

Bachelorarbeit

Jahn-Teller-Effekt in $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$

Physik-Institut

Mathematisch-naturwissenschaftliche Fakultät

Universität Zürich

Patrick Kretz

September 2015

Betreuung: Dr. H. Grundmann

Gruppe: Prof. Dr. A. Schilling

Zusammenfassung

Es wird in dieser Arbeit bestätigt, dass der Jahn-Teller-induzierte strukturelle Phasenübergang von $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ für die Mischkristalle mit der chemischen Formel $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $0 < x < 3$ teilweise unterdrückt ist. Experimente mittels Neutronenbeugung zeigen, dass die Temperatur des Phasenübergangs von 275K für $x=3$ auf etwa 250K für $x=2.8$ und auf etwa 130K für $x=2.2$ sinkt. Weiter werden Resultate von Wärmekapazitätsmessungen gezeigt, die nahelegen, dass die Temperatur des Phasenübergangs durch einen Sprung in der Wärmekapazität gekennzeichnet ist. Die Erkenntnisse werden mit bestehenden Messungen an diesen Materialien verglichen. Zudem werden die Experimente und die Resultate anhand einleitender Ausführungen plausibel gemacht. Konkret finden sich Erläuterungen zum Jahn-Teller-Effekt im Allgemeinen, zur Neutronenbeugung an Pulverproben, zu Wärmekapazitätsmessungen mittels thermischer Relaxationsmethode, sowie zum bisherigen Wissensstand über das System $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Der Jahn-Teller-Effekt	3
2.1	Mathematische Herleitung	4
2.2	Beispiel	5
2.3	Kooperativer Jahn-Teller-Effekt	10
2.3.1	Historische Entwicklung	10
2.3.2	Konzeptionelle Beschreibung	11
2.3.3	Theoretische Beschreibung	12
3	Ba_{3-x}Sr_xCr₂O₈	13
3.1	Struktur	14
3.2	Jahn-Teller-Verzerrung	16
3.3	Unterdrückung der Jahn-Teller-Verzerrung	19
3.4	Unterschiede der Systeme Ba ₃ Cr ₂ O ₈ und Sr ₃ Cr ₂ O ₈	20
4	Experimente an Ba_{3-x}Sr_xCr₂O₈	21
4.1	Elastische Neutronenbeugung an Pulverproben	22
4.1.1	Der Strukturfaktor	23
4.2	Experimente Neutronenbeugung	26
4.3	Resultate Neutronenbeugung	26
4.3.1	Ba _{0.2} Sr _{2.8} Cr ₂ O ₈ - Daten	26

4.3.2	Ba _{0.8} Sr _{2.2} Cr ₂ O ₈ - Daten	27
4.3.3	Auswertung	29
4.4	Wärmekapazitätsmessung	34
4.4.1	Spezifische Wärme	34
4.4.2	Phasenübergänge	34
4.4.3	Messung der Wärmekapazität	35
4.5	Experimente Wärmekapazitätsmessung	37
4.6	Resultate Wärmekapazitätsmessung	37
4.6.1	Sr ₃ Cr ₂ O ₈	38
4.6.2	Ba _{0.1} Sr _{2.9} Cr ₂ O ₈	39
4.6.3	Ba _{0.2} Sr _{2.8} Cr ₂ O ₈	40
4.6.4	Ba _{0.8} Sr _{2.2} Cr ₂ O ₈	41
4.6.5	Vergleich Wärmekapazitätsmessungen	42
5	Kommentar und Diskussion	43
5.1	Neutronenbeugung	44
5.2	Wärmekapazität	45
5.3	Vergleich Wärmekapazitäts- und Neutronendaten	47
5.4	Ausblick	48
	Literaturverzeichnis	49

1. Einleitung

Diese Bachelorarbeit handelt vom strukturellen Phasenübergang in $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$. Dieser wird durch den sogenannten Jahn-Teller-Effekt verursacht. Der Jahn-Teller-Effekt ist ein Phänomen, das 1937 von H.A. Jahn und E. Teller aufgrund quantenmechanischer Berechnungen vorhergesagt wurde und bis heute vielfach experimentell verifiziert werden konnte. Der erste Teil dieser Arbeit baut auf der ursprünglichen Publikation zum Thema von Jahn und Teller auf und soll eine Einführung in dieses Thema bilden. Der Fokus liegt dabei auf dem grundlegend, konzeptionellen Verständnis. Der Effekt ist mittels theoretischer Methoden nur relativ schwer greifbar. Eine konkrete, auf $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ angepasste Behandlung würde den Rahmen dieser Arbeit sicherlich sprengen. Nichtsdestotrotz beinhaltet der Abschluss dieses ersten Teils eine kurze Erläuterung zum Ansatz, den man bei einer theoretischen Beschreibung, wählen kann.

Den Kristallen mit der chemischen Formel $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ wurden in letzter Zeit grosse Forschungsbemühungen gewidmet, insbesondere den ungemischten mit $x = 0$ und $x = 3$. Die Mischkristalle rückten in der Forschungsgruppe um Andreas Schilling ins Zentrum des Interesses um in erster Linie die magnetischen Eigenschaften des Systems zu manipulieren. Im zweiten Teil dieser Arbeit werden die bisherigen Erkenntnisse dieser Forschung erläutert, wobei der Schwerpunkt auf den strukturellen Eigenschaften liegt. Es wird der Jahn-Teller-Effekt im $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ -Kristall detailliert beschrieben, was den Zusammenhang zum ersten Teil herstellt und es werden die Unterschiede von $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ aufgezeigt. Letzteres Kapitel soll Anhaltspunkte für die Interpretation der Messungen am Mischkristall

$\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ liefern, die dann im dritten, experimentellen Teil dargelegt sind.

Wir haben Experimente mit Neutronenbeugung und mit Wärmekapazitätsmessungen durchgeführt. Prinzipiell wären Beugungsexperimente für strukturelle Untersuchungen besser geeignet, da sie direkt strukturelle Information abbilden. Neutronenquellen sind aber nicht sehr verbreitet, daher nur eingeschränkt zugänglich und teuer. Eine Alternative böte Röntgenbeugung. Der Phasenübergang von $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ lässt sich aber hauptsächlich durch die Position eines Sauerstoffatoms feststellen, weshalb die Röntgenstrahlung, die nicht gut mit leichten Elementen wie Sauerstoff wechselwirkt, ungeeignet ist. Es ist bekannt, und scheint auch bei diesem Material zuzutreffen, dass sich ein struktureller Phasenübergang eines Kristalls dank einer Anomalie in der Wärmekapazität finden lässt. Die Wärmekapazitätsmessungen konnten vor Ort und ohne Zeitdruck durchgeführt werden. Zudem kann die Wärmekapazität als Nebeneffekt noch andere Information liefern. Aus diesen Gründen haben wir uns für Röntgenbeugung und Wärmekapazitätsmessungen entschieden, die in separaten Kapiteln erklärt und die Resultate dargestellt und beschrieben werden. Weiter sind noch Erläuterungen zur Methodik zu finden, die unter Anderem helfen sollen die Resultate zu deuten.

Allgemein ist es so, dass die Arbeit möglichst vollständig logisch aufbauend sein soll, sodass man mit dem Wissen aus den ersten zwei Teilen und den Erläuterungen im dritten Teil die Resultate und die Diskussion nachvollziehen können sollte. Gewisse Vorkenntnisse in Festkörperphysik sind trotzdem sicher von Vorteil.

Diese Arbeit, beziehungsweise Forschungstätigkeit dahinter, dient nicht einem unmittelbaren praktischen Nutzen. In diesem Sinne stellt sie einen bescheidenen Beitrag zur Grundlagenforschung an einem interessanten Festkörper mit bemerkenswerten Eigenschaften dar.

2. Der Jahn-Teller-Effekt

Im Jahr 1937 veröffentlichten H.A. Jahn und E. Teller einen Artikel, in dem sie ein Theorem beweisen, dessen experimentelle Beobachtung unter dem Namen Jahn-Teller-Effekt bekannt wurde. Es besagt im Wesentlichen, dass jedes Molekül in einem entarteten Grundzustand einer strukturellen Modifikation unterliegt, die die räumliche Symmetrie des Moleküls verringert und die Entartung aufhebt. Ausgenommen sind lineare Moleküle (Atomkerne auf einer Geraden angeordnet) und Entartung, die auf Spinzustände zurückzuführen ist. [1] Mit anderen Worten besagt das Theorem, dass Entartung und Stabilität im nichtlinearen Molekül nicht gleichzeitig eintreten können. Des Weiteren wird im Artikel gezeigt, dass die Instabilität umso grösser ist, desto stärker die Elektronen im entarteten Zustand an der Bindung beteiligt sind. [2] In der Zwischenzeit ist der Einfluss des Jahn-Teller-Effekts auf die Energiezustände und die räumliche Struktur von Molekülen und Kristallen anerkannt und experimentell gut abgesichert. Zum Beispiel wird die Farbe vieler Mineralien mit den Energieniveaus erklärt, die durch den Jahn-Teller-Effekt bestimmt werden. [3] Für Komplexverbindungen mit oktaedrischer oder tetraedrischer Geometrie ist der Effekt sehr typisch und gut erforscht. [4]

2.1 Mathematische Herleitung

Argumentativ folgt dieser Abschnitt der Originalveröffentlichung von Jahn und Teller. [2] Die mathematische Behandlung des Theorems geht vom Gedanken aus, dass die Anordnung von Atomkernen in einem Molekül nicht stabil sein kann, wenn die Energie der Anordnung linear von der Verschiebung mindestens eines Kerns abhängt. In diesem Fall kann die Energie durch geometrische Modifikation verringert und das Molekül stabilisiert werden. Die Beschreibung basiert auf einem störungstheoretischen Ansatz und auf angewandter Gruppentheorie. Man betrachtet zunächst Kernkonfigurationen Q , die in einer Linearkombination durch kleine Verrückungen von der symmetrischen Konfiguration Q_0 abweichen:

$$Q = Q_0 + \sum_r Q_r \eta_r \quad (2.1.1)$$

Die Koordinaten Q_r seien orthogonale Normalkoordinaten der Kerne und $\eta_r \ll 1$ formale Parameter der Entwicklung. Nun betrachtet man die Energie der Elektronen. Der Hamiltonoperator $H(Q)$ der Kernkonfigurationen Q kann analog in η_r entwickelt werden:

$$H = H_0 + \sum_r V_r(q) \eta_r + \sum_{rs} V_{rs}(q) \eta_r \eta_s + \dots \quad (2.1.2)$$

Die $V_{r/rs}$ sind nur Funktionen der elektronischen Koordinaten q , da die kinetische Energie der Elektronen in H_0 enthalten ist.

Es sei nun E_0 die Energie des entarteten Zustands Q_0 und ϕ_φ die dazugehörigen Wellenfunktionen.

$$H_0 \phi_\varphi = E_0 \phi_\varphi \quad (2.1.3)$$

Die Terme $\sum_r V_r \eta_r$ in H verursachen nun einen Beitrag in Störungstheorie erster Ordnung $E_\alpha^{(1)}$:

$$E_\alpha = E_0 + E_\alpha^{(1)} + \dots \quad (2.1.4)$$

Nur falls alle Energien E_α ein Minimum um $Q = Q_0$ besitzen, kann die entartete Konfiguration Q_0 stabil sein. Die Störungstheorie besagt, dass $E_\alpha^{(1)}$ der Eigenwert

der Matrix ist, die durch die Elemente

$$M_{\rho\sigma} = \sum \eta_r \int \phi_\rho^* V_r \phi_\rho d\tau \quad (2.1.5)$$

gegeben ist. Also kann, da die Matrixelementen linear von den Auslenkungen η_r abhängen, die Grundzustandsenergie E_0 nur dann stabil sein d.h ein lokales Minimum annehmen, wenn alle Eigenwerte der Matrix verschwinden. Das bedeutet aber, dass die Matrix selbst verschwinden muss und alle Elemente M identisch 0 sein müssen. Dies ist das Kriterium, das erfüllt sein muss, damit Q_0 eine stabile Kernkonfiguration sein kann. Die Wellenfunktionen und Potentiale wurden so gewählt, dass sie der Symmetrie der Konfiguration Q_0 angepasst sind. Daher müssen sie unter einer Symmetrietransformation invariant bleiben. Die Produkte $\phi_\rho^* V_r \phi_\rho$ bilden dann eine Darstellung der Symmetriegruppe. Diese Darstellung muss die identische Abbildung enthalten, ansonsten werden die Integrale $\int \phi_\rho^* V_r \phi_\rho d\tau$ nicht verschwinden. Somit läuft die Untersuchung der Stabilität von Q_0 darauf hinaus, zu untersuchen, ob die Darstellung der Punktgruppe der Kernkonfiguration die Identität enthält. Dies ist eine Aufgabe, die im Rahmen der Gruppentheorie bewältigt werden kann. Daraus ergibt sich das genannte Theorem.

2.2 Beispiel

In ihrer Arbeit beschreiben die Autoren zwei Beispiele, die sehr schön und verständlich den Kern ihrer Erkenntnis veranschaulichen und die ich daher an dieser Stelle ausführen möchte. Zunächst betrachten sie die Bewegung eines Elektrons im Feld dreier Atomkerne, die auf einer Geraden liegen. (Der Fall eines linearen Moleküls) Das Elektron befinde sich nicht im Grundzustand und besitze daher einen quantenmechanischen Drehimpuls. Entsprechend der zwei möglichen Ausrichtungen des Drehimpulses entlang der Achse, befindet sich das Elektron in einem zweifach entarteten Zustand. Die Situation ist in Abbildung 2.2.1 dargestellt. Wenn nun das mittlere Atom um die Distanz d von der Achse wegbewegt wird, spaltet sich jeder der zweifach entarteten Zustände in zwei neue Zustände auf, einer symmetrisch und einer antisymmetrisch im Bezug auf eine Spiegelung an

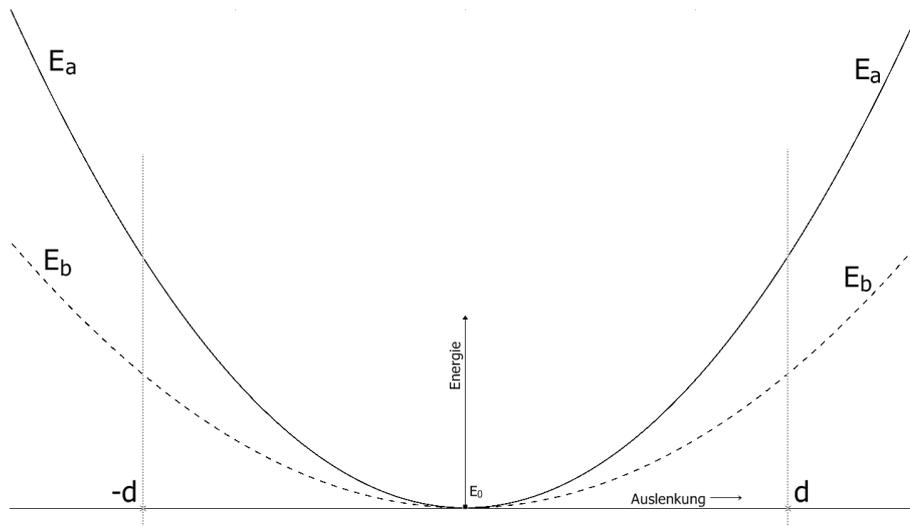


Abbildung 2.2.1: Energie in Abhängigkeit der Auslenkung für die lineare Konfiguration. Die beiden Energienzweige E_a und E_b müssen gerade Funktionen sein. (eigene Abb.)

der Ebene der Atomkerne. Die axiale Symmetrie wird zerstört. Die zwei neuen Zustände haben unterschiedliche Energien. Die Änderung der Energie ist stetig und steigt mit der Distanz d . Nun sieht man, dass aus Symmetriegründen eine Auslenkung des Atoms um $-d$ (oder in beliebige Richtung senkrecht zur Achse) die genau gleiche Situation darstellt. Die Energie ändert sich identisch, wodurch die Auslenkung 0 zu einem Minimum und somit zu einer stabilen Konfiguration wird.

Das zweite Beispiel behandelt den Fall eines Elektrons im Feld vier identischer Kerne, die zunächst in den Ecken eines Quadrats liegen sollen. Nun wird die Stabilität dieser Konfiguration bei Auslenkung 1 und 2 in Abbildung 2.2.2 diskutiert. Diese Auslenkungen können der positiven und negativen Änderung ein



Abbildung 2.2.2: Auslenkungen aus der symmetrischen Konfiguration bei einer quadratischen Anordnung der Kerne. Diese Auslenkungen würden bei quantitativer Behandlung des Problems je einer Normalkoordinate entsprechen. (Abb. aus: [2], bearb.)

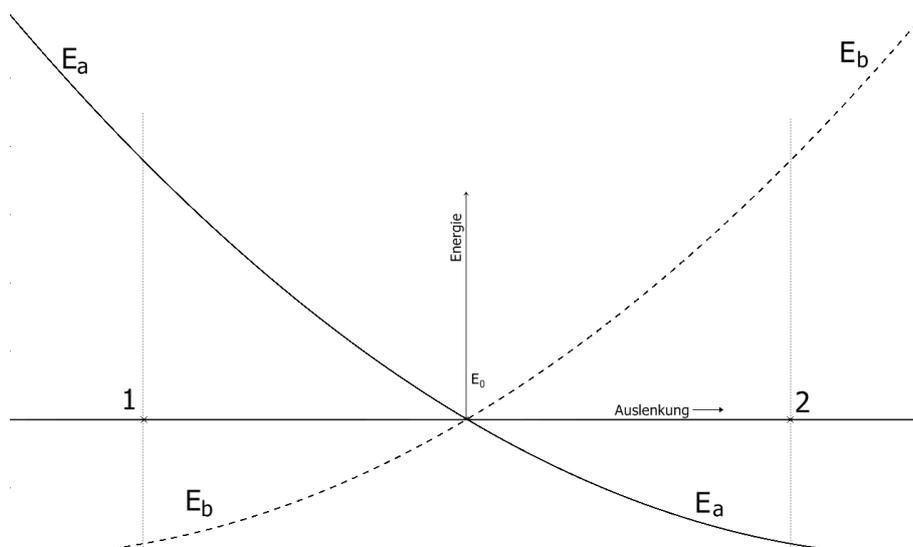


Abbildung 2.2.3: Energieänderung der Zustände a und b bei Auslenkungen 1 und 2. Der Schnittpunkt entspricht der symmetrischen Konfiguration und der Energie E_0 . (eigene Abb.)

und derselben Koordinate betrachtet werden. Durch diese Verschiebung der Kerne wird die vierfache axiale Symmetrie durch eine zweifache ersetzt. Es bilden sich zwei neue Zustände a und b . Der Zustand a wird bei Auslenkung 1 eine erhöhte Energie haben, während die Energie von Zustand b abgesenkt wird. Da die beiden Auslenkungen geometrisch äquivalent sind, muss auch gelten, dass Zustand a bei Auslenkung 2 eine tiefere Energie haben muss und Zustand b eine erhöhte. Dieser Sachverhalt ist auf Abbildung 2.2.3 veranschaulicht. Es muss also gelten:

$$\begin{aligned} E_a(1) &= E_b(2) \\ E_a(2) &= E_b(1) \end{aligned} \tag{2.2.1}$$

Es gibt keinen Grund dafür, dass die Energie nicht linear im Ursprung sein sollte, woraus geschlossen werden kann, dass die symmetrische Konfiguration im Allgemeinen nicht eine stabile Konfiguration sein kann.

Kaplan und Vekhter behandeln das gleiche Beispiel in ihrem Buch etwas ausführlicher und formaler. [5] In die Mitte des Quadrats, bestehend aus ebenfalls vier Atomkernen, wird gedanklich ein Atom mit einem Valenzelektron platziert. Alle Kerne befinden sich in der xy -Ebene, wie in Abbildung 2.2.4 dargestellt. Das Elektron befindet sich in der quadratischen Anordnung in einem zweifach

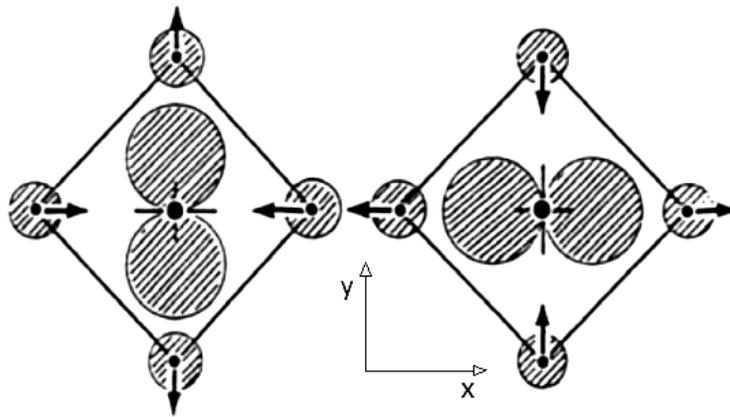


Abbildung 2.2.4: Darstellung der Orbitale in der quadratischen Anordnung. (Abb. aus: [5], bearb.)

entarteten Zustand. Diese beiden Zustände kann man sich als p_x - und p_y -Orbital des Zentralatoms vorstellen. Die unverzerrte Konfiguration besitzt D_{4h} Symmetrie. In dieser Symmetriegruppe kann sich die Schwingungsenergie aus drei Anteilen zusammensetzen, die den drei Schwingungsmoden

$$[E^2] = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} \quad (2.2.2)$$

entsprechen. Der A_{1g} Modus, der die Schwingung aller vier Kerne entlang der Achsen in Phase beschreibt, kann die Entartung nicht aufheben, da er total symmetrisch ist. Zudem soll die Betrachtung hier, vom Modus B_{1g} unabhängig sein. (Er entspricht der Eigenschwingung der Kerne senkrecht auf die Diagonalen) Übrig bleibt dann der Modus B_{2g} , der der Schwingung entspricht, die in Abbildung 2.2.4 durch Pfeile veranschaulicht ist. Mit der Federkonstante k und der Normalkoordinaten Q für B_{2g} ist dann die Schwingungsenergie oder treffender die Vibrationsenergie durch folgenden Ausdruck gegeben.

$$U(Q) = \frac{1}{2}kQ^2 \quad (2.2.3)$$

Diese Vibrationsenergie ist der erste wichtige Term im Bezug auf den Jahn-Teller-Effekt. Um die elektronische Energie des Elektrons $E(Q)$ zu bestimmen, muss gemäß den Regeln der Störungstheorie, die Säkulargleichung der Wechselwirkung zwischen Elektron und Vibration (vibronische Wechselwirkung) in der Basis der entarteten elektronischen Wellenfunktionen ψ_x, ψ_y gelöst werden. Es kann gezeigt werden, dass

der Hamiltonoperator des Elektrons in der Basis von ψ_x und ψ_y folgende Form annimmt:

$$H_{vib} = VQ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.2.4)$$

Mit der vibronischen Wechselwirkungskonstanten V . Durch lösen der Säkulargleichung

$$\begin{vmatrix} -E + VQ & 0 \\ 0 & -E - VQ \end{vmatrix} = 0 \quad (2.2.5)$$

erhält man die elektronischen Energien:

$$E_{\pm}(Q) = \pm VQ \quad (2.2.6)$$

Die dazugehörigen Eigenfunktionen φ_x, φ_y sind von Q unabhängig. Das adiabatische Potential, abhängig von Q , ist somit:

$$W_{\pm}(Q) = \frac{1}{2}kQ^2 \pm VQ = \frac{1}{2}k\left(Q \pm \frac{V}{k}\right)^2 - \frac{V^2}{2k} \quad (2.2.7)$$

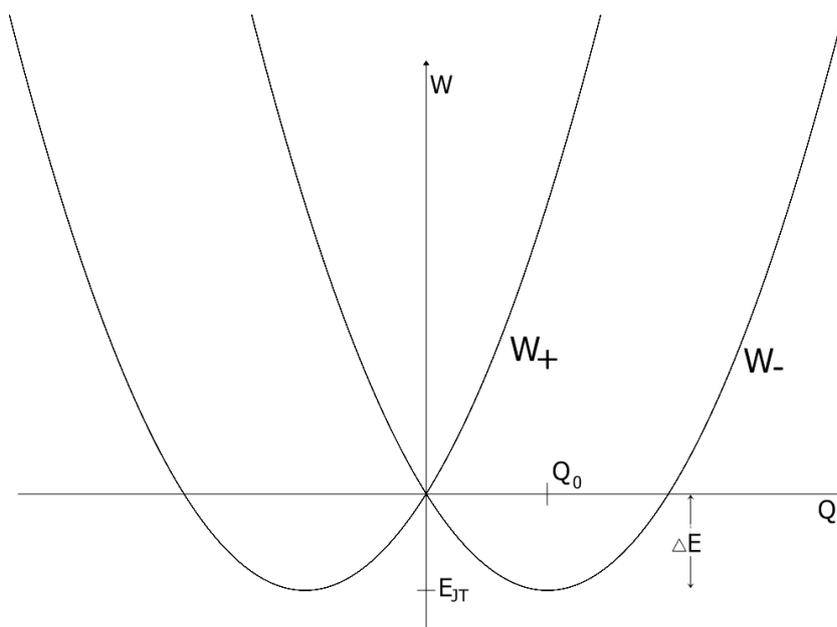


Abbildung 2.2.5: Potential in Abhängigkeit der Normalkoordinate Q für die Konfiguration in Abbildung 2.2.4. (eigene Abb.)

Diese Funktionen sind in Abbildung 2.2.5 dargestellt. $Q = 0$ entspricht der quadratischen, unverzerrten Konfiguration. Die energetischen Minima befinden sich bei $Q = Q_0$. Die Energie des Systems ist dort um $\Delta E = \frac{V^2}{2k}$ abgesenkt. Dies bestimmt die energetisch günstigste Konfiguration, die nicht der symmetrischen entspricht und zeigt somit den Ursprung des Jahn-Teller-Effekts. Aus theoretischer Sicht beruht der Jahn-Teller-Effekt auf der Wechselwirkung zwischen elektronischer Wellenfunktion und der Vibration der Kerne. Die Wellenfunktion des gemeinsamen, vibronischen Hamiltonoperators kann in diesem Beispiel geschrieben werden als:

$$\Psi \pm (r, Q) = \varphi_{x,y}(r)\chi(Q \pm Q_0), \quad Q_0 = \frac{V}{k} \quad (2.2.8)$$

χ ist die Funktion des harmonischen Oszillators. Trotz der Entstehung eines niedersymmetrischen Jahn-Teller Minimums, behält das System die zweifache Entartung, die nun aber auf zwei Konfigurationen verteilt ist. Der Jahn-Teller-Effekt hebt eigentlich die Entartung nicht auf, sondern ersetzt die rein elektronische Entartung durch eine Vibronische.

2.3 Kooperativer Jahn-Teller-Effekt

2.3.1 Historische Entwicklung

Nach der Veröffentlichung der ursprünglichen Arbeit von Jahn und Teller, dauerte es 15 Jahre, bis das Theorem durch erste experimentelle Befunde gefestigt werden konnte. [4] Zuvor hatte 1939 Van Vleck die ursprüngliche Formulierung, die sich auf Moleküle bezog, auf Ionen und Kristalle erweitert. [6] Im Jahre 1957 gab es durch Dunitz, Orgel und Mc Clure eine erste Erwähnung des Jahn-Teller-Effekts als mikroskopischen Mechanismus zur Induzierung eines strukturellen Phasenübergangs. Dieser Mechanismus wurde kooperativer Jahn-Teller-Effekt genannt. 1960 hat Kanamori die Grundsätze des Problems definiert. Systematische Untersuchungen gab es aber erst viel später. In den frühen 1970er Jahren gab es eine Reihe von Untersuchungen theoretischer und experimenteller Art an Materialien die einen kooperativen Jahn-Teller-Effekt zeigen. Erst Mitte der 1970er Jahre konnten durchschlagende

Vortschritte im Verständnis des Effekts gemacht werden. Die ersten eindrucksvollen Erfolge gelangen für Oxide der seltenen Erde in Zirkon Struktur. Vanadate, Phosphate und Arsenate wurden zu Modellsystemen auf dem Gebiet. Später standen dann wieder vermehrt Übergangsmetallverbindungen im Zentrum des Interesses. [5]

2.3.2 Konzeptionelle Beschreibung

Grundsätzlich scheint der Zugang zum Verständnis des kooperativen Jahn-Teller-Effekts auf den Grundlagen der beschriebenen Erkenntnisse relativ klar zu sein. Aufgrund der vibronischen Wechselwirkung kann jedes Jahn-Teller-Zentrum (Molekül) im Kristall mit mehreren äquivalenten, energetischen Minima charakterisiert werden, die möglichen Verzerrungen der ursprünglichen, symmetrischen Anordnung entsprechen. Wenn die Jahn-Teller-Zentren dicht genug gepackt sind, Wechselwirken sie miteinander. Diese Wechselwirkung bricht die Äquivalenz der Minima. Die Verzerrungen an den einzelnen Zentren stimmen sich aufeinander ab und führen zu einer homogenen strukturellen Veränderung, einem strukturellen Phasenübergang. Ein Kristall hoher struktureller Symmetrie bei hoher Temperatur, kann also beim Übergang zu tiefer Temperatur einem strukturellen Phasenübergang unterliegen, der die Energie und die Symmetrie des Gesamtsystems reduziert. Weil jede einzelne Verzerrung einem bestimmten elektronischen Zustand, also Orbital zugeordnet ist, ist der kooperative Jahn-Teller-Effekt an eine Ordnung der Orbitale geknüpft. Die Wechselwirkung zwischen den Jahn-Teller-Zentren kann als Austausch von virtuellen Phononen zwischen den Elektronen in den entarteten Zuständen beschrieben werden.

Im Buch *The Jahn-Teller Effect* [4] findet sich folgende Definition: Der kooperative Jahn-Teller-Effekt ist ein Austausch virtueller Phononen zwischen entarteten Elektronen- Orbitalen, die zu einer Korrelation lokaler Verzerrungen und einer selbsterhaltenden Korrelation der Elektronen führt. Der Austausch virtueller Phononen ist das Resultat von Elektron- Phonon (vibronische) Wechselwirkung und Phonon Dispersion.

2.3.3 Theoretische Beschreibung

Der Jahn-Teller-Effekt ist nur quantenmechanisch beschreibbar. Das kooperative Jahn-Teller-System wird als Kristall mit einem Gitter oder Untergitter aus Jahn-Teller-Ionen charakterisiert. Der Hamiltonoperator sollte den Jahn-Teller-Effekt am einzelnen Ion beschreiben, sowie die Verformungsenergie miteinbeziehen, die im Zusammenhang mit dem Phasenübergang steht. Ein solcher Hamiltonoperator kann sich folgendermassen zusammensetzen.

$$H = H_{ph} + H_{el-ph} + H_{ver} + H_{el-ver} + H_{kri} + H_{magn} \quad (2.3.1)$$

Der erste Term beschreibt die Schwingungsenergie des Gitters, der zweite die Kopplung von Vibration und Elektronen, die vibronische Energie. Im Vergleich zum beschriebenen, einfachen Beispiel im vorigen Kapitel 2.2, müssen für einen realen Kristall noch weitere Terme hinzugefügt werden. Der dritte Term beinhaltet die Verformungsenergie und der vierte die Interaktion der Gitterverformung mit den Elektronen. Der fünfte Term bezieht sich auf die Energieaufspaltung der Elektronen durch das elektrische Feld des Gitters. Schliesslich folgt der sechste Term, der die Energieanteile der magnetischen Wechselwirkungen beinhaltet.

Wie erwähnt, bildet der Austausch virtueller Phononen den zentralen für den kooperativen Jahn-Teller-Effekt. Es sind grundsätzlich verschiedene Verfahren bekannt, diese Wechselwirkung aus dem Hamiltonoperator zu erhalten. Eine Methode betrachtet die vibronische Interaktion als Störungsterm. Eine Andere arbeitet mit einem Verschiebungsoperator. Dieser generiert im Hamiltonoperator aus dem vibronischen Term den Operator des virtuellen Phononenaustauschs. Bei allen Ansätzen ist man mit Schwierigkeiten konfrontiert und es sind Näherungsverfahren erforderlich. Je nach primärem Interesse ist das eine oder andere Verfahren vorteilhaft. Der virtuelle Phononenaustausch führt dann bei gewissen Temperaturen zur Ordnung der lokalen Verzerrungen und der Orbitale. [4]

3. Das System $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$

Die Kristalle mit den chemischen Formeln $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ sind schon seit längerem bekannt. Aufgrund ihrer speziellen magnetischen Eigenschaften sind sie zusehends Gegenstand umfangreicher wissenschaftlicher Untersuchungen geworden. Die Chromionen befinden sich bei dieser Kristallstruktur in der ungewöhnlichen Oxidationsstufe Cr^{5+} . Sie besitzen somit nur ein äusseres Elektron, das die d- Orbitale besetzen kann und den Spin $= \frac{1}{2}$ trägt. Je zwei solche Elektronen koppeln in $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ antiferromagnetisch und bilden magnetische Dimere, die die magnetischen Eigenschaften dieser Kristalle bestimmen. Die Dimere besitzen den Grundzustand $s = 0$, können aber durch energetische Anregung, bzw. durch Anlegen eines starken magnetischen Feldes in den Zustand $s = 1$ gebracht werden. So können im Kristall, dank der starken intradimer Wechselwirkung und der relativ schwachen interdimer Wechselwirkungen, Triplonen angeregt werden. Diese magnetischen Quasiteilchen können bei tiefen Temperaturen und hohen magnetischen Feldern in einen Zustand gebracht werden, der sich durch nur eine Wellenfunktion beschreiben lässt und als Bose- Einstein Kondensat interpretiert werden kann. Daher gelten solche Kristalle als Kandidaten für die Herstellung von Josephson- Kontakten. [7] [8]

3.1 Struktur

Als man begonnen hat mit Neutronen die Struktur von $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ im Detail zu untersuchen, stellte man fest, dass sich die Beugungsbilder mit der Temperatur verändern. Unter 275K traten neue Intensitätsmaxima zutage, die auf eine Struktur niedriger Symmetrie schliessen lassen. Man assoziierte diese Temperatur mit einem strukturellen Phasenübergang, der gemeinhin als eine kooperative Jahn-Teller-Verzerrung gesehen wird. Die bestbeschreibende Raumgruppe des Kristalls ändert von $R\bar{3}m$ bei hohen zu $C2/c$ bei tiefen Temperaturen. [9] Später wurde die äquivalente Strukturänderung auch bei $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ beobachtet, jedoch bei 70K und somit einer viel tieferen Temperatur. [10] Es handelt sich bei $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ also um Systeme mit zwei Strukturen. Erste Analysen zum Aufbau dieser Substanzen wurden 1989 an $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ mit Röntgenbeugung durchgeführt. [11] 2008 fand man dann bei den eingangs erwähnten Untersuchungen die genauen Gitterparameter mittels Neutronenbeugung.

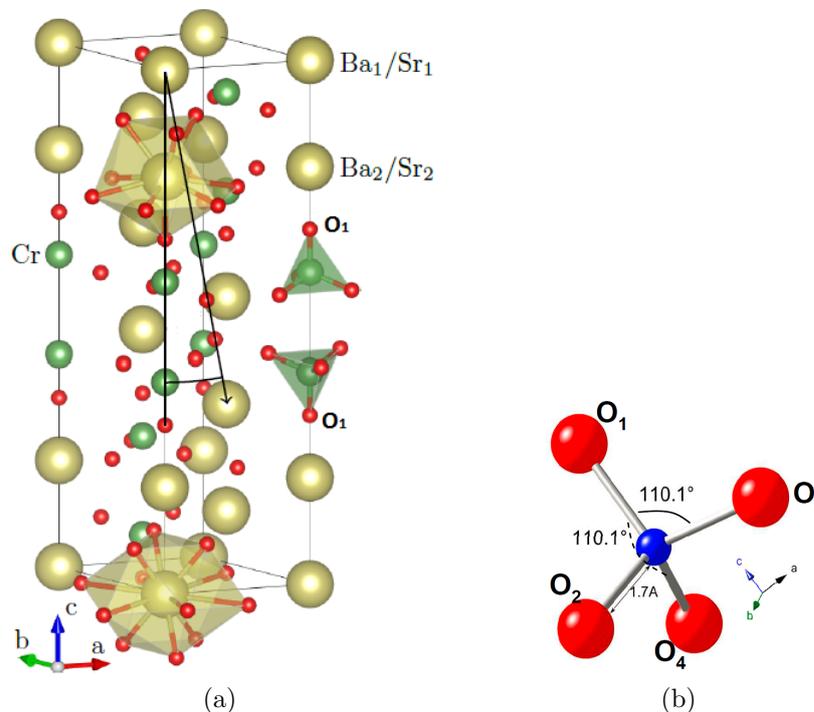


Abbildung 3.1.1: a: Kristallstruktur von $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ in der Hochtemperaturphase. Dargestellt ist die hexagonale Einheitszelle. Entlang der rechten c -Achse ist ein Dimer visualisiert. (Abb. aus: [8], bearb.) b: Darstellung und Beschriftung eines O_2^- -Tetraeders um ein zentrales Cr^{5+} -Ion. (Abb. aus: [11], bearb.)

Sie beitragen in der hexagonalen Phase bei $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$: $a = b = 5.57\text{\AA}$, $c = 20.17\text{\AA}$ [11] Für $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$. fand man sie ein Jahr später: $a = b = 5.72\text{\AA}$, $c = 21.38\text{\AA}$. vgl. Abbildung 3.1.1 [10] In der triklinen Tieftemperaturphase verändern sich diese Werte. Für die exakte Beschreibung müssen viele Atomabstände differenziert werden. Unter Anderem gilt: $a \neq b$. Die markanteste Veränderung betrifft aber die Position der Sauerstoffatome. Darauf wird im folgenden Kapitel näher eingegangen. Abbildung 3.1.1a zeigt die hexagonale Einheitszelle in der Hochtemperaturphase. Die Dimere, bestehend aus zwei O^{2-} -Tetraedern und darin zwei zentralen Cr^{5+} -Ionen, sind entlang der c -Achse angeordnet. Die Tetraeder sind relativ zu einander um $\frac{\pi}{4}$ rotiert. Die Wechselwirkung zwischen den Tetraedern erfolgt über die Sauerstofforbitale und kann daher als Super-Superaustausch gesehen werden. Die Tetraeder und Cr^{5+} -Ionen sind in Doppellagen angeordnet, die sich in c -Richtung als $ABCABC$ Abfolge anordnen. (siehe Abbildung 3.1.2) [11] Die Abbildung 3.1.1b zeigt isoliert ein Tetraeder mit der Beschriftung der Sauerstoffatome. Zwischen den Dimeren auf der c -Achse befinden sich die Barium bzw. Strontium Ionen. Die Sauerstoff-Ionen ordnen sich so an, dass sie um das dimer-nahe Ba/Sr (Position 2) ein 10-eckiges Polyeder und um das dimer-ferne (Position 1) ein 12-eckiges Dodekaeder bilden. Position 2 besitzt Multiplizität 2, Position 1 Multiplizität 1. Die Details der Struktur mit den Gitterparametern der Tieftemperaturphase finden sich im Anhang von [8].

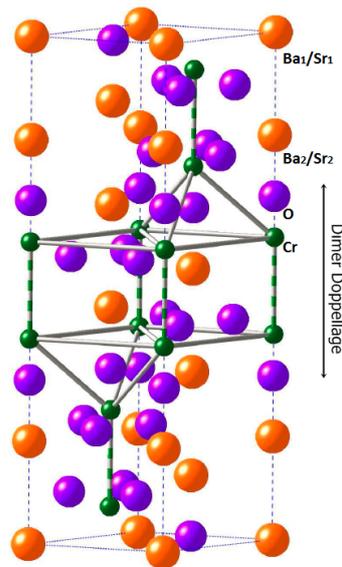


Abbildung 3.1.2: Darstellung der Einheitszelle von $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ in der Hochtemperaturphase mit Heraushebung der Dimerlagen. (Abb. aus: [11], bearb.)

3.2 Jahn-Teller-Verzerrung

Die d-Orbitale eines freien Cr^{5+} -Ions sind mit einem Elektron besetzt und 5-fach entartet. Im tetraederförmigen Ligandenfeld werden die Energieniveaus in einen höherenergetischen t_{2g} -Zustand und einen tieferliegenden e_g -Zustand aufgespalten. Dies kann in der Betrachtungsweise der Ligandenfeldtheorie dadurch verstanden werden, dass die Elektronen der Sauerstoff Atome den d_{xy} -, d_{yz} - und d_{xz} - Orbitalen des t_{2g} -Zustands näher liegen und diese dadurch energetisch anheben. Bei hoher Temperatur besetzt das einzige Cr^{5+} - Aussenelektron im $\text{Ba}_3/\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ - Kristall den 2-fach entarteten e_g - Zustand mit den Orbitalen $d_{3z^2-r^2}$ und $d_{x^2-y^2}$. Das $d_{3z^2-r^2}$ - Orbital liegt auf der Geraden, die die O_1 - O_3 Kantenmitte mit der O_2 - O_4 Kantenmitte verbindet. (siehe Abbildung 3.2.2 b) Das $d_{x^2-y^2}$ - Orbital zeigt in Richtung der anderen vier Kantenmitten. Das e_g - Niveau ist also zweifach entartet, von einem Elektron besetzt und somit Jahn-Teller aktiv. Der Effekt wurde, wie beschrieben, tatsächlich beobachtet. Die kooperative Jahn-Teller-Verzerrung äussert sich auf atomarer Ebene primär in der geometrischen Verschiebung des O_1 Atoms parallel zur O_3 - O_4 Achse. Dadurch ändert sich der O_1 - Cr - O_3 Winkel und der

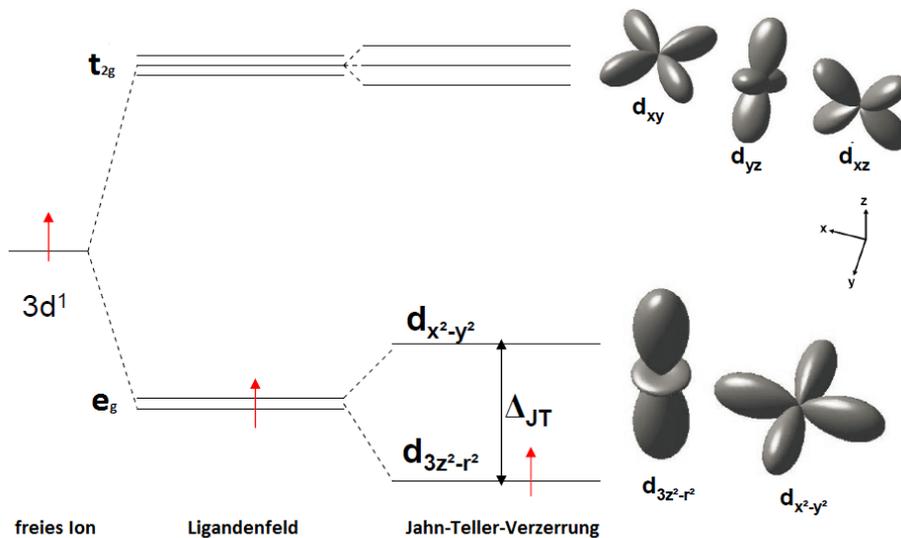


Abbildung 3.2.1: Aufspaltung der Energieniveaus im tetraederförmigen Ligandenfeld mit und ohne Jahn-Teller-Aufspaltung. Im häufig auftretenden Fall eines oktaedrischen Ligandenfelds, sind im Gegensatz dazu die e_g - Orbitale energetisch angehoben, während die t_{2g} - Orbitale abgesenkt sind. [12] Rechts sind die Dichtekonturen der d-Orbitale veranschaulicht. (Abb. aus: [11])

O₁-Cr-O₄ Winkel merklich. Das heisst die Winkel weichen bei tiefer Temperatur deutlich vom Wert dem eines idealen Tetraeders von 109.9° ab. [9] Der Effekt ist gekoppelt an eine relativ leichte Verschiebung des Cr⁵⁺- Ions und einer relativ leichten Drehung des O₂ Ions in der O₂-O₃-O₄ Ebene. [11] Die Stärke dieser Verzerrungen steigt mit sinkender Temperatur. Die Symmetrie des Systems wird durch die Verzerrung reduziert und die Entartung des Elektronenzustands aufgehoben. Das Elektron besetzt bei tiefer Temperatur das d_{3z²-r²}- Orbital, dessen Energie durch die Verzerrung abgesenkt wird. (siehe Abbildung 3.2.1) Die Punktgruppe des Cr⁵⁺- Ions ändert sich von trigonal 3m in der Hochtemperaturphase zu triklin C1 in der Tieftemperaturphase. All dies geht einher mit einer Verstärkung der Intradimerwechselwirkung, die in der Tieftemperaturphase anisotrop ist, und einer drastischen Reduktion der Interdimerwechselwirkung. Das Verhältnis $\frac{J'}{J_0}$ verkleinert sich um den Faktor 10. [9] Wobei J' die Summe aller interdimer Kopplungsenergien ausdrückt. Die beiden gegenüberliegenden O₁ Atome auf der c-Achse verschieben sich antiparallel zu einander. (siehe Abbildung 3.2.2 a) Aufgrund der dreifachen

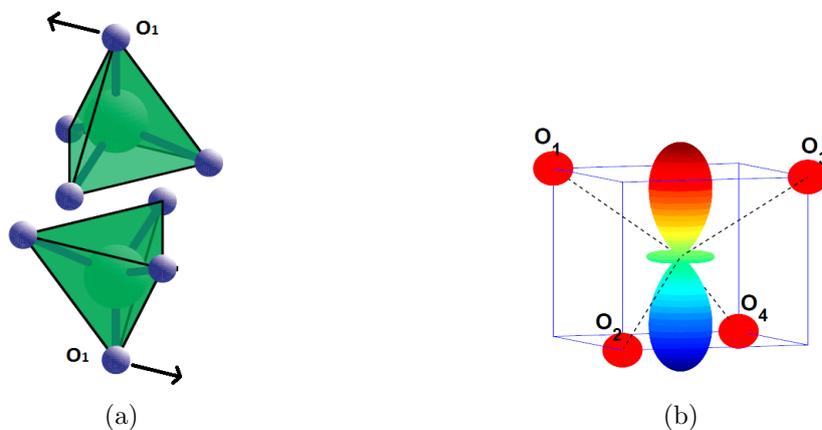


Abbildung 3.2.2: a: Dimer in (Ba/Sr)₃Cr₂O₈. Zu sehen ist die Richtung der O₁ - Verschiebungen unterhalb der Jahn-Teller-Temperatur. Man erkennt auch die relative Drehung der Tetraeder um die c-Achse. (Abb. aus: [8], bearb.) b: O²⁻- Tetraeder mit Visualisierung der Dichtekontur des Cr⁵⁺ d_{3z²-r²}-Orbitals. In der Tieftemperaturphase nimmt das Cr⁵⁺-Valenzelektron diesen Zustand ein. Anhand dieser Darstellung kann die Entartung der d_{3z²-r²}- und d_{x²-y²}-Orbitale gut plausibilisiert werden. Das nicht eingezeichnete d_{x²-y²}-Orbital liegt in der Abbildung horizontal und zeigt in Richtung der Flächenmitten. Die Regionen grösster Wahrscheinlichkeitsdichte beider Orbitale ist dann von den Sauerstoffatomen gleich weit entfernt und daher energetisch gleichwertig. Bei der Verzerrung des Tetraeders wird diese Gleichwertigkeit zerstört. (Abb. aus: [11])

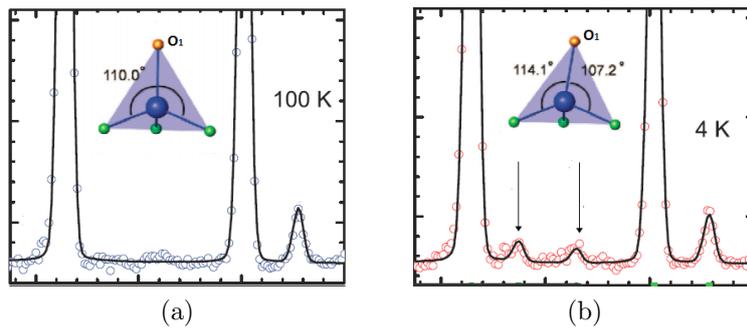


Abbildung 3.2.3: Neutronendiffraktogramme von $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$. Aufgetragen ist die Intensität (Ordinate) in Abhängigkeit des Winkels (Abszisse). (a) wurde bei 100K und (b) bei 4K aufgenommen. Man erkennt die zusätzlichen Peaks bei tiefer Temperatur, die auf den Phasenübergang schliessen lassen. (aus: [10] bearb.)

Rotationssymmetrie der Dimerposition bei Raumtemperatur, bilden sich bei der Jahn-Teller-Verzerrung Domänen mit drei verschiedenen Orientierungen im Kristall aus. [8]

Experimentell zeigt sich der Effekt des Phasenübergangs in Beugungsexperimenten, insbesondere solchen mit Neutronen. [9] [10] Durch die verminderte Symmetrie erscheinen zuvor unterdrückte Intensitätsmaxima. Dieses Konzept ist im Kapitel 4.1.1 *Der Strukturfaktor* näher beschrieben. Man erkennt also den Phasenübergang auf den Beugungsbildern, den Diffraktogrammen. Aus den Beugungsexperimenten mit Neutronen stammen auch die genauen Werte der Gitterparameter. Bei der Messung der Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur scheint der Phasenübergang ebenfalls erkennbar zu sein. Entsprechend der Theorie der Phasenübergänge gemäss Landau hat diese Funktion an der Stelle des Übergangs ein lokales Maximum in lambda-Form. [13] Näheres dazu findet sich in Kapitel 4.4.2 *Phasenübergänge*. Die Abbildung 3.2.2 zeigt die Wärmekapazität von $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ um die Übergangstemperatur von 70K. Zum Vergleich ist auch das Auftreten eines neuen Peaks aus einem Beugungsexperiment dargestellt. Man erkennt, dass bei $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ das lokale Maximum in der Wärmekapazität sehr genau mit dem Auftreten des zusätzlichen Peaks verbunden zu sein scheint. Bei $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ wirkt die Übereinstimmung nicht so perfekt. Dort wurde das Auftreten zusätzlicher Peaks im Beugungsmuster bei 275K dokumentiert. [9] Das lokale Maximum der Wärmekapazität wird hingegen bei etwa 285K beobachtet. [15] Dies

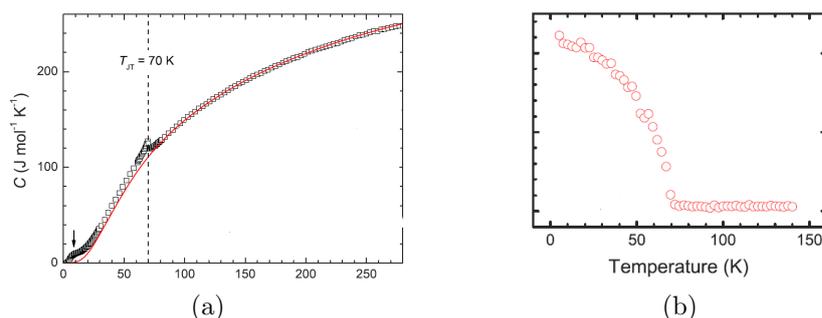


Abbildung 3.2.4: a: Wärmekapazität von $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ in Abhängigkeit der Temperatur. Bei 70K ist die Jahn-Teller-Übergangstemperatur gekennzeichnet. (aus: [14]) b: Die Intensität eines zusätzlichen Peaks in den Beugungsdaten von $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ in Abhängigkeit der Temperatur. (aus: [10])

könnte mit den Fluktuationen im $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ Gitter bei Temperaturen über 120K zusammenhängen. [15]

Die Wärmekapazität beider Systeme konnte unter der Annahme eines phononischen, eines magnetischen und eines elektronischen Beitrags gut modelliert werden. Diese Berechnungen stimmen mit den experimentellen Resultaten, bis auf die Jahn-Teller-Anomalien, gut überein. [15] [14]

3.3 Unterdrückung der Jahn-Teller-Verzerrung

Im Zusammenhang mit seinem Doktorat an der Universität Zürich hat Henrik Grundmann Mischkristalle von $(\text{Ba}/\text{Sr})_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ untersucht, also Kristalle mit der chemischen Formel $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $0 \leq x \leq 3$. Es wurden Beugungsexperimente mit Neutronen bei 2K an den Mischkristallen durchgeführt. Für Stöchiometrien nahe den der Reinkristalle wurde dabei, in Übereinstimmung mit den bisher dargelegten Erkenntnissen, eine Gitterstruktur rekonstruiert, die sich besser durch die $C2/c$ Raumgruppe beschreiben lässt. Bei Mischkristallen mit einem Ba/Sr Verhältnis nahe 1 wurden aber wider Erwarten keine zusätzlichen Peaks gegenüber dem Raumtemperatur-Beugungsmuster gemessen. Dies wurde als eine Unterdrückung der Jahn-Teller-Verzerrung interpretiert. [8]

3.4 Unterschiede der Systeme $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$

Die Systeme $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ sind sich grundsätzlich sehr ähnlich, wie ein Blick aufs Periodensystem vermuten lässt. Barium und Strontium sind beides Erdalkalimetalle und besitzen somit äquivalente elektronische Valenzstruktur. Für den Radius des Sr^{2+} - Ions ist ein Literaturwert 112pm zu finden. Für das Ba^{2+} - Ion 134pm. [16] Dies ergibt ein Radienverhältnis von 1.20. Das Verhältnis der atomaren Massen beträgt gerundet $137\text{u}/88\text{u} = 1.56$. Die grössere atomare Masse von Ba führt dazu, dass die infraroten Phononen in $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ tiefere Eigenfrequenzen aufweisen in einem ansonsten sehr ähnlichen Spektrum. [14] Es wurden für die Berechnung der Wärmekapazität in Referenz [14] tiefere Debey- Temperaturen verwendet, was ebenfalls mit der tieferen molekularen Masse von $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ erklärt werden kann. [14] Durch die verschiedenen Radien von Ba und Sr ergeben sich etwas andere Gitterparameter. Diese sind, wie zu erwarten ist, in $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ generell etwas kleiner. Die Abstände im O^{2-} - Tetraeder sind hingegen in beiden Systemen praktisch gleich. Die strukturellen Details sind in [8] zu finden. Die magnetischen Eigenschaften unterscheiden sich verhältnismässig stark. Die intradimer Wechselwirkung in $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ ist rund 2 mal so stark wie in $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$. Dies führt unter Anderem zu einem höheren kritischen Feld für die Bose-Einstein-Kondensation und zu insgesamt etwas abweichenden magnetischen Eigenschaften, die im Fokus der Auseinandersetzung mit diesen Materialien gestanden haben. [8] [11] Im Hinblick auf die strukturellen Eigenschaften ist sicher die sehr unterschiedliche Temperatur des Jahn-Teller-Phasenübergangs auffällig. Sie liegt bei $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ ($\approx 285\text{K}$) etwa 4 Mal höher als bei $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ ($\approx 70\text{K}$). Eine andere Auffälligkeit ist in den Arbeiten [15] [14] beschrieben. Durch die gebrochene Symmetrie erwartet man in der Tieftemperaturphase neue Phononenmoden. Dieses Verhalten wird bei $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ auch beobachtet. Die neuen Phononen entstehen unmittelbar unterhalb 70K. [14] Bei $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ hingegen stören starke Fluktuationen in den phononischen und orbitalen Freiheitsgraden ab 120K bis zur Jahn-Teller-Temperatur von 285K das Auftreten dieser zusätzlichen Moden. [15]

4. Experimente

Der experimentelle Teil dieser Arbeit leitet sich aus den Erkenntnissen ab, die in der Doktorarbeit von Henrik Grundmann beschrieben sind. [8] Wie im vorigen Teil der Arbeit erwähnt, haben Strukturanalysen von $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ bei Raumtemperatur und bei 2K Hinweise geliefert, dass die Jahn- Teller Verzerrung für mittlere Stöchiometrien unterdrückt ist. Konkret wurden bei diesen Experimenten fünf verschiedene Stöchiometrien (mit $0 < x < 3$) gemessen. Dabei hat man festgestellt, dass für $x = 1.3$ keine, und für $x \approx 0$ oder $x \approx 3$ eine reduzierte Verschiebung des O_1 Atoms, im Vergleich zu $x = 0$ und $x = 3$, festgestellt wurde. Daraus ergibt sich die Frage, wie sich der strukturelle Phasenübergang allgemein bei $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ mit ändernden Ba und Sr Anteilen verhält. Ist die Unterdrückung symmetrisch um $x = 1.5$? Wenn nicht, für welches x ist sie am stärksten? (Die in [8] beschriebenen Resultate weisen auf eine Verschiebung zu $x < 1.5$ hin) Verschiebt sich schlicht die Temperatur bei der der Übergang auftritt, unter Beibehaltung des restlichen Verhaltens? Oder ändert sich auch die Geschwindigkeit der Verzerrung? Um Antworten auf diese Fragen zu erhalten, haben wir Neutronen-Beugungsexperimente und Wärmekapazitätsmessungen an $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ durchgeführt.

4.1 Elastische Neutronenbeugung an Pulverproben

Da die Herstellung von Einkristallen ausreichender Grösse bei $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ schwierig ist, haben wir pulverisierte Proben für die Neutronendiffraktometrie verwendet. Die Neutronendiffraktometrie basiert auf der Wellennatur der Neutronen, die an den Atomkernen der Materie streuen und im Falle von Kohärenz Interferenzphänomene offenbaren. Die Laue-Gleichungen bestimmen die Raumrichtungen, die konstruktive Interferenz von Neutronen zulassen, die an einem Kristallgitter streuen. Sie können durch Betrachtung des Weglängenunterschieds ΔS , einer an zwei Streuzentren (Kernen) gestreuten Welle mit Wellenlänge λ , hergeleitet werden. [17] Der Verschiebungsvektor der Streuzentren sei \vec{G} und man geht von elastischer Streuung aus, bei der gilt, dass die Wellenlänge der einfallenden Welle der Wellenlänge der ausfallenden Welle entspricht. Das selbe gilt dann für den Betrag der ein- und auslaufenden Wellenvektoren \vec{k}_0 und \vec{k} . Die gestreute Welle interferiert in die Richtung konstruktiv, in die der Weglängenunterschied einem Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Dies kann folgendermassen geschrieben werden:

$$\Delta S = \frac{\vec{G}}{|\vec{k}|}(\vec{k} - \vec{k}_0) = \lambda m = \frac{2\pi}{|\vec{k}|} m \Rightarrow \vec{G}(\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi m, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (4.1.1)$$

Da diese Gleichung genau der Bestimmungsgleichung für reziproke Gittervektoren (für $(\vec{k} - \vec{k}_0)$) entspricht, besagt die Gleichung, dass ein Intensitätsmaximum in Richtung \vec{k} beobachtet werden kann, falls $(\vec{k} - \vec{k}_0)$ einem reziproken Gittervektor entspricht. (und zusätzliche Bedingungen erfüllt sind) Dies kann geschrieben werden als:

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) := \vec{q} = \underbrace{(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)}_{\text{reziproker Gittervektor}} \quad (4.1.2)$$

Daraus erhält man durch Bilden des Skalarprodukts mit den primitiven Ortsvektoren die Laue-Gleichungen:

$$\begin{aligned}\vec{q} \cdot \vec{a}^* &= 2\pi h \\ \vec{q} \cdot \vec{b}^* &= 2\pi k \\ \vec{q} \cdot \vec{c}^* &= 2\pi \ell\end{aligned}\tag{4.1.3}$$

mit den millerschen Indizes h , k und ℓ . [18]

Bei der Pulver-Diffraktometrie sind im Idealfall alle Gitterausrichtungen gleich zahlreich, wodurch als unabhängige Variable nur der Winkel 2θ zwischen \vec{k} und \vec{k}_0 übrig bleibt. (alternativ kann auch $|\vec{q}|$ verwendet werden) Die Bedingung für \vec{q} im Winkel 2θ konstruktive Interferenz beobachten zu können (Gleichung 4.1.2) ist eine notwendige Bedingung und hängt nur von der Geometrie der Einheitszelle ab. Um die innere Struktur der Einheitszelle miteinzubeziehen, führt man den Strukturfaktor ein. Nebst anderen Einflüssen auf die Intensität eines Peaks im Diffraktogramm, ist der Strukturfaktor jener, der einen Peak vollständig auslöschen kann. Dieses Phänomen ist für das Verständnis unseres Experiments wichtig und soll daher kurz beschrieben werden.

4.1.1 Der Strukturfaktor

Der Strukturfaktor F für eine gegebene Einheitszelle ist eine Funktion der Indizes h , k , ℓ :

$$F_{(h,k,\ell)} = \sum_{n=1}^N b_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + \ell z_n)}\tag{4.1.4}$$

N ist die Anzahl Atome in der Einheitszelle und x_n, y_n, z_n sind die Koordinaten der Basisvektoren, die die Position von Atom n beschreibt. Der Strukturfaktor ergibt sich aus der Betrachtung des Phasenunterschieds, wenn eine Welle an der Einheitszelle als Ganzes und an den Atomen innerhalb der Einheitszelle streut. [19] Die Faktoren b_n enthalten die atomaren Streufaktoren, die von der Kernart abhängen.

Unterschiedliche Kerne streuen die Neutronen unterschiedlich stark. Zudem können thermische und statische Dislokationen in den Vorfaktor integriert werden, was hier der Einfachheit halber aber nicht gemacht wird. Die relative Intensität I eines Peaks beträgt $|F_{(h,k,\ell)}|^2 = I$. Die vollständige Auslöschung, also die vollständige Unterdrückung der Intensität eines Peaks durch den Strukturfaktor, entsteht wenn der Betrag des Strukturfaktors und damit die Intensität null beträgt. Dies ist der Fall, wenn die Summe aller N komplexen Zahlen für einen bestimmten Peak, sich genau zu null addieren. Da die Indizes h, k und ℓ , nach Wahl des Peaks, fix sind, wird dies durch die atomaren Streufaktoren und die Positionen der Atome innerhalb der Einheitszelle bestimmt.

Es sei für eine bestimmte Einheitszelle und eine bestimmte Ebene $(h_0 k_0 \ell_0)$, die die Laue Bedingung erfüllt, der Peak vollständig ausgelöscht. Es gilt also:

$$|F_0|^2 = \left| \sum_{n=1}^N b_n e^{2\pi i(h_0 x_n + k_0 y_n + \ell_0 z_n)} \right|^2 = 0 \quad (4.1.5)$$

Eine Veränderung der Struktur, in unserem Fall Jahn-Teller induziert, verändert mindestens eine der Koordinaten x_n, y_n, z_n und kann dadurch die Auslöschung aufheben. Für den Strukturfaktor gilt bei einer Verschiebung einer Koordinaten mit einer Komponenten ε senkrecht zur Ebene $(h_0 k_0 \ell_0)$ eines einzelnen Atoms n_0 :

$$F'_{(\varepsilon)} = \sum_{n=1}^{N-1} b_n e^{2\pi i(h_0 x_n + k_0 y_n + \ell_0 z_n)} + b_{n_0} e^{2\pi i(h_0 x_{n_0} + k_0 y_{n_0} + \ell_0 z_{n_0} + C\varepsilon)} \quad (4.1.6)$$

C ist eine Konstante, die von mindestens h_0, k_0 oder ℓ_0 abhängt und ungleich null ist weil die Verschiebung eine Komponente senkrecht zur Ebene $(h_0 k_0 \ell_0)$ hat.

Das Betragsquadrat der Differenz von $F'_{(\varepsilon)}$ und F_0 und somit die Intensität in Abhängigkeit von ε beträgt:

$$\begin{aligned}
 I &= |F'_{(\varepsilon)} - F_0|^2 = \\
 &= \left| \sum_{n=1}^{N-1} b_n e^{2\pi i(h_0 x_n + k_0 y_n + \ell_0 z_n)} + b_{n_0} e^{2\pi i(h_0 x_{n_0} + k_0 y_{n_0} + \ell_0 z_{n_0} + C\varepsilon)} - \sum_{n=1}^N b_n e^{2\pi i(h_0 x_n + k_0 y_n + \ell_0 z_n)} \right|^2 \\
 &= |b_{n_0} e^{2\pi i(h_0 x_{n_0} + k_0 y_{n_0} + \ell_0 z_{n_0} + C\varepsilon)} - b_{n_0} e^{2\pi i(h_0 x_{n_0} + k_0 y_{n_0} + \ell_0 z_{n_0})}|^2 \\
 &= |b_{n_0} e^{2\pi i(h_0 x_{n_0} + k_0 y_{n_0} + \ell_0 z_{n_0})} (e^{2\pi i C\varepsilon} - 1)|^2 \\
 &= |b_{n_0}|^2 \underbrace{|e^{2\pi i(h_0 x_{n_0} + k_0 y_{n_0} + \ell_0 z_{n_0})}|^2}_{=1} |e^{2\pi i C\varepsilon} - 1|^2 \\
 &= b_{n_0}^2 \sqrt{2 - 2 \cos(2\pi C\varepsilon)}^2 \approx (b_{n_0} 8\pi C\varepsilon)^2 \Rightarrow I \approx \propto \varepsilon^2
 \end{aligned} \tag{4.1.7}$$

Es zeigt sich, dass sich die Verschiebung eines Atoms der Einheitszelle experimentell im Anstieg der Intensität von Peaks niederschlagen kann. Aufgrund der Kenntnis der Proportionalität, kann zusätzlich Information über die Geschwindigkeit der Verschiebung gewonnen werden. Genaue Berechnungen, mit Einbezug der absoluten Stärke der Verzerrung, von relativ komplexen Strukturen, wie $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$, können aber schnell sehr kompliziert werden. Es existieren verschiedene numerischen Verfahren für solche Berechnungen.

Der Vollständigkeit halber muss an dieser Stelle noch erwähnt werden, dass in unserem realen Experiment nicht ausschliesslich der Strukturfaktor für Veränderungen des Beugungsmusters verantwortlich ist.

4.2 Experimente Neutronenbeugung

Die Experimente mit Neutronenbeugung wurden während knapp zwei Wochen am Helmholtz Zentrum Berlin im Mai 2015 durchgeführt. Wir haben Pulverproben von $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$ bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Begonnen wurde mit $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$, indem wir zuerst einen grossen Winkelbereich bei hoher und tiefer Temperatur gemessen haben. Da es beim Experiment primär um die Untersuchung der Jahn-Teller-Verzerrung ging und die Detektoren des Pulverdiffraktometers nicht den ganzen Winkelbereich auf einmal abdecken konnten, haben wir bestimmte Winkelbereiche ausgewählt, in denen Peaks liegen, die sich mit der Temperatur ändern. In der Folge haben wir die Messungen auf diese Bereiche beschränkt. So haben wir für insgesamt 19 verschiedene Temperaturen Daten von $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$ und für 10 verschiedenen Temperaturen Daten von $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$ gesammelt. Die Wellenlänge der Neutronen betrug 1.494 Ångström.

4.3 Resultate Neutronenbeugung

4.3.1 $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$ - Daten

In Abbildung 4.3.1 sieht man das ganze Winkelspektrum der Daten zwischen 20° und 95° bei 1.5K und 300K. Anhand dieser Daten haben wir die Winkelbereiche für den weiteren Verlauf des Experiments ausgewählt. Die interessantesten Bereiche befinden sich zwischen $\approx 50^\circ$ und $\approx 56^\circ$, sowie zwischen $\approx 80^\circ$ und $\approx 88^\circ$, wobei erstgenannter optisch am vielversprechendsten ist. Dies weil der Peak A (willkürliche Bezeichnung, siehe Markierung in Abbildung 4.3.1) bei 1.5K doch deutlich auszumachen ist, während bei 300K in diesem Winkel keine verstärkte Intensität zu sehen ist. Dies ist ein klarer Hinweis auf verminderte Symmetrie bei tiefer Temperatur und damit auf den besagten Phasenübergang. Um den Verlauf des Übergangs erfassen zu können, wurden in der Folge Messungen in den interessantesten Ausschnitten vorgenommen. Die Abbildung 4.3.2 zeigt die Diffraktometriedaten um Peak A und B mit allen gemessenen Temperaturen. Bei Peak A ist der stete Anstieg der Intensität gut zu erkennen. Bei etwa 54.3° taucht zudem ein zweites Maximum auf, das aber

von einem grossen Peak überlagert wird. Auch Peak B wird vom Peak rechts leicht überlagert. Zudem scheint in diesem Bereich der Untergrund etwas stärker zu sein.

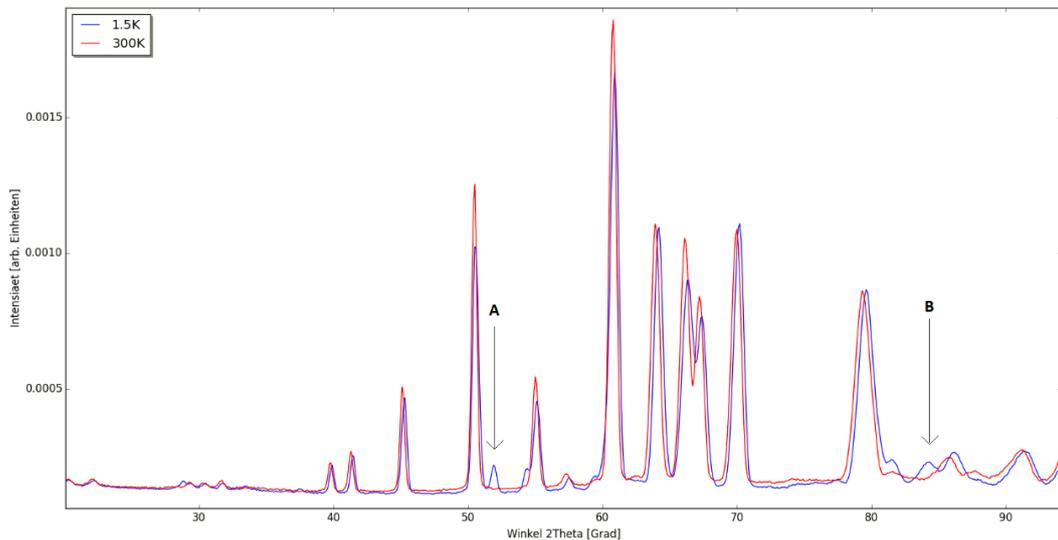


Abbildung 4.3.1: Diffraktogramm von $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$ mit Kennzeichnung Peak A und B.

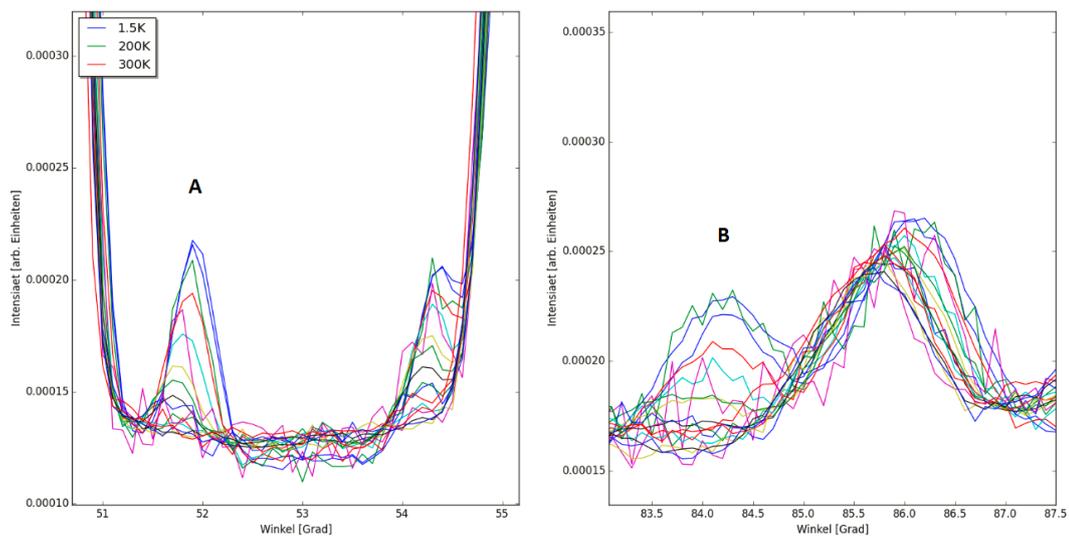


Abbildung 4.3.2: vgl. Abbildung 4.3.1, Ausschnitte des Diffraktogramms mit Peak A und B von allen gemessenen Temperaturen

4.3.2 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$ - Daten

Auch für $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$ wurde zunächst das breite Spektrum bei 1.5K und 300K gemessen. Die Daten sind auf Abbildung 4.3.3 dargestellt. Im Gegensatz zu

$\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$ ist der Anstieg von Peak A nur zu erahnen. Das restliche Spektrum sieht, bis auf einen leicht ändernden Untergrund, bei hoher und tiefer Temperatur identisch aus. Die Folgemessungen wurden in den gleichen Bereichen wie bei $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$ durchgeführt. Auf Abbildung 4.3.4 sieht man die Ausschnitte um Peak A und Peak B. Letzterer scheint auch bei 1.5K vollständig unterdrückt zu sein.

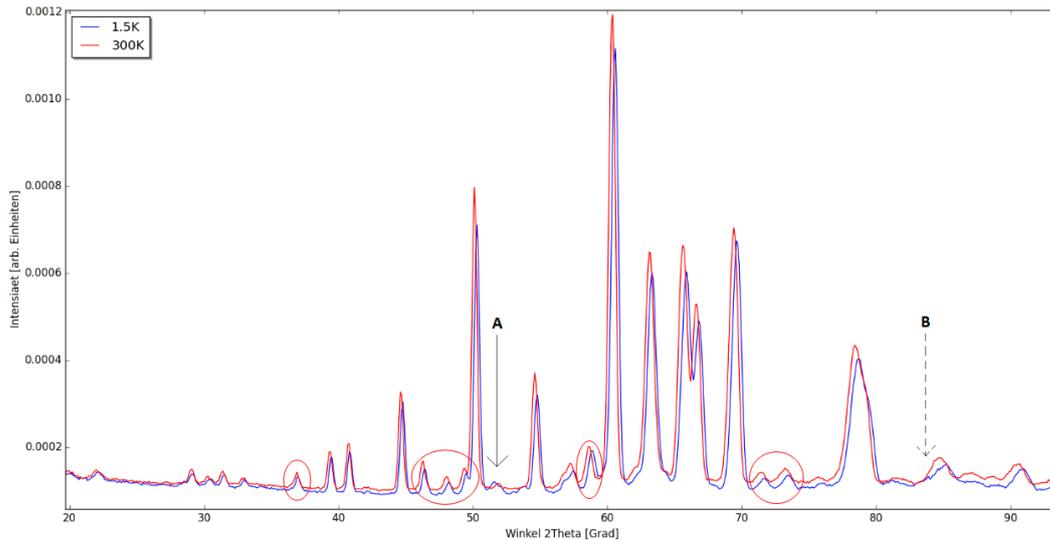


Abbildung 4.3.3: Diffraktogramm von $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$ mit Kennzeichnung Peak A und B. Die zusätzlichen Peaks gegenüber dem $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$ - Diffraktogramm (einige davon sind rot gekennzeichnet) sind sehr wahrscheinlich auf Verunreinigungen zurückzuführen.

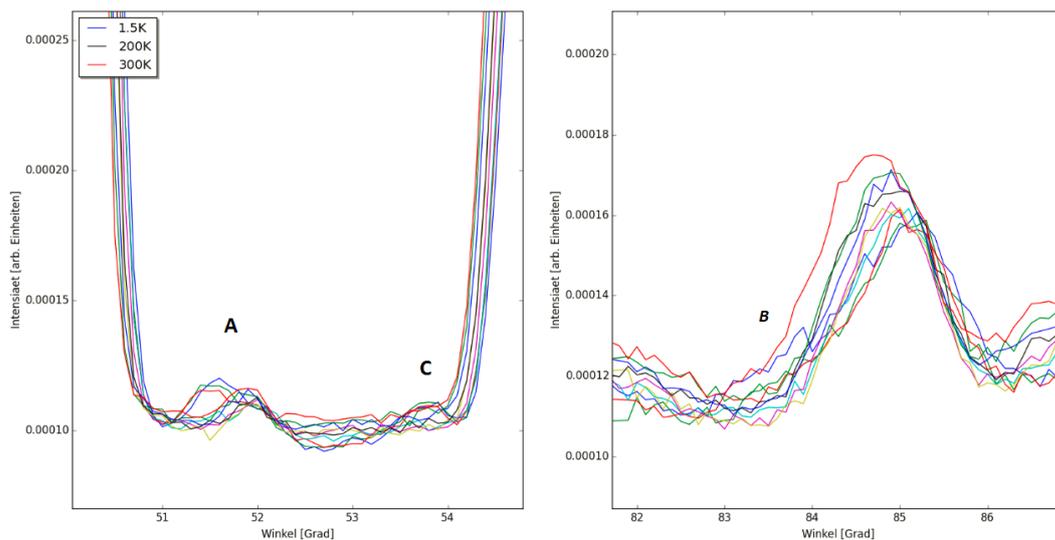


Abbildung 4.3.4: vgl. Abbildung 4.3.3, Ausschnitte des Diffraktogramms mit Peak A, B und C von allen gemessenen Temperaturen

4.3.3 Auswertung

Um den Intensitätsanstieg eines Peaks erfassen und charakterisieren zu können, ist wie folgt vorgegangen worden. Zunächst wurde ein Bereich des Spektrums bestimmt, der möglichst gut der Untergrundstreuung im Winkel des betreffenden Peaks entspricht und der sich für alle Temperaturen äquivalent verhält. Für Peak A erfüllt der Bereich zwischen 52.4° und 53.7° diese Kriterien, für den Peak B der Bereich zwischen 71.3° und 72.7° . In diesem Bereich wurde der Intensitätsmittelwert berechnet, der in der Folge den Untergrund des betreffenden Peaks darstellte. Da der Untergrund mit der Temperatur variiert, wurde für jede Temperatur ein eigener Untergrund berechnet. Als nächstes musste die Peakintensität bestimmt werden. Eine Möglichkeit bestünde darin, einfach den Maximalwert im Bereich des Peaks zu wählen. Es hat sich aber gezeigt, dass das Resultat besser wird, wenn die Summe aller Intensitätswerte im Bereich des Peaks verwendet wird. Dies dürfte mit der teilweise starken Streuung zusammenhängen. Die Peakintensität wurde also für jede Temperatur berechnet als die Summe der Differenzen zwischen den Intensitätswerten des Peaks und dem Untergrund:

$$I_{\text{integriert}}(T, \text{Peak}) = \sum_n^{\text{Peakbereich}} (I_n - I_{\text{Untergrund}}) \quad (4.3.1)$$

Die Peakbereiche wurden festgelegt auf: 51.3° - 52.3° für A, 83.2° - 84.4° für B

Die Datenauswertung erfolgte mittels der Programmiersprache *Python*.

Die Abbildung 4.3.5 zeigt die so berechnete Peakintensität in Abhängigkeit der Temperatur für $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$. Die Intensität steigt mit abnehmender Temperatur bei beiden Peaks ab $\approx 250\text{K}$ an. Die Zunahme wird gegen tiefe Temperaturen hin schwächer. Die Werte von Peak B streuen deutlich stärker. Ein Grund dafür könnte sein, dass er nicht so isoliert liegt, wie Peak A. In Abbildung 4.3.6 ist die Änderung der Peakintensitäten für $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$ zu sehen. Da die Intensität von Peak B bei $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$ zu schwach ist, um den Anstieg sehen zu können, wurde anstelle Peak B Peak C (siehe Abbildung 4.3.3) gewählt, um trotzdem einen Vergleich zu haben. Als Untergrund für Peak C (53.2° - 53.9°) wurde der selbe

Bereich wie bei Peak A verwendet. Man erkennt den Intensitätsanstieg in guter Übereinstimmung bei $\approx 140\text{K}$. Allerdings erschwert die geringe Datenpunktdichte im Anstieg und, besonders bei Peak C, die Streuung eine Abschätzung.

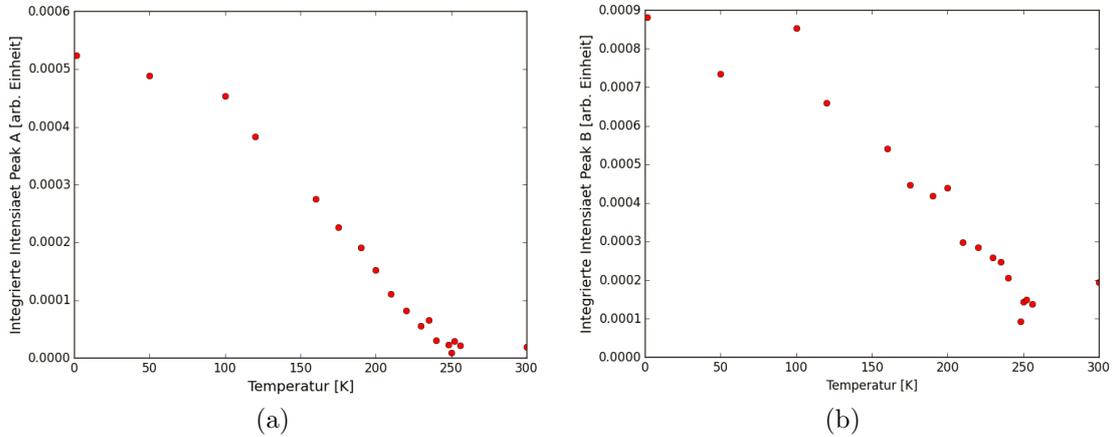


Abbildung 4.3.5: Anstieg der integrierten Peakintensität von Peak A (a) und Peak B (b) mit abnehmender Temperatur bei $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{2,8}\text{Cr}_2\text{O}_8$.

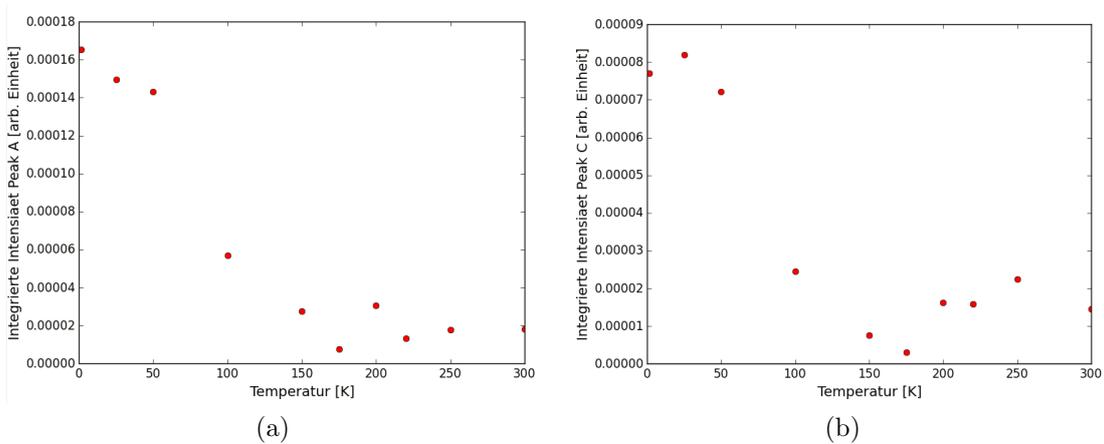


Abbildung 4.3.6: Anstieg der integrierten Peakintensität von Peak A (a) und Peak C (b) mit abnehmender Temperatur bei $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{2,2}\text{Cr}_2\text{O}_8$.

Um einen Vergleich zwischen $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{2,8}\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{2,2}\text{Cr}_2\text{O}_8$ aufzustellen, bietet sich Peak A an. In Abbildung 4.3.7 ist zu erkennen, dass der Anstieg bei $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{2,2}\text{Cr}_2\text{O}_8$ nicht nur bei tieferer Temperatur erfolgt, sondern auch schwächer ausfällt. Die horizontale Linie gibt den Nullpunkt der Intensität an, und ist der Mittelwert der Intensitäten im Hochtemperaturbereich. (Sie sollte eigentlich bei 0 liegen. Die Abweichung ist dadurch zu erklären, dass der Untergrund leicht Winkelabhängig ist.) Die an die Daten angepasste Funktion im Tieftemperaturbereich

ist eine Polynomfunktion vierten Grades bei $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$ und, aufgrund der wenigen Datenpunkte, eine Polynomfunktion dritten Grades bei $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$. Die Anpassung entstammt keinem Modell und ist daher nur als ungefähre Interpolation zu verstehen. Der Schnittpunkt der Horizontalen mit dem Polynom ergibt eine Schätzung der Jahn-Teller-Temperatur:

$$T_{JT} \text{ bei } \text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8 \approx 250\text{K} \pm 10\text{K}$$

$$T_{JT} \text{ bei } \text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8 \approx 132\text{K} \pm 25\text{K}$$

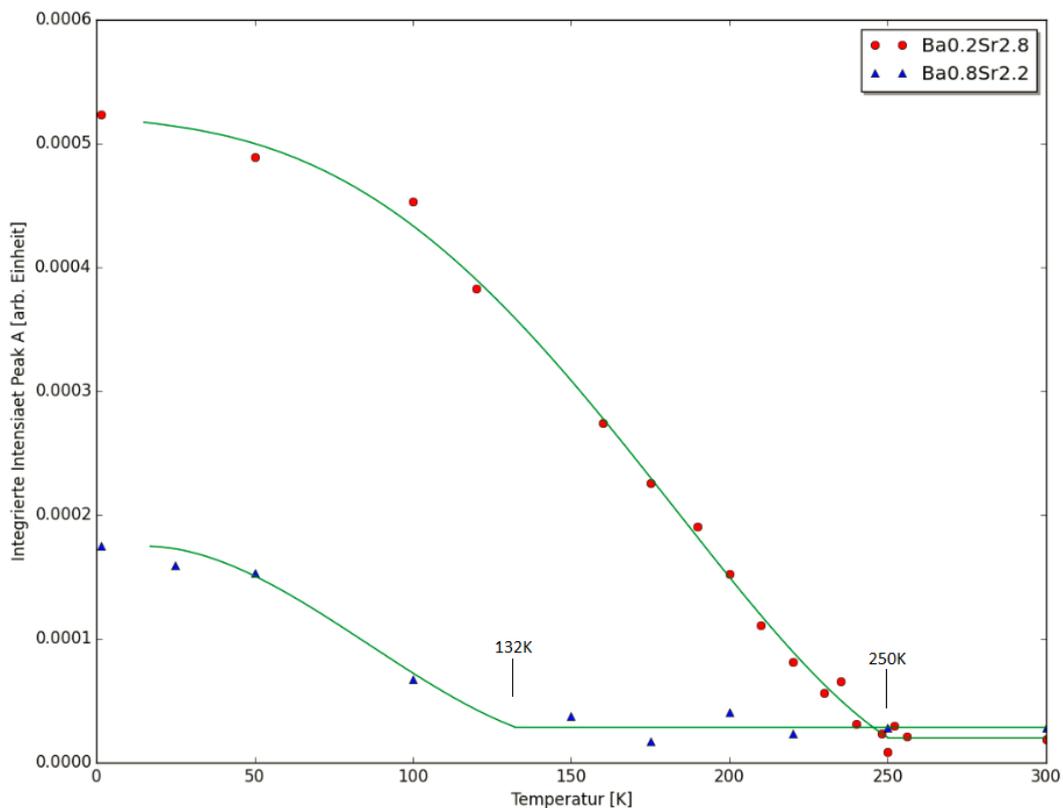


Abbildung 4.3.7: Vergleich der Peakintensität A zwischen $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$

Die angegebene Unsicherheit ist ein Schätzwert ohne mathematische Herleitung. Der Grund dafür ist, dass uns einerseits die Unsicherheiten der Neutronendaten unbekannt sind und dass andererseits die Datenmenge zu gering ist, um eine vernünftige Statistik erstellen zu können. Der Schätzwert basiert auf folgenden Plausibilitätsargumenten. Die Jahn-Teller-Temperatur, die sich aus den Daten von

Peak A ergibt ist vereinbar mit den Daten von Peak B bzw. C. (siehe Abbildung 4.3.5 und 4.3.6) Bei $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$ haben wir relativ viele Datenpunkte, die zudem wenig streuen. Die Lage des Anstiegs ist daher gerade um die Jahn-Teller-Temperatur gut abgesichert. Die Nullpunkt-lage könnte aber aufgrund der Daten etwas höher oder tiefer liegen. Anders ist es bei $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$, wo die Nullpunkt-lage statistisch relativ gut abgesichert ist, im Bereich des Anstiegs aber nur sehr wenige Punkte liegen. Die (grosse) Unsicherheit der vertikalen Lage des Anstiegs hat einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Unsicherheit der Jahn-Teller-Temperatur.

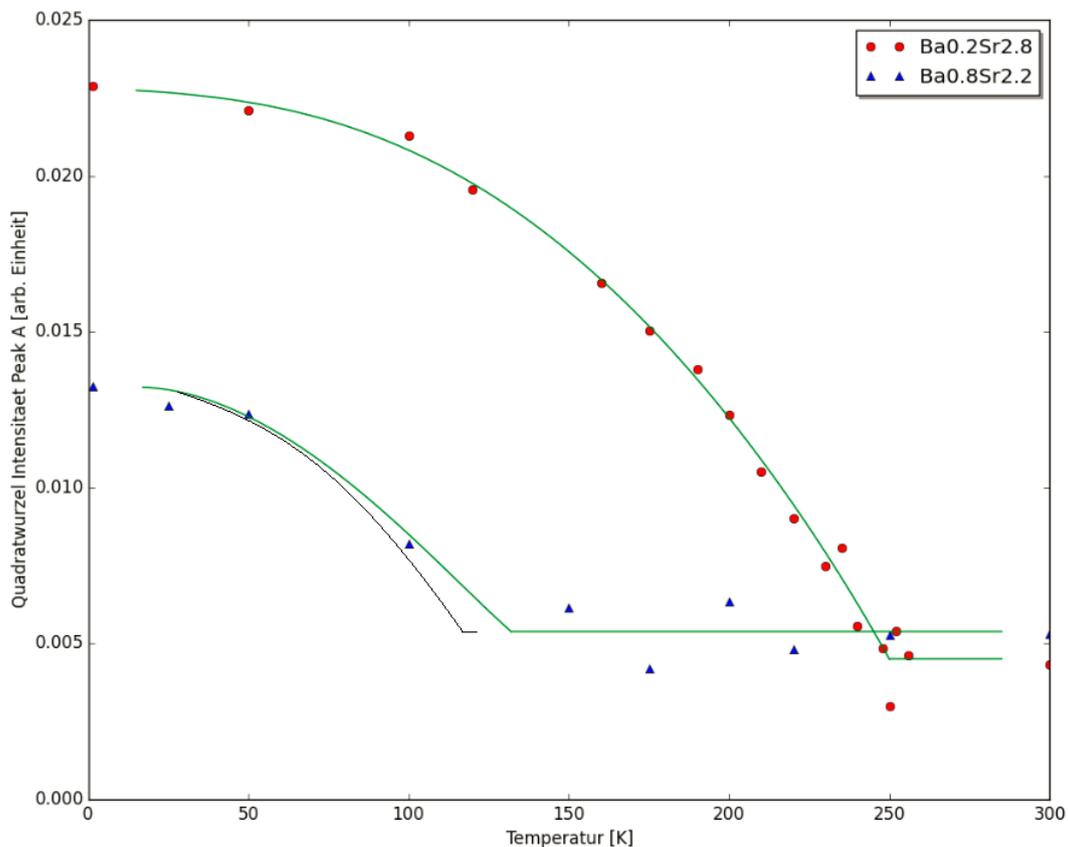


Abbildung 4.3.8: Vergleich der Quadratwurzel der Peakintensität von Peak A zwischen $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$

Die Quadratwurzel der Peakintensität verhält sich für kleine Auslenkungen näherungsweise proportional zur Verschiebung des Sauerstoffatoms. Dies geht auf Gleichung 4.1.7 zurück und kann ausgenutzt werden, um die Geschwindigkeit der

Jahn-Teller-Verzerrung qualitativ zu erfassen. In Abbildung 4.3.8 ist die Wurzel der Intensität von Peak A und der angepassten Polynomfunktion aus Abbildung 4.3.7 aufgetragen. Die Näherung für kleine Auslenkungen ist gerechtfertigt, da die Berechnung der Verschiebung des O_1 -Atoms einen Maximalwert von $\approx 0.03\text{nm}$ ergeben. [8] Aus Grafik 4.3.8 lässt sich schliessen, dass die Verzerrung gegen tiefe Temperaturen hin zunächst linear ansteigt, bevor sie ein Sättigungsverhalten zeigt. Der Vergleich zwischen $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$ zeigt in der Form der Kurve keinen signifikanten Unterschied. Der Verlauf $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$ scheint zunächst flacher anzusteigen, jedoch wird dies durch die wenigen Datenpunkte relativiert. Die schwarze Kurve zeigt einen anderen, mit den Daten zu vereinbarenden, Verlauf, der in der Form mit $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$ übereinstimmt. In dieser Darstellung ist die grosse Unsicherheit von T_{JT} bei $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$ evident. Es lässt sich aber festhalten, dass die maximale Verschiebung bei $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$ ungefähr halb so stark ist, wie bei $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$.

4.4 Wärmekapazitätsmessung

4.4.1 Spezifische Wärme

Für die spezifische Wärme C gelten die Definitionen:

$$C_V \doteq \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V, \quad C_p \doteq \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p \quad (4.4.1)$$

Mit der dem System zugeführten Wärme Q und der Temperatur T . Aufgrund der kleinen Kompressibilität gilt für Festkörper, dass die spezifische Wärme bei konstantem Volumen und konstantem Druck näherungsweise den gleichen Wert haben: $C_p \approx C_V$. [20] Diese Grösse gibt an, welche Wärmemenge einem Körper zugeführt werden muss, um seine Temperatur um ein Grad zu erhöhen. Sie kann pro Masseinheit oder pro Stoffmengeneinheit angegeben werden.

4.4.2 Phasenübergänge

Nebst den Phasenübergängen, die man aus dem Alltag kennt, wie jenem zwischen fester und flüssiger Phase, treten verschiedenste Phasenübergänge in Festkörpern auf. Ein solcher ist auch der strukturelle Phasenübergang von $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$. In der Thermodynamik können Phasenübergänge nach Ehrenfest auf das Verhalten der freien Enthalpie G des Systems beim Überschreiten der Koexistenzlinie zurückgeführt werden. Demnach werden Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung unterschieden. Bei einem Phasenübergang erster Ordnung gilt, dass die freie Enthalpie stetig, die erste Ableitung nach den natürlichen Variablen T und p aber unstetig ist. Demgegenüber gilt für einen Phasenübergang zweiter Ordnung Folgendes: Die freie Enthalpie und die ersten Ableitungen nach T und p sind stetig, die zweiten Ableitungen nach T und p hingegen sind auf der Koexistenzlinie unstetig. [21] Die Phasenübergänge können in der Ginzburg-Landau-Theorie näher beschrieben werden. Die Resultate sind aber in vielen Fällen quantitativ ungenügend. [22] Auch an der beschriebenen Einteilung nach der Ordnung gibt es Kritik und die Abgrenzung ist nicht immer eindeutig. [21] Für diese Arbeit ist nur von Bedeutung, dass

sich beide Phasenübergänge durch einen Sprung oder Divergenz in der spezifischen Wärme

$$C = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p \quad (4.4.2)$$

auszeichnet. Wie erwähnt, scheint auch der strukturelle Phasenübergang von $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$, durch einen Peak in der Wärmekapazität identifizierbar. (siehe Kapitel 3.2 *Jahn-Teller-Verzerrung*) Auf Grundlage dieser Feststellung haben wir die Wärmekapazität verschiedener x in $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ in Abhängigkeit der Temperatur gemessen um weitere Erkenntnisse zum Verhalten des Phasenübergangs zu gewinnen.

4.4.3 Messung der Wärmekapazität

Die Messung der Wärmekapazität erfolgte mittels thermischer Relaxationsmethode. Bei dieser Methode wird die Probe über einen kontrollierten, thermischen Kontakt mit einem Wärmebad ($C = \infty$) in Kontakt gebracht. Die thermische Leitfähigkeit (Wärmedurchgangskoeffizient) dieses Kontakts sei κ . Die Probe lässt sich mit einer Leistung P Heizen. Zudem kann ihre Temperatur kontinuierlich gemessen werden.

Folgende Argumentation folgt Referenz [23]. Heizt man die Probe mit einer konstanten Heizleistung P_0 auf, stellt sich nach einer gewissen Zeit im thermischen Gleichgewicht die Temperatur $T_0 + \Delta T$ ein. Wird die Heizung ausgeschaltet, kann die Probentemperatur T_P durch folgende Differentialgleichung beschrieben werden:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT_P}{dt} = -\kappa(T_P - T_0) \quad (4.4.3)$$

Mit der Lösung:

$$T_P(t) = \Delta T e^{-\left(\frac{\kappa}{C_p}\right)t} + T_0 \quad (4.4.4)$$

Bei dieser Messmethode wird nun der Temperaturverlauf $T_P(t)$ gemessen und daraus die Zeitkonstante τ des exponentiellen Abfalls bestimmt. Durch Koeffizientenvergleich ergibt sich die Gleichung:

$$C_p = \kappa \tau \quad (4.4.5)$$

Die Leitfähigkeit ist aus der Heizphase des Prozesses bekannt, weil im thermischen Gleichgewicht, nach Erreichen der Temperatur $T_0 + \Delta T = T_P(0)$ die konstante Heizleistung P_0 der abgeführten Energiemenge über den Kontakt entspricht:

$$P_0 = \kappa \Delta T \quad \Rightarrow \quad \kappa = \frac{P_0}{\Delta T} \quad (4.4.6)$$

Die so gemessene Wärmekapazität wird der Temperatur $(T_0 + \Delta T)/2$ zugeordnet, wobei ΔT nicht zu gross sein sollte.

Das beschriebene Modell ist eine Vereinfachung der realen Verhältnisse im Messgerät. In der Praxis wird die Probe, mit einem möglichst guten thermischen Kontakt, auf einem Probehalter befestigt. Die Heizung und Temperaturmessung erfolgt indirekt am Probehalter, wodurch dieser in die Berechnung notwendigerweise mit einfließt. Es wird die Addendawärmekapazität von Probehalter, Heizer, Thermometer und Kontaktmasse eingeführt, die vor der eigentlichen Messung in einer Addendamessung bestimmt werden muss. Die realistischere Beschreibung führt auf eine gekoppelte Differentialgleichung, dessen Lösung die Summe zweier Exponentialfunktionen ist:

$$T_P(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} - A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} - T_0 \quad (4.4.7)$$

Daraus kann dann ähnlich wie oben die Wärmekapazität der Probe ermittelt werden. [23]

Wichtig ist, dass im Probenraum ein gutes Vakuum herrscht, damit sichergestellt ist, dass die Wärme über den kontrollierten, thermischen Kontakt abfließt. Für hohe Temperaturen kann trotzdem die Wärmestrahlung einschränkend auf die Genauigkeit sein. Zudem sollte der probeninterne Temperatenausgleich viel schneller ablaufen als der Temperatenausgleich zwischen Probe und Wärmebad. Die Methode ist deshalb recht zeitintensiv. [24]

4.5 Experimente Wärmekapazitätsmessung

Die Wärmekapazitätsmessungen erfolgten zwischen Mai und August 2015 am Physikinstitut der Universität Zürich. Wir haben $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ - Proben mit $x=3$, $x=2.9$, $x=2.8$ und $x=2.2$ gemessen. Zu Beginn gab es Schwierigkeiten mit der Messgenauigkeit, die unbekanntes Ursprungs waren und sich in einer sehr starken Streuung der Wärmekapazitätswerte niederschlugen. Im Verlauf der Experimente hat sich dies etwas gebessert. Durch viele Messwiederholungen haben wir zudem die Statistik verbessert, wodurch schlussendlich ansehnliche Resultate erzielt werden konnten. Vor jeder Messung wurde eine neue Addendmessung gemacht. Dieses ganze Verfahren dauerte jeweils 3 bis 7 Tage pro Messung. Deshalb haben wir nicht immer den ganzen Temperaturbereich gemessen, sondern zum Teil nur den für diese Arbeit interessanten. In diesem Bereich konnte so dafür die Genauigkeit der Messung erhöht werden.

4.6 Resultate Wärmekapazitätsmessung

Dieses Kapitel beinhaltet die Resultate der Wärmekapazitätsmessungen. Es ist so aufgebaut, dass für jede gemessene Zusammensetzung zunächst die Darstellungen der Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt werden. Aus diesen Darstellungen wurde die Temperatur der Anomalie geschätzt. Es ist nicht bekannt, wie genau die Temperatur der Anomalie in der Wärmekapazität mit dem strukturellen Phasenübergang zusammenhängt. Deshalb wird hier die fragliche Temperatur, in Abgrenzung zu den Beugungsexperimenten, T_A genannt.

Es handelte sich, wenn nichts anderes Vermerkt ist, um polykristalline Proben. Diese wurden nach der Methode hergestellt, wie sie in [8] auf Seite 51 unter der Bezeichnung *optical floating zone method* beschrieben wird.

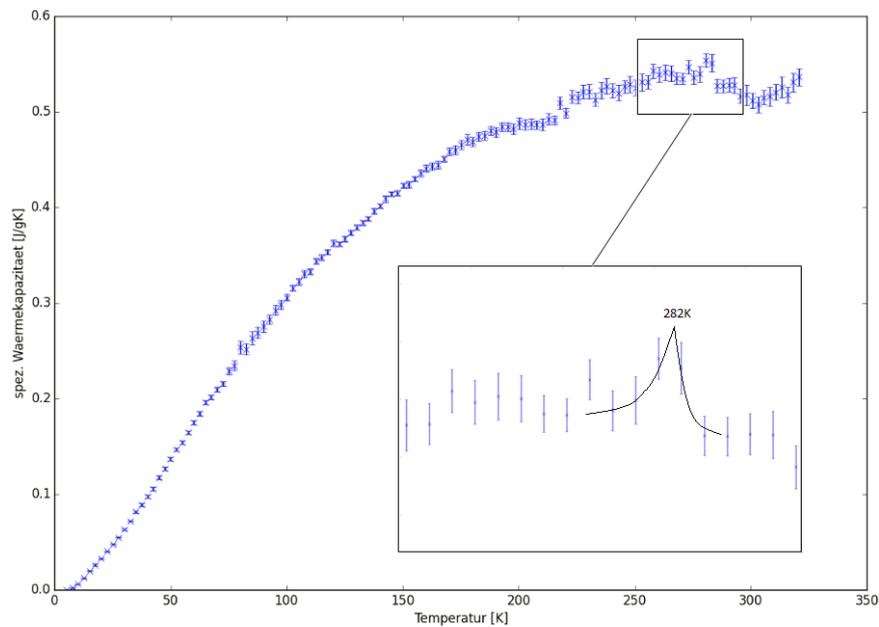
4.6.1 $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ 

Abbildung 4.6.1: Spezifische Wärmekapazität von $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$. Messung 1. Probenmasse: 4.7mg. Werte gemittelt aus 10 Messungen pro Temperatur.

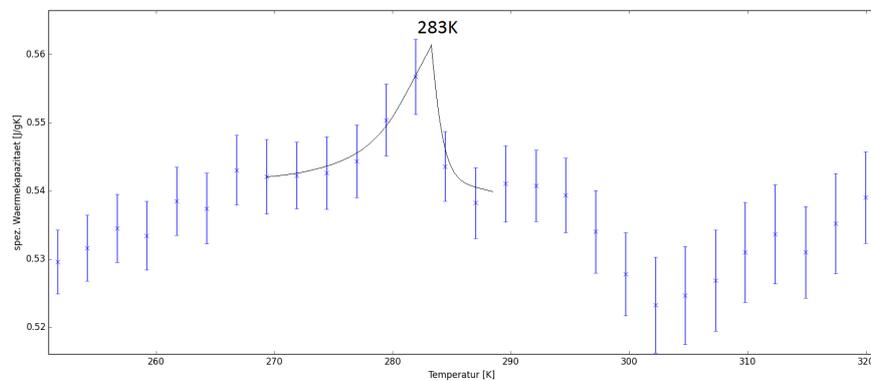


Abbildung 4.6.2: Spezifische Wärmekapazität von $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ im Bereich des strukturellen Phasenübergangs. Messung 2. Probenmasse: 4.7mg. Werte gemittelt aus 30 Messungen pro Temperatur.

4.6.2 $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{2.9}\text{Cr}_2\text{O}_8$

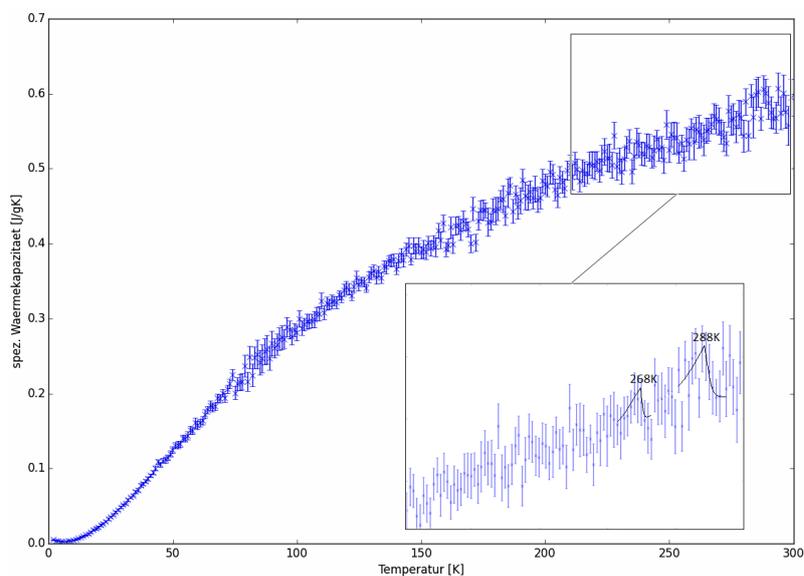


Abbildung 4.6.3: Spezifische Wärmekapazität von $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{2.9}\text{Cr}_2\text{O}_8$. Messung 1. Probenmasse: 5.6mg. Werte gemittelt aus 7 Messungen pro Temperatur.

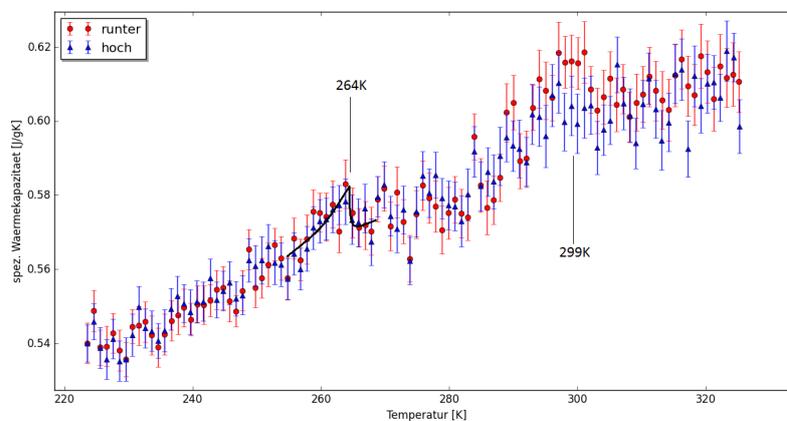


Abbildung 4.6.4: Spezifische Wärmekapazität von $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{2.9}\text{Cr}_2\text{O}_8$. Messung 2. Probenmasse: 3.3mg. Werte gemittelt aus 10 Messungen pro Temperatur. Diese Messung erfolgte zuerst bei sinkender Temperatur und dann ohne Unterbruch bei steigender Temperatur. (siehe Legende)

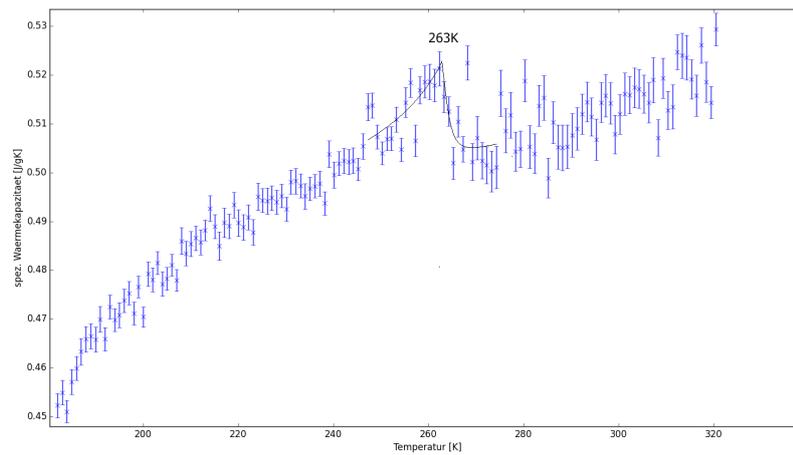


Abbildung 4.6.5: Spezifische Wärmekapazität eines $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{2.9}\text{Cr}_2\text{O}_8$ - Einkristalls. Probenmasse: 31.4mg. Werte gemittelt aus 3 Messungen pro Temperatur.

4.6.3 $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$

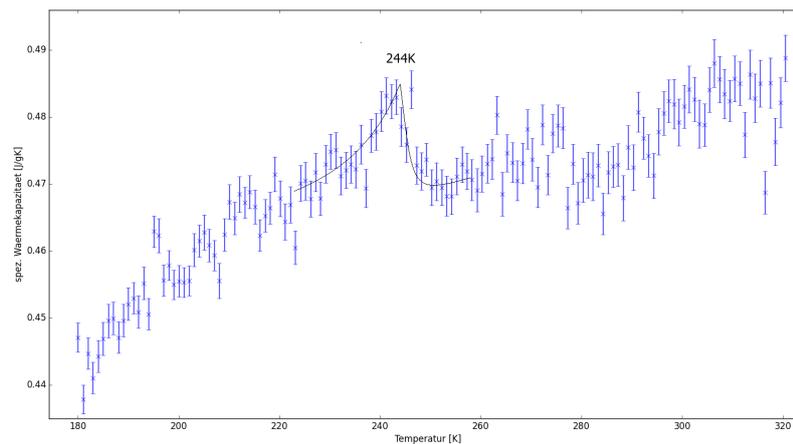


Abbildung 4.6.6: Spezifische Wärmekapazität von $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$. Probenmasse: 12.2mg. Werte gemittelt aus 5 Messungen pro Temperatur.

4.6.4 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$

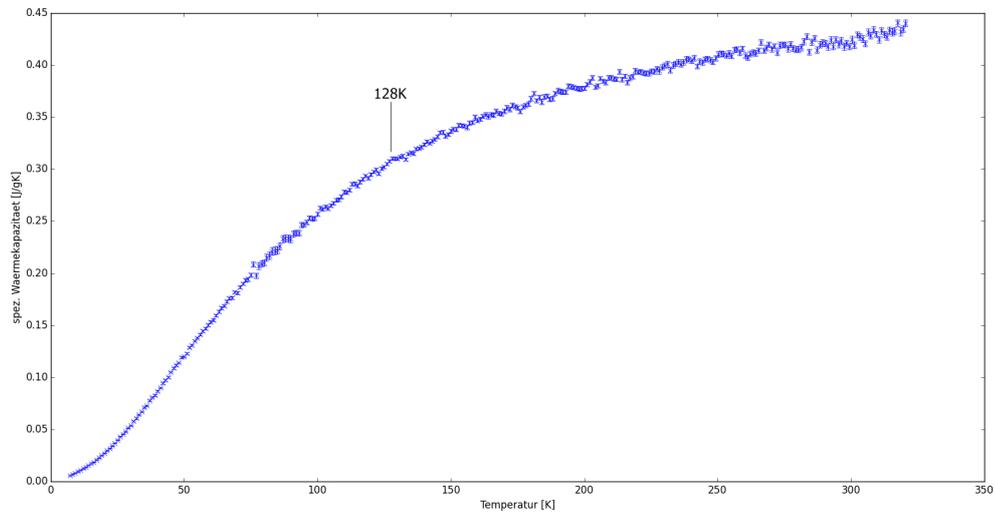


Abbildung 4.6.7: Spezifische Wärmekapazität von $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$. Probenmasse: 11.4mg. Werte gemittelt aus 5 Messungen pro Temperatur.

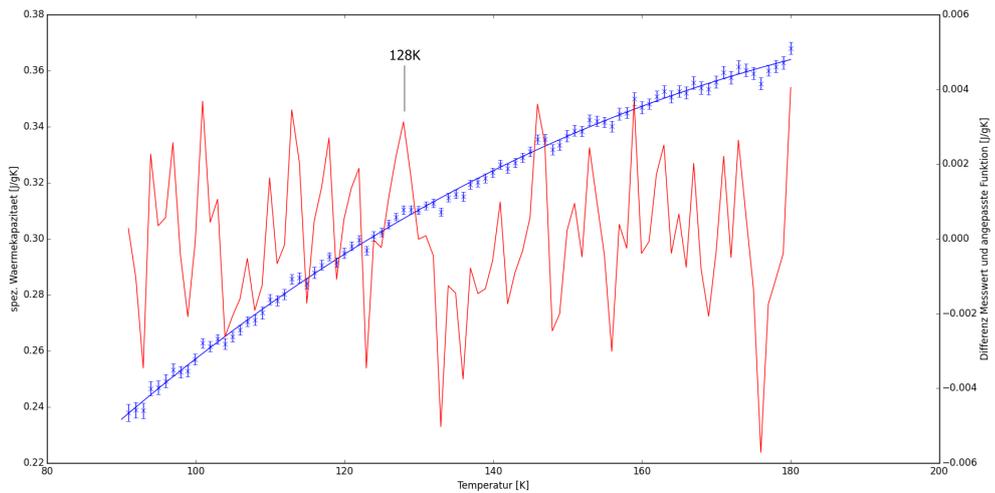


Abbildung 4.6.8: Spezifische Wärmekapazität von $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$. Ausschnitt aus Abb. 4.6.7. Rechts und anhand der roten Kurve kann die Differenz zwischen der angepassten Funktion und den gemessenen Daten abgelesen werden.

4.6.5 Vergleich Wärmekapazitätsmessungen

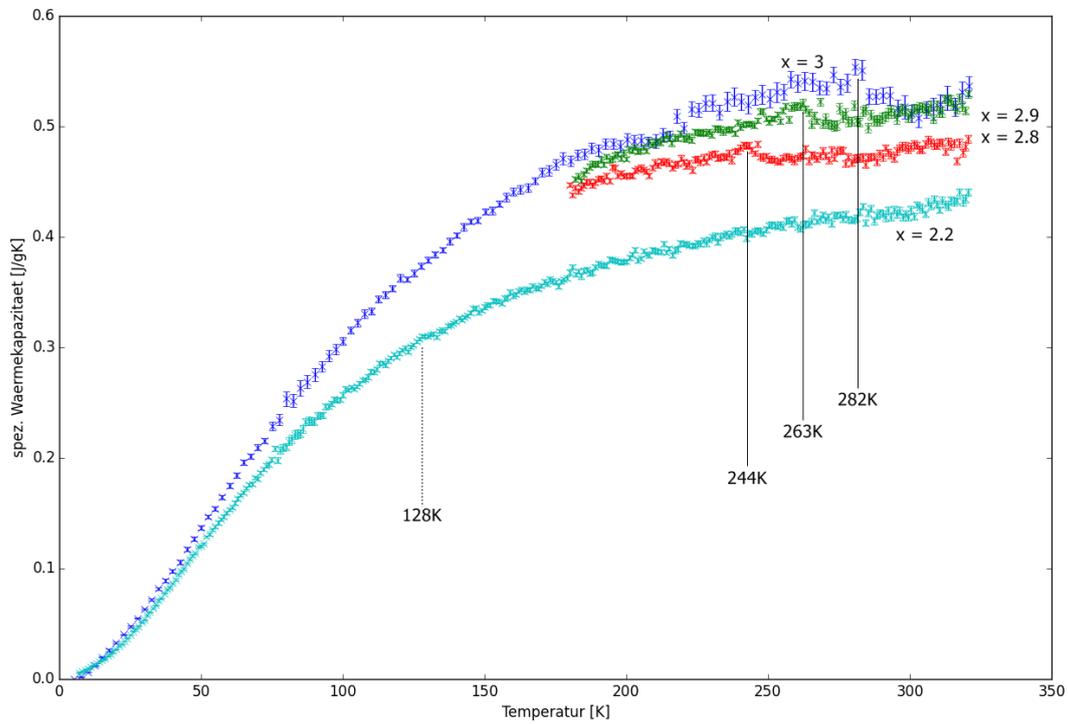


Abbildung 4.6.9: Vergleich zwischen den spezifischen Wärmekapazitätsdaten verschiedener Stöchiometrien. Man erkennt, dass die spez. Wärmekapazität mit sinkendem x abnimmt. Für diese Darstellung wurden jeweils die Messungen mit der geringsten Streuung verwendet. Für $x=2.9$ gilt dies für den Einkristall.

5. Kommentar und Diskussion

In dieser Arbeit konnte die partielle Unterdrückung der Jahn-Teller-Verzerrung in $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ für $0 < x < 3$ bestätigt werden. Ein Erklärungsansatz für dieses Phänomen wird in der Dissertation von Henrik Grundmann [8] beschrieben. Er basiert primär auf der mittleren quadratischen Abweichung von den mittleren Atompositionen im Kristall. Diese Grösse ist aus den Strukturanalysen bei Raumtemperatur hergeleitet und nimmt ein Maximum für Werte um $x \approx 1.5$ an. Aufgrund der unterschiedlichen Atomradien von Strontium und Barium ist lokal die Symmetrie für die Position der Cr- Atome für mittlere Stöchiometrien reduziert, wodurch die Entartung der e_g - Orbitale aufgehoben wird. Dadurch wird der potentielle Energiegewinn, der im Zusammenhang mit einer Jahn-Teller-Verzerrung steht, verringert. Dies gilt umso mehr, je stärker die Symmetrie gebrochen wird. Diese Unordnung im Mischsystem äussert sich als Anteil an der mittleren quadratischen Abweichung, die daher als ein Mass für Stärke der Unterdrückung in die Erklärung miteinbezogen wird. Dieser Anteil ist nicht ganz symmetrisch um $x=1.5$. Das Maximum scheint leicht zu kleineren x - Werten hin verschoben zu sein. Diese Asymmetrie wird auf die Besetzungswahrscheinlichkeit der Positionen 1 und 2 in der Einheitszelle (siehe Abschnitt 3.1 *Struktur*) der Ba- und Sr- Atome und damit zusammenhängend der Entropie zurückgeführt. Die Besetzungswahrscheinlichkeit entspricht nicht dem, was man bei einer rein zufälligen Verteilung erwarten würde. Dies wiederum dürfte mit den Radien der Ba- und Sr- Atome zusammenhängen, da sich die zwei Positionen in den Distanzen und der Konstitution zu den nächsten Nachbarn unterscheiden. Anhand dieser Befunde wird die Unterdrückung des Phasenübergangs erklärt und die These einer leicht asymmetrischen Unterdrückung

aufgestellt. Zu Letzterem kann in dieser Arbeit keine Aussage gemacht werden, da hier nur Proben mit $x > 1.5$ untersucht wurden. Diese Resultate passen aber gut ins Bild des beschriebenen Mechanismus der Unterdrückung, der bei Interesse ausführlich in [8] nachgelesen werden kann. Die viel tiefere T_{JT} von $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ gegenüber $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ wird damit aber nicht erklärt.

Die erhöhte Unordnung im Kristall mittlerer Stöchiometrien, die in dieser Theorie zur Unterdrückung des Phasenübergangs führt, macht sich auch auf der makroskopischen Ebene bemerkbar. Einerseits sind diese Kristalle schwieriger zu züchten, andererseits sind sie im Umgang viel heikler, weil sehr porös. Die Herstellung eines Einkristalls ist bisher nur für den Mischkristall $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{2.9}\text{Cr}_2\text{O}_8$ gelungen.

5.1 Neutronenbeugung

Die lokal gebrochene Symmetrie und damit einhergehende Aufspaltung der e_g -Zustände sollte die Temperatur, für die eine Verzerrung energetisch günstiger ist, nach unten verschieben. Das Verhalten der Verzerrung, bzw. die Geschwindigkeit der Verzerrung mit weiter sinkender Temperatur, sollte sich aber nicht ändern. Diese Vorstellung scheint mit den Neutronendiffraktometriedaten vereinbar zu sein. (vgl. Abbildung 4.3.8) Allerdings ist die Datenpunktdichte der $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$ - Kurve zu gering um dies abschliessend beurteilen zu können.

Die Resultate sind auch mit den Erkenntnissen aus [8] gut vereinbar, wie in Abbildung 5.1.1 aufgezeigt wird.

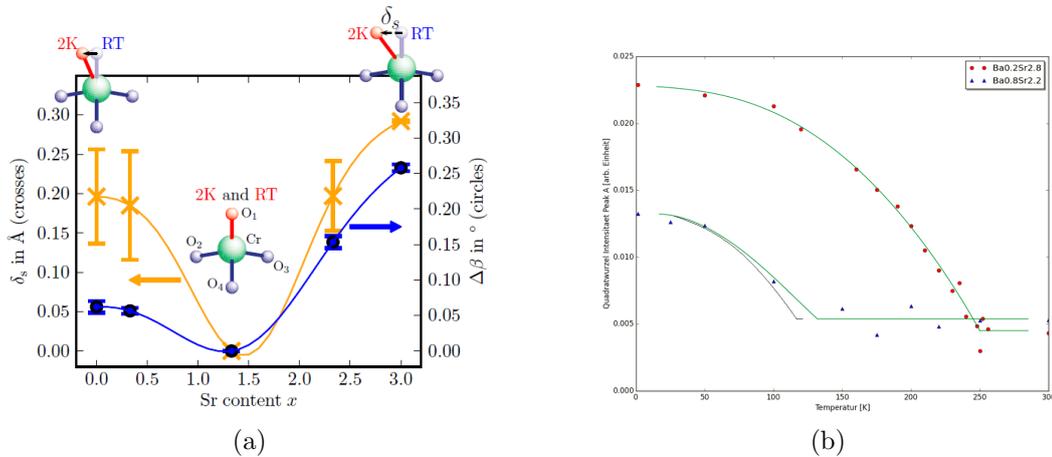


Abbildung 5.1.1: Rechts ist verkleinert Abbildung 4.3.8 zu sehen, die zeigt, dass die maximale Verzerrung bei $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$ etwa halb so stark ist, wie bei $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$. Die linke Abbildung stammt aus [8]. Für $x=2.2$ und $x=2.8$ ist anhand der gelben Kurve auf der linken Skala die Stärke der O_1 -Atom Verschiebung bei 2K abzulesen. Sie liegt bei $x=2.8$ bei $\approx 0.27\text{Å}$ und bei $x=2.2$ bei $\approx 0.15\text{Å}$ und halbiert sich somit ebenfalls ungefähr. Obwohl in diesem Bereich nur drei Datenpunkte vorhanden sind und die Kurve eine grobe Interpolation darstellt, kann bemerkt werden, dass die Resultate gut übereinstimmen.

5.2 Wärmekapazität

Die Messungen am reinen $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ - Kristall zeigen eine Anomalie bei rund 283K. (Abb. 4.6.1 und 4.6.2) Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem was in Referenz [15] publiziert wurde. (Dort haben sie das Maximum auf 285K festgelegt.) Die Messpunkte streuen relativ wenig und die Anomalie ist deutlich erkennbar. Auffällig ist ein Sprung bei $\approx 220\text{K}$ ab dem die Werte stärker streuen und ein lokales Minimum bei $\approx 300\text{K}$, das bei beiden Messungen zu sehen ist. In [15] wird ebenfalls von einem Temperaturbereich berichtet, in dem die Streuung der Wärmekapazität erhöht ist. Dies wird auf die Fluktuationen in den Freiheitsgraden zurückgeführt. Allerdings liegt dort das untere Ende dieses Bereichs bei 120K.

Bei $\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{2.9}\text{Cr}_2\text{O}_8$ ist ein ähnliches Verhalten zu erkennen, jedoch ab einer Temperatur von $\approx 70\text{K}$. (Abb. 4.6.3) Diese Messung streut sehr stark, was an Unreinheiten der Probe liegen könnte. Die λ -Anomalie ist fast nicht erkennbar bzw. scheint sogar bei 288K zu liegen, was einer Erhöhung von T_{JT} entsprechen würde. Die zwei-

te Messung und die Messung am Einkristall (Abb. 4.6.4 und 4.6.5) zeigen eine Anomalie bei $\approx 263\text{K}$. Beim Einkristall ist dies, trotz dicker Probe und den wenigen Messwiederholungen, gut zu erkennen, was den messtechnischen Nutzen der Einkristalle andeutet. In Abbildung 4.6.4 sieht man den Vergleich zwischen der Messung bei Temperaturabnahme und Temperaturzunahme. Interessanterweise stimmt der Verlauf grundsätzlich sehr gut überein, wobei aber die Extrema bei sinkender Temperatur stärker ausgeprägt sind. Am besten sieht man dies beim breiten Maximum um 299K . Eine Erklärung für dieses Verhalten konnten wir nicht finden.

Die Messung an **Ba_{0.2}Sr_{2.8}Cr₂O₈** zeigt, trotz relativ starker Streuung, deutlich ein Maximum bei 244K . (Abb. 4.6.6) Diese Temperatur stimmt gut mit den Neutronendaten überein, wie in Abbildung 5.3.1 gezeigt wird. Dieser Vergleich bestätigt den Zusammenhang zwischen der λ -Anomalie und dem strukturellen Phasenübergang. Im Unterschied zum reinen Sr₃Cr₂O₈ scheint das Maximum bei Ba_{0.2}Sr_{2.8}Cr₂O₈ unter der Übergangstemperatur zu liegen, die aus den Neutronendaten bestimmt wurde. Die Unsicherheiten sind aber zu gross, als dass dies mit Bestimmtheit beurteilt werden könnte. Eine andere Auffälligkeit ist ein breites, wenig ausgeprägtes Maximum bei $\approx 175\text{K}$, das sehr ähnlich auch bei Ba_{0.1}Sr_{2.9}Cr₂O₈ zu sehen ist.

Bei **Ba_{0.8}Sr_{2.2}Cr₂O₈** haben wir einen grossen Temperaturbereich gemessen. (Abb. 4.6.7) Von den Neutronendaten ausgehend, erwarten wir eine Anomalie zwischen 100K und 150K . Bei $\approx 128\text{K}$ ist eine leichte Unregelmässigkeit auszumachen. In Abbildung 4.6.8 ist dieser Temperaturbereich hervorgehoben. Die blau dargestellte Funktion wurde an die Daten angepasst und in rot sind die Residuen aufgetragen. Man erkennt darin die Unregelmässigkeit etwas besser aber keineswegs eindeutig. Es sind weitere Messungen nötig um die Anomalie an dieser Stelle bestätigen zu können.

Es scheint, dass sich die Abschwächung der Jahn-Teller-Verzerrung auch in den Wärmekapazitätsdaten zeigt. Die Resultate dieser Arbeit legen nahe, dass durch die Unordnung im Mischsystem Ba_{3-x}Sr_xCr₂O₈ T_{JT} zu tieferen Temperaturen hin verschoben wird und gleichzeitig die Ausprägung der Jahn-Teller-Verzerrung stark abnimmt.

5.3 Vergleich Wärmekapazitäts- und Neutronen-

daten

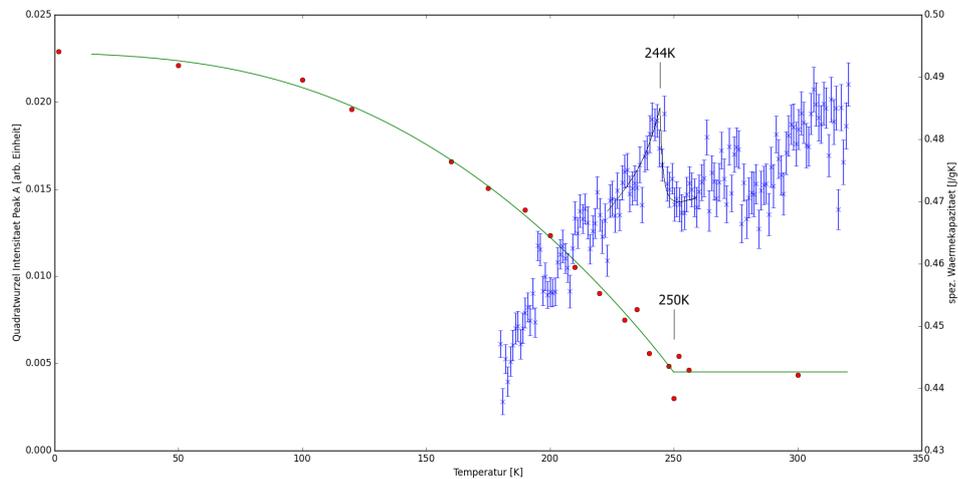


Abbildung 5.3.1: Vergleich zwischen der spezifischen Wärmekapazität und der Quadratwurzel der integrierten Peakintensität bei $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$.

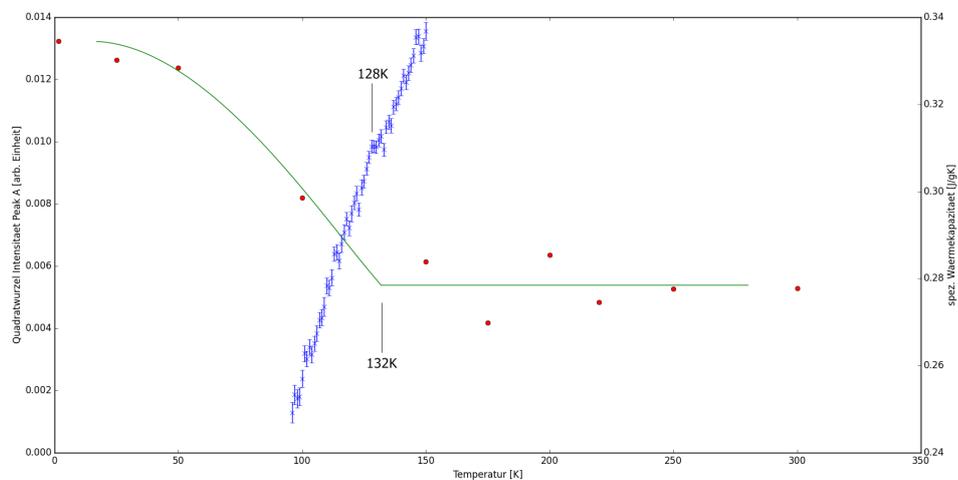


Abbildung 5.3.2: Vergleich zwischen der spezifischen Wärmekapazität und der Quadratwurzel der integrierten Peakintensität bei $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$. Es handelte sich in beiden Experimenten um die gleiche Probe. Für die Wärmekapazitätsmessungen musste sie aber eingeschmolzen und neu gezüchtet werden. (Das selbe gilt für die $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{2.8}\text{Cr}_2\text{O}_8$ - Probe)

5.4 Ausblick

Die weiteren Wärmekapazitätsmessungen an $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Cr}_2\text{O}_8$, die bestätigen könnten, dass ein Maximum um $\approx 130\text{K}$ liegt, können aus Zeitgründen nicht mehr in diese Arbeit einfließen. Sie werden aber sicher durchgeführt. Weitere Messungen an zusätzlichen Zusammensetzungen könnten sicherlich weitere Erkenntnisse zum Phasenübergang liefern. Die Arbeit mit diesen Materialien wird in der Forschungsgruppe um Prof. Andreas Schilling weitergeführt. Ein entscheidender Schritt, dem besondere Bedeutung beigemessen wird, ist die Herstellung von Einkristallen, da diese messtechnisch neue Möglichkeiten eröffnen und die Forschungen so voranbringen können.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Kramers, “General theory of paramagnetic rotation in crystals,” In *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **33**, 959 (1930).
- [2] H. Jahn and E. Teller, “Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy,” *Proceedings of the Royal Society A* **161**, 220 – 235 (1937).
- [3] G. Steffen, *Farbe und Lumineszenz von Mineralien: Einführung in die kristallchemischen und kristallphysikalischen Ursachen* (Enke im Thieme-Verlag, 2000).
- [4] Köppel, Yarkony, and Barentzen, *The Jahn-Teller Effect: Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry* (Springer Science Business Media, 2009), Vol. 97.
- [5] K. Michael and D. V. Benjamni, *Cooperative Phenomena in Jahn-Teller Crystals* (Springer Science, 2012), pp. 1 – 6.
- [6] C. Bates, “Jahn-Teller effects in paramagnetic crystals,” *Physics reports* **35**, 189 – 304 (1978).
- [7] A. Schilling and H. Grundmann, “On Josephson effects in insulating spin systems,” *Annals of Physics* **327**, 2301–2309 (2012).
- [8] H. Grundmann, Dissertation, Universität Zürich, 2014.
- [9] L. Chapon, C. Stock, P. Radaelli, and C. Martin, “Orbital ordering promotes weakly-interacting $S=1/2$ dimers in the triangular lattice compound $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$,” arXiv preprint arXiv:0807.0877 (2008).
- [10] M. Kofu, J.-H. Kim, S. Ji, S.-H. Lee, H. Ueda, Y. Qiu, H.-J. Kang, M. Green, and Y. Ueda, “Weakly Coupled $s=1/2$ Quantum Spin Singlets in $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$,” *Physical review letters* **102**, 037206 (2009).
- [11] D. L. Q. Castro, Dissertation, Technischen Universität Berlin, 2011.

- [12] E. Pavarini, E. Koch, F. Anders, and M. Jarrell, *Correlated Electrons: From Models to Materials Chapter 6* (Forschungszentrum Julich, 2012).
- [13] W. Gebhardt and U. Krey, *Phasenübergänge und kritische Phänomene: eine Einführung für Physiker im Hauptstudium* (Friedrich Vieweg, 1980).
- [14] Z. Wang, M. Schmidt, A. Günther, F. Mayr, Y. Wan, S.-H. Lee, H. Ueda, Y. Ueda, A. Loidl, and J. Deisenhofer, “Infrared phonons and specific heat in the gapped quantum magnet Ba₃Cr₂O₈,” *Physical Review B* **85**, 224304 (2012).
- [15] Z. Wang *et al.*, “Orbital fluctuations and orbital order below the Jahn-Teller transition in Sr₃Cr₂O₈,” *Physical Review B* **83**, 201102 (2011).
- [16] [http : //www.infoplease.com/periodictable](http://www.infoplease.com/periodictable), aufgerufen am 18.06.2015.
- [17] I. S. Anderson, A. J. Hurd, and R. L. McGreevy, *Neutron Scattering Applications and Techniques* (Springer, 2008), pp. Chapter 2, Roger Pynn.
- [18] [http : //www2.physics.ox.ac.uk/sites/default/files/CrystalStructure_fullnotes6.pdf](http://www2.physics.ox.ac.uk/sites/default/files/CrystalStructure_fullnotes6.pdf), aufgerufen am 25.06.2015.
- [19] E. H. Kisi and C. J. Howard, *Applications of neutron powder diffraction* (Oxford Univ. Press, 2008).
- [20] “Skript zu *Ergänzungen zu Physik 2*, Spezifische Wärme beliebiger Systeme,”, [http : //www.physik.uzh.ch/strauman/physik – a/ErgaenzungDulongPetit.pdf](http://www.physik.uzh.ch/strauman/physik-a/ErgaenzungDulongPetit.pdf), aufgerufen am 30.06.2015.
- [21] P. Bovenkamp, “Phasenübergänge im frühen Universum,” Technical report, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, (2011) , [http : //pauli.uni – muenster.de/tp/fileadmin/lehre/teilchen/ws1112/Phasenuebergaenge.pdf](http://pauli.uni-muenster.de/tp/fileadmin/lehre/teilchen/ws1112/Phasenuebergaenge.pdf), aufgerufen am 15.07.2015.
- [22] “Skript zu: Spezifische Wärme im Praktikum für Fortgeschrittene,” Technical report, Fakultät für Physik, Universität Karlsruhe, (2001) , [http : //pauli.uni – muenster.de/tp/fileadmin/lehre/teilchen/ws1112/Phasenuebergaenge.pdf](http://pauli.uni-muenster.de/tp/fileadmin/lehre/teilchen/ws1112/Phasenuebergaenge.pdf), aufgerufen am 15.07.2015.
- [23] C. Langhammer, Dissertation, Technischen Universität Dresden, 2000.
- [24] A. Schilling, “Technische Bemerkungen zur Messung von Wärmekapazitäten,” Technical report, Universität Zürich, (2005) , [http : //www.physik.unizh.ch/data/peter/FestkoerperPhysik/Anleitungen/TechnischeBemerkungenzurMessungvonWaermekapazitaeten.pdf](http://www.physik.unizh.ch/data/peter/FestkoerperPhysik/Anleitungen/TechnischeBemerkungenzurMessungvonWaermekapazitaeten.pdf), aufgerufen am 18.07.2015.