

**Strukturelle und magnetische
Eigenschaften des
Spin-Dimer-Systems
 $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$**

von

Leonie Ulrich

Bachelorarbeit in Physik
vorgelegt der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Zürich
am 31. Juli 2013

**Gruppe: Prof. Dr. Andreas Schilling
Betreuer: Henrik Grundmann**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, dass alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäss aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht sind und dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt wurde.

Zürich, den 31. Juli 2013

Leonie Ulrich
Physik-Institut Universität Zürich
Winterthurerstrasse 190
CH-8057 Zürich
leonie.ulrich@uzh.ch

Inhaltsverzeichnis

1. Vorwort	7
2. Grundlagen	8
2.1. Bose-Einstein-Kondensation	8
2.2. Bose-Einstein-Kondensation von Triplonen in Spin-Dimer-Systemen	8
2.2.1. Die makroskopische Wellenfunktion eines Triplon-Kondensats	9
2.3. Die Spin-Dimer-Systeme $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$	10
2.3.1. Magnetische Wechselwirkung	10
2.4. Josephson-Effekt	12
2.4.1. Die Josephson-Gleichungen	13
2.4.2. Josephson-Effekt in Spinsystemen	14
3. Experimentelle Arbeit	17
3.1. Fragestellung	17
3.2. Synthese von $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$	17
3.3. Magnetisierungsmessung	18
3.3.1. Ergebnisse	19
3.3.2. Vergleich mit bestehenden Erkenntnissen	21
3.4. Kristallanalyse durch Röntgen- und Neutronendiffraktometrie	22
3.4.1. Entstehung des charakteristischen Beugungsmusters	22
3.4.2. Durchführung der Neutronendiffraktometrie	26
3.4.3. Durchführung der Röntgendiffraktometrie	29
3.4.4. Analyse der Daten	30
3.4.5. Ergebnisse	30
4. Diskussion und Ausblick	39
A. Anhang	43
A.1. Atom- und Gitterparameter von $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$	43
A.2. Grafiken	48
A.2.1. Magnetisierungsmessung	48
A.2.2. Atompositionen	50
A.2.3. Gitterparameter	55
B. Danksagung	57
Literaturverzeichnis	59

1. Vorwort

Ziel meiner Arbeit war es, das magnetische Quantenspinsystem $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ auf seine magnetischen und strukturellen Eigenschaften zu untersuchen. Es handelt sich hierbei um einen Isolator, welcher unterhalb einer kritischen Temperatur einen magnetfeldinduzierten Phasenübergang zeigt, der als Bose-Einstein-Kondensation magnetischer Quasiteilchen interpretiert wird [1–12].

In der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Andreas Schilling wird bereits seit einiger Zeit an der Untersuchung neuartiger Quantenspinsysteme gearbeitet [1–3, 13, 14]. Der Schwerpunkt liegt in der Suche nach einem experimentellen Beweis für makroskopische Kohärenz in magnetischen Systemen.

Im Zuge dieser Forschung wird auch untersucht, wie Variationen der Stöchiometrie in $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ die Spin-Eigenschaften des Materials verändern. Diesem Thema widmete ich mich in meiner Bachelorarbeit. Hierzu stellte ich im Labor der Universität Zürich sowie am Paul-Scherrer-Institut (PSI) polykristalline Proben her. Diese Proben wurden anschliessend im SQUID-Magnetometer der Universität Zürich untersucht. Zuletzt wurden am PSI Neutronen- und Röntgenstreuexperimente zur Strukturbestimmung durchgeführt.

2. Grundlagen

2.1. Bose-Einstein-Kondensation

Bei einem Bose-Einstein-Kondensat (engl. Bose-Einstein condensate, kurz BEC) handelt es sich um einen extremen Zustand eines Systems von Bosonen [15]. Im Gegensatz zu Fermionen mit halbzahligem Spin sind Bosonen nicht dem Pauli-Prinzip unterworfen. Ist das System auf Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt abgekühlt, kann ein grosser Teil der Bosonen gleichzeitig den Grundzustand besetzen. Im BEC sind die einzelnen Bosonen völlig delokalisiert, das Kondensat kann durch eine einzige Wellenfunktion beschrieben werden. Daher treten Quanteneffekte auch auf makroskopischer Skala auf. Eine Folge ist beispielsweise das Auftreten einer makroskopischen Phasenkohärenz in Bose-Einstein-Kondensaten sowie Supraleitung und Suprafluidität.

Die Theorie des BEC reicht zurück ins Jahr 1925. Ausgehend von einem Artikel des indischen Physikers Satyendra Nath Bose [16] über die statistische Beschreibung von Lichtquanten sagte Albert Einstein das Auftreten eines Phasenübergangs in einem Gas aus wechselwirkungsfreien Teilchen voraus [17]. Lange wurde diesen Vorhersagen keine praktische Bedeutung beigemessen. 1938 wurde die Suprafluidität in flüssigem Helium entdeckt. Suprafluide zeigen sehr ungewöhnliche Effekte wie z.B. eine verschwindende Viskosität und das Auftreten quantisierter Wirbel. Schon bald wurde vermutet, dass die neu entdeckte Suprafluidität aus einer teilweisen Bose-Einstein-Kondensation der Flüssigkeit resultiert. Die experimentelle Herstellung eines Bose-Einstein-Kondensats gelang erst im Jahre 1995. In diesem Jahr konnten sowohl Eric A. Cornell und Carl E. Wieman am JILA als auch Wolfgang Ketterle, Kendall Davis und Marc-Oliver Mewes am MIT erstmals Bose-Einstein-Kondensate in Gasen erzeugen. Cornell, Wiemann und Ketterle erhielten für ihre Arbeit im Jahre 2001 den Nobelpreis Physik.

Das Konzept der Bose-Einstein-Kondensation ist ganz allgemein zu verstehen und beschränkt sich keinesfalls auf bosonische Kondensate in Gasen. Vielmehr tritt der Effekt auch bei Quasiteilchen im Festkörper auf, sofern sie ganzzahligen Spin tragen und somit der Bose-Einstein-Statistik gehorchen.

2.2. Bose-Einstein-Kondensation von Triplonen in Spin-Dimer-Systemen

Seit einigen Jahren wird dem Forschungsgebiet der Spinsysteme in Festkörpern grosse Beachtung geschenkt [1–14, 18–28]. Diese Spinsysteme zeigen nahe dem absoluten Nullpunkt einen durch ein externes Magnetfeld induzierten Phasenübergang, der

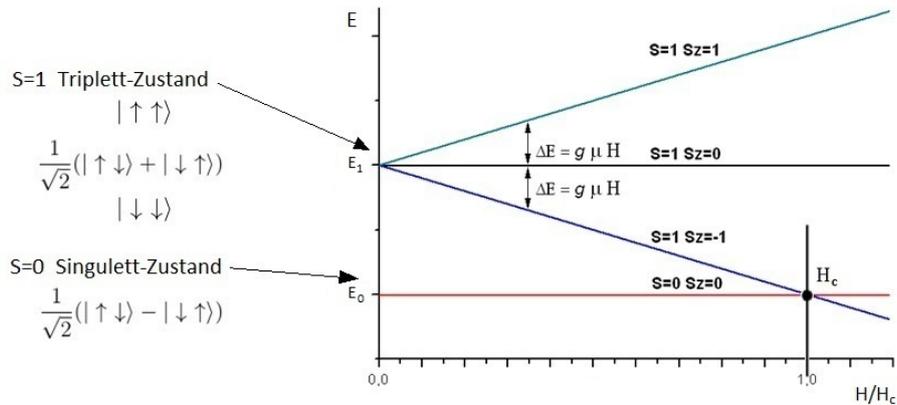


Abbildung 2.1.: Aus [29], modifiziert. Singulett- und Triplet-Zustand. Aufspaltung des Triplet-Zustandes im äusseren Magnetfeld.

als Bose-Einstein-Kondensation magnetischer bosonischer Quasiteilchen interpretiert wird [22]. Dieser Übergang tritt auf, falls unterhalb einer materialabhängigen Temperatur T_{max} die kritische Magnetfeldstärke H_c überschritten wird. Ist die Temperatur des Systems $T < T_{max}$, so gilt: Je tiefer die Temperatur T , desto niedriger ist auch die kritische Feldstärke H_c . Die genaue, experimentell ermittelte Abhängigkeit $H_c(T)$ ist Eigenschaft des jeweiligen Spinsystems und wird hier nicht weiter diskutiert.

Eine Bose-Einstein-Kondensation wird zum Beispiel in Spin- $\frac{1}{2}$ -Systemen realisiert, in denen die kondensierenden Bosonen aus zwei gekoppelten Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen (Dimeren) gebildet werden. Ein solches Spin-Dimer-System besitzt einen nicht-magnetischen Spin-Singulett Grundzustand, der vom ersten Triplet-Zustand entsprechend der Stärke der Wechselwirkung zwischen den Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen energetisch getrennt ist. Die angeregten Triplets können als bosonische Quasiteilchen („Triplonen“) angesehen werden. Wird ein äusseres Magnetfeld angelegt, so zeigt der Triplet-Zustand eine Zeeman-Aufspaltung proportional zum Magnetfeld. Für $T = 0K$ erwartet man ab der kritischen Feldstärke H_c , für die die Energiedifferenz des Grundzustandes und des niedrigsten angeregten Triplet-Zustandes verschwindet, eine Bose-Einstein-Kondensation der Triplonen in den Grundzustand (Abb. 2.1). Diese Kondensation entspricht einer durch das magnetische Feld induzierten antiferromagnetischen Spin-Anordnung im System.

2.2.1. Die makroskopische Wellenfunktion eines Triplon-Kondensats

Der Abschnitt orientiert sich an [2, 3].

Die Bosonen-Dichte im Kondensat wird durch die Kopplung an das magnetische Feld bestimmt. Für einen bestimmten Wert des externen magnetischen Feldes kann die

Anzahl kondensierter Triplonen N als konstant angesehen werden. Da die Triplonen-Dichte direkt durch das äussere Magnetfeld bestimmt wird, wirkt dieses als ein chemisches Potential. Es gilt

$$\mu = g\mu_B\mu_0(H - H_c) \quad (2.1)$$

g bezeichnet den Landé-Faktor, μ_B das Bohrsche Magneton, μ_0 die magnetische Feldkonstante und H das externe magnetische Feld.

Ein Bose-Einstein-Kondensat aus N Triplonen in einem magnetischen Isolator kann durch eine makroskopische Wellenfunktion

$$\Psi = \sqrt{n}e^{i\theta} \quad (2.2)$$

beschrieben werden.

Hierbei ist $n = \frac{N}{N_d}$ (N_d ist die Gesamtzahl Dimere), d.h. $0 \leq n \leq 1$.

2.3. Die Spin-Dimer-Systeme $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$

Die Systeme $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_8$ mit $\text{A}=\text{Ba}^{2+}$ oder Sr^{2+} , $\text{B}=\text{Cr}^{5+}$ oder Mn^{5+} sind seit einigen Jahren von grossem wissenschaftlichen Interesse [1–12, 26, 27]. Während meiner Arbeit untersuchte ich die reine Verbindung $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ sowie die gemischten Proben $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$. Bei Raumtemperatur kristallisieren diese Stoffe in der $\text{R}\bar{3}\text{m}$ -Raumgruppe, wobei die Kristallstruktur aus CrO_4^{3-} -Tetraedern und separaten A^{2+} -Ionen besteht. Die magnetischen Cr^{5+} -Ionen ($3d^1$, $S = \frac{1}{2}$) sind jeweils von vier O^{2-} -Ionen umgeben, die sich auf den Eckpunkten des Tetraeders befinden. Die Cr^{5+} -Ionen bilden doppellagige Gitter, die entlang der c -Achse aufgeschichtet sind. Jeweils zwei der Cr^{5+} -Ionen bilden ein entlang der c -Achse orientiertes Dimer mit starker antiferromagnetischer Intra-Dimer-Wechselwirkung. Verschiedene Dimere sind über die Inter-Dimer-Wechselwirkungen J_i schwach gekoppelt. Die Anordnung der Ionen sowie die magnetischen Wechselwirkungen sind in Abbildung 2.2 gezeigt.

2.3.1. Magnetische Wechselwirkung

Der folgende Abschnitt orientiert sich an [6, 28].

In magnetischen Isolatoren resultieren die magnetischen Eigenschaften aus den Ausenelektronen mit halbzahligen Spin. Die magnetischen Cr-Ionen, die in $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ bzw. $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ als Cr^{5+} ($3d^1$) vorliegen und Gesamtspin $S = \frac{1}{2}$ tragen, wechselwirken via Heisenberg-Austauschwechselwirkung und bilden antiferromagnetisch gekoppelte Dimere mit Gesamtspin $S = 1$. Der Hamiltonian der Austauschwechselwirkung kann geschrieben werden als

$$\mathcal{H} = \sum_i J_0 \vec{S}_{1,i} \cdot \vec{S}_{2,i} + \sum_{\langle mnij \rangle} J_{mni} \vec{S}_{m,i} \cdot \vec{S}_{n,j} + g\mu_B H \sum_{\langle ni \rangle} S_{n,i}^z \quad (2.3)$$

Hierbei ist H ein externes Magnetfeld in z -Richtung. i, j bezeichnet die Dimere und $m, n = 1, 2$ die beiden Elektronen des jeweiligen Dimers i oder j .

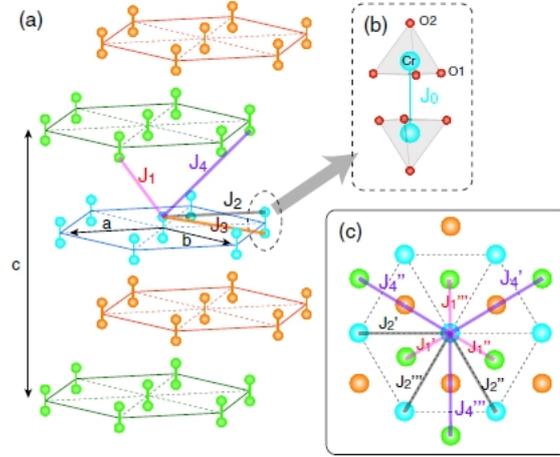


Abbildung 2.2.: Aus [6]. Kristallstruktur von $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8/\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$. a) Anordnung der Cr^{5+} -Dimere in der a - b -Ebene sowie die relative Anordnung der Ebenen entlang der c -Achse, Inter-Dimer-Wechselwirkungen J_i . b) Zwei Cr^{5+} -Tetraeder gebunden mit vier O^{2-} -Ionen, Intra-Dimer-Wechselwirkung J_0 . c) Projektion der Cr^{5+} -Ionen in die a - b -Ebene.

Die antiferromagnetische Intra-Dimer-Wechselwirkung J_0 ist die dominierende Wechselwirkung im System. Für $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ beträgt die Wechselwirkungskonstante $J_0/k_B = 25.0K$ [8], für $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ ist $J_0/k_B = 61.9K$ [5]. Ein Dimer zeigt aufgrund dieser Intra-Dimer-Wechselwirkung eine Aufspaltung in einen Grundzustand mit Gesamtspin $S = 0$ und einen dreifach entarteten angeregten Zustand mit Gesamtspin $S = 1$. Der energetische Abstand zwischen den beiden Zuständen, Δ , ist für ein isoliertes Dimer gleich der Wechselwirkungskonstante J_0 .

Wie schon erläutert entspricht der angeregte Zustand einem magnetischen Quasiteilchen, dem Triplon. Da jedes Dimer nur ein Triplon repräsentieren kann (also eine Stelle nur entweder mit einem Triplon besetzt sein kann oder nicht), muss in der Theorie eine starke kurzreichweitige Abstossung zwischen den Bosonen eingeführt werden. Sind die Bosonen-Dichten jedoch gering („verdünntes Bosonengas“) muss eine solche Abstossung nicht berücksichtigt werden.

Betrachtet man nicht-wechselwirkende Dimere, so erwartet man bei $H = H_c$ einen abrupten Übergang aller Dimere in den magnetischen Triplon-Zustand. Aufgrund schwacher Inter-Dimer-Wechselwirkungen J_i sind die Energieniveaus jedoch nicht scharf. Die Dispersionsrelation (Energie eines Triplons in Abhängigkeit des Impulses) kann geschrieben werden als (vgl. [6])

$$\epsilon(\vec{k}) \approx \sqrt{J_0^2 + J_0\gamma(\vec{k})} + g\mu_B H S_z \quad (2.4)$$

wobei $\gamma(\vec{k}) = \sum_i J(\vec{R}_i) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i}$ und $J(\vec{R}_i)$ die Inter-Dimer-Wechselwirkungen. \vec{k} be-

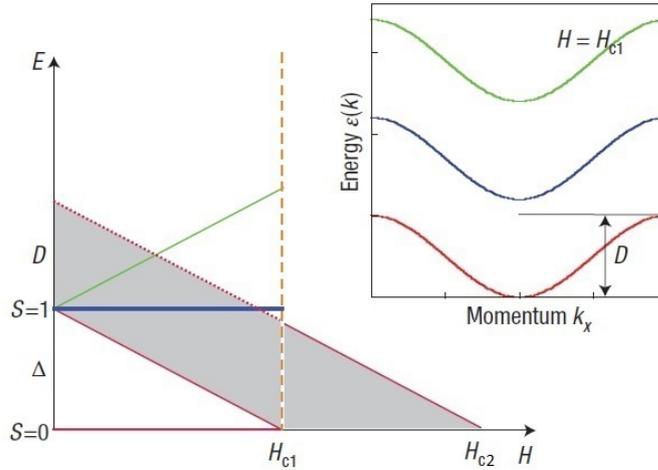


Abbildung 2.3.: Aus [28], modifiziert. Zeeman-Aufspaltung des Triplets und Dispersion (schematisch). Der energetische Abstand Δ zwischen Triplett-Band und Singulett-Zustand ist dominiert von J_0 .

zeichnet den Impuls und $S_z = 0, \pm 1$ sind die möglichen Spin-Projektionen des Triplons. Die Inter-Dimer-Wechselwirkung erzeugt also eine Verbreiterung der Energieniveaus der Triplonen, wobei die Bandbreite durch die Wechselwirkungskonstanten J_i bestimmt wird. Der letzte Term in der Dispersionsrelation ist der Zeeman-Term, er bestimmt die Dichte der Triplonen.

Für ein erhöhtes Magnetfeld sinkt die Energie des niedrigsten Triplett-Zustandes mit $S_z = -1$. Hierdurch werden zwei kritische Felder, H_{c1} und H_{c2} , definiert (Abb. 2.3). Bei $T = 0K$ existieren unterhalb H_{c1} nur nicht-magnetische Singulett-Zustände. Bei dem kritischen externen Feld H_{c1} kreuzt der untere Rand des Energiebandes das Energieniveau des Singulett-Zustandes. Die Dichte der Triplonen im Grundzustand erhöht sich, eine antiferromagnetische Ordnung entsteht. Im Bereich zwischen H_{c1} und H_{c2} liegt ein Bose-Einstein-Kondensat vor. Bei H_{c2} kreuzt auch der obere Rand und alle Dimere befinden sich im niedrigsten Triplett-Zustand ($S_z = -1$). Nun ist das System vollständig polarisiert, die Magnetisierung ist maximal.

2.4. Josephson-Effekt

Die Beschreibung folgt [30].

Der Josephson-Effekt beschreibt den Tunnelstrom zwischen zwei Supraleitern. In einem Supraleiter wird der elektrische Strom durch Elektronenpaare, die Cooper-Paare, transportiert. Werden nun zwei Supraleiter durch eine dünne (wenige Nanometer breite) normalleitende oder isolierende Schicht getrennt, so können die Cooper-Paare durch diese Barriere tunneln. Ihre Wellenfunktionen sind schwach gekoppelt, man

spricht daher von einem schwachen Kontakt. Wird nun ein geringer Strom durch die Barriere geleitet, so tunneln die Cooper-Paare hindurch und der supraleitende Zustand bleibt erhalten. Übersteigt der Strom jedoch einen kritischen Wert I_c , so werden einige Cooper-Paare aufgebrochen und ein Teil des Stromes von tunnelnden Einzelelektronen getragen. Diese erfahren einen Widerstand und es kommt zum Spannungsabfall am Josephson-Kontakt.

2.4.1. Die Josephson-Gleichungen

Nach der BCS-Theorie (nach J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer) befinden sich alle Cooper-Paare im Supraleiter im gleichen quantenmechanischen Zustand und lassen sich daher durch eine einzige makroskopische Wellenfunktion beschreiben. An einem Josephson-Kontakt sind die Wellenfunktionen der beiden Supraleiter schwach gekoppelt, wobei die Stärke der Kopplung im Wesentlichen durch die Dicke der isolierenden Zwischenschicht gegeben ist. Durch die Kopplung besteht eine feste Phasenbeziehung zwischen den beiden Wellenfunktionen.

Gleichstrom-Josephson-Effekt

Sei $\Psi_1 = \sqrt{n_1}e^{i\theta_1}$ die Wahrscheinlichkeitsamplitude eines Elektronenpaares auf der einen Seite des Kontakts und $\Psi_2 = \sqrt{n_2}e^{i\theta_2}$ die Amplitude auf der anderen Seite. Sind beide Supraleiter identisch, so ergibt sich (ohne äussere Spannung) ein Gleichstrom der Stärke

$$I_s = I_c \sin(\delta) \quad (2.5)$$

wobei $\delta = \theta_2 - \theta_1$ die Phasendifferenz über den Kontakt bezeichnet. Dies ist die 1. Josephson-Gleichung. I_c ist der grösste Strom, der ohne Spannungsabfall durch die Kontaktschicht fließen kann, also gänzlich von Cooper-Paaren getragen wird.

Wechselstrom-Josephson-Effekt

Wird der Strom auf Werte $I > I_c$ gebracht, so werden Cooper-Paare aufgebrochen und an der Barriere fällt eine Spannung U ab. Es stellt sich sodann eine zeitlich variierende Phasendifferenz entsprechend der 2. Josephson-Gleichung

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = \frac{\partial(\theta_2 - \theta_1)}{\partial t} = \frac{2\pi}{\Phi_0} U \quad (2.6)$$

ein. Hierbei ist Φ_0 das Flussquant. Da die Stärke des Suprastromes von der Phasendifferenz der beiden gekoppelten Wellenfunktionen abhängt, bildet sich nun ein periodisch wechselnder Suprastrom

$$I(t) = I_c \sin \left(\delta(t_0) - \frac{2eUt}{\hbar} \right) \quad (2.7)$$

Der Strom oszilliert mit der Josephson-Frequenz

$$\omega = \frac{2eU}{\hbar} \quad (2.8)$$

2.4.2. Josephson-Effekt in Spinsystemen

Der Abschnitt folgt [2, 3].

Der Josephson-Effekt sollte auch zwischen magnetischen Isolatoren auftreten können, wenn diese einen feldinduzierten Phasenübergang zu einem Bose-Einstein-Kondensat magnetischer Quasiteilchen zeigen. Sodann kann das BEC aus magnetischen Triplonen durch eine einzige Wellenfunktion beschrieben werden (siehe Abschnitt 2.2.1), analog zu den Cooper-Paaren im Supraleiter.

Bringt man in einem externen Magnetfeld zwei solche Spinsysteme über einen schwachen Kontakt zusammen, so können bosonische Quasiteilchen analog zu den Cooper-Paaren in Supraleitern durch die isolierende Schicht tunneln, da ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in das jeweils andere System hineinreichen. Für zwei identische Systeme entspricht der Gleichstrom-Josephson-Effekt formal einem konstanten Strom aus Quasiteilchen durch den schwachen Kontakt. Werden jedoch Systeme mit verschiedenen kritischen Feldern verwendet, so ergibt sich ein Wechselstrom aus Quasiteilchen, es tritt also der Wechselstrom-Josephson-Effekt auf. Da der Josephson-Effekt zwischen zwei Spinsystemen auf der Existenz einer makroskopischen Phasenkohärenz in den Systemen basiert, wäre sein Auftreten ein Hinweis auf eine solche makroskopische Kohärenz in Quantenspinsystemen.

Damit zwischen zwei BEC ein Josephson-Wechselstrom auftreten kann, muss zwischen den beiden Systemen eine von Null verschiedene Differenz der chemischen Potentiale vorhanden sein. In einem Kondensat aus magnetischen Quasiteilchen ist das chemische Potential gegeben durch $\mu = g\mu_B\mu_0(H - H_c)$.

Die Differenz im chemischen Potential kann auf verschiedene Weise erreicht werden. Zum einen kann der schwache Kontakt aus zwei Proben identischen Materials bestehen, wobei die beiden Hälften in zwei verschiedene Magnetfelder gebracht werden. Zum anderen, formal äquivalent, können zwei verschiedene magnetische Isolatoren α und β mit den kritischen Feldstärken $H_{c,\alpha}$ und $H_{c,\beta}$ im gemeinsamen äusseren Feld $H > H_{c,\alpha}, H_{c,\beta}$ in Kontakt gebracht werden. Im letzteren Falle ergibt sich die Differenz zu $\Delta\mu = \mu_\alpha - \mu_\beta = g\mu_0\mu_B(H_{c,\beta} - H_{c,\alpha})$.

Die Josephson-Gleichungen

Die Kopplung der beiden Systeme sei durch eine Kopplungskonstante K beschrieben, die beiden makroskopischen Wellenfunktionen durch $\Psi_j = \sqrt{n_j}e^{i\theta_j}, j = \alpha, \beta$. Die zeitabhängige Schrödingergleichung kann geschrieben werden als

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_\alpha = \mu_\alpha\Psi_\alpha + K\Psi_\beta \quad (2.9)$$

und

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_\beta = \mu_\beta\Psi_\beta + K\Psi_\alpha \quad (2.10)$$

Es gilt $K \ll \mu_j$.

Man erhält

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} = -\frac{\partial n_\beta}{\partial t} = \frac{2K}{\hbar} \sqrt{n_\alpha n_\beta} \sin \delta \quad (2.11)$$

wobei $\delta = \theta_\alpha - \theta_\beta$ und

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = \frac{\mu_\alpha - \mu_\beta}{\hbar} - \frac{K}{\hbar} \frac{n_\alpha - n_\beta}{\sqrt{n_\alpha n_\beta}} \cos \delta \quad (2.12)$$

Für $H_{c,\beta} > H_{c,\alpha}$ ist die Lösung für Gleichung (2.12) in erster Näherung

$$\delta = \delta_0 + \omega_{ac} t \quad (2.13)$$

wobei $\omega_{ac} \approx \frac{\Delta\mu}{\hbar}$ und $\delta_0 = \theta_{0,\beta} - \theta_{0,\alpha}$ eine konstante Phasendifferenz ist.

Man betrachte nun einen Josephson-Kontakt mit zwei magnetischen Isolatoren, die sich im kritischen Feld unterscheiden. Hier gilt $\Delta\mu \neq 0$ und somit $\omega_{ac} \neq 0$. Für $K \neq 0$, $H_{c,\alpha} \neq H_{c,\beta}$ und somit $n_\alpha \neq n_\beta$ erhält man aus Gleichung (2.12) in zweiter Ordnung

$$\theta_{\alpha;\beta}(t) \approx \theta_{0,\alpha;\beta} - \frac{\mu_{\alpha;\beta}}{\hbar} t - \frac{K}{\Delta\mu} \sqrt{\frac{n_{\beta;\alpha}}{n_{\alpha;\beta}}} \sin(\omega_{ac} t + \delta_0) \quad (2.14)$$

Dies ist eine Phasenmodulation mit Modulationsfrequenz ω_{ac} .

Diese Phasenmodulation hat zur Folge, dass im Energiespektrum eines Josephson-Kontakts mit zwei verschiedenen magnetischen Isolatoren Seitenbänder mit Abstand $\hbar\omega_{ac}$ entstehen (siehe Abb. 2.4).

Nachweis makroskopischer Phasenkohärenz

Das erwartete Auftreten von Seitenbändern der Breite $\hbar\omega_{ac}$ am schwachen Kontakt zweier magnetischer Isolatoren bietet eine Möglichkeit, die Existenz einer makroskopischen Phasenkohärenz und somit eines Bose-Einstein-Kondensats experimentell zu testen. Würde keine makroskopische Phasenkohärenz vorliegen, so gäbe es keinen Josephson-Effekt am schwachen Kontakt der zwei Systeme und somit wären auch keine Seitenbänder im Energieschema sichtbar. Könnte das Auftreten der Bänder im Experiment nachgewiesen werden, so wäre dies ein starker Hinweis auf die Existenz eines Bose-Einstein-Kondensats.

Die Übergänge zwischen dem Grundzustand und dem Triplett-Zustand mit $S_z = 0$ und somit das Auftreten von Seitenbändern mit Abstand $\hbar\omega_{ac}$ können beispielsweise mit einer ESR-Messung untersucht werden. Ein magnetischer Josephson-Kontakt kann aus zwei Spin-Dimer-Systemen mit kritischen Feldern $H_{c,\alpha}$ und $H_{c,\beta}$ gebildet werden, die durch eine dünne Schicht nichtmagnetischen Materials getrennt sind.

Die während meiner Arbeit hergestellten Spin-Dimer-Systeme $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ wären eventuell geeignet, über einen solchen schwachen Kontakt gekoppelt zu werden. Die kritischen Felder der Materialien hängen hierbei möglicherweise von deren Stöchiometrien ab, können also über den Parameter x variiert werden. Wie oben beschrieben,

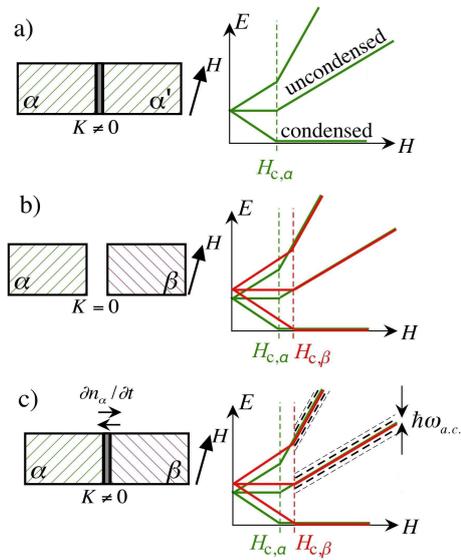


Abbildung 2.4.: Aus [3]. Erwartetes Energieschema für einen schwachen Kontakt aus zwei magnetischen Isolatoren mit a) identischem kritischem Feld und c) verschiedenen kritischen Feldern. b) zeigt das Schema für zwei ungekoppelte Systeme mit verschiedenen kritischen Feldern.

bestimmt der Unterschied in den chemischen Potentialen der beiden Systeme, also die Differenz ihrer kritischen Felder $H_{c,\alpha}$ und $H_{c,\beta}$, über die charakteristische Frequenz $\omega_{ac} \approx \frac{\Delta\mu}{\hbar}$ den Abstand der Seitenbänder. Könnten also die kritischen Felder über die Stöchiometrie variiert werden, so wäre auch dieser Abstand direkt über den Sr-Anteil in den Verbindungen zu steuern.

3. Experimentelle Arbeit

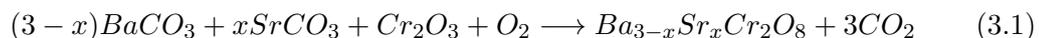
3.1. Fragestellung

Der experimentelle Teil meiner Arbeit dient der Beantwortung folgender Frage: Ist es möglich, über die Stöchiometrie im Spin-Dimer-System $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ die Wechselwirkungskonstanten zu kontrollieren und somit die kritischen Felder festzusetzen?

Mit Hilfe von Magnetisierungsmessungen können die Wechselwirkungskonstanten J_0 bestimmt werden. Diese zeigen nach [1] eine charakteristische Abhängigkeit von der Stöchiometrie, deren Form jedoch nicht erklärt werden kann. Um nun die charakteristische Abhängigkeit der Wechselwirkungskonstanten besser interpretieren zu können, sollten weitere Messungen durchgeführt werden. Neutronen- und Röntgendiffraktometrie der polykristallinen Proben sollte Aufschluss über die Kristallstruktur der verschiedenen Stöchiometrien bei verschiedenen Temperaturen geben. Mit den Messungen kann zum einen die Reinheit der Proben bestimmt werden, zum anderen werden mögliche Änderungen in der Struktur in Abhängigkeit der Sr-Konzentration detektiert. Insbesondere sollte untersucht werden, ob bei tiefen Temperaturen eine Symmetriebrechung in der Struktur vorliegt. Eine Veränderung in der Symmetrie des Kristalls beeinflusst die Struktur der Wechselwirkung und so in hohem Masse die Wechselwirkungskonstanten des Spin-Dimer-Systems (vgl. die Arbeit von L. C. Chapon et al. [4]).

3.2. Synthese von $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$

Der erste Schritt der experimentellen Arbeit bestand darin, nach dem Schema



Verbindungen des Spin-Dimer-Systems $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ für $x \in \{\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 1, \frac{4}{3}, \frac{5}{3}, 2, \frac{7}{3}, \frac{8}{3}, 3\}$ zu synthetisieren.

Hierzu wurden zunächst $(3-x)\text{BaCO}_3$, $x\text{SrCO}_3$ und Cr_2O_3 zu insgesamt ca. 10g Pulver vermischt. Anschliessend wurde das Pulver fein gemörsert und vorreagiert.

Präparation

Vorreagiert wurde die Mischung am Paul-Scherrer-Institut. Unter Argon wurde die Probe für etwa 10-12 Stunden auf 1300°C erhitzt. Nach der Vorreaktion war das Pulver schwarz bis leicht grünlich.



Abbildung 3.1.: Die Probe $\text{Ba}_1\text{Sr}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ nach der Präparation.

Nach der Vorreaktion durchlief jede Verbindung noch je 1-2 weitere Reaktionsschritte. Ein Schritt bestand aus erneutem Mörsern sowie Erhitzen der Probe unter Argon auf 1100°C für wiederum 10-12 Stunden. Abbildung 3.1 zeigt $\text{Ba}_1\text{Sr}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ nach dem letzten Reaktionsschritt.

3.3. Magnetisierungsmessung

Die Magnetisierungsmessung der polykristallinen Proben $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ wurde mit dem SQUID-Magnetometer (*Quantum Design Inc.*) im Tieftemperaturlabor der Universität Zürich durchgeführt. Gemessen wurde die Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur zwischen $T = 2\text{K}$ und $T = 300\text{K}$ bei einem externen Magnetfeld der Flussdichte $B = 1\text{T}$. Zwischen $T = 2\text{K}$ und $T = 50\text{K}$ betrug die Schrittweite 1K , zwischen 50K und 300K betrug sie 5K .

Während der Messungen für $x = \frac{7}{3}$ und $x = \frac{8}{3}$ war das SQUID-Magnetometer defekt und konnte bis zum Ende meiner Bachelorarbeit leider nicht repariert werden. Die fehlenden Messungen waren daher nicht reproduzierbar.

Als Modell zur Beschreibung der Magnetisierungsdaten wurde, wie auch schon bei [1], die Bleaney-Bowers-Formel [31] verwendet:

$$M_d(T) = \frac{n_d g^2 \mu_B B_{ext}}{J_e + k_B T \left(3 + e^{\frac{J_0}{k_B T}} \right)} \quad (3.2)$$

wobei $g = 1.94$ als nur leicht anisotrop angenommen wird [7, 9]. n_d ($0 < n_d < 1$) bezeichnet die Dichte der gekoppelten Ionen (Dimere) im Material, J_e und J_0 steht für die Inter- bzw. Intra-Dimer-Wechselwirkungskonstante. Da in den Magnetisierungsdaten ein paramagnetischer Hintergrund zu erkennen ist, muss zur Formel (3.2) ein zusätzlicher Term addiert werden [1]:

$$M_p(t) = n_p g \frac{1}{2} \left(2 \coth \left(\frac{g \mu_B B_{ext}}{k_B T} \right) - \coth \left(\frac{g \mu_B B_{ext}}{2 k_B T} \right) \right) \quad (3.3)$$

Dies ist die sog. Brillouin-Funktion [30]. n_p ($0 < n_p < 1$) bezeichnet die Dichte der ungekoppelten Ionen. Abbildung 3.2 zeigt beispielhaft zwei der angepassten Funktionen, die restlichen Grafiken befinden sich im Anhang.

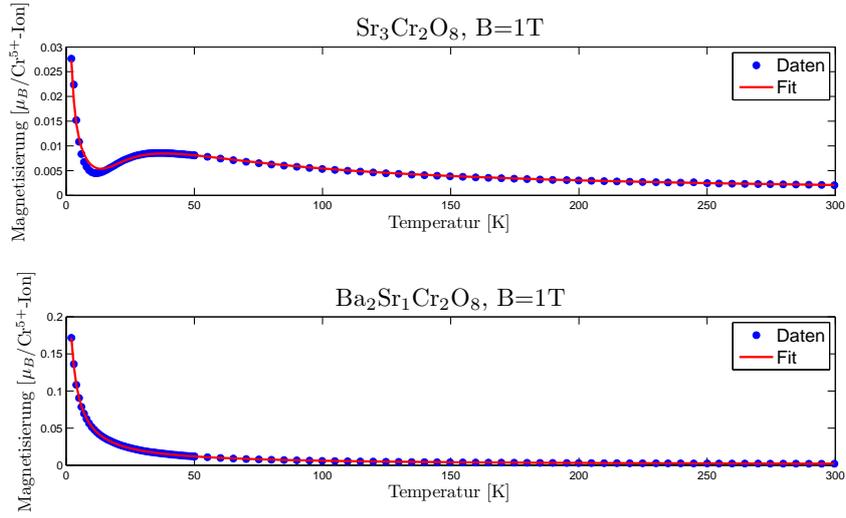


Abbildung 3.2.: Vergleich Magnetisierungsdaten (blau) und angepasste Funktion (rot).

3.3.1. Ergebnisse

Durch den Fit der Magnetisierungsdaten an die Summe aus Bleaney-Bowers-Formel und Brillouin-Funktion ergeben sich folgende Intra-Dimer-Wechselwirkungskonstanten sowie Dichteparameter:

Stöchiometrie	J_0/k_B [K]	n_d	n_p
$\text{Ba}_{\frac{8}{3}}\text{Sr}_{\frac{1}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$	20.0321	0.971740	0.131118
$\text{Ba}_{\frac{7}{3}}\text{Sr}_{\frac{2}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$	4.61073	0.643881	0.259557
$\text{Ba}_2\text{Sr}_1\text{Cr}_2\text{O}_8$	4.07253	0.542197	0.435342
$\text{Ba}_{\frac{5}{3}}\text{Sr}_{\frac{4}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$	3.81983	0.700458	0.359587
$\text{Ba}_{\frac{4}{3}}\text{Sr}_{\frac{5}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$	2.01598	0.776211	0.110428
$\text{Ba}_1\text{Sr}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$	7.28049	0.674311	0.329614
$\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$	69.3552	0.960104	0.092531

Tabelle 3.1.: Wechselwirkungskonstante J_0 , Dimer-Dichte n_d und Dichte ungekoppelter Ionen n_p .

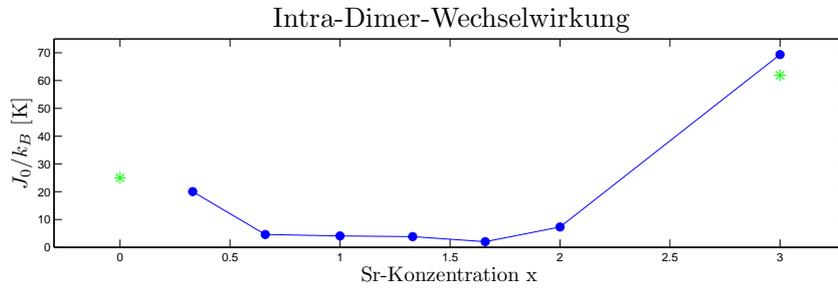


Abbildung 3.3.: Wechselwirkung zwischen den Dimer-Ionen innerhalb eines Dimers im System $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ (blau) mit Literaturwerten (grüne Sterne, [5, 8]).

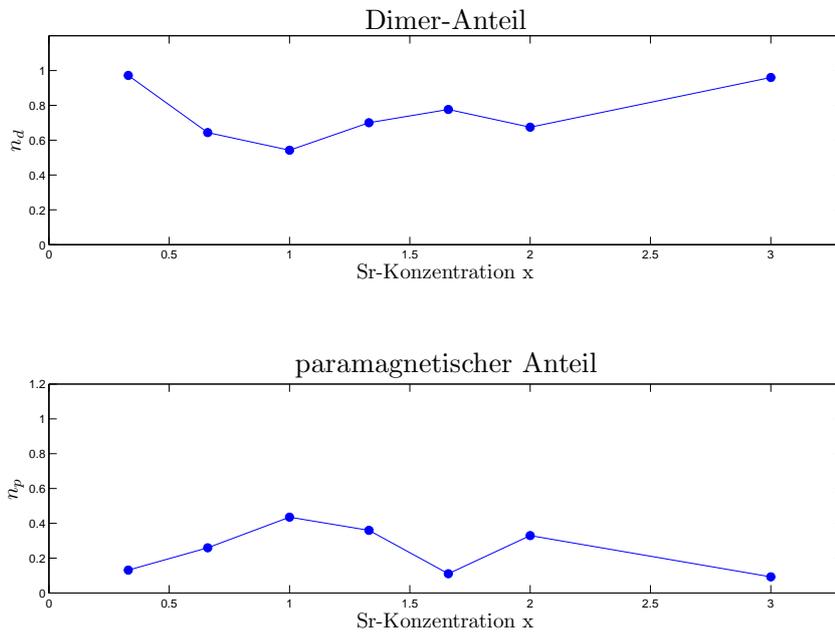


Abbildung 3.4.: Dimer-Dichte und paramagnetische Dichte in $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$.

Wie erwartet variiert J_0 mit der Sr-Konzentration x . Mittlere Stöchiometrien ($x \in \{1, \frac{4}{3}, \frac{5}{3}, 2\}$) zeigen eine niedrigere Intra-Dimer-Wechselwirkung. Folglich liegen die Werte der Wechselwirkungskonstanten für gemischte Proben nicht zwischen denen der reinen Proben $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$, sondern deutlich darunter.

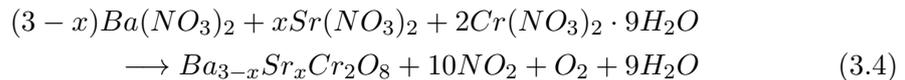
Auffällig ist der grosse Unterschied der J_0 für verschiedene Werte von x , die Werte schwanken zwischen $J_0/k_B \approx 2.0K$ und $J_0/k_B \approx 69.4K$. Um diese Abweichungen erklären zu können, muss ein tieferes Verständnis der Eigenschaften des Isolators $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ vorliegen.

Für n_d und n_p erkennt man für die jeweiligen Werte der Sr-Konzentration x antikorreliertes Verhalten, wie es zu erwarten ist. Bemerkenswert ist, dass für mittlere Stöchiometrien ein viel stärkerer paramagnetischer Anteil vorliegt als für die reinen Spinsysteme $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$. Das genaue Verhalten der Dichten in Abhängigkeit der Sr-Konzentration x kann nach dem aktuellen Kenntnisstand nicht erklärt werden.

Es soll betont werden, dass für die Interpretation der Ergebnisse aus der Magnetisierungsmessung unbedingt die Erkenntnisse aus der Röntgen- und Neutronendiffraktometrie zu berücksichtigen sind. Da die Wechselwirkungen im Kristall von den Abständen zwischen den wechselwirkenden Ionen und deren relativer Lage zueinander abhängen, sind die J_0 von Veränderungen in der Kristallstruktur beeinflusst.

3.3.2. Vergleich mit bestehenden Erkenntnissen

Im Jahre 2012 wurden bereits ähnliche Messungen der Magnetisierung von $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ durchgeführt (vgl. [1]). Jene Proben wurden über eine nitratbasierte Reaktion nach der Gleichung



hergestellt und ebenfalls durch die Summe $M_d(t) + M_p(t)$ (Gleichung (3.2),(3.3)) beschrieben. Abbildung 3.5 zeigt die Ergebnisse der aktuellen Messungen verglichen mit den bereits bekannten.

Man erkennt, dass sich für die Wechselwirkungskonstanten J_0 der aktuellen Proben andere Werte ergeben als für die J_0 der Vergleichsproben. Insbesondere für mittlere Konzentrationen x ($x \in \{1, \frac{4}{3}, \frac{5}{3}, 2\}$) sind die aktuellen Werte deutlich tiefer als die Referenzwerte. Ausserdem ist der relative Unterschied zwischen den J_0 der verschiedenen Stöchiometrien für die aktuellen Messungen grösser.

Auch bei den Werten für n_d zeigen sich deutliche Abweichungen. Vor allem ist unklar, wieso sich die Dichten nicht wie bei den Vergleichsproben monoton mit x ändern.

Mögliche Gründe für genannte Abweichungen sind im Abschnitt „Diskussion und Ausblick“ erläutert.

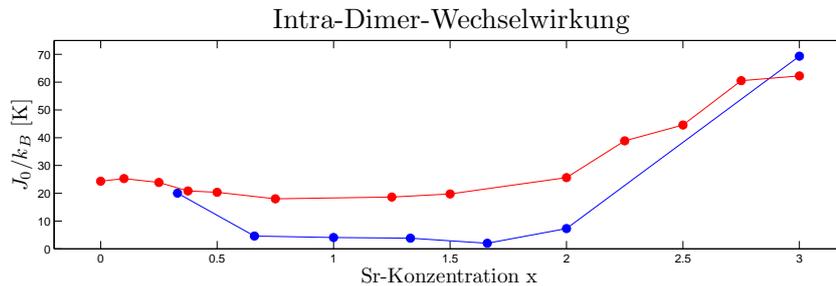


Abbildung 3.5.: Vergleich der aktuellen Wechselwirkungskonstanten (blau) mit Vergleichswerten (rot) aus [1].

3.4. Kristallanalyse durch Röntgen- und Neutronendiffraktometrie

Der Abschnitt folgt [32, 33].

Bei der Streuung elektromagnetischer Wellen sowie Materiewellen am räumlich periodischen Kristall treten Interferenzerscheinungen auf, falls die Wellenlänge bzw. DeBroglie-Wellenlänge von der gleichen Größenordnung wie die Gitterkonstanten des Kristalls ist. In diesem Falle erfolgt die Streuung kohärent, d.h. es existiert eine feste Phasenbeziehung zwischen ein- und auslaufender Welle. Bei elektromagnetischen Wellen hat die Röntgenstrahlung ($100\text{eV} < h\nu < \text{einige MeV}$) eine geeignete Wellenlänge. Als Materiewelle können u.a. thermische Neutronen mit einer Energie von etwa 25meV verwendet werden. Beide Methoden liefern Informationen über die Kristallstruktur des untersuchten Festkörpers.

Der grundsätzliche Unterschied zwischen Röntgen- und Neutronendiffraktometrie liegt in der Wechselwirkung der Strahlung mit den Gitteratomen. Während Röntgenstrahlung an den Hüllenelektronen der Atome gestreut wird, erfolgt die Streuung von Neutronen durch die starke Wechselwirkung mit den Kernen der Gitteratome. Bei magnetischen Substanzen tritt zudem eine Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment der Neutronen und dem der Atome auf.

Die beiden genannten Methoden liefern aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungen komplementäre Informationen über die vorliegende Kristallstruktur. Für die Messungen im Rahmen meiner Bachelorarbeit ist zudem die Tatsache wichtig, dass die Beugung von Neutronen im Gegensatz zu der von Röntgenstrahlung auch Informationen zu den Positionen der O-Ionen im Gitter liefert.

3.4.1. Entstehung des charakteristischen Beugungsmusters

Bei der Entstehung der charakteristischen Beugungsmuster muss zwischen Folgendem unterschieden werden: Die Winkel, unter denen die gebeugten Wellen konstru-

tiv interferieren (räumliche Lage der Intensitätsmaxima), werden durch die Laue-Gleichungen bzw. die Reflexionsbedingung von Bragg vorgegeben. Die relative Intensität der verschiedenen Beugungsreflexe wird dadurch jedoch nicht beschrieben. Sie hängt vom Streuvermögen der einzelnen Atome sowie der Temperatur des Kristalls ab. Bei der Beugung von Röntgenstrahlung bestimmt vor allem die räumliche Verteilung der streuenden Elektronen die relativen Intensitäten, bei der Beugung thermischer Neutronen ist die Beschaffenheit des Kerns (Anzahl Protonen und Neutronen) entscheidend. Auch unterschiedliche Isotope desselben Elements zeigen daher ein unterschiedliches Streuvermögen.

Lauesche Gleichungen und Braggsche Reflexionsbedingung

Man betrachte zunächst Beugungserscheinungen von Röntgenstrahlung an einer dreidimensionalen periodischen Anordnung punktförmiger Streuzentren. Die so gefundenen Gesetzmässigkeiten lassen sich direkt auf die Beugung von Materiewellen übertragen. Wird parallel einfallende Röntgenstrahlung an zwei Gitterpunkten gestreut, deren gegenseitige Lage durch die Translation \vec{a}_1 beschrieben wird, so verstärken sich die beiden gebeugten Strahlen maximal, wenn

$$\vec{a}_1 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h\lambda \quad (3.5)$$

Hierbei sind \vec{s}_0 und \vec{s} Einheitsvektoren in Richtung des einfallenden bzw. gestreuten Strahls und h eine beliebige ganze Zahl.

Ebenso gelten für zwei Gitterpunkte, deren gegenseitige Lage durch die Translationen \vec{a}_2 bzw. \vec{a}_3 gekennzeichnet ist, folgende Gleichungen für das Auftreten konstruktiver Interferenz:

$$\vec{a}_2 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = k\lambda \quad (3.6)$$

$$\vec{a}_3 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = l\lambda \quad (3.7)$$

Die Gleichungen (3.5) - (3.7) sind die Laueschen Gleichungen. Sie sind sowohl notwendige als auch hinreichende Bedingungen für das Auftreten eines Intensitätsmaximums am Beobachtungsort. Man kann die Laueschen Gleichungen zu der Beziehung

$$\vec{s} - \vec{s}_0 = \frac{\lambda}{2\pi} \vec{G} \quad (3.8)$$

zusammenfassen, wobei $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ ein beliebiger Translationsvektor im reziproken Gitter ist.

Entweder hergeleitet aus den Laueschen Gleichungen oder aus geometrischen Überlegungen (vgl. Abb. 3.6) ergibt sich die Braggsche Reflexionsbedingung zu

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.9)$$

wobei d_{hkl} den Abstand zweier Netzebenen mit den Millerschen Indizes (hkl) beschreibt. Diese Gleichung gilt sowohl für die Beugung elektromagnetischer Strahlung als auch für die von Materiewellen.

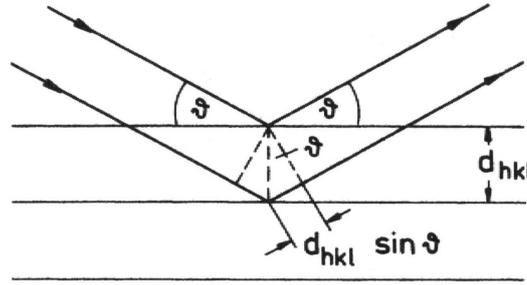


Abbildung 3.6.: Aus [32]. Zur geometrischen Herleitung der Bragg'schen Reflexionsbedingung.

Strukturfaktor

Im Folgenden soll der Strukturfaktor, welcher die relativen Intensitäten der Reflexe bestimmt, kurz erläutert werden. Hierbei wird ein starres Gitter angenommen, d.h. der Einfluss der Temperatur auf die Intensität wird nicht berücksichtigt. Es wird wiederum die Beugung von Röntgenstrahlung betrachtet. Der Phasenunterschied zwischen der im Volumenelement dV der Elementarzelle und der im Bezugspunkt gestreuten Welle beträgt

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) \quad (3.10)$$

wobei die Geometrie aus Abbildung 3.7 vorliegt. Die Amplitude der elektrischen Feldstärke der gebeugten Strahlung ist proportional zur Größe F_{hkl} , die Strukturfaktor genannt wird.

$$F_{hkl} = \int_{V_z} n(\vec{r}) e^{i\varphi(\vec{r})} dV = \int_{V_z} n(\vec{r}) e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)} dV \quad (3.11)$$

wobei V_z das Volumen der Elementarzelle des Kristalls beschreibt. Nach Gleichung (3.8) lässt sich der Strukturfaktor schreiben als

$$F_{hkl} = \int_{V_z} n(\vec{r}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} dV \quad (3.12)$$

Nun sei der Bezugspunkt in Abbildung 3.7 das Zentrum eines Basisatoms der Einheitszelle. Der Ortsvektor werde zerlegt in $\vec{r} = \vec{r}_i + \vec{R}$, wobei \vec{r}_i den Bezugspunkt mit dem Zentrum eines der anderen Basisatome und \vec{R} dieses Zentrum mit einem Volumenelement der zugehörigen Elektronenhülle verbinde.

Nun erhält man

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_i} \quad (3.13)$$

mit

$$f_i = \int n_i(\vec{R}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} dV \quad (3.14)$$

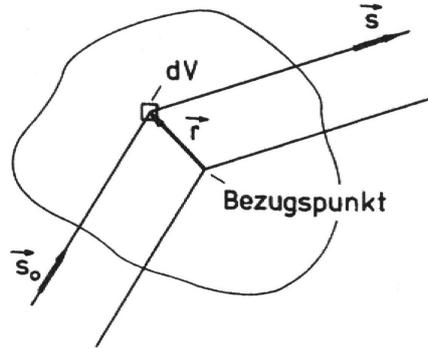


Abbildung 3.7.: Aus [32]. Geometrische Überlegungen zur Bestimmung des Strukturfaktors.

Der Strukturfaktor ist also bestimmt als die Fouriertransformierte der Elektronenverteilung innerhalb einer Elementarzelle.

Für die Intensität I_{hkl} des gebeugten Röntgenstrahls gilt dann

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2 \quad (3.15)$$

Für die Beugung von Neutronen am Gitter ist der Strukturfaktor ebenfalls von der Form (3.13), jedoch muss der Streufaktor für Röntgenstrahlung, f , ersetzt werden durch den Streufaktor für Neutronen, b , sodass nach [33] gilt

$$F_{hkl}^N = \sum_i b_i e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}_i} \quad (3.16)$$

Der Index i bezeichnet wiederum die Atome der Einheitszelle, \vec{G} den reziproken Gittervektor $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$.

Der Röntgen-Streufaktor und der Neutronen-Streufaktor desselben Atoms sind aufgrund der unterschiedlichen Art der Wechselwirkung sehr verschieden [33]. Zum einen ist der Atomkern verglichen mit der ausgedehnten Elektronenwolke punktförmig. Dies führt dazu, dass der Streufaktor für Neutronen nicht vom Streuwinkel 2θ abhängt. Im Gegensatz dazu sinkt der Streufaktor für Streuung von Röntgenstrahlung mit zunehmendem Streuwinkel. Ausserdem ergibt f für den Streuwinkel $2\theta = 0$ gerade die Anzahl der Elektronen im Atom bzw. Ion, während b kein solches Verhalten zeigt.

Die Daten einer Röntgen- bzw. Neutronendiffraktometrie werden üblicherweise in einem Diffraktogramm dargestellt. Hier wird die Beugungsintensität als Funktion des Beugungswinkels aufgetragen. Zur Analyse des Probenmaterials wird das erhaltene Spektrum mit theoretischen Mustern verglichen.

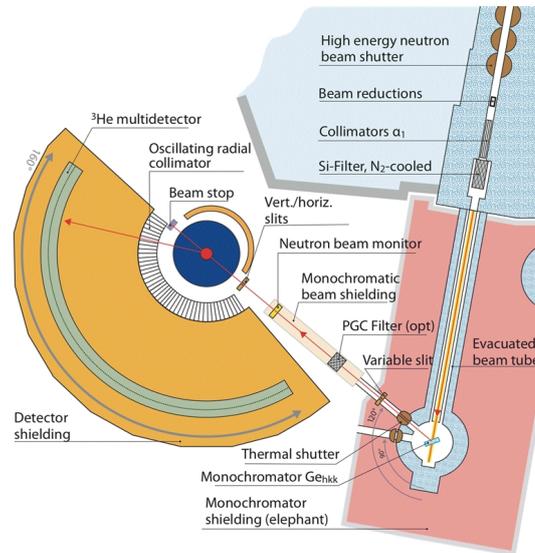


Abbildung 3.8.: Aus [34]. Aufbau des Neutronendiffraktometers am PSI.

3.4.2. Durchführung der Neutronendiffraktometrie

Die Neutronendiffraktometrie an den polykristallinen Proben $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ wurde am Neutronendiffraktometer HRPT (High-Resolution Powder Diffractometer for Thermal Neutrons) am Paul-Scherrer-Institut durchgeführt (siehe Abb. 3.8). Die Neutronen stammen aus der Spallationsquelle SINQ, die einen quasi-kontinuierlichen Neutronenstrahl erzeugt. Die Wellenlänge der thermischen Neutronen für Neutronendiffraktometrie im HRPT beträgt $0.94\text{Å} - 2.953\text{Å}$.

An den Proben $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ wurden Neutronen der Wellenlänge $\lambda = 1.494\text{Å}$ gestreut. Um eine hohe Neutronenzählrate zu erreichen, wurde das Diffraktometer im „High Intensity Mode“ (HI) betrieben. Die polykristallinen Proben wurden in zylindrische Vanadium-Behälter eingebracht. Vanadium wird verwendet, da Neutronen inkohärent an diesem Material streuen, also nahezu keine zusätzlichen Reflexe erzeugt werden.

Für $x \in \{\frac{2}{3}, 1, \frac{4}{3}, \frac{5}{3}, 2, \frac{7}{3}, \frac{8}{3}, 3\}$ betrug deren Durchmesser 8mm , für $x = \frac{1}{3}$ wurde ein 6mm -V-Behälter verwendet. Für alle Proben wurden zunächst Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt, für $x \in \{\frac{1}{3}, \frac{4}{3}, \frac{7}{3}, 3\}$ zusätzlich bei $T = 2\text{K}$.

Messung bei Raumtemperatur

Bei Raumtemperatur befanden sich die Proben in einem achtfach-Probenwechsler, welcher in Vakuum eingebracht war. Die Messung dauerte 24 Stunden, jede Stöchiometrie befand sich also für ca. 3 Stunden im Neutronenstrahl. Hierbei wurde die jeweilige Dauer derart angepasst, dass der Gesamtfluss der Neutronen für alle Proben identisch war.

Tieftemperaturmessung

Für die Tieftemperaturmessung wurde ein Kryostat in den Strahlengang eingebracht, mit dem Temperaturen bis $2K$ erreicht werden können. Bei $T = 2K$ wurde an den Stöchiometrien $x \in \{\frac{1}{3}, \frac{4}{3}, \frac{7}{3}, 3\}$ gestreut, die polykristallinen Proben befanden sich in einem vierfach-Probenwechsler. Auch hier dauerte die Messung zunächst 24 Stunden, also ca. 6 Stunden pro Probe. In den Daten dieser Messung sind für die Stöchiometrien $x = 3$ und $x = \frac{7}{3}$ zusätzliche Intensitätsmaxima zu erkennen, die für $x = \frac{1}{3}$ und $x = \frac{4}{3}$ nicht auftauchen (siehe Abb. 3.9). Die Zusatzreflexe deuten auf eine Symmetriebrechung in der Kristallstruktur der Proben bei $T = 2K$ im Vergleich zur Raumtemperatur hin. Für diejenigen Proben, bei denen zunächst keine zusätzlichen Intensitätsmaxima zu erkennen waren ($x = \frac{1}{3}$ und $x = \frac{4}{3}$), wurde noch einmal eine Diffraktometrie mit längerer Messdauer (12 Stunden pro Probe) durchgeführt, die jedoch letztlich die Ergebnisse der ersten Messung bestätigte.

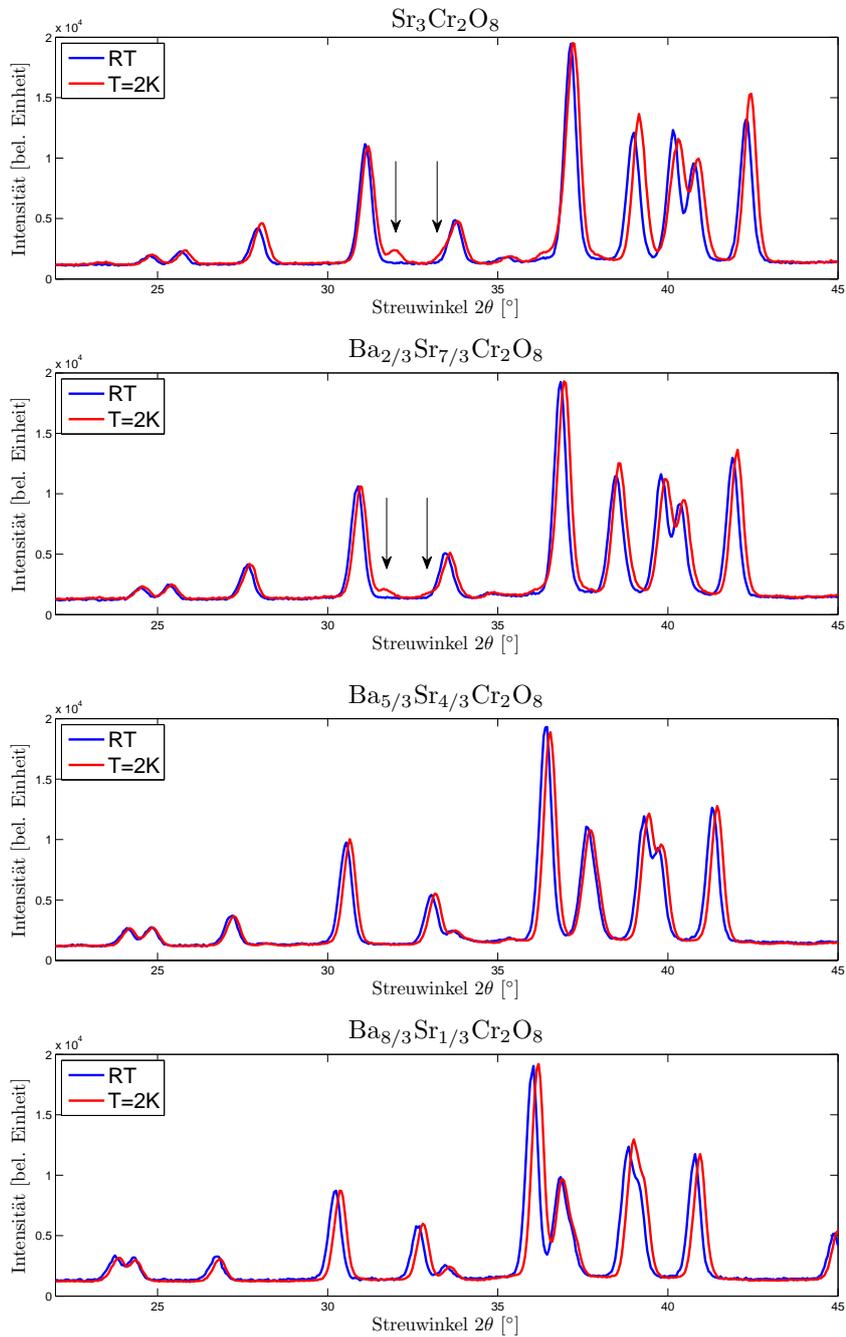


Abbildung 3.9.: Vergleich der Diffraktogramme für Raum- und Tieftemperatur. Die Pfeile kennzeichnen zusätzliche Intensitätsmaxima.

3.4.3. Durchführung der Röntgendiffraktometrie

Aufgrund der räumlichen Ausdehnung der Proben während der Neutronendiffraktometrie, der nicht perfekten Monochromatisierung sowie des ausgedehnten Neutronenstrahls sind die aus der Neutronenstreuung erhaltenen Intensitätsmaxima verbreitert. Insbesondere sind Minoritätsphasen, die in den Proben neben der Hauptphase $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ enthalten sind und nur unter geringer Intensität im Diffraktogramm auftauchen, schwer zu erkennen. Aus diesem Grunde wurde zur Identifizierung der Fremdphasen zusätzlich Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Der Röntgenstrahl ist stark kollimiert und liefert daher deutlich schmalere Reflexe als der Neutronenstrahl.

Die Röntgendiffraktometrie wurde ebenfalls am Paul-Scherrer-Institut durchgeführt. Für die Streuung an polykristallinen Proben wird hier die Bragg-Brentano-Anordnung genutzt (Abb. 3.10). Auf den Probenhalter wurde Vaseline aufgetragen, an der die pulverförmige Probe haftet. Es wurde eine dünne Schicht Pulver aufgebracht und überschüssiges Material entfernt. In der vorliegenden Geometrie schliessen die Achsen zwischen Fokus der Röntgenröhre und Probe sowie zwischen Detektor und Probe mit der Probenebene immer jeweils den halben Streuwinkel θ ein. Während der Messung wird die Probe also mit der halben Winkelgeschwindigkeit des Detektors gedreht. Als Röntgenanode dient Kupfer, genutzt werden die charakteristischen Linien des Röntgenspektrums $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$. Die Diffraktometrie wird also mit zwei Wellenlängen (ohne zusätzlichen Monochromator) durchgeführt.

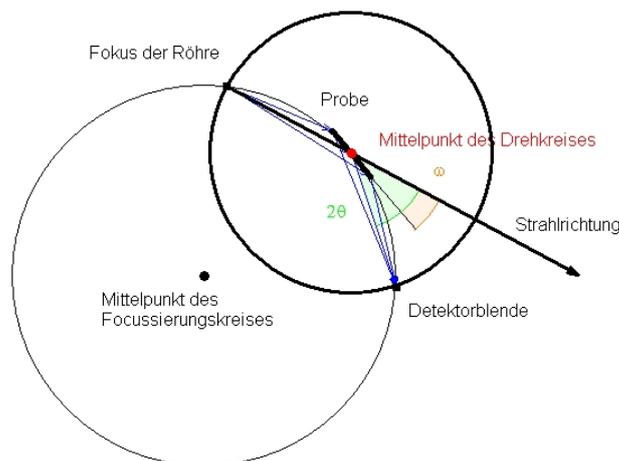


Abbildung 3.10.: Aus [35]. Aufbau eines Pulverdiffraktometers in der Bragg-Brentano-Geometrie.

3.4.4. Analyse der Daten

Die Daten der Neutronendiffraktometrie wurden mit FullProf [36] analysiert. Im ersten Schritt wurde für jede Messung der Hintergrund manuell angepasst. Anschliessend wurden die Gitterparameter und Atompositionen für die Hauptphase variiert. Zuletzt wurden aus den Röntgendiffraktometriedaten die möglichen Fremdphasen im Material identifiziert. Zusammen mit diesen möglichen Minoritätsphasen wurde in FullProf eine weitere Verfeinerung der angepassten Beugungsmuster und somit der Atompositionen und Gitterparameter durchgeführt.

3.4.5. Ergebnisse

Raumtemperaturmessung

Für Raumtemperatur beschreibt die Symmetriegruppe $R\bar{3}m$ die Struktur der gemessenen Proben. In dieser Raumgruppe sind die Positionen wie folgt besetzt:

Ba1(3*a*), Ba2(6*c*), Cr(6*c*), O1(18*h*), O2(6*c*). $a = b$ und c sind variabel, ausserdem ist $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$.

Es zeigt sich, dass die Majoritätsphase $Ba_{3-x}Sr_xCr_2O_8$ in jeder der Proben vorhanden ist. Bei den ermittelten Gitterparametern erkennt man für Raumtemperatur eine lineare Abhängigkeit vom Sr-Gehalt x (vgl. Abb. A.14) in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus [1]. Die Atompositionen sind weitgehend konstant und zeigen nur minimale Abhängigkeit von x (Abb. A.3-A.6). Alle Tabellen und Grafiken zu den Atompositionen und Gitterparametern befinden sich im Anhang.

Tieftemperaturmessung

Wie oben erwähnt, zeigen sich bei der Tieftemperaturmessung für die Stöchiometrien $Ba_{\frac{2}{3}}Sr_{\frac{7}{3}}Cr_2O_8$ und $Sr_3Cr_2O_8$ zusätzliche Intensitätsmaxima, die auf einen Übergang in der Kristallstruktur bei tiefen Temperaturen hinweisen (vgl. [4, 6]). In der Tat zeigt sich bei der Analyse mit FullProf, dass das Tieftemperatur-Diffraktogramm für $Ba_{\frac{2}{3}}Sr_{\frac{7}{3}}Cr_2O_8$ und $Sr_3Cr_2O_8$ mit der Symmetriegruppe $C2/c$ besser beschrieben wird als mit der ursprünglichen Symmetrie $R\bar{3}m$ (siehe Abb. 3.11). Da die untersuchten Minoritätsphasen im Winkelbereich der einzeln auflösbaren Zusatzreflexe ($\theta \approx 32^\circ - 34^\circ$) theoretisch keine konstruktive Interferenz liefern, kann ausgeschlossen werden, dass die zusätzlichen Maxima von einer dieser kristallinen Fremdphasen im Material herrühren. Sie stammen daher mit grosser Wahrscheinlichkeit von der Beugung an der Majoritätsphase.

Für die Stöchiometrien $Ba_{\frac{5}{3}}Sr_{\frac{4}{3}}Cr_2O_8$ und $Ba_{\frac{8}{3}}Sr_{\frac{1}{3}}Cr_2O_8$ zeigen sich keine zusätzlichen Intensitätsmaxima. Zudem ergibt die Analyse mit FullProf, dass die Kristallstruktur dieser Materialien durch die Raumgruppe $R\bar{3}m$ besser beschrieben werden kann als im Falle von $Ba_{\frac{2}{3}}Sr_{\frac{7}{3}}Cr_2O_8$ und $Sr_3Cr_2O_8$ (siehe Abb. 3.12). Dies zeigt, dass eine mögliche Symmetriebrechung für $Ba_{\frac{5}{3}}Sr_{\frac{4}{3}}Cr_2O_8$ und $Ba_{\frac{8}{3}}Sr_{\frac{1}{3}}Cr_2O_8$ deutlich schwächer ausfallen

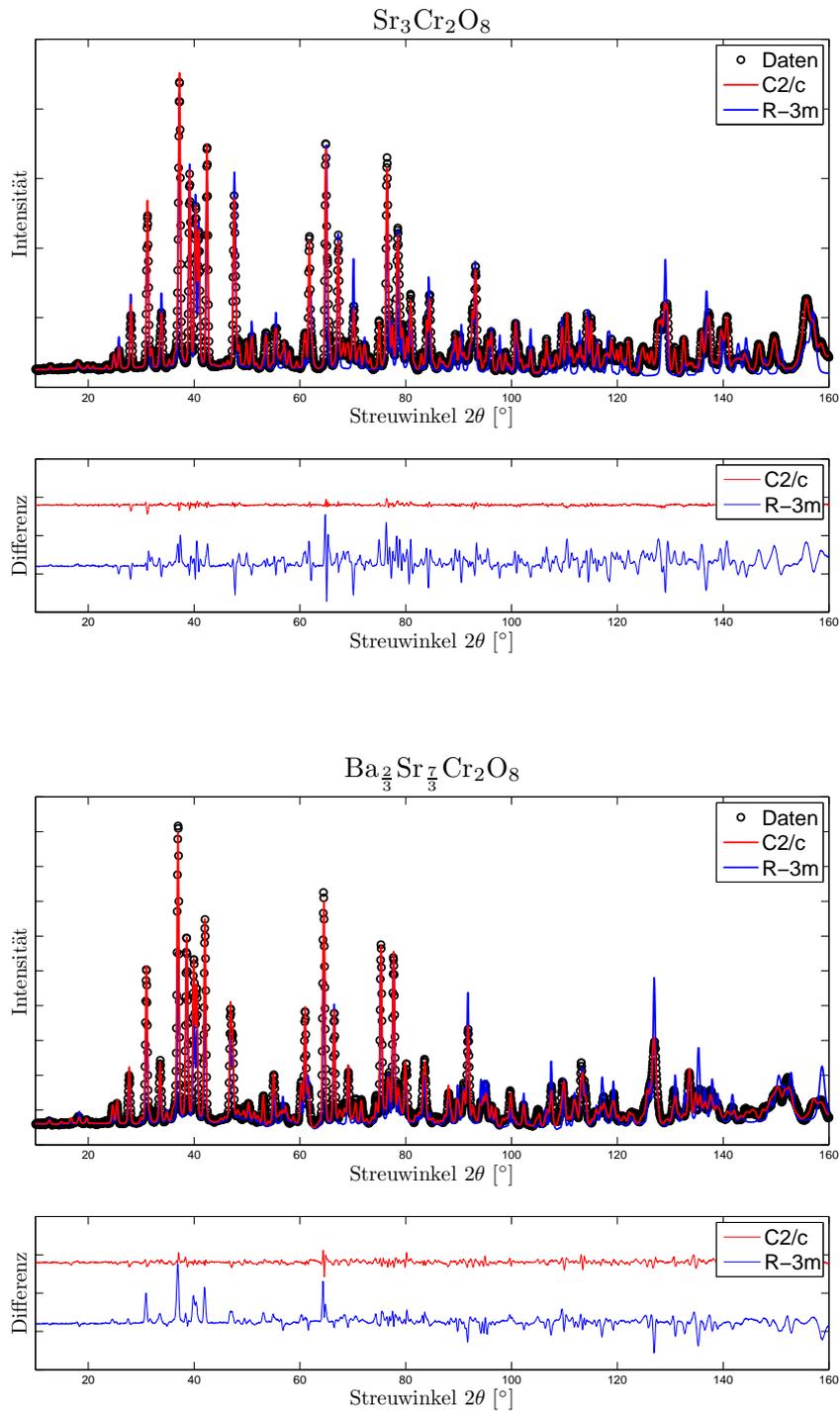


Abbildung 3.11.: Gemessene Diffraktogramme (schwarze Kreise) und berechnete Intensitätsverteilungen für die Raumgruppen $C2/c$ und $R\bar{3}m$. Kleine Bilder darunter: Abweichung zwischen gemessenen Intensitäten und berechnetem Profil für die Raumgruppen $C2/c$ und $R\bar{3}m$ für $T = 2K$. Einheit beliebig, zur Übersichtlichkeit separiert.

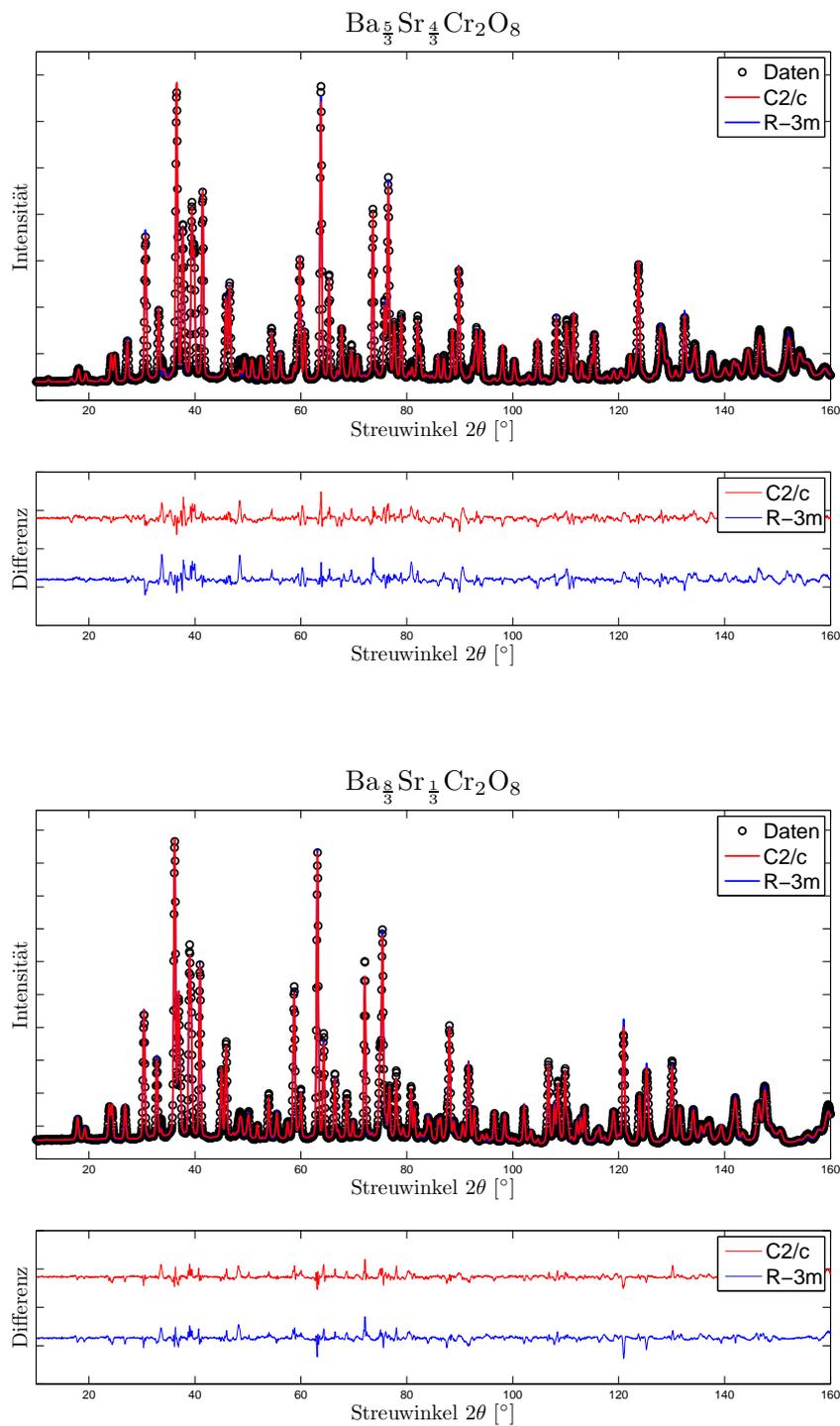


Abbildung 3.12.: Gemessene Diffraktogramme (schwarze Kreise) und berechnete Intensitätsverteilungen für die Raumgruppen $C2/c$ und $R\bar{3}m$. Die beiden berechneten Verteilungen sind für diese Stöchiometrien nahezu identisch. Kleine Bilder darunter: Abweichung zwischen gemessenen Intensitäten und berechnetem Profil für die Raumgruppen $C2/c$ und $R\bar{3}m$ für $T = 2K$. Einheit beliebig, zur Übersichtlichkeit separiert.

würde. Trotzdem wurde für die Bestimmung der Gitterparameter sowie Atompositionen auch hier die Symmetrie $C2/c$ zugrunde gelegt.

Für diese Symmetriegruppe ergeben sich folgende Positionen: Ba1(4e), Ba2(8f), Cr(8f), O1(8f), O2(8f), O3(8f), O4(8f). a , b , c und β sind variabel, ausserdem ist $\alpha = \gamma = 90^\circ$.

Bei den variierten Gitterparametern (a , b , c und β) zeigen sich auch für $T = 2K$ neben unsystematischen Abweichungen (Rauschen) lineare Abhängigkeiten von x (siehe Abb. 3.13). Für die Atompositionen ergeben sich bei $T = 2K$ allerdings Besonderheiten, so vor allem für die Positionen der Sauerstoff-Ionen. Sie variieren nicht linear in x . Insbesondere die Positionen der Ionen O1 und O2 zeigen eine auffällige Abhängigkeit von der Sr-Konzentration (siehe Abb. 3.14 und 3.15). Die vollständige Auflistung aller Atompositionen und Gitterparameter befindet sich im Anhang.

Beim Anpassen der Daten mit FullProf zeigte sich folgendes Problem: Offenbar führen viele Kombinationen von Atompositionen zu relativ stabilen lokalen Minima der Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Diffraktogramm. Die Abweichungen zwischen verschiedenen Parametersätzen sind grösser als die vom Programm ausgegebenen Unsicherheiten für die jeweiligen Werte. Um eindeutige Tendenzen für die Atompositionen feststellen zu können, müssten die Proben $Ba_{3-x}Sr_xCr_2O_8$ in feineren Abstufungen der Sr-Konzentration x untersucht werden.

Für die Gitterparameter a , b , c und den Winkel β traten diese Schwierigkeiten nicht auf. Die hier gefundenen Werte waren während der Anpassung stabil.

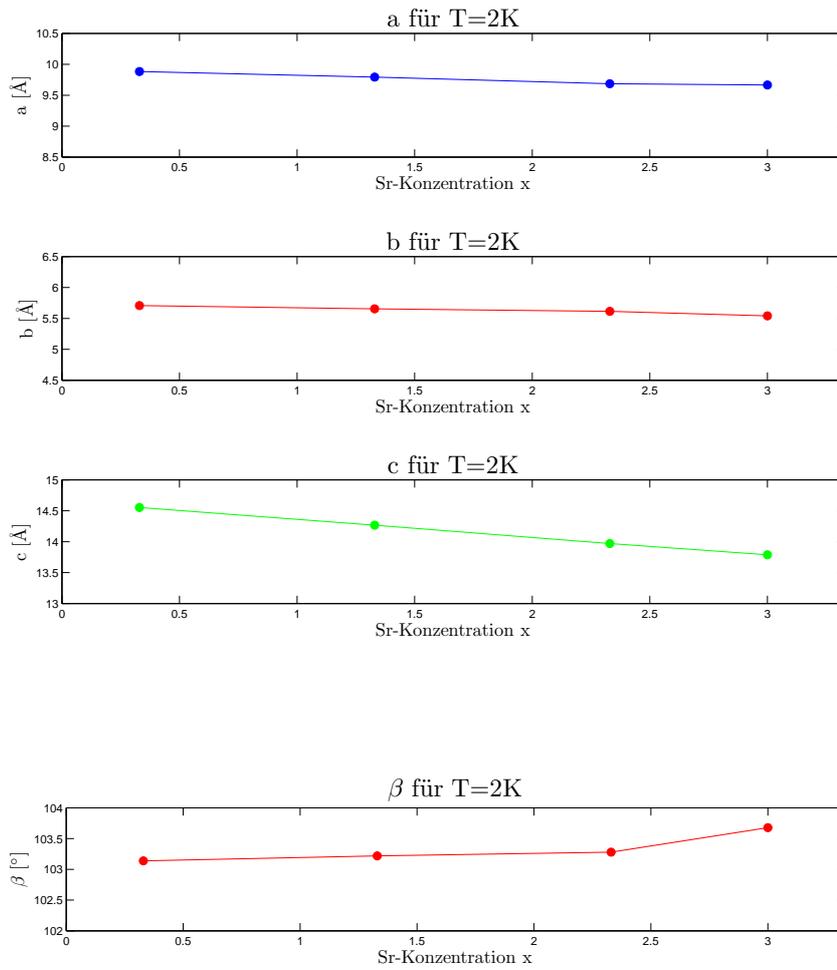


Abbildung 3.13.: Gitterparameter a, b, c und Winkel β der Einheitszelle für $T = 2\text{K}$, C2/c.

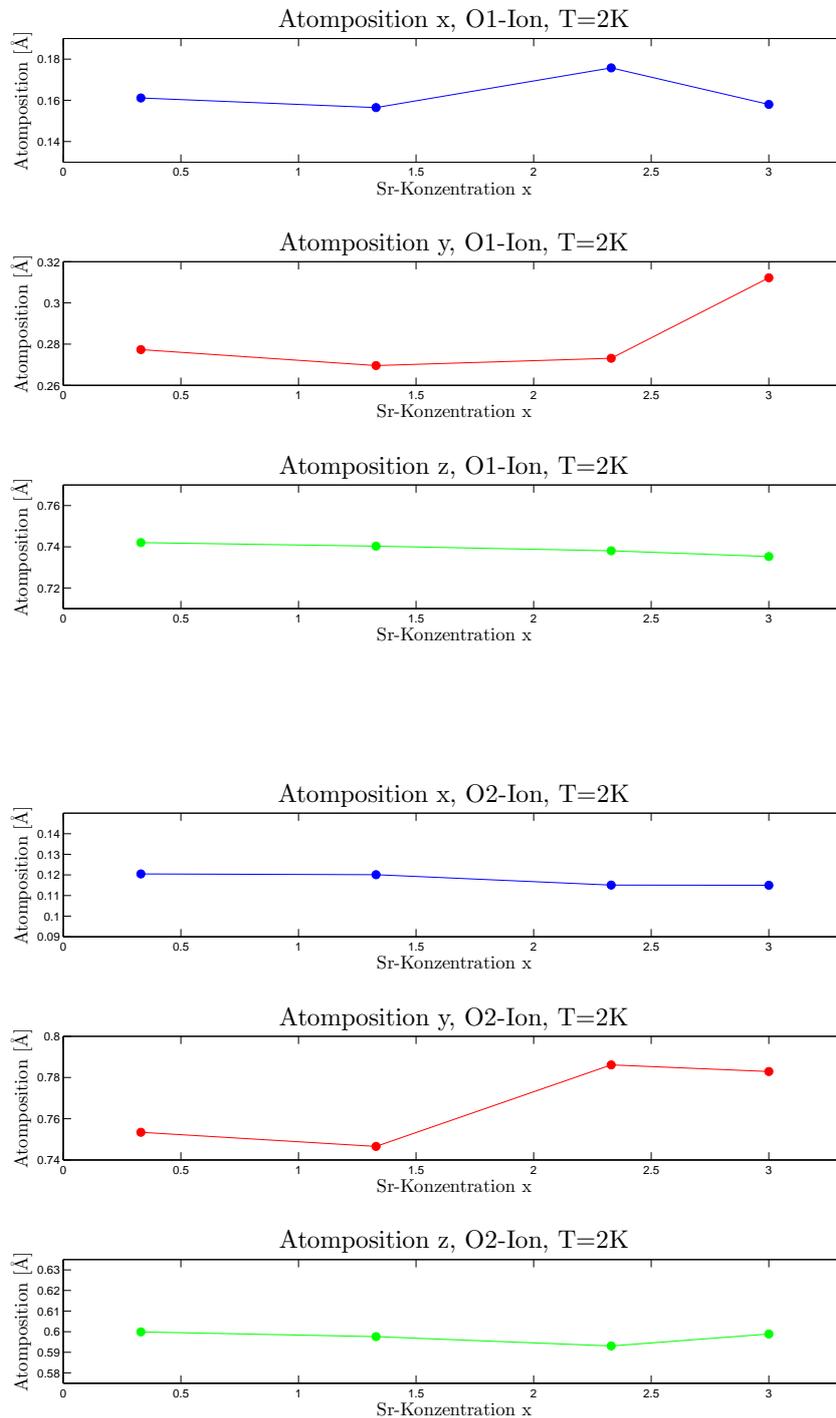


Abbildung 3.14.: Atomposition erstes und zweites O-Ion in der Einheitszelle für $T = 2K$, Raumgruppe $C2/c$.

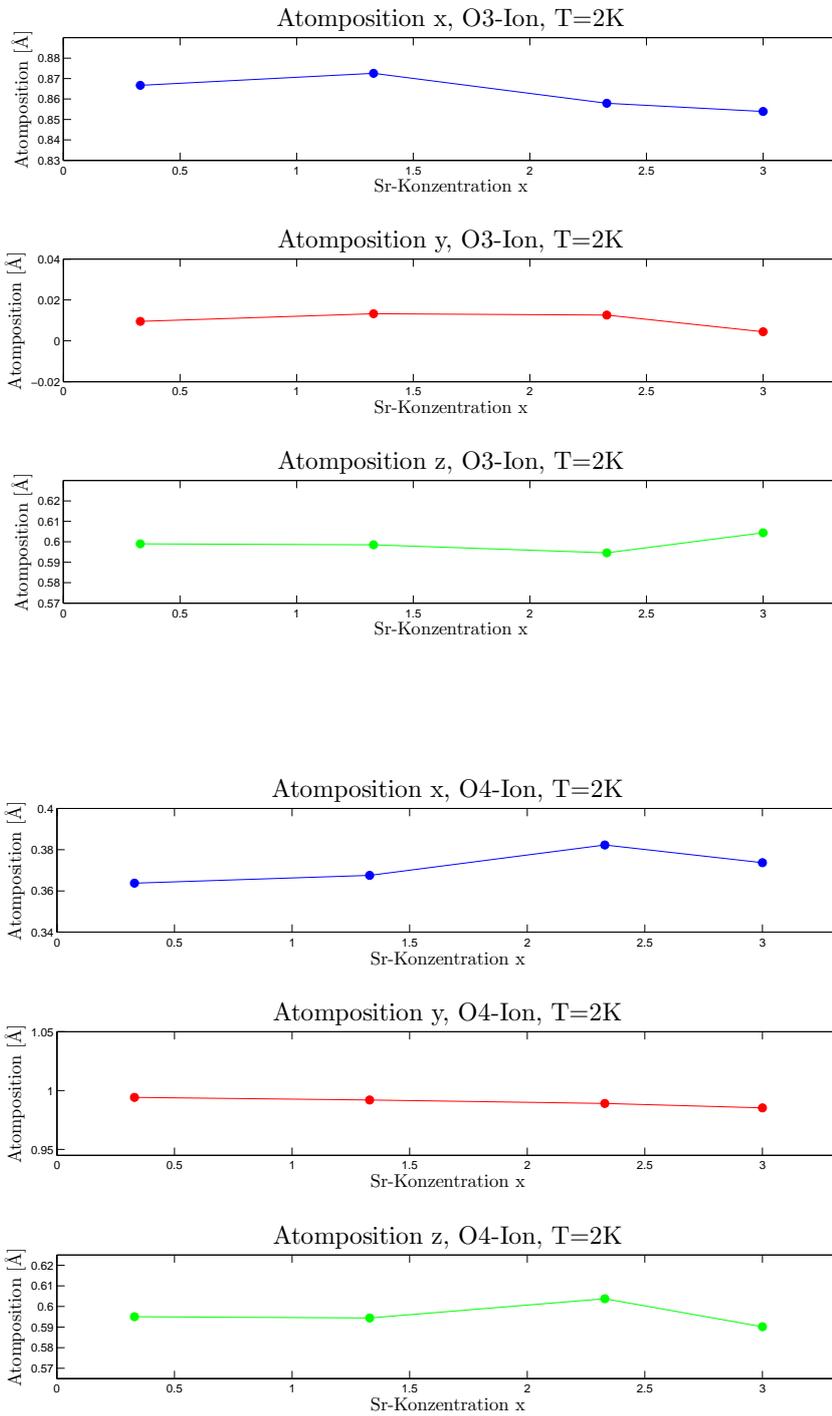


Abbildung 3.15.: Atomposition drittes und viertes O-Ion in der Einheitszelle für $T = 2K$, Raumgruppe $C2/c$.

Minoritätsphasen

Wie bereits beschrieben, wurden die möglichen Fremdphasen zunächst anhand des Röntgendiffraktogramms identifiziert und anschliessend bei der Anpassung durch Full-Prof berücksichtigt. Hierbei wurde wie folgt vorgegangen:

Zunächst wurden die Raumtemperaturdaten untersucht. Das Auftreten der möglichen Fremdphasen wurde für jedes Fremdmaterial einzeln getestet. Für die Proben, an denen Neutronendiffraktometrie auch bei $T = 2K$ durchgeführt worden war, wurden sodann die gefundenen Parameter für die bei Raumtemperatur nachgewiesenen Fremdphasen in die Anpassung des Diffraktogramms für $T = 2K$ integriert. Die Analyse ergibt folgende prozentuale Anteile für die Fremdphasen:

Stöchiometrie	Hauptphase	SrO	Ba ₃ CrO ₅	BaCrO ₃	Sr ₂ CrO ₄
Ba _{8/3} Sr _{1/3} Cr ₂ O ₈	93.09(0.64)	2.26(0.27)	4.35(0.03)	0.30(0.39)	-
Ba _{7/3} Sr _{2/3} Cr ₂ O ₈	86.22(0.63)	8.46(0.35)	1.47(0.21)	3.84(0.49)	-
Ba ₂ Sr ₁ Cr ₂ O ₈	87.94(0.51)	9.58(0.22)	0.21(0.09)	2.27(0.32)	-
Ba _{5/3} Sr _{4/3} Cr ₂ O ₈	90.37(0.50)	8.77(0.20)	0.11(0.08)	0.75(0.31)	-
Ba _{4/3} Sr _{5/3} Cr ₂ O ₈	87.48(0.84)	4.55(0.36)	1.87(0.17)	3.16(0.64)	2.94(0.27)
Ba ₁ Sr ₂ Cr ₂ O ₈	96.53(0.62)	2.28(0.05)	0.45(0.13)	0.73(0.28)	-
Ba _{2/3} Sr _{7/3} Cr ₂ O ₈	95.17(0.60)	4.13(0.27)	-	0.70(0.47)	-
Ba _{1/3} Sr _{8/3} Cr ₂ O ₈	93.45(0.66)	4.14(0.29)	1.86(0.18)	0.55(0.46)	-
Sr ₃ Cr ₂ O ₈	97.02(0.54)	2.98(0.31)	-	-	-

Tabelle 3.2.: Anteil Hauptphase und Storphasen in Ba_{3-x}Sr_xCr₂O₈ bei Raumtemperatur, Raumgruppe R $\bar{3}$ m, Angaben in %.

Stöchiometrie	Hauptphase	SrO	Ba ₃ CrO ₅	BaCrO ₃	Sr ₂ CrO ₄
Ba _{8/3} Sr _{1/3} Cr ₂ O ₈	92.80(0.42)	7.20(0.27)	-	-	-
Ba _{5/3} Sr _{4/3} Cr ₂ O ₈	87.78(0.67)	10.75(0.33)	0.94(0.14)	0.54(0.43)	-
Ba _{2/3} Sr _{7/3} Cr ₂ O ₈	88.52(1.44)	4.95(0.71)	-	6.54(1.21)	-
Sr ₃ Cr ₂ O ₈	96.97(0.44)	3.03(0.34)	-	-	-

Tabelle 3.3.: Anteil Hauptphase und Storphasen in Ba_{3-x}Sr_xCr₂O₈ für $T = 2K$, Raumgruppe C2/c, Angaben in %.

Wie den Tabellen entnommen werden kann, schwanken die Anteile der Fremdphasen abhängig von den Stöchiometrien, aber auch abhängig von der Temperatur innerhalb einer Stöchiometrie. Da bei den jeweiligen Stöchiometrien für die Messung bei $T = 2K$ und Raumtemperatur ein und dieselbe Probe verwendet wurde, sind Schwankungen innerhalb einer Stöchiometrie nicht realistisch. Eventuell ist der Nachweis eines kleinen Anteils einer Minoritätsphase nicht verlässlich. Es fällt auf, dass der Anteil der Hauptphase für mittlere Stöchiometrien niedriger ist als für Stöchiometrien mit sehr geringer oder sehr hoher Sr-Konzentration. Dies entspricht den Erwartungen, da in Mischmaterialien zum einen mehr verschiedene Fremdphasen möglich sind und sich zum anderen häufiger Störphasen ausbilden als in reinen Proben. Die Erkenntnisse lassen sich nicht mit denen aus [1] vergleichen, da damals keine Neutronendiffraktometrie durchgeführt wurde.

Bei der Analyse der Magnetisierungsdaten (vgl. Abschnitt 3.3) wurden Beiträge dimerisierter Ionen der Hauptphase sowie eines paramagnetischen Untergrunds, erzeugt durch ungekoppelte Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen, berücksichtigt. Es ist zu erwarten, dass die durch den Fit an die Magnetisierungsdaten ermittelten Dimer-Anteile n_d und die mit den Diffraktometrien gefundenen Anteile der Hauptphase in den Proben korreliert sind. In Abbildung 3.16 ist die Abhängigkeit von n_d und dem Anteil der Hauptphase vom Sr-Gehalt x dargestellt, eine Korrelation ist für die meisten Stöchiometrien zu erkennen.

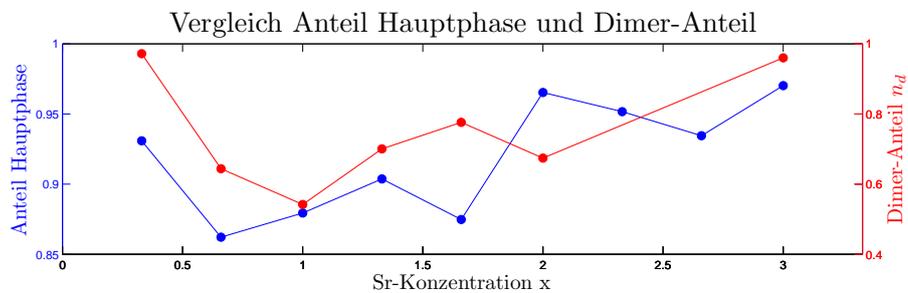


Abbildung 3.16.: Abhängigkeit des Dimer-Anteils und des Anteils der Hauptphase von der Sr-Konzentration.

4. Diskussion und Ausblick

Bei der Neutronendiffraktometrie zeigt die mit FullProf ermittelte Intensitätsverteilung insgesamt gute Übereinstimmung mit den Rohdaten. Es ist also davon auszugehen, dass die auf diese Weise ermittelten Parameter für das Kristallgitter der Hauptphase verlässlich sind. Die bei $T = 2K$ ermittelten Atompositionen müssen gesondert betrachtet werden. Aufgrund der Ergebnisse lässt sich vermuten, dass die Positionen mit der Sr-Konzentration vergleichsweise stark und vor allem nicht-linear variieren. Wie bereits erläutert, handelt es sich bei den Wechselwirkungen im Kristallgitter um Austauschwechselwirkungen. Die energetische Struktur des Kristallgitters ist bestimmt durch die Abstände zwischen den Ionen sowie deren gegenseitige Lage im Gitter. Es ist also davon auszugehen, dass eine Schwankung in den Positionen einzelner Ionen auch eine Auswirkung auf die Stärke der Intra-Dimer-Wechselwirkung J_0 hat. Aufgrund theoretischer Überlegungen kann bestimmt werden, inwiefern die Wechselwirkung innerhalb eines Dimers von den Positionen der umliegenden Ionen beeinflusst wird. Eine solche Analyse kann jedoch im Rahmen meiner Bachelorarbeit leider nicht durchgeführt werden.

Wie oben erläutert, kann mit der Auswertung der Neutronendiffraktometrie der Masseanteil der Hauptphase am gesamten Probenmaterial ermittelt werden. Berücksichtigt werden hierbei natürlich nur kristalline Bestandteile der Probe, an denen die Neutronen kohärent gestreut werden. Der Masseanteil der Hauptphase beträgt für alle Stöchiometrien zwischen 86.22% und 97.02% (siehe Tabellen 3.2, 3.3). Es ist nicht auszuschliessen, dass die Proben neben den kristallinen Fremdphasen auch noch einen amorphen Anteil enthalten. Dieser führt bei der Neutronendiffraktometrie zu einem diffusen Untergrund, aus dem keine weiteren Informationen gewonnen werden können.

Sowohl das kristalline Fremdmaterial als auch die amorphen Bestandteile in den Proben können Einfluss auf die Magnetisierungsmessungen haben. Die magnetischen Eigenschaften der Störanteile sind nicht bekannt, möglicherweise sind sie verantwortlich für den paramagnetischen Untergrund in den Ergebnissen der Magnetisierungsmessungen. Es ist jedoch auch denkbar, dass die Fremdphasen noch andere magnetische Eigenschaften besitzen. Auch ist zu beachten, dass in der Auswertung der SQUID-Messungen die Magnetisierung pro Cr-Ion berechnet wurde. Die Anzahl der Cr-Ionen wurde hierbei über den Masseanteil der Cr-Ionen an der Gesamtmasse der untersuchten Probe ermittelt. Hierbei wurde angenommen, dass die Cr-Ionen als Cr^{5+} mit Spin- $\frac{1}{2}$ vorliegen und entweder ungekoppelt (paramagnetisch) oder dimerisiert (antiferromagnetisch) sind. In den Fremdphasen können jedoch auch Cr-Ionen in anderen Ladungs- und Spinzuständen vorliegen. Diese werden in der Summe aus Bleany-Bowers-Formel und Brillouin-Funktion nicht berücksichtigt. Da in der Arbeit [1] keine

Neutronendiffraktometrie durchgeführt wurde, lässt sich nicht klären, ob die Unterschiede in den aus den aktuellen Proben ermittelten und den bereits bekannten Wechselwirkungskonstanten mit der Reinheit der Proben in Zusammenhang steht.

Ein weiterer Grund für die Abweichungen zwischen den Ergebnissen für J_0 könnte in der unterschiedlichen Herstellung der Proben liegen. Im Gegensatz zu den Proben aus dem Jahr 2012, welche nitratbasiert hergestellt wurden, wurde bei den aktuellen Proben die Reaktion über Carbonate gewählt. Es ist durchaus möglich, dass sich noch Rückstände von C und O in den Proben befinden, die den oben genannten amorphen Anteil erzeugen. Zum anderen ist zu berücksichtigen, dass die Vergleichsproben bei den Magnetisierungsmessungen in stark gesintertem Zustand waren, die aktuellen Proben jedoch zu Pulver zerfallen. Die Auswirkungen der Pulverform auf die Messergebnisse im SQUID-Magnetometer sind nicht bekannt. Es wäre daher noch zu untersuchen, welche Magnetisierungsdaten die aktuellen Proben in gesintertem Zustand liefern.

Letztlich ist unklar, wie die deutliche Inkonsistenz zwischen den aktuell ermittelten Wechselwirkungskonstanten und denen aus [1] zustande kommt. Aus diesem Grunde können die Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen nicht als Grundlage weiterer Überlegungen dienen und müssen verworfen werden.

Auch wenn die Ergebnisse der Magnetisierungsmessung sich als zu unsicher erweisen, so konnten doch durch die Neutronen- und Röntgendiffraktometrie wichtige Erkenntnisse zur Kristallstruktur gewonnen werden. Es wurde bestätigt, dass die verwendete Methode zur Synthese von $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ die gewünschte Majoritätsphase mit ausreichend hohem Masseanteil erzeugt. Desweiteren konnte gezeigt werden, dass die Spin-Dimer-Systeme $\text{Ba}_2\text{Sr}_7\text{Cr}_2\text{O}_8$ und $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ zwischen Raumtemperatur und $T = 2\text{K}$ einen Strukturübergang erfahren, welcher die Stärke der Austauschwechselwirkungen im Gitter beeinflusst. Die Analyse der Messdaten für $T = 2\text{K}$ lässt ausserdem den Schluss zu, dass in der geänderten Symmetrie die Positionen einzelner Atome in nicht-linearer Weise vom Sr-Gehalt x abhängen, die Wechselwirkungen im Spin-Dimer-System also je nach Stöchiometrie auf verschiedenen Lagen der Ionen zueinander basieren können.

Die eingangs genannte Frage hinsichtlich der Kontrollierbarkeit der Intra-Dimer-Wechselwirkung über den Sr-Gehalt x kann mit dem Abschluss meiner Bachelorarbeit nicht beantwortet werden. In jedem Fall sind weitere Untersuchungen notwendig. Ein erster Schritt wäre, die Stöchiometrien, für die bei der Tieftemperaturmessung keine Symmetriebrechung gezeigt werden konnte, neu zu synthetisieren, eventuell in kleineren Abstufungen von x . Während der Synthese sollte genau beachtet werden, in welchem Masse die Proben amorphe Anteile enthalten, z.B. durch sehr genaues Wiegen der Zwischenprodukte. Desweiteren könnten die magnetischen Eigenschaften von $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ mit μSR -Messungen untersucht werden. Auf diese Weise liesen sich neben der örtlichen Verteilung der Atome auch noch Informationen über die lokale magnetische Struktur des Spin-Dimer-Systems ermitteln. Zudem sollte die

Wärmekapazität von $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ in Abhängigkeit der Temperatur gemessen werden. Mit diesen Daten kann der Phasenübergang bei tiefen Temperaturen genauer untersucht werden. Insbesondere lässt sich auf diese Weise die kritische Temperatur für die Symmetriebrechung bestimmen. Sicherlich wäre für die weitere Forschung an $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ von Vorteil, wenn auch gemischte Proben, also solche mit $x \notin \{0, 3\}$, als Einkristalle vorlägen.

Bereits heute arbeiten verschiedene Forschungsgruppen daran, den magnetischen Isolator umfassend zu charakterisieren. Es bleibt mir daher noch zu betonen, dass das Spin-Dimer-System $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ auch in Zukunft von grossem wissenschaftlichen Interesse sein wird.

A. Anhang

A.1. Atom- und Gitterparameter von $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$

$\text{Ba}_{\frac{8}{3}}\text{Sr}_{\frac{1}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$			
Ion	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]
Cr	0.00000(0)	0.00000(0)	0.40772(9)
Ba1/Sr1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.00000(0)
Ba2/Sr2	0.00000(0)	0.00000(0)	0.20567(8)
O1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.32862(9)
O2	0.82814(9)	0.17186(9)	0.89867(4)

Tabelle A.1.: Atompositionen von $\text{Ba}_{\frac{8}{3}}\text{Sr}_{\frac{1}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$ bei Raumtemperatur, $R\bar{3}m$.

$\text{Ba}_{\frac{7}{3}}\text{Sr}_{\frac{2}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$			
Ion	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]
Cr	0.00000(0)	0.00000(0)	0.40768(11)
Ba1/Sr1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.00000(0)
Ba2/Sr2	0.00000(0)	0.00000(0)	0.20561(9)
O1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.32768(10)
O2	0.82896(13)	0.17104(13)	0.89861(5)

Tabelle A.2.: Atompositionen von $\text{Ba}_{\frac{7}{3}}\text{Sr}_{\frac{2}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$ bei Raumtemperatur, $R\bar{3}m$.

Ba ₂ Sr ₁ Cr ₂ O ₈			
Ion	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]
Cr	0.00000(0)	0.00000(0)	0.40736(11)
Ba1/Sr1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.00000(0)
Ba2/Sr2	0.00000(0)	0.00000(0)	0.20520(8)
O1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.32722(10)
O2	0.82917(12)	0.17083(12)	0.89830(5)

Tabelle A.3.: Atompositionen von Ba₂Sr₁Cr₂O₈ bei Raumtemperatur, R $\bar{3}$ m.

Ba _{$\frac{5}{3}$} Sr _{$\frac{4}{3}$} Cr ₂ O ₈			
Ion	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]
Cr	0.00000(0)	0.00000(0)	0.40694(10)
Ba1/Sr1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.00000(0)
Ba2/Sr2	0.00000(0)	0.00000(0)	0.20469(7)
O1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.32691(10)
O2	0.82956(11)	0.17044(11)	0.89807(4)

Tabelle A.4.: Atompositionen von Ba _{$\frac{5}{3}$} Sr _{$\frac{4}{3}$} Cr₂O₈ bei Raumtemperatur, R $\bar{3}$ m.

Ba _{$\frac{4}{3}$} Sr _{$\frac{5}{3}$} Cr ₂ O ₈			
Ion	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]
Cr	0.00000(0)	0.00000(0)	0.40631(15)
Ba1/Sr1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.00000(0)
Ba2/Sr2	0.00000(0)	0.00000(0)	0.20401(11)
O1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.32660(14)
O2	0.82964(16)	0.17036(16)	0.89818(6)

Tabelle A.5.: Atompositionen von Ba _{$\frac{4}{3}$} Sr _{$\frac{5}{3}$} Cr₂O₈ bei Raumtemperatur, R $\bar{3}$ m.

Ba ₁ Sr ₂ Cr ₂ O ₈			
Ion	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]
Cr	0.00000(0)	0.00000(0)	0.40641(11)
Ba1/Sr1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.00000(0)
Ba2/Sr2	0.00000(0)	0.00000(0)	0.20437(9)
O1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.32550(12)
O2	0.83132(14)	0.16868(14)	0.89819(6)

Tabelle A.6.: Atompositionen von Ba₁Sr₂Cr₂O₈ bei Raumtemperatur, R $\bar{3}$ m.

$\text{Ba}_2\text{Sr}_7\text{Cr}_2\text{O}_8$			
Ion	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]
Cr	0.00000(0)	0.00000(0)	0.40685(10)
Ba1/Sr1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.00000(0)
Ba2/Sr2	0.00000(0)	0.00000(0)	0.20385(7)
O1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.32489(10)
O2	0.83157(12)	0.16843(12)	0.89803(4)

Tabelle A.7.: Atompositionen von $\text{Ba}_2\text{Sr}_7\text{Cr}_2\text{O}_8$ bei Raumtemperatur, $R\bar{3}m$.

$\text{Ba}_1\text{Sr}_8\text{Cr}_2\text{O}_8$			
Ion	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]
Cr	0.00000(0)	0.00000(0)	0.40582(10)
Ba1/Sr1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.00000(0)
Ba2/Sr2	0.00000(0)	0.00000(0)	0.20371(6)
O1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.32427(9)
O2	0.83181(11)	0.16819(11)	0.89833(4)

Tabelle A.8.: Atompositionen von $\text{Ba}_1\text{Sr}_8\text{Cr}_2\text{O}_8$ bei Raumtemperatur, $R\bar{3}m$.

$\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$			
Ion	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]
Cr	0.00000(0)	0.00000(0)	0.40517(10)
Sr1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.00000(0)
Sr2	0.00000(0)	0.00000(0)	0.20373(7)
O1	0.00000(0)	0.00000(0)	0.32331(10)
O2	0.83255(12)	0.16745(12)	0.89902(4)

Tabelle A.9.: Atompositionen von $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ bei Raumtemperatur, $R\bar{3}m$.

$\text{Ba}_8\text{Sr}_1\text{Cr}_2\text{O}_8$			
Ion	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]
Cr	0.20170(92)	0.25173(84)	0.86044(11)
Ba1/Sr1	0.00000(0)	0.26353(80)	0.25000(0)
Ba2/Sr2	0.10353(66)	0.24902(59)	0.55878(9)
O1	0.16113(72)	0.27732(70)	0.74203(9)
O2	0.12047(65)	0.75341(142)	0.59989(40)
O3	0.86668(92)	0.00949(124)	0.59901(35)
O4	0.36376(79)	0.99422(96)	0.59501(24)

Tabelle A.10.: Atompositionen von $\text{Ba}_8\text{Sr}_1\text{Cr}_2\text{O}_8$ für $T = 2K$, $C2/c$.

$\text{Ba}_{\frac{5}{3}}\text{Sr}_{\frac{4}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$			
Ion	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]
Cr	0.20554(79)	0.25554(104)	0.86019(12)
Ba1/Sr1	0.00000(0)	0.26094(108)	0.25000(0)
Ba2/Sr2	0.10614(41)	0.24791(67)	0.55700(8)
O1	0.15650(74)	0.26961(87)	0.74031(10)
O2	0.12011(56)	0.74654(362)	0.59759(48)
O3	0.87259(186)	0.01325(216)	0.59854(38)
O4	0.36757(176)	0.99198(191)	0.59443(41)

Tabelle A.11.: Atompositionen von $\text{Ba}_{\frac{5}{3}}\text{Sr}_{\frac{4}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$ für $T = 2K$, C2/c.

$\text{Ba}_2\text{Sr}_7\text{Cr}_2\text{O}_8$			
Ion	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]
Cr	0.20155(100)	0.24440(182)	0.85951(31)
Ba1/Sr1	0.00000(0)	0.25792(166)	0.25000(0)
Ba2/Sr2	0.10765(54)	0.26168(86)	0.55524(21)
O1	0.17573(89)	0.27314(163)	0.73807(31)
O2	0.11510(53)	0.78610(85)	0.59309(8)
O3	0.85793(64)	0.01260(111)	0.59459(39)
O4	0.38230(51)	0.98906(90)	0.60373(36)

Tabelle A.12.: Atompositionen von $\text{Ba}_2\text{Sr}_7\text{Cr}_2\text{O}_8$ für $T = 2K$, C2/c.

$\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$			
Ion	x [\AA]	y [\AA]	z [\AA]
Cr	0.20227(29)	0.25439(39)	0.85781(11)
Sr1	0.00000(0)	0.28500(0)	0.25000(0)
Sr2	0.10188(17)	0.24849(21)	0.55481(7)
O1	0.15800(18)	0.31219(21)	0.73528(9)
O2	0.11498(18)	0.78289(25)	0.59885(15)
O3	0.85392(4)	0.00444(6)	0.60440(11)
O4	0.37369(3)	0.98528(29)	0.59017(12)

Tabelle A.13.: Atompositionen von $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ für $T = 2K$, C2/c.

Stöchiometrie	a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	α [$^\circ$]	β [$^\circ$]	γ [$^\circ$]
$\text{Ba}_{\frac{8}{3}}\text{Sr}_{\frac{1}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$	5.72980(10)	5.72980(10)	21.28958(39)	90.00000(0)	90.00000(0)	120.00000(0)
$\text{Ba}_{\frac{7}{3}}\text{Sr}_{\frac{2}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$	5.71011(3)	5.71011(3)	21.13975(19)	90.00000(0)	90.00000(0)	120.00000(0)
$\text{Ba}_2\text{Sr}_1\text{Cr}_2\text{O}_8$	5.69371(13)	5.69371(13)	21.00627(51)	90.00000(0)	90.00000(0)	120.00000(0)
$\text{Ba}_{\frac{5}{3}}\text{Sr}_{\frac{4}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$	5.67654(12)	5.67654(12)	20.87284(44)	90.00000(0)	90.00000(0)	120.00000(0)
$\text{Ba}_{\frac{4}{3}}\text{Sr}_{\frac{5}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$	5.65375(17)	5.65375(17)	20.71505(67)	90.00000(0)	90.00000(0)	120.00000(0)
$\text{Ba}_1\text{Sr}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$	5.63380(9)	5.63380(9)	20.57214(33)	90.00000(0)	90.00000(0)	120.00000(0)
$\text{Ba}_{\frac{2}{3}}\text{Sr}_{\frac{7}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$	5.61261(9)	5.61261(9)	20.43402(37)	90.00000(0)	90.00000(0)	120.00000(0)
$\text{Ba}_{\frac{1}{3}}\text{Sr}_{\frac{8}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$	5.59105(3)	5.59105(3)	20.28859(14)	90.00000(0)	90.00000(0)	120.00000(0)
$\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$	5.57070(7)	5.57070(7)	20.16539(7)	90.00000(0)	90.00000(0)	120.00000(0)

Tabelle A.14.: Gitterkonstanten von $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ bei Raumtemperatur, $R\bar{3}m$.

Stöchiometrie	a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	α [$^\circ$]	β [$^\circ$]	γ [$^\circ$]
$\text{Ba}_{\frac{8}{3}}\text{Sr}_{\frac{1}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$	9.88397(22)	5.70746(13)	14.55351(13)	90.00000(0)	103.13731(122)	90.00000(0)
$\text{Ba}_{\frac{5}{3}}\text{Sr}_{\frac{4}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$	9.79317(30)	5.65462(17)	14.26643(28)	90.00000(0)	103.21911(198)	90.00000(0)
$\text{Ba}_{\frac{2}{3}}\text{Sr}_{\frac{7}{3}}\text{Cr}_2\text{O}_8$	9.68548(33)	5.61466(20)	13.96948(49)	90.00000(0)	103.27932(181)	90.00000(0)
$\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$	9.66571(4)	5.54190(2)	13.78699(6)	90.00000(0)	103.67735(43)	90.00000(0)

Tabelle A.15.: Gitterkonstanten von $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ für $T = 2K$, $C2/c$.

A.2. Grafiken

Nicht aufgeführte Atompositionen und Gitterparameter sind durch die Definition der Raumgruppen sowie der spezifischen Atompositionen fixiert (siehe Abschnitt 3.4.5).

A.2.1. Magnetisierungsmessung

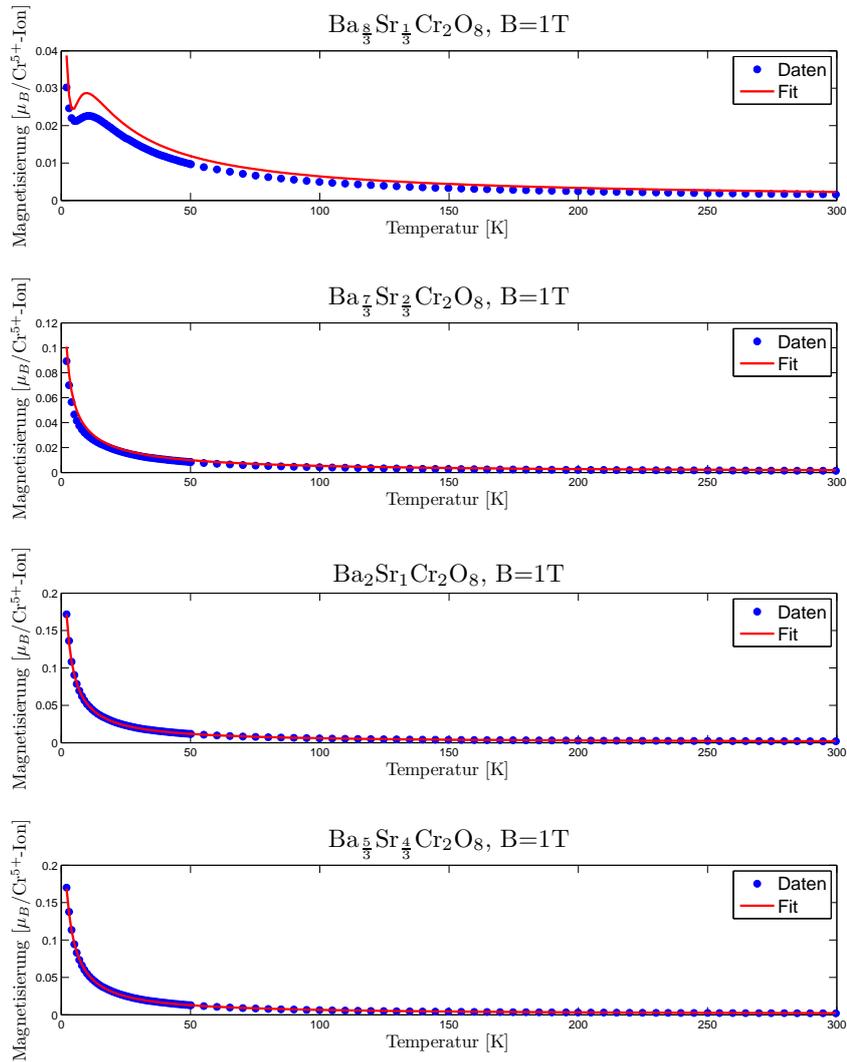


Abbildung A.1.: Vergleich Magnetisierungsdaten (blau) und angepasste Funktion (rot).

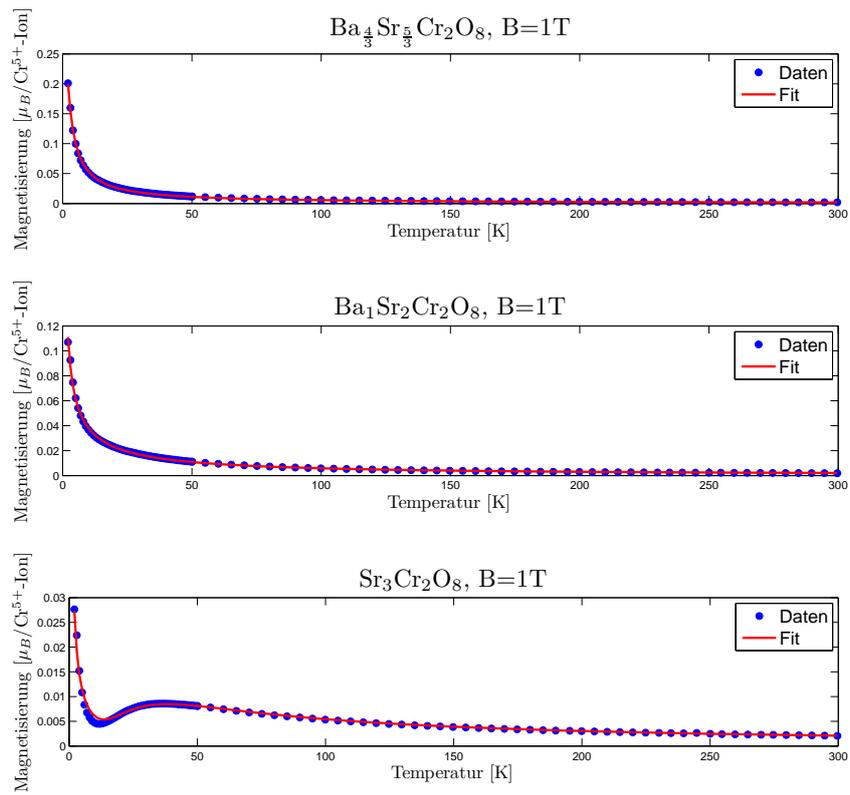


Abbildung A.2.: Vergleich Magnetisierungsdaten (blau) und angepasste Funktion (rot).

A.2.2. Atompositionen

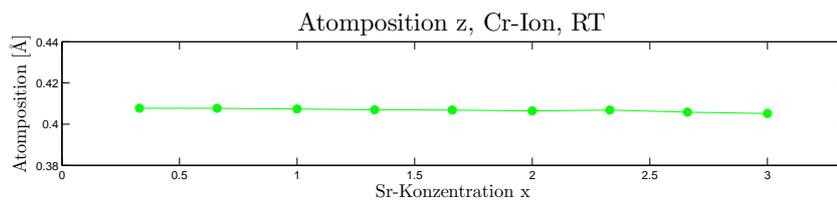


Abbildung A.3.: Atomposition Cr-Ion in der Einheitszelle bei Raumtemperatur, $R\bar{3}m$.

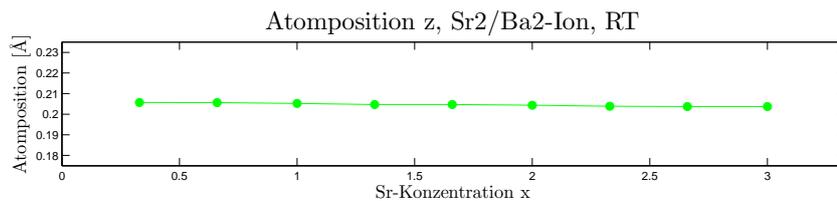


Abbildung A.4.: Atomposition zweites Sr- bzw. Ba-Ion in der Einheitszelle bei Raumtemperatur, $R\bar{3}m$.

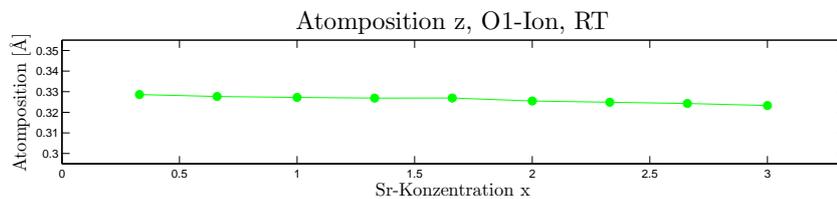


Abbildung A.5.: Atomposition erstes O-Ion in der Einheitszelle bei Raumtemperatur, $R\bar{3}m$.

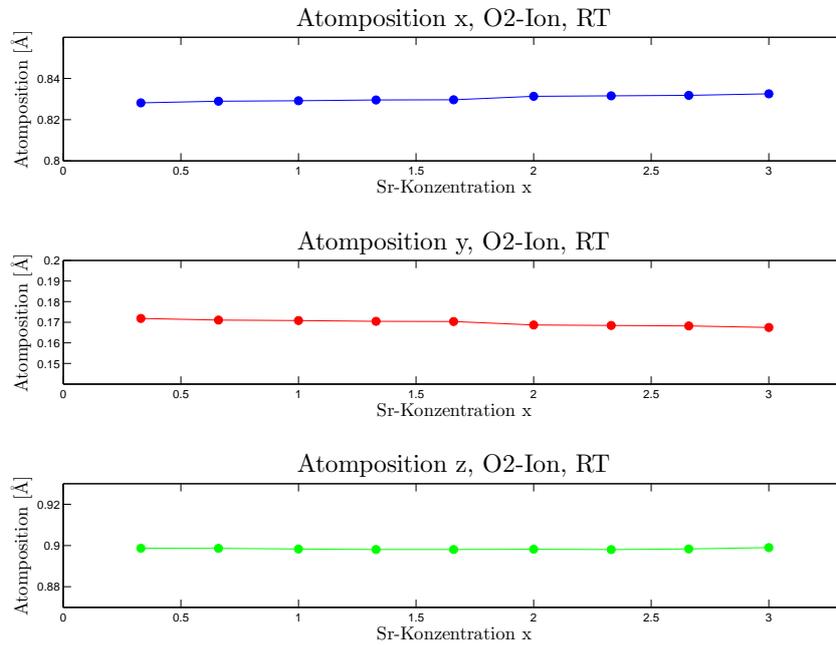


Abbildung A.6.: Atomposition zweites O-Ion in der Einheitszelle bei Raumtemperatur, $R\bar{3}m$.

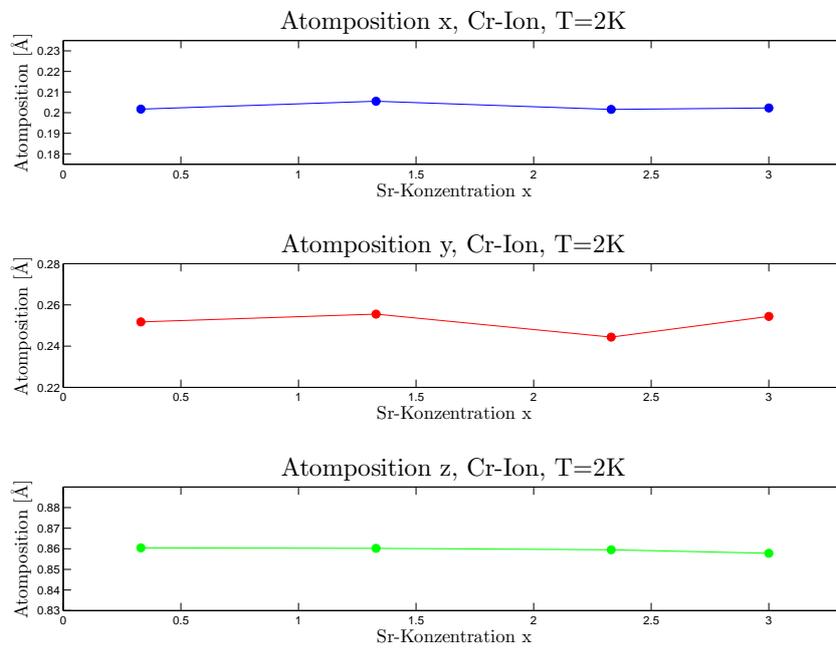


Abbildung A.7.: Atomposition Cr-Ion in der Einheitszelle für $T = 2K$, $C2/c$.

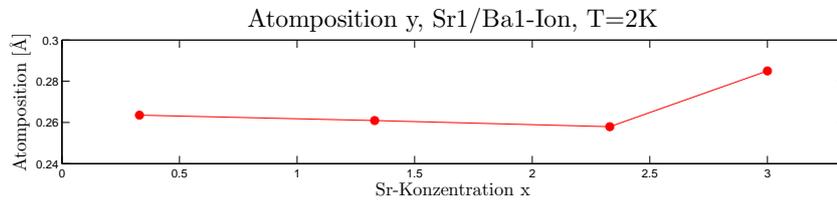


Abbildung A.8.: Atomposition erstes Sr- bzw. Ba-Ion in der Einheitszelle für $T = 2K$, $C2/c$.

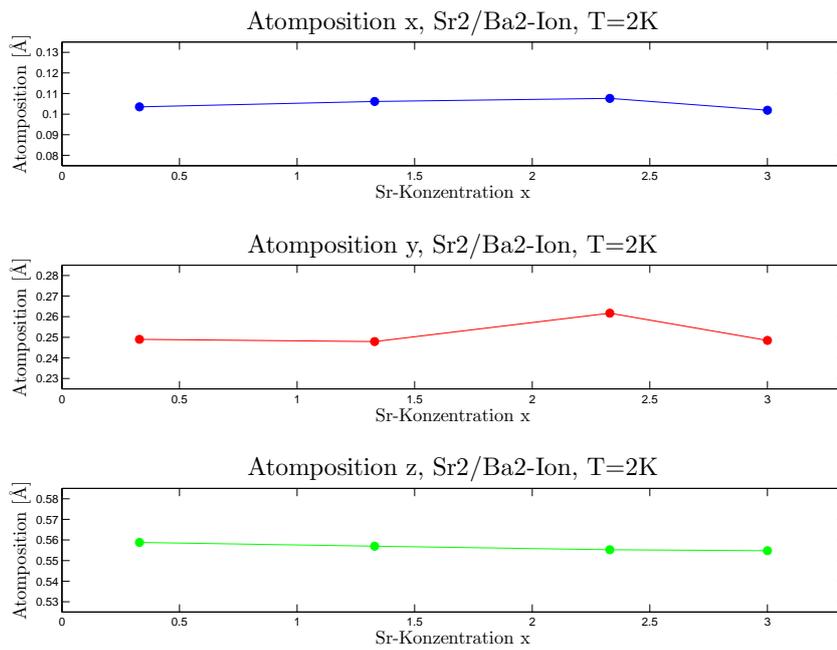


Abbildung A.9.: Atomposition zweites Sr- bzw. Ba-Ion in der Einheitszelle für $T = 2K$, $C2/c$.

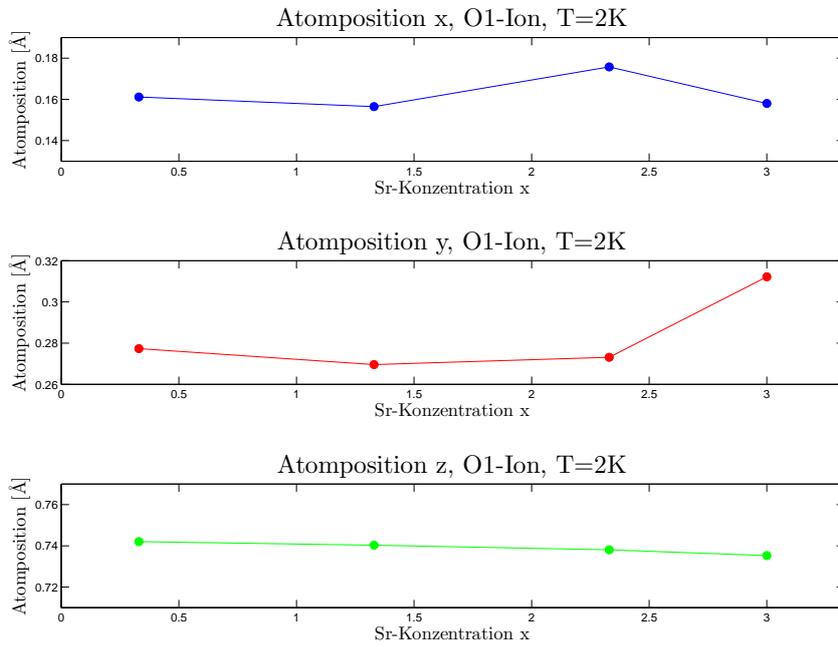


Abbildung A.10.: Atomposition erstes O-Ion in der Einheitszelle für $T = 2K$, C2/c.

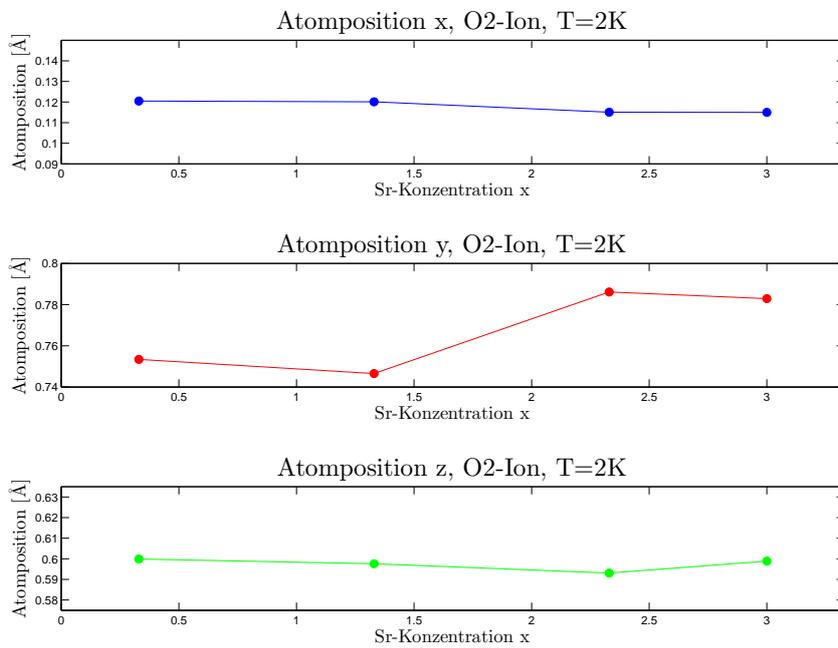


Abbildung A.11.: Atomposition zweites O-Ion in der Einheitszelle für $T = 2K$, C2/c.

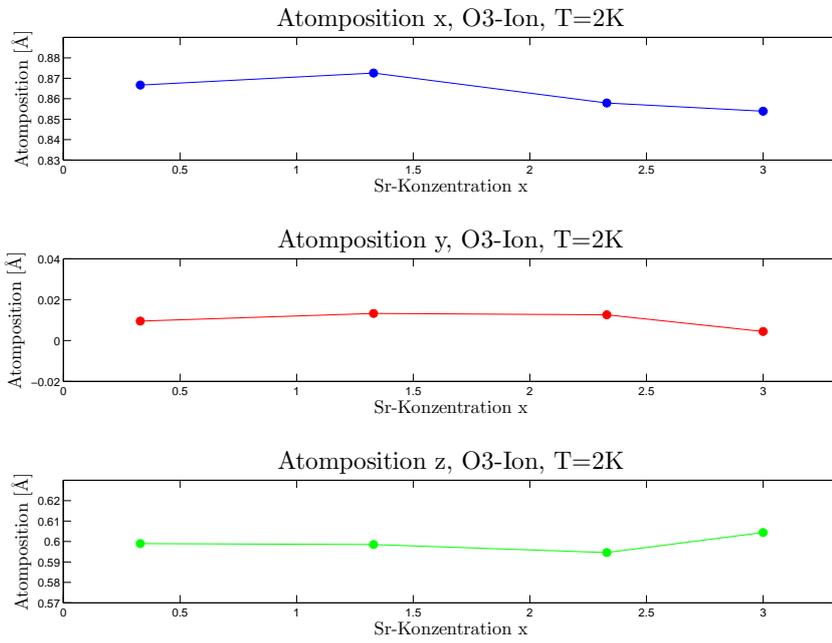


Abbildung A.12.: Atomposition drittes O-Ion in der Einheitszelle für $T = 2K$, $C2/c$.

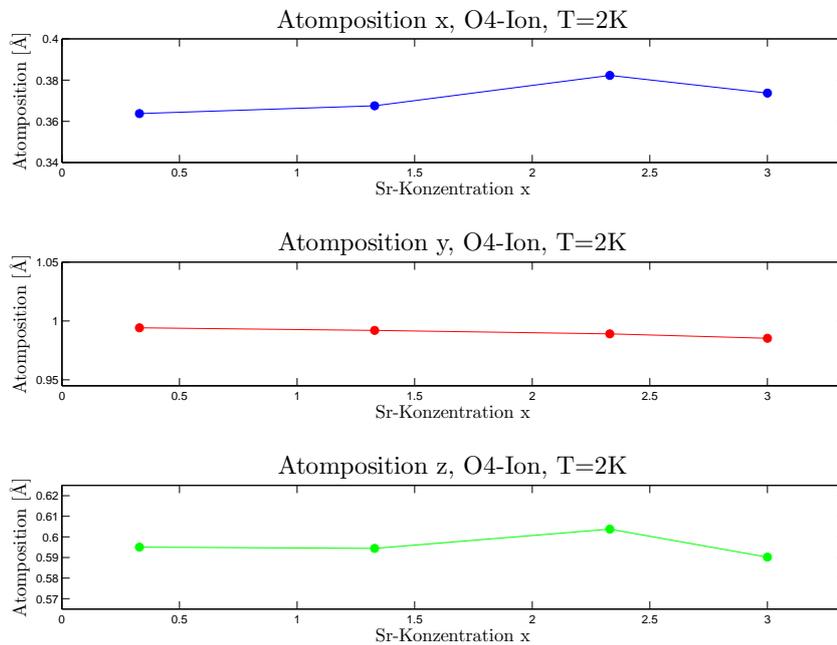


Abbildung A.13.: Atomposition viertes O-Ion in der Einheitszelle für $T = 2K$, $C2/c$.

A.2.3. Gitterparameter

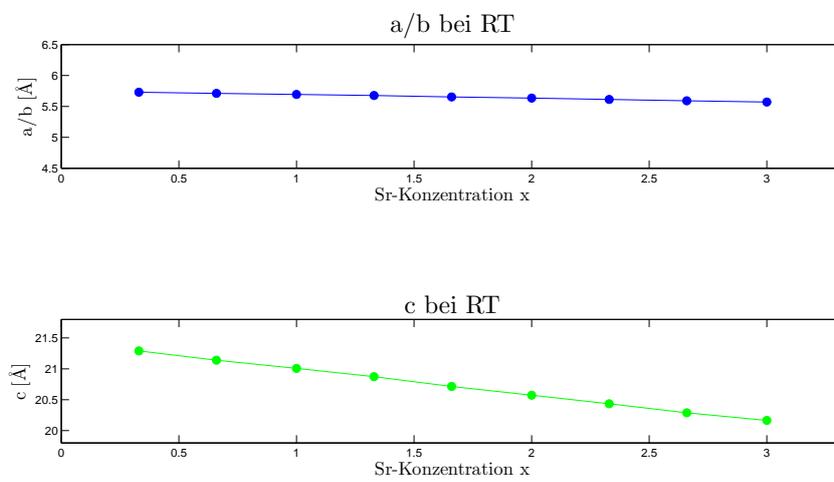


Abbildung A.14.: Gitterparameter a , b , c der Einheitszelle bei Raumtemperatur, $R\bar{3}m$.

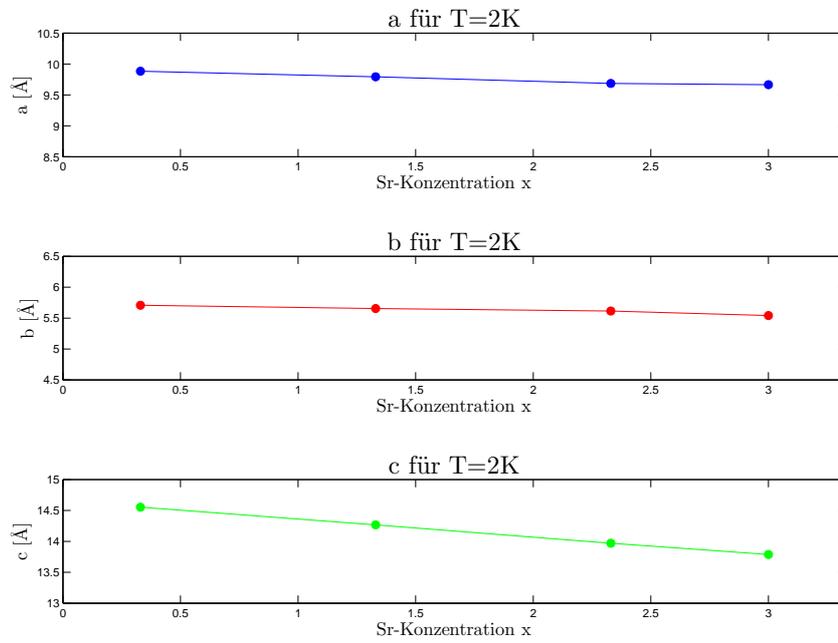


Abbildung A.15.: Gitterparameter a, b, c der Einheitszelle für $T = 2K$, C2/c.

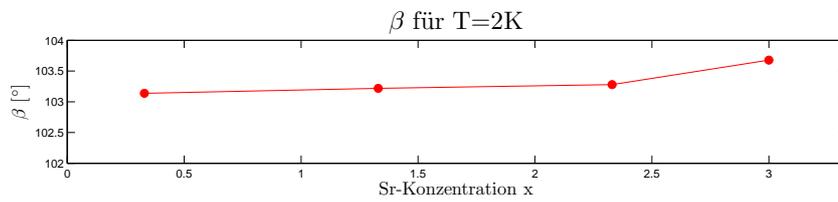


Abbildung A.16.: Winkel β der Einheitszelle für $T = 2K$, C2/c.

B. Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Andreas Schilling, dass ich meine Bachelorarbeit in seiner Gruppe absolvieren konnte. Besonderer Dank geht an meinen Betreuer Henrik Grundmann für seine Unterstützung, die zahlreichen Erklärungen und tatkräftige Mitarbeit während meiner Bachelorarbeit. Ausserdem danke ich Stefan Siegrist von der Universität Zürich sowie Ekaterina Pomjakushina vom Paul-Scherrer-Institut für ihre Hilfe im Labor. Für seine Unterstützung bei der Neutronendiffraktometrie am PSI danke ich Denis Sheptyakov, für die Hilfe bei der Datenauswertung bedanke ich mich bei Fabian von Rohr aus der Gruppe Schilling.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Grundmann, A. Schilling, C. A. Marjerrison, H. A. Dabkowska, B. D. Gaulin, „Structure and Magnetic Interaction in the Solid Solution $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_2\text{O}_8$ “, *Materials Research Bulletin* 48, S. 3108-3111 (2013)
- [2] A. Schilling, H. Grundmann, R. Dell'Amore, „Experimental Tests for Macroscopic Phase Coherence in Magnetic-Quasiparticle Condensates of Insulating Spin Systems“, *Journal of Physics: Conference Series* 400, 032081 (2012)
- [3] A. Schilling, H. Grundmann, „On Josephson Effects in Insulating Spin Systems“, *Annals of Physics* 327, S. 2301-2309 (2012)
- [4] L. C. Chapon, C. Stock, P. G. Stock, P. G. Radaelli, C. Martin, „Orbital Ordering Promotes Weakly-Interacting $S=1/2$ Dimers in the Triangular Lattice Compound $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ “, <http://arxiv.org/abs/0807.0877> (2013)
- [5] Y. Singh, D. C. Johnston, „Singlet Ground State in the Spin-1/2 Dimer Compound $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ “, *The American Physical Society, Phys. Rev. Lett. B* 76, 012407 (2007)
- [6] M. Kofu, J.-H. Kim, S. Ji, S.-H. Lee, H. Ueda, Y. Qiu, H.-J. Kang, M. A. Green, Y. Ueda, „Weakly Coupled $s=1/2$ Quantum Spin Singlets in $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ “, *The American Physical Society, Phys. Rev. Lett.* 102, 037206 (2009)
- [7] M. Kofu, H. Ueda, H. Nojiri, Y. Oshima, T. Zenmoto, K. C. Rule, S. Gerischer, B. Lake, C. D. Batista, Y. Ueda, S.-H. Lee, „Magnetic-Field Induced Phase Transition in a Weakly Coupled $s=1/2$ Quantum Spin Dimer System $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ “, *The American Physical Society, Phys. Rev. Lett.* 102, 177204 (2009)
- [8] T. Nakajima, H. Mitamura, Y. Ueda, „Singlet Ground State and Magnetic Interactions in New Spin Dimer System $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ “, *Journal of the Physical Society of Japan* 75, 054706 (2006)
- [9] D. L. Quintero-Castro, B. Lake, E. M. Wheeler, A. T. M. N. Islam, T. Guidi, K. C. Rule, Z. Izaola, M. Russina, K. Kiefer, Y. Skourski, „Magnetic Excitations of the Gapped Quantum Spin Dimer Antiferromagnet $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ “ *The American Physical Society, Phys. Rev. B* 81, 014415 (2010)
- [10] A. A. Aczel, H. A. Dabkowska, P. R. Provencher, G. M. Luke, „Crystal Growth and Characterization of the New Spin Dimer System $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ “, *Journal of Crystal Growth* 310, S. 870-873 (2008)
- [11] A. A. Aczel, Y. Kohama, M. Jaime, K. Ninios, H. B. Chan, L. Balicas, H. A. Dabkowska, G. M. Luke, „Bose-Einstein Condensation of Triplons in $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ “, *The American Physical Society, Phys. Rev. B* 79, 100409 (2009)

- [12] D. Kamenskyi, J. Wosnitza, J. Krzystek, A. A. Aczel, H. A. Dabkowska, A. B. Dabkowski, G. M. Luke, S. A. Zvyagin, „High-Field ESR Studies of the Quantum Spin Dimer System $\text{Ba}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$ “, *Journal of Low Temperature Physics* 170, S. 231-235 (2013)
- [13] R. Dell’Amore, A. Schilling, K. Krämer, „U(1) Symmetry Breaking and Violated Axial Symmetry in TlCuCl_3 and Other Insulating Spin Systems“, *The American Physical Society, Phys. Rev. Lett. B* 79, 014438 (2009)
- [14] A. Rakhimov, S. Mardonov, E.Ya. Sherman, A. Schilling, „The Effects of Disorder in Dimerized Quantum Magnets in Mean Field Approximations“, *New Journal of Physics* 14, 113010 (2012)
- [15] J. F. Annett, „Supraleitung, Suprafluidität und Kondensate“, *Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 1. Auflage* (2011)
- [16] Satyendra Nath Bose, „Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese“ *Zeitschrift für Physik* 26, S. 178, Springer, Berlin/Heidelberg (1924)
- [17] Albert Einstein, „Quantentheorie des einatomigen idealen Gases – Zweite Abhandlung“ *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften, S. 3-10, Berlin* (1925)
- [18] M. Matsumoto, B. Normand, T. M. Rice, M. Sgrist, „Magnon Dispersion in the Field-Induced Magnetically Ordered Phase of TlCuCl_3 “, *The American Physical Society, Phys. Rev. Lett.* 89, 077203 (2002)
- [19] M. Jaime, V. F. Correa, N. Harrison, C. D. Batista, N. Kawashima, Y. Kazuma, G. A. Jorge, R. Stern, I. Heinmaa, S. A. Zvyagin, Y. Sasago, K. Uchinokura, „Magnetic Field Induced Condensation of Triplons in Han Purple Pigment $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ “, *The American Physical Society, Phys. Rev. Lett.* 93, 087203 (2004)
- [20] H.-T. Wang, Y. Wang, „Quantum Phase Transitions and Bose-Einstein Condensation of Magnons in Hexagonal Spin Systems“, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19, 386227 (2007)
- [21] Ch. Rüegg, N. Cavadini, A. Furrer, H.-U. Güdel, K. Krämer, H. Mutka, A. Wildes, K. Habicht, P. Vorderwisch, „Bose-Einstein Condensation of the Triplet States in the Magnetic Insulator TlCuCl_3 “, *Nature* 423, S. 62-65 (2003)
- [22] T. Nikuni, M. Oshikawa, A. Oosawa, H. Tanaka, „Bose-Einstein Condensation of Dilute Magnons in TlCuCl_3 “, *The American Physical Society, Phys. Rev. Lett.* 84, 5868 (2000)
- [23] N. Cavadini, G. Heigold, W. Henggeler, A. Furrer, H.-U. Güdel, K. Krämer, H. Mutka, „Magnetic Excitations in the Quantum Spin System TlCuCl_3 “, *The American Physical Society, Phys. Rev. Lett. B* 63, 172414 (2001)
- [24] A. Oosawa, T. Takamasu, K. Tatani, H. Abe, N. Tsujii, O. Suzuki, H. Tanaka, G. Kido, K. Kindo, „Field-induced Magnetic Ordering in the Quantum Spin

- System KCuCl_3 “, *The American Physical Society, Phys. Rev. Lett. B* 66, 104405 (2002)
- [25] V. S. Zapf, D. Zocco, B. R. Hansen, M. Jaime, N. Harrison, C. D. Batista, M. Kenzelmann, C. Niedermayer, A. Lacerda, A. Paduan-Filho, „Bose-Einstein Condensation of $S=1$ Nickel Spin Degrees of Freedom in $\text{NiCl}_2\text{-4SC(NH}_2)_2$ “, *The American Physical Society, Phys. Rev. Lett.* 96, 077204 (2006)
- [26] E. C. Samulon, Y. Kohama, R. D. McDonald, M. C. Shapiro, K. A. Al-Hassanieh, C. D. Batista, M. Jaime, I. R. Fisher, „Asymmetric Quintuplet Condensation in the Frustrated $S = 1$ Spin Dimer Compound $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ “, *The American Physical Society, Phys. Rev. Lett.* 103, 047202 (2009)
- [27] M. Uchida, H. Tanaka, M. Bartashevich, T. Goto, „Singlet Ground State and Magnetization Plateaus in $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ “, *Journal of the Physical Society of Japan* 70, S. 1790-1793 (2001)
- [28] Th. Giamarchi, Ch. Rüegg, O. Tchernyshyov, „Bose-Einstein Condensation in Magnetic Insulators“, *Nature Physics* 4, S. 198-204 (2008)
- [29] Ch. Bogda, „BEC of Magnons in Quantum Spin Systems“, *Masterseminar Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg* (2012)
- [30] Ch. Kittel, „Einführung in die Festkörperphysik“, *Oldenbourg Wissenschaftsverlag*, 14. Auflage (2005)
- [31] B. Bleaney, K. D. Bowers, „Anomalous Paramagnetism of Copper Acetate“, *Proceedings of the Royal Society A* 214, 1119, S. 451-465 (1952)
- [32] K. Kopitzki, P. Herzog, „Einführung in die Festkörperphysik“, *Teubner*, 4. Auflage (2004)
- [33] Department of Chemistry, Christopher Ingold Laboratories, London, <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst3/neutrons.htm>
- [34] http://sinq.web.psi.ch/sinq/instr/hrpt/img/HRPT_pom.gif
- [35] <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bragg-Brentano-Geometrie.jpg>
- [36] <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>