontroller) und Magnetfeld (Messgerät Magnetnetzteil) aufgezeichnet werden. Als Stellgrößen sind das Magnetfeld (Stellgerät Magnetnetzteil), die VTI-Temperatur (Stellgerät Temperaturcontroller) und die Polungsspannung<sup>1</sup> (Stellgerät Electrometer) anzugeben. Bei Kapazitätsmessungen ist statt des Stroms die Kapazität als Messgröße anzugeben (Messgerät Kapazitätsmessbrücke), außerdem fällt hier die Stellgröße Polungsspannung weg. Ansonsten sind die Einstellungen identisch.

Vor dem Start von  $I(H)$ -, bzw.  $C(H)$ -Messungen bei jeweils zu stabilisierenden Temperaturen muss in der Eingabemaske des Programms Stabil-Mess.vi die VTI-Temperatur als zu stabilisierende Größe angegeben werden.

Die in den Messesequenzen angegebenen Temperaturen, Magnetfelder und Änderungsraten sind willkürlich gewählt und müssen jeweils angepasst werden. Vor eingerückten Zeilen darf in der Messesequenz kein Zeilenumbruch stehen.

### Standardmessesequenz für $I(T)$ -Messungen

```
set Magnetfeld 0 T set PH-Spannung -200 V
  sweep T-regler 1.8 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\01_Substanzname_1ru_0T_mi200V
set Magnetfeld 0 T set PH-Spannung 0 V
  sweep T-regler 1.81 K rate 0.1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\abkling
set Magnetfeld 0 T set PH-Spannung 0 V
  sweep T-regler 50 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\02_Substanzname_mi200Vcooled_1ra_0T_0V
```

---

<sup>1</sup>In den Messesequenzen erscheint diese Stellgröße als „PH-Spannung“.

```
set Magnetfeld 1 T set PH-Spannung -200 V
  sweep T-regler 1.8 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\03_Substanzname_1ru_1T_mi200V
set Magnetfeld 1 T set PH-Spannung 0 V
  sweep T-regler 1.81 K rate 0.1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\abkling
set Magnetfeld 1 T set PH-Spannung 0 V
  sweep T-regler 50 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\04_Substanzname_mi200Vcooled_1ra_1T_0V

:

set Magnetfeld 14 T set PH-Spannung -200 V
  sweep T-regler 1.8 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\29_Substanzname_1ru_14T_mi200V
set Magnetfeld 14 T set PH-Spannung 0 V
  sweep T-regler 1.81 K rate 0.1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\abkling
set Magnetfeld 14 T set PH-Spannung 0 V
  sweep T-regler 50 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\30_Substanzname_mi200Vcooled_1ra_14T_0V

set Magnetfeld 0 T set PH-Spannung -200 V
  sweep T-regler 1.8 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\31_Substanzname_1ru_0T_mi200V
set Magnetfeld 0 T set PH-Spannung 0 V
  sweep T-regler 1.81 K rate 0.1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\abkling
set Magnetfeld 0 T set PH-Spannung 0 V
  sweep T-regler 50 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\32_Substanzname_mi200Vcooled_1ra_0T_0V

set Magnetfeld 0 T set PH-Spannung 200 V
  sweep T-regler 1.8 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\33_Substanzname_1ru_0T_200V
set Magnetfeld 0 T set PH-Spannung 0 V
  sweep T-regler 1.81 K rate 0.1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
```

```
Magnetfeldrichtung\Pyro\abkling
set Magnetfeld 0 T set PH-Spannung 0 V
  sweep T-regler 50 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\34_Substanzname_200Vcooled_1ra_0T_0V

set Magnetfeld 1 T set PH-Spannung 200 V
  sweep T-regler 1.8 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\35_Substanzname_1ru_1T_200V
set Magnetfeld 1 T set PH-Spannung 0 V
  sweep T-regler 1.81 K rate 0.1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\abkling
set Magnetfeld 1 T set PH-Spannung 0 V
  sweep T-regler 50 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\36_Substanzname_200Vcooled_1ra_1T_0V

:

set Magnetfeld 14 T set PH-Spannung 200 V
  sweep T-regler 1.8 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\61_Substanzname_1ru_14T_200V
set Magnetfeld 14 T set PH-Spannung 0 V
  sweep T-regler 1.81 K rate 0.1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\abkling
set Magnetfeld 14 T set PH-Spannung 0 V
  sweep T-regler 50 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\62_Substanzname_200Vcooled_1ra_14T_0V

set Magnetfeld 0 T set PH-Spannung 200 V
  sweep T-regler 1.8 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\63_Substanzname_1ru_0T_200V
set Magnetfeld 0 T set PH-Spannung 0 V
  sweep T-regler 1.81 K rate 0.1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\abkling
set Magnetfeld 0 T set PH-Spannung 0 V
  sweep T-regler 50 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\64_Substanzname_200Vcooled_1ra_0T_0V
```

**Standardmessesequenz für  $I(H)$ -Messungen**

Die hier präsentierte Messesequenz führt  $I(H)$ -Messungen mit permanent anliegender Polungsspannung durch. Ob die Polungsspannung im Verlauf der Messung ausgeschaltet werden kann, hängt davon ab, ob durch die Magnetfeldänderung ein zwischenzeitlicher Austritt aus der magnetoelektrischen, bzw. ferroelektrischen Phase hervorgerufen wird.

```
set PH-Spannung 200 V stab T-regler 20 K
  sweep Magnetfeld 14 T rate 0.5 T/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\Magnetfeldsweeps\01_Substanzname_05Tminra_20K_200V
set PH-Spannung 200 V stab T-regler 20 K
  sweep Magnetfeld -14 T rate 0.5 T/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\Magnetfeldsweeps\02_Substanzname_05Tminru_20K_200V
set PH-Spannung 200 V stab T-regler 20 K
  sweep Magnetfeld 14 T rate 0.5 T/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\Magnetfeldsweeps\03_Substanzname_05Tminra_20K_200V
set PH-Spannung 200 V stab T-regler 20 K
  sweep Magnetfeld 0 T rate 0.5 T/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\Magnetfeldsweeps\04_Substanzname_05Tminru_20K_200V

set PH-Spannung -200 V stab T-regler 20 K
  sweep Magnetfeld 14 T rate 0.5 T/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\Magnetfeldsweeps\05_Substanzname_05Tminra_20K_mi200V
set PH-Spannung -200 V stab T-regler 20 K
  sweep Magnetfeld -14 T rate 0.5 T/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\Magnetfeldsweeps\06_Substanzname_05Tminru_20K_mi200V
set PH-Spannung -200 V stab T-regler 20 K
  sweep Magnetfeld 14 T rate 0.5 T/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\Magnetfeldsweeps\07_Substanzname_05Tminra_20K_mi200V
set PH-Spannung -200 V stab T-regler 20 K
  sweep Magnetfeld 0 T rate 0.5 T/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\Pyro\Magnetfeldsweeps\08_Substanzname_05Tminru_20K_mi200V

:
```

---

### Standardmessesequenz für $C(T)$ -Messungen

```
set Magnetfeld 0 T sweep T-regler 1.8 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\DK\01_Substanzname_1ru_0T
set Magnetfeld 0 T sweep T-regler 50 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\DK\02_Substanzname_1ra_0T
```

```
set Magnetfeld 1 T sweep T-regler 1.8 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\DK\03_Substanzname_1ru_1T
set Magnetfeld 1 T sweep T-regler 50 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\DK\04_Substanzname_1ra_1T
```

```
:
```

```
set Magnetfeld 14 T sweep T-regler 1.8 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\DK\29_Substanzname_1ru_14T
set Magnetfeld 14 T sweep T-regler 50 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\DK\30_Substanzname_1ra_14T
```

```
set Magnetfeld 0 T sweep T-regler 1.8 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\DK\31_Substanzname_1ru_0T
set Magnetfeld 0 T sweep T-regler 50 K rate 1 K/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\DK\32_Substanzname_1ra_0T
```

**Standardmesssequenz für  $C(H)$ -Messungen**

```
stab T-regler 20 K sweep Magnetfeld 14 T rate 0.5 T/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\DK\Magnetfeldsweeps\01_Substanzname_05Tminra_20K
stab T-regler 20 K sweep Magnetfeld -14 T rate 0.5 T/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\DK\Magnetfeldsweeps\02_Substanzname_05Tminru_20K
stab T-regler 20 K sweep Magnetfeld 14 T rate 0.5 T/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\DK\Magnetfeldsweeps\03_Substanzname_05Tminra_20K
stab T-regler 20 K sweep Magnetfeld 0 T rate 0.5 T/m
  file:D:\Messungen\Substanzname\Orientierung\
  Magnetfeldrichtung\DK\Magnetfeldsweeps\04_Substanzname_05Tminru_20K
```

:

## Anhang F

# Einkühlanleitung Oxford 8T / 10T

»» Zubehör befindet sich im Rollcontainer links unter dem Fenster!

1. Mantelvakuuum und VTI-Vakuuum separat je mindestens einen Tag pumpen.
2. Stickstoff und Helium bestellen (Stickstoff am besten in einer 100l-Kanne).
3. S zu, R2 zu, Putzleitung  $\lambda$ -Stufe, Pumpleitung  $\lambda$ -Stufe und Auspuff  $\lambda$ -Stufe zu, Fast-flow auf, Nadelventil  $\lambda$ -Stufe auf, Nadelventil VTI auf.
4. Kryo abpumpen: Abgasschlauch rauslegen, Putzpumpe einschalten, R3 auf.
5. Wenn VTI-Druck und Kryo-Druck nicht mehr fallen  $\rightarrow$  R3 zu, Putzpumpe aus.
6. Auflauftest: VTI-Druck und Kryo-Druck sollten mindestens 3 Stunden stabil bleiben, sonst ist der Kryo undicht! (Lecksuche: Siehe Anhang G!)
7. Kryo mit He fluten: R2 auf, Rückschlagventil auf.
8. Wenn VTI-Druck und Kryo-Druck nicht mehr steigen  $\rightarrow$  R2 zu, Rückschlagventil zu, Nadelventil  $\lambda$ -Stufe zu, Nadelventil VTI zu.
9. Einwegventil einbauen, S öffnen.
10. Vorkühlen mit Stickstoff: Winkelrohr (hängt rechts am Kryo) mit Schlauch versehen und in den He-Einfüllstutzen schieben, bis es fest am Fülltrichter unten im Kryo andockt (letzter Zentimeter  $\rightarrow$  erhöhter Widerstand!). Stickstoffheber in bestellte  $N_2$ -Kanne einbauen, Schlauch anschließen und Ventil öffnen. Eigendruck baut sich selbstständig auf, der Kryo wird automatisch über Nacht gefüllt.
11. Widerstände kontrollieren  $\rightarrow$   $N_2$ -Temperaturen erreicht? (Nein?  $\rightarrow$  Mehr Stickstoff einfüllen!)
12. Stickstoff ausdrücken: Heber aus  $N_2$ -Kanne entfernen, Schlauch in leere Kanne hängen. S zu. Statt Einwegventil einen Schlauchaufsatz mit Anschluss an Druckausgang der neuen Stickstoffkanne montieren. S auf.  $N_2$  mit etwa 200 mbar Kryo-Überdruck ausdrücken. Wenn kein  $N_2$  mehr fließt  $\rightarrow$  S zu, Winkelrohr raus, He-Einfüllstutzen mit Stöpsel verschließen.

13. Restliches N<sub>2</sub> abpumpen: Nadelventil λ-Stufe auf, Nadelventil VTI auf, Putzpumpe an, R3 auf. Es kann durchaus zwei Stunden dauern, bis der Stickstoff restlos entfernt ist.
14. Auflaufstest: R3 zu, Putzpumpe aus. Wenn der Druck ansteigt, ist noch Stickstoff im Kryo → zurück zu Punkt 13!
15. Kryo mit He fluten: R2 auf, Rückschlagventil auf.
16. Wenn VTI-Druck und Kryo-Druck nicht mehr steigen → R2 zu, Rückschlagventil zu, Nadelventil λ-Stufe zu, Fastflow zu.
17. He füllen (allgemeine Tipps → siehe Anhang G!): Kryoseitig unbedingt eine Heberverlängerung benutzen, damit das He unter den Magneten fließt! Levelmeter auf „fast“. Langsam und vorsichtig füllen! Am Anfang reicht der sich in der Kanne aufbauende Eigendruck nahezu aus! Wenn die Rückleitung bis zur Decke einfriert → Druck wegnehmen! Widerstände beobachten!
18. Wenn das Levelmeter 100% anzeigt, sollte die erste Füllung beendet werden! Heber entfernen, Einfüllstutzen zustöpseln, Levelmeter auf „slow“.
19. FERTIG!!!

Widerstände:

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
RT	200	200	230
N <sub>2</sub>	218	221	251
He	1130	1115	1150



## Anhang G

# FAQ-Liste Oxford 8T / 10T

»» Zubehör befindet sich im Rollcontainer links unter dem Fenster!

### Lecksuche

Wenn der Auflauftest vor dem Einkühlen des Kryos auf eine undichte Stelle hinweist, muss eine Lecksuche durchgeführt werden. Unter Zuhilfenahme des Lecksuchers und bei systematischer Suche an den bekannten „hot spots“ lässt sich eine solche Lecksuche in der Regel innerhalb eines Tages abschließen. Die folgenden Punkte sind bekannt für häufige Undichtigkeiten:

- Das Überdruckventil am VTI schließt oft nach einer erfolgten Öffnung nicht mehr richtig. Hier hilft in der Regel das Einfetten mit Vakuumfett. Um die zu fettende Stelle zu erreichen, muss das Ventil von innen leicht herausgedrückt werden.
- Die Durchführungen der Magnetzuleitungen werden regelmäßig durch Korrosion der Kontakte undicht. Hier hilft das Säubern und Einfetten der Dichtringe.
- An Manometern treten immer wieder Undichtigkeiten auf.
- Wellschläuche können kleine Risse bekommen.
- Dichtringe können porös oder schief eingebaut sein. Sand auf Dichtringen führt unweigerlich zu Undichtigkeiten. Neue, saubere, frisch eingefettete Dichtringe dichten am besten ab.

### Helium füllen

Helium sollte generell nur mit dem neuen Cryovac Heber (Fabr. Nr.: 7421) in den Kryo gefüllt werden. Dabei ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Quetschverschraubung am Heliumeinfüllstutzen des Kryos nach Einführen des Hebers **fest zugeschraubt** wird. Erfolgt dies nicht, kann durch das Entweichen von kaltem Helium der Heber an dieser Stelle festfrieren.

- Vor Beginn des Füllens sollte das Levelmeter auf „fast“ gestellt werden, nach Beendigung des Füllvorgangs auf „slow“.

- Um besonders sparsam zu füllen, können auf beiden Heberseiten kurze dünne Verlängerungen eingesetzt werden.
- Zum zügigen Füllen reicht ein Heliumüberdruck von etwa 200 mbar aus.
- Wenn das Levelmeter die Maximalanzeige „101.1 %“ erreicht hat, ist der Kryo noch nicht vollständig gefüllt, da der eingebaute Heliummessstab nicht lang genug ist. Mit dem Cryovac Heber und 200 mbar Überdruck kann dann bedenkenlos noch etwa fünf Minuten weiter gefüllt werden.
- Generell gilt: Friert die Rückleitung bis zur Wanddurchführung ein → Druck wegnehmen!
- Friert der Heber doch einmal fest, hilft es am ehesten, ihn **vorsichtig** nach unten (in den Kryo hinein) zu drücken, um die Blockade zu lösen.

## Zustände des Durchflussmessers

Je nach Durchfluss befindet sich der Durchflussmesser in einem der folgenden Zustände:

- *Maximalzustand*: Die Kugel befindet sich dauerhaft am oberen Ende der Skala → maximaler Durchfluss!
- *stabiler Zustand*: Die Kugel verharrt relativ ruhig im oberen Bereich der Skala → sehr hoher Durchfluss!
- *Schwingzustand*: Die Kugel schwingt mit kleiner bis mittlerer Amplitude um einen Mittelwert → hoher Durchfluss!
- *Hüpfzustand*: Wird der Durchfluss im Schwingzustand verringert, erhöht sich die Amplitude der Kugelschwingung immer weiter, bis die Kugel oben und unten an das Ende der Skala stößt. Bei weiterer Verringerung des Durchflusses wird der Hüpfzustand erreicht: Die Kugel hüpfte zwischen dem unteren Ende der Skala und einem Maximalwert. → mittlerer bis geringer Durchfluss!
- *Minimalzustand*: Die Kugel ruht dauerhaft am unteren Ende der Skala → kein Durchfluss!

## Reinigen des Durchflussmessers

Durch Verschleiß der Dichtungen in der Heliumpumpe entsteht kontinuierlich feiner Gummistaub, der sich unter anderem im Durchflussmesser ablagert. Um ein komfortables Ablesen des Durchflussmessers zu ermöglichen, ist es daher von Zeit zu Zeit erforderlich, diesen zu reinigen. Dazu muss er aufgeschraubt und mit Ethanol ausgewaschen werden.

## Messen bei tiefen Temperaturen (1.8 K bis 150 K)

---

Um das VTI für Tieftemperaturmessungen vorzubereiten, sollte am besten folgendermaßen vorgegangen werden (Ausgangszustand: Fastflow zu, Nadelventil VTI auf, Durchflussregelung über Fineflow):

1. VTI-Temperatur manuell auf 20 K setzen.
2. Nadelventil VTI schließen, Fastflow LANGSAM öffnen → Der Probenraum wird evakuiert.
3. Warten, bis VTI-Druck nicht mehr fällt.
4. Nadelventil etwas weniger als eine halbe Umdrehung öffnen.
5. 5 Sekunden warten.
6. Nadelventil langsam in kleinen Schritten wieder zudrehen, bis der Durchflussmesser den Hüpfzustand (s.o.!) mit einem Maximalwert von etwa 140 erreicht hat. Wurde der Durchfluss versehentlich zu weit reduziert → zurück zu Punkt 4.
7. Nach einigen Minuten erneut den Durchfluss überprüfen und gegebenenfalls mit minimalen Drehungen am Nadelventil auf den in Punkt 6 genannten Wert korrigieren.
8. Fertig! Das VTI ist bereit für Messungen im Bereich von 1.8 K bis 150 K! Für die PIDs sollten **im gesamten Temperaturbereich** die Defaultwerte  $P = 50$ ,  $I = 20$ ,  $D = 0$  verwendet werden.

## Messen bei hohen Temperaturen (20 K bis 300 K)

Bei Messungen im Hochtemperaturbereich erfolgt die Durchflussregelung über das Fineflow-Ventil. Das Fastflow-Ventil muss hierzu geschlossen, das VTI-Nadelventil anschließend weit geöffnet werden. Der Durchfluss kann anschließend mittels des Fineflow-Ventils eingestellt werden. Auch für Hochtemperaturmessungen hat sich der Hüpfzustand des Durchflussmessers (s.o.!) mit einem Maximalwert von etwa 140 bewährt. Die Kühlleistung ist bei dieser Einstellung allerdings bei höheren Temperaturen recht gering (Abkühlmessungen sind mit kaum mehr als 0.5 K/min möglich.). Da bei höheren Temperaturen die Temperaturstabilität weniger problematisch ist, sind hier aber auch Messungen mit höherem Durchfluss möglich (z.B. Schwingzustand des Durchflussmessers (s.o.!) mit Mittelpunkt 100.). Für die PIDs sollten auch für Hochtemperaturmessungen generell die Defaultwerte  $P = 50$ ,  $I = 20$ ,  $D = 0$  verwendet werden.

## Nadelventil auftauen

Von Zeit zu Zeit kann es vorkommen, dass das Nadelventil des VTI durch Einfrieren von Wasser, Stickstoff oder Sauerstoff verstopft wird. Erkennbar wird dies, wenn trotz geöffnetem Nadelventil der Druck im VTI von der eingeschalteten Heliumpumpe deutlich reduziert werden kann. Um solche Blockaden zu entfernen, besitzt das Nadelventil einen eigenen Heizer, der über die VTI-Anschlussbox angesteuert werden kann. Zum Auftauen ist eine Spannung von 13 Volt notwendig, die so lange angelegt werden kann, bis das Nadelventil wieder komplett frei ist.



# Danksagung

Prof. Dr. L. Bohatý danke ich für die Vergabe des interessanten Themas, für die gute Zusammenarbeit und für seinen schier unerschöpflichen Vorrat an Ideen, welche Verbindungen noch multiferroisch sein könnten. Insbesondere für die Idee „Pyroxene!“ bin ich ihm sehr dankbar; sie bildete die Grundlage für das Gelingen dieser Arbeit.

PD Dr. J. Hemberger danke ich für die Bereitschaft, die Zweitbegutachtung meiner Doktorarbeit zu übernehmen. Außerdem danke ich ihm für die gute Zusammenarbeit im II. Physikalischen Institut.

Prof. Dr. G. Meyer danke ich für die Bereitschaft, den Vorsitz bei meiner Disputation zu übernehmen.

Frau Prof. Dr. P. Becker-Bohatý danke ich für die gute Zusammenarbeit und ihre Beharrlichkeit bei der komplizierten Züchtung der Pyroxen- und Wolframatverbindungen. Außerdem bin ich ihr sehr dankbar für die Anfertigung vieler Strukturbilder.

Dr. Peter Held danke ich für die Bereitschaft, die Schriftführung bei meiner Disputation zu übernehmen. Außerdem danke ich ihm für die gute Zusammenarbeit, viele hilfreiche Tipps und interessante Unterhaltungen in diversen Mittags- und Kaffeepausen.

Prof. Dr. M. Mühlberg danke ich für viele hilfreiche Tipps zu den Themen  $\text{\LaTeX}$  und *gnuplot*.

Dr. Thomas Lorenz danke ich für viele gute Ideen und Ratschläge auf dem Weg zu den ersten erfolgreichen Pyrostrommessungen bei tiefen Temperaturen. Außerdem danke ich ihm für die gute Zusammenarbeit während der Erstellung der Publikationen.

Prof. Dr. D. I. Khomskii und Prof. Dr. J. A. Mydosh danke ich für die gute Zusammenarbeit, insbesondere während der Erstellung der Publikationen. Erstgenanntem bin ich außerdem sehr dankbar für die Idee „ $\text{MnWO}_4$ !“.

Gunther Pillunat danke ich für technische Hilfe in den unterschiedlichsten Situationen und für viel Spaß bei diversen Betriebsausflügen, Kegelabenden und Weihnachtsfeiern.

Marion Möllering, Nina Gelewski-Hötte und Steffi Seidel danke ich für viele nette Unterhaltungen und ihre stete Hilfe organisatorischer und labortechnischer Natur.

Der feinmechanischen Werkstatt der Mineralogie und Kristallographie danke ich für die Anfertigung der neuen Übergabebox für die DK-Anlage.

Den Doktoranden im II. Physikalischen Institut Oliver Heyer, Jens Rohrkamp, Marco Reuther und Daniel Niermann danke ich für die gute Zusammenarbeit, die erfolgreiche Aufteilung der Messzeit und für viele nette Unterhaltungen in den letzten Jahren.

Den Doktoranden und Diplomanden im Institut für Kristallographie danke ich für das gute Betriebsklima und viele nette Diskussionen beim Mittagessen.

Meinem langjährigen Bürogenossen Benjamin danke ich für die freundschaftliche Atmosphäre, hunderte Diskussionen über Gott und die Welt, stetige Versorgung mit fliegenden Pferden, für's Blumengießen, für die Hutmontage und natürlich für die Reiseberichte aus Basel, Bern, Dublin, Genève, Liverpool, Ljubljana, London, Malmö, Milano, Plzeň, Stras-

bourg und zig anderen europäischen Städten.

Und denk' dran, Benjamin: Wenn du das nächste mal feststellst: „Das ist nicht normal!“, dann sag' ich dir nur: „Abwarten und Tee trinken!“

Meiner Mutter danke ich für ihre andauernde und umfassende Unterstützung in allen Lebenslagen. Vielen, vielen Dank!

Meiner Verlobten Jasmin danke ich für ihre Liebe, ihre Geduld und ihre stetige und beharrliche Ermunterung: „Du schaffst das!“

# Kurzzusammenfassung

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt in der Suche nach neuen multiferroischen Materialien mit starker magnetoelektrischer Kopplung. Zunächst wird die Etablierung und Optimierung der für die dielektrischen Untersuchungen notwendigen Tieftemperaturmesstechnik vorgestellt. In der ersten untersuchten Substanzklasse, der Gruppe der Wolframate  $MWO_4$ , bzw.  $M_I M_{II}(WO_4)_2$  wird die Verbindung  $MnWO_4$  als neues Multiferroikum identifiziert, dessen magnetoelektrischer Kopplungsmechanismus auf einer spiralartigen Spinanordnung beruht. Für die Verbindung  $NaFe(WO_4)_2$  wird ebenfalls multiferroisches Verhalten beobachtet. Da diese Substanz eine kollineare Spinanordnung aufweist, deutet dieses Ergebnis auf das Vorliegen eines andersartigen, möglicherweise bisher unbekanntem magnetoelektrischen Kopplungsmechanismus hin. In der zweiten untersuchten Substanzklasse, der Gruppe der Pyroxene  $AMSi_2O_6$ , wird zunächst das Mineral Ägirin mit der durch Mikrosondenanalyse bestimmten Zusammensetzung  $Na_{1.04}Fe_{0.83}Ca_{0.04}Mn_{0.02}Al_{0.01}Ti_{0.08}Si_2O_6$  als neues Multiferroikum identifiziert: In dieser Verbindung wird unterhalb 6 K das Auftreten einer spontanen elektrischen Polarisierung von bis zu  $13 \mu C/m^2$  in einer antiferromagnetisch geordneten Phase beobachtet. Eine starke magnetoelektrische Wechselwirkung tritt in Form der Schaltbarkeit der elektrischen Polarisierung von der kristallographischen  $b$ - in die  $c$ - Richtung mittels eines senkrecht zur  $b$ -Richtung applizierten Magnetfeldes auf. Ein entsprechendes magnetoelektrisches Phasendiagramm wird vorgestellt. Als zweites Pyroxen wird die synthetisch hergestellte Verbindung  $LiFeSi_2O_6$  untersucht. Diese Substanz wird als neues lineares Magnetoelektrikum identifiziert, dessen magnetoelektrische, antiferromagnetische Phase unterhalb einer magnetfeldabhängigen Übergangstemperatur  $\leq 18.5$  Kelvin auftritt. Bei Applizierung von Magnetfeldern größer etwa 5 Tesla tritt ein Spinflop-Übergang auf, der das magnetoelektrische Verhalten zerstört. Aus einer kompletten Vermessung der dielektrischen Anisotropie wird der vollständige magnetoelektrische Tensor bestimmt. Eine Symmetrieanalyse führt zur Ableitung der exakten mikroskopischen magnetischen Struktur dieser Substanz allein auf der Basis makroskopischer dielektrischer und magnetischer Messungen: In der magnetoelektrischen Phase wird die magnetische Symmetrie von  $LiFeSi_2O_6$  durch die magnetische Raumgruppe  $P2_1/c'$  mit parallel  $\mathbf{c}$  angeordneten magnetischen Momenten beschrieben. In  $LiFeSi_2O_6$  tritt, signalisiert durch einen starken nicht-symmetrischen Anteil im magnetoelektrischen Tensor, ein ferrotoroidaler Effekt auf. Ein Ausdruck für das entsprechende Toroidisierungsgitter wird aus der ermittelten magnetischen Struktur abgeleitet. Als dritte Verbindung aus der Klasse der Pyroxene wird synthetisch hergestelltes  $LiCrSi_2O_6$  untersucht. Diese Substanz zeigt ebenfalls linear magnetoelektrisches Verhalten. Der Übergang von der ungeordneten in eine antiferromagnetisch geordnete linear magnetoelektrische Phase erfolgt in  $LiCrSi_2O_6$  bei einer magnetfeldunabhängigen Phasenübergangstemperatur von etwa 11 K.





# Abstract

The main issue of this thesis is the quest for new multiferroic materials with strong magnetoelectric coupling. First, the establishment and optimization of the required equipment for low temperature dielectric measurements is presented. Within the first class of compounds examined, the tungstates  $MWO_4$  and  $M_I M_{II}(WO_4)_2$ ,  $MnWO_4$  is identified as a new multiferroic compound, whose magnetoelectric coupling is generated by a spiral spinstructure. For the double tungstate  $NaFe(WO_4)_2$  multiferroic behaviour is determined as well. Since this compound exhibits a collinear spinstructure, a different and potentially unknown mechanism of magnetoelectric coupling can be expected here. Within the second class of compounds examined, the pyroxenes  $AMSi_2O_6$ , the mineral aegirine with composition  $Na_{1.04}Fe_{0.83}Ca_{0.04}Mn_{0.02}Al_{0.01}Ti_{0.08}Si_2O_6$ , determined by microprobe analysis, is identified as a new multiferroic compound: Below 6 K a spontaneous electric polarisation of up to  $13 \mu C/m^2$  occurs in an antiferromagnetically ordered phase. A strong magnetoelectric interaction is evidenced by the switching of the electric polarisation from crystallographic  $b$ - to the  $c$ -direction when a magnetic field is applied within the  $ac$ -plane. A corresponding magnetoelectric phase diagram is presented. The second pyroxene which is investigated is synthetic  $LiFeSi_2O_6$ . This compound is shown to be a linear magnetoelectric material whose magnetoelectric antiferromagnetic phase exists below a magnetic field dependent phase transition temperature  $\leq 18.5$  Kelvin. Application of magnetic fields greater than 5 Tesla initiates a spin-flop transition destroying the magnetoelectric behaviour. A complete determination of the dielectric anisotropy leads to the evaluation of all components of the magnetoelectric tensor. A symmetry analysis allows to deduce the exact microscopic magnetic structure of this compound based only on macroscopic dielectric and magnetic measurements: In the magnetoelectric phase the magnetic symmetry is described by the magnetic space group  $P2_1/c'$  with magnetic moments arranged parallel  $\mathbf{c}$ . Signalled by a strong non-symmetric part of the magnetoelectric tensor, a ferrotoroidal effect occurs in  $LiFeSi_2O_6$ . An appropriate term for the corresponding toroidisation lattice is deduced from the determined magnetic structure. The third pyroxene to be examined is synthetic  $LiCrSi_2O_6$ . This compound shows linear magnetoelectric behaviour as well. The transition from the disordered to an antiferromagnetically ordered linear magnetoelectric phase occurs at a magnetic field independent phase transition temperature of about 11 K.



# Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. L. Bohatý betreut worden.

## Teilpublikationen der vorliegenden Arbeit

- O. Heyer, N. Hollmann, I. Klassen, S. Jodlauk, L. Bohatý, P. Becker, J. A. Mydosh, T. Lorenz, D. I. Khomskii: *A new multiferroic material:  $MnWO_4$* , J. Phys.: Condens. Matter **18** (2006) L471-L475.
- S. Jodlauk, P. Becker, J. A. Mydosh, D. I. Khomskii, T. Lorenz, S. V. Streltsov, D. C. Hezel, L. Bohatý: *Pyroxenes: a new class of multiferroics*, J. Phys.: Condens. Matter **19** (2007) 432201.

## Tagungsbeiträge

- S. Jodlauk, D. I. Khomskii, P. Becker, L. Bohatý, O. Heyer, N. Hollmann, H. Kierspel, T. Lorenz, J. A. Mydosh: *Crystal growth, dielectric and magnetic investigation of 3d transition metal tungstates  $MWO_4$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ )*, DPG Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, Regensburg (2007).
- S. Jodlauk, P. Becker, J. A. Mydosh, D. I. Khomskii, T. Lorenz, S. V. Streltsov, L. Bohatý: *Pyroxenes: a new class of multiferroics*, DPG Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, Berlin (2008).
- D. I. Khomskii, S. Jodlauk, P. Becker, J. A. Mydosh, T. Lorenz, S. V. Streltsov, D. C. Hezel, L. Bohatý: *Pyroxenes: A novel class of multiferroics*, APS March Meeting, New Orleans, Louisiana, USA (2008).

- S. Jodlauk, P. Becker, J. A. Mydosh, D. I. Khomskii, T. Lorenz, S. V. Streltsov, L. Bohatý: *Multiferroic and magnetoelectric pyroxenes*, 17. Jahrestagung der DGK, Hannover (2009).
- Beiträge zu Workshops des Sonderforschungsbereichs 608 in den Jahren 2005, 2006, 2007 und 2009.

## Weitere Publikationen

- J. Baier, S. Jodlauk, M. Kriener, A. Reichl, C. Zobel, H. Kierspel, A. Freimuth, T. Lorenz: *Spin-state transition and metal-insulator transition in  $La_{1-x}Eu_xCoO_3$* , Phys. Rev. B **71**, 014443 (2005).
- H. Hartmann, K. Berggold, S. Jodlauk, I. Klassen, K. Kordonis, T. Fickenscher, R. Pöttgen, A. Freimuth, T. Lorenz: *Magnetoresistance, specific heat and magnetocaloric effect of equiatomic rare-earth transition-metal magnesium compounds*, J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005) 7731-7741.
- J. Rohrkamp, O. Heyer, T. Fickenscher, R. Pöttgen, S. Jodlauk, H. Hartmann, T. Lorenz, J. A. Mydosh: *Thermal expansion of the magnetically ordering intermetallics  $RTMg$  ( $R = Eu, Gd$  and  $T = Ag, Au$ )*, J. Phys.: Condens. Matter **19** (2007) 486204.