

**Magnetismus von unkonventionellen  
Supraleitern**  
am Beispiel von  
**Ruthenat- und Eisen-Arsenid-Verbindungen**

Inaugural - Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von  
Johanna Miriam Brand  
aus Leverkusen

Köln 2013

Berichterstatter:

Prof. Dr. Markus Braden

Prof. Dr. Joachim Hemberger

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Ladislav Bohatý

Tag der mündlichen Prüfung: 29.11.2013

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1. Strukturbestimmung . . . . .	3
2.2. Magnetischer Strukturfaktor . . . . .	6
2.3. Flipping ratios mit polarisierten Neutronen . . . . .	7
2.3.1. CCSL und die Maximum-Entropie-Methode . . . . .	9
2.3.2. FullProf . . . . .	10
2.4. Supraleitung . . . . .	12
<b>3. Experimentelle Techniken</b>	<b>15</b>
3.1. Röntgen-Geräte des II. Physikalischen Instituts . . . . .	15
3.1.1. Pulver-Diffraktometer D5000 . . . . .	15
3.1.2. Einkristall-Diffraktometer Apex . . . . .	17
3.1.3. Laue-Kamera . . . . .	19
3.2. Neutronen Vierkreis-Diffraktometer . . . . .	20
3.2.1. HEIDI am FRMII . . . . .	20
3.2.2. D9 am ILL . . . . .	21
3.2.3. D10 am ILL . . . . .	21
3.2.4. D3 am ILL . . . . .	22
3.2.5. 5C1 am LLB . . . . .	24
3.3. Neutronen Drei-Achsen-Spektrometer . . . . .	24
3.3.1. IN14 am ILL . . . . .	24
3.3.2. 4F2 am LLB . . . . .	25
3.4. Neutronen Pulver-Diffraktometer . . . . .	26
3.4.1. D2B am ILL . . . . .	26
<b>4. Eisen-Arsenid-Verbindungen</b>	<b>29</b>
4.1. Einleitung . . . . .	29
4.2. LiFeAs . . . . .	29
4.2.1. Kristallstruktur . . . . .	30
4.2.2. Supraleitung - Singulett oder Triplett? . . . . .	36
4.2.3. Spindichte . . . . .	42

4.3.	nicht stöchiometrisches LiFeAs . . . . .	48
4.3.1.	Kristallstruktur . . . . .	49
4.3.2.	temperatur- und feldabhängige Messungen . . . . .	54
4.3.3.	Spindichte . . . . .	58
4.4.	REFeAsO . . . . .	67
4.4.1.	Kristallstruktur . . . . .	67
4.5.	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	79
<b>5.</b>	<b>Ruthenat-Verbindungen</b>	<b>83</b>
5.1.	$\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ . . . . .	83
5.1.1.	Einleitung . . . . .	83
5.1.2.	Kristallstruktur . . . . .	84
5.1.3.	Dotierung mit Titan . . . . .	90
	makroskopische Messungen an $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$ . . . . .	91
	Strukturmessungen an $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$ . . . . .	95
	Magnetstruktur von $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$ . . . . .	103
	Vergleich der Messung mit der Literatur . . . . .	105
5.2.	$\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ . . . . .	109
5.2.1.	Einleitung . . . . .	109
5.2.2.	Phasendiagramm . . . . .	110
5.2.3.	$\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ . . . . .	113
	Messung am IN14 . . . . .	115
	Messung am 4F2 . . . . .	123
5.3.	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	129
<b>6.</b>	<b>Fazit</b>	<b>133</b>
<b>A.</b>	<b>Überstruktur-Reflexe von LiFeAs</b>	<b>139</b>
<b>B.</b>	<b>Spindichte von LiFeAs</b>	<b>149</b>
<b>C.</b>	<b>Spindichte von nicht stöchiometrischem LiFeAs</b>	<b>155</b>
<b>D.</b>	<b>Pulver-Diffraktogramme von REFeAsO</b>	<b>165</b>
<b>E.</b>	<b><math>\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_4</math></b>	<b>173</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>181</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>185</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>187</b>
	<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>199</b>



<b>abstract</b>	<b>201</b>
<b>Teilpublikationen</b>	<b>203</b>
<b>Offizielle Erklärung</b>	<b>205</b>



# 1. Einleitung

In dieser Arbeit wurden Messungen an zwei verschiedenen Verbindungs-Gruppen durchgeführt: zum einen an den Eisen-Arseniden und zum anderen an den Ruthenaten. Beide sind wegen ihrer, wenn auch unterschiedlichen, Ähnlichkeiten zu den Kupraten in das Interesse der Forschung gerückt. Außerdem beinhalten beide unkonventionelle Supraleiter. Diese Art der Supraleitung ist noch nicht vollständig verstanden. Man kann allerdings davon ausgehen, dass hierbei elektronische Korrelationen und Magnetismus eine entscheidende Rolle spielen. Hier wurde der Magnetismus verschiedener Verbindungen untersucht.

Die Eisen-Arsenide sind Supraleiter, bei denen ähnlich hohe Übergangstemperaturen wie bei den Kupraten gefunden wurden. Ein weiterer interessanter Aspekt ist, dass in einigen dieser Verbindungen die Supraleitung in der Nähe von magnetischen Ordnungen gefunden wurden. Dies brachte die Frage auf, ob diese hier die Bildung der unkonventionellen Supraleitung unterstützen. Alle diese Verbindungen haben dieselben FeAs-Schichten, die die Supraleitung tragen. Allerdings ist noch nicht geklärt, ob dies in allen Verbindungen auf dieselbe Art und Weise geschieht. Der Fokus bei dieser Arbeit lag auf der 111-Verbindung LiFeAs. Diese wird bei tiefen Temperaturen ohne weitere Beeinflussung durch Dotierung, Druck oder ähnlichem supraleitend. Der Mechanismus der Cooper-Paar Bildung wird in dieser Arbeit untersucht. Außerdem wird der Frage nachgegangen, ob auch in dieser Verbindung magnetisches Verhalten vorliegt. Hierfür wird eine nicht-stöchiometrische Probe untersucht. Außerdem wird die Spindichte sowohl einer stoichiometrischen als auch einer nicht-stöchiometrischen Probe vorgestellt.

Die eigentliche Ursache für das Interesse an den Ruthenium-Oxid Verbindungen  $A_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$  beruhte darauf, dass sie isostrukturell zu den Kupraten sind. Es hat sich zwar relativ schnell herausgestellt, dass es unter ihnen keine Hochtemperatursupraleiter gibt, sie zeigen jedoch eine Reihe anderer, sehr interessanter Eigenschaften.

So ist zum Beispiel  $Sr_2RuO_4$  paramagnetisch und wird bei niedrigen Temperaturen supraleitend. Das Besondere hieran ist, dass sich die Cooper-Paare höchstwahrscheinlich mit einem Spin-Triplett-Zustand binden. Die Fermiflächen dieser Verbindung zeigen ein starkes Nesting, was mithilfe von Dotierungen (zum Beispiel mit Titan) zu einer magnetischen Ordnung führt. Außerdem ist es möglich, mit einer größeren Titan-Konzentration oder anderen Dotierungen (wie zum Beispiel Iridium) einen Metall-Isolator-Übergang zu induzieren. Eine weitere, zu interessanten Eigenschaften führende, Dotierung ist eine Kombination mit  $Ca_2RuO_4$ .

Diese Verbindung hat im Gegensatz zu  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ , das eine tetragonale Struktur hat, eine verzernte Kristallstruktur, die in einer orthorhombischen Raumgruppe resultiert. Außerdem ist sie bei Raumtemperatur ein Mott-Isolator. Hat man eine Dotierung mit 10 % Strontium-Anteil, also  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ , zeigt sich ein metamagnetischer Übergang, in dessen Umgebung sich möglicherweise eine nematische Phase bilden könnte. Diese und anderen Fragen wird in dieser Arbeit nachgegangen.

Das Doppelt geschichtete  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  ist, wie auch sein einfach geschichtetes Pendant, strukturell verzerrt und hat somit eine orthorhombische Raumgruppe. Es zeigt zwei verschiedene Übergänge mit verschiedenen magnetischen Ordnungen. Hier wurde unter anderem untersucht, wie sich diese Übergänge auf die Struktur auswirken. Eine Dotierung mit Titan verspricht auch hier interessante Ergebnisse. Es wurden verschiedene Messungen an einem Einkristall mit 10 % Titan-Gehalt durchgeführt.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Strukturbestimmung

Die Bestimmung der Struktur von Kristallen mittels Röntgen- und Neutronenbeugung wurde schon oft und ausführlich (zum Beispiel in [1] und [2]) beschrieben, so dass hier nur eine kurze Zusammenfassung gegeben wird. Unter einem Kristall versteht man einen Festkörper, dessen Gitterpunkte (beziehungsweise Ione, Moleküle etc.) regelmäßig angeordnet sind. Dies bedeutet, dass ein solcher Körper aus einer periodischen Aneinanderreihung aus identischen Bausteinen besteht. Ein Beispiel für einen nicht kristallinen Festkörper ist ein Glas, dessen Atome willkürlich verteilt sind (es wird als amorph bezeichnet). Das kleinste mögliche Bauteil wird als primitive Einheitszelle bezeichnet. Diese Elementarzelle wird durch ihre Einheitsvektoren  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{c}$  und deren Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  zueinander beschrieben. Der Satz an Symmetrioperationen, der für den jeweiligen Kristall nötig ist, bildet die Raumgruppe. Im Dreidimensionalen gibt es 230 Raumgruppen, die wiederum in 14 Bravais-Gitter unterteilt werden. Um die Ebenen eines Kristalls zu beschreiben, verwendet man die sogenannten Millerschen Indizes ( $hkl$ ). Hierfür wird der Schnittpunkt der Ebene mit den Kristallachsen genommen, der Kehrwert gebildet und daraus ganze Zahlen geformt, die dasselbe Verhältnis zueinander haben. Jede Kristallstruktur lässt sich mit zwei Gittern beschreiben: dem realen und dem reziproken Gitter. Diese beiden Räumen hängen mit einer Fourier-Transformation zusammen. Für die reziproken Gittervektoren  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  und  $\mathbf{c}^*$  gilt:

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V}, \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V} \quad \text{und} \quad \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V}$$

wobei  $V = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$  das Volumen der Einheitszelle ist.

Möchte man nun eine solche Struktur bestimmen kann, dies mit Hilfe von Streuexperimenten geschehen. Hierfür braucht man Strahlung, deren Wellenlänge in der Größenordnung der Kristallabstände liegen. Hätte sie eine größere Wellenlänge, wäre das Gitter eines Kristalls zu klein, um für die Strahlung als Beugungsgitter zu fungieren. Dies bedeutet, dass die verwendete Strahlung eine Wellenlänge im Angström-Bereich ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) haben muss. Hierfür kann man sowohl Röntgenstrahlung als auch Neutronen verwenden. Bei beiden Methoden wird das reziproke Gitter bestimmt, wodurch das Gitter im realen Raum berechnet werden kann. Im Folgenden werden die Vor- und Nachteile dieser Methoden betrachtet. Der größte Vorteil der Röntgenstrahlen ist ihre simple Erzeugung. Sie ist vergleichsweise billig und kann auch im kleinen Rahmen realisiert werden. Außerdem

ist der Sicherheitsaufwand recht gering. Beides führt dazu, dass es im II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln, an dem diese Arbeit durchgeführt wurde, mehrere Instrumente gibt, die mit Röntgenstrahlung arbeiten, siehe Abschnitt 3.1. Diese Strahlung wird mit einer einfachen Röntgenröhre erzeugt. Benötigt man Röntgenstrahlen mit einer höheren Intensität und/oder Auflösung muss an einem Synchrotron gemessen werden. Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen, sie wechselwirken hauptsächlich mit den Elektronen der Atome des untersuchten Kristalls. Dies kommt daher, dass der Kern der Atome eine wesentlich größere Masse als die Elektronen hat und somit viel weniger streut. Hiermit kann man also die Position und die Art der Atome bestimmen. Probleme bereiten allerdings Atome, die nur wenige Elektronen besitzen, wie zum Beispiel Lithium und Sauerstoff. Außerdem ist es mit simplen Beugungsmethoden schwer, Magnetstrukturen zu bestimmen.

Diese beiden Nachteile treten bei einer Messung mit Neutronen nicht auf. Sie haben keine Ladung, wodurch sie tiefer in den Kristall eindringen können. Neutronen werden am Kern eines Atoms gestreut, Atome mit wenigen Elektronen stellen kein Problem dar. Es ist außerdem möglich, aufgrund der unterschiedlichen Streulänge zwischen den einzelnen Isotopen zu unterscheiden. Neutronen haben einen Spin und somit ein magnetisches Moment, das mit den möglichen magnetischen Momenten eines Kristalls wechselwirken kann. Neutronen zu erzeugen ist allerdings sehr kostspielig und aufgrund der Strahlung wird ein erhöhter Sicherheitsstandard benötigt. Es gibt zwei verschiedene Arten, Neutronen zu gewinnen: mit einem Reaktor oder einer Spallations-Quelle. Abhängig von deren Energien unterscheidet man zwischen thermischen, kalten und heißen Neutronen. Während dieser Arbeit wurde an drei verschiedenen Reaktoren mit thermischen Neutronen gemessen: dem 'Forschungs- Neutronenquelle Heinz Maier-Leibniz' (FRMII) der TU München in Garching sowie in Frankreich am 'Institut Laue-Langevin' (ILL) in Grenoble und am 'Laboratoire Leon Brillouin' (LLB) in Saclay. Die verwendeten Geräte werden in Kapitel 3 beschrieben.

Bei der Streuung selber gibt es nun zwei verschiedene Möglichkeiten: die elastische und die inelastische Streuung. Bei der elastischen Streuung findet kein Energieübertrag statt. Dies bedeutet, dass der an der Probe ankommende Strahl  $\mathbf{k}_i$  den gleichen Betrag wie der Strahl nach der Streuung  $\mathbf{k}_f$  hat,  $k_i = k_f$ . Der Streuvektor  $\mathbf{Q}$  definiert sich über diese beiden Vektoren mit  $\mathbf{k}_i + \mathbf{Q} = \mathbf{k}_f$ . Die Intensität  $I$  der gestreuten Strahlung ist proportional zum Quadrat der Streuamplitude  $A$ .

$$I(\mathbf{Q}) \propto |A(\mathbf{Q})|^2 = \left| \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \int e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{r}} dV \right|^2 \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $\mathbf{G}$  der reziproke Gittervektor. Außerdem sind  $n_{\mathbf{G}}$  die Fourier-Komponenten der Streudichte  $n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$ . Aus der obigen Gleichung folgt auch die Laue-Bedingung. Man erhält nur dann gestreute Intensität wenn gilt:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{G} .$$

Dies ist gleichbedeutend mit der Bragg-Gleichung

$$2d \sin \Theta = n\lambda .$$

Für einen Kristall mit  $N$  Elementarzellen erhält man:

$$I(\mathbf{Q}) \propto |A(\mathbf{Q})|^2 = \left| N \int_{V_Z} n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} dV \right|^2 = N |F(\mathbf{G})|^2 \quad (2.2)$$

wobei  $F(\mathbf{G})$  der Strukturfaktor ist. Diesen kann man auch für einzelne Atome  $j$  betrachten. Für Röntgenstrahlung gilt die folgende Gleichung.

$$F(\mathbf{G}) = \sum_j \int n(\mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)} dV = \sum_j f_j(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (2.3)$$

Hierbei ist  $\mathbf{r}_j$  der Vektor vom Ursprung zum Mittelpunkt des jeweiligen Atoms und

$$f_j(\mathbf{G}) = \int n_j(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} dV \quad (2.4)$$

der Atomformfaktor. Streut man mit Neutronen gilt im Prinzip das gleiche. Allerdings reduziert sich der Atomformfaktor auf die Streulänge  $b$ .

$$F(\mathbf{G}) = \sum_j b_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (2.5)$$

Zusätzlich kommt noch hinzu, dass die Atome in Abhängigkeit von der Temperatur um ihre Ruhelage schwingen. Dies beschreibt man mit dem sogenannten Debye-Waller-Faktor. Nimmt man eine isotrope Auslenkung von  $\mathbf{u}_j$  an erhält man für die Intensität:

$$I = I_0 e^{-1/3 \langle u^2 \rangle G^2} .$$

Ist die Schwingung anisotrop muss man statt der mittleren quadratischen Auslenkung den symmetrischen Tensor zweiter Stufe  $\mathbf{U}$  verwenden.

$$I = I_0 e^{-1/3 \mathbf{G}^T \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{G}} .$$

Meist gibt man hier die mittleren Auslenkungsquadrate in den Richtungen der Kristallachsen an ( $u_{11}$ ,  $u_{22}$  und  $u_{33}$ ). Der isotrope thermische Faktor ist proportional zur Spur der Matrix  $U_{iso} = \frac{1}{3} Sp \mathbf{U}$ . [1–3]

## 2.2. Magnetischer Strukturfaktor

Wie oben erwähnt, ist es mit Neutronen auch möglich, magnetische Momente zu messen. Hierbei wechselwirkt das magnetische Moment der Neutronen mit dem der Atome des Kristalls. Die mit einem unpolarisierten Strahl gemessene Intensität ist eine Addition der nuklearen und magnetischen Intensität

$$I = I_N + I_M = (F_N)^2 + (F_{M\perp})^2 .$$

Der nukleare Strukturfaktor  $F_N$  findet sich in Gleichung 2.5. Der magnetische Strukturfaktor  $F_M$  entspricht dem Strukturfaktor bei Röntgenstreuung in Gleichung 2.3, die Streudichte wird allerdings durch die Magnetisierungs-Dichte ersetzt. Es ist außerdem nur möglich, den Anteil des magnetischen Faktors zu messen, der senkrecht zum Streuvektor ist.

$$\mathbf{F}_{M\perp}(\mathbf{Q}) = \hat{\mathbf{Q}} \times \mathbf{F}_M \times \hat{\mathbf{Q}} = \sum_j f_j(\mathbf{Q}) \mathbf{m}_{j\perp} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (2.6)$$

$f_j(\mathbf{Q})$  ist der magnetische Atomformfaktor und  $\mathbf{m}_{j\perp}$  ist die zu  $\mathbf{Q}$  senkrechte Komponente des magnetischen Momentes.

Möchte man nun, zum Beispiel zu Vergleichszwecken, den magnetischen Strukturfaktor ausrechnen muss man den magnetischen Atomformfaktor berechnen. P. J. Brown hat hierfür in [4] und [5] eine Näherung beschrieben.

$$f(Q) = \langle j_0(Q) \rangle + \sum_j \left(1 - \frac{2}{g}\right) \langle j_l(Q) \rangle \quad (2.7)$$

Hierbei sind

$$\langle j_0(s) \rangle = Ae^{-as^2} + Be^{-bs^2} + Ce^{-cs^2} + D \quad (2.8)$$

und

$$\langle j_l(s) \rangle = A_l s^2 e^{-a_l s^2} + B_l s^2 e^{-b_l s^2} + C_l s^2 e^{-c_l s^2} + D_l s^2 \quad (2.9)$$

für  $l \neq 0$  die Bessel-Funktionen.  $g$  ist der Landé-Faktor und  $s = \sin \theta / \lambda$  in  $\text{\AA}^{-1}$ . Die Faktoren in den beiden obigen Gleichungen finden sich in [4].

Bei paramagnetischen Materialien mit kleinem induzierten magnetischen Moment ist noch der diamagnetische Anteil zu berücksichtigen. Meistens fällt dieser nicht weiter ins Gewicht, bei sehr kleinen magnetischen Momenten kann dies aber vorkommen. Er kann mithilfe folgender Gleichung berechnet werden [6, 7].

$$F_{dia} = \frac{BC}{|\mathbf{Q}|} \sum_j \frac{df_j(Q)}{dQ} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (2.10)$$



Hierbei ist  $B$  das angelegte Magnetfeld und für die Konstante  $C$  gilt  $C = 1.52 \times 10^{-5} \text{ T}^{-1} \text{ \AA}^2 \mu_B$ .  $f(k)$  ist der Atomformfaktor. Hier müssen alle Elektronen in der Verbindung betrachtet werden. Er kann mithilfe der Gleichung

$$f(\sin \theta / \lambda) = \sum_1^4 a_i e^{-b_i \sin^2 \theta / \lambda^2} + c \quad (2.11)$$

berechnet werden [8].  $a_i$ ,  $b_i$  und  $c$  sind Faktoren, die spezifisch für das jeweilige Atom sind. Sie sind in [8] aufgelistet.

## 2.3. Flipping ratios mit polarisierten Neutronen

Während dieser Arbeit wurden mehrere Messungen von flipping ratios mit polarisierten Neutronen durchgeführt. Im Folgenden wird deswegen darauf eingegangen. Diese Methode ist sowohl für Ferromagneten als auch für Antiferromagneten und Paramagneten, die ein durch ein äußeres Feld induziertes Moment haben, geeignet. Der Aufbau für ein solches Instrument findet sich in den Abschnitten 3.2.4 und 3.2.5. Polarisierte Neutronen werden mithilfe eines Flippers polarisiert und anschließend mit einem entsprechend angelegten Magnetfeld stabilisiert. Der auf die Probe auftreffende Neutronenstrahl hat also eine definierte und für fast alle Neutronen gleiche Spinrichtung. Dadurch ist es möglich, eventuelle Unterschiede in den mit parallelen oder antiparallelen Neutronenspins gemessenen Intensität zu erkennen.

Die Intensität der Streuung wird durch die Wechselwirkung zwischen den Neutronen sowie der nuklearen und magnetischen Dichte beeinflusst. Dadurch erhält man einen Streuquerschnitt von

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\sigma_i \rightarrow \sigma_f} \propto \left| \langle \sigma_i | \frac{\gamma r_0}{2\mu_B} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{F}_{M\perp} + F_N | \sigma_f \rangle \right|^2 \quad (2.12)$$

Hierbei ist  $\mathbf{F}_{M\perp}$  der zum Streuvektor senkrechte Anteil des magnetischen Strukturformfaktors aus Gleichung 2.6 und  $F_N$  der nukleare Strukturformfaktor aus Gleichung 2.5.  $\sigma_i$  und  $\sigma_f$  symbolisieren die Eingangs- und Ausgangs-Polarisation der Spins. Außerdem ist  $\gamma = 1.913$  der gyromagnetische Faktor und  $r_0$  der klassische Thompson-Radius. Das ergibt  $\gamma r_0 \approx 0.54 \times 10^{-12} \text{ cm}$  [9].

Bei einer unpolarisierten Neutronenstreuung mit nuklearem und magnetischem Anteil addieren sich die Intensitäten:

$$I = I_N + I_M = F_N^2 + F_M^2 .$$

Hat man zum Beispiel einen magnetischen Strukturformfaktor, der nur 1 % des nuklearen beträgt,  $F_M = 0.01 F_N$ , erhält man eine Intensität von

$$I = F_N^2 + F_M^2 = F_N^2 + (0.01F_N)^2 = 1.0001F_N^2 .$$

Hierbei ist es relativ unwahrscheinlich, dass man das magnetische Moment messen kann. Dies würde einen so hohen Neutronenfluss und eine so gute Auflösung erfordern, dass es zur Zeit außerhalb des Machbaren liegt.

Für polarisierte Neutronen hängt die Intensität von der Polarisation des Strahls ab. Man misst bei der hier beschriebenen Methode einmal mit 'up' und einmal mit 'down' polarisierten Neutronen. Bei der 'up'-Konfiguration erhält man eine gemessene Intensität, die sich aus der quadrierten Summe der Strukturfaktoren ergibt. Für 'down' besteht diese aus deren quadrierter Differenz.

$$I^\pm = (F_N \pm F_M)^2$$

Für das oben verwendete Beispiel erhält man nun eine Intensität von

$$I^+ = (F_N + F_M)^2 = (F_N + 0.01F_N)^2 = 1.0201F_N^2$$

und

$$I^- = (F_N - F_M)^2 = (F_N - 0.01F_N)^2 = 0.9801F_N^2 .$$

Das ist ein messbarer Unterschied. Der große Vorteil dieser Messmethode ist also, dass man auch kleine magnetische Momente bestimmen kann.

Man misst nun eine Intensität von

$$I^\pm = F_N F_N^* + \mathbf{F}_{M\perp} \cdot \mathbf{F}_{M\perp}^* \pm [(F_N F_{M\perp z}^* + F_N^* F_{M\perp z}) - i(\mathbf{F}_{M\perp} \times \mathbf{F}_{M\perp}^*)_z] \quad (2.13)$$

Was man tatsächlich betrachtet ist der Quotient der beiden Intensitäten, dem sogenannten flipping Ratio  $R$ .

$$R = \frac{I^+}{I^-} = \frac{F_N F_N^* + \mathbf{F}_{M\perp} \cdot \mathbf{F}_{M\perp}^* + [(F_N F_{M\perp z}^* + F_N^* F_{M\perp z}) - i(\mathbf{F}_{M\perp} \times \mathbf{F}_{M\perp}^*)_z]}{F_N F_N^* + \mathbf{F}_{M\perp} \cdot \mathbf{F}_{M\perp}^* - [(F_N F_{M\perp z}^* + F_N^* F_{M\perp z}) - i(\mathbf{F}_{M\perp} \times \mathbf{F}_{M\perp}^*)_z]}$$

Hierbei repräsentiert  $z$  die Richtung des ankommenden Strahls.

Betrachtet man Abbildung 2.1, so lässt sich leicht erkennen, dass

$$F_{M\perp z} = F_M \sin \alpha$$

und

$$|\mathbf{F}_{M\perp}|^2 = |\mathbf{F}_M|^2 \sin^2 \alpha = F_M^2 \sin^2 \alpha$$

gilt. Während dieser Arbeit wurden ausschließlich Materialien mit einer zentrosymmetrischen Magnetstruktur untersucht, was einen realen flipping ratio zur Folge hat. Somit kann der letzte Term (der imaginäre Teil) weggelassen werden und man erhält eine etwas vereinfachte Formel für das flipping Ratio.

$$R = \frac{F_N^2 + F_M^2 \sin^2 \alpha + 2(F_N F_M \sin^2 \alpha)}{F_N^2 + F_M^2 \sin^2 \alpha - 2(F_N F_M \sin^2 \alpha)} \quad (2.14)$$

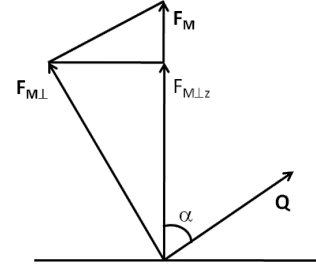
Kennt man den nuklearen Strukturfaktor, ist es mit dieser Gleichung möglich, das magnetische Moment zu bestimmen. Der Vorteil dieser Methoden ist also, dass sehr kleine magnetischen Momenten gemessen werden können. Misst man diese für viele Bragg-Reflexe, kann auch die Spindichte bestimmt werden. [3, 10] Zur Auswertung dieser wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Methoden verwendet.

### 2.3.1. CCSL und die Maximum-Entropie-Methode

Die erste Methode wurde mit der Hilfe von CCSL (Cambridge Crystallographic Subroutine Library) [11] schon am Instrument<sup>1</sup> realisiert. Hierbei wurden die gemessenen flipping ratios zunächst mit dem Programm 'arrange' sortiert und mehrfach gemessene Reflexe gemittelt. Dabei wurde dem Programm die Kristallstruktur vorgegeben, so dass auch äquivalente Reflexe gemittelt werden konnten. Anschließend wurde mit dem Programm 'sorgam' aus diesen Werten, wiederum mithilfe der bekannten Struktur, das magnetische Moment in  $\mu_B/u.c.$  bestimmt. Falls nötig, ist es außerdem möglich, mit dem Programm 'maxent' die Spindichte mit der Maximum Entropie Methode zu bestimmen. Diese Methode versucht, ein vorgegebenes Modell anzupassen, indem es die Entropie maximiert. Hierfür ist die Entropie definiert als

$$S = - \sum_{k=1}^{N_{\text{pix}}} \rho_k \log \left( \frac{\rho_k}{\rho_k^{\text{prior}}} \right) \quad (2.15)$$

<sup>1</sup>Was auch dazu diente, die Messung einzuschätzen und gegebenenfalls zu reagieren.



**Abb. 2.1.:** Bestimmung des senkrechten Anteils von  $F_M$

wobei  $\rho$  die Dichte (Magnetisierungs- oder Elektronen-) ist und *prior* den Referenzwert repräsentiert. Verfeinert wird das Modell so, dass der Wert  $C_{F^2} = 0$  wird.

$$C_{F^2} = -\chi_{aim}^2 + \frac{1}{N_F} \sum_{i=1}^{N_F} w_i \left( \frac{|F_{obs}(\mathbf{Q}_i) - F_{MEM}(\mathbf{Q}_i)|}{\sigma(\mathbf{Q}_i)} \right) \quad (2.16)$$

Hier ist  $Q$  der Streuvektor und  $N_F$  die Anzahl der gemessenen Reflexe. Standardmäßig ist  $w_i = 1$  und  $\chi_{aim}^2 = 1$ . Die Verfeinerung konvergiert wenn

$$Z = S - \lambda C_{F^2}$$

maximal wird. [12]

Das einzige, was hierfür benötigt wird, ist die genaue Kenntnis der Kristallstruktur. Das Programm 'maxent' nimmt allerdings die Verteilung der Dichte als sphärisch, also nur von einem s-Orbital herrührend, an. Um die Spindichte zu visualisieren, hat Anne Stunault, Instrument-Verantwortliche am D3, ein Script für das Programm 'matlab' geschrieben.

### 2.3.2. FullProf

Die zweite Methode wurde mithilfe von FullProf [13, 14] durchgeführt. Hierbei wird die Datei, die die flipping ratios der Bragg Reflexe enthält (am D3 ist dies eine \*.fli Datei), mit dem Programm 'DataRed' in eine von 'FullProf' lesbare Datei (\*.int) umgewandelt. Hierbei wird, wie auch beim Programm 'arrange', über die äquivalenten Reflexe gemittelt. Anschließend muss in dieser Datei noch die transponierte Orientierungsmatrix eingetragen werden. Beim Fit werden die freien Parameter so angepasst, dass die Funktion

$$\chi^2 = \sum_i \frac{[R_i(obs) - R_i(calc, \beta)]^2}{\sigma_i^2(R(obs))} \quad (2.17)$$

minimiert wird. Der Vektor  $\beta$  repräsentiert hier die Liste der freien Parameter. Der nukleare Strukturfaktor  $F_N$  wird von FullProf aus dem angegebenen Strukturmodell berechnet. Dieses sollte demnach gut bekannt sein. Dabei ist es wichtig, dass die Strukturmessung am gleichen Kristall durchgeführt wurde wie die Spindichtemessung, da so auch die Extinktion bekannt ist. Verfeinert wird hier also nur der magnetische Strukturfaktor

$$M(\mathbf{Q}) = p_B \sum_{j=1}^n O_j T_j f_j(\mathbf{Q}) e^{2\pi i \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j}$$

wobei  $O_j$  die Besetzungszahl und  $T_j$  der Debye-Waller-Faktor des jeweiligen Atoms ist. Außerdem ist  $p_B = r_e \gamma / 2 = 0.2695$ ,  $f_j$  der Atomformfaktor und  $\mathbf{Q}$  der Streuvektor. Näheres hierzu findet sich auch in Abschnitt 2.2. Es gibt zwei verschiedene

Möglichkeiten, ein Modell vorzugeben.

Als erstes kann die Magnetisierungs-Dichte sphärisch angefitet werden. Das heißt, man geht hier, wie auch bei der Maximum Entropie Methode mit CCSL, davon aus, dass nur das s-Orbital der ungebundenen Elektronen beiträgt. Damit hat man einen Atomformfaktor von

$$f(|\mathbf{Q}|/2) = f(s) = \sum_{l=0,2,4,6} W_l \langle j_l(s) \rangle \quad (2.18)$$

wobei gilt  $s = \sin \theta / \lambda$ . Mit den Formeln für  $j_l(s)$  2.8 und 2.9 hat man nur die Vorfaktoren  $W_l$  als Fit-Parameter.

Zusätzlich hat man die Möglichkeit, die Dichte mit mehreren Orbitalen (multipol) anzufitten. Hierbei wird die Magnetisierungs-Dichte  $m(\mathbf{r})$  mithilfe von realen Kugelflächenfunktionen beschrieben.

$$m(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^4 R_l^{dens}(r) \sum_{m,p} \beta_l^{m,p} y_l^{m,p}(\mathbf{r}_0) \quad (2.19)$$

Hierbei ist  $\mathbf{r}_0$  ein Einheitsvektor in der Richtung von  $\mathbf{r}$ , wobei er bezüglich der lokalen sphärischen Winkel  $(\theta, \phi)$  parametrisiert wurde. Der Atomformfaktor ist die Fourier-Transformierte der Magnetisierungs-Dichte

$$f(\mathbf{Q}) = \sum_{l=0}^4 i^l \langle j_l(2\pi Q) \rangle \sum_{m,p} \beta_l^{m,p} y_l^{m,p}(\mathbf{Q}_0) \quad (2.20)$$

mit der Fourier-Transformierten der radialen Dichte  $R_l^{dens}(r)$

$$\langle j_l(s) \rangle = \int_0^{\infty} R_l^{dens}(r) j_l(sr) r^2 dr$$

mit den sphärischen Bessel-Funktionen  $j_l$ . Diese radiale Dichte lässt sich mit Hilfe von Slater-Funktionen  $\text{Slater}(n_l, \zeta_l; r)$  beschreiben. Dies führt zu der von FullProf für den Fit benutzten Funktion für die Magnetisierungs-Dichte

$$m(\mathbf{r}) = A_0^{0+} \text{Slater}(n_{s1}, \zeta_{s1}; r) y_0^{0+}(\mathbf{r}_0) + B_0^{0+} \text{Slater}(n_{s2}, \zeta_{s2}; r) y_0^{0+}(\mathbf{r}_0) + \sum_{l=1}^4 \text{Slater}(n_l, \zeta_l; r) \sum_{m=0, \dots, l; p=\pm} A_l^{m,p} y_l^{m,p}(\mathbf{r}_0) \quad (2.21)$$

mit zwei  $l = 0$  Komponenten und den Koeffizienten  $A$  ( $\beta$  in Gleichung 2.19).  $A_l^{m,p}$  wird in der \*.pcr Datei<sup>2</sup> mit  $A(lmp)$  und das Argument  $\zeta_l$  der Slater-Funktionen

<sup>2</sup>die beim Verfeinern mit 'FullProf' alle Daten (wie Kristallstruktur und Dichte-Modell) vorgibt und bestimmt, welche Parameter verfeinert werden sollen

als  $Zed(l)$  bezeichnet.

Zusätzlich zum oben erwähnten  $\chi^2$  gibt es vier verschiedene Fehler, die FullProf bei der Verfeinerung berechnet.

$$\begin{aligned}
\text{RFlip-Faktor} & R_{Flip} = 100 \cdot \frac{\sum |Flip_{obs} - Flip_{calc}|}{\sum |Flip_{obs}|} \\
\text{RFlipW-Faktor} & R_{Flipw} = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum w |Flip_{obs} - Flip_{calc}|^2}{\sum w |Flip_{obs}|^2}} \\
\text{R(1-Flip)-Faktor} & R_{1-Flip} = 100 \cdot \frac{\sum |Flip_{obs} - Flip_{calc}|}{\sum |1.0 - Flip_{obs}|} \\
\text{R(1-Flip)W-Faktor} & R_{(1-Flip)w} = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum w |Flip_{obs} - Flip_{calc}|^2}{\sum w |1.0 - Flip_{obs}|^2}} \\
\chi^2(I^+/I^-) & \chi^2 = \frac{\sum w |Flip_{obs} - Flip_{calc}|^2}{N - P} \quad (2.22)
\end{aligned}$$

Die Orbitale können, wie auch die Kristallstruktur, bestimmten Symmetrieeoperationen unterliegen. Diese hängen davon ab, ob das jeweilige Atom sich auf einer speziellen Lage<sup>3</sup> befindet. In den International Tables of crystallography [15] befindet sich hierfür eine Tabelle, in der zu finden ist, welche Koeffizienten bei welcher Punktgruppe verfeinert werden müssen. Hierbei ist zu beachten, dass die Punktgruppe von der Lage der Atome und nicht die der gesamten Einheitszelle genommen werden muss. Hat man nun ein Modell mit brauchbaren Fehlerwerten, kann man mit dem Programm 'GFourier' die Spindichte berechnen und visualisieren. Hat man allerdings zu wenige flipping ratios gemessen, ist dieser letzte Schritt manchmal nicht möglich. Hier kann man mit den gefitteten Werten eine Simulation durchführen und diese dann mit 'GFourier' betrachten. [14]

## 2.4. Supraleitung

Ein Supraleiter ist ein Material, das unterhalb einer bestimmten Temperatur  $T_C$  ein anliegendes Magnetfeld schlagartig komplett verdrängt, was mit dem sogenannten Meißner-Ochsenfeld-Effekt beschrieben wird. Er ist also ein perfekter Diamagnet. Außerdem hat er unterhalb dieser Temperatur keinen elektrischen Widerstand. Hierdurch hat er auch seine Bezeichnung 'Supraleiter' erhalten. Solche Materialien würden sich sehr gut zum Stromtransport, wie zum Beispiel als Kabel, eignen. Das Problem liegt allerdings darin, dass die Sprungtemperaturen sehr tief liegen. Konventionelle Supraleiter haben ein  $T_C$ , das unter 25 K liegt. Bei sogenannten Hochtemperatur-Supraleitern gibt es Sprungtemperaturen, die über

<sup>3</sup>abhängig von der Raumgruppe der Kristallstruktur

130 K liegen [16]. Die konventionellen Supraleiter sind sehr gut verstanden und wurden in diversen Büchern (zum Beispiel [1] und [2]) ausführlich beschrieben. Es gibt zahlreiche Materialien, die supraleitend werden, wenn bestimmte Bedingungen erfüllt sind. Bei manchen reicht ein einfaches Abkühlen unter die entsprechende Temperatur, um in die supraleitende Phase zu kommen. Diese kann auch sehr niedrig sein. Rhodium zum Beispiel verliert erst unterhalb von  $1 \times 10^{-3}$  K seinen elektrischen Widerstand. Andere Verbindungen werden erst supraleitend, wenn ein bestimmter Druck angelegt wird, andere müssen hierfür dotiert werden. Legt man ein äußeres Magnetfeld an, wird dieses in der supraleitenden Phase, wie schon erwähnt, zunächst aus dem Material verdrängt. Wird dieses Magnetfeld allerdings zu hoch, bricht die Supraleitung bei einem kritischen Feld  $H_C$  zusammen. Dies geschieht plötzlich (Supraleiter 1. Art) oder in zwei Schritten (Supraleiter 2. Art). Bei diesen sogenannten Supraleitern 2. Art beginnt bei einem ersten kritischen Magnetfeld  $H_{C1}$ , das Feld mittels Flussschläuchen in das Material einzudringen. Dieser Bereich wird Shubnikov-Phase genannt. Oberhalb von einem Magnetfeld  $H_{C2}$  ist die Supraleitung vollkommen aufgelöst und das Feld komplett eingedrungen. Diese kritischen Magnetfelder sind auch von der Temperatur abhängig, auf die das Material abgekühlt wurde. Je tiefer die Temperatur ist, desto größer ist das kritische Feld.

Der Phasenübergang von der normal leitenden in die supraleitende Phase ist zweiter Ordnung. Dies bedeutet zum Beispiel, dass man den Übergang als Sprung in der Wärmekapazität messen kann.

Einen wichtigen Anfang zum Verständnis der Supraleitung machten 1957 Bardeen, Cooper und Schrieffer [17]. Hierauf baut die sogenannte BCS-Theorie auf, mit deren Hilfe sich sowohl die Supraleitung erster- und zweiter-Art als auch die Hochtemperatur-Supraleitung erklären lässt. Diese geht davon aus, dass sich jeweils zwei der ungepaarten Elektronen in der Verbindung zu einem Cooper-Paar bilden. Hierdurch verhalten sie sich in mancher Hinsicht wie Bosonen. Dadurch entsteht im ganzen Kristall eine Bose-Einstein-Wellenfunktion. Diese wird von den Atomrümpfen und eventuellen Störstellen nicht mehr beeinflusst und kann den Strom nahezu verlustfrei transportieren. Da für diese quasi Bosonen das Pauli-Prinzip nicht gilt, entsteht außerdem eine Energielücke  $E_g$ . In einem konventionellen Supraleiter mit niedrigen Übergangstemperaturen lässt sich die Bildung der Cooper-Paare leicht vorstellen. Wenn ein Elektron (das negativ geladen ist) im Kristall an einem Atomrumpf (positiv geladen) 'vorbeikommt' zieht es diesen aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung an. Nun ist aber der Atomrumpf viel schwerer als das Elektron, so dass er langsamer zu seiner ursprünglichen Position zurückkehrt. Hierdurch gibt es eine Anhäufung von positiver Ladung, durch die wiederum ein anderes Elektron angezogen wird. Diese beiden Elektronen bilden demnach ein Cooper-Paar indem sie über Phononen wechselwirken. Diese sind jedoch delokalisiert, da man aufgrund der Schnelligkeit dieses Vorgangs keine expliziten Aussagen, welches Elektron gerade mit welchem wechselwirkt, getroffen

werden können. Beim Abkühlen einer supraleitenden Verbindung beginnen die Elektronen bei  $T_C$ , Cooper-Paare zu bilden. Da es allerdings eine endliche Zeit dauert, bis alle Elektronen gebunden sind, ist die Energielücke temperaturabhängig. [1]

Für die Bildung der Cooper-Paare gibt es nun verschiedene Möglichkeiten. Die Elektronen haben einen Spin, der sich bei zwei Elektronen auf vier verschiedene Weisen kombinieren lässt.

$$|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle \text{ und } |\downarrow\uparrow\rangle$$

Das resultiert in vier verschiedene Zustände  $|S, m\rangle$ , wobei  $S$  der Gesamtspin und  $m$  dessen  $z$ -Komponente ist. Einer dieser Zustände hat einen Gesamtspin von  $S = 0$

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (2.23)$$

dem sogenannten Spin-Singulett Zustand. Wenn sich die Cooper-Paare auf diese Weise bilden, spricht man von einer s-Wellen-Paarbildung. Sie kommt immer bei konventionellen Supraleitern vor, die im Vergleich zu den unkonventionellen gut erforscht sind. Die anderen drei Zustände haben einen Gesamtspin von  $S = 1$

$$\begin{aligned} |1, 1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle \\ |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |1, -1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (2.24)$$

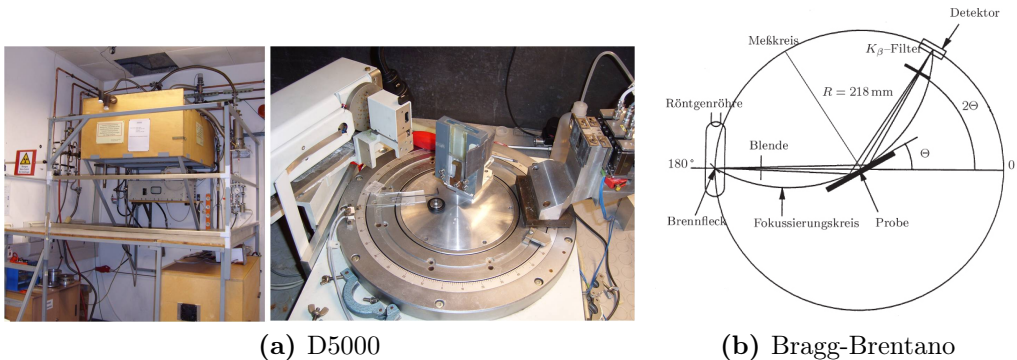
dem sogenannten Spin-Triplett-Zustand. Dieser Mechanismus der Cooper-Paar-Bildung ist weniger gut erforscht. [18]



# 3. Experimentelle Techniken

## 3.1. Röntgen-Geräte des II. Physikalischen Instituts

### 3.1.1. Pulver-Diffraktometer D5000



**Abb. 3.1.:** Das Pulver-Diffraktometer: (a) Fotos des D5000 und (b) Bragg-Brentano Geometrie

Der große Vorteil eines Pulver-Diffraktometers besteht in der großen Anzahl der Kristallite im zu untersuchenden Pulver. Sie sind nicht, wie bei einem Einkristall-Diffraktometer, in eine Richtung orientiert sondern statistisch verteilt. Hierdurch liegen für jeden vorkommenden  $2\theta$ -Wert mehrere Kristallite in der richtigen Richtung. Die Probe muss also nicht zusätzlich gedreht werden. Mit dieser Methode kann man die Gitterkonstanten mit einer recht hohen Genauigkeit ziemlich schnell bestimmen.

Im II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln steht hierfür, unter anderem, das Pulver-Diffraktometer D5000 zur Verfügung. Es arbeitet mit Röntgenstrahlen und der Grundstock wurde von der Firma Siemens entwickelt (es stammt aus der Produktreihe 'D5000'). Es können zwei verschiedene Quellen verwendet werden: eine Kupfer- und eine Chrom-Anode. Es ist möglich, einen Filter für die  $k_{\beta}$ -Strahlung einzubauen, so dass nur mit der  $k_{\alpha 1}$ - und  $k_{\alpha 2}$ -Strahlung gemessen wird. Mit der Kupfer-Anode hat man, im Vergleich zur Chrom-Anode, eine relativ kurze Wellenlänge mit  $k_{\alpha 1}$ :  $\lambda = 1.540\,592\,9(5) \text{ \AA}$  und  $k_{\alpha 2}$ :  $\lambda = 1.544\,427\,4(5) \text{ \AA}$  [19].

Der Vorteil liegt darin, dass man mehr Bragg-Reflexe im verfügbaren  $2\theta$ -Bereich messen kann. Außerdem hat man hier eine hohe Intensität, wodurch ein komplettes Spektrum in kurzer Zeit aufgenommen werden kann. Mit der Chrom-Anode misst man mit einer größeren Wellenlänge ( $k_{\alpha 1}$ :  $\lambda = 2.289\,726(3)\text{ \AA}$  und  $k_{\alpha 2}$ :  $\lambda = 2.293\,651(3)\text{ \AA}$  [19]). Hier hat man, im Vergleich zur Kupfer-Anode, eine bessere Auflösung. Dafür ist die Intensität schwächer, wodurch länger gemessen werden muss. Das Diffraktometer arbeitet mit einer Bragg-Brentano-Geometrie, siehe Abbildung 3.1b. Quelle und Detektor sind so montiert, dass sie auf einem sogenannten Fokussierkreis liegen. Die Probe wird dann so befestigt, dass sie als Tangente auf diesem Kreis liegt. Hierfür wird die Probe auf einem Glasobjektträger aufgetragen. Um das Pulver auf dem Träger zu befestigen kann man verschiedene Materialien verwenden, die auch von dem verwendeten Aufbau abhängen. Bei Raumtemperatur-Messungen haben sich zum Beispiel Diffelen, Aceton und Isopropanol bewährt. Während dieser Arbeit wurde hierfür Diffelen verwendet. Dieser Glasobjektträger wird in eine Vorrichtung geklemmt, die sich in der Mitte des Messkreises (siehe Abbildung 3.1b) befindet. Abhängig von der Dicke der Probe kann sich diese allerdings nicht genau mittig befinden. Dadurch entstehen Abweichungen im sogenannten d-Wert was eine Verschiebung des  $2\theta$ -Wertes zur Folge hat. Um dies zu korrigieren kann man die Halterung (bei Raumtemperatur-Messungen mit einer Mikrometer-Schraube) ein wenig in der horizontalen verschieben. Um herauszufinden, wie groß diese Verschiebung sein muss, braucht man eine gut untersuchte Verbindung, die unter das zu untersuchende Material gemischt wird<sup>1</sup>.

Der Detektor des D5000 ist ein Orts-empfindlicher Gas-Proportional-Detektor. Er ist mit einem Argon-Luft-Gemisch (90%/10%) gefüllt. Als Anode dient ein Wolfram-Draht. Mit zunehmender Betriebszeit können hier Graphit-Ablagerungen entstehen, die die Auflösung verringern. Von Zeit zu Zeit sollte dieser Draht daher ausgetauscht werden.

Vor der Messung gibt es verschiedene Parameter die eingestellt werden können. Der während der Messung abzufahrende  $2\theta$ -Bereich kann zwischen  $12^\circ$  und  $120^\circ$  gewählt werden. Außerdem kann die Geschwindigkeit (in  $^\circ$  pro Minute) und die Schrittweite (in  $^\circ$ ) des Scans eingestellt werden.

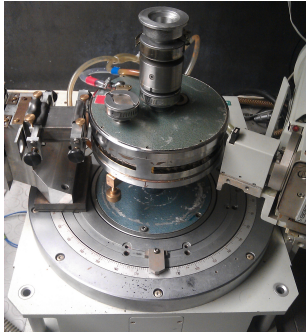
Mit dem D5000 ist es auch möglich bei anderen Temperaturen als Raumtemperatur zu messen. Hierfür gibt es einen Aufsatz für tiefe und einen für hohe Temperaturen.

Um bei tiefen Temperaturen von bis zu 10 K ist ein Kryostat mit der Bezeichnung 'Schumix' verfügbar. Der Rumpf wurde von der Firma CryoVac gebaut. Dieser wurde von H. Ulbrich während seiner Doktorarbeit [20] und Y. Drees während seiner Diplomarbeit [21] für das D5000 konzipiert. Im Rahmen dieser Arbeit sind

---

<sup>1</sup>Hierfür wird meistens Silizium verwendet. Allerdings muss man sicher sein, dass sich die Silizium Reflexe und die Reflexe des zu untersuchenden Materials nicht überlagern.

keine Messungen mit diesem Kryostaten gemacht worden, weswegen hier nicht weiter darauf eingegangen wird. Näheres hierzu findet sich in den beiden oben erwähnten Werken.



**Abb. 3.2.:** Ofen des D5000

Um bei hohen Temperaturen von bis zu 1100 K zu messen, ist ein Ofen verfügbar. Hier wird die Probe direkt im Ofen auf eine Strebe aus Eisen angebracht. Hierfür kann kein Diffelen oder ähnliches verwendet werden, da es bei hohen Temperaturen flüssiger wird. Stattdessen benutzt man hier den transparenten 'Zapon'-Lack. Hierbei ist zu beachten, dass man aufgrund des Eisens zusätzliche Bragg-Reflexe im Diagramm erhält. Dieser Ofen wird anstatt des Raumtemperatur-Halters auf das D5000 montiert, siehe Abbildung 3.2. Um den Untergrund zu minimieren, kann die Probenkammer evakuiert werden. Die Probe wird mit Hilfe eines angelegten Stroms auf die gewünschte Temperatur gebracht. Um ein überhitzen des gesamten Systems zu vermeiden wird der Ofen an die Wasserkühlung des Instituts angeschlossen.

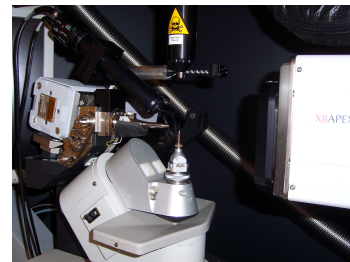
### 3.1.2. Einkristall-Diffraktometer Apex

Wie der Name schon sagt, arbeitet ein Einkristall-Diffraktometer mit einem Einkristall. Der Vorteil ist, dass man hier nur an einem einzelnen, möglichst reinen Einkristall misst. Hiermit können die Atompositionen und thermischen Parameter des Materials gut bestimmt werden. Der Nachteil ist, dass man den Kristall in die entsprechende Position drehen muss, um einen Bragg-Reflex aufzunehmen.

Im Institut steht ein mit Röntgen-Strahlung messendes Diffraktometer zur Verfügung. Es ist von der Firma Bruker hergestellt worden und stammt aus der Produktionsreihe X8 Apex. Es steht eine Molybdän-Anode zur Verfügung. Diese wird mit einem K-780 Röntgengenerator betrieben. Die Messungen werden meist mit einer Spannung von 50 kV und einem Strom von 30 mA gemacht. Der emittierte Röntgenstrahl passiert einen Monochromator aus Graphit. Dieser mittelt die  $k_{\alpha 1}$ - und die  $k_{\alpha 2}$ -Strahlung zu einer Wellenlänge von  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ . Anschließend wird der Strahl mit Hilfe eines Kollimators definiert, wobei verschiedenen Größen zur Verfügung stehen.

Das Apex ist ein vier-Kreis Diffraktometer, das mit der  $\kappa$ -Geometrie arbeitet. Dies bedeutet, dass es vier Winkel gibt, die eingestellt werden können:

- die Position des Detektors wird mit dem Winkel  $2\theta$  beschrieben



**Abb. 3.3.:** Apex

- die Probe kann um ihren Schwerpunkt gedreht werden, was mit dem Winkel  $\phi$  beschrieben wird
- das Goniometer<sup>2</sup> kann in der Horizontalen bewegt werden, repräsentiert durch dem Winkel  $\omega$
- dieses Goniometer kann auch in der Vertikalen bewegt werden, dem Winkel  $\kappa$

Die gestreute Strahlung wird zum Schluss von einem CCD (*englisch: charge-coupled device*) Flächen-Detektor aufgenommen.

Die zu messende Probe sollte recht klein, nicht mehr als 100  $\mu\text{m}$  im Durchmesser, und möglichst rund gewählt werden. Dies bedeutet, dass sie in alle Raumrichtungen möglichst die gleichen Maße haben sollte. Das ist wichtig, um die Absorptionskorrektur einfacher und genauer zu gestalten. Es gibt zusätzlich die Möglichkeit, die Probe zu kugeln. Hierbei wird das Material mit Hilfe von Druckluft an einem Schmirgelpapier, das rund aufgeklebt wurde, vorbei geleitet und wird somit rund geschliffen. In dieser Arbeit wurde diese Technik nicht angewendet, da die zu messenden Materialien nicht rund geschliffen werden konnten, wie in Abschnitt 5.1.2. Die Probe wird anschließend auf eine Glaskapillare geklebt. Auch hierbei kann man verschiedene Klebe-Techniken und -Stoffe wählen, während dieser Arbeit wurde Sekundenkleber verwendet. Die Kapillare wird wiederum in einen Plastik-Halter (bzw. Kupfer für Tieftemperaturmessungen) geklebt. Dieser Halter wird in einem Goniometer befestigt. Dies kann direkt oder, falls nötig, mit Hilfe einer Verlängerung geschehen. Anschließend wird dieses Goniometer im Apex eingesetzt. Nun muss die Probe im Strahl zentriert werden, damit sie sich nicht während der Messung bewegt und eventuell aus dem Strahl heraus gefahren wird. Als nächstes wird nun die Orientierungsmatrix bestimmt. Hierfür misst das Instrument mit Hilfe eines von Bruker entwickelten Programmes eine adäquate Anzahl an Bragg-Reflexen und bestimmt daraus die Gitterkonstanten und das Bravais-Gitter der Probe. Basierend auf diese Matrix kann nun eine entsprechende Anzahl an Bragg-Reflexen gemessen werden, um die Struktur des Materials zu bestimmen. Hierfür gibt man dem Programm die Zeit (für die gesamte Messung) und die Anzahl der Wiederholungen vor. Es berechnet nun die beste Strategie (dies bedeutet, welche Reflexe und deren Äquivalente in welcher Reihenfolge gemessen werden). Es ist auch möglich, die Zählzeiten zu ändern.

Auch hier kann bei tiefen Temperaturen gemessen werden. Hierfür gibt es, ebenfalls von der Firma Bruker, einen Kryostaten der mit gasförmigem Helium arbeitet. Hiermit kann eine Temperatur von bis zu 28 K erreicht werden. In Abbildung 3.3 sieht man diesen Kryostaten als schwarzes Rohr.

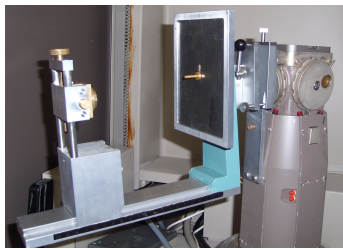
Die Daten werden anschließend mit dem Programm APEX2 der Firma Bruker

---

<sup>2</sup>wie weiter unten beschrieben ist die Probe auf einem Goniometer angebracht

integriert. Danach kann mit dem gleichen Programm eine sphärische Korrektur der Absorption vorgenommen werden. Alternativ kann man diese auch mit dem Programm 'CCSL' durchführen. Mit diesen Daten kann nun mit einem anderen Programm wie zum Beispiel FullProf oder Jana2006 ein Strukturmodell angefüttet werden. Hierbei ist es dann auch möglich, eine Extinktions-Korrektur zu machen.

### 3.1.3. Laue-Kamera



**Abb. 3.4.:** Laue-Kamera

Ein anderes Instrument, das im Institut zur Verfügung steht und mit Röntgen-Strahlung arbeitet, ist die Laue-Kamera. Als Quelle hierfür dient eine Wolfram-Röhre. Sie ist hauptsächlich dafür da, Kristalle zu orientieren. Hierbei wird die Bremsstrahlung der Röhre vom Kristall reflektiert und mit Hilfe einer Fotoplatte detektiert. Dadurch, dass hier weißes Röntgenlicht benutzt wird, ist es möglich viele Bragg-Reflexe gleichzeitig abzubilden. Dieses Foto wird anschließend mit

einem Röntgen-Scanner der Firma Fuji digitalisiert. Die Reflexe können nun mit Hilfe des Programms 'Clip'<sup>3</sup> indiziert werden. Hierfür werden dem Programm Raumgruppe und Gitterkonstanten vorgegeben und es berechnet mehrere mögliche Indizierungen.

Mit Zuhilfenahme eines Goniometers ist es möglich, Kristalle mit einer Genauigkeit von etwa  $0.1^\circ$  zu orientieren. Dieses Goniometer kann in die Innenloch-Säge des Instituts gespannt werden und der Kristall somit, falls gewünscht, in verschiedene Ebenen gesägt werden.

---

<sup>3</sup>englisch: *Cologne Laue Indexation Program*, programmiert von Olaf Schumann, genauere Informationen findet man in [22]

## 3.2. Neutronen Vierkreis-Diffraktometer

### 3.2.1. HEIDI am FRMII

Das Diffraktometer HEIDI (Heißes Einkristall Diffraktometer) steht an dem Strahl-Platz SR-9B der 'Forschungs- Neutronenquelle Heinz Maier-Leibniz' (FRMII) in Garching. Es arbeitet mit Neutronen und ist ein vier-Kreis Einkristall-Diffraktometer. Es ist hauptsächlich dafür konzipiert, Strukturbestimmungen zu machen (natürlich sind auch magnetische Reflexe messbar) und wurde mit der Euler-Geometrie aufgebaut. Die Neutronen werden zu-

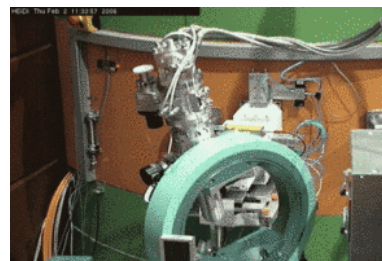


Abb. 3.5.: HEIDI [23]

nächst von ihrer Quelle zum Strahl-Platz geleitet und kommen dann durch einen ersten Kollimator. Dieser ist dafür da, die Neutronen zu bündeln. Die übriggebliebene Strahlung wird durch ein biologisches Schild<sup>4</sup> zum Monochromator geleitet. Hier stehen verschiedene Kristalle zur Verfügung, die so ausgerichtet sind, dass sie mit Hilfe des Bragg-Gesetzes nur eine monochromatische Wellenlänge zulassen. Zum Zeitpunkt der während dieser Arbeit durchgeführten Messung gab es hierfür drei verschiedene Kristalle: Ge-(3 1 1), Cu-(2 2 0) und Cu-(4 2 0). Abhängig von Kristall und Streuwinkel<sup>5</sup> kann eine Wellenlänge zwischen 0.280 Å und 1.443 Å gewählt werden. Als nächstes wird der Neutronenstrahl durch Spalte auf die Probe geleitet. Diese wurde im Diffraktometer auf einem Probenhalter montiert. Es sind verschiedene Probenumgebungen verfügbar. Für hohe Temperaturen kann ein Ofen aufgebaut werden. Mit diesem kann man bis zu  $T_{max} = 1000^\circ\text{C}$  erreichen. Für Messungen bei tiefen Temperaturen (zwischen Raumtemperatur und 4.2 K) steht ein Kryostat mit geschlossenem Kreislauf bereit. Gekühlt wird hierbei mit flüssigem Helium. An der Probe werden die Neutronen nach dem Bragg-Gesetz mit dem Streuwinkel  $2\Theta$  gestreut. Nachdem sie nochmal einen Spalt passiert haben werden sie von einem zweidimensionalen Multidetektor aufgenommen. Dieser benutzt einen  $^3\text{He}$  'single counter' wobei die Neutronen mit dem Helium-Gas reagieren. [23]

<sup>4</sup>dieses verringert den Untergrund und außerdem die Strahlenbelastung in der Experimentierhalle

<sup>5</sup>der Winkel, indem die Neutronen auf den Monochromator-Kristall treffen



### 3.2.2. D9 am ILL

Das D9 steht in der Experimentierhalle des 'Instituts Laue-Langevin' (ILL) in Grenoble, Frankreich. Es ist praktisch das Pendant des ILL zum HEIDI am FRMII (Kapitel 3.2.1). Es ist ähnlich aufgebaut und für die gleichen Messungen konzipiert worden. Die heißen Neutronen kommen vom Reaktor an den Strahlplatz und treffen dort auf den Monochromator. Dieser ist ein Cu (220) Kristall. Je nach dem unter welchem Winkel der Strahl einfällt ( $13^\circ \leq 2\theta_M \leq 56^\circ$ ) kann eine Wellenlänge zwischen  $0.25 \text{ \AA}$  und  $0.85 \text{ \AA}$  eingestellt werden. Dies ist, laut [24], die kürzeste Wellenlänge eines ähnlichen Instruments mit Neutronen auf der Welt. Zwischen Monochromator und Probe gibt es noch die Möglichkeit, einen Filter einzubauen, um die  $\lambda/2$ -Verunreinigung zu minimieren. Die Probe ist, wie auch am HEIDI, auf einer Euler-Wiege mit drei Drehwinkeln befestigt. Zusammen mit dem Detektor-Winkel ergibt dies ein vier-Kreis-Diffraktometer. Der gebeugte Strahl trifft anschließend auf den Detektor. Es ist ein zweidimensionaler Detektor mit  $32 \times 32$  Pixeln. Die so aufgenommenen Daten werden anschließend mit Hilfe eines eigens für das D9 geschriebenen Programms integriert. Anhand dieser Daten kann dann ein Strukturmodell mit Standard-Programmen wie FullProf oder Jana2006 angefitet werden. Als Probenumgebung stehen verschiedene Aufbauten zur Verfügung. Für niedrige Temperaturen bis zu 2 K gibt es zwei Kryostate: einen Displex, das mit dem Joule-Thomson-Effekt arbeitet und einen Probenraum-Durchmesser von 20 mm hat, und einen Kryostaten, der mit einem 4-Kreis Helium-Fluss arbeitet und einen Probenraum-Durchmesser von 24 mm hat [25]. Für Messungen bei hohen Temperaturen gibt es auch zwei Wahlmöglichkeiten. Zum einen gibt es einen Ofen, der mit Gas-Durchlauf und einer Peltier-Kühlung arbeitet. Er erreicht  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ . Um eine Temperatur von  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  zu erreichen kann außerdem ein 'closed shell' Ofen aufgebaut werden. [24]

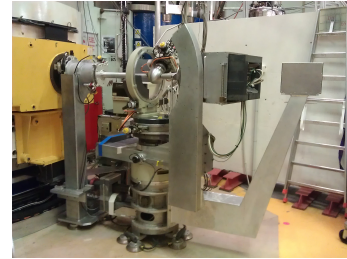


Abb. 3.6.: D9

### 3.2.3. D10 am ILL

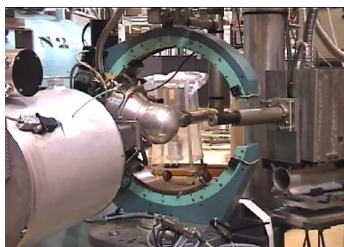


Abb. 3.7.: D10 [26]

In der Leiterhalle des ILL findet sich unter anderem das Einkristall-Diffraktometer D10. Es hat eine gute Auflösung und einen relativ hohen Fluss, so dass man hiermit sowohl nukleare als auch magnetische Reflexe gut messen kann. Es gibt vier Konfigurationen, in denen man das D10 benutzen kann: als normales vier-Kreis- oder als zwei-Achsen-Diffraktometer. Außerdem gibt es bei beiden Aufbauten die Möglichkeit, Energieabhängige Messungen zu machen. Um einen monochromatischen Strahl zu er-

zeugen gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten. Mit einem pyrolytischen Graphit erreicht man eine Wellenlänge von  $1.8 \text{ \AA} < \lambda < 6 \text{ \AA}$ . Außerdem steht ein Cu-(200) Kristall mit  $1.1 \text{ \AA} < \lambda < 3 \text{ \AA}$  zur Verfügung. Bei den Energie-abhängigen Messungen ist ein Bereich von  $2.5 \text{ meV} < E_0 < 68 \text{ meV}$  mit einer Auflösung von  $\delta E/E = 5 \times 10^{-3}$  möglich. Nach dem Monochromator fällt der Strahl durch Spalte auf die Probe. Danach werden die gestreuten Neutronen von einem Detektor gemessen. Hier stehen wieder zwei verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Zum einen gibt es einen  $80 \times 80 \text{ mm}^2$  großen zweidimensionalen Mikrostreifen-Detektor für eine dreidimensionale Auflösung im reziproken Raum. Zum anderen ist ein single  $^3\text{He}$ -Detektor für eine hohe Leistung mit geringem Untergrund vorhanden. Auch für die Probenumgebung gibt es verschiedene Aufbauten. Für den vier-Kreis Modus stehen ein Helium-Kryostat mit Temperaturen von 1.6 K bis 450 K, mit Dilution von 0.1 K bis 10 K, bereit. Außerdem gibt es für Hochtemperaturmessungen einen Heißluft-Ofen mit bis zu 1000 K. Möchte man höhere Temperaturen haben, kann man auch einen Doppel-Spiegel-Ofen mit bis zu 1800 K benutzen. Hier kann man auch zwischen verschiedenen Atmosphären wählen: Luft, Argon oder Vakuum. Mit diesem Aufsatz kann allerdings nur ein Viertelkreis des reziproken Raumes gemessen werden. Für den zwei-Achsen Modus kann man alle Standard Aufsätze von Kryostaten, Ofen und Druckzellen des ILL verwenden. [26]

### 3.2.4. D3 am ILL



Abb. 3.8.: D3

Das Einkristall-Diffraktometer D3 steht in der Experimentierhalle des ILL. Meist wird hier mit heißen polarisierten Neutronen gemessen, siehe Abschnitt 2.3. Man hat hier die Möglichkeit, ein hohes magnetisches Feld anzulegen und gleichzeitig tiefe Temperaturen von bis zu 2 K zu erreichen. Hierfür wird der sogenannte 'Cryomagnet' verwendet. Das Feld wird parallel zur vertikalen Achse des Instrumentes angelegt und kann bis zu 9 T erreichen. Außerdem ist es möglich, einen 'Cryopad' der dritten Generation aufzubauen, um ohne Magnetfeld zu messen.

Auch hier fallen die ankommenden Neutronen zuerst auf einen Monochromator. Für diesen gibt es verschiedene Möglichkeiten. Zunächst ist es auch möglich, mit unpolarisierten Neutronen zu messen. Hierfür wird ein Cu-(200) Kristall genutzt, um einen monochromatischen Neutronenstrahl zu erzeugen. Hiermit kann man eine hohe Auflösung und einen hohen Fluss erreichen. Im folgenden wird der Fokus auf dem Aufbau für polarisierte Neutronen liegen, da während dieser Arbeit am D3 nur solche Messungen durchgeführt wurden. Für diese Konfiguration stehen zwei verschiedene Monochromatoren zur Verfügung. Möchte man einen hohen Fluss



haben, nimmt man einen Heusler  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ -(111) Kristall. Der Nachteil dieser Modifikation ist die geringe Auflösung. Für eine hohe Auflösung aber dafür einen geringeren Fluss gibt es einen  $\text{Co}_{0.92}\text{Fe}_{0.08}$ -(200) Kristall. Diese beiden Monochromatoren lassen sich einfach per Computer wechseln und drehen ( $7^\circ \leq 2\theta_M \leq 38^\circ$ ). Hiermit kann eine Wellenlänge zwischen  $0.42 \text{ \AA}$  und  $0.843 \text{ \AA}$  erzeugt werden.

Um den ankommenden Strahl zu polarisieren, wird an dem Monochromator ein magnetisches Feld angelegt. Anschließend passieren die Neutronen ein Führungsfeld, um die Polarisation zu stabilisieren. Auf diese Weise kann eine Polarisierung von 95 %-98 % erreicht werden. Der nächste Schritt für die Neutronen ist nun, die 'up' und 'down' Richtung festzulegen. Hierfür ist ein 'Cryoflipper' eingebaut. Dieser ist so aufgebaut, dass die Neutronen als erstes durch ein Magnetfeld kommen, das parallel zur vertikalen Achse des Instrumentes (und damit zum Führungsfeld) angelegt ist. Danach durchlaufen sie eine supraleitende Folie um anschließend auf ein zweites magnetisches Feld zu treffen, das parallel oder antiparallel zu dem vorherigen Feld ist. Nach dem Flipper sind Spalte angebracht, durch die der Untergrund verringert wird. Nun erreichen die Neutronen die Probe und werden teilweise gestreut. Der gestreute Teil trifft auf den Detektor und der Rest wird von einem sogenannten 'beam stop' aufgefangen, damit die Strahlung in der Experimentierhalle nicht zu groß wird. Der Detektor ist ein Einzel- $^3\text{He}$ -Detektor.

Das flipping Ratio eines Bragg-Reflexes wird immer in drei Schritten gemessen. Zunächst wird der Untergrund bestimmt. Anschließend wird einmal der Reflex gemessen und danach erneut der Untergrund. Alle drei Schritte finden mit der gleichen Messzeit statt. Hat man im Messprogramm eingestellt, dass das flipping Ratio mit 30 min gemessen werden soll, dauert die eigentliche Messung  $3 \times 30 \text{ min}$ . Die gemessenen Reflexe werden mit Hilfe eines eigens für das D3 geschriebenen Programms analysiert und in eine Datei *name.fli* zusammengefasst. Die gemessenen flipping ratios können anschließend direkt mit dem Programm CCSL (*englisch: Cambridge Crystallography Subroutine Library*) [11] bearbeitet werden. Hiermit kann man die gemessenen äquivalenten Reflexe mitteln<sup>6</sup> und das magnetische Moment berechnen<sup>7</sup>. Außerdem kann die Spindichte mit Hilfe der Maximum Entropie Methode (siehe Kapitel 2.3.1) mit dem Programm 'maxent' berechnet werden. Dieses ist nicht Bestandteil des Programmes 'CCSL', wird aber mit dessen Hilfe ausgeführt. [27]

---

<sup>6</sup>mit dem CCSL-Programm 'arrnge'

<sup>7</sup>mit dem CCSL-Programm 'sorgam'

### 3.2.5. 5C1 am LLB

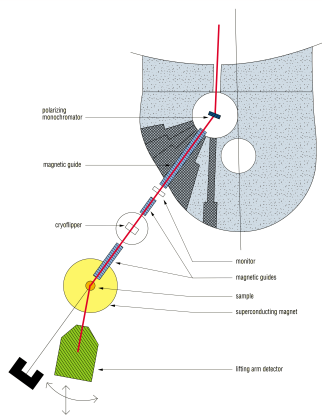


Abb. 3.9.: 5C1 [28]

die Neutronen teilweise an der Probe gestreut. Dieser Teil wird mit einem  $^3\text{He}$  Detektor gemessen. Der andere Teil wird von einem 'beam stop' aufgefangen. Der Aufbau ist in Abbildung 3.9 zu sehen. Wie am D3 gibt es auch hier zwei verschiedene Aufbauten: einen Kryostaten mit  $1.5\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$  ohne Feld und einen 'Cryomagnet' mit Feld  $H < 7.8\text{ T}$ .

Auch hier gibt es ein eigens geschriebenes Programm, das die gemessenen Daten in ein Datenfile *fratio.dat* zusammenfasst. Anschließend können die gemessenen flipping ratios mit Hilfe von den Programmen CCSL oder FullProf analysiert werden. [28]

Auch am 'Orphée' Reaktor des 'Laboratoire Leon Brillouin' (LLB) in Saclay, Frankreich, gibt es ein Einkristall-Diffraktometer, das mit polarisierten Neutronen misst: das 5C1. Der Aufbau ist hier ähnlich wie am D3, siehe Abschnitt 3.2.4. Die Neutronen treffen zunächst auf den Monochromator. Hier ist nur eine Konfiguration verfügbar, einen Heusler  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ -(1 1 1) Kristall. Er erzeugt eine Wellenlänge von  $\lambda = 0.84\text{ \AA}$ . Auch am 5C1 liegt ein Magnetfeld am Monochromator an, um die Neutronen zu polarisieren. Danach werden sie durch ein Führungsfeld geleitet, um die Polarisation zu stabilisieren. Als nächstes kommt ein Cryoflipper, nochmal ein Führungsfeld und anschließend werden

## 3.3. Neutronen Drei-Achsen-Spektrometer

### 3.3.1. IN14 am ILL



Abb. 3.10.: IN14 [29]

Das IN14 ist ein Drei-Achsen-Spektrometer des ILL, das mit kalten Neutronen arbeitet und einen hohen Fluss hat. Wie bei den meisten Instrumenten fällt auch hier der Strahl zunächst auf einen Monochromator. Dieser besteht aus pyrolytischem Graphit (PG (002)). Es ist außerdem möglich mithilfe von Spiegeln, den Strahl auf  $1\text{ cm}^2$  zu fokussieren, was den Fluss um einen Faktor vier steigern kann. Vor und nach der Probe können außerdem zwei Filter angebracht werden:

Einen Beryllium-Filter, der gekühlt werden muss und  $k_i < 1.55\text{ \AA}^{-1}$  mit einer Transmission von 90 % hat, und einen 5 cm dicken PG-Filter mit einer Transmission von 80 % und  $k_i = 2.66\text{ \AA}^{-1}$ . Mithilfe dieses Filters kann bei  $k_i = 2.66\text{ \AA}^{-1}$  ein

Fluss von  $3.4 \times 10^7 \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$  erreicht werden (hierbei ist  $n$  die Anzahl der Neutronen). Wird ein Beryllium-Filter verwendet können entweder  $1.6 \times 10^7 \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$  mit  $k_i = 1.55 \text{ \AA}$  oder  $4.8 \times 10^7 \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$  mit  $k_i = 1.05 \text{ \AA}$  erreicht werden. Nachdem Filter fällt der Strahl durch Spalte auf die Probe. Hier ist es möglich, einen CRYOPAD ohne Magnetfeld zu verwenden, es ist aber auch ein Cryomagnet für Messungen in hohen Magnetfeldern verfügbar. Außerdem ist es möglich, eine Dilution zu verwenden, um sehr niedrige Temperaturen im mK-Bereich zu erreichen. Von der Probe fällt der Strahl wieder durch Spalte und einen Kollimator auf den Analysator. Hierfür sind ein (002) pyrolytischer Graphit, ein gekrümmter (111) Silizium und (für Messungen mit polarisierten Neutronen) ein (111) Heusler Kristall verfügbar. Zu guter Letzt fällt der Strahl auf einen  $\text{He}^3$ -Detektor. [29]

### 3.3.2. 4F2 am LLB

Das 4F2 am LLB ist, wie das IN14, ein drei-Achsen-Spektrometer, das mit kalten Neutronen misst. Es gibt noch ein zweites Gerät, das 4F1, das genauso aufgebaut ist. Der einzige Unterschied ist, dass am 4F1 auch mit polarisierten Neutronen gemessen werden kann. Dies wurde während dieser Arbeit nicht durchgeführt. Es wurde mit unpolarisierten Neutronen am 4F2 gemessen, so dass in diesem Abschnitt nur auf diesen Aufbau eingegangen wird. Beide Instrumente wurden hauptsächlich dafür konzipiert, dispersive Anregungen mit niedrigem Energieübertrag zu messen. Der ankommende Neutronenstrahl fällt zunächst durch einen Spalt auf den ersten Monochromator, dann wird er durch einen Kollimator geleitet und fällt anschließend wieder auf einen Monochromator. Beide Monochromatoren bestehen aus pyrolytischem Graphit mit  $h = 0.4^\circ$  und einer Größe von  $11 \times 8.5 \text{ cm}^2$ . Hiermit kann man Wellenlängen zwischen  $2 \text{ \AA}$  und  $6 \text{ \AA}$  erzeugen. Nach dem zweiten Monochromator ist ein zweiter Kollimator justiert. Anschließend gibt es die Möglichkeit, den Strahl mit Hilfe eines kalten Beryllium- oder eines Graphit-Filters zu filtern. Danach werden die Neutronen noch einmal durch Spalte und anschließend auf die Probe geleitet. Ein Teil der Neutronen wird nun gestreut, der andere geht weiter zum beam stop. Der gestreute Teil wird durch Spalte und einen weiteren Kollimator auf den Analysator geleitet. Dieser besteht aus einem flachen pyrolytischen Graphit. Anschließend erwartet die Neutronen ein weiterer Kollimator bevor sie letztendlich auf einen  $^3\text{He}$  Detektor treffen. Die Probe lässt sich mit zwei orthogonalen Goniometern um jeweils bis zu  $20^\circ$  drehen, was zusammen mit dem Detektorwinkel drei Achsen ergibt. [30]

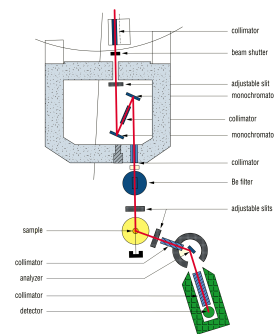


Abb. 3.11.: 4F2 [30]

## 3.4. Neutronen Pulver-Diffraktometer

### 3.4.1. D2B am ILL

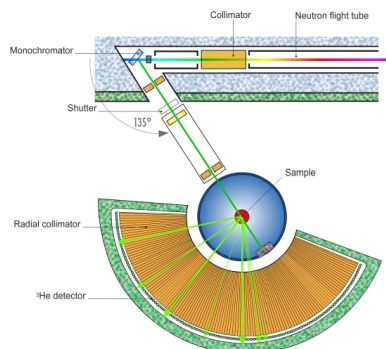


Abb. 3.12.: D2B [31]

Das D2B ist ein Pulver-Diffraktometer und steht am ILL. Es arbeitet mit thermischen Neutronen. Der große Vorteil dieser Apparatur ist ihre hohe Auflösung. Diese ist nur von der Korngröße des Pulvers begrenzt ( $\Delta d/d \approx 5 \times 10^{-4}$ ). Zusätzlich gibt es noch die Möglichkeit, mit höherem Fluss und geringerer Auflösung zu messen. Als Probenhalter werden hier meist Vanadium-Zylinder verwendet, die verschlossen und in das Instrument geschraubt werden. Hierbei stehen einem mehrere Plätze gleichzeitig zur Verfügung. Dies hat den Vorteil, dass die

Proben automatisch hintereinander gemessen werden können. Da man diese Zylinder sehr dünn gestalten kann, können auch geringe Mengen an Pulver gemessen werden. Dieses Gerät wird hauptsächlich dafür verwendet, Kristall- und Magnetstrukturen unter bestimmten Bedingungen zu untersuchen. Diese werden durch verschiedene Temperaturen, Drücke und Magnetfelder geschaffen.

Der ankommende Neutronenstrahl wird zunächst mit Hilfe eines Kollimators ausgerichtet. Anschließend fällt er auf den Monochromator. Hier hat man, wie bei den meisten anderen Instrumenten, verschiedene Einstellmöglichkeiten. Es gibt einen  $28\text{Ge}[115]$  Kristall mit einer Größe von  $1 \times 5 \times 2 \text{ cm}^3$ . Dieser Kristall kann nun einfach per Computer so gedreht werden, dass die Neutronen auf bestimmte Kristallebenen fallen und einen monochromatischen Strahl erzeugt. Hierbei sind folgende Konfigurationen möglich:  $[557]$  mit  $\lambda = 1.051 \text{ \AA}$ ,  $[337]$  mit  $\lambda = 1.277 \text{ \AA}$ ,  $[551]$  mit  $\lambda = 1.464 \text{ \AA}$ ,  $[335]$  mit  $\lambda = 1.594 \text{ \AA}$ ,  $[331]$  mit  $\lambda = 2.398 \text{ \AA}$  und  $[113]$  mit  $\lambda = 3.152 \text{ \AA}$ . Möchte man magnetische Reflexe messen, gibt es noch die Möglichkeit einen Beryllium-Filter zu verwenden. Hiermit können Wellenlängen von bis zu  $6 \text{ \AA}$  erreicht werden. Nachdem der Neutronenstrahl nun monochromatisch ist, wird er durch Spalte<sup>8</sup> auf die Probe geleitet. Die hier gestreute Strahlung fällt anschließend auf den Detektor. Das besondere hier ist die Größe des Detektors. Es ist ein zweidimensionaler Detektor, der aus 128  $^3\text{He}$  Zählrohren besteht. Diese messen jeweils in einem Intervall von  $1.25^\circ$ <sup>9</sup>, so dass ein Diffraktogramm mit  $5^\circ \leq 2\theta \leq 165^\circ$  aufgenommen werden kann. In der Regel dauert dies nur etwa 30 min. Dieser Detektor ist relativ neu und macht das D2B wesentlich effektiver als vorher. Der alte Detektor, mit dem auch die Messungen während dieser Arbeit gemacht wurden, war genauso aufgebaut, bestand aber aus 64 Einzeldetektoren. Diese hatten dann ein Intervall von  $2.5^\circ$ . Hierdurch dauerte es etwas länger, ein

<sup>8</sup>um den Untergrund zu verringern

<sup>9</sup>lassen sich um  $1.25^\circ$  nach rechts und links bewegen

Spektrum der gleichen Qualität aufzunehmen.

Für die Probenumgebung gibt es mehrere Möglichkeiten. Für Messungen zwischen 1.5 K und 300 K gibt es einen Kryostaten. Mit dem Dilution kann man noch tiefere Temperaturen von 50 mK erreichen, die höchste hier mögliche Temperatur beträgt allerdings 4 K. Möchte man bei höheren Temperaturen (also  $T > 300$  K) messen gibt es entweder den 'Cryofurnace' mit  $1.5 \text{ K} \leq T \leq 525 \text{ K}$  oder einen normalen Ofen mit  $200 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K}$ . Außerdem steht noch ein sogenannter 'cryocooler' zur Verfügung. Er erreicht einen Temperaturbereich von 3.5 K bis 700 K. Für Messungen bei Druck kann eine Druckzelle mit  $p = 2 \text{ GPa}$  eingebaut werden. Hierbei steht dann ein Temperaturbereich von  $4 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  zur Verfügung. Für Messungen im Magnetfeld kann auch ein 'Cryomagnet' verwendet werden.

Nach der Messung muss das aufgenommene Diffraktogramm noch von den zweidimensionalen Daten auf eindimensionale heruntergerechnet werden. Hierfür steht vor Ort das Programm Lamp (Large Array Manipulation Program)<sup>10</sup> zur Benutzung bereit. Hierbei werden auch Korrekturen vorgenommen, die die Geräte typischen Fehler behebt. [31]

---

<sup>10</sup>geschrieben von D. Richard, M. Ferrand, G. J. Kearley am ILL [32]



# 4. Eisen-Arsenid-Verbindungen

## 4.1. Einleitung

Das Interesse an den Eisen-Arsenid Supraleitern begann, als man entdeckte, dass sie den Kupraten sehr ähnlich sind. Die Kuprate sind die Vorzeigemodelle der Hochtemperatursupraleitung. Dies kommt daher, dass J.G. Bednorz und K.A. Müller die ersten waren, die einen Supraleiter mit einer Sprungtemperatur von über  $T_C = 30$  K entdeckten, was bis dahin für unmöglich gehalten wurde. Diese mit  $T_C = 35$  K hohe Sprungtemperatur von  $\text{Ba}_{0.75}\text{La}_{4.25}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$  konnte nicht mit der konventionellen BCS-Theorie erklärt werden [33]. Als dann Kamihara et al. [34] Supraleitung in  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  mit  $x = 0.11$  unterhalb von  $T_C = 27$  K entdeckten, sorgte dies für ein enormes Interesse an allen Verbindungen, die Eisen und Arsen enthalten. Tatsächlich wurden andere 1111-, 122- (zum Beispiel  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  [35, 36]) und 111-Verbindungen (wie  $\text{LiFeAs}$  [37]) mit supraleitenden Phasen entdeckt. Bis heute war es möglich, eine Sprungtemperatur von 55 K zu erreichen [34, 38–40]. Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch deren nahezu identischen  $(\text{Fe}_2\text{As}_2)^{2-}$ -Schichten aus. Eine interessante Frage, die sich bei diesen Verbindungen stellt, ist, ob das Auftreten der supraleitenden Phase dadurch unterstützt wird, dass es in der Umgebung des Überganges magnetisches Verhalten gibt.

## 4.2. $\text{LiFeAs}$

Unter allen Eisen-Arsenid Supraleitern zeichnet sich  $\text{LiFeAs}$  durch einige Besonderheiten aus. Zum einen wird die Verbindung ohne 'Fremdeinwirkung' (wie Dotierungen, äußerer Druck oder ähnliches) supraleitend mit einer Übergangstemperatur von  $T_C = 18$  K. Zum anderen zeigt es vor dem Übergang keine magnetische Ordnung, wie es in den 1111- und 122-Verbindungen der Fall ist [37]. Es gibt allerdings die Theorie, dass die Supraleitung durch ferromagnetische Fluktuationen beeinflusst wird. Der Frage, ob in  $\text{LiFeAs}$  solche Fluktuationen vorkommen, wird in Abschnitt 4.3 nachgegangen. Eine weitere offene Frage ist die des Mechanismus der Supraleitung. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Cooper-Paare, die die Supraleitung ausmachen, zu bilden (siehe Abschnitt 2.4). Diese führen entweder in einen Singulett- oder einen Triplett-Zustand. Diese Frage wird in Abschnitt 4.2.2 erörtert.



Alle Messungen, die während dieser Arbeit an LiFeAs stattgefunden haben, wurden als Neutronenstreuexperimente durchgeführt. Hierfür wurden verschiedene Einkristalle verwendet. Diese wurden alle mit dem sogenannten Selbst-Fluss (*englisch: self flux*) Verfahren von Dr. Sabine Wurmehl und ihrer Arbeitsgruppe am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstofforschung (IFW) in Dresden hergestellt. Dieses Verfahren ist sehr gut von Morozov et al. [41] beschrieben worden. Es gibt verschiedene Methoden, LiFeAs herzustellen. Die einfachere und billigere Methode ist, natürliches Lithium zu verwenden. Es besteht zu 7.5 % aus dem Isotop  $\text{Li}^6$  und zu 92.5 % aus dem Isotop  $\text{Li}^7$  [42]. Eine andere Möglichkeit ist, Lithium zu nehmen, das ausschließlich (oder zu so gut wie 100 %) aus dem  $\text{Li}^7$ -Isotop besteht. Für die Neutronenstreuung liegt der wichtigste Unterschied zwischen den beiden Isotopen in der Streulänge.  $\text{Li}^6$  hat eine Streulänge für Neutronen von  $b_{\text{Li}^6} = 2.00(11)$  fm und für  $\text{Li}^7$  gilt  $b_{\text{Li}^7} = -2.22(2)$  fm. Damit haben die beiden eine Streulänge mit unterschiedlichen Vorzeichen. Für natürliches Lithium, das zu einem großen Teil aus  $\text{Li}^7$  besteht, gilt  $b_{\text{Li}} = -1.90(2)$  fm [43]. Ein weiterer wichtiger Unterschied liegt in der Absorption der Neutronen.  $\text{Li}^6$  hat einen Absorptionsquerschnitt für 2200 m/s schnelle Neutronen von  $\sigma_a^{\text{Li}^6} = 940(4)$  b und für  $\text{Li}^7$  gilt  $\sigma_a^{\text{Li}^7} = 0.0454(3)$  b. Natürliches Lithium hat immer noch einen Absorptionsquerschnitt für 2200 m/s schnelle Neutronen von  $\sigma_a^{\text{Li}} = 70.5(3)$  b [43]. Möchte man Messungen mit sehr schwachen Intensitäten machen, ist es demnach notwendig einen Kristall zu nehmen, der mit dem  $\text{Li}^7$  gezüchtet wurde. Ein Kristall mit natürlichem Lithium könnte zu viele Neutronen absorbieren.

### 4.2.1. Kristallstruktur

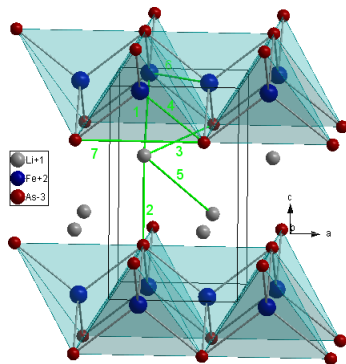


Abb. 4.1.: LiFeAs

LiFeAs kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P4/nmm$ . Wie auch in dem 1111 Material LaOFeAs besteht die Einheitszelle, in Abbildung 4.1 als schwarze Linien<sup>1</sup> zu sehen, hauptsächlich aus  $\text{Fe}_2\text{As}_2$ -Schichten. Diese bilden sich aus ecken-verknüpften  $\text{FeAs}_4$ -Tetraedern. Sie wechseln sich in  $c$ -Richtung mit einer Doppelschicht aus Lithium-Atomen ab. [37]

Für spätere Messungen war es sehr wichtig, die exakte Kristallstruktur von LiFeAs zu kennen. Hierbei sorgt das Lithium-Atom allerdings für Probleme. Im Periodensystem befindet es sich in der ersten Haupt-

gruppe an zweiter Stelle. Dies bedeutet, dass das ganze Atom nur drei Elektronen beinhaltet, wobei eins davon ein Valenzelektron ist. Hierdurch ist es nahezu unmöglich, die genaue Position und die Temperatur-Faktoren der Lithium-Atome

<sup>1</sup>als grüne Linien sieht man hier Bindungslängen, näheres hierzu findet sich weiter unten im Text



T[K]	2	25
Reflexe	592	581
nicht äquivalente Reflexe	227	225

**Tab. 4.1.:** Anzahl der am HEIDI gemessenen Bragg-Reflexe von LiFeAs

mit einfacher Röntgenstrahlung zu bestimmen.

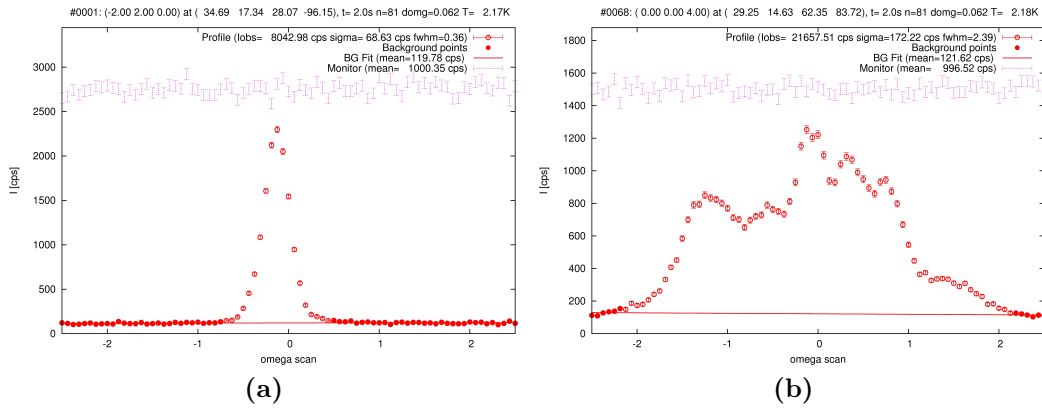
Um dieses Problem zu lösen, wurde eine Messung am HEIDI des FRMII (siehe Abschnitt 3.2.1) durchgeführt. Während dieser wurde der 15 min Kollimator und, außer bei der Messung von  $\frac{\lambda}{2}$ -Reflexen, ein Erbium-Filter verwendet. Für den einfallenden Strahl wurden Spalte von 25 mm und nach der Probe gar keine Spalte (was eine Öffnung von 28 mm  $\times$  28 mm bedeutet) verwendet. Als Monochromator wurde ein Germanium (4 2 2) Kristall benutzt. Dieser war während der gesamten Messung so eingestellt, dass er eine Wellenlänge von  $\lambda = 0.794 \text{ \AA}$  erzeugt hat.

Die verwendete Probe wurde mit natürlichem Lithium gezüchtet und hat die Bezeichnung SE 2069. Auf die Kristallstruktur hat die Verwendung von natürlichem Lithium oder dem Isotop  $\text{Li}^7$  keinen Einfluss. LiFeAs ist sehr luftempfindlich und verträgt auch die Berührung mit den meisten Flüssigkeiten nicht. Dies beinhaltet auch die Lösungsmittel von Klebstoffen. Man kann einen Kristall also nicht einfach auf einen Probenhalter kleben und einbauen. Für diese Messung wurde die Probe zuvor in einer mit Argon gefüllten Glove-Box mit Aluminium-Draht auf einer dünnen Platte desselben Materials befestigt. Diese befand sich auf einem dünnen Aluminium-Stab. Das ganze wurde dann in einer Aluminium-Dose angebracht, die luftdicht (mit Indium-Draht abgedichtet) verschlossen wurde<sup>2</sup>. Diese Dose besaß den passenden Anschluss für den Kryostaten des Diffraktometers. Durch eine Markierung auf der Dose, die die Position der Probe anzeigte, war es möglich, den Kristall im Strahl zu zentrieren.

Das wichtigste Ziel dieses Experimentes war es, die genaue Kristallstruktur zu bestimmen, nach eventuellen Strukturübergängen beim Abkühlen und mögliche Überstrukturreflexe zu suchen. Hierfür wurden verschiedene Bragg-Reflexe bei  $T_1 = 2 \text{ K}$  und  $T_2 = 25 \text{ K}$  gemessen. In Tabelle 4.1 sind die Anzahl der gemessenen Bragg-Reflexe und die der nicht-äquivalenten Reflexe aufgelistet. Während des Abkühlens auf 2 K wurde für die Reflexe (1 1 1), (0 2 0), (2 2 0) und (0 2 4) immer wieder ein  $\omega$ -Scan durchgeführt. Danach wurde die Strukturmessung bei 2 K gemacht. Anschließend wurden, immer noch bei 2 K, Bragg-Reflexe mit halbzahligen ( $hkl$ ) (beziehungsweise mit verdoppelten Gitterkonstanten) gemessen. Dies wurde ebenfalls mit  $\omega$ -Scans bewerkstelligt. Als nächstes wurde die Probe auf 64 K aufgeheizt und es wurden währenddessen mehrere  $\omega$ -Scans für die Reflexe (1 1 1), (0 2 0), (2 2 0) und (0 0 4) durchgeführt. Als letztes wurde die Strukturmessung bei 25 K gemacht.

<sup>2</sup>Die Probenumgebung bestand somit aus Argon.

Es stellte sich heraus, dass die Qualität des Kristalls Defizite aufweist. Reflexe, die nur in der  $ab$ -Ebene liegen sind scharfe Peaks. Misst man allerdings außerhalb dieser Ebene zeigen sich Mehrfach-Peaks. Am deutlichsten ist dies bei Reflexen, die in der  $(001)$ -Richtung liegen, zu sehen. In Abbildung 4.2 sieht man beispielhaft

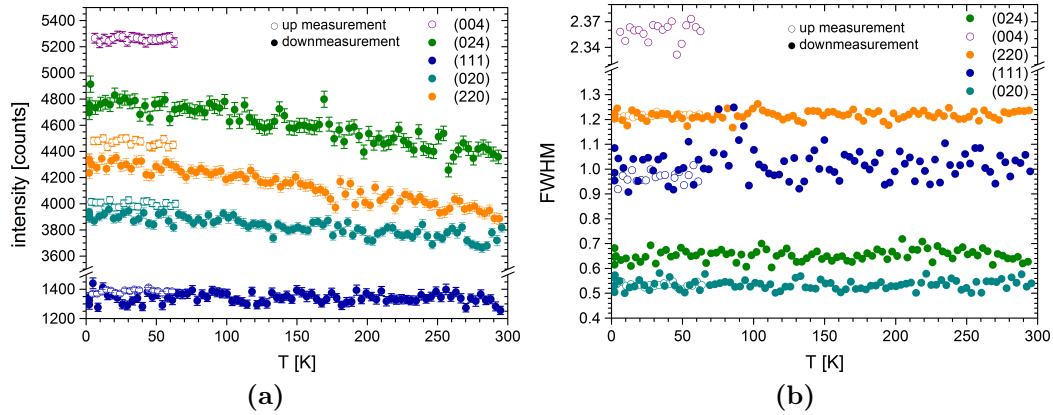


**Abb. 4.2.:** (a)  $(220)$  und (b)  $(004)$  Bragg-Reflexe von LiFeAs gemessen am HEIDI

zwei  $\omega$ -Scans der gemessenen Bragg-Reflexe. Hierbei sieht man, dass der  $(220)$ -Reflex scharf ist. Beim Scan über den  $(004)$ -Reflex sind allerdings sechs Peaks zu sehen. Dies könnte daran liegen, dass es im Kristall Kippungen um die in der  $ab$ -Ebene liegenden Achsen gibt. Dies kann bei Kristallen mit einer Schichtstruktur passieren. Hier könnten Kippungen von bis zu  $2^\circ$  vorliegen. Hierdurch waren die entsprechenden Bragg-Reflexe sehr breit. Die Scans mussten entsprechend angepasst werden, um Fehler bei der Integration zu vermeiden. Bei einem zu schmalen Scan würde kein Untergrund aufgenommen werden, so dass die integrierte Intensität fehlerhaft ist.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen sind in Abbildung 4.3 zu sehen. In (a) sieht man die integrierten Intensitäten und in (b) die Halbwertsbreiten (FWHM, *englisch: full width at half maximum*) gegen die Temperatur aufgetragen. In beiden Diagrammen ist keine Änderung, also kein struktureller Übergang, bei den gemessenen Bragg-Reflexen zwischen 2 K und Raumtemperatur sichtbar.

Für die bei 2 und 20 K gemessenen Bragg-Reflexe wurde zunächst eine Absorptionskorrektur mit dem Programm 'CCSL' gemacht. Hierfür wurde dem Programm die Struktur von Morozov et al. [41], die Gitterkonstanten von Pitcher et al. [44], die Kristalldimensionen und der Absorptionskoeffizient von LiFeAs vorgegeben. Da der hier verwendete Kristall mit natürlichem Lithium hergestellt wurde, ist der Absorptionskoeffizient der Li-Atome groß, was zu einem hohen Gesamtkoeffizienten von  $\mu = 0.17 \text{ mm}^{-1}$  führt. Anschließend wurde die Strukturverfeinerung mit dem Programm 'Prometheus' durchgeführt. Für die Korrektur der Extinktion



**Abb. 4.3.:** (a) Intensität und (b) FWHM von einigen Bragg-Reflexen von LiFeAs aufgetragen gegen die Temperatur

Atom	x	y	z
Li	0.25	0.25	0.655(2)
Fe	0.75	0.25	0
As	0.25	0.25	0.23626(9)

**Tab. 4.2.:** Startwerte für Einkristall-Verfeinerungen von LiFeAs von Morozov et al. [41]

wurde dabei ein anisotropes Modell gewählt. Die Ergebnisse werden im folgenden dargestellt. Als Ausgangswerte wurde die von Morozov et al. [41] in der Literatur angegebene Kristallstruktur gewählt, sie ist in Tabelle 4.2 aufgelistet. In der Literatur wird kontrovers diskutiert, ob der Lithium-Anteil die Supraleitung in LiFeAs beeinflusst, weshalb zusätzlich der Lithium-Anteil angefitet wurde. Außerdem wurde die Möglichkeit von zusätzlichen Eisen-Atomen auf Lithium-Plätzen und auf Zwischengitterplätzen untersucht. Dies beruht auf Ergebnissen, die in Abschnitt 4.2.3 erklärt werden.

Bei allen Verfeinerungen wurden die Gitterkonstanten von Pitcher et al. [44] verwendet. Die thermischen Parameter wurden für alle Atome anisotrop verfeinert. In Tabelle 4.3 sind die R-Werte der Verfeinerungen aufgelistet. Es fällt auf, dass die Werte recht hoch sind. Dies liegt zum einen daran, dass Lithium schlecht streut. Die andere Ursache ist die oben beschriebene schlechte Probenqualität.

Der Fit, bei dem der Lithium-Gehalt verfeinert wurde, führte bei beiden Temperaturen zu einer Besetzung von 98(5) %.

Eine Verfeinerung mit Eisen-Atomen auf Lithium-Plätzen ergibt, dass dort etwa 1.5 % Eisen vorhanden sein könnte.

Der Fit mit Eisen-Atomen auf den Zwischengitterplätzen (0.25, 0.25,  $z$ ) ergibt,

T[K]	$R$	GOF
2	6.42	6.90
25	6.21	6.65

**Tab. 4.3.:** R-Werte für die Einkristall-Verfeinerung von LiFeAs, gemessen am HEIDI

T[K]	$z_{Li}$	$z_{As}$
2	0.6552(9)	0.2359(2)
25	0.6552(9)	0.2359(2)

**Tab. 4.4.:**  $z$ -Positionen von Li und As von LiFeAs, gemessen am HEIDI

dass eventuell in etwa der gleiche Wert an Eisen-Atomen auf solchen Plätzen sitzen könnte. Hierbei ergab sich für die  $z$ -Position dieser zusätzliche Eisen-Atome 0.675(24).

Auf die verfeinerten Parameter (wie Positionen der anderen Atome, thermische Parameter und ähnliches) haben diese verschiedenen Vorgehensweisen keinen Einfluss. Innerhalb der Fehlergrenzen ergeben sich für alle vier Verfeinerungen die gleichen Werte.

In Tabelle 4.4 finden sich nun die  $z$ -Positionen von Lithium und Arsen. Die anderen Positionen dieser Atome und die der Eisen-Atome befinden sich auf speziellen Lagen und wurden nicht verfeinert. Innerhalb der Fehlergrenzen zeigen sich hier keine Veränderungen.

Die Temperaturfaktoren für beide Temperaturen sind in Tabelle 4.5 zu sehen. Sie zeigen innerhalb der Fehlergrenzen keine Änderungen zwischen den Temperaturen.

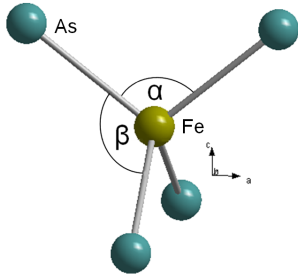
Aus den Gitterkonstanten und den Atompositionen lassen sich die Bindungslängen und Winkel der  $FeAs_4$ -Tetraeder (siehe hierzu Abbildung 4.1 und 4.4) bestimmen. Sie sind in Tabelle 4.6 aufgelistet.

	T[K]	2	25
Li	$U_{11}$	0.0107(15)	0.0106(15)
	$U_{33}$	0.0111(23)	0.0098(22)
Fe	$U_{11}$	0.0028(2)	0.0028(2)
	$U_{33}$	0.0058(3)	0.0058(3)
As	$U_{11}$	0.0033(2)	0.0035(2)
	$U_{33}$	0.0058(4)	0.0058(4)

**Tab. 4.5.:** Temperaturfaktoren von LiFeAs, gemessen am HEIDI

T[K]	1 $\overline{\text{Li-Fe}}$	2 $\overline{(\text{Li-As})}_1$	3 $\overline{(\text{Li-As})}_2$	4 $\overline{\text{Fe-As}}$	5 $\overline{\text{Li-Li}}$
2	2.8910(29)	2.6671(39)	2.758(1)	2.4117(5)	3.3232(32)
25	2.8867(29)	2.6718(39)	2.756(1)	2.4124(5)	3.3301(32)
T[K]	6 $\overline{\text{Fe-Fe}}$	7 $\overline{\text{As-As}}$	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	
2	2.6703	3.7764	103.057(15)	112.770(15)	
25	2.6703	3.7764	103.019(15)	112.790(15)	

**Tab. 4.6.:** Bindungslängen von LiFeAs, gemessen am HEIDI



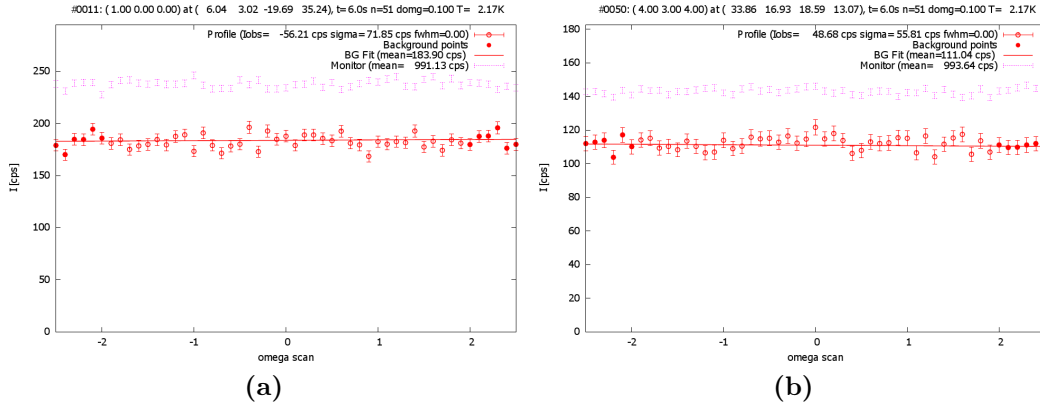
**Abb. 4.4.:** Tetraeder-Winkel von LiFeAs

$\overline{\text{Li-Fe}}$  (in Abbildung 4.1 und Tabelle 4.6 mit eins gekennzeichnet) ist der Abstand zwischen dem Lithium-Atom und dem dazu am nächsten gelegenen Eisen-Atom, also der Abstand zu der nächsten  $\text{Fe}_2\text{As}_2$ -Schicht. Die in der Abbildung mit zwei markierte Länge,  $\overline{(\text{Li-As})}_1$ , beschreibt den Abstand zwischen dem Lithium-Atom in der unteren Schicht und dem niedrigeren Arsen-Atom in der oberen  $\text{Fe}_2\text{As}_2$ -Schicht. Die dritte Bindungslänge ist der hier mit  $\overline{(\text{Li-As})}_2$  bezeichnete Abstand. Er beschreibt die Länge zwischen dem Lithium-Atom in der oberen Schicht und dem unteren Arsen-Atom in der  $\text{Fe}_2\text{As}_2$ -Schicht darüber. Dies ist also der Abstand zwischen der Lithium-Doppelschicht und der Eisen-Arsen-Schicht. Die in Abbildung 4.1 und Tabelle 4.6 mit vier titulierte Bindungslänge ist der Abstand zwischen dem Eisen- und dem Arsen-Atom in einem Tetraeder,  $\overline{\text{Fe-As}}$ .  $\overline{\text{Li-Li}}$ , Nummer fünf, ist der Abstand zwischen den Lithium-Ionen und repräsentiert damit quasi die Dicke einer Lithium-Doppelschicht. Die Nummer sechs,  $\overline{\text{Fe-Fe}}$ , ist die Bindungslänge zwischen den Eisen-Atomen in einer  $\text{Fe}_2\text{As}_2$ -Schicht. Und die letzte hier aufgeführte Bindungslänge, Nummer sieben, ist der Abstand zwischen den Arsen-Atomen in einem Tetraeder. Sie beschreibt also die Kantenlänge eines  $\text{FeAs}_4$ -Tetraeders. Alle diese Bindungslängen ändern sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht zwischen 25 K und 2 K.

In einem  $\text{FeAs}_4$ -Tetraeder gibt es, wie in Abbildung 4.4 zu sehen, zwei verschiedene Winkel,  $\alpha$  und  $\beta$ . Diese haben unterschiedliche Werte, wobei  $\alpha < \beta$  ist, die Tetraeder sind also in  $c$ -Richtung elongiert. Beide zeigen keine Veränderung beim Übergang in die supraleitende Phase obwohl der Grad der Verzerrung stark mit  $T_C$  korreliert.

Bleibt noch die Frage, ob es eine Überstruktur in LiFeAs gibt. Hierfür wurden, wie oben schon erwähnt, 55 Bragg-Reflexe mit halbzahligen  $(hkl)$  gemessen. Dies wurde bewerkstelligt, indem die Einheitszelle (beziehungsweise die Gitterkonstanten) verdoppelt wurde und dann Reflexe mit  $2\theta \leq 35^\circ$  gemessen wurden. Bei all

diesen 55 Reflexen ist keine Intensität vorhanden. Als Beispiel sind in Abbildung 4.5 die Reflexe (0.5 0 0) und (2 1.5 2) zu sehen. Das entspricht den Reflexen (1 0 0) und (4 3 4) mit der verdoppelten Einheitszelle. Die anderen Reflexe sind im Anhang A zu sehen.



**Abb. 4.5.:** (a) (0.5 0 0) [(1 0 0) mit doppelter Einheitszelle] (b) (2 1.5 2) [(4 3 4) mit doppelter Einheitszelle] halbzahlige Reflexe von LiFeAs, gemessen am HEIDI.

Die Messungen der Bragg-Reflexe bei verschiedenen Temperaturen zwischen 2 K und Raumtemperatur zeigen keinen Hinweis auf einen strukturellen Übergang, der beim Eintreten der supraleitenden Phase vermutet wurde. Auch bei den Messungen der rund 230 nicht-äquivalenten Bragg-Reflexe bei 25 K und 2 K (also im normal leitenden und im supraleitenden Zustand) gibt es keine wesentlichen Veränderungen. Man kann also den Schluss ziehen, dass es keinen strukturellen Übergang zwischen Raumtemperatur und 2 K gibt. Auch bei den Winkeln der  $\text{FeAs}_4$ -Tetraeder ist keine Änderung zu sehen, obwohl der Grad der Verzerrung der Tetraeder stark mit  $T_C$  korreliert, wie zum Beispiel von Lee et al. [45] für  $\text{LnFeAsO}_{1-y}$  mit  $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$  beschrieben wird. Auch eine Überstruktur bei halbzahligen  $(hkl)$  ist nicht zu sehen.

#### 4.2.2. Supraleitung - Singulett oder Triplet?

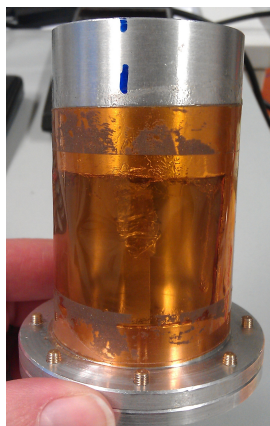
Wie oben schon erwähnt, ist es noch nicht sicher, wie sich die Cooper-Paare in der supraleitenden Phase von LiFeAs bilden. Es gibt verschiedene Möglichkeiten für die Bildung der Cooper-Paare. Diese resultieren dann entweder in einen Spin-Singulett oder in einen -Triplet Zustand, siehe hierzu Abschnitt 2.4. Herausfinden kann man dies, indem man sich die resultierenden Elektronenspins  $S$  anschaut. Für den Spin-Singulett Zustand erhält man  $S = 0$  in der supraleitenden Phase. Somit können die Elektronen nicht mehr von einem äußeren magnetischen Feld polarisiert werden. Misst man die Spin-Suszeptibilität in einem solchen Magnetfeld, fällt

sie beim Übergang in die supraleitende Phase ab. Ein gutes Beispiel für solch ein Verhalten zeigt der Spin-Singulett Supraleiter  $V_3Si$  [46]. Für den Spin-Triplett Zustand gilt dahingegen  $S = 1$ . Die Elektronen können somit auch in der supraleitenden Phase polarisiert werden und die Spin-Suszeptibilität bleibt konstant. Ein gut untersuchtes Beispiel für einen Triplett-Supraleiter ist  $Sr_2RuO_4$ . Duffy et al. [47] fanden genau das eben beschriebene Verhalten für die Spin-Suszeptibilität bei einem äußeren Magnetfeld, das senkrecht zur  $c$ -Richtung angelegt wurde. Genaueres hierzu findet sich in Abschnitt 5.2. Die Suszeptibilität zu messen ist allerdings in der supraleitenden Phase nicht so einfach. Dadurch, dass ein Supraleiter ein perfekter Diamagnet ist und somit das angelegte Magnetfeld verdrängt, wird sie in der supraleitenden Phase sehr groß. Es ist also unmöglich, die Spin-Suszeptibilität in der supraleitenden Phase mit makroskopischen Messmethoden (wie zum Beispiel mit einem SQUID) zu bestimmen. Es gibt zwei verschiedene Verfahren, die dieses Problem umgehen. Als erstes kann der sogenannte Knight-shift der nuklearen magnetischen Resonanz gemessen werden. Die zweite Möglichkeit ist, flipping ratios mit polarisierten Neutronen zu messen. Eine Beschreibung dieser Methode findet sich in Abschnitt 2.3.

Während dieser Arbeit wurden flipping ratios am D3 des ILL gemessen, näheres zu diesem Instrument findet sich in Abschnitt 3.2.4. Dies wurde zweimal gemacht. Das erste mal sehr ausführlich an zwei Stücken des gleichen Einkristalls. Dieser hatte die Bezeichnung SE 2368. Das zweite Experiment wurde während einer Spin-Dichte Messung (ebenfalls am D3, beschrieben in Abschnitt 4.2.3) gemacht und diente dazu, die vorherige Messung zu überprüfen. Also, um herauszufinden, ob dieser zweite Kristall (aus dem Züchtungsprozess SE 3027) das gleiche Verhalten zeigt wie der andere. Sowohl SE 2368 als auch SE 3027 wurden mit dem Lithium-Isotop  $Li^7$  gezüchtet.

Wie auch schon bei dem Experiment am HEIDI war es auch hier nicht einfach, die Proben zu präparieren. Erschwerend kam hier hinzu, dass sie, wegen der Anisotropie der Kristallstruktur, mit einer bestimmten kristallographischen Richtung parallel zum Magnetfeld aufgebaut werden mussten. Da LiFeAs keine langreichweitige magnetische Ordnung zeigt, sorgt das äußere Magnetfeld dafür, dass die Elektronen der Eisen-Atome polarisiert werden und man ein kleines magnetisches Moment bekommt. Um die Kristalle auszurichten, wurde die Laue-Kamera verwendet, näheres hierzu steht in Abschnitt 3.1.3. Da die Orientierung hier eigentlich an Luft stattfindet, wurde eine spezielle Aluminium-Box konzipiert. Diese hat eine Öffnung, die mit einer Kapton-Folie beklebt wurde. Mit Hilfe eines O-Rings kann diese Box luftdicht verschlossen werden. Da Kapton Röntgen-Strahlung durchlässt, können auf diese Weise Laue-Bilder eines sich in der Box befindenden Kristalls aufgenommen werden.





**Abb. 4.6.:** Al-Box

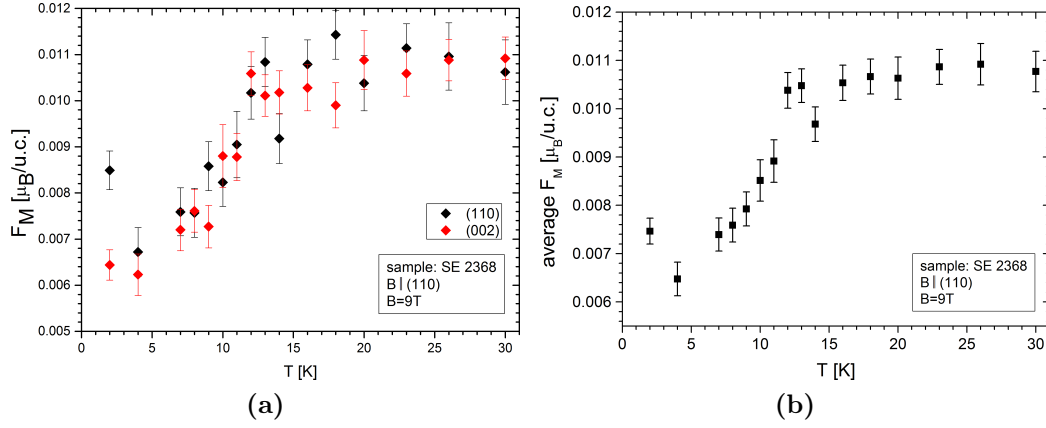
Die für die Orientierung der drei Kristalle verwendete Aluminium-Box ist in Abbildung 4.6 zu sehen. Die Proben wurden hierfür in einer Argon-Box jeweils mit Aluminium-Draht auf einen Halter aus demselben Material befestigt. Nach der Orientierung wurden diese Probenhalter jeweils in einer Aluminium-Dose befestigt, die eigens für das D3 konzipiert und von der Feinmechanik-Werkstatt des Instituts gebaut wurde. Das erste Stück des Kristalls mit der Bezeichnung SE 2368 wurde mit der (110)- und das zweite mit der (001)-Richtung parallel zum angelegten magnetischen Feld<sup>3</sup> aufgebaut. Bei dem SE 3027-Kristall war die (100)-Richtung parallel zum Feld. Für die eigentliche Messung wurde die jeweilige Aluminium-Dose in den 'Cryomagnēt' geschraubt und ein Feld von 9 T angelegt. Als Monochromator wurde ein Heusler  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  (111) Kristall benutzt und die Wellenlänge für alle drei Messungen auf  $\lambda = 0.825 \text{ \AA}$  eingestellt.

Als erstes wurde die Probe mit der (110)-Richtung parallel zum Feld gemessen. Zunächst musste entschieden werden, welche Bragg-Reflexe gemessen werden sollten. Die Eisen-Atome sind in  $\text{LiFeAs}$  die einzigen Atome mit freien Spins. Deswegen ist zu erwarten, dass die magnetischen Momente hauptsächlich an den Plätzen der Eisen-Atome zu finden sind. Somit wurden die nuklearen Strukturformfaktoren einer Struktur mit nur Eisen-Atomen an den gleichen Plätzen wie in  $\text{LiFeAs}$  berechnet. Von diesen wurden die Bragg-Reflexe ausgewählt, die hier stark sind und mit vollständigem  $\text{LiFeAs}$  schwächere Intensitäten haben. Für diese wurden die flipping ratios mit einer kurzen Messung (was eine schlechte Statistik zur Folge hat) gemessen. Aus diesen wurden dann die Reflexe mit den stärksten flipping ratios ausgewählt. Dies waren die beiden Bragg-Reflexe (002) und (110), für die dann mit einer längeren Mess-Zeit die flipping ratios bei verschiedenen Temperaturen zwischen 2 K und 30 K gemessen wurden. Das magnetische Moment wurde anschließend mithilfe des Programm CCSL [11] berechnet, eine genauere Beschreibung der Berechnung des magnetischen Momentes aus flipping ratios findet sich in Kapitel 2.3. In Abbildung 4.7a sind die Ergebnisse für beide Reflexe (in roten Diamanten der (002)- und in schwarzen der (110)-Reflex) zu sehen. Beide Reflexe zeigen eindeutig einen Abfall bei einer Temperatur von 13 K. In Abbildung 4.7b ist der Mittelwert der magnetischen Momente beider Reflexe gegen die Temperatur aufgetragen.

Das Verhalten der Spin-Suszeptibilität, beziehungsweise des magnetischen Momentes, eines Singulett-Supraleiters kann mit der Yosida-Funktion beschrieben

<sup>3</sup>das bedeutet parallel zur vertikalen Achse des Diffraktometers





**Abb. 4.7.:** Magnetische Momente von LiFeAs gemessen mit flipping ratios am D3 mit einem äußeren Magnetfeld von 9 T parallel zur (1 1 0)-Richtung: (a) (0 0 2) und (1 1 0) Bragg-Reflexe und (b) Mittelwert der beiden.

werden [48].

$$Y(T) = \frac{\chi}{\chi_N} = \frac{\beta}{\Delta} \frac{d\epsilon_0}{d\beta} / \left( 1 + \frac{\beta}{\Delta} \frac{d\Delta}{d\beta} \right) \quad (4.1)$$

Hierbei ist  $\beta = 1/k_B T$  und  $\Delta$  die Energielücke des Supraleiters.  $\chi_N = (3N/2E_F)\mu_B^2$  steht für den Normalwert der Suszeptibilität.  $N$  ist die Anzahl der Elektronen,  $E_F$  die Fermi-Energie und  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton. Das Problem bei dieser Funktion ist, dass es nicht einfach ist, das Temperaturverhalten der Energielücke herauszufinden. Einzel et al. [49] haben hierfür einige Näherungen berechnet. Sie haben die Yosida-Funktion für Temperaturen  $T \rightarrow T_C$  und  $T \rightarrow 0$  genähert. Dann haben sie diese beiden Näherungen zu einer Gleichung geformt und erhielten das folgende Ergebnis.

$$Y(T) = \sqrt{\frac{2\pi\Delta}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \left( 1 + \frac{3k_B T}{8\Delta} \right) \left( 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^\kappa \right) + e^{\Delta \left( \frac{1}{k_B T_C} - \frac{1}{k_B T} \right)} \left( \frac{T}{T_C} \right)^{\kappa - \frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

Für  $\kappa$  gilt dabei:

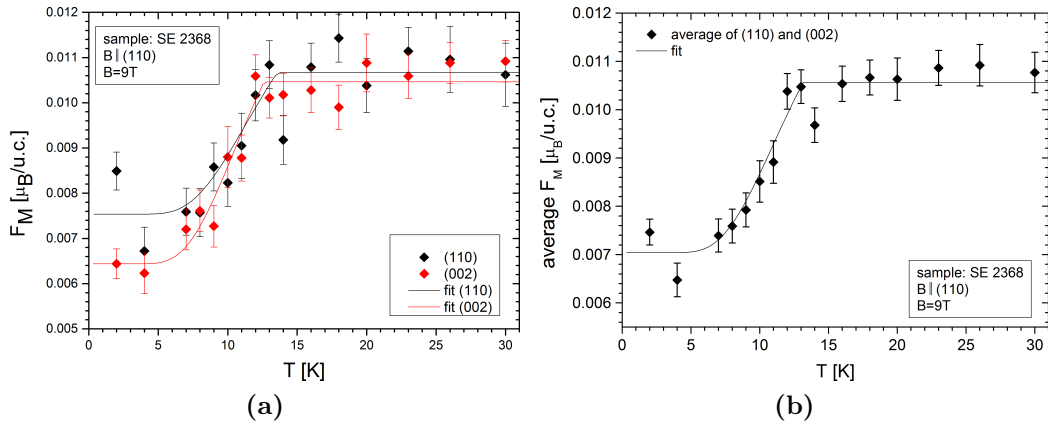
$$\kappa = \frac{\left( \frac{5}{2} - \frac{\Delta}{K_B T_C} \right)}{\left( 1 - \sqrt{\frac{2\pi\Delta}{k_B T_C}} e^{-\frac{\Delta}{k_B T_C}} \left( 1 + \frac{3k_B T_C}{8\Delta} \right) \right)}. \quad (4.3)$$

Dies gilt für einen idealisierten Singulett-Supraleiter. In einem realen Singulett-Supraleiter, was zum Beispiel  $V_3Si$  und  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  ( $x = 0.065$ ) [46, 50] sind,

verschwindet die Spin-Suszeptibilität nicht für  $T \rightarrow 0$ , wie es die Yosida-Funktion beschreibt [48]. Dies kommt daher, dass es hier noch die Van-Fleck Suszeptibilität  $V$  gibt [51]. Hiermit und mit der Definition der Suszeptibilität  $\chi = M/H$  bekommt man die folgende Gleichung für das magnetische Moment in Spin-Singulett Supraleitern.

$$F_M(T) = H \cdot \chi = H (\chi_N Y(T) + V) \quad (4.4)$$

Diese Gleichung (hierbei ist  $Y(T)$  in den Gleichungen 4.2 und 4.3 definiert) wurde mit dem Programm 'OriginPro 8G' an die Daten aus Abbildung 4.7 angefitet. Die Verfeinerung der Energielücke führte hierbei zu einem viel zu hohen Wert, der nicht mit den Arpes-Messungen in [52, 53] übereinstimmt. Somit wurde dieser Wert auf  $\Delta = 6$  meV festgehalten. Dies entspricht dem höchsten Wert, der bei den Arpes-Messungen in [52, 53] herausgekommen ist. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 zu sehen. Auch hier sind in (a) die magnetischen Momente beider gemessenen Reflexe und in (b) deren Mittelwert gezeigt. Die Symbole repräsentie-



**Abb. 4.8.:** Magnetische Momente von LiFeAs gemessen mit flipping ratios am D3 mit einem angelegten Feld von 9 T parallel zur (110)-Richtung. In (a) sind die Bragg-Reflexe (002) und (110) und in (b) der Mittelwert der beiden zu sehen. Die gemessenen Daten sind als Symbole und die Fits mit Gleichung 4.4 als durchgezogene Linien dargestellt. Gemessen wurde am D3.

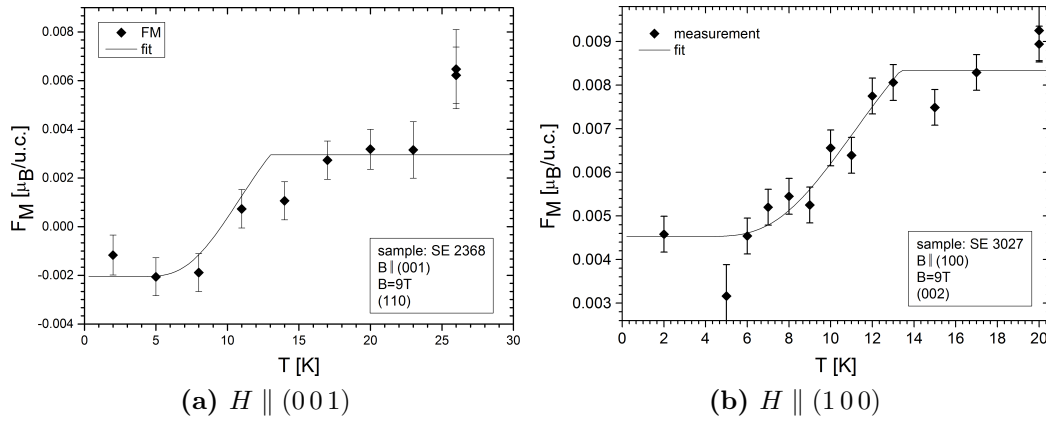
ren hier die Daten und die durchgezogenen Linien sind Fits mit Gleichung 4.4. In Tabelle 4.7 sind die Fit-Ergebnisse für den Mittelwert der beiden Bragg-Reflexe aufgelistet. Die Ergebnisse der Fits an den Kurven der einzelnen Bragg-Reflexe zeigen innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Werte.

Die Messung mit  $H \parallel (001)$  ist nicht so gut verlaufen wie die erste. Die flipping ratios, und damit auch die magnetischen Momente, waren wesentlich kleiner. Dadurch musste die Messzeit viel höher ausfallen, um eine ähnliche Statistik zu erreichen. Dies hatte zur Folge, dass die verbliebene Strahlzeit nur für die Messung

$H \parallel$	$T_C$ [K]	$\chi_N$ [ $\text{m}^3/\text{f.u.}$ ]	$V$ [ $\text{m}^3/\text{f.u.}$ ]
(1 1 0)	13.2(5)	0.00039(3)	0.00078(2)
(0 0 1)	13.0	0.00056(12)	-0.00023(9)
(1 0 0)	13.4(6)	0.00042(4)	0.00050(3)

**Tab. 4.7.:** Fit Ergebnisse magnetische Momente von LiFeAs, gemessen mit einem angelegten Feld von 9 T in verschiedenen Orientierungen (mit Fit-Gleichung 4.4).

des (1 1 0) Bragg-Reflexes ausreichte. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.9a zu sehen. Auch hier sind die Symbole die gemessenen Daten und die durchgezogenen



**Abb. 4.9.:** Magnetische Momente von LiFeAs gemessen mit flipping ratios am D3 mit einem angelegten Feld von 9 T (a) parallel zur (001)-Richtung und (b) parallel zur (100)-Richtung: die Symbole sind gemessene Daten, die durchgezogenen Linien sind Fits mit Gleichung 4.4. Gemessen am D3.

Linien sind Yosida-Fits nach Gleichung 4.4. Auch hier wurde die Energielücke auf  $\Delta = 6$  meV gesetzt. Aufgrund der unbefriedigenden Statistik war der Fit schwierig. Neben der Energielücke wurde hier auch die Übergangstemperatur auf  $T_C = 13$  K festgehalten. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 4.7 zu finden. Das magnetische Moment ändert bei etwa 10 K sein Vorzeichen. Das könnte daran liegen, dass die Van-Fleck Suszeptibilität einen hohen negativen Wert im Vergleich zum kleinen magnetischen Moment hat.

Auch die dritte Messung mit magnetischem Feld parallel zur (100)-Richtung zeigt das Verhalten der Yosida-Funktion. Hier wurden nur die flipping ratios des (200)-Reflexes bei weniger Temperaturen als in den vorausgegangenen Messungen bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in Abbildung 4.9b. Auch hier sind wieder die Daten in Symbolen und der Fit nach Gleichung 4.4 als durchgezogene Linie gezeigt. Hierbei wurde die Energielücke ebenfalls auf  $\Delta = 6$  meV festgehalten. Die

Fit-Resultate sind in Tabelle 4.7 aufgelistet.

Die Fit-Resultate mit einem magnetischen Feld in der  $ab$ -Ebene sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Die beiden Messungen in der  $ab$ -Ebene mit zwei verschiedenen Kristallen und einem in unterschiedlichen Richtungen angelegten Magnetfeld zeigen also die gleichen Ergebnisse. Diese sollten demnach nicht vom Kristall abhängen.

Das Verhalten des magnetischen Momentes kann sehr gut mit der Yosida-Funktion beschrieben werden. Man kann demnach schließen, dass sich die Cooper-Paare in einem Spin-Singulett Zustand befinden. Dies würde bedeuten, dass LiFeAs, genauso wie dotiertes BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [50], ein Spin-Singulett Supraleiter ist. Allerdings ist die Übergangstemperatur mit  $H \perp c$  wesentlich niedriger als in der Literatur beschrieben. Mit Messungen des elektrischen Widerstandes haben Khim et al. [54] und Lee et al. [55] eine Übergangstemperatur von  $T_C = 15$  K mit einem Magnetfeld von 9 T senkrecht zur  $c$ -Richtung gefunden. Mit dem gleichen Magnetfeld parallel zur  $c$ -Richtung haben beide ein  $T_C$  von 11 K gemessen. Baek et al. [56,57] haben den Knight shift der nuklearen magnetischen Resonanz von <sup>75</sup>As gemessen. In der früheren Arbeit [56] waren die Ergebnisse widersprüchlich. Die neuen Messungen, vorläufig veröffentlicht in [57] zeigen einen Knight shift mit einem Abfallen bei niedrigen Temperaturen. Dies ist ein starker Hinweis auf Spin-Singulett Supraleitung. Allerdings sind auch hier die Übergangstemperaturen kleiner als in anderen Literatur angegeben [54,55]. Mit einem äußeren Magnetfeld senkrecht zur  $c$ -Richtung messen Baek et al. sie eine Übergangstemperatur von etwa 12 K. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit gemessenen Daten. An dem gleichen Kristall haben sie die Suszeptibilität bestimmt. Hierbei stellte sich eine Übergangstemperatur von  $T_C \approx 15$  K heraus. Dies ist wiederum in guter Übereinstimmung mit Khim et al. [54] und Lee et al. [55]. Zusammenfassend hat man also eine Übergangstemperatur von 15 K mit makroskopischen und eine von 12 K mit mikroskopischen Messungen. Baek et al. [57] vermuten, dass sich die Cooper-Paare zuerst in einem Triplet Zustand und dann, bei tieferen Temperaturen, in einem Singulett Zustand bilden. Es ist allerdings auch möglich (und wohl wahrscheinlicher), dass zuerst die Oberfläche und dann erst bei tieferen Temperaturen der ganze Kristall supraleitend wird. Eine Supraleitung in der Oberfläche würde schon mit den makroskopischen Messmethoden beobachtet werden können während mit den mikroskopischen Methoden nur eine Supraleitung im ganzen Kristall gemessen werden kann.

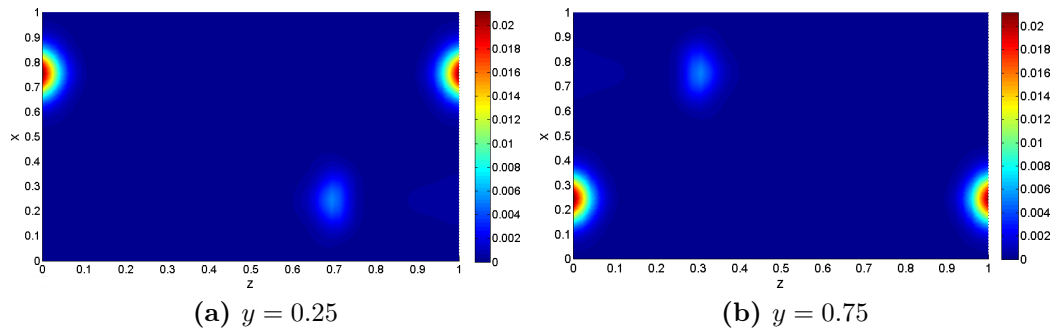
### 4.2.3. Spindichte

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Vermutung geäußert, dass die Spins in LiFeAs hauptsächlich bei den Plätzen der Eisen-Atome zu finden sind. Dies liegt daran, dass diese in der Verbindung die einzigen Atome mit ungepaarten Elektronen sind. Um dies zu überprüfen, wurden die flipping ratios für alle erreichbaren

Bragg-Reflexe am D3 gemessen. Dies wurde an der Probe durchgeführt, an der auch die zweite Messung der Spin-Suszeptibilität gemessen wurde, SE 3027. Auch der Aufbau war der gleiche, tatsächlich wurde diese zweite und kurze Messung im Rahmen der Messzeit für die hier beschriebene Messung durchgeführt. Die Konfiguration des Gerätes ( $\lambda = 0.825 \text{ \AA}$  und  $H = 9 \text{ T}$ ) wurde ebenfalls übernommen. Die Probe wurde dann auf  $20 \text{ K}$  abgekühlt<sup>4</sup> und die flipping ratios von 28 Bragg-Reflexen gemessen. Um aus diesen flipping ratios die Spin-Dichte zu bestimmen, gibt es zwei verschiedene Verfahren. Einerseits kann sie mit dem Programm CCSL mit der Maximum-Entropie-Methode und andererseits mit den in FullProf enthaltenen Programm GFourier berechnet werden. Näheres zu diesen beiden Methoden findet sich in Abschnitt 2.3. Die gemessenen  $(hkl)$  und dazugehörigen flipping ratios sowie magnetischen Momente sind im Anhang B in Tabelle B.1 aufgelistet.

### Auswertung mit der Maximum-Entropie-Methode

In der folgenden Beschreibung ist das Koordinatensystem so definiert, dass  $x$  parallel zur  $a$ -Achse,  $y$  parallel zur  $b$ -Achse und  $z$  parallel zur  $c$ -Achse des Kristalls ist.

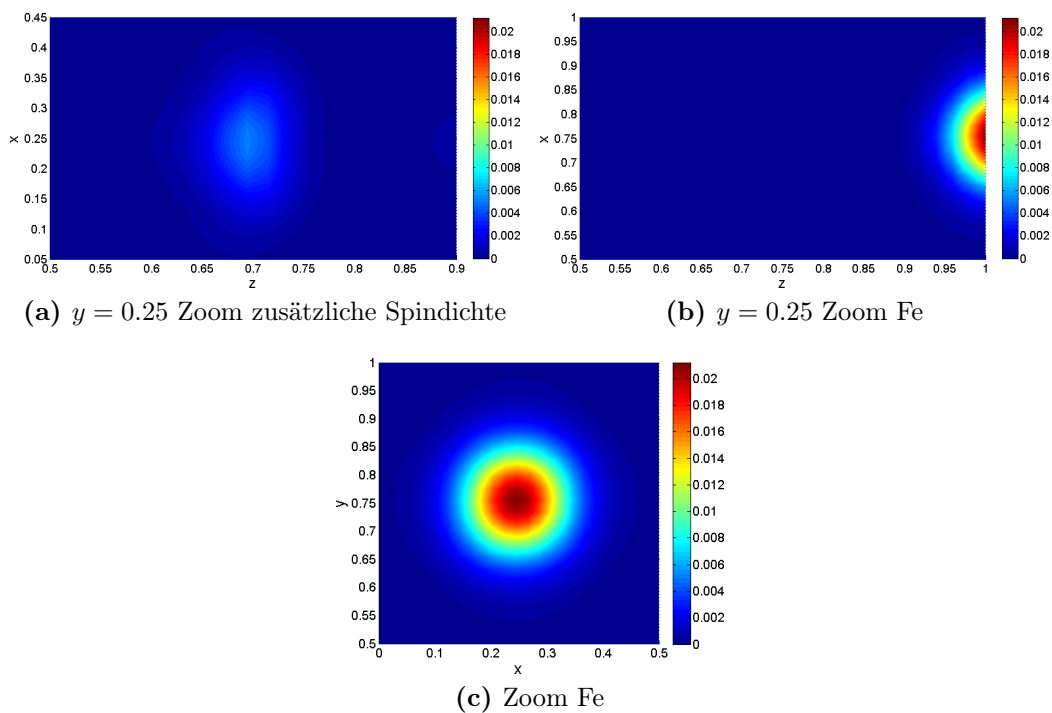


**Abb. 4.10.:** Spindichte von LiFeAs in der  $xz$ -Ebene für (a)  $y = 0.25$  und (b)  $y = 0.75$ , gemessen am D3.

In Abbildung 4.10 sieht man die Spindichte in der  $xz$ -Ebene für  $y = 0.25$  und  $y = 0.75$ . Alle Atome in der Einheitszelle befinden sich in der  $xz$ -Ebene bei diesen beiden Werten für  $y$ . Hier sieht man, dass sich die höchste Spindichte an den Plätzen der Eisenatome befinden. Es gibt vier Eisen-Atome in einer Einheitszelle (alle vier jeweils zur Hälfte):  $\text{Fe}_1$  bei  $(0.25, 0.75, 0)$ ,  $\text{Fe}_2$  bei  $(0.75, 0.25, 0)$ ,  $\text{Fe}_3$  bei  $(0.25, 0.75, 1)$  und  $\text{Fe}_4$  bei  $(0.75, 0.25, 1)$ . Allerdings ist außerdem noch eine Spindichte an anderen Plätzen sichtbar. Diese liegen Nahe bei der Position der Lithium-Atome aber nicht ganz darauf. Die beiden Lithium-Atome der Einheitszelle sitzen

<sup>4</sup>Das bedeutet (auch bei einem Magnetfeld von  $9 \text{ T}$ ) oberhalb der supraleitenden Phase.

bei  $(0.25, 0.25, 0.65652(57))$  und  $(0.75, 0.75, 0.34348(57))$ . Die zusätzliche Spindichte befindet sich allerdings bei etwa  $(0.25, 0.25, 0.68)$  und  $(0.75, 0.75, 0.32)$ . Hiervon ausgehend wurden die beiden zusätzlichen Verfeinerungen der Strukturmessung am HEIDI in Abschnitt 4.2.1 gemacht. Zunächst wurden einige zusätzliche Eisen-Atome auf Lithium-Plätze gesetzt. Anschließend wurden Eisen-Atome auf dem Zwischengitterplatz  $(0.25, 0.25, 0.675(24))$  platziert. Wie in dem obigen Abschnitt schon beschrieben, wäre beides möglich. Es könnten sich rund 1.5 % Eisen-Atome auf diesen Plätzen befinden. Hierdurch wird aber der R-Wert nicht signifikant besser.



**Abb. 4.11.:** Spindichte von LiFeAs in der  $xz$ -Ebene bei  $y = 0.25$  hineingezoomt (a) für die zusätzliche Spindichte und (b) das Eisen-Atom. In (c) sieht man einen Zoom für das Eisen-Atom in der  $xy$ -Ebene bei  $z = 0$ . Gemessen wurde am D3.

In Abbildung 4.11a und 4.11b sieht man einen Ausschnitt der zusätzlichen Spindichte und beim Eisen-Atom für  $y = 0.25$ . Bei  $y = 0.75$  sind die Bilder identisch. In Abbildung 4.11c ist die Spindichte um das Eisen-Atom in der  $xy$ -Ebene bei  $z = 0$  zu sehen. Auch hier sind die Bilder für die anderen drei Eisen-Atome in der Einheitszelle identisch. Die anderen Bilder in der  $xy$ -Ebene finden sich in Anhang B. Bei den Positionen der Lithium- und Arsen-Atome ist keine Spindichte sichtbar (für die genauen Positionen siehe Tabelle 4.4). Die Auswertung mit dieser Methode ergibt, dass keine Beiträge zur Spindichte von LiFeAs existieren, die

Struktur	$R_{Flip}$	$R_{Flipw}$	$R_{1-Flip}$	$R_{(1-Flip)w}$	$\chi^2$
sphärisch					
normal (kein zusätzliches Fe)	0.1213	0.1276	36.38	34.60	1.251
Fe2 auf Li-Position	0.0802	0.0644	24.05	17.45	0.3304
Fe2 auf z=0.675	0.0687	0.0587	20.61	15.91	0.2749
multipol					
normal (kein zusätzliches Fe)	0.0970	0.0968	29.09	26.25	0.8843
Fe2 auf Li-Position	0.0708	0.0501	21.24	13.59	0.2268
Fe2 auf z=0.675	0.0583	0.0434	17.47	11.78	0.1702

**Tab. 4.8.:** Die Fehlerwerte der Verfeinerung der Spindichte von LiFeAs mit FullProf, Modell mit sphärischer Dichte oder mehreren Orbitalen (multipol). Außerdem wurden verschiedene Varianten gewählt. Zunächst wurde die normale Struktur gewählt und dann zusätzliche Eisen-Atome auf die Lithium-Plätze oder auf einen Zwischenplatz (0.25, 0.25, 0.675) gesetzt.

nicht sphärisch sind. Die meiste Spindichte liegt bei den Eisen-Atomen und es gibt eine kleine Dichte bei (0.25, 0.25, 0.69).

### Auswertung mit 'FullProf'

Bei der Auswertung mit 'FullProf' wurden nun auch die im vorherigen Kapitel beschriebenen verschiedenen Möglichkeiten der Struktur ausprobiert. Hierfür wurden die Ergebnisse der Kristallstruktur-Verfeinerung verwendet. Außerdem gibt es noch die Möglichkeit, dass auch die Arsen-Atome polarisiert werden. Hierfür wurde bei den jeweiligen Modellen die Möglichkeit, dass sich magnetische Momente auf den Arsen-Plätzen befinden, ausprobiert. Allerdings kennt 'FullProf' kein magnetisches Arsen. Daher wurde  $Ru^{1+}$  verwendet, das einen ähnlichen Formfaktor wie Arsen hat. Die unterschiedliche Streulänge wurde dadurch angepasst, dass die Besetzungszahl entsprechend geändert wurde. Arsen hat eine Streulänge von  $b_{As} = 6.58$  fm und Ruthenium 1+ hat  $b_{Ru^{1+}} = 7.03$  fm, was zu einer Besetzung von 1.07 führt [43]. Nun stellt sich noch die Frage, welches der beiden Modelle (sphärisch oder Multipol) die bessere Beschreibung der hier vorliegenden Spindichte darstellt. Hierfür wurden beide Modelle bei den verschiedenen Strukturen ausprobiert. In Tabelle 4.8 sind die zu den Verfeinerungen gehörenden Fehlerwerte aufgelistet. Die Formel zur Berechnung der jeweiligen Fehler sind in Gleichung 2.22 in Abschnitt 2.3.2 zu finden. Die Verfeinerung mit den polarisierten Arsen-Atomen ergab, dass hier keine Spindichte vorliegt. Diese wurde bei jedem Modell auf nahezu null gefittet. Das Modell, bei dem das reguläre Eisen-Atom mit mehreren Orbitalen (multipol) verfeinert wurde, erzielt hierbei bessere Ergebnisse als das

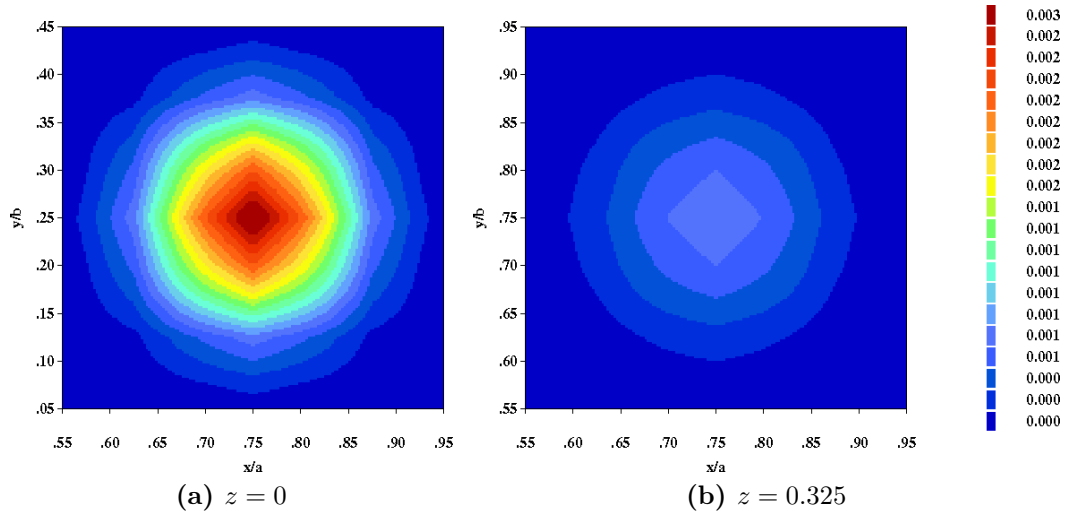
mit sphärischer Verfeinerung. Es wurden die Faktoren A(00+), Zed(s1), A(20+), A(21+), A(22+) und Zed(2) verfeinert. Die Verfeinerung mit den zusätzlichen Eisen-Atomen (Fe2) auf dem Zwischengitterplatz (0.25, 0.25, 0.675) die besten  $R$ -Werte. Dieses wurde sphärisch gefittet. Die jeweiligen magnetischen Momente pro Einheitszelle dieser Verfeinerung sind in Tabelle 4.9 zu finden. Addiert man diese

$M$ auf Fe-Platz [ $\mu_B/EZ$ ]	0.0134(15)
$M$ auf (0.25, 0.25, 0.675) [ $\mu_B/EZ$ ]	0.0056(11)

**Tab. 4.9.:** Magnetische Momente  $M$  pro Formeleinheit von LiFeAs gemessen mit einem angelegten Feld von 9 T am D3

beiden Werte bekommt man ein magnetisches Moment von  $M = 0.019(2) \mu_B/EZ$ . Dies liegt im Bereich des magnetischen Momentes, das in Abschnitt 4.2.2 gemessen wurde.

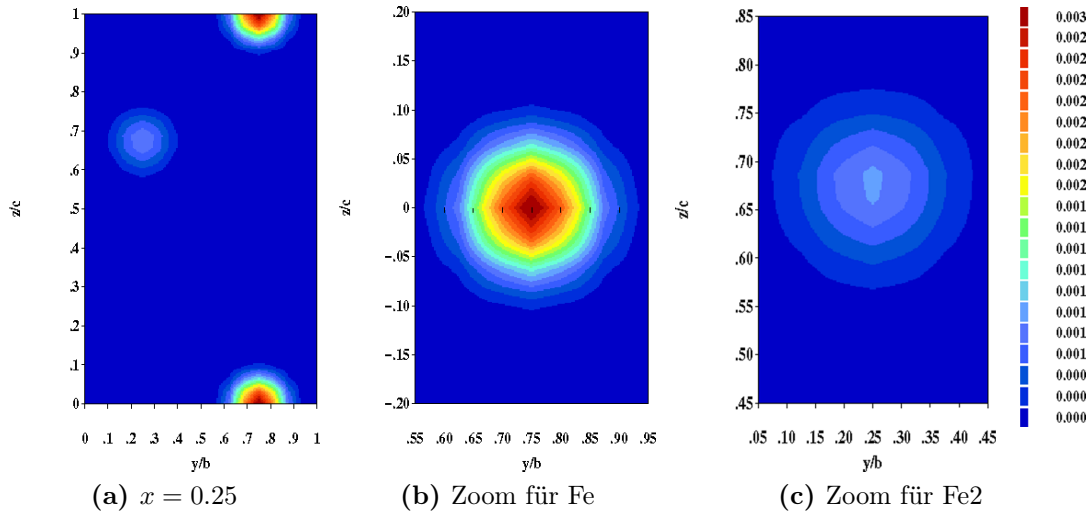
Mit diesen Parametern wurde nun noch eine Simulation durchgeführt. Anschließend konnte mit Hilfe dieser Simulation und dem Programm 'GFourier' von 'Full-Prof' die Spindichte ausgerechnet werden. Dies war notwendig, da die gemessenen Reflexe zu wenige waren, um alleine mit Ihnen die Spindichte auszurechnen.



**Abb. 4.12.:** Spindichte von LiFeAs in der  $xy$ -Ebene. In (a) für die Fe-Atome bei  $z = 0$  und in (b) für ein zusätzliches Fe-Atom bei  $z = 0.325$ . Gemessen wurde am D3.

Die Spindichten in der  $xy$ -Ebene sind in Abbildung 4.12 zu sehen. In Abbildung 4.12a ist die Spindichte eines der Eisen-Atome bei  $z = 0$  zu sehen und in 4.12b die zusätzliche Spindichte. Die restlichen Spindichten in der Einheitszelle sehen genauso aus, sie sind in Anhang B abgebildet.





**Abb. 4.13.:** Spindichte von LiFeAs in der  $yz$ -Ebene bei  $x = 0.25$ . Hierbei ist in (a) die gesamte Ebene in der Einheitszelle zu sehen. In (b) ist ein Zoom für das Fe1- und in (c) einer für das Fe2-Atom abgebildet. Gemessen am D3.

In Abbildung 4.13 ist nun die Spindichte in der  $yz$ -Ebene bei  $x = 0.25$  zu sehen. Alle Atome, die sich in der Einheitszelle befinden, sind in dieser Ebene bei  $x = 0.25$  und  $x = 0.75$  zu finden. Die Spindichten bei  $x = 0.75$  sind, bis auf eine Translation, identisch mit denen bei  $x = 0.25$  und in Anhang B zu sehen. Auch hier sieht man die große Spindichte bei den Eisen-Atomen, eine etwas geringere beim Zwischenplatz und keine Dichte beim Arsen- und Lithium-Atom. Außerdem sind die beiden Spindichten beim Fe1- und beim Fe2-Atom genauer dargestellt. Die hauptsächliche Spindichte liegt hier also bei den Eisen-Atomen auf den regulären Eisen-Plätzen (dies ist  $(0.25, 0.75, 0)$  und durch die Raumgruppe erzeugte Plätze). Diese lässt sich am besten durch ein Modell mit mehreren Orbitalen darstellen. Dieses Ergebnis ergaben auch die Spindichte-Messungen von Brown et al. [6] an  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ . In LiFeAs wurde hier außerdem eine zusätzliche geringe Dichte auf dem Zwischenplatz  $(0.25, 0.25, 0.675)$  gefunden, die sphärisch angefüttet wurde. Dies liegt in der Nähe der Lithium-Atome. Hier liegt wohl eine Verunreinigung durch zusätzliche Eisen-Atome vor.

### 4.3. nicht stöchiometrisches LiFeAs

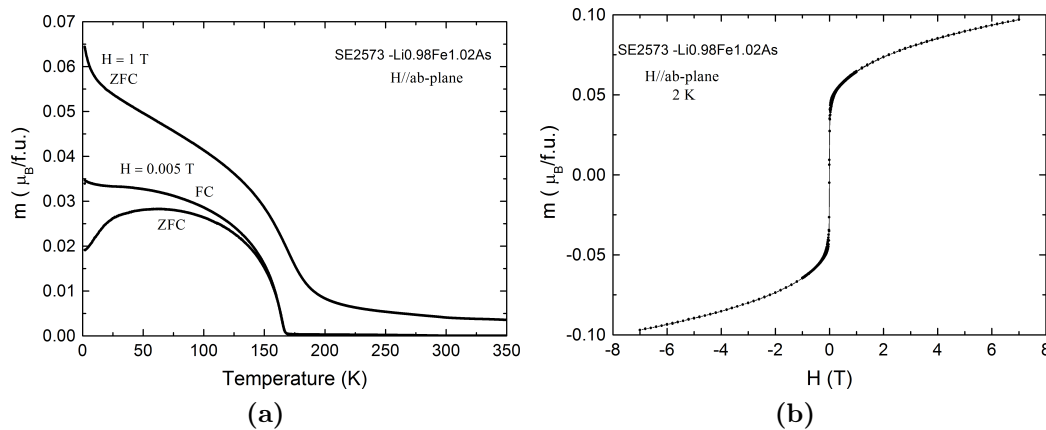
Supraleitung tritt oft in der Umgebung einer Phase mit einer antiferromagnetischen Spindichte-Welle (SDW, *englisch: spin density wave*) auf. Daher gibt es die Vermutung, dass der Bildung der Supraleitung ein Austausch von virtuellen Spin-Fluktuationen zugrunde liegt.

Tatsächlich haben die 1111 und 122 Varianten der FeAs Verbindungen ein starkes Fermi-Nesting. Dieses Nesting unterstützt die Bildung einer SDW-Ordnung. Das Fermi-Nesting wird durch das Dotieren der Verbindungen<sup>5</sup> reduziert. Es bleiben allerdings antiferromagnetische Fluktuationen bestehen. Eine Möglichkeit wäre, dass diese Fluktuationen die Bildung der Cooper-Paare unterstützt [58–60].

Das Fermi-Nesting in LiFeAs ist relativ schwach. Eine SDW-Ordnung in dieser Verbindung ist noch nicht entdeckt worden. Allerdings hat man flache sogenannte 'hole pockets' um das Zentrum der Brillouin-Zone gefunden, was eine ferromagnetische Instabilität vermuten lässt [52, 56, 61–63]. Qureshi et al. [64] haben inelastische Streu-Experimente durchgeführt. Hierbei wurden keine Hinweise auf ferromagnetische Instabilitäten gefunden. Allerdings weisen ihre Ergebnisse auf inkommensurable magnetische Korrelationen hin. Diese sind nach wie vor mit dem Nesting zwischen den Loch- und Elektron-Taschen. Dies ist auch in anderen Eisen-basierten Supraleitern der Fall, wie zum Beispiel bei Elektron-dotiertem  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ .

Es gibt eine andere Möglichkeit, herauszufinden ob ferromagnetische Instabilitäten in LiFeAs existieren. Man kann den Einfluss von Dotierungen untersuchen. Während dieser Arbeit standen zwei verschiedene Dotierungen zur Verfügung. Bei dem einen wurden einige Lithium- durch weitere Eisen-Atome ersetzt. Hierdurch erzeugt man einen Überschuss an Eisen-Atomen, beziehungsweise ein Defizit von Lithium-Atomen. Bei der zweiten Dotierung wurden die Eisen- durch Nickel-Atome ersetzt. Einkristalle mit diesen beiden Dotierungen wurden mit der gleichen Methode wie auch das LiFeAs von Dr. Sabine Wurmehl und ihrer Arbeitsgruppe am IFW in Dresden gezüchtet, wobei das Lithium-Isotop  $\text{Li}^7$  verwendet wurde. Sie haben auch makroskopische magnetische Messungen durchgeführt. Bei beiden Dotierungen findet man eine magnetische Ordnung unterhalb von 156 K. Diese Ordnung tritt schon bei sehr kleinen Konzentrationen der 'Fremdatome' auf. Hat man einen Überschuss von 2% Eisen-Atomen tritt bei hohen äußeren magnetischen Feldern parallel zur *ab*-Richtung ein magnetisches Moment von etwa  $0.1\mu_B/f.u.$  auf, was um einen Faktor 10 mehr ist als im reinen LiFeAs. Diese Messungen findet man in Abbildung 4.14. Die Messungen an Kristallen mit 2% Nickel-Atomen zeigen das gleiche Verhalten, auch hier entsteht eine magnetische Ordnung bei etwa 156 K mit einem magnetischen Moment von bis zu  $0.1\mu_B/f.u.$ . Diese Ergebnisse werden von den neuesten Messungen von Wright et al. [65] be-

<sup>5</sup>was für die Supraleitung in den entsprechenden Verbindungen ausschlaggebend ist



**Abb. 4.14.:** Makroskopische Messungen des magnetischen Momentes von  $Li_{0.98}Fe_{1.02}As$  abhängig von (a) der Temperatur und (b) dem angelegten magnetischen Feld. Gemessen von Dr. Sabine Wurmehl und ihrer Gruppe am IFW in Dresden.

stätigt. Es lohnt sich also, diese nicht stöchiometrischen Verbindungen näher zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen an Kristallen mit etwa 2% Überschuss an Eisen-Atomen durchgeführt.

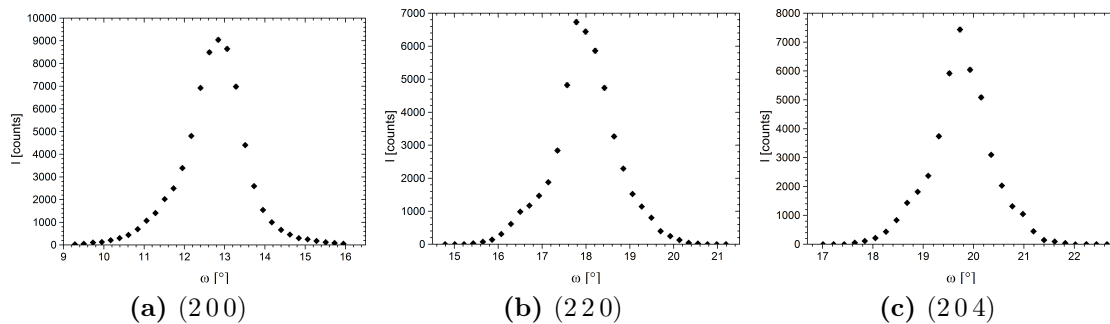
### 4.3.1. Kristallstruktur

Wie beim reinen LiFeAs ist es auch hier für die unten beschriebenen flipping-ratio-Messungen notwendig, die genaue Kristallstruktur zu bestimmen. Außerdem ist nicht klar, ob sich die zusätzlichen Eisen-Atome wie vermutet auf den Lithium-Plätzen anordnen oder andere Konfigurationen wählen. Hier hat man das gleiche Li-Problem wie auch bei Strukturbestimmungen an der reinen Verbindung (beschrieben in Kapitel 4.2.1). Auch hier musste daher eine Messung mit Neutronen gemacht werden. Diese wurde am D9 des ILL durchgeführt, näheres zu diesem Instrument findet sich in Abschnitt 3.2.2.

Um sicherzustellen, dass mit dieser Messung die genaue Kristallstruktur und die Extinktion bestimmt wird, was beides für die anderen Messungen (beschrieben in Abschnitt 4.3.2 und 4.3.3) notwendig ist, wurde der selbe Kristall verwendet. Er hatte nominell 2% Eisen-Überschuss (das heißt  $Li_{0.98}Fe_{1.02}As$ ) und stammt aus dem Züchtungsprozess SE 2573. Da das D9 ein Vier-Kreis-Spektrometer ist, war es für diese Messung nicht wichtig, ob der Kristall in einer bestimmten Richtung orientiert war. Es ist allerdings für die Zentrierung des Kristalls im Strahl von Vorteil, wenn die Lage mindestens einer beliebigen  $(hkl)$ -Richtung (relativ zum Kristall) bekannt ist. Hierdurch können die Reflexe, die zur Zentrierung verwen-

det werden, schneller gefunden werden. Der Kristall wurde nun, wie auch alle bisherigen Proben, in einer mit Argon gefüllten Glove-Box mit Hilfe eines Drahtes auf einem Probenhalter befestigt. Dieser war in eine Dose geschraubt. Alle diese Hilfsmittel bestanden auch hier aus Aluminium. Die Dose war eigens für das D9 konzipiert und wurde mit Indium-Draht luftdicht verschlossen. Sie wurde anschließend in den Kryostaten des D9 geschraubt. Diese war zu passgenau, so dass sie die erste (von der Probe aus gesehen) Schutzkappe des Kryostaten berührte. Hierdurch konnten Temperaturen unterhalb von 10.5 K nicht stabil gehalten werden. Für diese Messung war dies allerdings kein Problem, da die magnetische Ordnung (und somit der wahrscheinlichste Punkt einer möglichen strukturellen Änderung) bereits unterhalb von 156 K auftritt.

Es wurde eine Wellenlänge von  $\lambda = 0.824 \text{ \AA}$  eingestellt und ein  $\lambda/2$ -Filter eingesetzt. Die Probe wurde dann im Strahl zentriert und auf die besagte Temperatur von 10.5 K abgekühlt. Während des Kühlens wurden immer wieder Bragg-Reflexe gemessen, um die Orientierungsmatrix der Probe zu bestimmen. Nachdem der Kristall orientiert war, wurden Bragg-Reflexe zur Strukturbestimmung aufgenommen. Hierbei wurde ein  $\omega$ -Scan verwendet. Es stellte sich heraus, dass Aufgrund der Aluminium-Dose recht viele Aluminium-Pulver-Linien von dem Detektor aufgenommen wurden. Durch den  $\omega$ -Scan blieben diese jedoch während der ganzen Messung im Detektor-Bereich und konnten somit von dem Programm, das zur Integration verwendet wurde, als Untergrund wahrgenommen werden. Ein Beispiel solcher  $\omega$ -Scans ist in Abbildung 4.15 zu sehen. Hier sieht man, dass die Qualität des Kristalls wesentlich besser ist als die bei der Messung am reinen LiFeAs. Allerdings ist auch hier eine leichte Aufspaltung zu erkennen, die die Fehlerwerte des Fits (siehe weiter unten im Text) erklären. Eine weitere Messung zur Struk-



**Abb. 4.15.:**  $\omega$ -Scans über verschiedene Bragg-Reflexe von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ , gemessen am D9

turbestimmung wurde bei einer Temperatur von 180 K durchgeführt. Die Anzahl der gemessenen Reflexe beider Messungen sind in Tabelle 4.10 aufgelistet.

Für die Auswertung wurde zunächst davon ausgegangen, dass die Kristallstruktur der vom reinen LiFeAs recht ähnlich ist. Als Startwerte wurden deshalb die

T[K]	10.5	180
Reflexe	661	694
Reflexe <sub>unique</sub>	96	97

**Tab. 4.10.:** Anzahl der am D9 gemessenen Bragg-Reflexe von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$

Ergebnisse der Verfeinerung der am HEIDI gemessenen Daten verwendet, siehe Abschnitt 4.2.1. Wie in diesem Kapitel wurden auch hier die Gitterkonstanten verwendet, die Pitcher et al. bestimmt haben [44]. Die zusätzlichen Eisen-Atome wurden statt Lithium-Atome eingesetzt und die Besetzung nach der nominellen Konzentration von 2% Überschuss angepasst. Zunächst wurde, wie auch schon beim reinen LiFeAs, eine Absorptionskorrektur mit dem Programm 'CCSL' durchgeführt. Da der hier verwendete Kristall mit dem Lithium-Isotop  $\text{Li}^7$  gezüchtet wurde, ist der Absorptionskoeffizient kleiner als bei der reinen Verbindung und es gilt  $\mu = 0.015787 \text{ mm}^{-1}$ . Die Strukturverfeinerung wurde mit dem Programm 'Prometheus' ausgeführt. Für die Korrektur der Extinktion wurde dabei ein anisotropes Modell gewählt. Die Ergebnisse werden im folgenden dargestellt. Zur besseren Übersicht werden die Eisen-Atome auf den 'normalen' Plätzen mit Fe1 bezeichnet. Die zusätzlichen Eisen-Atome auf den Lithium-Plätzen bekommen die Bezeichnung Fe2. Es wurde außerdem eine Verfeinerung gemacht, bei der die  $z$ -Position der Fe2-Atome unabhängig von denen der Li-Atome verfeinert wurde. Die Fe2-Atome wurden also auf den Zwischengitterplatz  $(0.25, 0.25, z)$  gesetzt. Diese Möglichkeit ergab etwas bessere  $R$ -Werte als mit Fe2-Atomen auf einem Lithium-Platz und wird durch später beschriebene Messungen bestätigt. Bei Einkristall-Messungen ist es außerdem möglich, die Besetzungszahlen der Atome mit vernünftigen Fehlerwerten anzufitten. Es ist demnach möglich, den tatsächlichen Eisen-Gehalt zu bestimmen. Hierfür wurde bei der 10.5 K-Messung die Besetzung der Lithium-Atome verfeinert. Dies ergab einen Wert von 71(3)% Lithium-Atomen. Lithium hat eine Streulänge von  $b_{\text{Li}} = -0.222(2) \text{ fm}$  und Eisen hat  $b_{\text{Fe}} = 0.945(2) \text{ fm}$ . Somit kann man die Lithium-Fehlbesetzung in einen Eisen-Überschuss von 5.5(6)% umgerechnet werden. Für die endgültige Verfeinerung wurde dann die Lithium-Besetzung auf 0.95 und die Besetzung der Eisen2-Atome auf 0.05 festgehalten. In Tabelle 4.11 sind die  $R$ -Werte dieser Verfeinerung aufgeführt. Hierbei gibt GOF (*engl.: Godness of Fit*) die Güte der Verfeinerung an.

In Tabelle 4.12 finden sich die  $z$ -Positionen der Li-, As- und Fe2-Atome. Auch hier würde eine Verfeinerung der anderen Positionen dieser Atome und die der Fe1-Atome aufgrund der Symmetrie der Raumgruppe keinen Sinn machen. Wie auch beim reinen LiFeAs ändert sich die  $z$ -Position der Arsen-Atome innerhalb der Fehlergrenzen nicht mit Änderung der Temperatur. Die Atome sitzen allerdings etwas höher (um etwa 0.8%) als in der reinen Verbindung. Auch die  $z$ -Position der Lithium-Atome ändern sich nicht. Die Position der Fe2-Atome ist bei höheren

T[K]	$R$	GOF
10.5	4.76	140.41
180	4.35	96.66

**Tab. 4.11.:** R-Werte für die Einkristall-Verfeinerung von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ , gemessen am D9

T[K]	$z_{\text{Li}}$	$z_{\text{Fe2}}$	$z_{\text{As}}$
10.5	0.657(1)	0.740(5)	0.2377(2)
180	0.658(1)	0.737(3)	0.2379(2)

**Tab. 4.12.:**  $z$ -Positionen von Li, Fe2 und As von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ , gemessen am D9

Temperaturen niedriger

In Tabelle 4.13 sind die Temperaturfaktoren aufgelistet. Hierbei wurden alle Atome außer dem zweiten Eisen-Atom anisotrop angefitet. Letzteres wurde isotrop mit  $U_{iso} = 0.00789 \text{ \AA}^2$  gesetzt. Die Temperaturfaktoren aller Atome werden erwartungsgemäß mit kleiner werdenden Temperaturen geringer. Die einzige Ausnahme bilden die Lithium-Atome. Deren Werte bleiben gleich. Dies könnte allerdings an den großen Fehlern liegen. Die Werte passen insgesamt zu den im reinen LiFeAs gemessenen Temperaturfaktoren.

Die Bindungslängen und Winkel der  $\text{FeAs}_4$ -Tetraeder sind in Tabelle 4.14 zu finden. Hierbei wurden die gleichen Bezeichnungen verwendet wie in Abschnitt 4.2.1. Zur Veranschaulichung sind hier nochmal die Abbildungen aus diesem Abschnitt zu sehen (Abbildung 4.16).

Wie beim reinen LiFeAs zeigt keine der Bindungslängen beim Abkühlen (hier zwischen 180 K und 10.5 K) keine Änderung.

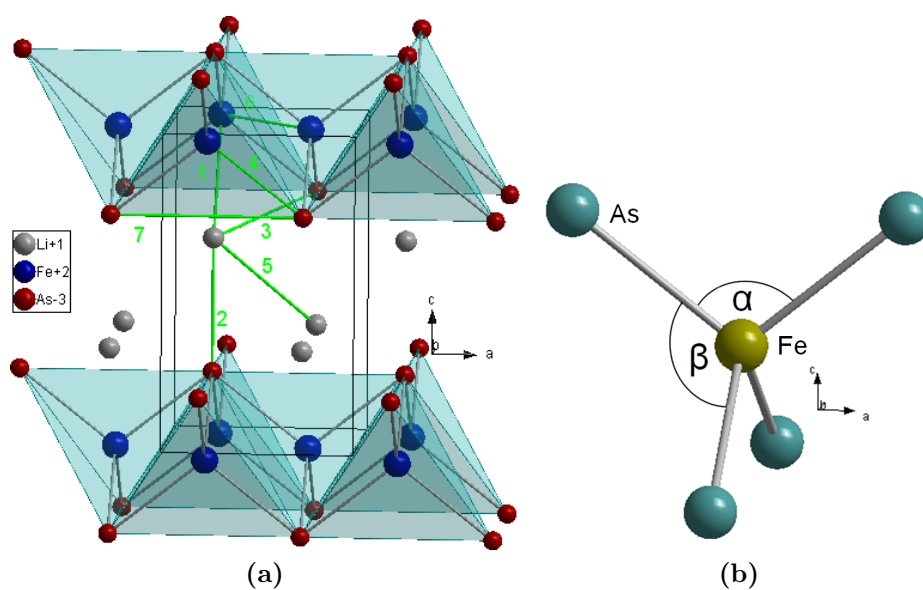
Auch die beiden Winkel der  $\text{FeAs}_4$ -Tetraeder ändern sich nicht beim Abkühlen

T[K]	$U_{11}$	$U_{33}$
Li		
10.5	0.028(2)	0.027(3)
180	0.032(2)	0.031(3)
Fe1		
10.5	0.0035(3)	0.0110(5)
180	0.0065(3)	0.0151(4)
As		
10.5	0.0044(2)	0.0113(6)
180	0.0074(3)	0.0155(5)

**Tab. 4.13.:** Temperaturfaktoren von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ , gemessen am D9

T[K]	1 $\overline{Li-Fe1}$	2 $\overline{(Li-As)_1}$	3 $\overline{(Li-As)_2}$	4 $\overline{Fe_1-As}$	5 $\overline{Li-Li}$
10.5	2.85(1)	2.71(1)	2.742(3)	2.418(1)	3.39(1)
180	2.87(1)	2.69(1)	2.747(3)	2.418(1)	3.37(1)
T[K]	6 $\overline{Fe_1-Fe_1}$	7 $\overline{As-As}$	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	
10.5	2.6703	3.7764	102.66(4)	112.98(4)	
180	2.6703	3.7764	102.71(4)	112.95(4)	

**Tab. 4.14.:** Bindungslängen und Tetraeder-Winkel von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ , gemessen am D9.



**Abb. 4.16.:** (a) Bindungslängen und (b) Winkel der  $\text{FeAs}_4$ -Tetraeder von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$

der Probe. Allerdings fällt auf, dass der kleinere Winkel,  $\alpha$ , um etwa  $0.5^\circ$  kleiner während der Größere,  $\beta$ , etwa um den gleichen Betrag größer ist als in der reinen Verbindung. Die Tetraeder sind hier demnach noch stärker elongiert.

Abschließend lässt sich sagen, dass keine Strukturveränderungen gemessen wurden. Die Kristallstruktur selbst konnte gut bestimmt werden und kann nun für die weiteren Messungen verwendet werden. Die zusätzlichen Eisen-Atome befinden sich auf dem Zwischengitterplatz (0.25, 0.25, 0.73). Der Eisen-Überschuss wurde auf 5.5(5) % bestimmt. Dies ist etwa das doppelte der von den Züchtern angegebene Wert.

### 4.3.2. temperatur- und feldabhängige Messungen

Nun stellt sich die Frage, ob das vergleichsweise hohe magnetische Moment in dotiertem LiFeAs seinen Ursprung in der ganzen Struktur oder in der induzierten Verunreinigung hat. Falls der Grund hierfür in einer Fremdphase zu finden ist, sollte dies keinen Effekt auf die flipping ratios haben. Dies liegt daran, dass die Beugung der Fremdphase nicht mit der des LiFeAs konstruktiv interferieren kann. Das heißt, bei der Messung von flipping ratios sollte das große magnetische Moment einer Fremdphase nicht messbar sein. Die Frage, ob die magnetische Ordnung in der Struktur sitzt, kann demnach mit Hilfe der Messung von flipping ratios an dotierten LiFeAs Kristallen geklärt werden.

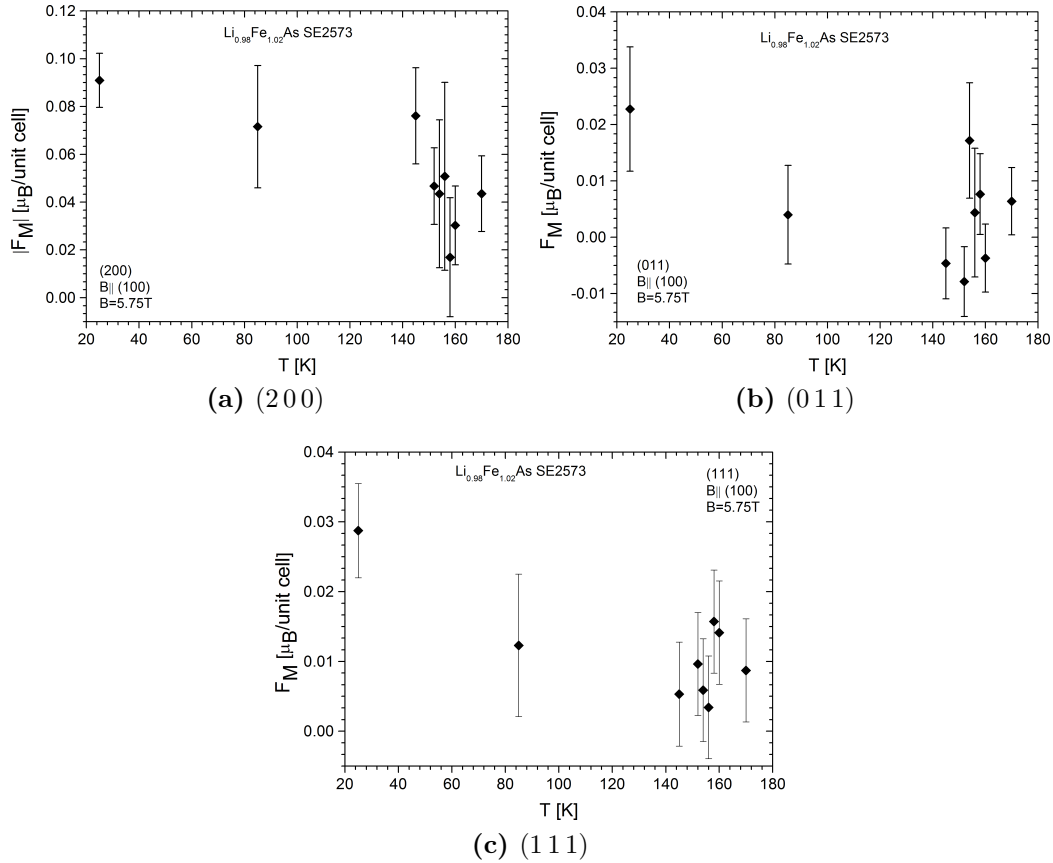
Solche Messungen wurden zunächst am 5C1 am LLB, siehe Abschnitt 3.2.5, durchgeführt. Hierfür wurde der gleiche Einkristall, für den im vorherigen Abschnitt die Struktur bestimmt wurde, mit 5 % Eisen-Überschuss aus dem Züchtungsprozess SE 2573 mit Hilfe der Laue-Kamera orientiert. Dies ist derselbe Kristall für den in Abbildung 4.14 die makroskopischen Messungen zu sehen sind. Die Orientierung geschah auf dieselbe Weise wie beim reinen LiFeAs<sup>6</sup>. Die (1 0 0)-Richtung zeigte vertikal nach oben (also parallel zum angelegten magnetischen Feld). Dieser Kristall wurde dann auf einem Proben-Halter in einer Box, die extra für das 5C1 konzipiert wurde, mit Hilfe eines Drahtes angebracht. Alle diese Hilfsmittel waren aus Aluminium. Die Box wurde luftdicht verschlossen, indem der Deckel mit Araldit auf den Boden der Box geklebt wurde. Diese wurde anschließend in einer Dose (ebenfalls aus Aluminium), die Vakuum-Dicht verschlossen werden kann und dieses über mehrere Wochen halten kann, zum LLB transportiert. Dort wurde die Aluminium-Box auf dem Kryomagneten des 5C1 montiert und die Probe auf 25 K abgekühlt. Die Wellenlänge wurde auf  $\lambda = 0.84 \text{ \AA}$  und das Magnetfeld auf  $5.75 \text{ T}$ <sup>7</sup> eingestellt. Nachdem die Probe im Strahl zentriert wurde, wurden die flipping ratios einiger Bragg-Reflexe gemessen. Das Ziel war, starke flipping ratios zu finden, für die dann ein Temperaturgang bis über 156 K gemessen werden konnte. Die

<sup>6</sup>Also in einer Aluminium-Box mit Kapton-Fenster.

<sup>7</sup>der zu dieser Zeit höchste einstellbare Wert



Reflexe  $(200)$ ,  $(01\bar{1})$ , und  $(\bar{1}1\bar{1})$  wurden ausgesucht und für sie bei mehreren Temperaturen bis zu 170 K die flipping ratios gemessen. Die benötigte Messzeit war relativ lang (3600 s pro Reflex) und jeder Reflex wurde zweimal gemessen. Trotzdem blieb die Statistik nicht zufriedenstellend, wie man in Abbildung 4.17 sehen kann. Hier sind die magnetischen Momente der drei Bragg-Reflexe in Abhän-



**Abb. 4.17.:** Magnetischen Momente von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  des (a)  $(200)$ , (b)  $(01\bar{1})$  und (c)  $(1\bar{1}1)$  Bragg-Reflexes in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen am 5C1.

gigkeit von der Temperatur aufgetragen. Was man definitiv sagen kann ist, dass die flipping ratios und das magnetische Moment signifikant größer ist als das im reinen LiFeAs. Mit einem äußeren Magnetfeld von 9 T in der  $ab$ -Ebene hatte man hier bei 25 K ein magnetisches Moment von  $0.0093(7) \frac{\mu_B}{u.c.}$  für  $(002)$  (Abschnitt 4.2.2). Das ist um einen Faktor 10 kleiner als bei dieser Messung. Man kann also das makroskopisch gemessene Moment auch mit flipping ratios detektieren. Die Diagramme lassen vermuten, dass dieses Moment zu höheren Temperaturen kleiner wird. Eine klare Aussage lässt sich aber aufgrund der Statistik nicht treffen.

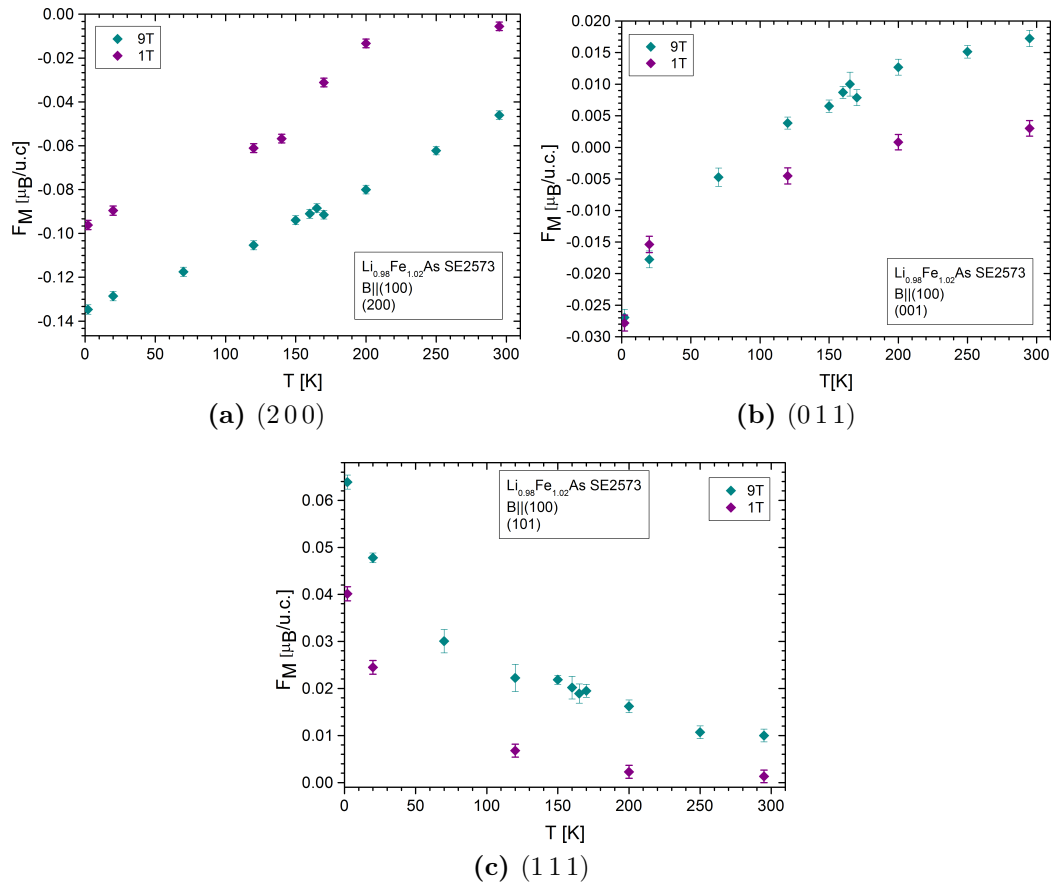
Basierend auf diesen Messergebnissen war es möglich, Messzeit am D3 zu bekommen. Die gleiche Aluminium-Box, die am 5C1 verwendet wurde, konnte mit Hilfe eines Adapters auch in das D3 eingebaut werden. Der Kristall musste also nicht umgebaut werden und konnte mit dem selben Probenaufbau gemessen werden. Das externe Magnetfeld wurde demnach auch hier parallel zur (100)-Richtung angelegt. Die Wellenlänge wurde, wie bei den anderen D3-Messungen, auf  $\lambda = 0.825 \text{ \AA}$  eingestellt.

Die Probe wurde zunächst bei einem Magnetfeld von 9 T im Strahl zentriert und auf eine Temperatur von 20 K abgekühlt. Anschließend wurden einige flipping ratios gemessen um auch hier die Stärksten zu finden. Es wurden die Reflexe (001), (101) und (200) ausgewählt und bei verschiedenen Temperaturen zwischen 2 K und 170 K, jeweils bei einem Magnetfeld von 9 T und von 1 T, gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Hierbei ist die Messung bei  $B = 1 \text{ T}$  in lila und die bei  $B = 9 \text{ T}$  in blauen Symbolen dargestellt. Zunächst sieht man, dass hier das deutlich größere magnetische Moment, das auch schon am 5C1 gemessen wurde, bestätigt werden kann. Die magnetischen Momente bei (200) und (111) sinken mit steigender Temperatur. Bei einem Magnetfeld von 1 T sind sie für Temperaturen über 156 K verschwunden, während bei 9 T auch bei 295 K noch ein Moment messbar ist. Das magnetische Moment bei (001) steigt dahingegen mit steigender Temperatur und wechselt außerdem sein Vorzeichen. Der Temperaturverlauf bei 1 T entspricht dem magnetischen Moment, das von Dr. Sabine Wurmehl und ihrer Gruppe am IFW gemessen wurde, siehe Abbildung 4.14a. Die unterschiedlichen Verläufe kommen daher, dass der Strukturfaktor der Reflexe ihren Ursprung in unterschiedlichen Atomen haben.

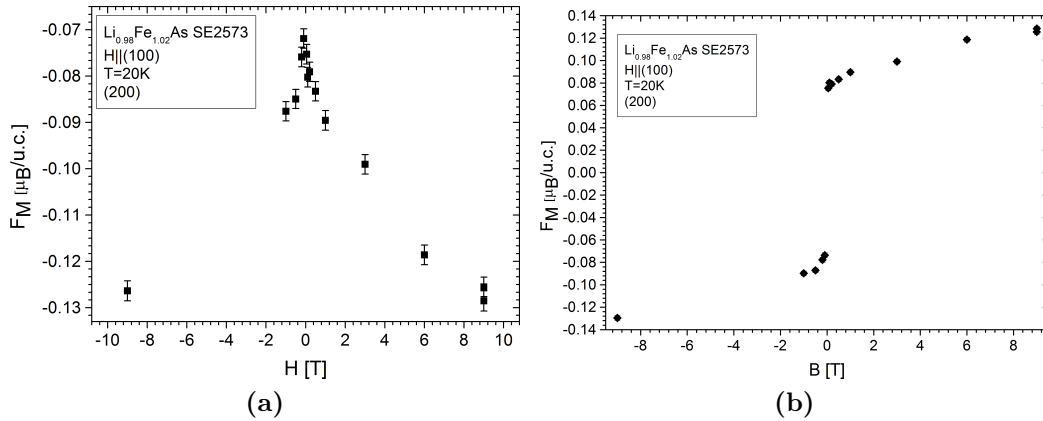
Außerdem wurde während dieser Messung die Abhängigkeit vom Magnetfeld des Momentes des (200)-Reflexes bei einer Temperatur von 20 K gemessen. Die Messergebnisse finden sich in Abbildung 4.19a. Hierbei fällt auf, dass das magnetische Moment nicht das Vorzeichen wechselt, wenn das magnetische Moment sich umdreht. Dies liegt an einer Eigenheit des D3. Hier stehen die Momente immer parallel zum Feld, das zudem noch die Polarisation der Neutronen bestimmt. Um die Ergebnisse mit den makroskopischen Daten von Dr. Sabine Wurmehl und ihrer Gruppe am IFW zu vergleichen, wurden die Werte korrigiert. Hierfür wurde der Betrag der Werte genommen und diesen das jeweilige Vorzeichen des Feldes gegeben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.19b dargestellt.

Wie zu erwarten ist, nimmt das magnetische Moment mit kleiner werdendem Magnetfeld ab. Für betragsmäßig gleich große Felder ist auch das magnetische Moment identisch. Die Kurve nimmt den gleichen Verlauf wie auch bei der makroskopischen Messung in Abbildung 4.14b.

Zusammenfassend kann man also sagen, dass die makroskopischen Daten aus Dresden bestätigt werden konnten. Mithilfe der flipping ratio Messungen konnte gezeigt werden, dass das magnetische Moment seinen Ursprung nicht in einer induzierten Verunreinigung hat sondern in der Struktur selber sitzt. Im Prinzip scheinen



**Abb. 4.18.:** Magnetische Momente von  $Li_{0.98}Fe_{1.02}As$  des (a) (200), (b) (001) und (c) (101) Bragg-Reflexes in Abhängigkeit von der Temperatur. In lila ist die Messung bei  $B = 1T$  und in blau die bei  $B = 9T$  dargestellt. Beide Magnetfelder sind parallel zur (100)-Richtung angelegt. Gemessen wurde am D3.



**Abb. 4.19.:** Magnetische Momente von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  des (200) Bragg-Reflexes in Abhängigkeit vom Magnetfeld (parallel zur (100)-Richtung angelegt). In (a) die Messergebnisse und in (b) modifiziert zum Vergleich mit der makroskopischen Messung von Dr. Sabine Wurmehl und ihrer Gruppe am IFW (Abbildung 4.14b). Gemessen wurde am D3.

diese Ergebnisse die früheren Vermutungen, dass auch in der reinen Verbindung  $\text{LiFeAs}$  ferromagnetische Fluktuationen vorliegen, zu unterstützen. Allerdings zeigen die folgenden Analysen, dass der Ferromagnetismus nur mit den zusätzlichen Eisen-Atomen verknüpft ist.

### 4.3.3. Spindichte

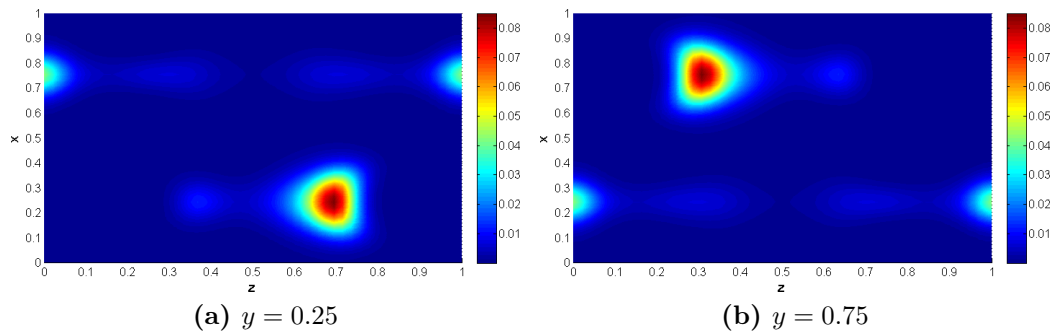
Um zu sehen, wie die Spindichte in  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  verteilt ist, wurden die flipping ratios mehrerer Bragg-Reflexe während einer separaten Messzeit am D3 bestimmt. Hierfür wurde die gleiche Probe mit dem gleichen Aufbau wie im vorangegangenen Abschnitt verwendet. Die Konfiguration des Instrumentes wurde so gewählt wie auch bei den oben beschriebenen Messungen, mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0.825 \text{ \AA}$ . Nach dem Einbau wurde das äußere Magnetfeld<sup>8</sup> auf 9 T gefahren. Anschließend wurde die Probe auf eine Temperatur von 2 K abgekühlt und zentriert. Nach dem ein Datensatz von 74 (wovon 25 nicht äquivalent waren) flipping ratios aufgenommen wurde, wurde das Feld auf 1 T reduziert und 33 flipping ratios bei verschiedenen Bragg-Reflexen gemessen, hierbei waren 24 nicht äquivalent. Die Daten wurden, wie auch schon bei der Messung am reinen  $\text{LiFeAs}$  mit zwei verschiedenen Methoden ausgewertet: der in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Maximum-Entropie-Methode und mithilfe von dem Programm 'FullProf', was in Abschnitt 2.3.2 beschrieben ist. Die gemessenen  $(hkl)$  und dazugehörigen flipping ratios sowie magnetischen Momente sind im Anhang C für 9 T in Tabelle C.1 und

<sup>8</sup>das wie bei der vorherigen Messung parallel zur (100)-Richtung angelegt war

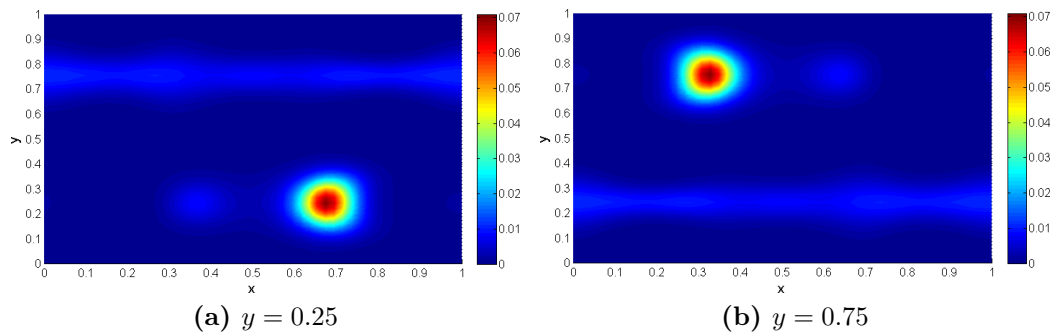
für 1 Tin Tabelle C.2 aufgelistet.

### Auswertung mit der Maximum-Entropie-Methode

Wie schon beim reinen LiFeAs wurde das Koordinatensystem so gewählt, dass  $x$  parallel zur  $a$ -Achse,  $y$  parallel zur  $b$ -Achse und  $z$  parallel zur  $c$ -Achse des Kristalls ist. In Abbildung 4.20 ist die Spindichte bei 9 T und in 4.21 bei 1 T in der



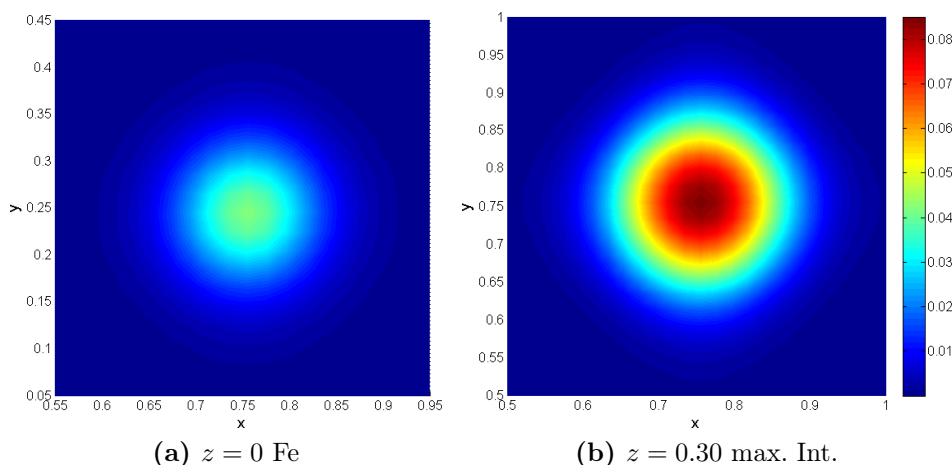
**Abb. 4.20.:** Spindichte von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  in der  $xz$ -Ebene für (a)  $y = 0.25$  und (b)  $y = 0.75$  bei  $B = 9$  T, gemessen am D3



**Abb. 4.21.:** Spindichte von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  in der  $xz$ -Ebene für (a)  $y = 0.25$  und (b)  $y = 0.75$  bei  $B = 1$  T, gemessen am D3

$xz$ -Ebene für  $y = 0.25$  und  $y = 0.75$  bei  $B = 9$  T dargestellt. Bei diesen beiden  $y$ -Werten befinden sich alle in der Einheitszelle vorkommenden Atome. Zunächst fällt auf, dass sich die größte Dichte nicht, wie beim reinen LiFeAs, bei den Eisen-Atomen befinden. Diese sitzen bei  $(0.25, 0.75, 0)$ ,  $(0.75, 0.25, 0)$ ,  $(0.25, 0.75, 1)$  und  $(0.75, 0.25, 1)$ . Hier gibt es zwar eine nennenswerte Spindichte, die maximale Intensität findet sich allerdings bei etwa  $(0.25, 0.25, 0.7)$  und  $(0.75, 0.75, 0.3)$ . Dies ist in der Nähe der Lithium-Atome, die sich bei  $(0.25, 0.25, 0.6579(12))$  und  $(0.75, 0.75, 0.3421(12))$  befinden, siehe Abschnitt 4.3.1. Bei den Arsen-Atomen, die

sich bei  $(0.25, 0.25, 0.23819(32))$  und  $(0.75, 0.75, 0.76181(32))$  befinden, ist keine Spindichte zu sehen.



**Abb. 4.22.:** Spindichte von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  in der  $xy$ -Ebene für (a)  $z = 0$  beim Fe-Atom und (c)  $z = 0.30$  bei der maximalen Intensität bei  $B = 9$  T, gemessen am D3

In den Abbildungen 4.22 (9 T) und 4.23 (1 T) sind die beiden größten Intensitäten bei den Fe1-Atomen ( $z = 0$ ) und in der Nähe der Fe2- und Li-Atome ( $z = 0.33$ ) in einer vergrößerten Darstellung in der  $xy$ -Ebene zu sehen.

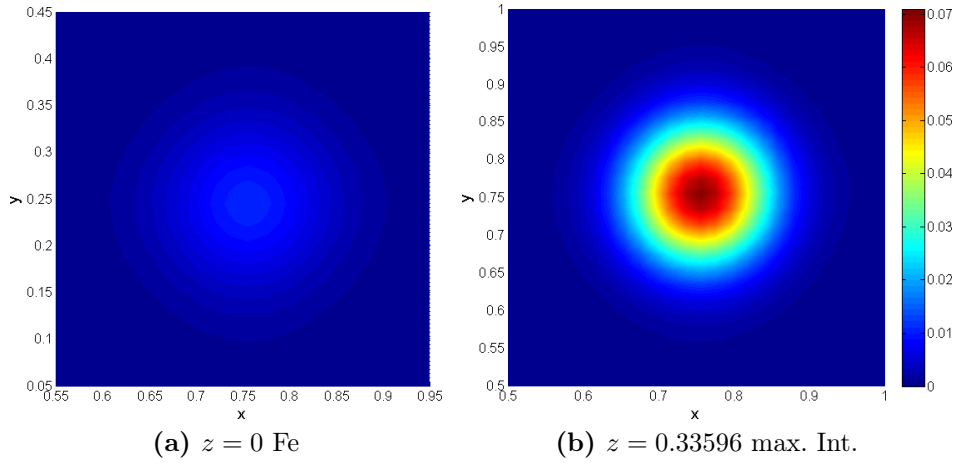
Man sieht hier demnach, dass die größte Spindichte bei etwa  $(0.25, 0.25, 0.69)$  liegt. Das ist ein Platz zwischen dem Lithium- und dem Eisen2-Atom. Bei den Eisen-Atomen auf den regulären Plätzen (Fe1) ist ebenfalls eine Dichte, die allerdings wesentlich geringer ausfällt. In der  $xy$ -Ebene sehen die Dichten sphärisch aus während sie in der  $yz$ -Ebene in die  $z$ -Richtung ausgedehnter sind.

### Auswertung mit FullProf

Wie in Abschnitt 4.2.3 wurden die Daten auch hier zusätzlich mit 'FullProf' ausgewertet. In Tabelle 4.15 sind die Fehlerwerte der Fits bei 9 T und 1 T aufgelistet. Hierbei wurden verschiedene Varianten gewählt. Es wurde die im vorherigen Kapitel beschriebene, am D9 gemessene, Struktur verwendet. Bei der ersten Variante wurden die zusätzlichen Eisen-Atome, wie bei der D9-Messung herausgekommen, auf dem Zwischengitterplatz  $(0.25, 0.25, 0.73901)$  platziert. Außerdem wurden die zusätzlichen Eisen-Atome und damit die zusätzliche Spindichte auf die Lithium-Plätze gesetzt. Als dritte Möglichkeit wurde, aufgrund der Ergebnisse der Maximum-Entropie Methode, der  $z$ -Wert dieser Atome per Hand variiert und das beste Ergebnis gewählt. Bei der Messung mit einem Magnetfeld von 9 T ergaben sich die besten  $R$ -Werte bei  $z = 0.675$ . Bei der Messung mit einem Ma-

B [T]		$R_{Flip}$	$R_{Flipw}$	$R_{1-Flip}$	$R_{(1-Flip)w}$	$\chi^2$
$z_{Fe2} = 0.73901$						
1T	Fe1 und Fe2 sphärisch	0.8600	1.1580	80.50	68.18	103.70
	Fe1 sphärisch, Fe2 multipol	1.1060	0.9102	103.50	53.59	74.20
	Fe1 multipol, Fe2 sphärisch	0.6497	0.9760	60.81	57.46	77.18
	Fe1 und Fe2 multipol	1.0940	102.40	54.65	54.65	81.45
9T	Fe1 und Fe2 sphärisch	1.2660	1.1560	80.70	74.37	20.10
	Fe1 sphärisch, Fe2 multipol	1.3840	0.8322	88.23	53.55	11.98
	Fe1 multipol, Fe2 sphärisch	0.8482	0.7461	54.06	48.01	9.63
	Fe1 und Fe2 multipol	0.9269	0.6005	59.08	38.64	7.80
$z_{Fe2} = 675$						
1T	Fe1 und Fe2 sphärisch	0.5986	0.7971	56.03	46.93	49.15
	Fe1 sphärisch, Fe2 multipol	0.7960	0.6887	74.51	40.55	42.48
	Fe1 multipol, Fe2 sphärisch	0.5751	0.8283	53.83	48.76	55.59
	Fe1 und Fe2 multipol	0.8100	0.709	75.81	41.75	41.75
9T	Fe1 und Fe2 sphärisch	0.6029	0.5214	38.43	33.55	4.09
	Fe1 sphärisch, Fe2 multipol	0.5883	0.4819	37.50	31.01	4.02
	Fe1 multipol, Fe2 sphärisch	0.6652	0.4307	42.40	27.71	3.21
	Fe1 und Fe2 multipol	0.6842	0.3932	43.61	25.30	3.15
$z_{Fe2} = 0.66404$ (Li-Platz)						
1T	Fe1 und Fe2 sphärisch	0.6477	0.7843	60.63	46.18	47.58
	Fe1 sphärisch, Fe2 multipol	0.8117	0.6617	75.98	38.96	39.21
	Fe1 multipol, Fe2 sphärisch	0.6691	0.7957	62.63	46.85	51.31
	Fe1 und Fe2 multipol	0.8395	0.6784	78.57	39.94	43.51
9T	Fe1 und Fe2 sphärisch	0.7205	0.5591	45.92	35.98	4.70
	Fe1 sphärisch, Fe2 multipol	0.7013	0.5102	44.70	32.83	4.50
	Fe1 multipol, Fe2 sphärisch	0.7825	0.4711	49.88	30.31	3.84
	Fe1 und Fe2 multipol	0.7987	0.4327	50.91	27.85	3.81

**Tab. 4.15.:** Die Fehlerwerte der Verfeinerung der Spindichte von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  mit FullProf. Hierbei wurden einmal die zusätzlichen Eisen-Atome auf (0.25, 0.25, 0.73901) gesetzt, als zweite Variante die  $z$ -Position dieser Atome variiert und sie, als dritte Variante, auf die Lithium-Plätze gesetzt. Als Kristallstruktur wurde die aus Abschnitt 4.3.1 gewählt. As Modell wurde mit sphärischer Dichte und mit mehreren Orbitalen (multipol) gefittet. Außerdem wurde jeweils das eine Fe-Atom sphärisch und das andere multipol verfeinert.



**Abb. 4.23.:** Spindichte von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  in der  $xy$ -Ebene für (a)  $z = 0$  beim Fe-Atom und (c)  $z = 0.33596$  bei der maximalen Intensität (die bei den Lithium-Atomen sitzt) bei  $B = 1$  T, gemessen am D3

gnetfeld von 1 T ergab die Variation der  $z$ -Werte der Fe2-Atome kein besseres Ergebnis als das mit  $z_{\text{Fe}2} = z_{\text{Li}}$ . Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Maximum-Entropie Methode. Zusätzlich wurde bei allen Verfeinerungen die Möglichkeit von polarisierten Arsen-Atomen zugelassen. Wie beim reinen  $\text{LiFeAs}$  wurde auch hier  $\text{Ru}^{1+}$  verwendet und die Besetzungszahl entsprechend geändert. Hierbei ergaben sich, wie auch schon im reinen  $\text{LiFeAs}$ , keine magnetischen Momente auf den Arsen-Plätzen. Für jede dieser Varianten wurden verschiedene Orbital-Modelle ausprobiert. Hierbei wurden einmal beide Eisen-Atome als sphärisch angenommen. Außerdem wurde jeweils eins der beiden sphärisch und das anderen mit mehreren Orbitalen (multipol) gefittet. Zuletzt wurden beide als multipol angenommen. Bei allen sphärischen Verfeinerungen wurden bei allen Atomen nur der erste Wert des magnetischen Momentes  $FF_1$  verfeinert. Die jeweils anderen beiden Werte hatten zu große Fehlerwerte (mit  $\sigma > 3$ ). Bei den multipol-Verfeinerungen wurden für Fe1 die Faktoren A(00+), Zed(s1), A(21+), A(22+) und Zed(2) verfeinert. Für Fe2 waren dies die Faktoren A(00+), Zed(s1), A(20+) und Zed(2).

Die besten  $R$ -Werte bei einem Magnetfeld von 9 T liefert die Verfeinerung, bei der beide Eisen-Atome mit mehreren Orbitalen (multipol) verfeinert wurden. Bei 1 T ist die Verfeinerung, bei der beim Fe2-Atom mehrere Orbitale verfeinert werden besser. Für das Fe1-Atom ist hier kein Unterschied zwischen der multipol- und der sphärischen-Verfeinerung zu erkennen. In Tabelle 4.16 sind die magnetischen Momente in  $\mu_B$  pro Einheitszelle auf den jeweiligen Plätzen aufgelistet. Im Vergleich zu den Ergebnissen der reinen Verbindung fällt auf, dass die Momente wesentlich größer sind. Das größte magnetische Moment ist bei den zusätzlichen



1 T	
$M$ auf Fe1-Platz [ $\mu_B$ /EZ]	0.012(8)
$M$ auf (0.25, 0.25, 0.66404) (Li-Platz) [ $\mu_B$ /EZ]	0.062(11)
9 T	
$M$ auf Fe1-Platz [ $\mu_B$ /EZ]	0.012(8)
$M$ auf (0.25, 0.25, 0.675) [ $\mu_B$ /EZ]	0.099(14)

**Tab. 4.16.:** Magnetische Momente von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  pro Formeleinheit, gemessen mit einem angelegten Feld von 1 T und 9 T am D3.

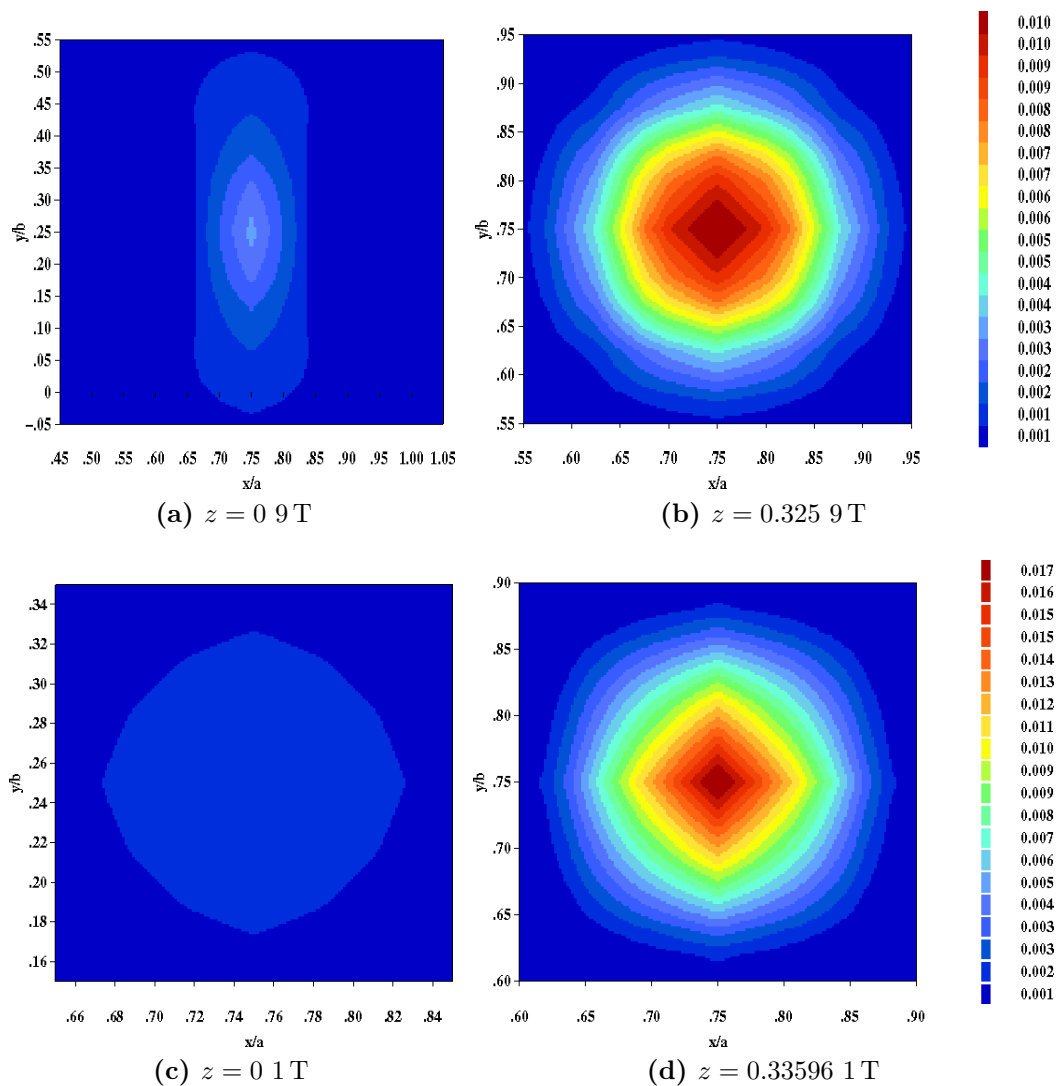
Eisen-Atomen zu finden. Hier sitzen allerdings wesentlich weniger, nur 5 %, Eisen-Atome als auf den regulären Eisen-Plätzen. Außerdem scheint die  $z$ -Position der größten Spindichte mit der Stärke des Magnetfeldes zu variieren. Bei 9 T liegt sie bei  $z = 0.675$  und bei 1 T auf dem Li-Platz bei  $z = 0.66404$ . Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Verfeinerung mit der Maximum-Entropie Methode. Addiert man die jeweiligen Momente kommt man auf  $0.07(1) \mu_B/\text{EZ}$  für 1 T und  $0.11(2) \mu_B/\text{EZ}$  für 9 T. Diese Werte liegen im Bereich der in Abschnitt 4.3.2 gemessenen Momente.

Die Spindichte in der  $xy$ -Ebene bei einem Magnetfeld von 9 T ist in den Abbildungen 4.24a und 4.24b zu sehen. Die bei 1 T sind in den Abbildungen 4.24c und 4.24d zu sehen. Die Spindichten sehen bei den anderen Fe-Atomen der Einheitszelle identisch aus. Die anderen Spindichten dieser Ebene sind für beide Felder in Anhang C zu finden.

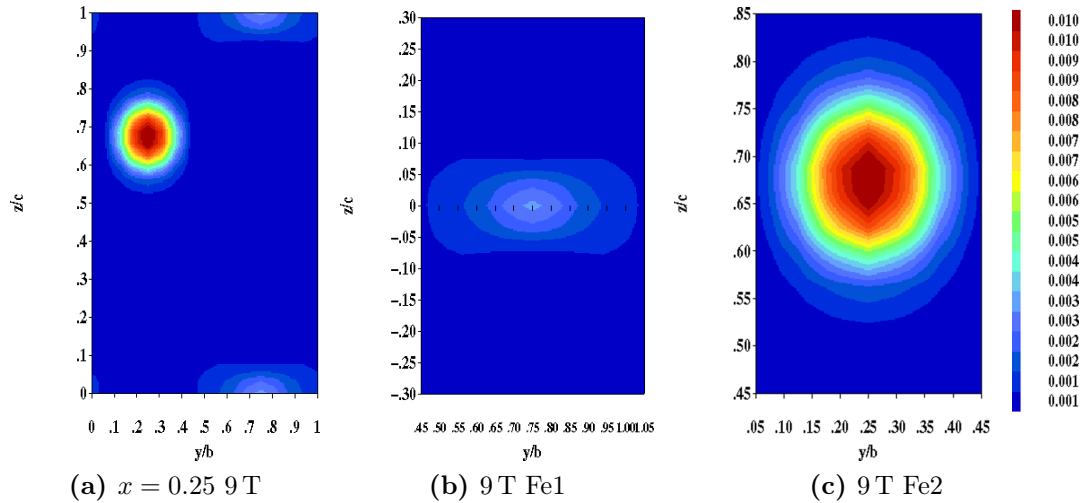
Die Spindichte in der  $xz$ -Ebene bei  $y = 0.25$ <sup>9</sup> wird in Abbildung 4.25 für 9 T und in Abbildung 4.26 für 1 T gezeigt. Hierbei sieht man in den Abbildungen 4.25b und 4.26b einen Ausschnitt für das Fe1-Atom. In den Abbildungen 4.25c und 4.26c ist ein Ausschnitt für das Fe2-Atom zu sehen. Die Spindichten bei  $x = 0.75$  sehen genauso aus, sie sind in Anhang C zu sehen.

Auch hier ist zu sehen, dass das Ergebnis der Maximum-Entropie-Methode der Intensitäten-Verteilung bestätigt wird. Die meiste Spindichte befindet sich für 9 T bei  $z = 0.675$  und für 1 T bei  $z = 0.66404$  (dem Li-Platz). Beim reinen LiFeAs wurde, ebenfalls bei einem Magnetfeld von 9 T auch eine zusätzliche Spindichte auf (0.25, 0.25, 0.675) gefunden, die allerdings wesentlich geringer war als hier. Das Problem bei dieser Art der Spindichte-Bestimmung ist, dass man über den gesamten Kristall mittelt. Man mittelt also über alle Ebenen. Aus der Änderung in der Position der Spindichte lässt sich wohl schließen, dass die zusätzlichen Eisenatome nicht auf bestimmten Plätzen in der Verbindung sitzen. Wahrscheinlich haben sie in Clustern im Kristall. Diese kann bei dieser Messung nicht sehen. An den voll mit Eisen-Atomen besetzten ursprünglichen Eisen-Positionen befindet sich auch eine Spindichte, die allerdings wesentlich geringer ist. Beide Spindichten

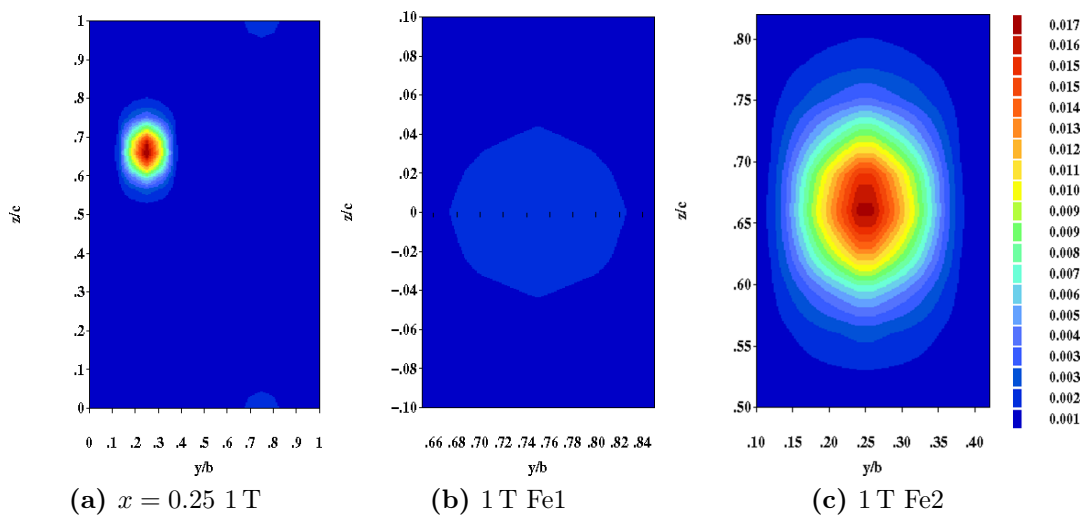
<sup>9</sup>hier und bei  $y = 0.75$  befinden sich alle Atome der Einheitszelle



**Abb. 4.24.:** Spindichte von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  in der  $xy$ -Ebene. Bei 9 T für (a) das Fe1-Atome bei  $z = 0$  und (b) für das Fe2-Atom bei  $z = 0.325$ . Bei 1 T für (c) das Fe1-Atom bei  $z = 0$  und (d) für das Fe2-Atom bei  $z = 0.33596$ . Gemessen am D3.



**Abb. 4.25.:** Spindichte von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  in der  $yz$ -Ebene bei 9 T: (a) bei  $x = 0.25$  mit Ausschnitt für (b) das Fe1 und (c) das Fe2-Atom, gemessen am D3.



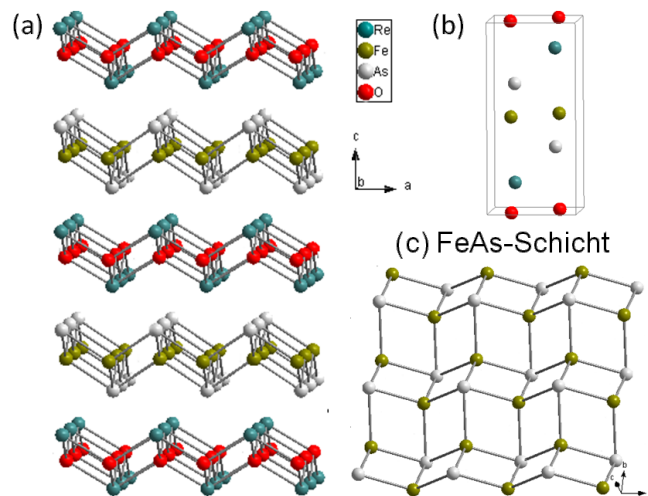
**Abb. 4.26.:** Spindichte von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  in der  $yz$ -Ebene bei 9 T: (a) bei  $x = 0.25$  mit Ausschnitt für (b) das Fe1 und (c) das Fe2-Atom, gemessen am D3.

lassen sich für 9 T multipol besser verfeinern. Bei 1 T ist die Verfeinerung für das Fe2-Atom multipol besser, bei dem Fe1-Atom ist kaum ein Unterschied in den  $R$ -Werten zwischen multipol- und sphärischer-Verfeinerung zu erkennen.

## 4.4. REFeAsO

Die 1111 Verbindungen der Eisen-Arsenid-Supraleiter mit Seltenen Erden, also REFeAsO, sind die wohl bekanntesten dieser Sparte. Sie werden mithilfe von Dotierungen (zum Beispiel kann Sauerstoff- durch Fluor-Atome ersetzt werden) oder äußerem Druck supraleitend. Die erste entdeckte 1111 Verbindung mit Supraleitung war  $\text{LaO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$  mit  $T_C = 27\text{ K}$  [34]. Inzwischen ist es möglich, die Übergangstemperatur auf über 50 K zu steigern. So wurden in  $\text{REFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  mit  $\text{RE}=\text{Pr},\text{Nd}$  und  $x = 0.11$  Supraleitung unterhalb von 55 K gefunden [39, 40]. Die undotierten 1111 Verbindungen zeigen ein starkes Fermi-Nesting. Hierdurch bildet sich eine SDW-Ordnung [66]. Werden die Gitterkonstanten kleiner, was bei einer Dotierung mit den kleineren Fluor-Atomen oder beim Anlegen eines äußeren Druckes der Fall ist, wird das Fermi-Nesting unterdrückt. Was übrig bleibt, sind antiferromagnetische Fluktuationen. In der Literatur gibt es die Vermutung, dass diese Fluktuationen die Bildung einer supraleitenden Phase unterstützen [58–60, 67].

### 4.4.1. Kristallstruktur



**Abb. 4.27.:** Kristallstruktur von REFeAsO: (a) mehrere und (b) eine Einheitszelle, in (c) ist die FeAs-Schicht in der  $ab$ -Ebene zu sehen.

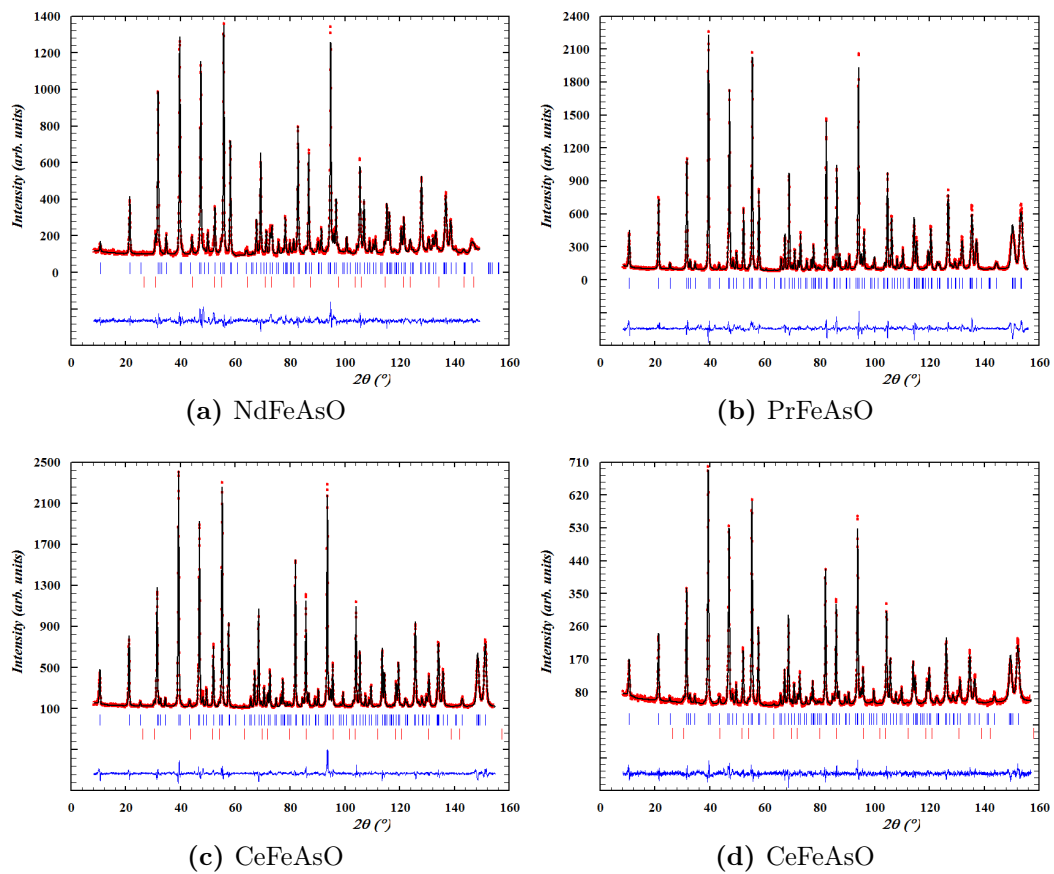
Bei Raumtemperatur haben alle REFeAsO Verbindungen die Raumgruppe  $P4/nmm$  [68]. Hierbei besteht die Struktur aus denselben FeAs-Schichten wie  $\text{LiFeAs}$ , was auch in Abbildung 4.27c zu sehen ist. Diese werden hier jedoch von einer Schicht REO abgewechselt. In Abbildung 4.27 sieht man die Struktur für (a) mehrere Einheitszelle und (b) nur für eine. Die Verbindung  $\text{CeFeAsO}$  hat bei

175 K die Gitterkonstanten  $a = 3.995\,91(5)\text{ \AA}$  und  $c = 8.6522(1)\text{ \AA}$  [69]. Für andere Selten-Erd-Ione wie zum Beispiel Praseodym, Neodym, Lanthan und Samarium haben die Gitterkonstanten ähnliche Werte. Alle diese Verbindungen durchlaufen beim Abkühlen einen strukturellen Phasenübergang. Unterhalb dieser Übergangstemperatur sind sie orthorhombisch mit der Raumgruppe  $Cmme$ . Hierbei wird die  $ab$ -Ebene um  $\sqrt{2}$  größer und  $c$  bleibt etwa gleich [70–73].

Weiterführend zu der Arbeit von Qureshi et al. [74], wo unter anderem die Kristallstruktur von  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  näher untersucht wurde, wurden während dieser Arbeit zur Strukturbestimmung Pulver-Diffraktogramme mit Hilfe des Neutronen-Diffraktometers D2B, siehe Abschnitt 3.4.1, von anderen  $\text{REFeAsO}$ -Verbindungen aufgenommen. Dies geschah für mehrere Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 5 K. Diese Messung wurde jeweils an den undotierten Verbindungen mit den seltenen Erd Ionen Neodym, Praseodym und Cer gemacht. Außerdem wurde noch an  $\text{CeFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$  gemessen. Hierfür wurden die Proben in Pulver-Form jeweils in Vanadium-Behälter gefüllt. Die Proben wurden, wie auch schon die Einkristalle von  $\text{LiFeAs}$ , von Dr. Sabine Wurmehl und ihrer Arbeitsgruppe am IFW in Dresden gezüchtet. Diese wurden nacheinander in einen Kryostaten geschraubt und ein Diffraktogramm bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Die Wellenlänge wurde hierbei auf  $\lambda = 1.59\text{ \AA}$  eingestellt. An diese Diffraktogramme wurde mit Hilfe von 'FullProf' die Struktur mit einem Rietveld-Fit angepasst. Hierbei stellte sich heraus, dass alle diese Verbindungen (außer die mit Praseodym) stark mit  $\text{NdAs}$  beziehungsweise  $\text{CeAs}$  verunreinigt waren. Dies wurde zur Korrektur als zweite Phase bei der Berechnung berücksichtigt. In Abbildung 4.28 sind beispielhaft die Diffraktogramme der Verbindungen, die bei Raumtemperatur gemessen wurden, gezeigt. Hierbei sind die roten Symbole die Messdaten, die schwarze Linie der Fit und die blaue Linie die Differenz der beiden. Die blauen, vertikalen Striche unter den Diffraktogrammen symbolisieren die Bragg-Reflexe der  $\text{REFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ - und die roten, vertikalen Striche die der  $\text{REAs}$ -Verbindung.

Die R-Werte der Verfeinerungen sind in Tabelle 4.17 aufgelistet. Hier sieht man, dass für die Verbindung  $\text{REFeAsO}$  mit Neodym, Praseodym und Cer der Übergang vom tetragonalen  $P4/nmm$  zum orthorhombischen  $Cmme$  bei etwa 150 K stattfindet. In Abbildung 4.29 sieht man die Aufspaltung des tetragonalen  $(2\,2\,0)$ -Reflexes. Bei den reinen Verbindungen sieht man, dass unterhalb 150 K der Bragg-Reflex in die orthorhombischen Bragg-Reflexe  $(4\,0\,0)$  und  $(0\,4\,0)$  aufgespalten ist. Allerdings sieht man schon bei höheren Temperaturen eine Verbreiterung des Reflexes. Bei der dotierten Probe ist keine Aufspaltung erkennbar.

Die Vorläufer des strukturellen Überganges wurden auch schon von Qureshi et al. [74] in  $\text{LaFeAsO}$  gefunden, diese Ergebnisse sind in Abbildung 4.30 zu sehen. Auch in den Bindungslängen sind deutliche Vorläufer des strukturellen Überganges bei 155 K zu sehen. Um zu sehen, ob es in den hier gemessenen Verbindungen die Vorläufer auch in den Bindungslängen zu sehen ist, wurde hier schon ab 170 K die orthorhombische Variante gewählt.

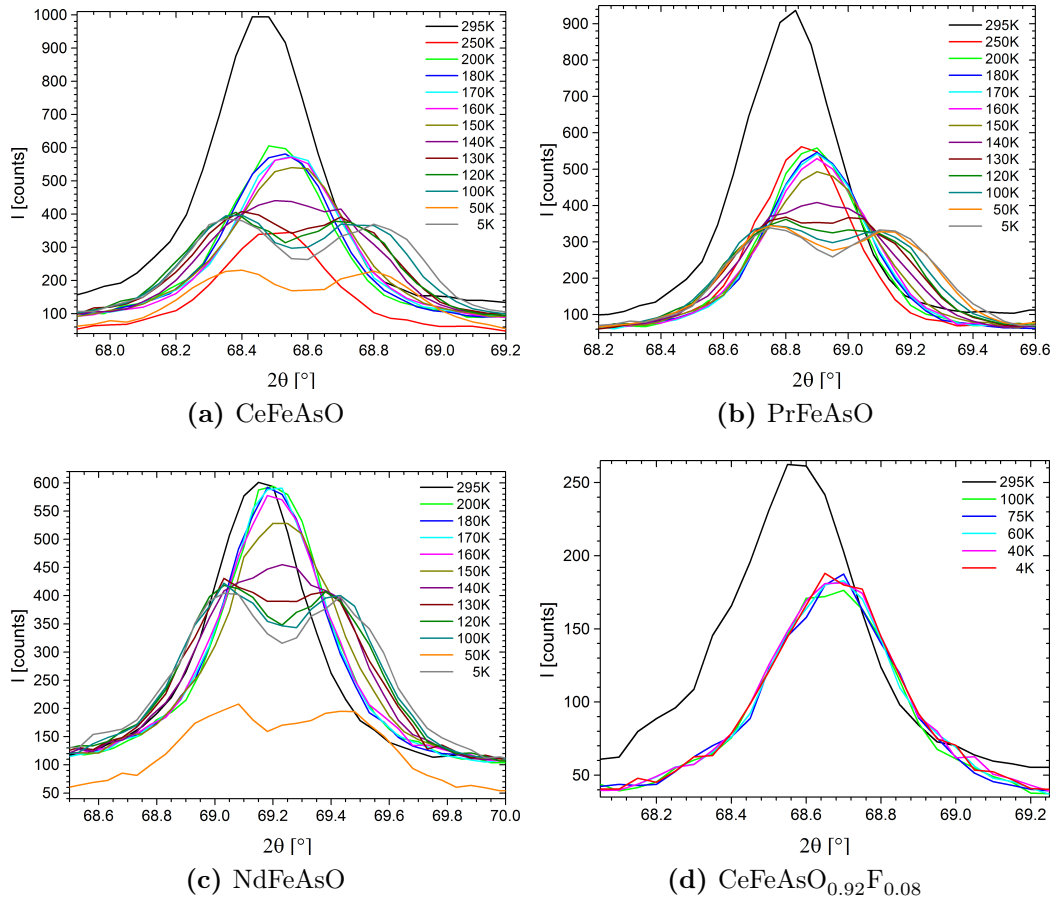


**Abb. 4.28.:** Pulver-Diffraktogramme von (a) NdFeAsO, (b) PrFeAsO, (c) CeFeAsO und (d) CeFeAsO<sub>0.92</sub>F<sub>0.08</sub> bei Raumtemperatur.

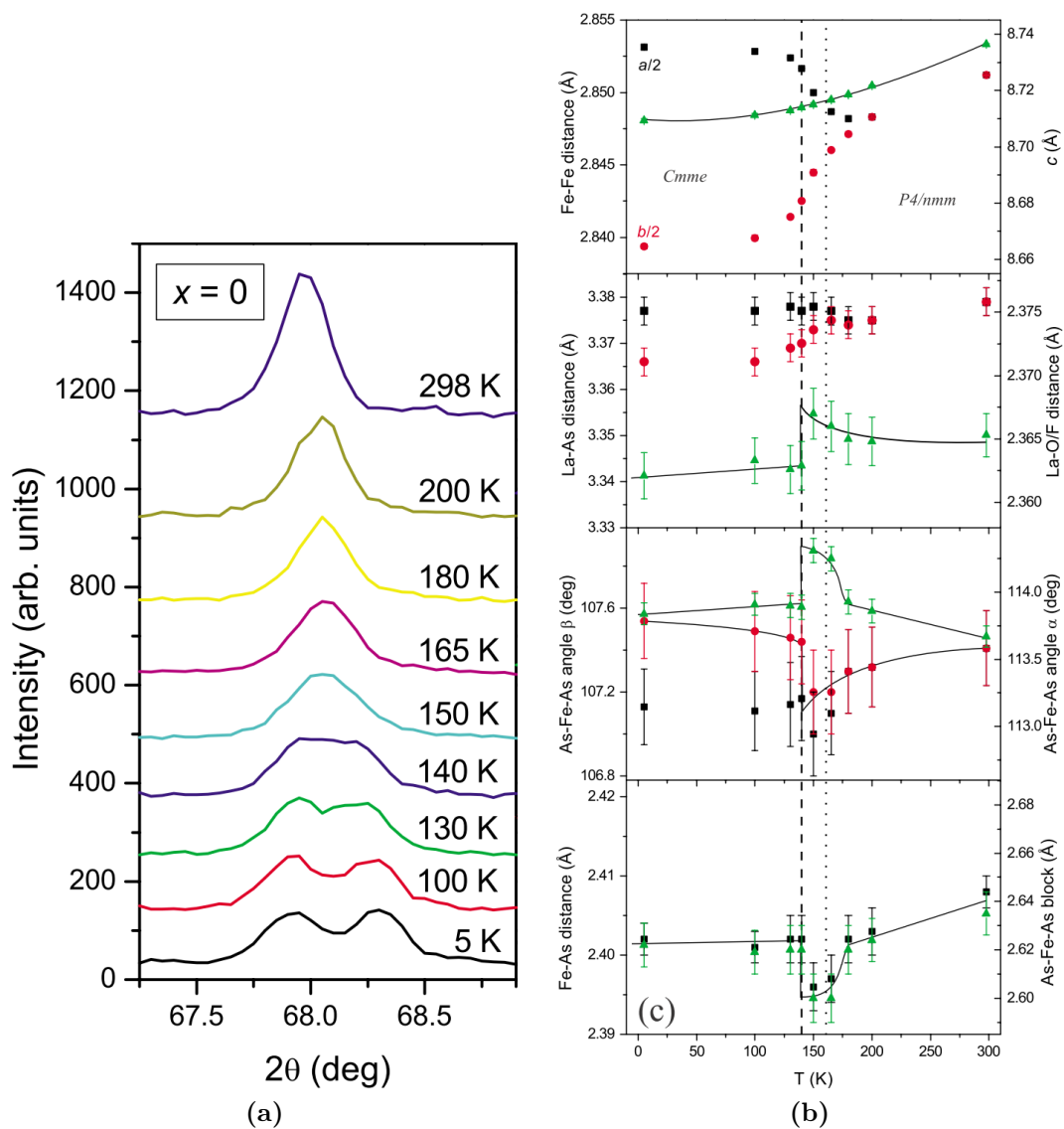
CeFeAsO								
T[K]	Raumgruppe	$R_p$	$R_{wp}$	Bragg-R-Faktor	$R_F$	$\chi^2$	$z_{Ce}$	$z_{As}$
295	$P4/nmm$	9.54	9.85	3.31	2.64	4.930	0.13945(23)	0.65552(18)
250	$P4/nmm$	12.10	12.00	3.63	2.98	2.733	0.13947(30)	0.65583(23)
200	$P4/nmm$	11.50	11.70	3.81	2.73	4.235	0.13927(28)	0.65541(22)
180	$P4/nmm$	11.50	11.80	3.71	2.99	4.382	0.13937(28)	0.65540(23)
170	$P4/nmm$	11.50	11.80	3.47	2.66	4.370		
170	$Cmme$	11.50	11.90	3.40	2.54	4.497	0.14010(30)	0.65526(23)
160	$P4/nmm$	12.00	12.30	3.53	2.77	4.771		
160	$Cmme$	11.80	12.20	3.38	2.59	4.700	0.13992(30)	0.65526(24)
150	$P4/nmm$	12.90	13.20	3.79	2.79	5.541		
150	$Cmme$	11.50	12.00	3.54	2.61	4.568	0.14009(30)	0.65501(23)
140	$Cmme$	11.10	11.80	3.48	2.63	4.415	0.13992(30)	0.65521(23)
130	$Cmme$	0.80	11.60	3.45	2.72	4.318	0.14035(30)	0.65525(24)
120	$Cmme$	10.90	11.80	3.61	2.76	4.521	0.13918(30)	0.65562(22)
100	$Cmme$	10.80	11.80	3.33	2.59	4.545	0.14006(31)	0.65521(24)
50	$Cmme$	12.20	13.00	3.89	2.90	3.395	0.14012(34)	0.65532(26)
5	$Cmme$	10.70	11.90	3.91	2.67	4.794	0.14041(32)	0.65525(24)
PrFeAsO								
T[K]	Raumgruppe	$R_p$	$R_{wp}$	Bragg-R-Faktor	$R_F$	$\chi^2$	$z_{Pr}$	$z_{As}$
295	$P4/nmm$	11.60	12.80	4.36	4.12	8.780	0.13830(31)	0.65702(22)
250	$P4/nmm$	12.90	14.00	4.89	4.16	6.187	0.13864(34)	0.65639(25)
200	$P4/nmm$	12.70	13.90	4.59	3.92	6.292	0.13932(36)	0.65574(25)
180	$P4/nmm$	12.40	13.60	4.36	3.74	6.078	0.13954(35)	0.65587(25)
170	$P4/nmm$	12.30	13.60	4.31	3.63	6.079		
170	$Cmme$	11.30	12.40	4.43	3.69	4.798	0.13924(32)	0.65591(23)
160	$P4/nmm$	12.40	13.60	4.04	3.47	6.192		
160	$Cmme$	11.40	12.40	4.27	3.60	4.812	0.13956(32)	0.65604(23)
150	$P4/nmm$	12.50	13.60	3.62	3.07	6.184		
150	$Cmme$	11.20	12.20	3.94	3.21	4.723	0.13936(32)	0.65591(22)
140	$Cmme$	11.30	12.40	4.26	3.58	4.869	0.13899(32)	0.65622(23)
130	$Cmme$	11.30	12.40	4.36	3.52	4.915	0.13916(33)	0.65635(23)
120	$Cmme$	11.50	12.30	4.27	3.41	4.853	0.13918(33)	0.65630(23)
100	$Cmme$	11.30	12.40	4.27	3.45	4.920	0.13922(33)	0.65622(23)
50	$Cmme$	11.30	12.50	4.29	3.46	5.141	0.13964(33)	0.65622(24)
5	$Cmme$	11.40	12.70	4.32	3.61	5.322	0.13957(33)	0.65612(23)
NdFeAsO								
T[K]	Raumgruppe	$R_p$	$R_{wp}$	Bragg-R-Faktor	$R_F$	$\chi^2$	$z_{Nd}$	$z_{As}$
295	$P4/nmm$	12.00	12.40	4.45	3.94	4.542	0.13900(22)	0.65749(29)
200	$P4/nmm$	12.20	12.70	4.90	4.38	5.074	0.13934(22)	0.65701(30)
180	$P4/nmm$	12.10	12.70	4.79	4.03	5.167	0.13952(22)	0.65688(30)
180	$Cmme$	12.70	13.20	5.73	4.02	5.605		
170	$P4/nmm$	12.20	12.80	5.02	4.20	5.264		
170	$Cmme$	12.40	13.20	5.80	4.07	5.619	0.13958(24)	0.65684(32)
160	$P4/nmm$	12.70	13.20	5.09	4.21	5.615		
160	$Cmme$	12.70	13.40	5.86	4.06	5.828	0.13957(24)	0.65682(33)
150	$P4/nmm$	13.60	14.00	5.26	4.23	6.378		
150	$Cmme$	12.70	13.40	5.95	4.10	5.876	0.13964(24)	0.65690(33)
140	$Cmme$	12.50	13.20	5.61	3.87	5.634	0.13965(24)	0.65681(33)
130	$Cmme$	12.80	13.40	5.70	3.98	5.877	0.13981(25)	0.65670(34)
120	$Cmme$	12.70	13.30	5.73	4.20	5.769	0.13982(25)	0.65665(34)
100	$Cmme$	12.80	13.40	5.86	4.11	5.921	0.13983(25)	0.65646(35)
50	$Cmme$	14.30	14.80	6.21	4.44	3.699	0.14015(28)	0.65621(36)
5	$Cmme$	12.30	13.20	5.86	4.33	5.968	0.13993(25)	0.65635(32)
CeFeAsO <sub>0.92</sub> F <sub>0.08</sub>								
T[K]	Raumgruppe	$R_p$	$R_{wp}$	Bragg-R-Faktor	$R_F$	$\chi^2$	$z_{Ce}$	$z_{As}$
295	$P4/nmm$	13.50	12.80	3.21	2.88	2.157	0.14280(40)	0.65710(30)
100	$P4/nmm$	16.60	16.80	7.24	4.17	3.106	0.14517(56)	0.65451(40)
75	$P4/nmm$	16.70	16.90	7.06	4.20	3.148	0.14466(56)	0.65458(39)
75	$Cmme$	17.40	17.50	7.07	4.22	3.312		
60	$P4/nmm$	17.10	17.20	7.09	4.05	3.309	0.14474(57)	0.65489(40)
60	$Cmme$	17.90	17.80	7.11	4.01	3.468		
40	$P4/nmm$	16.40	16.70	7.13	4.17	3.153	0.14532(56)	0.65423(39)
40	$Cmme$	17.10	17.30	7.19	4.22	3.300		
5	$P4/nmm$	16.30	16.60	6.85	4.03	3.112	0.14497(54)	0.65447(39)
5	$Cmme$	17.10	17.20	6.99	4.05	3.261		

Tab. 4.17.: R-Werte und Atompositionen der Strukturverfeinerung von REFeAsO.

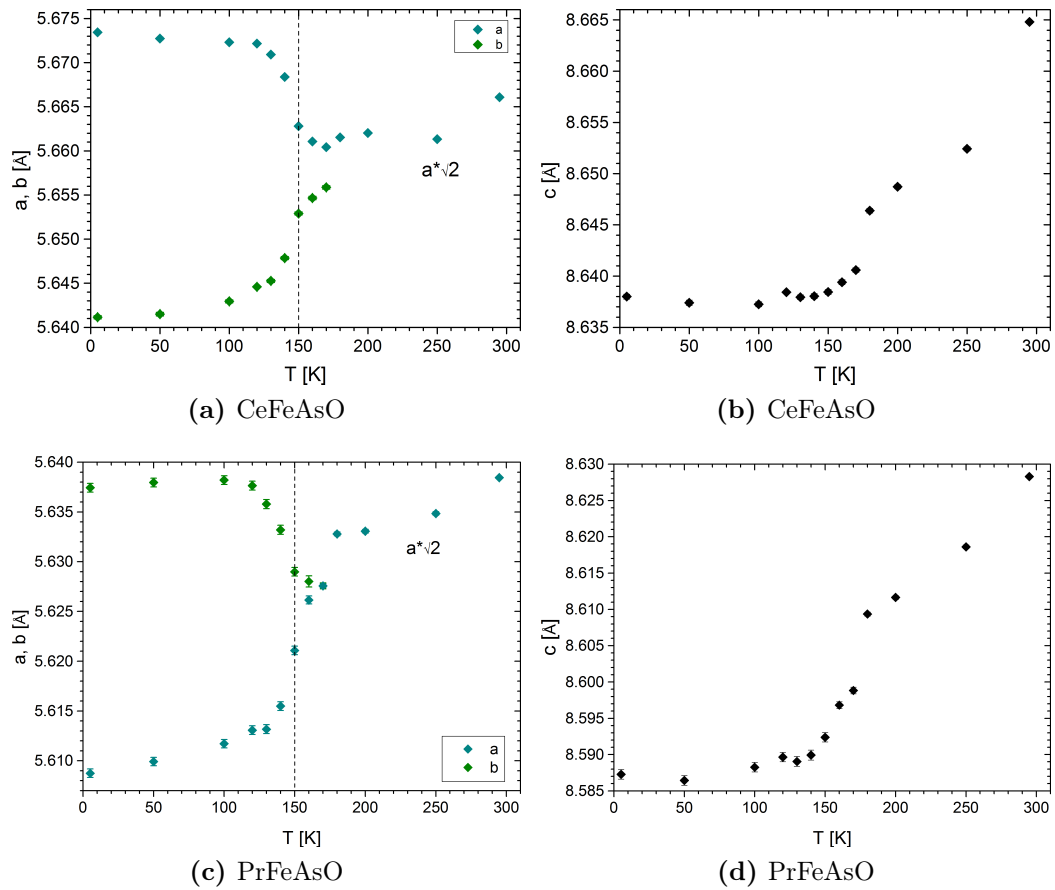




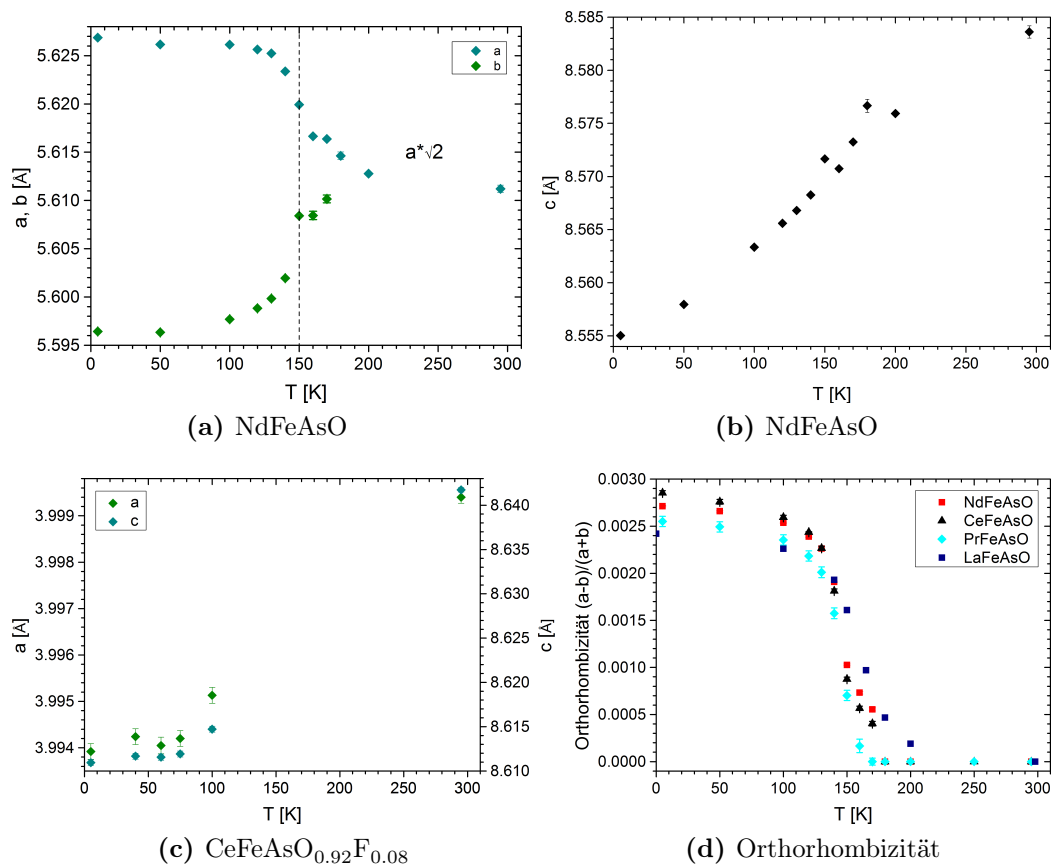
**Abb. 4.29.:** Aufspaltung des tetragonalen  $(2\ 2\ 0)$ -Reflexes zum orthorhombischen  $(4\ 0\ 0)$ - und  $(0\ 4\ 0)$ -Reflex von (a) CeFeAsO, (b) PrFeAsO, (c) NdFeAsO und CeFeAsO<sub>0.92</sub>F<sub>0.08</sub>. Gemessen am D2B.



**Abb. 4.30.:** (a) Aufspaltung des (220)-Reflexes und (b) Bindungslängen von LaFeAsO, aus [74]. Hierbei gehören in (b) die roten und schwarzen Symbole immer zur rechten und die grünen zur linken Achse.



**Abb. 4.31.:** Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur: (a)  $a$  und  $b$  und (b)  $c$  von CeFeAsO und (c)  $a$  und  $b$  und (d)  $c$  von PrFeAsO. Gemessen am D2B.

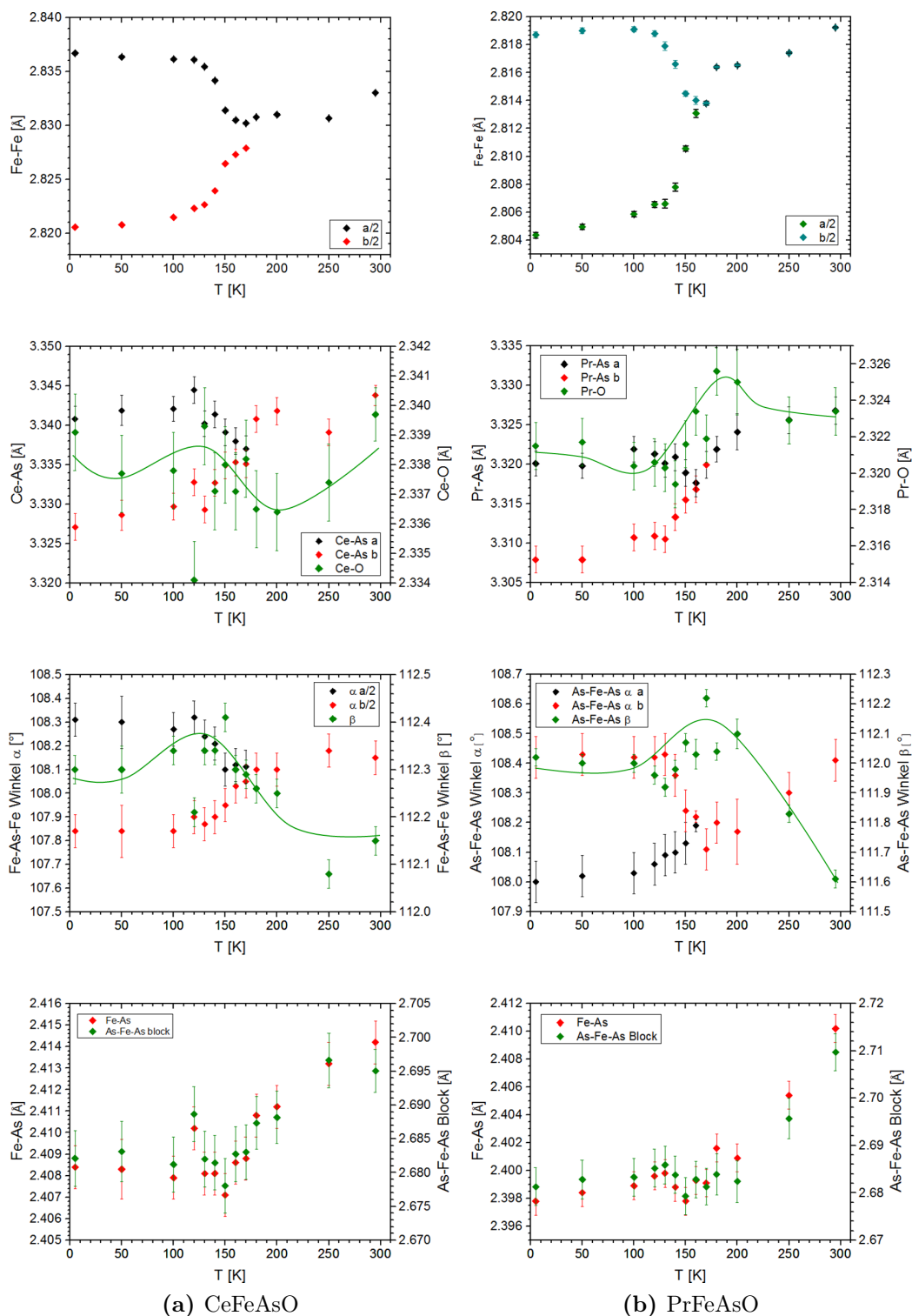


**Abb. 4.32.:** Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur: (a)  $a$  und  $b$  und (b)  $c$  von NdFeAsO und (c) die tetragonalen  $a$  und  $c$  von CeFeAsO<sub>0.92</sub>F<sub>0.08</sub>. Außerdem ist in (d) die Orthorhombizität der undotierten Verbindungen zu sehen. Die Daten von LaFeAsO stammen aus [74].

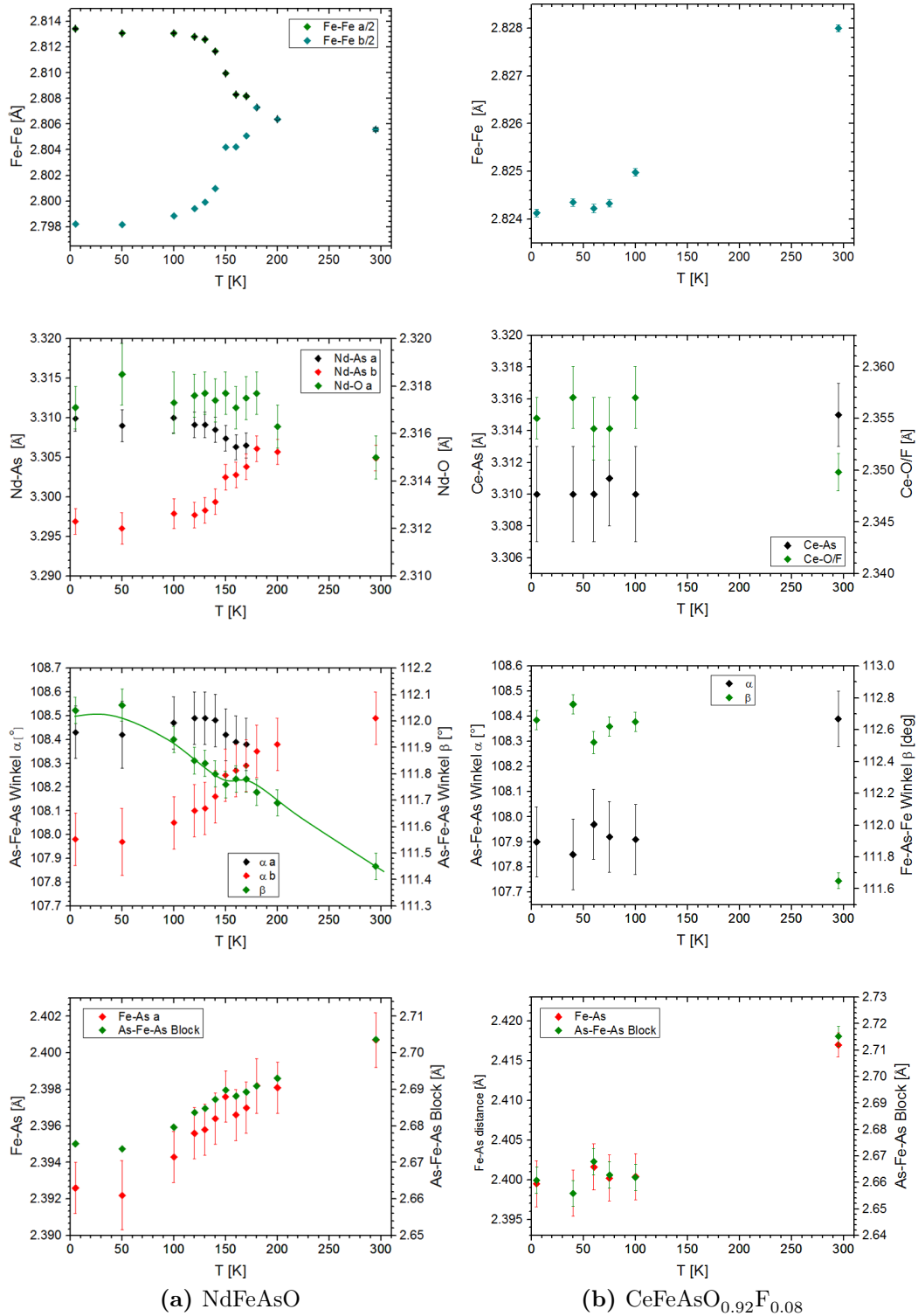
Die Gitterkonstanten und Orthorhombizität  $(a - b)/(a + b)$  sind in den Abbildungen 4.31 und 4.32 zu sehen.

Hierbei wurde im tetragonalen Bereich die Gitterkonstante  $a$  mit  $\sqrt{2}$  multipliziert, wodurch sie in einem Diagramm mit den orthorhombischen Konstanten verglichen werden konnte. Die Orthorhombizität  $(a - b)/(a + b)$  ist in Abbildung 4.32d zu sehen. Hier ist der Übergang bei ungefähr 150 K gut sichtbar. Bei der Verbindung mit Praseodym ist die Orthorhombizität mit etwa  $2.5 \times 10^{-3}$  schwächer als bei den beiden anderen Verbindungen mit etwa  $2.85 \times 10^{-3}$ . Sie liegt damit etwa in der gleichen Größenordnung, die Qureshi et al. bei LaFeAsO festgestellt haben [74]. Außerdem sieht man, dass schon bei höheren Temperaturen, ab etwa 170 K, die Orthorhombizität, wie auch schon in LaFeAsO zu sehen, leicht ansteigt. Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  von  $\text{CeFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$  zeigen ein stetiges Abfallen mit sinkender Temperatur. Beim Übergang in die supraleitende Phase ( $T_C = 30$  K) zeigen beide Gitterkonstanten von  $\text{CeFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$  keine Änderungen. Bei den Verbindungen mit Praseodym und Cer ist ein deutlicher Sprung unterhalb von 180 K und ein nahezu konstantes Verhalten unter 150 K zu sehen. Dies ist in der Verbindung mit Cer deutlicher als in der mit Praseodym. In LaFeAsO ist dies noch stärker zu sehen und in NdFeAsO kaum noch wahrnehmbar.

Mit diesen Gitterkonstanten und den Atompositionen, die in Tabelle 4.17 zu finden sind, können die Bindungslängen und Winkel der  $\text{FeAs}_4$ -Tetraeder berechnet werden. Für CeFeAsO und PrFeAsO sind diese in Abbildung 4.33 zu sehen. In 4.34 finden sich die Bindungslängen und Winkel für NdFeAsO und  $\text{CeFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ . Bei den drei undotierten Verbindungen mit dem Strukturübergang bei 150 K zeigen die Bindungslängen, die hauptsächlich von den Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  abhängen, die Aufspaltung, die auch schon bei den Gitterkonstanten zu sehen war. Dies sind die Abstände  $\overline{Fe - Fe}$  und  $\overline{RE - As}$ . Auch der kleinere Tetraeder-Winkel  $\alpha$ , der ebenfalls von  $a$  und  $b$  abhängt, zeigt dieses Verhalten. Außerdem ist bei Temperaturen knapp oberhalb des Überganges schon eine leichte Aufspaltung zu erkennen. Der Abstand des Seltenerd-Atoms zu dem Sauerstoff-Atom,  $\overline{RE - O}$ , steigt bei Temperaturen von etwa 180 K an, fällt dann bei etwa 150 K ab und ist bei niedrigeren Temperaturen konstant. Dieses Verhalten ist am stärksten bei LaFeAsO zu sehen und seine Deutlichkeit sinkt mit größer werdendem RE-Atom. Der Abstand zwischen den Arsen-Atomen und den Eisen-Atomen sinkt zunächst mit niedriger werdenden Temperaturen, was unterhalb von 180 K bei Ce und Pr stärker wird. Bei diesen beiden Verbindungen steigt dieser Abstand bei etwa 150 K wieder an und bleibt dann konstant. Dieses Verhalten zeigt auch LaFeAsO, es ist hier jedoch wesentlich deutlicher. In der Verbindung mit Nd ist dies nicht mehr zu sehen. Der größere Tetraeder-Winkel  $\beta$  zeigt bei der Verbindung mit Lanthan bis etwa 170 K ein lineares und danach ein abgeflachter Ansteigen. Bei etwa 150 K sinkt er sprunghaft und bleibt dann konstant [74]. Dieses Verhalten lässt sich auch in der Verbindung mit Praseodym beobachten. In CeFeAsO schwankt der Wert relativ stark und dieses Verhalten ist nur zu erahnen. In NdFeAsO ist es nicht



**Abb. 4.33.:** Bindungslängen in Abhängigkeit von der Temperatur von (a) CeFeAsO und (b) PrFeAsO. Die Linien sind hier nur zur Verdeutlichung der Kurven gedacht. Gemessen am D2B.



**Abb. 4.34.:** Bindungslängen in Abhängigkeit von der Temperatur von (a) NdFeAsO und (b) CeFeAsO<sub>0.92</sub>F<sub>0.08</sub>. Die Linien sind hier nur zur Verdeutlichung der Kurven gedacht. Gemessen am D2B.

mehr zu beobachten. Für  $\text{CeFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$  zeigt der Abstand der Eisen-Atome zueinander,  $\overline{Fe-Fe}$ , die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die Gitterkonstante  $a$ . Der Abstand vom Cer-Atom zu dem Arsen- und zum Sauerstoff-Atom (bzw. Fluor-) ist mit sinkender Temperatur konstant. Der Tetraeder-Winkel  $\alpha$  sinkt zunächst und ist dann konstant während  $\beta$  zunächst steigt und dann konstant ist. Der Abstand zwischen den Arsen-Atomen und den Eisen-Atomen sinkt zunächst mit niedriger werdenden Temperaturen und ist unterhalb von 100 K konstant. Der Übergang in die supraleitende Phase bei  $T_C = 30$  K hat keinerlei Auswirkung auf die Bindungslängen und Tetraeder-Winkel.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die drei undotierten Verbindungen beim Abkühlen einen Strukturübergang von der tetragonalen Raumgruppe  $P4/nmm$  zur orthorhombischen  $Cmme$  bei 150 K zeigen. Außerdem sind schon bei etwas höheren Temperaturen Vorläufer dieses Überganges zu erkennen. Dies ist auch in der Verbindung  $\text{LaFeAsO}$  von Qureshi et al. gemessen worden. Hier sind sie allerdings deutlicher zu sehen. Hier nimmt die Stärke dieser Änderungen in der Reihenfolge der Re-Atome Ce, Pr, Nd ab.  $\text{CeFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$  zeigt keine strukturellen Übergänge zwischen Raumtemperatur und 5 K.

Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen, in denen die Kristallstruktur der 1111 Verbindungen untersucht wird. Allerdings wird hier meist der Einfluss der Struktur auf die Supraleitung untersucht, das heißt in Abhängigkeit von der Doping-Konzentration [45, 67, 69–71, 75–79]. Hierbei kommen für die reinen Verbindungen vergleichbare Werte heraus, wie bei dieser Messung. Auch der strukturelle Übergang wurde hier gefunden. Die Umgebung dieses Überganges wurde allerdings nicht weiter untersucht. McGuire et al. [80] fanden immerhin in den Gitterkonstanten Vorläufer des Überganges in  $\text{LaFeAsO}$ , Bindungslängen wurden hier nicht untersucht. Die Arbeit, in der Qureshi et al. [74] die Vorläufer in dieser Verbindung näher untersucht haben wurde bereits erläutert. Sie zeigt parallelen zu denen in dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen. Diese Vorläufer wurden ansatzweise auch von Nomura et al. [72] ebenfalls in  $\text{LaFeAsO}$  gefunden.



## 4.5. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden zunächst einige Messungen am reinen LiFeAs vorgestellt. Es wurde mithilfe eines Vier-Kreis-Spektrometers, das mit Neutronen arbeitet, einige Bragg-Reflexe zur Strukturbestimmung detektiert. Hierbei konnte die Kristallstruktur bei den Temperaturen 2 K und 25 K erfolgreich bestimmt werden. Dabei gibt es die Möglichkeit, dass es eine Verunreinigung durch zusätzliche Eisen-Atome auf den Lithium-Plätzen oder einem Zwischengitterplatz geben könnte. Die Fehlerwerte sind für diese drei Strukturen gleich, so dass sich hier keine explizite Aussage darüber treffen lässt. Es wurden keine Strukturübergänge gemessen. Auch Überstrukturreflexe waren nicht sichtbar. Anschließend wurde untersucht, ob sich die Cooper-Paare der supraleitenden Phase dieser Verbindung in einem Singulett- oder Triplett-Zustand bilden. Hierfür wurden flipping ratios verschiedener Bragg-Reflexe bei verschiedenen Temperaturen im Bereich des Überganges bestimmt. Dabei wurde ein äußeres magnetisches Feld von 9 T parallel zu drei verschiedenen Kristallachsen ((110), (100) und (001)) angelegt. Aus den flipping ratios konnte anschließend das magnetische Moment und damit die Spin-Suszeptibilität bestimmt werden. Hierbei war in allen Richtungen ein klarer Abfall beim Übergang sichtbar. Das Verhalten konnte mit der Yoshida-Funktion angefitet werden, was starke Hinweise auf einen Spin-Singulett-Zustand sind. Die Übergangstemperaturen lagen tiefer als die in der Literatur mit makroskopischen Messungen bestimmten Werte. Dies liegt vermutlich daran, dass die Supraleitung beim Abkühlen zunächst in der äußeren Schicht der Kristalle beginnt, was mit den makroskopischen Methoden bestimmt wurde. Mit der hier angewendeten mikroskopischen Methode kann nur die Temperatur bestimmt werden, unter der der gesamte Kristall supraleitend wird. Mit derselben Methode wurde außerdem die Spindichte bestimmt. Hierfür wurden flipping ratios mehrerer Bragg-Reflexe bei 20 K gemessen. Daraus wurde dann mit zwei verschiedenen Methoden die Spindichte bestimmt. Hierbei liegt die meiste Spindichte bei den Eisen-Atomen. Diese lässt sich am besten Verfeinern, indem das Modell mit mehreren Orbitalen (multipol) verwendet wird. Es wurde eine zusätzliche Spindichte auf dem Zwischengitterplatz (0.25, 0.25, 0.675) gefunden, die sphärisch ist. Für die Kristallstrukturverfeinerung wäre es sinnvoll, die Gitterkonstanten bis hin zu tiefen Temperaturen genauer zu bestimmen. Hierfür wäre eine Pulvermessung sinnvoll. Außerdem ist trotz aller Hinweise der Mechanismus der Supraleitung noch nicht vollständig geklärt.

Ähnliche Messungen wurden auch an nicht-stöchiometrischem LiFeAs durchgeführt. Das Ziel hierbei war, eine Aussage darüber treffen zu können, ob in der reinen Verbindung ferromagnetische Fluktuationen vorkommen. Für alle Messungen wurde ein Kristall mit nominell (von den Züchtern angegeben) 2% Überschuss an Eisen-Atomen,  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ , verwendet. Auch hier wurden mehrere Bragg-Reflexe mithilfe eines Vier-Kreis-Spektrometers zur Bestimmung der Kristallstruktur de-

tektiert (mit Neutronen). Die Reflexe wurden bei den Temperaturen 10.5 K und 180 K bestimmt. Hieraus konnte die Kristallstruktur erfolgreich bestimmt werden. Die überschüssigen Eisen-Atome befinden sich auf den durch das Defizit an Lithium-Atomen freien Lithium-Plätzen. Hierbei wurde der Eisen-Überschuss auf etwa 4.7% bestimmt. Bei diesen Verbindungen wurde mit makroskopischen Messungen eine magnetische Ordnung unterhalb von etwa 156 K mit einem magnetischen Moment von etwa  $0.09 \mu_B/\text{f.u.}$  gefunden. Um zu untersuchen, ob diese magnetische Ordnung von der induzierten Verunreinigung oder von der LiFeAs-Struktur selber kommt, wurden flipping ratio Messungen durchgeführt. Zunächst wurden die flipping ratios verschiedener Bragg-Reflexe temperatur- und feldabhängig gemessen. Das magnetische Feld wurde dabei parallel zur (100)-Richtung des Kristalls angelegt. Es war ein deutlich höheres flipping ratio (und damit auch magnetisches Moment) als bei der reinen Verbindung messbar. Die temperaturabhängigen Messungen wurden bei 1 T und 9 T durchgeführt. Sie zeigen, dass das magnetische Moment mit sinkender Temperatur kleiner wird und bei einem Feld von 1 T verschwindet es in der Nähe der Néel-Temperatur. Sowohl diese als auch die feldabhängige Messung konnten die makroskopischen Messungen bestätigen. Zusätzlich wurden bei 20 K die flipping ratios mehrere Bragg-Reflexe gemessen, um die Spindichte zu bestimmen. Auch diese Messung wurde mit einem äußeren Magnetfeld von 1 T und 9 T parallel zur (100)-Richtung durchgeführt. Die Spindichte liegt hier hauptsächlich bei den zusätzlichen Eisen-Atomen auf den Lithium-Plätzen bei 1 T und, wie im reinen LiFeAs, für 9 T bei (0.25, 0.25, 0.675). Bei den regulären Eisen-Atomen befindet sich zwar ebenfalls eine Spindichte, diese ist allerdings wesentlich geringer. Beide Dichten lassen sich am besten mit der multipol-Verfeinerung beschreiben. Das hohe magnetische Moment in dieser Verbindung stammt demnach größtenteils von der induzierten Verunreinigung und sitzt nicht in der LiFeAs-Struktur selber. Die Frage nach den ferromagnetischen Fluktuationen ist immer noch nicht vollständig gelöst. In dieser Arbeit wurden allerdings starke Hinweise darauf gefunden. Wie auch beim reinen LiFeAs wäre es sinnvoll, die Gitterkonstanten bis hin zu niedrigen Temperaturen mithilfe einer Pulvermessung genau zu bestimmen.

Für die 1111-Verbindungen REFeAsO mit RE = Nd, Pr, Ce und  $\text{CeFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$  wurden Pulver-Diffraktogramme mit Neutronen aufgenommen. Hierbei wurden die Proben von Raumtemperatur auf 5 K abgekühlt. Bei den undotierten Proben zeigte sich bei etwa 150 K ein struktureller Übergang. Hierbei ändert sich die Raumgruppe von der tetragonalen  $P4/nmm$  in die orthorhombische  $Cmme$ . Die Orthorhombizität beträgt hierbei etwa  $2.5 \times 10^{-3}$  für Praseodym und  $2.85 \times 10^{-3}$  für Neodym und Cer. Die Aufspaltung ist deutlich in den Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  und den hauptsächlich von ihnen abhängigen Bindungslängen und dem kleineren Tetraeder-Winkel zu sehen. Bei den Verbindungen mit Praseodym und Cer ein deutlicher Sprung unterhalb von 180 K und ein nahezu konstantes Verhalten unter 150 K zu sehen. Dies ist in der Verbindung mit Cer deutlicher als in der mit

Praseodym. In LaFeAsO ist dies noch stärker zu sehen und in NdFeAsO kaum noch wahrnehmbar. Insgesamt sind bei den drei hier gemessenen Verbindungen unterhalb von etwa 180 K, wie auch schon in LaFeAsO gemessen wurde, Vorläufer des Überganges erkennbar. Die Deutlichkeit ist mit Lanthan am stärksten und nimmt über Cer und Praseodym nach Neodym ab. Die mit Fluor-Atomen dotierte Verbindung  $\text{CeFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$  zeigt keinen strukturellen Übergang beim Abkühlen. Auch das Auftreten der Supraleitung unterhalb von 30 K hat keinen Einfluss auf die Kristallstruktur.



# 5. Ruthenat-Verbindungen

## 5.1. $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$

### 5.1.1. Einleitung

Das doppelt geschichtete Ruthenat  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  zeigt zwischen Raumtemperatur und tiefen Temperaturen zwei Übergänge. Bei hohen Temperaturen liegt eine normale, paramagnetische Phase vor. Bei einer Néel-Temperatur von  $T_N = 56$  K findet dann ein Phasenübergang statt. Hierbei wird die Verbindung metallisch mit einer antiferromagnetischen Ordnung. Der vorliegende Antiferromagnetismus ist vom Typ A. Dies bedeutet, dass die Spins antiferromagnetisch zwischen den RuO-Schichten (näheres zur Kristallstruktur ist im nächsten Abschnitt zu finden) und ferromagnetisch innerhalb dieser geordnet sind. Sie sind parallel zur  $a$ -Richtung ausgerichtet [22, 81]. Hierbei hat das magnetische Moment bei 52 K einen Betrag von  $0.76(4) \mu_B/\text{Ru}$  und die Magnetstruktur kann mit  $Bb2'_1m'$  beschreiben [22, 81]. Im elektrischen Widerstand, der von Ohmichi et al. [82] gemessen wurde und in Abbildung 5.1a zu sehen ist, ist bei diesem Übergang ein leichter Knick zu sehen ( $T_N$  wird hier mit  $T_{\text{AF}}$  bezeichnet). Dieser ist bei beiden Messungen (hier ist der Strom sowohl parallel zur  $a$ - als auch zur  $c$ -Richtung angelegt) zu sehen. Die Suszeptibilität, gemessen von Cao et al. [83] und in Abbildung 5.1b zu sehen, hört bei dieser Temperatur auf anzusteigen. Ist das Magnetfeld parallel zur  $(100)$ - oder  $(010)$ -Richtung angelegt, so fängt die Suszeptibilität bei  $T_N = 56$  K an zu sinken. Ist es parallel zur  $(110)$ -Richtung angelegt, so bleibt sie ab hier zunächst konstant. Parallel zur  $(001)$ -Richtung zeigt sich keine Änderung [81, 84].

Unterhalb von einer Temperatur von  $T_M = 48$  K ist die Verbindung nicht mehr metallisch, weswegen dieser Übergang häufig als Metall-Isolator-Übergang bezeichnet wird. Allerdings steigt der elektrische Widerstand nur entlang der  $c$ -Richtung, entlang der  $a$ -Richtung steigt er kurz an und beginnt dann wieder zu sinken (siehe Abbildung 5.1a) [82]. Man kann diese Phase also nicht als vollständig isolierend beschreiben. Die magnetische Ordnung bleibt antiferromagnetisch mit Typ A, die Spins sind nun allerdings parallel zur  $b$ -Richtung ausgerichtet [22, 81]. Wegen der Spin-Richtungen nennt man die Phase zwischen 52 K und 48 K AFM-a und die unterhalb von  $T_M$  AFM-b. Das magnetische Moment ist wesentlich größer, bei 5 K beträgt es  $1.8(2) \mu_B/\text{Ru}$  und die Magnetstruktur lässt sich mit  $Bb'2_1m'$  beschreiben [22]. Bei diesem Mott-Übergang beginnt die Suszeptibilität stark abzufallen.

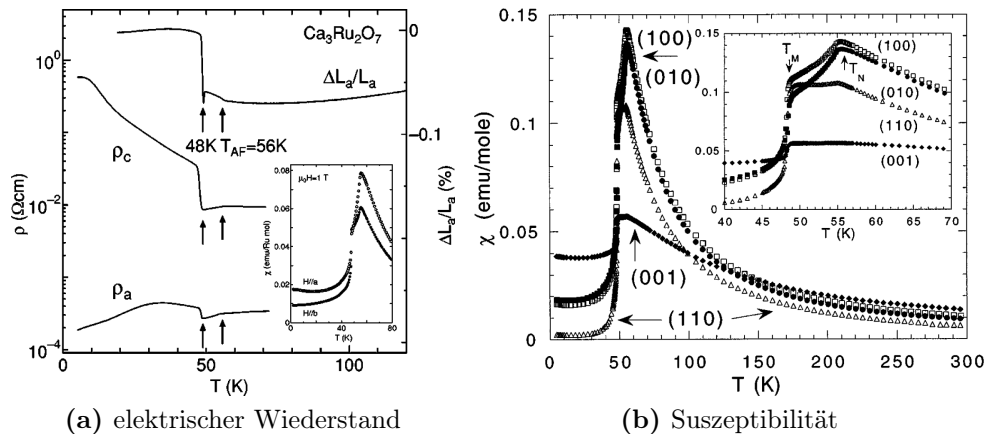


Abb. 5.1.: (a) Elektrischer Widerstand (aus [82]) und (b) Suszeptibilität (aus [83]) in Abhängigkeit von der Temperatur von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ .

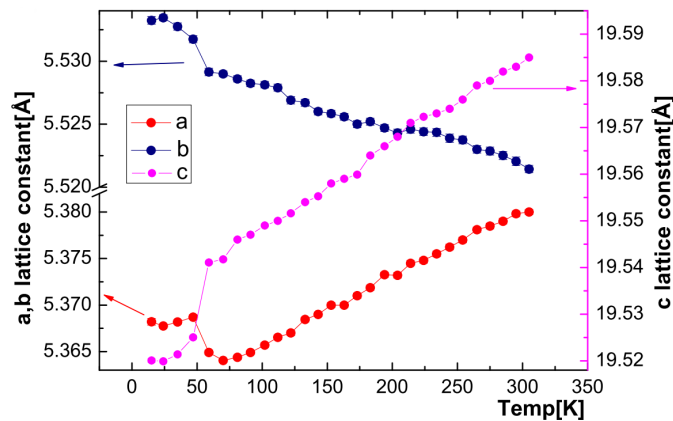
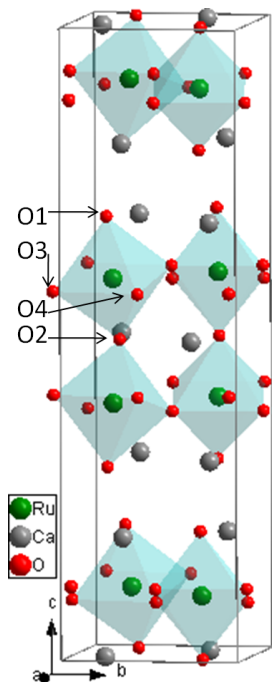


Abb. 5.2.: Gitterkonstanten von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen von S. Price [85].

Bei niedrigeren Temperaturen bleibt sie nahezu konstant, siehe Abbildung 5.1b.

### 5.1.2. Kristallstruktur

Die Verbindungen, die zu den sogenannten Ruthenaten gehören, kristallisieren in der Ruddlesden-Popper-Serie  $A_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ . Dies bedeutet, dass eine Verbindung  $A_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  idealerweise mit der tetragonalen Raumgruppe  $I4/mmm$  zu beschreiben ist. Eine solche Struktur besteht aus einer Doppelschicht  $\text{RuO}_6$  Oktaedern, die von einer Doppelschicht aus den Atomen A abgewechselt wird. Ein Beispiel hierfür ist  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  [86].



**Abb. 5.3.:** Einheitszelle von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$

Calcium ist mit einem Radius von  $r_{\text{Ca}} = 0.99 \text{ \AA}$  [1] ein relativ kleines Atom auf dieser Position. Hierdurch kippen die  $\text{RuO}_6$  Oktaeder in Richtung der  $ab$ -Ebene und drehen außerdem um die  $c$ -Achse. Dies bewirkt, dass die Verbindung in einer orthorhombischen Raumgruppe,  $Bb2_1m$ , kristallisiert [87–89]. Eine Einheitszelle dieser Struktur ist in Abbildung 5.3 zu sehen. Die Oktaeder sind hierbei um etwa  $9^\circ$  zur  $c$ -Achse gekippt. Die Oktaeder, die über ein apikales Sauerstoff-Atom verbunden sind, sind im Gleichsinn verdreht. Die Veränderung der Gitterkonstanten beim Abkühlen wurden von Steven Price während seiner Diplomarbeit untersucht [85]. Die Ergebnisse finden sich in Abbildung 5.2.  $a$  und  $c$  zeigen hierbei zunächst den klassischen Temperaturverlauf mit einer linearen Reduzierung von etwa 0.3% bis 50 K.  $b$  hingegen wird bis etwa 50 K um circa 0.2% größer. Bei dieser Temperatur findet in allen drei Konstanten ein Sprung von 0.1% statt. Hierbei werden  $a$  und  $b$  größer wohingegen  $c$  kleiner wird. Die Oktaeder werden also flach gedrückt. Mit kleiner werdenden Temperaturen bleiben die Gitterkonstanten nahezu konstant. Diese Änderung um die 50 K sind so gering, dass hier kein struktureller Übergang stattfindet, die Raumgruppe bleibt gleich.

Einkristallmessungen bei 60 K, 52 K und 5 K wurden von Olaf Schumann während seiner Promotion mit Neutronen am 5C1 des LLB durchgeführt [22]. Ergänzend hierzu wurde während dieser Arbeit am Apex (siehe Abschnitt 3.1.2) mit Röntgenstrahlen bei Raumtemperatur, 250 K, 100 K und 28 K die Struktur an einem Einkristall gemessen.

Hierfür wurde von einem Einkristall<sup>1</sup> mit einem Skalpell einige Stückchen abgeschnitten. Aus diesen wurde dann eines ausgewählt, das möglichst isotrop und nicht zu groß war (Maße:  $40 \times 50 \times 60 (\mu\text{m})^3$ ). Kugeln war hier nicht möglich, da die Einkristalle eher in ihre Schichten zerfallen als sich rund schleifen zu lassen. Diese nahezu runde Probe wurde nun wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben auf einem Kupfer-Halter befestigt und dieser dann in das Gerät eingesetzt. Nun wurde die Probe im Strahl zentriert und die Orientierungsmatrix bestimmt. Anschließend startete die Raumtemperaturmessung. Für die Messungen bei tieferen Temperaturen wurde die Probe mit Helium gekühlt. Vor jeder Messung wurde jeweils neu zentriert und die Orientierungsmatrix bestimmt. Die Daten wurden anschließend mit dem Programm Apex2 integriert und bezüglich der Absorption verfeinert. Zu guter Letzt wurde dann das Strukturmodell mit dem Programm Jana2006 an

<sup>1</sup>aus dem Züchtungsprozess B23

T [K]	295	250	100	28
gemessene Reflexe	36219	9808	9185	13757
nicht äquivalente Reflexe	1171	373	785	1200

**Tab. 5.1.:** Anzahl der am APEX gemessenen Reflexe von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$

	Wyc. Pos.	$x$	$y$	$z$
Ru	8b	0.2504(7)	0.75	0.4008(2)
Ca1	4a	0.7394(19)	0.2011(19)	0
Ca2	8b	0.2464(9)	0.3005(18)	0.3115(2)
O1	8b	0.8163(5)	0.2334(14)	0.6987(2)
O2	4a	0.3341(9)	0.7735(19)	0.5
O3	8b	0.4478(7)	0.9499(14)	0.0823(2)
O4	8b	0.9505(7)	0.0495(14)	0.1162(2)

**Tab. 5.2.:** Ausgangswerte für die Kristallstrukturverfeinerung von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  bei einer Temperatur von 292 K, Daten von Yoshida et al. [87].

die Daten angepasst. Hierbei wurde zunächst bei vorgegebener Raumgruppe über äquivalente Reflexe gemittelt. Die Anzahl der gemessenen Reflexe vor und nach der Mittelung ist in Tabelle 5.1 aufgelistet. Als Ausgangswerte für die Verfeinerung wurden die von Yoshida et al. [87] bei 292 K bestimmten Atompositionen (aufgelistet in Tabelle 5.2) und die von S. Price [85] gemessenen Gitterkonstanten gewählt. Während der Verfeinerung wurde eine isotrope Extinktion angenommen, da dies die besten Ergebnisse erzielt hat. Außerdem wurden die  $x$ -Position der Ruthenium-Atome und die  $z$ -Positionen der Calcium1- und Sauerstoff2-Atome festgehalten. Diese sitzen, wie auch in Tabelle 5.2 zu sehen, auf speziellen Positionen deren Veränderung die Symmetrie brechen würde.

Die Fehlerwerte der Fits werden in Tabelle 5.3 gezeigt. Hierbei steht GOF für die Güte des Fits (*englisch: Godness Of Fit*). Bei einer Verfeinerung, die auf dem Strukturfaktor  $F$  basiert berechnet sich dieser Wert mit der Gleichung

$$GOF = \sqrt{\frac{\sum w(F_o - F_c)^2}{m - n}}. \quad (5.1)$$

Hierbei ist  $m$  die Anzahl der gemessenen Reflexe und  $n$  die der verfeinerten Parameter. Falls die Verfeinerung auf  $F^2$  basiert werden der gemessene  $F_o$  und der berechnete Strukturfaktor  $F_c$  durch deren Quadrate ersetzt.

Auffallend ist hierbei, dass bei 100 K der Fit im Vergleich zu den anderen Messungen schlechter ist. Dies liegt daran, dass sich zum Ende der Messung Eis am Ende der Glaskapillare gebildet hatte. Hierdurch entstanden Pulver-Ringe in den aufgenommenen Bildern. Die Fehler sind allerdings trotzdem so gering, dass die



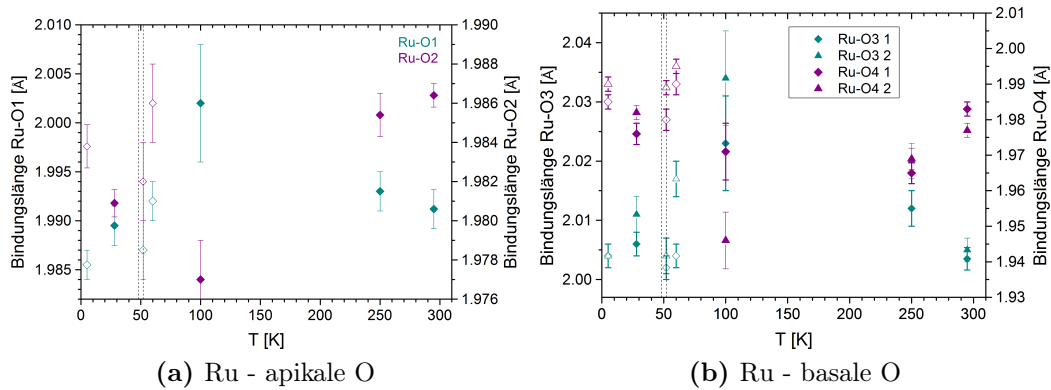
T [K]	$R_{obs}$	$R_{wobs}$	$GOF_{obs}$
295	1.11	1.54	1.20
250	0.83	1.30	1.25
100	3.57	4.11	2.58
28	1.39	1.70	1.14

**Tab. 5.3.:** Fehlerwerte für die Kristallstrukturverfeinerung von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ , gemessen am APEX, Auswertung mit Jana2006

Verfeinerung gut genug ist.

Die Ergebnisse für die Atompositionen sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Hierbei wurden die mit einem Sternchen gekennzeichneten Daten von O. Schumann während seiner Dissertation gemessen [22].

Aus diesen und den Gitterkonstanten lassen sich die Bindungslängen zwischen den Ruthenium- und den Sauerstoffatomen bestimmen. Hierbei wurden die Daten von O. Schumann [22] noch einmal mit den Gitterkonstanten von S. Price [85] berechnet.



**Abb. 5.4.:** Bindungslängen von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ : Abstand der Ruthenium- zu den (a) apikalen und (b) basalen Sauerstoff-Atomen, gemessen am Apex

Die zwischen den Ruthenium- und den Sauerstoff-Atomen sind in Abbildung 5.4 zu sehen. Hierbei ist einmal in (a) der Abstand zu den apikalen<sup>2</sup> und in (b) der zu den basalen<sup>3</sup> Sauerstoffen abgebildet. Die offenen Symbole sind die Daten von O. Schumann [22]. Die vertikalen gestrichelten Linien kennzeichnen die beiden Übergangstemperaturen. In beiden Bindungen zeigen sich keine Veränderungen bei den Übergängen.

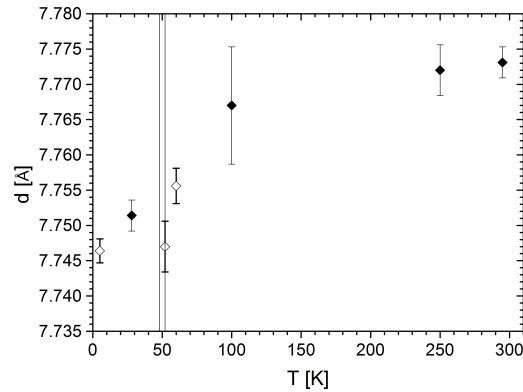
Außerdem kann noch die Dicke der RuO-Doppelschicht bestimmt werden. Sie ist

<sup>2</sup>denen an den Spitzen der Oktaeder

<sup>3</sup>denen an den Ecken der Oktaeder

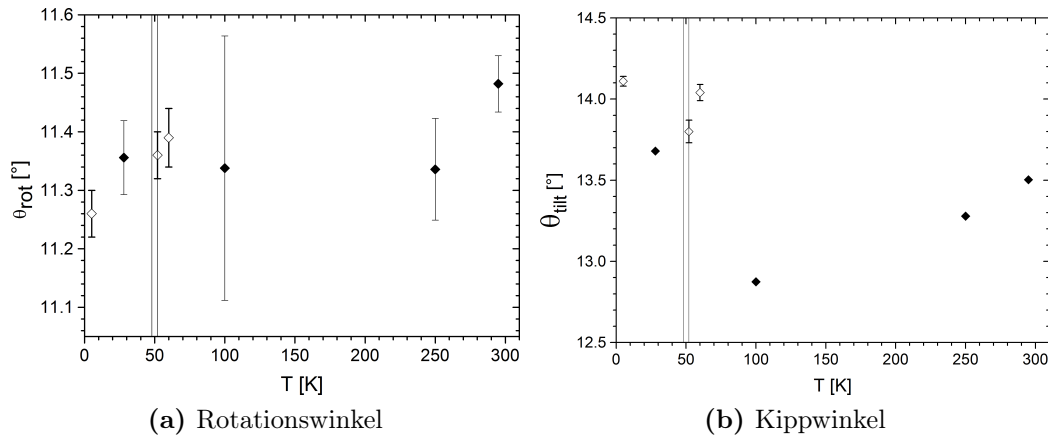
	T [K]	$x$	$y$	$z$
Ru	295	0.2527(3)	0.75	0.401367(5)
	250	0.2557(4)	0.75	0.401342(12)
	100	0.2597(5)	0.75	0.401393(26)
	60	0.2518(3)*	0.75	0.40145(8)*
	52	0.2519(2)*	0.75	0.40148(12)*
	28	0.2535(3)	0.75	0.401368(7)
	5	0.2517(2)*	0.75	0.40134(5)*
Ca1	295	0.7377(3)	0.19738(11)	0
	250	0.7339(8)	0.19692(25)	0
	100	0.7377(16)	0.19427(46)	0
	60	0.7466(6)*	0.1936(7)*	0
	52	0.7363(6)*	0.1937(6)*	0
	2	0.7375(3)	0.19372(12)	0
	5	0.7359(4)*	0.1931(5)*	0
Ca2	295	0.2413(3)	0.30050(9)	0.31141(2)
	250	0.2432(13)	0.30139(19)	0.31148(4)
	100	0.2370(11)	0.30343(35)	0.31134(8)
	60	0.2444(4)*	0.3024(5)*	0.31120(11)*
	52	0.2442(4)*	0.3927(5)*	0.31129(15)*
	28	0.2420(4)	0.30419(9)	0.31142(2)
	5	0.2443(3)*	0.3035(4)*	0.31138(8)*
O1	295	0.8145(3)	0.2297(5)	0.69841(8)
	250	0.8147(4)	0.2317(12)	0.69849(13)
	100	0.8159(11)	0.2280(19)	0.69868(29)
	60	0.8167(3)*	0.2291(5)*	0.69845(9)*
	52	0.8175(3)*	0.2291(5)*	0.69826(13)*
	28	0.8169(3)	0.2298(5)	0.69855(8)
	5	0.8176(2)*	0.2302(5)*	0.69841(6)*
O2	295	0.3360(4)	0.7718(5)	0.5
	250	0.3363(7)	0.7756(14)	0.5
	100	0.3383(18)	0.7732(24)	0.5
	60	0.3374(5)*	0.7723(6)*	0.5
	52	0.3371(5)*	0.7725(5)*	0.5
	28	0.3378(5)	0.7720(6)	0.5
	5	0.3374(4)*	0.7726(5)*	0.5
O3	295	0.4478(3)	0.9501(3)	0.08181(8)
	250	0.4481(5)	0.9507(6)	0.08134(16)
	100	0.4477(15)	0.9504(14)	0.08171(41)
	60	0.4476(3)*	0.9489(5)*	0.08088(9)*
	52	0.4474(3)*	0.9499(5)*	0.08113(13)*
	28	0.4478(4)	0.9509(4)	0.08105(10)
	5	0.4479(2)*	0.9507(4)*	0.08081(6)*
O4	295	0.9500(3)	0.0461(4)	0.11527(9)
	250	0.9507(5)	0.0461(6)	0.11496(16)
	100	0.9469(15)	0.0449(14)	0.11634(39)
	60	0.9488(3)*	0.0469(5)*	0.11588(9)*
	52	0.9485(3)*	0.0469(5)*	0.11551(12)*
	28	0.9507(4)	0.0465(4)	0.11608(10)
	5	0.9492(2)*	0.0468(4)*	0.11607(6)*

**Tab. 5.4.:** Atompositionen von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  bei verschiedenen Temperaturen, gemessen am Apex. Die mit \* gekennzeichneten Werte (das heißt die bei den Temperaturen 60 K, 52 K und 5 K gemessenen Werte) sind Daten von O. Schumann [22].



**Abb. 5.5.:** Dicke der RuO-Doppelschicht von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ , gemessen am Apex. Die offenen Symbole sind Daten von O. Schumann [22]. Die beiden vertikalen gestrichelten Linien sind die Übergangstemperaturen.

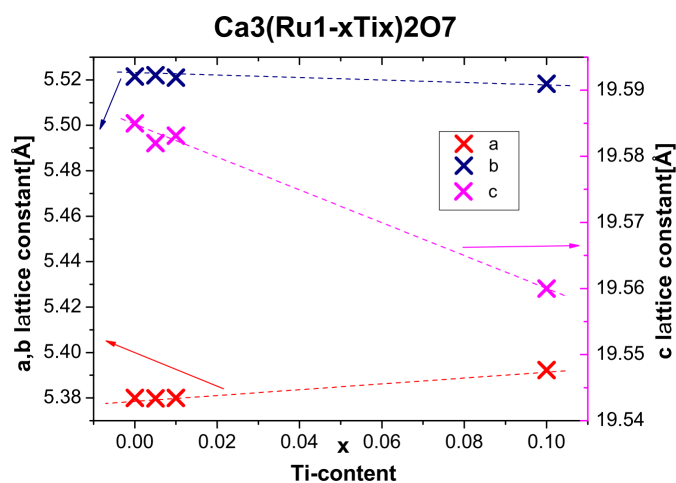
in Abbildung 5.5 dargestellt. Auch hier sind die geöffneten Symbole die von O. Schumann gemessenen Daten [22] und die gestrichelten Linien die Übergangstemperaturen. Hier sieht man einen leichten Abfall um 0.3% beim ersten Übergang  $T_N = 56$  K.



**Abb. 5.6.:** (a) Rotations- und (b) Kippwinkel der  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ , gemessen am Apex. Die offenen Symbole sind Daten von O. Schumann [22]. Die beiden vertikalen gestrichelten Linien sind die Übergangstemperaturen.

Die Rotations- und Kippwinkel der  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder sind in Abbildung 5.6 zu sehen. Der Rotationswinkel zeigt keine Änderung bei den beiden Übergängen. Der Kippwinkel steigt bei Temperaturen leicht über dem ersten Übergang etwas an und ist bei niedrigen Temperaturen konstant.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass keine signifikanten Änderungen in der Kristallstruktur bei den beiden Übergängen gefunden wurden. Es gibt eine geringe



**Abb. 5.7.:** Gitterkonstanten von  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$  in Abhängigkeit von  $x$ , gemessen von S. Price [85]

Änderung in der Dicke der RuO-Doppelschicht und im Kippwinkel, die aber sehr gering ausfallen. Diese Ergebnisse bestätigen die Resultate, die Yoshida et al. mithilfe von Messungen an polykristallinen Proben erzielt haben [87]. Auch sie haben keine signifikanten Veränderungen der Struktur bei beiden Übergängen gefunden. Sie fanden einen leichten Anstieg bei der Bindungslängen zwischen dem Ruthenium- und dem vierten Sauerstoffatom. Dies ist hier nicht deutlich zu sehen, könnte sich aber innerhalb der Fehlerbalken verstecken. Außerdem haben sie ebenfalls eine leichte Änderung in den Winkeln der  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder gefunden. Um so geringe Änderungen verlässlich zu finden sollten Messungen mit einem Synchrotron gemacht werden, da hier die Auflösung besser ist.

### 5.1.3. Dotierung mit Titan

Ersetzt man einige Ruthenium- mit Titan-Atomen, so ist dies eine isovalente Dotierung. Das Titan-Atom ist mit seinem Radius von  $r_{\text{Ti}} = 1.46 \text{ \AA}$  jedoch größer als das Ruthenium-Atom mit  $r_{\text{Ru}} = 1.34 \text{ \AA}$  [1]. Dies hat strukturelle Änderungen mit wachsendem Anteil an Titan-Atomen zur Folge. Steven Price hat während seiner Diplomarbeit [85] den Einfluss der Titan-Konzentration auf die Gitterkonstanten untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 zu sehen.  $a$  wird größer mit steigendem Titan-Gehalt während  $b$  nahezu konstant bleibt. Dies bedeutet, dass sich  $a$  an  $b$  annähert und die Orthorhombizität abnimmt.  $c$  wird mit größer werdendem  $x$  kleiner. Dies ist in Einklang mit den neuesten Ergebnissen von Peng et al. [90]. Beides bewirkt ein Abflachen des Kristallgitters von  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ .

Die Übergangstemperatur des Mott-Übergangs bei  $T_M = 48 \text{ K}$  mit  $x = 0$  steigt mit wachsender Titan-Konzentration und auch die oben beschriebenen Änderungen in der Struktur werden deutlicher. In der reinen Verbindung liegen die Änderungen

im Bereich von 0.1 %, bei einer Dotierung mit 10 % Titan ändern sich, wie in Abbildung 5.8 zu sehen,  $b$  und  $c$  um einen Faktor 10 mehr. Hierbei sieht man auch, dass

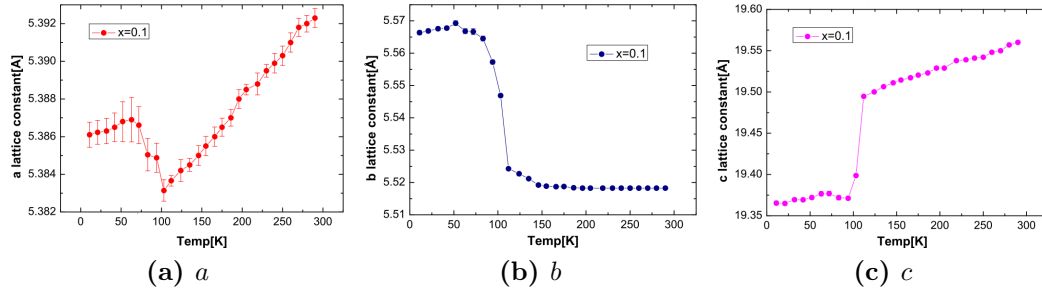


Abb. 5.8.: Gitterkonstanten von  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$  aus [85]

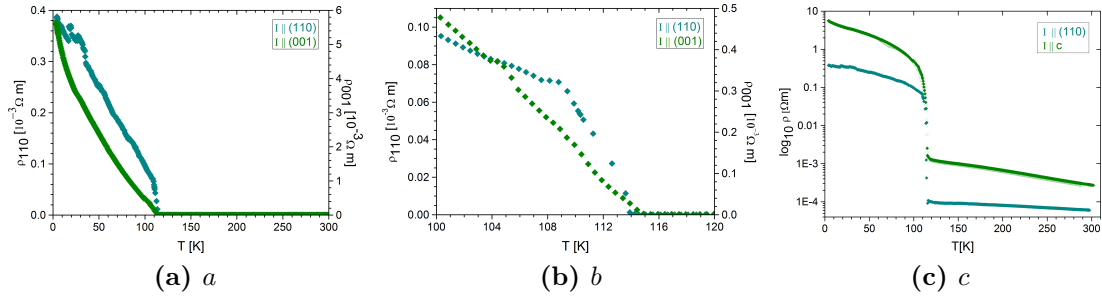
dieser Übergang nun bei etwa 100 K stattfindet. Während dieser Arbeit wurden Messungen ausschließlich an einer Probe mit 10 % Titan-Gehalt durchgeführt. Ein Teil der im Folgenden gezeigten Messungen fanden schon während der Diplomarbeit [91] statt. Diese werden gezeigt, da die während dieser Arbeit durchgeführten Messungen Ergänzungen dazu sind.

### makroskopische Messungen an $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$

Während der Diplomarbeit wurde der elektrische Widerstand von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$  gemessen. Hierbei wurde der Schnellmessstab des Institutes benutzt, welcher die Vier-Punkt-Methode anwendet. Auf dem einzigen zur Verfügung stehenden Einkristall<sup>4</sup> wurden vier Drähte mit Silberleitlack so angebracht, dass der Strom einmal parallel zur (001)- und einmal parallel zur (110)-Richtung floss. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.9 zu finden. Hierbei ist einmal eine lineare Auftragung über den ganzen gemessenen Temperaturbereich und einmal ein Ausschnitt daraus zu sehen. Dieser ist so gewählt, dass er den Bereich des Überganges zeigt. Außerdem ist eine logarithmische Auftragung zu sehen. Man sieht, dass in beiden Richtungen ein Sprung von drei Größenordnungen bei einer Temperatur von etwa 115 K stattfindet.

Für die Magnetstruktur interessant ist auch die magnetische Suszeptibilität. Hier wurden ebenfalls während der Diplomarbeit schon einige Messungen gemacht. Diese wurden mit einem magnetischen Feld parallel zur (001)- und zur (110)-Richtung von Daniel Löwen am SQUID durchgeführt. Während dieser Arbeit ergänzte Susanne Heijligen die Daten noch mit einem Feld parallel zur (100)- und zur (010)-Richtung. Gemessen wurde jeweils mit 1 T und 5 T. Außerdem wurde sowohl zuerst gekühlt und dann das Magnetfeld angelegt (*zfc englisch: zero field*

<sup>4</sup>Aus dem Züchtungsprozess B15 mit den Maßen  $2.7 \times 0.79 \times 0.42 \text{ (mm)}^3$  (wobei die  $ab$ -Ebene  $2.7 \times 0.79 \text{ (mm)}^3$  groß war).

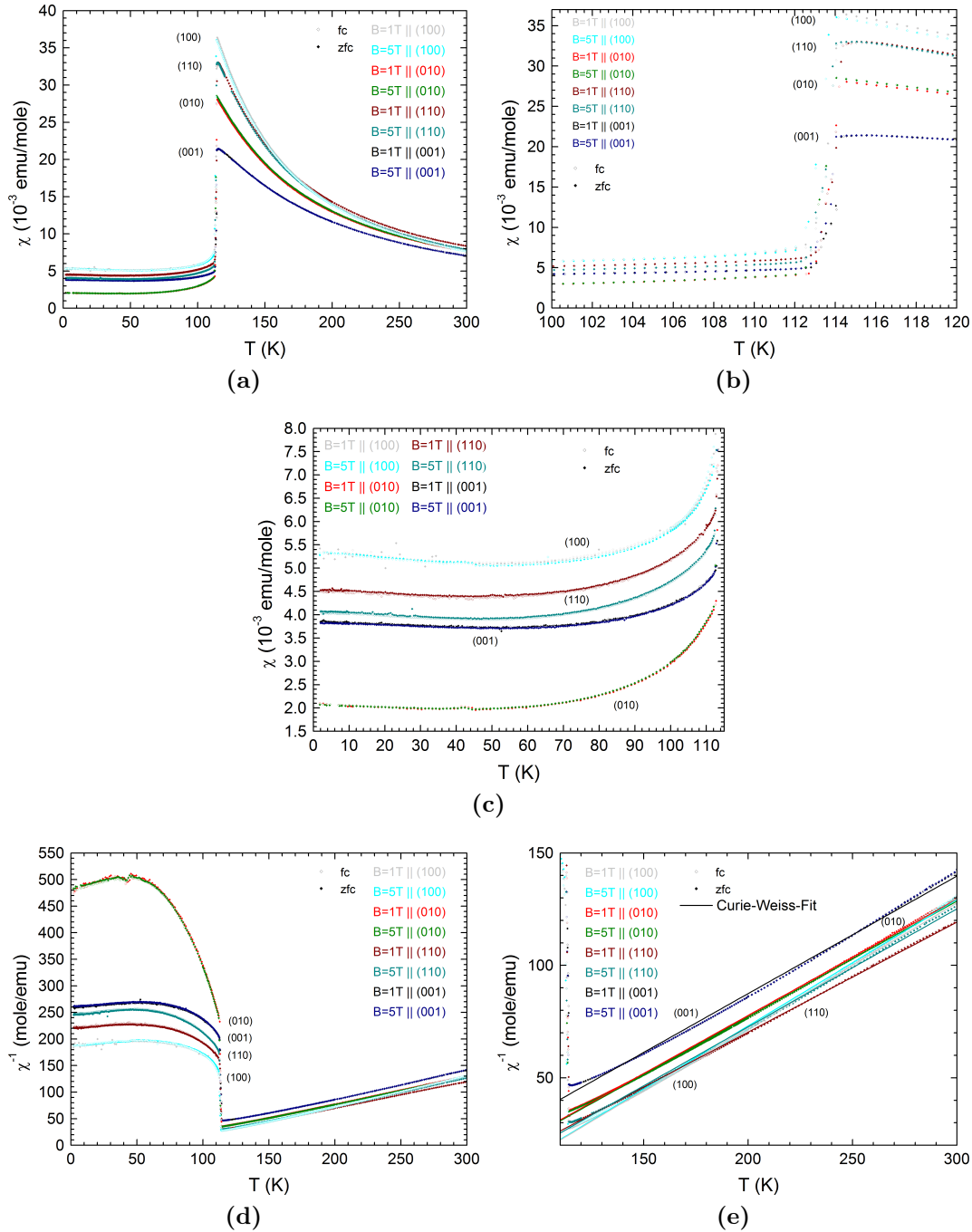


**Abb. 5.9.:** elektrischer Widerstand von  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$  mit einem angelegten Strom von 10 mA parallel zur (110)- und (001)-Richtung (a) linear aufgetragen über den gesamten gemessenen Temperaturbereich, (b) ein Ausschnitt daraus um den Übergang herum und (c) logarithmisch aufgetragen

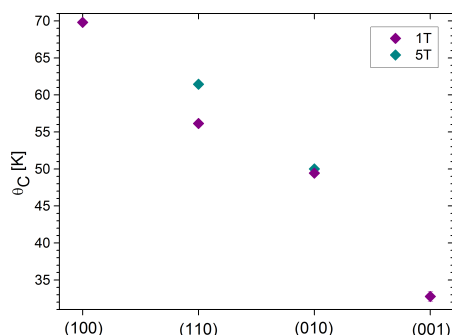
*cooled*) als auch zuerst das Feld angelegt und dann gekühlt (*fc englisch: field cooled*). Die Probe (dieselbe wie die, die bei den Widerstandsmessungen verwendet wurde) wurde jeweils auf ein Stück transparentem Klebeband geklebt, das dann so in einem Strohhalm aus Plastik befestigt wurde, dass die gewünschte Kristallrichtung parallel zum Feld zeigte. Diese Orientierung wurde anschließend nochmal mit der Laue-Kamera überprüft und gegebenenfalls korrigiert. Zum Schluss wurde das Klebeband fixiert. Die Messungen sind in Abbildung 5.10 dargestellt. In (a) sieht man eine lineare Auftragung der Suszeptibilität über den gesamten Temperaturbereich. Außerdem sind Ausschnitte daraus zu sehen: (b) im Bereich des Übergangs und (c) für niedrige Temperaturen. In (d) ist die inverse Suszeptibilität abgebildet. In (e) sieht man ein Ausschnitt dieser in der paramagnetischen Phase, also bei Temperaturen über 115 K. Die durchgezogenen Linien sind Fits des Curie-Weiss-Gesetzes für die paramagnetische Phase.

$$\chi^{-1} = \frac{T - \theta_C}{C} \quad (5.2)$$

Hierbei sind  $C$  die Curie-Weiss-Konstante und  $\theta_C$  die Weiss-Temperatur [1]. Gefittet wurde hier jeweils nur die field cooled Messung, da in allen Messungen keine Hysterese vorliegt. Die Kurven bei Temperaturen über dem Übergang lassen sich gut mithilfe dieses Gesetzes beschreiben. Die Curie-Weiss-Konstante ist für alle Fits in etwa gleich und man erhält im Mittelwert  $C = 1.904(2)$  K. Die Weiss-Temperatur ist in Abbildung 5.11 zu sehen. Sie ist bei der Messung mit einem Magnetfeld parallel zur (100)-Richtung am größten, die der (010)-Messung ist kleiner und bei der (110)-Messung liegt, wie erwartet, dazwischen. Die Weiss-Temperatur bei der Messung parallel zur (001)-Richtung ist am geringsten. Bei den verschiedenen Feldern gibt es nur bei der (110)-Richtung einen Unterschied. Dies liegt aber wahrscheinlich daran, dass während der Messung ein Stück der Probe abgebrochen ist. Da dies allerdings erst beim Herausnehmen festgestellt



**Abb. 5.10.:** Suszeptibilität von  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$  mit einem angelegten Magnetfeld von 1 T und 5 T. In (a) ist der gesamte Temperaturbereich abgebildet. Außerdem sind Ausschnitte daraus zu sehen: in (b) im Bereich des Überganges und in (c) bei niedrigen Temperaturen. In (d) ist die inverse Suszeptibilität zu sehen. In (e) sieht man die inverse Suszeptibilität vor dem Übergang. Die durchgezogenen Linien sind hierbei Fits mit dem Curie-Weiss-Gesetz.



**Abb. 5.11.:** Weiss-Temperatur von  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$ , in Lila bei 1 T und in Cyan bei 5 T

wurde, lässt sich nicht genau sagen, wann dies geschehen ist. Somit können keine Korrekturrechnungen durchgeführt werden. Sicher ist, dass dies während der Messung mit dem Feld parallel zur (1 1 0)-Richtung passiert ist. Hier wurde zuerst die Messung bei 1 T und dann die bei 5 T gemacht.

Nachdem sie demnach zunächst ein paramagnetisches Verhalten mit sinkender Temperatur gezeigt haben, fallen die Kurven aller gemessenen Richtungen bei etwa 115 K abrupt ab. Wie auch schon in den Daten des elektrischen Widerstandes ist nur dieser eine Mott-Übergang sichtbar. Die einzige Richtung, bei der ein Unterschied zwischen den Feldern sichtbar ist, ist die (1 1 0)-Richtung, was allerdings an dem oben beschriebenen geänderten Probenvolumen liegt. Wie in [Abbildung 5.10c](#) zu sehen ist, ist hier die Suszeptibilität nach dem Übergang bei 1 T höher als die bei 5 T. Vergleicht man die Richtungen miteinander, so sieht man, dass die Werte mit  $B \parallel (100)$  immer am höchsten liegen. Vor dem Übergang sind die mit  $B \parallel (001)$  am niedrigsten, gefolgt von denen mit  $B \parallel (010)$ . Die Werte mit  $B \parallel (110)$  liegen zwischen diesen und denen mit  $B \parallel (100)$ . Nach dem Übergang sind die Werte nahezu konstant wobei hier diejenigen mit  $B \parallel (010)$  mit  $2.1 \times 10^{-3}$  emu/mol die niedrigsten sind. Dies bedeutet, dass die magnetischen Momente hier parallel zur  $b$ -Richtung antiferromagnetisch geordnet sind. Mit einigem Abstand folgen dann die bei  $B \parallel (001)$  gemessenen Daten mit etwa  $3.8 \times 10^{-3}$  emu/mol. Die mit  $B \parallel (110)$  gemessenen Werte liegen bei  $4.0 \times 10^{-3}$  emu/mol für  $B = 5$  T und  $4.5 \times 10^{-3}$  emu/mol für  $B = 1$  T. Die Daten für  $B \parallel (100)$  haben einen Wert von  $5.3 \times 10^{-3}$  emu/mol unterhalb der Übergangstemperatur.

Die Dotierung mit Titan-Atomen stabilisiert die isolierenden Eigenschaften von  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ . Wie in [Abschnitt 5.1.1](#) ausführlich beschrieben hatte man in der reinen Verbindung nur eine isolierende Phase entlang der  $c$ -Richtung, für  $x = 0.1$  ist diese Eigenschaft in beiden Richtungen zu sehen. Außerdem ist der erste Übergang, der für  $x = 0$  bei  $T_N = 52$  K lag, für  $x = 0.1$  nicht mehr zu sehen. Stattdessen findet bei  $T_M = 115$  K ein Metall-Isolator Übergang statt. Hierbei ist das magnetische Moment entlang der  $a$ -Richtung am größten. Dies stimmt mit den Er-



gebnissen zur Magnetstruktur, die weiter unten beschrieben werden überein. Diese ergaben ein magnetisches Moment, das hauptsächlich entlang der  $b$ -Richtung mit einer leichten Verkippung in  $a$ - und  $c$ -Richtung ausgerichtet ist. Da diese Momente sowohl in als auch zwischen den Oktaeder-Doppelschichten antiferromagnetisch geordnet sind, würde man einen kleinen Beitrag zur Suszeptibilität parallel zu den Momenten erwarten. Dass die Beiträge der anderen Richtungen größer sind legt die Vermutung nahe, dass die Momente verkantet sind. Dies ist auch in der Magnetstruktur zu sehen.

### Strukturmessungen an $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$

Schon während der Diplomarbeit [91] wurden Messungen an einem Einkristall von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$  vor und nach dem Übergang mit am APEX (Abschnitt 3.1.2) durchgeführt. Während dieser Zeit war an der Apparatur ein Kryostat eingebaut, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt hat. Hierbei war es möglich, die Probe auf bis zu 90 K abzukühlen. Bei diesen Daten fällt auf, dass die  $x$ -Position des zweiten Calcium-Atoms mal  $0.25 - m$  und mal  $0.25 + m$  beträgt.  $m$  ist hierbei eine reelle Zahl für die gilt  $m < 0.01$ . Da es relativ unwahrscheinlich ist, dass diese Position während des Abkühlens hin und her springt, wurden die Daten in dieser Arbeit neu ausgewertet. Hierbei wurde für jede Temperatur jeweils eine Auswertung mit  $0.25 - m$  und  $0.25 + m$  gemacht. Es stellte sich heraus, dass  $m$  bei der gleichen Temperatur exakt den selben Wert hat. Auch die anderen Fit-Parameter sind exakt gleich. Somit scheint es für die Struktur keinen Unterschied zu machen welche der beiden Varianten gewählt wird. Es wurde sich hier für  $0.25 - m$  entschieden. Außerdem musste bei einigen Temperaturen die  $x$ -Position der Ruthenium-Atome auf 0.25 gesetzt werden, da der Fit sonst nicht konvergierte.

Zusätzlich stand nun ein neuer Kryostat zur Verfügung, der mit Helium arbeitet. Hierdurch war es möglich, 28 K zu erreichen. Ergänzend zu den schon gemessenen Temperaturen wurde deshalb bei 65 K und 28 K am APEX gemessen. Hierbei wurde der gleiche Kristall wie bei den vorherigen Messungen verwendet. Dieser wurde mit dem Skalpell von dem größeren Einkristall abgeschnitten, er hatte die Maße  $0.05 \times 0.07 \times 0.07$  (mm<sup>3</sup>). Er wurde wie in Abschnitt 3.1.2 auf einem Kupferhalter befestigt, eingebaut und anschließend wurde für jede Temperatur die Orientierungsmatrix bestimmt. Die Anzahl der gemessenen Reflexe finden sich in Tabelle 5.5. Die Daten wurden nach der Messung mit dem Programm Apex2 integriert und bezüglich der Absorption korrigiert. Die Strukturdaten wurden mit Jana2006 angefitet. Hierbei wurde die Extinktion isotrop vom Typ Gauß gewählt. Zusätzlich zu diesen beiden Messungen wurde noch eine Messung bei 2 K am D10 des ILL (näheres zu diesem Instrument findet sich in Abschnitt 3.2.3) durchgeführt. Hierfür wurde derselbe Kristall wie bei den makroskopischen Messungen verwendet. Dieser hatte inzwischen nur noch die Maße  $1.60 \times 0.76 \times 0.30$  (mm)<sup>3</sup>, hierbei hatte die  $ab$ -Ebene die Maße  $1.60 \times 0.76$  (mm)<sup>2</sup>. Er wurde auf einen vom

$T$ [K]	Reflexe	Reflexe <sub>unique</sub>	$R_{obs}$	$R_{wobs}$		$GOF_{obs}$
300	9259	557	1.16	1.63		1.16
250	8979	1051	1.12	1.54		1.15
200	8880	1044	1.08	1.59		1.11
150	5642	397	0.93	1.39		1.15
120	7556	992	1.25	1.63		1.28
117	4748	398	0.95	1.44		1.16
115	10934	2230	1.72	2.01		1.27
113	4073	205	1.04	1.50		1.14
111	3923	207	0.93	1.32		1.17
105	9300	757	1.43	1.84		1.24
65	6056	1153	1.93	2.24		1.26
28	4274	935	4.22	5.30		2.36
			$R_{F^2}$	$R_{F^2w}$	$R_F$	$\chi^2$
2	239	133	3.67	4.68	2.86	2.01

**Tab. 5.5.:** Gemessene Reflexe und  $R$ -Werte der Einkristall-Messung von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$  bei verschiedenen Temperaturen.

ILL für das D10 konzipierten Halter geklebt, eingebaut und im Strahl zentriert. Mit einem Cu-(200) Kristall wurde eine Wellenlänge von  $\lambda = 1.25976 \text{ \AA}$  erzeugt. Die Reflexe wurden mithilfe des Mikrostreifen-Detektors aufgenommen. Die Anzahl der gemessenen Reflexe sind in Tabelle 5.5 aufgelistet. Die Daten wurden anschließend mit einem eigens für das D10 geschriebenen Programm integriert. Außerdem wurde eine Absorptionskorrektur mit dem Programm CCSL [11] gemacht. Schlussendlich wurde die Struktur mit FullProf [13] verfeinert. Hierbei wurde für die Korrektur der Extinktion Modell 4 gewählt. Hierbei lassen sich drei verschiedene Parameter verfeinern. Die  $R$ -Werte sind in Tabelle 5.5 angegeben. Im Gegensatz zu der Verfeinerung mit Jana2006 basieren diese hier auf  $F^2$ . Als Ausgangswerte für die Verfeinerungen wurden auch hier die Daten von Yoshida et al. aus Tabelle 5.2 verwendet. Außerdem wurden für die Gitterkonstanten die Ergebnisse von Steven Price [85] gewählt. Sie sind in Tabelle 5.6 aufgelistet. In Tabelle 5.7 sind nun die Ergebnisse der Verfeinerungen für die Atompositionen und die thermischen Parameter zu finden.

T [K]	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]
295	5.3920	5.5180	19.5600
250	5.3902	5.5180	19.5400
200	5.3882	5.5180	19.5300
150	5.3853	5.5190	19.5150
120	5.3842	5.5230	19.5050
117	5.3839	5.5235	19.5000
115	5.3838	5.5235	19.5000
113	5.3837	5.5240	19.4950
111	5.3836	5.5330	19.4600
105	5.3831	5.5455	19.4150
65	5.3868	5.5676	19.3767
28	5.3863	5.5672	19.3676
2	5.3863	5.5672	19.3676

**Tab. 5.6.:** Gitterkonstanten für die Kristallstrukturverfeinerung von  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$ , Daten von S. Price [85]

**Tab. 5.7.:** Atompositionen und thermische Parameter von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_{1.8}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_7$  für verschiedene Temperaturen

T [K]	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{22}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{33}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{iso}$ [Å <sup>2</sup> ]
Ruthenium/Titan $U_{11} = U_{22}$							
300	0.2531(3)	0.75	0.40130(1)	0.00451(5)		0.00454(5)	0.00452(3)
250	0.2520(5)	0.75	0.40130(1)	0.00426(5)		0.00392(5)	0.00415(3)
200	0.2531(3)	0.75	0.40129(1)	0.00367(5)		0.00355(5)	0.00363(3)
150	0.2532(3)	0.75	0.40128(1)	0.00319(5)		0.00308(5)	0.00315(3)
120	0.2546(6)	0.75	0.40126(1)	0.00254(15)		0.00214(14)	0.00241(9)
117	0.2517(5)	0.75	0.40129(1)	0.00257(4)		0.00246(4)	0.00254(2)
115	0.2519(4)	0.75	0.40129(1)	0.00262(3)		0.00277(3)	0.00267(2)
113	0.25	0.75	0.40131(1)	0.00271(3)		0.00262(4)	0.00268(2)
111	0.25	0.75	0.40130(1)	0.00272(3)		0.00274(4)	0.00273(2)
105	0.25	0.75	0.40117(1)	0.00254(3)		0.00252(4)	0.00253(2)
65	0.2526(5)	0.75	0.40114(1)	0.00227(6)		0.00186(5)	0.00213(4)
28	0.25	0.75	0.40108(4)	0.00234(18)		0.00219(21)	0.00229(11)
2	0.2511(6)	0.75	0.40116(16)	0.0026(16)		0.000(2)	0.0018(18)

**Tab. 5.7.:** Atompositionen und thermische Parameter von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_{1.8}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_7$  für verschiedene Temperaturen

T [K]	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{iso}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Calcium1 $U_{11} = U_{22}$							
300	0.7386(4)	0.1995(1)	0	0.0091(2)		0.0086(2)	0.00889(10)
250	0.7385(4)	0.1988(1)	0	0.0080(2)		0.0073(2)	0.00777(10)
200	0.7384(4)	0.1983(1)	0	0.0070(2)		0.0064(2)	0.00683(11)
150	0.7379(3)	0.1976(1)	0	0.0058(2)		0.0053(2)	0.00563(11)
120	0.7370(11)	0.1973(3)	0	0.0061(8)		0.0044(4)	0.00555(31)
117	0.7378(3)	0.1971(1)	0	0.0049(2)		0.0047(1)	0.00483(10)
115	0.7382(2)	0.1969(1)	0	0.0052(1)		0.0050(1)	0.00509(7)
113	0.7375(3)	0.1968(1)	0	0.0048(1)		0.0050(1)	0.00485(8)
111	0.7380(3)	0.1965(1)	0	0.0049(1)		0.0049(1)	0.00487(8)
105	0.7369(3)	0.1949(1)	0	0.0048(1)		0.0045(2)	0.00469(8)
65	0.7372(5)	0.1948(2)	0	0.0043(3)		0.0040(2)	0.00422(14)
28	0.7394(20)	0.1967(8)	0	0.0049(9)		0.0035(8)	0.00443(39)
2	0.7385(11)	0.1938(17)	0				0.0020(17)
Calcium2 $U_{11} = U_{22}$							
300	0.2416(4)	0.29730(11)	0.31167(2)	0.01057(16)		0.00674(14)	0.00929(7)
250	0.2422(4)	0.29828(11)	0.31168(2)	0.00954(15)		0.00594(14)	0.00834(7)
200	0.2415(4)	0.29913(10)	0.31169(2)	0.00792(13)		0.00552(14)	0.00712(8)
150	0.2417(4)	0.29994(10)	0.31172(2)	0.00676(13)		0.00471(14)	0.00608(8)
120	0.2418(11)	0.3001(2)	0.31173(4)	0.00662(48)		0.00605(31)	0.00643(19)
117	0.2429(4)	0.30048(9)	0.31176(2)	0.00576(13)		0.00406(11)	0.00519(7)
115	0.2435(3)	0.30055(7)	0.31174(1)	0.00557(9)		0.00403(7)	0.00506(5)
113	0.2431(4)	0.30041(8)	0.31176(2)	0.00557(9)		0.00400(10)	0.00504(6)
111	0.2447(5)	0.30049(8)	0.31178(2)	0.00579(9)		0.00400(10)	0.00519(6)
105	0.2444(5)	0.30272(8)	0.31247(2)	0.00526(9)		0.00410(11)	0.00487(6)
65	0.2422(6)	0.30322(13)	0.31254(3)	0.00424(17)		0.00322(15)	0.00390(10)
28	0.2436(27)	0.30493(58)	0.31276(11)	0.00510(59)		0.00281(61)	0.00434(28)
2	0.2448(8)	0.30270(124)	0.31250(19)	0.0087(17)		0.002(2)	0.0065(20)
Sauerstoff1 $U_{11} = U_{22}$							
300	0.8142(3)	0.2292(6)	0.69850(9)	0.0132(5)		0.0060(6)	0.0108(25)
250	0.8146(3)	0.2305(6)	0.69853(9)	0.0114(5)		0.0059(6)	0.0096(3)
200	0.8153(3)	0.2303(5)	0.69861(9)	0.0102(4)		0.0054(5)	0.0086(3)
150	0.8156(3)	0.2306(5)	0.69854(9)	0.0085(4)		0.0055(6)	0.0075(3)
120	0.8158(4)	0.2299(12)	0.69859(14)	0.0071(10)		0.0098(12)	0.0080(7)
117	0.8159(3)	0.2304(5)	0.69851(8)	0.0073(4)		0.0047(4)	0.0065(2)
115	0.8162(3)	0.2285(4)	0.69850(6)	0.0069(3)		0.0038(3)	0.0059(2)
113	0.8159(3)	0.2300(4)	0.69844(8)	0.0069(3)		0.0040(4)	0.0059(2)
111	0.8160(3)	0.2290(4)	0.69834(8)	0.0069(3)		0.0035(4)	0.0058(2)

**Tab. 5.7.:** Atompositionen und thermische Parameter von Ca<sub>3</sub>Ru<sub>1.8</sub>Ti<sub>0.1</sub>O<sub>7</sub> für verschiedene Temperaturen

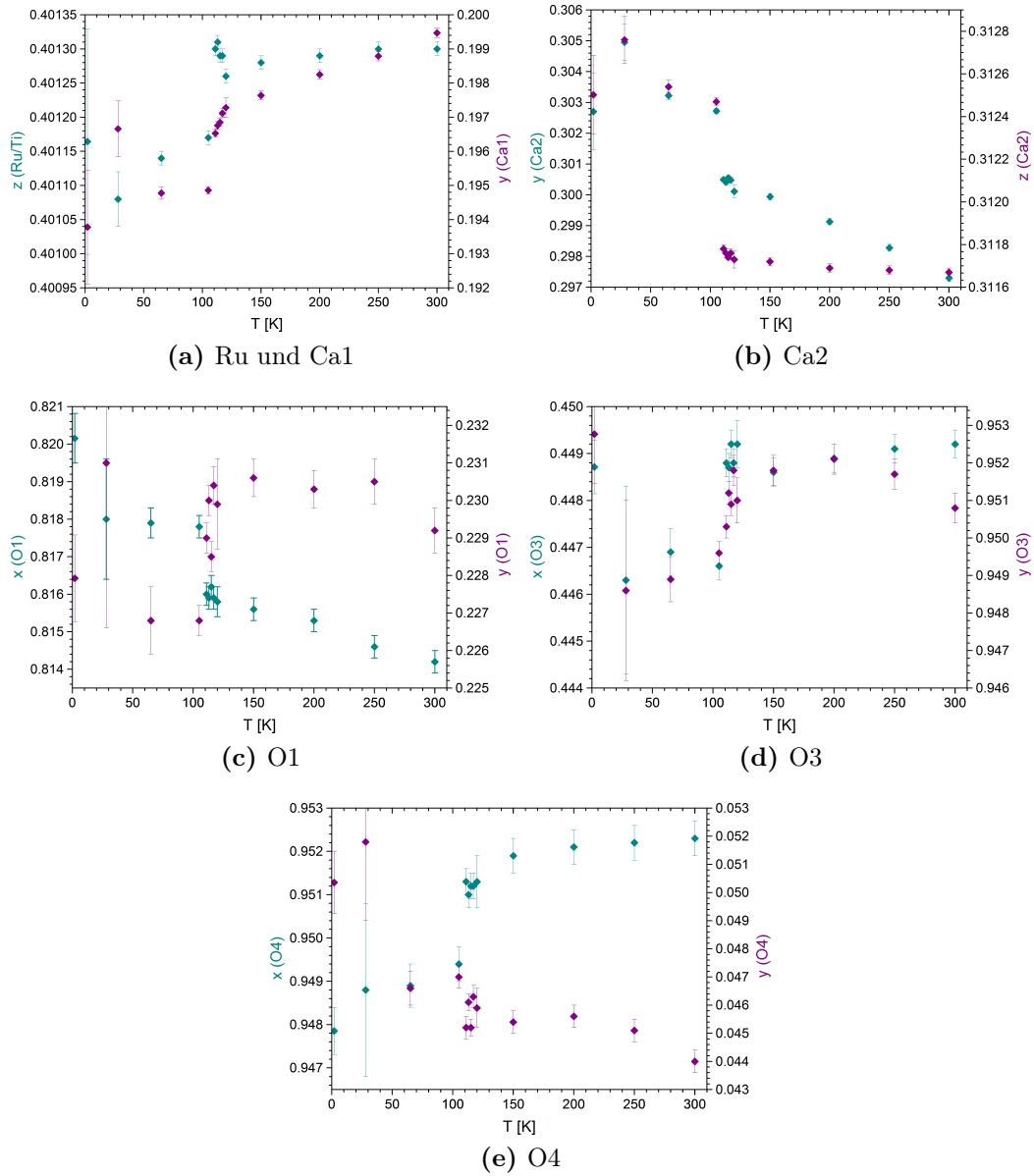
T [K]	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{22}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{33}$ [Å <sup>2</sup> ]	$U_{iso}$ [Å <sup>2</sup> ]
105	0.8178(3)	0.2268(4)	0.69834(8)	0.0072(4)		0.0034(4)	0.0059(2)
65	0.8179(4)	0.2268(9)	0.69830(11)	0.0060(6)		0.0027(6)	0.0049(4)
28	0.8180(16)	0.2310(44)	0.69874(43)	0.0073(27)		0.0017(24)	0.0054(15)
2	0.8202(7)	0.2279(12)	0.69831(15)	0.0065(8)		0.0017(15)	0.0051(11)
Sauerstoff2 $U_{11} = U_{22}$							
300	0.3337(5)	0.7703(7)	0.5	0.0103(7)		0.0069(9)	0.0092(4)
250	0.3338(5)	0.7721(7)	0.5	0.0090(7)		0.0067(9)	0.0082(4)
200	0.3342(4)	0.7726(6)	0.5	0.0077(7)		0.0046(8)	0.0067(4)
150	0.3345(4)	0.7732(6)	0.5	0.0068(7)		0.0049(8)	0.0062(4)
120	0.3366(6)	0.7731(15)	0.5	0.0093(13)		0.0076(18)	0.0087(9)
117	0.3353(4)	0.7730(6)	0.5	0.0061(6)		0.0039(6)	0.0054(4)
115	0.3340(4)	0.7709(6)	0.5	0.0066(5)		0.0041(4)	0.0058(3)
113	0.3349(4)	0.7728(5)	0.5	0.0065(6)		0.0041(6)	0.0057(4)
111	0.3352(4)	0.7712(5)	0.5	0.0065(6)		0.0047(7)	0.0059(4)
105	0.3343(4)	0.7714(5)	0.5	0.0066(6)		0.0038(7)	0.0057(4)
65	0.3334(6)	0.7725(10)	0.5	0.0044(9)		0.0052(10)	0.0047(6)
28	0.3321(23)	0.7774(41)	0.5	0.0024(38)		0.0029(37)	0.0025(17)
2	0.3336(9)	0.7718(14)	0.5	0.0065(8)		0.0017(15)	0.0051(11)
Sauerstoff3							
300	0.4492(3)	0.9508(4)	0.08246(10)	0.0084(8)	0.0074(8)	0.0100(8)	0.0086(4)
250	0.4491(3)	0.9517(4)	0.08217(10)	0.0078(7)	0.0068(7)	0.0088(8)	0.0078(4)
200	0.4489(3)	0.9521(4)	0.08224(10)	0.0063(7)	0.0058(7)	0.0082(7)	0.0068(4)
150	0.4486(3)	0.9518(4)	0.08203(10)	0.0061(7)	0.0047(7)	0.0086(8)	0.0065(4)
120	0.4492(5)	0.9510(6)	0.08182(14)	0.009(2)	0.0032(18)	0.0082(13)	0.0066(10)
117	0.4488(3)	0.9518(4)	0.08155(9)	0.0058(6)	0.0044(7)	0.0073(7)	0.0058(4)
115	0.4492(3)	0.9509(3)	0.08165(8)	0.0049(4)	0.0048(6)	0.0063(4)	0.0053(3)
113	0.4487(3)	0.9512(3)	0.08165(9)	0.0062(5)	0.0046(5)	0.0058(6)	0.0055(3)
111	0.4488(3)	0.9503(3)	0.08155(9)	0.0054(5)	0.0048(5)	0.0061(6)	0.0054(3)
105	0.4466(3)	0.9496(3)	0.08166(9)	0.0057(6)	0.0050(5)	0.0060(6)	0.0055(3)
65	0.4469(5)	0.9489(6)	0.08187(14)	0.0044(9)	0.0043(11)	0.0054(9)	0.0047(6)
28	0.4463(20)	0.9486(24)	0.08139(62)	0.0061(38)	-0.0057(43)	0.0115(43)	0.0040(24)
2	0.4487(6)	0.9528(13)	0.08126(15)	0.0058(8)	0.0062(9)	0.0035(12)	0.0051(10)
Sauerstoff4							
300	0.9523(4)	0.0440(4)	0.11521(11)	0.0071(8)	0.0082(8)	0.0138(8)	0.0097(5)
250	0.9522(4)	0.0451(4)	0.11517(11)	0.0082(8)	0.0078(8)	0.0111(8)	0.0090(5)
200	0.9521(4)	0.0456(4)	0.11541(10)	0.0069(7)	0.0067(7)	0.0099(8)	0.0078(4)
150	0.9519(4)	0.0454(4)	0.11534(10)	0.0060(7)	0.0067(7)	0.0063(7)	0.0063(4)
120	0.9513(6)	0.0459(7)	0.11519(15)	0.0076(19)	0.0058(18)	0.0051(13)	0.0062(10)

**Tab. 5.7.:** Atompositionen und thermische Parameter von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_{1.8}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_7$  für verschiedene Temperaturen

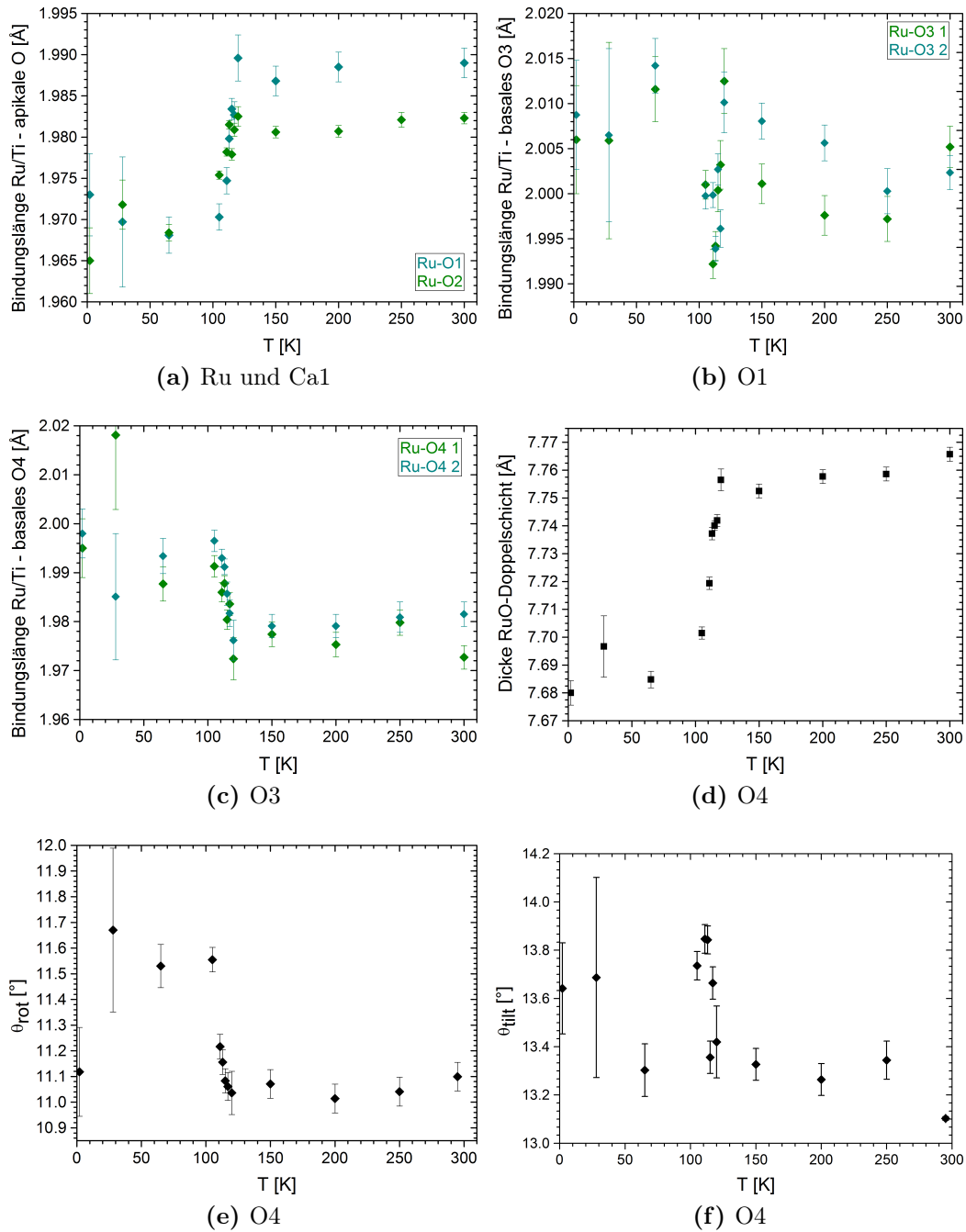
T [K]	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{iso}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
117	0.9512(3)	0.0463(4)	0.11508(9)	0.0052(6)	0.0066(8)	0.0063(6)	0.0061(4)
115	0.9512(3)	0.0452(3)	0.11529(9)	0.0057(4)	0.0048(6)	0.0075(4)	0.0060(3)
113	0.9510(3)	0.0461(3)	0.11531(9)	0.0052(6)	0.0048(6)	0.0078(6)	0.0059(3)
111	0.9513(3)	0.0452(4)	0.11511(9)	0.0050(5)	0.0054(6)	0.0075(6)	0.0060(3)
105	0.9494(4)	0.0470(4)	0.11516(10)	0.0062(6)	0.0055(6)	0.0064(6)	0.0061(3)
65	0.9489(5)	0.0466(6)	0.11565(14)	0.0072(10)	0.0046(12)	0.0055(9)	0.0057(6)
28	0.9488(20)	0.0518(28)	0.11502(56)	0.0024(34)	0.0066(57)	0.0051(35)	0.0047(25)
2	0.9479(5)	0.0504(11)	0.11512(15)	0.0058(8)	0.0062(9)	0.0035(12)	0.0051(10)

Die thermischen Parameter werden mit sinkender Temperatur erwartungsgemäß kleiner. Es gibt keine sprunghaften Änderungen über den gesamten Temperaturbereich. Bei den Atompositionen gibt es welche, die kaum Änderungen bei sinkenden Temperaturen zeigen. Dies sind die  $x$ -Positionen der Ruthenium- beziehungsweise Titan-Atome und der beiden Calcium-Atome, die  $z$ -Positionen der ersten, dritten und vierten Sauerstoffatome und alle Positionen der zweiten Sauerstoff-Atome. Die anderen Positionen sind zur Veranschaulichung nochmal in Abbildung 5.12 zu sehen. In 5.12a sieht man, dass die  $x$ -Position der Ruthenium-Atome um 0.1 % und die  $y$ -Position der ersten Calcium-Atome um 2.2 % beim Übergang abfallen. Bei den zweiten Calcium-Atomen dahingegen steigen die Positionen an. Die  $y$ -Position steigt beim Abkühlen zunächst linear und macht beim Übergang einen Sprung um 0.8 %. Die  $z$ -Position ist nahezu konstant bis sie bei  $T_M$  einen Zuwachs von 0.3 % bekommt. Der  $x$ -Wert von O1 steigt um 0.2 % während  $y$  um 1.7 % abnimmt. Für das dritte Sauerstoff-Atom nimmt  $x$  um 0.6 % und  $y$  um 0.4 % ab. Für das letzte Atom, das vierte Sauerstoff-Atom, nimmt die  $x$ -Position um 0.4 % ab. Für die  $y$ -Position ist dies nicht so eindeutig zu bestimmen. Beim Übergang bleibt sie zunächst konstant, die Werte bei 28 K und 2 K sind dann jedoch größer.

Mithilfe der Atompositionen und der Gitterkonstanten können nun, wie auch bei der reinen Verbindung, die Bindungslängen und Rotationswinkel bestimmt werden. In Abbildung 5.13a sieht man, dass die Bindungslängen zwischen den Ruthenium- beziehungsweise Titan-Atomen und den apikalen Sauerstoff-Atomen der  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder um 1 % für die Verbindung zu den äußeren apikalen Sauerstoffen O1 und um 0.7 % für das apikale Atom, das die Oktaeder miteinander verbindet O2, kleiner werden. Der Abstand zwischen den Ruthenium- und den basalen Sauerstoff-Atomen ist in 5.13b und 5.13c abgebildet. Er wird um etwa 1 % größer. Insgesamt werden die Oktaeder also flacher. Die Größe dieser Änderungen entspricht der der Gitterkonstanten. Die Abflachung der  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder spiegelt sich auch in der Dicke der Oktaeder-Doppelschicht wieder. Wie in Abbildung 5.13d zu sehen ist, wird diese um ebenfalls etwa 1 % kleiner beim Übergang



**Abb. 5.12.:** Atompositionen von  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$  in Abhängigkeit von der Temperatur. In (a) sind die Positionen  $x$  der Ruthenium- bzw. Titan-Atome und  $y$  der ersten Calcium-Atome zu sehen. In (b) sieht man die  $y$ - und  $z$ -Position der zweiten Calcium-Atome und in (c), (d) und (e) die  $x$ - und  $y$ -Positionen der Sauerstoff-Atome eins, drei und vier.



**Abb. 5.13.:** Bindungslängen und Rotationswinkel  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Zu sehen sind die Bindungslängen der Ruthenium- bzw. Titan-Atome zu (a) den beiden apikalen Sauerstoff-Atomen O1 und O2, (b) zum basalen O3 und (c) zum basalen O4. Außerdem ist in (d) die Dicke der RuO-Doppelschicht, in (e) der Rotations- und in (f) der Kippwinkel der  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder abgebildet.



in die isolierende Phase. Die Rotation um die  $c$ -Achse der Oktaeder nimmt um etwa 4.5 % zu, siehe Abbildung 5.13e. Dies ist das Gegenteil zu dem Verhalten in der reinen Verbindung, hier nimmt dieser Winkel beim zweiten Übergang ab. Der Kippwinkel der Oktaeder ist in Abbildung 5.13f zu sehen. Er zeigt das gleiche Verhalten.

Insgesamt ist zu sehen, dass die Strukturänderung in der Verbindung mit 10 % Titangehalt wesentlich größer ausfällt als in der reinen Verbindung. Während sich bei den Atompositionen in  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  keine Änderungen beim Abkühlen gezeigt haben, sind mit  $x = 0.1$  bei einigen Veränderungen bei  $T_M$  sichtbar. Die Schichtdicke der Oktaeder-Doppelschicht zeigt in der reinen Verbindung einen leichten Abfall bei diesem Übergang, mit der Dotierung ist dies auf 1 % angestiegen. Auch der Rotationswinkel zeigt eine Änderung in diesem Größenbereich während der in der undotierten Verbindung keine Änderungen zeigt.

### Magnetstruktur von $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$

Um die Magnetstruktur von  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$  herauszufinden wurde eine Messung am D10 durchgeführt. Dies ist die gleiche Messung, bei der auch die Kristallstruktur bei 2 K bestimmt wurde. Allerdings wurde hier eine Wellenlänge (mithilfe des Graphit-Monochromators, siehe Abschnitt 3.2.3) von  $\lambda = 2.35944 \text{ \AA}$  erzeugt. Danach wurden bei einer Temperatur von 2 K sowohl erlaubte als auch nicht erlaubte Bragg-Reflexe gemessen. Anschließend wurde noch der  $(013)$ - und der  $(\bar{2}0\bar{1})$ -Reflex temperaturabhängig bis zu 125 K gemessen. Leider stellte sich heraus, dass der  $(\bar{2}0\bar{1})$ -Reflex von einer Pulver-Linie überlagert wurde, so dass diese Messung nicht brauchbar ist. Die von dem Mikrostreifen-Detektor aufgenommenen Daten wurden, wie auch schon bei der Kristallstrukturbestimmung, mithilfe eines für das D10 geschriebenen Programm integriert. Es wurden zum Beispiel Intensitäten bei den beiden strukturell verbotenen Reflexen  $(011)$  und  $(201)$  gefunden. Hierbei ist die Intensität des  $(201)$ -Reflexes dreimal größer wie die des  $(011)$ . Dies spricht dafür, dass die Momente hauptsächlich entlang der  $b$ -Richtung ausgerichtet sind und eine leichte Verkippung in Richtung  $a$  haben. Die Abhängigkeit von der Temperatur des  $(013)$ -Reflexes ist in Abbildung 5.14 zu sehen. Hier sieht man deutlich, dass die gemessene Intensität des strukturell verbotenen Reflexes bei einer Temperatur um die 110 K auf null abfällt. Es entsteht also unterhalb des Phasenüberganges eine magnetische Ordnung.

Um zu klären, wie diese Ordnung aussieht wurden die bei 2 K gemessenen Reflexe mithilfe des Programms FullProf ausgewertet. Hierfür wurden zunächst mit dem in FullProf enthaltenen Programm BasIReps, näheres hierzu findet sich in [92], mögliche Magnetstrukturen errechnet. Hierbei wurden vier verschiedene Möglichkeiten bestimmt, wie die Spins der Ruthenium-Atome ausgerichtet werden können. Diese wurden dann jeweils mit den gemessenen Daten verfeinert. Hierbei wurde für die Extinktion die Werte aus der Kristallstrukturverfeinerung genommen.

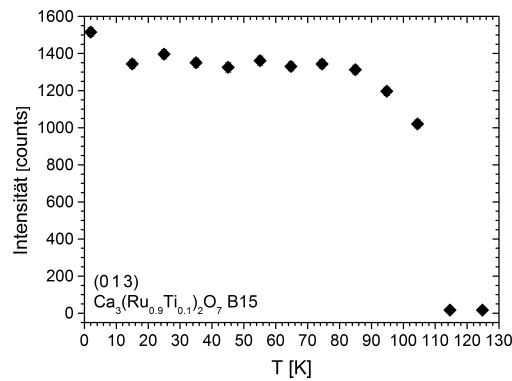


Abb. 5.14.: In (a) ist die Temperaturabhängigkeit des (013)-Reflexes zu sehen.

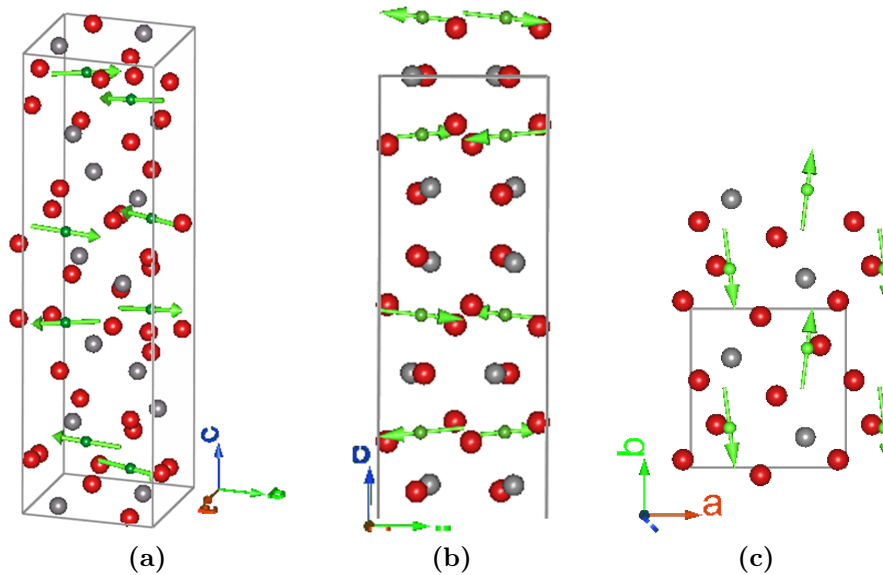


Abb. 5.15.: Magnetstruktur von  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ . Hierbei sieht man in (a) die vollständige Einheitszelle, in (b) die magnetischen Momente in der  $bc$ - und in (c) in der  $bc$ -Ebene. In den letzten beiden kann man eine Verkantung der Momente sehen. Hierbei sind in rot die Sauerstoff-, in grau die Calcium- und in grün die Ruthenium-Atome abgebildet. Gemessen wurde am D10

Modell	$R_{F^2}$	$R_{F^2w}$	$R_F$	$\chi^2$
1	12.2	18.7	13.3	65
2	23.0	33.0	30.2	281
3	20.1	28.2	21.3	206
4	18.4	28.3	20.5	207

Tab. 5.8.:  $R$ -Werte der Magnetstrukturverfeinerung von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$

SYMM			MSYM		
x,	y,	z	u,	v,	w
x,	y,	-z	-u,	-v,	w
-x,	y+1/2,	z	u,	-v,	-w
-x,	y+1/2,	-z	-u,	v,	-w
x+1/2,	y,	z+1/2	u,	v,	w
x+1/2,	y,	-z+1/2	-u,	-v,	w
-x+1/2,	y+1/2,	z+1/2	u,	-v,	-w
-x+1/2,	y+1/2,	-z+1/2	-u,	v,	-w

**Tab. 5.9.:** Symmetrioperationen Irep1 von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$  mit Ruthenium- bzw. Titan-Atom mit  $x = 0.25039$ ,  $y = 0.75$  und  $z = 0.40114$ .

Die  $R$ -Werte der Verfeinerungen sind in Tabelle 5.8 zu sehen. Das erste Modell passt am besten an die gemessenen Daten. Die Symmetrie-Operationen dieses Modells für das Ruthenium- beziehungsweise das Titan-Atom mit  $x = 0.25039$ ,  $y = 0.75$  und  $z = 0.40114$  sind in Tabelle 5.9 aufgelistet. Hierbei ordnen die Spins antiferromagnetisch innerhalb und zwischen den RuO-Doppelschichten, also mit einem G-Typ Antiferromagnetismus. Dabei sind sie hauptsächlich parallel zur  $b$ -Richtung mit einer leichten Verkipfung sowohl in  $a$ - (um  $6.23(7)^\circ$ ) als auch in  $c$ -Richtung (um  $5.19(5)^\circ$ ) ausgerichtet. Dies entspricht der Annahme, die oben aufgrund der Verteilung der Intensitäten gemacht wurde. Das Problem hierbei ist allerdings, dass in  $b$ -Richtung ein Moment von  $5.5(4) \mu_B$  berechnet wird. Dies ist in den anderen Modellen ähnlich. Der Wert ist definitiv zu hoch, es wurden aber alle Möglichkeiten der Auswertung ausgeschöpft. Vielleicht ist hier ein Fehler bei der Skalierung der Hauptreflexe entstanden oder fälschlicherweise ein Absorber eingesetzt worden. In Abbildung 5.15 sieht man die Magnetstruktur, die durch diese Verfeinerung entstanden ist.

### Vergleich der Messung mit der Literatur

Es gibt ein in diesem Jahr herausgekommenes Paper von Peng et al. [90], das das Phasendiagramm der Dotierungsreihe  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$  vorstellt. Unter anderem haben sie hierbei die Suszeptibilität, den elektrischen Widerstand und die Magnetstruktur von  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$  gemessen. Teilweise wurden diese Messungen schon früher gemacht und in [93] veröffentlicht. Die Übergangstemperatur haben sie ebenfalls bei etwa  $T_M = 115 \text{ K}$  gefunden.

Der elektrische Widerstand wurde von ihnen nur in der nicht näher spezifizierten  $ab$ -Ebene gemessen. Auch sie haben einen großen Sprung beim Übergang festgestellt. Allerdings fällt dieser sogar noch größer aus als bei den Messungen während dieser Arbeit. Er springt um vier Größenordnungen nach oben, was eine mehr ist

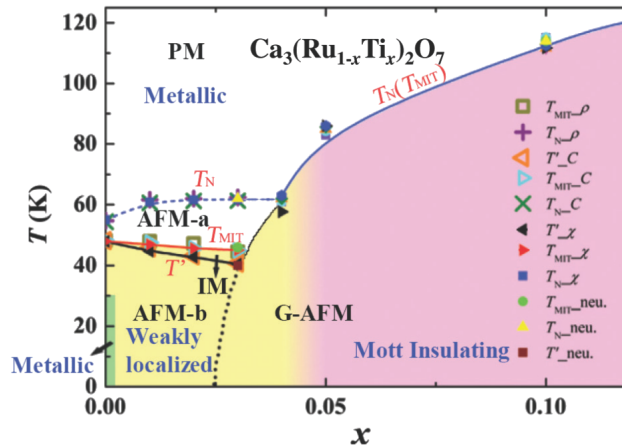


Abb. 5.16.: Phasendiagramm von  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$  aus [90]

als hier gemessen. Außerdem steigt er anschließend stärker mit kleiner werdenden Temperaturen.

Die magnetische Suszeptibilität wurde in [90] ebenfalls nur in der  $ab$ -Ebene gemessen. Hierbei wurde ein Magnetfeld von 100 Oe sowohl parallel zur  $a$ - als auch zur  $b$ -Richtung angelegt. Im Gegensatz zu der Messung, die in dieser Arbeit dargestellt wurde, ist die Suszeptibilität vor und nach dem Übergang entlang der  $b$ -Richtung größer als die parallel zur  $a$ -Richtung. Der Abfall der Suszeptibilität beim Übergang und ein nahezu konstantes Verhalten bei niedrigeren Temperaturen wurden auch in dieser Veröffentlichung gemessen.

Auch die Magnetstruktur wurde in [90, 93] bestimmt. Sie fanden ebenfalls einen Antiferromagnetismus vom Typ G. Das Modell der Magnetstruktur, das im vorhergegangenen Abschnitt verwendet wurde war demnach die richtige Wahl. Allerdings haben sie ein magnetisches Moment von  $1.7(2) \mu_B/\text{Ru}$  mit einer Verkippung von ungefähr  $30^\circ$ , sowohl in  $a$ - als auch in  $c$ -Richtung. Dieses Moment ist im Bereich des theoretischen Wertes für eine low-Spin Konfiguration des  $\text{Ru}^{4+}$ . Das in dieser Arbeit verfeinerte Momente liegt also um einen Faktor  $\sqrt{10}$  zu hoch und die Kippwinkel sind wesentlich geringer. In [90] wurde auch die Temperaturabhängigkeit des  $(102)$ -Reflexes gezeigt. Diese hat den gleichen Verlauf wie die des in Abbildung 5.14 gezeigten  $(013)$ -Reflexes.

In Abbildung 5.16 ist das komplette Phasendiagramm von  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$  aus [90] zu sehen. Der Antiferromagnetismus vom Typ G tritt schon ab einer Dotierung von  $x = 0.03$  auf. Auch hier sieht man, dass die Übergangstemperatur  $T_M$  (hier mit  $T_{MIT}$  bezeichnet) mit zunehmendem Titangehalt steigt. Die Temperatur des anderen im reinen Material bei  $T_N = 52 \text{ K}$  beobachteten Übergangs steigt zunächst an, bleibt dann konstant und verschwindet bei etwa  $x = 0.04$  völlig. Für  $x \leq 0.03$  haben die Autoren außerdem eine Zwischenphase (IM) gefunden. Sie

tritt unterhalb von  $T_M$  auf. Sie liegt also zwischen der AFM-b und der AFM-a Phase. Hier wurden inkommensurable Reflexe beobachtet. Die unterschiedlichen Farben repräsentieren verschiedene Elektronen-Zustände. Für  $0 < x \leq 0.03$  zeigt das Material in der AFM-a Phase ein metallisches Verhalten, in der AFM-b Phase gibt es hingegen schwach lokalisierte Elektronen-Zustände. Im Bereich des Phasenübergangs werden diese größer und resultieren schließlich für  $x \geq 0.05$  in den isolierenden Zustand.



## 5.2. $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$

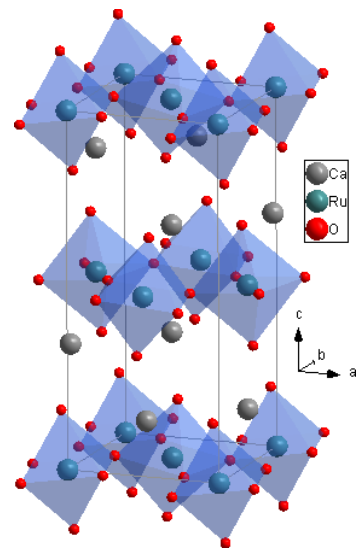
### 5.2.1. Einleitung

#### $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$

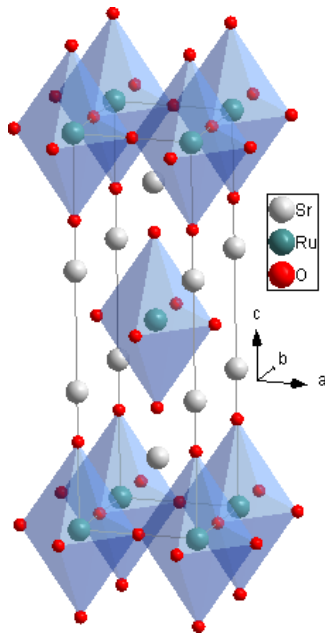
Wie schon im vorherigen Abschnitt erwähnt, kristallisieren die Verbindungen, die zu den sogenannten Ruthenaten gehören, in der Ruddlesden-Popper-Serie. Für eine Verbindung mit  $\text{A}_2\text{RuO}_4$  bedeutet dies, dass sie idealerweise die tetragonale Raumgruppe  $I4/mmm$  hat. Eine solche Struktur besteht aus einer Schicht  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder, die von einer Doppelschicht aus den Atomen A abgewechselt wird. Ein Beispiel hierfür ist  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ . Auch hier ist Calcium mit einem Radius von  $r_{\text{Ca}} = 0.99 \text{ \AA}$  [1] ein relativ kleines Atom auf dieser Position. Wieder werden die  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder verkippt und gedreht. Zum Vergleich kann man in Abbildung 5.18 die Kristallstruktur von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  und in 5.17 die von  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  betrachten. Wegen dieser Verzerrung wird die Struktur von Letzterem mit der Raumgruppe  $I4/nmm$  nicht richtig beschrieben.

Für eine korrekte Beschreibung benötigt man die orthorhombische Raumgruppe  $Pbca$ , wie in Abbildung 5.17 zu sehen ist. Dieses Bild wurde mit den Daten von Friedt et al. [94] erzeugt. Dies liegt daran, dass durch die Verzerrung die Einheitszelle in der  $ab$ -Ebene um  $45^\circ$  gedreht werden muss. Die Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  werden dadurch um einen Faktor  $\sqrt{2}$  größer. Bei hohen Temperaturen liegt die Struktur in der sogenannten  $L\text{-}Pbca$  Phase vor. Bei 400 K sind die Gitterkonstanten  $a = 5.3606(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.3507(3) \text{ \AA}$  und  $c = 12.2637(4) \text{ \AA}$ . Beim Abkühlen der Verbindung findet bei einer Temperatur von  $T_S = 357 \text{ K}$  ein Strukturübergang statt. Hierbei wird die  $c$ -Achse kleiner. Die Raumgruppe bleibt gleich, so dass diese Phase mit  $S\text{-}Pbca$  bezeichnet wird. Die Gitterkonstanten bei einer Temperatur von 180 K betragen  $a = 5.3945(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.5999(3) \text{ \AA}$  und  $c = 11.7653(5) \text{ \AA}$ . Ein weiterer struktureller Phasenübergang wurde nicht beobachtet. [94]

$\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  ist bei hohen Temperaturen metallisch. Bei  $T_{MI} = 357 \text{ K}$  findet ein Metall-Isolator Übergang statt und die Verbindung ist bis zu kleinsten Temperaturen ein Mott-Isolator [95–97]. Unterhalb einer Temperatur von 150 K setzt eine magnetische Ordnung ein. Hier wird aus dem vormals paramagnetischen ein antiferromagnetisches Material. Dabei sind die magnetischen Momente parallel zur  $b$ -Richtung ausgerichtet [96, 98, 99].



**Abb. 5.17.:** Struktur von  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ , Daten aus [94]

**Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>**

**Abb. 5.18.:** Struktur von Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>

Die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur wurden bereits während der Diplomarbeit am D5000<sup>5</sup> gemessen. Sie sind  $a = 3.8702(1) \text{ \AA}$  und  $c = 12.7423(3) \text{ \AA}$ . Es wurden keine strukturellen Übergänge beim Abkühlen der Verbindung gefunden [103].

Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> ist über den gesamten Temperaturbereich paramagnetisch, es ist keine magnetische Ordnung zu sehen. Allerdings treten ferromagnetische Fluktuationen auf. Diese unterstützen die Bildung der supraleitenden Phase [104, 105].

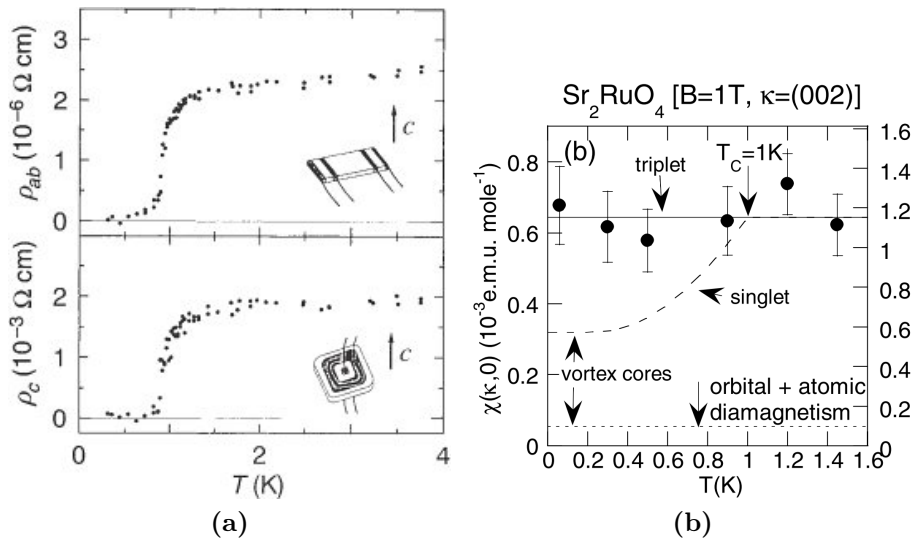
Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> ist die wohl bekannteste Verbindung der Ruthenate. Das große Interesse an dieser begann mit der Entdeckung der Supraleitung von Maeno et al. [100] bei  $T_C = 0.93 \text{ K}$ , siehe Abbildung 5.19a. Diese Übergangstemperatur hängt von der Qualität der Einkristalle ab. Sie kann bis auf  $T_C = 1.5 \text{ K}$  gesteigert werden [101]. Im Jahre 2000 fanden Duffy et al. [47] starke Hinweise darauf, dass in dieser Verbindung eine Spin-Triplet-Supraleitung (siehe Abschnitt 2.4) vorliegt. Sie untersuchten mit polarisierten Neutronen die Spin-Suszeptibilität haben und einen klaren Abfall beim Übergang in die supraleitende Phase festgestellt, siehe Abbildung 5.19b. Da die Strontium- größer als die Calcium- Atome und die RuO<sub>6</sub>-Oktaeder nicht verkippt sind, liegt diese Verbindung in der unverzerrten K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> vor. Die Raumgruppe ist somit  $I4/mmm$ . Die Einheitszelle ist im Prinzip so aufgebaut wie die von Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> nur, dass die RuO<sub>6</sub>-Oktaeder hier von einer Doppelschicht aus Strontium-Atomen abgewechselt werden [102], siehe Ab-

### 5.2.2. Phasendiagramm

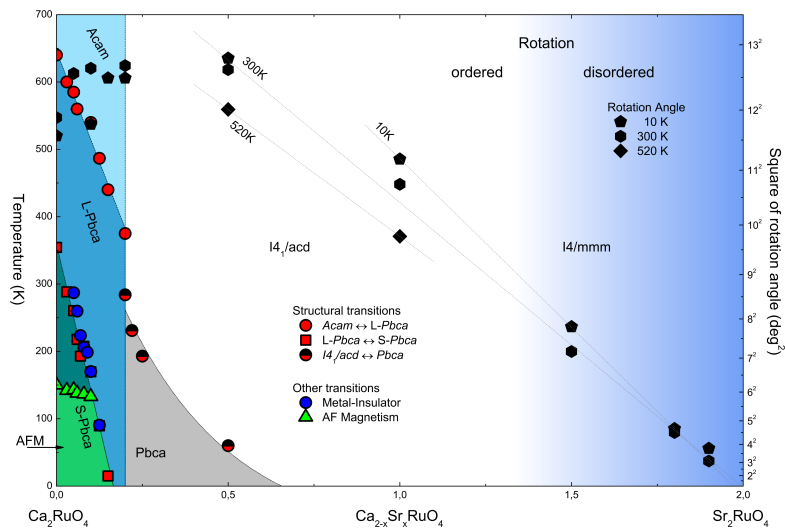
Die Dotierung von Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> mit Strontium- statt Calcium-Atomen ist isovalent, da beide Atome dieselbe Ladung (2+) haben. Wie oben schon erwähnt, liegt die Änderung durch die Dotierung in der Atomgröße. Die Calcium-Atome sind mit  $r_{\text{Ca}} = 0.99 \text{ \AA}$  kleiner als die Strontium mit  $r_{\text{Sr}} = 1.13 \text{ \AA}$  [1]. Die magnetischen und elektrischen Eigenschaften sind demnach mit den strukturellen Änderungen, die aufgrund der unterschiedlichen Atomgrößen auftreten, verbunden [106, 107]. Zur Beschreibung des Phasendiagramms wird im Folgenden das Ganze von der Strontium-Seite aus betrachtet. Wir starten im Phasendiagramm in Abbildung 5.20 rechts mit Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>.

<sup>5</sup>Näheres zu diesem Instrument findet sich in Abschnitt 3.1.1.





**Abb. 5.19.:** In (a) sieht man den elektrischen Widerstand von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  parallel und senkrecht zur kristallographischen  $c$ -Richtung, gemessen von Maeno et al. [100]. In (b) ist die Spin-Suszeptibilität von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  abgebildet. Sie wurde von Duffy et al. [47] gemessen.



**Abb. 5.20.:** Phasendiagramm von  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  aus [22]

Die reine Verbindung  $x = 2$  hat eine unverzerrte tetragonale ( $I4/mmm$ ) Struktur. Dotiert man mit Calcium wird schon bei kleinstem Calcium-Gehalt  $x < 2$  die Supraleitung unterdrückt. Die kleineren Calcium-Atome führen nun zu einer Verzerrung der Struktur. Die  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder beginnen, sich um die  $c$ -Achse zu drehen. In dem Bereich um  $x = 1.5$  ordnen sich diese Drehungen, was dazu führt, dass die Struktur nun mit der ebenfalls tetragonalen Raumgruppe  $I4_1/acd$  beschrieben werden muss. Die  $ab$ -Ebene wird dabei um den Faktor  $\sqrt{2}$  größer während  $c$  sogar doppelt so groß wird. Für  $x = 0.5$  und bei einer Temperatur von 300 K gilt  $a = 5.3395(1) \text{ \AA}$  und  $c = 2 \times 12.5749(3) \text{ \AA}$  [94]. Die Oktaeder sind über die basalen Sauerstoff-Atome eckenverknüpft, so dass die benachbarten Oktaeder in entgegengesetzte Richtungen gedreht werden. In der  $c$ -Richtung sind benachbarte Oktaeder über die apikalen Sauerstoff-Atome verbunden. Sie drehen sich ebenfalls in die entgegengesetzte Richtung.

Bei tiefen Temperaturen beginnen sich die Oktaeder ab  $x = 0.6$  parallel zur  $b$ -Richtung zu neigen. In dieser sogenannten 'Kipp-Phase' ist die Struktur orthorhombisch mit der Raumgruppe  $Pbca$ . Sie wird als  $D$ - $Pbca$ -Phase bezeichnet. Die Calcium-Konzentration, bei der der Übergang stattfindet, ist umso größer je höher die Temperatur ist. Bei etwa 280 K und  $x = 0.2$  verschwindet diese Phase und die Verbindung geht direkt in die darauffolgende Phase über. Hier sind die Oktaeder ebenfalls zusätzlich verkippt, benachbarte Ebenen sind nun jedoch in die gleiche Richtung verdreht. Diese Phase tritt bei Temperaturen kleiner als 380 K bei der gleichen Calcium-Konzentration auf, der Übergang ist zweiter Ordnung. Bei höheren Temperaturen ist die Struktur ebenfalls orthorhombisch, hat allerdings die Raumgruppe  $Acam$ .

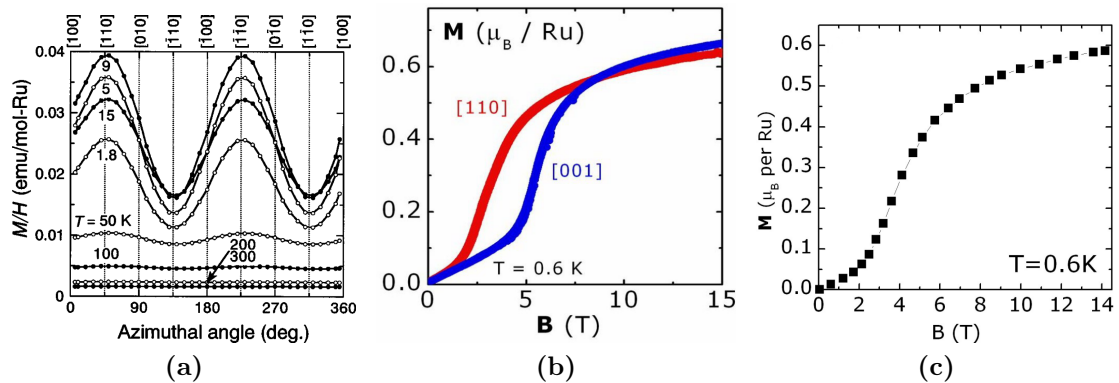
In der Region mit  $x \leq 0.2$  gibt es drei verschiedene strukturelle Phasen. Alle drei sind orthorhombisch. Bei hohen Temperaturen, 700 K ist die Raumgruppe  $Acam$ . Kühlt man die Probe ab wird sie  $Pbca$ . Dieser Übergang findet für  $x = 0.2$  bei etwa 380 K statt und steigt mit sinkender Strontium-Konzentration. Bei  $x = 0$  findet er bei etwa 650 K statt. Beim weiteren Abkühlen findet für  $x < 0.2$  ein weiterer Übergang statt, der erster Ordnung ist. Hierbei wird lediglich die Gitterkonstante  $c$  kürzer. Die Raumgruppe bleibt gleich, so dass zur Unterscheidung diese Phase mit  $S$ - $Pbca$  (*engl.: short Pbca*) und die andere mit  $L$ - $Pbca$  (*engl.: long Pbca*) bezeichnet wird. Die Übergangstemperatur steigt mit sinkender Strontium-Konzentration von fast 0 K auf 350 K für  $x = 0$ . In der  $L$ - $Pbca$  bei hohen Temperaturen betragen die Gitterkonstanten  $a = 5.3494(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.3420(3) \text{ \AA}$  und  $c = 12.3219(4) \text{ \AA}$  bei  $x = 0.1$ . In der  $S$ - $Pbca$ -Phase ist  $c$  um etwa 3% kleiner. [10, 22, 94]

Während dieser Arbeit wurden nur Messungen an einer Probe mit  $x = 0.2$ , also an der Verbindung  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ , gemacht. Deswegen werden im folgenden Text nur die Eigenschaften dieser Verbindung beschrieben. Sie hat die  $L$ - $Pbca$  Struktur im gesamten messbaren Temperaturbereich. [22, 94, 108]

### 5.2.3. $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$

$\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  ist insofern interessant, als dass es einen metamagnetischen Übergang zeigt, der die gleichen makroskopischen Eigenschaften wie  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  hat [109]. Bei Letzterem ist es möglich, durch bestimmte Bedingungen einen quantenkritischen Endpunkt zu erreichen. Die mikroskopischen Eigenschaften des Übergangs sind sehr komplex und wurden bis heute noch nicht hinreichend erforscht. Um den Übergang bildet sich eine neue Phase, die nematische Eigenschaften aufweist [110–112]. Es besteht also die Möglichkeit, dass auch in  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  solch eine nematische Phase und einen quantenkritischen Endpunkt zu finden ist. Dies wäre dann eine andere Möglichkeit, die Eigenschaften dieser Phase zu untersuchen.

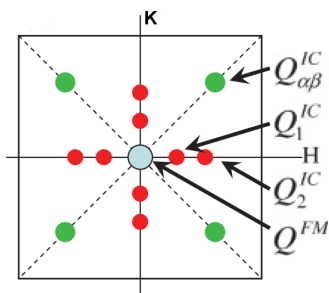
Ein metamagnetischer Übergang ist definiert als durch ein im Magnetfeld induzierter, unstetiger Anstieg in der Magnetisierung. Diese Definition sagt nichts darüber aus, was diesem Übergang zugrunde liegt. Zum Beispiel könnten ein Spin-Flop oder ein -Flip die Ursache sein. Es könnte aber auch sein, dass ein magnetischer Grundzustand durch das anliegende Feld stabilisiert wird.



**Abb. 5.21.:** In (a) ist die Anisotropie des magnetischen Momentes in der  $ab$ -Ebene zu sehen. Ist das Feld parallel zur  $(100)$ -Richtung angelegt ist es am höchsten, parallel zu  $(1\bar{1}0)$ -Richtung am niedrigsten [106]. In (b) ist der magnetische Übergang bei 0.6 K zu sehen. Hier ist das Magnetfeld zum einen parallel zur  $(110)$ -Richtung und zum anderen parallel zur  $(001)$ -Richtung angelegt [10, 109]. In (c) sieht man ein Bild des magnetischen Überganges aus [10]. Hierbei wurden die Daten aus [109] genommen und sie so modifiziert, dass sie etwa einer Messung mit einem Magnetfeld parallel zur  $(010)$ -Richtung entsprechen.

In  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  ist das Auftreten des metamagnetischen Übergangs von der Richtung des angelegten Feldes abhängig. Innerhalb der  $ab$ -Ebene zeigt das magnetische Moment eine starke Anisotropie. Bei einem parallel zur  $(110)$ -Richtung angelegten Magnetfeld ist es am größten, parallel zur  $(1\bar{1}0)$  am niedrigsten. In

Abbildung 5.21 ist die Magnetisierung in  $\mu_B/\text{Ru}$  in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld zu sehen. Die Daten wurden von Nakatsuji et al. [109] bei 0.6 K mit dem Magnetfeld sowohl parallel zur (110) als auch parallel zur (001)-Richtung gemessen. Man sieht hier einen Sprung von etwa  $0.4 \mu_B/\text{Ru}$  in der Magnetisierung bei etwa 3 T wenn das Magnetfeld senkrecht und bei etwa 6 T wenn es parallel zur (001)-Richtung angelegt ist [109, 113]. Die Autoren vermuten, dass der Ursprung des Überganges darin liegt, dass das Magnetfeld die antiferromagnetische Kopplung destabilisiert und oberhalb des Übergangs ferromagnetische Fluktuationen vorliegen. Gukasov et al. [114] haben durch Spindichte-Messungen gezeigt, dass das  $d_{xy}$ -Orbital für diese ferromagnetische Instabilität verantwortlich ist. A. Silex hat während ihrer Diplomarbeit die Spindichte von  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  gemessen und herausgefunden, dass dies dort ebenfalls der Fall ist [115]. Auch die wesentlichen magnetischen Eigenschaften der beiden Verbindungen sind identisch [116–119]. Dies sind weitere Parallelen, die vermuten lassen, dass es möglich ist, die nematische Phase durch mikroskopische Messungen an  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  Einkristallen näher zu untersuchen.



**Abb. 5.22.:** Brillouin-Zone aus [119], genauere Beschreibung im Text

Für die folgende Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  wurden bei den Messungen, die in der Literatur zu finden sind, immer die tetragonale Beschreibung der Einheitszelle benutzt. Hierbei wurde die gleiche Notation wie bei  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  mit der Raumgruppe  $I4/mmm$  und den Gitterkonstanten  $a = b = 3.76 \text{ \AA}$  und  $c = 12.55 \text{ \AA}$  verwendet. Außerdem wurde keine Abhängigkeit von der  $L$ -Komponente des Streuvektors  $\mathbf{Q} = (H, K, L)$  gefunden. Das heißt, dass es zwischen den magnetischen Momenten in den  $\text{RuO}_2$ -Schichten<sup>6</sup> keine nennenswerten Korrelationen gibt. Die daraus resultierende Brillouin-

Zone ist zweidimensional und quadratisch [119].

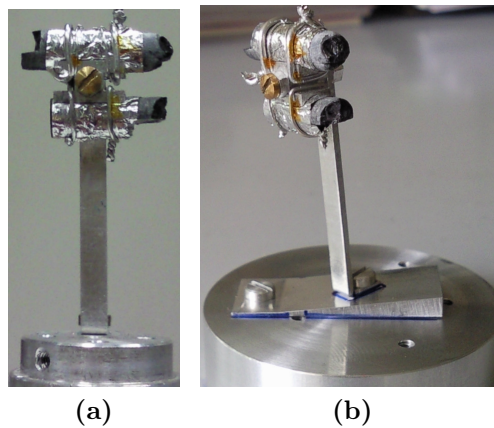
Bei niedrigen Feldern, das heißt unterhalb des metamagnetischen Überganges, findet man antiferromagnetische Peaks an inkommensurablen Positionen. Diese liegen bei  $(0.3\ 0.3\ 0)$  und deren äquivalenten wie zum Beispiel  $(0.7\ 0.3\ 0)$ ,  $(1.3\ 0.3\ 0)$  und ähnlichen [119]. Diese treten auch in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  auf und haben ihren Ursprung im Fermi-Nesting der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bänder [120, 121] der  $4d_{xz}$ - und  $4d_{yz}$ -Orbitale der Ruthenium-Atome. Dieses Nesting findet also auch in  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  statt. Zusätzlich dazu gibt es weitere inkommensurable Signale. Diese liegen bei  $Q_1^{\text{IC}} = (0.12, 0, 0)$  und  $Q_2^{\text{IC}} = (0.27, 0, 0)$ . Diese könnten von Teilen des  $\gamma$ -Bandes herrühren [119, 122].

<sup>6</sup>bestehend aus einer Schicht  $\text{RuO}_6$ -Oktaedern

### Messung am IN14

Während dieser Arbeit wurde nun der Frage nachgegangen, ob diese Signale mit einer nematischen Phase in Verbindung gebracht werden können. In früheren Arbeiten [117–119] wurden sie ausführlich untersucht. Allerdings war hier das äußere Magnetfeld entweder in der  $ab$ -Ebene oder parallel zur  $c$ -Richtung angelegt. In der  $ab$ -Ebene ist es nur möglich, eins der beiden Signale zu messen. Misst man parallel zur  $c$ -Richtung, gibt es keine bevorzugte Richtung. Schafft man aber eine solche bevorzugte Richtung, so sollte sich in der nematischen Phase ein Unterschied im Signal entlang der  $a$ -Richtung und entlang der  $b$ -Richtung zeigen.

Um dies zu erreichen, wurde eine neue Messung am IN14 durchgeführt. Für nähere Informationen über dieses Instrument siehe Abschnitt 3.3.1. Es wurden die gleichen Proben verwendet, die auch schon in früheren Arbeiten verwendet wurden (zum Beispiel [10, 118]). Es sind zwei zylinderförmige Einkristalle, die einen Durchmesser von etwa 3 mm und eine Länge von etwa 15 mm haben. Diese wurden dann beide auf einem Aluminiumhalter gleich ausgerichtet. Hierfür wurden sie so befestigt, dass die  $(001)$ -Richtung zunächst vertikal nach oben zeigte, siehe Abbildung 5.23a. Anschließend wurden die Kristalle um  $6^\circ$  um die  $(010)$ -Richtung<sup>7</sup> gedreht, zu sehen in Abbildung 5.23b. Hierdurch wurde, ähnlich wie in [112], eine Vorzugsrichtung geschaffen. Der Probenhalter mit den beiden Einkristallen wurde anschließend mit einer Kupfer-Schraube auf eine Platte aus dem gleichen Material befestigt. Letztere hatte einen auf das IN14 passenden Anschluss. Um einen Wär-



**Abb. 5.23.:** Aufbau zur Messung von  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  am In14: (a) zunächst  $c$  vertikal gestellt und dann (b)  $6^\circ$  um  $(100)$  gedreht

metransport zu gewährleisten, beziehungsweise die Probe auf tiefe Temperaturen zu kühlen, wurde um Halter und Probe ein Kupfer-Draht gewickelt. Die tiefen

<sup>7</sup>Wie bei den früheren Messungen wurde hier die tetragonale Notation verwendet.

Temperaturen waren nötig, um sicher zu sein, eine eventuell auftretende nematische Phase erreicht zu haben. In  $\text{Sr}_3\text{Ru}_3\text{O}_7$  tritt diese erst unterhalb von 100 mK auf [111, 112]. Die Probe wurde demnach auf die tiefste stabile Temperatur, 40 mK, abgekühlt. Da der magnetische Übergang bei der gewählten Orientierung etwa bei 5.4 T – 5.7 T auftritt (wie in Abbildung 5.21c zu sehen ist), beschränkte sich die Messung auf diesen Feldbereich.

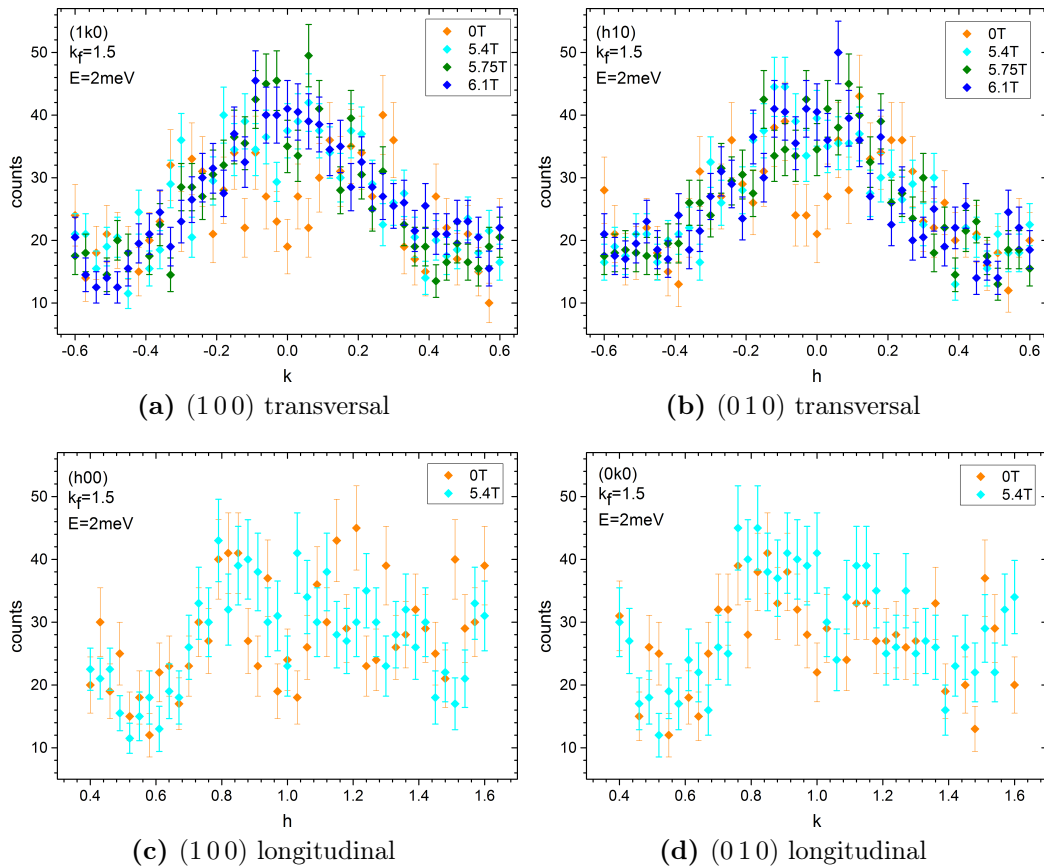
Die Probe wurde zunächst im Strahl zentriert und dann die Blenden optimal eingestellt. Anschließend wurde über die beiden wegen der Raumgruppe verbotenen Reflexe (100) und (010) sowohl longitudinal als auch transversal gescannt. Hierbei wurden 41 Schritte mit einer Schrittbreite von 0.03 gemessen. Dabei wurde in positiver und in negativer Richtung gemessen. Dies bedeutet, dass zum Beispiel bei einer longitudinalen Messung über den (100) h von 0.4 bis 1.6 lief. Die Energie wurde zunächst konstant auf 2 meV mit  $k_f = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  gesetzt. Die transversalen Scans liefen jeweils bei den Magnetfeldern 0 T, 5.4 T, 5.75 T und 6.1 T. Die longitudinalen Scans wurden aus Zeitgründen nur bei 0 T und 5.4 T gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.24 zu sehen. Hierbei sind die transversalen Scans über (100) in Abbildung 5.24a und die über (010) in 5.24b zu sehen. Außerdem sind die longitudinalen Scans über den (100) in Abbildung 5.24c und die über (010) in 5.24d abgebildet. Zwischen den einzelnen Magnetfeldern ist, abgesehen von der 0 T Messung, kein Unterschied zu erkennen. Auch zwischen den beiden Richtungen sieht man auf den ersten Blick keinen Unterschied. Außerdem fällt auf, dass der Untergrund bei den transversalen Scans wesentlich besser ist. Somit sind die Signale deutlicher zu sehen, weshalb sich die folgenden Messungen auf diese konzentrierten. Die transversalen Scans bei den einzelnen Magnetfeldern ( $B = 5.4 \text{ T}$ ,  $5.75 \text{ T}$  und  $6.1 \text{ T}$ ) wurden nun aufsummiert und dann die Differenz zwischen der (100) und der (010) Messung gebildet. Dieses ist in Abbildung 5.25a zu sehen. Außerdem sieht man in 5.25b die Differenz der Messungen über (100) und (010). Auch in dieser näheren Betrachtung ist kein Unterschied zwischen den beiden Richtungen sichtbar.

Deshalb wurde nun die Energie verändert. Mit  $E = 1 \text{ meV}$  und  $E = 0.5 \text{ meV}$  wurden jeweils die transversalen Scans bei den beiden Magnetfeldern 5.4 T und 6.1 T durchgeführt. Bei allen diesen Messungen blieb  $k_f = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ .

In Abbildung 5.26 sieht man die Ergebnisse für 1 meV und in 5.27 die für 0.5 meV. Auch hier ist zwischen den Messungen bei den verschiedenen Feldern kein Unterschied zu erkennen. Bei 1 meV ist zudem bei dieser Darstellung kein Unterschied zwischen den beiden Richtungen zu erkennen während bei 0.5 meV einer sein könnte. Auch hier wurden nun die Scans bei beiden Feldern addiert und die Differenz zwischen den beiden Richtungen gebildet.

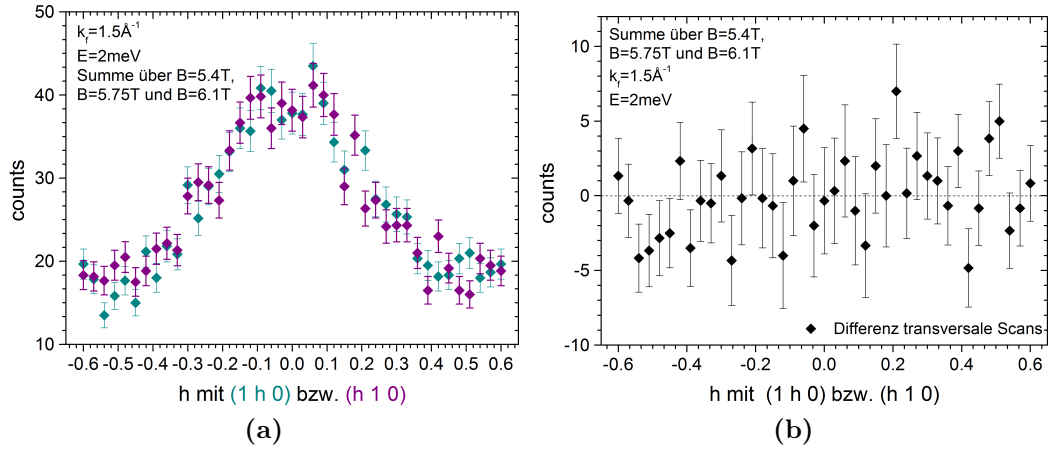
Für 1 meV ist in Abbildung 5.28a die Summe der Messungen bei 5.4 T und 6.1 T zu sehen. Sowohl hier als auch in der Differenz der Scans über (100) und (010) in Abbildung 5.28b ist kein Unterschied zu erkennen.

Die gleichen Darstellungen für 0.5 meV sind in Abbildung 5.29 zu sehen. Hier

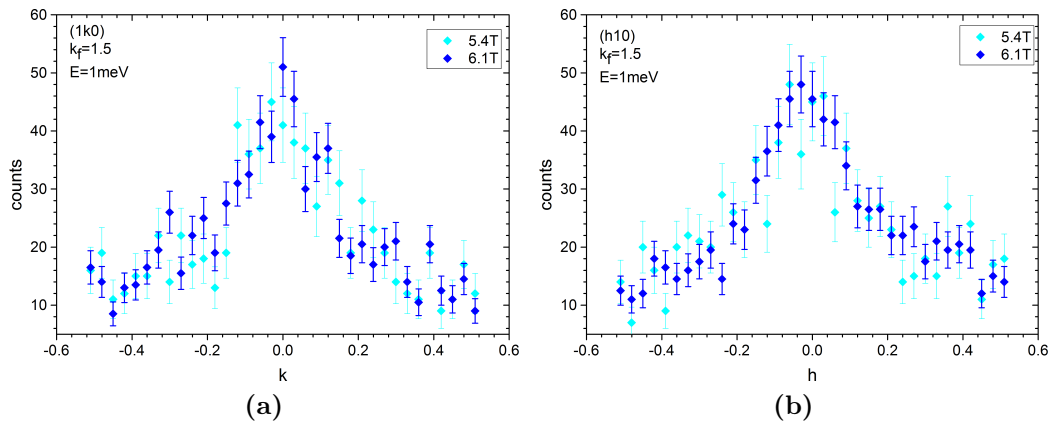


**Abb. 5.24.:** Transversale Scans über (a) (100), (b) (010) und longitudinale Scans über (c) (100) und (d) (010) von  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  bei  $E = 2 \text{ meV}$ ,  $k_f = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  und verschiedenen Magnetfeldern, gemessen am IN14.



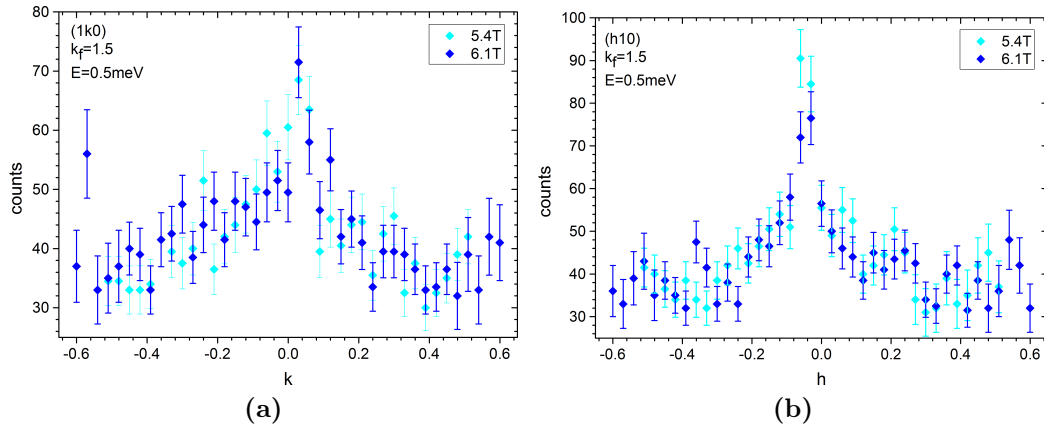


**Abb. 5.25.:** transversale Scans über (100) und (010) von  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  bei  $E = 2 \text{ meV}$  (a) aufsummiert über  $B = 5.4 \text{ T}$ ,  $5.75 \text{ T}$  und  $6.1 \text{ T}$  und (b) deren Differenz, gemessen am IN14

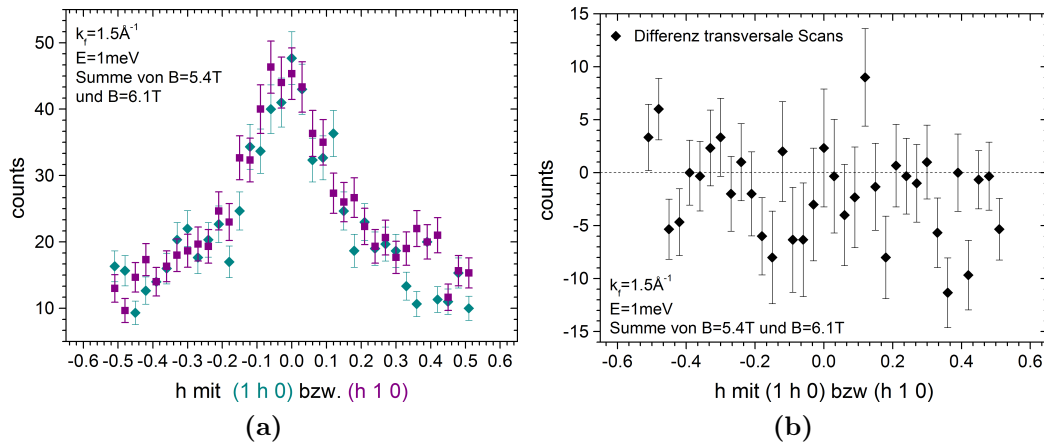


**Abb. 5.26.:** transversale Scans über (a) (100) und (b) (010) von  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  bei  $E = 1 \text{ meV}$ ,  $k_f = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  und verschiedenen Magnetfeldern, gemessen am IN14

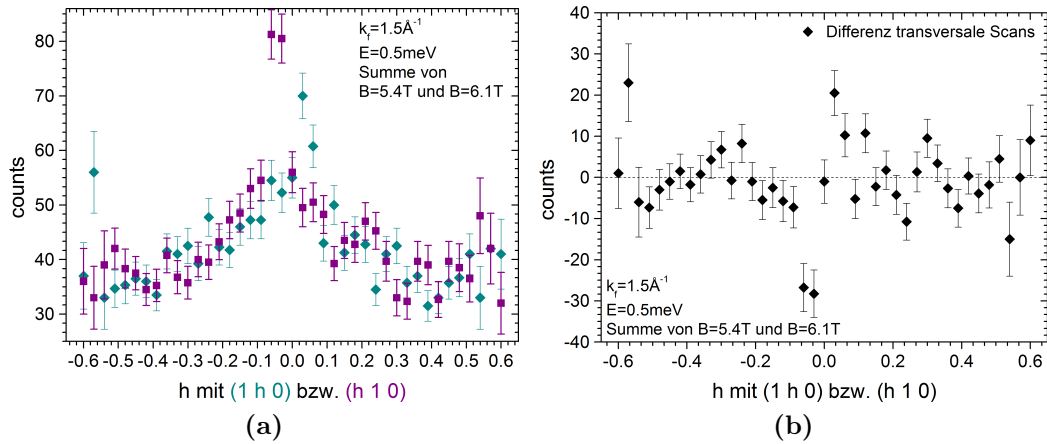




**Abb. 5.27.:** transversale Scans über (a)  $(100)$  und (b)  $(010)$  von  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  bei  $E = 0.5 \text{ meV}$ ,  $k_f = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  und verschiedenen Magnetfeldern, gemessen am IN14



**Abb. 5.28.:** transversale Scans von  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  bei  $E = 1 \text{ meV}$ ,  $k_f = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  (a) Summe über die Scans bei den verschiedenen Magnetfeldern für  $(100)$  und  $(010)$  und (b) die Differenz der beiden Richtungen, gemessen am IN14



**Abb. 5.29.:** transversale Scans von  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  bei  $E = 0.5 \text{ meV}$ ,  $k_f = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  (a) Summe über die Scans bei den verschiedenen Magnetfeldern für  $(100)$  und  $(010)$  und (b) die Differenz der beiden Richtungen, gemessen am IN14

ist zwar schon ein Unterschied zu erkennen, der hat seine Ursache allerdings im elastischen Signal. Hier wird der Bragg-Reflex  $(100)$  beziehungsweise  $(010)$  angeschnitten. Der Unterschied in der Intensität kommt von der Verkippung um die  $(010)$ -Achse.

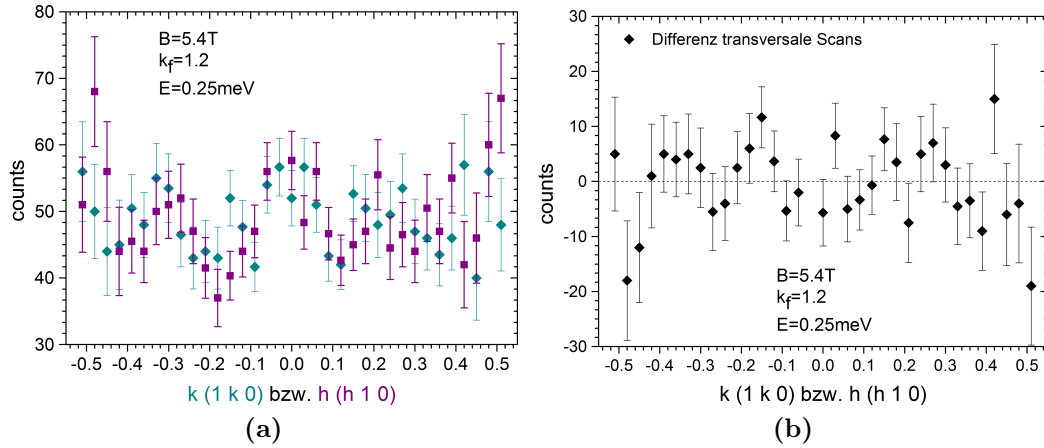
Nun wurde, um bei einer Energie von  $E = 0.25 \text{ meV}$  zu messen,  $k_f = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  gesetzt. Dies war nötig, da bei  $k_f = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  der Untergrund zu hoch war. Es wurde wieder transversal über  $(100)$  und  $(010)$  gescannt. Hierbei wurde ein Magnetfeld von  $5.4 \text{ T}$  gewählt.

In Abbildung 5.30a ist diese Messung zu sehen. Außerdem ist in 5.30b die Differenz der beiden Scans abgebildet. Auch bei dieser Energie ist kein Unterschied zwischen den beiden Richtungen zu sehen.

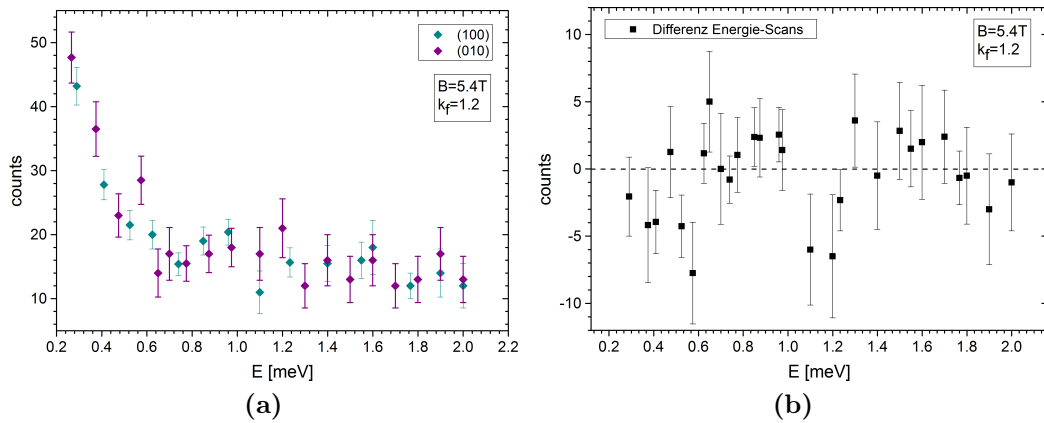
Als letztes wurden noch Scans über die Energie durchgeführt. Hierfür wurde sowohl beim  $(100)$  als auch beim  $(010)$  die Energie zwischen  $0.25 \text{ meV}$  und  $1 \text{ meV}$  in  $0.05 \text{ meV}$  Schritten variiert. Außerdem wurde zwischen  $1 \text{ meV}$  und  $2 \text{ meV}$  in  $0.1 \text{ meV}$  Schritten gemessen. Das Magnetfeld wurde auf  $5.4 \text{ T}$  gesetzt.

Die Ergebnisse finden sich in Abbildung 5.31. Hierbei sind in (a) die Anzahl der detektierten Neutronen in Abhängigkeit von der Energie für die Reflexe  $(100)$  und  $(010)$  zu sehen. Man sieht das erwartete Abfallen mit steigender Energie, da der elastische Anteil verschwindet. Danach ist ein Maximum bei etwa  $1 \text{ meV}$  zu sehen. In (b) ist die Differenz dieser beiden Kurven gezeigt. Auch hier ist kein Unterschied erkennbar.

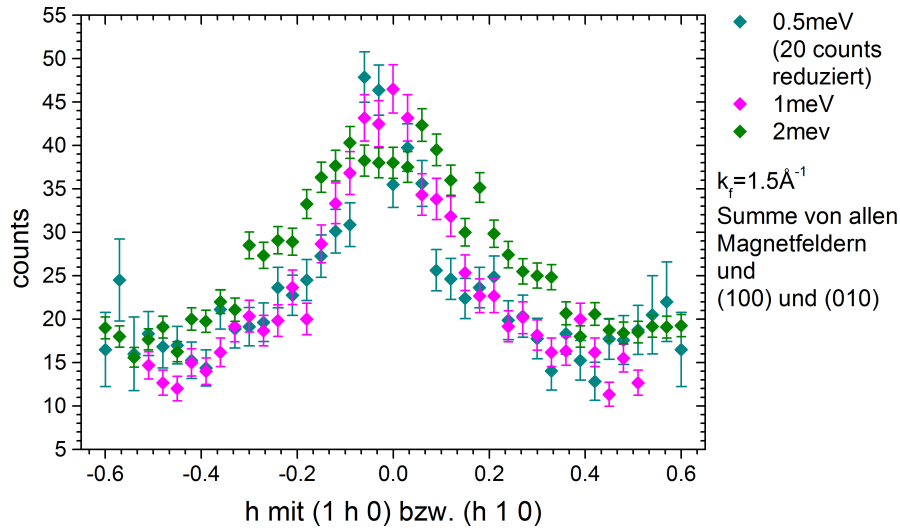
Diese Messungen zeigen also, dass hier kein Unterschied zwischen den Messungen parallel zur  $a$ -Richtung und denen parallel zur  $b$ -Richtung erkennbar ist. Dies entspricht der tetragonalen Beschreibung. Allerdings wurde vermutet, dass in einer



**Abb. 5.30.:** transversale Scans von  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  bei  $E = 0.25 \text{ meV}$ ,  $k_f = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  (a) bei  $B = 5.4 \text{ T}$  für  $(100)$  und  $(010)$  und (b) die Differenz der beiden Richtungen, gemessen am IN14



**Abb. 5.31.:** transversale Scans von  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  bei  $B = 5.4 \text{ T}$  und  $k_f = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$  (a) Energiescans für  $(100)$  und  $(010)$  und (b) die Differenz der beiden Richtungen, gemessen am IN14



**Abb. 5.32.:** Transversale Scans von  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  bei verschiedenen Energien und  $k_f = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Daten wurden über alle gemessenen Magnetfelder und beide Richtungen aufsummiert. Hierbei wurde bei der Messung bei 0.25 meV 30 counts abgezogen, um sie an die anderen Messungen anzupassen. Gemessen wurde am IN14.

möglichen nematischen Phase eine Diskrepanz zwischen diesen Richtungen vorliegen sollte. Um diese These zu bestätigen sollten diese Messungen an  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  Einkristallen durchgeführt werden. Hierbei wäre man sicher, sich in einer nematischen Phase zu befinden und könnte zweifelsfrei sagen, ob diese Diskrepanz in der nematischen Phase vorliegt.

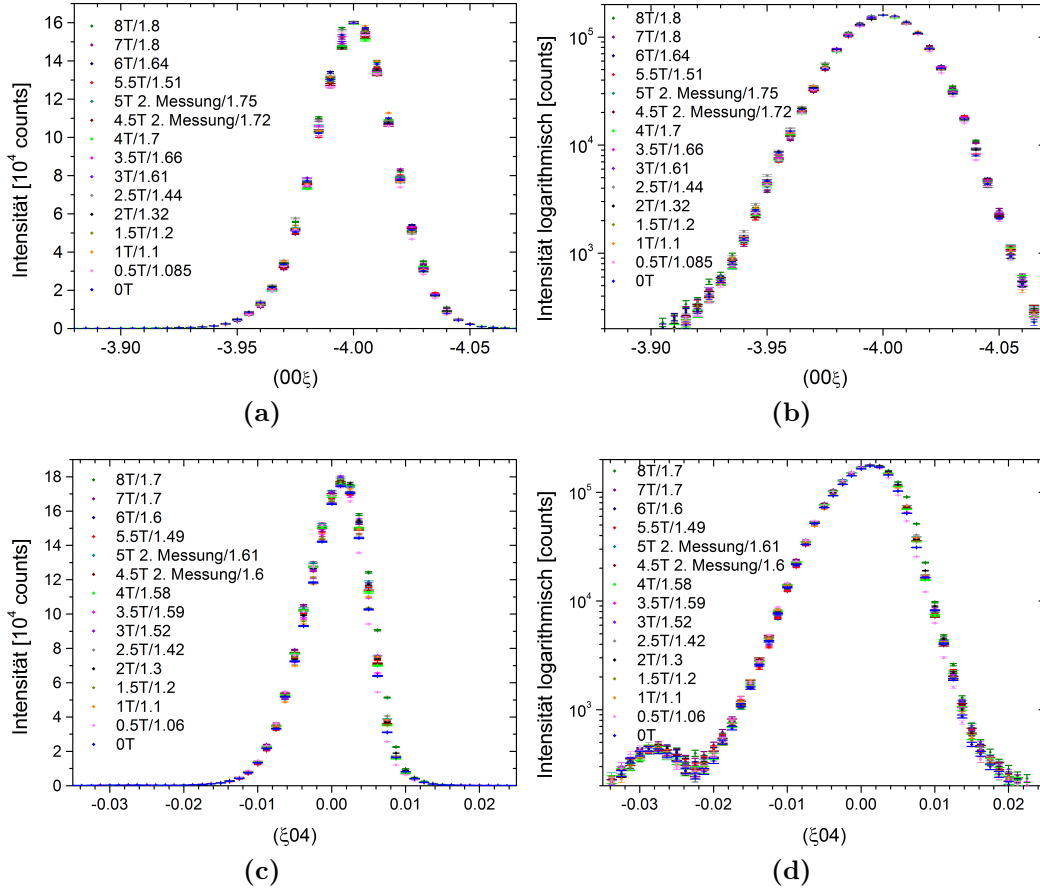
Hier bleibt nun nur noch, die Daten mit einer besseren Statistik zu betrachten. Hierfür wurden die Scans für die jeweilige Energie bei endlichen Magnetfeldern aufsummiert (wie auch schon oben gezeigt). Anschließend wurde die jeweilige Summe der Scans in (100)- und (010)-Richtung gebildet. Außerdem mussten die Scans bei 0.5 meV an die anderen angepasst werden. Hierbei wurde der Untergrund als Richtwert gewählt. Sie musste um 30 counts reduziert werden. Die Messung bei 0.25 meV wurde hier weggelassen, da sie bei einem anderen  $k_f$  gemessen wurde und der Vergleich nicht möglich ist. Die Zusammenfassung der Daten ist in Abbildung 5.32 zu sehen. Hier sieht man, dass die Intensität des Signals mit steigender Energie größer wird. Bei 1 meV hat sie ihr Maximum erreicht. Bei der Messung bei 2 meV nimmt die Intensität des elastischen Signals ab und man kann die beiden Reflexe bei  $Q_1^{IC}$  mit dem Auge erkennen.

Es konnten keine Hinweise auf eine nematische Phase gefunden werden.

## Messung am 4F2

Eine weitere ungeklärte Frage in  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  ist, was die oben erwähnte ferromagnetische Polarisation in einem steigenden Magnetfeld macht. Steffens et al. haben in [118] gezeigt, dass die ferromagnetischen Fluktuationen in hohen Feldern vorkommen und außerdem nicht nur von der Polarisation durch das Feld herrühren. Nun ist noch die Frage was bei steigendem Feld geschieht, es könnten sich zum Beispiel Cluster ausbilden, wie sie von Nakatsuji et al. für  $x = 0.5$  gefunden wurden [109]. Um dies näher zu durchleuchten, wurde eine Messung am 4F2 des LLB (siehe hierzu Abschnitt 3.3.2) gemacht. Hierfür wurden die beiden Einkristalle, die am IN14 verwendet wurden, präpariert. Zunächst wurden sie mithilfe der Laue-Kamera so orientiert, dass bei einem der beiden die (100)- und bei dem anderen die (110)-Richtung vertikal und damit parallel zum Magnetfeld zeigte. Diese wurden dann jeweils in eine Schelle aus Kupfer geklemmt, die wiederum mit der Kupfer-Schraube an einem Halter aus dem gleichen Material geschraubt wurde. Dieser ganze Aufbau wurde dann jeweils auf einen Teller aus Kupfer geschraubt, der in das 4F2 passte. Am LLB wurde dann der Kristall mit der (010)-Richtung parallel zum Feld noch einmal zur Sicherheit am 3T1 nachjustiert. Mit dem 3T1 ist die Orientierung wesentlich genauer möglich als an der Laue-Kamera. Diese Probe wurde anschließend in das 4F2 eingebaut und auf 60 mK abgekühlt. Außerdem wurde der Kristall im Strahl zentriert und die Wiegen und Spalte eingestellt. Gemessen wurde mit einem Beryllium-Filter und  $k_i = k_f = 1.55 \text{ \AA}^{-1}$ . Leider stellte sich heraus, dass an dem Instrument etwas kaputt war, so dass während dem Ändern eines Magnetfeldes plötzliche Intensitätszu- oder abnahmen stattfanden, die ihren Ursprung nicht in der Probe hatten. Hierdurch ging sehr viel Messzeit verloren, so dass nur diese Probe ausgemessen werden konnte und die auch nicht so genau wie gewünscht. Die einzigen verwendbaren Ergebnisse bei konstanter Energie brachten die longitudinalen und transversalen Scans über den  $(00\bar{4})$ -Bragg-Reflex. Dieser wurde gewählt, da er einen relativ geringen Strukturfaktor mit einem relativ großen magnetischen Formfaktor hat. Somit ist es einfacher, den magnetischen Beitrag zu sehen. Hierfür wurde bei verschiedenen Magnetfeldern  $0 \text{ T} \leq B \leq 8 \text{ T}$  beziehungsweise  $h$  variiert. Der metamagnetische Übergang sollte bei etwa 5.5 T liegen, wie in Abbildung 5.21c zu sehen ist. Allerdings traten auch hier Schwankungen in den Intensitäten auf. Dies sieht man auch in den Abbildungen 5.36a und 5.36b. Hier sind die maximalen Intensitäten der gemessenen Peaks unkorrigiert aufgetragen. Man sieht zwar, dass die Intensität mit steigendem Magnetfeld größer wird, es sind aber Schwankungen (besonders bei 5.5 T und 6 T) zu erkennen. Die ferromagnetischen Fluktuationen verursachen keine geordnete Magnetstruktur und somit keine scharfen Reflexe. Sie sorgen für eine diffuse Streuung. Somit kann man sie beobachten, indem man die Peakbreite betrachtet. Verändern sie sich, so ändert sich auch die Breite der Peaks. Aufgrund der Schwankungen in den Intensitäten mussten die Kurven hierfür teilweise an-

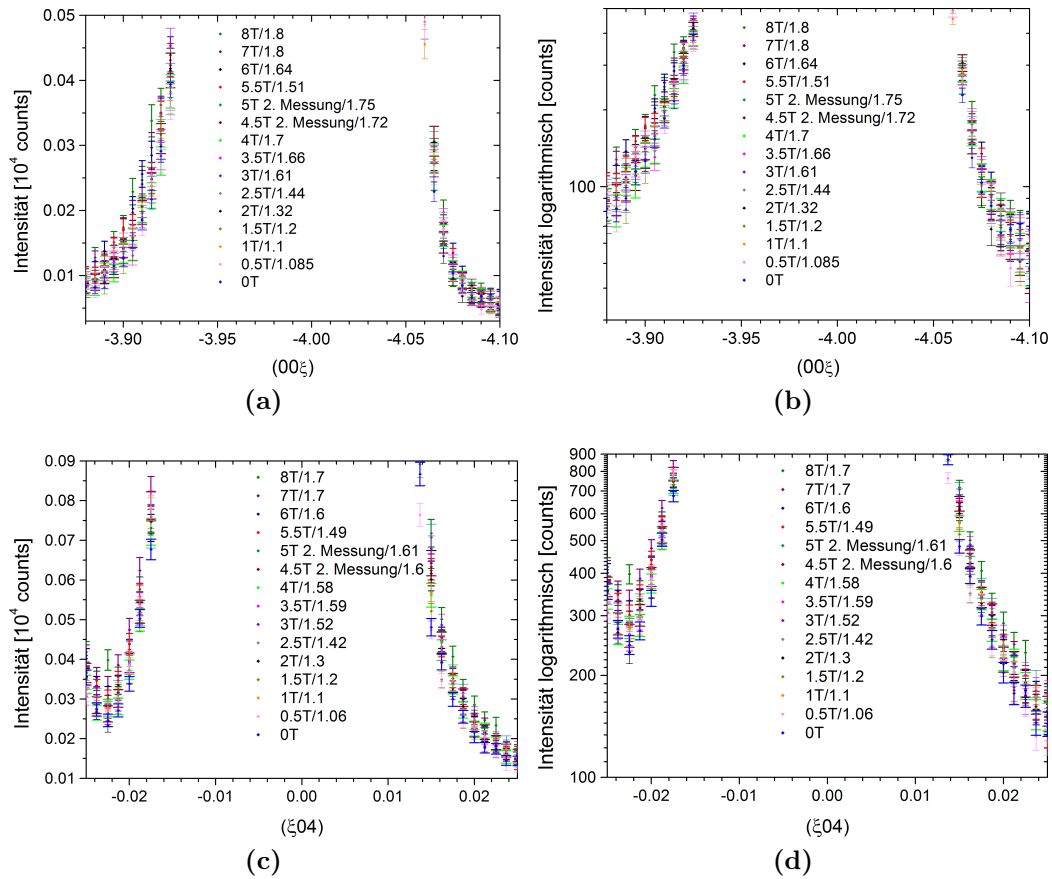
gepasst werden. Die gemessenen Intensitäten wurden auf die bei 0 T gemessene Kurve normiert.



**Abb. 5.33.:** Scans über  $(00\bar{4})$  von  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  für verschiedene Magnetfelder: Einmal longitudinale Scans (a) linear und (b) logarithmisch aufgetragen und außerdem transversale Scans (c) linear und (d) logarithmisch aufgetragen. Hierbei wurden die Kurven auf die 0 T-Kurve normiert (durch den in der Legende stehenden Betrag dividiert). Gemessen wurde am 4F2.

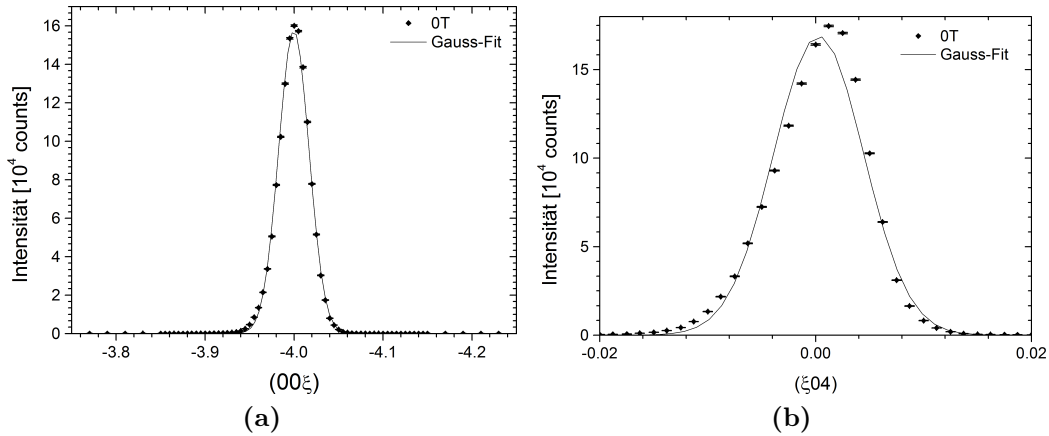
Für die longitudinale Messung sieht man in Abbildung 5.33a die lineare und in 5.33b die logarithmische Auftragung. Die transversale Messung findet sich in Abbildung 5.33c linear und in 5.33d logarithmisch aufgetragen. Um eine Verbreiterung der Peaks sehen zu können, sind in Abbildung 5.34 Ausschnitte dieser Messung zu sehen. Hier kann man eine leichte Verbreiterung mit zunehmendem Magnetfeld erahnen. Um dies deutlicher zu betrachten wurden an die unkorrigierten Messungen Gauß-Kurven angefitet. Hierbei wurde die Gleichung

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-4 \ln 4 \left( \frac{x-x_c}{w} \right)^2}$$



**Abb. 5.34.:** Ausschnitt der Scans über  $(00\bar{4})$  von  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  für verschiedene Magnetfelder: Longitudinale Scans (a) linear und (b) logarithmisch aufgetragen. Transversale Scans (c) linear und (d) logarithmisch aufgetragen. Man sieht hier den Untergrund, es ist eine leichte Verbreiterung der Peaks bei höheren Feldern zu erkennen. Gemessen wurde am 4F2.

verwendet. Als Beispiel für diese Fits sind in Abbildung 5.35 die longitudinale und die transversale Messung bei 0 T zu sehen. Hierbei sind die Symbole die gemessenen Daten und die Linie der Fit. Die maximale Intensität und die Breite der

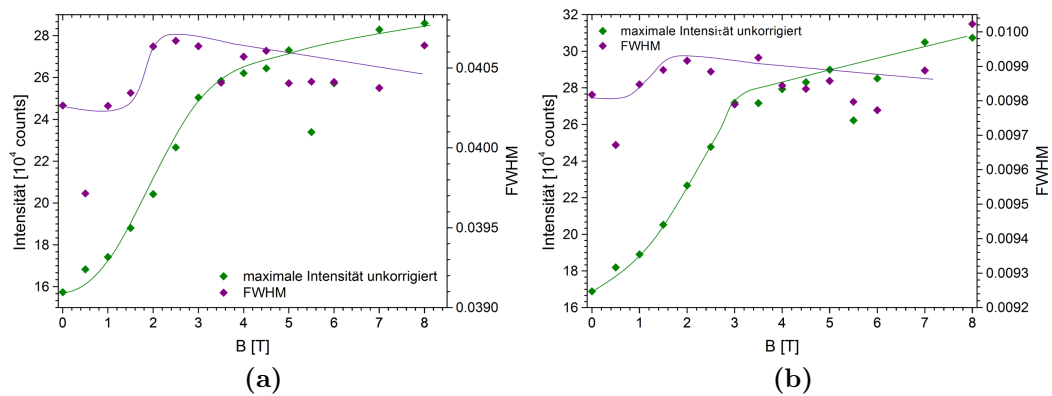


**Abb. 5.35.:** Fit mit der Gauß-Funktion der Scans über  $(00\bar{4})$  von  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  für 0 T. In (a) für den longitudinalen Scan und in (b) für den transversalen. Hierbei sind die Symbole die gemessenen Daten und die Linie der Fit. Gemessen wurde am 4F2.

Peaks (FWHM) sind in 5.36a für die longitudinale und in 5.36b für die transversale Messung zu sehen. Die Linien sind nur zur Verdeutlichung der Kurven gedacht. Man sieht hier, dass die Intensitäten bis etwa 3 T ansteigen. Hier haben diese etwa das 1.7-fache der Intensität bei 0 T. Dieser Anstieg ist für das zusätzliche magnetische Moment viel zu groß. Es wurden flipping ratios bei diesem Bragg-Reflex von  $R = 1.5$  gemessen, der Anstieg würde allerdings ein flipping ratio von etwa 2 bedeuten. Der hohe Anstieg liegt wohl an dem schon erwähnten Fehler des Messgerätes. Danach bleibt die Intensität nahezu konstant. In der Breite der Peaks sieht man allerdings trotz der Schwierigkeiten einen leichten Anstieg bei etwa 2 T. Sie wird bei beiden Messungen (transversal und longitudinal) um etwa 1 % größer und bleibt dann nahezu konstant. Allerdings wird liegt der metamagnetische Übergang bei etwa 5.5 T, der Anstieg findet hier demnach bei niedrigen Feldern als erwartet statt.

Zusammenfassen konnte ein Anstieg der Peakbreite mit steigendem Magnetfeld in  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  gefunden werden, was ein Hinweis auf die Ausbildung von Clustern ist. Allerdings liegt dieser deutlich unter dem metamagnetischen Übergang und ist aufgrund der, durch einen Fehler im Aufbau der 4F2, schwankenden Intensitäten keine hundertprozentig verlässliche Aussage.





**Abb. 5.36.:** Fit mit der Gauß-Funktion der Scans über  $(00\bar{4})$  von  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  für verschiedene Magnetfelder. Aufgetragen sind unkorrigierte Intensitäten und FWHM der (a) longitudinalen und (b) transversalen Messung in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Die Linien sind nur zur Verdeutlichung des Kurvenverlaufs, keine Fits. Gemessen wurde am 4F2.



### 5.3. Zusammenfassung und Ausblick

Zunächst wurde mithilfe von Röntgen-Einkristall-Messungen die Kristallstruktur von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  untersucht. Das Ziel war hier, festzustellen, ob es Änderungen bei den beiden folgenden Übergängen gibt. Bei einer Temperatur von  $T_N = 52\text{ K}$  wird die Verbindung antiferromagnetisch vom Typ A mit den magnetischen Momenten parallel zur  $a$ -Richtung und metallischem Verhalten. Bei  $T_M = 48\text{ K}$  richten sich die Momente entlang der  $b$ -Richtung aus und  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  wird nicht mehr metallisch, allerdings liegt auch keine vollständig isolierende Phase vor. In den Messungen, die S. Price während seiner Diplomarbeit [85] durchgeführt hat, zeigt sich, dass die Gitterkonstanten Änderungen um die 0.1 % beim zweiten Übergang  $T_M$  zeigen. Hier konnten nur geringe Änderungen bei diesem in der Schichtdicke der  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder Doppelschicht gefunden werden. Diese fällt bei  $T_M = 48\text{ K}$  leicht ab, was eine Änderung um etwa 0.3 % bedeutet. Die anderen Strukturparameter zeigen keine Änderungen. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die Yoshida et al. in [87] veröffentlicht haben. Diese sind mit Messungen an polykristallinen Proben erzielt worden. Da die Änderungen in den Gitterkonstanten so gering sind, könnte es allerdings sein, dass sich die Strukturparameter so gering ändern, dass dies innerhalb der Fehlergrenzen nicht zu sehen ist. Hier könnte eine Messung der Kristallstruktur am Synchrotron gemacht werden, da mit diesem präziser gemessen werden kann. Nun wurde noch der Einfluss einer Dotierung mit Titan untersucht. Dabei lag der Fokus auf einer Verbindung mit 10 % Titankonzentration,  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$ . Der erste Übergang verschwindet bei etwa  $x = 0.04$  und die Übergangstemperatur des zweiten Übergangs steigt mit wachsendem Titangehalt. Hier wurde schon in der Diplomarbeit ein Sprung um drei Größenordnungen bei einer Temperatur von etwa 115 K im elektrischen Widerstand gemessen. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Verbindung sowohl parallel als auch senkrecht zur  $c$ -Richtung isolierend. In der Suszeptibilität zeigt sich ein starker Abfall bei dieser Temperatur und ein konstanter Wert bei niedrigen Temperaturen. Außerdem ist hier vor dem Übergang der Wert parallel zur (1 0 0)-Richtung am höchsten, gefolgt von dem parallel zur (1 1 0)-Richtung. Etwas niedriger als dieser ist der Wert, der parallel zur (0 1 0)-Richtung ist. Am niedrigsten ist der mit dem parallel zur (0 0 1)-Richtung angelegten Feld. Nach dem Übergang ist der Wert parallel zur (0 1 0)-Richtung am niedrigsten, ansonsten ist die Abfolge gleich. Der höchste Wert mit einem Feld parallel zur (1 0 0)-Richtung entspricht den Ergebnissen zur Magnetstruktur. Hier wurde herausgefunden, dass die magnetischen Momente antiferromagnetisch vom Typ G ordnen und hauptsächlich entlang der  $b$ -Richtung ausgerichtet sind. Der Absolutwert der Momente konnte in dieser Arbeit nicht korrekt bestimmt werden, er ist im Vergleich zu [90, 93] um einen Faktor vier zu hoch. Das Modell entspricht aber dem, das in diesen beiden Veröffentlichungen gefunden wurde. Dort wurde allerdings gemessen, dass die Suszeptibilität den höchsten Wert mit einem Magnetfeld parallel zur

(100)-Richtung hat. Für die Verbindung  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$  wurden außerdem Einkristall-Messungen für verschiedene Temperaturen durchgeführt. Diese fanden mithilfe von Röntgen-Beugung teilweise schon während der Diplomarbeit statt, wurden aber in dieser Arbeit neu ausgewertet. Außerdem fanden ergänzende Messungen statt, da mithilfe eines neuen Kryostaten tiefere Temperaturen erreicht werden konnten. Zusätzlich wurde eine Messung bei 2 K mit Neutronen durchgeführt. Hierbei wurden Änderungen in einigen Atompositionen bei 115 K gefunden. Außerdem werden die  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder um etwa 1 % flacher. Dies entspricht den von S. Price in [85] gefundenen Änderungen der Gitterkonstanten. Dies bewirkt auch eine Verkleinerung der Dicke der Doppelschicht um etwa 1 %. Der Rotationswinkel der Oktaeder nimmt um etwa 4.5 % beim Übergang zu. Die Änderungen sind also insgesamt größer als in der reinen Verbindung. Eine Änderung der Raumgruppe liegt allerdings nicht vor.

Eine weitere in diesem Kapitel behandelte Verbindung ist  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ . Diese ist interessant, da sie einen ähnlichen metamagnetischen Übergang zeigt wie  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ . In letzterer wurde ein quantenkritischer Endpunkt im Bereich des metamagnetischen Übergangs gefunden. Im Bereich dieses Punktes entsteht eine nematische Phase. Diese ist allerdings noch nicht gut erforscht. Zum Teil liegt dies daran, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, reine Einkristalle von einer Größe herzustellen, die für Neutronenmessungen, mit denen man die Phase besser untersuchen könnte, erforderlich ist. Von  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  gibt es allerdings zwei Einkristalle, die verwendbar sind. Der hier gefundene metamagnetische Übergang zeigt die gleichen makroskopischen Eigenschaften wie der in  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ . In dieser Arbeit wurde nun mithilfe von Messungen an dem Drei-Achsen-Spektrometer IN14 versucht, eine nematische Phase in  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  zu finden. Hierbei wurde über die inkommensurablen magnetischen Reflexe gemessen, um zu sehen, ob es einen Unterschied zwischen der (100)- und der (010)-Richtung zu sehen ist. Hierfür wurde mithilfe der Orientierung eine Vorzugsrichtung geschaffen. Die Probertemperatur wurde auf 50 mK eingestellt. Es wurde kein Unterschied in der beiden Richtungen gefunden. Nun stellt sich die Frage, ob dies daran liegt, dass es keine nematische Phase in der Verbindung gibt. Es gibt allerdings makroskopische Messungen, die die Vermutung nahe legen, dass es in der Verbindung eine nematische Phase gibt. Zum Beispiel wurde eine Anisotropie im elektrischen Widerstand gefunden. Da nicht sicher ist, wo genau diese nematische Phase auftreten würde, ist es möglich, dass diese während der Messung nicht erreicht wurde. Außerdem gibt es noch die Möglichkeit, dass man hier trotz nematischer Phase keine Vorzugsrichtung erkennen kann. Zum Vergleich müsste man diese Messung an  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  durchführen. Dafür werden allerdings größere Einkristalle benötigt. An der gleichen Verbindung wurde versucht, die ferromagnetischen Fluktuationen für unterschiedliche Felder im Bereich des metamagnetischen Überganges zu untersuchen. Hier wurde festgestellt, dass die Breite der gemessenen Peaks bei etwa 2 T um 1 % zunimmt, was ein Hinweis auf die Bildung von Clustern ist. Allerdings liegt dies deutlich unter

dem metamagnetischen Übergang bei etwa 5.5 T.



## 6. Fazit

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Verbindungs-Gruppen untersucht: die Eisen-Arsenid-Supraleiter und die Ruthenate. Beide beinhalten noch nicht vollständig verstandene unkonventionelle Supraleiter.

Bei den Eisen Arsenid-Supraleitern lag der Schwerpunkt hierbei auf der Verbindung  $\text{LiFeAs}$ . Es wurden zwei verschiedene Einkristalle untersucht, einen stöchiometrischen und einen nicht-stöchiometrischen.

Zunächst werden die Messungen am reinen  $\text{LiFeAs}$  vorgestellt. Es wurde mithilfe eines Vier-Kreis-Spektrometers, das mit Neutronen arbeitet, einige Bragg-Reflexe zur Strukturbestimmung detektiert. Hierbei konnte die Kristallstruktur bei den Temperaturen 2 K und 25 K erfolgreich bestimmt werden. Dabei gibt es die Möglichkeit, dass es eine Verunreinigung durch zusätzliche Eisen-Atome auf den Lithium-Plätzen oder einem Zwischengitterplatz geben könnte. Die Fehlerwerte sind für diese drei Strukturen gleich, so dass sich hier keine explizite Aussage darüber treffen lässt. Es wurden keine Strukturübergänge gemessen. Auch Überstrukturreflexe waren nicht sichtbar. Anschließend wurde untersucht, ob sich die Cooper-Paare der supraleitenden Phase dieser Verbindung in einem Singulett- oder Triplett-Zustand bilden. Hierfür wurden flipping ratios verschiedener Bragg-Reflexe bei verschiedenen Temperaturen im Bereich des Überganges bestimmt. Dabei wurde ein äußeres magnetisches Feld von 9 T parallel zu drei verschiedenen Kristallachsen ((1 1 0), (1 0 0) und (0 0 1)) angelegt. Aus den flipping ratios konnte anschließend das magnetische Moment und damit die Spin-Suszeptibilität bestimmt werden. Hierbei war in allen Richtungen ein klarer Abfall beim Übergang sichtbar. Das Verhalten konnte mit der Yoshida-Funktion angefüttet werden, was starke Hinweise auf einen Spin-Singulett-Zustand sind. Die Übergangtemperaturen lagen tiefer als die in der Literatur mit makroskopischen Messungen bestimmten Werte. Dies liegt vermutlich daran, dass die Supraleitung beim Abkühlen zunächst in der äußeren Schicht der Kristalle beginnt, was mit den makroskopischen Methoden bestimmt wurde. Mit der hier angewendeten mikroskopischen Methode kann nur die Temperatur bestimmt werden, unter der der gesamte Kristall supraleitend wird. Mit derselben Methode wurde außerdem die Spindichte bestimmt. Hierfür wurden flipping ratios mehrerer Bragg-Reflexe bei 20 K gemessen. Daraus wurde dann mit zwei verschiedenen Methoden die Spindichte bestimmt. Hierbei liegt die meiste Spindichte bei den Eisen-Atomen. Diese lässt sich am besten Verfeinern, indem das Modell mit mehreren Orbitalen (multipol) verwendet wird. Es wurde eine zusätzliche Spindichte auf dem Zwischengitterplatz (0.25, 0.25, 0.675)

gefunden, die sphärisch ist. Für die Kristallstrukturverfeinerung wäre es sinnvoll, die Gitterkonstanten bis hin zu tiefen Temperaturen genauer zu bestimmen. Hierfür wäre eine Pulvermessung sinnvoll. Außerdem ist trotz aller Hinweise der Mechanismus der Supraleitung noch nicht vollständig geklärt.

Ähnliche Messungen wurden auch an nicht-stöchiometrischem LiFeAs durchgeführt. Das Ziel hierbei war, eine Aussage darüber treffen zu können, ob in der reinen Verbindung ferromagnetische Fluktuationen vorkommen. Für alle Messungen wurde ein Kristall mit nominell (von den Züchtern angegeben) 2% Überschuss an Eisen-Atomen,  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ , verwendet. Auch hier wurden mehrere Bragg-Reflexe mithilfe eines Vier-Kreis-Spektrometers zur Bestimmung der Kristallstruktur detektiert (mit Neutronen). Die Reflexe wurden bei den Temperaturen 10.5 K und 180 K bestimmt. Hieraus konnte die Kristallstruktur erfolgreich bestimmt werden. Die überschüssigen Eisen-Atome befinden sich auf den durch das Defizit an Lithium-Atomen freien Lithium-Plätzen. Hierbei wurde der Eisen-Überschuss auf etwa 4.7% bestimmt. Bei diesen Verbindungen wurde mit makroskopischen Messungen eine magnetische Ordnung unterhalb von etwa 156 K mit einem magnetischen Moment von etwa  $0.09 \mu_B/\text{f.u.}$  gefunden. Um zu untersuchen, ob diese magnetische Ordnung von der induzierten Verunreinigung oder von der LiFeAs-Struktur selber kommt, wurden flipping ratio Messungen durchgeführt. Zunächst wurden die flipping ratios verschiedener Bragg-Reflexe temperatur- und feldabhängig gemessen. Das magnetische Feld wurde dabei parallel zur (100)-Richtung des Kristalls angelegt. Es war ein deutlich höheres flipping ratio (und damit auch magnetisches Moment) als bei der reinen Verbindung messbar. Die temperaturabhängigen Messungen wurden bei 1 T und 9 T durchgeführt. Sie zeigen, dass das magnetische Moment mit sinkender Temperatur kleiner wird und bei einem Feld von 1 T verschwindet es in der Nähe der Néel-Temperatur. Sowohl diese als auch die feldabhängige Messung konnten die makroskopischen Messungen bestätigen. Zusätzlich wurden bei 20 K die flipping ratios mehrere Bragg-Reflexe gemessen, um die Spindichte zu bestimmen. Auch diese Messung wurde mit einem äußeren Magnetfeld von 1 T und 9 T parallel zur (100)-Richtung durchgeführt. Die Spindichte liegt hier hauptsächlich bei den zusätzlichen Eisen-Atomen auf den Lithium-Plätzen bei 1 T und, wie im reinen LiFeAs, für 9 T bei (0.25, 0.25, 0.675). Bei den regulären Eisen-Atomen befindet sich zwar ebenfalls eine Spindichte, diese ist allerdings wesentlich geringer. Beide Dichten lassen sich am besten mit der multipol-Verfeinerung beschreiben. Das hohe magnetische Moment in dieser Verbindung stammt demnach größtenteils von der induzierten Verunreinigung und sitzt nicht in der LiFeAs-Struktur selber. Die Frage nach den ferromagnetischen Fluktuationen ist immer noch nicht vollständig gelöst. In dieser Arbeit wurden allerdings starke Hinweise darauf gefunden. Wie auch beim reinen LiFeAs wäre es sinnvoll, die Gitterkonstanten bis hin zu niedrigen Temperaturen mithilfe einer Pulvermessung genau zu bestimmen.

Für die 1111-Verbindungen  $\text{REFeAsO}$  mit  $\text{RE} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Ce}$  und  $\text{CeFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$



wurden Pulver-Diffraktogramme mit Neutronen aufgenommen. Hierbei wurden die Proben von Raumtemperatur auf 5 K abgekühlt. Bei den undotierten Proben zeigte sich bei etwa 150 K ein struktureller Übergang. Hierbei ändert sich die Raumgruppe von der tetragonalen  $P4/nmm$  in die orthorhombische  $Cmme$ . Die Orthorhombizität beträgt hierbei etwa  $2.5 \times 10^{-3}$  für Praseodym und  $2.85 \times 10^{-3}$  für Neodym und Cer. Die Aufspaltung ist deutlich in den Gitterkonstanten  $a$  und  $b$  und den hauptsächlich von ihnen abhängigen Bindungslängen und dem kleineren Tetraeder-Winkel zu sehen. Bei den Verbindungen mit Praseodym und Cer ein deutlicher Sprung unterhalb von 180 K und ein nahezu konstantes Verhalten unter 150 K zu sehen. Dies ist in der Verbindung mit Cer deutlicher als in der mit Praseodym. In LaFeAsO ist dies noch stärker zu sehen und in NdFeAsO kaum noch wahrnehmbar. Insgesamt sind bei den drei hier gemessenen Verbindungen unterhalb von etwa 180 K, wie auch schon in LaFeAsO gemessen wurde, Vorläufer des Überganges erkennbar. Die Deutlichkeit ist mit Lanthan am stärksten und nimmt über Cer und Praseodym nach Neodym ab. Die mit Fluor-Atomen dotierte Verbindung  $CeFeAsO_{0.92}F_{0.08}$  zeigt keinen strukturellen Übergang beim Abkühlen. Auch das Auftreten der Supraleitung unterhalb von 30 K hat keinen Einfluss auf die Kristallstruktur.

Bei den Ruthenaten wurden zwei verschiedene Verbindungen untersucht: das doppelt-geschichtete  $Ca_3Ru_2O_7$  und das einfach-geschichtete  $Ca_{1.8}Sr_{0.2}RuO_4$ . Zunächst wurde mithilfe von Röntgen-Einkristall-Messungen die Kristallstruktur von  $Ca_3Ru_2O_7$  untersucht. Das Ziel war hier, festzustellen, ob es Änderungen bei den beiden folgenden Übergängen gibt. Bei einer Temperatur von  $T_N = 52$  K wird die Verbindung antiferromagnetisch vom Typ A mit den magnetischen Momenten parallel zur  $a$ -Richtung und metallischem Verhalten. Bei  $T_M = 48$  K richten sich die Momente entlang der  $b$ -Richtung aus und  $Ca_3Ru_2O_7$  wird nicht mehr metallisch, allerdings liegt auch keine vollständig isolierende Phase vor. In den Messungen, die S. Price während seiner Diplomarbeit [85] durchgeführt hat, zeigt sich, dass die Gitterkonstanten Änderungen um die 0.1 % beim zweiten Übergang  $T_M$  zeigen. Hier konnten nur geringe Änderungen bei diesem in der Schichtdicke der  $RuO_6$ -Oktaeder Doppelschicht gefunden werden. Diese fällt bei  $T_M = 48$  K leicht ab, was eine Änderung um etwa 0.3 % bedeutet. Die anderen Strukturparameter zeigen keine Änderungen. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die Yoshida et al. in [87] veröffentlicht haben. Diese sind mit Messungen an polykristallinen Proben erzielt worden. Da die Änderungen in den Gitterkonstanten so gering sind, könnte es allerdings sein, dass sich die Strukturparameter so gering ändern, dass dies innerhalb der Fehlergrenzen nicht zu sehen ist. Hier könnte eine Messung der Kristallstruktur am Synchrotron gemacht werden, da mit diesem präziser gemessen werden kann. Nun wurde noch der Einfluss einer Dotierung mit Titan untersucht. Dabei lag der Fokus auf einer Verbindung mit 10 % Titankonzentration,  $Ca_3(Ru_{0.9}Ti_{0.1})_2O_7$ . Der erste Übergang verschwindet

bei etwa  $x = 0.04$  und die Übergangstemperatur des zweiten Übergangs steigt mit wachsendem Titangehalt. Hier wurde schon in der Diplomarbeit ein Sprung um drei Größenordnungen bei einer Temperatur von etwa 115 K im elektrischen Widerstand gemessen. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Verbindung sowohl parallel als auch senkrecht zur  $c$ -Richtung isolierend. In der Suszeptibilität zeigt sich ein starker Abfall bei dieser Temperatur und ein konstanter Wert bei niedrigen Temperaturen. Außerdem ist hier vor dem Übergang der Wert parallel zur (100)-Richtung am höchsten, gefolgt von dem parallel zur (110)-Richtung. Etwas niedriger als dieser ist der Wert, der parallel zur (010)-Richtung ist. Am niedrigsten ist der mit dem parallel zur (001)-Richtung angelegten Feld. Nach dem Übergang ist der Wert parallel zur (010)-Richtung am niedrigsten, ansonsten ist die Abfolge gleich. Der höchste Wert mit einem Feld parallel zur (100)-Richtung entspricht den Ergebnissen zur Magnetstruktur. Hier wurde herausgefunden, dass die magnetischen Momente antiferromagnetisch vom Typ G ordnen und hauptsächlich entlang der  $b$ -Richtung ausgerichtet sind. Der Absolutwert der Momente konnte in dieser Arbeit nicht korrekt bestimmt werden, er ist im Vergleich zu [90, 93] um einen Faktor vier zu hoch. Das Modell entspricht aber dem, das in diesen beiden Veröffentlichungen gefunden wurde. Dort wurde allerdings gemessen, dass die Suszeptibilität den höchsten Wert mit einem Magnetfeld parallel zur (100)-Richtung hat. Für die Verbindung  $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$  wurden außerdem Einkristall-Messungen für verschiedene Temperaturen durchgeführt. Diese fanden mithilfe von Röntgen-Beugung teilweise schon während der Diplomarbeit statt, wurden aber in dieser Arbeit neu ausgewertet. Außerdem fanden ergänzende Messungen statt, da mithilfe eines neuen Kryostaten tiefere Temperaturen erreicht werden konnten. Zusätzlich wurde eine Messung bei 2 K mit Neutronen durchgeführt. Hierbei wurden Änderungen in einigen Atompositionen bei 115 K gefunden. Außerdem werden die  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder um etwa 1 % flacher. Dies entspricht den von S. Price in [85] gefundenen Änderungen der Gitterkonstanten. Dies bewirkt auch eine Verkleinerung der Dicke der Doppelschicht um etwa 1 %. Der Rotationswinkel der Oktaeder nimmt um etwa 4.5 % beim Übergang zu. Die Änderungen sind also insgesamt größer als in der reinen Verbindung. Eine Änderung der Raumgruppe liegt allerdings nicht vor.

Eine weitere in diesem Kapitel behandelte Verbindung ist  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ . Diese ist interessant, da sie einen ähnlichen metamagnetischen Übergang zeigt wie  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ . In letzterer wurde ein quantenkritischer Endpunkt im Bereich des metamagnetischen Übergangs gefunden. Im Bereich dieses Punktes entsteht eine nematische Phase. Diese ist allerdings noch nicht gut erforscht. Zum Teil liegt dies daran, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, reine Einkristalle von einer Größe herzustellen, die für Neutronenmessungen, mit denen man die Phase besser untersuchen könnte, erforderlich ist. Von  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  gibt es allerdings zwei Einkristalle, die verwendbar sind. Der hier gefundene metamagnetische Übergang zeigt die gleichen makroskopischen Eigenschaften wie der in  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ . In dieser Arbeit

---

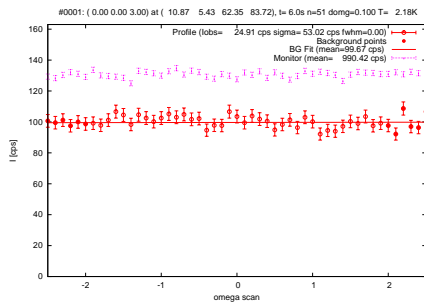
wurde nun mithilfe von Messungen an dem Drei-Achsen-Spektrometer IN14 versucht, eine nematische Phase in  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  zu finden. Hierbei wurde über die inkommensurablen magnetischen Reflexe gemessen, um zu sehen, ob es einen Unterschied zwischen der (1 0 0)- und der (0 1 0)-Richtung zu sehen ist. Hierfür wurde mithilfe der Orientierung eine Vorzugsrichtung geschaffen. Die Proben temperatur wurde auf 50 mK eingestellt. Es wurde kein Unterschied in der beiden Richtungen gefunden. Nun stellt sich die Frage, ob dies daran liegt, dass es keine nematische Phase in der Verbindung gibt. Es gibt allerdings makroskopische Messungen, die die Vermutung nahe legen, dass es in der Verbindung eine nematische Phase gibt. Zum Beispiel wurde eine Anisotropie im elektrischen Widerstand gefunden. Da nicht sicher ist, wo genau diese nematische Phase auftreten würde, ist es möglich, dass diese während der Messung nicht erreicht wurde. Außerdem gibt es noch die Möglichkeit, dass man hier trotz nematischer Phase keine Vorzugsrichtung erkennen kann. Zum Vergleich müsste man diese Messung an  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  durchführen. Dafür werden allerdings größere Einkristalle benötigt. An der gleichen Verbindung wurde versucht, die ferromagnetischen Fluktuationen für unterschiedliche Felder im Bereich des metamagnetischen Überganges zu untersuchen. Hier wurde festgestellt, dass die Breite der gemessenen Peaks bei etwa 2 T um 1 % zunimmt, was ein Hinweis auf die Bildung von Clustern ist. Allerdings liegt dies deutlich unter dem metamagnetischen Übergang bei etwa 5.5 T.



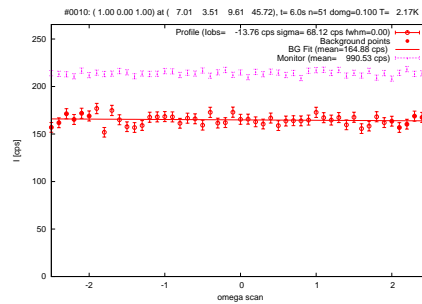
# Anhang A.

## Überstruktur-Reflexe von LiFeAs

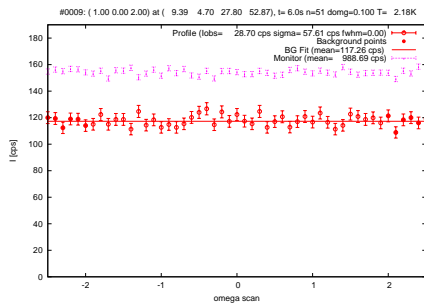
Während der Strukturmessung von LiFeAs am HEIDI (siehe Abschnitt 4.2.1) wurde auch nach Überstruktur-Reflexen gesucht. In diesem Anhang finden sich alle gemessenen Reflexe mit halbzahligem ( $hkl$ ).



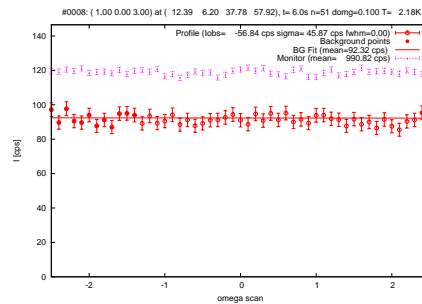
(a) (001.5)



(b) (0.510.5)

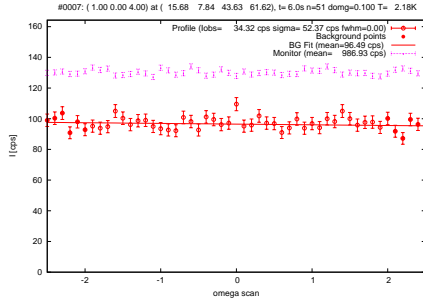


(c) (0.501)

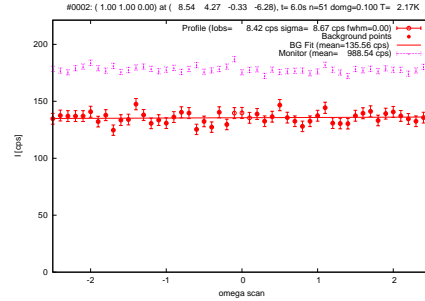


(d) (0.501.5)

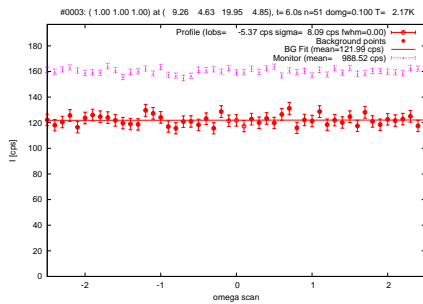
**Abb. A.1.:** (a) (001.5) (in der doppelten Einheitszelle (003)), (b) (1.501.5) (in der doppelten Einheitszelle (101)), (c) (0.501) (in der doppelten Einheitszelle (102)) und (d) (0.501.5) (in der doppelten Einheitszelle (103))



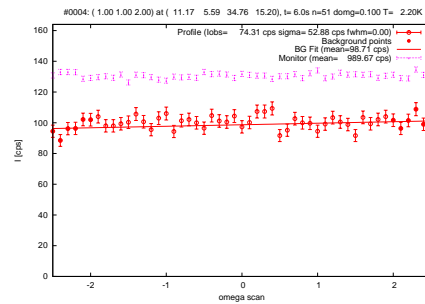
(a) (0.5 0 2)



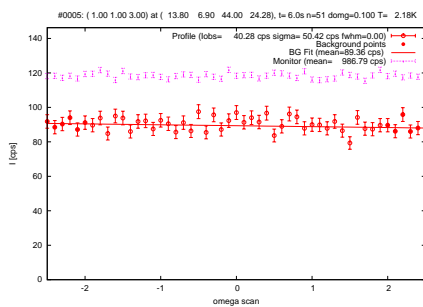
(b) (0.5 0.5 0)



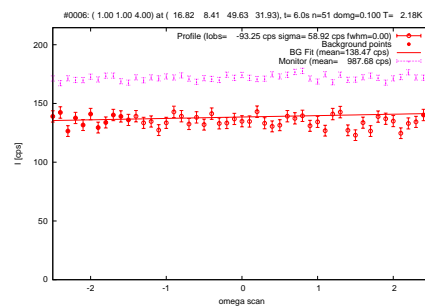
(c) (0.5 0.5 0.5)



(d) (0.5 0.5 1)

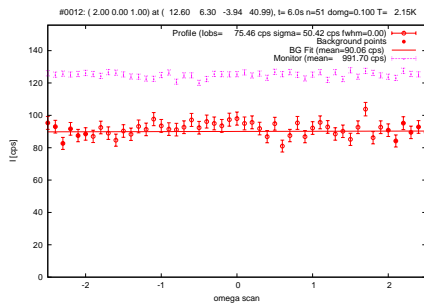


(e) (0.5 0.5 0.5)

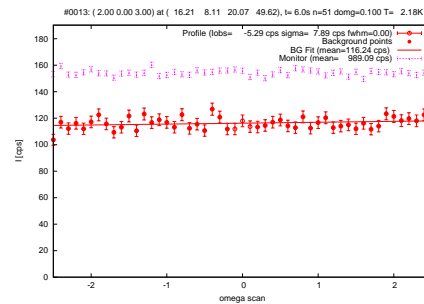


(f) (0.5 0.5 1)

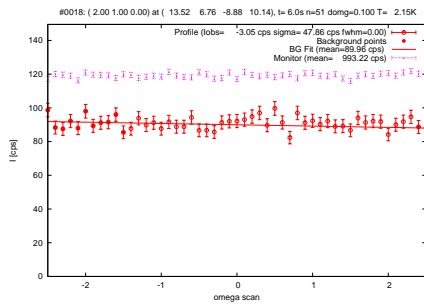
**Abb. A.2.:** (a) (0.5 0 2) (in der doppelten Einheitszelle (1 0 4)), (b) (0.5 0.5 0) (in der doppelten Einheitszelle (1 1 0)), (c) (0.5 0.5 0.5) (in der doppelten Einheitszelle (1 1 1)), (d) (0.5 0.5 1) (in der doppelten Einheitszelle (1 1 2)), (e) (0.5 0.5 1.5) (in der doppelten Einheitszelle (1 1 3)) und (f) (0.5 0.5 2) (in der doppelten Einheitszelle (1 1 4))



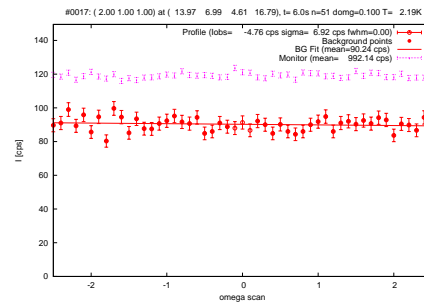
(a) (100.5)



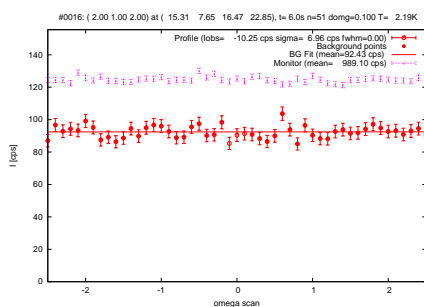
(b) (101.5)



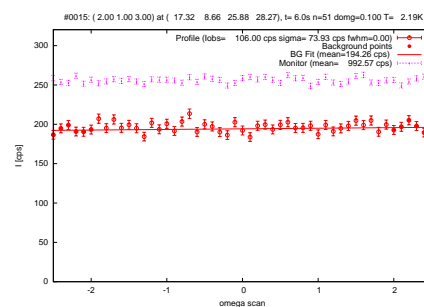
(c) (10.50)



(d) (10.50.5)

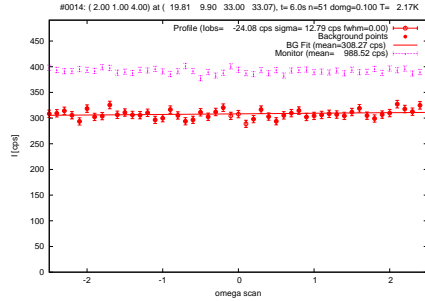


(e) (10.51)

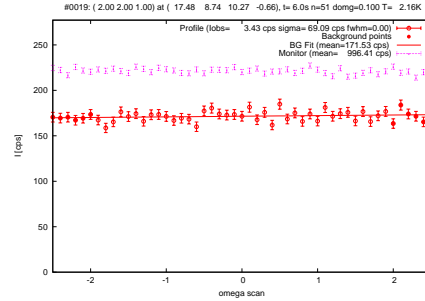


(f) (10.51.5)

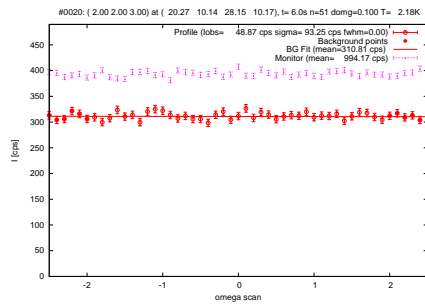
**Abb. A.3.:** (a) (100.5) (in der doppelten Einheitszelle (201)), (b) (101.5) (in der doppelten Einheitszelle (203)), (c) (10.50) (in der doppelten Einheitszelle (210)), (d) (10.50.5) (in der doppelten Einheitszelle (211)), (e) (10.51) (in der doppelten Einheitszelle (212)) und (f) (10.51.5) (in der doppelten Einheitszelle (213))



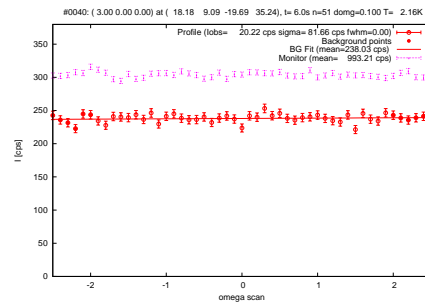
(a) (10.52)



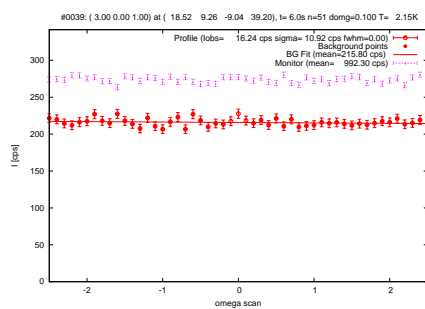
(b) (110.5)



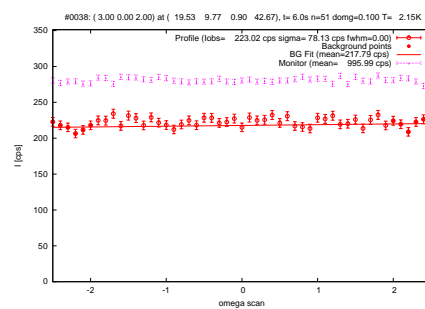
(c) (111.5)



(d) (1.500)



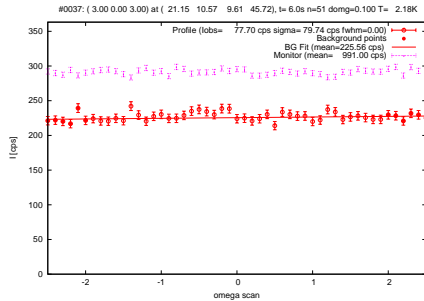
(e) (1.500.5)



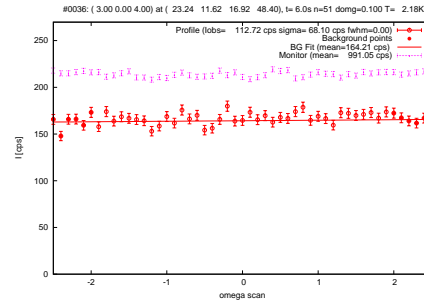
(f) (1.501)

**Abb. A.4.:** (a) (10.52) (in der doppelten Einheitszelle (214)), (b) (110.5) (in der doppelten Einheitszelle (221)), (c) (111.5) (in der doppelten Einheitszelle (223)), (d) (1.500) (in der doppelten Einheitszelle (300)), (e) (1.500.5) (in der doppelten Einheitszelle (301)) und (f) (1.501) (in der doppelten Einheitszelle (302))

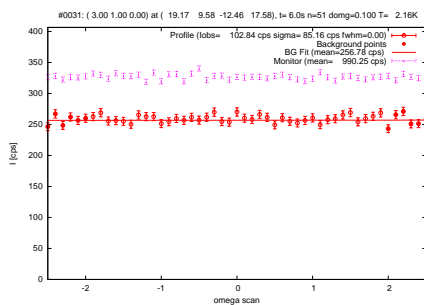




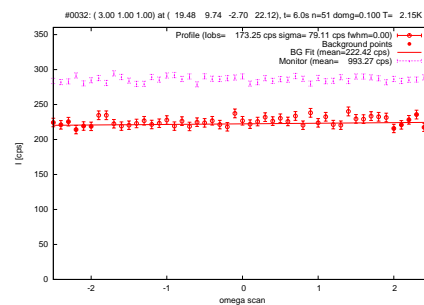
(a) (1.501.5)



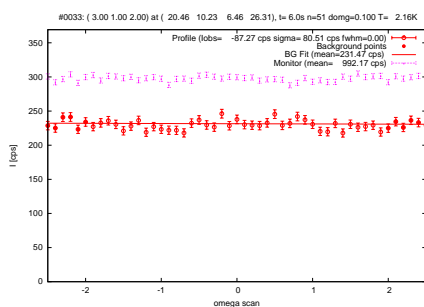
(b) (1.502)



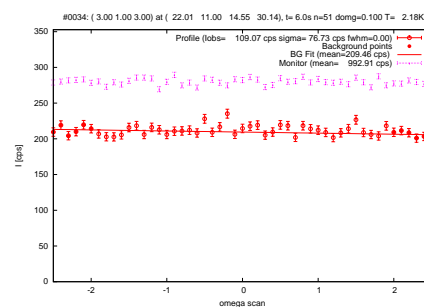
(c) (1.50.50)



(d) (1.50.50.5)

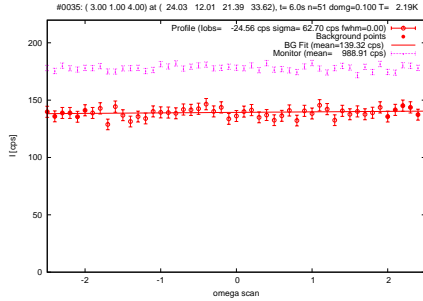


(e) (1.50.51)

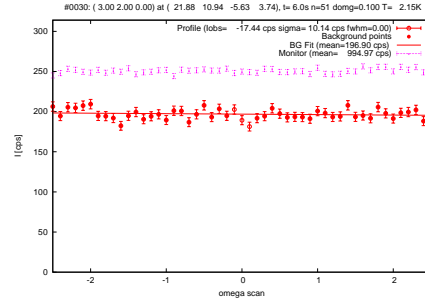


(f) (1.50.51.5)

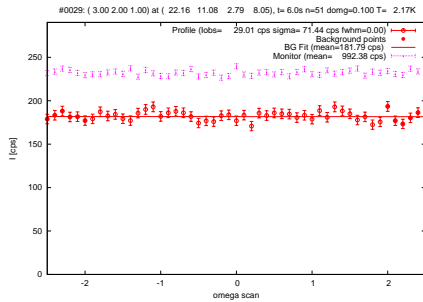
**Abb. A.5.:** (a) (1.501.5) (in der doppelten Einheitszelle (303)), (b) (1.502) (in der doppelten Einheitszelle (304)), (c) (1.50.50) (in der doppelten Einheitszelle (310)), (d) (1.50.50.5) (in der doppelten Einheitszelle (311)), (e) (1.50.51) (in der doppelten Einheitszelle (312)) und (f) (1.50.51.5) (in der doppelten Einheitszelle (313))



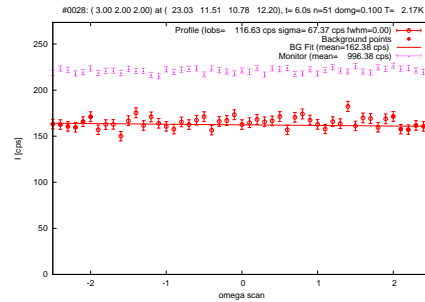
(a) (1.5 0.5 2)



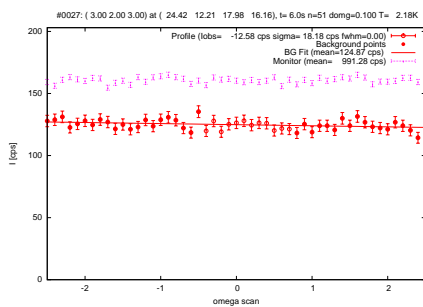
(b) (1.5 1 0)



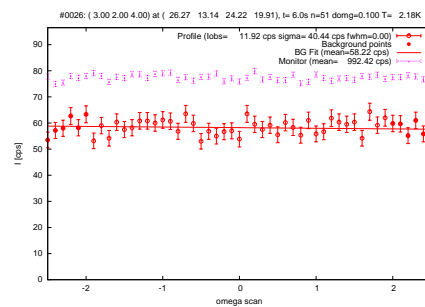
(c) (1.5 1 0.5)



(d) (1.5 1 1)

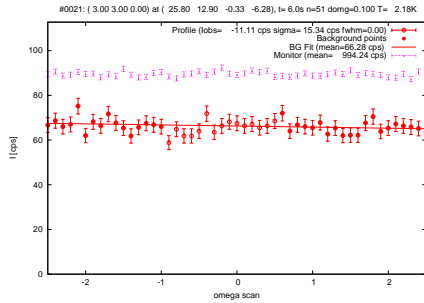


(e) (1.5 1 1.5)

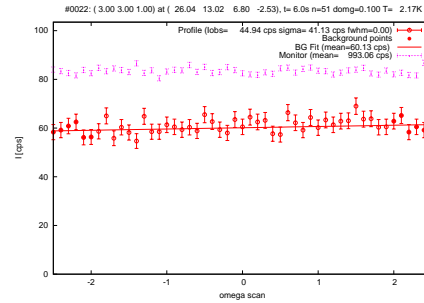


(f) (1.5 1 2)

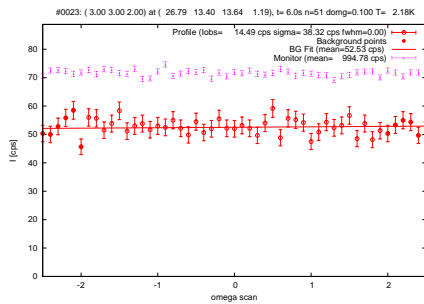
**Abb. A.6.:** (a) (1.5 0.5 2) (in der doppelten Einheitszelle (3 1 4)), (b) (1.5 1 0) (in der doppelten Einheitszelle (3 2 0)), (c) (1.5 1 0.5) (in der doppelten Einheitszelle (3 2 1)), (d) (1.5 1 1) (in der doppelten Einheitszelle (3 2 2)), (e) (1.5 1 1.5) (in der doppelten Einheitszelle (3 2 3)) und (f) (1.5 1 2) (in der doppelten Einheitszelle (3 2 4))



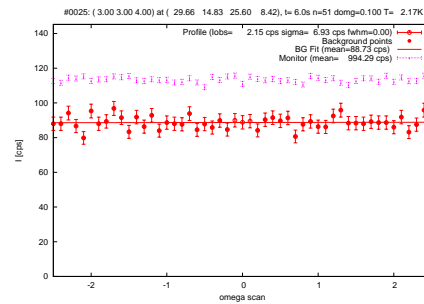
(a) (1.5 1.5 0)



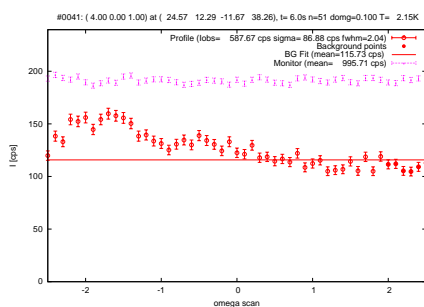
(b) (1.5 1.5 0.5)



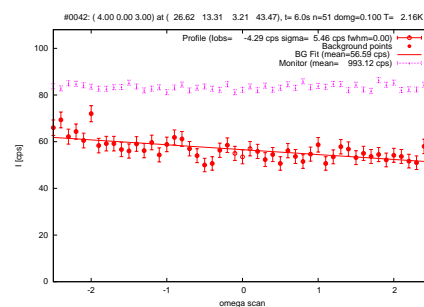
(c) (1.5 1.5 1)



(d) (1.5 1.5 2)

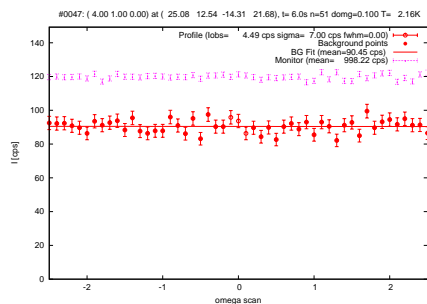


(e) (2 0 0.5)

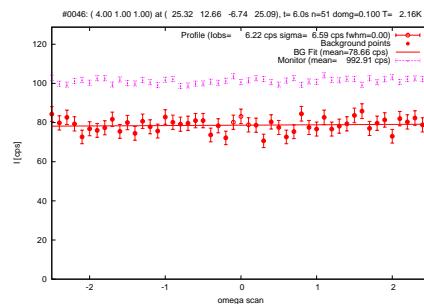


(f) (2 0 1.5)

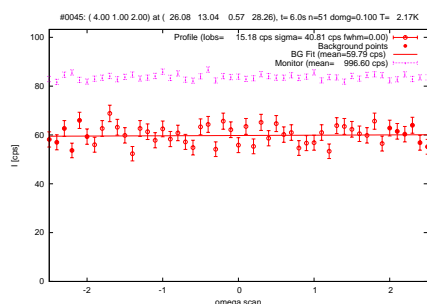
**Abb. A.7.:** (a) (1.5 1.5 0) (in der doppelten Einheitszelle (3 3 0)), (b) (1.5 1.5 0.5) (in der doppelten Einheitszelle (3 3 1)), (c) (1.5 1.5 1) (in der doppelten Einheitszelle (3 3 2)), (d) (1.5 1.5 2) (in der doppelten Einheitszelle (3 3 4)), (e) (2 0 0.5) (in der doppelten Einheitszelle (4 0 1)) und (f) (2 0 1.5) (in der doppelten Einheitszelle (4 0 3))



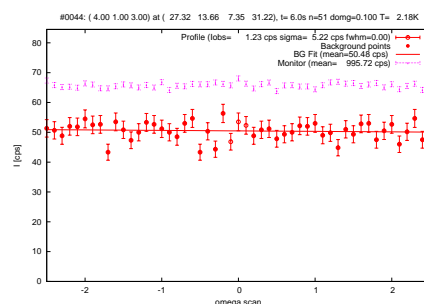
(a) (20.50)



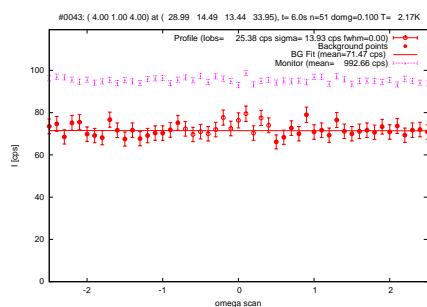
(b) (20.50.5)



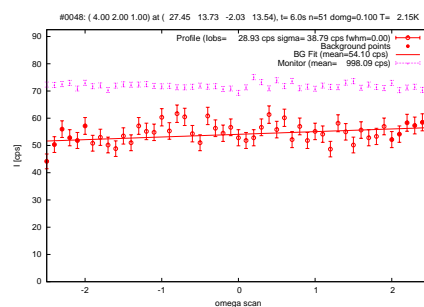
(c) (20.51)



(d) (20.51.5)

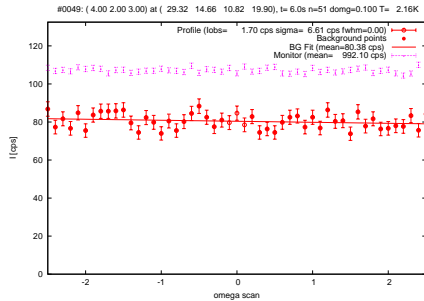


(e) (20.52)

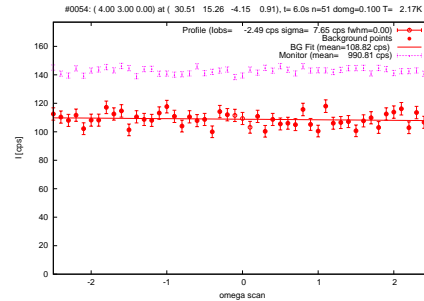


(f) (210.5)

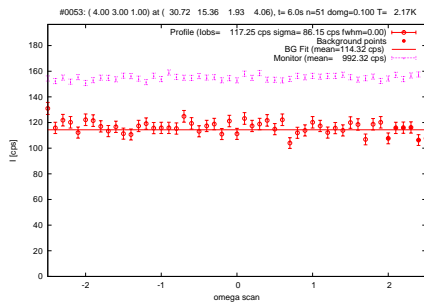
**Abb. A.8.:** (a) (20.50) (in der doppelten Einheitszelle (410)), (b) (20.50.5) (in der doppelten Einheitszelle (411)), (c) (20.51) (in der doppelten Einheitszelle (412)), (d) (20.51.5) (in der doppelten Einheitszelle (413)), (e) (20.52) (in der doppelten Einheitszelle (414)) und (f) (210.5) (in der doppelten Einheitszelle (421))



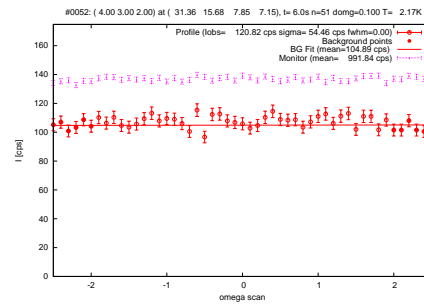
(a) (2 1 1.5)



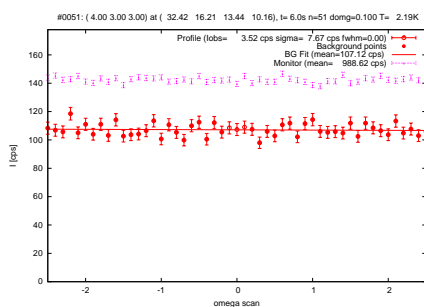
(b) (2 1.5 0)



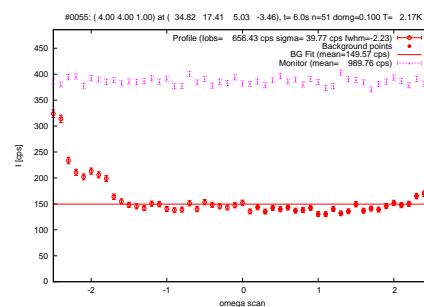
(c) (2 1.5 0.5)



(d) (2 1.5 1)



(e) (2 1.5 1.5)



(f) (2 2 0.5)

**Abb. A.9.:** (a) (2 1 1.5) (in der doppelten Einheitszelle (4 2 3)), (b) (2 1.5 0) (in der doppelten Einheitszelle (4 3 0)), (c) (2 1.5 0.5) (in der doppelten Einheitszelle (4 3 1)), (d) (2 1.5 1) (in der doppelten Einheitszelle (4 3 2)), (e) (2 1.5 1.5) (in der doppelten Einheitszelle (4 3 3)) und (f) (2 2 0.5) (in der doppelten Einheitszelle (4 4 1))

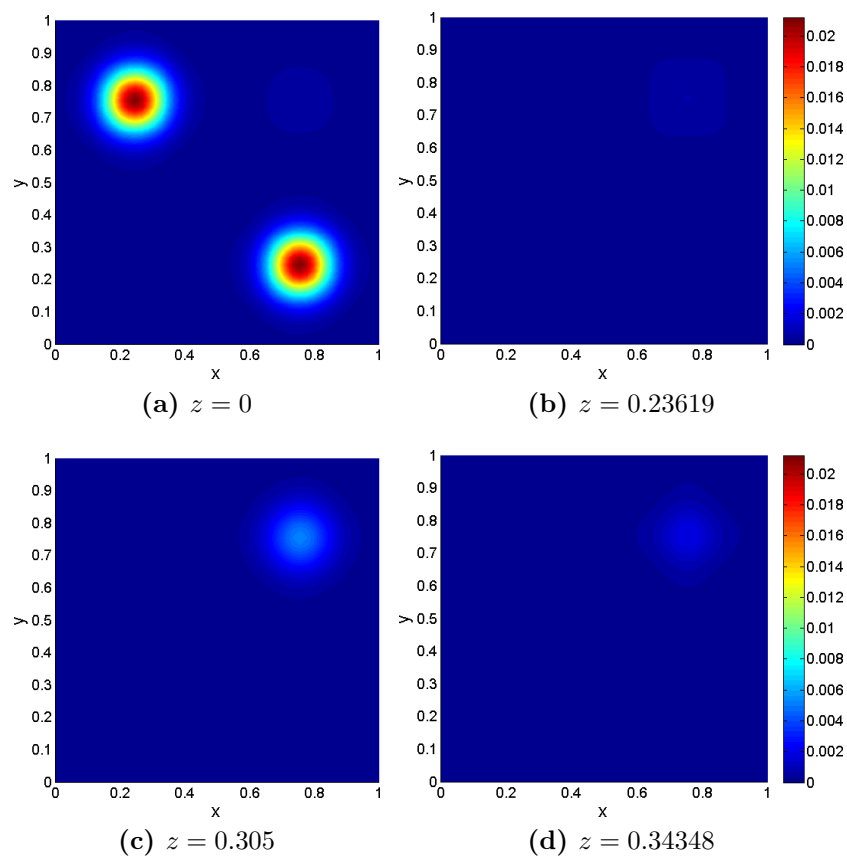


# Anhang B.

## Spindichte von LiFeAs

### Maximum-Entropie-Methode

In diesem Anhang werden die Berechnungen zur Spindichte mit Hilfe der Maximum-Entropie-Methode ergänzt.

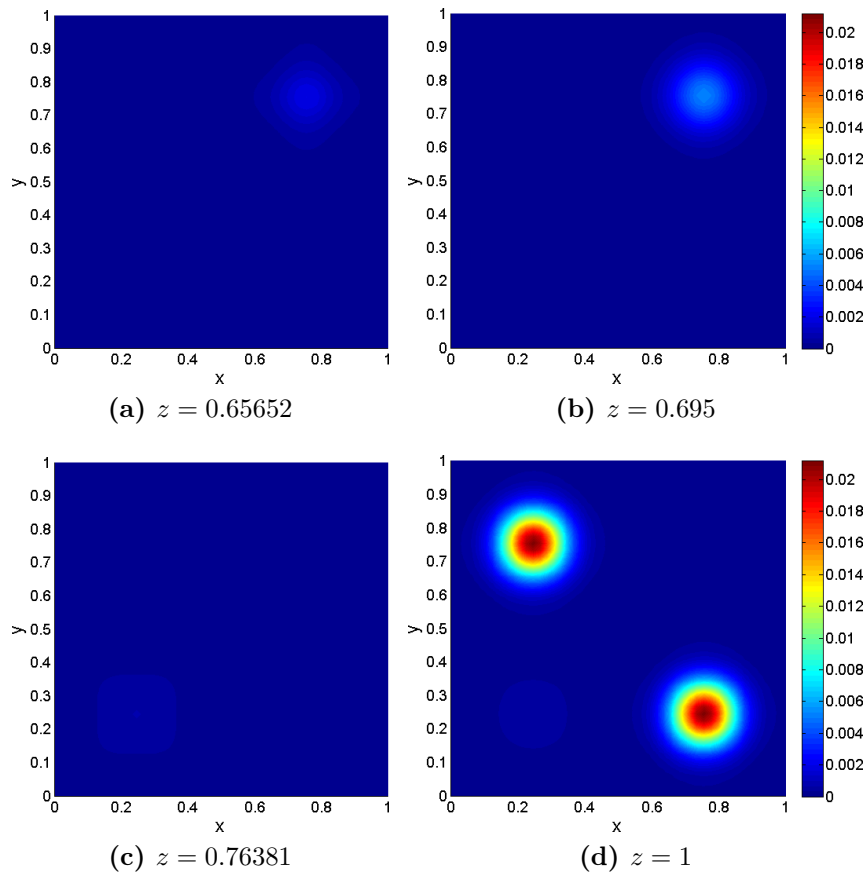


**Abb. B.1.:** Spindichte von LiFeAs in der  $xy$ -plane für verschiedene Werte von  $z$  für die Atome (a) Fe, (b) As, (c) zusätzliche Spindichte und (d) Li, gemessen am D3

$(hkl)$	$R$	$F_M [\mu_B/EZ]$
(200)	1.0038(3)	-0.0108(6)
(400)	1.0006(14)	0.0008(47)
(001)	1.0048(5)	-0.0115(11)
(101)	0.9974(5)	0.0043(8)
(201)	1.0034(3)	0.0082(7)
(301)	0.9990(7)	-0.0019(24)
(401)	1.0021(12)	-0.0058(35)
(111)	1.0044(6)	-0.0101(11)
(211)	0.9984(5)	-0.0033(117)
(311)	1.0020(11)	0.0029(16)
(002)	1.0128(10)	0.0123(9)
(202)	1.0082(12)	-0.0079(11)
(112)	1.0022(3)	0.0087(10)
(312)	1.0012(6)	-0.0035(17)
(003)	1.0111(8)	-0.0060(4)
(103)	0.9992(8)	-0.0008(8)
(203)	1.0064(9)	0.0031(8)
(403)	1.0046(33)	-0.0023(28)
(113)	1.0019(4)	-0.0075(17)
(313)	1.0017(6)	0.0057(19)
(004)	1.0023(3)	0.0063(8)
(204)	1.0016(4)	-0.0043(11)
(404)	0.9991(6)	-0.0033(20)
(005)	1.0015(7)	-0.0049(21)
(205)	1.0007(9)	0.0023(29)
(115)	1.0034(6)	-0.0014(7)
(207)	1.0041(20)	0.0034(16)

**Tab. B.1.:** gemessene flipping ratios und  $F_M$  in  $[\mu_B/EZ]$  von LiFeAs

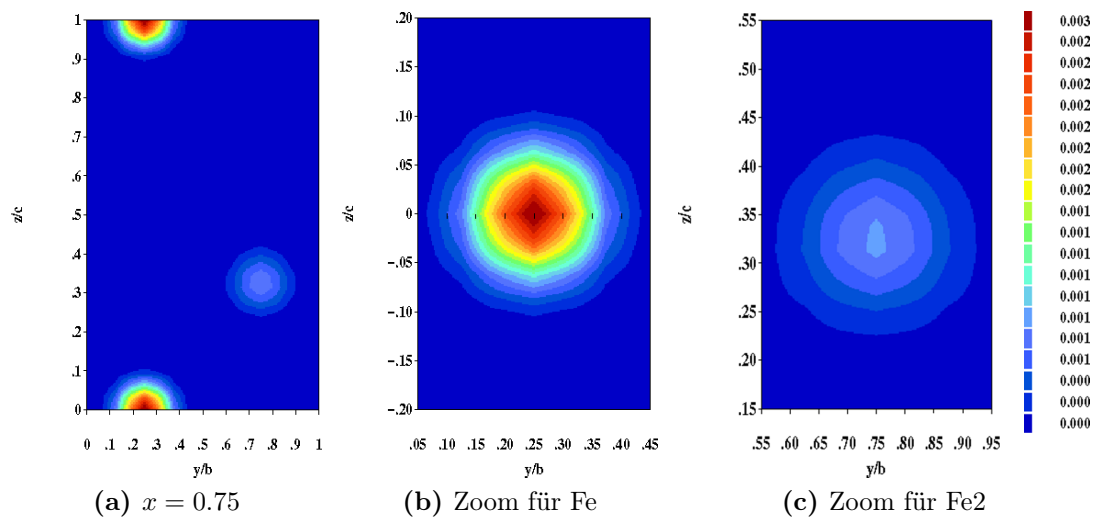




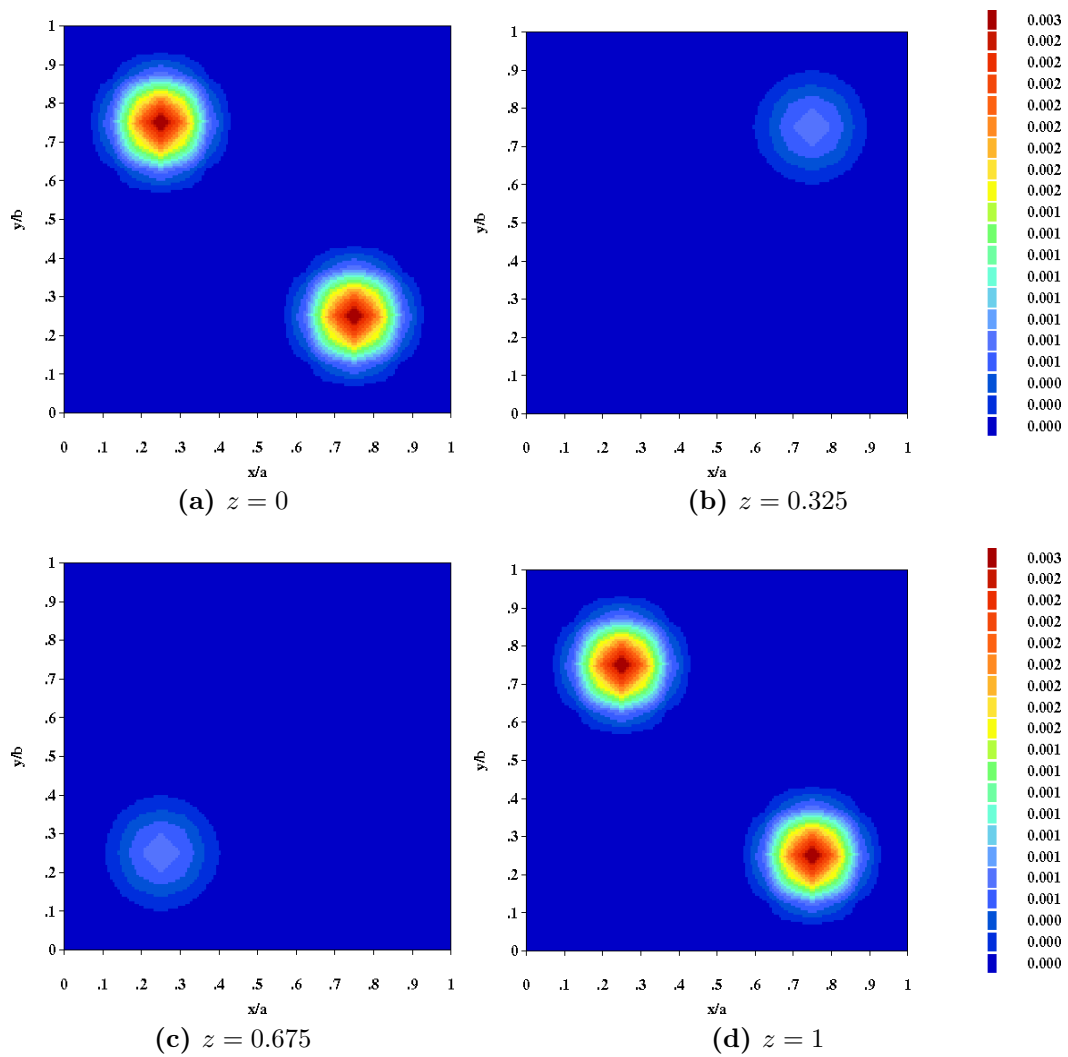
**Abb. B.2.:** Spindichte von LiFeAs in der  $xy$ -plane für verschiedene Werte von  $z$  für die Atome (a) Li, (b) zusätzliche Spindichte, (c) As und (d) Fe, gemessen am D3

## 'FullProf'

In diesem Anhang werden die Berechnungen zur Spindichte mit Hilfe von FullProf ergänzt.



**Abb. B.3.:** Spindichte von LiFeAs in der  $yz$ -Ebene bei  $x = 0.75$ . Hierbei ist in (a) die gesamte Ebene in der Einheitszelle zu sehen. In (b) ist ein Zoom für das Fe1- und in (c) einer für das Fe2-Atom abgebildet. Gemessen am D3.



**Abb. B.4.:** Spindichte von LiFeAs in der  $xy$ -Ebene für verschiedene Werte von  $z$  für die beiden Eisenatome Fe1 und Fe2, gemessen am D3.

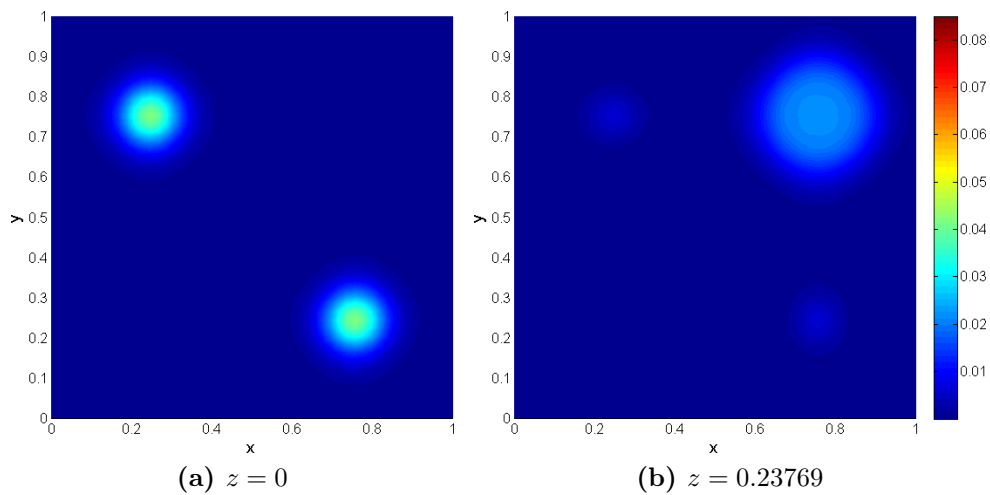


## Anhang C.

# Spindichte von nicht stöchiometrischem LiFeAs

### Maximum-Entropie-Methode

In diesem Anhang werden die Berechnungen zur Spindichte mit Hilfe der Maximum-Entropie-Methode ergänzt.



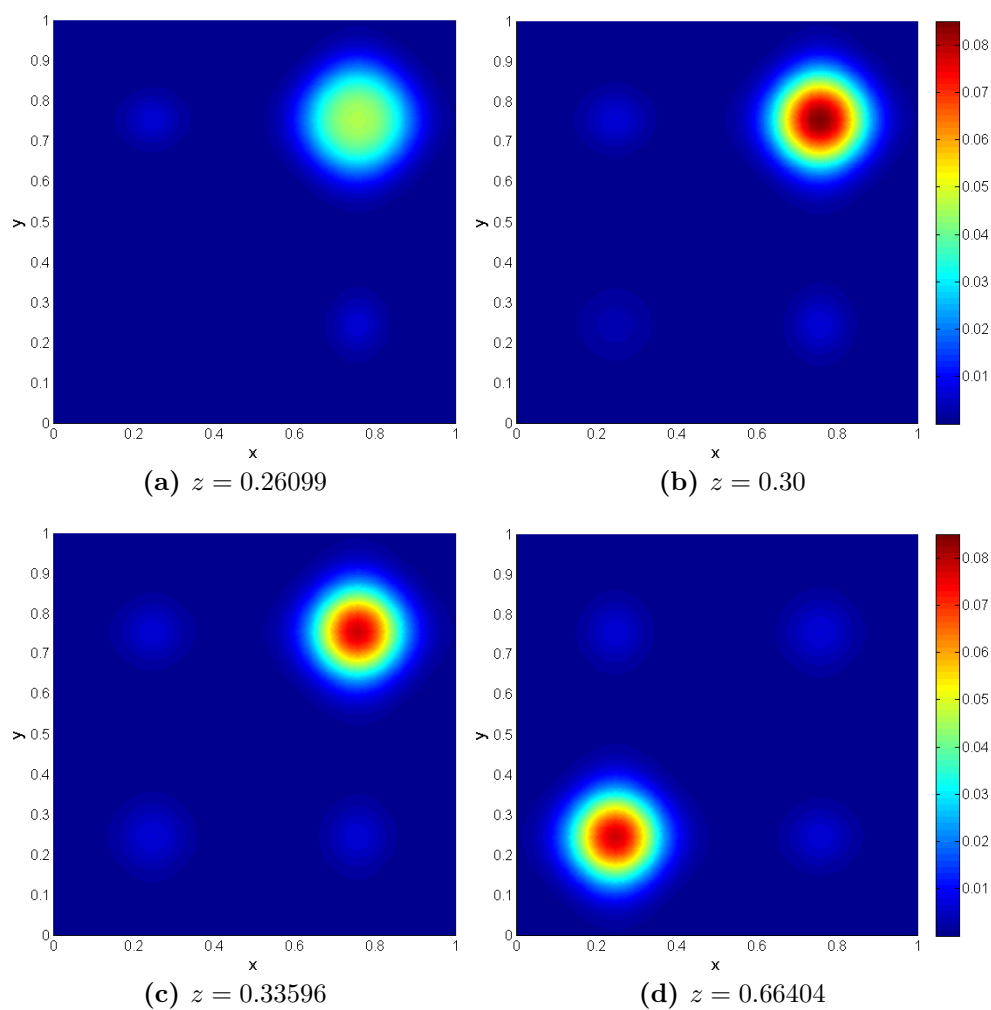
**Abb. C.1.:** Spindichte von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  in der  $xy$ -plane bei 9 T für verschiedene Werte von  $z$  für (a) Fe1 und (b) As, gemessen am D3

$(hkl)$	$R$	$F_M [\mu_B/EZ]$
(200)	1.0498(30)	-0.137(9)
(310)	1.0052(112)	-0.005(11)
(001)	0.9881(10)	-0.027(2)
(101)	0.9597(10)	0.064(2)
(201)	0.9940(10)	0.013(2)
(301)	0.9899(26)	-0.015(4)
(111)	1.0192(17)	0.047(4)
(211)	0.9853(16)	-0.028(3)
(311)	1.0123(27)	-0.021(5)
(002)	0.9658(29)	-0.024(2)
(202)	0.9771(47)	0.016(3)
(112)	1.0110(8)	0.043(3)
(312)	1.0039(11)	-0.012(4)
(003)	1.0569(70)	0.069(8)
(103)	0.9882(18)	-0.014(2)
(203)	1.0331(41)	-0.039(5)
(303)	0.9940(44)	0.006(5)
(113)	0.9923(10)	-0.022(3)
(213)	0.9936(42)	0.009(6)
(313)	0.9954(26)	0.012(7)
(004)	1.0007(8)	0.003(3)
(204)	1.0025(16)	-0.008(5)
(005)	0.9946(20)	-0.013(5)
(105)	1.0002(88)	0.000(7)
(115)	1.0158(40)	0.021(6)

**Tab. C.1.:** gemessene flipping ratios und  $F_M$  in  $[\mu_B/EZ]$  von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  bei 9 T

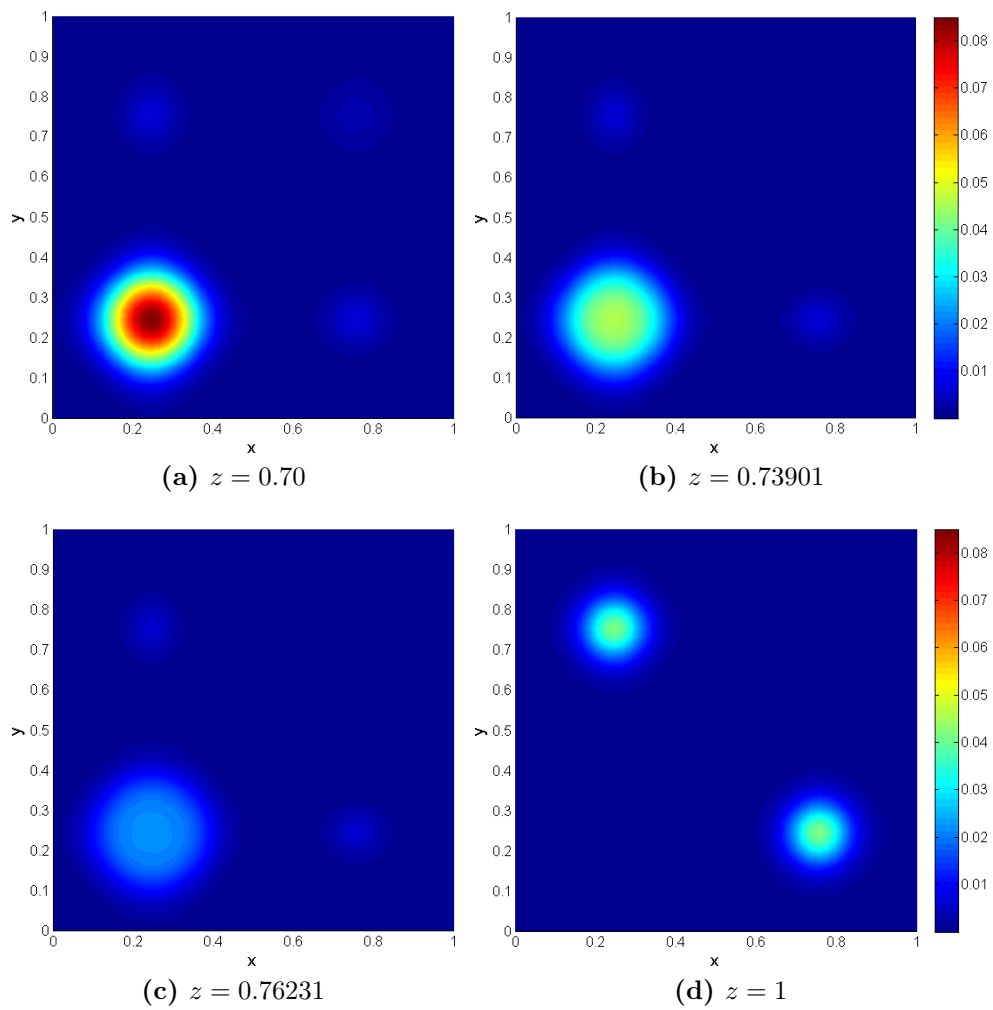
$(hkl)$	$R$	$F_M$ [ $\mu_B/EZ$ ]
(200)	1.0360(6)	-0.099(2)
(310)	1.0143(77)	-0.014(7)
(001)	0.9883(12)	-0.026(3)
(101)	0.9779(8)	0.035(1)
(201)	0.9948(10)	0.011(1)
(301)	0.9959(26)	-0.006(3)
(111)	1.0104(12)	0.027(3)
(211)	0.9877(16)	-0.023(3)
(311)	1.0051(35)	-0.008(4)
(002)	0.9744(27)	-0.018(2)
(202)	0.9830(50)	0.012(2)
(112)	1.0050(6)	0.020(2)
(312)	1.0018(11)	-0.006(3)
(003)	1.0357(22)	0.043(3)
(103)	0.9947(26)	-0.006(3)
(203)	1.0137(33)	-0.016(4)
(303)	0.9992(45)	0.001(5)
(113)	0.9935(9)	-0.019(3)
(213)	0.9944(44)	0.008(5)
(313)	0.9932(18)	0.018(5)
(004)	0.9988(7)	-0.004(2)
(204)	0.9989(9)	0.003(3)
(005)	0.9963(18)	-0.009(4)
(115)	1.0053(44)	0.007(4)

**Tab. C.2.:** gemessene flipping ratios und  $F_M$  in [ $\mu_B/EZ$ ] von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  bei 1 T

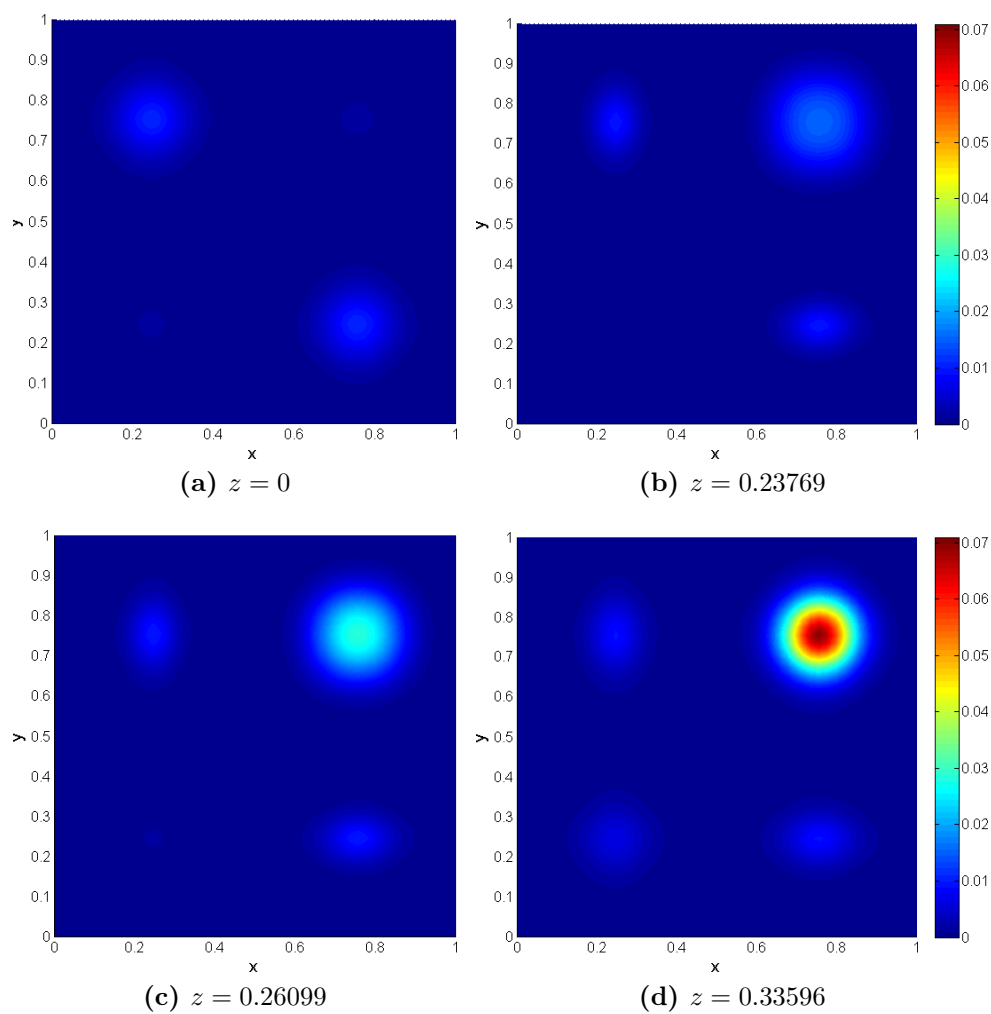


**Abb. C.2.:** Spindichte von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  in der  $xy$ -plane bei 9 T für verschiedene Werte von  $z$  für (a) Fe2, (b) maximale Spindichte, (c) und (d) Li, gemessen am D3

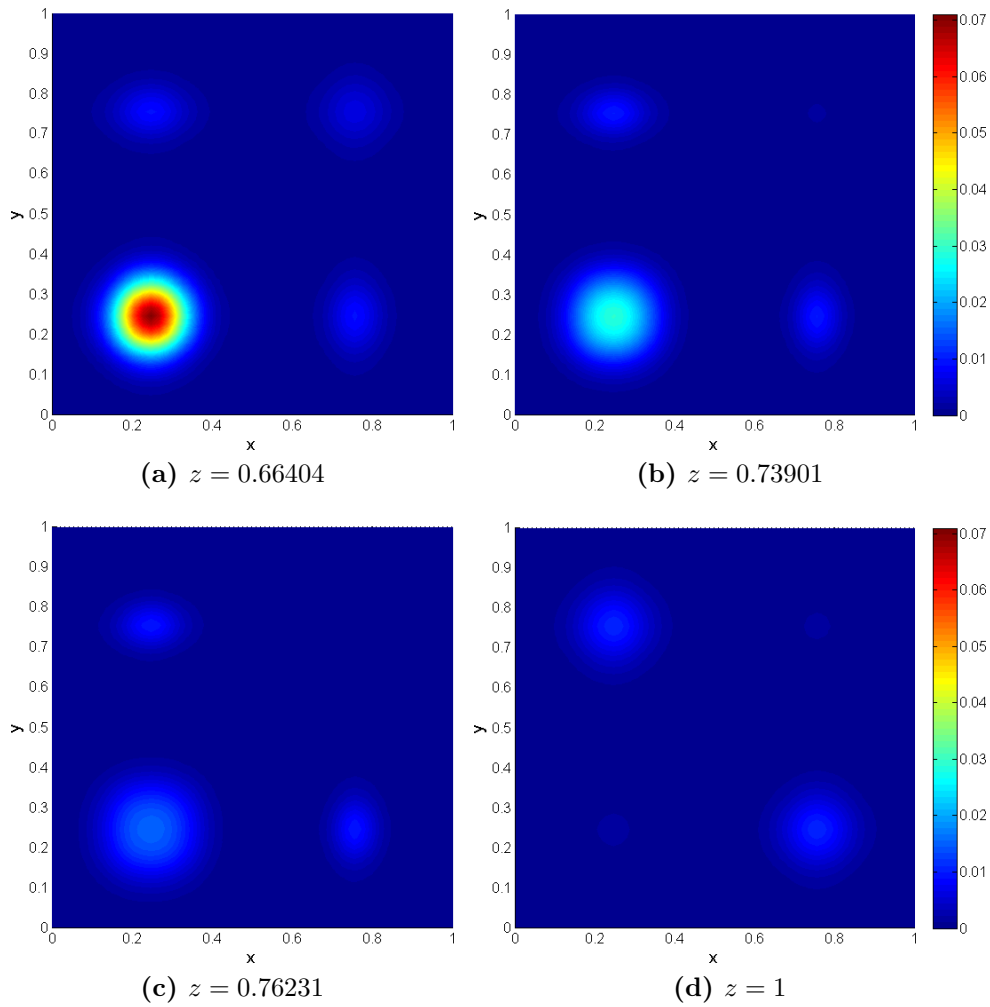




**Abb. C.3.:** Spindichte von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  in der  $xy$ -plane bei 9 T für verschiedene Werte von  $z$  für (a) maximale Spindichte, (b) Fe2, (c) As und (d) Fe1, gemessen am D3



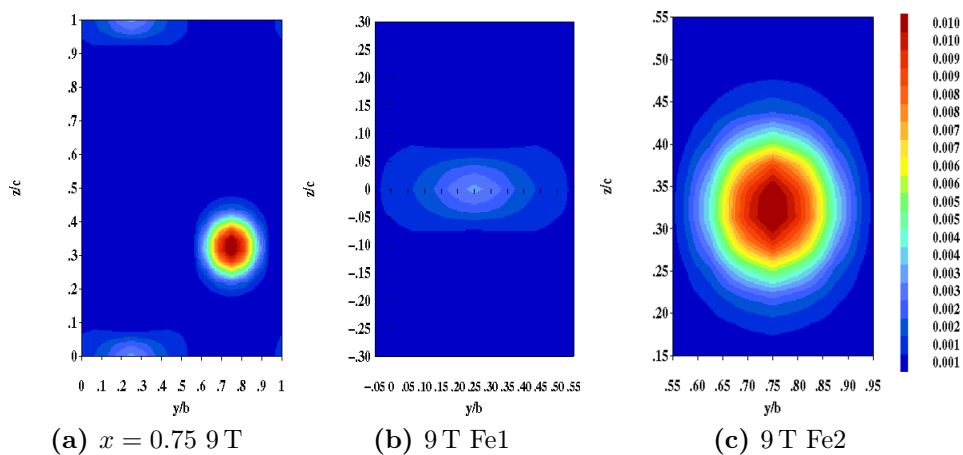
**Abb. C.4.:** Spindichte von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  in der  $xy$ -plane bei 1 T für verschiedene Werte von  $z$  für die Atome (a) Fe, (b) As und (c) Fe2 und (d) Li (wo hier auch die maximale Spindichte liegt), gemessen am D3



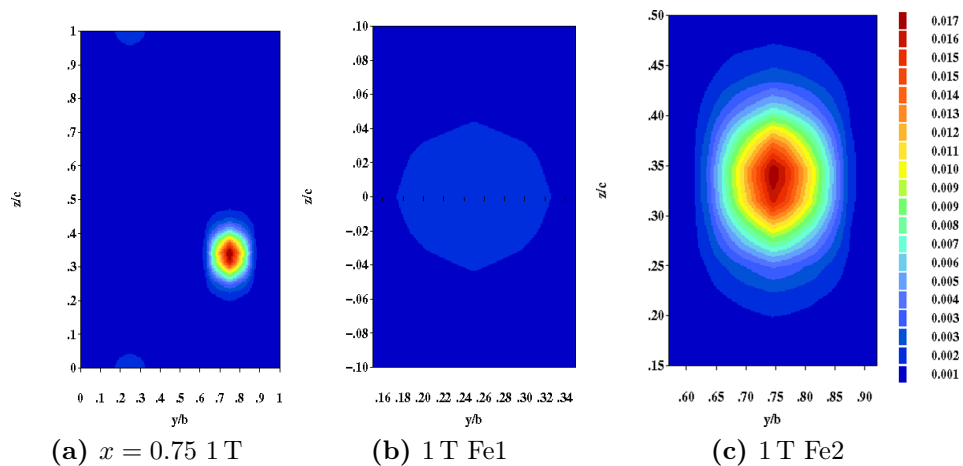
**Abb. C.5.:** Spindichte von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  in der  $xy$ -plane bei 1 T für verschiedene Werte von  $z$  für die Atome (a) Li (wo hier auch die maximale Spindichte liegt), (b) Fe2, (c) As und (d) Fe, gemessen am D3

## 'FullProf'

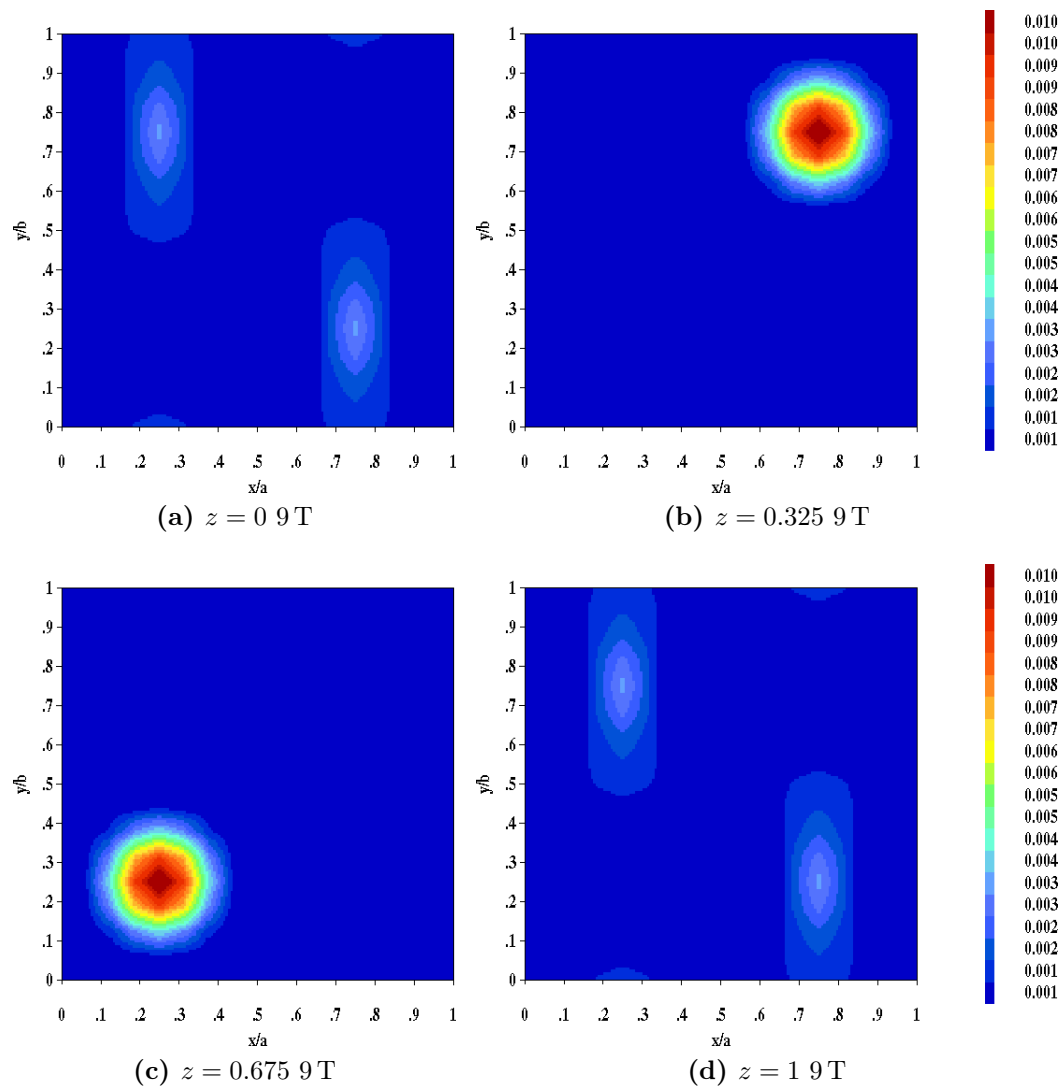
In diesem Anhang werden die Berechnungen zur Spindichte mit Hilfe des Programms 'FullProf' ergänzt.



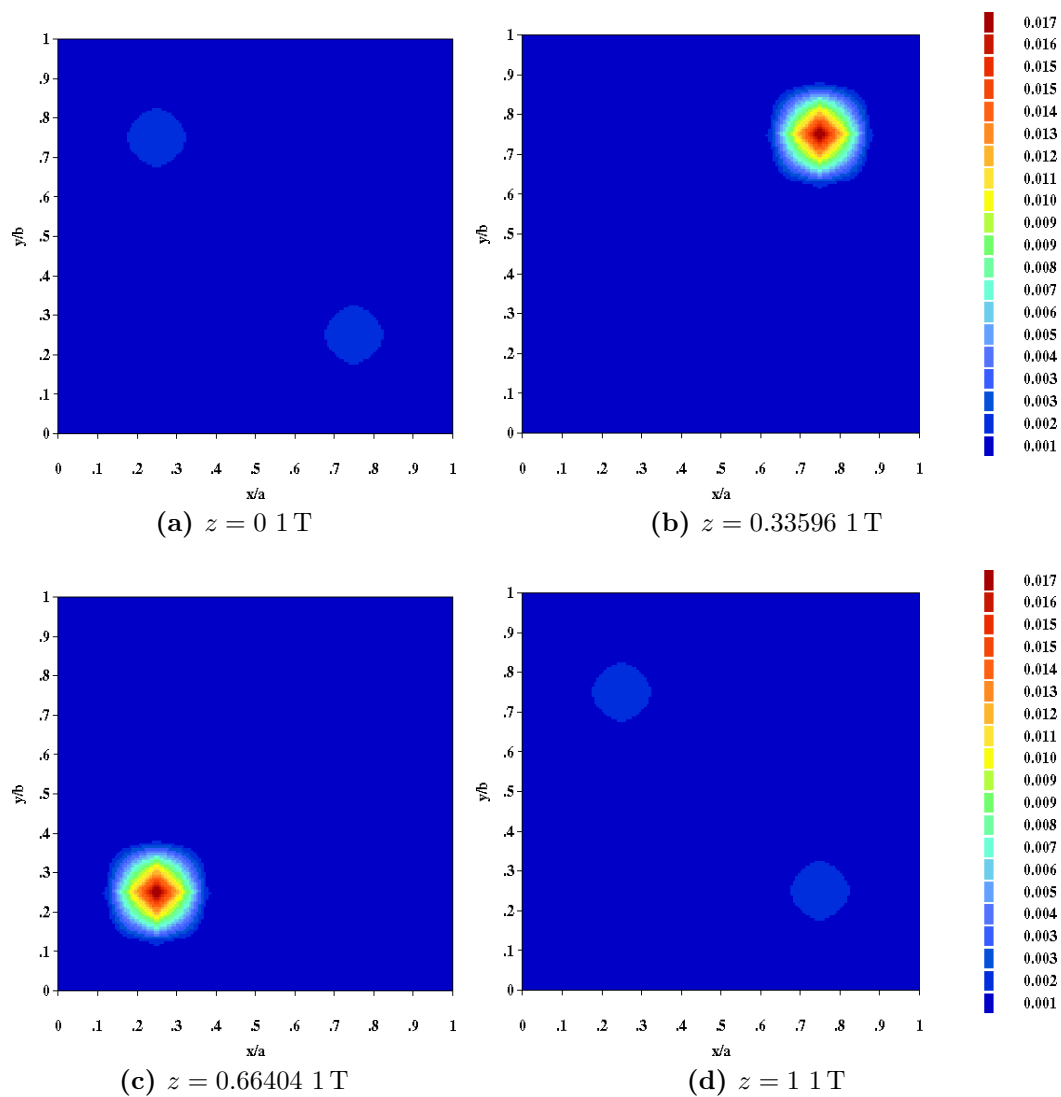
**Abb. C.6.:** Spindichte von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  in der  $yz$ -Ebene bei 9 T: (a) bei  $x = 0.75$  mit Ausschnitt für (b) das Fe1 und (c) das Fe2-Atom, gemessen am D3.



**Abb. C.7.:** Spindichte von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  in der  $yz$ -Ebene bei 9 T: (a) bei  $x = 0.75$  mit Ausschnitt für (b) das Fe1 und (c) das Fe2-Atom, gemessen am D3.



**Abb. C.8.:** Spindichte von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  bei 9 T in der  $xy$ -Ebene für verschiedene Werte von  $z$  für die beiden Eisenatome Fe1 und Fe2, gemessen am D3.

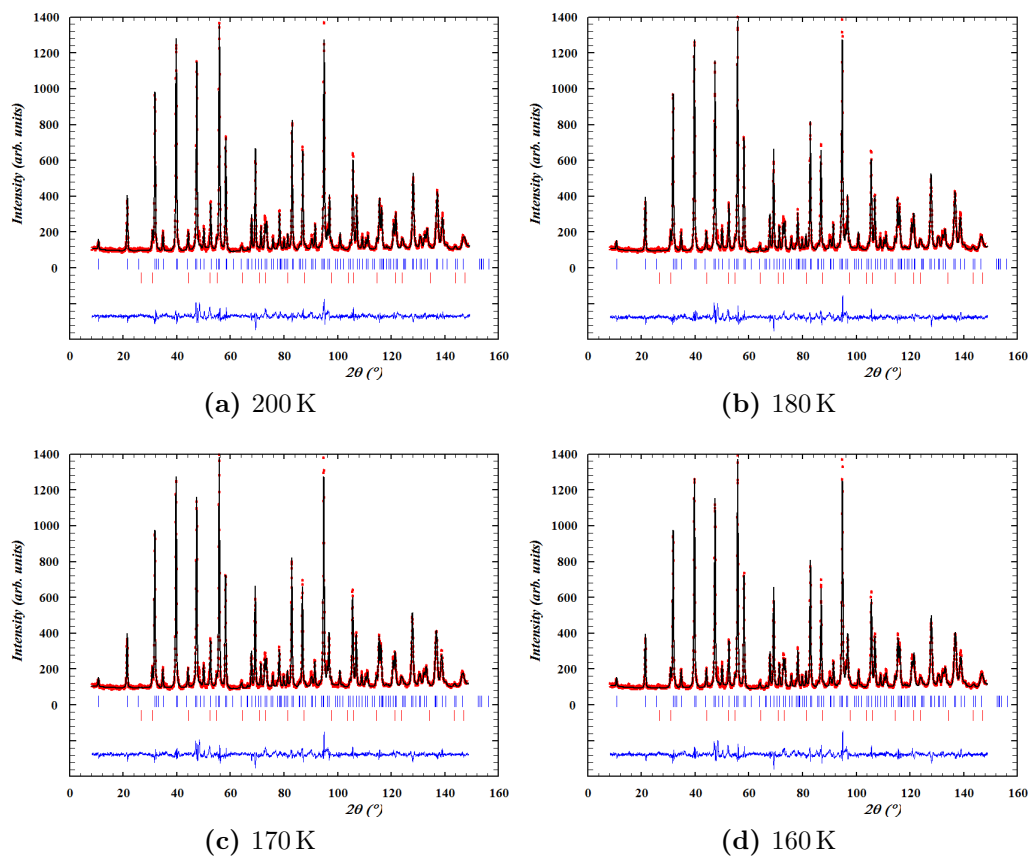


**Abb. C.9.:** Spindichte von  $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$  bei 1 T in der  $xy$ -Ebene für verschiedene Werte von  $z$  für die beiden Eisenatome Fe1 und Fe2, gemessen am D3.

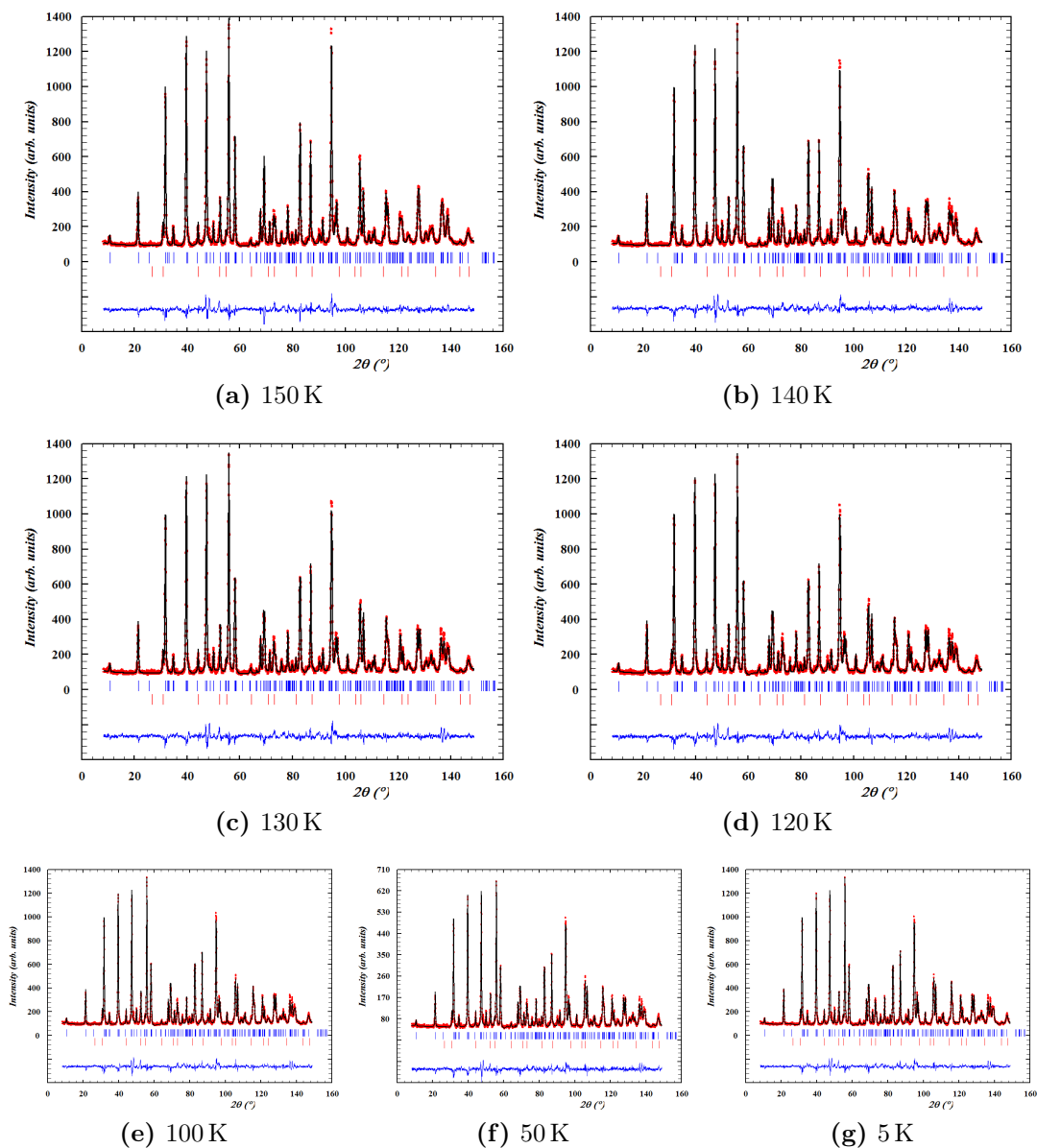
## Anhang D.

# Pulver-Diffraktogramme von REFeAsO

In diesem Abschnitt sind die Pulver-Diffraktogramme von REFeAsO abgebildet. Sie wurden im Rahmen der Strukturbestimmung, die in Kapitel 4.4.1 beschrieben ist, gemessen.

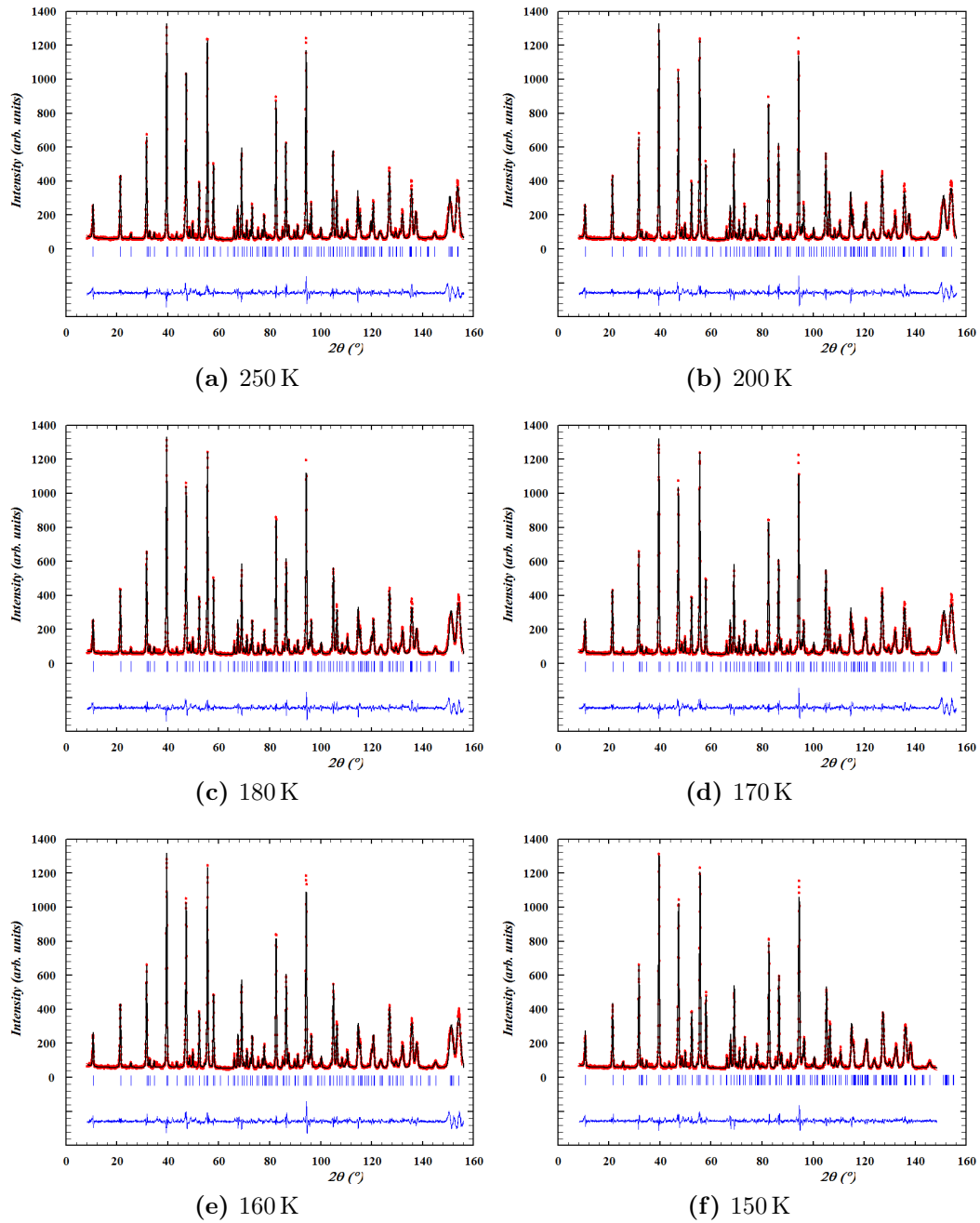


**Abb. D.1.:** Pulver-Diffraktogramme von NdFeAsO bei (a) 200 K, (b) 180 K, (c) 170 K und (d) 160 K.

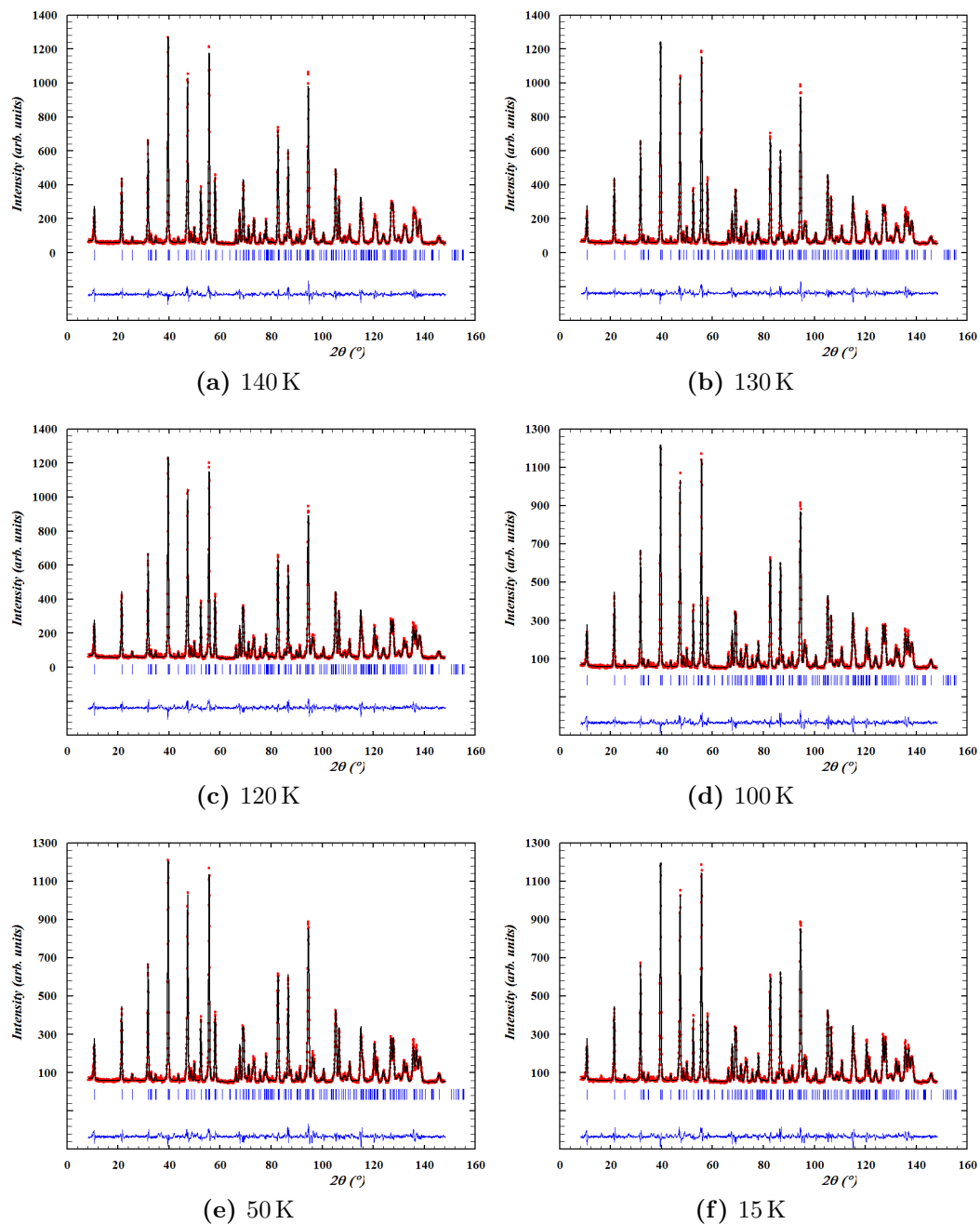


**Abb. D.2.:** Pulver-Diffraktogramme von NdFeAsO bei (a) 150 K, (b) 140 K, (c) 130 K, (d) 120 K, (e) 100 K, (f) 50 K und (g) 5 K.





**Abb. D.3.:** Pulver-Diffraktogramme von PrFeAsO bei (a) 250 K, (b) 200 K, (c) 180 K, (d) 170 K, (e) 160 K und (f) 150 K.



**Abb. D.4.:** Pulver-Diffraktogramme von PrFeAsO bei (a) 140 K, (b) 130 K, (c) 120 K, (d) 100 K, (e) 50 K und (f) 5 K.

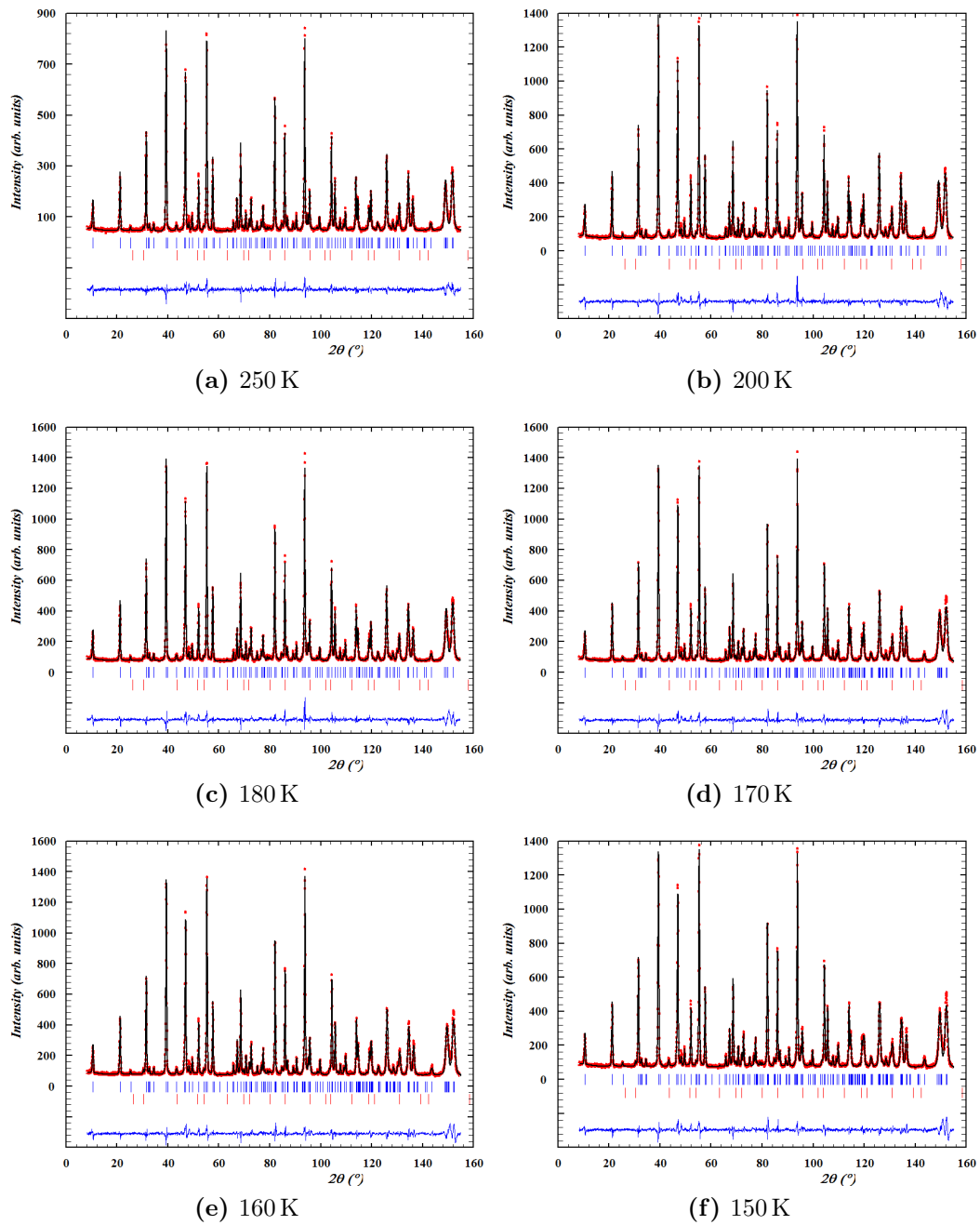
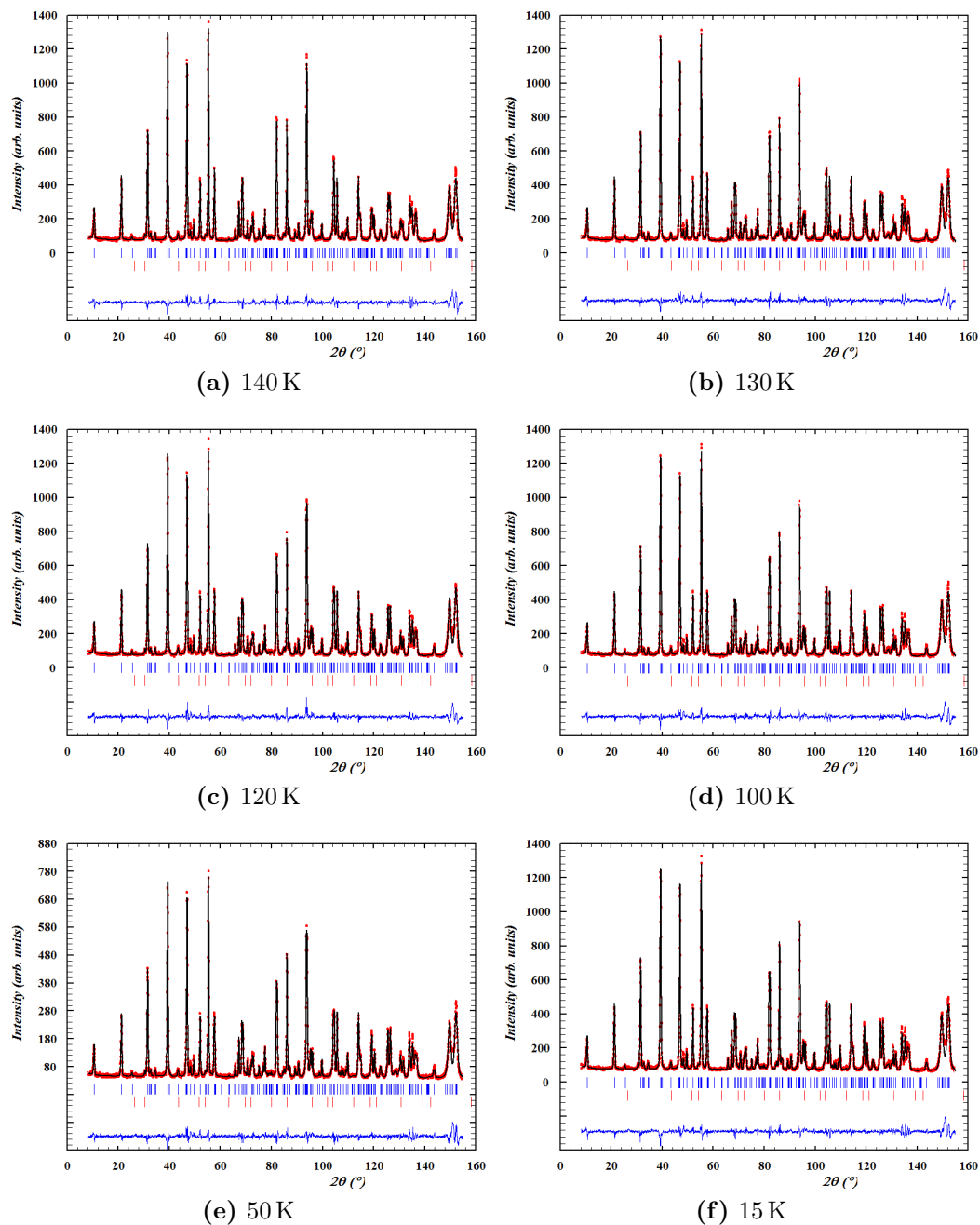


Abb. D.5.: Pulver-Diffraktogramme von CeFeAsO bei (a) 250 K, (b) 200 K, (c) 180 K, (d) 170 K, (e) 160 K und (f) 150 K.



**Abb. D.6.:** Pulver-Diffraktogramme von CeFeAsO bei (a) 140 K, (b) 130 K, (c) 120 K, (d) 100 K, (e) 50 K und (f) 5 K.

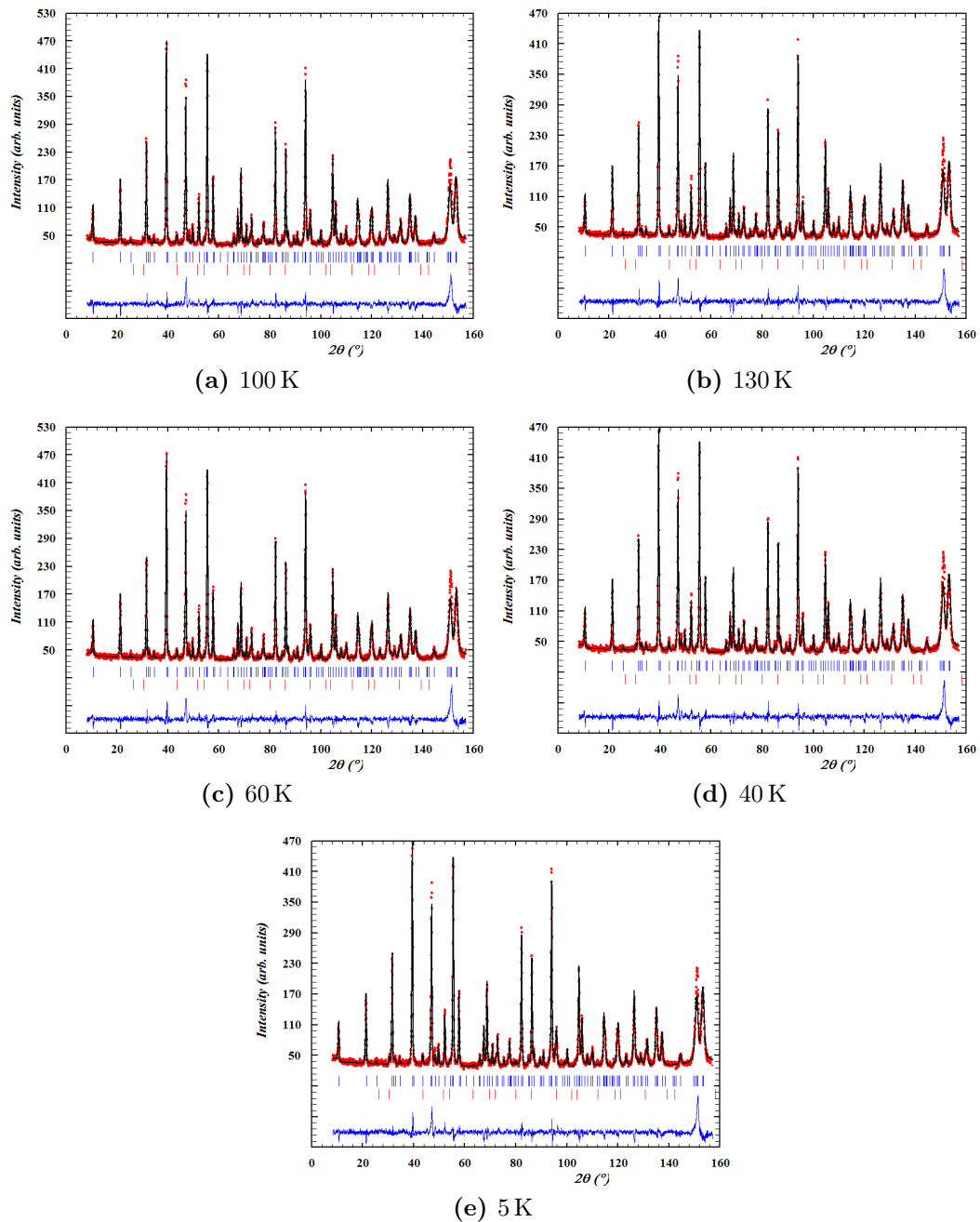
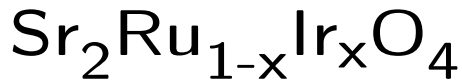


Abb. D.7.: Pulver-Diffraktogramme von  $\text{CeFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$  bei (a) 100 K, (b) 75 K, (c) 60 K, (d) 40 K und (e) 5 K.

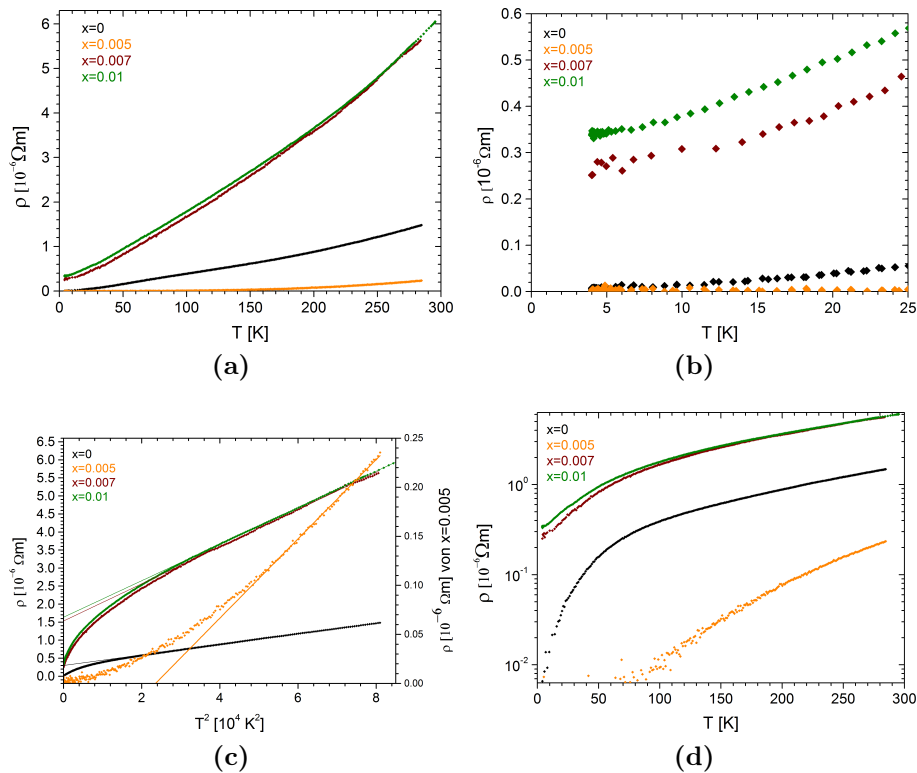


## Anhang E.



Das oben beschriebene  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  kann außer mit Calcium-Atomen auch noch mit anderen Materialien dotiert werden. Hierfür bietet sich zum Beispiel an, die Ruthenium-Atome durch Iridium-Atome zu ersetzen. Iridium-Ionen haben die gleiche Oxidationszahl wie Ruthenium-Ionen, 4+. Außerdem haben Iridium-Atome mit  $r_{\text{Ir}^{4+}} = 1.36 \text{ \AA}$  eine ähnliche Größe wie Ruthenium-Atome ( $r_{\text{Ru}^{4+}} = 1.34 \text{ \AA}$ ) [1]. Die Dotierung ist insofern interessant, dass  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  ein Isolator ist. In dieser Reihe sollte also irgendwann ein Metall-Isolator-Übergang stattfinden. Außerdem kristallisiert die Verbindung zwar ebenfalls tetragonal, allerdings in einer anderen Raumgruppe:  $I4_1/acd$ . Strukturell sollte demnach auch irgendwann ein Übergang stattfinden [123]. Es gibt mehrere Paper, die diese Dotierungsreihe untersucht haben [124–127]. Sie fanden tatsächlich einen Metall-Isolator-Übergang bei  $x = 0.4$ . Cava et al. [124] haben auch die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Dotierung gemessen. Hierbei haben sie die gesamte Reihe mit der gleichen Raumgruppe verfeinert. Dies sieht man ebenfalls bei einer Iridium-Konzentration von 40 %. Für  $x < 0.4$  sinken die Gitterkonstanten linear mit steigendem  $x$ . Dann beginnt  $c$  wesentlich stärker kleiner zu werden während  $a$  konstant wird. Alle diese Arbeiten untersuchen allerdings nur Proben mit relativ großer Dotierung  $x \geq 0.1$ . Hier wurden einige Untersuchungen an Verbindungen mit  $x \leq 0.01$  durchgeführt. Diese waren eine Ergänzung zu den schon in der Diplomarbeit [91] gemachten Messungen. Zum einen wurde zu dieser Zeit schon der elektrische Widerstand gemessen.

Die Widerstandsmessungen mit einem Strom der in der  $ab$ -Eben fließt sind in Abbildung E.1 zu sehen. Hierbei sieht man einmal den linearen Verlauf in E.1a und einen Ausschnitt, der den Restwiderstand bei tiefen Temperaturen zeigt in E.1b in Abhängigkeit von der Temperatur. In E.1c sieht man die Abhängigkeit des Widerstandes vom Quadrat der Temperatur. Hierbei sind die Werte für die Verbindung mit 0.5 % Iridium-Gehalt auf der rechten  $y$ -Achse zu sehen. Die Werte der anderen Verbindungen sind links zu finden. Die Linien sind lineare Fits an die Widerstandskurven oberhalb von der  $T = 195 \text{ K}$ . Außerdem wird in E.1d eine logarithmische Darstellung in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Wie erwartet steigt der elektrische Widerstand der Verbindungen mit steigender Iridium-

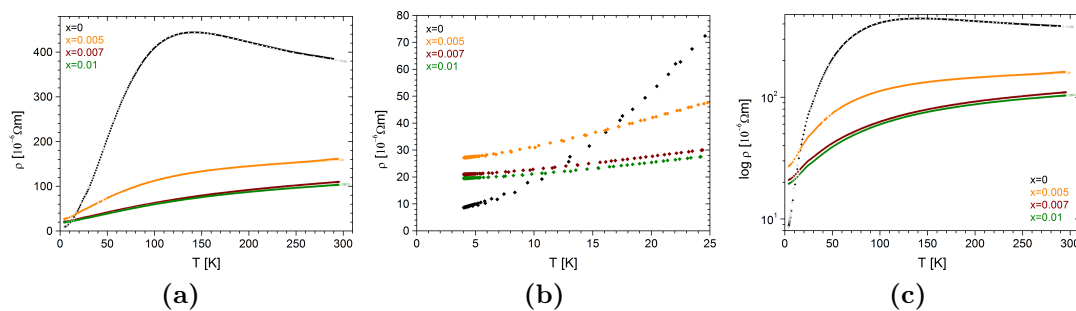


**Abb. E.1.1:** Elektrischer Widerstand von  $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_4$  in der  $ab$ -Ebene: (a) linear mit (b) einem Ausschnitt für niedrige Temperaturen. In (c) sieht man den Widerstand gegen das Quadrat der Temperatur aufgetragen. Hierbei ist der Widerstand mit  $x = 0.005$  auf der rechten Achse zu sehen, die anderen auf der linken. Die Linien sind lineare Fits bis etwa 195 K. Als letztes ist in (d) die logarithmische Auftragung in Abhängigkeit von der Temperatur zu sehen.



Konzentration. Bis etwa 195 K ist er proportional zum Quadrat der Temperatur und beginnt dann stärker zu fallen. Eine große und unerwartete Ausnahme bildet hierbei die Verbindung mit  $x = 0.005$ . Der Widerstand ist hier über den gesamten Temperaturverlauf geringer als der der reinen Verbindung. Er ist nur bis etwa 225 K proportional zu  $T^2$  und beginnt dann flacher zu werden. Diese Messung wurde während der Diplomarbeit dreimal durchgeführt. Hierbei wurden sowohl die Kontakte erneuert als auch ein anderes Stück des Einkristalls verwendet, das Ergebnis blieb immer gleich. Allerdings war es nicht möglich, einen Einkristall aus einem anderen Züchtungsprozess mit der gleichen Dotierung zu verwenden, da nur dieser eine zur Verfügung stand. Es ist nicht möglich, dies mit Literatur-Daten zu vergleichen, da die einzigen Widerstandsmessungen, die hier zu finden sind an Proben gemessen wurden, die polykristallin waren und außerdem eine höhere Iridium-Konzentration besaßen. Zumindest kann man dort sehen, dass der Widerstand mit steigender Iridium-Konzentration steigt und schließlich isolierend wird [124].

Mit einem Strom der parallel zur  $c$ -Richtung angelegt ist, zeigt die Verbindung mit  $x = 0.005$  nicht dieses seltsame Verhalten. Diese Messung ist in Abbildung E.2 zu



**Abb. E.2.:** Elektrischer Widerstand von  $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_4$  parallel zur  $c$ -Richtung: (a) linear mit (b) einem Ausschnitt für niedrige Temperaturen. (c) zeigt die logarithmische Auftragung.

sehen. Hier ist auch die lineare Auftragung und ein Ausschnitt für tiefe Temperaturen sowie eine logarithmische Auftragung in Abhängigkeit von der Temperatur zu sehen. Auch hier sorgt schon die kleine Iridium-Konzentration von 0.5 % für eine Veränderung im Verhalten. Die Verbindung ist direkt vollständig metallisch, im Gegensatz zur reinen Verbindung, wo der Widerstand zunächst ansteigt, wobei immer noch ein leichter Knick in der Kurve zu beobachten ist. Mit steigendem Iridium-Gehalt sinkt der Widerstand. Hierbei bleibt jedoch der Restwiderstand immer größer als in der reinen Verbindung. Die Verbindung mit  $x = 0.005$  zeigt hier kein Verhalten, dass sich von den anderen Konzentrationen unterscheidet wie bei der Messung in der  $ab$ -Ebene. Eine Erklärung für das merkwürdige Verhalten des elektrischen Widerstandes in der  $ab$ -Ebene könnte sein, dass es Verunreinigungen

x	Reflexe	Reflexe <sub>unique</sub>	$R_{obs}$	$R_{wobs}$	$GOF_{obs}$
0	8604	395	2.06	2.76	2.15
0.005	5284	262	1.62	2.44	1.98
0.007	3543	88	0.95	1.76	1.73
0.01	8255	263	1.35	2.25	1.85

**Tab. E.1.:** Gemessene Reflexe und  $R$ -Werte der Einkristall-Messung von  $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_4$

gen von metallischem Iridium gibt.

## Kristallstruktur

Um sich die Verbindung  $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.995}\text{Ir}_{0.005}\text{O}_4$  genauer anzusehen wurden nun Untersuchungen zur Kristallstruktur durchgeführt. Während der Diplomarbeit wurden schon Pulver-Messungen am D5000 an den vorliegenden Verbindungen mit  $x = 0, 0.005, 0.007, 0.01$  gemacht. In den sich daraus ergebenden Strukturparametern wurden kein ungewöhnliches Verhalten entdeckt. Die Gitterkonstante  $a$  steigt linear während  $c$  konstant bleibt. Cava et al. [124] haben, wie schon erwähnt, ein lineares Abfallen für beide Konstanten gemessen, allerdings wurden hier keine Daten für  $x < 0.2$  aufgenommen. Einkristallmessungen am APEX wurden ebenfalls während der Diplomarbeit für  $x = 0$  und  $x = 0.01$  durchgeführt. Dies wurde nun mit Messungen für  $x = 0.005$  und  $x = 0.007$  ergänzt. Hierfür wurde, wie auch schon bei den anderen Messungen, von dem jeweiligen Einkristall Stückchen mit einem Skalpell abgeschnitten und daraus jeweils eins gewählt, das möglichst isotrop und nicht zu groß war. Hierbei hatte der Kristall mit  $x = 0.005$  die Maße  $0.09 \times 0.09 \times 0.08 \text{ (mm)}^3$ . Der mit  $x = 0.007$  war  $0.04 \times 0.05 \times 0.05 \times \text{(mm)}^3$  groß. Die Anzahl der gemessenen Reflexe vor und nach der Mittelung über äquivalente Reflexe sind in Tabelle E.1 aufgelistet. Diese wurden nach der Messung mit dem Programm Apex2 integriert und eine Absorptionskorrektur vorgenommen. Die Struktur wurde mit dem Programm Jana2006 verfeinert. Als Ausgangswerte wurde die Struktur von  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  verwendet. Die Fehlerwerte sind ebenfalls in Tabelle E.1 zu finden. Hierbei gibt  $GOF_{obs}$  die, bereits in Abschnitt 5.1.2 erwähnte, Güte des Fits an. Für die Gitterkonstanten wurden hierbei die am D5000 an einer polykristallinen Probe gemessenen Werte verwendet. Sie sind in Tabelle E.2 aufgelistet.

Bei den Atompositionen wurden nur die  $z$ -Werte des Strontium- und des zweiten Sauerstoff-Atoms<sup>1</sup> verfeinert. Die anderen Werte würden bei einer Veränderung

<sup>1</sup>dies sind die apikalen Sauerstoff-Atome

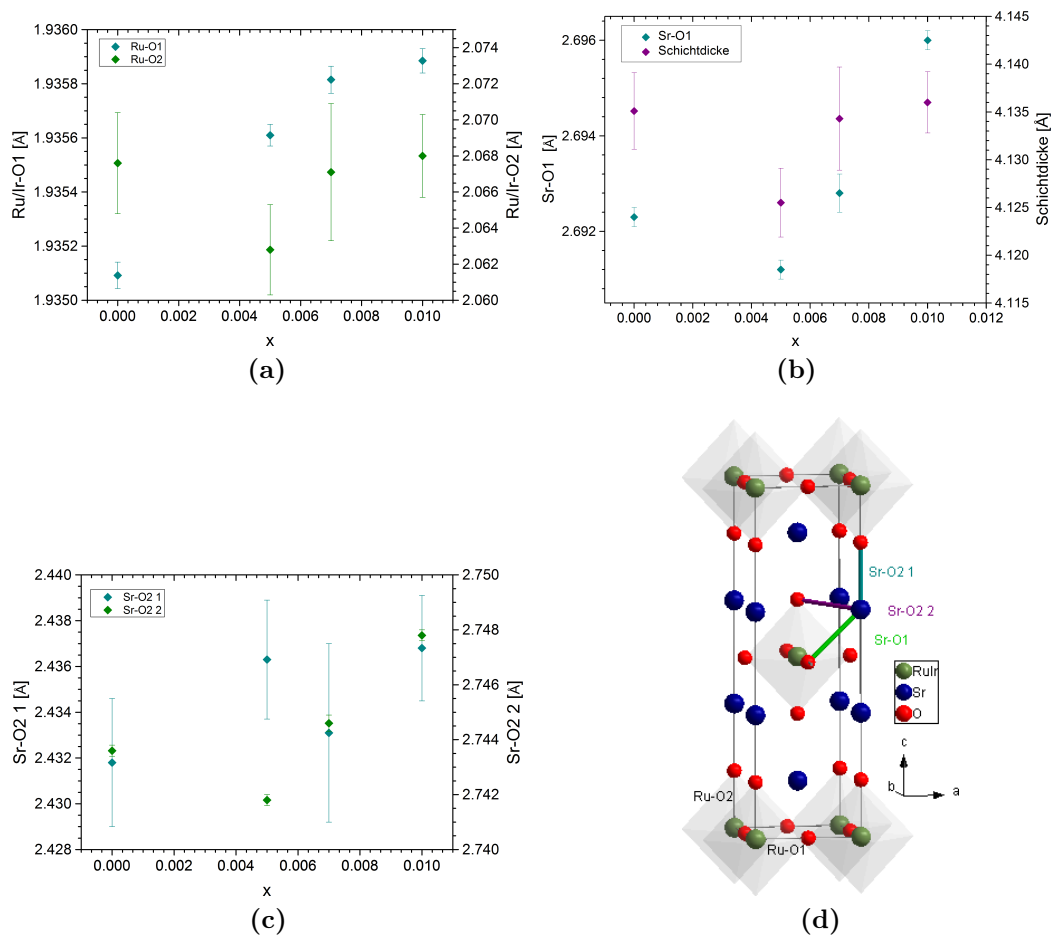
x	$a$ [Å]	$c$ [Å]	$z_{Sr}$	$z_{O2}$
0	3.87082(8)	12.7443(2)	0.35310(2)	0.1623(2)
0.005	3.87124(6)	12.7448(3)	0.35312(2)	0.1619(2)
0.007	3.87151(7)	12.7443(3)	0.35312(5)	0.1622(3)
0.01	3.87177(7)	12.7443(3)	0.35310(2)	0.1621(2)

**Tab. E.2.:** Gitterkonstanten, die zur Verfeinerung der Struktur von  $Sr_2Ru_{1-x}Ir_xO_4$  verwendet wurden, und Ergebnisse der Verfeinerung für die  $z$ -Positionen des Strontium- und des apikalen Sauerstoff-Atoms

die Symmetrie der Raumgruppe brechen. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind ebenfalls in Tabelle E.2 zu sehen. Hier gibt es innerhalb der Fehlergrenzen keine Änderungen für einen steigenden Iridium-Gehalt.

Aus Atompositionen und Gitterkonstanten lassen sich die Bindungslängen der Atome bestimmen. Diese sind in Abbildung E.3 zu sehen. Die Bindungslängen zwischen den Ruthenium- und Sauerstoff-Atomen spiegelt die Änderung der Gitterkonstanten wieder. Der Abstand zu den apikalen Sauerstoffen wird, wie auch die Konstante  $a$ , größer während der zu den basalen Sauerstoffen, wie auch  $c$ , gleich bleibt. Dieses Verhalten zeigt sich auch in der Schichtdicke, die konstant bleibt. Der Abstand zwischen den Strontium- und den basalen Sauerstoffen wird zunächst kleiner um dann, für  $x > 0.005$ , zu steigen. Bei Abstand dieser Atome dem zu den apikalen Sauerstoffen zeigt sich auch die Änderung der Gitterkonstanten. Der Abstand zu dem Sauerstoff, dass sich direkt über dem Strontium-Atom befindet, der also nur von  $c$  abhängt, ändert sich nicht. Der zu den schräg unter dem Strontium- liegenden Sauerstoff-Atom wird erst kleiner und steigt dann für  $x > 0.005$ . Die Ergebnisse für die thermischen Parameter sind in Tabelle E.3 aufgelistet. Sie werden alle zunächst größer mit steigendem Iridium-Gehalt. Für  $x = 0.01$  sind sie dann wieder kleiner bleiben aber alle bis auf die des basalen Sauerstoff-Atoms größer als in der reinen Verbindung.

In den Strukturdaten für  $0 \leq x \leq 0.01$  gibt es also keine Auffälligkeiten. Auch der Einkristall mit  $x = 0.005$  zeigt keine besonderen Merkmale, die dafür sprechen würden, dass dieser ungewöhnlich ist, was die auffällige Widerstandskurve erklären würde.



**Abb. E.3.:** Bindungslängen von  $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_4$ : in (a) ist die Bindungslänge der Ruthenium- bzw. Iridium-Atome zu den beiden Sauerstoff-Atomen, in (b) die zwischen den Strontium- und den basalen Sauerstoff-Atomen und in (c) die zwischen den Strontium- und den apikalen Sauerstoff-Atomen zu sehen. Außerdem ist in (b) die Schichtdicke der RuO-Schicht abgebildet. In (d) sieht man die Struktur von  $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.99}\text{Ir}_{0.01}\text{O}_4$  mit eingezeichneten Bindungslängen.

x	$U_{11}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{iso}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
Sr $U_{11} = U_{22}$				
0	0.00452(12)		0.00171(15)	0.003580(65)
0.005	0.00619(11)		0.00398(14)	0.005452(58)
0.007	0.00734(30)		0.00575(43)	0.006809(175)
0.01	0.00624(10)		0.00202(13)	0.004831(54)
Ru/Ir $U_{11} = U_{22}$				
0	0.00044(12)		0.00070(14)	0.000525(60)
0.005	0.00207(10)		0.00307(12)	0.002402(53)
0.007	0.00288(31)		0.00500(43)	0.003585(178)
0.01	0.00194(10)		0.00092(11)	0.001600(49)
O1 (basal)				
0	0.00076(86)	0.009(10)	0.00792(97)	0.00600(56)
0.005	0.01158(94)	0.0032(8)	0.00861(87)	0.00780(50)
0.007	0.01382(161)	0.0066(15)	0.01146(206)	0.01063(100)
0.01	0.01146(82)	0.0030(7)	0.00778(79)	0.00740(44)
O2 (apikal) $U_{11} = U_{22}$				
0	0.00655(68)		0.00141(65)	0.00484(31)
0.005	0.00885(61)		0.00401(63)	0.00724(29)
0.007	0.00907(116)		0.00607(145)	0.00807(62)
0.01	0.00837(53)		0.00154(53)	0.00609(25)

**Tab. E.3.:** thermische Parameter von  $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_4$ , gemessen am APEX



# Abbildungsverzeichnis

2.1. Abbild zu Richtungen von $F_M$ . . . . .	9
3.1. Röntgen Pulver-Diffraktometer D5000 . . . . .	15
3.2. D5000 Ofen . . . . .	17
3.3. Röntgen Einkristall-Diffraktometer Apex . . . . .	17
3.4. Laue-Kamera . . . . .	19
3.5. Neutronen Einkristall-Diffraktometer HEIDI [23] . . . . .	20
3.6. Neutronen Einkristall-Diffraktometer D9 . . . . .	21
3.7. Neutron Einkristall-Diffraktometer D10 [26] . . . . .	21
3.8. Neutron Einkristall-Diffraktometer D3 . . . . .	22
3.9. Neutron Einkristall-Diffraktometer 5C1 [28] . . . . .	24
3.10. Neutronen Drei-Achsen-Spektrometer IN14 [29] . . . . .	24
3.11. Neutronen Drei-Achsen-Spektrometer 4F2 [30] . . . . .	25
3.12. Neutron Pulver-Diffraktometer D2B [31] . . . . .	26
4.1. Kristallstruktur von LiFeAs . . . . .	30
4.2. Bragg-Reflexe von LiFeAs . . . . .	32
4.3. Bragg-Reflexe von LiFeAs Temperatur-abhängig gemessen . . . . .	33
4.5. Überstruktur-Reflexe LiFeAs . . . . .	36
4.6. Aluminium Box mit Kapton-Fenster . . . . .	38
4.7. Magnetische Momente LiFeAs . . . . .	39
4.8. Magnetische Momente LiFeAs mit Yosida Fit $H \parallel (110)$ . . . . .	40
4.9. Magnetische Momente LiFeAs $H \parallel (001)$ und $H \parallel (100)$ . . . . .	41
4.10. Spindichte von LiFeAs in der $xz$ -Ebene . . . . .	43
4.11. Spindichte von LiFeAs in der $xz$ -Ebene und $xy$ -Ebene Zoom . . . . .	44
4.12. Spindichte von LiFeAs in der $xy$ -Ebene . . . . .	46
4.13. Spindichte von LiFeAs in der $yz$ -Ebene bei $x = 0.25$ . . . . .	47
4.14. makroskopische Messungen an $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ von S. Wurmehl . . . . .	49
4.15. $\omega$ -Scans von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ am D9 . . . . .	50
4.17. Magnetischen Momente von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ temperaturabhängig 5C1 . . . . .	55
4.18. magnetische Momente $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ temperaturabhängig 9TD3 . . . . .	57
4.19. magnetische Momente $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ feldabhängig 20 K D3 . . . . .	58
4.20. Spindichte von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ in der $xz$ -Ebene bei $B = 9 \text{ T}$ . . . . .	59
4.21. Spindichte von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ in der $xz$ -Ebene bei $B = 1 \text{ T}$ . . . . .	59
4.22. Spindichte von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ bei $B = 9 \text{ T}$ in der $xy$ -Ebene bei $B = 9 \text{ T}$ . . . . .	60

4.23. Spindichte von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ bei $B = 1 \text{ T}$ in der $xy$ -Ebene bei $B = 9 \text{ T}$	62
4.24. Spindichte von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ in der $xy$ -Ebene bei $9 \text{ T}$ und $1 \text{ T}$ . . .	64
4.25. Spindichte von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ in der $yz$ -Ebene mit $x = 0.25$ bei $9 \text{ T}$	65
4.26. Spindichte von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ in der $yz$ -Ebene mit $x = 0.25$ bei $1 \text{ T}$	65
4.27. Kristallstruktur von $\text{REFeAsO}$ . . . . .	67
4.28. Pulver-Diffraktogramme von $\text{REFeAsO}$ bei Raumtemperatur . . .	69
4.29. Aufspaltung des $(2\ 2\ 0)$ von $\text{REFeAsO}$ . . . . .	71
4.30. Struktur $\text{LaFeAsO}$ . . . . .	72
4.31. Gitterkonstanten von $\text{CeFeAsO}$ und $\text{PrFeAsO}$ T-abh. . . . .	73
4.32. Gitterkonstanten von $\text{NdFeAsO}$ und $\text{CeFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ T-abh. . . .	74
4.33. Bindungslängen von $\text{CeFeAsO}$ und $\text{PrFeAsO}$ T-abh. . . . .	76
4.34. Bindungslängen von $\text{NdFeAsO}$ und $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ T-abh. . . . .	77
5.1. Widerstand und Suszeptibilität von $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ . . . . .	84
5.2. Gitterkonstanten von $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ in Abhängigkeit von der Temperatur	84
5.3. Kristallstruktur von $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ . . . . .	85
5.4. Bindungslängen von $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ . . . . .	87
5.5. Schichtdicke von $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ . . . . .	89
5.6. Rotations- und Kippwinkel von $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ . . . . .	89
5.7. Gitterkonstanten von $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ in Abhängigkeit von $x$ . .	90
5.9. elektrischer Widerstand von $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$ . . . . .	92
5.10. Suszeptibilität von $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$ . . . . .	93
5.11. Weiss-Temperatur $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$ . . . . .	94
5.12. Atompositionen von $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$ . . . . .	101
5.13. Bindungslängen und Rotationswinkel von $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$ . . .	102
5.14. T-Abhängigkeit $(0\ 1\ 3)$ -Reflexe und Magnetstruktur $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$	104
5.15. Magnetstruktur $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ . . . . .	104
5.16. Phasendiagramm von $\text{Ca}_3(\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ . . . . .	106
5.17. crystal structure of $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$ . . . . .	109
5.18. crystal structure of $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ . . . . .	110
5.19. elektrischer Widerstand und Spin-Suszeptibilität von $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ . .	111
5.20. Phasendiagramm von $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ . . . . .	111
5.21. metamagnetischer Übergang $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ . . . . .	113
5.22. magnetische Reflexe $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ . . . . .	114
5.23. Aufbau $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ IN14 . . . . .	115
5.24. trans. und long. Scans $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ $E = 2 \text{ meV}$ , versch. B-Felder	117
5.25. trans. Scans $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ $E = 2 \text{ meV}$ Summe aller B-Felder, IN14	118
5.26. trans. Scans $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ $E = 1 \text{ meV}$ , versch. B-Felder, IN14 . .	118
5.27. trans. Scans $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ $E = 0.5 \text{ meV}$ , versch. B-Felder, IN14 .	119
5.28. trans. Scans $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ $E = 1 \text{ meV}$ Summe B-Felder, IN14 . .	119
5.29. trans. Scans $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ $E = 0.5 \text{ meV}$ Summe B-Felder, IN14 .	120
5.30. trans. Scans von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ $E = 0.25 \text{ meV}$ $B = 5.4 \text{ T}$ , IN14 .	121



5.31. trans. Scans von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ $B = 5.4$ T: Scans über Energie, IN14	121
5.32. transversale Scans von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ bei versch. Energien, IN14	122
5.33. Scans über $(00\bar{4})$ transversal und longitudinal von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$	124
5.34. Scans über $(00\bar{4})$ trans. + long. von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ Ausschnitt .	125
5.35. Gauss-Fit Scans über $(00\bar{4})$ trans. + long. $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$ bei 0 T	126
5.36. Fit Scans über $(00\bar{4})$ transversal und longitudinal von $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$	127
B.1. Spindichte von LiFeAs in der $xy$ -plane . . . . .	149
B.2. Spindichte von LiFeAs in der $xy$ -plane . . . . .	151
B.3. Spindichte von LiFeAs in der $yz$ -Ebene bei $x = 0.75$ . . . . .	152
B.4. Spindichte von LiFeAs in der $xy$ -Ebene . . . . .	153
C.1. Spindichte von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ in der $xy$ -Ebene bei 9 T . . . . .	155
C.2. Spindichte von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ in der $xy$ -Ebene bei 9 T . . . . .	158
C.3. Spindichte von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ in der $xy$ -Ebene bei 9 T . . . . .	159
C.4. Spindichte von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ in der $xy$ -Ebene bei 1 T . . . . .	160
C.5. Spindichte von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ in der $xy$ -Ebene bei 1 T . . . . .	161
C.6. Spindichte von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ in der $yz$ -Ebene mit $x = 0.75$ bei 9 T	162
C.7. Spindichte von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ in der $yz$ -Ebene mit $x = 0.75$ bei 1 T	162
C.8. Spindichte von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ in der $xy$ -Ebene bei 9 T . . . . .	163
C.9. Spindichte von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ in der $xy$ -Ebene bei 1 T . . . . .	164
E.1. elektrischer Widerstand von $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_4$ in der $ab$ -Ebene . . . . .	174
E.2. elektrischer Widerstand von $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_4$ parallel zur $c$ -Richtung	175
E.3. Bindungslängen und Schichtdicke von $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_4$ . . . . .	178



# Tabellenverzeichnis

4.1. Anzahl der am HEIDI gemessenen Bragg-Reflexe von LiFeAs . . . . .	31
4.2. Startwerte für Einkristall-Verfeinerungen von LiFeAs . . . . .	33
4.3. R-Werte für die Einkristall-Verfeinerung von LiFeAs . . . . .	34
4.4. $z$ -Positionen von Li und As von LiFeAs, gemessen am HEIDI . . . . .	34
4.5. Temperaturfaktoren von LiFeAs, gemessen am HEIDI . . . . .	34
4.6. Bindungslängen von LiFeAs, gemessen am HEIDI . . . . .	35
4.7. Fit Ergebnisse magnetische Momente LiFeAs Spin-Suszeptibilität	41
4.8. Fehlerwerte Fit mit FullProf Spindichte von LiFeAs . . . . .	45
4.9. Magnetische Momente LiFeAs Spin-Suszeptibilität . . . . .	46
4.10. Anzahl der am D9 gemessenen Bragg-Reflexe von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ .	51
4.11. R-Werte für die Einkristall-Verfeinerung von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ . . . . .	52
4.12. $z$ -Positionen von Li, Fe2 und As von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ , gemessen am D9	52
4.13. Temperaturfaktoren von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ , gemessen am D9 . . . . .	52
4.14. Bindungslängen und Tetraeder-Winkel von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ . . . . .	53
4.15. Fehlerwerte Fit mit FullProf Spindichte von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ . . . . .	61
4.16. Magnetische Momente $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ Spin-Dichte . . . . .	63
4.17. R-Werte und Atompositionen Strukturverfeinerung REFeAsO . . . . .	70
5.2. Ausgangswerte Kristallstrukturverfeinerung $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ . . . . .	86
5.3. Fehlerwerte Auswertung Einkristall $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ , Apex . . . . .	87
5.4. Atompositionen $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ , Apex . . . . .	88
5.5. Reflexe und $R$ -Werte der Einkristall-Messung von $\text{Ca}_3\text{Ru}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$	96
5.6. Gitterkonstanten $\text{Ca}_3(\text{Ru}_0 \cdot 9 \text{Ti}_{0.1})_2\text{O}_7$ . . . . .	97
5.7. Atompositionen und thermische Parameter von $\text{Ca}_3\text{Ru}_{1.8}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_7$ .	97
5.7. Atompositionen und thermische Parameter von $\text{Ca}_3\text{Ru}_{1.8}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_7$ .	98
5.7. Atompositionen und thermische Parameter von $\text{Ca}_3\text{Ru}_{1.8}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_7$ .	99
5.7. Atompositionen und thermische Parameter von $\text{Ca}_3\text{Ru}_{1.8}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_7$ .	100
5.8. $R$ -Werte der Magnetstrukturverfeinerung von $\text{Ca}_3\text{Ru}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$ . . . . .	104
5.9. Symmetrieoperationen Irep1 von $\text{Ca}_3\text{Ru}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_7$ . . . . .	105
B.1. flipping ratios und $F_M$ von LiFeAs . . . . .	150
C.1. flipping ratios und $F_M$ von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ bei 9 T . . . . .	156
C.2. flipping ratios und $F_M$ von $\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{As}$ bei 1 T . . . . .	157

E.1. Reflexe und $R$ -Werte der Einkristall-Messung von $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_4$ . . . . .	176
E.2. Gitterkonstanten und Atompositionen von $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_4$ . . . . .	177
E.3. thermische Parameter Einkristall-Messung von $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_4$ . . . . .	179

# Literaturverzeichnis

- [1] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2006. [3](#), [5](#), [13](#), [14](#), [85](#), [90](#), [92](#), [109](#), [110](#), [173](#)
- [2] N. Ashcroft and N. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2001. [3](#), [5](#), [13](#)
- [3] T. Chatterji, *Neutron Scattering from Magnetic Materials*, Elsevier B.V., 2007. [5](#), [9](#)
- [4] P. J. Brown, *International Tables of crystallography, Volume C section 4.4.5: Magnetic form factors*, Kluwer Academic Publishers, 2004. [6](#)
- [5] P. J. Brown, *International Tables of crystallography, Volume C section 6.1.2: Magnetic scattering of neutrons*, Kluwer Academic Publishers, 2004. [6](#)
- [6] P. J. Brown, T. Chatterji, A. Stunault, Y. Su, Y. Xiao, R. Mittal, T. Brückel, T. Wolf, and P. Adelmann, *Magnetization distribution in the tetragonal phase of  $BaFe_2As_2$* , Phys. Rev. B **82**, 024421 (Jul 2010). [6](#), [47](#)
- [7] C. Stassis, *Diamagnetic Scattering of Slow Neutrons*, Phys. Rev. Lett. **24**, 1415–1416 (Jun 1970). [6](#)
- [8] E. Maslen, A. Fox, and M. O’Keefe, *International Tables of crystallography, Volume C section 6.1.1: X-ray scattering*, Kluwer Academic Publishers, 2004. [7](#)
- [9] P. Coppens, Z. Su, and P. Becker, *International Tables of crystallography, Volume C: Analysis of charge and spin densities*, Kluwer Academic Publishers, 2004. [7](#)
- [10] P. Steffens, *Magnetism in layered Ruthenates*, PhD thesis, Universität zu Köln, 2008. [9](#), [112](#), [113](#), [115](#)
- [11] Institut Laue-Langevin, <https://www.ill.eu/sites/ccsl/html/ccsldoc.html>, retrieved February 2013. [9](#), [23](#), [38](#), [96](#)
- [12] S. van Smaalem and J. Netzel, *The maximum entropy method in accurate charge-density studies*, Phys. Scr. **79**(4), 048304 (Mar 2009). [10](#)

- [13] J. Rodríguez-Carvajal, *AN INTRODUCTION TO THE PROGRAM FULLPROF 2000 (version July 2001)*, Laboratoire Léon Brillouin, 2001. 10, 96
- [14] J. Rodríguez-Carvajal and C. Frontera, *Refinement of flipping ratios using FULLPROF*, Laboratoire Léon Brillouin, 2011. 10, 12
- [15] P. Coppens, *International Tables of crystallography, Volume B, Chapter 1.2: The structure factor*, Kluwer Academic Publishers, 2001. 12
- [16] A. Schilling, M. Cantoni, J. Guo, and H. R. Ott, *Superconductivity above 130K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system*, *Nature* **363**, 56–58 (May 1993). 13
- [17] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, *Phys. Rev.* **108**, 1175–1204 (Dec 1957). 13
- [18] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2002. 14
- [19] G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, and E. Förster,  *$K\alpha_{1,2}$  and  $K\beta_{1,3}$  x-ray emission lines of the 3d transition metals*, *Phys. Rev. A* **56**, 4554–4568 (Dec 1997). 15, 16
- [20] H. Ulbrich, *Interplay between charge, orbital, and magnetic ordering in manganites*, PhD thesis, august 2012. 16
- [21] Y. Drees, *Strukturuntersuchungen mit Röntgen- und Neutronenbeugung an  $LaO_{1-x}FeAsF_x$  und  $Li_{1-x}FeAs$* , 2010, (unveröffentlicht). 16
- [22] O. Schumann, *Structural Investigations on layered Manganites and Ruthenates*, PhD thesis, Universität zu Köln, 2009. 19, 83, 85, 87, 88, 89, 111, 112
- [23] ZWE FRM II, <http://www.frm2.tum.de/en/science/diffraction/heidi/index.html>, retrieved January 2013. 20, 181
- [24] Institut Laue-Langevin, <http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/d9/>, abgerufen April 2013. 21
- [25] Institut Laue-Langevin, <http://www.ill.eu/instruments-support/sample-environment/equipment/low-temperatures/cryostats/>, abgerufen April 2013. 21
- [26] Institut Laue-Langevin, <http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/d10/>, abgerufen März 2013. 21, 22, 181

- [27] Institut Laue-Langevin, <http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/d3/>, retrieved February 2013. [23](#)
- [28] Laboratoire Léon Brillouin, UMR12 CEA-CNRS, <http://www-llb.cea.fr/en/fr-en/pdf/5c1-llb.pdf>, abgerufen März 2013. [24](#), [181](#)
- [29] Institut Laue-Langevin, <http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/in14/>, abgerufen Juli 2013. [24](#), [25](#), [181](#)
- [30] Laboratoire Léon Brillouin, UMR12 CEA-CNRS, <http://www-llb.cea.fr/en/fr-en/pdf/4f2-llb.pdf>, abgerufen März 2013. [25](#), [181](#)
- [31] Institut Laue-Langevin, <http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/d2b/>, abgerufen März 2013. [26](#), [27](#), [181](#)
- [32] Institut Laue-Langevin, <http://www.ill.eu/instruments-support/computing-for-science/cs-software/all-software/lamp/>, abgerufen März 2013. [27](#)
- [33] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **64**, 189–193 (1986), 10.1007/BF01303701. [29](#)
- [34] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *Iron-Based Layered Superconductor  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  ( $x = 0.05–0.12$ ) with  $T_c = 26$  K*, American Chemical Society **130**, 3296–3297 (January 2008). [29](#), [67](#)
- [35] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, *Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$* , Phys. Rev. Lett. **101**(10), 107006 (Sep 2008). [29](#)
- [36] P. L. Alireza, J. G. Y T Chris Ko, C. M. Petrone, J. M. Cole, G. G. Lonzarich, and S. E. Sebastian, *Superconductivity up to 29 K in  $SrFe_2As_2$  and  $BaFe_2As_2$  at high pressures*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 1–4 (July 2008). [29](#)
- [37] J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, P. C. W. Chu, and A. M. Guloy, *LiFeAs: An intrinsic FeAs-based superconductor with  $T_c = 18$  K*, Phys. Rev. B **78**(6), 060505 (Aug 2008). [29](#), [30](#)
- [38] H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, *Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound  $LaO_{1-x}F_xFeAs$* , Nature **453**. [29](#)

- [39] Z.-A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, and Z.-X. Zhao, *Superconductivity in the iron-based F-doped layered quaternary compound Nd[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]FeAs*, EPL (Europhysics Letters) **82**(5), 57002 (2008). [29](#), [67](#)
- [40] Z. A. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, G. C. Che, X. L. Dong, L. L. Sun, and Z. X. Zhao, *Superconductivity at 52 K in iron based F doped layered quaternary compound Pr[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]FeAs*, Materials Research Innovations **12**(3), 105 (2008). [29](#), [67](#)
- [41] I. Morozov, A. Boltalin, O. Volkova, A. Vasiliev, O. Kataeva, U. Stockert, M. Abdel-Hafiez, D. Bombor, A. Bachmann, L. Harnagea, M. Fuchs, H.-J. Grafe, G. Behr, R. Klingeler, S. Borisenko, C. Hess, S. Wurmehl, and B. Büchner, *Single Crystal Growth and Characterization of Superconducting LiFeAs*, Crystal Growth & Design **10**(10), 4428–4432 (April 2010). [30](#), [32](#), [33](#)
- [42] B. Frunder, E. Hillen, and U. Rohlf, *Wörterbuch der Chemie*, Deutscher Taschenbuch Verlag GmbH und Co KG, München, 1995. [30](#)
- [43] V. F. Sears, *Neutron scattering lengths and cross sections*, Neutron News **3**(3), 26–37 (1992). [30](#), [45](#)
- [44] M. J. Pitcher, D. R. Parker, P. Adamson, S. J. C. Herkelrath, A. T. Boothroyd, R. M. Ibberson, M. Brunelli, and S. J. Clarke, *Structure and superconductivity of LiFeAs*, Chem. Commun. **0**, 5918–5920 (2008). [32](#), [33](#), [51](#)
- [45] C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, H. Kito, M. T. Fernandez-Diaz, T. Ito, K. Kihou, H. Matsuhata, M. Braden, and K. Yamada, *Effect of Structural Parameters on Superconductivity in Fluorine-Free LnFeAsO<sub>1-y</sub> (Ln = La, Nd)*, Journal of the Physical Society of Japan **77**(8), 083704 (2008). [36](#), [78](#)
- [46] C. G. Shull and F. A. Wedgwood, *Neutron-Diffraction Studies of Electron-Spin Pairing in Superconducting V<sub>3</sub>Si*, Phys. Rev. Lett. **16**(12), 513–515 (Mar 1966). [37](#), [39](#)
- [47] J. A. Duffy, S. M. Hayden, Y. Maeno, Z. Mao, J. Kulda, and G. J. McIntyre, *Polarized-Neutron Scattering Study of the Cooper-Pair Moment in Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>*, Phys. Rev. Lett. **85**(25), 5412–5415 (Dec 2000). [37](#), [110](#), [111](#)
- [48] K. Yosida, *Paramagnetic Susceptibility in Superconductors*, Phys. Rev. **110**(3), 769–770 (May 1958). [39](#), [40](#)



- [49] D. Einzel, *Interpolation of BCS Response Functions*, Journal of Low Temperature Physics **130**(516) (March 2003). [39](#)
- [50] C. Lester, J.-H. Chu, J. G. Analytis, A. Stunault, I. R. Fisher, and S. M. Hayden, *Polarized neutron diffraction study of the field-induced magnetization in the normal and superconducting states of  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  ( $x = 0.65$ )*, Phys. Rev. B **84**, 134514 (Oct 2011). [39](#), [42](#)
- [51] A. M. Clogston, A. C. Gossard, V. Jaccarino, and Y. Yafet, *Orbital Paramagnetism and the Knight Shift of D-Band Superconductors*, Phys. Rev. Lett. **9**(6), 262–266 (Sep 1962). [40](#)
- [52] S. V. Borisenko, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, A. N. Yaresko, A. A. Kordyuk, G. Behr, A. Vasiliev, R. Follath, and B. Büchner, *Superconductivity without Nesting in LiFeAs*, Phys. Rev. Lett. **105**(6), 067002 (Aug 2010). [40](#), [48](#)
- [53] G. Lee, H. S. Ji, Y. Kim, C. Kim, K. Haule, G. Kotliar, B. Lee, S. Khim, K. H. Kim, K. S. Kim, K.-S. Kim, and J. H. Shim, *Orbital Selective Fermi Surface Shifts and Mechanism of High  $T_c$  Superconductivity in Correlated AFeAs ( $A = Li, Na$ )*, Phys. Rev. Lett. **109**, 177001 (Oct 2012). [40](#)
- [54] S. Khim, B. Lee, J. W. Kim, E. S. Choi, G. R. Stewart, and K. H. Kim, *Pauli-limiting effects in the upper critical fields of a clean LiFeAs single crystal*, Phys. Rev. B **84**, 104502 (Sep 2011). [42](#)
- [55] B. Lee, S. Khim, J. S. Kim, G. R. Stewart, and K. H. Kim, *Single-crystal growth and superconducting properties of LiFeAs*, EPL (Europhysics Letters) **91**(6), 67002 (Septembre 2010). [42](#)
- [56] S. Baek, H. Grafe, F. Hammerath, M. Fuchs, C. Rudisch, L. Harnagea, S. Aswartham, S. Wurmehl, J. van den Brink, and B. Büchner,  *$^{75}As$  NMR-NQR study in superconducting LiFeAs*, The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems **85**, 1–10 (2012), 10.1140/epjb/e2012-30164-5. [42](#), [48](#)
- [57] S.-H. Baek, L. Harnagea, S. Wurmehl, B. Büchner, and H.-J. Grafe, *Two superconducting transition temperatures in LiFeAs detected by  $^{75}As$  nuclear magnetic resonance*, ArXiv e-prints (nov 2012). [42](#)
- [58] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, *Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of  $LaFeAsO_{1-x}F_x$* , Phys. Rev. Lett. **101**, 057003 (Jul 2008). [48](#), [67](#)

- [59] A. V. Chubukov, D. V. Efremov, and I. Eremin, *Magnetism, superconductivity, and pairing symmetry in iron-based superconductors*, Phys. Rev. B **78**, 134512 (Oct 2008). [48](#), [67](#)
- [60] K. W. Kim, A. Pashkin, H. Schäfer, M. Beyer, M. Porer, T. Wolf, C. Bernhard, J. Demsar, R. Huber, and A. Leitenstorfer, *Ultrafast transient generation of spin-density-wave order in the normal state of  $BaFe_2As_2$  driven by coherent lattice vibrations*, Nat Mater **11**, 497–501 (Jun 2012). [48](#), [67](#)
- [61] H. Eschrig and K. Koepf, *Tight-binding models for the iron-based superconductors*, Phys. Rev. B **80**, 104503 (Sep 2009). [48](#)
- [62] A. Lankau, K. Koepf, S. Borisenko, V. Zabolotnyy, B. Büchner, J. van den Brink, and H. Eschrig, *Absence of surface states for LiFeAs investigated using density functional calculations*, Phys. Rev. B **82**, 184518 (Nov 2010). [48](#)
- [63] P. M. R. Brydon, M. Daghofer, C. Timm, and J. van den Brink, *Theory of magnetism and triplet superconductivity in LiFeAs*, Phys. Rev. B **83**, 060501 (Feb 2011). [48](#)
- [64] N. Qureshi, P. Steffens, Y. Drees, A. C. Komarek, D. Lamago, Y. Sidis, L. Harnagea, H.-J. Grafe, S. Wurmehl, B. Büchner, and M. Braden, *Inelastic Neutron-Scattering Measurements of Incommensurate Magnetic Excitations on Superconducting LiFeAs Single Crystals*, Phys. Rev. Lett. **108**, 117001 (Mar 2012). [48](#)
- [65] J. D. Wright, M. J. Pitcher, W. Trevelyan-Thomas, T. Lancaster, P. J. Baker, F. L. Pratt, S. J. Clarke, and S. J. Blundell, *Magnetic fluctuations and spin freezing in nonsuperconducting LiFeAs derivatives*, Phys. Rev. B **88**, 060401 (Aug 2013). [48](#)
- [66] C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Li, W. R. II, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and P. Dai, *Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  systems*, Nature **453**(07057). [67](#)
- [67] D. Jung, S. Cho, and I.-J. Lee, *Relationship Between the Structure and the Superconductivity in LaFeAsO*, Bull. Korean Chem. Soc. **34**(3), 912 (2013). [67](#), [78](#)
- [68] Z.-A. Ren, G.-C. Che, X.-L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, L.-L. Sun, F. Zhou, and Z.-X. Zhao, *Superconductivity and phase diagram in iron-based arsenic-oxides  $ReFeAsO_{1-\delta}$  ( $Re = \text{rare-earth metal}$ )*

- without fluorine doping, EPL (Europhysics Letters) **83**(1), 17002 (2008). [67](#)
- [69] *Structural and magnetic phase diagram of  $CeFeAsO_{1-x}F_x$  and its relation to high-temperature superconductivity.* [68](#), [78](#)
- [70] J. Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz, J. W. Lynn, M. D. Lumsden, Z. A. Ren, J. Yang, X. Shen, X. Dong, Z. Zhao, and P. Dai, *Lattice and magnetic structures of  $PrFeAsO$ ,  $PrFeAsO_{0.85}F_{0.15}$ , and  $PrFeAsO_{0.85}$ ,* Phys. Rev. B **78**, 132504 (Oct 2008). [68](#), [78](#)
- [71] Y. Qiu, W. Bao, Q. Huang, T. Yildirim, J. M. Simmons, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, J. Li, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen, *Crystal Structure and Antiferromagnetic Order in  $NdFeAsO_{1-x}F_x$  ( $x = 0.0$  and  $0.2$ ) Superconducting Compounds from Neutron Diffraction Measurements,* Phys. Rev. Lett. **101**, 257002 (Dec 2008). [68](#), [78](#)
- [72] T. Nomura, S. W. Kim, Y. Kamihara, M. Hirano, P. V. Sushko, K. Kato, M. Takata, A. L. Shluger, and H. Hosono, *Crystallographic phase transition and high- $T_c$  superconductivity in  $LaFeAsO:F$ ,* Superconductor Science and Technology **21**(12), 125028 (2008). [68](#), [78](#)
- [73] A. Martinelli, A. Palenzona, C. Ferdeghini, M. Putti, and H. Emerich, *Tetragonal to orthorhombic phase transition in  $SmFeAsO$ : A synchrotron powder diffraction investigation,* Journal of Alloys and Compounds **477**(1-2), L21–L23 (2009). [68](#)
- [74] N. Qureshi, Y. Drees, J. Werner, S. Wurmehl, C. Hess, R. Klingeler, B. Büchner, M. T. Fernandez-Diaz, and M. Braden, *Crystal and magnetic structure of the oxypnictide superconductor  $LaFeAsO_{1-x}F_x$  : A neutron-diffraction study,* Phys. Rev. B **82**, 184521 (Nov 2010). [68](#), [72](#), [74](#), [75](#), [78](#)
- [75] A. Ricci, N. Poccia, B. Joseph, and A. Bianconi, *On the Structural Transition Driven by Band Nesting in  $1111$  Pnictides,* Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **24**(3), 1201–1205 (2011). [78](#)
- [76] M. A. McGuire, R. P. Hermann, A. S. Sefat, B. C. Sales, R. Jin, D. Mandrus, F. Grandjean, and G. J. Long, *Influence of the rare-earth element on the effects of the structural and magnetic phase transitions in  $CeFeAsO$ ,  $PrFeAsO$  and  $NdFeAsO$ ,* New Journal of Physics **11**(2), 025011 (2009). [78](#)
- [77] A. Kondrat, J. E. Hamann-Borrero, N. Leps, M. Kosmala, O. Schumann, A. Köhler, J. Werner, G. Behr, M. Braden, R. Klingeler, B. Büchner, and

- C. Hess, *Synthesis and physical properties of  $LaO_{1-x}F_xFeAs$* , The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems **70**, 461–468 (2009), 10.1140/epjb/e2009-00267-3. 78
- [78] Q. Huang, J. Zhao, J. W. Lynn, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and P. Dai, *Doping evolution of antiferromagnetic order and structural distortion in  $LaFeAsO_{1-x}F_x$* , Phys. Rev. B **78**(5), 054529 (Aug 2008). 78
- [79] W. Tian, W. Ratcliff, M. G. Kim, J.-Q. Yan, P. A. Kienzle, Q. Huang, B. Jensen, K. W. Dennis, R. W. McCallum, T. A. Lograsso, R. J. McQueeney, A. I. Goldman, J. W. Lynn, and A. Kreyssig, *Interplay of Fe and Nd magnetism in  $NdFeAsO$  single crystals*, Phys. Rev. B **82**, 060514 (Aug 2010). 78
- [80] M. A. McGuire, A. D. Christianson, A. S. Sefat, B. C. Sales, M. D. Lumsden, R. Jin, E. A. Payzant, D. Mandrus, Y. Luan, V. Keppens, V. Varadarajan, J. W. Brill, R. P. Hermann, M. T. Sougrati, F. Grandjean, and G. J. Long, *Phase transitions in  $LaFeAsO$ : Structural, magnetic, elastic, and transport properties, heat capacity and Mössbauer spectra*, Phys. Rev. B **78**(9), 094517 (Sep 2008). 78
- [81] W. Bao, Z. Q. Mao, Z. Qu, and J. W. Lynn, *Spin Valve Effect and Magnetoresistivity in Single Crystalline  $Ca_3Ru_2O_7$* , Phys. Rev. Lett. **100**, 247203 (Jun 2008). 83
- [82] E. Ohmichi, Y. Yoshida, S. I. Ikeda, N. Shirakawa, and T. Osada, *Colossal magnetoresistance accompanying a structural transition in a highly two-dimensional metallic state of  $Ca_3Ru_2O_7$* , Phys. Rev. B **70**(10), 104414 (2004). 83, 84
- [83] G. Cao, S. McCall, J. E. Crow, and R. P. Guertin, *Observation of a Metallic Antiferromagnetic Phase and Metal to Nonmetal Transition in  $Ca_3Ru_2O_7$* , Phys. Rev. Lett. **78**(9), 1751–1754 (1997). 83, 84
- [84] B. Bohnenbuck, I. Zegkinoglou, J. Stremper, C. Schüßler-Langeheine, C. S. Nelson, P. Leininger, H.-H. Wu, E. Schierle, J. C. Lang, G. Srajer, S. I. Ikeda, Y. Yoshida, K. Iwata, S. Katano, N. Kikugawa, and B. Keimer, *Magnetic structure and orbital state of  $Ca_3Ru_2O_7$  investigated by resonant x-ray diffraction*, Phys. Rev. B **77**(22), 224412 (Jun 2008). 83
- [85] S. Price, *Streuuntersuchungen an komplexen Schichtstrukturen*, 2008, (unveröffentlicht). 84, 85, 86, 87, 90, 91, 96, 97, 129, 130, 135, 136
- [86] R. Kiyonagi, K. Tsuda, N. Aso, H. Kimura, Y. Noda, Y. Yoshida, S.-I. Ikeda, and Y. Uwatoko, *Investigation of the Structure of Single Crystal  $Sr_3Ru_2O_7$*

- by *Neutron and Convergent Beam Electron Diffractions*, Journal of the Physical Society of Japan **73**(3), 639–642 (2004). [84](#)
- [87] Y. Yoshida, S.-I. Ikeda, H. Matsuhata, N. Shirakawa, C. H. Lee, and S. Katano, *Crystal and magnetic structure of  $Ca_3Ru_2O_7$* , Phys. Rev. B **72**(5), 054412 (2005). [85](#), [86](#), [90](#), [129](#), [135](#)
- [88] G. Cao, K. Abboud, S. McCall, J. E. Crow, and R. P. Guertin, *Spin-charge coupling for dilute La-doped  $Ca_3Ru_2O_7$* , Phys. Rev. B **62**, 998–1003 (Jul 2000). [85](#)
- [89] M. N. Iliev, S. Jandl, V. N. Popov, A. P. Litvinchuk, J. Cmaidalka, R. L. Meng, and J. Meen, *Raman spectroscopy of  $Ca_3Ru_2O_7$ : Phonon line assignment and electron scattering*, Phys. Rev. B **71**(21), 214305 (2005). [85](#)
- [90] J. Peng, X. Ke, G. Wang, J. E. Ortmann, D. Fobes, T. Hong, W. Tian, X. Wu, and Z. Q. Mao, *From quasi-two-dimensional metal with ferromagnetic bilayers to Mott insulator with G-type antiferromagnetic order in  $Ca_3(Ru_{1-x}Ti_x)_2O_7$* , Phys. Rev. B **87**, 085125 (Feb 2013). [90](#), [105](#), [106](#), [129](#), [136](#)
- [91] J. Brand, *Strukturbestimmungen an Ruthenaten und  $Na_{10}Mn_4O_9$* , 2010, (unveröffentlicht). [91](#), [95](#), [173](#)
- [92] J. Rodríguez-Carvajal, *BasIreps - A program for calculating irreducible representation of little groups and basis functions of polar and axial vector properties.*, Laboratoire Léon Brillouin, 2004. [103](#)
- [93] X. Ke, J. Peng, D. J. Singh, T. Hong, W. Tian, C. R. Dela Cruz, and Z. Q. Mao, *Emergent electronic and magnetic state in  $Ca_3Ru_2O_7$  induced by Ti doping*, Phys. Rev. B **84**, 201102 (Nov 2011). [105](#), [106](#), [129](#), [136](#)
- [94] O. Friedt, M. Braden, G. André, P. Adelman, S. Nakatsuji, and Y. Maeno, *Structural and magnetic aspects of the metal-insulator transition in  $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$* , Phys. Rev. B **63**(17), 174432 (Apr 2001). [109](#), [112](#)
- [95] C. S. Alexander, G. Cao, V. Dobrosavljevic, S. McCall, J. E. Crow, E. Lochner, and R. P. Guertin, *Destruction of the Mott insulating ground state of  $Ca_2RuO_4$  by a structural transition*, Phys. Rev. B **60**, R8422–R8425 (Sep 1999). [109](#)
- [96] G. Cao, S. McCall, V. Dobrosavljevic, C. S. Alexander, J. E. Crow, and R. P. Guertin, *Ground-state instability of the Mott insulator  $Ca_2RuO_4$ : Impact of slight La doping on the metal-insulator transition and magnetic ordering*, Phys. Rev. B **61**, R5053–R5057 (Feb 2000). [109](#)

- [97] S. Nakatsuji, S. ichi Ikeda, and Y. Maeno, *Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>: New Mott Insulators of Layered Ruthenate*, Journal of the Physical Society of Japan **66**(7), 1868–1871 (1997). [109](#)
- [98] G. Cao, S. McCall, M. Shepard, J. E. Crow, and R. P. Guertin, *Magnetic and transport properties of single-crystal Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>: Relationship to superconducting Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>*, Phys. Rev. B **56**(6), R2916–R2919 (Aug 1997). [109](#)
- [99] M. Braden, G. André, S. Nakatsuji, and Y. Maeno, *Crystal and magnetic structure of Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>: Magnetoelastic coupling and the metal-insulator transition*, Phys. Rev. B **58**(2), 847–861 (Jul 1998). [109](#)
- [100] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, *Superconductivity in a layered perovskite without copper*, Nature **372**, 532–534 (December 1994). [110](#), [111](#)
- [101] A. P. Mackenzie and Y. Maeno, *The superconductivity of Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> and the physics of spin-triplet pairing*, Rev. Mod. Phys. **75**(2), 657–712 (2003). [110](#)
- [102] Q. Huang, J. L. Soubeyroux, O. Chmaissem, I. N. Sora, A. Santoro, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, *Neutron Powder Diffraction Study of the Crystal Structures of Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> and Sr<sub>2</sub>IrO<sub>4</sub> at Room Temperature and at 10 K*, Journal of Solid State Chemistry **112**(2), 355 – 361 (1994). [110](#)
- [103] M. Braden, A. H. Moudden, S. Nishizaki, Y. Maeno, and T. Fujita, *Structural analysis of Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>*, Physica C: Superconductivity **273**(3-4), 248 – 254 (1997). [110](#)
- [104] K. Hoshihara and K. Miyake, *Tripлет Pairing Superconductivity Induced by Short-Range Ferromagnetic Correlations in Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>*, Journal of the Physical Society of Japan **74**(10), 2679–2682 (2005). [110](#)
- [105] K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, S. ichi Ikeda, Y. Maeno, and T. Fujita, *Ru NMR and NQR studies in superconducting Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> with T<sub>c</sub> = 0.7 K*, Czechoslovak Journal of Physics **46**, 1093–1094 (February 1996). [110](#)
- [106] S. Nakatsuji and Y. Maeno, *Switching of magnetic coupling by a structural symmetry change near the Mott transition in Ca<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>4</sub>*, Phys. Rev. B **62**, 6458–6466 (Sep 2000). [110](#), [113](#)
- [107] S. Nakatsuji and Y. Maeno, *Quasi-Two-Dimensional Mott Transition System Ca<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>4</sub>*, Phys. Rev. Lett. **84**, 2666–2669 (Mar 2000). [110](#)



- [108] O. Friedt, *Interplay between electronic, magnetic and structural instabilities in  $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ : A neutron scattering study*, PhD thesis, Universität zu Köln, 2009. [112](#)
- [109] S. Nakatsuji, D. Hall, L. Balicas, Z. Fisk, K. Sugahara, M. Yoshioka, and Y. Maeno, *Heavy-Mass Fermi Liquid near a Ferromagnetic Instability in Layered Ruthenates*, Phys. Rev. Lett. **90**, 137202 (Apr 2003). [113](#), [114](#), [123](#)
- [110] R. S. Perry, L. M. Galvin, S. A. Grigera, L. Capogna, A. J. Schofield, A. P. Mackenzie, M. Chiao, S. R. Julian, S. I. Ikeda, S. Nakatsuji, Y. Maeno, and C. Pfleiderer, *Metamagnetism and Critical Fluctuations in High Quality Single Crystals of the Bilayer Ruthenate  $Sr_3Ru_2O_7$* , Phys. Rev. Lett. **86**, 2661–2664 (Mar 2001). [113](#)
- [111] S. A. Grigera, P. Gegenwart, R. A. Borzi, F. Weickert, A. J. Schofield, R. S. Perry, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Maeno, A. G. Green, and A. P. Mackenzie, *Disorder-Sensitive Phase Formation Linked to Metamagnetic Quantum Criticality*, Science **306**, 1154–1157 (Aug 2004). [113](#), [116](#)
- [112] R. A. Borzi, S. A. Grigera, J. Farrell, R. S. Perry, S. J. S. Lister, S. L. Lee, D. A. Tennant, Y. Maeno, and A. P. Mackenzie, *Formation of a Nematic Fluid at High Fields in  $Sr_3Ru_2O_7$* , Science (January 2007). [113](#), [115](#), [116](#)
- [113] L. Balicas, S. Nakatsuji, D. Hall, T. Ohnishi, Z. Fisk, Y. Maeno, and D. J. Singh, *Severe Fermi Surface Reconstruction at a Metamagnetic Transition in  $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$  (for  $0.2 \leq x \leq 0.5$ )*, Phys. Rev. Lett. **95**, 196407 (Nov 2005). [114](#)
- [114] A. Gukasov, M. Braden, R. J. Papoular, S. Nakatsuji, and Y. Maeno, *Anomalous Spin-Density Distribution on Oxygen and Ru in  $Ca_{1.5}Sr_{0.5}RuO_4$ : Polarized Neutron Diffraction Study*, Phys. Rev. Lett. **89**(8), 087202 (Aug 2002). [114](#)
- [115] A. Silex, *Mott transition, Ferromagnetism and Metamagnetism in Ruthenates*, 2010, (unveröffentlicht). [114](#)
- [116] L. Capogna, E. M. Forgan, S. M. Hayden, A. Wildes, J. A. Duffy, A. P. Mackenzie, R. S. Perry, S. Ikeda, Y. Maeno, and S. P. Brown, *Observation of two-dimensional spin fluctuations in the bilayer ruthenate  $Sr_3Ru_2O_7$  by inelastic neutron scattering*, Phys. Rev. B **67**, 012504 (Jan 2003). [114](#)
- [117] O. Friedt, P. Steffens, M. Braden, Y. Sidis, S. Nakatsuji, and Y. Maeno, *Strongly Enhanced Magnetic Fluctuations in a Large-Mass Layered Ruthenate*, Phys. Rev. Lett. **93**, 147404 (Sep 2004). [114](#), [115](#)

- [118] P. Steffens, Y. Sidis, P. Link, K. Schmalzl, S. Nakatsuji, Y. Maeno, and M. Braden, *Field-Induced Paramagnons at the Metamagnetic Transition of  $Ca_{1.8}Sr_{0.2}RuO_4$* , Phys. Rev. Lett. **99**(21), 217402 (Nov 2007). [114](#), [115](#), [123](#)
- [119] P. Steffens, O. Friedt, Y. Sidis, P. Link, J. Kulda, K. Schmalzl, S. Nakatsuji, and M. Braden, *Magnetic excitations in the metallic single-layer ruthenates  $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$  studied by inelastic neutron scattering*, Phys. Rev. B **83**, 054429 (Feb 2011). [114](#), [115](#)
- [120] M. Braden, Y. Sidis, P. Bourges, P. Pfeuty, J. Kulda, Z. Mao, and Y. Maeno, *Inelastic neutron scattering study of magnetic excitations in  $Sr_2RuO_4$* , Phys. Rev. B **66**(6), 064522 (2002). [114](#)
- [121] I. I. Mazin and D. J. Singh, *Ferromagnetic Spin Fluctuation Induced Superconductivity in  $Sr_2RuO_4$* , Phys. Rev. Lett. **79**, 733–736 (Jul 1997). [114](#)
- [122] E. Ko, B. J. Kim, C. Kim, and H. J. Choi, *Strong Orbital-Dependent  $d$ -Band Hybridization and Fermi-Surface Reconstruction in Metallic  $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$* , Phys. Rev. Lett. **98**, 226401 (May 2007). [114](#)
- [123] M. K. Crawford, M. A. Subramanian, R. L. Harlow, J. A. Fernandez-Baca, Z. R. Wang, and D. C. Johnston, *Structural and magnetic studies of  $Sr_2IrO_4$* , Phys. Rev. B **49**(13), 9198–9201 (1994). [173](#)
- [124] R. J. Cava, B. Batlogg, K. Kiyono, H. Takagi, J. J. Krajewski, W. F. Peck, L. W. Rupp, and C. H. Chen, *Localized-to-itinerant electron transition in  $Sr_2Ir_{1-x}Ru_xO_4$* , Phys. Rev. B **49**(17), 11890–11894 (1994). [173](#), [175](#), [176](#)
- [125] S. A. Carter, B. Batlogg, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, and L. W. Rupp, *Mechanism for the metal-insulator transition in  $Sr_2Ir_{1-x}Ru_xO_4$* , Phys. Rev. B **51**(23), 17184–17187 (1995). [173](#)
- [126] M. De Marco, D. Graf, J. Rijssenbeek, R. J. Cava, D. Z. Wang, Y. Tu, Z. F. Ren, J. H. Wang, M. Haka, S. Toorongian, M. J. Leone, and M. J. Naughton, *Transitions in  $Sr_2Ru_xIr_{1-x}O_4$  compounds studied by the 99Ru Mössbauer effect*, Phys. Rev. B **60**(10), 7570–7574 (1999). [173](#)
- [127] M. R. Rao, V. Sathe, D. Sornadurai, B. Panigrahi, and T. Shripathi, *Metal to insulator transition in  $Sr_2Ru_{1-x}Ir_xO_4$* , Journal of Physics and Chemistry of Solids **61**, 1989 – 1999 (2000). [173](#)



# Kurzzusammenfassung

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf dem Magnetismus in unkonventionellen Supraleitern. Die große Frage bei dieser Art von Supraleitung ist, wie der Magnetismus die Bildung einer solchen Phase beeinflusst. Hierbei wurden zwei verschiedene Verbindungsklassen untersucht: Eisen-Arsenid- und Ruthenat-Verbindungen. Beide Klassen sind wegen ihrer Ähnlichkeit zu den Kupraten in den Fokus der Forschung gerückt.

Bei den Eisen-Arsenid-Verbindungen wurden zunächst die Kristallstrukturen von  $\text{LiFeAs}$  und  $\text{Li}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{As}$  bestimmt. Anschließend wurden bei den beiden 111-Verbindungen die magnetischen Momente in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld und die Spindichte gemessen. Hierbei wurde festgestellt, dass die reine Verbindung ein Spin-Singulett Supraleiter ist. Die Spindichte befindet sich größtenteils bei den Eisen-Atomen und wird mit dem multipol-Modell beschrieben. Es wurden zusätzlich leichte Verunreinigungen durch Eisen-Atome auf Zwischengitterplätzen gefunden. Bei der nicht-stöchiometrischen Verbindung konnte das hohe magnetische Moment unterhalb von 156 K bestätigt werden. Allerdings befindet sich die hauptsächliche Spindichte auf einem Zwischengitterplatz, der sich mit dem Magnetfeld ändert. Dies deutet darauf hin, dass das hohe magnetische Moment von den zusätzlichen Eisen-Atomen kommt, die sich in Clustern formieren.

Zusätzlich wurde die Kristallstruktur von  $\text{REFeAsO}$  (mit  $\text{RE}=\text{Ce}, \text{Pr}$  und  $\text{Nd}$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur an Pulverproben untersucht. Hierbei wurde ein orthorhombischer Übergang bei etwa 150 K bestätigt. Außerdem wurden auch die schon in  $\text{LaFeAsO}$  gefundenen Vorzeichen des Überganges gesehen. Die Stärke dieser Vorzeichen nimmt mit der Größe der selten-Erd-Atome ab.

Bei den Ruthenat-Verbindungen wurden makroskopische Untersuchungen der Suszeptibilität und des elektrischen Widerstandes von  $\text{Ca}_3\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_7$  durchgeführt. Außerdem wurde der Einfluss des Überganges auf die Kristallstruktur untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass die Dotierung mit Titan die isolierende Phase, die auch schon in der reinen Verbindung gefunden wurde, stabilisiert. Es wurde ein Sprung in elektrischen Widerstand von drei Größenordnungen und eine Änderung in der Kristallstruktur (ohne Änderung der Raumgruppe) bei etwa 110 K gefunden. Die Messungen der Suszeptibilität zeigen, dass sich die magnetischen Momente hauptsächlich parallel zur  $b$ -Richtung mit einer leichten Verkippung in  $a$ - und  $c$ -Richtung ausrichten. Auch hier liegt der Übergang bei 110 K. Außerdem wurde die Magnetstruktur bestimmt. Hierbei konnte die wegen der Suszeptibilität vermutete Ausrichtung der Momente bestätigt werden. Der Einfluss der beiden

Übergänge in  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  auf die Kristallstruktur wurde ebenfalls untersucht. Hierbei finden sich beim zweiten Übergang bei 48 K kleine Änderungen, die allerdings wesentlich geringer ausfallen als in der dotierten Verbindung.

Außerdem wurden einige inelastische Messungen an  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  gemacht. Hierbei wurden die Umgebung um den metamagnetischen Übergang genauer beleuchtet. Es konnten keine Anzeichen für eine nematische Phase gefunden werden. Außerdem wurde festgestellt, dass beim Übergang die ferromagnetischen Fluktuationen größer werden.

# abstract

The focus of this work lies on the magnetism in unconventional superconductors. The big question in this kind of superconductors is as magnetism influences the transition in the superconducting phase. During this thesis two different classes of compounds were investigated: iron-arsenides and ruthenates. The compounds of both have similarities to the famous cuprates.

For the investigations of iron-arsenides the crystal structures of LiFeAs and  $\text{Li}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{As}$  were determined first. Afterwards the magnetic moments of both compounds as function of temperature and magnetic field and the spin density were measured. It was found out that the pure compound is a spin-singlet superconductor. The spin density is placed mainly at the iron atoms and can be described with the multipol-model. Additionally an impurity by iron atoms at interstitial places were found. For the non-stoichiometric compound the high magnetic moment below 156 K could be confirmed. But the main spin density is located at the position of the excess iron atom at interstitial positions. This position changes with the magnetic field. This points to the fact that the high magnetic moment comes from the additional iron atoms which are formed in clusters.

In addition, the crystal structure of REFeAsO (with RE=Ce, Pr and Nd) as a function of the temperature was examined. An orthorhombic transition was measured at 150 K. The precursors (which are also found in LaFeAsO) were seen. The strengths of these precursors decreases with increasing size of the rare-earth atoms.

For the ruthenates macroscopic investigations of the susceptibility and the electric resistivity of  $\text{Ca}_3\text{Ru}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_7$  were done. Moreover, the influence from the transition of the crystal structure was investigated. It turned out that the doping with titanium stabilizes the isolating phase which was already found in the pure connection. A jump by three scales was found in the electric resistivity and a change in the crystal structure (without changing the space group) at about 110 K. The measurements of the susceptibility show that the magnetic moments are mainly parallel to the  $b$  direction with a slightly tilting in the  $a$ - and  $c$ -direction. The transition is also at 110 K. Additionally the magnet structure was determined. The influence of both transitions in  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  on the crystal structure was also measured. It was found that there are small changes at the second transition at 48 K. But they are significantly lower than in the doped compound.

Last but not least some inelastic measurements of  $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$  were performed in the neighborhood of the metamagnetic transition. No evidence for a nematic

phase were found. And it was found that with the metamagnetic transition the ferromagnetic fluctuations get more.

# Teilpublikationen

**Spin susceptibility in superconducting LiFeAs studied by polarized neutron diffraction**

J. Brand, A. Stunault, S. Wurmehl, L. Harnagea, B. Büchner, M. Meven and M. Braden

*submitted to Physical Review B*



# Offizielle Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quelle 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. Markus Braden betreut worden.

Köln, den 21. Dezember 2013

Johanna Brand