



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Physik Department (Lehrstuhl für Topologie korrelierter Systeme)

Suche nach topologisch nichttrivialen Eigenschaften stark korrelierter Materialien

Dipl.-Phys. Univ. Michael Wagner

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Ulrich Gerland

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Christian Pfeiderer, Ph.D.
2. Univ.-Prof. Dr. Alexander Holleitner

Die Dissertation wurde am 17.9.2014 an der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 19.11.2014 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Topologische Aspekte von Festkörpern	1
1.1.1	Nachweis topologisch nichttrivialer Eigenschaften	4
1.1.2	Vorschlag für technische Anwendungen	8
1.2	Spezielle Materialien	9
1.3	Gliederung dieser Arbeit	11
2	Experimentelle Methoden	15
2.1	Kristallzüchtung	15
2.2	Tiefemperaturapparaturen	16
2.3	Probenstab mit Vakuumdose	18
2.4	Auswertung der Transportdaten	22
2.5	Druckzellen	25
3	Tiefemperatur-Eigenschaften und Quantenkritikalität von Fe₂TiSn	31
3.1	Stand der Forschung	31
3.1.1	Heusler-Verbindungen	33
3.1.2	Suche nach neuen Quantenphasenübergängen	34
3.1.3	Phasenreine Fe ₂ TiSn Einkristalle	34
3.1.4	Magnetische Eigenschaften	36
3.1.5	Magnetische Eigenschaften unter Druck	38
3.1.6	Strukturuntersuchung mit Röntgendiffraktion	39
3.1.7	Elektrische Transporteigenschaften	41
3.1.8	Bandstrukturrechnung	43
3.2	Experimentelle Ergebnisse	44
3.2.1	Magnetische Eigenschaften	44
3.2.2	Magnetische Eigenschaften unter Druck	45
3.2.3	Strukturuntersuchung mit Neutronendiffraktion	46
3.2.4	Elektrische Transporteigenschaften	49
3.2.5	Elektrische Transporteigenschaften unter Druck	53
3.2.6	Diskussion der elektrischen Transporteigenschaften	57
3.3	Zusammenfassung	62

4	Elektrischer Transport von FeSi	63
4.1	Stand der Forschung	63
4.2	Experimentelle Ergebnisse	68
4.2.1	Magnetische Eigenschaften	68
4.2.2	Elektrische Transporteigenschaften	73
4.2.3	Zweibandmodell für die Hall-Leitfähigkeit	78
4.2.4	Diskussion der beiden Transportkanäle	83
4.3	Zusammenfassung	88
5	Druckabhängigkeit des Ferromagnetismus in HgCr₂Se₄	89
5.1	Motivation	89
5.1.1	Allgemeine Aspekte der Chromspinelle	89
5.1.2	Das Chromspinell HgCr ₂ Se ₄	92
5.2	Experimentelle Ergebnisse	94
5.2.1	Verwendete Proben	94
5.2.2	Magnetische Eigenschaften	94
5.2.3	Magnetische Eigenschaften unter Druck	97
5.2.4	Vergleich von HgCr ₂ Se ₄ mit EuO und EuS	99
5.2.5	Vergleich von hydrostatischem und chemischem Druck	99
5.3	Zusammenfassung	101
6	Helimagnetische Ordnung und Skyrmionengitter in Cu₂OSeO₃	103
6.1	Motivation	103
6.2	Experimentelle Ergebnisse	106
6.2.1	Magnetische Eigenschaften	106
6.2.2	Kleinwinkelneutronenstreuung	110
6.3	Zusammenfassung	112
7	Zusammenfassung	113
	Literaturverzeichnis	117

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Topologische Aspekte von Festkörpern

Die Topologie ist ein Teilgebiet der Mathematik, das sich mit den geometrischen Eigenschaften von Objekten beschäftigt. Zwei Objekte sind topologisch äquivalent oder homotop, wenn sie kontinuierlich d.h. durch elastische Deformation ineinander überführt werden können. Abbildung 1.1 zeigt zwei Objekte, die topologisch nicht äquivalent sind; das Loch in einem Donut kann nicht kontinuierlich aus einer Clementine geformt werden, ohne die Oberfläche der Clementine an mindestens einem Punkt zu zerstören.

Die Topologie einer Spinstruktur kann durch die Windungszahl charakterisiert werden. Die Windungszahl einer Spinstruktur kann unabhängig davon, ob die Spinstruktur im Real- oder Impulsraum existiert, bestimmt werden. Abbildung 1.2 (a) zeigt Beispiele für zweidimensionale Spinkonfigurationen entlang eines Pfades in zwei Dimensionen. Durch eine Abbildung der Spinstruktur in den Ordnungsparameterraum kann die Windungszahl der Spinstruktur bestimmt werden (siehe Teilbild (b)). Eine topologisch triviale Spinstruktur hat die Windungszahl 0, eine topologisch nichttriviale Spinstruktur hat eine von 0 verschiedene Windungszahl. Spinstrukturen mit gleicher Windungszahl sind topologisch äquivalent.

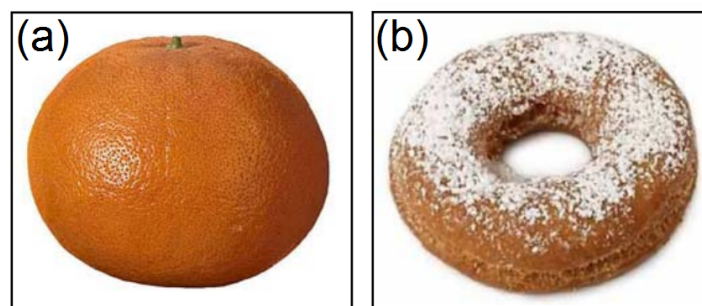


Abbildung 1.1: Eine Clementine und ein Donut haben eine unterschiedliche Topologie, da das Loch in einem Donut nicht kontinuierlich aus einer Clementine geformt werden kann, ohne die Oberfläche der Clementine zu zerstören. Abbildung aus [1].

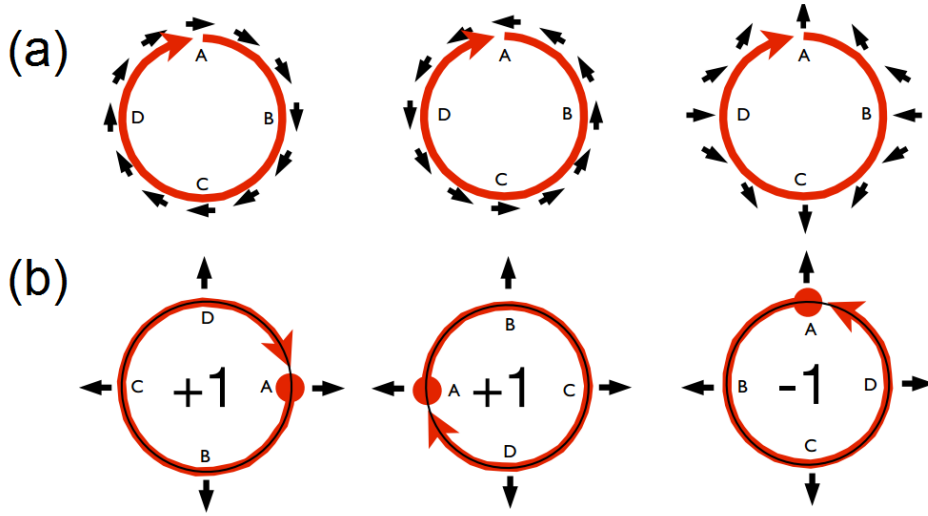


Abbildung 1.2: (a) Beispiele für zweidimensionale Spinkonfigurationen (b) Pfad im Ordnungsparameterraum um die Windungszahl der Spinkonfigurationen aus Teilbild (a) zu bestimmen. Abbildung aus [2].

Die Windungszahl γ einer zweidimensionalen Spinkonfiguration entlang eines geschlossenen Pfades Γ wird folgendermaßen berechnet:

$$\gamma = \frac{1}{2\pi} \oint_{\Gamma} \nabla\varphi \cdot d\mathbf{l} \quad (1.1)$$

Dabei wird die Orientierung der Spins mit dem Winkel φ parametrisiert und es gilt $\nabla\varphi < 0$ für eine Rotation nach links und $\nabla\varphi > 0$ für eine Rotation nach rechts. Die Windungszahl W einer dreidimensionalen Spinkonfiguration in der xy -Ebene wird folgendermaßen berechnet:

$$W = \frac{1}{4\pi} \int dx dy \hat{M} \cdot (\partial_x \hat{M} \times \partial_y \hat{M}) \quad (1.2)$$

Dabei ist \hat{M} die normierte Magnetisierung.

Ein Beispiel für eine topologisch nichttriviale Spinstruktur im Realraum ist das Skyrmion, ein magnetischer Spinwirbel (siehe Abbildung 1.3 (a)). Ein Skyrmion bzw. Anti-Skyrmion ist durch die Windungszahl $+1$ bzw. -1 charakterisiert. Die Fermifläche an der Oberfläche eines topologischen Isolators weist eine topologisch nichttriviale Spinstruktur im Impulsraum auf, die ebenfalls ein Skyrmion darstellt (siehe Abbildung 1.3 (b)). Die Spinstruktur an der Oberfläche eines topologischen Isolators ist durch die Windungszahl $+1$ charakterisiert.

Eine topologisch nichttriviale Spinstruktur im Impulsraum ist durch eine Betrachtung der Parität des Valenz- und Leitungsbandes erkennbar [5]. Ein Energieband hat eine positive Parität, wenn die Wellenfunktion inversionssymmetrisch ist. Ein Energieband hat eine negative Parität, wenn die Wellenfunktion bei einer Inversion das Vorzeichen ändert. Abbildung 1.4 zeigt schematisch die Bandstruktur eines Isolators, eines topologischen Isolators und eines Weyl Halbmetalls. An einer Grenzfläche zwischen zwei Bereichen, deren

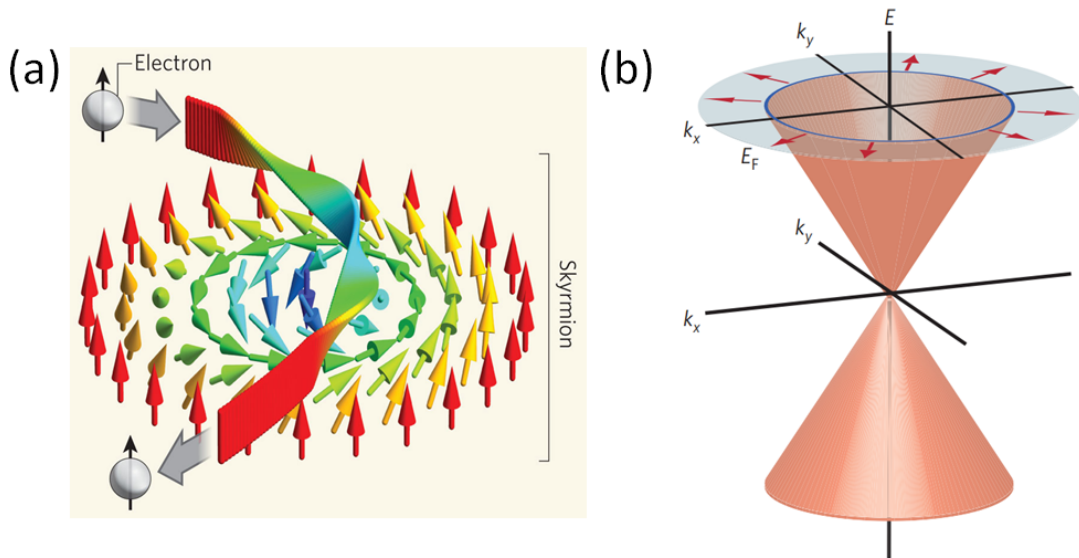


Abbildung 1.3: Topologisch nichttriviale Spinstrukturen im Real- und Impulsraum. (a) Skymion im Realraum (b) Schematische Bandstruktur an der Oberfläche des topologischen Isolators Bi_2Se_3 . Der Spin der Elektronen ist durch rote Pfeile dargestellt. Abbildungen aus [3, 4].

Bänder eine unterschiedliche Parität aufweisen, gibt es einen topologischen Phasenübergang mit topologisch nichttrivialer Spinstruktur (siehe Abbildung 1.5) [5].

Bei einem normalen Isolator (NI) wie dem Vakuum liegt das Fermi-niveau zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband. Die Parität des Leitungsbandes ist positiv, die Parität des Valenzbandes ist negativ. Isolatoren mit einer Energielücke von $E_g < 4\text{ eV}$ werden üblicherweise als Halbleiter bezeichnet.

Ein topologischer Isolator (TI) entspricht einem normalen Isolator mit dem Unterschied, dass die Parität der Bänder invertiert ist. Bei einem TI hat das Leitungsband über die gesamte Brillouin-Zone negative Parität und das Valenzband positive Parität. Da die Parität des Valenz- und Leitungsbandes eines TI und eines NI unterschiedlich ist, gibt es an der Grenzfläche zwischen einem TI und einem NI einen topologischen Phasenübergang (siehe Abbildung 1.5 (a)) [5]. Der topologische Phasenübergang führt zu einem Randzustand mit sich überkreuzenden Bändern an der Oberfläche des TI [1, 6]. Üblicherweise kann die Bandstruktur im Inneren eines TI in der Nähe des Fermi-niveaus aufgrund von Symmetrieargumenten mit einem 3D Dirac-Modell beschrieben werden [6]. Nach dem Dirac-Modell weist der Randzustand eine lineare Dispersion auf und wird Dirac-Kegel genannt.

Ein Weyl Halbmetall hat eine zu einem TI ähnliche Bandstruktur mit Bandinversion, mit dem Unterschied, dass sich die Bänder in einem Weyl Halbmetall überlappen [7]. In einem Weyl Halbmetall erstreckt sich die Bandinversion nicht über die gesamte Brillouin-Zone. Der Bereich mit invertierter Bandstruktur ist vom Bereich mit normaler Bandstruktur durch einen topologischen Phasenübergang getrennt. Der topologische Phasenübergang befindet sich dabei im Inneren des Weyl Halbmetalls (siehe Abbildung 1.5 (b)).

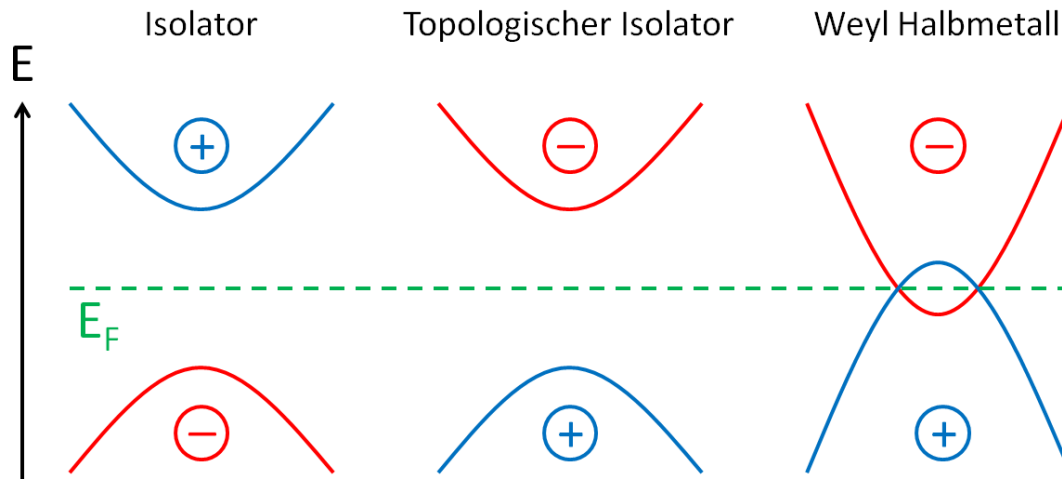


Abbildung 1.4: Schematische Bandstruktur eines Isolators, eines topologischen Isolators und eines Weyl Halbmetalls. Ein Band mit einer positiven Parität ist blau, ein Band mit einer negativen Parität ist rot eingezeichnet. Das Fermi-Niveau E_F ist als grüne Linie dargestellt.

Am topologischen Phasenübergang überkreuzen sich die Bänder an den Weyl Knoten, die jeweils paarweise auftreten [8]. Die Weyl Knoten sind über den Bereich mit invertierter Bandstruktur durch Randzustände, die sogenannten Fermi Bögen miteinander verbunden.

1.1.1 Nachweis topologisch nichttrivialer Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden Messmethoden diskutiert, durch die topologisch nichttriviale Spinstrukturen realer Materialien nachgewiesen werden können. Eine Spinstruktur im Realraum kann durch ein Lorentz Transmissionselektronenmikroskop oder durch ein spinsensitives Rastertunnelmikroskop direkt beobachtet werden. Eine Spinstruktur im Impulsraum kann mit spinsensitiver und winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (angle-resolved photoelectron spectroscopy, ARPES) nachgewiesen werden. Anschließend kann mit der Windungszahl die Topologie der Spinstruktur bestimmt werden. Bisher ist es gelungen, topologische Isolatoren und Materialien mit Skyrmionen eindeutig zu identifizieren.

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 und dazu verwandte Materialien sind topologische Isolatoren [6, 9, 10]. Ein TI ist am deutlichsten über den Dirac-Kegel an der Probenoberfläche erkennbar. Der Dirac-Kegel kann direkt durch eine Messung der Bandstruktur oder indirekt durch einen elektrischen Transportkanal an der Probenoberfläche nachgewiesen werden [11, 12]. Abbildung 1.6 zeigt die mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie gemessene Bandstruktur von Bi_2Se_3 . Der Dirac-Kegel mit linearer Dispersion an der Probenoberfläche ist deutlich erkennbar. Qu *et al.* haben dagegen die elektrischen Transporteigenschaften von Bi_2Te_3 berichtet [12]. Abbildung 1.7 (a) zeigt die Hall-Leitfähigkeit von Bi_2Te_3 bei $T = 0.3 \text{ K}$ als Funktion des Magnetfeldes zusammen mit einem Fit nach einem Zweibandmodell. Die Hall-Leitfähigkeit wird mit einem Zweibandmodell gefittet,

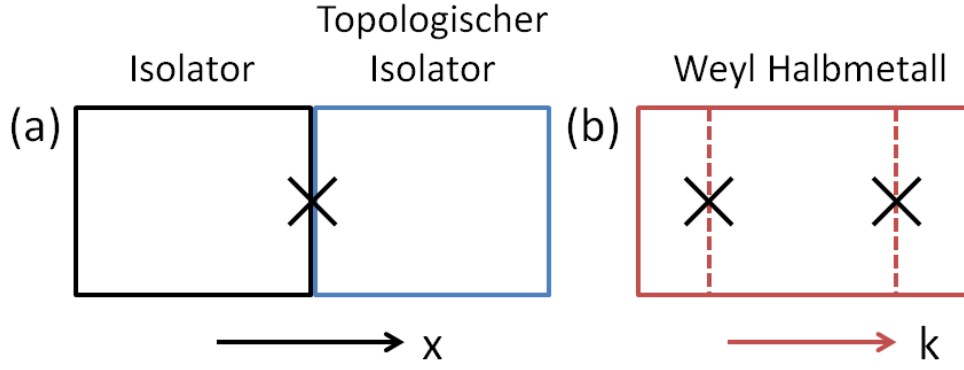


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung des topologischen Phasenübergangs als schwarzes Kreuz (a) an der Grenzfläche zwischen einem normalen (NI) und einem topologischen Isolator (TI) (b) im Inneren eines Weyl Halbmetalls. An der NI-TI Grenzfläche ist der topologische Phasenübergang im Realraum, im Inneren eines Weyl Halbmetalls im Impulsraum lokalisierbar.

da die untersuchte Probe zusätzlich zum Transportkanal an der Probenoberfläche einen Transportkanal im Probeninneren aufweist:

$$\sigma_{xy} = \sigma_{xy}^b + G_{xy}/t \quad (1.3)$$

Dabei ist σ_{xy}^b die Hall-Leitfähigkeit des Transportkanals im Probeninneren, G_{xy} die Hall-Leitfähigkeit des Transportkanals an der Probenoberfläche und t die Proben Dicke. Die beiden Transportkanäle werden jeweils mit einem Drude-Modell beschrieben:

$$\sigma_{xy}^b = n_b e \mu_b \frac{\mu_b B}{1 + (\mu_b B)^2} \quad (1.4)$$

$$G_{xy} = n_s e \mu_s \frac{\mu_s B}{1 + (\mu_s B)^2} \quad (1.5)$$

Dabei ist n_b die Ladungsträgerkonzentration im Probeninneren, n_s eine 2D Ladungsträgerkonzentration an der Probenoberfläche und μ_b bzw. μ_s die Beweglichkeit der Ladungsträger im Probeninneren bzw. an der Probenoberfläche. Abbildung 1.7 (b) zeigt die gefittete Hall-Leitfähigkeit der einzelnen Transportkanäle, die zusammen die gefittete Hall-Leitfähigkeit in Teilbild (a) ergeben. Zusätzlich ist in Teilbild (b) die Hall-Leitfähigkeit abzüglich der gefitteten Hall-Leitfähigkeit des Transportkanals im Probeninneren gezeigt. Als Fitparameter erhalten Qu *et al.* Ladungsträgerkonzentrationen von $n_b = 6.9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $n_s = 2.6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [12]. Die Beweglichkeit der Ladungsträger beträgt $\mu_b = 860 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\mu_s = 9000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ im jeweiligen Transportkanal. Die hohe Beweglichkeit der Ladungsträger an der Probenoberfläche wird durch Quantenoszillationen bestätigt.

Als Kandidaten für ein Weyl Halbmetall werden HgCr_2Se_4 , Na_3Bi und Cd_3As_2 diskutiert [7, 13, 14]. Ein Weyl Halbmetall kann spektroskopisch durch die Fermi Bögen oder durch eine anomale Hall-Leitfähigkeit ohne Magnetfeld identifiziert werden. Abbildung

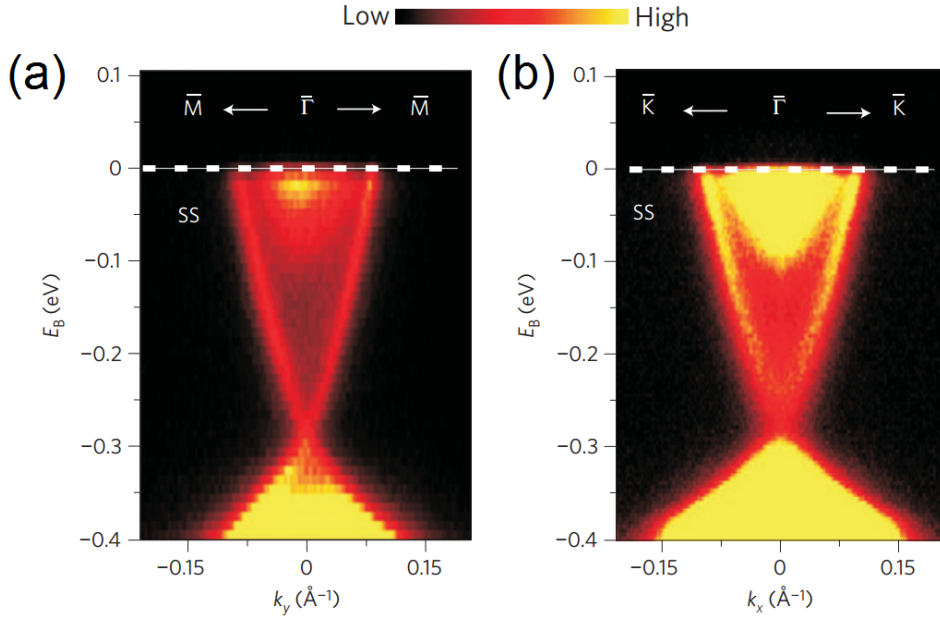


Abbildung 1.6: Mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie gemessene Bandstruktur des topologischen Isolators Bi_2Se_3 . Der Dirac-Kegel mit linearer Dispersion an der Oberfläche von Bi_2Se_3 ist deutlich zu erkennen. Abbildung aus [11].

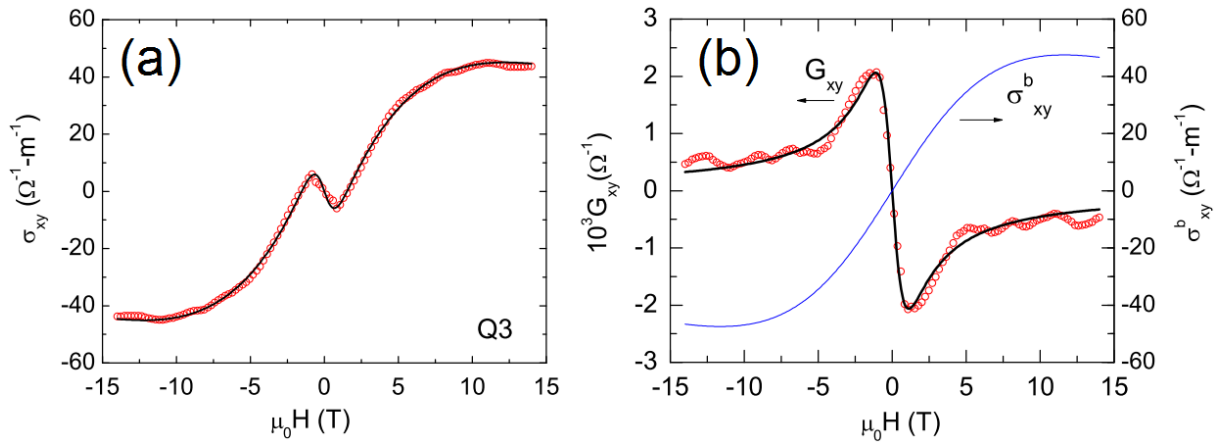


Abbildung 1.7: (a) Hall-Leitfähigkeit des topologischen Isolators Bi_2Te_3 bei $T = 0.3\text{ K}$ als Funktion des Magnetfeldes. Die Messdaten sind als rote Kreise, der Fit nach einem Zweibandmodell ist mit einer schwarzen Linie dargestellt. (b) Gefittete Hall-Leitfähigkeit des Transportkanals im Probeninneren (blaue Linie) und an der Probenoberfläche (schwarze Linie). Hall-Leitfähigkeit abzüglich der gefitteten Hall-Leitfähigkeit des Transportkanals im Probeninneren (rote Kreise). Abbildung aus [12].

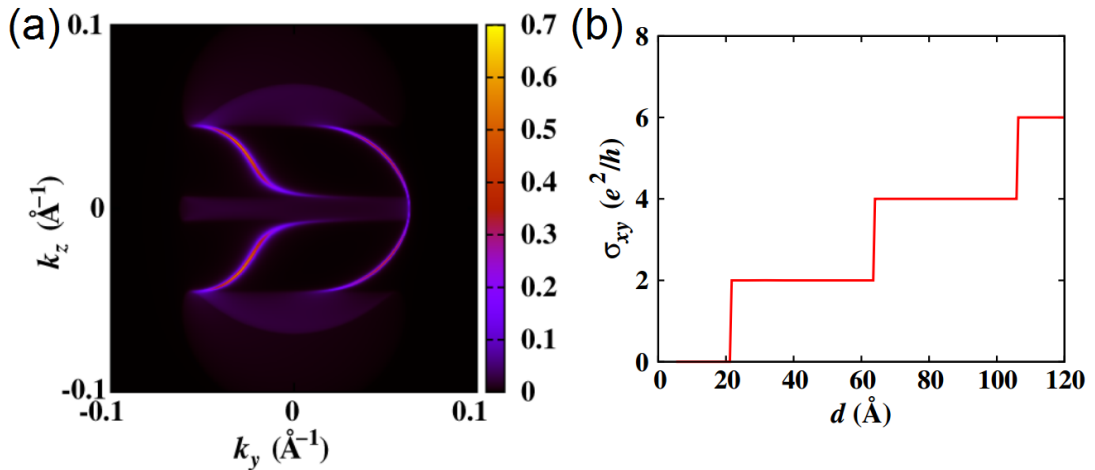


Abbildung 1.8: Berechnete Eigenschaften von HgCr_2Se_4 (a) Fermi Bögen an der Probenoberfläche, (b) anomale Hall-Leitfähigkeit ohne Magnetfeld als Funktion der Probendicke. Abbildungen aus [7].

1.8 (a) zeigt eine Berechnung der Fermi Bögen an der Oberfläche von HgCr_2Se_4 [7]. Die Fermi Bögen sollten an Proben mit sehr sauberen Oberflächen mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie direkt nachweisbar sein. Abbildung 1.8 (b) zeigt die berechnete anomale Hall-Leitfähigkeit ohne Magnetfeld von HgCr_2Se_4 als Funktion der Probendicke [7]. In einem dünnen Film sind die Energiebänder in Sub-Bänder aufgespalten, deren Energieniveaus abhängig von der Filmdicke sind. In einem sehr dünnen Film eines Weyl Halbmetalls ist die Bandinversion aller Sub-Bänder durch die Geometrie aufgehoben. Mit steigender Filmdicke wird die Bandinversion in den einzelnen Sub-Bändern wiederhergestellt. Pro Sub-Band mit Bandinversion steigt die anomale Hall-Leitfähigkeit ohne Magnetfeld um $\sigma_{xy} = 2e^2/h$ [8].

Ein Skyrmionengitter, eine topologisch nichttriviale Spinstruktur im Realraum, wurde bisher in einem kleinen Temperatur- und Feldbereich von MnSi , FeGe , $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ und Cu_2OSeO_3 Volumenproben identifiziert [15, 17–22]. Die genannten Materialien weisen eine helikale magnetische Ordnung auf, die durch eine Hierarchie von drei Energieskalen entsteht. Durch eine ferro- bzw. ferrimagnetische und eine Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung als stärkste und zweitstärkste Energieskala entsteht eine helikale Modulation. Die Ausbreitungsrichtung der Helix ist durch eine magnetische Anisotropie bestimmt, der dritten Energieskala. Im magnetisch geordneten Bereich besteht das Phasendiagramm aus einer helikalen, einer konischen und einer feldpolarisierten Phase. In einem kleinen Temperatur- und Feldbereich knapp unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur ist das Skyrmionengitter energetisch bevorzugt. Das Skyrmionengitter wurde zuerst mit Kleinwinkelneutronenstreuung und dem topologischen Hall-Effekt nachgewiesen [15, 16]. Abbildung 1.9 (a) zeigt das charakteristische sechszählige Streubild in der Skyrmionengitterphase von MnSi . Als Nachweis für die nichttrivialen topologischen Eigenschaften wurden Messungen des Hall-Widerstandes durchgeführt. Hierbei tritt ein zusätzlicher Beitrag auf, der topologische Hall-Effekt (siehe Abbildung 1.9 (b)). Bewegt sich ein Elektron in-

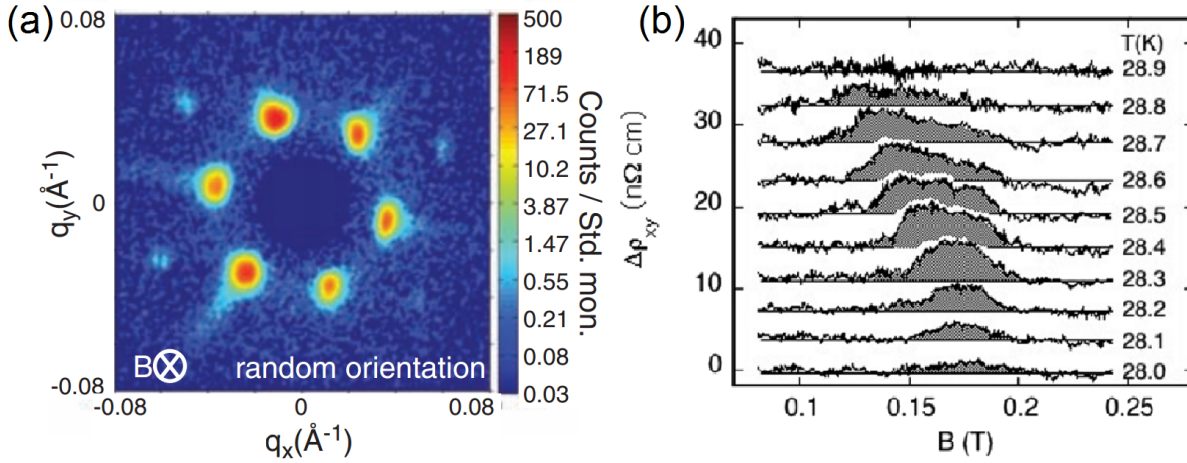


Abbildung 1.9: (a) Charakteristisches Neutronenstreubild in der Skyrmionengitterphase von MnSi. (b) Topologischer Beitrag zum Hall-Widerstand von MnSi innerhalb der Skyrmionengitterphase. Abbildungen aus [15, 16].

nerhalb der Skyrmionengitterphase, sammelt es aufgrund der lokalen Magnetisierung eine quantenmechanische Berry-Phase auf. Die zusätzliche Phase führt zu einem topologischen Beitrag zum Hall-Widerstand. Mittlerweile wurden Skyrmionen in chiralen Magneten auch mit weiteren Messmethoden wie Lorentz Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen [17, 18, 22].

1.1.2 Vorschlag für technische Anwendungen

Die neuartigen Eigenschaften topologisch nichttrivialer Materialien sind für die Grundlagenforschung interessant, eignen sich möglicherweise aber auch für neue technologische Anwendungen. So weisen topologische Isolatoren den topologischen magnetoelektrischen Effekt auf, der durch einen ungewöhnlichen Term im Hamiltonian eines TI, proportional zu $E \cdot B$ erzeugt wird [1, 4]. Aufgrund dieses Terms induziert ein elektrisches Feld E eine Magnetisierung, und ein Magnetfeld B eine elektrische Polarisation. Es ist jedoch schwierig, den topologischen magnetoelektrischen Effekt für eine Anwendung zu nutzen, da ein TI durch die metallische Oberfläche kurzgeschlossen ist und die Ladungsträger an der Oberfläche ein elektrisches Feld oder eine Polarisation ausgleichen [10]. Als weiteres Beispiel entsteht nach Fu und Kane an der Grenzfläche zwischen einem TI und einem Supraleiter ein 2D topologischer Supraleiter, der Majorana Fermionen als niedrigliegende Anregungen aufweist [23]. Majorana Fermionen sind exotische Teilchen ohne Ladung und Masse, die ihre eigenen Antiteilchen sind. Möglicherweise können aus Majorana Fermionen die Grundbausteine eines Quantencomputers, sogenannte Qubits, hergestellt werden [24, 25].

Skyrmionen als neue Form magnetischer Ordnung im Realraum eignen sich möglicherweise für ultradichte magnetische Datenspeicher [26]. Für einen effizienten Datenspeicher werden kleine und leicht bewegliche Skyrmionen benötigt. Die Größe eines Skyrmions ist durch das Verhältnis der ferromagnetischen zur Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung bestimmt. In Volumenmaterialien ist das Verhältnis der beiden Wechselwirkungen und

somit die Größe der Skyrmionen nicht veränderbar. In dünnen Filmen kann das Verhältnis der beiden Wechselwirkungen manipuliert werden, wodurch im Prinzip Skyrmionen mit wenigen Nanometern Durchmesser realisierbar sind. Die geringe Stromdichte von $j \approx 10^6 \text{ Am}^{-2}$, mit der Skyrmionen in Volumenproben bewegt werden können, ist für eine Anwendung sehr geeignet. Die Geschwindigkeit der Skyrmionen ist mit $v \approx 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$ für eine Anwendung jedoch zu gering [27, 28]. Fert *et al.* berechnen, dass Skyrmionen in dünnen Streifen mit viel höheren Geschwindigkeiten von $v \approx 10 - 100 \text{ ms}^{-1}$ ab einer im Vergleich zu Volumenproben etwas erhöhten Stromdichte bewegt werden können [26]. Dies würde das Schreiben von magnetischen Informationen mittels kleiner elektrischer Ströme erlauben.

1.2 Spezielle Materialien

In diesem Abschnitt werden spezielle Materialien diskutiert, die zu den in dieser Arbeit untersuchten Materialien ähnliche Eigenschaften aufweisen. Es werden die elektrischen Transporteigenschaften von konventionellen Halbleitern und von topologischen Isolatoren zusammengefasst. Außerdem werden der topologische Kondoisolator SmB_6 und Materialien mit linearem Magnetwiderstand vorgestellt.

Konventioneller Halbleiter

Die Ladungsträgerkonzentration eines Halbleiters kann durch Dotierung über mehrere Größenordnungen verändert werden. Mit abnehmender Temperatur frieren die Ladungsträger zunehmend aus, und der Halbleiter wird isolierender. Falls sich das Fermienergielevel in einem Verunreinigungsniveau befindet, kann ein Halbleiter bei tiefen Temperaturen einen metallischen Transportkanal aufweisen. Dazu muss das Verunreinigungsniveau das Mott-Kriterium $a_B \cdot n_c^{1/3} \geq 0.25$ erfüllen [29]. Dabei ist a_B der Bohr'sche Radius und n_c die Störstellenkonzentration des Halbleiters. Im Inneren eines Halbleiters kann es somit einen metallischen und verschiedene thermisch aktivierte Transportkanäle geben. Üblicherweise ist die Ladungsträgerkonzentration eines Halbleiters invers proportional zur Beweglichkeit der Ladungsträger, da Donatoren und Akzeptoren die Ladungsträgerkonzentration erhöhen und gleichzeitig als Störstellen auftreten, und dadurch die Beweglichkeit der Ladungsträger reduzieren.

An der Oberfläche eines Halbleiters kann aufgrund von extrinsischen oder intrinsischen Randzuständen innerhalb der Bandlücke ein Transportkanal entstehen. Abhängig von den Randzuständen befindet sich der Transportkanal in einer Ansammlungs-, Entleerungs- oder Inversionsschicht [30]. Die Anzahl und der Typ der Ladungsträger an einer Halbleiteroberfläche können dadurch von einem zur Oberfläche vergleichbaren Volumen im Probeninneren beliebig abweichen. Aufgrund von diffuser Streuung ist die Beweglichkeit der Ladungsträger an der Oberfläche eines Halbleiters μ_s jedoch kleiner als die Beweglichkeit der Ladungsträger im Inneren μ_b [31–34].

Topologischer Isolator

Die bisher bekannten topologischen Isolatoren weisen zusätzlich zum topologisch geschützten Transportkanal an der Probenoberfläche einen Transportkanal im Probeninneren auf [10, 12]. Dadurch ist es nicht möglich, ausschließlich die elektrischen Transporteigenschaften der Probenoberfläche zu bestimmen. Die Leitfähigkeit σ_{ges} kann jedoch mit einem Zweibandmodell in einen Beitrag von der Probenoberfläche σ_s und einen Beitrag vom Probeninneren σ_b aufgeteilt werden. Bei den bisher bekannten topologischen Isolatoren ist die Leitfähigkeit durch den Transportkanal im Probeninneren dominiert. In Bi_2Se_3 und Bi_2Te_3 beträgt der Anteil der Oberflächenleitfähigkeit zur Gesamtleitfähigkeit lediglich $\sigma_s/\sigma_{\text{ges}} \approx 0.3\%$ [12, 35–37]. In $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ beträgt der Anteil der Oberflächenleitfähigkeit zur Gesamtleitfähigkeit dagegen $\sigma_s/\sigma_{\text{ges}} \approx 6\%$ [38]. Bei einem TI ist der Transportkanal an der Probenoberfläche völlig unabhängig vom Transportkanal im Probeninneren. Insbesondere die Beweglichkeit der Ladungsträger an der Probenoberfläche μ_s ist nicht durch die Beweglichkeit der Ladungsträger im Probeninneren μ_b limitiert und kann mehr als das Hundertfache von μ_s betragen [12, 38, 39].

In einem Kondoisolator wie SmB_6 entstehen durch eine Hybridisierung von lokalisierten und itineranten Elektronen schwere Quasiteilchen. Das Fermienergielevel eines Kondoisolators befindet sich zwischen einem vollständig gefüllten und einem leeren Band dieser Quasiteilchen, die durch eine Energielücke von einigen 10 meV voneinander getrennt sind. Abgesehen von den starken elektronischen Korrelationen, die bei einem Kondoisolator erst zur Bildung einer Bandlücke führen, kann ein Kondoisolator wie ein normaler Isolator betrachtet werden (siehe Abbildung 1.4). Nach Berechnungen von Dzero *et al.* können Kondoisolatoren mit f-Elektronen wie normale Isolatoren hinsichtlich ihrer Topologie klassifiziert werden [40]. SmB_6 ist ein Kandidat für einen topologischen Kondoisolator (TKI), der wie ein TI einen durch die Topologie der Bandstruktur geschützten Transportkanal an der Probenoberfläche aufweist [41, 42]. In einem TKI kann das Zusammenspiel von topologisch nichttrivialen Zuständen mit starken Korrelationseffekten untersucht werden, durch das möglicherweise neuartige physikalische Phänomene entstehen.

Messungen der Bandstruktur von SmB_6 mit ARPES berichten Zustände innerhalb der Energielücke, die an der Probenoberfläche liegen [43–46]. Diese Zustände bilden bei tiefen Temperaturen einen metallischen Transportkanal, der unabhängig von der Behandlung der Oberfläche ist [47, 48]. Im Gegensatz zu den bisher bekannten TIs findet der elektrische Transport in SmB_6 bei tiefen Temperaturen ausschließlich an der Probenoberfläche statt [48]. Die Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit der Ladungsträger an der Probenoberfläche wurde noch nicht berichtet. Die experimentell ermittelte Bandstruktur und die elektrischen Transporteigenschaften von SmB_6 sind konsistent mit einem topologisch geschützten Zustand an der Probenoberfläche. Kürzlich haben Xu *et al.* die topologisch nichttriviale Spinstruktur an der Oberfläche von SmB_6 nachgewiesen und damit bestätigt, dass SmB_6 ein topologischer Kondoisolator ist [49].

Materialien mit linearem Magnetwiderstand

Ein linearer Magnetwiderstand ist ungewöhnlich und wird nur für wenige Materialien berichtet. Ein klassisches System mit Unordnung kann einen linearen Magnetwiderstand aufweisen, wenn der Strom durch die Unordnung nicht mehr parallel zur angelegten Span-

nung ist. In diesem System ist der Magnetwiderstand nicht durch die Beweglichkeit der Ladungsträger μ , sondern durch die Fluktuation der Beweglichkeit $\Delta\mu$ dominiert [50]. Der Magnetwiderstand ist dabei positiv. Ag_{2-x}Se ist ein Beispiel für ein klassisches, inhomogenes System, das einen linearen Magnetwiderstand aufweist [51]. Ein System im quantenmechanischen Grenzfall, in dem nur der letzte Landau-Zylinder von Ladungsträgern besetzt ist, zeigt ebenfalls einen linearen Magnetwiderstand [52, 53]. Der Magnetwiderstand ist dabei positiv. InSb ist ein Beispiel für ein System im quantenmechanischen Grenzfall, das einen linearen, ungesättigten Magnetwiderstand aufweist [54]. Ein weiteres Material, das einen linearen Magnetwiderstand aufweist ist polykristallines Graphit [55]. Der Magnetwiderstand entsteht dabei durch eine Überlagerung von diffuser Streuung an Korngrenzen und schwacher Lokalisierung. Abhängig von der Partikelgröße zeigt polykristallines Graphit einen positiven oder negativen Magnetwiderstand.

1.3 Gliederung dieser Arbeit

Nach der Einleitung werden in Kapitel 2 die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden beschrieben. In den Kapiteln 3 - 6 werden die Ergebnisse der Untersuchung von Fe_2TiSn , FeSi , HgCr_2Se_4 und Cu_2OSeO_3 vorgestellt und diskutiert. Ziel war es dabei der Frage nachzugehen, inwiefern diese Materialien topologisch nichttriviale Eigenschaften in der elektronischen Struktur bzw. der Spinstruktur aufweisen. Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung der Hauptergebnisse in Kapitel 7.

Fe_2TiSn

In Kapitel 3 werden Untersuchungen der Heusler-Verbindung Fe_2TiSn beschrieben. Ausgangspunkt war die Beobachtung, dass verschiedene phasenreine Fe_2TiSn Proben unterschiedliche magnetische Eigenschaften zeigen. Dabei ist das fluktuierende Moment proportional zur feldinduzierten Magnetisierung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften phasenreiner Fe_2TiSn Proben bestätigt. Mit Neutronendiffraktion wurden Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen der Fe/Sn Platzvertauschung und den magnetischen Eigenschaften gefunden. Dieser Zusammenhang lässt darauf schließen, dass eine defektfreie Fe_2TiSn Probe unmagnetisch ist, d.h. weder Curie-Weiss Verhalten noch eine Magnetisierung zeigt.

Die elektrischen Transporteigenschaften von Fe_2TiSn , die in ersten Messungen einige Besonderheiten zeigten, wurden im Rahmen dieser Arbeit überprüft und größtenteils bestätigt. Der Magnetwiderstand von Fe_2TiSn ist negativ, bei tiefen Temperaturen linear und zeigt unter Druck keine Änderung. Eine Beschreibung des Magnetwiderstandes mit den in der Literatur berichteten Modellen gelang dabei nicht. Der Hall-Widerstand als Funktion des Magnetfeldes zeigt einen anomalen Anstieg um $B = 0$, der unter Druck ausgeprägter wird. Zusätzlich zeigt der Hall-Widerstand unter Druck ein Minimum bei $B \approx 5 \text{ T}$. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Hall-Leitfähigkeit von Fe_2TiSn bei Raumdruck analog zum topologischen Isolator Bi_2Te_3 mit einem Drude-Modell mit zwei Transportkanälen beschrieben werden. Die beiden Transportkanäle befinden sich jedoch im Probeninneren, so dass Fe_2TiSn bei Raumdruck kein TI ist. Für eine Beschreibung der Hall-Leitfähigkeit unter Druck ist das Zweibandmodell nicht ausreichend. Berechnungen

der elektrischen Struktur legen nahe, dass Fe_2TiSn als Funktion der Gitterkonstante einen Übergang von einer normalen zu einer invertierten Bandstruktur aufweist. Möglicherweise zeigt Fe_2TiSn somit unter Druck einen topologisch geschützten Transportkanal an der Probenoberfläche.

FeSi

FeSi ist ein seit langem bekanntes Material, das einen isolierenden Zustand in Anwesenheit starker elektronischer Korrelationen aufweist. In Kapitel 4 dieser Arbeit wird der Einfluss von Verunreinigungen auf die elektrischen Transporteigenschaften von FeSi, insbesondere den Hall-Widerstand berichtet. Für diese Messungen wurden drei FeSi Einkristalle mit leicht unterschiedlicher Zusammensetzung gezüchtet. Anhand der magnetischen Eigenschaften konnten ferromagnetische Verunreinigungen nachgewiesen werden, die 0.01% freiem Eisen entsprechen. Für $T < 70$ K zeigte die Magnetisierung aller Proben einen unterschiedlich ausgeprägten Anstieg. Dabei konnte nicht unterschieden werden, ob dieser Anstieg extrinsisch durch Verunreinigungen oder intrinsisch ist.

In Übereinstimmung mit der Literatur zeigte der Widerstand der untersuchten FeSi Proben mit abnehmender Temperatur einen Anstieg wie ein Halbleiter mit einer Energielücke von $E_g = 60$ meV. Für $T < 100$ K war der Widerstand der verschiedenen Proben unterschiedlich und invers proportional zum Anstieg der Magnetisierung. Der Hall-Widerstand zeigte eine Stufe um $B = 0$ und war außerhalb dieser Stufe linear. Die Stufenhöhe war für verschiedene Proben um bis zu eine Größenordnung unterschiedlich und nahm für alle Proben als Funktion der Temperatur um mehrere Größenordnungen ab. Die Hall-Leitfähigkeit war dagegen für alle Proben vergleichbar groß und konnte mit einem Drude-Modell mit zwei Transportkanälen beschrieben werden. Die Fitparameter des Zweibandmodells waren dabei für alle Proben konsistent. Der erste Transportkanal kann durch die Betrachtung von einem Akzeptorniveau und einem Valenzband verstanden werden. Bei tiefen Temperaturen gibt es metallische Leitung im Akzeptorniveau, das das Mott-Kriterium erfüllt. Mit steigender Temperatur wird das Akzeptorniveau besetzt, und es gibt thermisch aktivierte Leitung im Valenzband. Der zweite Transportkanal ist metallisch und befindet sich vermutlich an der Probenoberfläche. Die Beweglichkeit der Ladungsträger im zweiten Transportkanal ist jedoch ungewöhnlich hoch. Die beiden Transportkanäle von FeSi sind dabei quantitativ konsistent zu den Transportkanälen des topologischen Isolators Bi_2Te_3 [12]. Möglicherweise zeigt FeSi somit einen topologisch geschützten Transportkanal an der Probenoberfläche.

In dieser Arbeit wurde für die Beschreibung der Hall-Leitfähigkeit von Fe_2TiSn und FeSi jeweils ein Drude-Modell mit zwei Transportkanälen verwendet. Der durch das Drude-Modell beschriebene Transportkanal kann sich dabei im Inneren oder an der Oberfläche der Probe befinden. Bei Fe_2TiSn wurden durch das Drude-Modell zwei Transportkanäle im Probeninneren beschrieben, bei FeSi je ein Transportkanal an der Probenoberfläche und im Probeninneren.

HgCr₂Se₄

In Kapitel 5 wird eine Untersuchung des Spinells HgCr_2Se_4 beschrieben. Die lokalen magnetischen Momente der Cr^{3+} -Ionen in HgCr_2Se_4 weisen sowohl eine ferromagnetische

als auch eine antiferromagnetische Wechselwirkung auf. Das Verhalten des Widerstandes ist sehr probenspezifisch, und es wird von metallischen bis isolierenden Proben berichtet [56–58]. Möglicherweise kann an HgCr_2Se_4 der bisher unverstandene Zusammenhang von einem Isolator-Metall Übergang mit dem Übergang von einem lokalisierten zu einem itineranten magnetischen System untersucht werden. Die Topologie der Bandstruktur von HgCr_2Se_4 entspricht nach einer Berechnung von Xu *et al.* der eines Weyl Halbmetalls [7]. Da der Widerstand von HgCr_2Se_4 sehr probenspezifisch ist, wurden in dieser Arbeit zunächst die magnetischen Eigenschaften bei Raumdruck und $p > 0$ untersucht.

Es wurde gezeigt, dass das magnetische Verhalten von HgCr_2Se_4 bei Raumdruck und unter Druck mit einem 3D Heisenberg Modell beschrieben werden kann. Dabei ändert sich der magnetische Grundzustand unter Druck nicht, im Gegensatz zur Curie-Temperatur T_C , die unter Druck abnimmt. Bei einem Vergleich mit Literaturwerten ergibt sich, dass eine Änderung der Gitterkonstante durch hydrostatischen Druck und durch chemischem Druck durch Substitution auf dem X-Platz auf T_C quantitativ den gleichen Einfluss hat. Chemischer Druck auf dem A-Platz hat einen größeren Einfluss auf T_C als chemischer Druck auf dem X-Platz oder hydrostatischer Druck. Die magnetischen Eigenschaften der untersuchten Proben zeigen keinen Zusammenhang mit dem Raumtemperaturwiderstand.

Cu_2OSeO_3

Das magnetische Phasendiagramm von Cu_2OSeO_3 weist eine Skyrmionengitterphase auf. In Kapitel 6 wird die erste Bestimmung des magnetischen Phasendiagramms von Cu_2OSeO_3 in Volumenproben berichtet [21]. Es wurde gezeigt, dass die Magnetisierung von Cu_2OSeO_3 Extrema aufweist, die auch in MnSi vorhanden sind. Mit einer zu MnSi analogen Interpretation der Extrema wurde das magnetische Phasendiagramm von Cu_2OSeO_3 erstellt. Mit Kleinwinkelneutronenstreuung wurde die magnetische Ordnung in den jeweiligen Phasen mikroskopisch identifiziert. Im magnetisch geordneten Bereich gibt es eine helikale, eine konische und eine feldpolarisierte Phase. Zusätzlich gibt es eine kleine Phasentasche mit Skyrmionengitter. Das magnetische Phasendiagramm von Cu_2OSeO_3 ist zum magnetischen Phasendiagramm von MnSi ähnlich, in dem zum ersten Mal ein Skyrmionengitter in einem chiralen Magneten nachgewiesen wurde.

Kapitel 2

Experimentelle Methoden

Für die Herstellung und die Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden verschiedene experimentelle Methoden verwendet. In diesem Kapitel werden zunächst die für die Züchtung der Fe_{1+x}Si Kristalle verwendeten Anlagen und Parameter zusammengefasst. Anschließend werden die für die Charakterisierung der Proben verwendeten Tieftemperaturapparaturen vorgestellt. Für die Bestimmung der elektrischen Transporteigenschaften der Fe_{1+x}Si Proben wurde ein speziell hierfür angefertigter Probenstab mit Vakuumdose verwendet. Danach wird die Auswertung des Widerstandes und des Hall-Widerstandes aus den gemessenen Spannungssignalen beschrieben. Am Ende dieses Kapitels wird der Aufbau der für diese Arbeit verwendeten Druckzellen zusammengefasst.

2.1 Kristallzüchtung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde je ein Einkristall der kongruent schmelzenden Verbindungen $\text{Fe}_{0.99}\text{Si}$ (OFZ 93) und $\text{Fe}_{1.01}\text{Si}$ (OFZ 94) hergestellt (siehe Abbildung 2.1). Es wurde zudem ein Einkristall der Verbindung HoCu gezüchtet, der im Rahmen der Diplomarbeit von Marein Rahn untersucht wurde [2]. Die Kristallzüchtung erfolgte durch induktives Schmelzen der Ausgangselemente im Tiegelgießstand und anschließender Einkristallzüchtung mittels optischem Zonenschmelzen im Spiegelofen, wie im Folgenden genauer beschrieben wird. Der Aufbau und die Funktionsweise der verwendeten Anlagen wird in den Doktorarbeiten von Andreas Neubauer und Andreas Bauer detailliert dargestellt [59, 60]. Die Züchtungsparameter orientieren sich an den von Ralf Korntner für die Herstellung des FeSi Einkristalls verwendeten Züchtungsparametern [61].

Zu Beginn jeder Züchtung wurden die jeweiligen Elemente für die gewünschte Zusammensetzung abgewogen. Als Ausgangselemente wurde 4N Fe von MaTecK, 6N Si von Alfa Aesar, 4N Ho von Smart Elements und 6N Cu von MaTecK verwendet. Die abgewogenen Ausgangselemente wurden im Tiegelgießstand (TGS) induktiv aufgeschmolzen. Verunreinigungen aus der Atmosphäre wurden durch ultrahochvakuum-kompatible Bedingungen, bei denen der TGS zuerst auf $p \approx 1 \cdot 10^{-7}$ mbar abgepumpt und anschließend mit 6N Argon auf $p \approx 1.4$ bar geflutet wurde, reduziert. Verunreinigungen aus dem Tiegel wurden durch einen wassergekühlten, kalten Hukin Tiegel stark minimiert. Im TGS wurden aus den Ausgangselementen homogene, polykristalline Stäbe mit einer Länge von einigen



Abbildung 2.1: Im Rahmen dieser Doktorarbeit hergestellte Einkristalle $\text{Fe}_{0,99}\text{Si}$ (OFZ 93) und $\text{Fe}_{1,01}\text{Si}$ (OFZ 94). Längenskala in Zentimeter.

Zentimetern und einem Durchmesser von 6 mm gegossen.

Je zwei polykristalline Stäbe wurden im Spiegelofen mittels optischem Zonenschmelzen zu einem Stab verschmolzen. Verunreinigungen wurden auch hier durch ultrahochvakuumkompatible Bedingungen vermieden, bei denen der Spiegelofen ausgeheizt und auf $p \approx 1 \cdot 10^{-8}$ mbar abgepumpt und anschließend mit 6N Argon auf $p \approx 2.0$ bar geflutet wurde. Die beiden Ausgangsstäbe rotierten während der Züchtung mit 6 Umdrehungen pro Minute gegensinnig. Zwischen den beiden Stäben wurde mittels vier 500 W Halogenlampen eine kleine Zone aufgeschmolzen. Die Leistung der Lampen betrug bei der Züchtung von OFZ 93 und OFZ 94 etwa 80%. Die verflüssigte Schmelzzone wurde mit einer Züchtungsgeschwindigkeit von 5 mm/h von unten nach oben durch den Stab bewegt.

Im Kristalllabor des Physik Departments wurde von Susanne Mayr mit Laue Röntgendiffraktion festgestellt, dass die mit optischer Zonenschmelze hergestellten Stäbe im mittleren Teil einkristallin sind. Abbildung 2.2 zeigt exemplarisch die mit Laue Röntgendiffraktion erhaltenen Streubilder der Vorder- und Rückseite von OFZ 93 an drei verschiedenen Positionen entlang der Wachstumsrichtung. Während das Streubild der Vorder- und Rückseite im polykristallinen Bereich unterschiedlich ist, sind die beiden Streubilder im einkristallinen Bereich identisch. Aus dem einkristallinen Bereich der Stäbe wurden von Susanne Mayr nach einem definierten Schnittmuster verschiedene Proben präpariert (siehe Abbildung 2.3).

2.2 Tieftemperaturapparaturen

Ein Überblick über die für diese Arbeit verwendeten Tieftemperaturapparaturen mit den jeweils zugänglichen Temperatur- und Feldbereichen ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

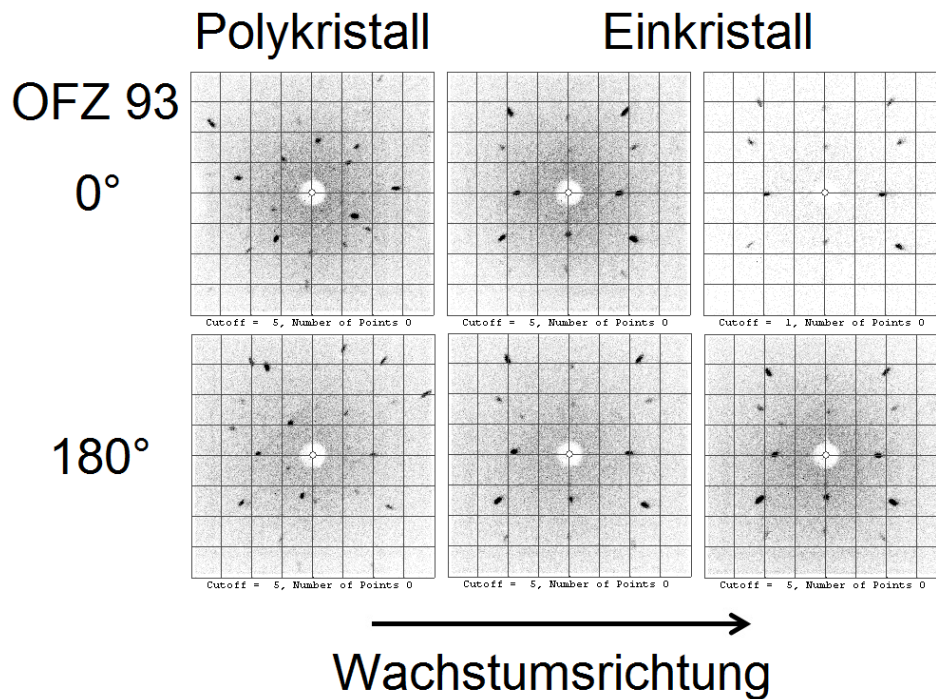


Abbildung 2.2: Laue Röntgendiffraktion der Vorder- und Rückseite von OFZ 93 an verschiedenen Stellen entlang der Wachstumsrichtung. Im einkristallinen Bereich ist das Streubild der Vorder- und Rückseite identisch.

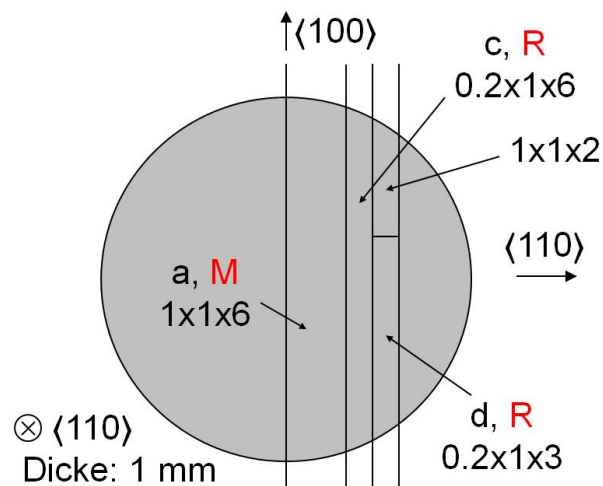


Abbildung 2.3: Schnittmuster für die Präparation der FeSi Proben. Die verschiedenen Proben (schwarze Buchstaben) sind entlang kristallographischer Richtungen orientiert und für unterschiedliche Messungen bestimmt (rote Buchstaben). Die Abmessungen der Proben sind in mm angegeben.

	Vibrations- magnetometer	Physical Properties Measurement System	Magnetkryostat
Hersteller	Oxford Instruments	Quantum Design	Oxford Instruments
Temperatur	$T = 2 - 300 \text{ K}$	$T = 1.8 - 400 \text{ K}$	$T = 1.5 - 300 \text{ K}$
Magnetfeld	$B_{\text{max}} = \pm 9 \text{ T}$	$B_{\text{max}} = \pm 14 \text{ T}$	$B_{\text{max}} = \pm 14 \text{ T}$
Messgrößen	Magnetisierung	Wechselfeld- suszeptibilität	Widerstand, Hall-Widerstand

Tabelle 2.1: Tieftemperaturapparaturen, die für die Messungen dieser Arbeit verwendet wurden.

Ein Vibrationsmagnetometer (engl. Vibrating Sample Magnetometer, VSM) von Oxford Instruments wurde zur Messung der Magnetisierung verwendet. Dabei oszilliert die Probe mit einer Frequenz von $f \approx 60 \text{ Hz}$ und einer Amplitude von wenigen Millimetern innerhalb eines Spulenpaares. Die im Spulenpaar induzierte Spannung wurde mit einem Stanford Research SR830 Lock-In Verstärker detektiert. Die Spannung wurde mit einer Nickel Referenzprobe kalibriert. Für die Bestimmung der Magnetisierung wurde das Leer-signal gemessen und abgezogen. Im VSM konnten Temperaturen von $T = 2 - 300 \text{ K}$ und Magnetfelder bis $B_{\text{max}} = \pm 9 \text{ T}$ eingestellt werden.

Ein Physical Properties Measurement System (PPMS) von Quantum Design wurde zur Messung der Wechselfeldsuszeptibilität χ verwendet. Die Wechselfeldsuszeptibilität wurde typischerweise bei einer Anregungsfrequenz von $f = 911 \text{ Hz}$ und einer Amplitude von $B = 1 \text{ mT}$ gemessen. Im PPMS konnten Temperaturen von $T = 1.8 - 400 \text{ K}$ und Magnetfelder bis $B_{\text{max}} = \pm 14 \text{ T}$ eingestellt werden.

Ein Magnetkryostat von Oxford Instruments wurde dafür verwendet, gleichzeitig den Widerstand und den Hall-Widerstand zu messen. Die Spannungssignale wurden jeweils mit einem Stanford Research SR830 Lock-In Verstärker detektiert. Die Anregungsspannung betrug bei allen Messungen $U = 5 \text{ V}$ bei einer Anregungsfrequenz von $f = 22.08 \text{ Hz}$. Für die Messungen an Fe_2TiSn wurden zusätzlich zwei Princeton Applied Research Modell 1900 Transformatoren bei einem Verstärkungsfaktor von 100 benutzt. Mit einem Vorwiderstand von $R = 1 \text{ k}\Omega$, der groß im Vergleich zum Probenwiderstand war, erhielt man einen Anregungsstrom von $I = 5 \text{ mA}$ durch die Fe_2TiSn Proben. Aufgrund des sehr hohen Widerstandes von FeSi bei tiefen Temperaturen wurde bei der Messung kein Transformator und ein Vorwiderstand von $R = 100 \text{ k}\Omega$ verwendet. Der Anregungsstrom durch die FeSi Proben betrug dadurch $I = 0.05 \text{ mA}$. Im Magnetkryostaten konnten Temperaturen von $T = 1.5 - 300 \text{ K}$ und Magnetfelder bis $B_{\text{max}} = \pm 14 \text{ T}$ eingestellt werden.

2.3 Probenstab mit Vakuumdose

Bei einer Messung von Fe_{1+x}Si mit dem am Magnetkryostaten üblicherweise verwendeten Probenstab war aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Effekt durch kleine Temperaturdrifts größer als durch das Magnetfeld. Für die Messung

der elektrischen Transporteigenschaften von Fe_{1+x}Si als Funktion des Magnetfeldes wurde deshalb im Rahmen der Diplomarbeit von Ralf Korntner ein Probenstab mit Vakuumdose konstruiert, der im Rahmen dieser Arbeit fertiggestellt und in Betrieb genommen wurde. Der Probenstab mit Vakuumdose wies durch eine schwache thermische Kopplung zwischen Probe und thermischem Bad eine deutlich verbesserte Temperaturstabilität von $\Delta T_{\text{stat}} \lesssim 2 \text{ mK}$ auf. Die Temperaturstabilität ist durch das Rauschen des Widerstandes des Probenthermometers limitiert. Mit diesem Probenstab konnten die elektrischen Transporteigenschaften von Fe_{1+x}Si als Funktion des Magnetfeldes erfolgreich bestimmt werden.

Abbildung 2.4 zeigt eine schematische Darstellung des Probenstabes mit Vakuumdose. Die Messleitungen werden innerhalb eines Edelstahlrohres an einer Drahtdurchführung mit Strahlungsschilden zur Probe geführt (a). Innerhalb einer abnehmbaren Edelstahldose (b) befindet sich der Probenaufbau. Ein Kupferwinkel (d), an den der Probenhalter (e) geschraubt wird, ist mit einem thermisch schlecht leitenden Kohlefaserstab (c) mit dem oberen Teil des Probenstabs verbunden. Die Edelstahldose wird mit einer Indiumdichtung heliumdicht verschlossen (f). Die Indiumdichtung wird mit einer Klemmvorrichtung (g) angepresst, die aufgrund der Abmessungen des Kryostaten an der Oberseite der Vakuumdose angebracht ist. Ein Kupferblock mit einem Strahlungsschild (h) dient als thermischer Ankerpunkt für den Probenstab. Die Messleitungen werden durch die Aussparung im Kupferblock in das Innere der Vakuumdose geführt. Abbildung 2.5 zeigt ein Foto des unteren Teils des Probenstabes, und vergrößerte Aufnahmen des thermischen Ankerpunktes und des Kupferwinkels.

Vor jeder Messung wurde die Vakuumdose mit einer Indiumdichtung verschlossen und bei Raumtemperatur auf $p \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ abgepumpt. Im Kryostaten wird der thermische Ankerpunkt von Heliumgas umströmt. Die thermische Kopplung zwischen der Probe und dem Ankerpunkt besteht aus dem Kohlefaserstab, den Messleitungen und einem $250 \mu\text{m}$ dicken Silberdraht. Diese thermische Kopplung ist hinreichend schwach, wodurch sich kleine Fluktuationen der Temperatur des Kryostaten auf die Temperatur der Probe im Inneren der Vakuumdose nur wenig auswirkten.

Mit der ursprünglichen Version des Probenstabes erreichte die Probe zunächst nur Temperaturen von $T \geq 15 \text{ K}$, da die Temperatur des thermischen Ankerpunktes größer war als die Basistemperatur des Kryostaten von 2 K . Aus diesem Grund wurde der thermische Ankerpunkt um 5 cm nach oben verlängert, um eine größere Fläche zu besitzen, und das Edelstahlrohr entsprechend gekürzt (siehe Abbildung 2.4 (a) und (h)). Zusätzlich wurde die ursprüngliche Verdrahtung mit Kupferleitungen durch eine Verdrahtung mit Messleitungen ersetzt, um den Wärmeeintrag zu reduzieren. Nach diesen Änderungen waren Probentemperaturen von $T \geq 2 \text{ K}$ möglich. Das Abkühlen der Probe von Raumtemperatur auf $T = 2 \text{ K}$ dauert aufgrund der schwachen thermischen Kopplung zwischen Kryostat und Probe etwa 20 Stunden. Ein konventioneller Probenstab erreicht diese Temperatur dagegen bereits nach wenigen Stunden.

Für eine Temperaturregelung innerhalb der Vakuumdose wird ein Cernox CX-1030-AA Thermometer und ein HBM Dehnmessstreifen LY13-6/120 als Heizer am Kupferwinkel angebracht (siehe Abbildung 2.4 (d)). Das Thermometer und der Heizer werden mit einem Lakeshore LS340 Temperaturkontroller gesteuert. Bei ausgeschaltetem Heizer ist die Temperatur der Probe im Vergleich zur Temperatur des Kryostaten leicht unterschiedlich. Die

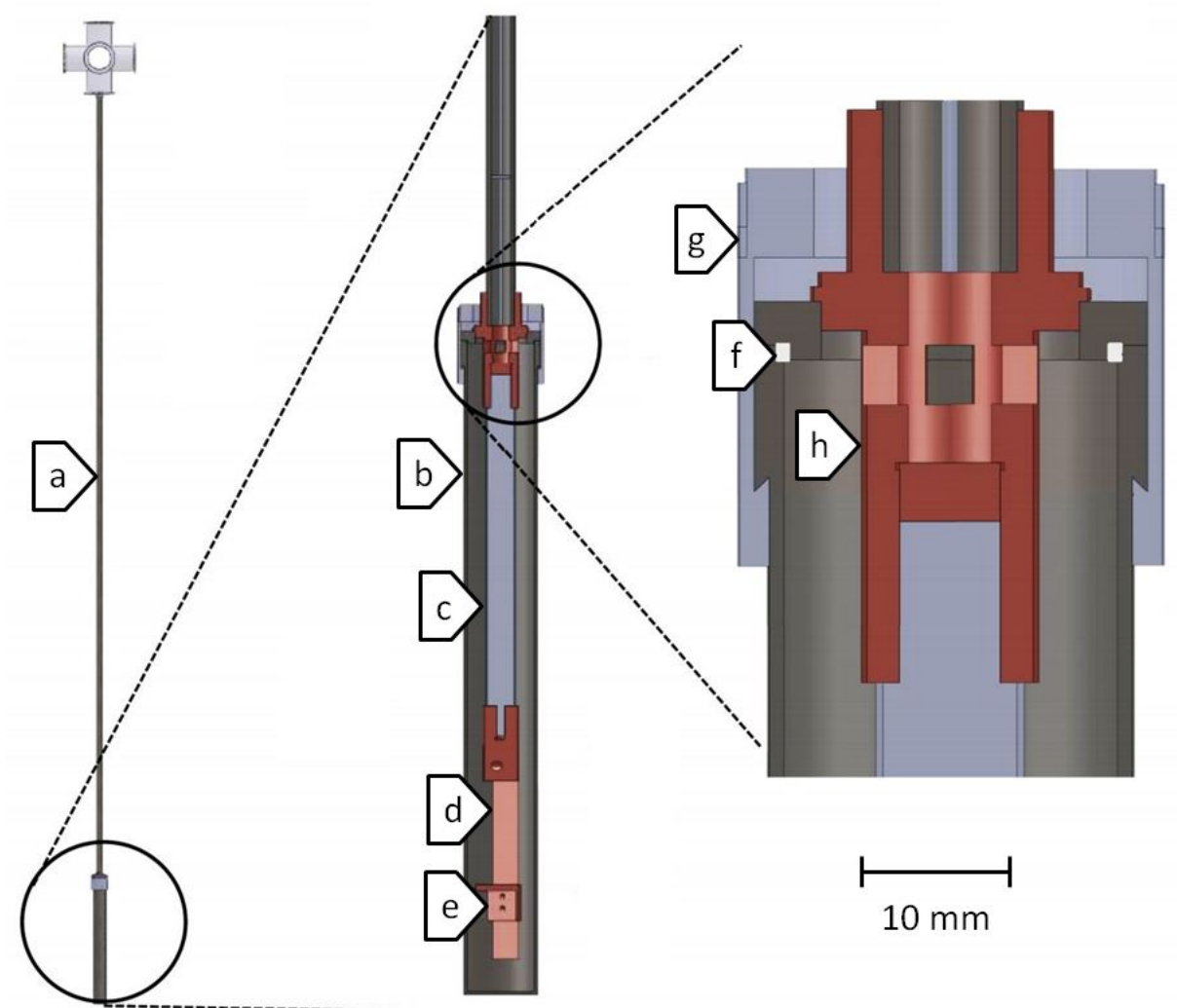


Abbildung 2.4: Probenstab mit Vakuumdose: (a) Edelstahlrohr mit Drahtdurchführung und Strahlungsschilden (b) Edelstahldose (c) Kohlefaserstab (d) Kupferwinkel (e) Probenhalter (f) Indiumdichtung (g) Klemmvorrichtung für die Indiumdichtung (h) Thermischer Ankerpunkt. Abbildung aus [61].

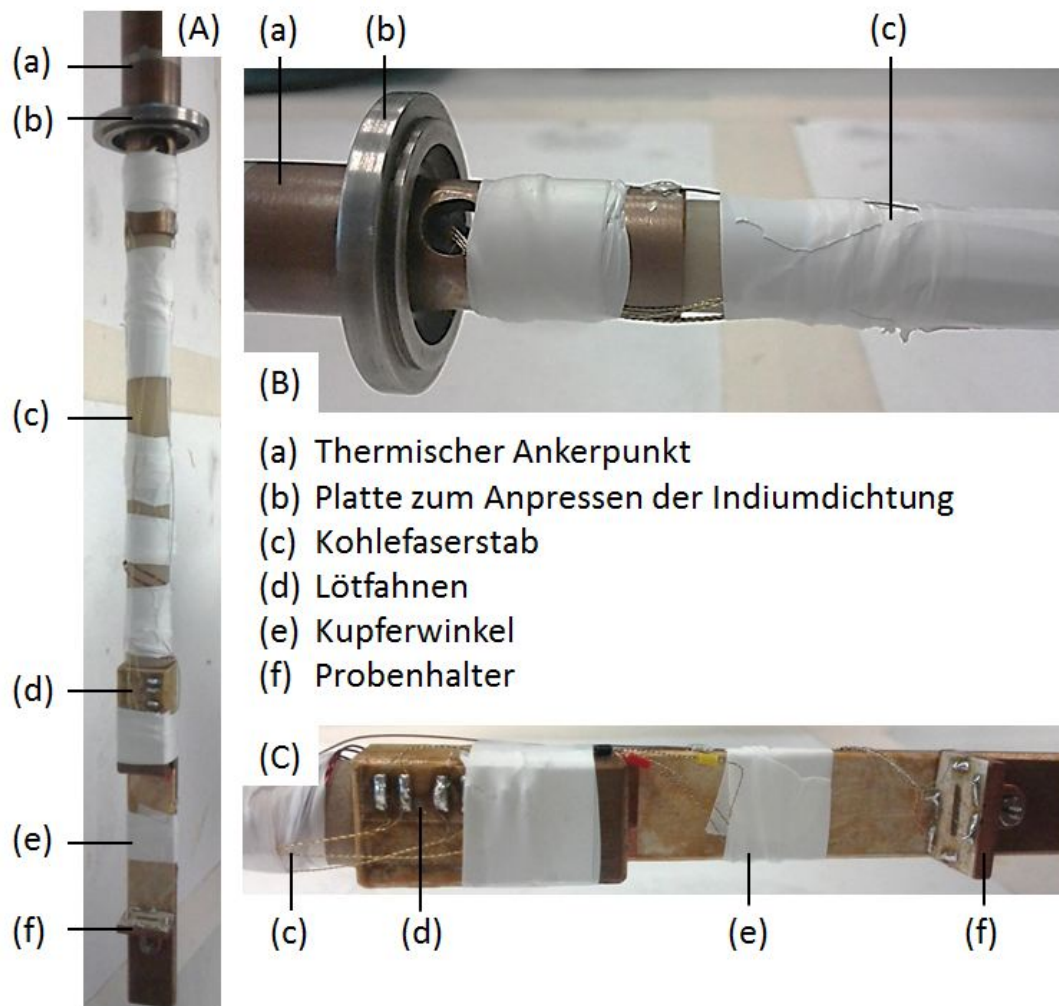


Abbildung 2.5: (A) Unterer Teil des Probenstabes mit Vakuumdose. Vergrößerte Aufnahme (B) des thermischen Ankerpunktes und (C) des Kupferwinkels. Die Messleitungen wurden an vielen Stellen mit Teflonband am Probenstab fixiert.

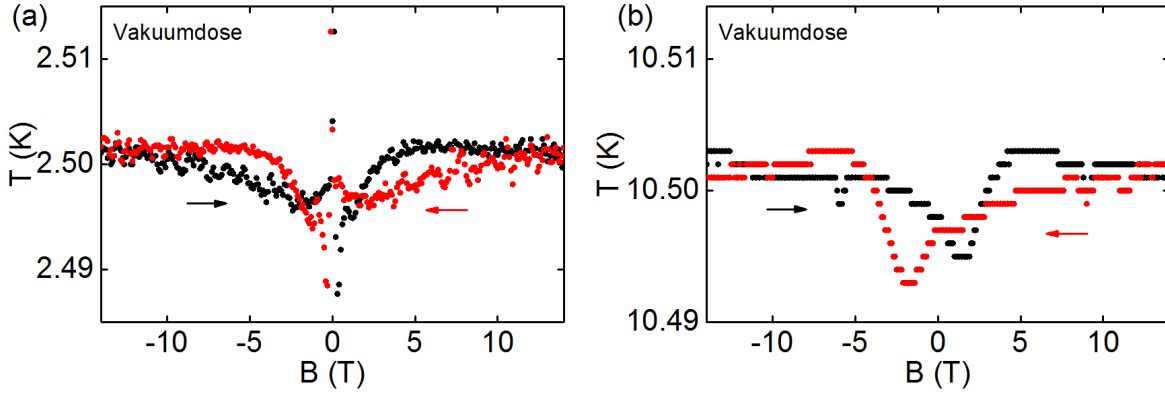


Abbildung 2.6: Temperatur einer Probe in der Vakuumdose bei steigendem (schwarz) bzw. fallendem (rot) Magnetfeld und nominell (a) $T = 2.5$ K bzw. (b) $T = 10.5$ K. Die Proben-temperatur weist einen statistischen Fehler von $\Delta T_{\text{stat}} \approx 2$ mK und einen systematischen Fehler von $\Delta T_{\text{sys}} \approx 10$ mK um $B = 0$ auf.

Differenz zwischen der Proben-temperatur und der Kryostatentemperatur muss aber sehr genau bekannt sein, damit der Heizer zur Temperaturregelung verwendet werden kann. Weicht die Temperaturdifferenz von der im Messprogramm eingestellten Temperaturdifferenz weit ab, ist der Heizer für eine Regelung nicht ausreichend bzw. ausgeschaltet und die Temperaturstabilität der Probe innerhalb der Vakuumdose erlaubte keine Messungen an FeSi. Die Temperaturstabilität der Vakuumdose wird auch durch Abschirmströme beeinflusst, die bei einer Änderung des Magnetfeldes auftreten. Um Einflüsse durch Abschirmströme zu minimieren, wurde bei jedem Feldwert einige Sekunden gewartet, bis Messwerte aufgezeichnet wurden.

Unter optimalen Bedingungen weist die Proben-temperatur im Inneren der Vakuumdose eine statistische Genauigkeit von $\Delta T_{\text{stat}} \approx 2$ mK auf (siehe Abbildung 2.6). Zusätzlich ist ein systematischer Fehler von $\Delta T_{\text{sys}} \approx 10$ mK um $B = 0$ vorhanden, der möglicherweise durch unterschiedliche Magnetwiderstände des Proben- und Regelthermometers erklärt werden kann. Die Temperaturstabilität von $\Delta T_{\text{stat}} = 2$ mK ist bei einer Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von $d\rho_{xx}/dT = 5\rho_{xx}(T_0)/K$ dafür ausreichend, $\rho_{xx}(T_0)$ bis auf 1% Genauigkeit zu bestimmen.

2.4 Auswertung der Transportdaten

Für eine Bestimmung der elektrischen Transporteigenschaften wurden die Proben in der in Abbildung 2.7 gezeigten Geometrie mit punktgeschweißten Kontakten versehen. Zur Kontaktierung wurden üblicherweise Golddrähte mit einer Dicke von $25 \mu\text{m}$ verwendet. Da die Kontakte nicht perfekt auf der Probe positioniert waren, entsprach der gemessene Längs- bzw. Querwiderstand nicht dem Widerstand bzw. dem Hall-Widerstand. Um den Widerstand ρ_{xx} bzw. den Hall-Widerstand ρ_{xy} zu erhalten, wurde der Längswiderstand

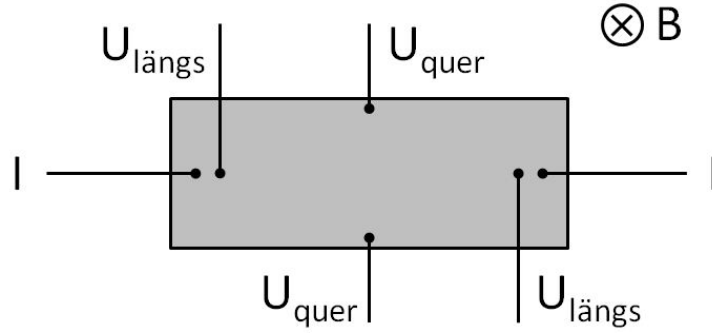


Abbildung 2.7: Probenkontaktierung für die Bestimmung der elektrischen Transporteigenschaften.

symmetrisiert

$$\rho_{xx}(B) = \frac{1}{2} \cdot [\rho_{\text{längs,steigend}}(B) + \rho_{\text{längs,fallend}}(-B)]$$

und der Querwiderstand antisymmetrisiert

$$\rho_{xy}(B) = \frac{1}{2} \cdot [\rho_{\text{quer,steigend}}(B) - \rho_{\text{quer,fallend}}(-B)]$$

Im Bereich des Siedepunktes von Helium bei $T = 4.2\text{ K}$ ist die Temperaturregelung im Kryostaten besonders schwierig. Der Widerstand und der Hall-Widerstand von FeSi Proben, deren Widerstand um $T = 4.2\text{ K}$ eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist, kann trotz verbesserter Temperaturstabilität innerhalb der Vakuumdose nicht direkt ausgewertet werden. Um den Widerstand dieser Proben zu bestimmen, wurde der Längswiderstand als Funktion der Temperatur entwickelt:

$$\rho_{\text{längs}}(T_{\text{set}}) = \rho_{\text{längs}}(T) + a \cdot (T - T_{\text{set}})$$

Dabei ist T_{set} die bei der Messung eingestellte Temperatur. Der Parameter a wurde bei der Entwicklung so gewählt, dass die Messdaten bei steigendem und fallendem Magnetfeld möglichst ähnlich sind und dadurch der Effekt durch Temperaturdrifts minimiert wird. Nach der Temperaturkorrektur wurde der Längswiderstand symmetrisiert:

$$\rho_{xx}(B, T_{\text{set}}) = \frac{1}{2} \cdot [\rho_{\text{längs,steigend}}(B, T_{\text{set}}) + \rho_{\text{längs,fallend}}(B, T_{\text{set}})]$$

Abbildung 2.8 zeigt auf der linken Seite die einzelnen Schritte bei der Auswertung des Widerstandes. Teilbild (a) zeigt den gemessenen Längswiderstand, Teilbild (c) zeigt den Längswiderstand nach der Temperaturkorrektur und Teilbild (e) zeigt den Widerstand nach Symmetrisierung des korrigierten Längswiderstandes.

Für die Bestimmung des Hall-Widerstandes wurde der Querwiderstand zunächst mit dem Längswiderstand verrechnet:

$$\rho_{\text{quer}}(T_{\text{set}}) = \rho_{\text{quer}}(T) + \rho_{\text{längs}}(T) \cdot b$$

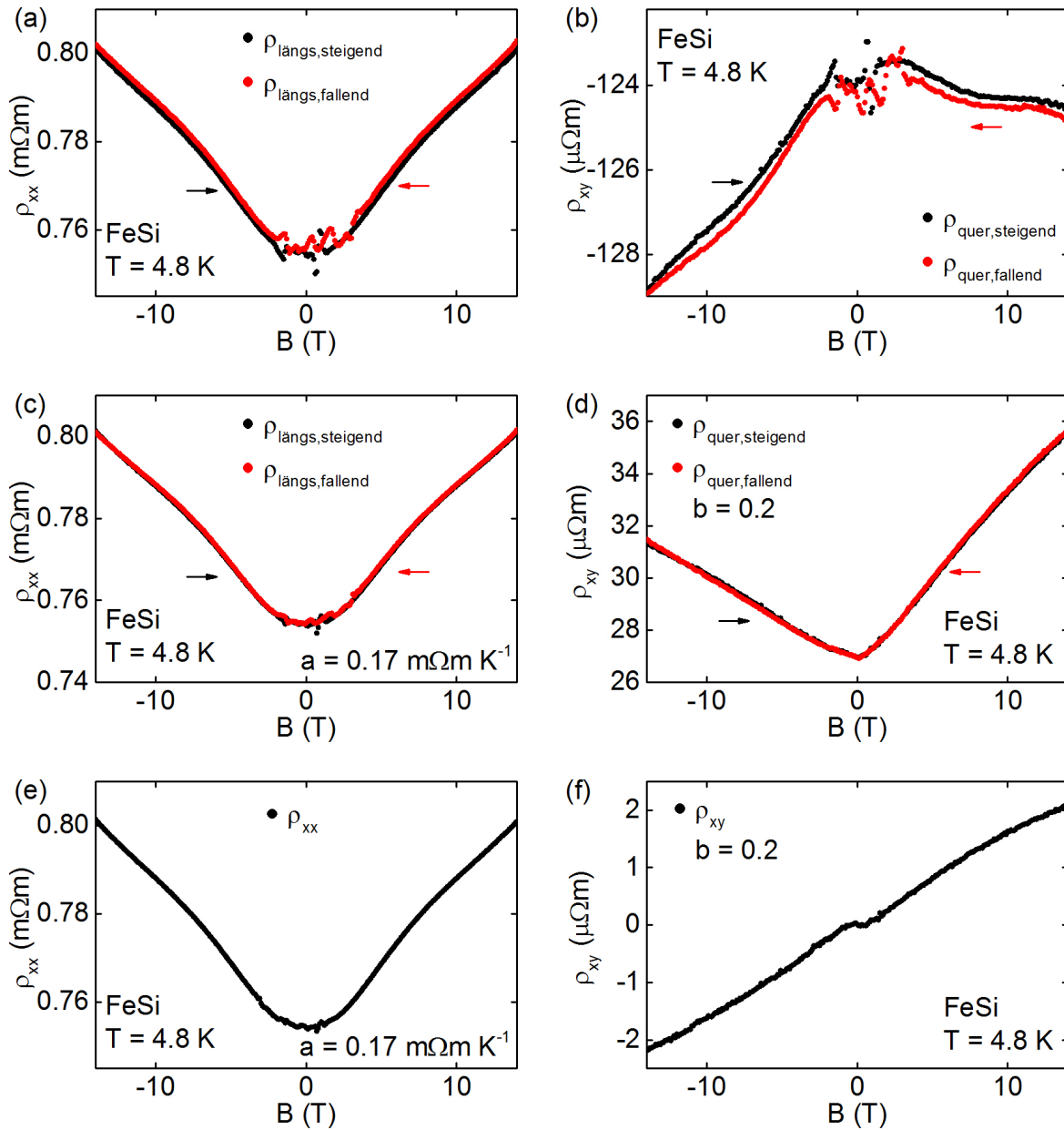


Abbildung 2.8: (a) Längswiderstand und (b) Querwiderstand von FeSi, Probe A2 bei steigendem (schwarz) und fallendem (rot) Magnetfeld. (c) Korrektur des Längswiderstandes als Funktion der Temperatur und (d) Korrektur des Querwiderstandes mit dem Längswiderstand, um den Effekt durch Temperaturfluktuationen zu unterdrücken. (e) Symmetrisierung des verrechneten Längswiderstandes und (f) Antisymmetrisierung des verrechneten Querwiderstandes.

	Stempel-Zylinder Druckzelle	Bridgman Druckzelle
Maximaldruck	$p_{\max} = 25 \text{ kbar}$	$p_{\max} = 100 \text{ kbar}$
Druckmedium	FC84:FC72 (1:1), flüssig hydrostatischer Druck	Steatit, fest quasihydrostatischer Druck
Messgröße	Widerstand Magnetisierung	Widerstand

Tabelle 2.2: Für diese Arbeit verwendete Druckzellen

Der Parameter b wurde dabei so gewählt, dass die Messdaten bei steigendem und fallendem Magnetfeld möglichst ähnlich waren und dadurch der Effekt durch Temperaturdrifts minimiert wurde. Anschließend wurde der Querwiderstand antisymmetrisiert:

$$\rho_{xy}(B, T_{\text{set}}) = \frac{1}{2} \cdot [\rho_{\text{quer,steigend}}(B, T_{\text{set}}) - \rho_{\text{quer,fallend}}(B, T_{\text{set}})]$$

Abbildung 2.8 zeigt auf der rechten Seite die einzelnen Schritte bei der Auswertung des Hall-Widerstandes. Teilbild (b) zeigt den gemessenen Querwiderstand, Teilbild (d) zeigt den Querwiderstand nach der Verrechnung mit dem Längswiderstand und Teilbild (e) zeigt den Hall-Widerstand nach Antisymmetrisierung des verrechneten Querwiderstandes.

2.5 Druckzellen

Für Messungen der elektrischen und magnetischen Eigenschaften unter Druck wurden die in der Arbeitsgruppe verfügbaren Stempel-Zylinder Druckzellen und Bridgman Druckzellen verwendet (siehe Tabelle 2.2) [59,62,63].

Abbildung 2.9 zeigt den schematischen Aufbau einer Stempel-Zylinder Druckzelle, die für eine Messung des Widerstandes verwendet wurde. Der Zellkörper ist ein Zylinder aus Kupfer-Beryllium (Cu:Be) mit einer Bohrung, die den gesamten Aufbau enthält. Die Bohrung der Zelle hat einen Durchmesser von 5 mm. In der Mitte der Bohrung ist eine Teflonkapsel, in der sich die Probe und eine Fluorinertmischung FC84:FC72 im Verhältnis 1:1 als flüssiges Druckmedium befindet. Die Teflonkapsel ist durch eine Kabeldurchführung verschlossen. Auf beiden Seiten der Teflonkapsel befindet sich ein Schneidring aus Cu:Be bzw. Cu, der die Teflonkapsel abdichtet. Der untere Teil der Druckzelle ist durch eine Arretierschraube verschlossen, die eine Bohrung für die Messleitungen und ein Gewinde zum Anbringen an den Probenstab aufweist. Der obere Teil der Druckzelle besteht aus einem Hartmetallstempel (Wolfram-Carbid, WC) und der oberen Arretierschraube mit Bohrung. Mit einer hydraulischen Presse kann der Hartmetallstempel belastet und der Druck in der Zelle verändert werden. Durch die obere Arretierschraube wird die Position des Hartmetallstempels fixiert und dadurch der Druck in der Zelle eingestellt.

Die Stempel-Zylinder Druckzelle, die für Messungen der Magnetisierung verwendet wurde, weist im Vergleich zur Druckzelle, die für Messungen des Widerstandes verwendet wurde, einige Unterschiede auf. In Abbildung 2.10 sind beide Zellen gegenübergestellt. Die

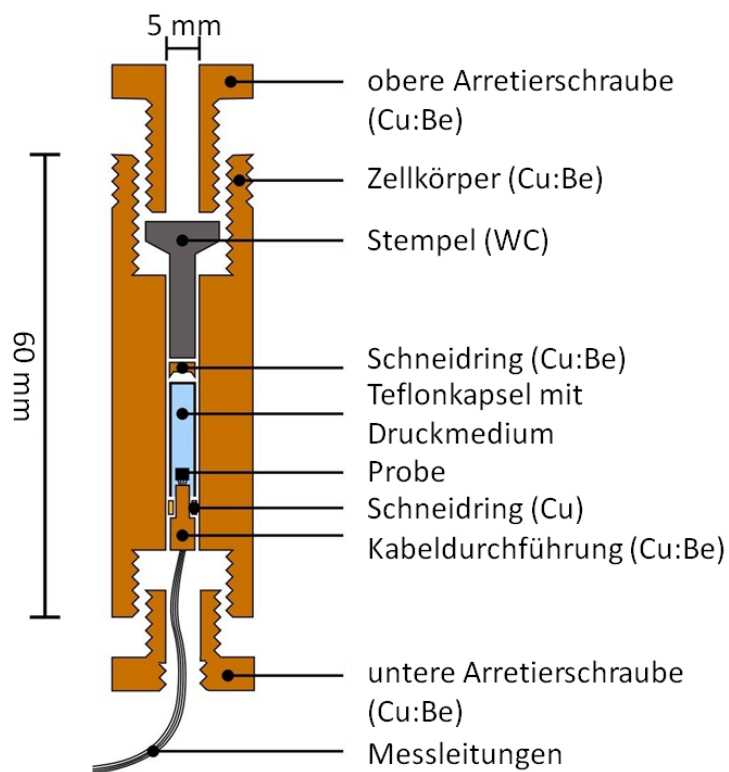


Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau einer Stempel-Zylinder Druckzelle mit 5 mm Bohrung, die für eine Messung der elektrischen Transporteigenschaften verwendet wird. Abbildung aus [62].

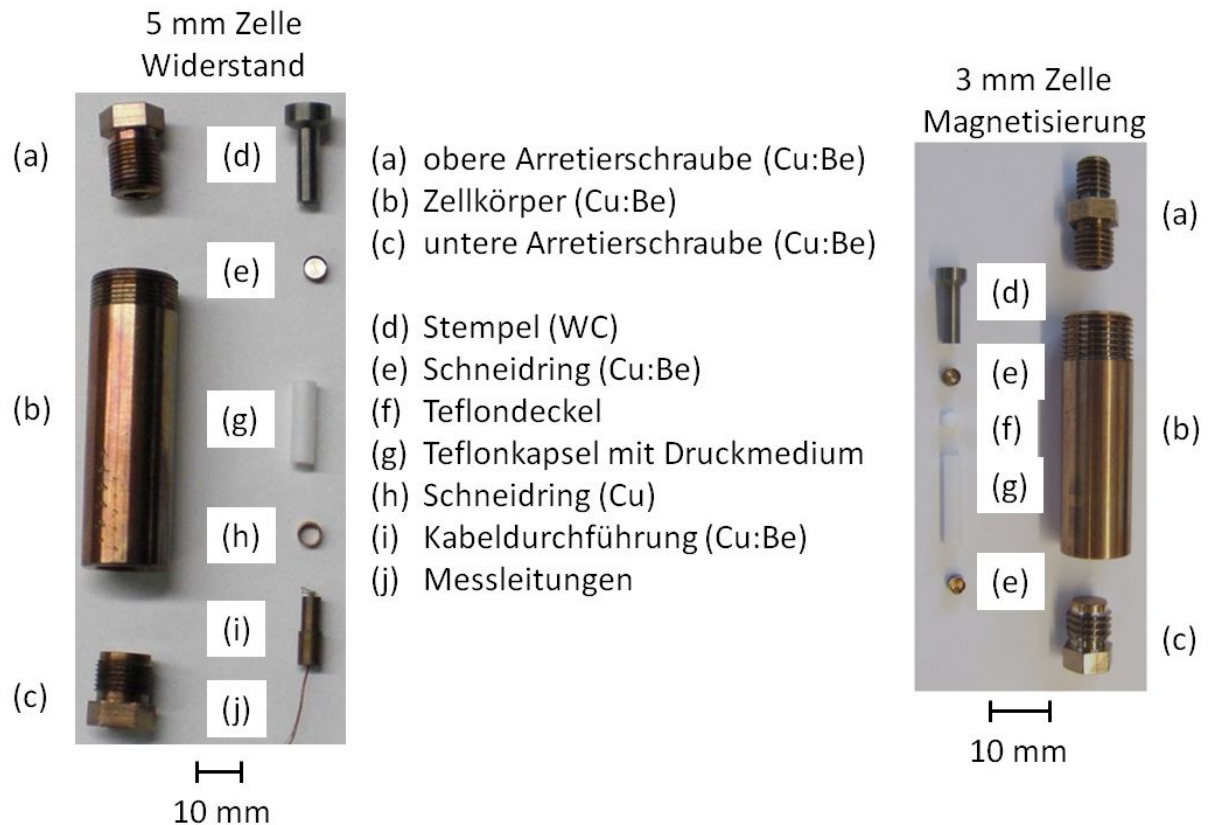


Abbildung 2.10: Stempel-Zylinder Druckzelle mit 5 mm Bohrung für Messungen des Widerstandes und Stempel-Zylinder Druckzelle mit 3 mm Bohrung für Messungen der Magnetisierung.

Druckzelle für eine Magnetisierungsmessung ist kleiner und weist eine Bohrung von 3 mm auf. Die Teflonkapsel ist bei der Magnetisierungszelle mit einem Teflondeckel verschlossen und wird von zwei Schneidringen aus Cu:Be abgedichtet. Die untere Arretierschraube weist keine Bohrung auf, da keine Messleitungen benötigt werden. Die obere Arretierschraube ist um ein Gewinde verlängert, durch das die Druckzelle am Probenstab des VSM angebracht werden kann.

Der schematische Aufbau einer Bridgman Druckzelle ist in Abbildung 2.11 (A) dargestellt. Die Probe wird auf dem unteren Stempel (e) aufgebaut und in den Zellkörper (d) eingeschraubt. Zwischen den beiden zueinander symmetrischen Stempeln (c) und (e) wird der Druck erzeugt. Mit einer hydraulischen Presse kann der obere Stempel (c) belastet und der Druck in der Zelle verändert werden. Durch die Arretierschraube (a) wird die Position des oberen Stempels fixiert, und dadurch der Druck in der Zelle eingestellt. Das Zwischenplättchen (b) soll ein Abscheren der Messleitungen bei einer Drehung der Arretierschraube verhindern.

Abbildung 2.11 (B) zeigt das Foto eines Stempels, der aus einer Cu:Be Einfassung (a), einem Messingring (b) und einem WC-Stempel (c) besteht. Der Probenaufbau befindet sich auf der planen Fläche mit 3.5 mm Durchmesser (siehe Abbildung 2.11 (C)). Der

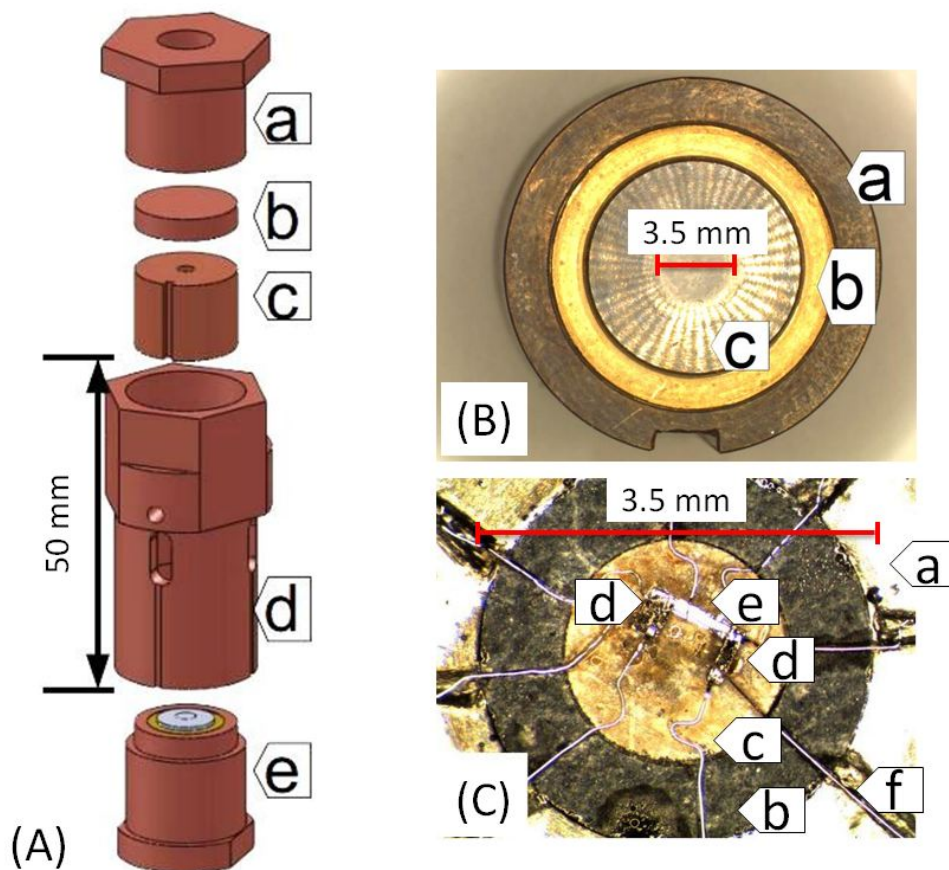


Abbildung 2.11: Bridgman Druckzelle (A) Schematischer Aufbau: (a) Arretierschraube (b) Zwischenplättchen (c) oberer Stempel (d) Zellkörper (e) unterer Stempel. (B) Foto eines Stempels: (a) Cu:Be Einfassung (b) Messingring (c) WC-Stempel. (C) Probenaufbau: (a) Seitlicher Support aus UHU plus endfest 300 (b) Dichtring aus Pyrophyllit (c) Steatitplättchen (d) Probe, 2 Stück (e) Zinnstreifen (f) 25 μm Platindraht. Abbildung aus [63].

Dichtring aus Pyrophyllit (b) wird seitlich durch UHU plus endfest 300 (a) unterstützt und verhindert ein Zerfließen des Probenaufbaus. Die Probe (d) und ein Zinnstreifen (e) befinden sich im Inneren des Dichtrings auf einem Steatit Plättchen (c). Zur Kontaktierung werden 25 μm dicke Platindrähte (f) verwendet, die nur auf die Probe gelegt werden. Zum Schutz der Platindrähte sind im Dichtring und im UHU plus Einkerbungen angebracht. Nachdem der Probenaufbau fertiggestellt ist, wird das Probenvolumen mit Steatitpulver aufgefüllt und vorsichtig verschlossen. Beim ersten Belasten der Bridgman Druckzelle können die Kontakte auf der Probe verrutschen, wodurch die Messwerte bei allen Druckpunkten einen systematischen Fehler aufweisen. Für eine detaillierte Anleitung zum Aufbau einer Bridgman-Druckzelle wird auf die Diplomarbeit von Alexander Regnat verwiesen [63].

In beiden Druckzellentypen wurde zur Druckbestimmung der supraleitende Übergang von Zinn verwendet, der sich mit steigendem Druck zu tieferen Temperaturen ver-

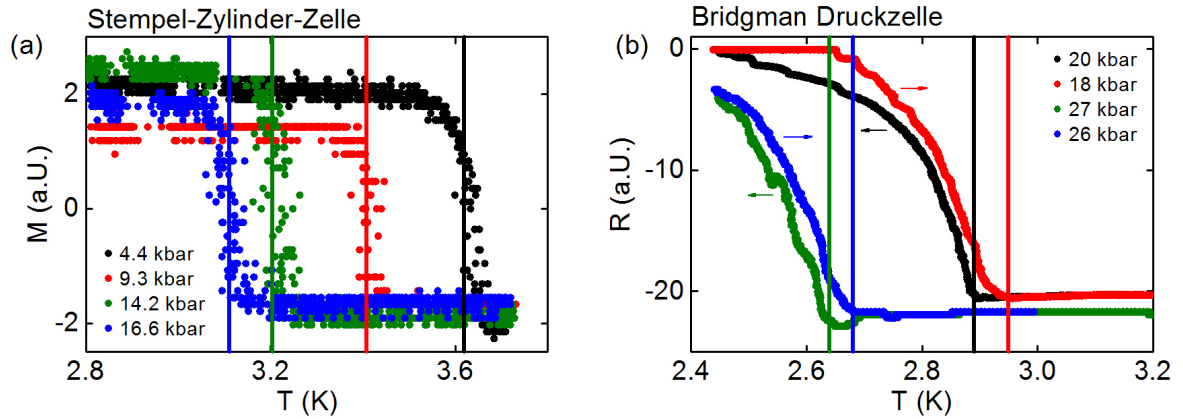


Abbildung 2.12: Supraleitender Übergang von Zinn (a) Magnetisierung in einer Stempel-Zylinder Druckzelle, (b) Widerstand in einer Bridgman Druckzelle. Die Magnetisierung eines Zinnstücks zeigt einen klar erkennbaren supraleitenden Übergang (vertikale Linie) mit einer Unsicherheit von $\Delta p \approx 1$ kbar. Der Widerstand eines Zinnstreifens weist keinen scharfen Übergang zu $R = 0$ auf und zeigt zusätzlich einen Unterschied bei steigender und fallender Temperatur, die zu einer Unsicherheit von $\Delta p \approx 2$ kbar führt.

schiebt [64]. Um den Einfluss eines Streufeldes auf den supraleitenden Übergang zu unterdrücken, wurde die Druckzelle vor der Messung entmagnetisiert. Abbildung 2.12 zeigt die Magnetisierung bzw. den Widerstand von Zinn (a) in einer Stempel-Zylinder Druckzelle im VSM und (b) in einer Bridgman Druckzelle im Magnetkryostaten. Die Magnetisierung eines Zinnstücks in einer Stempel-Zylinder-Zelle weist einen klar erkennbaren supraleitenden Übergang mit einer Unsicherheit von $\Delta p \approx 1$ kbar auf. Der Widerstand eines Zinnstreifens in einer Bridgman Zelle zeigt dagegen keinen scharfen Übergang zu $R = 0$. Der zusätzlich auftretende Unterschied bei steigender und fallender Temperatur führt zu einer Unsicherheit in der Druckbestimmung von $\Delta p \approx 2$ kbar.

Kapitel 3

Tieftemperatur-Eigenschaften und Quantenkritikalität von Fe_2TiSn

Die magnetischen Eigenschaften der bisher untersuchten phasenreinen Fe_2TiSn Proben sind ungewöhnlich unterschiedlich. Dabei wurde empirisch der Zusammenhang gefunden, dass das fluktuierende Moment der einzelnen Proben proportional zur feldinduzierten Magnetisierung ist. Aufgrund der hervorragenden Probenqualität konnten die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften nicht durch eine magnetische Fremdphase erklärt werden. Erste Messungen der elektrischen Transporteigenschaften von Fe_2TiSn zeigten ebenfalls verschiedene Besonderheiten. Vor allem der Magnetwiderstand, der bei tiefen Temperaturen ein negatives und lineares Verhalten aufweist und der Hall-Widerstand, der bei tiefen Temperaturen einen anomalen Anstieg um $B = 0$ aufweist, sind dabei ungewöhnlich. Unter Druck zeigt der Magnetwiderstand keine qualitative Änderung, im Gegensatz zum Hall-Widerstand, der unter Druck neben dem anomalen Anstieg um $B = 0$ ein zusätzliches Minimum bei $B \approx 5 \text{ T}$ aufweist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die bisherigen Ergebnisse durch eine Untersuchung weiterer Proben und eine Neuauswertung der Messdaten von Andreas Neubauer und Ralf Korntner überprüft. Dadurch konnte die ungewöhnliche Probenabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von Fe_2TiSn bestätigt werden. Die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften sind möglicherweise durch eine Fe/Sn Platzvertauschung erklärbar. Auch die elektrischen Transporteigenschaften von Fe_2TiSn wurden im Wesentlichen bestätigt. Dabei konnte der negative und lineare Magnetwiderstand durch kein verfügbares Modell beschrieben werden. Die Hall-Leitfähigkeit bei Raumdruck konnte mit einem Drude-Modell mit zwei Transportkanälen, die sich vermutlich im Probeninneren befinden, gefittet werden. Für eine Beschreibung der Hall-Leitfähigkeit unter Druck ist ein Zweibandmodell jedoch nicht ausreichend.

3.1 Stand der Forschung

Die Eigenschaften von Fe_2TiSn wurden in unserer Arbeitsgruppe vor Beginn dieser Doktorarbeit im Rahmen der Doktorarbeit von Andreas Neubauer und der Diplomarbeit von Ralf Korntner untersucht [59, 61]. Für diese Doktorarbeit waren insgesamt fünf von meinen Kollegen gezüchtete Fe_2TiSn Stäbe verfügbar. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über den

experimentelle Methode	Probenbezeichnung	Bemerkung
Andreas Neubauer [59]		
Kristallzüchtung	OFZ 13, OFZ 14	Polykristall
	OFZ 31	einkristalline Körner
	OFZ 41	Einkristall
Magnetisierung	OFZ 31, OFZ 41	
Widerstand	OFZ 31-2, OFZ 31-3	
Magnetisierung ($p > 0$)	OFZ 31-2	Stempel-Zylinder Druckzelle
Widerstand ($p > 0$)	OFZ 31-3-1	Bridgman Druckzelle
Ralf Korntner [61]		
Kristallzüchtung	OFZ 64	Einkristall
Magnetisierung	OFZ 64	
Widerstand	Proben aller Züchtungen	Spinglasverhalten
Michael Wagner		
Magnetisierung	Proben aller Züchtungen	zusätzlich Neuauswertung der vorhandenen Daten
Widerstand	Proben aller Züchtungen	zusätzlich Neuauswertung der vorhandenen Daten
Magnetisierung ($p > 0$)	OFZ 31-3	Stempel-Zylinder Druckzelle
Widerstand ($p > 0$)	OFZ 31-3-2	Bridgman Druckzelle
	OFZ 64-3	Stempel-Zylinder Druckzelle

Tabelle 3.1: Beiträge der einzelnen Personen zur Untersuchung von Fe_2TiSn .

Beitrag der einzelnen Personen zur Charakterisierung der Fe_2TiSn Proben bei Raumdruck und $p > 0$.

Andreas Neubauer hat das Fe_2TiSn Projekt im Rahmen seiner Doktorarbeit begonnen und zunächst die Kristallzüchtung optimiert, um phasenreine Fe_2TiSn Einkristalle zu erhalten (siehe Tabelle 3.1) [59]. Die hergestellten Proben wurden von ihm ausführlich magnetisch charakterisiert und in ersten Transportmessungen untersucht. Außerdem wurden die magnetischen und elektrischen Eigenschaften unter Druck bestimmt. In Zusammenarbeit mit Anatoliy Senyshyn und Klaudia Hradil wurde schließlich die Struktur der Fe_2TiSn Proben mit Röntgendiffraktion untersucht, um deren magnetische Eigenschaften genauer zu verstehen.

Die Diplomarbeit von Ralf Korntner wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit betreut [61]. Ralf Korntner hat aus den von Andreas Neubauer vorbereiteten polykristallinen Stäben einen weiteren Fe_2TiSn Einkristall gezüchtet (siehe Tabelle 3.1). Die von ihm hergestellten Proben hat Ralf Korntner magnetisch und elektrisch charakterisiert. Insbesondere das Spinglasverhalten bei tiefen Temperaturen wurde von ihm genauer untersucht.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden die verfügbaren Messdaten neu ausgewer-

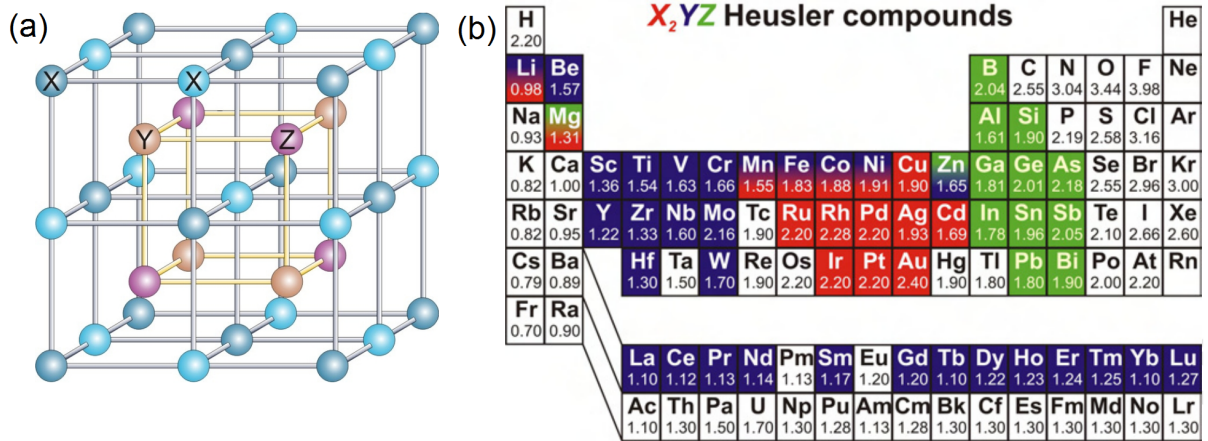


Abbildung 3.1: Heusler-Verbindungen (a) konventionelle Einheitszelle X_2YZ , (b) mögliche Elemente. Abbildung aus [65].

tet, um die bisherigen Resultate zu überprüfen. Durch eine Untersuchung weiterer Proben wurden die magnetischen und elektrischen Eigenschaften von Fe_2TiSn genauer untersucht. Insbesondere wurden weitere Messungen unter Druck durchgeführt. Zusätzlich zur Überprüfung der Ergebnisse meiner Kollegen wurde in dieser Arbeit die strukturelle Untersuchung der Fe_2TiSn Proben mit Neutronendiffraktion und die Interpretation der elektrischen Transporteigenschaften erweitert und zu einem ersten Abschluss gebracht.

3.1.1 Heusler-Verbindungen

Fe_2TiSn gehört zu den Heusler-Verbindungen X_2YZ , die in der $L2_1$ Struktur mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ kristallisieren. Abbildung 3.1 (a) zeigt die konventionelle Einheitszelle der Heusler-Verbindungen. Die konventionelle Einheitszelle besteht aus vier unabhängigen fcc Untergittern, die um ein Viertel der Raumdiagonale zueinander verschoben sind. Heusler-Verbindungen können aus einem Großteil der Elemente des Periodensystems bestehen (siehe Abbildung 3.1 (b)).

Ein typischer kristalliner Defekt einer Heusler-Verbindung ist die Platzvertauschung, da die beteiligten Atome ähnlich groß sind [65]. Die Platzvertauschung einer Heusler-Verbindung ist abhängig von der Herstellung und der Wärmebehandlung der jeweiligen Verbindung. Generell treten kristalline Defekte in Heusler-Verbindungen sehr häufig auf. Die magnetischen und elektrischen Eigenschaften werden durch kristalline Defekte teilweise deutlich beeinflusst.

Aufgrund der großen Auswahl an beteiligten Elementen gibt es Heusler-Verbindungen mit den unterschiedlichsten physikalischen Eigenschaften [65]. Es existieren Heusler-Verbindungen mit einem paramagnetischen, ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Grundzustand. Der Widerstand einer Heusler-Verbindung kann metallisches bis isolierendes Verhalten aufweisen. Außerdem gibt es Heusler-Verbindungen, die Supraleiter, Schwerferrionverbindungen, Formgedächtnislegierungen oder gute Thermoelektrika sind [65]. Die enorme Vielfalt an Materialeigenschaften von Heusler Verbindungen motiviert als lang-

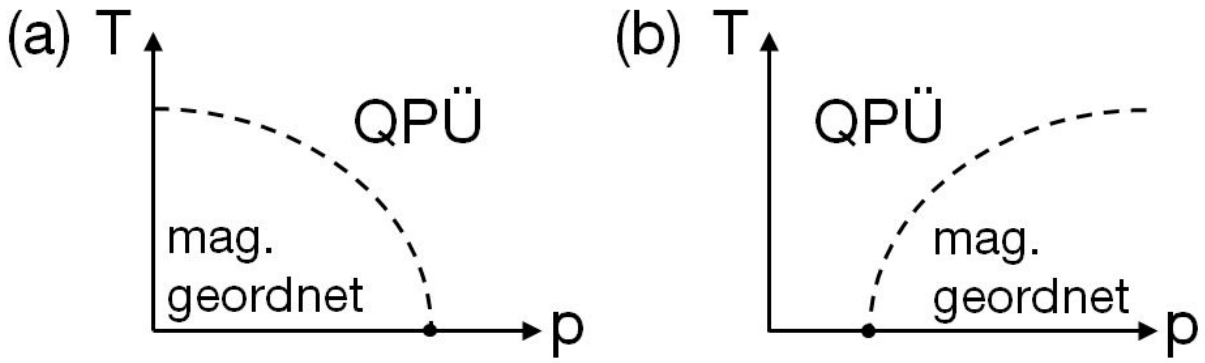


Abbildung 3.2: Schematisches Phasendiagramm, bei dem eine magnetische Ordnung durch Druck (a) verschwindet und (b) entsteht und man somit einen Quantenphasenübergang (QPÜ) findet.

fristiges Ziel die Realisierung funktioneller Bauteile, die ähnlich wie Halbleiterbauteile aus verschiedenen Schichten bestehen.

3.1.2 Suche nach neuen Quantenphasenübergängen

Die Untersuchung der Verbindung Fe_2TiSn war ursprünglich durch die Suche nach neuen Typen von Quantenphasenübergängen motiviert. Ein Quantenphasenübergang ist ein Phasenübergang, der durch einen nicht-thermischen Parameter bei $T = 0$ kontrolliert wird. Typischerweise werden Quantenphasenübergänge an magnetischen Materialien untersucht, bei denen die magnetische Ordnung durch hydrostatischen Druck oder durch ein Magnetfeld unterdrückt werden kann (siehe Abbildung 3.2 (a)) [66, 67].

Şaşıoğlu *et al.* zeigen, dass die Ordnungstemperatur verschiedener Mn-basierender Verbindungen als Funktion des Druckes, abhängig vom Mn-Mn Abstand, sowohl steigen als auch fallen kann (siehe Abbildung 3.3) [68, 69]. Demzufolge existiert möglicherweise ein unmagnetisches Material, das unter Druck magnetisch ordnet. Dieses Material würde einen bisher noch nicht beobachteten Quantenphasenübergang aufweisen, der sich am Übergang von einem magnetisch ungeordneten zu einem magnetisch geordneten Zustand befindet (siehe Abbildung 3.2 (b)).

Da Fe_2TiSn ein Material an der Grenze zu magnetischer Ordnung ist, wurde zunächst spekuliert, dass Fe_2TiSn einen solchen neuartigen Quantenphasenübergang unter Druck aufweist [59, 70]. Entgegen dieser Vermutung zeigt Fe_2TiSn unter Druck keine magnetische Ordnung und somit keinen Quantenphasenübergang.

3.1.3 Phasenreine Fe_2TiSn Einkristalle

Fe_2TiSn Proben aus den ersten Kristallen zeigen qualitativ unterschiedliche magnetische Eigenschaften. Die inverse Wechselfeldsuszeptibilität χ^{-1} ist am besten dafür geeignet, zwischen Proben verschiedener Qualität zu unterscheiden. Abbildung 3.4 zeigt χ^{-1} von verschiedenen Proben als Funktion der Temperatur. Phasenreine Fe_2TiSn Proben zeigen

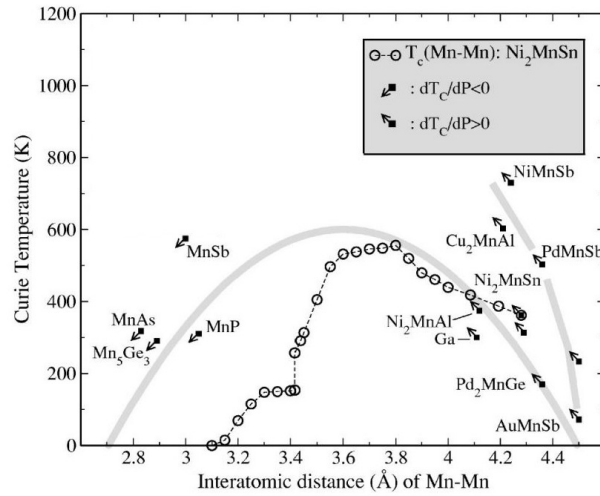


Abbildung 3.3: Ordnungstemperatur als Funktion des Mn-Mn Abstandes verschiedener Verbindungen. Abhängig vom Mn-Mn Abstand kann die Ordnungstemperatur als Funktion des Druckes steigen oder fallen. Abbildung aus [69].

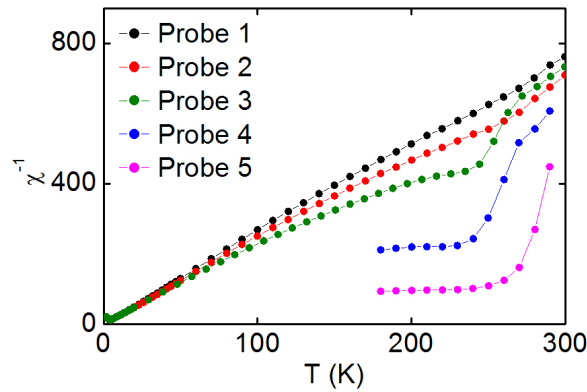


Abbildung 3.4: Inverse Wechselfeldsuszeptibilität χ^{-1} als Funktion der Temperatur für verschiedene Fe_2TiSn Proben. Die inverse Wechselfeldsuszeptibilität phasenreiner Proben (Probe 1 und 2) ist über den gesamten Temperaturbereich linear. Proben mit einer $\text{Fe}_{67}\text{Ti}_{25}\text{Sn}_8$ Fremdphase (Proben 3, 4 und 5) zeigen einen magnetischen Übergang bei $T \approx 250$ K.

ein lineares Verhalten von χ^{-1} als Funktion der Temperatur [59]. Der magnetische Übergang bei $T \approx 250$ K wird durch eine $\text{Fe}_{67}\text{Ti}_{25}\text{Sn}_8$ Fremdphase verursacht. Ein weiterer magnetischer Übergang bei $T \approx 125$ K wird durch Verunreinigungen an der Probenoberfläche verursacht und kann durch Ätzen entfernt werden.

In den bisher publizierten Arbeiten wurden polykristalline Fe_2TiSn Proben untersucht, die im Lichtbogenofen hergestellt und anschließend getempert wurden [70–77]. Diese Proben enthalten die $\text{Fe}_{67}\text{Ti}_{25}\text{Sn}_8$ Fremdphase und sind für eine Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Fe_2TiSn nicht geeignet. In dieser Arbeit wurden nur phasenreine, nicht ausgeheilte Fe_2TiSn Proben näher untersucht.

3.1.4 Magnetische Eigenschaften

Im Folgenden werden die magnetischen Eigenschaften phasenreiner Fe_2TiSn Proben beschrieben. Abbildung 3.5 (a) - (c) zeigt χ und χ^{-1} von OFZ 31-2 als Funktion der Temperatur. Die Wechselfeldsuszeptibilität zeigt ein Maximum bei $T_{\text{SG}} = 4.3$ K. Das Maximum von χ ist frequenzabhängig und kann durch ein Magnetfeld unterdrückt werden. Aufgrund der Frequenzabhängigkeit und der Kopplungsstärke der magnetischen Cluster wird T_{SG} als der Übergang zu einem stark gekoppelten Spinglas identifiziert [61]. Die inverse Wechselfeldsuszeptibilität von OFZ 31-2 als Funktion der Temperatur ist linear und kann mit einem Curie-Weiss Gesetz mit einem fluktuierenden Moment von $\mu_{\text{eff}} = 2.02 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ beschrieben werden. Fe_2TiSn erscheint in dieser Hinsicht nahe an quantenkritischem Verhalten zu sein, da χ^{-1} bei $T = 0$ durch $\chi^{-1} = 0$ extrapoliert.

Abbildung 3.5 (d) zeigt die Magnetisierung von OFZ 31-2 als Funktion des Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen. Die Magnetisierung zeigt bei allen Temperaturen nichtlineares Verhalten ohne erkennbare Sättigung bis $B = 9$ T. Die Magnetisierung von OFZ 31-2 bei $T = 2$ K und $B = 9$ T beträgt $M_{2\text{K},9\text{T}} = 0.13 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ und ist somit mehr als eine Größenordnung kleiner als das fluktuierende Moment μ_{eff} .

Die bisher untersuchten phasenreinen Fe_2TiSn Proben aus den einkristallinen Bereichen von OFZ 31, OFZ 41 und OFZ 64 zeigen qualitativ gleiche, quantitativ jedoch sehr unterschiedliche magnetische Eigenschaften. Das Maximum der Wechselfeldsuszeptibilität T_{SG} markiert für alle Proben einen Übergang zu einem stark gekoppelten Spinglas. Für verschiedene Proben liegt T_{SG} im Bereich 4.2 - 5.7 K. Die inverse Wechselfeldsuszeptibilität χ^{-1} ist für alle Proben linear und extrapoliert bei $T = 0$ durch $\chi^{-1} = 0$. Das fluktuierende Moment ist aber probenabhängig und weist einen Wert von $\mu_{\text{eff}} = 2.0 - 2.7 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ auf. Die Magnetisierung ist für alle Proben und Temperaturen bis $B = 9$ T ungesättigt. Bei $T = 2$ K und $B = 9$ T beträgt die Magnetisierung für verschiedene Proben $M_{2\text{K},9\text{T}} = 0.12 - 0.21 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$.

Empirisch wurde der Zusammenhang gefunden, dass bei einem Vergleich verschiedener Proben μ_{eff} proportional zu $M_{2\text{K},9\text{T}}$ ist. Im Folgenden werden die intensiven Größen μ_{eff}^2 und $M_{2\text{K},9\text{T}}$ betrachtet, die beide invers proportional zur Dichte der magnetischen Ionen sind. Abbildung 3.6 zeigt μ_{eff}^2 aufgetragen gegen $M_{2\text{K},9\text{T}}$. Die von Andreas Neubauer erstellte Auswertung der von ihm untersuchten Proben ist mit schwarzen Punkten dargestellt [59]. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde die Auswertung überarbeitet und erweitert (siehe Kapitel 3.2.1 für Details). Zwischen μ_{eff}^2 und $M_{2\text{K},9\text{T}}$ ist ein linearer Zusammenhang erkennbar. Dieser lineare Zusammenhang extrapoliert bei $M_{2\text{K},9\text{T}} = 0$ etwa

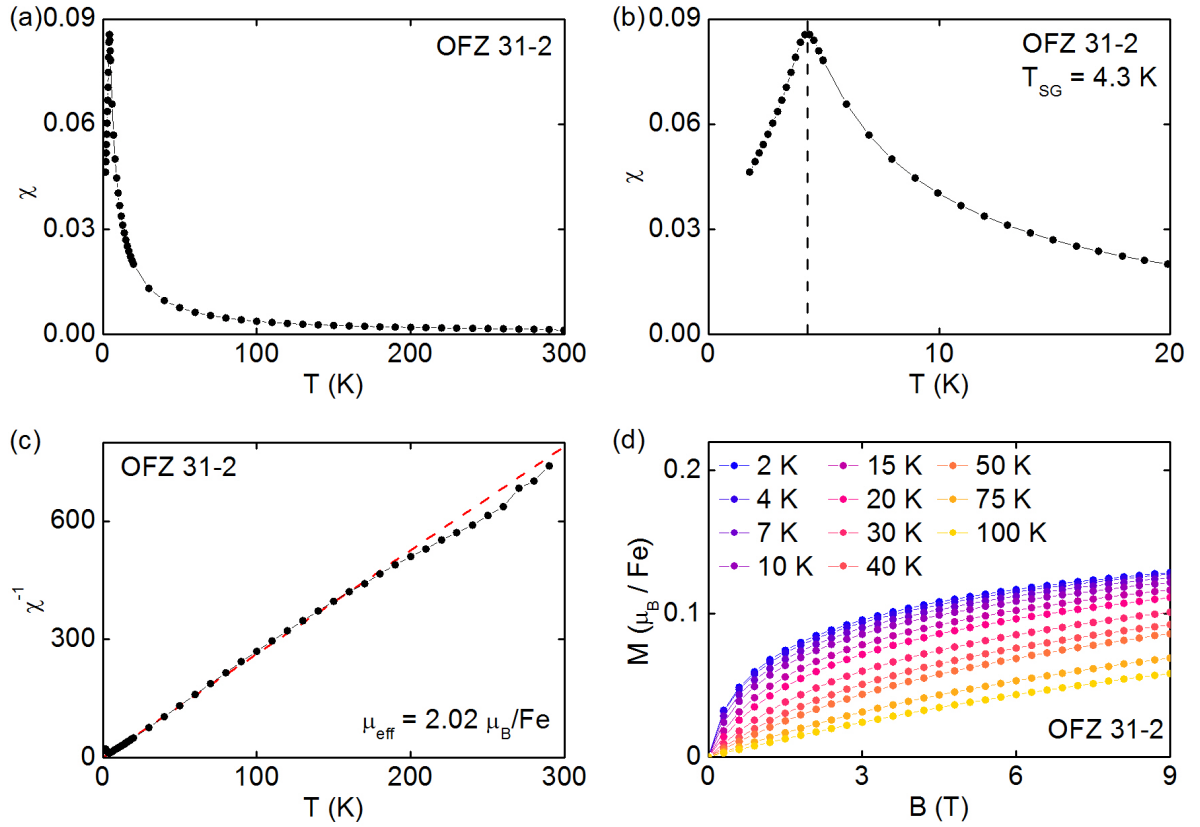


Abbildung 3.5: (a), (b) Wechselfeldsuszeptibilität χ und (c) inverse Wechselfeldsuszeptibilität χ^{-1} von OFZ 31-2 als Funktion der Temperatur. χ hat ein Maximum bei $T_{SG} = 4.3$ K. χ^{-1} kann mit einem Curie-Weiss Gesetz mit einem fluktuierenden Moment von $\mu_{eff} = 2.02 \mu_B/Fe$ beschrieben werden und extrapoliert bei $T = 0$ durch $\chi^{-1} = 0$. (d) Magnetisierung von OFZ 31-2 als Funktion des Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen.

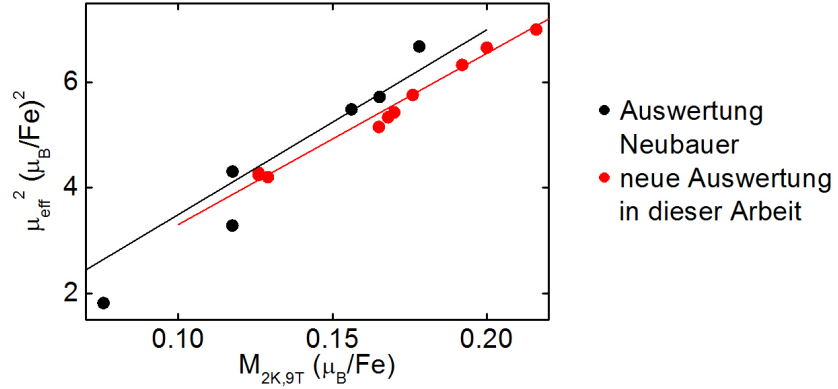


Abbildung 3.6: Quadrat des fluktuierenden Moments μ_{eff}^2 aufgetragen gegen $M_{2\text{K},9\text{T}}$, die Magnetisierung bei $T = 2\text{K}$ und $B = 9\text{T}$ für verschiedene Fe_2TiSn Proben. Beide Größen sind intensiv und invers proportional zur Dichte der magnetischen Ionen. Die von Andreas Neubauer erstellte Auswertung ist mit schwarzen Punkten dargestellt [59]. Die überarbeitete und erweiterte Auswertung dieser Arbeit ist mit roten Punkten dargestellt (siehe Kapitel 3.2.1). Empirisch wurde ein linearer Zusammenhang von μ_{eff}^2 und $M_{2\text{K},9\text{T}}$ verschiedener Proben gefunden, der bei $M_{2\text{K},9\text{T}} = 0$ etwa durch $\mu_{\text{eff}}^2 = 0$ extrapoliert (siehe schwarze Linie).

durch $\mu_{\text{eff}}^2 = 0$. Dadurch sind die magnetischen Eigenschaften konsistent mit einem variablen Volumenanteil einer magnetischen Fremdphase in einem unmagnetischen Material. Mit EDX Messungen konnte jedoch kein Hinweis auf eine Fremdphase gefunden werden. Mit einer strukturellen Charakterisierung wird im Folgenden untersucht, inwiefern ein subtiler Zusammenhang zwischen den magnetischen Eigenschaften und der kristallinen Struktur einer Fe_2TiSn Probe besteht (siehe Kapitel 3.1.6 und 3.2.3). Unabhängig davon sind die deutlich unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften phasenreiner Fe_2TiSn Proben sehr ungewöhnlich.

3.1.5 Magnetische Eigenschaften unter Druck

Ursprünglich wurde vermutet, dass Fe_2TiSn unter Druck magnetisch ordnet und einen Quantenphasenübergang aufweist. Andreas Neubauer zeigte in einer ersten Messung, dass die Magnetisierung von Fe_2TiSn unter Druck entgegen der ursprünglichen Vermutung kleiner wird (siehe Abbildung 3.7) [59]. Die Magnetisierung von Fe_2TiSn unter Druck zeigt somit keine Hinweise auf einen Quantenphasenübergang. In dieser Arbeit wurde mit einer weiteren Messung bestätigt, dass die Magnetisierung von Fe_2TiSn unter Druck abnimmt. Für eine ausführliche Diskussion der magnetischen Eigenschaften unter Druck wird auf Kapitel 3.2.2 verwiesen.

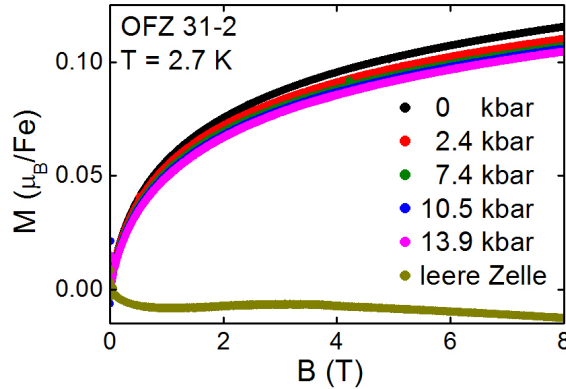


Abbildung 3.7: Magnetisierung von OFZ 31-2 als Funktion des Feldes bei $T = 2.7\text{ K}$ und verschiedenen Druckpunkten. Das Signal der leeren Druckzelle wurde jeweils abgezogen. Abbildung aus [59].

3.1.6 Strukturuntersuchung mit Röntgendiffraktion

Von Anatoliy Shenynshyn und Klaudia Hradil wurde zunächst im Rahmen der Doktorarbeit von Andreas Neubauer eine ausführliche Strukturanalyse mit Röntgendiffraktion begonnen. Ziel dieser Untersuchung war die Frage, inwiefern bestimmte strukturelle Eigenschaften einer phasenreinen Fe_2TiSn Probe für die probenabhängigen magnetischen Eigenschaften verantwortlich sind. Die verwendeten Proben waren pulverförmig und wurden bei Umgebungsbedingungen untersucht. Die Datenanalyse erfolgte mit der Vollprofil Rietveld Methode aus dem FullProf Programmpaket [78]. Da die Streufaktoren von Fe, Ti und Sn für Röntgenstrahlung sehr ähnlich sind, wurden die Kristallpositionen mit den nominellen Atomen besetzt, um einen konvergenten Fit zu erhalten.

Eine erste Röntgendiffraktion an OFZ 31-2 und OFZ 41-2 zeigte ausschließlich Reflexe der erwarteten $\text{BiF}_3/\text{Cu}_2\text{MnAl}$ Struktur ohne Anzeichen einer Fremdphase. Eine genauere Strukturanalyse war mit den verfügbaren K_α Strahlungsquellen aus Cu, Co und Mo nicht möglich. Die Eisenfluoreszenz limitierte Messungen mit Cu Strahlung. Aufgrund der hohen Symmetrie von Fe_2TiSn lieferte eine Messung mit Co Strahlung nur wenige Bragg Reflexe. Bei einer Messung mit Mo Strahlung konnten die Beugungsmaxima nicht gut aufgelöst werden.

Eine weiterführende Strukturuntersuchung mit hochauflösender Röntgendiffraktion mit Synchrotronstrahlung wurde am Strahlrohr B2 im HASYLAB (DESY, Hamburg) durchgeführt. Mit Synchrotronstrahlung wurde die Struktur von OFZ 31-2A, OFZ 31-2B und OFZ 41-3A untersucht. Alle Proben kristallisieren in der Typ $L2_1$ Heuslerstruktur mit einer Gitterkonstante von $a = 6.063 \pm 0.002 \text{ \AA}$ (siehe Tabelle 3.2). Diese Gitterkonstante liegt im Bereich der Literaturwerte von $a = 6.053 - 6.074(4) \text{ \AA}$ [75, 79].

In Tabelle 3.2 sind die Ergebnisse der Rietveld Verfeinerung der Streudaten zusammengefasst. Die Fitresiduen für die Heuslerstruktur waren bei den drei untersuchten Proben ähnlich groß. Die isotropen Versatzparameter B_{iso} von Fe, Ti und Sn zeigten für die drei Proben jedoch deutliche Unterschiede. Da das Streuvermögen und das Gewicht von Fe,

	OFZ 31-2A	OFZ 31-2B	OFZ 41-3A
Gitterkonstante a	6.06328(16)	6.06493(15)	6.06139(15)
Gesamt B_{Fe}	2.222(72)	0.948(43)	1.263(69)
Gesamt B_{Ti}	0.502(44)	0.153(30)	0.027(44)
Gesamt B_{Sn}	1.832(105)	0.190(60)	0.856(99)
Caglioti Parameter U	0.12(1)	0.21(1)	0.062(7)
Fitresiduen (R_p , R_{wp} , R_{exp})	12.0, 14.3, 3.09	11.1, 13.5, 3.46	11.5, 13.5, 2.93

Tabelle 3.2: Fitparameter der Rietveld Verfeinerung der untersuchten Fe_2TiSn Proben.

	OFZ 31-2A	OFZ 31-2B	OFZ 41-3A
Fe-Platz Unordnung x in 32f	0.25 \rightarrow 0.2734(4)	0.25 \rightarrow 0.2338(4)	0.25 \rightarrow 0.2298(5)
Ti-Platz Unordnung x in 32f	0.00 \rightarrow 0.0206(8)	0.00 \rightarrow 0.003(3)	0.00 \rightarrow 0.0167(9)
Versatzparameter B_{alg} , \AA^2	0.49(4)	0.16(3)	0.02(4)
Fitresiduen (R_p , R_{wp} , R_{exp})	11.9, 14.3, 3.09	11.1, 13.5, 3.46	11.5, 13.4, 2.93

Tabelle 3.3: Fitparameter für das Split-Site Modell der untersuchten Fe_2TiSn Proben. Mit diesem Modell weist OFZ 31-2B die geringste und OFZ 31-2A die größte Unordnung auf.

Ti und Sn ähnlich groß ist, wurden die Unterschiede von B_{iso} durch eine Fehllage von Fe, Ti und Sn gedeutet. Die Fehllage wird im Folgenden mit einem Split-Site Modell für Fe und Ti beschrieben, bei dem die jeweiligen Atome etwas neben ihrer nominellen Position sitzen. Eine Fehllage der Sn Atome führt zu einem divergenten Fit und wird nicht berücksichtigt. Da die Atompositionen, die Besetzung der Gitterplätze und B_{iso} stark korreliert sind, wird bei dem Split-Site Modell anstelle von B_{iso} ein allgemeiner Versatzparameter B_{alg} verwendet. Zusätzlich werden die Gitterplätze mit den nominellen Atomen besetzt. Der beste Fit wurde mit einem Split-Site Modell erhalten, bei dem die 8c ($1/4, 1/4, 1/4$) und 4a (0,0,0) Positionen der Fe und Ti Atome zu 32f (x,x,x) aufgespalten werden. Die Fitparameter für das Split-Site Modell sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Die Fitresiduen werden durch das Split-Site Modell kaum verbessert, B_{alg} ist im Vergleich zu B_{iso} jedoch deutlich reduziert. Mit dem Split-Site Modell erhält man, dass OFZ 31-2B die geringste und OFZ 31-2A die größte Unordnung aufweist.

Ein möglicher Zusammenhang der magnetischen Eigenschaften mit der Unordnung von phasenreinen Fe_2TiSn Proben wird durch Röntgendiffraktion an pulverförmigen Proben nicht aufgeklärt. OFZ 31-2A und OFZ 31-2B, die nach dem Split-Site Modell die größte und die geringste Unordnung haben, sollten sehr ähnliche magnetische Eigenschaften zeigen, da die beiden Proben aus dem gleichen Teil des OFZ 31 Einkristalls präpariert

wurden. Eine genauere Strukturanalyse ist mit den vorhandenen Messdaten nicht möglich. Aufgrund der hohen Symmetrie von Fe_2TiSn ist die Anzahl der Reflexe in einem Pulverdiffraktogramm limitiert. Eine Platzvertauschung von Fe, Ti und Sn konnte aufgrund der zu ähnlichen Elektronenzahl mit Röntgendiffraktion nicht überprüft werden. Die untersuchten Proben zeigen unterschiedliche Caglioti Parameter U , die durch Mikroverspannungen verursacht werden können (siehe Tabelle 3.2). Mikroverspannungen können beim Mahlen der Proben entstehen und sind kaum kontrollierbar. Um den Zusammenhang der magnetischen Eigenschaften mit der Unordnung von phasenreinen Fe_2TiSn Proben und insbesondere eine Platzvertauschung genauer zu untersuchen, wurden in dieser Doktorarbeit einkristalline Fe_2TiSn Proben mit Neutronendiffraktion untersucht (siehe Kapitel 3.2.3). Durch eine Untersuchung von einkristallinen Proben können zudem keine Probleme durch Mikroverspannungen auftreten.

3.1.7 Elektrische Transporteigenschaften

In diesem Abschnitt werden die von Andreas Neubauer und Ralf Korntner bestimmten elektrischen Transporteigenschaften von Fe_2TiSn bei Raumdruck und $p > 0$ beschrieben [59, 61]. Die im Rahmen dieser Arbeit erweiterte und überarbeitete Auswertung der elektrischen Transporteigenschaften befindet sich in Kapitel 3.2.4.

Abbildung 3.8 (a), (c) und (e) zeigt die elektrischen Transporteigenschaften von Fe_2TiSn bei Raumdruck. Der Widerstand von OFZ 31-2 weist ein Minimum bei $T \approx 130$ K auf, im Gegensatz zum Widerstand von OFZ 31-3, der mit abnehmender Temperatur ansteigt (siehe Teilbild (a)). Der Widerstand von OFZ 31-3 als Funktion des Magnetfeldes ist negativ und bei tiefen Temperaturen linear (siehe Teilbild (c)). Bei $T = 4$ K reduziert ein Magnetfeld von $B = 14$ T den Widerstand um etwa 7%. Der Hall-Widerstand von OFZ 31-3 als Funktion des Magnetfeldes zeigt bei $T = 4$ K einen anomalen Anstieg um $B = 0$ (siehe Teilbild (e)). Bei einer höheren Temperatur ist der anomale Anstieg um $B = 0$ weniger ausgeprägt, bis der Hall-Widerstand bei $T = 300$ K annähernd linear ist. Die von Ralf Korntner bei Raumdruck untersuchte Probe OFZ 64-3-1 zeigt zu OFZ 31-3 qualitativ vergleichbare Transporteigenschaften [61].

Abbildung 3.8 (b), (d) und (f) zeigt die elektrischen Transporteigenschaften von OFZ 31-3-1 bei $p > 0$. Dabei ist zu beachten, dass der Widerstand einer Probe in einer Bridgman Druckzelle, die für diese Messungen verwendet wurde, einen systematischen Fehler aufweist (siehe Kapitel 2.5). Der Widerstand steigt bei allen Druckpunkten mit abnehmender Temperatur an (siehe Teilbild (b)). Dabei weist OFZ 31-3-1 bei einem höheren Druck auch einen höheren Widerstand auf. Der Widerstand als Funktion des Magnetfeldes bei $p = 51$ kbar ist negativ und bei tiefen Temperaturen linear (siehe Teilbild (d)). Bei $T = 2.5$ K reduziert ein Magnetfeld von $B = 14$ T den Widerstand um etwa 7%. Der Hall-Widerstand als Funktion des Magnetfeldes bei $p = 51$ kbar weist bei $T = 4$ K ein deutlich anomales Verhalten mit einer Stufe um $B = 0$ und einem Minimum bei $B \approx 5$ T auf (siehe Teilbild (f)). Bei einer höheren Temperatur ist zuerst das Minimum bei $B \approx 5$ T und anschließend die Stufe um $B = 0$ weniger ausgeprägt. Bei $T = 300$ K ist der Hall-Widerstand annähernd linear.

In einer ersten Analyse der Daten wurde von Andreas Neubauer ausgeschlossen, dass die Änderung des Hall-Widerstandes unter Druck durch einen anomalen Hall-Effekt ver-

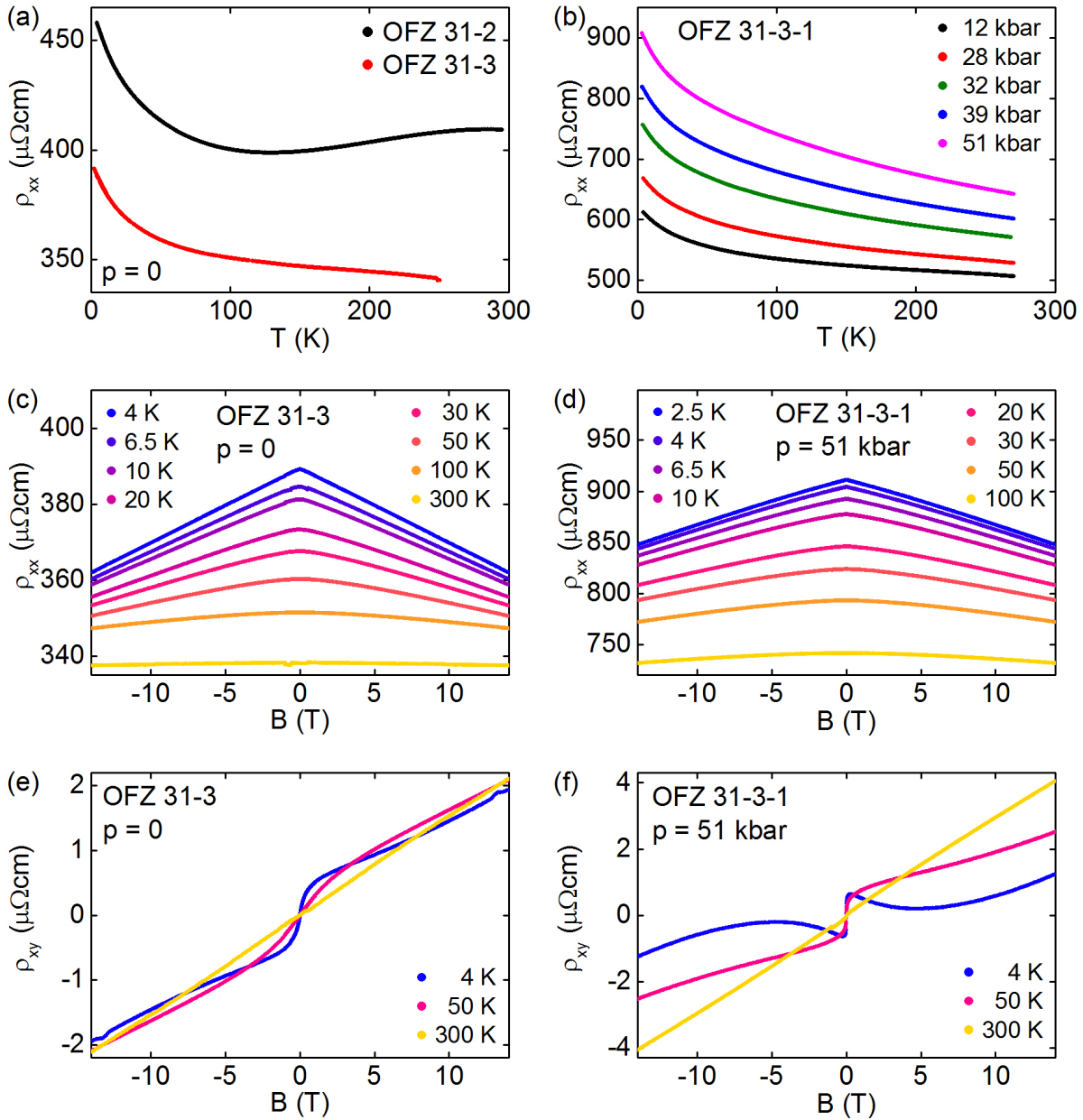


Abbildung 3.8: Linke Spalte: elektrische Transporteigenschaften von Fe_2TiSn bei Raumdruck. (a) Widerstand von OFZ 31-2 und OFZ 31-3 als Funktion der Temperatur (c) Widerstand von OFZ 31-3 als Funktion des Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen (e) Hall-Widerstand von OFZ 31-3 als Funktion des Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen. Rechte Spalte: elektrische Transporteigenschaften von OFZ 31-3-1 bei $p > 0$ in einer Bridgman Druckzelle. (b) Widerstand als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Drücken (d) Widerstand als Funktion des Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen und $p = 51$ kbar (f) Hall-Widerstand als Funktion des Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen und $p = 51$ kbar.

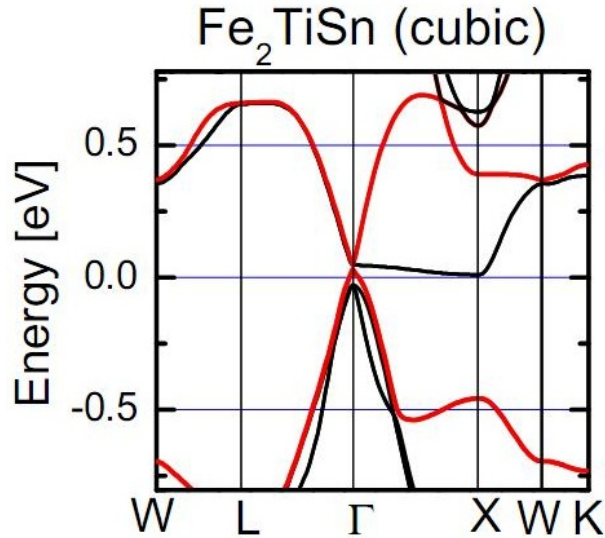


Abbildung 3.9: Von Jürgen Kübler berechnete Bandstruktur von Fe_2TiSn in der Nähe des Fermi-niveaus [80]. Fe_2TiSn zeigt am Γ -Punkt eine lineare Dispersion und am X -Punkt ein flaches Band.

ursacht wird, der proportional zur Magnetisierung ist, da die Magnetisierung von Fe_2TiSn unter Druck kleiner, das anomale Verhalten des Hall-Widerstandes um $B = 0$ unter Druck jedoch größer wird. Aufgrund der Ähnlichkeit des Hall-Widerstandes von Fe_2TiSn mit dem des topologischen Isolators Bi_2Te_3 wurde dagegen spekuliert, ob Fe_2TiSn ein topologischer Isolator sein könnte [12, 59]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch Messungen des Hall-Widerstandes bei verschiedenen Probendicken nun gezeigt werden, dass der Hall-Widerstand von Fe_2TiSn keine Ursache von Oberflächenzuständen ist. Damit verbunden ist Fe_2TiSn kein topologischer Isolator (siehe Kapitel 3.2.4 für Details).

3.1.8 Bandstrukturrechnung

Von Jürgen Kübler wurde die Bandstruktur von Fe_2TiSn berechnet [80]. Die qualitativen Merkmale waren dabei unabhängig davon, ob die Bandstruktur mit lokaler Dichtenäherung (local density approximation, LDA) oder Gradientennäherung (generalized gradient approximation, GGA) berechnet wurde. Abbildung 3.9 zeigt den Ausschnitt aus der Bandstruktur um die Fermikante. Fe_2TiSn hat in der Nähe der Fermikante am Γ -Punkt eine lineare Dispersion und am X -Punkt ein flaches Band. Die exakte Form der Bandstruktur am Γ -Punkt und die Lage des flachen Bandes im Bezug zum Fermi-niveau konnten nicht eindeutig berechnet werden. Die lineare Dispersion am Γ -Punkt erinnert an die Bandstruktur an der Oberfläche eines topologischen Isolators [6].

Jürgen Kübler berechnete zusätzlich die Parität der Bandstruktur von Fe_2TiSn [80]. Als Funktion der Gitterkonstante zeigt Fe_2TiSn einen Übergang von einer normalen Bandstruktur bei großer Gitterkonstante zu einer invertierten Bandstruktur bei kleiner Gitterkonstante. Da die Gitterkonstante bei der Berechnung einen systematischen Fehler aufweist, kann nicht bestimmt werden, ob Fe_2TiSn bei Raumdruck als normaler oder als

topologischer Isolator zu betrachten ist. Die Rechnungen von Jürgen Kübler unterstützten zunächst die Spekulation von Andreas Neubauer, dass Fe_2TiSn zumindest ungewöhnliche topologische Eigenschaften der elektronischen Struktur aufweist.

3.2 Experimentelle Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Aspekte zu Fe_2TiSn genauer untersucht. Auf diesem Hintergrund bleiben die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften von phasenreinen, einkristallinen Fe_2TiSn Proben äußerst ungewöhnlich. Im Speziellen wurde in dieser Arbeit mit Neutronendiffraktion ein schwacher Zusammenhang der Fe/Sn Platzvertauschung mit den magnetischen Eigenschaften einer Fe_2TiSn Probe gefunden. Dieser Zusammenhang würde nahelegen, dass defektfreie Fe_2TiSn Proben unmagnetisch sind. Weiterhin konnte mittels zusätzlicher Messungen eine Probenabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften unter Druck ausgeschlossen werden. Dadurch wurde bestätigt, dass Fe_2TiSn unter Druck keine ferromagnetische Ordnung zeigt. Um völlig subtile Formen der magnetischen Ordnung auszuschließen bedarf es jedoch weiterer Untersuchungen.

Unterstützt durch weitere Messungen der elektrischen Transporteigenschaften von Fe_2TiSn wurden diese nochmals genauer diskutiert. Hier zeigt sich, dass Fe_2TiSn bei Raumdruck keinen Transportkanal an der Probenoberfläche aufweist und der Hall-Widerstand somit entgegen ersten Spekulationen nicht mit topologisch geschützten Randzuständen zusammenhängt. Der lineare, negative Magnetwiderstand konnte dagegen durch kein in der Literatur verfügbares Modell gedeutet werden. Der Hall-Widerstand zeigt bei Raumdruck einen anomalen Anstieg um $B = 0$ und konnte mit einem Drude-Modell mit zwei Transportkanälen beschrieben werden. Unter Druck wird das anomale Verhalten des Hall-Widerstandes deutlich ausgeprägter und konnte nicht mit einem Zweibandmodell gefittet werden.

3.2.1 Magnetische Eigenschaften

Die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften phasenreiner Fe_2TiSn Proben aus den verschiedenen Züchtungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nochmals eingehend überprüft. Dazu wurden die Messdaten von Andreas Neubauer und Ralf Korntner neu ausgewertet, um auszuschließen, dass nicht phasenreine Fe_2TiSn Proben berücksichtigt wurden. Das fluktuierende Moment μ_{eff} wurde dabei einheitlich durch einen linearen Fit von χ^{-1} im Temperaturbereich von $T = 0$ bis 300 K ausgewertet (siehe Abbildung 3.5 (c)). Zusätzlich wurden weitere Proben magnetisch charakterisiert. Die von Andreas Neubauer erstellte Auswertung der von ihm untersuchten Proben ist in Abbildung 3.10 mit schwarzen Punkten dargestellt [59]. Die überarbeitete und mit zusätzlichen Proben erweiterte Auswertung dieser Arbeit ist mit roten Punkten dargestellt. Die Abweichungen beider Auswertungen sind auf nicht phasenreine Proben und eine unterschiedliche Bestimmung von μ_{eff} zurückzuführen.

Die stark unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften von Fe_2TiSn Proben aus den verschiedenen Einkristallen wurden bestätigt. Die in Abbildung 3.10 aufgetragenen intensiven und zur Dichte der magnetischen Ionen invers proportionalen Größen μ_{eff}^2 und $M_{2\text{K},9\text{T}}$

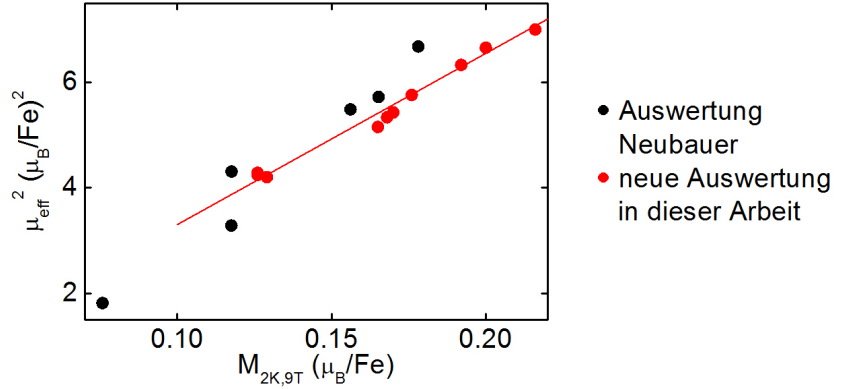


Abbildung 3.10: Quadrat des fluktuierenden Moments μ_{eff}^2 aufgetragen gegen die Magnetisierung $M_{2K,9T}$ für verschiedene Fe_2TiSn Proben. Beide Größen sind intensiv und invers proportional zur Dichte der magnetischen Ionen. Die von Andreas Neubauer erstellte Auswertung ist mit schwarzen Punkten dargestellt [59]. Die überarbeitete und mit zusätzlichen Proben erweiterte Auswertung dieser Arbeit ist mit roten Punkten dargestellt. Empirisch wurde ein linearer Zusammenhang von μ_{eff}^2 und $M_{2K,9T}$ gefunden, der bei $M_{2K,9T} = 0$ durch $\mu_{\text{eff}}^2 = 0$ extrapoliert (siehe rote Linie).

zeigen einen linearen Zusammenhang mit $d\mu_{\text{eff}}^2/dM_{2K,9T} = 33 \mu_B/Fe$, der bei $M_{2K,9T} = 0$ durch $\mu_{\text{eff}}^2 = 0$ extrapoliert.

3.2.2 Magnetische Eigenschaften unter Druck

Ursprünglich wurde vermutet, dass Fe_2TiSn unter Druck magnetisch ordnet und damit einen neuartigen Quantenphasenübergang aufweist. Von Andreas Neubauer wurden in ersten Messungen der Magnetisierung und der elektrischen Transporteigenschaften unter Druck keine Hinweise auf eine magnetische Ordnung von Fe_2TiSn gefunden [59]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde durch weitere Messungen eine Probenabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften unter Druck ausgeschlossen. Es wurde bestätigt, dass die Magnetisierung von Fe_2TiSn unter Druck kleiner wird, ohne Hinweise auf einen Quantenphasenübergang. Für die Messungen wurde eine Stempel-Zylinder Druckzelle verwendet (siehe Kapitel 2.5).

Abbildung 3.11 zeigt die Magnetisierung von OFZ 31-3 (a) als Funktion des Magnetfeldes und (b) als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Druckpunkten. Das Signal der leeren Druckzelle wurde jeweils abgezogen. Die Magnetisierung von Fe_2TiSn wird unter Druck kleiner, ohne Anzeichen für einen magnetischen Übergang. Die magnetischen Eigenschaften von Fe_2TiSn unter Druck werden im Folgenden mit $M_{4K,9T}$, der Magnetisierung bei $T = 4\text{K}$ und $B = 9\text{T}$ und dem fluktuierenden Moment μ_{eff} beschrieben. μ_{eff} wird mit einem Curie-Weiss Gesetz aus der Magnetisierung als Funktion der Temperatur berechnet.

Abbildung 3.12 zeigt (a) $M_{4K,9T}$, (b) μ_{eff} und (c) μ_{eff}^2 von OFZ 31-3 als Funktion des Druckes. Unter Druck wird $M_{4K,9T}$ um $dM_{4K,9T}/dp \approx -1.3 \cdot 10^{-3} \mu_B/Fe \text{ kbar}^{-1}$ reduziert.

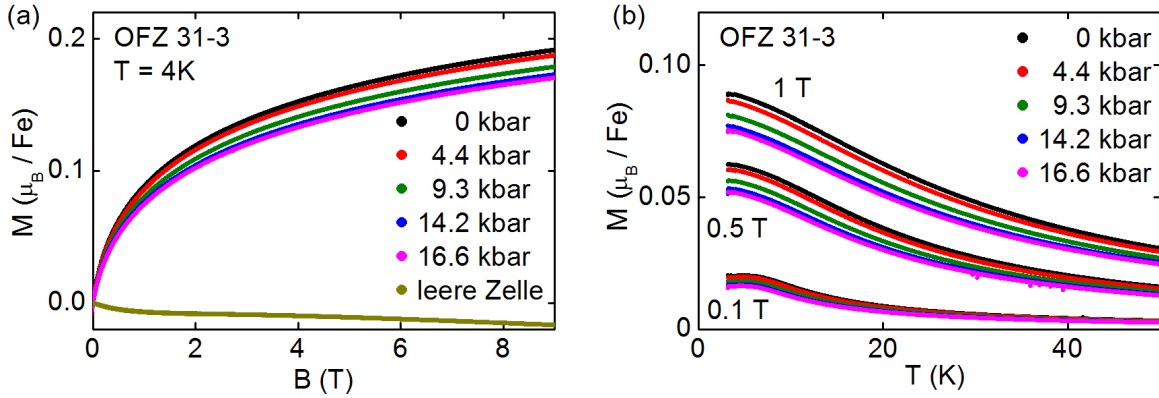


Abbildung 3.11: Magnetisierung von OFZ 31-3 (a) als Funktion des Magnetfeldes bei $T = 4\text{K}$ und (b) als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Drücken. Das Signal der leeren Druckzelle wurde jeweils abgezogen.

Extrapoliert man $dM_{4\text{K},9\text{T}}/dp$, kann man eine vollständige Unterdrückung von $M_{4\text{K},9\text{T}}$ bei $p > 145\text{kbar}$ erwarten. Das fluktuierende Moment μ_{eff} wird unter Druck um $d\mu_{\text{eff}}/dp \approx -16.9 \cdot 10^{-3} \mu_{\text{B}}/\text{Fe kbar}^{-1}$ reduziert. Durch eine Extrapolation von $d\mu_{\text{eff}}/dp$ erwartet man, dass μ_{eff} bei $p > 160\text{kbar}$ vollständig unterdrückt ist. μ_{eff}^2 wird unter Druck um $d\mu_{\text{eff}}^2/dp \approx -0.085 (\mu_{\text{B}}/\text{Fe})^2 \text{kbar}^{-1}$ reduziert. Eine Extrapolation führt zu einer Unterdrückung von μ_{eff}^2 bei $p > 85\text{kbar}$. Innerhalb der Messgenauigkeit würden sowohl $M_{4\text{K},9\text{T}}$ als auch μ_{eff} etwa beim gleichen Druck verschwinden, jedoch nicht die beiden intensiven und zur Dichte invers proportionalen Größen $M_{4\text{K},9\text{T}}$ und μ_{eff}^2 .

Abbildung 3.12 (d) zeigt eine Auftragung von μ_{eff}^2 gegen $M_{4\text{K},9\text{T}}$ für OFZ 31-3 bei verschiedenen Drücken. Zwischen μ_{eff}^2 und $M_{4\text{K},9\text{T}}$ ist ein linearer Zusammenhang mit $d\mu_{\text{eff}}^2/dM_{4\text{K},9\text{T}} = 65 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ erkennbar, der an die magnetischen Eigenschaften verschiedener Fe_2TiSn Proben erinnert (siehe Abbildung 3.10). Die magnetischen Eigenschaften einer Probe unter Druck extrapolieren jedoch nicht bei $M_{4\text{K},9\text{T}} = 0$ durch $\mu_{\text{eff}}^2 = 0$. Die magnetischen Eigenschaften einer Probe unter Druck und die magnetischen Eigenschaften verschiedener Fe_2TiSn Proben weisen somit, abgesehen von der ähnlichen Auftragsmöglichkeit, keinen weiteren Zusammenhang auf.

3.2.3 Strukturuntersuchung mit Neutronendiffraktion

Bisher ungeklärt war, ob die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften phasenreiner Fe_2TiSn Proben durch die in den Proben enthaltene Unordnung, insbesondere durch Platzvertauschung, verursacht werden. So konnte ein Zusammenhang der magnetischen Eigenschaften mit der Unordnung einer Probe im Rahmen einer Strukturuntersuchung mit Röntgendiffraktion nicht nachgewiesen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb von Anatoliy Shenyshyn und Martin Meven eine Strukturuntersuchung mit Neutronendiffraktion an einkristallinen Fe_2TiSn Proben durchgeführt. Die Experimente wurden am heißen Einkristalldiffraktometer HEIDI am FRM II durchgeführt [81]. Die Messdaten wurden dabei mit der Rietveld Methode aus den Paketen FullProf und Jana2006 analy-

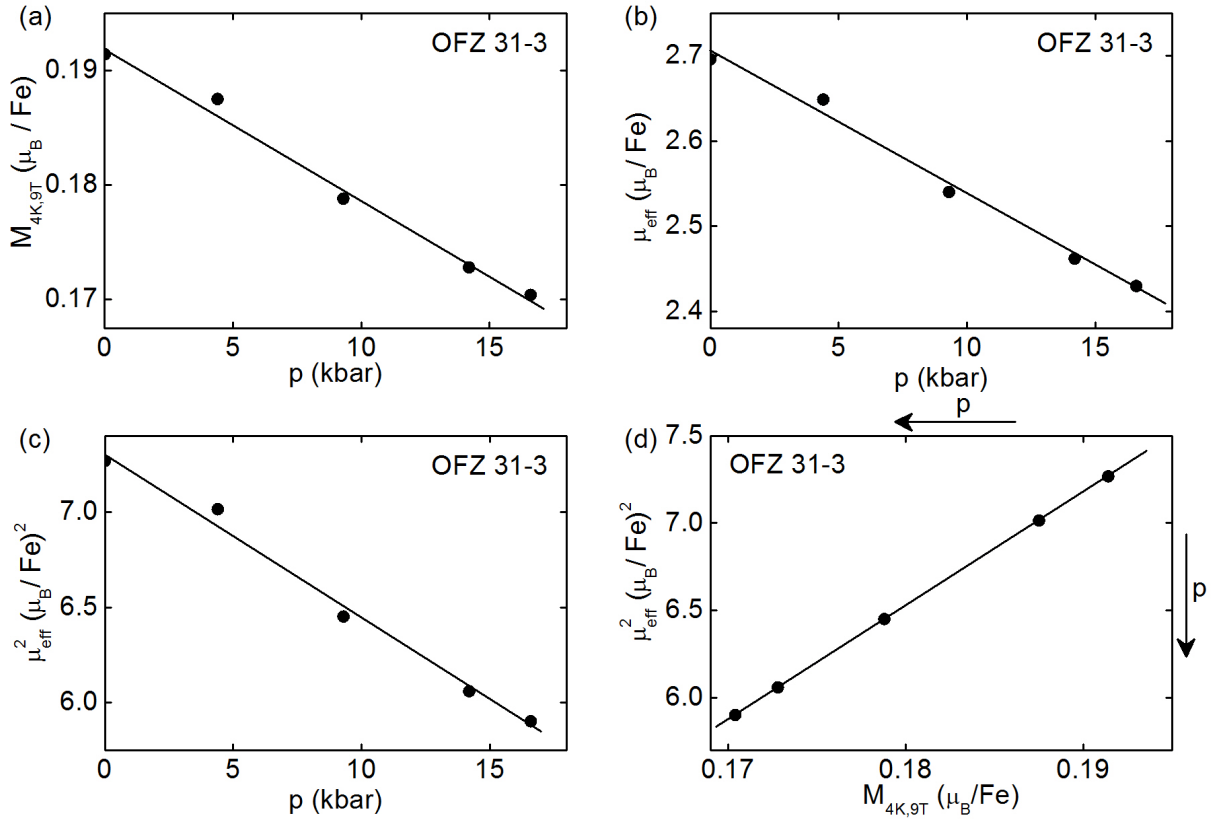


Abbildung 3.12: (a) $M_{4K,9T}$, die Magnetisierung bei $T = 4$ K und $B = 9$ T, (b) μ_{eff} und (c) μ_{eff}^2 , das mit einem Curie-Weiss Gesetz aus der Magnetisierung als Funktion der Temperatur berechnete fluktuierende Moment von OFZ 31-3 als Funktion des Druckes. (d) Quadrat des fluktuierenden Moments μ_{eff}^2 aufgetragen gegen $M_{4K,9T}$ für OFZ 31-3 unter Druck. Der lineare Zusammenhang von μ_{eff}^2 und $M_{4K,9T}$ einer Probe unter Druck extrapoliert nicht wie die magnetischen Eigenschaften verschiedener Fe_2TiSn Proben bei Raumdruck bei $M_{4K,9T} = 0$ durch $\mu_{\text{eff}}^2 = 0$ (siehe Abbildung 3.6). Linien dienen zur Führung des Auges.

OFZ 41-3B, $a = 6.085(1) \text{ \AA}$, $M_{4K,9T} = 0.17 \mu_B/\text{Fe}$, $\mu_{\text{eff}} = 2.3 \mu_B/\text{Fe}$				
	Wyckoff Pos.	Frakt. Koordinaten	$B_{\text{iso}}, \text{ \AA}^2$	Besetzung, %
Fe/Sn	8c	$1/4, 1/4, 1/4$	0.447(5)	95(3)/5(3)
Sn/Fe	4b	$1/2, 1/2, 1/2$	0.412(8)	90/10
Ti	4a	0,0,0	0.458(12)	100
$R_{\text{F}} = 0.81\%$, $R_{\text{F}2\text{w}} = 1.75\%$, $G_{\text{oF}} = 2.98$, $G_{\text{iso}} = 0.0077(5)$				
OFZ 64-3, $a = 6.081(1) \text{ \AA}$, $M_{4K,9T} = 0.21 \mu_B/\text{Fe}$, $\mu_{\text{eff}} = 2.7 \mu_B/\text{Fe}$				
	Wyckoff Pos.	Frakt. Koordinaten	$B_{\text{iso}}, \text{ \AA}^2$	Besetzung, %
Fe/Sn	8c	$1/4, 1/4, 1/4$	0.432(6)	94(5)/6(5)
Sn/Fe	4b	$1/2, 1/2, 1/2$	0.404(9)	88/12
Ti	4a	0,0,0	0.471(13)	100
$R_{\text{F}1} = 0.97\%$, $R_{\text{F}2\text{w}} = 2.43\%$, $G_{\text{oF}} = 4.41$, $G_{\text{iso}} = 0.0066(7)$				

Tabelle 3.4: Strukturmodell mit den geringsten Fitresiduen für OFZ 41-3B und OFZ 64-3 unter Berücksichtigung einer Platzvertauschung. Die Struktur beider Proben wird am besten durch eine Fe/Sn Platzvertauschung beschrieben.

siert [78, 82]. Die Neutronendiffraktion weist dabei auf einen schwachen Zusammenhang der Fe/Sn Platzvertauschung mit den magnetischen Eigenschaften von Fe_2TiSn hin.

Eine Mittelung der gemessenen Bragg Reflexe über die Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ ergibt 81 ($R_{\text{int}} = 2.48\%$) und 84 ($R_{\text{int}} = 2.77\%$) Reflexe für die beiden untersuchten Proben OFZ 41-3B und OFZ 64-3. Das $L2_1$ Strukturmodell mit der nominellen Zusammensetzung konvergiert mit einem kleinen $B_{\text{iso}} = 0.33 - 0.55 \text{ \AA}^2$ und kleinen Fitresiduen von $R_{\text{F}} = 1.41\%$, $R_{\text{F}2\text{w}} = 3.42\%$, $G_{\text{oF}} = 5.79$, $G_{\text{iso}} = 0.010(1)$ für OFZ 41-3B und $R_{\text{F}} = 1.67\%$, $R_{\text{F}2\text{w}} = 4.19\%$, $G_{\text{oF}} = 7.64$, $G_{\text{iso}} = 0.010(1)$ für OFZ 64-3. Die gute Übereinstimmung der Messdaten mit dem Strukturmodell lässt darauf schließen, dass die untersuchten Fe_2TiSn Proben von hoher Qualität sind. Das Strukturmodell kann jedoch weiter verbessert werden.

Die mittels Röntgendiffraktion beobachteten Hinweise auf Split-Site Unordnung konnten mit Neutronendiffraktion nicht bestätigt werden. Eine Rekonstruktion der Atomdichte mit der Methode der maximalen Entropie mit dem Programm PRIMA führt zu einer kugelförmigen Verteilung der Atome um ihre ideale Position mit einer geringen Fehllage von $1 \text{ fm}/\text{Å}^3$ [83]. Aufgrund der geringen Fehllage wird im Folgenden nur die Platzvertauschung von Fe, Ti und Sn betrachtet. Generell ist zu erwarten, dass Fe, Ti und Sn über alle Gitterplätze verteilt sind und zusätzlich Leerstellen vorhanden sind. Mit Diffraktion kann dieses Problem nicht gelöst werden, da es unterbestimmt ist und einen festen Bezugspunkt benötigt. Um dennoch mit Neutronendiffraktion eine Platzvertauschung nachweisen zu können, wird angenommen, dass die Proben keine Leerstellen aufweisen und Fe, Ti und Sn in der nominellen Zusammensetzung enthalten sind. Mit diesen Annahmen werden verschiedene Modelle für die Platzvertauschung miteinander verglichen.

In Tabelle 3.4 sind die Fitparameter des besten Fits für Platzvertauschungen in OFZ 41-3B und OFZ 64-3 zusammengefasst. Die Struktur beider Proben wird am besten beschrieben, wenn die Ti-Gitterplätze vollständig von Ti-Atomen besetzt sind. Der isotrope

Versatzparameter B_{iso} auf dem Fe-, Ti- und Sn-Platz stimmt für beide Proben innerhalb des Fehlers überein. Dabei ist B_{iso} auf dem Ti-Platz jeweils am größten und auf dem Sn-Platz jeweils am kleinsten. Die Fe/Sn Platzvertauschung und die magnetischen Eigenschaften sind für OFZ 41-3B etwas geringer als für OFZ 64-3. Es kann somit vermutet werden, dass die Fe/Sn Platzvertauschung proportional zu den magnetischen Eigenschaften ist. Eine defektfreie Fe_2TiSn Probe ist demnach in Übereinstimmung mit *ab initio* Rechnungen von Ślebarski *et al.* unmagnetisch [70]. Der Zusammenhang der Fe/Sn Platzvertauschung mit den magnetischen Eigenschaften erfordert jedoch weitere Untersuchungen, da die beiden Proben OFZ 41-3B und OFZ 64-3 zu ähnlich sind.

3.2.4 Elektrische Transporteigenschaften

In dieser Arbeit wurden die von meinen Kollegen Andreas Neubauer und Ralf Korntner bestimmten elektrischen Transporteigenschaften durch weitere Messungen und eine Neuauswertung der vorhandenen Messdaten überprüft. Dabei wurde insbesondere der Widerstand als Funktion der Temperatur, der für verschiedene Proben ein unterschiedliches Verhalten aufweist und der anomale Anstieg des Hall-Widerstandes als Funktion des Magnetfeldes genauer untersucht. Außerdem wurde in dieser Arbeit die Interpretation der elektrischen Transporteigenschaften erweitert.

Die Hauptergebnisse der elektrischen Transportmessungen von Fe_2TiSn sind in Abbildung 3.13 zusammengefasst. Teilbild (a) zeigt den spezifischen Widerstand und (b) den auf $T = 250\text{ K}$ normierten Widerstand verschiedener Fe_2TiSn Proben als Funktion der Temperatur. Der spezifische Widerstand von Fe_2TiSn ist relativ hoch, liegt aber immer noch im Bereich eines guten Metalls. Mit abnehmender Temperatur steigt ρ_{xx} unterhalb von $T = 250\text{ K}$ um etwa 10% an. Verschiedene Proben zeigen einen um bis zu 30% unterschiedlichen Widerstand, der nicht aufeinander skaliert werden kann. Ein Zusammenhang des Widerstandes mit den magnetischen Eigenschaften ist nicht erkennbar. Teilbild (c) zeigt den Widerstand in einer logarithmischen Auftragung als Funktion der inversen Temperatur. In dieser Auftragung ist kein linearer Bereich erkennbar. Der Widerstand von Fe_2TiSn kann somit in keinem Temperaturbereich als der Widerstand eines Halbleiters mit einer Energielücke E_g interpretiert werden.

Teilbild (d) zeigt den Widerstand von OFZ 31-3 als Funktion des Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen. Der Magnetwiderstand ist negativ und bei tiefen Temperaturen linear. Bei $T = 4\text{ K}$ reduziert ein Magnetfeld von $B = 14\text{ T}$ den Widerstand um 7%. Der Hall-Widerstand von OFZ 31-3 als Funktion des Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen ist in Teilbild (e) gezeigt. Der Hall-Widerstand weist bei $T = 4\text{ K}$ einen anomalen Anstieg um $B = 0$ auf. Bei einer höheren Temperatur ist der anomale Anstieg um $B = 0$ weniger ausgeprägt, bis der Hall-Widerstand bei $T = 300\text{ K}$ annähernd linear ist. Der auf $B = 14\text{ T}$ normierte Hall-Widerstand von OFZ 31-3 und OFZ 64-3 bei $d = 200\ \mu\text{m}$ ist qualitativ gleich (siehe Teilbild (f)).

Aufgrund der Ähnlichkeit des Hall-Widerstandes von Fe_2TiSn und Bi_2Te_3 wurde von Andreas Neubauer spekuliert, ob Fe_2TiSn ein topologischer Isolator sein könnte [59]. Ein topologischer Isolator weist typischerweise zwei Transportkanäle auf, die sich im Probeninneren und an der Probenoberfläche befinden. Der Transportkanal an der Probenoberfläche kann experimentell durch eine Messung der elektrischen Transporteigenschaften

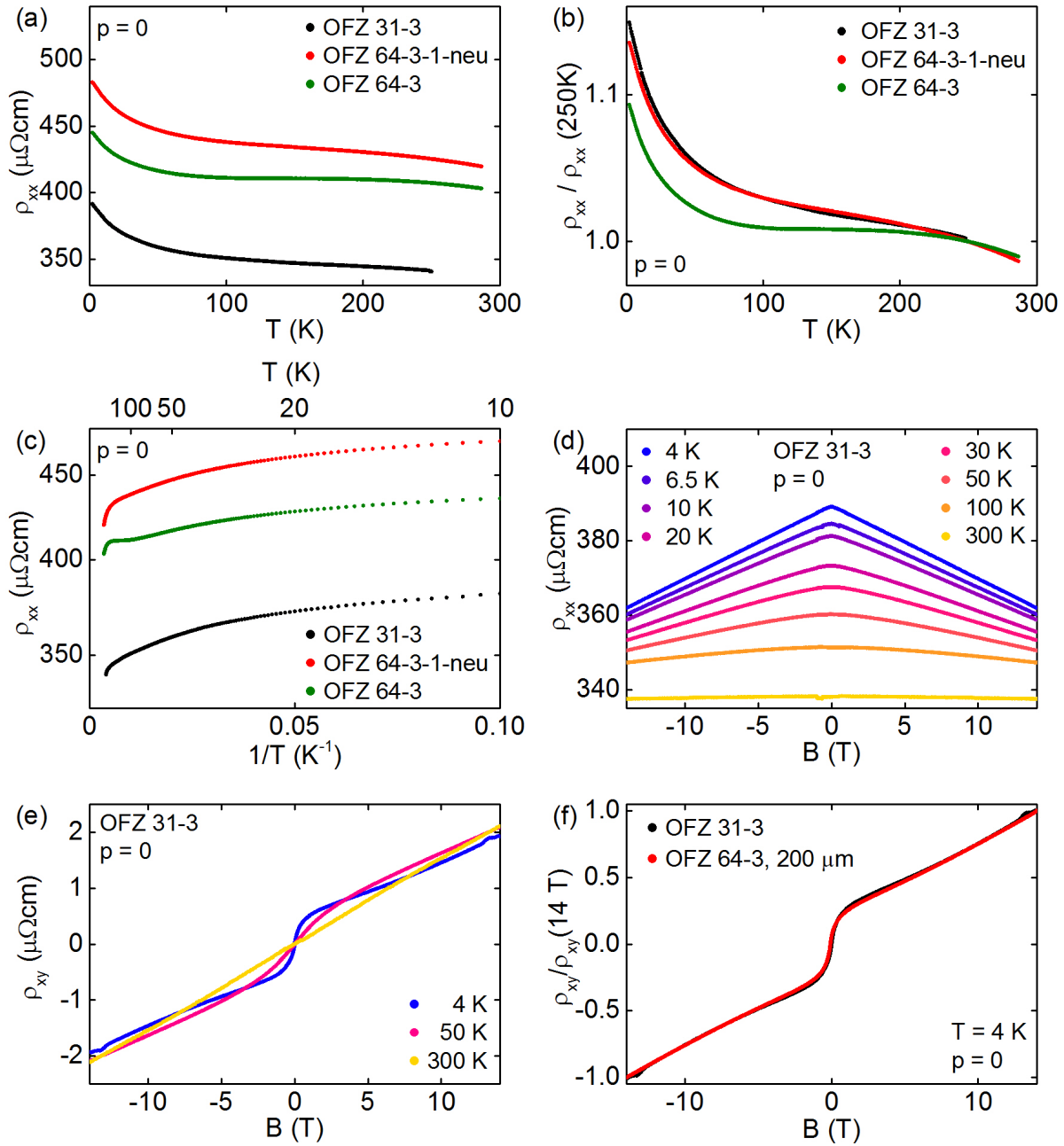


Abbildung 3.13: Elektrische Transporteigenschaften von Fe_2TiSn bei Raumdruck. (a) Widerstand und (b) auf $T = 250 \text{ K}$ normierter Widerstand als Funktion der Temperatur. (c) Logarithmische Auftragung des Widerstandes als Funktion der inversen Temperatur. (d) Widerstand als Funktion des Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen. (e) Hall-Widerstand als Funktion des Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen. (f) Auf $B = 14 \text{ T}$ normierter Hall-Widerstand verschiedener Proben als Funktion des Magnetfeldes bei $T = 4 \text{ K}$. Daten von OFZ 31-3 aus [59].

Probendicke d	l_{xx} , Abstand von $U_{\text{l\"angs}}$	l_{xy} , Abstand von U_{quer}
$1000 \pm 5 \mu\text{m}$	$4.73 \pm 0.05 \text{ mm}$	$0.62 \pm 0.05 \text{ mm}$
$800 \pm 5 \mu\text{m}$	$4.60 \pm 0.05 \text{ mm}$	$0.81 \pm 0.05 \text{ mm}$
$600 \pm 5 \mu\text{m}$	$4.92 \pm 0.05 \text{ mm}$	$0.45 \pm 0.05 \text{ mm}$
$400 \pm 5 \mu\text{m}$	$5.04 \pm 0.05 \text{ mm}$	$0.68 \pm 0.05 \text{ mm}$
$200 \pm 5 \mu\text{m}$	$5.43 \pm 0.05 \text{ mm}$	$0.78 \pm 0.05 \text{ mm}$

Tabelle 3.5: Abstand der Spannungskontakte von OFZ 64-3 bei unterschiedlicher Probendicke.

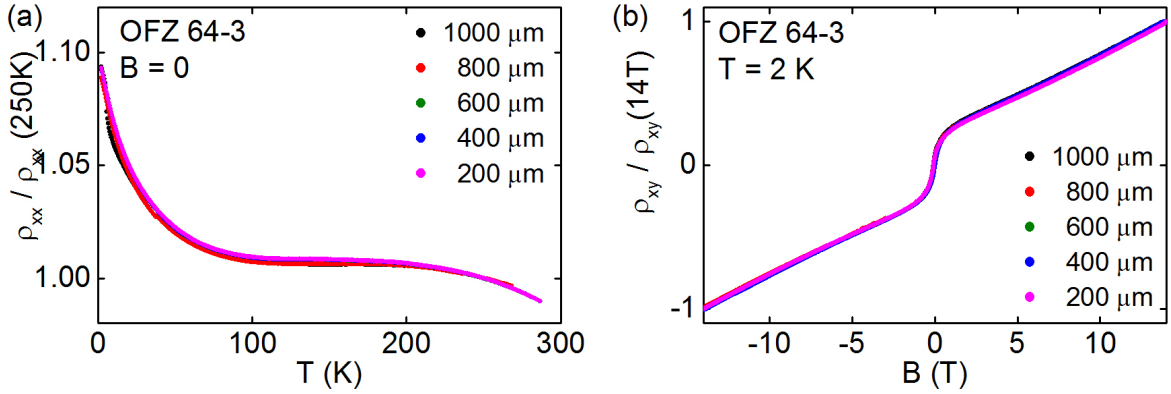


Abbildung 3.14: OFZ 64-3 bei unterschiedlicher Probendicke. (a) Auf $T = 250$ K normierter Widerstand als Funktion der Temperatur (b) auf $B = 14$ T normierter Hall-Widerstand als Funktion des Magnetfeldes. Es sind keine Hinweise auf einen Transportkanal an der Probenoberfläche erkennbar.

bei verschiedener Probendicke nachgewiesen werden. Dabei nimmt der Anteil des Transportkanals an der Probenoberfläche zum Gesamttransport mit abnehmender Probendicke zu.

Für eine Überprüfung, ob Fe_2TiSn bei Raumdruck ein TI ist, wurden die elektrischen Transporteigenschaften von OFZ 64-3 bei verschiedener Probendicke untersucht. Die Probe wurde für diesen Zweck nach jeder Messung abgeschliffen und neu kontaktiert (siehe Tabelle 3.5). Um einen Effekt durch die Positionierung der Kontakte auszuschließen, wird der auf $T = 250$ K normierte Widerstand und der auf $B = 14$ T normierte Hall-Widerstand betrachtet.

Abbildung 3.14 (a) zeigt den Widerstand als Funktion der Temperatur und (b) den Hall-Widerstand als Funktion des Magnetfeldes von OFZ 64-3 bei $T = 2$ K für unterschiedliche Probendicken. Der Widerstand und der Hall-Widerstand von Fe_2TiSn erweisen sich als unabhängig von der Probendicke ohne Hinweis auf einen Transportkanal an der Probenoberfläche. Es kann somit ausgeschlossen werden, dass Fe_2TiSn bei Raumdruck ein topologischer Isolator ist.

Die ursprünglich von Andreas Neubauer untersuchte Probe OFZ 31-2, die als einzige

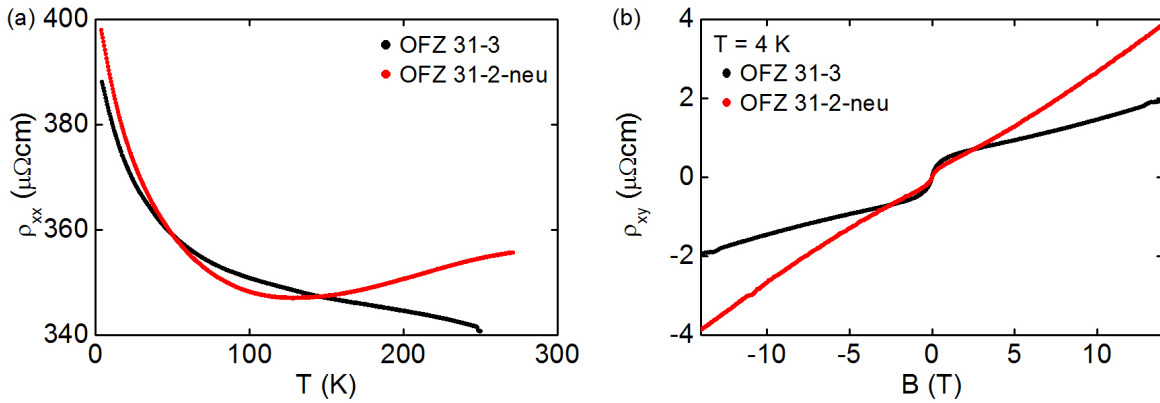


Abbildung 3.15: Vergleich von OFZ 31-3 und OFZ 31-2-neu. (a) Widerstand als Funktion der Temperatur (b) Hall-Widerstand als Funktion des Magnetfeldes bei $T = 4$ K.

ein Minimum im Widerstand als Funktion der Temperatur aufweist, wurde in dieser Arbeit nochmals untersucht. Unter dem Mikroskop waren an der Oberfläche von OFZ 31-2 deutlich mehrere Einschlüsse erkennbar. Um einen Einfluss dieser Einschlüsse und der möglicherweise darin enthaltenen Fremdphase auf die elektrischen Transporteigenschaften auszuschließen, wurde zunächst aus OFZ 31-2 eine orientierte Probe präpariert, die keine erkennbaren Einschlüsse aufweist. Die neu präparierte Probe OFZ 31-2-neu weist wiederum ein Minimum im Widerstand als Funktion der Temperatur auf (siehe Abbildung 3.15 (a)). Der Hall-Widerstand von OFZ 31-2-neu zeigt wie der Hall-Widerstand von OFZ 31-3 bei $T = 4$ K einen anomalen Anstieg um $B = 0$ (siehe Abbildung 3.15 (b)). Der Hall-Widerstand von OFZ 31-2-neu und OFZ 31-3 sind jedoch qualitativ nicht vergleichbar.

OFZ 31-2-neu wird als nicht vertrauenswürdige Probe eingestuft, da sie möglicherweise Einschlüsse im Probeninneren aufweist, da sie als einzige Probe ein Minimum im Widerstand als Funktion der Temperatur aufweist, und da sie einen zu OFZ 31-3 qualitativ unterschiedlichen Hall-Widerstand aufweist.

Bei einer Neuauswertung der von Ralf Korntner an OFZ 64-3-1 gemessenen Daten wurde bemerkt, dass die Querspannung eine deutliche Phasendrehung aufweist, die bei anderen Fe_2TiSn Proben nicht beobachtet wird. Eine Phasendrehung ist ein Hinweis, dass der Widerstand zusätzlich zu einem resistiven auch einen kapazitiven Anteil aufweist. Der kapazitive Anteil wird bei einer Transportmessung üblicherweise durch eine nicht ohmsche Kontaktierung verursacht, bei der die Kontakte beispielsweise mit der Probe einen Kondensator bilden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde OFZ 64-3-1 neu kontaktiert. Die Querspannung der neu kontaktierten Probe OFZ 64-3-1-neu weist ebenfalls eine deutliche Phasendrehung auf (siehe Abbildung 3.16). Der Hall-Widerstand von OFZ 64-3-1-neu ist aufgrund der Phasendrehung nicht mit dem Hall-Widerstand der restlichen Proben vergleichbar und wurde nicht weiter analysiert.

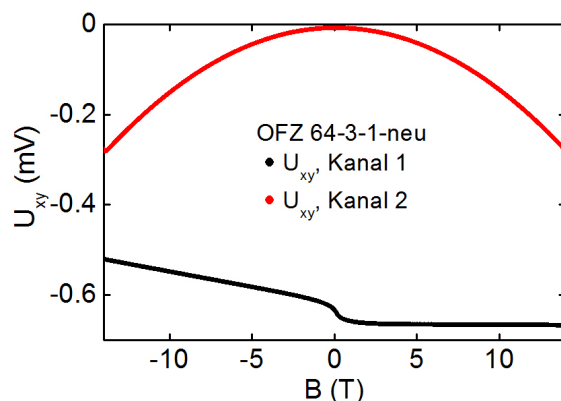


Abbildung 3.16: Kanal 1 und 2 der am Lock-In Verstärker gemessenen Querspannung von OFZ 64-3-1-neu. Die Querspannung von OFZ 64-3-1-neu weist in Kanal 2 ein nicht zu vernachlässigendes Signal und damit eine deutliche Phasendrehung auf, die möglicherweise durch nicht ohmsche Kontakte verursacht wird.

3.2.5 Elektrische Transporteigenschaften unter Druck

Von Andreas Neubauer wurden anhand von OFZ 31-3-1 in einer Bridgman Druckzelle die elektrischen Transporteigenschaften von Fe_2TiSn unter Druck untersucht [59]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden anhand von OFZ 31-3-2 in einer Bridgman Druckzelle die Ergebnisse von Andreas Neubauer bestätigt. Bei den im Folgenden gezeigten Messdaten ist zu beachten, dass der Widerstand in einer Bridgman Druckzelle aufgrund der unsicheren Position der Kontakte einen systematischen Fehler des Geometriefaktors aufweisen kann (siehe Kapitel 2.5).

Abbildung 3.17 zeigt den Widerstand von OFZ 31-3-1 (Teilbild (a), (c) und (e)) und OFZ 31-3-2 (Teilbild (b), (d) und (f)) bei $p > 0$. Der Widerstand zeigt bei allen Druckpunkten halbleitendes Verhalten und steigt mit abnehmender Temperatur an (siehe Teilbild (a) und (b)). Dabei weist Fe_2TiSn bei einem höheren Druck auch einen höheren Widerstand auf. Teilbild (c) und (d) zeigt den auf $T = 250$ K skalierten Widerstand als Funktion der Temperatur. Der relative Anstieg des Widerstandes unterhalb von $T = 250$ K ist proportional zum Druck. In Teilbild (e) und (f) ist der Widerstand in einer logarithmischen Auftragung als Funktion der inversen Temperatur gezeigt. Der Widerstand zeigt in dieser Auftragung keinen linearen Bereich. Somit kann der Widerstand von Fe_2TiSn unter Druck in keinem Temperaturbereich als der Widerstand eines Halbleiters mit einer Energielücke E_g interpretiert werden.

Der Widerstand von OFZ 31-3-1 (Teilbild (a), (c) und (e)) und OFZ 31-3-2 (Teilbild (b), (d) und (f)) als Funktion des Magnetfeldes bei $p > 0$ und verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 3.18 gezeigt. Unter Druck zeigt der Widerstand als Funktion des Magnetfeldes keine qualitative Änderung. Der Widerstand als Funktion des Magnetfeldes ist bei allen Druckpunkten negativ und bei tiefen Temperaturen linear. Bei $T \approx 2$ K reduziert ein Magnetfeld von $B = 14$ T den Widerstand bei allen Druckpunkten um etwa 7%.

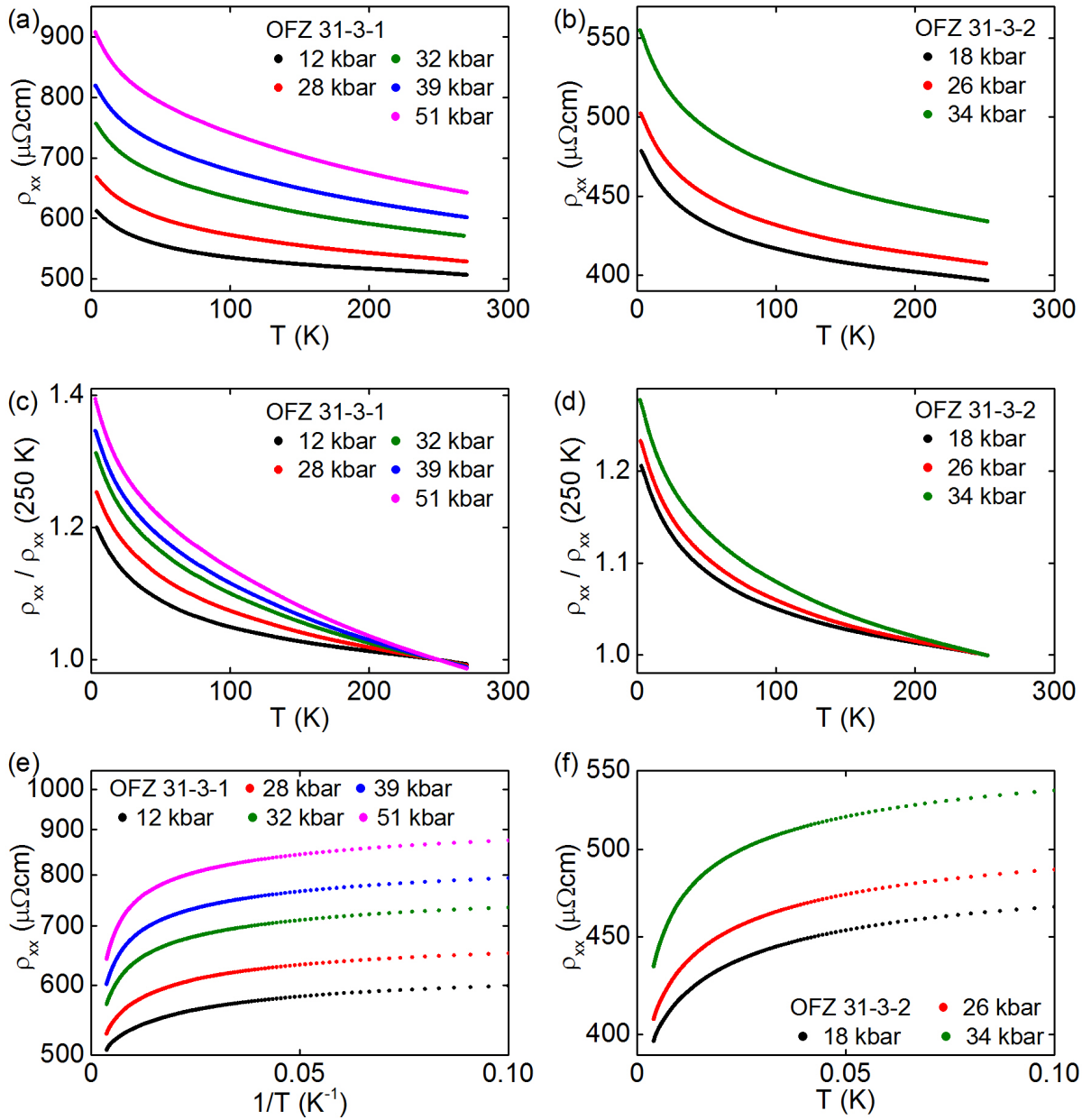


Abbildung 3.17: Widerstand von OFZ 31-3-1 (Teilbild (a), (c) und (e)) und OFZ 31-3-2 (Teilbild (b), (d) und (f)) in einer Bridgman Druckzelle bei $p > 0$. (a), (b) Widerstand als Funktion der Temperatur. (c), (d) auf $T = 250$ K skalierter Widerstand als Funktion der Temperatur. (e), (f) Widerstand in logarithmischer Auftragung als Funktion der inversen Temperatur. Daten von OFZ 31-3-1 aus [59].

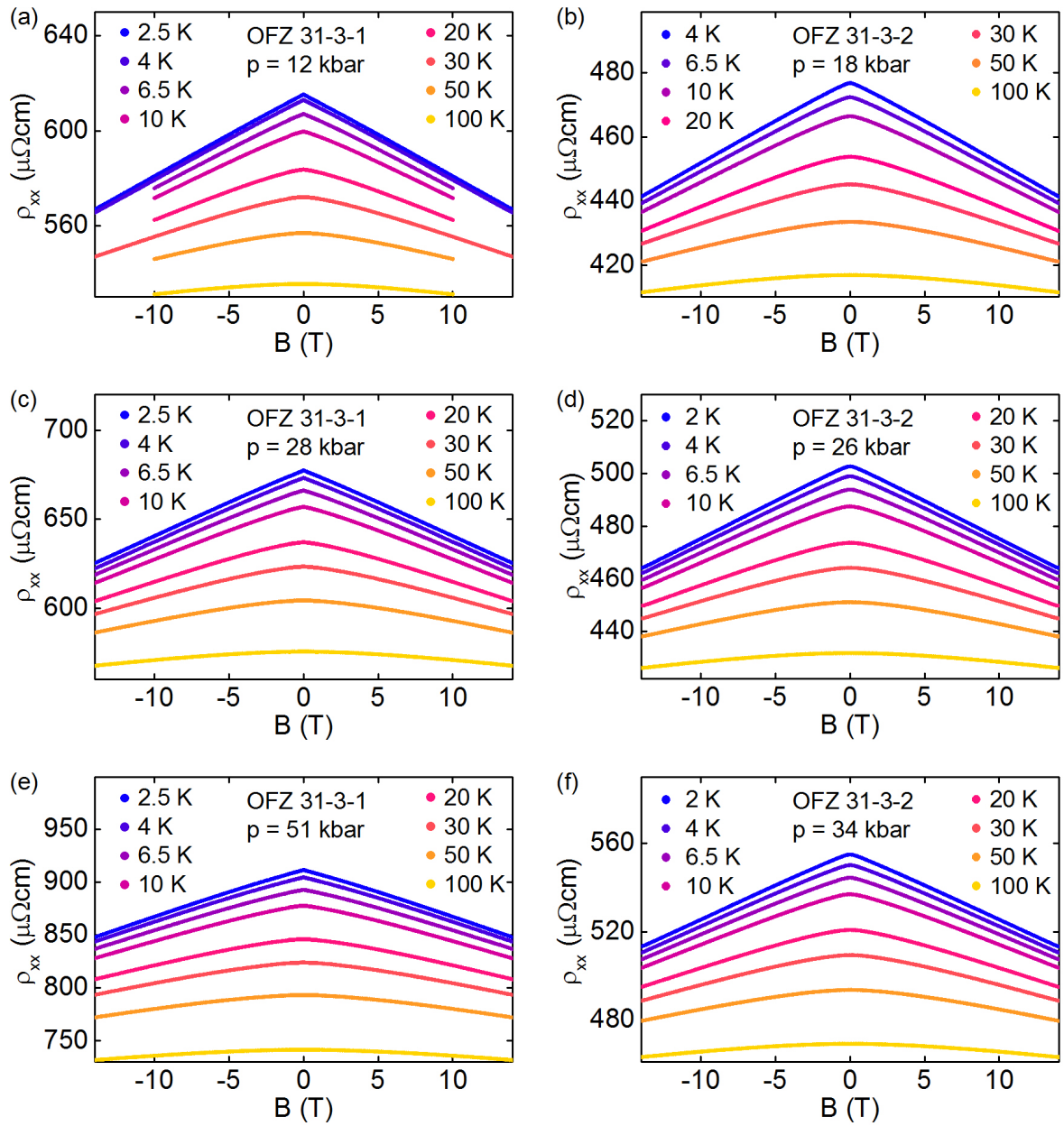


Abbildung 3.18: Widerstand von OFZ 31-3-1 in einer Bridgman Druckzelle bei (a) $p = 12$ kbar, (c) $p = 28$ kbar und (e) $p = 51$ kbar als Funktion des Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen [59]. Widerstand von OFZ 31-3-2 in einer Bridgman Druckzelle bei (b) $p = 18$ kbar, (d) $p = 26$ kbar und (f) $p = 34$ kbar als Funktion des Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen.

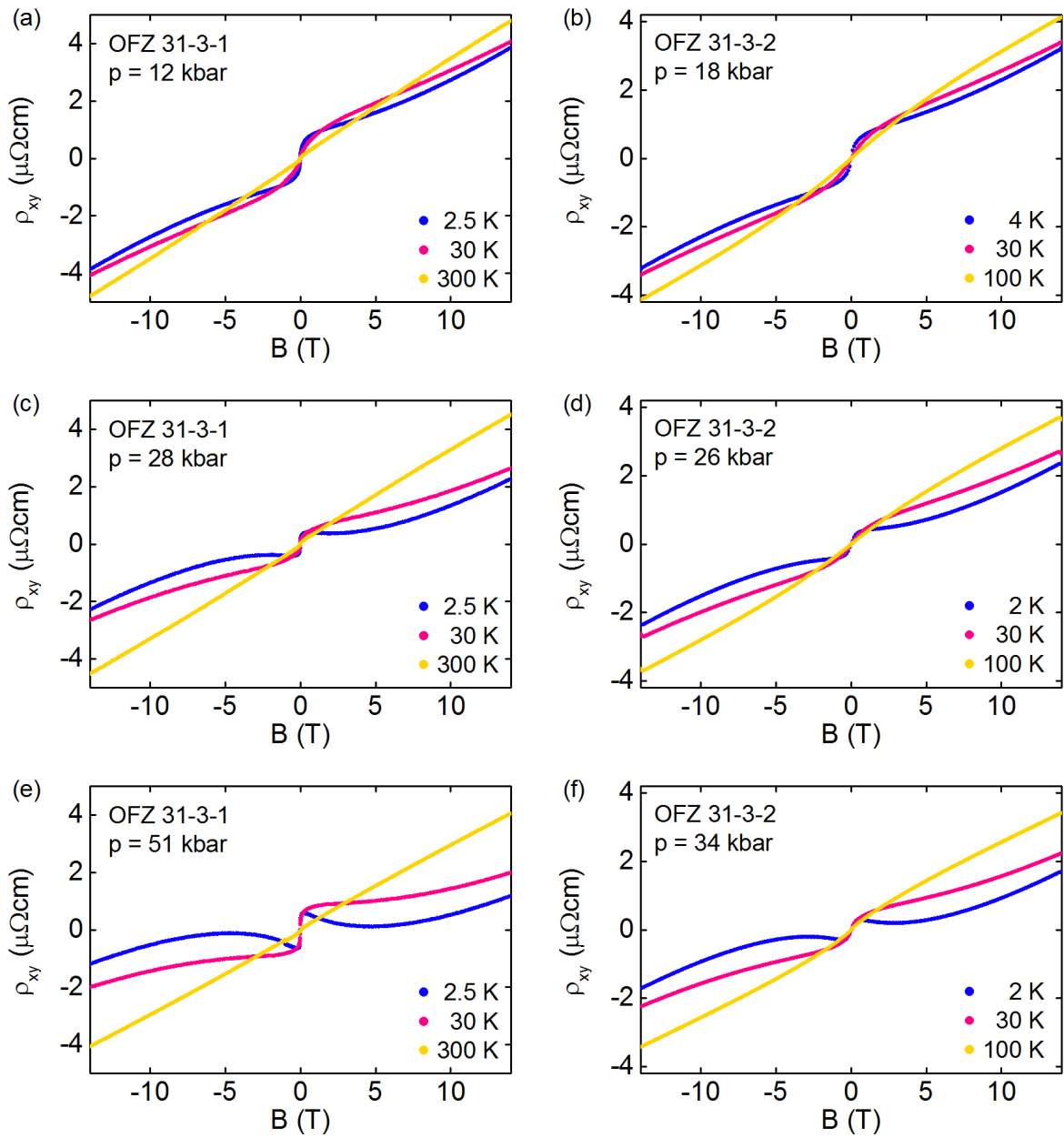


Abbildung 3.19: Hall-Widerstand von OFZ 31-3-1 in einer Bridgman Druckzelle bei (a) $p = 12$ kbar, (c) $p = 28$ kbar und (e) $p = 51$ kbar als Funktion des Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen [59]. Hall-Widerstand von OFZ 31-3-2 in einer Bridgman Druckzelle bei (b) $p = 18$ kbar, (d) $p = 26$ kbar und (f) $p = 34$ kbar als Funktion des Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen.

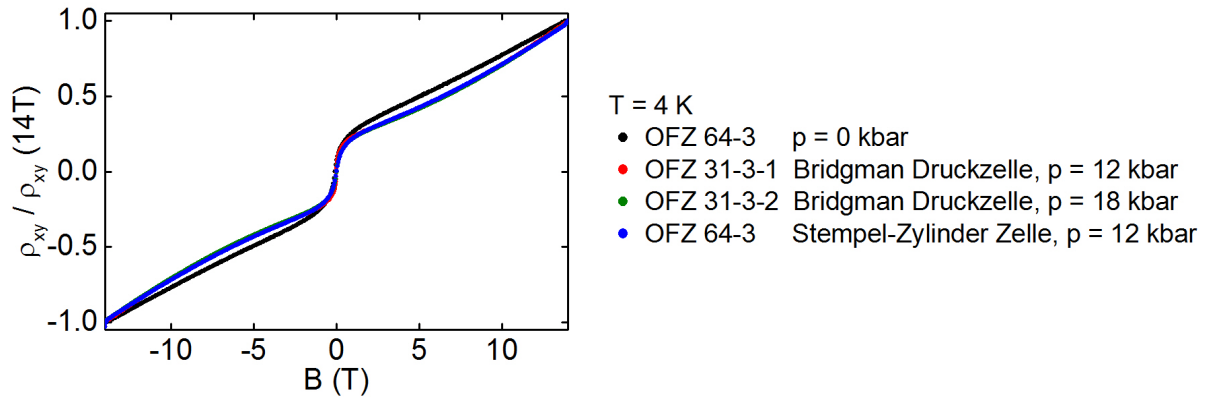


Abbildung 3.20: Auf $B = 14$ T normierter Hall-Widerstand bei $T = 4$ K als Funktion des Magnetfeldes. Gezeigt ist der Hall-Widerstand verschiedener Proben bei Raumdruck und im Druckbereich $p = 12 - 18$ kbar.

Abbildung 3.19 zeigt den Hall-Widerstand von OFZ 31-3-1 (Teilbild (a), (c) und (e)) und OFZ 31-3-2 (Teilbild (b), (d) und (f)) als Funktion des Magnetfeldes bei $p > 0$ und verschiedenen Temperaturen. Der Hall-Widerstand weist bei $T \approx 2$ K für alle Druckpunkte einen anomalen Anstieg um $B = 0$ auf. Unter Druck wird der anomale Anstieg deutlicher erkennbar. Zusätzlich zeigt der Hall-Widerstand bei $T \approx 2$ K ein Minimum bei $B \approx 5$ T, das unter Druck deutlicher erkennbar wird. Die Merkmale des Hall-Widerstandes sind bei allen Druckpunkten mit steigender Temperatur weniger ausgeprägt. Bei $T > 100$ K zeigt der Hall-Widerstand bei allen Druckpunkten annähernd lineares Verhalten.

OFZ 31-3-1 und OFZ 31-3-2 wurden in einer Bridgman Druckzelle untersucht, in der bei quasihydrostatischen Bedingungen auch uniaxiale Druckkomponenten auftreten können (siehe Kapitel 2.5). Um einen möglichen Einfluss dieser uniaxialen Druckkomponenten auf den Hall-Widerstand zu überprüfen, wurde OFZ 64-3 in einer Stempel-Zylinder Druckzelle bei hydrostatischem Druck untersucht. Da die Position der Kontakte in einer Bridgman Druckzelle nicht genau bestimmt werden kann, wird im Folgenden der auf $B = 14$ T normierte Widerstand betrachtet. Abbildung 3.20 zeigt den normierten Hall-Widerstand von OFZ 31-3-1, OFZ 31-3-2 und OFZ 64-3 im Druckbereich bei $p = 12 - 18$ kbar. Zusätzlich ist der Hall-Widerstand von OFZ 64-3 bei Raumdruck gezeigt. Der Hall-Widerstand der drei Proben unter Druck ist zueinander ähnlich. Es kann somit ausgeschlossen werden, dass der Hall-Widerstand von Fe_2TiSn bis $p \approx 15$ kbar durch uniaxiale Druckkomponenten beeinflusst wird.

3.2.6 Diskussion der elektrischen Transporteigenschaften

Widerstand als Funktion der Temperatur

Der Widerstand von Fe_2TiSn zeigt bei Raumdruck und unter Druck halbleitendes Verhalten und steigt mit abnehmender Temperatur an (siehe Abbildung 3.13 und 3.17). Eine logarithmische Auftragung des Widerstandes als Funktion der inversen Temperatur weist

jedoch keinen linearen Bereich auf (siehe Abbildung 3.13 (c) und 3.17 (e), (f)). Der Widerstand von Fe_2TiSn kann somit in keinem Druckbereich mit einem Einbandmodell als der Widerstand eines Halbleiters mit einer Energielücke E_g interpretiert werden. Aufgrund der Bandstrukturechnung kann vermutet werden, dass Fe_2TiSn zwei Transportkanäle aufweist (siehe Abbildung 3.9). In diesem Fall ist nicht zu erwarten, dass der Widerstand als Funktion der Temperatur mit einem Einbandmodell beschrieben werden kann.

Hall-Widerstand als Funktion des Magnetfeldes

Der Hall-Widerstand von Fe_2TiSn erinnert an den Hall-Widerstand des topologischen Isolators Bi_2Te_3 . Qu *et al.* benutzen ein Drude-Modell für den Transportkanal an der Oberfläche und im Inneren von Bi_2Te_3 und können damit den Hall-Widerstand beschreiben [12]. Fe_2TiSn weist keinen Transportkanal an der Probenoberfläche auf, entsprechend der Bandstrukturechnung befinden sich jedoch möglicherweise zwei Transportkanäle im Probeninneren, am Γ - und am X-Punkt (siehe Abbildung 3.9). Im Folgenden wird die Hall-Leitfähigkeit von Fe_2TiSn

$$\sigma_{xy} = -\frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2}$$

mit einem Drude-Modell mit zwei Transportkanälen beschrieben:

$$\sigma_{xy,\text{ges}} = \sigma_{xy,1} + \sigma_{xy,2} = \frac{n_1 e \mu_1^2 B}{1 + (\mu_1 B)^2} + \frac{n_2 e \mu_2^2 B}{1 + (\mu_2 B)^2}$$

Dabei ist $\sigma_{xy,i}$, n_i bzw. μ_i die Hall-Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration bzw. Beweglichkeit des ersten bzw. zweiten Transportkanals. Dieses Modell entspricht dem von Qu *et al.* für die Beschreibung der Hall-Leitfähigkeit von Bi_2Te_3 verwendeten Modell [12].

Abbildung 3.21 zeigt die Hall-Leitfähigkeit von OFZ 31-3 bei Raumdruck zusammen mit dem Fit nach einem Zweibandmodell bei verschiedenen Temperaturen. Mit dem Zweibandmodell kann die Hall-Leitfähigkeit von Fe_2TiSn bei Raumdruck über den untersuchten Temperatur- und Feldbereich beschrieben werden. Die Übereinstimmung zwischen den Messdaten und dem Modell ist dabei hervorragend. Abbildung 3.22 (a) - (d) zeigt die für den Fit verwendete Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit der beiden Transportkanäle als Funktion der Temperatur. Der erste Transportkanal ist metallisch mit einer nahezu temperaturunabhängigen Ladungsträgerkonzentration n_1 und Beweglichkeit μ_1 . Die Ladungsträgerkonzentration des zweiten Transportkanals n_2 ist über eine Energielücke von $E_g = 0.51 \pm 0.08$ meV thermisch aktiviert (siehe Teilbild (e)). Die Beweglichkeit der Ladungsträger im zweiten Transportkanal μ_2 steigt mit abnehmender Temperatur an.

Im Gegensatz zur Hall-Leitfähigkeit bei Raumdruck kann die Hall-Leitfähigkeit unter Druck nicht mit einem Drude-Modell mit zwei Transportkanälen beschrieben werden. Abbildung 3.23 zeigt die Hall-Leitfähigkeit von OFZ 31-3-2 als Funktion des Magnetfeldes bei $T = 4$ K und (a) $p = 18$ kbar bzw. (b) $p = 34$ kbar zusammen mit dem Fit nach dem Zweibandmodell. Bei einem höheren Druck wird die Übereinstimmung zwischen den Messdaten und dem Modell schlechter, da insbesondere das Minimum bei $B \approx 5$ T nicht gefittet werden kann.

Die Änderung der Hall-Leitfähigkeit unter Druck kann mit den durchgeführten Messungen nicht genauer gedeutet werden. Berechnungen der elektrischen Struktur legen nahe, dass Fe_2TiSn als Funktion der Gitterkonstante einen Übergang von einer normalen

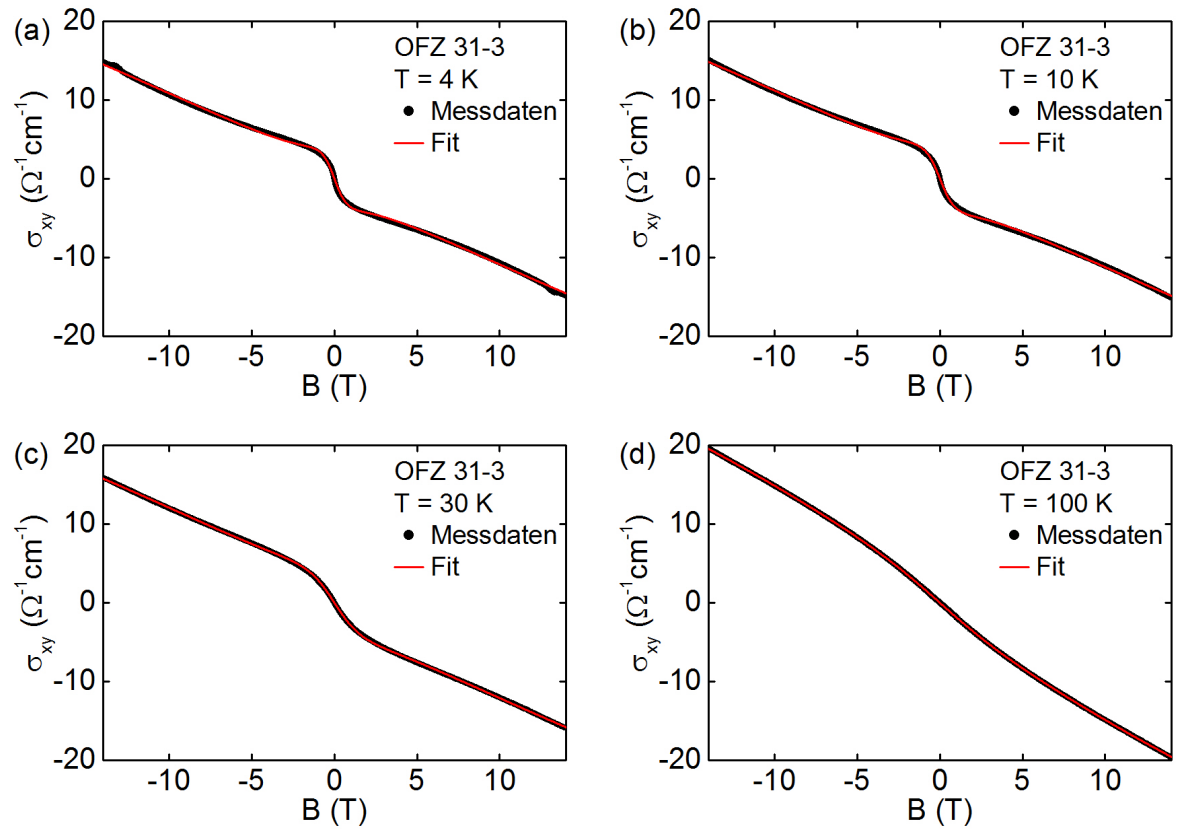


Abbildung 3.21: Hall-Leitfähigkeit von OFZ 31-3 bei Raumdruck (schwarze Punkte) zusammen mit dem Fit (rote Linie) nach einem Drude-Modell mit zwei Transportkanälen als Funktion des Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen.

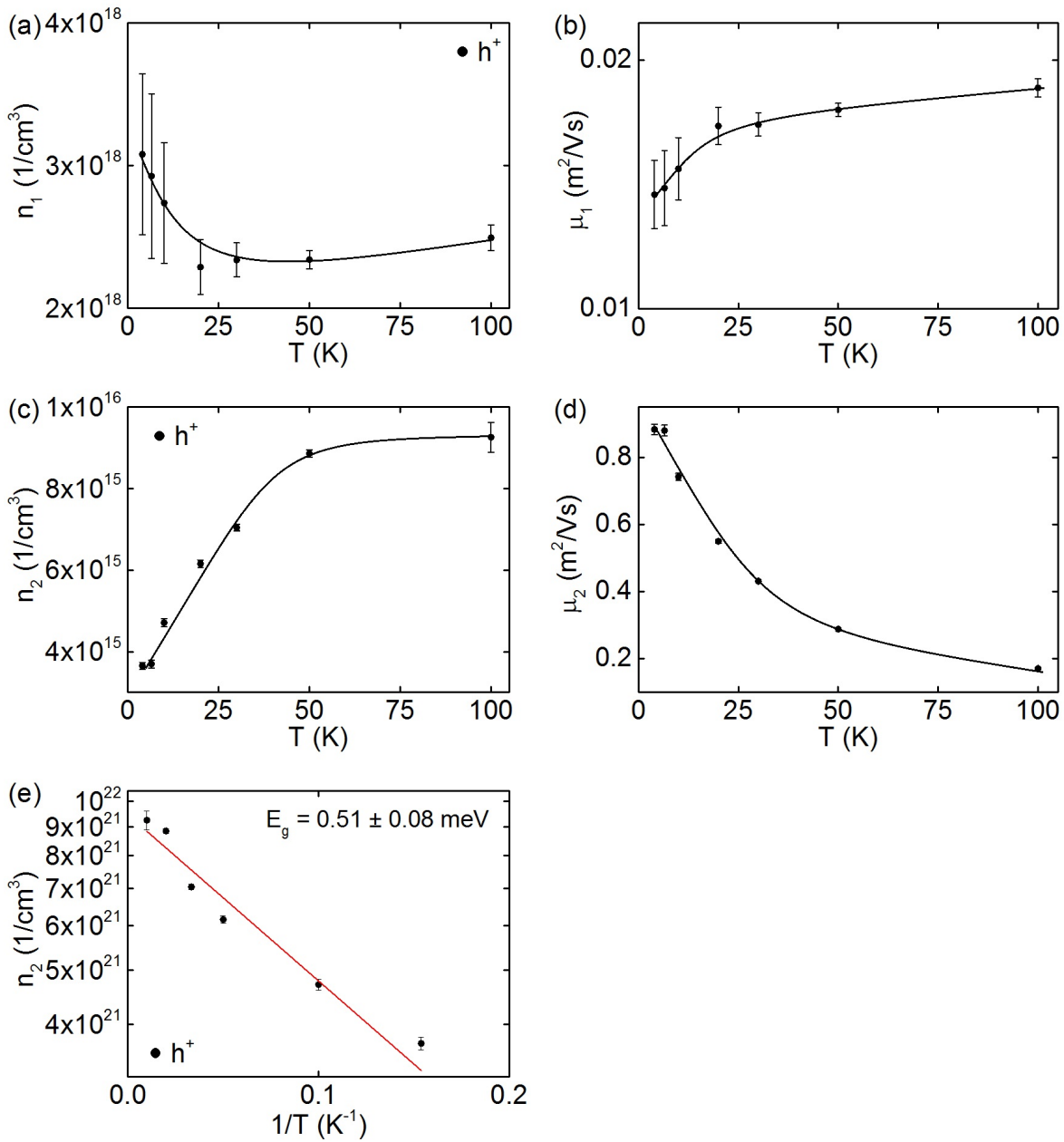


Abbildung 3.22: (a), (c) Ladungsträgerkonzentration n und (b), (d) Beweglichkeit μ des ersten bzw. zweiten Transportkanals als Funktion der Temperatur. (e) n_2 in logarithmischer Auftragung als Funktion der inversen Temperatur. Der erste Transportkanal ist metallisch mit einer nahezu temperaturunabhängigen Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit. n_2 ist über eine Energielücke von $E_g = 0.51 \pm 0.08$ meV thermisch aktiviert. Die Beweglichkeit μ_2 steigt mit abnehmender Temperatur an. Linien dienen zur Führung des Auges.

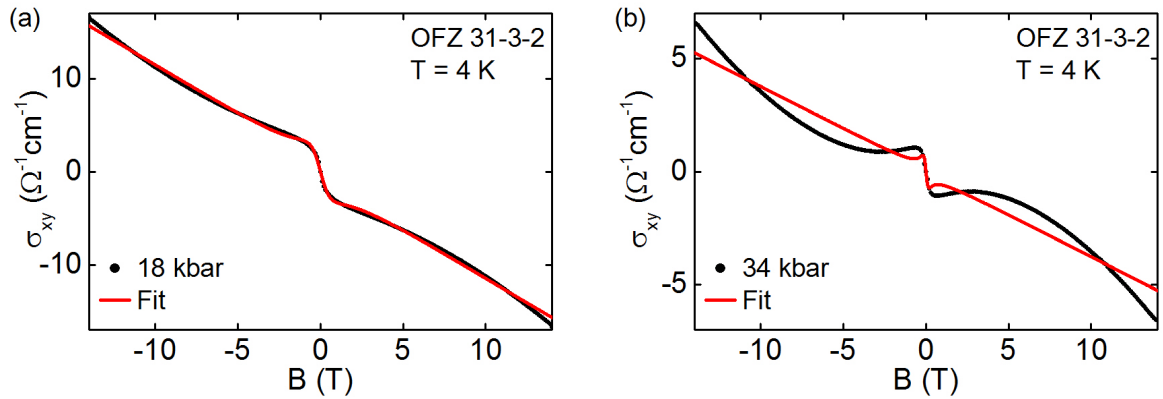


Abbildung 3.23: Hall-Leitfähigkeit von OFZ 31-3-2 als Funktion des Magnetfeldes bei $T = 4\text{ K}$ und (a) $p = 18\text{ kbar}$ bzw. (b) $p = 34\text{ kbar}$ zusammen mit dem Fit nach einem Zweibandmodell.

zu einer invertierten Bandstruktur aufweist (siehe Kapitel 3.1.8). Möglicherweise entwickelt Fe_2TiSn somit unter Druck einen topologisch geschützten Transportkanal an der Probenoberfläche.

Die für die Beschreibung der Hall-Leitfähigkeit bei Raumdruck benötigten Transportkanäle sind mit der Bandstrukturechnung konsistent. Dabei befindet sich der metallische Transportkanal am Γ -Punkt und das flache Band am X-Punkt wird über eine winzige Energielücke von $E_g = 0.51 \pm 0.08\text{ meV}$ thermisch besetzt. Mit den beiden Transportkanälen kann auch der Widerstand als Funktion der Temperatur qualitativ verstanden werden. Der thermisch aktivierte Transportkanal ist für den Anstieg des Widerstandes zu tiefen Temperaturen hin verantwortlich. Aufgrund der Überlagerung mit einem metallischen Transportkanal kann der Anstieg des Widerstandes jedoch nicht mit einem Einbandmodell beschrieben werden.

Widerstand als Funktion des Magnetfeldes

Der Magnetwiderstand von Fe_2TiSn ist negativ, bei tiefen Temperaturen linear und zeigt unter Druck keine quantitative Änderung (siehe Abbildung 3.13 und 3.18). Ein Drude-Modell ist für die Beschreibung des Magnetwiderstandes ungeeignet, da dadurch nur eine quadratische und keine lineare Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes beschrieben werden kann. Ein linearer Magnetwiderstand wird in der Literatur auch für InSb , Ag_{2-x}Se und polykristallines Graphit berichtet (siehe Kapitel 1.2) [50, 51, 54, 55]. Nur polykristallines Graphit zeigt jedoch einen linearen, negativen Magnetwiderstand. Der Magnetwiderstand entsteht dabei durch eine Überlagerung von diffuser Streuung an Korngrenzen und schwacher Lokalisierung bei einer geeigneten Partikelgröße. Die in der Literatur für die Beschreibung eines linearen Magnetwiderstandes berichteten Modelle sind dadurch nicht geeignet, den linearen und negativen Magnetwiderstand von Fe_2TiSn zu interpretieren.

3.3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die ungewöhnlich probenabhängigen magnetischen Eigenschaften der Heusler-Verbindung Fe_2TiSn eingehend überprüft. Dabei wurde bestätigt, dass das fluktuierende Moment der einzelnen Proben proportional zur feldinduzierten Magnetisierung ist. Aufgrund der ausgezeichneten Probenqualität konnte eine magnetische Fremdphase als Ursache für die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften ausgeschlossen werden. Die in dieser Arbeit durchgeführte strukturelle Untersuchung mit Neutronendiffraktion ergab einen schwachen Zusammenhang der Fe/Sn Platzvertauschung mit den magnetischen Eigenschaften. Dieser Zusammenhang lässt darauf schließen, dass eine defektfreie Fe_2TiSn Probe unmagnetisch ist. Mit weiteren Messungen wurde bestätigt, dass die magnetischen Eigenschaften von Fe_2TiSn unter Druck kleiner werden. Entgegen der ursprünglichen Vermutung weist Fe_2TiSn unter Druck somit keinen neuartigen Quantenphasenübergang auf.

Die ungewöhnlichen elektrischen Transporteigenschaften von Fe_2TiSn wurden im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls überprüft. Die Transporteigenschaften spiegeln sich dabei in der Bandstruktur wider, die um das Fermienergielevel aus einer linearen Dispersion am Γ -Punkt und einem flachen Band am X-Punkt besteht. In dieser Arbeit wurde gefunden, dass der Widerstand phasenreiner Fe_2TiSn Proben bei Raumdruck und unter Druck halbleitendes Verhalten zeigt und zu tiefen Temperaturen ansteigt. Eine Interpretation des Widerstandes von Fe_2TiSn als der Widerstand eines Halbleiters mit einer Energielücke E_g war jedoch in keinem Druckbereich möglich. Es wurde bestätigt, dass der Magnetwiderstand von Fe_2TiSn negativ und bei tiefen Temperaturen linear ist und unter Druck keine qualitative Änderung aufweist. Der Magnetwiderstand von Fe_2TiSn konnte weder mit einem Drude-Modell noch mit den in der Literatur für einen linearen Magnetwiderstand berichteten Modellen beschrieben werden.

Durch weitere Messungen wurde das Verhalten des Hall-Widerstandes von Fe_2TiSn bestätigt. Der Hall-Widerstand weist bei tiefen Temperaturen einen anomalen Anstieg um $B = 0$ auf. Unter Druck tritt zusätzlich zum anomalen Anstieg um $B = 0$ ein Minimum bei $B \approx 5$ T auf. Die Merkmale des Hall-Widerstandes sind bei einer höheren Temperatur weniger ausgeprägt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Hall-Leitfähigkeit von Fe_2TiSn bei Raumdruck mit einem Drude-Modell mit zwei Transportkanälen beschrieben. Die beiden Transportkanäle befinden sich im Probeninneren und könnten, der Bandstrukturrechnung entsprechend, am Γ - und am X-Punkt sein. Unter Druck konnte die Hall-Leitfähigkeit von Fe_2TiSn nicht mehr mit einem Zweibandmodell beschrieben werden. In Übereinstimmung mit einer Berechnung der elektronischen Struktur weist Fe_2TiSn somit unter Druck möglicherweise einen weiteren Transportkanal auf, der topologisch geschützt und an der Probenoberfläche ist.

Kapitel 4

Elektrischer Transport von FeSi

FeSi ist ein Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke, in dem starke elektronische Korrelationen auftreten. Der Zusammenhang des elektrischen Grundzustandes mit den magnetischen Eigenschaften wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde der Einfluss der Probenqualität auf die elektrischen Transporteigenschaften, insbesondere auf den Hall-Widerstand untersucht. Für die Untersuchungen wurden Messungen an Proben aus drei FeSi Einkristallen mit leicht unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt. Mit den magnetischen Eigenschaften konnten Anzeichen für ferromagnetische und paramagnetische Verunreinigungen geringer Konzentration identifiziert werden. Für die Messung der elektrischen Transporteigenschaften wurde ein neu entwickelter Probenstab mit Vakuumdose verwendet.

Der Widerstand von FeSi kann als der Widerstand eines Halbleiters mit einer Energielücke von $E_g \approx 60$ meV interpretiert werden. Die Hall-Leitfähigkeit lässt sich mit einem Drude-Modell mit zwei Transportkanälen beschreiben und ist unabhängig von den magnetischen Eigenschaften. Die beiden Transportkanäle können dem Volumen und der Oberfläche von FeSi zugeordnet werden. Die hohe Beweglichkeit der Ladungsträger an der Oberfläche ist ungewöhnlich für einen Halbleiter. Die beiden Transportkanäle von FeSi sind dagegen quantitativ konsistent mit dem topologischen Isolator Bi_2Te_3 .

4.1 Stand der Forschung

FeSi wurde lange als Kondoisolator interpretiert, einer Deutung, der neuere Publikationen jedoch widersprechen, die FeSi als korrelierten kovalenten Isolator beschreiben. In diesem Abschnitt wird ein Überblick über den bisherigen Kenntnisstand zu FeSi gegeben. Zuerst werden die Suszeptibilität, der Widerstand und der Hall-Widerstand beschrieben, anschließend werden die ersten Modelle vorgestellt, mit denen die Suszeptibilität verstanden werden kann. Am Ende des Abschnitts wird der Ursprung der Zustandsdichte an der Fermikante bei $T = 5$ K diskutiert [84].

Das in der Literatur berichtete qualitative Verhalten der Suszeptibilität χ von FeSi als Funktion der Temperatur ist unabhängig von der Probenherstellung, der Probenbehandlung und der Messmethode. Es kann grob in drei Bereiche unterteilt werden (siehe Abbildung 4.1 (a)) [85–91]. Im Bereich I für $T > 500$ K kann χ mit einem Curie-Weiss Gesetz beschrieben werden [85, 87, 90, 92]. Das fluktuierende Moment ist abhängig von der Pro-

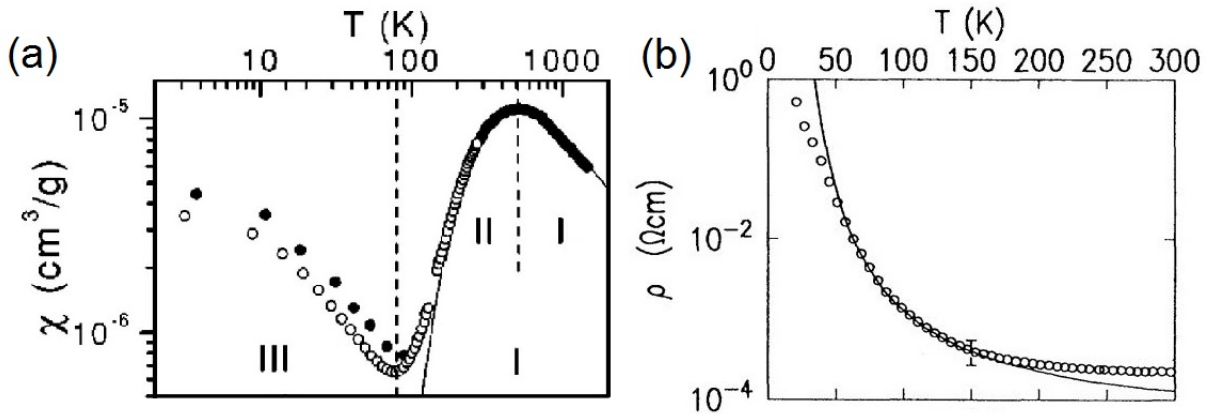


Abbildung 4.1: (a) Wechselfeldsuszeptibilität χ von FeSi als Funktion der Temperatur. Die Linie im Bereich *I* beschreibt χ mit einem Curie-Weiss Gesetz [85, 87, 90, 92]. Die Linie im Bereich *II* beschreibt χ mit einem thermisch aktivierten Verhalten [88]. Im Bereich *III* ist χ extrinsisch durch Eisenverunreinigungen oder intrinsisch durch Spin-Polaronen beeinflusst [86, 89–91]. (b) Der Widerstand von FeSi als Funktion der Temperatur kann als Widerstand eines Halbleiters mit einer Energielücke von $E_{g,\rho} \approx 60$ meV beschrieben werden (siehe Linie). Abbildungen aus [88, 91].

benherstellung und -behandlung und beträgt $\mu_{\text{eff}} \approx 2 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ [85, 87]. Für die Curie-Weiss Temperatur werden Werte zwischen $\theta_{\text{CW}} = -340$ K und $\theta_{\text{CW}} = -107$ K angegeben [85, 87, 92]. Im Bereich *II* für $80 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$ fällt χ mit abnehmender Temperatur. Diese Abnahme von χ kann durch ein thermisch aktiviertes Verhalten mit einer Energielücke von $E_{g,\chi} \approx 56$ meV beschrieben werden [88]. Auf der Basis von Neutronenstreuung, NMR und Mössbauer Spektroskopie wurde dabei ausgeschlossen, dass die Abnahme der Suszeptibilität im Bereich *II* durch das Auftreten magnetischer Ordnung verursacht wird [85, 93].

Im Bereich *III* für $T \lesssim 80$ K steigt χ mit abnehmender Temperatur wieder an. Dies wird in der Literatur als extrinsischer Effekt interpretiert [86, 89, 90]. Dabei wird angenommen, dass der Anstieg von χ durch paramagnetisches Eisen in einem nicht perfekten FeSi Einkristall verursacht wird. Da alle bisher untersuchten Proben einen Anstieg von χ im Bereich *III* zeigen, wird dieser dagegen von Sluchanko *et al.* als intrinsisch interpretiert [91]. Sluchanko *et al.* gehen davon aus, dass sich in FeSi bei $T < 100$ K Spin-Polaronen bilden, die bei $T < 15$ K ferromagnetische Mikroregionen ausbilden.

Im Gegensatz zu den deutlich unterscheidbaren Temperaturbereichen in der Suszeptibilität, ist der elektrische Widerstand von FeSi mit abnehmender Temperatur durch einen monotonen Anstieg charakterisiert (siehe Abbildung 4.1 (b)) [88, 89]. Dabei lässt sich die Temperaturabhängigkeit wie für einen Halbleiter mit einer Energielücke von $E_{g,\rho} \approx 60$ meV beschreiben [88, 89]. Der Raumtemperaturwert des Widerstandes von $\rho_{xx} \approx 5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ist charakteristisch für ein schlechtes Metall. Ein großes Verhältnis des Widerstandes bei tiefen Temperaturen und Raumtemperatur von etwa 10^5 dient als Indikator für FeSi Proben mit wenig Defekten und hoher Qualität [88, 89, 94].

Das Auftreten einer solchen Energielücke, $E_{g,\text{opt}} \approx 60$ meV, wird in Messungen der optischen Leitfähigkeit bei $T = 20$ K bestätigt [88]. Bei einer Temperatur von $T = 250$ K,

die einer thermischen Energie von $E_{\text{th}} \approx 22 \text{ meV}$ entspricht, ist die Bandlücke überraschenderweise bereits vollständig geschlossen. Die Bandlücke von FeSi erscheint demnach temperaturabhängig, so dass FeSi nicht als normaler Halbleiter beschrieben werden kann, mit einer dafür typischen nahezu temperaturunabhängigen Bandlücke und thermisch aktivierten Ladungsträgern. Zusammengefasst weisen also die Suszeptibilität, der elektrische Widerstand und die optische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen konsistent auf eine Bandlücke von $E_g \approx 60 \text{ meV}$ hin.

Weiterführende Untersuchungen der Natur dieser Energielücke durch Messungen des Hall-Widerstandes wurden zuerst von Paschen *et al.* berichtet [89]. Die dabei untersuchten Proben wurden mittels Gasphasentransport gezüchtet und von den Autoren als eisenreich mit einer Zusammensetzung von $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Si}_{1-\delta}$ mit $0.01 \leq \delta \leq 0.04$ beschrieben. Das Verhalten des Hall-Widerstandes wird weiterhin in fünf Temperaturbereiche eingeteilt (siehe Tabelle 4.1). Im Bereich *I* für $30 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$ ist der Hall-Widerstand linear steigend und lässt auf einen lochartigen Ladungstransport schließen. Im Bereich *II* für $10 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$ bezeichnen Paschen *et al.* ihre Messdaten als nicht vertrauenswürdig, so dass diese nicht interpretiert werden. Im Bereich *III* für $4 \text{ K} < T < 10 \text{ K}$ ist der Hall-Widerstand linear fallend, charakteristisch für einen elektronartigen elektrischen Transport. Für $T < 4 \text{ K}$ im Bereich *IV* ist der Hall-Widerstand nichtlinear (siehe Abbildung 4.2 (a)). Paschen *et al.* beschreiben den Hall-Widerstand im Bereich *IV* mit einem Modell aus zwei Transportkanälen plus einem Anomalen Hall-Effekt, der proportional zur Magnetisierung der Probe ist [89]. Sie erreichen dabei allerdings nur eine sehr unzureichende Übereinstimmung zwischen dem Modell und ihren Messdaten. Im Bereich *V* für $T < 1 \text{ K}$ zeigt der Hall-Widerstand schließlich eine Hysterese, deren Ursprung nicht genauer untersucht und kommentiert wird (siehe Abbildung 4.2 (b)). Paschen *et al.* spekulieren allerdings, dass der anomale Hall Beitrag und die Hysterese auf die schlechte Probenqualität und Eisenausscheidungen zurückzuführen sind [89].

Sluchanko *et al.* berichten ebenfalls Messungen des Hall-Widerstandes von FeSi [94–96]. Aufgrund eines Widerstandsverhältnisses $\rho_{xx}(T \rightarrow 0 \text{ K})/\rho_{xx}(T = 300 \text{ K}) > 10^5$ werden die untersuchten Proben als hochwertige Einkristalle bezeichnet. Eine weitere Angabe zur Probenqualität oder zum Herstellungsprozess fehlt [95]. Sluchanko *et al.* messen den Hall-Widerstand als Funktion des Winkels zwischen der $\langle 111 \rangle$ -Richtung und dem externen Magnetfeld. Für $T < 11 \text{ K}$ zeigt der Hall-Widerstand als Funktion des Winkels eine Hysterese [94]. Der von Sluchanko *et al.* und Paschen *et al.* gemessene Hall-Widerstand ist weder quantitativ noch qualitativ konsistent [89, 94]. In der vorliegenden Doktorarbeit wurde deshalb der Hall-Widerstand an verschiedenen einkristallinen Proben mit leicht unterschiedlicher Eisenkonzentration gemessen. Ziel war es dabei, extrinsische und intrinsische Beiträge zum Hall-Widerstand von FeSi zu unterscheiden.

Die magnetische Suszeptibilität von FeSi wurde von Jaccarino *et al.* mit zwei verschiedenen phänomenologischen Modellen beschrieben [86]. Das erste Modell gibt die Bandstruktur im Bereich der Fermienergie E_f als Funktion der Energie an. Die Bandstruktur besteht aus einem Leitungsband mit einer kleinen, konstanten Zustandsdichte und zwei schmalen Bändern mit einer Breite ω . Die schmalen Bänder sind durch eine Energielücke der Breite Δ getrennt und symmetrisch um E_f . Für den Fall $\omega \ll \Delta$ gelingt es Jaccarino *et al.* die Suszeptibilität als Funktion der Temperatur zu beschreiben. Im zweiten Modell werden lokalisierte magnetische Momente betrachtet, die einen Grundzustand mit $S =$

	Temperatur	Beobachtung im Hall-Widerstand
I	30 - 55 K	linear steigend, lochartig
II	10 - 30 K	Messdaten nicht vertrauenswürdig
III	4 - 10 K	linear fallend, elektronartig
IV	< 4 K	nichtlinear
V	< 1 K	mit Hysterese

Tabelle 4.1: Hall-Widerstand von FeSi in verschiedenen Temperaturbereichen nach Paschen *et al.* [89].

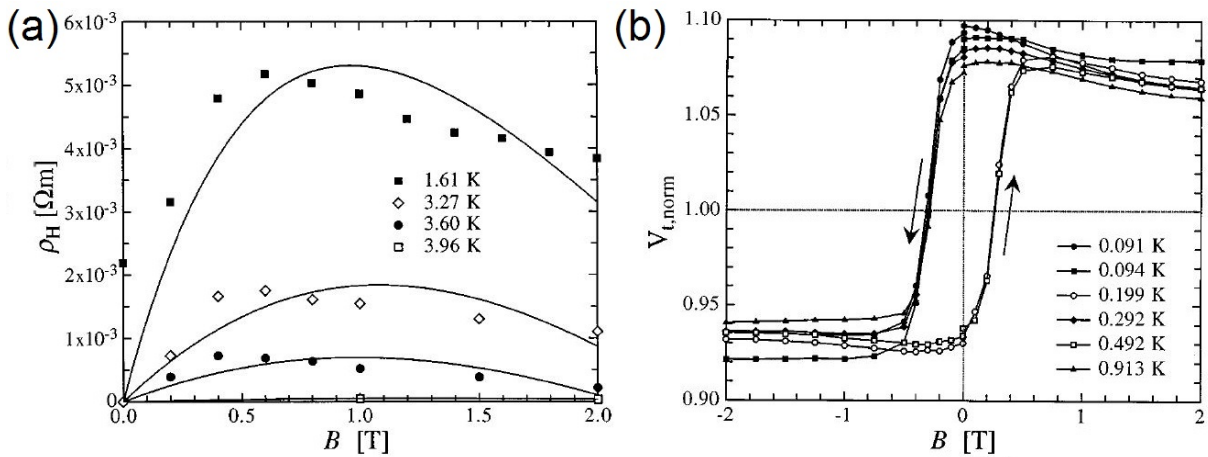


Abbildung 4.2: (a) Hall-Widerstand als Funktion des Magnetfeldes für $T < 4$ K. Der Hall-Widerstand ist nichtlinear. Die Linie ist ein Fit von Paschen *et al.* mit einem Modell mit zwei Transportkanälen und dem Anomalen Hall-Effekt [89]. (b) Normierte Querspannung als Funktion des Magnetfeldes für $T < 1$ K. Die Querspannung zeigt eine Hysterese, charakteristisch für den anomalen Hall-Effekt eines Ferromagneten. Die Änderungsrichtung des Magnetfeldes ist durch Pfeile angezeigt. Abbildungen aus [89].

0 und einen angeregten Zustand mit $S = 1/2$ haben. Einen angeregten Zustand mit $S = 1/2$ können Jaccarino *et al.* nicht eindeutig identifizieren. Jaccarino *et al.* favorisieren dennoch das zweite Modell, in dem lokalisierte magnetische Momente betrachtet werden.

In einer weiterführenden Arbeit betrachten Mandrus *et al.* die von Jaccarino *et al.* vorgeschlagene Bandstruktur unter der Annahme, dass die beiden Bänder symmetrisch um E_f eine Breite von $\omega \approx 40$ meV und eine konstante Zustandsdichte haben [97]. Mit dieser Bandstruktur können sie mehrere thermodynamische Größen, unter anderem die Suszeptibilität und auch den Widerstand von FeSi beschreiben. Bisherige Bandstrukturrechnungen liefern jedoch keinen Hinweis auf derartig schmale Maxima in der Zustandsdichte um E_f [98]. Mandrus *et al.* nehmen weiterhin an, dass die schmalen Maxima durch eine starke Renormalisierung der Bandstruktur verursacht werden. In einem Kondoisolator führt eine starke Renormalisierung der Energieniveaus zu schmalen Maxima um die Fermienergie E_f [99–101]. Aufgrund dieser Gemeinsamkeit halten Mandrus *et al.* eine Beschreibung von FeSi als Kondoisolator für angemessen [97].

Weitere Beobachtungen, die eine Interpretation von FeSi als Kondoisolator unterstützen, machen Schlesinger *et al.* [88]. Sie betrachten die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und die optische Leitfähigkeit als Funktion der Wellenzahl und vergleichen FeSi mit typischen Schwerfermionmetallen. Kondoisolatoren und Schwerfermionmetalle haben eine ähnliche hypothetische Bandstruktur, die sich durch die Lage des Fermienergielevels unterscheidet. In einem Kondoisolator liegt E_f in einer Energielücke zwischen zwei Bereichen mit hoher Zustandsdichte, in einem Schwerfermionmetall liegt E_f im Bereich hoher Zustandsdichte. Schlesinger *et al.* zeigen, dass in FeSi und in Schwerfermionmetallen die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur durch starke inelastische Streuung limitiert ist [88, 102]. Außerdem ist in FeSi wie in einem Schwerfermionsystem der Grundzustand vom ganzen Leitungsband beeinflusst, da sich das spektrale Gewicht erst bei einer im Vergleich zur Energielücke sehr großen Energie erholt [102, 103]. Die für FeSi vorgeschlagene Bandstruktur erinnert qualitativ an einen Kondoisolator und beschreibt viele Messgrößen richtig. Aufgrund der zu Kondoisolatoren konsistenten Bandstruktur und weiteren Übereinstimmungen mit Schwerfermionsystemen gehen Mandrus *et al.* und Schlesinger *et al.* ebenfalls davon aus, dass FeSi ein Kondoisolator ist [88, 97].

Die von Mandrus *et al.* und Schlesinger *et al.* vorgeschlagene Interpretation von FeSi als Kondoisolator hat verschiedene Schwachpunkte. So halten Kuneš und Anisimov für unwahrscheinlich, dass die stark renormalisierten Bänder um E_f bis über Raumtemperatur existieren [104]. Außerdem sind in einem Kondoisolator die lokalisierten Zustände sehr schwach mit dem Leitungsband hybridisiert, in FeSi ist die Hybridisierung jedoch sehr stark [98]. Kuneš und Anisimov beschreiben FeSi mit dynamischer Molekularfeldtheorie (dynamical mean-field theory, DMFT) als korrelierten kovalenten Isolator, wobei sie ein minimales Modell betrachten, das nur ein Band berücksichtigt [104]. In einem kovalenten Isolator sind die lokalen Orbitale der beteiligten Atome halb oder teilweise gefüllt. Durch die kovalente Bindung bilden sich bindende und anti-bindende nichtlokale Zustände, die von einer Energielücke, in der das Fermienergielevel liegt, getrennt sind. Elektronische Korrelationen werden durch eine lokale Abstoßung U berücksichtigt, die zunehmend zu einer Lokalisierung der Elektronen führt und eine Bildung der nichtlokalen Zustände verhindert. Mit dem Modell eines korrelierten kovalenten Isolators können Kuneš und Anisimov die Suszeptibilität, den Widerstand und die Bandlücke von FeSi als Funktion der Temperatur

qualitativ beschreiben [104].

Klein *et al.* widersprechen ebenfalls einer Interpretation von FeSi als Kondoisolator [105]. In ihrer Arbeit bestimmten sie die Bandstruktur mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie und berechneten die Bandstruktur mit Dichtefunktionaltheorie (DFT). Die Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Bändern liefern einen Hinweis auf Vielteilcheneffekte, die in der DFT Rechnung nicht berücksichtigt werden. Eine selbstenergiekorrigierte DFT Rechnung, die die Wechselwirkung der Elektronen mit ihrer Umgebung berücksichtigt, beschreibt die ARPES Daten dagegen quantitativ über einen großen Energiebereich. Durch die Selbstenergiekorrektur wird die Bandstruktur renormalisiert, und man erhält schmale Bänder, die symmetrisch um E_f sind. Da Klein *et al.* keine starke lokale Wechselwirkung benötigen um die Bandstruktur von FeSi zu beschreiben, folgern sie, dass FeSi kein Kondoisolator ist [105].

Ishizaka *et al.* messen mit winkelintegrierter Laserphotoelektronenspektroskopie die Bandstruktur einer mittels optischem Zonenschmelzen hergestellten FeSi Probe [84]. Sie beobachten das Entstehen einer Bandlücke unterhalb von $T = 318$ K. Bei $T = 5$ K berichten sie zusätzlich zu einer Bandlücke von $E_g \approx 60$ meV eine endliche Zustandsdichte an der Fermikante. Ishizaka *et al.* können nicht bestimmen, ob die Zustandsdichte an der Fermikante durch einen lokalisierten oder delokalisierten Zustand verursacht wird. Außerdem ist unklar, ob die Zustände im Inneren oder an der Oberfläche von FeSi auftreten [84].

4.2 Experimentelle Ergebnisse

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden drei FeSi Kristalle mit einer nominellen Zusammensetzung von $\text{Fe}_{0.99}\text{Si}$ (OFZ 93), FeSi (OFZ 63) und $\text{Fe}_{1.01}\text{Si}$ (OFZ 94) mittels optischem Zonenschmelzen gezüchtet¹. Mit Laue Röntgendiffraktion wurde festgestellt, dass alle drei FeSi Züchtungen exzellente Einkristalle ergaben. Die Benennung der Proben, die in diesem Kapitel verwendet wird, ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

	Züchtungsanfang	Züchtungsende
$\text{Fe}_{0.99}\text{Si}$	A1	A2
FeSi	B1, B1a	B2
$\text{Fe}_{1.01}\text{Si}$		C2

Tabelle 4.2: Benennung der FeSi Proben

4.2.1 Magnetische Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden die magnetischen Eigenschaften von FeSi als Funktion des Magnetfeldes bis $B = 9$ T und als Funktion der Temperatur im Bereich $T = 3 - 300$ K gezeigt. Die Magnetisierung ist im untersuchten Temperatur- und Feldbereich klein und deshalb

¹OFZ 63 wurde von Ralf Korntner während seiner Diplomarbeit gezüchtet und magnetisch charakterisiert [61].

dafür geeignet, magnetische Verunreinigungen selbst bei sehr geringen Konzentrationen zu identifizieren. Dadurch gibt die Magnetisierung einen Überblick über die Qualität der gezüchteten Einkristalle. Die offensichtlichen magnetischen Verunreinigungen in FeSi sind Fe-Cluster. Eisen-Nanopartikel sind paramagnetisch und ab einer kritischen Größe von etwa 9 nm ferromagnetisch [106]. Es ist somit zu erwarten, dass Fe-Ausscheidungen in Fe-Si abhängig von ihrer Größe einen zusätzlichen paramagnetischen oder ferromagnetischen Beitrag verursachen.

Abbildung 4.3 zeigt die Magnetisierung der verschiedenen FeSi Proben als Funktion des Feldes bei verschiedenen Temperaturen. Die Magnetisierung der Proben vom Züchtungsende (siehe Teilbild (b), (d) und (e)) zeigt eine Stufe um $B = 0$, die bei Proben vom Züchtungsanfang (siehe Teilbild (a) und (c)) nicht vorhanden ist. Außerhalb dieser Stufe ist die Magnetisierung als Funktion des Feldes für alle Proben und Temperaturen annähernd linear. Abbildung 4.4 zeigt die aus der Magnetisierung berechnete Suszeptibilität als Funktion des Feldes bei verschiedenen Temperaturen. Die Stufe der Magnetisierung um $B = 0$ entspricht einem Maximum in der Suszeptibilität (siehe Teilbild (b), (d) und (e)). Die Stufe der Magnetisierung bzw. das Maximum der Suszeptibilität ist temperaturunabhängig und wird durch eine ferromagnetische Verunreinigung verursacht. Die Stufenhöhe der Magnetisierung kann mit Eisen verglichen werden, das ferromagnetisch ist und eine gesättigte Magnetisierung von $\text{Fe}_{\text{FM}} = 2.2 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ hat. Die Stufe der Magnetisierung entspricht dann einem Anteil von 0.01-0.8% Fe_{FM} (siehe Tabelle 4.3).

Probe	Eisengehalt (%)
A1	0
A2	0.01
B1	0
B2	0.04
C2	0.8

Tabelle 4.3: Ferromagnetischer Eisengehalt der untersuchten Proben.

Abbildung 4.5 zeigt auf der linken Seite die Magnetisierung als Funktion der Temperatur bei (a) $B = 0.1 \text{ T}$, (c) $B = 1 \text{ T}$ und (e) $B = 5 \text{ T}$. Die Magnetisierung hat für alle Proben und Magnetfelder ein Minimum bei $T \approx 70 \text{ K}$. Die Magnetisierung als Funktion der Temperatur ist für die Proben A1 und B1 am kleinsten, gefolgt von den Proben A2, B2 und C2, konsistent mit den ferromagnetischen Verunreinigungen.

Die Magnetisierung von FeSi zeigt bei tiefen Temperaturen einen Anstieg, der konsistent mit paramagnetischen Verunreinigungen ist (siehe Abbildung 4.5 (a), (c) und (e)). Der Anstieg der Magnetisierung der verschiedenen Proben kann quantitativ nicht verglichen werden, da die Proben unterschiedliche ferromagnetische Verunreinigung aufweisen. Für einen qualitativen Vergleich des Anstiegs bei tiefen Temperaturen wird die aus der Magnetisierung berechnete Suszeptibilität χ abzüglich der Suszeptibilität am Minimum $\chi(T_{\text{min}})$ bei (b) $B = 0.1 \text{ T}$, (d) $B = 1 \text{ T}$ und (f) $B = 5 \text{ T}$ betrachtet. Der relative Anstieg der Suszeptibilität ist bei allen Magnetfeldern für Probe A2 am größten, gefolgt von Probe A1, B2 und B1. Probe C2 kann aufgrund der deutlichen ferromagnetischen Verunreini-

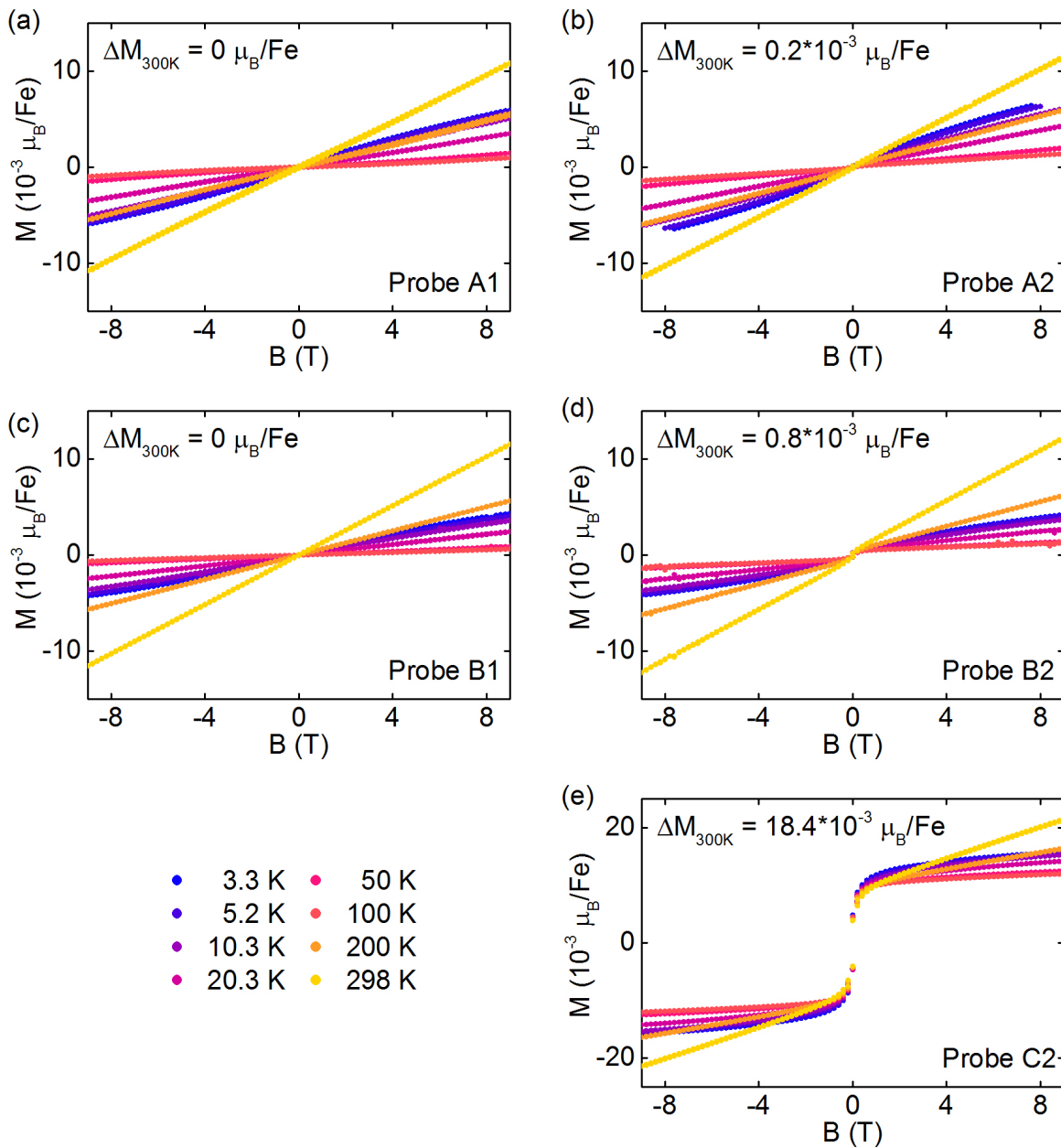


Abbildung 4.3: Magnetisierung als Funktion des Feldes für verschiedene FeSi Proben bei verschiedenen Temperaturen. Proben vom Züchtungsende (Teilbild (b), (d) und (e)) zeigen eine Stufe um $B = 0$, die bei Proben vom Züchtungsanfang (Teilbild (a) und (c)) nicht vorhanden ist. Die Stufe könnte aufgrund von ferromagnetischen Eisenausscheidungen entstehen. Außerhalb der Stufe um $B = 0$ ist die Magnetisierung annähernd linear.

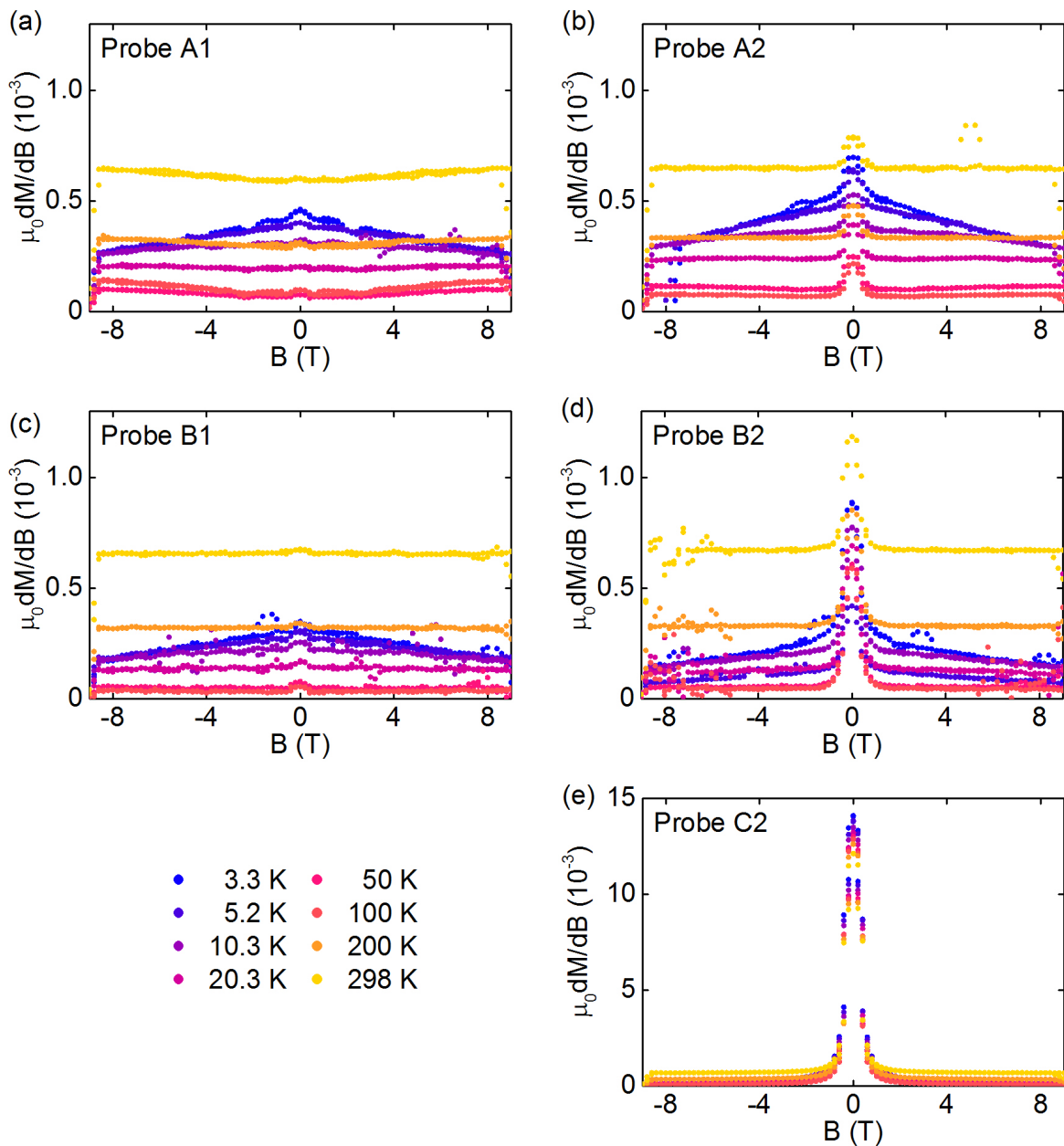


Abbildung 4.4: Suszeptibilität $\chi = \mu_0 dM/dB$, die numerisch aus der Magnetisierung berechnet wurde, als Funktion des Feldes für verschiedene FeSi Proben bei verschiedenen Temperaturen. Proben vom Züchtungsende zeigen ein nahezu temperaturunabhängiges Maximum um $B = 0$ (Teilbild (b), (d) und (e)), Proben vom Züchtungsanfang zeigen dagegen kein solches Maximum (Teilbild (a) und (c)). Das Maximum der Suszeptibilität lässt sich durch ferromagnetische Eisenausscheidungen erklären.

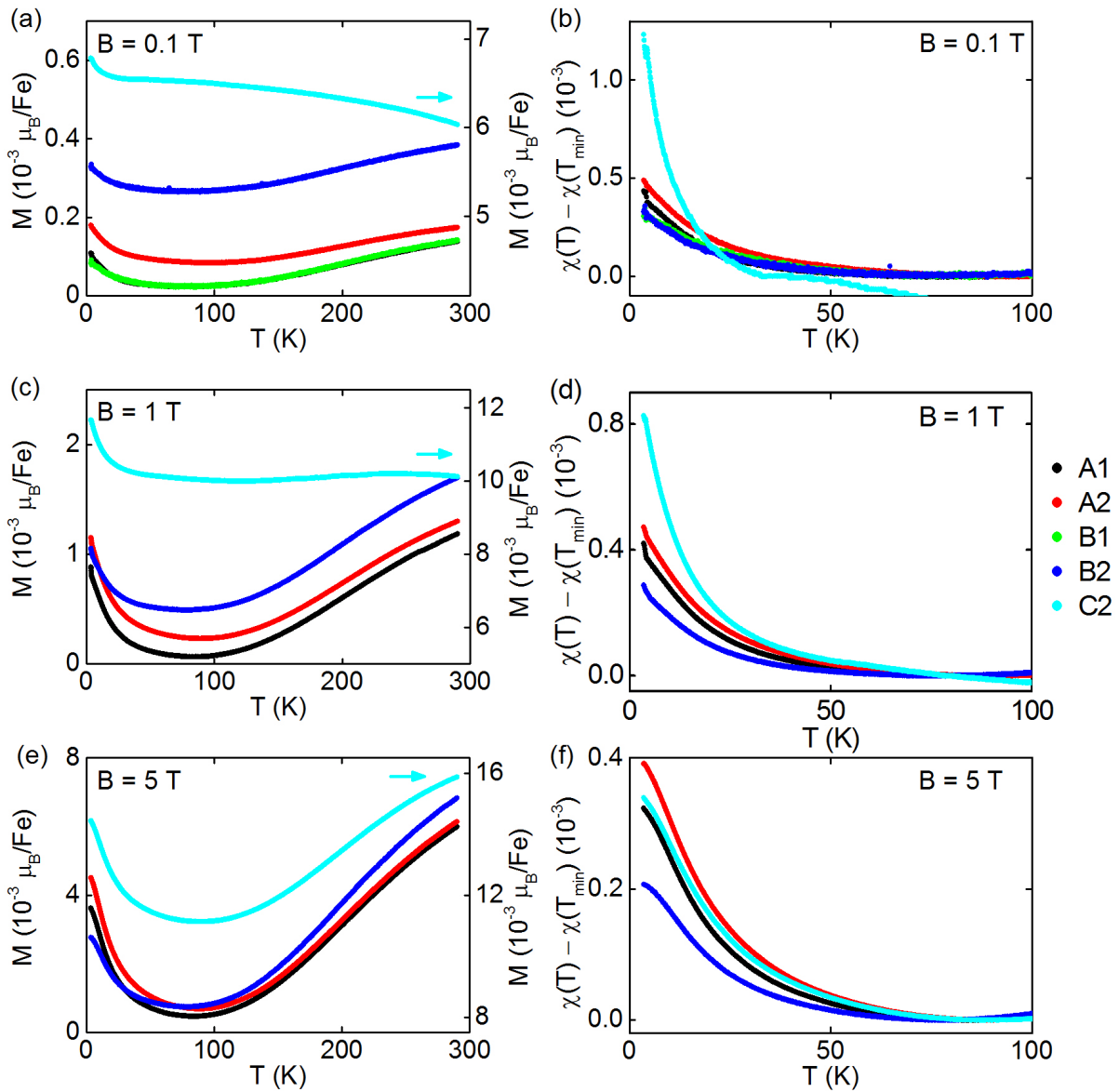


Abbildung 4.5: Linke Seite: Magnetisierung als Funktion der Temperatur für verschiedene FeSi Proben bei (a) $B = 0.1$ T, (c) $B = 1$ T und (e) $B = 5$ T. Die Magnetisierung ist konsistent mit ferromagnetischen Ausscheidungen in eisenreichen Proben. Rechte Seite: Suszeptibilität $\chi(T)$ ab T_{\min} , die aus der Magnetisierung berechnet wurde, als Funktion der Temperatur für verschiedene FeSi Proben bei (b) $B = 0.1$ T, (d) $B = 1$ T und (f) $B = 5$ T. Der relative Anstieg der Suszeptibilität ist bei allen Magnetfeldern für Probe A2 am größten, gefolgt von Probe A1, B2 und B1.

gungen nicht in der gleichen Weise eingeordnet werden. Die Temperatur des Minimums der Suszeptibilität bzw. der Magnetisierung ist dabei proportional zum Anstieg der Magnetisierung.

Die magnetischen Eigenschaften von FeSi erlauben, ferromagnetische Verunreinigungen ab einer geringen Konzentration zu identifizieren. Die drei verschiedenen für diese Arbeit hergestellten FeSi Einkristalle weisen jeweils am Züchtungsende ferromagnetische Verunreinigungen auf, die einem Eisengehalt von 0.01% - 0.8% entsprechen. Zusätzlich zeigen alle Proben bei tiefen Temperaturen einen Anstieg der Magnetisierung. Der Anstieg der verschiedenen Proben kann aufgrund der unterschiedlichen ferromagnetischen Verunreinigungen nur qualitativ verglichen werden. Proben aus dem $\text{Fe}_{0.99}\text{Si}$ Einkristall zeigen dabei einen größeren Anstieg als Proben aus dem FeSi Einkristall. Der Anstieg der Probe aus dem $\text{Fe}_{1.01}\text{Si}$ Einkristall kann aufgrund der sehr viel stärkeren ferromagnetischen Ausscheidung nicht in gleicher Weise bestimmt werden.

4.2.2 Elektrische Transporteigenschaften

Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Doktorarbeit bestimmten elektrischen Transporteigenschaften der verschiedenen FeSi Einkristalle im Temperaturbereich von $T = 2 - 300 \text{ K}$ bei Magnetfeldern bis $B = 14 \text{ T}$ zusammengefasst. Der Widerstand und der Hall-Widerstand als Funktion des Magnetfeldes wurden dabei mit einem neu entwickelten Probenstab mit Vakuumdose gemessen, der eine hohe Temperaturstabilität erlaubt (siehe Kapitel 2.3). Der Probenstab mit Vakuumdose wurde benötigt, da sich der Widerstand von FeSi als Funktion der Temperatur stark ändert und sich dadurch kleine Temperaturdrifts auf den Widerstand sehr deutlich auswirken. Neben dem Widerstand wurde simultan der Hall-Widerstand für einen Vergleich der Proben gemessen.

Der Widerstand von FeSi steigt mit abnehmender Temperatur an (siehe Abbildung 4.6 (a)). Für $T < 100 \text{ K}$ weisen die Proben einen unterschiedlichen Widerstand auf, der sich bei $T = 2 \text{ K}$ um bis zu eine Größenordnung unterscheidet. Mit der Arrheniusauftragung in Abbildung 4.6 (b) kann dem Anstieg des Widerstandes für $100 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ für alle Proben eine Energielücke von $E_g \approx 60 \text{ meV}$ zugeordnet werden.

Um den Widerstand als Funktion des Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen miteinander vergleichen zu können, wird der Widerstand auf $B = 0$ normiert. Abbildung 4.7 zeigt den normierten Magnetwiderstand für verschiedene FeSi Proben bei verschiedenen Temperaturen. $\text{Fe}_{0.99}\text{Si}$ Proben zeigen im untersuchten Feldbereich einen Magnetwiderstand von bis zu 10%, FeSi und $\text{Fe}_{1.01}\text{Si}$ Proben zeigen einen Magnetwiderstand von maximal 4%. Bei $T \approx 2 \text{ K}$ hat der Magnetwiderstand aller Proben ein Minimum bei $B \approx 2 \text{ T}$. Der Magnetwiderstand der Proben A1, A2 und B1 hat bei $T \approx 2 \text{ K}$ zusätzlich ein Maximum bei $B \approx 8 \text{ T}$. Bei einer höheren Temperatur sind die Extrema des Widerstandes als Funktion des Magnetfeldes weniger ausgeprägt. Bei $T = 49 \text{ K}$ haben alle Proben einen parabelförmigen Magnetwiderstand, der bei $B = 14 \text{ T}$ etwa 1% beträgt.

Abbildung 4.8 zeigt den Hall-Widerstand als Funktion des Magnetfeldes für verschiedene FeSi Proben bei verschiedenen Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen weisen alle Proben um $B = 0$ eine Stufe im Hall-Widerstand auf; außerhalb dieser Stufe ist der Hall-Widerstand linear. Abbildung 4.9 (a) zeigt die Auswertung des Hall-Widerstandes von Probe C2 bei $T = 2.3 \text{ K}$. Durch eine Extrapolation des Hochfeldverhaltens zu $B = 0$

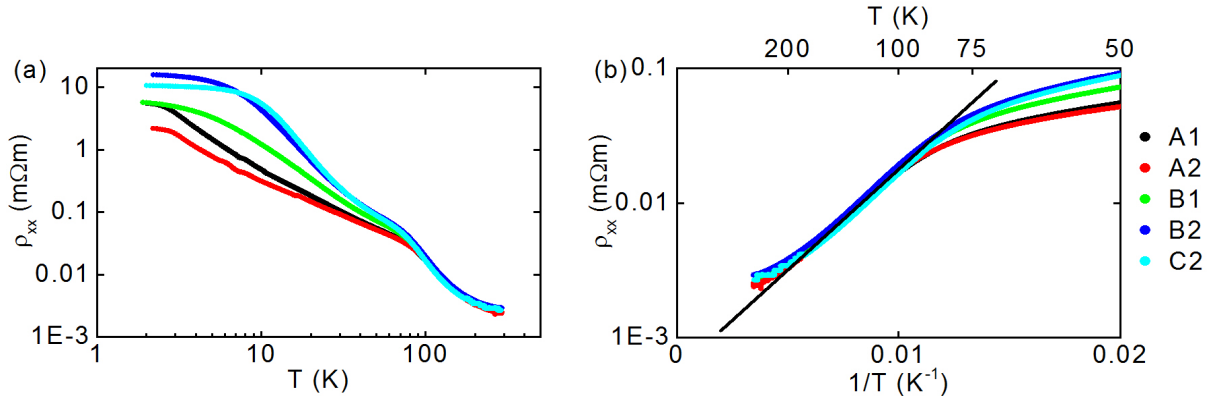


Abbildung 4.6: Widerstand verschiedener FeSi Proben (a) als Funktion der Temperatur in doppell logarithmischer Auftragung (b) als Funktion der inversen Temperatur. Für $T < 100$ K unterscheidet sich der Widerstand der verschiedenen Proben. Für $T > 100$ K ist der Widerstand aller Proben vergleichbar groß und kann als der Widerstand eines Halbleiters mit einer Energielücke von $E_g \approx 60$ meV interpretiert werden (siehe schwarze Linie).

wird die Stufenhöhe $\Delta\rho_{xy,0T}$ bestimmt. Die Stufenhöhe des Hall-Widerstandes nimmt mit steigender Temperatur um mehrere Größenordnungen ab (siehe Abbildung 4.9 (b)). Für verschiedene Proben unterscheidet sich die Höhe der Stufe um bis zu zwei Größenordnungen.

Aus dem linearen Teil des Hall-Widerstandes kann mit einem Einbandmodell eine Ladungsträgerkonzentration n berechnet werden:

$$\rho_{xy} = \frac{1}{ne} \cdot B$$

Abbildung 4.9 (c) zeigt die Ladungsträgerkonzentration n als Funktion der Temperatur. Proben der $\text{Fe}_{0,99}\text{Si}$ Züchtung weisen bei allen Temperaturen einen lochartigen Transport auf. FeSi und $\text{Fe}_{1,01}\text{Si}$ Proben zeigen dagegen bei tiefen Temperaturen elektronartigen Transport, der ab $T \approx 10$ K lochartig wird.

Es ist hilfreich, die Hall-Leitfähigkeit σ_{xy} verschiedener Proben zu vergleichen:

$$\sigma_{xy} = \frac{-\rho_{xy}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2}$$

Abbildung 4.10 zeigt die Hall-Leitfähigkeit von Probe C2 als Funktion des Feldes bei verschiedenen Temperaturen. Bei einer hohen Temperatur ist σ_{xy} monoton fallend. Abbildung 4.11 zeigt die Hall-Leitfähigkeit aller Proben als Funktion des Feldes bei verschiedenen Temperaturen. Die Ordinate ist in allen Teilbildern gleich und so gewählt, dass die Hall-Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen deutlich erkennbar ist. Die Hall-Leitfähigkeit zeigt bei tiefen Temperaturen um $B = 0$ eine Stufe und ist außerhalb dieser Stufe etwa linear. Die Stufenhöhe $\Delta\sigma_{xy,0T}$ wurde durch eine Extrapolation des Hochfeldverhaltens zu $B = 0$ erhalten (siehe Abbildung 4.12 (a)). $\Delta\sigma_{xy,0T}$ ist für alle Proben nahezu temperaturunabhängig (siehe Abbildung 4.12 (b)). Probe B1 zeigt im Vergleich zu den restlichen

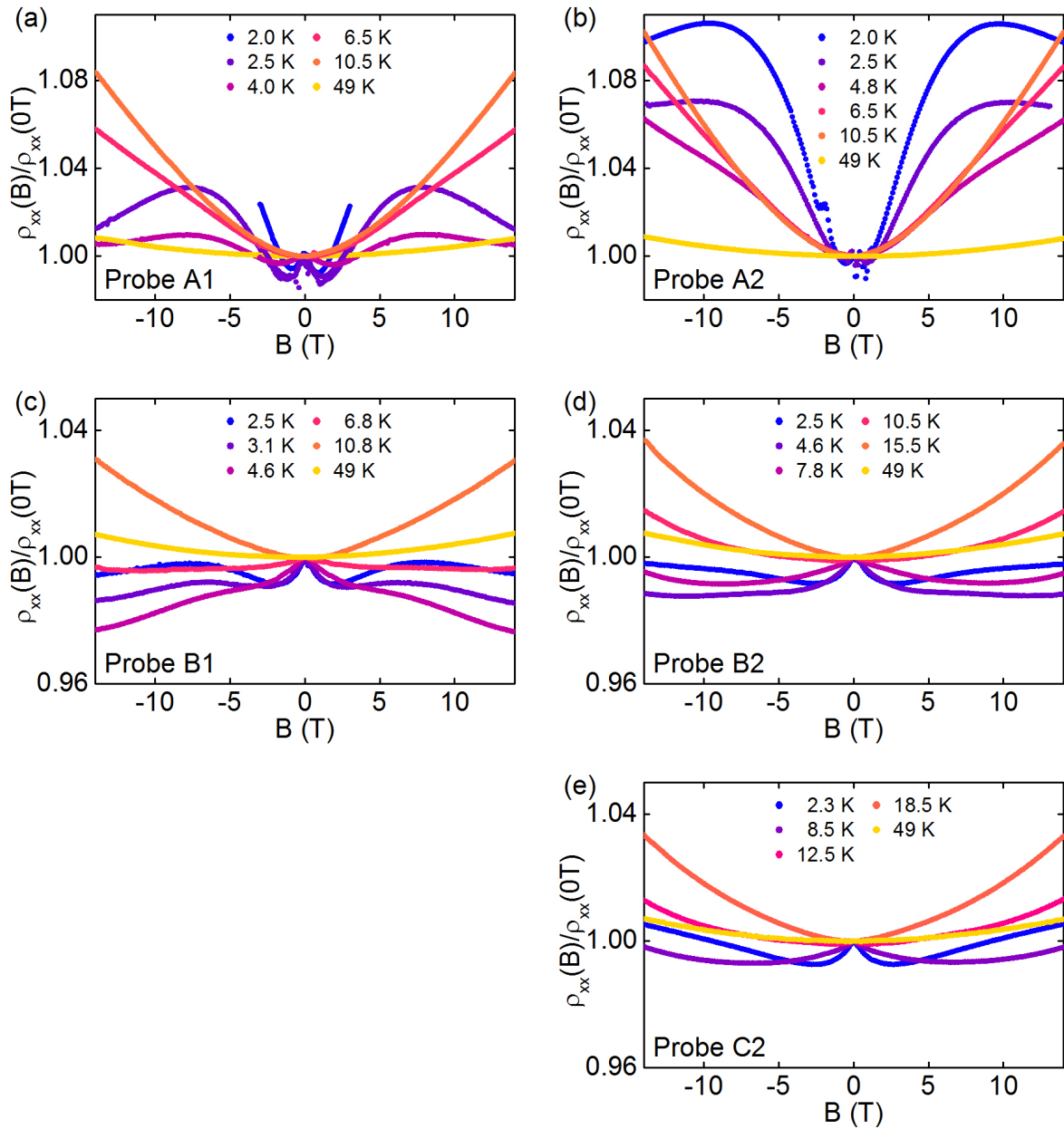


Abbildung 4.7: Normierter Magnetwiderstand der verschiedenen FeSi Proben als Funktion des Feldes bei verschiedenen Temperaturen. Bei $T \approx 2\text{K}$ zeigt der Magnetwiderstand aller Proben verschiedene Minima und Maxima. Bei $T = 49\text{K}$ zeigen alle Proben einen parabolähnlichen Magnetwiderstand, der bei $B = 14\text{T}$ etwa 1% beträgt. Für eine bessere Vergleichbarkeit ist die Ordinate in Teilbild (a) - (b) sowie (c) - (e) gleich gewählt.

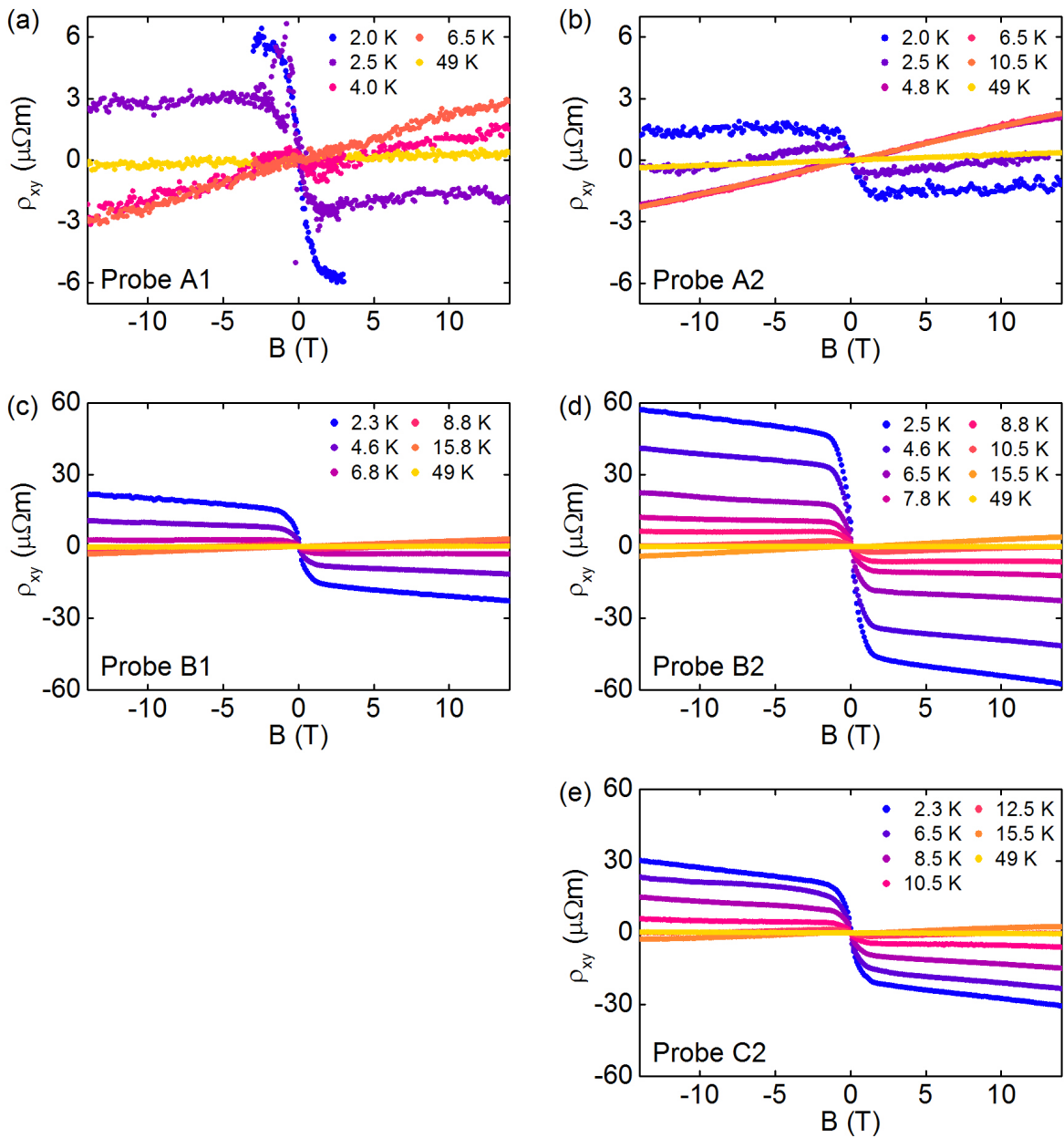


Abbildung 4.8: Hall-Widerstand der verschiedenen FeSi Proben als Funktion des Feldes bei verschiedenen Temperaturen. Der Hall-Widerstand zeigt bei tiefen Temperaturen eine Stufe um $B = 0$, die temperaturabhängig ist. Außerhalb dieser Stufe ist der Hall-Widerstand linear. Für eine bessere Vergleichbarkeit ist die Ordinate in Teilbild (a) - (b) sowie (c) - (e) gleich gewählt.

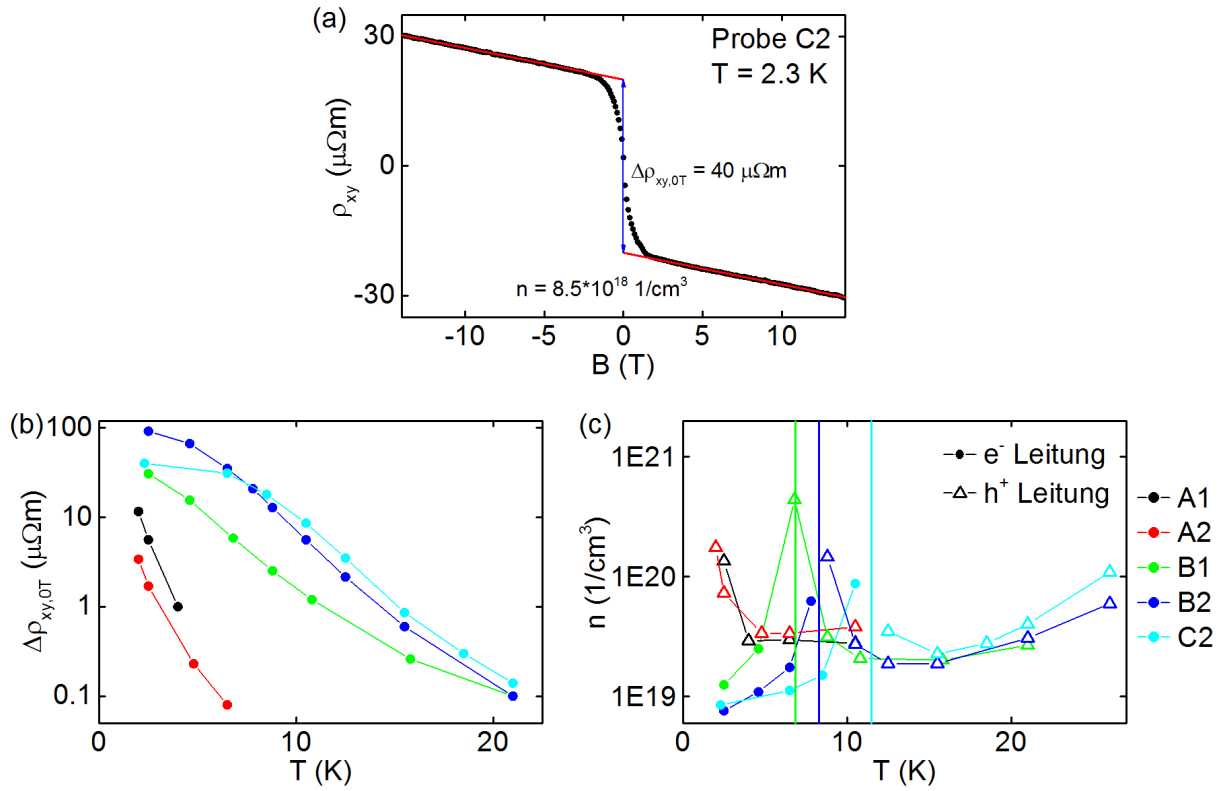


Abbildung 4.9: (a) Hall-Widerstand von Probe C2 bei $T = 2.3$ K. Durch eine Extrapolation des Hochfeldverhaltens zu $B = 0$ wird die Stufenhöhe $\Delta\rho_{xy,0T}$ erhalten. Aus dem linearen Teil des Hall-Widerstandes kann mit einem Einbandmodell eine Ladungsträgerkonzentration n bestimmt werden. (b) $\Delta\rho_{xy,0T}$ als Funktion der Temperatur für verschiedene Proben. (c) Ladungsträgerkonzentration n als Funktion der Temperatur für verschiedene Proben. Die vertikalen Linien markieren den Wechsel von elektronartiger auf lochartige Leitung.

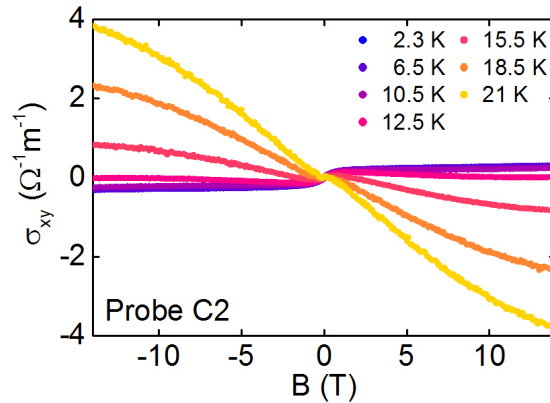


Abbildung 4.10: Hall-Leitfähigkeit von Probe C2 als Funktion des Feldes bei verschiedenen Temperaturen.

Proben eine größere Stufe $\Delta\sigma_{xy,0T}$. Um einen systematischen Fehler bei der Messung auszuschließen, wurde zusätzlich Probe B1a untersucht, die ebenfalls eine im Vergleich zu den restlichen Proben erhöhte Stufe der Hall-Leitfähigkeit aufweist.

Der Widerstand der untersuchten FeSi Proben steigt bis $T = 100$ K wie für einen Halbleiter mit einer Energielücke von $E_g \approx 60$ meV. Unterhalb von $T = 100$ K unterscheidet sich der Widerstand der verschiedenen Proben. Der Hall-Widerstand hat eine stark temperaturabhängige Stufe um $B = 0$, die sich für verschiedene Proben um bis zu zwei Größenordnungen unterscheidet. Mit der Hall-Leitfähigkeit können die Proben unabhängig vom Widerstand miteinander verglichen werden. Die Hall-Leitfähigkeit zeigt eine temperaturunabhängige Stufe um $B = 0$. Die Höhe der Stufe ist für alle Proben in der gleichen Größenordnung.

Zwischen den magnetischen Eigenschaften und den elektrischen Transporteigenschaften scheint es empirisch betrachtet kaum Zusammenhänge zu geben. Der Widerstand ist für $T < 100$ K invers proportional zum Anstieg der Suszeptibilität ab T_{\min} (siehe Abbildung 4.5 und 4.6). Die Probe mit dem geringsten Anstieg der Suszeptibilität zeigt dabei den höchsten Widerstand. Die magnetischen Eigenschaften, die Anzeichen für paramagnetische und ferromagnetische Verunreinigungen aufweisen, zeigen keinen weiteren Zusammenhang mit dem Widerstand, dem Hall-Widerstand oder der Hall-Leitfähigkeit.

4.2.3 Zweibandmodell für die Hall-Leitfähigkeit

In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass die Hall-Leitfähigkeit von FeSi mit einem Drude-Modell mit zwei Transportkanälen gefittet werden kann. Anhand von Probe C2 wird dargestellt, wie gut ein Drude-Modell die Hall-Leitfähigkeit beschreibt. Anschließend werden die Fitparameter der verschiedenen Proben diskutiert.

Mit einem Drude-Modell mit zwei Transportkanälen kann die Hall-Leitfähigkeit σ_{xy} über den ganzen Feldbereich inklusive der Stufe um $B = 0$ beschrieben werden:

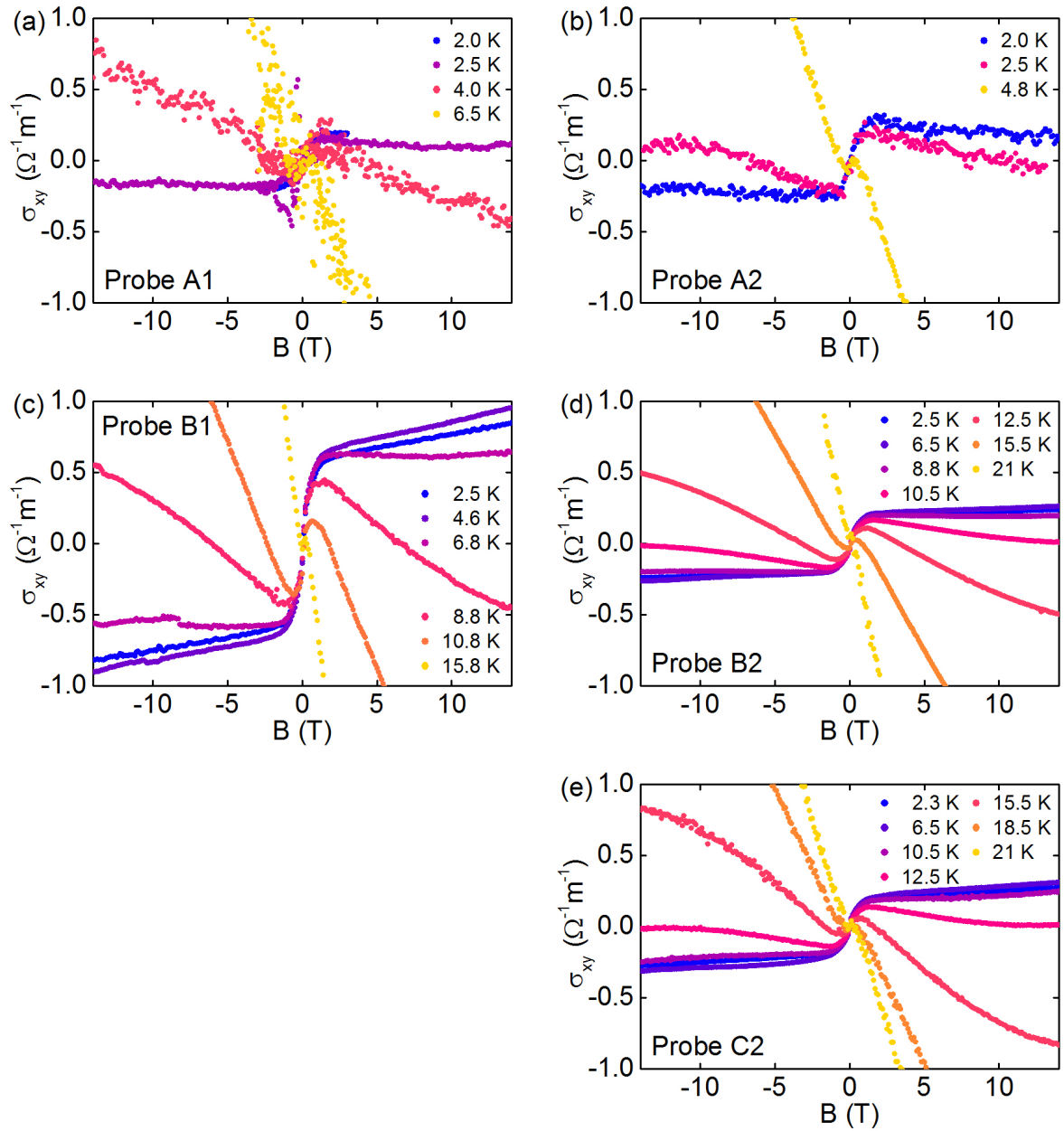


Abbildung 4.11: Hall-Leitfähigkeit der verschiedenen FeSi Proben als Funktion des Feldes bei verschiedenen Temperaturen. Die Hall-Leitfähigkeit zeigt um $B = 0$ eine Stufe, die temperaturunabhängig ist. Außerhalb dieser Stufe ist die Hall-Leitfähigkeit etwa linear. Für eine bessere Vergleichbarkeit ist die Ordinate in allen Teilbildern gleich gewählt.

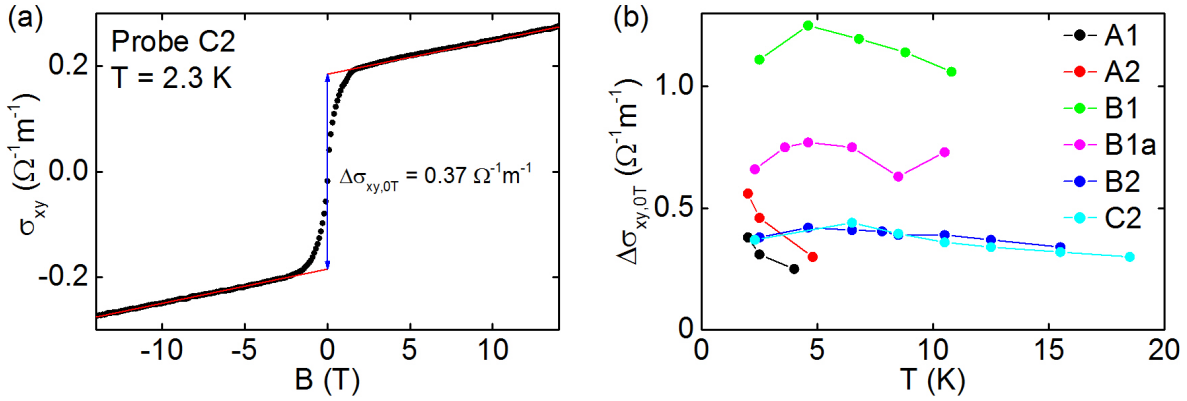


Abbildung 4.12: (a) Hall-Leitfähigkeit von Probe C2 bei $T = 2.3$ K. Die Stufenhöhe $\Delta\sigma_{xy,0T}$ wird durch eine Extrapolation des Hochfeldverhaltens zu $B = 0$ bestimmt. (b) $\Delta\sigma_{xy,0T}$ als Funktion der Temperatur für verschiedene Proben.

$$\sigma_{xy} = \sigma_{xy,1} + \sigma_{xy,2} = \frac{n_1 e \mu_1^2 B}{1 + (\mu_1 B)^2} + \frac{n_2 e \mu_2^2 B}{1 + (\mu_2 B)^2}$$

Dabei ist $\sigma_{xy,i}$ die Hall-Leitfähigkeit, n_i die Ladungsträgerkonzentration und μ_i die Beweglichkeit des ersten bzw. zweiten Transportkanals.

Abbildung 4.13 zeigt σ_{xy} von Probe C2 als Funktion des Magnetfeldes zusammen mit dem Fit nach dem oben dargestellten Zweibandmodell bei verschiedenen Temperaturen. Das Verhalten der Hall-Leitfähigkeit kann in drei Temperaturbereiche eingeteilt werden. Bei $T \geq 15.5$ K ist σ_{xy} als Funktion des Magnetfeldes mit steigendem Magnetfeld fallend. Die Hall-Leitfähigkeit ist durch den ersten Transportkanal bestimmt, der in diesem Temperaturbereich lochartig und proportional zur Temperatur ist. Der kleine Beitrag eines zweiten, elektronartigen Transportkanals zu σ_{xy} ist durch eine Stufe um $B = 0$ erkennbar. Bei $T = 12.5$ K haben der erste und zweite Transportkanal einen etwa gleich großen Beitrag zu σ_{xy} , aber verschiedene Ladungsträgertypen. Bei $T \leq 10.5$ K steigt σ_{xy} als Funktion des Magnetfeldes außerhalb einer sehr ausgeprägten Stufe um $B = 0$ mit steigendem Magnetfeld. In diesem Temperaturbereich ist der Ladungsträgertyp des ersten und zweiten Transportkanals elektronartig. Unterhalb von $T = 10.5$ K ändert sich σ_{xy} nur geringfügig.

Die Fitparameter des Drude-Modells für Probe C2 sind zusammen mit den Fitparametern der restlichen Proben in Abbildung 4.14 aufgetragen. Die Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit der Ladungsträger des ersten Transportkanals ist in Teilbild (a) - (c) gezeigt. Das Verhalten des ersten Transportkanals kann in zwei Temperaturbereiche eingeteilt werden, in denen alle Proben zueinander konsistent sind. Oberhalb einer probenabhängigen Temperatur $T_w = 3$ bis 12 K, weist der erste Transportkanal lochartige Leitung mit einer thermisch aktivierten Ladungsträgerkonzentration $n_{1,h+}$ auf. Mit einer Arrheniusauftragung kann der thermischen Aktivierung eine Energielücke zugeordnet werden, die für die verschiedenen Proben $E_A = 1.4$ bis 7.1 meV beträgt. Die Beweglichkeit der Löcher ist temperaturunabhängig und beträgt $\mu_{1,h+} \approx 0.03 \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$. Unterhalb von T_w zeigt der erste Transportkanal Elektronleitung. Die Ladungsträgerkonzentration und die

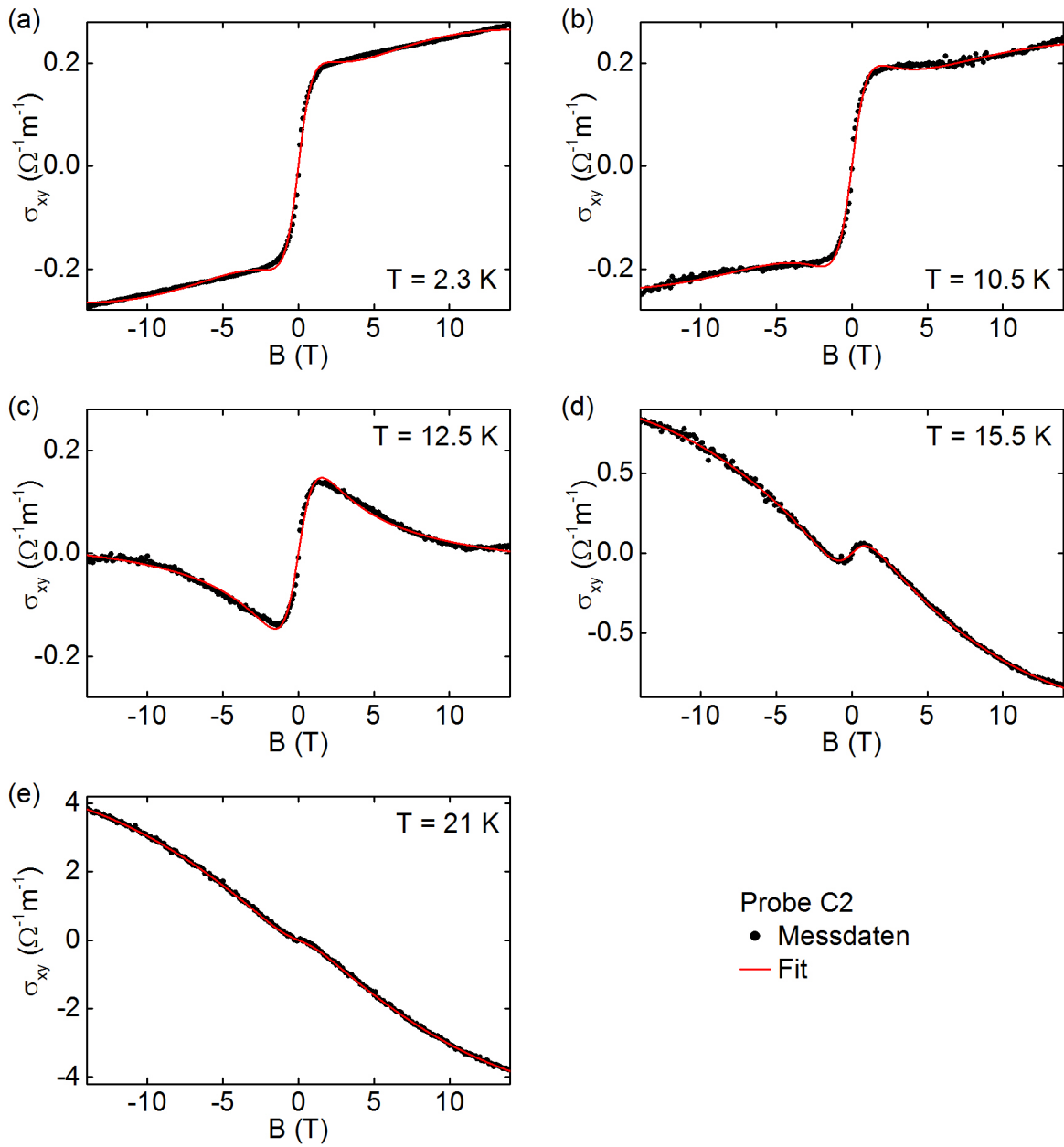


Abbildung 4.13: Hall-Leitfähigkeit von Probe C2 (schwarze Punkte) zusammen mit dem Fit (rote Linie) nach einem Drude-Modell mit zwei Transportkanälen. Bei $T = 21\text{ K}$ und $T = 15.5\text{ K}$ ist die Hall-Leitfähigkeit durch den ersten Transportkanal bestimmt, der lochartig ist. Der zweite, elektronartige Transportkanal verursacht eine kleine Stufe um $B = 0$. Bei $T = 12.5\text{ K}$ ist der Beitrag des ersten und zweiten Transportkanals zur Hall-Leitfähigkeit etwa gleich groß. Bei $T = 10.5\text{ K}$ ist der erste und zweite Transportkanal elektronartig. Unterhalb von $T = 10.5\text{ K}$ ändert sich die Hall-Leitfähigkeit nur geringfügig. Die verwendeten Fitparameter sind in Abbildung 4.14 aufgetragen.

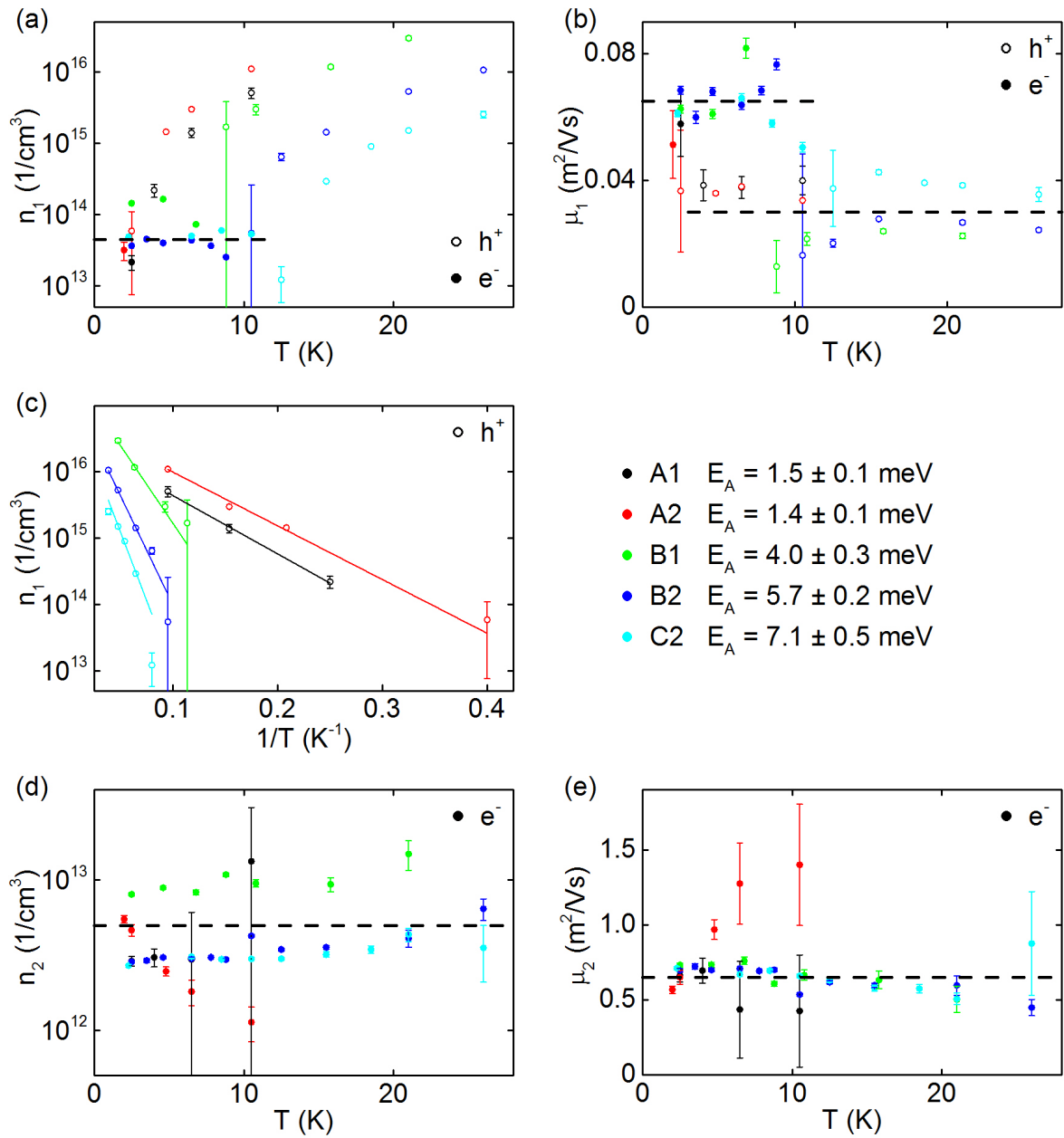


Abbildung 4.14: Mit einem Zweibandmodell gefittete Ladungsträgerkonzentration n (Teilbild (a), (c) und (d)) und Beweglichkeit μ (Teilbild (b) und (e)) als Funktion der Temperatur für verschiedene Proben. (a) - (c) Der Ladungsträgertyp des ersten Transportkanals ist bei tiefen Temperaturen elektronartig und probenabhängig ab etwa $T_w = 3$ bis 12 K lochartig. Im elektronartigen Bereich ist n_{1,e^-} temperaturunabhängig, im lochartigen Bereich ist n_{1,h^+} thermisch aktiviert mit einer Energielücke von $E_A = 1.4$ bis 7.1 meV. Die Beweglichkeit ist jeweils temperaturunabhängig. (d) - (e) Der zweite Transportkanal ist elektronartig mit einer temperaturunabhängigen Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit.

Beweglichkeit der Ladungsträger sind unterhalb von T_w temperaturunabhängig und betragen $n_{1,e^-} \approx 4.5 \cdot 10^{13} \frac{1}{\text{cm}^3}$ und $\mu_{1,e^-} \approx 0.065 \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$. Die Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit des zweiten Transportkanals sind in Teilbild (d) und (e) gezeigt. Der zweite Transportkanal ist temperaturunabhängig und elektronartig. Die Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit der Ladungsträger betragen für alle Proben $n_2 \approx 5 \cdot 10^{12} \frac{1}{\text{cm}^3}$ und $\mu_2 \approx 0.65 \frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$. Der zweite Transportkanal von Probe A1 hat eine mit steigender Temperatur fallende Ladungsträgerkonzentration n_2 und eine steigende Beweglichkeit μ_2 . Die Hall-Leitfähigkeit von Probe A1 ist auch mit einer temperaturunabhängigen Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit kompatibel.

4.2.4 Diskussion der beiden Transportkanäle

In diesem Abschnitt werden aus den Fitparametern des Drude-Modells die Energieniveaus von FeSi abgeleitet. Die Temperatur bei der die Energieniveaus gültig sind, sowie die Temperaturabhängigkeit der Energieniveaus können mit den Fitparametern des Drude-Modells nicht bestimmt werden. Die beiden Transportkanäle können konsistent mit einem Transportkanal im Inneren und an der Oberfläche von FeSi beschrieben werden. Quantitativ haben die beiden Transportkanäle von FeSi große Ähnlichkeit mit den Transportkanälen des topologischen Isolators Bi_2Te_3 . Dies könnte ein empirischer Hinweis sein, dass FeSi wie Bi_2Te_3 einen durch die Topologie der Bandstruktur geschützten Transportkanal an der Probenoberfläche besitzt.

Um die beiden Transportkanäle von FeSi einzuordnen, wird zuerst diskutiert, welche verschiedenen Transportkanäle es in einem Halbleiter geben kann. In einem undotierten Halbleiter liegt das Fermi-niveau bei $T = 0$ zwischen einem vollständig gefüllten Valenzband und einem leeren Leitungsband. In einem dotierten Halbleiter gibt es zusätzlich Donator- oder Akzeptorniveaus. Das Fermi-niveau kann zwischen verschiedenen Verunreinigungsniveaus liegen, die jeweils vollständig besetzt oder leer sind, oder innerhalb eines Verunreinigungsniveaus, das teilweise besetzt ist. In einem teilweise besetzten Verunreinigungsniveau kann es einen metallischen Transportkanal geben, falls das Mott-Kriterium erfüllt wird. Mit steigender Temperatur werden Elektronen aus den besetzten Zuständen in höher liegende Energieniveaus angeregt. Im Inneren eines dotierten Halbleiters kann es somit einen metallischen Transportkanal in einem Verunreinigungsniveau und mehrere Transportkanäle mit thermisch aktivierter Ladungsträgerkonzentration geben. Weitere Transportkanäle, die von den Transportkanälen im Inneren des Halbleiters unabhängig sind, können entlang eines Perkolationspfades von Defekten oder an der Halbleiteroberfläche sein. Ein Transportkanal an der Oberfläche eines Halbleiters kann durch extrinsische oder intrinsische Randzustände innerhalb der Bandlücke entstehen. Ein extrinsischer Randzustand ist ein Defekt, der bei der Behandlung der Probenoberfläche entsteht. Ein intrinsischer Randzustand entsteht bei der Rekonstruktion einer defektfreien Halbleiteroberfläche, an der die perfekte Gitterperiodizität unterbrochen ist.

Die Ladungsträgerkonzentration im Inneren eines Halbleiters kann durch Dotierung stark verändert werden. Für die Ladungsträgerkonzentration sind abhängig von der Temperatur Werte von $n = 10^{11} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ realisierbar [107]. Die Beweglichkeit von Elektronen im Inneren eines Halbleiters ist materialspezifisch und beträgt bei Raumtemperatur $\mu = 230$ bis $77000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (siehe Tabelle 4.4) [29]. Die Beweglichkeit der Ladungsträger

	μ_b [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	μ_s [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	μ_s/μ_b
Si [29]	1300		<1
Ge [29]	4500		<1
GaAs [29]	8800		<1
InSb [29]	77000		<1
ZnO [29]	230		<1
Bi ₂ Se ₃ [108]	1700	1000	0.6
Bi ₂ Se ₃ [39]	540	1550	2.9
Bi ₂ Te ₃ [12]	860	9000	10.5
Bi ₂ Te ₂ Se [38]	11	1450	130
FeSi	650	6500	10

Tabelle 4.4: Beweglichkeit der Ladungsträger im Inneren μ_b und an der Oberfläche μ_s ausgewählter Materialien.

kann temperaturabhängig sein und bei tiefen Temperaturen den Wert bei Raumtemperatur um bis zu drei Größenordnungen übertreffen [107]. Grundsätzlich ist die Ladungsträgerkonzentration invers proportional zur Beweglichkeit der Ladungsträger, da Donatoren und Akzeptoren einerseits die Ladungsträgerkonzentration erhöhen, andererseits aber als Störstellen auftreten und die Beweglichkeit der Ladungsträger reduzieren.

Durch die Randzustände an der Oberfläche eines Halbleiters entsteht üblicherweise eine Raumladungszone, die zu einer Ansammlungs-, Entleerungs- oder Inversionsschicht führt [30]. Bei einer Ansammlungs- oder Entleerungsschicht stimmt der Ladungsträgertyp an der Oberfläche und im Inneren des Halbleiters überein. Bei einer Inversionsschicht ist der Ladungsträgertyp an der Halbleiteroberfläche anders als der Ladungsträgertyp im Inneren des Halbleiters. Die Anzahl der Ladungsträger an der Probenoberfläche ist bei einer Ansammlungs- und Inversionsschicht größer und bei einer Entleerungsschicht kleiner als die Anzahl der Ladungsträger in einem vergleichbaren Volumen im Probeninneren. Die Beweglichkeit der Ladungsträger an der Oberfläche eines Halbleiters ist aufgrund von diffuser Streuung jedoch immer kleiner als die Beweglichkeit der Ladungsträger im Inneren eines Halbleiters [31–34].

Der Transportkanal im Inneren eines topologischen Isolators weist wie der Transportkanal im Inneren eines Halbleiters eine veränderliche Ladungsträgerkonzentration n und Beweglichkeit μ auf. In Bi₂Se₃ ist n und μ abhängig von der Probendicke und beträgt $n = 10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $\mu = 10^2 - 10^4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [109, 110]. Dabei ist die Ladungsträgerkonzentration wie bei einem Halbleiter invers proportional zur Beweglichkeit der Ladungsträger. Die Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche eines TI beträgt $n = 10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ [12, 38, 39, 109]. Die Beweglichkeit der Ladungsträger an der Oberfläche eines TI μ_s ist dagegen nicht wie bei einem Halbleiter durch die Beweglichkeit der Ladungsträger im Probeninneren μ_b limitiert (siehe Tabelle 4.4).

Der erste Transportkanal von FeSi kann durch ein Akzeptorniveau, das das Mott-Kriterium erfüllt und für die verschiedenen Proben einen Abstand $E_A = 1.4$ bis 7.1 meV vom Valenzband hat, erklärt werden (siehe Abbildung 4.15). Bei tiefen Temperaturen hat

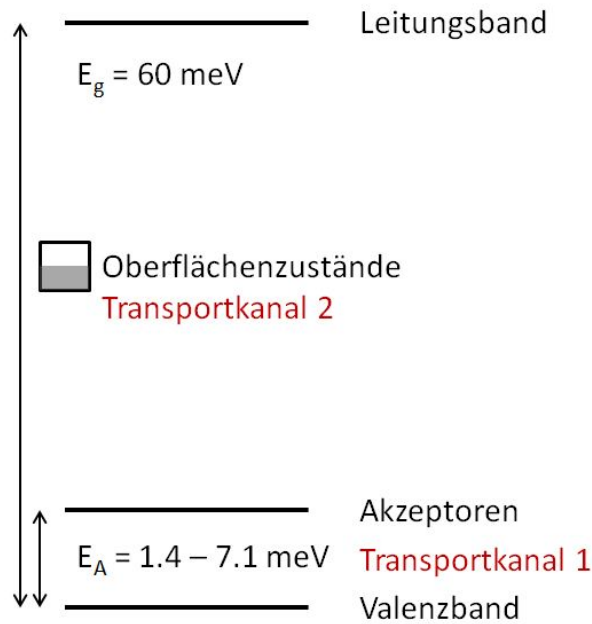


Abbildung 4.15: Energieniveaus von FeSi, die aus den Fitparametern der Hall-Leitfähigkeit abgeleitet werden. Der Abstand des Akzeptorniveaus vom Valenzband beträgt für die verschiedenen Proben $E_A = 1.4$ bis 7.1 meV .

der erste Transportkanal eine temperaturunabhängige, elektronartige Ladungsträgerkonzentration. Der Transport findet in einem Akzeptorniveau statt, das das Mott-Kriterium $a_B \cdot n_c^{1/3} \geq 0.25$ erfüllt. Mit dem Bohr'schen Radius $a_B = 25 \text{ \AA}$ (aus [89]) ist das Mott-Kriterium ab einer Störstellenkonzentration $n_c = 10^{24} \text{ m}^{-3}$ erfüllt, was 12 ppm entspricht. Das für die Kristallzüchtung verwendete Eisen hat eine Reinheit von $4N$. Unter der Annahme, dass Si keine Verunreinigungen enthält, haben die für die Kristallzüchtung verwendeten Elemente eine Reinheit von 50 ppm. Ohne Berücksichtigung weiterer Defekte wird das Mott-Kriterium erfüllt, falls jede vierte in den Ausgangselementen enthaltene Verunreinigung als Akzeptor wirkt. Mit steigender Temperatur wird das Akzeptorniveau mit Elektronen aus dem Valenzband über die Energielücke E_A thermisch besetzt. Ab einer für jede Probe charakteristischen Temperatur $T_w = 3$ bis 12 K , die proportional zu E_A ist, ist die lochartige Leitung im Valenzband mit dem Hall-Widerstand nachweisbar.

Empirisch findet man, dass die Energielücke E_A proportional zum Widerstand bei tiefen Temperaturen ist, wobei Probe C2 aufgrund der starken ferromagnetischen Ausscheidungen nicht berücksichtigt wird (siehe Abbildung 4.6 und 4.14). Unterhalb von T_w ist der Magnetwiderstand um $B = 0$ negativ und beträgt bis $B = 14 \text{ T}$ nur wenige Prozent; zusätzlich ist die Beweglichkeit der Ladungsträger gering (siehe Abbildung 4.7 und 4.14). Diese Merkmale sind typisch für schwache Lokalisierung in einem dotierten Halbleiter. Die Hall-Leitfähigkeit wird durch die schwache Lokalisierung nicht beeinflusst [89, 111–113].

Der zweite Transportkanal von FeSi ist unabhängig vom ersten Transportkanal. Aufgrund der ausgezeichneten Probenqualität kann ausgeschlossen werden, dass der zweite Transportkanal entlang eines Perkolationspfads von Defekten verläuft. Am wahrschein-

lichsten ist, dass sich der zweite Transportkanal an der Oberfläche von FeSi befindet (siehe Abbildung 4.15). Da alle untersuchten Proben gleich hergestellt wurden, kann mit einer Messung des Hall-Widerstandes nicht unterschieden werden, welchen Ursprung ein Transportkanal an der Oberfläche hat. Ein extrinsischer Transportkanal an der Probenoberfläche ist realistisch, da die Oberfläche mit einem Schleifpapier mit 4000er Körnung bearbeitet wurde. Ein intrinsischer Randzustand wird bei Halbleitern typischerweise nur an sauberen Oberflächen im Ultrahochvakuum beobachtet und erscheint deshalb unrealistisch [30]. Ishizaka *et al.* identifizieren bei $T = 5\text{K}$ metallische Zustandsdichte an der Fermikante, die mit allen Möglichkeiten für den Ursprung des zweiten Transportkanals konsistent ist, jedoch keine weitere Einschränkung hinsichtlich der Natur des Transportkanals ermöglicht [84].

Der zweite Transportkanal hat eine um etwa eine Größenordnung höhere Beweglichkeit als der erste Transportkanal. Die erhöhte Beweglichkeit ist ungewöhnlich, falls der zweite Transportkanal an der Probenoberfläche ist, da die Beweglichkeit der Ladungsträger an der Oberfläche eines Halbleiters aufgrund von diffuser Streuung üblicherweise kleiner als die Beweglichkeit der Ladungsträger im Inneren der Probe ist [31–34]. Falls es sich bei dem zweiten Transportkanal um einen durch die Topologie der Bandstruktur geschützten Transportkanal an der Probenoberfläche handelt, kann die erhöhte Beweglichkeit der Ladungsträger an der Oberfläche im Vergleich zu den Ladungsträgern im Inneren der Probe jedoch auf natürliche Weise erklärt werden (siehe Tabelle 4.4).

Im Folgenden werden die beiden Transportkanäle von FeSi mit den beiden Transportkanälen des topologischen Isolators Bi_2Te_3 verglichen. Tabelle 4.5 zeigt den Widerstand, die Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit der beiden Transportkanäle von Bi_2Te_3 bei $T = 0.3\text{K}$ und von FeSi bei $T = 5\text{K}$ [12]. Der erste Transportkanal ist jeweils im Inneren der Probe. Der zweite Transportkanal von FeSi könnte wie der zweite Transportkanal von Bi_2Te_3 an der Probenoberfläche liegen und topologisch geschützt sein. Der Widerstand von Bi_2Te_3 ist etwa zwei Größenordnungen kleiner als der Widerstand von FeSi. Dazu konsistent haben die beiden Transportkanäle von Bi_2Te_3 jeweils eine um etwa zwei Größenordnungen höhere Ladungsträgerkonzentration als die entsprechenden Transportkanäle von FeSi. Die Beweglichkeit der Ladungsträger an der Oberfläche μ_2 ist jeweils etwa eine Größenordnungen höher als die Beweglichkeit der Ladungsträger im Inneren der Probe μ_1 . Dabei ist die Beweglichkeit der Ladungsträger im Inneren der Probe μ_1 und an deren Oberfläche μ_2 bei beiden Materialien vergleichbar groß. Die hohe Beweglichkeit der Ladungsträger an der Probenoberfläche und die quantitative Übereinstimmung der beiden Transportkanäle von FeSi und dem topologischen Isolator Bi_2Te_3 sind ein empirischer Hinweis, dass der zweite Transportkanal von FeSi ein durch die Topologie der Bandstruktur geschützter Transportkanal an der Probenoberfläche sein könnte.

Für einen Nachweis eines topologisch geschützten Transportkanals an der Oberfläche von FeSi sind weitere Experimente nötig. Mit einer Messung des Hall-Widerstandes bei verschiedenen Probendicken kann bestätigt werden, dass der zweite Transportkanal von FeSi an der Oberfläche ist, da der Anteil der Oberflächenleitfähigkeit zur Gesamtleitfähigkeit mit abnehmender Probendicke größer wird. Mit einer Messung des Hall-Widerstandes an Proben, deren Oberfläche unterschiedlich präpariert ist, kann weiterhin überprüft werden, ob der Transportkanal an der Oberfläche von FeSi aufgrund der Topologie der Bandstruktur geschützt ist oder durch einen extrinsischen oder intrinsischen Randzustand ent-

	Bi ₂ Te ₃	FeSi
	$T = 0.3 \text{ K}$	$T = 5 \text{ K}$
$\rho_{xx} [\text{m}\Omega\text{m}]$	0.04 - 0.12	4 - 12
Transportkanal 1		
$n_1 [\text{cm}^{-3}]$	$6.9 \cdot 10^{15}$	$5.0 \cdot 10^{13}$
$\mu_1 [\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$	0.086	0.065
Transportkanal 2		
$n_2 [\text{cm}^{-3}]$	$1.8 \cdot 10^{14}$	$5.0 \cdot 10^{12}$
$\mu_2 [\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}]$	0.9	0.65

Tabelle 4.5: Widerstand, Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit der Transportkanäle von Bi₂Te₃ und FeSi. Der erste Transportkanal ist im Inneren der Proben. Der zweite Transportkanal von FeSi ist quantitativ konsistent zum topologisch geschützten Transportkanal an der Oberfläche von Bi₂Te₃. Werte für Bi₂Te₃ aus [12], wobei $n_2 = n_{2D}/d$ mit der Probendicke d ist.

steht. Ein topologisch geschützter Transportkanal ist nahezu unabhängig von der Behandlung der Probenoberfläche [47]. Ein Transportkanal, der aufgrund eines extrinsischen oder intrinsischen Randzustandes entsteht, ist dagegen abhängig von der Oberflächenbehandlung.

Falls FeSi ein topologischer Isolator ist, kann dies am einfachsten durch sich überkreuzende Bänder an der Probenoberfläche nachgewiesen werden. Am topologischen Phasenübergang an der Oberfläche eines TI gibt es sich überkreuzende Bänder, die üblicherweise eine lineare Dispersion aufweisen und somit einen Dirac-Kegel bilden. Der Dirac-Kegel kann direkt durch eine Messung der Bandstruktur mit ARPES oder Quantenoszillationen nachgewiesen werden [11, 12]. Die Spinstruktur am Dirac-Kegel weist dabei eine von 0 verschiedene Windungszahl auf. Ein TI kann auch durch eine Berechnung der Bandstruktur und eine Betrachtung der Parität des Valenz- und Leitungsbandes identifiziert werden [5, 6]. Die Parität des Valenz- und Leitungsbandes eines TI ist dabei im Vergleich zu einem normalen Isolator wie dem Vakuum invertiert.

FeSi ist hinsichtlich verschiedener Gesichtspunkte ein zu SmB₆ vergleichbares Material. In beiden Systemen treten elektronische Korrelationen auf, wobei FeSi ein d-Elektronensystem und SmB₆ ein f-Elektronensystem ist. FeSi weist eine zu SmB₆ ähnliche Bandstruktur mit einer Energielücke von einigen 10 meV auf, wobei FeSi im Gegensatz zu SmB₆ kein Kondoisolator ist [46]. An der Oberfläche wird jeweils ein topologischer Phasenübergang vermutet, der zu einem metallischen Transportkanal führt. Dabei ist SmB₆ im Gegensatz zu FeSi im Probeninneren vollständig isolierend. FeSi ist somit neben SmB₆ ein weiteres Material, in dem möglicherweise das Zusammenspiel von topologisch nichttrivialen Zuständen mit Korrelationseffekten untersucht werden kann, wodurch neuartige physikalische Phänomene entstehen können.

4.3 Zusammenfassung

In Rahmen dieser Doktorarbeit wurden FeSi Proben mit einer leicht unterschiedlichen nominellen Zusammensetzung hergestellt, um den Einfluss der Probenqualität auf die elektrischen Transporteigenschaften zu untersuchen. Die Qualität einer FeSi Probe konnte dabei durch die Messung der Magnetisierung bestimmt werden. Ferromagnetische Verunreinigungen konnten ab einer Konzentration, die 0.01% freiem Eisen entsprechen, identifiziert werden. Für $T \lesssim 70$ K zeigt die Magnetisierung als Funktion der Temperatur für alle untersuchten Proben einen unterschiedlich stark ausgeprägten Anstieg. Mit den magnetischen Eigenschaften konnte keines der für diesen Anstieg in der Literatur vorgeschlagenen Modelle, die paramagnetische Verunreinigungen oder Spin-Polaronen betrachten, bestätigt oder widerlegt werden. Eine Interpretation der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen kann möglicherweise mit einer detaillierten mikroskopischen Charakterisierung der in FeSi enthaltenen Defekte erfolgen.

Der Widerstand der in dieser Arbeit untersuchten FeSi Proben steigt in Übereinstimmung mit Literaturangaben wie für einen Halbleiter mit einer Bandlücke von $E_g = 60$ meV an. Unterhalb von $T \approx 100$ K unterscheidet sich der Widerstand der verschiedenen Proben und ist invers proportional zum Anstieg der Magnetisierung. Die Hall-Leitfähigkeit der untersuchten FeSi Proben weist eine ungewöhnliche Stufe um $B = 0$ auf, die unabhängig von den magnetischen Eigenschaften ist. Die Hall-Leitfähigkeit aller in dieser Arbeit untersuchten Proben konnte mit einem Drude-Modell mit zwei Transportkanälen beschrieben werden. Dabei liegt der erste Transportkanal im Probeninneren und kann durch eine Betrachtung des Valenzbandes und eines Akzeptorniveaus verstanden werden. Der zweite Transportkanal ist unabhängig vom ersten Transportkanal und vermutlich an der Probenoberfläche. Dabei ist ungewöhnlich, dass die Beweglichkeit der Ladungsträger im zweiten Transportkanal an der Probenoberfläche um etwa eine Größenordnung höher ist als die Beweglichkeit der Ladungsträger im Probeninneren.

Die beiden Transportkanäle, durch die die Hall-Leitfähigkeit der in dieser Arbeit untersuchten FeSi Proben beschrieben werden konnte, sind quantitativ konsistent mit den Transportkanälen des topologischen Isolators Bi_2Te_3 . Dies ist ein empirischer Hinweis, dass der zweite Transportkanal von FeSi dem topologisch geschützten Transportkanal an der Oberfläche von Bi_2Te_3 entspricht. Um einen topologisch geschützten Transportkanal an der Oberfläche von FeSi nachzuweisen, sind jedoch weitere Messungen nötig, durch die überprüft wird, dass der zweite Transportkanal tatsächlich an der Probenoberfläche liegt und zusätzliche Merkmale eines topologisch geschützten Zustandes aufweist.

Kapitel 5

Druckabhängigkeit des Ferromagnetismus in HgCr_2Se_4

Das magnetische Verhalten von HgCr_2Se_4 wurde unter Druck bis 17 kbar untersucht. Es kann im untersuchten Druckbereich analog zu EuO und EuS mit einem 3D Heisenberg Modell beschrieben werden. Im Gegensatz zur Curie-Temperatur, die unter Druck kleiner wird, ändert sich der magnetische Grundzustand unter Druck nicht. Die Änderung der Curie-Temperatur durch hydrostatischen Druck und chemischen Druck durch Substitution auf dem X-Platz ist in HgCr_2Se_4 quantitativ vergleichbar und kleiner als die Änderung der Curie-Temperatur durch chemischen Druck auf dem A-Platz. Die magnetischen Eigenschaften der untersuchten Proben zeigen keine Hinweise auf einen Metall-Isolator Übergang, der in der Literatur berichtet wurde.

5.1 Motivation

5.1.1 Allgemeine Aspekte der Chromspinelle

HgCr_2Se_4 gehört zur Serie der Chromspinelle ACr_2X_4 mit $\text{A} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ und $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$. Diese zeichnen sich strukturell durch eine kubisch flächenzentrierte Einheitszelle der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ aus. Abbildung 5.1 zeigt den für den Magnetismus der Chromspinelle wichtigen Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Der Magnetismus wird von Cr^{3+} -Ionen verursacht, die auf einem Tetraeder angeordnet sind und ein magnetisches Moment von $3\mu_{\text{B}}$ tragen. Die Wechselwirkung der Cr-Ionen ist isotrop, da die t_{2g} Orbitale vollständig besetzt sind. Die Wechselwirkung benachbarter Cr-Ionen wird mit J_1 bis J_4 bezeichnet, wobei gleich weit entfernte Cr-Ionen bei unterschiedlicher struktureller Umgebung unterschieden werden (siehe Abbildung 5.1).

Sortiert man die Chromspinelle nach ihrer Curie-Weiss (CW) Temperatur, erhält man das in Abbildung 5.2 dargestellte schematische Phasendiagramm [115]. Generell lässt sich beobachten, dass Oxide mit einer kleinen Gitterkonstante eine negative CW-Temperatur haben, während Sulfide und Selenide mit einer größeren Gitterkonstante eine positive CW-Temperatur aufweisen. Die drei Chromspinelle mit der größten CW-Temperatur weisen einen ferromagnetischen (FM) Grundzustand auf, die übrigen Chromspinelle einen antiferromagnetischen (AFM) Grundzustand. Die CW-Temperatur der Chromspinelle kann

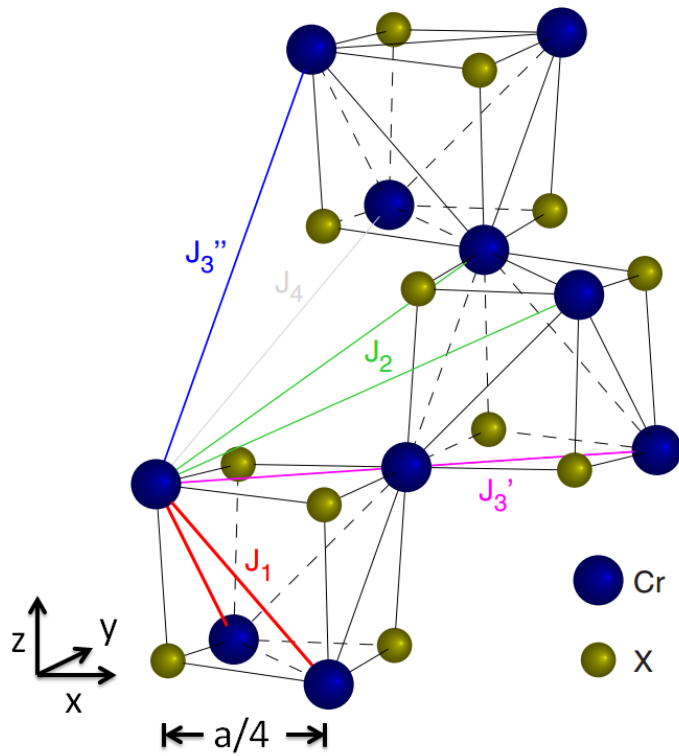


Abbildung 5.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur der Chromspinelle ACr_2X_4 . Die Seitenlänge einer kubischen Zelle entspricht einem Viertel der Gitterkonstante a eines Chromspinells. Die Wechselwirkung eines Cr-Ions mit seinen nächsten Nachbarn ist als J_1 bis J_4 eingezeichnet. Dritte Nachbarn werden aufgrund unterschiedlicher struktureller Umgebung unterschieden. Abbildung aus [114].

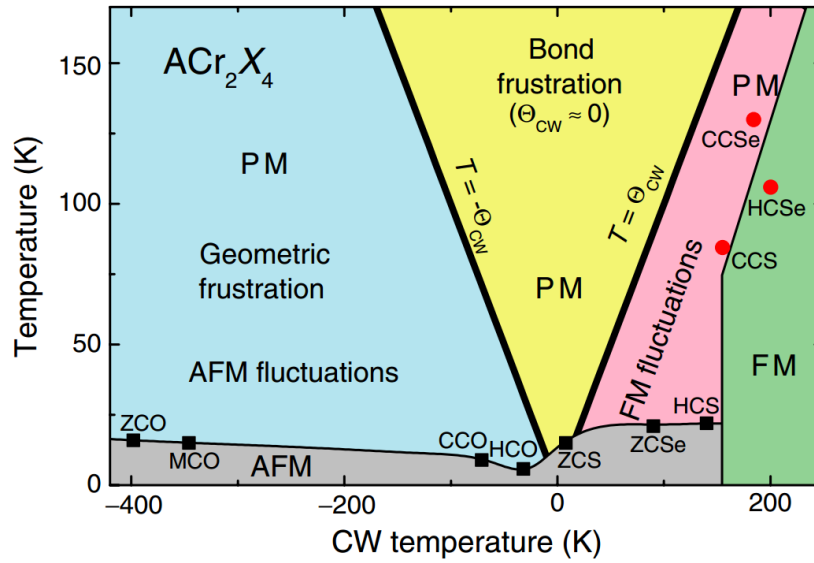


Abbildung 5.2: Schematisches Phasendiagramm der Chromspinelle ACr_2X_4 mit $A = Zn, Cd, Hg$ und $X = O, S, Se$ als Funktion der Curie-Weiss Temperatur. Die dicke schwarze Linie markiert die aus der Curie-Weiss Temperatur erwartete Ordnungstemperatur. Die dünne schwarze Linie ist zur Führung des Auges und trennt den magnetisch geordneten vom paramagnetischen Zustand. Spinelle mit einem AFM Grundzustand sind durch schwarze Vierecke gekennzeichnet; Spinelle mit einem FM Grundzustand sind durch rote Kreise gekennzeichnet. Abbildung aus [115].

qualitativ durch die Wechselwirkung benachbarter Cr-Ionen verstanden werden, die gleichzeitig FM und AFM Komponenten aufweisen (siehe Abbildung 5.3). Alle Chromspinelle sind aufgrund dieser konkurrierenden FM und AFM Wechselwirkung bindungsfrustriert. Die direkte Cr-Cr Wechselwirkung ist AFM und invers proportional zum Abstand der Cr-Ionen [116]. In Konkurrenz dazu steht der indirekte 90° Cr-X-Cr Superaustausch, der FM und nahezu unabhängig vom Abstand der Cr-Ionen ist [117]. Der 90° Superaustausch ist jedoch abhängig vom Cr-X-Cr Zwischenwinkel φ , durch den sich der Überlapp der beteiligten Orbitale und dadurch die Stärke der Wechselwirkung verändert [116]. Die Gitterkonstante der Chromspinelle ist aufgrund der direkten AFM Cr-Cr Wechselwirkung proportional zur CW-Temperatur.

Chromspinelle mit einer negativen CW-Temperatur sind neben der Bindungsfrustration geometrisch frustriert. Die geometrische Frustration entsteht, da ein AFM Grundzustand der auf einem Tetraeder angeordneten Cr-Ionen nicht möglich ist. Chromspinelle mit einer positiven CW-Temperatur sind dagegen geometrisch nicht frustriert. Der magnetische Grundzustand der Chromspinelle wird schließlich auch durch die Wechselwirkung weiter entfernter Cr-Ionen beeinflusst. Die Wechselwirkung der Cr-Ionen wird mit steigender Entfernung schwächer, was aber durch eine hohe Anzahl von weiter entfernten Nachbarn kompensiert wird [114].

Unter Druck können die Chromspinelle bei einer Gitterkonstante untersucht werden,

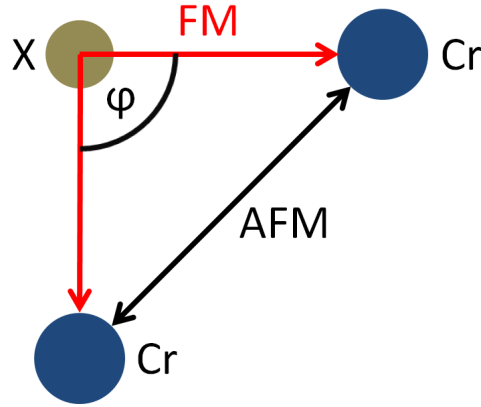


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der FM und AFM Wechselwirkung benachbarter Cr-Ionen. Die AFM Wechselwirkung ist invers proportional zum Abstand der Cr-Ionen. Der indirekte 90° Cr-X-Cr Superaustausch ist nahezu unabhängig vom Abstand der Cr-Ionen, aber abhängig vom Zwischenwinkel φ . Beide Wechselwirkungen führen zu einer Bindungsfrustration und ergeben zusammen die Kopplung J_1 .

die durch eine stöchiometrische Verbindung nicht erreichbar ist. Die CW-Temperatur von CdCr_2O_4 , HgCr_2O_4 und ZnCr_2S_4 wird unter Druck kleiner [118]. Sie kann durch die direkte AFM Cr-Cr Wechselwirkung verstanden werden, die invers proportional zur Gitterkonstante ist. Die Erhöhung der Néel-Temperatur T_n der drei Spinelle unter Druck kann dagegen aufgrund der Frustration durch kein einfaches Modell erklärt werden.

5.1.2 Das Chromspinell HgCr_2Se_4

Das Chromspinell mit der höchsten CW-Temperatur ist HgCr_2Se_4 mit $T_{\text{CW}} = 200$ K [115]. Die konkurrierende FM und AFM Wechselwirkung benachbarter Cr-Ionen ist bei HgCr_2Se_4 aufgrund der großen Gitterkonstante von $a = 10.737$ Å durch den 90° Cr-X-Cr Superaustausch dominiert (siehe Abbildung 5.3). HgCr_2Se_4 lässt sich als 3D Heisenberg Ferromagnet charakterisieren, wobei in der Literatur Curie-Temperaturen von $T_C = 105.5$ bis 108 K angegeben werden [114, 119, 120]. Für die Änderung von T_C unter Druck werden Werte von $dT_C/dp = -0.87$ bis -0.95 K/kbar berichtet [119, 121]. Die Änderung von T_C unter Druck kann qualitativ durch die direkte AFM Cr-Cr Wechselwirkung verstanden werden, die proportional zur Gitterkonstante ist.

Der Widerstand einkristalliner HgCr_2Se_4 Proben ist sehr empfindlich auf die Probenbehandlung [56–58]. Abbildung 5.4 zeigt den Widerstand von vier unterschiedlich präparierten HgCr_2Se_4 -Proben (dicke Zahlen) als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern (dünne Zahlen, in Tesla). Der Widerstand weist ein Maximum auf, das für verschiedene Proben im Bereich $T = 80$ bis 120 K liegt. Ein Magnetfeld reduziert den Widerstand und verschiebt das Maximum zu einer höheren Temperatur. Der Widerstand unterscheidet sich für verschiedene Proben um bis zu acht Größenordnungen. Gavrichkov und Ovchinnikov weisen den bei der Kristallzüchtung von HgCr_2Se_4 entstehenden Defekten auf dem Hg und Se Untergitter eine entscheidende Rolle bei der Interpretation der

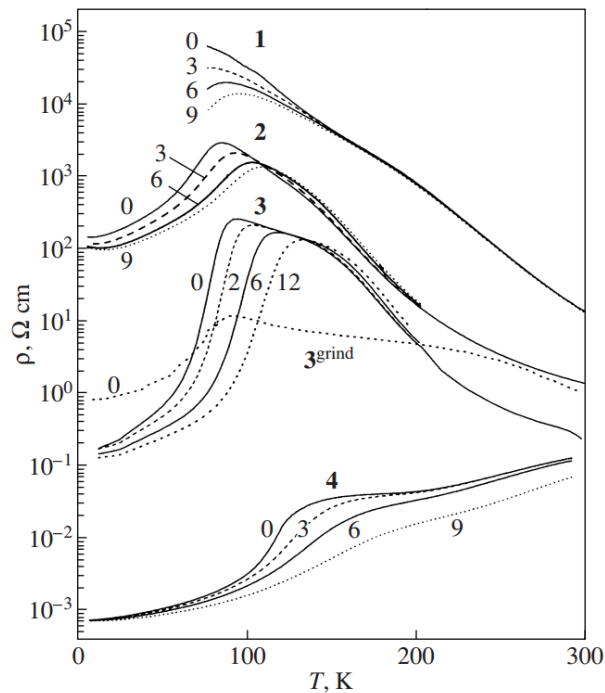


Abbildung 5.4: Widerstand verschiedener HgCr_2Se_4 Proben (dicke Zahlen) in logarithmischer Auftragung als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern (dünne Zahlen, in Tesla). Probe **3** wurde nach dem Abschleifen von $60\ \mu\text{m}$ ein weiteres Mal gemessen (3^{grind}). Für leicht unterschiedliche Präparationsbedingungen werden extreme Änderungen im Widerstand beobachtet. Abbildung aus [56].

Transporteigenschaften zu [122]. Die Änderung des Widerstandes durch ein Magnetfeld wird ebenfalls durch strukturelle Defekte erklärt [56]. Die elektrischen Transporteigenschaften von HgCr_2Se_4 können demnach nur mit einer strukturellen Charakterisierung der untersuchten Proben verstanden werden.

Kistaiah *et al.* und Selmi *et al.* untersuchen den Widerstand von HgCr_2Se_4 unter Druck [123, 124]. Kistaiah *et al.* untersuchen eine Probe bei $T = 300\ \text{K}$. Der Widerstand ist invers proportional zum Druck und bei $p \approx 12\ \text{kbar}$ auf etwa 90% des Widerstandes bei Raumdruck abgefallen. Kistaiah *et al.* interpretieren den Abfall des Widerstandes unter Druck als einen Übergang von einem Isolator zu einem Metall [124]. Die von Selmi *et al.* untersuchten Proben zeigen bis $p = 7\ \text{kbar}$ keine deutliche Änderung des Widerstandes [123].

Die in der Literatur berichteten Eigenschaften des Widerstandes motivieren in HgCr_2Se_4 den bisher unverstandenen Zusammenhang eines Isolator-Metall Übergangs mit dem Übergang von einem lokalisierten zu einem itineranten magnetischen System in Anwesenheit von Frustrationseffekten zu untersuchen. Dieser Zusammenhang kann durch einen Vergleich von metallischen mit isolierenden Proben nachgewiesen werden, falls die itineranten Elektronen metallischer Proben einen magnetischen Beitrag verursachen. Alternativ kann dieser Zusammenhang an Proben untersucht werden, die unter Druck einen Übergang von einem Isolator zu einem Metall aufweisen.

Nach Berechnungen von Xu *et al.* weist HgCr_2Se_4 zudem eine topologisch nichttriviale Bandstruktur auf [7]. Nach dieser Berechnung ist die Parität der Bandstruktur am Γ -Punkt invertiert. Die Bandinversion erstreckt sich nicht über die gesamte Brillouin-Zone, weshalb HgCr_2Se_4 als Kandidat für ein Weyl Halbmetall zu verstehen ist. Ein mikroskopischer Nachweis der topologisch nichttrivialen Eigenschaften kann durch eine Messung der Fermibögen an der Probenoberfläche mit ARPES erfolgen [7]. Außerdem wird ein anomaler Quanten-Hall-Effekt ohne äußeres Magnetfeld erwartet.

5.2 Experimentelle Ergebnisse

5.2.1 Verwendete Proben

Die verwendeten HgCr_2Se_4 Proben wurden von Vladimir Tsurkan in Augsburg mittels chemischer Transportreaktion hergestellt. Details zur Probenherstellung werden in Referenz [125] berichtet. Bei den im Folgenden beschriebenen Ergebnissen wurden zwei etwa gleich große Proben untersucht, wobei Probe A einen Widerstand von $R_{xx}(300\text{ K}) \approx 5\text{ k}\Omega$ und Probe B einen Widerstand von $R_{xx}(300\text{ K}) \approx 500\text{ k}\Omega$ aufweist. Das externe Magnetfeld ist bei allen Messungen entlang einer natürlichen $\langle 111 \rangle$ Facette orientiert.

5.2.2 Magnetische Eigenschaften

Abbildung 5.5 (a) zeigt die Magnetisierung von Probe A als Funktion des externen Magnetfeldes $\mu_0 H_{\text{ext}}$ bei verschiedenen Temperaturen. Bei $T = 5\text{ K}$ und $\mu_0 H_{\text{ext}} = 1\text{ T}$ weist HgCr_2Se_4 eine Magnetisierung von $M = 6.05 \pm 0.05\ \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ auf, die durch die beiden Cr-Ionen pro Formeleinheit verursacht wird. Innerhalb der Probe ist das Magnetfeld durch ein Entmagnetisierungsfeld reduziert. Für die Korrektur wurde angenommen:

$$H_{\text{int}} = H_{\text{ext}} - D \cdot M$$

Aufgrund der Probenform wird der Entmagnetisierungsfaktor für Probe A und B zu $D = 0.4$ abgeschätzt, obwohl beide Proben eine unregelmäßige Form haben, und der Wert des Entmagnetisierungsfaktors von $D = 0.4$ abweichen kann. Abbildung 5.5 (b) zeigt die Magnetisierung von Probe A als Funktion des internen Magnetfeldes $\mu_0 H_{\text{int}}$ bei verschiedenen Temperaturen.

Die spontane Magnetisierung M_s als Funktion der Temperatur wird aus der gemessenen Magnetisierung mit zwei verschiedenen Methoden ausgewertet. Abbildung 5.6 (a) zeigt einen modifizierten Arrott-Plot bei verschiedenen Temperaturen. Bei einem modifizierten Arrott-Plot wird $M^{\frac{1}{\beta}}$ über $H_{\text{int}}/M^{\frac{1}{\gamma}}$ aufgetragen [126]. Durch die kritischen Exponenten $\beta = 0.369$ und $\gamma = 1.396$ wird berücksichtigt, dass HgCr_2Se_4 ein 3D Heisenberg Ferromagnet ist [127]. M_s wird bestimmt, indem die in einem modifizierten Arrott-Plot aufgetragene Magnetisierung zu $H_{\text{int}} = 0$ extrapoliert wird [126]. Abbildung 5.6 (b) zeigt die Magnetisierung von Probe A und deren Ableitung als Funktion des externen Feldes bei $T = 5.2\text{ K}$. Bei dieser Methode wird M_s am Wendepunkt der Ableitung der Magnetisierung bestimmt.

Abbildung 5.7 (a) zeigt die spontane Magnetisierung M_s als Funktion der Temperatur. Das mit einem modifizierten Arrott-Plot mit $\beta = 0.369$, $\gamma = 1.396$ und $D = 0.4$ bestimmte

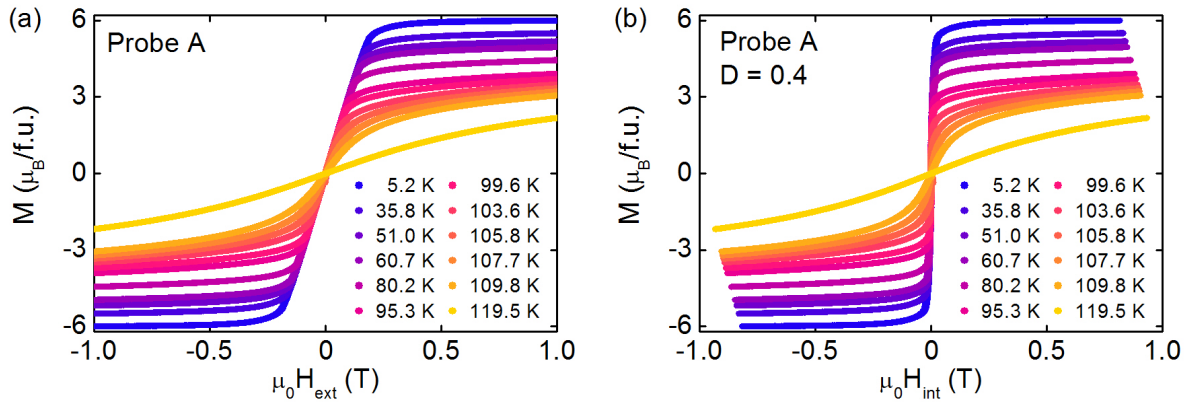


Abbildung 5.5: Magnetisierung von Probe A als Funktion des externen (a) und internen (b) Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen. Der Entmagnetisierungsfaktor von Probe A beträgt $D = 0.4$.

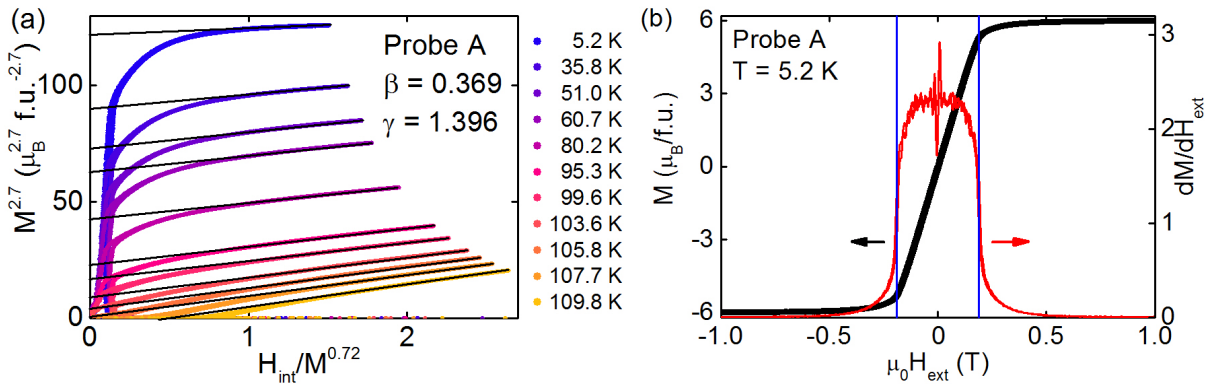


Abbildung 5.6: Auftragung der Magnetisierung zur Bestimmung der spontanen Magnetisierung M_s . (a) Modifizierter Arrott-Plot von Probe A bei verschiedenen Temperaturen. Die kritischen Exponenten β und γ berücksichtigen, dass HgCr_2Se_4 ein 3D Heisenberg Ferromagnet ist [127]. Die Extrapolation des Hochfeldverhaltens zu $H_{\text{int}} = 0$ ergibt M_s [126]. (b) Magnetisierung von Probe A und ihre Ableitung als Funktion des externen Feldes bei $T = 5.2 \text{ K}$. M_s wird am Wendepunkt der Ableitung der Magnetisierung bestimmt (siehe blaue vertikale Linie).

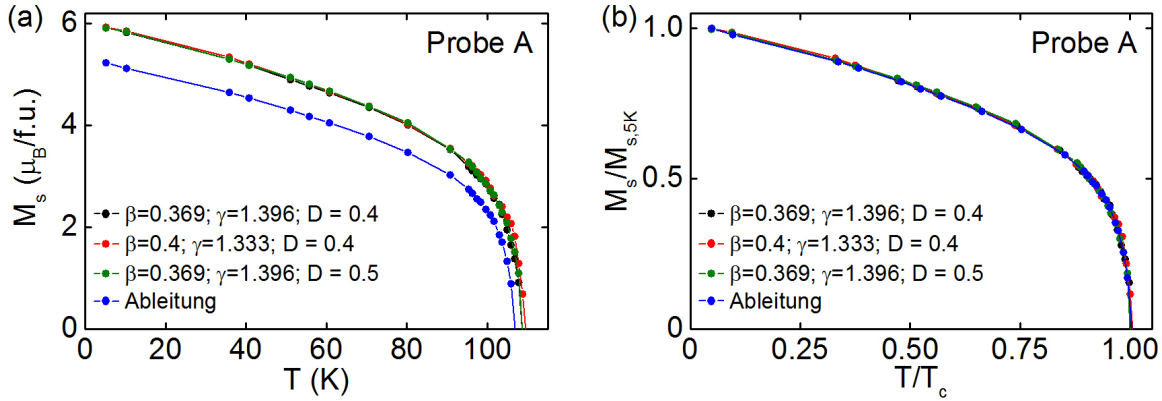


Abbildung 5.7: (a) Spontane Magnetisierung M_s als Funktion der Temperatur für Probe A. Bestimmung mit einem modifizierten Arrott-Plot und der Ableitung der Magnetisierung. (b) Skalierte Magnetisierung $M_s/M_{s,5K}$ über der reduzierten Temperatur T/T_C . Bei Auswertung mit einem modifizierten Arrott-Plot und der Ableitung der Magnetisierung zeigt sich das Verhalten invariant. Linien dienen zur Führung des Auges.

Verhalten ist mit schwarzen Punkten dargestellt. Im Vergleich hierzu wurde auch ein modifizierter Arrott-Plot mit $\beta = 0.4$, $\gamma = 1.333$, $D = 0.4$ und $\beta = 0.369$, $\gamma = 1.396$, $D = 0.5$ erstellt, um zu überprüfen, inwiefern sich unterschiedliche kritische Exponenten und ein unterschiedlicher Entmagnetisierungsfaktor auf die Auswertung von M_s auswirken. Dabei wurden die kritischen Exponenten $\beta = 0.4$ und $\gamma = 1.333$ ursprünglich von Arrott und Noakes verwendet [126]. Das Verhalten ist insgesamt unempfindlich bezüglich der Wahl der kritischen Exponenten oder unterschiedlichen Entmagnetisierungsfaktoren. Das mit der Ableitung der Magnetisierung erstellte Verhalten von M_s als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 5.7 (a) mit blauen Punkten dargestellt. Durch eine Ableitung der Magnetisierung erhält man kleinere Werte für M_s und T_C als durch einen modifizierten Arrott-Plot. Abbildung 5.7 (b) zeigt das Verhalten der auf den Wert bei $T = 5$ K skalierten Magnetisierung $M_s/M_{s,5K}$ über der reduzierten Temperatur T/T_C .

In Abbildung 5.8 wird M_s als Funktion der Temperatur bzw. als Funktion der reduzierten Temperatur T/T_C von Probe A und B verglichen, die einen um zwei Größenordnungen unterschiedlichen Raumtemperaturwiderstand aufweisen. Die Temperaturabhängigkeit von M_s wurde dabei jeweils mit Hilfe eines modifizierten Arrott-Plots erstellt. Die Magnetisierung wird mit steigender Temperatur kleiner und verschwindet bei $T_C = 108.5$ K für Probe A bzw. $T_C = 105.5$ K für Probe B. Die Curie-Temperatur von Probe A und B ist mit Literaturwerten im Bereich von $T_C = 105.5$ bis 108 K konsistent [119, 120]. Die Magnetisierung als Funktion der reduzierten Temperatur ist für beide Proben qualitativ gleich. Bei einem Vergleich von Probe A und B ist kein Zusammenhang der magnetischen Eigenschaften mit dem Raumtemperaturwiderstand erkennbar.

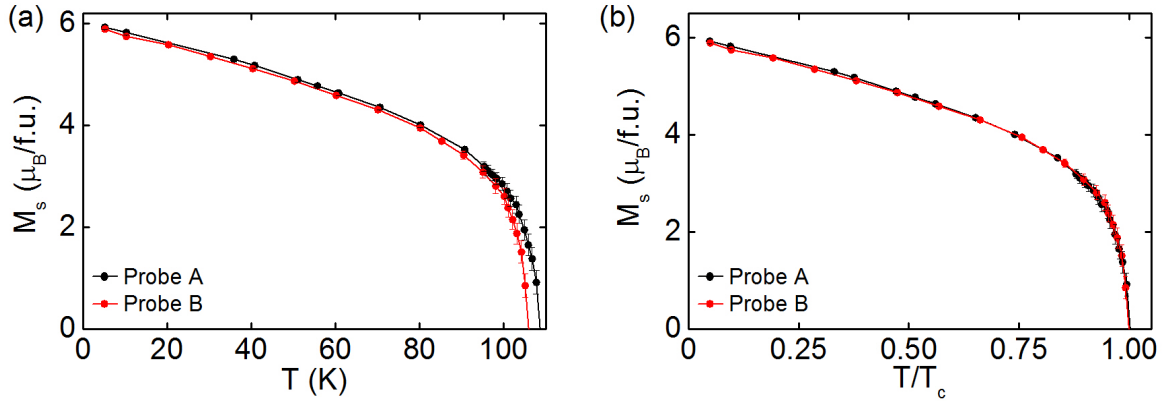


Abbildung 5.8: Spontane Magnetisierung M_s von Probe A und B als Funktion der Temperatur. (a) Verhalten als Funktion der absoluten Temperatur (b) Verhalten als Funktion der reduzierten Temperatur T/T_C . Die Curie-Temperaturen von Probe A und B sind unterschiedlich, aber konsistent mit Literaturwerten im Bereich $T_C = 105.5$ bis 108 K [119, 120]. Das Verhalten als Funktion der reduzierten Temperatur T/T_C ist für beide Proben qualitativ gleich. Linien dienen zur Führung des Auges.

5.2.3 Magnetische Eigenschaften unter Druck

Die magnetischen Eigenschaften von HgCr_2Se_4 unter Druck wurden mit Hilfe einer Stempel-Zylinder Druckzelle gemessen (siehe Kapitel 2.5). Abbildung 5.9 (a) zeigt die Magnetisierung von Probe A bei $T = 5$ K als Funktion des externen Feldes bei verschiedenen Druckpunkten. Die Magnetisierung hat bei $T = 5$ K und $\mu_0 H_{\text{ext}} = 9$ T einen Wert von $M_{5\text{K},9\text{T}} = 6.05 \pm 0.05 \mu_B/\text{f.u.}$ und ist druckunabhängig (siehe Abbildung 5.9 (b)). HgCr_2Se_4 zeigt keine Anzeichen für eine Änderung des magnetischen Grundzustandes bis $p \approx 17$ kbar.

Abbildung 5.10 (a) zeigt die Magnetisierung von Probe A als Funktion der Temperatur bei $B = 10$ mT sowie die Ableitung $\mu_0 dM/dT$. Die vertikale Linie markiert T_C bei derjenigen Temperatur, bei der die Ableitung der Magnetisierung negativ wird. Unter Druck wird T_C von HgCr_2Se_4 in Übereinstimmung mit Literaturangaben um $dT_C/dp = -0.95 \pm 0.02$ K/kbar reduziert (siehe Abbildung 5.10 (b)) [119, 121].

Abbildung 5.11 (a) zeigt die spontane Magnetisierung M_s von Probe A bei verschiedenen Druckpunkten als Funktion der Temperatur. Dabei wurde M_s mit einem modifizierten Arrott-Plot bestimmt. Während M_s bei $T = 5$ K nahezu druckunabhängig ist, fällt T_C unter Druck. Das qualitative Verhalten von M_s als Funktion der reduzierten Temperatur ist druckunabhängig (siehe Abbildung 5.11 (b)). Der Bereich $T < 0.4 \cdot T_C$ kann mit einem Bloch $T^{3/2}$ -Gesetz beschrieben werden, das die Anregung von Magnonen berücksichtigt [128]:

$$M(T) = M_0(1 - a \cdot T^{3/2})$$

Dabei ist $M_0 = 5.95 \mu_B/\text{f.u.}$ und $a = 0.68 \text{ K}^{-3/2}$. Der Bereich $T > 0.9 \cdot T_C$ kann mit einem 3D Heisenberg Modell beschrieben werden:

$$M(T) = M_0 \cdot B(1 - T/T_c)^\beta$$

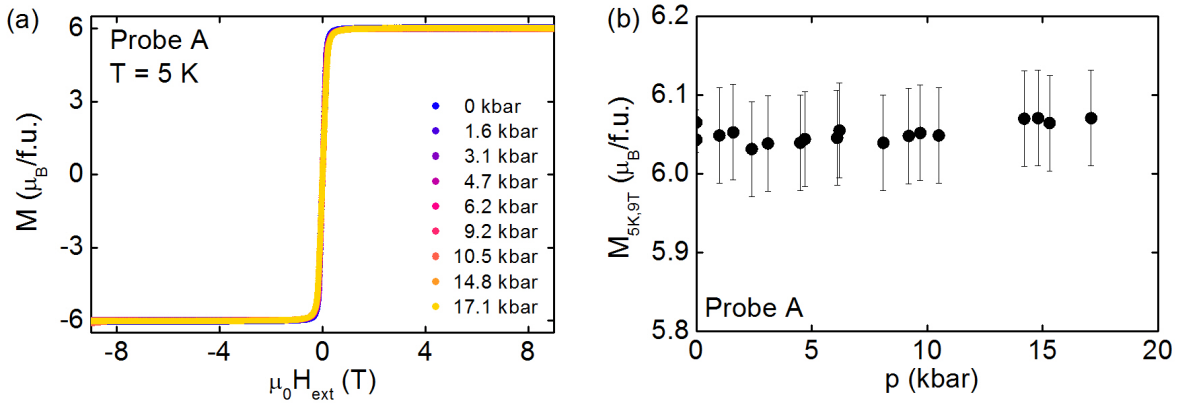


Abbildung 5.9: Magnetisierung von Probe A (a) als Funktion des externen Magnetfeldes bei $T = 5$ K und verschiedenen Druckpunkten und (b) bei $T = 5$ K und $B = 9$ T als Funktion des Druckes. HgCr_2Se_4 zeigt keine Anzeichen für eine Änderung des magnetischen Grundzustandes unter Druck.

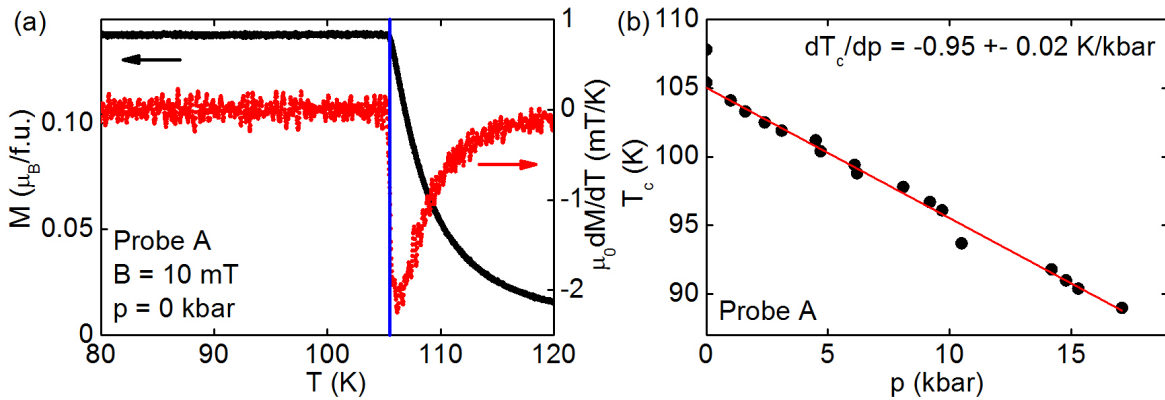


Abbildung 5.10: (a) Magnetisierung von Probe A (schwarze Punkte) und ihre Ableitung (rote Punkte) bei Raumdruck und $B = 10$ mT als Funktion der Temperatur. Die blaue vertikale Linie markiert T_C , sobald die Ableitung der Magnetisierung negativ wird. (b) T_C von Probe A als Funktion des Druckes.

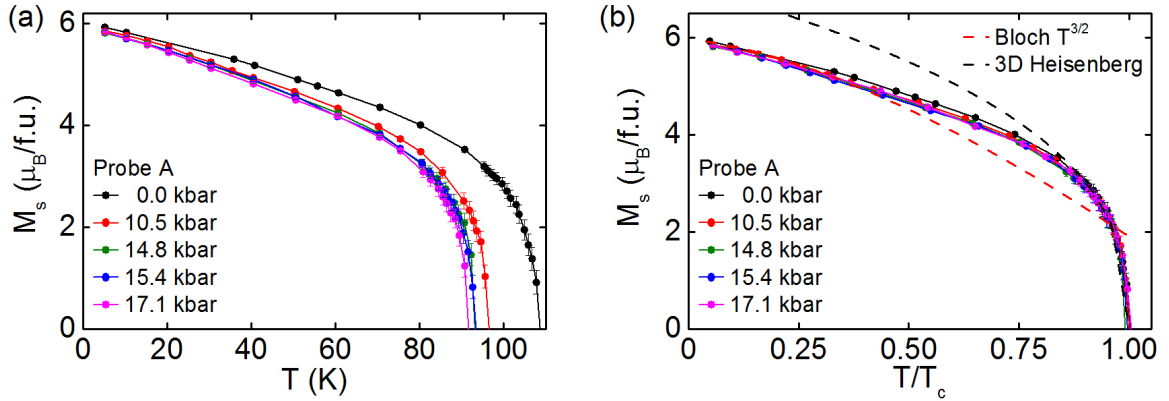


Abbildung 5.11: Spontane Magnetisierung M_s für Probe A bei verschiedenen Druckpunkten (a) als Funktion der Temperatur und (b) als Funktion der reduzierten Temperatur T/T_C . M_s bei $T = 5$ K ist druckunabhängig, T_C wird unter Druck reduziert. Das Verhalten von M_s als Funktion der reduzierten Temperatur kann für $T < 0.4 \cdot T_C$ mit einem Bloch $T^{3/2}$ -Gesetz und für $T > 0.9 \cdot T_C$ mit einem 3D Heisenberg Modell beschrieben werden.

Dabei ist $M_0 = 5.95 \mu_B/\text{f.u.}$, $B = 1.19$ und $\beta = 0.369$ (aus [127]). Ein 3D Heisenberg Modell überschätzt die Magnetisierung bei $T = 5$ K um 19%.

5.2.4 Vergleich von HgCr_2Se_4 mit EuO und EuS

Im Folgenden werden die magnetischen Eigenschaften von HgCr_2Se_4 mit EuO und EuS verglichen. Der Magnetismus in EuO und EuS wird von Eu^{2+} -Ionen verursacht. Das magnetische Verhalten von EuO und EuS kann für $T > 0.7 \cdot T_C$ mit einem 3D Heisenberg Modell beschrieben werden [129]. Durch ein 3D Heisenberg Modell wird die Magnetisierung bei $T = 5$ K für EuO und EuS um etwa 17% überschätzt. Unter Druck wird das Verhältnis der FM Wechselwirkung benachbarter Eu-Ionen zur AFM Wechselwirkung übernächster Nachbarn größer. Dadurch steigt T_C von EuO und EuS unter Druck [130]. Die Magnetisierung bei $T = 4.2$ K ist druckunabhängig.

Die magnetischen Eigenschaften von HgCr_2Se_4 sind zu EuO und EuS konsistent. Ein 3D Heisenberg Modell beschreibt die Magnetisierung von HgCr_2Se_4 in der Nähe von T_C , überschätzt die Magnetisierung bei $T = 5$ K jedoch um etwa 19%. Im Gegensatz zu EuO und EuS wird T_C von HgCr_2Se_4 als Funktion des Druckes kleiner. Dies kann als Hinweis gedeutet werden, dass das Verhältnis der AFM Cr-Cr Wechselwirkung zur FM 90° Cr-X-Cr Wechselwirkung unter Druck größer wird. Die Magnetisierung M_s bei $T = 5$ K ist wie bei EuO und EuS druckunabhängig.

5.2.5 Vergleich von hydrostatischem und chemischem Druck

In diesem Abschnitt wird die Änderung von T_C unter hydrostatischem Druck und chemischem Druck verglichen. Bei chemischem Druck wird zwischen einer Substitution auf dem A-Platz und dem X-Platz unterschieden. Ausgehend von HgCr_2Se_4 und CdCr_2Se_4 werden

ZnCr ₂ Se ₄	a = 10.484 Å
CdCr ₂ Se ₄	a = 10.735 Å
HgCr ₂ Se ₄	a = 10.737 Å

Tabelle 5.1: Gitterkonstante der Chromspinelle ACr₂Se₄ [115].

die in der Literatur berichteten Eigenschaften der substituierten Systeme Hg_{1-x}Zn_xCr₂Se₄, Cd_{1-x}Zn_xCr₂Se₄ und CdCr₂S_xSe_{4-x} betrachtet [115, 119, 131–133]. CdCr₂Se₄ ist ein zu HgCr₂Se₄ vergleichbarer 3D Heisenberg Ferromagnet mit $T_C = 130$ K [115]. Die substituierten Systeme werden in dem Substitutionsbereich betrachtet, in dem der ferromagnetische Grundzustand erhalten bleibt.

Verschiedenen Spinelle können unabhängig von den beteiligten Atomen und dem äußeren Druck durch die Gitterkonstante verglichen werden (siehe Tabelle 5.1). Die Änderung der Gitterkonstante von HgCr₂Se₄ unter Druck wird dabei mit $dT_C/da = 99$ K/Å und $dT_C/dp = -0.95$ K/kbar berechnet [119]. Die Gitterkonstante der auf dem A-Platz substituierten Chromspinelle wird dagegen linear zwischen der Gitterkonstante der nicht substituierten Chromspinelle interpoliert. Die Werte der Gitterkonstante der auf dem X-Platz substituierten Systemen werden schließlich aus [133] genommen. Die Curie-Temperatur der betrachteten Chromspinelle ist den Referenzen [131–133] entnommen.

Abbildung 5.12 zeigt die Gitterkonstante verschiedener ferromagnetischer Chromspinelle als Funktion von T_C . Der Einfluss von hydrostatischem Druck auf HgCr₂Se₄ wird dabei in Teilbild (a) mit A-Platz substituierten Spinellen und in Teilbild (b) mit X-Platz substituierten Spinellen verglichen. Die Curie-Temperatur ist proportional zur Gitterkonstante. Eine Änderung der Gitterkonstante bei einer Substitution auf dem A-Platz bewirkt eine größere Abnahme von T_C als eine Änderung der Gitterkonstante bei hydrostatischem Druck oder einer Substitution auf dem X-Platz.

Das Verhalten von T_C bei einer Änderung der Gitterkonstante kann aufgrund der geringen Frustration durch eine Betrachtung der Wechselwirkung benachbarter Cr-Ionen qualitativ gedeutet werden (siehe Abbildung 5.3). So ist die direkte Cr-Cr Wechselwirkung AFM und proportional zur Gitterkonstante. Der 90° Cr-X-Cr Superaustausch ist dagegen FM und nahezu unabhängig von der Gitterkonstante. Die Überlagerung beider Wechselwirkungen führt zur Kopplung J_1 benachbarter Cr-Ionen. Bei einer Reduzierung der Gitterkonstante durch hydrostatischen oder chemischen Druck wird die Cr-Cr Wechselwirkung im Verhältnis zum Cr-X-Cr Superaustausch stärker, wodurch T_C kleiner wird.

Die Stärke des 90° Cr-X-Cr Superaustausches ist abhängig vom Zwischenwinkel φ , durch den sich der Überlapp der beteiligten Orbitale verändert (siehe Abbildung 5.3) [116]. Die Wechselwirkung weiter entfernter Cr-Ionen ist ebenfalls abhängig vom Überlapp der beteiligten Orbitale. Dadurch weist der magnetische Grundzustand neben der Abhängigkeit von der Gitterkonstante auch eine Abhängigkeit von den Atompositionen und den daraus resultierenden Bindungswinkel der Cr-Ionen auf. Eine Änderung der Gitterkonstante durch hydrostatischen Druck und Substitution auf dem X-Platz hat auf die Bindungswinkel der Cr-Ionen eine ähnliche Auswirkung und unterscheidet sich von einer Änderung der Gitterkonstante durch Substitution auf dem A-Platz.

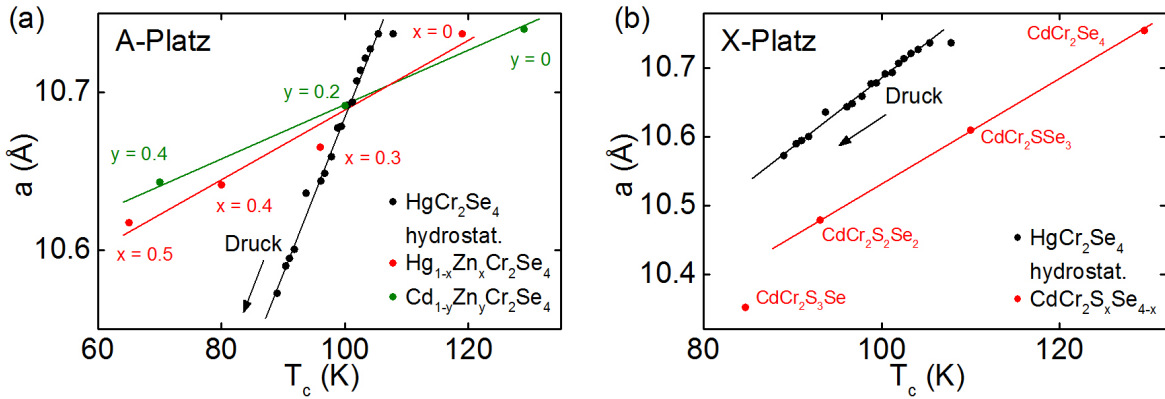


Abbildung 5.12: Gitterkonstante als Funktion von T_C für ferromagnetische Chromspinelle bei (a) A-Platz Substitution und (b) X-Platz Substitution im Vergleich zu hydrostatischem Druck. Die Reduzierung von T_C ist bei einer Reduzierung der Gitterkonstante durch A-Platz Substitution größer als bei einer Reduzierung der Gitterkonstante durch X-Platz Substitution oder durch hydrostatischen Druck. Linien dienen zur Führung des Auges. Gitterkonstanten und Curie-Temperaturen sind aus [115, 119, 131–133].

5.3 Zusammenfassung

Die spontante Magnetisierung M_s von HgCr_2Se_4 kann im Druckbereich $0 \leq p \leq 17$ kbar analog zu EuO und EuS mit einem 3D Heisenberg Modell beschrieben werden. Es gibt keine Anzeichen für eine Änderung des magnetischen Grundzustandes unter Druck. Die Abnahme der Curie-Temperatur unter Druck kann durch die Wechselwirkung benachbarter Cr-Ionen verstanden werden. Eine Änderung der Gitterkonstante durch hydrostatischen Druck und Substitution auf dem X-Platz hat auf T_C einen kleineren Einfluss als eine Änderung der Gitterkonstante durch Substitution auf dem A-Platz. Hydrostatischer Druck und chemischer Druck auf dem X-Platz sind bei den ferromagnetischen Chromspinellen quantitativ vergleichbar.

Die elektrischen Transporteigenschaften von HgCr_2Se_4 sind sehr empfindlich auf strukturelle Defekte und unterscheiden sich um bis zu acht Größenordnungen [56, 122]. Die Magnetisierung M_s von zwei Proben mit einem um zwei Größenordnungen unterschiedlichen Raumtemperaturwiderstand ist jedoch qualitativ gleich. Die magnetischen Eigenschaften von HgCr_2Se_4 sind somit vermutlich unabhängig vom Widerstand. In dieser Arbeit wurden keine Hinweise auf einen möglichen Zusammenhang der magnetischen Eigenschaften mit einem Isolator-Metall Übergang gefunden.

Kapitel 6

Helimagnetische Ordnung und Skyrmionengitter in Cu_2OSeO_3

Cu_2OSeO_3 ist neben den binären Verbindungen MnSi , FeGe und $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ mit Raumgruppe $P2_13$ der erste Isolator, in dem die Existenz von Skyrmionen, topologisch nicht-trivialen Spinwirbeln, nachgewiesen werden konnte [20, 21]. Das magnetische Phasendiagramm dieser Materialien weist im magnetisch geordneten Bereich eine helikale, eine konische und eine feldpolarisierte Phase auf. Zusätzlich gibt es eine kleine Phasentasche knapp unterhalb der helikalen Ordnungstemperatur T_C , in der sich ein Skyrmionengitter bildet. Im Gegensatz zu MnSi , einer metallischen Verbindung, deren konventionelle Einheitszelle acht Atome enthält, ist Cu_2OSeO_3 ein Isolator mit einer komplexen konventionellen Einheitszelle mit 56 Atomen. Die magnetoelektrische Kopplung von Cu_2OSeO_3 erweitert die bisherigen Möglichkeiten der Manipulation des Skyrmionengitters. In diesem Kapitel wird das magnetische Phasendiagramm von Volumenproben der Verbindung Cu_2OSeO_3 berichtet, das aus der Magnetisierung und Kleinwinkelneutronenstreuung erstellt wurde.

6.1 Motivation

Die B20 Verbindungen MnSi , FeGe , $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ sowie mit Eisen oder Cobalt dotiertes MnSi kristallisieren in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_13$. Das magnetische Phasendiagramm der genannten B20 Verbindungen lässt sich mit Hilfe einer Hierarchie von drei Energieskalen deuten [17–19, 22, 134]. Dabei führen die ferromagnetische Austauschwechselwirkung und die Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung als stärkste und zweitstärkste Energieskala zu einer langwelligen helimagnetischen Modulation. Die schwächste Energieskala, die kubische magnetische Anisotropie, bestimmt die Propagationsrichtung der Helix [15, 135–137].

Abbildung 6.1 zeigt ein schematisches Phasendiagramm der helimagnetischen Verbindungen mit Raumgruppe $P2_13$. Der genaue Verlauf der Phasengrenzenlinien hängt beispielsweise von Unordnung ab. Bei hohen Temperaturen sind alle Verbindungen paramagnetisch. Unterhalb der Übergangstemperatur T_C sind die Verbindungen helimagnetisch geordnet und es gibt verschiedene magnetische Phasen. Für $B < B_{c1}$ ist die Propagationsrichtung der Helix durch die magnetische Anisotropie bestimmt. Dieser Bereich im Phasendiagramm wird als helikale Phase bezeichnet. Bei einem Magnetfeld von

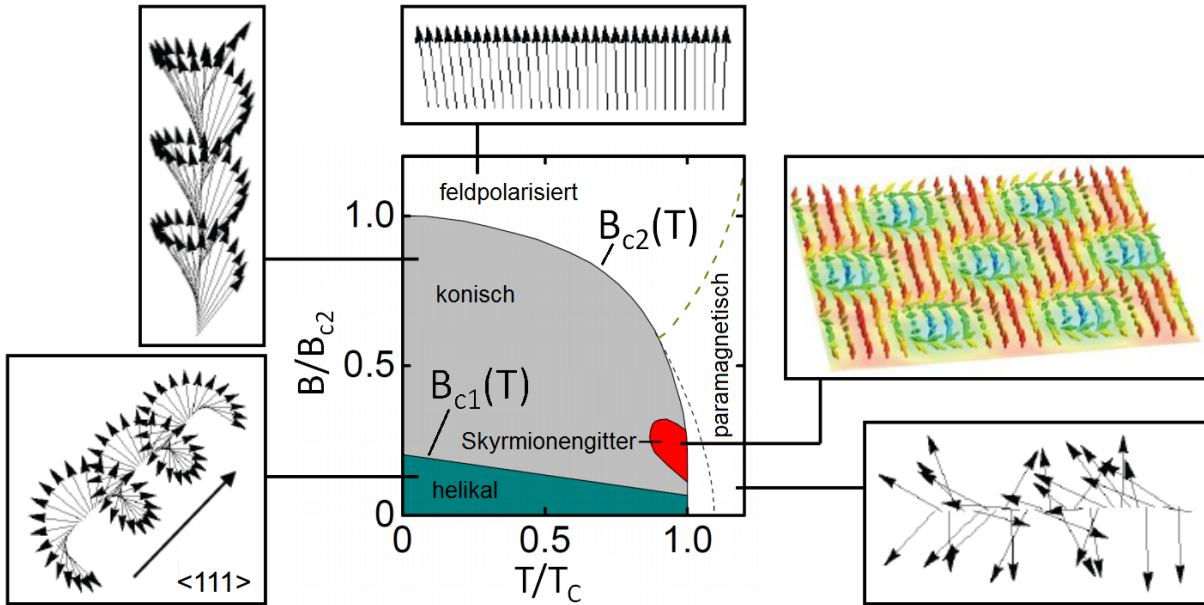


Abbildung 6.1: Schematisches Phasendiagramm der helimagnetischen Verbindungen mit Raumgruppe $P2_13$. Unterhalb von T_C bildet sich helimagnetische Ordnung. Im magnetisch geordneten Bereich findet man für $B < B_{c1}$ die helikale Phase, für $B_{c1} < B < B_{c2}$ die konische Phase (ein spin-flop Zustand) und für $B > B_{c2}$ feldpolarisiert ferromagnetisches Verhalten. In einer kleinen Phasentasche unterhalb von T_C im Temperaturbereich T_{A1} bis T_{A2} und im Feldbereich B_{A1} bis B_{A2} befindet sich das Skyrmionengitter. Abbildung aus [60].

$B_{c1} < B < B_{c2}$ ist die Helix entlang des äußeren Magnetfeldes orientiert, und die einzelnen Spins sind entlang des äußeren Magnetfeldes verkippt. Dieser Bereich im Phasendiagramm wird als konische Phase bezeichnet. Für Magnetfeld $B > B_{c2}$ liegt ein feldpolarisierter Ferromagnet vor. In einer kleinen Phasentasche, die historisch A-Phase genannt wird, bilden die helimagnetischen B20 Verbindungen ein Skyrmionengitter. Das Skyrmionengitter befindet sich unterhalb von T_C im Temperaturbereich von T_{A1} bis T_{A2} und im Feldbereich von B_{A1} bis B_{A2} . Es besteht aus einem hexagonalen Gitter topologisch geschützter Spinwirbel, den Skyrmionen. Ein Skyrmion kann in der einfachsten Näherung durch drei phasenstarre Helices und eine uniforme Magnetisierung beschrieben werden, wobei die Helices in einer Ebene senkrecht zum Magnetfeld liegen und 120° zueinander orientiert sind.

Der in diesem Kapitel untersuchte Isolator Cu_2OSeO_3 kristallisiert wie die B20 Verbindungen um MnSi in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_13$ [136, 138]. Abbildung 6.2 (a) zeigt die Position der Cu-Atome in der Einheitszelle von Cu_2OSeO_3 [139]. Die Cu-Atome bilden verzerrte Tetraeder, deren Ecken miteinander verbunden sind. Die einzelnen Cu-Atome sind Bestandteil von trigonal bipyramidalen oder quadratisch pyramidalen CuO_5 Polyedern, die jeweils gemeinsame Kanten oder Ecken aufweisen. Eine durchgezogene Verbindungslinie zweier Cu-Atome gibt an, dass die dazugehörigen CuO_5 Polyeder eine gemeinsame Kante aufweisen. Eine offene Verbindungslinie gibt an, dass die

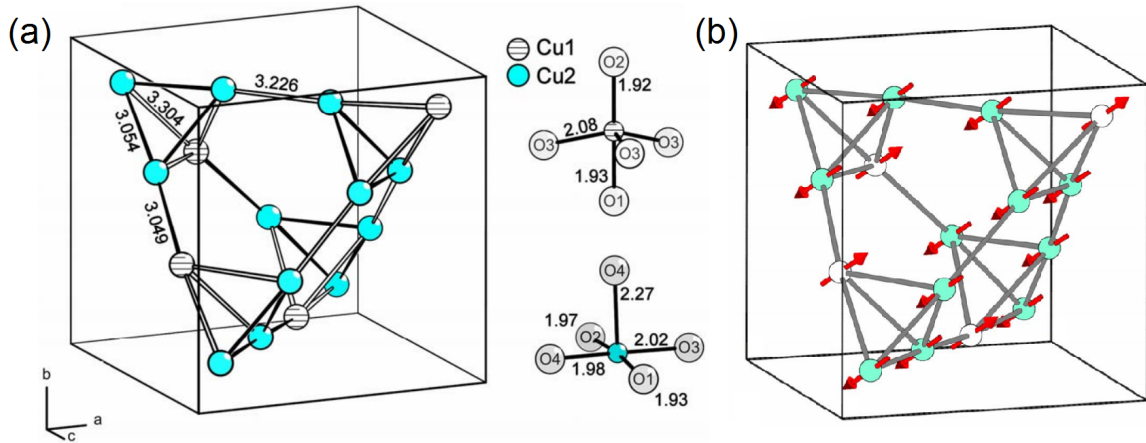


Abbildung 6.2: (a) Position der Cu-Atome in der Einheitszelle von Cu_2OSeO_3 . Die weißen Cu1-Atome sind trigonal bipyramidal von O-Atomen umgeben, die blauen Cu2-Atome sind quadratisch pyramidal von O-Atomen umgeben. Cu-Atome, deren CuO_5 Polyeder eine gemeinsame Kante aufweisen sind durch eine durchgezogene Linie verbunden. Cu-Atome, deren CuO_5 Polyeder eine gemeinsame Ecke aufweisen sind durch eine offene Linie verbunden. Die Abstände der Atome sind in \AA angegeben. (b) Magnetische Struktur von Cu_2OSeO_3 unterhalb von T_C . Abbildung aus [139].

dazugehörigen CuO_5 Polyeder eine gemeinsame Ecke aufweisen. Der Cu-Cu Abstand ist für CuO_5 Polyeder, die eine Kante teilen, kleiner als für Polyeder, die eine Ecke teilen.

Die magnetische Ordnung in Cu_2OSeO_3 entsteht durch die Kopplung lokalisierter Cu^{2+} -Momente [139]. Die Kanamori-Goodenough Regeln sagen voraus, dass die Cu-Momente der CuO_5 Polyeder, die eine Kante teilen, eine ferromagnetische Wechselwirkung, und die Cu-Momente der CuO_5 Polyeder, die eine Ecke teilen, eine antiferromagnetische Wechselwirkung aufweisen. Unterhalb der kritischen Temperatur von $T_C = 58.8\text{K}$ erfüllen die Cu-Momente auf den verzerrten Tetraedern die vorhergesagte Wechselwirkung (siehe Abbildung 6.2 (b)). Die Wechselwirkung der Cu-Momente zwischen den Tetraedern weicht dagegen von der erwarteten Wechselwirkung ab. Die lokalisierten Cu-Momente von Cu_2OSeO_3 weisen unterhalb von T_C eine ferrimagnetische Ordnung auf, bei der drei ferromagnetisch ausgerichtete Cu-Momente antiferromagnetisch zu einem vierten Cu-Moment ausgerichtet sind [139, 140]. In diesem Kapitel wird gezeigt, dass Cu_2OSeO_3 darüber hinaus eine helimagnetische Überstruktur mit einem zu den B20 Verbindungen um MnSi äquivalenten magnetischen Phasendiagramm mit Skyrmionengitter besitzt [20, 21].

Als Isolator zeigt Cu_2OSeO_3 im Vergleich zu den anderen Systemen eine starke magnetoelektrische Kopplung. Für die magnetoelektrische Kopplung in multiferroischen Materialien werden verschiedene Modelle vorgeschlagen [141–143]. Die magnetodielektrische Kopplung (magnetodielectric response, MDR), die eine Änderung der dielektrischen Polarisation bei angelegtem Magnetfeld oder magnetischer Ordnung beschreibt, ist in Cu_2OSeO_3 nahe am magnetischen Übergang erhöht. Diese erhöhte MDR ohne gleichzeitige strukturelle Verzerrung wird durch die vorgeschlagenen Modelle nicht erklärt und deutete auf eine ungewöhnliche und möglicherweise neuartige magnetoelektrische Kopplung

hin [139]. Der magnetische Grundzustand von Cu_2OSeO_3 wurde dabei als ferrimagnetisch angenommen.

Nachdem Skyrmionen entdeckt und grundlegend verstanden worden sind, wird mittlerweile untersucht, wie Skyrmionen manipuliert werden können. In den metallischen Verbindungen gibt es eine effektive Kopplung zwischen Skyrmionen und einem elektrischen Strom, und Skyrmionen können bereits ab einer Stromdichte von $j_c \approx 10^6 \text{ A/m}^2$ bewegt werden [27, 28, 144]. Die magnetoelektrische Kopplung in Cu_2OSeO_3 ermöglicht eine Manipulation von Skyrmionen mit einem elektrischen Feld und erweitert die Anwendungsmöglichkeiten von Skyrmionen [145–147].

6.2 Experimentelle Ergebnisse

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde ein Cu_2OSeO_3 Einkristall mit einer Masse von etwa 0.2 g untersucht. Die Probe wurde von Helmut Berger mittels Gasphasentransportreaktion an der École Polytechnique Fédérale in Lausanne hergestellt. Technische Details zur Probenherstellung werden in Referenz [148] berichtet. Am thermischen Einkristalldiffraktometer RESI am Forschungsreaktor München II (FRM II) wurde mittels Neutronendiffraktion eine hervorragende Probenqualität festgestellt. Der Fremdphasenanteil liegt unter der Auflösungsgrenze von 1%, die Gittermosaizität ist kleiner als das Auflösungslimit von 0.02° . Die Gitterparameter $a = b = c = 8.9199 \pm 0.00104 \text{ \AA}$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ stimmen hervorragend mit Literaturwerten überein [138, 139, 149]. Die Probe wurde zudem mit Laue Röntgendiffraktion orientiert, dabei fielen natürlich gewachsene Facetten mit Hauptachsen zusammen.

6.2.1 Magnetische Eigenschaften

Abbildung 6.3 zeigt die inverse Suszeptibilität $B/\mu_0 M$ als Funktion der Temperatur bei einem Magnetfeld von $B = 100 \text{ mT}$. Für $T > 80 \text{ K}$ kann die Suszeptibilität mit einem Curie-Weiss Gesetz $\chi^{-1} = \frac{1}{C}(T - T_C)$ beschrieben werden. Das fluktuierende Moment beträgt in Übereinstimmung mit der Literatur $\mu_{\text{CW}} = 1.41 \mu_{\text{B}}/\text{Cu}$ [139]. Für $T < 80 \text{ K}$ kann χ^{-1} nicht geschlossen mit einer Abhängigkeit der Form $\chi^{-1} \propto (T - T_C)^\alpha$ beschrieben werden.

Abbildung 6.4 (a) zeigt die Magnetisierung als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern. Die Magnetisierung zeigt in der Nähe von T_C flache Extrema, die in der aus der Magnetisierung berechneten Suszeptibilität $\mu_0 M/B$ besonders deutlich zu erkennen sind (siehe Teilbild (b)). Diese Temperaturabhängigkeit ist der von MnSi sehr ähnlich, wo sie in engem Zusammenhang mit dem Skyrmionengitter steht. Eine analoge Interpretation der Extrema in Cu_2OSeO_3 führt zu der Definition von T_{A1} und T_{A2} als Grenzen der A-Phase [134, 137].

Abbildung 6.5 zeigt in der linken Spalte die Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes für Magnetfelder entlang $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ bei verschiedenen Temperaturen. Bei $T = 3.3 \text{ K}$ und $B > 120 \text{ mT}$ ist die Magnetisierung für alle Richtungen gesättigt mit einem Wert von $M_s \approx 0.48 \mu_{\text{B}}/\text{Cu}$. Die mittlere und rechte Spalte von Abbildung 6.5 zeigt die Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes zusammen mit der aus der Ma-

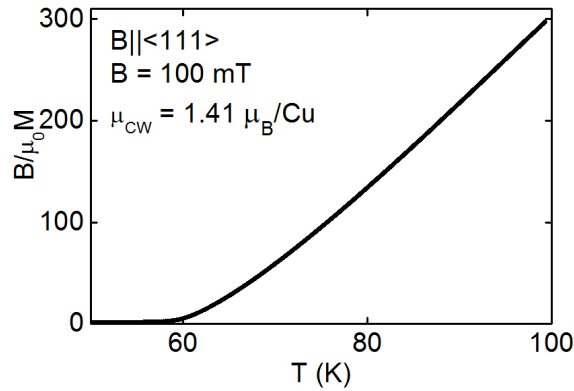


Abbildung 6.3: Inverse Suszeptibilität als Funktion der Temperatur, berechnet aus der Magnetisierung bei $B = 100 \text{ mT}$. Für $T > 80 \text{ K}$ kann die Suszeptibilität mit einem Curie-Weiss Gesetz mit einem fluktuierenden Moment von $\mu_{CW} = 1.41 \mu_B/\text{Cu}$ beschrieben werden.

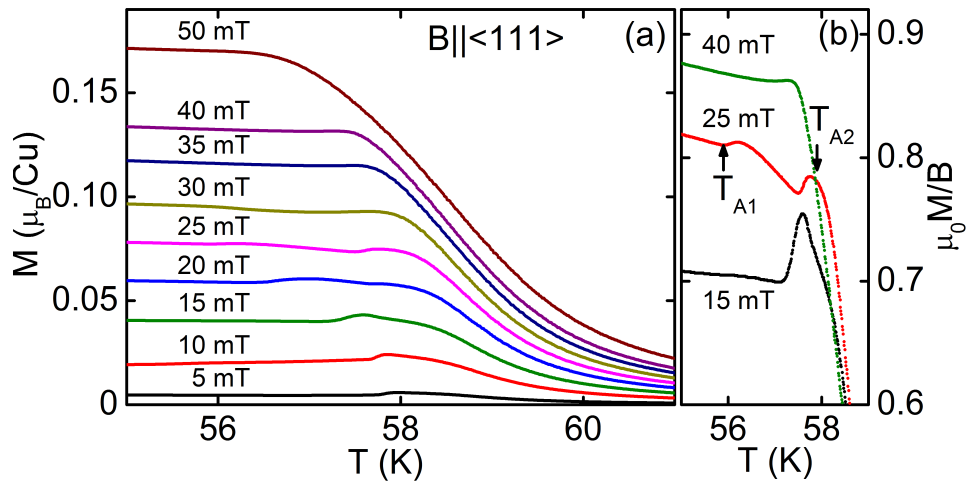


Abbildung 6.4: Magnetische Eigenschaften von Cu_2OSeO_3 als Funktion der Temperatur bei ausgewählten Magnetfeldern. (a) Magnetisierung, (b) Suszeptibilität, $\mu_0 M/B$, in der Nähe von T_C . Die Suszeptibilität zeigt Merkmale, die in MnSi charakteristisch für den Übergang in die A-Phase sind. Eine zu MnSi analoge Interpretation definiert die Grenzen dieser Phase als T_{A1} und T_{A2} .

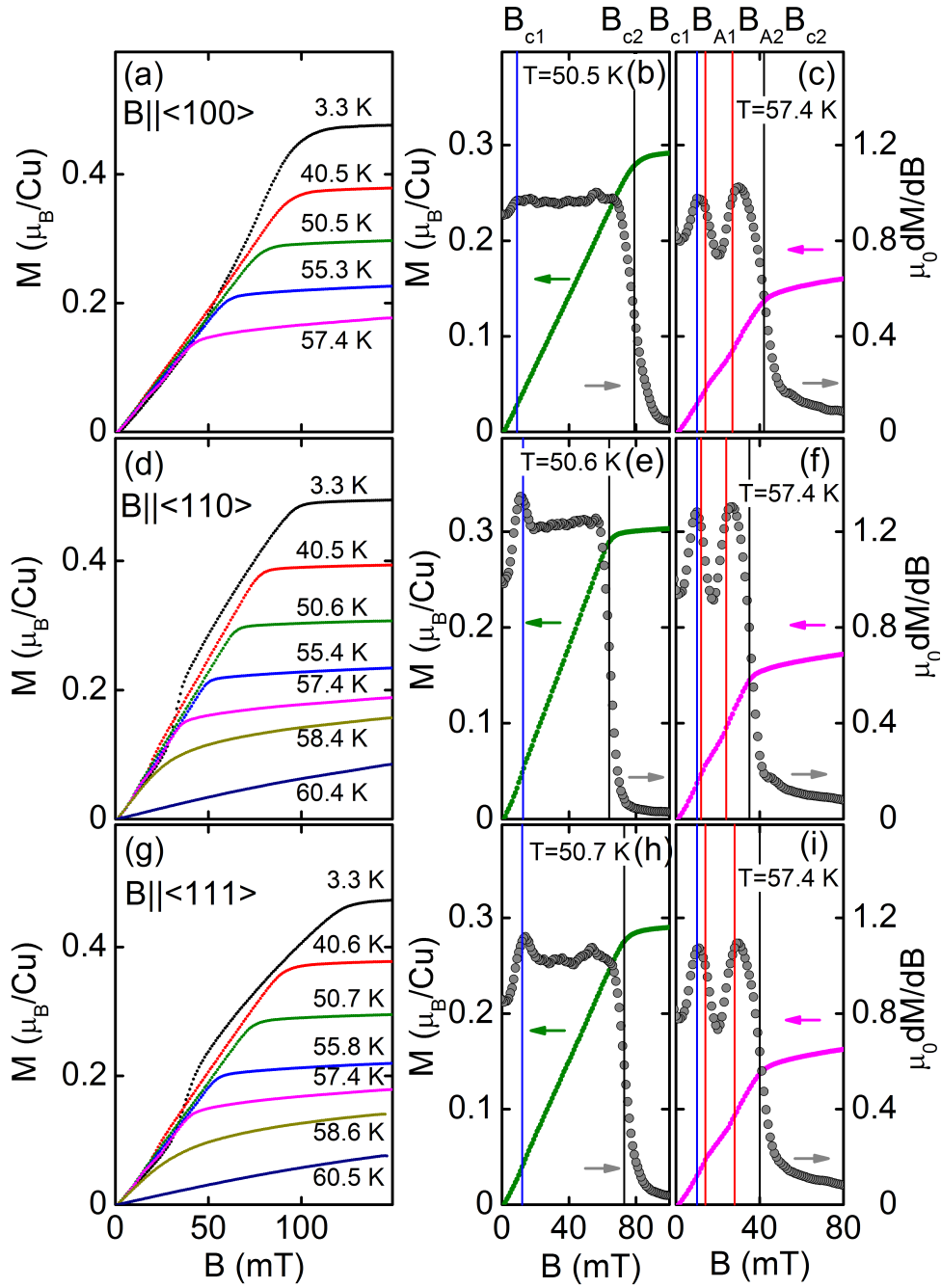


Abbildung 6.5: Linke Spalte: Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes mit Feld entlang $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ bei verschiedenen Temperaturen. Mittlere und rechte Spalte: Magnetisierung und die daraus berechnete Suszeptibilität, $\mu_0 dM/dB$, als Funktion des Magnetfeldes für Temperaturen unter T_C und in der Nähe von T_C . Eine zu MnSi analoge Interpretation der Feldabhängigkeit identifiziert B_{c1} und B_{c2} als die Hochfeldgrenzen der helikalen und konischen Phase. Zwischen B_{A1} und B_{A2} befindet sich die A-Phase.

gnetisierung berechneten Suszeptibilität $\mu_0 dM/dB$ bei einer Temperatur unterhalb und nahe an T_C . Eine zu MnSi analoge Interpretation der Feldabhängigkeit identifiziert das Maximum B_{c1} und den Wendepunkt B_{c2} als die Hochfeldgrenzen der helikalen und konischen Phase. Nahe T_C tritt zwischen B_{A1} und B_{A2} ein zusätzliches Minimum auf, das der A-Phase entspricht (siehe Abbildung 6.5 (c), (f) und (i)) [134, 137].

Die auf diese Weise definierten Phasengrenzen lassen sich in in Abbildung 6.6 gezeigten magnetischen Phasendiagramm zusammenfassen, das dem magnetischen Phasendiagramm von MnSi bemerkenswert ähnlich ist. Die einzelnen Phasen lassen sich mittels Kleinwinkelneutronenstreuung identifizieren, wie im folgenden Abschnitt beschrieben wird. Unterhalb der kritischen Temperatur $T_C = 58.8$ K ist Cu_2OSeO_3 magnetisch geordnet. Für $B < B_{c1}$ ist die magnetische Überstruktur der ferrimagnetischen Grundordnung helikal. Für $B_{c1} < B < B_{c2}$ ist die magnetische Überstruktur in Cu_2OSeO_3 dagegen konisch. Für $B > B_{c2}$ ist Cu_2OSeO_3 schließlich ein feldpolarisierter Ferrimagnet. In einem kleinen Bereich knapp unterhalb von T_C befindet sich in der A-Phase das Skyrmionengitter. Im Temperaturbereich etwas über T_C ist das magnetische Verhalten von Cu_2OSeO_3 paramagnetisch und durch starke Spinfluktuationen dominiert [150]. Die Feldwerte der Phasengrenzen sind durch den Entmagnetisierungsfaktor der Probe beeinflusst, der für die verschiedenen Richtungen unterschiedlich ist und aufgrund der unregelmäßigen Probenform nicht korrigiert werden konnte.

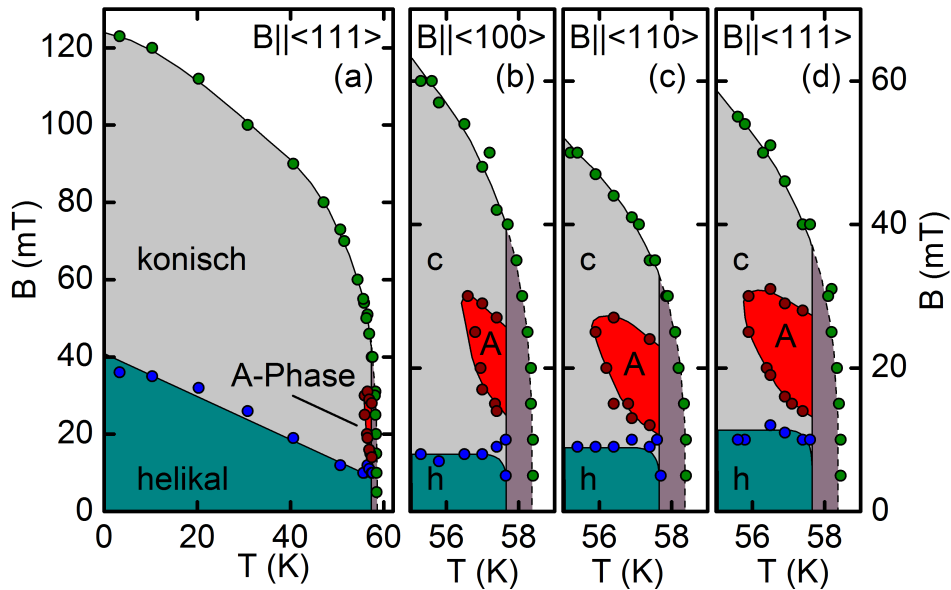


Abbildung 6.6: Magnetisches Phasendiagramm von Cu_2OSeO_3 . (a) Phasendiagramm für Magnetfeld entlang $\langle 111 \rangle$, (b) - (d) Phasendiagramm in der Nähe von T_C für Magnetfeld entlang $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$. Die Feldwerte der Phasengrenzen sind durch den Entmagnetisierungsfaktor der Probe beeinflusst, der nicht bestimmt werden konnte. Im lila Bereich knapp über T_C ist das magnetische Verhalten von starken Spinfluktuationen dominiert [150]. Die verschiedenen Phasen wurden mittels Kleinwinkelneutronenstreuung mikroskopisch identifiziert.

6.2.2 Kleinwinkelneutronenstreuung

Die Neutronenstreuung an Cu_2OSeO_3 wurde von Tim Adams und Alfonso Chacon am Diffraktometer MIRA2 am FRM II durchgeführt. Experimentelle Details zur Neutronenstreuung sind in Referenz [21] zu finden. Abbildung 6.7 zeigt das Streubild bei einem Magnetfeld von $B = 0$ und einer Temperatur von $T = 5\text{ K}$ mit Neutronenstrahl entlang (a) $\langle 100 \rangle$ und (b) $\langle 110 \rangle$. Gezeigt sind jeweils Summen über Rocking Scans. Das Streubild besteht aus klar abgegrenzten Maxima entlang der drei $\langle 100 \rangle$ Achsen. Die Maxima liegen bei $k \approx (0.0102 \pm 0.0008) \text{ \AA}^{-1}$, was einer Modulation mit einer Wellenlänge von $\lambda_h \approx 616 \pm 45 \text{ \AA}$ entspricht. Die zusätzlichen, schwachen Intensitätsmaxima entlang $\langle 110 \rangle$ werden durch Doppelstreuung verursacht.

Analog zu den binären $P2_13$ Verbindungen lässt sich das Streubild bei $B = 0$ als ein Multidomänen ein- \vec{k} Zustand interpretieren. Maxima entlang verschiedener $\langle 100 \rangle$ Achsen entsprechen dabei verschiedenen Domänen der helikalen Phase [15]. Die Propagationsrichtung der Helix wird durch die magnetische Anisotropie als schwächste Energieskala bestimmt. Abbildung 6.7 (c) zeigt das Streubild bei $B = 58 \text{ mT}$ und $T = 5 \text{ K}$. Das Streubild besteht aus zwei Maxima entlang des Magnetfeldes. Entsprechend den binären $P2_13$ Verbindungen korrespondiert die Modulation entlang des Feldes zur konischen Phase.

Im Temperatur- und Feldbereich, der durch die Magnetisierungsmessungen als A-Phase bezeichnet wird, besteht das Streubild aus sechs Maxima in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld. Abbildung 6.7 (d) zeigt das Streubild, wenn das Magnetfeld senkrecht zum Neutronenstrahl angelegt ist. In dieser Konfiguration ist das sechszählige Streubild in der Ebene senkrecht zum Detektor, und es können bestenfalls zwei Maxima gleichzeitig abgebildet werden. Abbildung 6.7 (e) - (h) zeigt das sechszählige Streubild, wenn das Magnetfeld parallel zum Neutronenstrahl angelegt ist bei verschiedenen Orientierungen.

Analog zu den B20 Verbindungen kann das magnetische Verhalten von Cu_2OSeO_3 mit Hilfe einer Ginzburg-Landau Theorie bei Molekularfeldnäherung erklärt werden [15]. Nahe T_C wird das Ginzburg-Landau Energiefunktional in der einfachsten Näherung folgendermaßen beschrieben [135, 136]:

$$F[\mathbf{M}] = \int d^3r [r_0 \mathbf{M}^2 + U \mathbf{M}^4 + J(\nabla \mathbf{M})^2 + 2D \mathbf{M} \cdot (\nabla \times \mathbf{M}) - \mathbf{B} \cdot \mathbf{M}]$$

Das Energiefunktional besteht aus dem quadratischen Term, dem Term vierter Ordnung und dem Gradiententerm. Die Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung wird im vierten Term berücksichtigt. Der letzte Term berücksichtigt die Wechselwirkung mit einem externen Magnetfeld. Die freie Energie wird durch eine Minimierung von F hinsichtlich der Spinstruktur $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ bestimmt. Die kubische magnetische Anisotropie wird bei dieser Betrachtung vernachlässigt.

Die Entstehung des Skyrmionengitters kann durch Betrachtung des Modenkopplungsterms in Kombination mit der Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung verstanden werden. In Gegenwart einer endlichen uniformen Magnetisierung \mathbf{M}_f ergibt sich dabei aus dem Ginzburg-Landau Energiefunktional folgender Ausdruck:

$$\sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} (\mathbf{M}_f \cdot \mathbf{m}_{\mathbf{q}_1})(\mathbf{m}_{\mathbf{q}_2} \cdot \mathbf{m}_{\mathbf{q}_3}) \delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3)$$

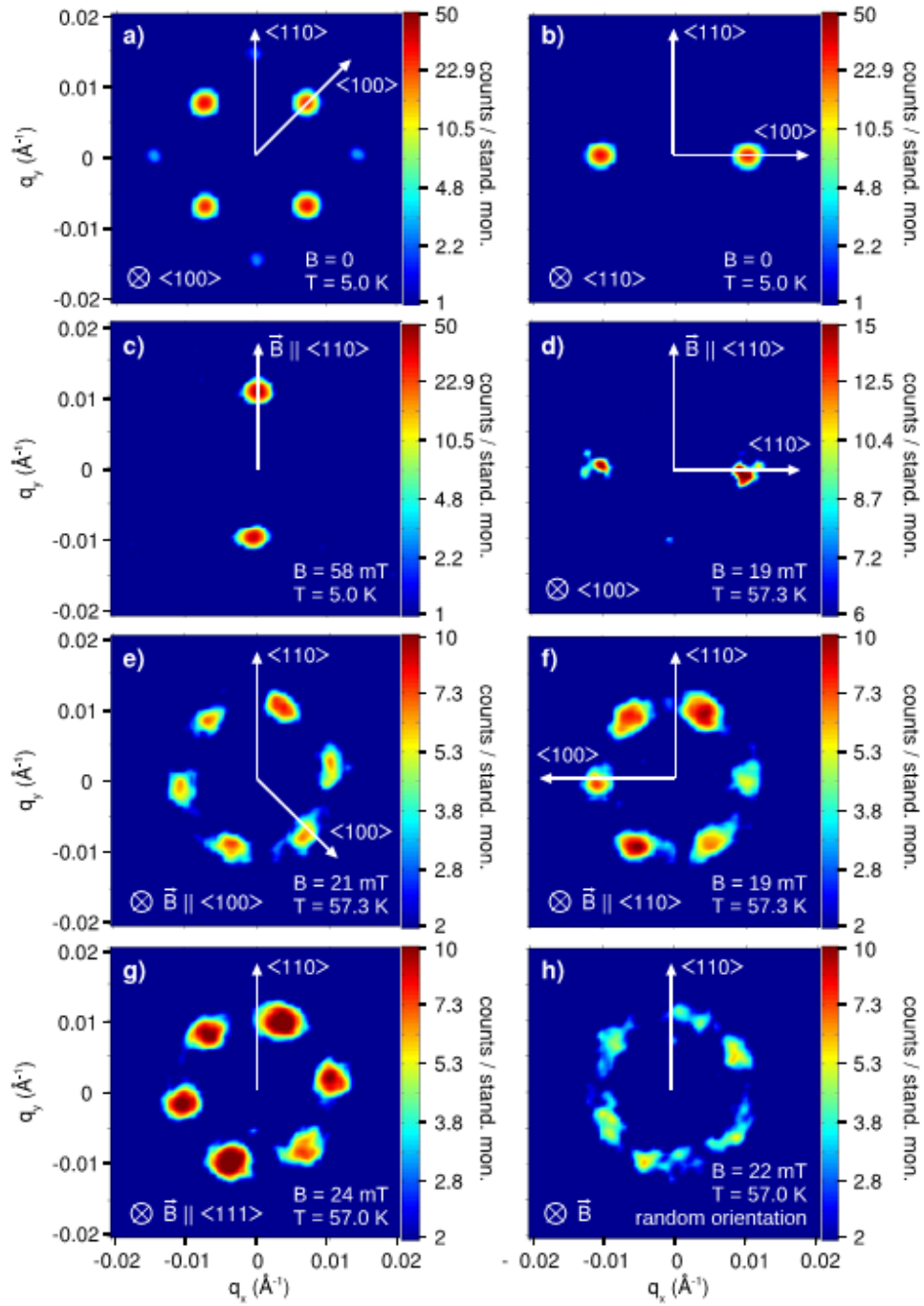


Abbildung 6.7: Typische aufsummierte Kleinwinkelneutronenstreuung Rocking Scans in Cu_2OSeO_3 . Streubild in der helikalen Phase mit Neutronenstrahl entlang (a) $\langle 100 \rangle$ und (b) $\langle 110 \rangle$. (c) Streubild in der konischen Phase. Streubild in der A-Phase mit (d) Magnetfeld senkrecht zum Neutronenstrahl und (e) - (h) Magnetfeld parallel zum Neutronenstrahl bei verschiedenen Orientierungen.

Dabei ist $\mathbf{m}_\mathbf{q}$ die Fouriertransformierte von $\mathbf{M}(\mathbf{r})$. Eine Spinstruktur kann aus diesem Term Energie gewinnen, wenn die Summe der \mathbf{Q} -Vektoren der Spinstruktur zusammen null ergibt. Die \mathbf{Q} -Vektoren weisen den gleichen Betrag auf, der durch die beiden Gradiententerme im Ginzburg-Landau Energiefunktional bestimmt ist. Aus diesem Grund sind die drei \mathbf{Q} -Vektoren im einfachsten Fall um 120° zueinander orientiert und befinden sich in einer Ebene. Aus Symmetriegründen ist die Ebene der drei \mathbf{Q} -Vektoren senkrecht zum äußeren Magnetfeld. Mit diesen Überlegungen kann das sechszählige Streubild erklärt werden. Das Streubild besteht aus Maxima bei $+\mathbf{Q}$ und $-\mathbf{Q}$ in der Ebene senkrecht zum äußeren Magnetfeld und ist unabhängig von der Orientierung zum zugrunde liegenden kristallinen Gitter. Der drei \mathbf{Q} -Zustand ist im Vergleich zur konischen Phase erst durch eine Berücksichtigung von thermischen Fluktuationen energetisch bevorzugt.

Die Topologie des drei- \mathbf{Q} Zustandes wurde in MnSi durch Messungen des Hall-Widerstandes und mittels Kleinwinkelneutronenstreuung überprüft [16, 151]. Mit einer Windungszahl von -1 pro magnetischer Einheitszelle entspricht die Topologie in der A-Phase der Topologie eines Antiskyrmionengitters. Analog zu den binären $P2_13$ Verbindungen und in Übereinstimmung mit Seki *et al.* wird die Phasentasche von Cu_2OSeO_3 als A-Phase mit Skyrmionengitter bezeichnet [20]. Der mikroskopische Beweis der Windungszahl wird dabei nicht erbracht. Die Temperatur- und Feldbereiche des mit Magnetisierungsmessungen erstellten magnetischen Phasendiagramms sind zu dem mit Neutronenstreuung erstellten Phasendiagramm konsistent.

6.3 Zusammenfassung

Das magnetische Phasendiagramm von Cu_2OSeO_3 ist zu dem magnetischen Phasendiagramm der B20 Verbindungen MnSi, FeGe und $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ konsistent und weist im magnetisch geordneten Bereich eine helikale, eine konische, eine feldpolarisierte und eine Skyrmionengitterphase auf. Cu_2OSeO_3 ist dabei der erste Isolator und die erste ternäre Verbindung, in der Skyrmionen nachgewiesen werden konnten. Die stärkste magnetische Wechselwirkung in Cu_2OSeO_3 ist aufgrund einer Überlagerung einer ferromagnetischen und einer antiferromagnetischen Wechselwirkung ferrimagnetisch, während sie in den B20 Verbindungen ferromagnetisch ist. Außerdem zeigt Cu_2OSeO_3 eine magnetoelektrische Kopplung, durch die die Anwendungsmöglichkeiten der Skyrmionen erweitert werden. Unabhängig von den Unterschieden zwischen Cu_2OSeO_3 und den B20 Verbindungen erstreckt sich die Skyrmionengitterphase über einen ähnlichen Temperatur- und Feldbereich. Durch die helimagnetische Überstruktur wird der magnetische Grundzustand von Cu_2OSeO_3 vollständig bestimmt. Die um T_C erhöhte magnetoelektrische Kopplung kann vermutlich durch die helimagnetische Überstruktur verstanden werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Materialien auf Merkmale von topologisch nichttrivialen Spinstrukturen im Impuls- oder Realraum untersucht. Die Hauptergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Fe₂TiSn

Die magnetischen Eigenschaften verschiedener Fe₂TiSn Proben sind ungewöhnlich unterschiedlich. Dabei ist das fluktuierende Moment proportional zur feldinduzierten Magnetisierung. Die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften sind möglicherweise durch eine Fe/Sn Platzvertauschung erklärbar. Die elektrischen Transporteigenschaften von Fe₂TiSn weisen ebenfalls verschiedene Besonderheiten auf. Dazu passend zeigt Fe₂TiSn eine ungewöhnliche Bandstruktur mit einer linearen Dispersion am Γ -Punkt und einem flachen Band am X-Punkt. Die Hall-Leitfähigkeit von Fe₂TiSn kann analog zur Hall-Leitfähigkeit des topologischen Isolators Bi₂Te₃ mit einem Drude-Modell mit zwei Transportkanälen beschrieben werden, wobei ein Transportkanal an der Probenoberfläche ausgeschlossen werden kann. Unter Druck ändert sich die Hall-Leitfähigkeit von Fe₂TiSn deutlich und kann nicht mehr analog zur Hall-Leitfähigkeit bei Raumdruck interpretiert werden.

FeSi

Für eine Bestimmung des intrinsischen Hall-Widerstandes von FeSi wurden drei Einkristalle mit leicht unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt und charakterisiert. Die Hall-Leitfähigkeit von FeSi ist unabhängig von der Zusammensetzung und kann für alle untersuchten Proben mit einem Drude-Modell mit zwei Transportkanälen beschrieben werden. Ein Transportkanal ist im Probeninneren und kann durch die Betrachtung eines Akzeptorniveaus und des Valenzbandes verstanden werden. Der zweite Transportkanal ist vermutlich an der Probenoberfläche und weist eine ungewöhnlich hohe Beweglichkeit der Ladungsträger auf. Die beiden Transportkanäle von FeSi sind quantitativ konsistent zu den Transportkanälen des topologischen Isolators Bi₂Te₃.

HgCr₂Se₄

In dieser Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften von HgCr₂Se₄, das nach einer Bandstrukturrechnung ein Weyl Halbmetall ist, bei Raumdruck und $p > 0$ untersucht [7]. Die magnetischen Eigenschaften liefern keine Hinweise, durch die experimentell bestätigt werden kann, dass HgCr₂Se₄ ein Weyl Halbmetall ist. Das magnetische Verhalten ist im untersuchten Druckbereich mit einem 3D Heisenberg Modell beschreibbar. Die magnetische Ordnungstemperatur T_C wird unter Druck reduziert. Die Änderung der Gitterkonstante durch hydrostatischen Druck und chemischen Druck durch Substitution auf dem X-Platz hat auf T_C den quantitativ gleichen Einfluss. T_C wird durch eine Änderung der Gitterkonstante durch Substitution auf dem A-Platz mehr beeinflusst als durch hydrostatischen Druck oder Substitution auf dem X-Platz.

Cu₂OSeO₃

Cu₂OSeO₃ ist neben den B20 Verbindungen MnSi, FeGe und Fe_{1-x}Co_xSi die erste ternäre Verbindung, die eine Skymionengitterphase aufweist. Im Rahmen dieser Arbeit ist die erste Bestimmung des magnetischen Phasendiagramms von Cu₂OSeO₃ Volumenproben entstanden [21]. Wie die bisher bekannten Materialien mit Skymionengitter kristallisiert Cu₂OSeO₃ in der Raumgruppe $P2_13$. Die stärkste magnetische Wechselwirkung in Cu₂OSeO₃ ist dagegen ferrimagnetisch und nicht ferromagnetisch. Unabhängig von den Unterschieden erstreckt sich die Skymionengitterphase in Cu₂OSeO₃ und in den B20 Verbindungen über einen ähnlichen Temperatur- und Feldbereich. Aufgrund der in Cu₂OSeO₃ vorhandenen magnetoelektrischen Kopplung sind die Möglichkeiten zur Manipulation der Skymionen erweitert.

Danksagung

Ohne die Mithilfe vieler Personen hätte diese Arbeit nicht entstehen können:

- **Prof. Christian Pfeiderer** danke ich für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe bzw. an seinem Lehrstuhl anzufertigen. Danke für das tolle Projekt, die vielen Diskussionen und die Geduld, die Du in meine Ausbildung gesteckt hast.
- **Andreas Bauer** war die letzten Jahre eine wichtige Anlaufstelle für mich. Danke für Deine Hilfe bei der Kristallzucht, die unzähligen Diskussionen und das Korrekturlesen diverser Textstücke.
- **Marco Halder** danke ich für die vielen fruchtbaren Diskussionen, um meine Gedanken zu sortieren.
- **Christoph Morkel** danke ich für seine Unterstützung als Mentor.
- **Andreas Neubauer** und **Ralf Korntner** danke ich für die Probenzüchtung und die umfassenden Vorarbeiten zu Fe_2TiSn und FeSi , die von mir in dieser Arbeit erweitert wurden.
- **Tim Adams** und **Alfonso Chacon** danke ich für die Zusammenarbeit bei der Untersuchung von Cu_2OSeO_3 .
- **Sarah Dunsiger** danke ich für die Diskussionen meiner HgCr_2Se_4 Messergebnisse.
- **Klaudia Hradil**, **Martin Meven** und **Anatoliy Senyshyn** danke ich für die kristallographische Untersuchung von Fe_2TiSn .
- **Prof. Jürgen Kübler** danke ich für die Bandstrukturrechnung von Fe_2TiSn .
- **Vladimir Tsurkan** und **Helmut Berger** danke ich für die Herstellung der HgCr_2Se_4 und Cu_2OSeO_3 Proben.
- Vielen Mitarbeitern am E21 möchte ich für die Unterstützung und Diskussionen zu allen möglichen Themen danken. Namentlich erwähnen möchte ich: **Christopher Duvinage**, **Christian Franz**, **Alexander Regnat** und **Robert Ritz**.
- Den Mitarbeitern der Werkstatt und des Kristalllabors danke ich für die unkomplizierte und zuverlässige Zusammenarbeit.

- Besonderer Dank gilt auch meinen **Eltern** und meiner Schwester **Myriam** für die Unterstützung in den letzten Jahren.

Literaturverzeichnis

- [1] Hasan, M. Z. and Kane, C. L. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045–3067 (2010).
- [2] Rahn, M. Master’s thesis, Technische Universität München, (2013).
- [3] Pfleiderer, C. and Rosch, A. *Nature* **465**, 880–881 (2010).
- [4] Moore, J. E. *Nature* **464**, 194–198 (2010).
- [5] Fu, L. and Kane, C. L. *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007).
- [6] Zhang, H., Liu, C.-X., Qi, X.-L., Dai, X., Fang, Z., and Zhang, S.-C. *Nature Physics* **5**, 438–442 (2009).
- [7] Xu, G., Weng, H., Wang, Z., Dai, X., and Fang, Z. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 186806 (2011).
- [8] Hosur, P. and Qi, X. *Comptes Rendus Physique* **14**, 857 – 870 (2013).
- [9] Hsieh, D., Qian, D., Wray, L., Xia, Y., Hor, Y. S., Cava, R. J., and Hasan, M. Z. *Nature* **452**, 970–974 (2008).
- [10] Ando, Y. *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, 102001 (2013).
- [11] Xia, Y., Qian, D., Hsieh, D., Wray, L., Pal, A., Lin, H., Bansil, A., Grauer, D., Hor, Y. S., Cava, R. J., and Hasan, M. Z. *Nature Physics* **5**, 398–402 (2009).
- [12] Qu, D.-X., Hor, Y. S., Xiong, J., Cava, R. J., and Ong, N. P. *Science* **329**, 821–824 (2010).
- [13] Wang, Z., Sun, Y., Chen, X.-Q., Franchini, C., Xu, G., Weng, H., Dai, X., and Fang, Z. *Phys. Rev. B* **85**, 195320 (2012).
- [14] Wang, Z., Weng, H., Wu, Q., Dai, X., and Fang, Z. *Phys. Rev. B* **88**, 125427 (2013).
- [15] Mühlbauer, S., Binz, B., Jonietz, F., Pfleiderer, C., Rosch, A., Neubauer, A., Georgii, R., and Böni, P. *Science* **323**, 915–919 (2009).
- [16] Neubauer, A., Pfleiderer, C., Binz, B., Rosch, A., Ritz, R., Niklowitz, P. G., and Böni, P. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 186602 (2009).

- [17] Yu, X. Z., Onose, Y., Kanazawa, N., Park, J. H., Han, J. H., Matsui, Y., Nagaosa, N., and Tokura, Y. *Nature* **465**, 901–904 (2010).
- [18] Yu, X. Z., Kanazawa, N., Onose, Y., Kimoto, K., Zhang, W. Z., Ishiwata, S., Matsui, Y., and Tokura, Y. *Nature Materials* **10**, 106–109 (2011).
- [19] Münzer, W., Neubauer, A., Adams, T., Mühlbauer, S., Franz, C., Jonietz, F., Georgii, R., Böni, P., Pedersen, B., Schmidt, M., Rosch, A., and Pfeiderer, C. *Phys. Rev. B* **81**, 041203 (2010).
- [20] Seki, S., Yu, X. Z., Ishiwata, S., and Tokura, Y. *Science* **336**, 198–201 (2012).
- [21] Adams, T., Chacon, A., Wagner, M., Bauer, A., Brandl, G., Pedersen, B., Berger, H., Lemmens, P., and Pfeiderer, C. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 237204 (2012).
- [22] Nagaosa, N. and Tokura, Y. *Nature Nanotechnology* **8**, 899–911 (2013).
- [23] Fu, L. and Kane, C. L. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 096407 (2008).
- [24] Nayak, C., Simon, S. H., Stern, A., Freedman, M., and Das Sarma, S. *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1083–1159 (2008).
- [25] Wilczek, F. *Nature* **486**, 195–197 (2012).
- [26] Fert, A., Cros, V., and Sampaio, J. *Nature Nanotechnology* **8**, 152–156 (2013).
- [27] Jonietz, F., Mühlbauer, S., Pfeiderer, C., Neubauer, A., Münzer, W., Bauer, A., Adams, T., Georgii, R., Böni, P., Duine, R. A., Everschor, K., Garst, M., and Rosch, A. *Science* **330**, 1648–1651 (2010).
- [28] Schulz, T., Ritz, R., Bauer, A., Halder, M., Wagner, M., Franz, C., Pfeiderer, C., Everschor, K., Garst, M., and Rosch, A. *Nature Physics* **8**, 301–304 (2012).
- [29] Grundmann, M. *The Physics of Semiconductors*. Springer, (2006).
- [30] Mönch, W. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Springer, (1993).
- [31] Grover, N. and Oren, R. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **24**, 693 – 697 (1963).
- [32] Many, A., Grover, N., Goldstein, Y., and Harnik, E. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **14**, 186 – 192 (1960).
- [33] Missman, R. and Handler, P. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **8**, 109 – 111 (1959).
- [34] Greene, R. F. *C R C Critical Reviews in Solid State Sciences* **4**, 477–497 (1973).
- [35] Butch, N. P., Kirshenbaum, K., Syers, P., Sushkov, A. B., Jenkins, G. S., Drew, H. D., and Paglione, J. *Phys. Rev. B* **81**, 241301 (2010).

- [36] Eto, K., Ren, Z., Taskin, A. A., Segawa, K., and Ando, Y. *Phys. Rev. B* **81**, 195309 (2010).
- [37] Checkelsky, J. G., Hor, Y. S., Liu, M.-H., Qu, D.-X., Cava, R. J., and Ong, N. P. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246601 (2009).
- [38] Ren, Z., Taskin, A. A., Sasaki, S., Segawa, K., and Ando, Y. *Phys. Rev. B* **82**, 241306 (2010).
- [39] Taskin, A. A., Sasaki, S., Segawa, K., and Ando, Y. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 066803 (2012).
- [40] Dzero, M., Sun, K., Galitski, V., and Coleman, P. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 106408 (2010).
- [41] Dzero, M., Sun, K., Coleman, P., and Galitski, V. *Phys. Rev. B* **85**, 045130 (2012).
- [42] Lu, F., Zhao, J., Weng, H., Fang, Z., and Dai, X. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 096401 (2013).
- [43] Jiang, J., Li, S., Zhang, T., Sun, Z., Chen, F., Ye, Z. R., Xu, M., Ge, Q. Q., Tan, S. Y., Niu, X. H., Xia, M., Xie, B. P., Li, Y. F., Chen, X. H., Wen, H. H., and Feng, D. L. *Nature Communications* **4**, 3010 (2013).
- [44] Neupane, M., Alidoust, N., Xu, S. Y., Kondo, T., Ishida, Y., Kim, D. J., Liu, C., Belopolski, I., Jo, Y. J., Chang, T. R., Jeng, H. T., Durakiewicz, T., Balicas, L., Lin, H., Bansil, A., Shin, S., Fisk, Z., and Hasan, M. Z. *Nature Communications* **4**, 2991 (2013).
- [45] Frantzeskakis, E., de Jong, N., Zwartsenberg, B., Huang, Y. K., Pan, Y., Zhang, X., Zhang, J. X., Zhang, F. X., Bao, L. H., Tegus, O., Varykhalov, A., de Visser, A., and Golden, M. S. *Phys. Rev. X* **3**, 041024 (2013).
- [46] Xu, N., Shi, X., Biswas, P. K., Matt, C. E., Dhaka, R. S., Huang, Y., Plumb, N. C., Radović, M., Dil, J. H., Pomjakushina, E., Conder, K., Amato, A., Salman, Z., Paul, D. M., Mesot, J., Ding, H., and Shi, M. *Phys. Rev. B* **88**, 121102 (2013).
- [47] Kim, D. J., Thomas, S., Grant, T., Botimer, J., Fisk, Z., and Xia, J. *Scientific Reports* **3**, 3150 (2013).
- [48] Wolgast, S., Kurdak, C., Sun, K., Allen, J. W., Kim, D.-J., and Fisk, Z. *Phys. Rev. B* **88**, 180405 (2013).
- [49] Xu, N., Biswas, P. K., Dil, J. H., Dhaka, R. S., Landolt, G., Muff, S., Matt, C. E., Shi, X., Plumb, N. C., Radovic, M., Pomjakushina, E., Conder, K., Amato, A., Borisenko, S., Yu, R., Weng, H.-M., Fang, Z., Dai, X., Mesot, J., Ding, H., and Shi, M. *Nature Communications* **5**, 4566 (2014).
- [50] Parish, M. M. and Littlewood, P. B. *Phys. Rev. B* **72**, 094417 (2005).

- [51] Xu, R., Husmann, A., Rosenbaum, T., Saboungi, M.-L., Enderby, J., and Littlewood, P. *Nature* **390**, 57–60 (1997).
- [52] Abrikosov, A. A. *Phys. Rev. B* **58**, 2788–2794 (1998).
- [53] Abrikosov, A. A. *Europhysics Letters* **49**, 789 (2000).
- [54] Hu, J. and Rosenbaum, T. F. *Nature Materials* **7**, 697–700 (2008).
- [55] Zhang, X., Xue, Q., and Zhu, D. *Physics Letters A* **320**, 471 – 477 (2004).
- [56] Solin, N., Ustinov, V., and Naumov, S. *Physics of the Solid State* **50**, 901–908 (2008).
- [57] Goldstein, L., Gibart, P., and Selmi, A. *Journal of Applied Physics* **49**, 1474–1476 (1978).
- [58] Selmi, A., Heritier, M., and Gibart, P. *Progress in Crystal Growth and Characterization* **13**, 121 – 143 (1986).
- [59] Neubauer, A. PhD thesis, Technische Universität München, (2010).
- [60] Bauer, A. PhD thesis, Technische Universität München, (2013).
- [61] Korntner, R. Master’s thesis, Technische Universität München, (2011).
- [62] Ritz, R. PhD thesis, Technische Universität München, (2013).
- [63] Regnat, A. Master’s thesis, Technische Universität München, (2010).
- [64] Smith, T. F. and Chu, C. W. *Phys. Rev.* **159**, 353–358 (1967).
- [65] Graf, T., Felser, C., and Parkin, S. S. *Progress in Solid State Chemistry* **39**, 1 – 50 (2011).
- [66] Mathur, N., Grosche, F., Julian, S., Walker, I., Freye, D., Haselwimmer, R., and Lonzarich, G. *Nature* **394**, 39–43 (1998).
- [67] Custers, J., Gegenwart, P., Wilhelm, H., Neumaier, K., Tokiwa, Y., Trovarelli, O., Geibel, C., Steglich, F., Pepin, C., and Coleman, P. *Nature* **424**, 524–527 (2003).
- [68] Şaşıoğlu, E. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, (2005).
- [69] Şaşıoğlu, E., Sandratskii, L. M., and Bruno, P. *Phys. Rev. B* **71**, 214412 (2005).
- [70] Ślebarski, A., Maple, M. B., Freeman, E. J., Sirvent, C., Tworuzska, D., Orzechowska, M., Wrona, A., Jezierski, A., Chiuzbaian, S., and Neumann, M. *Phys. Rev. B* **62**, 3296–3299 (2000).
- [71] Dordevic, S. V., Basov, D. N., Ślebarski, A., Maple, M. B., and Degiorgi, L. *Phys. Rev. B* **66**, 075122 (2002).

- [72] Ślebarski, A., Maple, M. B., Wrona, A., and Winiarska, A. *Phys. Rev. B* **63**, 214416 (2001).
- [73] Ślebarski, A. *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 856 (2006).
- [74] Jezierski, A. and Ślebarski, A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **223**, 33 – 38 (2001).
- [75] Fujita, Y., Endo, K., Terada, M., and Kimura, R. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **33**, 1443 – 1446 (1972).
- [76] Frackowiak, J., Brzakaiik, K., and Deniszczyk, J. *Journal of Alloys and Compounds* **442**, 242 – 244 (2007).
- [77] Nakabayashi, M., Fukuda, K., Kitagawa, H., Yamada, Y., Kubo, S., and Matsushita, A. *Physica B: Condensed Matter* **329-333**, 1134 – 1135 (2003).
- [78] Rodriguez-Carvajal, J. *Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter* **26**, 12–19 (2001).
- [79] van Engen, P., Buschow, K., and Erman, M. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **30**, 374 – 382 (1983).
- [80] Kübler, J. Private Mitteilung, (2011).
- [81] Meven, M., Hutanu, V., and Heger, G. *Neutron News* **18**, 19–21 (2007).
- [82] Petricek, V., Dusek, M., and Palatinus, L. Institute of Physics, Praha, Czeck Republic, (2006).
- [83] Momma, K. and Izumi, F. *Journal of Applied Crystallography* **41**, 653–658 (2008).
- [84] Ishizaka, K., Kiss, T., Shimojima, T., Yokoya, T., Togashi, T., Watanabe, S., Zhang, C. Q., Chen, C. T., Onose, Y., Tokura, Y., and Shin, S. *Phys. Rev. B* **72**, 233202 (2005).
- [85] Watanabe, H., Yamamoto, H., and Ito, K.-I. *Journal of the Physical Society of Japan* **18**, 995–999 (1963).
- [86] Jaccarino, V., Wertheim, G. K., Wernick, J. H., Walker, L. R., and Arajs, S. *Phys. Rev.* **160**, 476–482 (1967).
- [87] Takagi, S., Yasuoka, H., Ogawa, S., and Wernick, J. H. *Journal of the Physical Society of Japan* **50**, 2539–2546 (1981).
- [88] Schlesinger, Z., Fisk, Z., Zhang, H.-T., Maple, M. B., DiTusa, J., and Aeppli, G. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1748–1751 (1993).
- [89] Paschen, S., Felder, E., Chernikov, M. A., Degiorgi, L., Schwer, H., Ott, H. R., Young, D. P., Sarrao, J. L., and Fisk, Z. *Phys. Rev. B* **56**, 12916–12930 (1997).

- [90] Koyama, K., Goto, T., Kanomata, T., Note, R., and Takahashi, Y. *Journal of the Physical Society of Japan* **69**, 219–224 (2000).
- [91] Sluchanko, N. E., Glushkov, V. V., Demishev, S. V., Menovsky, A. A., Weckhuysen, L., and Moshchalkov, V. V. *Phys. Rev. B* **65**, 064404 (2002).
- [92] Benoit, R. *J. Chim. Phys.* **52**, 119 (1955).
- [93] Wertheim, G., Jaccarino, V., Wernick, J., Seitchik, J., Williams, H., and Sherwood, R. *Physics Letters* **18**, 89 – 90 (1965).
- [94] Sluchanko, N., Glushkov, V., Demishev, S., Kondrin, M., Ivanov, V., Petukhov, K., Samarin, N., Menovsky, A., and Moshchalkov, V. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **92**, 312–325 (2001).
- [95] Sluchanko, N. E., Glushkov, V. V., Demishev, S. V., Kondrin, M. V., Petukhov, K. M., Pronin, A. A., Samarin, N. A., Bruynseraede, Y., Moshchalkov, V. V., and Menovsky, A. A. *JEPT Letters* **68**, 817–822 (1998).
- [96] Glushkov, V., Sluchanko, N., Demishev, S., Kondrin, M., Pronin, A., Petukhov, K., Bruynseraede, Y., Moshchalkov, V., and Menovsky, A. *Physica B: Condensed Matter* **284-288**, 1179 – 1180 (2000).
- [97] Mandrus, D., Sarrao, J. L., Migliori, A., Thompson, J. D., and Fisk, Z. *Phys. Rev. B* **51**, 4763–4767 (1995).
- [98] Mattheiss, L. F. and Hamann, D. R. *Phys. Rev. B* **47**, 13114–13119 (1993).
- [99] Jullien, R. and Martin, R. M. *Phys. Rev. B* **26**, 6173–6185 (1982).
- [100] Riseborough, P. S. *Phys. Rev. B* **45**, 13984–13995 (1992).
- [101] Sanchez-Castro, C., Bedell, K. S., and Cooper, B. R. *Phys. Rev. B* **47**, 6879–6884 (1993).
- [102] Webb, B. C., Sievers, A. J., and Mihalisin, T. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1951–1954 (1986).
- [103] Bonn, D. A., Garrett, J. D., and Timusk, T. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1305–1308 (1988).
- [104] Kuneš, J. and Anisimov, V. I. *Phys. Rev. B* **78**, 033109 (2008).
- [105] Klein, M., Zur, D., Menzel, D., Schoenes, J., Doll, K., Röder, J., and Reinert, F. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 046406 (2008).
- [106] Carvell, J., Ayieta, E., Gavrin, A., Cheng, R., Shah, V. R., and Sokol, P. *Journal of Applied Physics* **107**, 103913 (2010).
- [107] Debye, P. P. and Conwell, E. M. *Phys. Rev.* **93**, 693–706 (1954).
- [108] Steinberg, H. and Gardner, D. R., Lee, Y. S., and Jarillo-Herrero, P. *Nano Letters* **10**, 5032–5036 (2010).

- [109] Kim, Y. S., Brahlek, M., Bansal, N., Edrey, E., Kapilevich, G. A., Iida, K., Tanimura, M., Horibe, Y., Cheong, S.-W., and Oh, S. *Phys. Rev. B* **84**, 073109 (2011).
- [110] Analytis, J. G., Chu, J.-H., Chen, Y., Corredor, F., McDonald, R. D., Shen, Z. X., and Fisher, I. R. *Phys. Rev. B* **81**, 205407 (2010).
- [111] Woods, J. F. and Chen, C. Y. *Phys. Rev.* **135**, A1462–A1466 (1964).
- [112] Takahashi, H., Okazaki, R., Yasui, Y., and Terasaki, I. *Phys. Rev. B* **84**, 205215 (2011).
- [113] Dugaev, V. K., Crépieux, A., and Bruno, P. *Phys. Rev. B* **64**, 104411 (2001).
- [114] Yaresko, A. N. *Phys. Rev. B* **77**, 115106 (2008).
- [115] Rudolf, T., Kant, C., Mayr, F., Hemberger, J., Tsurkan, V., and Loidl, A. *New Journal of Physics* **9**, 76 (2007).
- [116] Motida, K. and Miyahara, S. *Journal of the Physical Society of Japan* **28**, 1188–1196 (1970).
- [117] Motida, K. and Miyahara, S. *Journal of the Physical Society of Japan* **29**, 516–517 (1970).
- [118] Ueda, H. and Ueda, Y. *Phys. Rev. B* **77**, 224411 (2008).
- [119] Srivastava, V. C. *Journal of Applied Physics* **40**, 1017–1019 (1969).
- [120] Kostylev, V. A., Gizhevskii, B. A., Samokhvalov, A. A., Auslender, M. I., and Bebenin, N. G. *physica status solidi (b)* **158**, 307–317 (1990).
- [121] Kanomata, T., Shirakawa, K., and Kaneko, T. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **54-57**, 1297 – 1298 (1986).
- [122] Gavrichkov, V. A. and Ovchinnikov, S. G. *Semiconductor Science and Technology* **13**, 350 (1998).
- [123] Selmi, A., Gibart, P., and Weill, G. *physica status solidi (a)* **64**, 665–668 (1981).
- [124] Kistaiah, P., Satyanarayana Murthy, K., and Krishna Rao, K. V. *Journal of Less-Common Metals* **98**, L13–L15 (1984).
- [125] Tsurkan, V., Hemberger, J., Krimmel, A., Krug von Nidda, H.-A., Lunkenheimer, P., Weber, S., Zestrea, V., and Loidl, A. *Phys. Rev. B* **73**, 224442 (2006).
- [126] Arrott, A. and Noakes, J. E. *Phys. Rev. Lett.* **19**, 786–789 (1967).
- [127] Campostrini, M., Hasenbusch, M., Pelissetto, A., Rossi, P., and Vicari, E. *Phys. Rev. B* **65**, 144520 (2002).
- [128] Bloch, F. *Zeitschrift für Physik* **61**, 206–219 (1930).

- [129] Als-Nielsen, J., Dietrich, O. W., and Passell, L. *Phys. Rev. B* **14**, 4908–4922 (1976).
- [130] Schwob, P. *Physik der kondensierten Materie* **10**, 186–218 (1969).
- [131] Wakaki, M., Arai, T., and Kudo, K. *Solid State Communications* **16**, 679 – 682 (1975).
- [132] Baltzer, P. K., Robbins, M., and Wojtowicz, P. J. *Journal of Applied Physics* **38**, 953–954 (1967).
- [133] Wojtowicz, P., Baltzer, P., and Robbins, M. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **28**, 2423 – 2427 (1967).
- [134] Bauer, A., Neubauer, A., Franz, C., Münzer, W., Garst, M., and Pfeiderer, C. *Phys. Rev. B* **82**, 064404 (2010).
- [135] Bak, P. and Jensen, M. H. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **13**, L881 (1980).
- [136] Nakanishi, O., Yanase, A., Hasegawa, A., and Kataoka, M. *Solid State Communications* **35**, 995 – 998 (1980).
- [137] Bauer, A. and Pfeiderer, C. *Phys. Rev. B* **85**, 214418 (2012).
- [138] Meunier, G. and Bertaud, M. *J. Appl. Cryst.* **9**, 364–366 (1976).
- [139] Bos, J.-W. G., Colin, C. V., and Palstra, T. T. M. *Phys. Rev. B* **78**, 094416 (2008).
- [140] Belesi, M., Rousochatzakis, I., Wu, H. C., Berger, H., Shvets, I. V., Mila, F., and Ansermet, J. P. *Phys. Rev. B* **82**, 094422 (2010).
- [141] Eerenstein, W., Mathur, N. D., and Scott, J. F. *Nature* **442**, 759–765 (2006).
- [142] Fiebig, M. *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**, R123 (2005).
- [143] Spaldin, N. A. and Fiebig, M. *Science* **309**, 391–392 (2005).
- [144] Yu, X., Kanazawa, N., Zhang, W., Nagai, T. and Hara, T., Kimoto, K., Matsui, Y., Onose, Y., and Tokura, Y. *Nature Communications* **3**, 988 (2012).
- [145] White, J. S., Levatic, I., Omrani, A. A., Egetenmeyer, N., Prsa, K., Zivkovic, I., Gavilano, J. L., Kohlbrecher, J., Bartkowiak, M., Berger, H., and Ronnow, H. M. *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 432201 (2012).
- [146] Mochizuki, M. and Seki, S. *Phys. Rev. B* **87**, 134403 (2013).
- [147] Okamura, Y., Kagawa, F., Mochizuki, M., Kubota, M., Seki, S., Ishiwata, S., Kawasaki, M., Onose, Y., and Tokura, Y. *Nature Communications* **4**, 2391 (2013).
- [148] Gnezdilov, V. P., Lamonova, K. V., Pashkevich, Y. G., Lemmens, P., Berger, H., Bussy, F., and Gnatchenko, S. L. *Low Temperature Physics* **36**, 550–557 (2010).

- [149] Effenberger, H. and Pertlik, F. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **117**, 887–896 (1986).
- [150] Janoschek, M., Garst, M., Bauer, A., Krautscheid, P., Georgii, R., Böni, P., and Pfeiderer, C. *Phys. Rev. B* **87**, 134407 (2013).
- [151] Adams, T., Mühlbauer, S., Pfeiderer, C., Jonietz, F., Bauer, A., Neubauer, A., Georgii, R., Böni, P., Keiderling, U., Everschor, K., Garst, M., and Rosch, A. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 217206 (2011).