



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN  
Physik Department E21 (Lehrstuhl für Experimentalphysik III)

**Entwicklung eines  
Spulen-Vibrationsmagnetometers  
zur Untersuchung  
korrelierter Elektronensysteme  
bei ultratiefen Temperaturen**

**Dipl. Phys. (Univ.) Stefan Legl**

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. W. Zwerger

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Chr. Pfeiderer, Ph.D.  
2. Univ.-Prof. Dr. E. Schubert

Die Dissertation wurde am 12.08.2010 an der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 13.10.2010 angenommen.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation und Überblick . . . . .	1
1.2	Quantenphasenübergänge . . . . .	1
1.2.1	Allgemeine Aspekte . . . . .	2
1.2.2	Ising-Ferromagnet im transversalen Feld . . . . .	5
1.2.3	Itineranter Ferromagnetismus und QPÜ . . . . .	7
1.3	Geometrisch frustrierte Systeme . . . . .	9
1.3.1	Allgemeine Aspekte . . . . .	9
1.3.2	Spineis in Pyrochloroxiden . . . . .	10
1.3.3	Dipolares Spineis-Modell . . . . .	13
1.3.4	Spineis: Plateaus und magnetische Monopole . . . . .	16
1.4	Magnetisierung bei milli-Kelvin Temperaturen . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>21</b>
2.1	Entmischungskryostat . . . . .	21
2.1.1	Grundlagen der Funktionsweise . . . . .	23
2.1.2	Technische Umsetzung . . . . .	25
2.1.3	Modifikationen . . . . .	29
2.1.4	Probenhalter und top-loading Mechanismus . . . . .	37
2.1.5	Elektronik und Software . . . . .	39
2.2	Spulen-Vibrationsmagnetometer (VCM) . . . . .	48
2.2.1	Induktionstechniken . . . . .	50
2.2.2	Entwicklung eines Spulen-Vibrationsmagnetometers . . . . .	51
2.2.3	Aufbau im Entmischungskryostat . . . . .	60
2.3	Sonstige experimentelle Methoden . . . . .	72
2.3.1	Proben-Vibrationsmagnetometer (VSM) . . . . .	72
2.3.2	Physical Property Measurement System (PPMS) . . . . .	72
2.3.3	Stempel-Zylinderdruckzellen . . . . .	73
<b>3</b>	<b>Itineranter Ferromagnet Pr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub></b>	<b>75</b>
3.1	Allgemeine Eigenschaften von Pr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> . . . . .	75
3.2	Experimentelle Methoden . . . . .	76
3.3	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	77
3.3.1	Spezifische Wärme . . . . .	77
3.3.2	Magnetisierung . . . . .	78

3.4	Diskussion . . . . .	82
3.5	Zusammenfassung . . . . .	86
<b>4</b>	<b>Ising-Ferromagnet <math>\text{LiHoF}_4</math></b>	<b>87</b>
4.1	Allgemeine Eigenschaften von $\text{LiHoF}_4$ . . . . .	88
4.1.1	Klassischer Phasenübergang . . . . .	89
4.1.2	QPÜ als Funktion eines transversalen Magnetfelds . . . . .	90
4.2	Theorie des QPÜ: Effektives Medium (TEM) . . . . .	92
4.2.1	Der Hamiltonoperator von $\text{LiHoF}_4$ . . . . .	93
4.2.2	Phasendiagramm und Anregungsspektrum . . . . .	94
4.3	Ziel der VCM-Messungen . . . . .	96
4.4	Experimentelle Methoden . . . . .	97
4.5	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	100
4.5.1	Magnetisierung parallel zur Ising(c)-Achse . . . . .	100
4.5.2	Magnetisierung senkrecht zur Ising(c)-Achse . . . . .	104
4.5.3	Phasendiagramm . . . . .	107
4.6	Diskussion . . . . .	109
<b>5</b>	<b>Magnetisierung von <math>\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7</math></b>	<b>115</b>
5.1	Allgemeine Eigenschaften von $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . . . . .	117
5.2	Vorhersage von Quanten-Spineis in $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . . . . .	120
5.3	Experimentelle Methoden . . . . .	123
5.3.1	Parameterwahl VCM . . . . .	123
5.3.2	Probenqualität . . . . .	126
5.3.3	Kalibration des VCM . . . . .	127
5.4	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	131
5.4.1	Curie-Weiss Temperatur und Curie-Weiss Moment . . . . .	131
5.4.2	Magnetisierung als Funktion der Temperatur . . . . .	133
5.4.3	Magnetisierung als Funktion des Magnetfelds . . . . .	138
5.5	Diskussion . . . . .	148
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>153</b>
<b>7</b>	<b>Danksagung</b>	<b>157</b>
	<b>Literatur</b>	<b>159</b>
<b>A</b>	<b>Probenwechsel</b>	<b>169</b>
A.1	Laden . . . . .	169
A.2	Entladen . . . . .	172
<b>B</b>	<b>Verdrahtung</b>	<b>175</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Motivation und Überblick

Korrelierte Elektronensysteme sind seit langem von hohem Interesse, da in ihnen unter extremen Bedingungen wie tiefen Temperaturen, Magnetfeldern und Druck neuartige und exotische Phänomene auftreten. Hierzu zählen beispielsweise der fraktionale Quanten-Halleffekt [1], die Hochtemperatur-Supraleitung in Kupraten [2] und die Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus in Schwerfermionsystemen [3, 4]. Derartige Phänomene treten oft in Situationen auf, in denen verschiedene Phasen miteinander konkurrieren, wie beispielsweise an magnetisch-nichtmagnetischen oder Metall-Isolator Übergängen. Die Nähe zu magnetischen Quantenphasenübergängen und das Vorhandensein frustrierter Wechselwirkungen begünstigen das Entstehen neuer Vielteilchenphänomene.

Ziel dieser Doktorarbeit war die Entwicklung eines Spulen-Vibrationsmagnetometers zur Untersuchung neuartiger Vielteilchenphänomene in Materialien mit starken elektronischen Korrelationen bei milli-Kelvin Temperaturen. Zunächst wurde zum Erlernen der Vibrationsmagnetometrie der itinerante Ferromagnet  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  auf die mögliche Existenz eines druckinduzierten quantenkritischen Punktes hin untersucht. Mit einem neu entwickelten Spulen-Vibrationsmagnetometer an einem Entmischungskryostaten wurden dann bei ultratiefen Temperaturen der ferromagnetische Quantenphasenübergang im Modellsystem des transversalen Ising-Ferromagneten,  $\text{LiHoF}_4$ , sowie die Vorhersage von Quanten-Spineis-Verhalten im Pyrochlorsystem  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ausführlich untersucht.

### 1.2 Quantenphasenübergänge

Klassische Phasenübergänge, wie das Schmelzen von Eis, geschehen als Funktion der Temperatur. Sie werden deshalb von einer Reduktion der Entropie, d.h. im Fall von Übergängen 2. Ordnung von thermischen Fluktuationen, getrieben. Makroskopische Ordnung kann aber auch am absoluten Temperaturnullpunkt durch Variation eines nicht-thermischen Kontrollparameters wie Druck, chemischer Komposition oder Magnetfeld

zerstört werden. Solche Quantenphasenübergänge (QPÜ) werden durch Quantenfluktuationen getrieben, die ihre Ursache in der Heisenbergschen Unschärferelation haben. QPÜ beobachtet man oft in stark korrelierten Elektronensystemen.

### 1.2.1 Allgemeine Aspekte

Phasenübergänge lassen sich in Übergänge 1. und 2. Ordnung einteilen. Bei Phasenübergängen 1. Ordnung koexistieren beide Phasen am Übergangspunkt und latente Wärme wird frei, beispielsweise beim Schmelzen von Eis. Bei Übergängen 2. Ordnung hingegen, wie dem Ferromagnet-Paramagnet Übergang in herkömmlichem Eisen, gibt es keine Phasenkoexistenz. Vielmehr wird die makroskopische Ordnung durch Fluktuationen kontinuierlich zerstört und verschwindet am kritischen Punkt vollständig. Im Folgenden wird der Fall kontinuierlicher QPÜ, d.h. quantenkritischer Übergänge, näher betrachtet.

Kontinuierliche Phasenübergänge werden üblicherweise im Rahmen einer Landau-Theorie beschrieben. Diese basiert auf der Definition eines Ordnungsparameters (OP), der die geordnete Phase charakterisiert und dort einen endlichen Wert besitzt. In der ungeordneten Phase hingegen verschwindet der thermodynamische Mittelwert des OP, lokal kann er allerdings für kurze Zeiten einen endlichen Wert annehmen. Solche Fluktuationen des OP bestimmen das Verhalten des Systems. In der geordneten Phase treten ebenfalls Fluktuationen auf, hier allerdings um den endlichen Wert des OP. OP-Fluktuationen werden durch zwei charakteristische Größen beschrieben, zum einen durch die Korrelationslänge  $\xi$ , die ein Maß für die räumliche Ausdehnung der Fluktuationen darstellt, und zum anderen durch die Korrelationszeit  $\tau_c$ , die ihre Lebensdauer beschreibt. Hierbei gilt für die Korrelationslänge

$$\xi \propto t^{-\nu}, \quad (1.1)$$

wobei  $t = (r - r_c)/r_c$  ein dimensionsloses Maß für den Abstand vom kritischen Punkt bei  $r = r_c$  ist. Im Falle eines klassischen, thermisch getriebenen Phasenübergangs ist  $r$  die Temperatur  $T$ .  $\nu$  ist der kritische Exponent der Korrelationslänge. Weiterhin gilt für die Korrelationszeit

$$\tau_c \propto \xi^z \propto t^{-\nu z}, \quad (1.2)$$

wobei  $z$  der dynamische kritische Exponent ist. Bei Annäherung an den kritischen Punkt divergieren sowohl Korrelationslänge als auch Korrelationszeit. Nähert man sich dem Phasenübergang von der ungeordneten Seite, so werden die Bereiche mit endlichem Ordnungsparameterwert immer ausgedehnter und langlebiger. Es kommt zum kritischen Langsamwerden. Dies stellt einen stochastischen Prozess dar; unterhalb des Phasenübergangs verschwindet der zeitliche und räumliche Mittelwert nicht mehr. In unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs sind räumliche und zeitliche Fluktuationen statistisch unabhängig und können klassisch beschrieben werden.

Die Divergenz von  $\xi$  und  $\tau_c$  führt zu einer interessanten Eigenschaft kontinuierlicher Phasenübergänge, nämlich der Skaleninvarianz. Dies bedeutet, dass in der Nähe des kritischen Punktes die Observablen über Potenzgesetze von den externen Parametern, wie der Temperatur und dem Magnetfeld, abhängen. Das physikalische Verhalten des Systems lässt

sich damit durch einen Satz kritischer Exponenten beschreiben. Das Verhalten ist skalenfrei und qualitativ auf den kleinsten wie größten Skalen identisch. Es lässt sich im Rahmen von Universalitätsklassen allgemein beschreiben. Einfach ausgedrückt mittelt das System in der Nähe des kritischen Punktes effektiv über große Längenskalen, womit mikroskopischen Details unwichtig werden. Universalität bedeutet, dass kritische Exponenten nur von der Dimensionalität des Systems, der Symmetrie des Ordnungsparameters und der Reichweite der Wechselwirkung abhängen. Dies erlaubt Aussagen über das kritische Verhalten komplizierter Systeme durch die Untersuchung eines möglichst einfachen Modellsystems. Zur Berechnung klassischer kritischer Phänomene wird die von Wilson entwickelte Methode der Renormierungsgruppe verwendet. Für Systeme mit Dimension  $d \geq d_n = 4$  lassen sich die Eigenschaften im Rahmen einer Molekularfeldtheorie (engl. “mean field theory”, MFT) beschreiben.

Ursprünglich für klassische Phasenübergänge entwickelt, lässt sich die Landau-Theorie auch auf Quantenphasenübergänge anwenden. Allerdings kommutieren in klassischen Systemen der kinetische und der potentielle Energieterm des Hamiltonoperators. Damit entkoppeln Statik und Dynamik, wodurch das kritische Verhalten klassischer Systeme mit einer effektiv zeitunabhängigen Theorie beschrieben werden kann. Im Falle der QPÜ kommutieren der kinetische und der potentielle Term dagegen im Allgemeinen nicht, was zu einer Kopplung von Dynamik und Statik führt. Eine Theorie der QPÜ muss also zeitabhängig sein und dynamische Prozesse erfassen. Mittels der Hubbard-Stratonovich Transformation lässt sich zeigen, dass sich ein QPÜ eines  $d$ -dimensionalen Systems analog zu einem klassischen Phasenübergang in  $d_{\text{eff}} = d + z$  Dimensionen beschreiben lässt, wobei  $z$  der dynamische kritische Exponent der Korrelationszeit ist [5]. Damit verbunden ist in vielen Systemen  $d_{\text{eff}} \geq d_n$ . Mit anderen Worten, QPÜ lassen sich durch Molekularfeldtheorien beschreiben.

Es stellt sich nun die Frage, wann die Quantenmechanik zur Beschreibung eines Phasenübergangs wichtig wird. Hierzu betrachtet man die typische Energieskala der Ordnungsparameter-Fluktuationen,  $\hbar\omega_c$ , und vergleicht diese mit der thermischen Energie  $k_B T$ . Da die Korrelationszeit  $\tau_c$  am Phasenübergang divergiert, verschwindet auch die typische Frequenzskala der OP-Fluktuationen  $\hbar\omega_c \propto |t|^{\nu z}$ . Die Quantenmechanik ist solange wichtig, wie die thermische Energie kleiner als  $\hbar\omega_c$  ist. Ist sie größer, so reicht eine klassische Beschreibung des kritischen Verhaltens. Für endliche Temperaturen gilt asymptotisch nahe am Phasenübergang immer

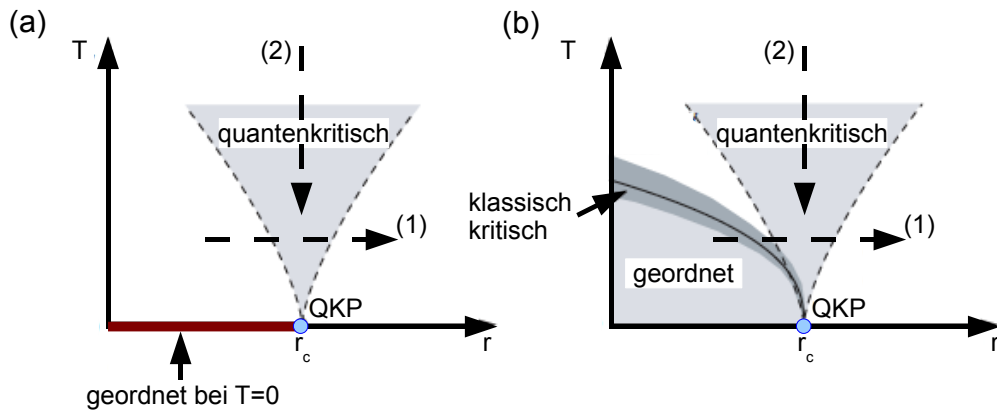
$$\hbar\omega_c < k_B T. \quad (1.3)$$

Quantenfluktuationen können daher bei Phasenübergängen, die bei endlicher Temperatur stattfinden, immer vernachlässigt und das kritische Verhalten klassisch behandelt werden. In der Nähe eines quantenkritischen Punktes (QKP) sind Quantenfluktuationen auf einer mikroskopischen Skala auch bei endlichen Temperaturen vorhanden, wobei thermische Fluktuationen das Geschehen dominieren. Erst das Zusammenspiel von thermischen Fluktuationen und Quantenfluktuationen führt zu interessantem physikalischem Verhalten in der Nähe quantenkritischer Punkte selbst bei endlicher Temperatur.

Findet ein Phasenübergang bei  $T = 0$  statt, so sind, bedingt durch die Abwesenheit

thermischer Fluktuationen, Quantenfluktuationen der treibende Mechanismus. Der Unterschied zwischen thermischen Fluktuationen und Quantenfluktuationen lässt sich wie folgt illustrieren. Betrachtet man einen einzelnen Ising-Spin<sup>1</sup>, so kann man sich diesen im klassischen Fall als zeitlich zwischen “auf” und “ab” fluktuierend vorstellen. Im quantenmechanischen Fall ist dieses Bild nicht zutreffend. Vielmehr gibt es eine eindeutige Wellenfunktion, die eine Superposition aus “auf”- und “ab”-Zustand beschreibt.

In der Nähe eines QKP wird das Verhalten des Systems bei endlichen Temperaturen durch ein Zusammenspiel von Quantenmechanik und thermischen Fluktuationen bestimmt, d.h. durch thermische Anregungen des quantenkritischen Grundzustands. Dies ist in Abb. 1.1 illustriert, wobei zwei unterschiedliche Situationen betrachtet werden müssen. In a) existiert



**Abbildung 1.1:** Phasendiagramm in der Umgebung eines quantenkritischen Punktes. In (a) existiert Ordnung nur bei  $T = 0$ , in (b) hingegen auch bei endlichen Temperaturen. Ein externer Kontrollparameter  $r$  wird verwendet, um das System durch den Phasenübergang zu treiben. Die gestrichelten Linien geben den Crossover in das quantenkritische Regime an, in dem die Eigenschaften des Systems durch thermische Anregungen des quantenkritischen Grundzustands bestimmt werden.

tiert Ordnung nur bei  $T = 0$ . In b) hingegen ist der Zustand auch bei endlichen Temperaturen makroskopisch geordnet. Die vertikale Achse gibt die Übergangstemperatur an, die horizontale den nicht-thermischen Kontrollparameter  $r$ . Bewegt man sich nun in (a) entlang dem Pfad (1), so beobachtet man keine Ordnung, aber einen Übergang von klassischem zu quantenkritischem und dann wieder zu klassischem Verhalten. Jeder dieser drei Bereiche wird durch den zugehörigen Grundzustand und dessen thermischen Anregungen kontrolliert. Die Grenze zwischen den Regionen sind keine scharfen Phasenübergänge sondern Crossover, welche sich bei  $k_B T \approx \hbar \omega_c$  befinden. Entlang dem Pfad (2) kann das Temperatur-Skalenverhalten des QKP bestimmt werden.

In Abbildung 1.1 (b) kommt makroskopische Ordnung auch bei endlicher Temperatur

<sup>1</sup>Ein Ising-Spin besitzt nur zwei mögliche Einstellungen, hier mit “auf” und “ab” bezeichnet.

vor. In der Umgebung der Übergangslinie ist das System klassisch kritisch, d.h. thermische Fluktuationen dominieren das Verhalten des Systems. Allerdings wird der Ginzburg-Bereich kritischer Fluktuationen mit sinkender Temperatur beliebig schmal. Oberhalb des QKP ist der Bereich des quantenkritischen Kontinuums, in dem, wie auch im Fall (a), das Systemverhalten von thermischen Anregungen des quantenkritischen Grundzustands bestimmt wird. Entlang dem Pfad (1) beobachtet man hier einen Phasenübergang, während entlang Pfad (2) wieder das Temperaturskalenverhalten des QKP bestimmt werden kann. In beiden Diagrammen ist das System links des quantenkritischen Bereichs klassisch ungeordnet, während es rechts quantenmechanisch ungeordnet ist. Exzellente Übersichtsartikel zur Theorie von QPÜ sind in Ref. [6], [7] und [8] publiziert.

Magnetische QPÜ treten in einer Vielzahl korrelierter Elektronensysteme auf, sowohl in Metallen als auch in Isolatoren mit lokalisierten magnetischen Momenten. In Metallen ist die Situation dabei komplizierter als in Isolatoren. Hier sind selbst bei tiefen Temperaturen zusätzlich zu den Ordnungsparameter-Fluktuationen niederenergetische Elektron-Loch Anregungen möglich, die an den Ordnungsparameter koppeln. Eine der zentralen Fragen der letzten Jahre war und ist, ob und inwiefern in solchen Systemen einfache Ordnungsparameter-Theorien wie die Landau-Theorie die Beschreibung quantenkritischer Phänomene erlauben.

### 1.2.2 Ising-Ferromagnet im transversalen Feld

1963 verwendete de Gennes erstmals das Ising-Modell im transversalen Magnetfeld (engl. “transverse field Ising model”, TFIM) zur Beschreibung der Tunnelvorgänge von Protonen in ferroelektrischen Systemen [9]. Angewendet auf ferromagnetische Systeme stellt dieses Modell die einfachste Realisierung eines Quantenphasenübergangs von Ferro- zu Paramagnetismus dar. Ein Spin-1/2 System aus lokalisierten Spins ist dabei in einer ein-, zwei- oder dreidimensionalen Gitterstruktur angeordnet. Die Spins besitzen Ising-Anisotropie, d.h. nur zwei mögliche Einstellungen. Diese werden im Folgenden mit “auf” und “ab” bezeichnet. Senkrecht zur Ising-Achse wird ein magnetisches Feld angelegt. Der Hamiltonoperator dieses Systems ist

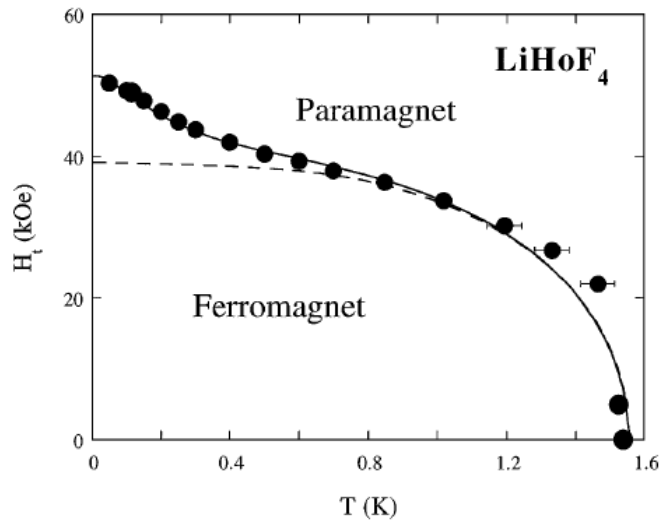
$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i^z \sigma_j^z - \Gamma \sum_i \sigma_i^x, \quad (1.4)$$

wobei  $\sigma_i^\mu$  ( $\mu=x,y,z$ ) die Pauli-Matrizen und  $J_{ij}$  die longitudinalen magnetischen Wechselwirkungen sind. Im einfachsten Fall ist  $J_{ij} > 0$  und das System bei  $T < T_c$  ferromagnetisch geordnet<sup>2</sup>. Da  $\sigma_i^x$  und  $\sigma_i^z$  nicht kommutieren, verursacht das transversale Magnetfeld  $\Gamma$  ein Tunneln zwischen den auf- und ab-Eigenzuständen von  $\sigma_i^z$ . Diese Fluktuationen unterdrücken die Übergangstemperatur  $T_c$ . Bei einem hinreichend großen Magnetfeld  $B_c$  ist  $T_c$  bis zum quantenkritischen Punkt bei  $(T = 0, B = B_c)$  vollständig unterdrückt, d.h. die makroskopische Ordnung gänzlich zerstört [10].

<sup>2</sup>Ein positives  $J_{ij}$  entspricht ferromagnetischer, ein negatives  $J_{ij}$  antiferromagnetischer Kopplung.

Als einfachste Realisierung des TFIM gilt der dipolare Ferromagnet  $\text{LiHoF}_4$  [11]. Die magnetischen Eigenschaften von  $\text{LiHoF}_4$  werden unterhalb von 2 K ausschließlich von den  $\text{Ho}^{3+}$ -Ionen bestimmt, wobei der  $J = 18$  Grundzustand 17-fach entartet ist. Diese Entartung der freien Ionen-Zustände wird durch starke Kristallfelder partiell aufgehoben. Den Grundzustand bildet ein  $\Gamma_{3,4}$ -Doublett, das die Rolle des Spin-1/2 Systems im TFIM einnimmt. Der erste angeregte Zustand ist mit  $\Delta = 11$  K hinreichend weit entfernt, um in erster Näherung vernachlässigt werden zu können. Im Nullfeld erzwingt die dipolare Wechselwirkung eine ferromagnetische Ausrichtung der Spins entlang der Ising(c)-Achse der Kristallstruktur unterhalb von  $T_c = 1.53$  K.

Erhöht man die Temperatur ausgehend vom geordneten Zustand, so klappen durch thermische Anregungen einzelne Spins um und die makroskopische Ordnung wird an der Übergangstemperatur gänzlich zerstört. Dies ist ein klassischer Phasenübergang zweiter Ordnung. Durch das Anlegen eines Magnetfelds senkrecht zur Ising(c)-Achse werden Quantenfluktuationen induziert, die die langreichweitige Ordnung bei einem kritischen Feld  $B_c$  ( $B_c(T = 0) = 4.9$  T) vollständig zerstören [8]. Abbildung 4.2 zeigt das erstmals mit Wechselfeldsuszeptibilität von Bitko *et al.* [11] bestimmte Phasendiagramm von  $\text{LiHoF}_4$  für ein Magnetfeld senkrecht zur Ising-Achse.



**Abbildung 1.2:** Aus Messungen der AC-Suszeptibilität bestimmtes Phasendiagramm von  $\text{LiHoF}_4$  aus Ref. [11]. Die gestrichelte Linie zeigt eine einfache Molekularfeld-Rechnung des im Text angegebenen effektiven Hamiltonians. Die durchgezogene Linie entspricht derselben Rechnung inklusive der Hyperfeinwechselwirkung. Punkte geben experimentelle Daten an.

Der Hamiltonoperator (1.4) des einfachen transversalen Ising-Modells bietet einen minimalen Ansatz zur Beschreibung des QPÜ in  $\text{LiHoF}_4$ . Daraus ergibt sich in einfacher Molekularfeld-Rechnung die gestrichelte Linie in Abb. 1.2. Fügt man dem Hamiltonoperator noch eine Hyperfeinwechselwirkung der Form  $H_i = A(\hat{I} \cdot \hat{J})$  ( $I$ : Kernspin,  $A$ : Hyper-



feinkopplung) hinzu, so ergibt sich für geeignet gewählte Fit-Parameter die durchgezogene Linie.

Der Ising-Ferromagnet  $\text{LiHoF}_4$  gilt als einfachste Realisierung eines ferromagnetischen Quantenphasenübergangs im transversalen Feld. Seine physikalischen Eigenschaften lassen sich präzise mit einem Hamiltonoperator, der zusätzlich einen Kristallfeldanteil, eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung und eine lokale Hyperfeinwechselwirkung enthält, beschreiben. In den letzten Jahren wurden allerdings signifikante Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment gefunden, beispielsweise lassen sich  $T_c$  und die Form der Phasengrenze für kleine Felder nahe am klassischen Übergang mit der bisherigen Theorie nicht richtig beschreiben [12].

In  $\text{LiHoF}_4$  spielt die Kopplung der Elektronen- und Kernspins eine wichtige Rolle. So fanden Ronnow *et al.* in inelastischen Neutronenstreuexperimenten eine Energielücke, die selbst im Limes  $T \rightarrow 0$  nicht verschwindet. Dies lässt sich, wie Ronnow *et al.* zeigten, durch die Hyperfeinwechselwirkung erklären, die eine Divergenz der elektronischen Moden am QKP verhindert. Weiter wird vermutet, dass anstelle der rein elektronischen Mode eine Mode kleinerer Anregungsenergie kritisch wird, wobei diese Mode einen kombinierten elektronischen und nuklearen Charakter besitzt.

$\text{LiHoF}_4$  wurde im Rahmen dieser Arbeit mit dem neu entwickelten Spulen-Vibrationsmagnetometer detailliert untersucht. In Messungen der DC-Magnetisierung wurde dabei eine zunehmende Verbreiterung des Phasenübergangs in der transversalen Magnetisierung mit abnehmender Temperatur beobachtet. Wie in Kapitel 4 ausführlich dargestellt wird, ist dieser Effekt vermutlich auf die thermische Verbreiterung des nuklearen Anregungsspektrums zurückzuführen. Damit wurde erstmals ein thermischer Effekt eines nuklearen Subsystems auf einen QPÜ beobachtet.

### 1.2.3 Itineranter Ferromagnetismus und QPÜ

Die Beschreibung itineranter Magnete im Rahmen der Spinfluktuationstheorie nach Moriya und Lonzarich [13] bildet die Grundlage für die gegenwärtige Beschreibung von QPÜ in diesen Systemen, wie von Hertz und Millis zuerst entwickelt [5, 14]. Allerdings erwartet man in itineranten Ferromagneten aufgrund weicher Teilchen-Loch Anregungen ein Versagen dieser Ginzburg-Landau-Wilson Theorie [15]. Insbesondere erwartet man, dass QPÜ in itineranten Ferromagneten generisch erster Ordnung sind.

Von besonderem Interesse ist weiterhin die Natur des metallischen Zustands. So versagt die Standardtheorie der Metalle, die Fermi-Flüssigkeitstheorie, in der Nähe quantenkritischer Punkte. Dies manifestiert sich beispielsweise in anomalen Exponenten des Widerstands, wobei für die herkömmliche Fermi-Flüssigkeit  $\rho \propto T^m$  mit  $m = 2$  gilt. Tatsächlich beobachtet wird aber oftmals  $m < 2$ . Dieses Verhalten wird als Nicht-Fermiflüssigkeits (NFF)-Verhalten bezeichnet, da es eine Singularität im Quasiteilchen-Streuquerschnitt impliziert. Analoge Singularitäten wurden in thermodynamischen Größen wie der spezifischen Wärme oder der thermischen Ausdehnung beobachtet. Allerdings gibt es neben der

Quantenkritikalität mehrere Mechanismen, die NFF-Verhalten im Widerstand erzeugen können, ohne dass eine generische NFF vorliegt [16, 17, 18].

Eine der einfachsten Formen eines magnetischen QPÜ in Metallen ist der Übergang von Ferromagnetismus zu Paramagnetismus als Funktion eines nicht-thermischen Kontrollparameters. Generell stellt sich die Frage, ob derartige QPÜ in realen System existieren. Experimentelle Beobachtungen an zahlreichen ferromagnetischen Systemen stützen die Hypothese, dass viele Mechanismen existieren, die zur Vermeidung ferromagnetischer Quantenkritikalität und Verhalten 1. Ordnung führen.

Untersuchungen am 3d-System MnSi haben beispielsweise gezeigt, dass die dortige helimagnetische Ordnung zwar als Funktion eines hydrostatischen Drucks verschwindet, allerdings geht dieser Phasenübergang nahe am kritischen Druck  $p_c = 14.6$  kbar von zweiter zu erster Ordnung über, Quantenkritikalität bzw ein QKP wird dadurch vermieden [19, 20, 21]. Ähnlich kann in den 3d-Systemen Ni<sub>3</sub>Al und CoS<sub>2</sub> ferromagnetische Ordnung ebenfalls durch Druck zerstört werden, wobei auch diese Übergänge von zweiter zu erster Ordnung übergehen [22, 23]. In beiden Fällen wurde der Übergang zu erster Ordnung in thermodynamischen Größen wie dem Widerstand beobachtet, der Ordnungsparameter selbst wurde nicht direkt gemessen. Eine direkte Messung der Magnetisierung und damit des Ordnungsparameteres wurde hingegen für das 4d-System ZrZn<sub>2</sub> durchgeführt. Dabei verschwindet der Ferromagnetismus ebenfalls in einem Übergang erster Ordnung, der sich durch die Struktur der Einteilchenzustandsdichte erklären lässt [24].

Ein weiterer Mechanismus zur Vermeidung von ferromagnetischer Quantenkritikalität wurde kürzlich im 4d-System NbFe<sub>2</sub> entdeckt, wo Spindichtewellenordnung einen möglichen QKP maskieren [25]. Unter den 4f-Elektronensystemen sind nur wenige Ferromagnete bekannt. In CeRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> findet als Funktion von Druck ein Übergang von ferromagnetischer zu antiferromagnetischer Ordnung statt, ein QKP existiert jedoch scheinbar nicht. In CeSi<sub>1.81</sub> verschwindet ferromagnetische Ordnung zwar kontinuierlich als Funktion eines angelegten Drucks, allerdings wird an  $p_c$  keine Divergenz der Suszeptibilität, wie an einem QKP erwartet, beobachtet [26]. Unter den 5f-Elektronensystemen ist UGe<sub>2</sub> ein Beispiel, wo ein ferromagnetischer QKP vermieden wird. In diesem System treten aufgrund der Einteilchenzustandsdichte gleich zwei ferromagnetische Übergänge erster Ordnung auf [27].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der itinerante 4f Ferromagnet Pr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> auf die mögliche Existenz eines druckinduzierten QKP hin untersucht (Kap. 3). Es stellt sich heraus, dass Pr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> durch die Ausbildung einer ferrimagnetischen Modulation vermutlich einen ferromagnetischen QKP umgeht. Pr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> ist damit ein weiteres Beispiel eines ferromagnetischen Metalls, das einen Mechanismus zur Vermeidung von ferromagnetischer Quantenkritikalität findet.

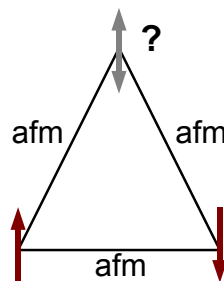
## 1.3 Geometrisch frustrierte Systeme

Seit einigen Jahren zieht die Frage nach dem Einfluss geometrischer Frustration auf Quantenphasenübergänge großes Interesse auf sich. Im Hinblick auf diese Frage wurden in dieser Arbeit geometrisch frustrierte Systeme untersucht, wobei die Nähe zu QPÜ nicht im Vordergrund stand. Im Folgenden wird eine kurze Einleitung über geometrisch frustrierte Systeme gegeben.

### 1.3.1 Allgemeine Aspekte

Ein System wird als frustriert bezeichnet, wenn es ihm aufgrund lokaler Gegebenheiten unmöglich ist, alle seine paarweisen Wechselwirkungen simultan zu erfüllen [28]. Frustration tritt in ein Vielzahl biologischer und physikalischer Systeme auf und kann in extremen Fällen dazu führen, dass ein Grundzustand makroskopisch entartet ist und sogenannte Restentropie besitzt. Dieses Phänomen wurde erstmals von William Giauque im Jahre 1933 in herkömmlichem Wassereis entdeckt [29] und 1935 von Linus Pauling im Rahmen von Protonen-Unordnung unter Berücksichtigung der Bernal-Fowler Eisregeln erklärt [30, 31]. 1996 wurde festgestellt, dass ein analoges Phänomen in bestimmten magnetischen Pyrochloroxiden existiert. Voraussetzung für einen solchen Spineis-Zustand ist eine lokale [111]-Ising-Anisotropie und eine ferromagnetische nächste-Nachbar-Wechselwirkung (nn-WW) der magnetischen Momente. Spineis-Verhalten wurde erstmals in  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nachgewiesen [32]. Seitdem wurden weitere Spineis-Materialien identifiziert, beispielsweise  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [33] und  $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [34].

Generell wird zwischen Frustration durch Unordnung und geometrischer Frustration unterschieden. Frustration durch Unordnung ist verantwortlich für konventionelles Spinglas-Verhalten, wie es beispielsweise in den metallischen Systemen Au:Fe, Cu:Mn und Ag:Mn beobachtet wird [35]. Auch in Isolatoren, wie  $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ , wird glasartiges Verhalten beobachtet [36, 37, 38].



**Abbildung 1.3:** Geometrische Frustration durch antiferromagnetische nn-Wechselwirkung auf einem einfachen Dreiecksgitter. Es können nicht alle Wechselwirkungsenergien simultan minimiert werden: Das System ist frustriert.

Geometrische Frustration ist schematisch in Abb. 1.3 dargestellt. Spins befinden sich an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, wobei im Falle ferromagnetischer nn-WW das System nicht frustriert ist. Anders hingegen ist die Situation für antiferromagnetische nn-WW. Sind zwei Spins antiparallel ausgerichtet, so kann der dritte Spin nicht beide Bindungsenergien simultan minimieren: Das System ist geometrisch frustriert.

Geometrische Frustration tritt in Systemen mit Dreiecks-Geometrie auf, wobei sich die magnetischen Momente auf den Ecken der Dreiecke befinden. In zwei Dimensionen sind dies einfache Dreiecksgitter und Kagomé-Gitter, in drei Dimensionen Anordnungen aus Tetraedern, die sich ihre Ecken teilen. Letzteres tritt in mehreren stöchiometrischen Systemen auf. Intermetallische Laves-Phasen Verbindungen der Form  $AB_2$ , wobei A eine seltene Erde und B ein Übergangsmetall ist, bilden dabei eine erste Gruppe. Spinelle der Form  $AB_2O_4$  und  $A_2B_2O_4$  bilden eine zweite, Pyrochlorfluoride  $AB^{2+}C^{3+}F_6$  eine dritte Gruppe. Bei Letzteren ist A ein Alkali-Metall und B und C sind Übergangsmetalle.

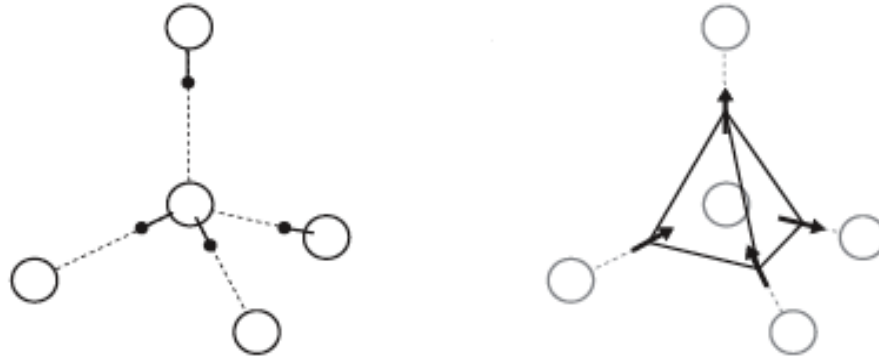
Die wichtigsten Beispiele unter den dreidimensionalen geometrisch frustrierten Systemen sind die Pyrochloroxide. Diese besitzen die allgemeine Form  $A_2B_2O_7$ , wobei A wiederum eine seltene Erde (z.B. Ho, Dy, Tb) und B ein Übergangsmetall (z.B. Ti, Sn) ist. Diese Systeme besitzen eine perfekt homogene Verteilung der magnetischen Ionen und können oftmals im Rahmen eines Heisenberg- oder Ising-Modells mit lokalisierten magnetischen Momenten beschrieben werden. Dies steht im Gegensatz zur zweiten und dritten Gruppe, den Pyrochlorfluoriden und Spinellen, in denen häufig räumliche und chemische Unordnung auftritt. Die intermetallischen Laves-Phasen Verbindungen hingegen werden mit einem itineranten Modell beschrieben. Aus diesen Gründen gelten Pyrochloroxide als Modellsysteme, in denen geometrische Frustration und die daraus resultierenden physikalischen Phänomene studiert werden können.

## 1.3.2 Spineis in Pyrochloroxiden

### 1.3.2.1 Wassereis und Restentropie

Wie oben bereits erwähnt, bestimmte William Giauque 1933 aus Messungen der spezifischen Wärme die Entropie von herkömmlichem Wassereis. Dabei stellte er fest, dass Wassereis im Limes  $T \rightarrow 0$  eine Restentropie von  $0.82 \text{ Cal/deg}\cdot\text{mol}$  besitzt, was einen offensichtlichen Widerspruch zum dritten Hauptsatz der Thermodynamik darstellte [29]. 1935 erklärte Linus Pauling das Auftreten dieser Restentropie mit Hilfe der 1933 von Bernal und Fowler aufgestellten Eisregeln [30, 31]. Wassermoleküle besitzen eine starke Bindung, die sich selbst in der kristallinen Phase nahezu unverändert zeigt. Dies führt dazu, dass in der hexagonalen (Wurzit) Struktur von Wassereis zwei äquivalente Positionsmöglichkeiten für Protonen existieren (Abb. 1.4 (a)). Jedes Sauerstoff-Ion ist dabei von vier Protonen umgeben, zwei davon befinden sich nahe am Sauerstoff, zwei weiter entfernt. Im Mittel besitzt jedes Ion zwei Protonen. Pauling schätzte die Entartung einer solchen Konfiguration auf  $(3/2)^{N/2}$ , wobei  $N$  die Anzahl der Wassermoleküle  $H_2O$  ist, typischerweise  $N = 10^{24}$  in einem makroskopischen System. Die Entropie bei  $T = 0$  ist damit unter Verwendung der molaren Gaskonstante  $R$  durch  $S_0 \approx (R/2)\ln(3/2) = 0.81 \text{ Cal/deg}\cdot\text{mol}$

gegeben. Dieser Wert ist erstaunlich nahe an der experimentell bestimmten Restentropie. Mittlerweile wurde die Eisregeln durch Neutronenstreuexperimente an Wassereis bestätigt [39].



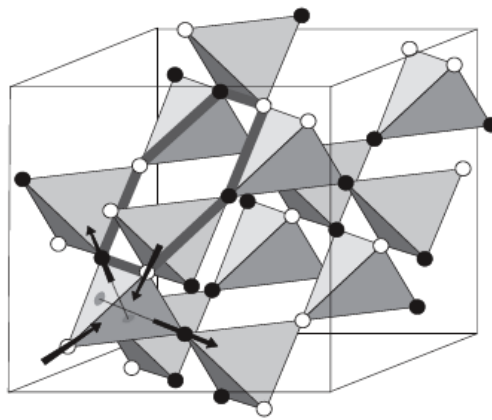
**Abbildung 1.4:** (a) In der hexagonalen Struktur von Wassereis existieren zwei äquivalente Positionsmöglichkeiten für Protonen. Jedes Sauerstoffion ist dabei von vier Protonen umgeben, wobei sich zwei nahe am Sauerstoff zwei weiter entfernt befinden. Im Mittel besitzt jedes Ion zwei Protonen. Die Anordnung der Protonen gehorcht den 1933 von Bernal und Fowler aufgestellten Eisregeln [31]. (b) Im Falle magnetischer Systeme werden Spins betrachtet, die entlang einer lokalen Ising-Achse in den Tetraeder hinein- oder hinauszeigen können. Hineingerichtete Spins entsprechen dabei den nahen Protonen des Wassereises, hinausgerichtete Spins den weiter entfernten Protonen. Die Eisregeln sind erfüllt, wenn zwei Spins in den Tetraeder hinein- und zwei hinauszeigen.

### 1.3.2.2 Spineis in geometrisch frustrierten Pyrochloroxiden

Wie oben beschrieben tritt geometrische Frustration in einer Anordnung aus elementaren Dreiecken oder Tetraedern mit antiferromagnetisch gekoppelten Heisenberg-Spins auf. Frustration kann sich aber auch in Systemen mit ferromagnetisch gekoppelten Spins ergeben, wenn diese entlang einer lokalen [111]-Ising-Achse ausgerichtet sind. Im dreidimensionalen Fall entspricht diese der Verbindungslinie des Gitterplatzes, auf dem sich der Spin befindet, zum Mittelpunkt der gegenüberliegenden Seitenfläche des Tetraedes. Die Ising-Achsen aller vier Gitterplätze treffen sich dabei im Mittelpunkt des Tetraeders. Ein Spin kann damit entweder in den Tetraeder hinein oder aus ihm heraus zeigen. Sind nun zwei Spins in den Tetraeder hinein- und zwei hinausgerichtet, so gelten auch hier die Eisregeln und das System besitzt analog zum klassischen Wassereis einen Grundzustand mit makroskopischer Entartung und damit Restentropie. Hineingerichtete Spins entsprechen dabei den nahen Protonen und hinausgerichtete den weiter entfernten Protonen des

ursprünglichen Systems, wie in Abbildung 1.4 (b) dargestellt.<sup>3</sup>

Die kubische Einheitszelle der Pyrochloroxide besteht aus zwei identischen, ineinander verschachtelten Untergittern der in Abb. 1.5 gezeigten Struktur aus Tetraedern. Eines der beiden Untergitter beherbergt das nicht-magnetische Übergangsmetall, während das andere die magnetischen Ionen beinhaltet. Im Folgenden wird nur das magnetische Untergitter betrachtet. In Abb. 1.5 ist schematisch der Spineis-Zustand einer kubischen Einheitszelle gezeigt [40]. Weiße Punkte stehen für Spins, die in den Tetraeder hineinzeigen, schwarze hingegen für nach außen gerichtete Spins. Die graue Linie zeigt eine mögliche Anregung, die durch Umklappen der Spins entlang einer geschlossenen Linie einen neuen Spineis-Zustand erzeugt.



**Abbildung 1.5:** Spineis-Zustand des magnetischen Untergitters der kubischen Einheitszelle der Pyrochloride. Weiße Punkte stehen für Spins, die in den Tetraeder hineinzeigen, schwarze für nach außen gerichtete Spins. Im Zentrum jedes Tetraeders befindet sich ein Sauerstoff-Ion. Die graue Linie zeigt eine mögliche Anregung, die durch Umklappen der Spins einen neuen Spineis-Zustand erzeugt. Die Abbildung ist Ref. [40] entnommen.

Spineis-Verhalten wurde erstmals 1996 im Pyrochloroxid  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nachgewiesen [32]. Die magnetischen Eigenschaften dieses Systems werden ausschließlich von den  $\text{Ho}^{3+}$  Ionen bestimmt, da  $\text{Ti}^{4+}$  nicht-magnetisch ist. Die Grundzustandskonfiguration von  $\text{Ho}^{3+}$  ist gemäß den Hundschen Regeln  $^5I_8$ , wobei die 17-fache Entartung durch starke Kristallfelder partiell aufgehoben wird. Den Grundzustand bildet ein entartetes Doublett, das eine Energielücke von einigen hundert Kelvin vom ersten angeregten Zustand trennt. Somit kann das Grundzustands-Doublett mit den Quantenzahlen  $|J, m_j\rangle = |8, \pm 8\rangle$  als Ising-System aufgefasst werden, wobei die Ising-Achse durch die lokale Quantisierungsachse des Doubletts gegeben ist. Eine große Energielücke zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen ist von essentieller Bedeutung für das Auftreten von Spineis, da beispielsweise Quantenfluktuationen zu einer Abweichung von perfekter Ising-Anisotropie führen und so einen Spineis-Zustand verhindern oder modifizieren können.

<sup>3</sup>Pyrochloroxide besitzen eine kubische Struktur, während Wassereis eine hexagonale Struktur besitzt. Die Eisregeln gelten trotzdem in beiden Systemen in gleicher Weise.

Derartige Quantenfluktuationen spielen eine bedeutende Rolle in den Pyrochloroxiden  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  und  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , die analog zu den klassischen Spineis-Systemen Ising-Anisotropie besitzen [41, 42]. In  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  entwickelt sich trotz der hohen Curie-Weiss Temperatur von -19 K bis hinunter zu 50 mK keine langreichweitige magnetische Ordnung, wobei experimentell eine starke Spin-Dynamik beobachtet wurde [43]. In  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  hingegen wurde mit Neutronenstreuung eine Spineis-Konfiguration der magnetischen Momente gefunden [44], wohingegen in  $\mu\text{SR}$ -Messungen ebenfalls starke Spin-Dynamik festgestellt wurde [45]. Letzteres System wird daher als “dynamisches Spineis” bezeichnet. In beiden Systemen befinden sich angeregte Zustände nahe am Grundzustands-Doublett, weshalb diese selbst bei tiefen Temperaturen und moderaten magnetischen Feldern eine Rolle spielen [46].

Kürzlich wurde vorgeschlagen, dass Quantenfluktuationen zu einer effektiv ferromagnetischen Kopplung der Spins in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  führen.  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  würde damit bei ultratiefen Temperaturen eine quantenmechanische Variante der klassischen Spineis-Systeme darstellen. Eine solches “Quanten-Spineis” (QSE)-Verhalten führt, analog zu den klassischen Systemen, zu einem Plateau in der DC-Magnetisierung als Funktion eines in globaler [111]-Richtung angelegten magnetischen Feldes. Dieses Plateau soll dabei unterhalb von 100 mK und im Bereich kleiner Felder von wenigen 10 mT auftreten.  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit dem neu entwickelten Spulen-Vibrationsmagnetometer auf die Existenz des Plateaus hin untersucht. Ziel war es damit die Vorhersage eines QSE-Zustands zu überprüfen.

Die DC-Magnetisierung zeigt, dass in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  kein Plateau existiert. Vielmehr ist die Magnetisierung konsistent mit einem geordneten Néel-Zustand, der aber wiederum aufgrund bekannter materialspezifischer Parameter, wie den Kristallfeldniveaus, unvereinbar mit der vorliegenden Theorie ist. Als mögliche Ursachen für das Fehlen des postulierten Quanten-Spineis-Zustands gelten die Hyperfeinwechselwirkung und Jahn-Teller Verzerrungen. Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sind ausführlich in Kapitel 5 zusammengefasst und diskutiert.

### 1.3.3 Dipolares Spineis-Modell

Klassische Spineis-Systeme wie  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  und  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  werden erfolgreich im Rahmen eines einfachen theoretischen dipolaren Spineis-Modells (DSM) beschrieben. Da das isostrukturelle  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  diesen Systemen in vielerlei Hinsicht sehr ähnlich ist (dipolare WW, Grundzustands-Doublett) wurde anfangs vermutet, dass es sich ebenfalls im Rahmen dieser Theorie adäquat beschreiben lässt. Dies ist jedoch nicht der Fall. Der Vorhersage eines Quanten-Spineis-Zustands in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  liegt dennoch das DSM zugrunde, das um diverse Aspekte erweitert wurde um es an  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  anzupassen. Im Folgenden wird das klassische DSM diskutiert, das erweiterte Modell und die Vorhersage des QSE wird in Abschn. 5.2 vorgestellt.

Seltene Erden besitzen oftmals ein großes magnetisches Moment, im Falle von  $\text{Ho}^{3+}$  etwa  $10 \mu_B$ . Aus dieser Tatsache ist bereits intuitiv klar, dass in Pyrochloren bei einem

typischen Abstand zwischen den nächsten Nachbarn von etwa  $10 \text{ \AA}$  dipolare Wechselwirkungen eine große Rolle spielen. Eine einfache Abschätzung der dipolaren Wechselwirkungsenergie  $D_{nn}$  zwischen nächsten Nachbarn zeigt, dass die Curie-Weiss Temperatur  $\Theta_{CW}$  mit  $+1.9 \text{ K}$  für  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  und  $+0.5 \text{ K}$  für  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  vergleichbar mit  $D_{nn} = +2.4 \text{ K}$  ist. Die Austauschwechselwirkung, in vielen Übergangsmetall-Verbindungen der dominante Teil der Wechselwirkung, spielt in diesen Systemen eine untergeordnete Rolle.

Spineis-Verhalten tritt im Falle lokaler Ising-Anisotropie bei effektiver ferromagnetischer Kopplung der Spins auf, d.h.  $J_{\text{eff}} = J_{nn} + D_{nn} > 0$ , wobei  $J_{nn}$  die Austauschwechselwirkung zwischen den nächsten Nachbarn ist. Aufgrund der starken dipolaren Wechselwirkung kann dieses Kriterium selbst bei antiferromagnetischem  $J_{nn}$  erfüllt werden. Tatsächlich besitzen sowohl  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  als auch  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  einen solchen antiferromagnetischen Austausch, wobei  $J_{nn} = -0.52 \text{ K}$  für Ersteres und  $J_{nn} = -1.24 \text{ K}$  für Letzteres ist.  $J_{\text{eff}}$  hingegen ist für beide Systeme positiv, mit  $J_{\text{eff}} = 1.8 \text{ K}$  für  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  und  $J_{\text{eff}} = 1.1 \text{ K}$  für  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [47].

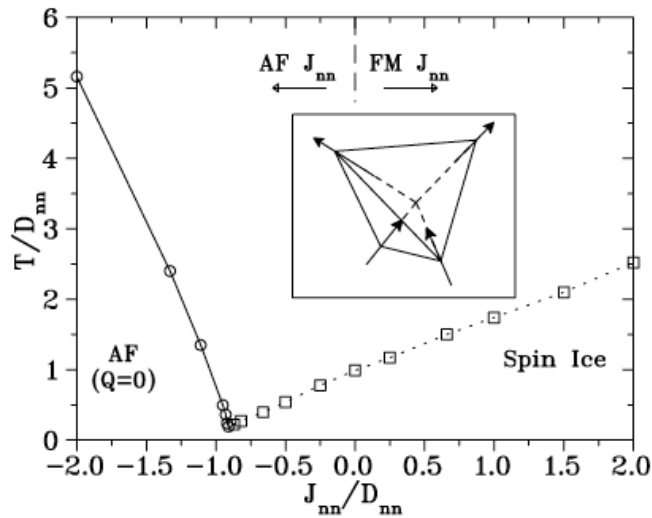
Bei dieser einfachen Betrachtung werden nur nächste Nachbarn berücksichtigt. Aufgrund der langreichweitigen Natur der dipolaren Wechselwirkung ist die Situation in realen Systemen komplizierter. Intuitiv würde man erwarten, dass die Entartung des Spineis-Grundzustands aufgehoben wird und sich langreichweitige Ordnung mit einer Übergangstemperatur im Bereich der dipolaren Wechselwirkungsenergie einstellt. Es stellt sich damit die generelle Frage, ob dipolare Wechselwirkung und das Spineis-Modell vereinbar sind. Einen minimalen Ansatz zur Beschreibung der Spineis-Systeme stellt der folgende Hamiltonoperator dar [48]:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} (\hat{z}_i \cdot \hat{z}_j) \sigma_i^{z_i} \sigma_j^{z_j} + \frac{D}{2} \sum_{i,j} \frac{(\hat{z}_i \cdot \hat{z}_j - 3\hat{z}_i \cdot \hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij} \cdot \hat{z}_j)}{(r_{ij}/r_{nn})^3} \sigma_i^{z_i} \sigma_j^{z_j}$$

Der erste Term beschreibt die Austauschwechselwirkung, der zweite die dipolare Kopplung. Der Impulsoperator  $\mathbf{J}_i$  wurde hier durch  $|\langle J_z \rangle| \sigma_i^z \hat{z}_i$  ersetzt, wobei  $\hat{z}_i$  die lokale Ising-Achse,  $\sigma_i^z$  die Pauli-Matrix und  $|\langle J_z \rangle| \approx 8$  für  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  und  $|\langle J_z \rangle| \approx 15/2$  für  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ist. Da die dipolare Wechselwirkung numerisch exakt aus der bekannten magnetischen Struktur eines Ions bestimmt werden kann, ist der einzige freie Parameter des Modells die Austauschwechselwirkung  $J_{nn}$ .

Hertog *et al.* haben mit Hilfe einer Ewald Summations-Methode in Kombination mit Monte Carlo-Simulationen gezeigt, dass, abhängig vom Verhältnis von dipolarer zu Austauschwechselwirkung  $J_{nn}/D_{nn}$  und dessen Vorzeichen, dieses Modell einen Spineis-Grundzustand darstellt [49]. Die Frage nach der Vereinbarkeit des Modells mit der langreichweitigen Natur der dipolaren WW ist damit beantwortet. Abbildung 1.6 zeigt das Phasendiagramm des DSM. Für  $J_{nn}/D_{nn} < -0.91$  ergibt sich ein langreichweitig geordneter Néel-Zustand, bei dem alle Spins entweder in einen gegebenen Tetraeder hinein oder aus ihm heraus zeigen (engl. “all in/all out”, AIAO). Für  $J_{nn}/D_{nn} > -0.91$  zeigt sich Spineis-Verhalten. Die vertikale Achse zeigt die auf die dipolare Wechselwirkung normierte Übergangstemperatur [49]. Der Übergang unter Absenken der Temperatur in den geordneten Néel-Zustand ist dabei ein echter Phasenübergang, während der Übergang zum Spineis-Zustand einen





**Abbildung 1.6:** Monte Carlo-Simulation des dipolaren Spineis-Modells. Für  $J_{nn}/D_{nn} > -0.91$  zeigt sich Spineis-Verhalten. Die vertikale Achse zeigt die auf die dipolare Wechselwirkung normierte Übergangstemperatur [49].

Crossover darstellt.

Die klassischen Spineis-Systeme  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  und  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  befinden sich weit im Spineis-Regime dieses Phasendiagramms.  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  hingegen befindet sich im Bereich des geordneten Zustands ( $J_{nn}/D_{nn} \approx -1$ ), allerdings sehr nahe an der Grenze zum Spineis. Verfeinert man das obige Modell und schließt Quantenfluktuationen in die Betrachtung mit ein, so ergibt sich eine effektive ferromagnetische Kopplung der Spins, sodass  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  in das Spineis-Regime fällt.  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  könnte damit eine durch Quantenfluktuationen getriebene Variante der klassischen Spineis-Systeme, ein Quanten-Spineis (QSE), sein [50]. Dieser Sachverhalt ist in Abschnitt 5.2 ausführlich dargestellt.

Hertog *et al.* [49] betrachten in ihrer Theorie lokale dynamische Prozesse wie einzelne Spin-Flips. Diese Modell enthält, wie bereits mehrfach erwähnt, einen entarteten Grundzustand mit Restentropie. Die Ursache hierfür liegt in den großen Energiebarrieren zwischen den entarteten Grundzuständen, was ein “Erforschen” der entarteten Zustände und damit das Einstellen eines “wahren” Grundzustands verhindert.

Melko *et al.* haben das oben beschriebene dipolare Spineis-Modell mit einem neuartigen Schleifen-Algorithmus im Rahmen einer Monte Carlo-Simulation untersucht, was die dynamischen Eigenschaften des Systems bei tiefen Temperaturen besser beschreibt [40, 51]. Sie betrachten kollektive Spin-Flips entlang einer Schleife, die die Eisregeln nicht verletzen. Das System wechselt dabei von einem Spineis-Zustand zu einem anderen. Die Berechnungen zeigen, dass das System bei sehr tiefen Temperaturen (einige hundert milli-Kelvin) tatsächlich einen ausgezeichneten geordneten Grundzustand erreicht und die Entartung

damit aufgehoben wird. Dies geschieht über einen Phasenübergang erster Ordnung. Experimentell konnte ein solcher Phasenübergang bisher jedoch in keinem der Spineis-Systeme nachgewiesen werden.

### 1.3.4 Spineis: Plateaus und magnetische Monopole

Seltene Erden wie Dy, Ho und Tb besitzen ein großes magnetisches Moment. Selbst moderate äußere Magnetfelder können daher, abhängig von der Richtung des Feldes bezüglich der Kristallrichtungen, dramatische Effekte hervorrufen. In Spineis-Systemen beinhaltet dies eine Vielzahl möglicher Phasenübergänge und Crossover, beispielsweise zu langreichweitiger magnetischer Ordnung, topologische Kasteleyn-Übergänge und Plateaus in der Magnetisierung.

Die Pyrochlor-Struktur kann als alternierende Schichten von einfachen Dreiecks- und Kagomé-Gittern betrachtet werden. Wird ein Magnetfeld entlang der globalen [111]-Richtung im Spineis Zustand angelegt, so beobachtet man ein Plateau in der Magnetisierung als Funktion des angelegten magnetischen Feldes. Da das Feld entlang der Ising-Achse des Dreieckgitters ausgerichtet ist, ordnen sich dessen Spins parallel dazu. Das ganze System befindet sich innerhalb des Plateaus in einem Zustand, der die Eisregeln erfüllt, allerdings mit reduzierter Restentropie. Dieser Zustand wird als Kagomé-Eis bezeichnet. Kürzlich wurde das Kagomé-Eis als kritischer Zustand interpretiert, wobei eine Abweichung der Feldrichtung von der [111]-Richtung bei einem kritischen Winkel einen topologischen Kasteleyn-Phasenübergang induziert [52].

Wie bereits erwähnt, ist die Magnetisierung des Kagomé-Eises feldunabhängig. Ab einem kritischen Feld  $B_c$  steigt die Magnetisierung wieder an und sättigt [53]. Die magnetischen Momente des gesättigten Zustands bilden dabei “eines rein/drei raus” (engl. “one in/three out”, OITO) bzw. “drei rein/eines raus”-Zustand (engl. “three in/one out”, TIOO). Aktuelle Arbeiten interpretieren den flüssig-gas ähnlichen Übergang vom Kagomé-Eis zum gesättigten Zustand als eine Kondensation magnetischer Monopole [54]. Magnetische Monopole haben in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit erfahren, da sie offensichtlich als elementare Anregungen des Spineis-Zustand existieren.

1931 zeigte Paul Dirac, dass sich aus der Existenz von Monopolen die Quantisierung der Ladungen ableiten lässt. Während elektrische Monopole in der Natur beobachtet werden können, blieb die Suche nach magnetischen Monopolen bisher erfolglos. 2008 sagten Castelnovo, Moessner und Sondhi die Existenz von Spin-Flip Anregungen in Spineis-Systemen voraus, die theoretisch als magnetische Monopole mit einem coulombartigen Potential ( $\propto 1/r$ ) beschrieben werden können [54]. Dabei entsteht ein Paar von Monopolen, die auf benachbarten Gitterplätzen sitzen, aber auch weit voneinander entfernt sein können. Beide Monopole sind durch eine Kette umgeklappter Spins verbunden, die analog zum klassischen Monopol als Dirac-String bezeichnet wird.

Elementare Monopole, wie von Dirac beschrieben, sind jedoch sehr verschieden von diesen

Anregungen des Spineis-Zustands. Zum einen sind diese Anregungen nur Quellen des H-Feldes. Die Flussdichte  $B$  bleibt hingegen quellenfrei und damit die Maxwell'sche Relation  $\text{div}\vec{B} = 0$  erfüllt. Zum anderen sind Dirac-Strings des ursprünglichen Problems mathematische Konstrukte und experimentell nicht beobachtbar. Die Strings in Spineis-Systemen hingegen können tatsächlich beobachtet werden. Mehrere Neutronenstreuexperimente an den Spineis-Systemen  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  und  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  liefern Hinweise, dass die postulierten Monopole tatsächlich existieren [55, 56].

## 1.4 Magnetisierung bei milli-Kelvin Temperaturen

Eine Vielzahl experimenteller Techniken steht heutzutage zur Charakterisierung magnetischer Eigenschaften verschiedenster Materialsysteme zur Verfügung. In herkömmlichen Laboratorien werden zahlreiche, oftmals standardisierte, Techniken zur Bestimmung thermodynamischer Größen wie Widerstand, Suszeptibilität, spezifischer Wärme und Magnetisierung als Funktion von magnetischen Feldern bis 20 Tesla und Temperaturen bis hinunter zu mikro-Kelvin eingesetzt. Hier werden Volumeneigenschaften einer Probe bestimmt, d.h. bei der Messung wird über deren gesamtes Volumen gemittelt.

Neben den laborbasierten Methoden bieten Großforschungsanlagen, wie die Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) mit Neutronen, Sonden zur Bestimmung magnetischer Strukturen und dynamischer Prozesse. Myon-Spinrotation ( $\mu\text{SR}$ ) bietet eine Sonde, mit der dynamische Prozesse erforscht werden können. Die beiden Methoden sind dabei großteils komplementär, da sie dynamische Prozesse auf verschiedenen Zeitskalen erfassen.

Die DC-Magnetisierung ist die vielleicht wichtigste thermodynamische Volumeneigenschaft von Festkörpern<sup>4</sup>. Sie bietet nicht nur Informationen über ferromagnetische Systeme, sondern auch über Systeme mit komplexen magnetischen Konfigurationen, wie es beispielsweise bei Frustration und chiralen Wechselwirkungen der Fall ist. Auch bei der Charakterisierung von Spingläsern und amorphen Magneten sind Magnetisierungsmessungen unverzichtbar. Aber auch in nicht-magnetischen Systemen kommt der Magnetisierung häufig eine entscheidende Rolle zu, beispielsweise in Supraleitern, in denen unterhalb der kritischen Temperatur der magnetische Fluss aus der Probe verdrängt wird (Meissner-Ochsenfeld Effekt). Generell ist die Magnetisierung aber nicht nur in Volumensystemen von großer Bedeutung, sondern auch im Fall dünner Schichten und Nanostrukturen.

Eine Vielzahl kommerzieller Systeme zur Messung der DC-Magnetisierung bei hohen Magnetfeldern und Temperaturen bis 1.5 K sind aktuell verfügbar. Im Gegensatz dazu gibt es nur sehr wenige Methoden, die bei milli-Kelvin Temperaturen, d.h. in einem Entmischungskryostaten, eingesetzt werden können. Dies liegt zweifellos an den hohen techni-

---

<sup>4</sup>Der hier verwendete Begriff der Magnetisierung sollte nicht mit der Torque-Magnetisierung verwechselt werden, die ein Maß für die Kopplung spontaner Magnetisierungskomponenten senkrecht zum angelegten Feld an das Kristallgitter ist.

schen Anforderungen an einen solchen Messaufbau. Beispielsweise ist perfekte mechanische Stabilität eine Grundvoraussetzung, da wegen der geringen Kühlleistung eines Entmischungskryostaten bei wenigen milli-Kelvin kleinste mechanische Bewegungen Heizeffekte hervorrufen können. Die geringe Kühlleistung erfordert auch die strikte Vermeidung jeglicher Wärmelecks, was die größte Einschränkung bei der Entwicklung eines entsprechenden Messaufbaus darstellt.

Induktionstechniken gelten seit langem als die zuverlässigste, einfachste und schnellste Methode zur Messung magnetischer Momente. Detektionsspulen und eine magnetische Probe werden dabei in einer harmonischen Bewegung relativ zueinander bewegt, wobei das Dipolfeld der Probe eine Änderung des magnetischen Flusses durch die Spulenflächen erzeugt und damit Spannung in den Detektionsspulen induziert. Diese ist direkt proportional zum magnetischen Moment der Probe. Prinzipiell existieren zwei Realisierungen dieses Prinzips. Im Proben-Vibrationsmagnetometer (engl. “vibrating sample magnetometer”, VSM) befinden sich die Detektionsspulen in Ruhe und die Probe vibriert, während im Spulen-Vibrationsmagnetometer (engl. “vibrating coil magnetometer”, VCM) die Probe fest ist und die Spulen oszillieren.

Im Jahre 1959 entwickelte Foner das erste VSM [57], das mittlerweile als nahezu ideales System für die Messung der DC-Magnetisierung bei hohen Magnetfeldern, hohen Drücken und Temperaturen bis 1.5 K etabliert ist. Es stellt sich jedoch heraus, dass die mechanische Bewegung der Probe die tiefste erreichbare Temperatur stark limitiert. Standardmäßig werden 1.5 K erreicht. Desweiteren begrenzt die Probenbewegung die erreichbare Auflösung<sup>5</sup> und kann die Eigenschaften fragiler magnetischer Systeme, wie beispielsweise Spingläser und Supraleiter, empfindlich beeinflussen.

Mitte der fünfziger Jahre des letzten Jahrhunderts wurden Untersuchungen an ferromagnetischen Systemen mit Hilfe der VCM-Methode durchgeführt [58]. Dabei war das große Untergrundsignal aufgrund von Inhomogenitäten im Magnetfeld und magnetische Einflüsse des umgebenden Aufbaus der einzige limitierende Faktor. Trotzdem konnte kürzlich mit einer Kombination aus VCM und SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) bei Temperaturen bis 4.2 K in sehr kleinen magnetischen Feldern eine Auflösung von  $10^{-10}$  emu erreicht werden [59]. In den 1960er Jahren wurde aufgrund der Möglichkeit, die Probe hervorragend thermisch ankern zu können, das VCM bereits für Messungen unterhalb 1.5 K eingesetzt [60, 61]. Die größte Herausforderung lag hierbei im Design des Vibrationsantriebs. Herkömmliche Antriebe, die bei Raumtemperatur betrieben werden, stellen für den Einsatz unterhalb von 1.5 K ein Wärmeleck dar und limitieren die tiefste erreichbare Temperatur auf einige hundert milli-Kelvin. Einige wenige Versuche mit Tieftemperaturantrieben wurden berichtet, bei denen piezoelektrische Kristalle die Vibration erzeugten [61]. Diese Kristalle zeigten allerdings Nachteile bezüglich Stabilität und Amplitude der Vibration. Heutzutage werden VCMs meist zu industriellen Zwecken eingesetzt, beispielsweise in der Qualitätskontrolle bei der Herstellung von Relais [62].

Magnetisierungsmessungen bei sehr tiefen Temperaturen werden meist mit SQUIDs durch-

---

<sup>5</sup>Mit VSMs können trotzdem sehr hohe Auflösungen von bis zu  $10^{-6}$  emu erreicht werden.

geführt. Da diese aber extrem empfindlich sowohl auf Änderungen des angelegten Magnetfelds sowie auf kleinste mechanische Bewegungen sind, werden SQUIDs meist bei Messungen als Funktion der Temperatur bei sehr kleinen angelegten Feldern bis einige zehn milli-Tesla eingesetzt (z.B. [63]). Eine weitere Methode zur Messung der Magnetisierung bei milli-Kelvin Temperaturen ist die Kombination der VSM-Technik mit einem Entmischungskryostaten, wobei hier sowohl Kryostat als auch Probe vibrieren [64]. Diese Methode ist jedoch bezüglich tiefsten Temperaturen durch Heizeffekte und die mechanische Bewegung des gesamten Systems stark limitiert. In Japan wurde das VSM in Kombination mit einem  $^3\text{He}$ -System eingesetzt. Die tiefste erreichbare Temperatur lag hier bei 400 mK [65].

Zur Messung der DC-Magnetisierung in Entmischungskryostaten werden weiterhin Faraday-Magnetometer entwickelt. Bei dieser Methode befindet sich die Probe innerhalb eines magnetischen Feldgradienten, wobei die auf die Probe wirkende Kraft kapazitiv oder durch optische Methoden gemessen wird. Aus der Kraft lässt sich die Magnetisierung berechnen. Faraday-Magnetometer besitzen allerdings den Nachteil, dass parasitäre Kraftkomponenten und mechanische Instabilitäten auftreten können [66, 67].

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und in Kombination mit einem Entmischungskryostaten eingesetzte VCM vermeidet alle oben genannten Nachteile und Probleme vorheriger VCMs und anderer DC-Magnetisierungsmessmethoden bei tiefsten Temperaturen. Es zeigt sich als effiziente, zuverlässige und leicht bedienbare Methode zur Bestimmung der DC-Magnetisierung bei Temperaturen bis aktuell 35 mK und Feldern bis 5 T.



# Kapitel 2

## Experimentelle Methoden

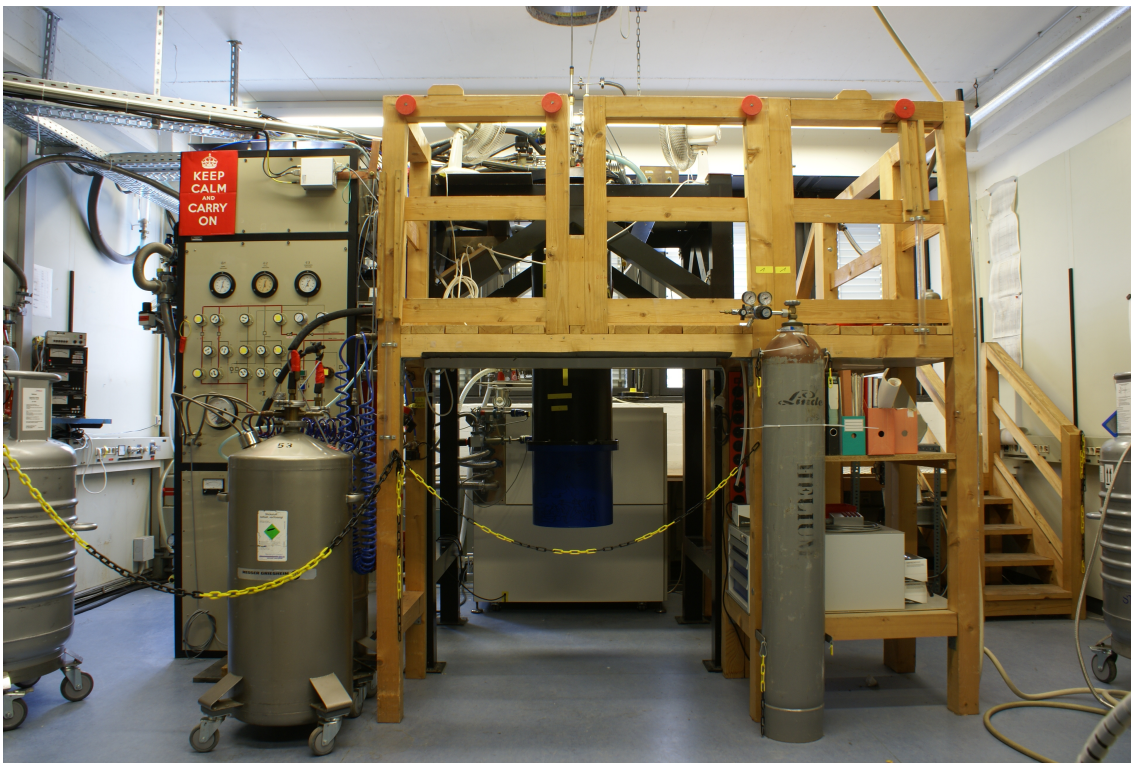
Ein wesentlicher Teil dieser Doktorarbeit bestand in der Renovierung und dem Umbau eines Oxford Instruments TL-400 Entmischungskryostaten sowie der Entwicklung eines Spulen-Vibrationsmagnetometers für milli-Kelvin Temperaturen. Im Folgenden werden diese Arbeiten ausführlich beschrieben. Das Kapitel beginnt im Abschnitt 2.1 mit einer Einführung in Entmischungskryostaten und den Details des TL-400. In Abschnitt 2.2 wird die Entwicklung des Spulen-Vibrationsmagnetometers beschrieben [68]. Das Kapitel schließt mit einer kurzen Beschreibung weiterer im Rahmen dieser Doktorarbeit eingesetzter experimenteller Methoden.

### 2.1 Entmischungskryostat

Im Jahre 1951 erkannte London, dass eine Mischung der beiden Isotope  $^3\text{He}$  und  $^4\text{He}$  unter geeigneten Bedingungen zu einer effektiven Kühlung führt, die selbst bis zum absoluten Temperaturnullpunkt funktioniert [69]. Bis dato war die einzige bekannte Methode zur Erzeugung von Temperaturen unterhalb von 1 K die adiabatische Entmagnetisierung. Diese hat allerdings den Nachteil, dass die Kühlung im single-shot Verfahren erfolgt, d.h. nach dem Erreichen der tiefsten Temperatur wärmt sich das System langsam auf. Entmischungskühlung hat im Gegensatz dazu nicht nur den Vorteil, dass der Kühlprozess kontinuierlich ist, sondern auch, dass er unempfindlich auf angelegte Magnetfelder ist. 1962 schlug London zusammen mit Clarke und Mendoza eine Möglichkeit zur technischen Umsetzung der Entmischungskühlung vor [70].

1965 entwickelten und bauten Das, De Bruyn Outbater und Taconis den ersten Entmischungskryostaten, der in der Lage war eine Temperatur von 220 mK konstant zu halten. 1966 erreichten Neganov, Borisov und Liburg mit einem verbesserten System bereits 25 mK. In den folgenden Jahren und Jahrzehnten wurde die Technik kontinuierlich verbessert [71]. Heute können mit Entmischungskryostaten standardmäßig Temperaturen bis 7 mK erzeugt werden, in speziell optimierten Systemen unter geeigneten Voraussetzungen sogar bis 2 mK.

Abbildung 2.1 zeigt den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Oxford TL-400 Entmischungskryostaten, der eine nominelle Kühlleistung von  $400 \mu\text{W}$  bei  $100 \text{ mK}$  besitzt und für Temperaturen bis  $5 \text{ mK}$  ausgelegt ist. Angeschafft im Jahre 1987 wurde das System 14 Jahre lang für NMR-ON Experimente (“nuclear magnetic resonance on oriented nuclei”) in der Arbeitsgruppe von Prof. Hagn verwendet. Während dieser Zeit wurden über 360 Probenwechsel durchgeführt, wobei sich das System als äußerst zuverlässig herausstellte. Nach Abschalten des Kryostaten im Jahr 2001 und weiteren fünf Jahren kompletten Stillstands wurde er schließlich von unserer Arbeitsgruppe übernommen und im Rahmen der vorliegenden Arbeit saniert, überarbeitet und weitreichend modifiziert.



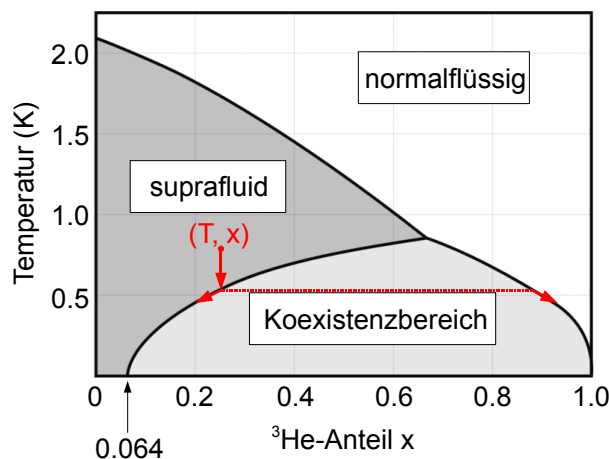
**Abbildung 2.1:** Entmischungskryostat TL-400 im Kellerlabor von E21. Links im Bild ist die Ventiltafel des Mischungskreislaufs zu sehen, in der Mitte befindet sich der Kryostat. Im Hintergrund ist die schalldichte, wassergekühlte Box zu sehen, in der sich die vier zum Betrieb des Mischers nötigen Pumpen befinden. Dies sind die Vorpumpen des inneren und äußeren Isolations-Vakuums, die Pumpe des  $1 \text{ K}$ -Pots und die  $^3\text{He}$ -Pumpe des Mischungskreislaufs. Das Holzgestell im Vordergrund dient dem besseren Zugang zum oberen Teil des Kryostaten. Oberhalb des Kryokopfes befindet sich ein Loch in der Decke des Labors, durch das der  $2 \text{ m}$  lange Transferstab für Probenwechsel vom darüberliegenden Raum aus in den Kryostaten eingeführt werden kann.



## 2.1.1 Grundlagen der Funktionsweise

### 2.1.1.1 $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ Mischungen

Abbildung 2.2 zeigt das Phasendiagramm einer Mischung aus flüssigem  $^3\text{He}$  und  $^4\text{He}$  als Funktion der  $^3\text{He}$ -Konzentration  $x = n_3/(n_3 + n_4)$ . Ein trikritischer Punkt befindet sich bei  $T = 0.86\text{ K}$ . Oberhalb der Koexistenzlinie befindet sich links der Lambda-Linie ein supraflüssiger und rechts davon ein normalflüssiger Bereich. Wird nun ausgehend von ei-



**Abbildung 2.2:** Phasendiagramm einer Mischung aus flüssigem  $^3\text{He}$  und  $^4\text{He}$ . Wird ausgehend vom Punkt  $(T, x)$  die Temperatur erniedrigt, so folgen die Konzentrationen  $x_v$  und  $x_k$  der Koexistenzlinie. Im Limes  $T \rightarrow 0$  geht die Konzentration an  $^3\text{He}$  in der verdünnten Phase gegen einen konstanten Wert  $x_v(T = 0) = 0.064$ . Die konzentrierte Phase hingegen besteht ausschließlich aus  $^3\text{He}$ , d.h.  $x_k(T = 0) = 1$ .

nem beliebigen Punkt  $(T, x)$  oberhalb der Koexistenzlinie die Temperatur abgesenkt, so spaltet sich die Mischung bei Erreichen der Koexistenzlinie in zwei getrennte Phasen auf: Eine  $^3\text{He}$ -reiche (konzentrierte) und eine  $^3\text{He}$ -arme (verdünnte) Phase. Die Phasen werden im Folgenden mit  $k$  (konzentriert) und  $v$  (verdünnt) indiziert. Da die konzentrierte Phase leichter ist als die verdünnte, schwimmt sie oben auf. Die jeweiligen Konzentrationen an  $^3\text{He}$  werden im Folgenden mit  $x_k$  und  $x_v$  bezeichnet. Verringert man die Temperatur nun weiter, so folgen die Punkte  $(T, x_v)$  und  $(T, x_k)$  der beiden Phasen der Koexistenzlinie. Für die konzentrierte Phase geht der  $^3\text{He}$ -Anteil für  $T \rightarrow 0$  gegen 1. Anders hingegen ist die Situation in der verdünnten Phase. Hier geht die Konzentration an  $^3\text{He}$  für  $T \rightarrow 0$  gegen einen konstanten Wert von  $x_v = 0.064$ . Dies mag auf den ersten Blick überraschend erscheinen, da es offensichtlich das 3. Gesetz der Thermodynamik verletzt, das, auch im Falle einer Mischung, Entropie  $S = 0$  bei  $T = 0$  fordert.

Der Grund der endlichen Löslichkeit liegt in den unterschiedlichen Eigenschaften der beiden He-Isotope begründet.  $^4\text{He}$  ist mit Spin  $S = 0$  ein Boson und gehorcht der Bose-Einstein-Statistik, während  $^3\text{He}$  Spin  $S = 1/2$  besitzt und daher als Fermion der Fermi-

Dirac-Statistik folgt. Das suprafluide  $^4\text{He}$  befindet sich bei hinreichend tiefen Temperaturen, d.h. unterhalb einiger hundert milli-Kelvin, in seinem quantenmechanischen Grundzustand und kann als thermisch und hydrodynamisch inert betrachtet werden. Das  $^3\text{He}$  der konzentrierten Phase bildet dagegen eine normale Fermi-Flüssigkeit. Das  $^3\text{He}$  der verdünnten Phase kann als Fermi-Gas betrachtet werden, dessen Druck dem osmotischen Druck des  $^3\text{He}$  in der verdünnten Phase entspricht. Damit ergibt sich ein System aus  $^3\text{He}$ -Quasiteilchen mit erhöhter Masse  $m^*$ . Im Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale des  $^3\text{He}$  in beiden Phase gleich, d.h.  $\mu_k(T, x_k) = \mu_v(T, x_v)$ .

Im Folgenden wird nun die Situation am absoluten Temperaturnullpunkt betrachtet. Die Energie, die nötig ist um ein einzelnes  $^3\text{He}$ -Atom aus der konzentrierten Phase zu entfernen, ist durch die latente Wärme  $L_3/N_A = -\mu_k/N_A$  gegeben, wobei  $N_A$  die Avogadrokonstante ist. Die Energie, die hingegen notwendig ist um der verdünnten Phase ein  $^3\text{He}$ -Atom hinzuzufügen, ist zum einen von der freiwerdenden Bindungsenergie  $\epsilon_v(x_v)$  eines einzelnen Atoms und zum anderen durch die Energie bestimmt, die es kostet einen unbesetzten Zustand des Fermi-Gases zu bevölkern. Letztere ist durch die Fermi-Energie  $k_B T_F(x_v)$  gegeben, wobei  $T_F(x_v)$  die Fermi-Temperatur ist. Damit gilt für das chemische Potential pro Atom in der verdünnten Phase

$$\mu_v(x_v)/N_A = -\epsilon_v(x_v) + k_B T_F(x_v). \quad (2.1)$$

Im Gleichgewicht bei  $T = 0$  und  $x_v$  muss daher gelten

$$L_3/N_A = \epsilon_3(x_v) - k_B T_F(x_v). \quad (2.2)$$

Aus dieser Gleichung kann  $x_v$  bestimmt werden. Man erhält  $x_v(T = 0) = 0.064$  und damit eine endliche Löslichkeit. Diese stellt damit eine direkte Konsequenz der fermionischen Eigenschaften von  $^3\text{He}$  dar. Folglich ist die endliche Löslichkeit auch nicht im Widerspruch zum dritten Gesetz der Thermodynamik, da bei  $T = 0$  nur der Grundzustand besetzt ist und damit für die Entropie  $S = k_B \ln(1) = 0$  gilt [71].

### 2.1.1.2 Prinzip der Kühlung

Wird das Gleichgewicht zwischen beiden Phasen durch Entfernen von  $^3\text{He}$ -Atomen aus der verdünnten Phase gestört, so wird eine Diffusion von  $^3\text{He}$  aus der konzentrierten Phase über die Phasengrenze hinweg in die verdünnte Phase zur Wiederherstellung des Gleichgewichts verursacht. Kühlung resultiert aus der Tatsache, dass die Enthalpie von  $^3\text{He}$  in beiden Phasen unterschiedlich ist. Die Enthalpie als Funktion der Temperatur ist gegeben durch

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_3(T) dT, \quad (2.3)$$

wobei  $H(0)$  die Enthalpie für  $T = 0$  ist. In der konzentrierten Phase ergibt sich mit Hilfe der experimentell bestimmten spezifischen Wärme für  $T < 40$  mK

$$H_k(T) = H_k(0) + 12 T^2 \text{ J/mol K}^2. \quad (2.4)$$

In der verdünnten Phase berechnet sich die Enthalpie zu

$$H_v(T) = H_v(0) + 96 T^2 \text{ J/mol K}^2. \quad (2.5)$$

Aus dem Vergleich beider Enthalpien ist zu sehen, dass beim Übertritt eines  $^3\text{He}$ -Atoms aus der konzentrierten in die verdünnte Phase  $\Delta H < 0$  gilt und damit dem System Wärme entzogen wird, d.h., dass es effektiv zu einer Kühlung kommt.

In einem Entmischungskryostaten wird nun durch kontinuierliches Abpumpen von  $^3\text{He}$  aus der verdünnten Phase und anschließender Rückführung zur konzentrierten Phase ein kontinuierlicher Kühlprozess erzeugt. Die Kühlleistung eines solchen Systems ist proportional zum Teilchenstrom des  $^3\text{He}$  über die Phasengrenze und zur Differenz der Enthalpien  $\Delta H$  in beiden Phasen:

$$\dot{Q} = \dot{n}\Delta H. \quad (2.6)$$

Dieser Prozess ist analog zur klassischen Verdampfung einer Flüssigkeit ins Vakuum. Die Enthalpie von  $^3\text{He}$  in der verdünnten Phase kann folglich auch als  $H_v(0) + T\Delta S$  aufgefasst werden, wobei  $T\Delta S = \Delta Q$  die zur Verdampfung nötige Energie darstellt.

## 2.1.2 Technische Umsetzung

Abbildung 2.3 zeigt schematisch die Funktionsweise eines Entmischungskryostaten. In Abb. 2.4 ist die nach diesem Prinzip aufgebaute Mischeinheit des TL-400 dargestellt. Die Phasengrenze befindet sich in der Mischkammer. Durch kontinuierliches Abpumpen von gasförmigem  $^3\text{He}$  aus der verdünnten Phase in der Destille wird eine effektive Kühlung, wie in Abschnitt 2.1.1.2 beschrieben, erreicht. Als  $^3\text{He}$ -Pumpe dient eine ölfreie Adixen ACP40, wobei bei Bedarf eine Edwards 9B3K Öldiffusionspumpe (‘‘Booster’’) zugeschaltet werden kann. Aktuell können im Betrieb mit der Vorpumpe 47 mK, mit Zuschaltung des Boosters 37 mK erreicht werden. Auf die möglichen Gründe für das Nichterreichen der Basistemperatur von 5 mK wird am Ende dieses Abschnitts näher eingegangen.

Das abgepumpte, gasförmige  $^3\text{He}$  wird vor seiner Rückführung in die konzentrierte Phase in zwei Stufen von Unreinheiten befreit, zuerst in einer mit Aktivkohle gefüllten Stickstoff-Kühlfalle bei 77 K und danach in einer Helium-Kühlfalle bei 4.2 K. Anschließend wird das Gas in einer dünnen Kapillare, dem Kondensator, durch den 1 K-Pot geleitet wo es wieder verflüssigt wird. Eine Impedanz sorgt für den für die Verflüssigung nötigen Druck. Der Fluss durch den Kondensator beträgt typischerweise 200  $\mu\text{mol/s}$  bei 47 mK ohne Boosterbetrieb. Mit Zuschaltung des Boosters erhöht sich der Fluss auf etwa 300  $\mu\text{mol/s}$ . Diese Werte beziehen sich auf den Betrieb ohne Destillenheizung.

In drei darauffolgenden Wärmetauschern wird das flüssige  $^3\text{He}$  weiter abgekühlt. Im ersten, dem Destillen-Wärmetauscher, erreicht die Temperatur 0.6 K. In den nächsten beiden Stufen, einem Gegenstrom-Wärmetauscher und einem mit Silberpulver gefüllten Stufen-Wärmetauscher, wird die Temperatur des  $^3\text{He}$  im Idealfall auf etwa 0.05 K abgesenkt bevor es schließlich zurück in die konzentrierte Phase in der Mischkammer gelangt. Durch fortlaufendes Pumpen an der Destille wird ein kontinuierlicher Strom von  $^3\text{He}$  über

die Phasengrenze und damit ein kontinuierlicher Kühlungsprozess aufrecht erhalten. Das gasförmige Helium im Kreislauf besteht fast ausschließlich aus  $^3\text{He}$ , da dessen Dampfdruck in der Destille um den Faktor 1000 höher ist als der von  $^4\text{He}$ .

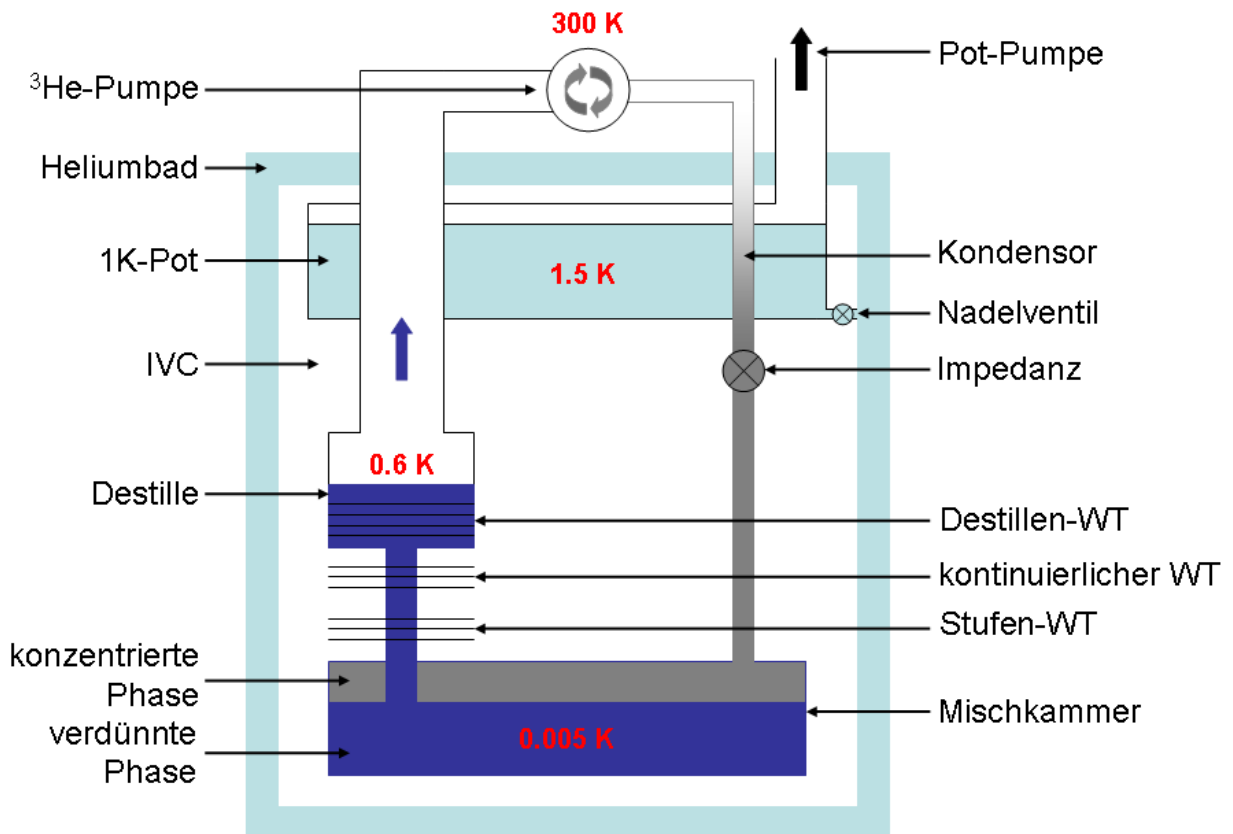
Die Probenposition befindet sich 310 mm unterhalb der Mischkammer am unteren Ende des sogenannten Tails (Abb. 2.4). Das Tail ist ein vergoldeter Zylinder aus Kupfer, der fest mit der Mischkammer verschraubt ist. Am unteren Ende des Tails befindet sich eine Vorrichtung zur Aufnahme des Probenhalters ("Kühlfinger"), der im kalten Zustand direkt vom Kryokopf bei Raumtemperatur nach einem Vorkühlprozess auf die Mischkammer bzw. das untere Ende des Tails geladen wird.

In den Jahren zwischen der ersten Inbetriebnahme des Entmischers 1987 bis zu seinem Abschalten im Jahre 2001 wurde das System fast ausschließlich bei der Basistemperatur von 5 mK betrieben. Die Kühlleistung des Systems betrug dabei  $400 \mu\text{W}$  bei 100 mK. Dass 5 mK aktuell nicht erreicht werden, liegt zum einen in möglichen Wärmelecks und zum anderen in einer reduzierten Kühlleistung von  $200 \mu\text{W}$  begründet, die vor kurzem aus der Heizerleistung bei 100 mK bestimmt wurde.

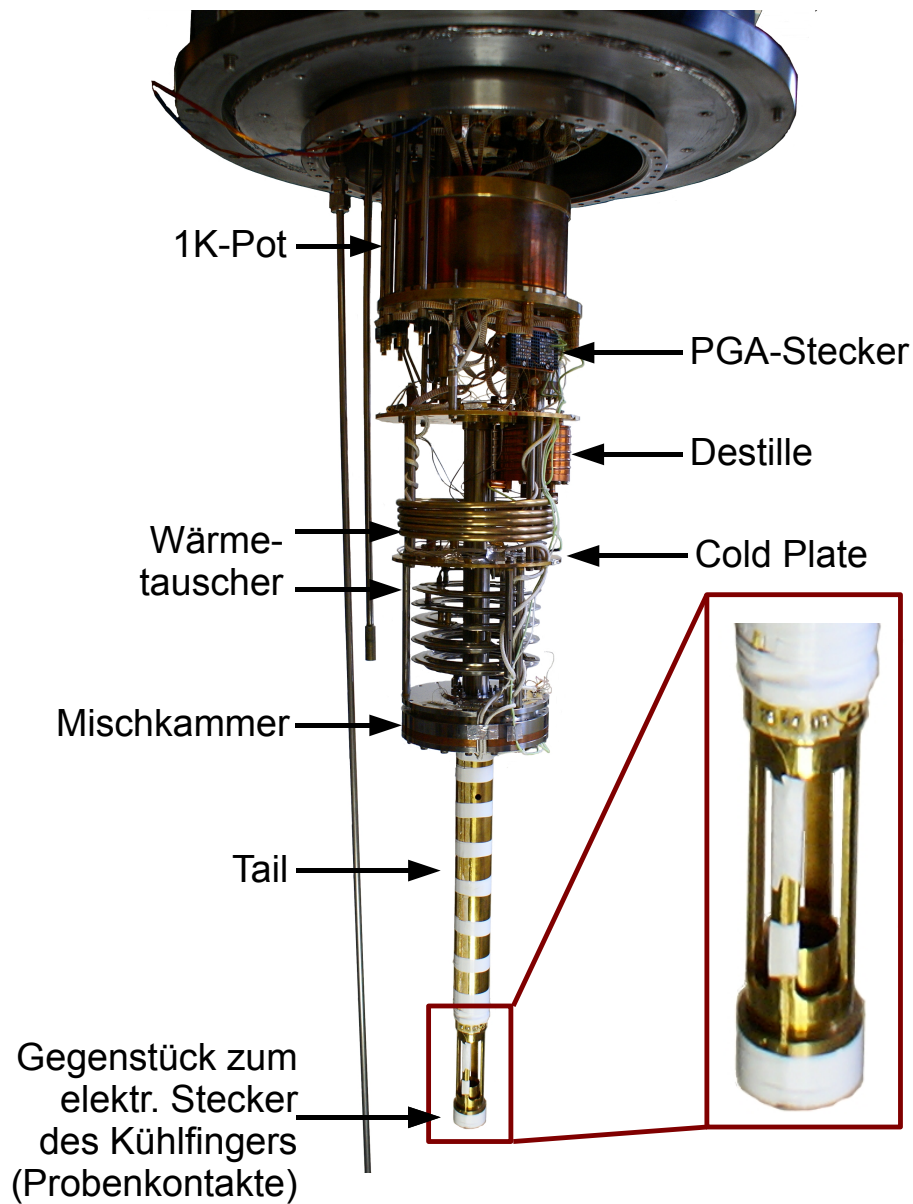
Zur Erhöhung des  $^3\text{He}$ -Flusses und damit der Kühlleistung wird die Destille lokal geheizt. Ein Anschalten der Destillenheizung führt gegenwärtig zu einem sofortigen Temperaturanstieg an der Mischkammer. Damit scheint ein direkter thermischer Kontakt zwischen Destille und Mischkammer zu bestehen, zum Beispiel verursacht durch die neu installierte elektrische Verdrahtung der Heizer (siehe Abschn. 2.1.3.5).

Ein Abweichen vom idealen Mischungsverhältnis kann ebenfalls eine der Ursachen der verminderten Kühlleistung sein. Bei Inbetriebnahme bestand die Mischung aus 22 Litern  $^3\text{He}$  und 137.5 Litern  $^4\text{He}$ , was einem Mischungsverhältnis von 1:6 entsprach. Das gesamte Volumen von 159.5 Litern entsprach dabei einem Gasdruck von 760 mbar in den beiden Vorratsbehältern ("Dumps"). Im Laufe der Betriebszeit gingen bis zum Jahre 2001 etwa 20 mbar, d.h. ca. 3%, verloren. Da im Betrieb hauptsächlich gasförmiges  $^3\text{He}$  zirkuliert, kann davon ausgegangen werden, dass diese Verluste hauptsächlich das  $^3\text{He}$  betreffen. Eine weitere Ursache für die verminderte Kühlleistung kann der Ersatz der alten  $^3\text{He}$ -Pumpe durch eine Pumpe mit geringerer Pumpleistung sein (Details der Pumpen siehe Abschn. 2.1.3).

Der Entmischungskryostat kann in zwei Modi betrieben werden: Im Standardbetrieb wie oben beschrieben bei Temperaturen von 37 mK bis 1.5 K und im Hochtemperaturmodus bei Temperaturen von 700 mK bis 6 K. Im Hochtemperaturmodus sind nur etwa 5% der Mischung einkondensiert und zirkulieren.



**Abbildung 2.3:** Schematischer Aufbau eines Entmischungskryostaten: Die Phasengrenze befindet sich in der Mischkammer. Durch kontinuierliches Abpumpen von gasförmigem  $^3\text{He}$  aus der Destille wird das chemische Gleichgewicht zwischen beiden Phasen gestört. Um den Verlust an  $^3\text{He}$  auszugleichen und das Gleichgewicht wiederherzustellen diffundiert  $^3\text{He}$  aus der konzentrierten Phase über die Phasengrenze hinweg in die verdünnte Phase. Dieser Diffusionsprozess führt zur Kühlung des Systems. Das abgepumpte  $^3\text{He}$  wird vor der Rückführung in die konzentrierte Phase von Unreinheiten befreit. Anschließend wird das Gas in einer dünnen Kapillare, dem Kondensator, durch den 1 K-Pot geleitet, wo es wieder verflüssigt wird. Nach weiterem Vorkühlen in drei Wärmetauschern wird das flüssige  $^3\text{He}$  schließlich zurück in die Mischkammer geleitet und kann erneut über die Phasengrenze diffundieren.



**Abbildung 2.4:** Mischeinheit des TL-400: Oben befindet sich der 1 K-Pot, an dessen Unterseite sich die Schnittstelle der elektrischen Verdrahtung (PGA-Stecker) befindet. Darunter ist die Destille mit dem Destillen-Wärmetauscher. Unterhalb davon finden sich Gegenstrom- und Stufen-Wärmetauscher mit der Cold Plate zwischen beiden. Die ringförmige Mischkammer ist an drei stabilen Streben aufgehängt. Ein vergoldeter Kupferzylinder ("Tail") ist thermisch fest mit der Mischkammer verbunden und beherbergt in seinem unteren Ende den Mechanismus zur Aufnahme des Probenhalters inklusive von zwölf elektrischen Kontakten (vergrößerter Ausschnitt).

## 2.1.3 Modifikationen

### 2.1.3.1 Ursprüngliches Setup

1987 wurde der TL-400 Entmischungskryostat vom Institut E12 unter der Leitung von Prof. E. Hagn angeschafft, um magnetische Kernresonanz-Messungen an orientierten Kernen (“nuclear magnetic resonance on oriented nuclei”, NMR-ON) durchzuführen. Bei dieser Methode wird die Kernresonanz über Änderungen in der Winkelverteilung der  $\gamma$ -Strahlung radioaktiver Kerne, die sich in einer metallischen Probe befinden, detektiert. NMR-ON ist eine gängige Methode zur Messung nuklearer Spin-Gitter Relaxationsprozesse in ferromagnetischen Metallen (siehe z.B. [72]).

Die im Rahmen der NMR-ON an den Entmischungskryostaten gestellten Anforderungen unterscheiden sich dabei signifikant von den Anforderungen der aktuellen Experimente mit korrelierten Elektronensystemen. Für den Zweck der NMR-ON Messungen waren am unteren Teil des Kryostaten auf Höhe der Probenposition Beryllium-Fenster angebracht, an denen vier Germanium-Detektoren platziert werden konnten um die Winkelverteilung der radioaktiven Strahlung der Proben zu bestimmen. Diese Detektoren wurden auch verwendet um die radioaktive Strahlung eines  $^{60}\text{Co}$  (hcp) Primärthermometers zu messen. Auf diese Weise wurde die Proben temperatur bestimmt. Nahezu alle NMR-ON Messungen wurden bei 5 mK durchgeführt, weshalb nur eine rudimentäre Temperatursteuerung existierte. Zur Erzeugung eines homogenen, horizontalen Magnetfeldes am Probenort von maximal 2 T diente ein supraleitendes Helmholtz-Spulenpaar.

Die Verdrahtung des Kryostaten war ebenfalls rudimentär, Thermometer wurden beispielsweise in einer einfachen Zweipunkt-Konfiguration ausgelesen. Da bei NMR-ON geschirmte Koaxialleitungen verwendet wurden, gab es insgesamt nur sieben Messleitungen. Vorkehrungen zur Vermeidung parasitärer Signale, wie verdrehte Pärchen, waren nicht vorhanden.

Um Widerstands-, Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen (VCM, Abschnitt 2.2) durchführen zu können musste der Entmischungskryostat großteils zerlegt und stark modifiziert werden. Nach den vierzehn Jahren Betriebszeit und anschließendem fünfjährigem Stillstand erforderte das System, wie auch das zugehörige Labor, eine aufwändige Renovierung.

### 2.1.3.2 Kryostat

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erläutert, war der untere Teil des Kryostaten mit vier speziellen Beryllium-Fenstern für Germanium-Detektoren ausgestattet. Da diese Konfiguration ohne Nutzen für die geplanten Experimente war, wurden der untere und mittlere Teil des Kryostaten mit Hilfe der Zentralwerkstatt des Physik-Departments durch neu konstruierte Komponenten ersetzt. Die Abmessungen dieser neuen Komponenten wurden so ausgelegt, dass ein vertikaler supraleitender Magnet und das Spulen-Vibrationsmagnetometer montiert werden konnten. Der obere Teil des Kryostaten wur-

de unverändert übernommen. Abbildung 2.5 zeigt schematisch den Kryostaten. Die unverändert übernommenen Teile sind hellgrau markiert, alle neuen Teile sind farbig gekennzeichnet.

Rot markiert ist der untere Teil der äußeren Vakuumkammer (“outer vacuum chamber”, OVC), gelb der untere Teil des Stickstoffschildes. Beides wurde aus 3 mm dickem Aluminiumblech gefertigt. Zwischen den Komponenten der OVC befindet sich jeweils eine Gummidichtung (O-Ring). Das Stickstoffschild ist mit der Unterseite des Stickstoffmantels verbunden und befindet sich dadurch mit diesem in thermischem Kontakt. Zur Minimierung von Strahlungswärme auf das Heliumbad wurden sowohl Mantel als auch Schild mit je zehn Lagen Superisolationsfolie versehen. Grün kennzeichnet das Heliumbad und blau die innere Vakuumkammer (“inner vacuum chamber”, IVC). Alle vier Komponenten bestehen aus 2 mm dickem Edelstahlblech. Zur Dichtung von Heliumbad und IVC wird Indiumdraht mit 1 mm Durchmesser verwendet. Dunkelgrau markiert ist der supraleitende Magnet, der eine Bohrung mit 60 mm Durchmesser besitzt. Heliumbad wie auch IVC wurden dabei auf die Größe des Magneten angepasst. Die IVC wurde zudem darauf ausgelegt das Spulen-Vibrationsmagnetometer aufnehmen zu können. Innerhalb der IVC befindet sich die in Abbildung 2.4 gezeigte Mischeinheit.

### 2.1.3.3 Mischungskreislauf

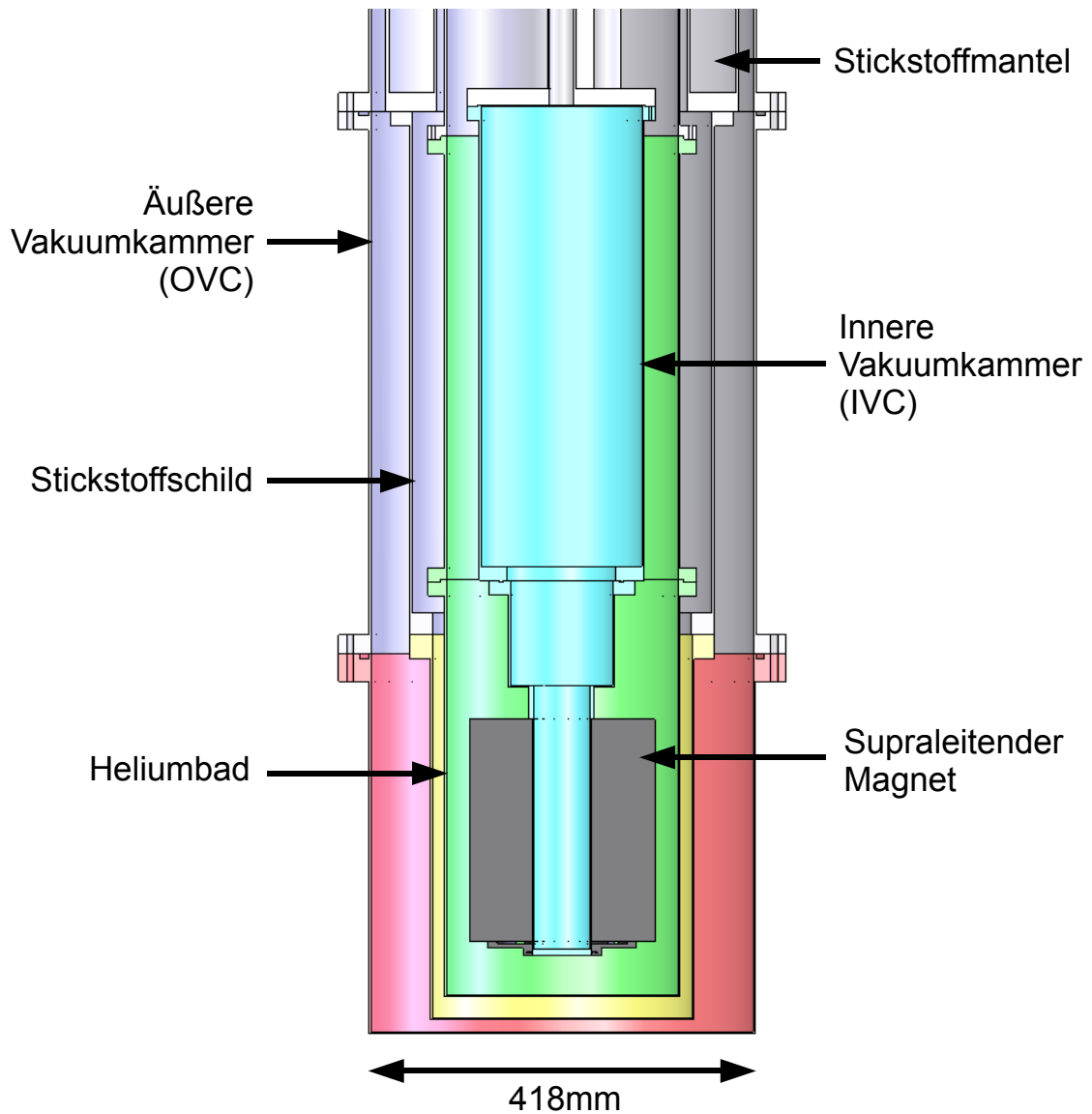
Die Ventiltafel des Mischungskreislaufes wurde mit zusätzlichen Leitungen und B-4BK Nupro-Ventilen ausgestattet. Insgesamt wurden zwei Erweiterungen geschaffen. Zum einen bietet sich nun die Möglichkeit, mit Hilfe der  $^3\text{He}$ -Pumpe die Mischungstanks komplett leer zu pumpen. Zum anderen sind rückwärtige Flusstests durch den Kondensator möglich. Ein zusätzlicher Tank wurde auf der Rückseite des Entmischungskryostaten montiert. Im Normalbetrieb ist dieser abgesperrt und es werden nur die beiden vorderen Tanks mit je 96 l Volumen verwendet. Im dritten Tank kann beispielsweise überschüssige Mischung zwischengelagert werden.

Ursprünglich wurde als  $^3\text{He}$ -Pumpe eine Leybold-Hereaus D65B mit einer Saugleistung von  $65 \text{ m}^3/\text{h}$  verwendet. Diese wird standardmäßig von Oxford Instruments in Kombination mit Entmischungskryostaten betrieben. Wie sich herausstellt sind diese Pumpen fettgedichtet, was bei hohen Temperaturen im Labor zu Lecks führen kann. Obwohl die Pumpe zunächst von der Firma Infracore überholt wurde, war dies im vorliegenden System der Fall. Dadurch verstopfte der Kondensator nach kürzester Zeit im Betrieb und das System musste aufgewärmt werden. Die Pumpe wurde daraufhin durch eine trockenlaufende Adixen ACP40 ersetzt, die allerdings eine Saugleistung von  $35 \text{ m}^3/\text{h}$  besitzt.

Da der Entmischungskryostat für Messungen bei verschiedenen Temperaturen betrieben werden soll, wurde die dünne Bypass-Pumpleitung, die den Booster umgeht und einen Betrieb nur mit der Vorpumpe ermöglicht, durch eine Leitung größeren Durchmessers ersetzt.

Wie bereits erwähnt, werden zur Reinigung der Mischung Stickstoff-Kühlfallen mit Aktivkohle verwendet. Die originalen Kühlfallen waren bei Übernahme des Mischers stark mit





**Abbildung 2.5:** Aufbau des Kryostaten: Hellgrau markiert sind die unverändert übernommenen oberen Teile. Alle neu konstruierten und angefertigten Teile sind farbig gekennzeichnet. Rot zeigt den unteren Teil der äußeren Vakuumkammer (OVC) und gelb den unteren Teil des Stickstoffschilds. Grün zeigt das Heliumbad und blau die innere Vakuumkammer (IVC). Der untere Teil der inneren Vakuumkammer wurde so ausgelegt, dass sowohl ein supraleitender Magnet (dunkelgrau) als auch das VCM Platz finden. Das Heliumbad wurde auf die Größe des Magneten angepasst. Zur Minimierung von Strahlungswärme in das Heliumbad ist das Stickstoffschild mit zehn Lagen Superisulationsfolie umwickelt. Innerhalb der IVC befindet sich die in Abbildung 2.4 gezeigte Mischeinheit.

Öl verschmutzt, weshalb sie durch neu konstruierte Kühlfallen ersetzt wurden. Als Aktivkohle wird einfache Filterkohle für Aquarien verwendet.

#### 2.1.3.4 Supraleitender Magnet

Ein vertikaler, supraleitender 7 T-Magnet aus NbTi-Draht mit CuNi-Matrix wurde bei Cambridge Magnetic Refrigeration (CMR) gekauft<sup>1</sup>. Der Magnet besitzt einen Aussendurchmesser von 205 mm, eine Höhe von 240 mm und eine Bohrung von 60 mm. 260 mm oberhalb seines Zentrums befindet sich ein feldkompensierter Bereich, in dem sich der Vibrationsantrieb des VCM befindet. Die Kompensationsspulen befinden sich aufgrund der konstruktionsbedingten Höhenbeschränkung im Kryostaten dabei außen am Magneten und nicht, wie gewöhnlich, oben.

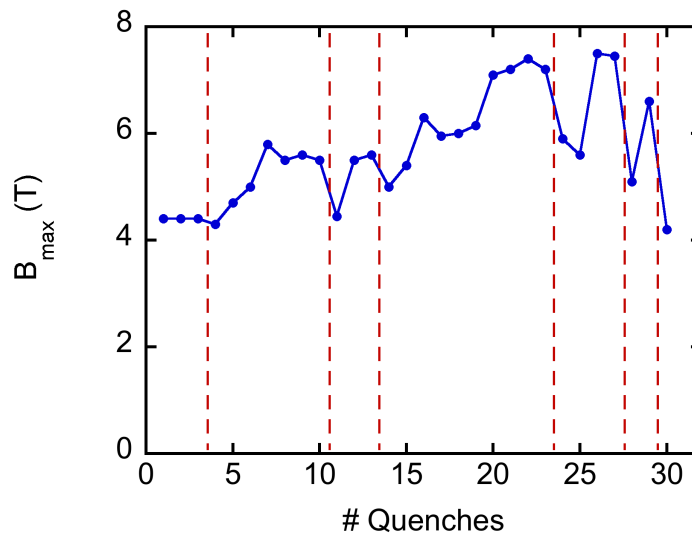
Neu gebaute supraleitende Magnete quenzen anfangs weit unterhalb ihres möglichen Maximalfeldes. Dies wird durch interne Verspannungen verursacht. Durch ein "Trainieren", d.h. quenzen, lösen sich diese Verspannungen und das maximale Feld kann zuverlässig erreicht werden. Aus Gründen der Zeitersparnis wurde der 7 T-Magnet untrainiert geliefert und das Training selbst durchgeführt.

Da Quenches innerhalb des Entmischungskryostaten aufgrund der durch Induktionsströme auftretenden Kräfte zu Beschädigungen führen können, wurde zum Zwecke des Trainings ein separater Aufbau konstruiert. Hierzu wurde ein Dewar als Leihgabe des Lehrstuhls E10 verwendet. Der Magnet wurde an drei stabilen Streben befestigt und im Dewar versenkt. Die Stromzufuhr erfolgte über zwei verzinnte Kupferrohre mit einem Durchmesser von 1 cm. Als Netzteil wurde ein neu angeschafftes IPS 120-10 der Firma Oxford verwendet, das auch aktuell als Stromquelle des Magneten im Entmischungskryostaten dient. Die Kalibrierung des Feldes bezüglich des Stromes wurde mit einer Hall-Sonde durchgeführt und entsprach den Spezifikationen von CMR mit  $1 \text{ T} = 8.3739 \text{ A}$ .

Abbildung 2.6 zeigt das maximale Feld beim Quench als Funktion ihrer chronologischen Abfolge. Rote Linien geben dabei ein Aufwärmen auf Raumtemperatur und erneutes Einkühlen an. Klar zu erkennen ist, dass der Magnet nach erneutem Einkühlen deutlich unterhalb des vorherigen Feldes quencht. Entgegen den Angaben des Herstellers musste der Magnet 25 mal gequench werden, bevor die Spezifikationen erreicht wurden. In anschließenden Tests war das höchste erreichbare Feld jedoch wieder reduziert. Der Magnet wird daher im Moment im Entmischungskryostaten zur Vermeidung möglicher Schäden nur bis 5 T betrieben. Trotz aller Vorsicht ist der Magnet nach erstmaligem Einbau in den TL-400 gequench, bei einem Feld von lediglich 4.2 T (#30 in Abb. 2.6). Seitdem hat der Magnet mehrere Aufwärm- und Einkühlzyklen durchlaufen, wobei bis 5 T keine Quenches mehr aufgetreten sind.

---

<sup>1</sup>Dieser diente ursprünglich zur Überbrückung der Wartezeit bis zur Lieferung eines 9 T-Magneten, der letztendlich aber nie geliefert wurde.



**Abbildung 2.6:** Feld beim Quenchen. Rote Trennlinien geben Aufwärm- und anschließende Einkühlvorgänge an. Nach jedem Einkühlen liegt das Feld tiefer als beim letzten Quench. Der letzte (#30) ist ein versehentlicher Quench bei 4.2 T nach Einbau in den Entmischungskryostaten.

### 2.1.3.5 Elektrische Verdrahtung

Die beim ursprünglichen Aufbau vorhandene elektrische Verdrahtung der Mischeinheit war für NMR-ON Experimente ausgelegt. Da diese Verdrahtung nicht den Anforderungen der geplanten Experimente entsprach, wurde sie bis auf einige Koaxialleitungen komplett entfernt und durch eine angemessene Anzahl an verdrehten Pärchen aus Messing, Supraleiter, Konstantan und Cu:Be ersetzt. Ein detaillierter Verdrahtungsplan befindet sich im Anhang B dieser Arbeit.

Am Kryokopf sind fünf 18-polige Fischerstecker installiert, von denen Kabelstränge mit Konstantan und Cu:Be-Leitungen in getrennten Kanälen zu einem zentralen Verteiler (PGA-Stecker) direkt unterhalb des 1 K-Pot führen (siehe Abb. 2.4). Um ein Übersprechen zwischen den Leitungen und damit parasitäre Signale zu vermeiden, werden Spannungssignale und Stromleitungen getrennt geführt. Fischerstecker 1 und 2 werden als Messleitungen und für das VCM benutzt, wobei Stecker 1 für Spannungs- und Stecker 2 für Stromleitungen verwendet wird. Fischerstecker 3 und 4 dienen der Thermometrie, wobei wiederum Stecker 3 für Spannung und Stecker 4 für Strom benutzt wird. Fischerstecker 5 beherbergt die Zuleitungen zu Mischkammer- und Destillenheizer sowie zum Film Burner. Sämtliche in den über die fünf Fischerstecker in den Kryostaten hineinführenden Leitungen werden am Kryokopf über Tiefpassfilter geleitet, welche in Abschnitt 2.1.5.2 detailliert beschrieben sind.

Von der zentralen Sammelstelle an der Unterseite des 1 K-Pot, dem PGA-Stecker (siehe

Abb. 2.4), führen supraleitende Drähte zu allen vorhandenen Thermometern und Heizern. Ebenfalls vom PGA-Stecker aus führen supraleitende Drähte und Messingdrähte zum elektrischen Kontakt des Probenhalters und zum VCM. Um eine Wärmelast der VCM-Verdrahtung auf die Mischkammer zu vermeiden, sind diese, ausgehend vom PGA-Stecker, außen entlang dem 1 K-Strahlungsschild nach unten bis zum VCM geführt. Messleitungen der Kühlfingerkontakte und Leitungen der Thermometrie (siehe folgender Abschnitt) hingegen sind entlang der Mischeinheit nach unten gelegt. Dies ist in Abb. 2.4 dargestellt.

Zur Minimierung von Wärmelecks sind sämtliche Leitungen am Heliumbad (4.2 K) und am Pot (1.5 K) thermisch geankert. Hierfür sind die Leitungen sechs mal um Zylinder aus Kupfer gewickelt und mit GE-Varnish fixiert.

Die Wärmelast der Messleitungen auf die Mischkammer kann abgeschätzt werden. Dieser Teil der Verdrahtung besteht aus 5 verdrehten Pärchen Supraleiter (0.05 mm Durchmesser, NbTi mit CuNi-Matrix) und 4 verdrehten Pärchen aus Messing (0.09 mm Durchmesser). Die Wärmeleitung der supraleitenden Drähte kann dabei vernachlässigt werden. Für eine einzelne Messingleitung ergibt sich eine Wärmelast von 10 nW. Insgesamt ergeben sich damit für acht Leitungen 80 nW, was vernachlässigt werden kann.

An der Unterseite des 1 K-Pot sind zwei Tieftemperatur-Transformatoren der Firma CMR installiert, einer für hochfrequente und einer für mittelfrequente Signale. Probensignale können direkt vom Kühlfinger über dessen elektrische Kontakte in diese Transformatoren geleitet werden. Die verstärkten und gefilterten Ausgangssignale können dann über Fischerstecker 1 am Kryokopf abgegriffen werden. Die Montage am Pot garantiert ein geringes thermisches Rauschen, was vor allem bei der Messung kleiner Signale von Vorteil ist. Bei Bedarf können auch die Signale der Detektionsspulen des VCM über die Trafos geleitet werden. Hierfür müssen lediglich auf dem Kühlfinger zwei Brücken eingelötet werden.

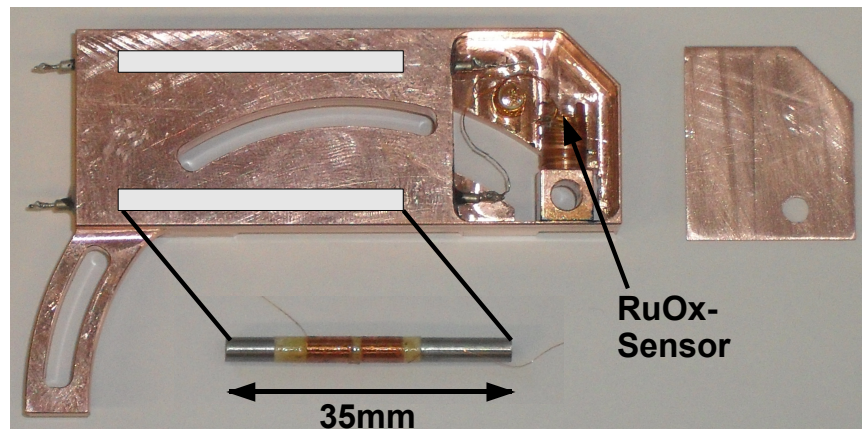
### 2.1.3.6 Thermometrie und Temperaturregelung

Am unteren Ende des Tails ist zur genauen Bestimmung der Probertemperatur ein Ruthenoxid-Sensor von K. Neumeyer (Walther Meissner Institut) montiert. Dieser ist von 20 mK bis 6 K kalibriert und wird mittels eines Lakeshore 370AC Temperaturkontrollers ausgelesen. Ebenfalls am Lakeshore 370AC angeschlossen ist ein unkalibrierter Widerstandssensor, der zur Überwachung der Temperatur des VCM-Antriebs dient.

An Film Burner, Destille und Cold Plate befinden sich unkalibrierte Kohlenstoff-Sensoren (Speer), die mit einer Picowatt AVS-47A Messbrücke ausgelesen werden. Ebenfalls an die AVS-47A angeschlossen sind die beiden Mischkammerthermometer, die in Kombination mit einem TS-530A Temperaturkontroller zur Temperatursteuerung verwendet werden können. Das zunächst unkalibrierte Kohlenstoff-Thermometer, das bereits seit 1987 zur Bestimmung der Mischkammertemperatur benutzt wird, wurde grob mit Hilfe des RuOx-Sensors am Tail kalibriert. Dieser Sensor wurde anfangs zur Temperatursteuerung verwendet. Der vor kurzem installierte RX-102-CB-0.02B Ruthenoxid-Sensor von Lakeshore,

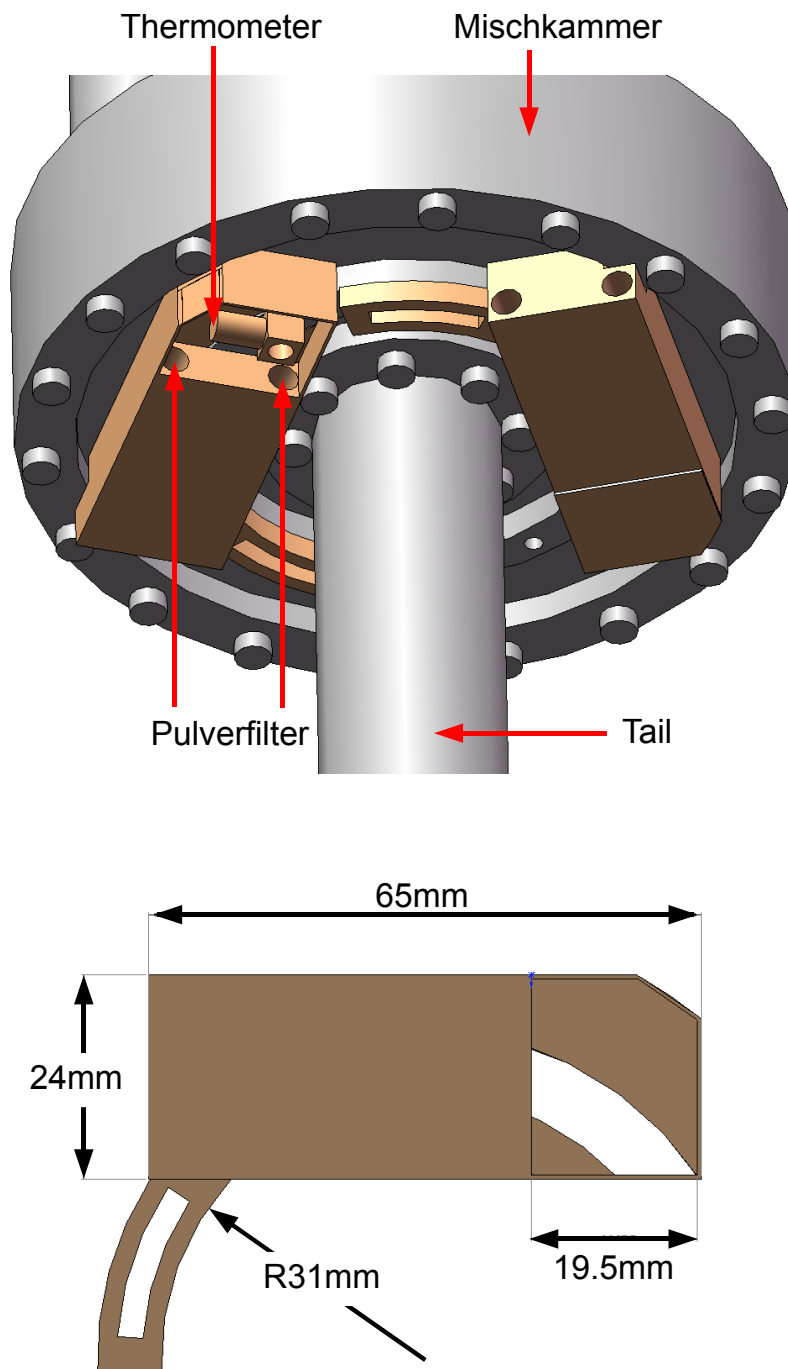
der von 20 mK bis 40 K kalibriert ist, wird aktuell zur Temperaturregelung verwendet, wobei sich der Heizer in unmittelbarer Nähe dieses Sensor befindet.

Um eine bestmögliche Stabilität des Messsignals und damit eine zuverlässige Temperaturmessung und Temperaturregelung auch bei tiefsten Temperaturen zu erreichen, werden die Signale der Mischkammerthermometer zusätzlich zu den Tiefpassfiltern am Kryokopf mit an der Mischkammer montierten Pulverfiltern ausgelesen. Die Pulverfilter bestehen aus einem mit Edelpulver gefüllten Zylinder, in dessen Mitte sich eine zur Spule gewickelte Leitung befindet. Durch den Skin-Effekt auf der Oberfläche des Pulvers werden hochfrequente Störsignale gefiltert. Zwei solcher Pulverfilter befinden sich jeweils in einem Kupfergehäuse, in dem auch das Thermometer montiert ist (Abb. 2.7). Der Durchmesser



**Abbildung 2.7:** Pulverfilter mit Ruthenoxid-Sensor. Durch die Montage innerhalb des Kupfergehäuses ist der Sensor vor Strahlungswärme geschützt. Die Spule aus 148 Windungen, wobei die eine Hälfte im Uhrzeigersinn, die andere entgegen dem Uhrzeigersinn gewickelt ist, befindet sich auf einem Edelstahlrohr mit 3 mm Durchmesser.

eines mit Fe/Cr12.5 Edelpulver gefüllten Zylinders beträgt dabei 5 mm, seine Länge 45 mm. Das Pulver besitzt eine Korngröße von  $45 \mu\text{m}$ . Innerhalb des Zylinders befindet sich jeweils eine auf ein Edelstahlrohr mit Aussendurchmesser 3 mm gewickelte Spule aus  $56 \mu\text{m}$ -Kupferlackdraht. Eine Spule besteht dabei aus 148 Windungen, wobei die eine Hälfte im Uhrzeigersinn, die andere entgegen dem Uhrzeigersinn gewickelt ist. Die Enden der Zylinder sind jeweils mit Stycast 2850FT verschlossen. Beide Kontakte eines Thermometers werden über jeweils einen Pulverfilter geleitet und dann vierpunktmäßig bis zur Widerstandsmessbrücke weitergeführt. Der Einsatz der Pulverfilter hat sich als effizient erwiesen, beide Thermometer weisen selbst bei tiefsten Temperaturen und kleinen Anregungen ( $30 \mu\text{V}$ ) eine ausgezeichnete Stabilität auf. Durch die Montage innerhalb des Kupfergehäuses sind die Thermometer zudem vor eventueller Strahlungswärme geschützt.



**Abbildung 2.8:** Schematische Zeichnung der Pulverfilter an der Mischkammer (oben) und Abmessungen eines einzelnen Gehäuses (unten).

### 2.1.3.7 Pumpenstand

Für den Betrieb des Entmischungskryostaten werden vier Pumpen benötigt. Da diese einen hohen Geräuschpegel im Labor verursachen, sowie die Temperatur des Labors stark erhöhen, sind vier davon, nämlich die  $^3\text{He}$ -Pumpe, die Pumpe des 1 K-Pot und die Vor-pumpen von OVC und IVC in einer wassergekühlten, schalldichten Box ("Pumpenstand") der Firma MBRAUN hinter dem Entmischungskryostaten platziert (siehe Abb. 2.1). Der Pumpstand wurde uns freundlicherweise aus Altbeständen des Max-Planck-Instituts für Chemische Physik fester Stoffe (Arbeitsgruppe Prof. F. Steglich) zur Verfügung gestellt.

Um den Pumpenstand betreiben zu können mussten Modifikationen vorgenommen werden. Links in seiner vorderen Wand wurden Durchgänge für Pumpenein- und ausgänge installiert. Hierzu wurde ein Teil der Holzwand durch eine 5 mm starke Metallplatte ersetzt, in die insgesamt 8 KF-Flansche eingeschweißt wurden. Wellschläuche wurden verwendet, um im Inneren die Pumpen mit diesen Durchgängen und außen die Durchgänge mit den jeweiligen Anschlüssen am Entmischungskryostaten zu verbinden. Die Stromversorgung der Pumpen musste mit speziellen, mit dem Pumpenstand mitgelieferten, Steckern ausgestattet werden. Diese können in Steckdosen im Inneren der Box eingesteckt werden, so dass sich die Pumpen an der äußeren Schalttafel des Pumpenstands an- und abschalten lassen. Desweiteren wurde eine Wasserkühlung und ein Starkstromanschluss für den Pumpenstand installiert.

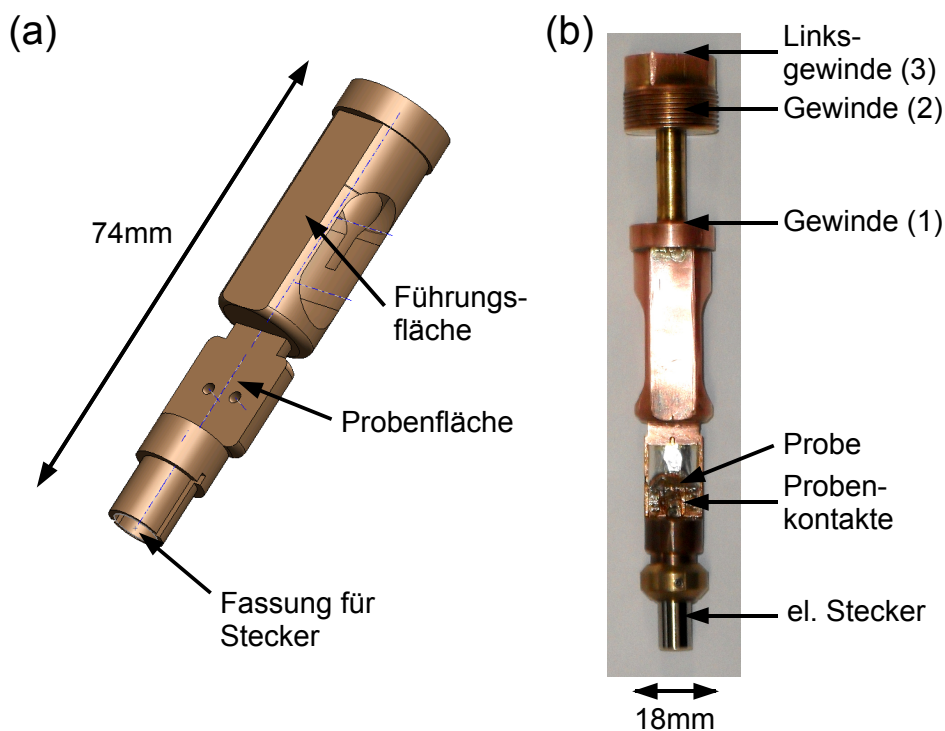
### 2.1.4 Probenhalter und top-loading Mechanismus

Ein wesentlicher Vorteil des TL-400 gegenüber herkömmlichen Entmischungskryostaten besteht in seinem top-loading Mechanismus. Oftmals müssen Entmischungskryostaten für einen Probenwechsel auf Raumtemperatur aufgewärmt und zerlegt werden. Eine solche Prozedur dauert typischerweise etwa eine Woche. Der top-loading Mechanismus hingegen erlaubt mit Hilfe eines ausgeklügelten Verfahrens einen Probenwechsel in weniger als zwei Stunden. Der Wechsel wird hier im kalten Zustand mit einkondensierter Mischung durchgeführt.

Abbildung 2.9 zeigt den elektrischen Probenhalter ("Kühlfinger") des Entmischungskryostaten. 2.9(a) zeigt eine Zeichnung des Grundkörpers, 2.9(b) ein Photo des aktuell verwendeten Probenhalters. Die technische Zeichnung wurde von Max Hirschberger im Rahmen einer Werkstudententätigkeit angefertigt. Am unteren Ende des Probenhalters befindet sich ein Stecker, der in eine entsprechende Buchse im Tail eingesteckt wird. Der ursprünglich verwendete Stecker mit sieben Kontakten wurde durch einen Fischerstecker mit zwölf Kontakten ersetzt. Über Lötflächen auf der Probenfläche, die über supraleitende Drähte (NbTi mit Cu-Ni-Matrix,  $56\ \mu\text{m}$ ) an den Stecker angeschlossen sind, können Signale über die in Abschnitt 2.1.3.5 beschriebene Verdrahtung angeschlossen werden. Auf der planen Fläche oberhalb des Steckers werden die Proben montiert, wobei sich die gesamte Fläche im homogenen Feldbereich des supraleitenden Magneten befindet. Zur Minimierung von Untergrundsignalen bei VCM-Messungen ist der Probenhalter aus Kupfer gefertigt. Bei der Montage des Halters wurden speziell angefertigte Schrauben aus nicht-magnetischem

Cu:Be verwendet.

Für einen Probenwechsel wird der Probenhalter an einem Transferstab (“Kreuz”) montiert und über eine Schleuse, die sich am Kryokopf befindet, ins innere Vakuum eingeführt. Nach einer Vorkühlprozedur, bei der flüssiges Helium über ein mit dem Kreuz verbundenes Transferrohr (“Posaune”) aus dem Hauptbad durch das Kreuz gepumpt wird, kann der Probenhalter direkt auf die Mischkammer bzw ins untere Ende des Tails geladen werden. Hier wird er durch ein Zusammenspiel der in Abb. 2.9 gezeigten drei Gewinde zuerst mechanisch fest mit dem Tail verbunden und danach vom Kreuz gelöst. Das Kreuz wird anschließend wieder aus der IVC entfernt. Die genaue Prozedur eines Probenwechsels ist in Anhang A dieser Arbeit beschrieben.



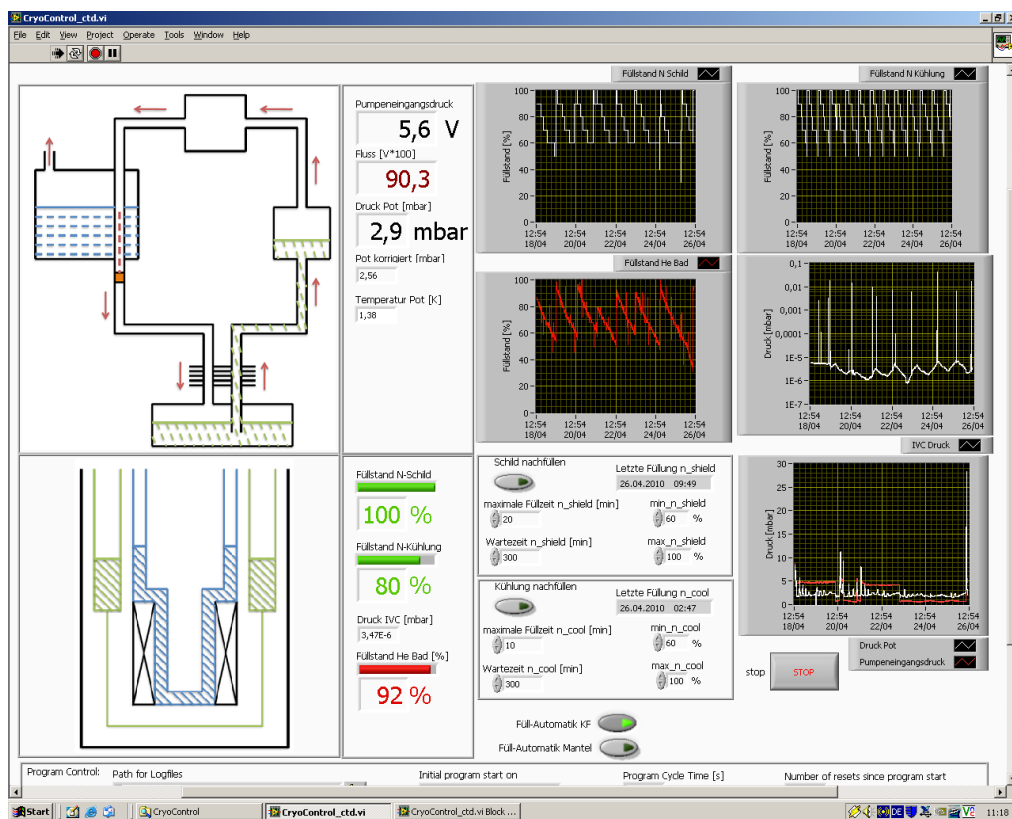
**Abbildung 2.9:** Zeichnung des Grundkörpers des Probenhalters (a) und zusammengesetzter Probenhalter (b). Unten befindet sich ein Stecker mit zwölf elektrischen Kontakten. Über diese Verbindung werden Probensignale aus dem Kryostaten herausgeführt. Oberhalb des Steckers befindet sich eine plane Fläche, auf der die Probe montiert wird. Die Probenposition befindet sich im homogenen Feldbereich des supraleitenden Magneten. Zur besseren thermischen Ankopplung und zum Schutz vor Strahlungswärme ist die Probe mit  $25\ \mu\text{m}$  dicker Silberfolie abgedeckt. Die drei Gewinde dienen dem top-loading Mechanismus (siehe Anhang A).



## 2.1.5 Elektronik und Software

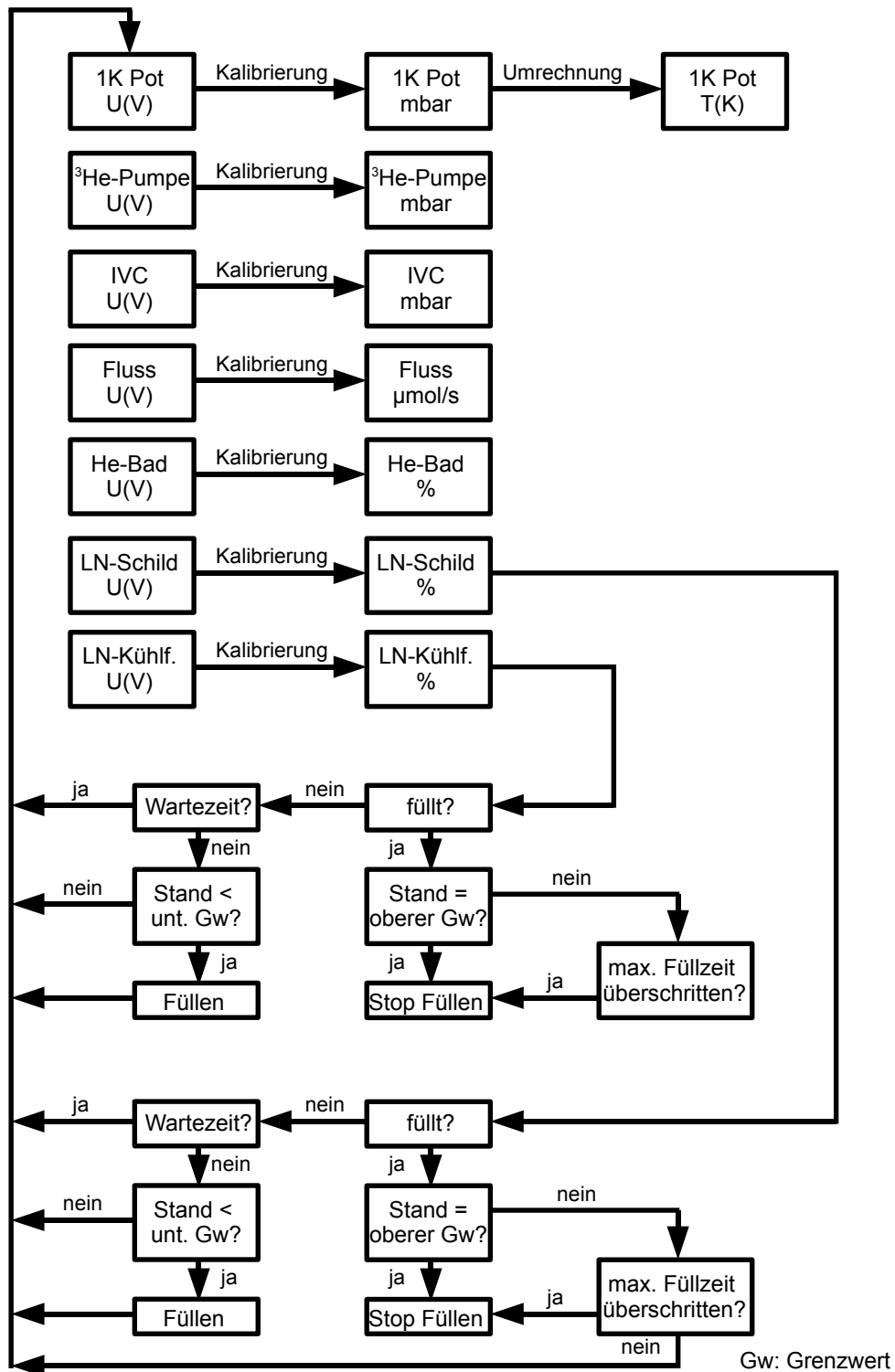
### 2.1.5.1 Überwachung und Stickstoffnachfüllung

Die Füllstandsanzeigen von Heliumbad, 1 K-Pot, Stickstoffmantel und Stickstoff-Kühlfallen, sowie die Druckanzeigen von Pot, IVC und Pumpeneingang der  $^3\text{He}$ -Pumpe und die Anzeige des Kondensorflusses sind über ihre analogen Spannungsausgänge und einen National Instruments USB-6008 A/D-Wandler mit einem Computer verbunden. Ein im Rahmen zweier Werkstudententätigkeiten von Max Hirschberger und Martin Heimgreiter in LabView geschriebenes Programm liest die sieben digitalisierten Spannungssignale in einem Zyklus von 7 s aus und berechnet mit Hilfe von Kalibrationsfunktionen Druckwerte in mbar, Füllstände in Prozent und Kondensorfluss in  $\mu\text{mol/s}$ .



**Abbildung 2.10:** Überwachungsprogramm: Angezeigt werden diverse Druckwerte, der Kondensorfluss und Standsanzeigen von Kühlfalle, Mantel und Heliumbad. Die Graphen zeigen den zeitlichen Verlauf der angezeigten Werte. Eine automatische Stickstoffnachfüllung für Kühlfallen und Mantel ist ebenfalls integriert.

Abb. 2.10 zeigt die Benutzeroberfläche des Programms, Abb. 2.11 seinen logischen Aufbau. Die Kalibrationsfunktionen für die Umrechnung der einzelnen Spannungswerte wurden



**Abbildung 2.11:** Logischer Aufbau des Überwachungsprogramms mit integrierter automatischer Stickstoffnachfüllung für Mantel und Kühlfallen.

wie folgt ermittelt. Zuerst wurde händisch eine Tabelle mit Anzeigewert und zugehörigem Spannungswert angelegt. Diese Tabelle wurde graphisch mit Origin dargestellt und gefittet. Die Fitfunktion wurde als Kalibrationsfunktion in das Programm integriert. Diese Prozedur wurde für alle sieben Anzeigen durchgeführt.

Bei der automatischen Nachfüllung von Stickstoffmantel und Stickstoff-Kühlfallen werden bei jedem Programmzyklus die Füllstände mit vorher gesetzten Grenzwerten verglichen. Wird ein unterer Grenzwert unterschritten, so aktiviert das Programm über einen Spannungsausgang am A/D-Wandler ein Druckluftrelais. Dadurch wird im Vorratsbehälter Druck aufgebaut, flüssiger Stickstoff fließt in den Dewar. Überschreitet der Füllstand einen oberen Grenzwert, so wird das Druckluftrelais wieder abgeschaltet.

Aus Sicherheitsgründen beträgt die maximale Füllzeit 20 min. So kann beispielsweise bei einer Fehlfunktion der Standsanzeige ein Überlaufen des Dewars verhindert werden. Ebenfalls aus Sicherheitsgründen kann eine minimale Wartezeit zwischen zwei Füllvorgängen eingestellt werden (aktuell 5 h), sowohl für Mantel als auch für Kühlfallen. Ist beispielsweise der Vorratsbehälter leer, so wird durch die Wartezeit ein andauerndes Füllen vermieden.

#### 2.1.5.2 Mess- und Steuerelektronik

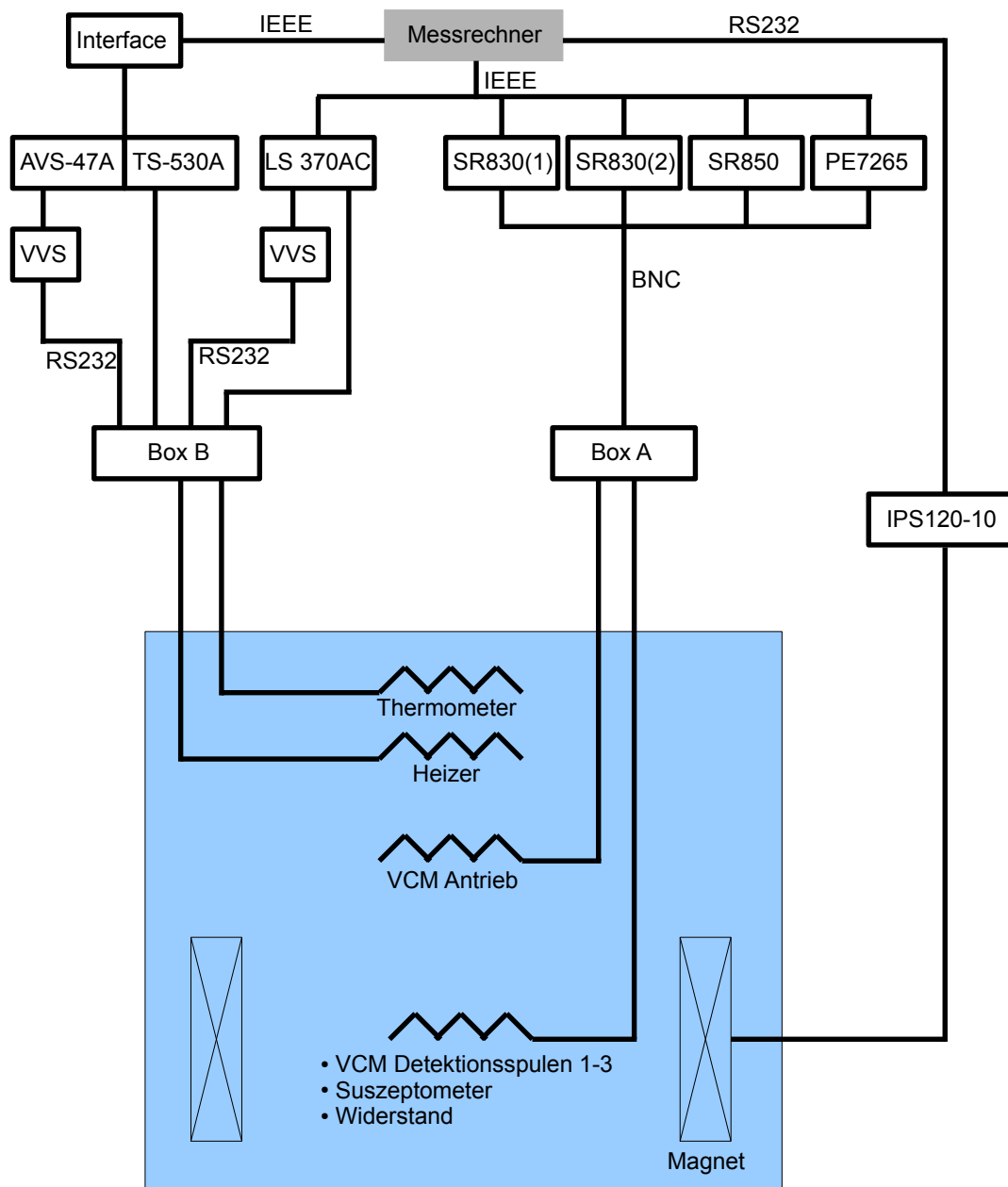
Abbildung 2.12 zeigt die Organisation der Messelektronik. Ein leistungsfähiger Messrechner<sup>2</sup> steuert mittels in Abschnitt 2.1.5.3 beschriebener Software alle für Messungen relevanten Geräte. Messungen werden dabei von der Software vollautomatisch durchgeführt.

Die Temperatursteuerung der Mischkammer erfolgt über eine AVS-47A Messbrücke und einen TS-530A Temperaturkontroller, wie in Abschnitt 2.1.3.6 bereits ausführlich beschrieben. Über einen Lakeshore LS 370AC Temperaturkontroller werden das kalibrierte RuOx-Thermometer am Tail und das VCM-Thermometer ausgelesen. Der LS 370AC dient auch der Regelung der Destillenheizung, wobei ein maximaler Strom von 5 mA angelegt werden kann. Sowohl AVS als auch LS besitzen jeweils einen Vorverstärker für die Thermometersignale. Beide Vorverstärker sind auf stabilen Kupferschienen, die mit dem Kryokopf verschraubt sind, montiert. Die so erreichte Erdung ist erfahrungsgemäß für die Stabilität der Messsignale wichtig.

Mit vier digitalen Lock-in Verstärkern können Messsignale aufgenommen werden. Zwei Stanford Research SR 830 und ein SR 850 werden verwendet um die Spannungssignale der drei Detektionsspulen des VCM auszulesen. Der Oszillator des vierten Lock-in Verstärkers, eines PerkinElmer 7265, wird zur Erzeugung der Vibration des VCM verwendet. Der TTL-Ausgang des Oszillators des 7265 wird dabei als Referenz für die anderen Lock-ins verwendet. Als Stromquelle für den supraleitenden Magneten wird ein IPS 120-10 Magnetnetzteil von Oxford Instruments (maximaler Strom 120 A bei 10 V) verwendet. Als Zuleitungen dienen zwei isolierte Kupferlitzen mit einem Querschnitt von 35 mm<sup>2</sup>.

---

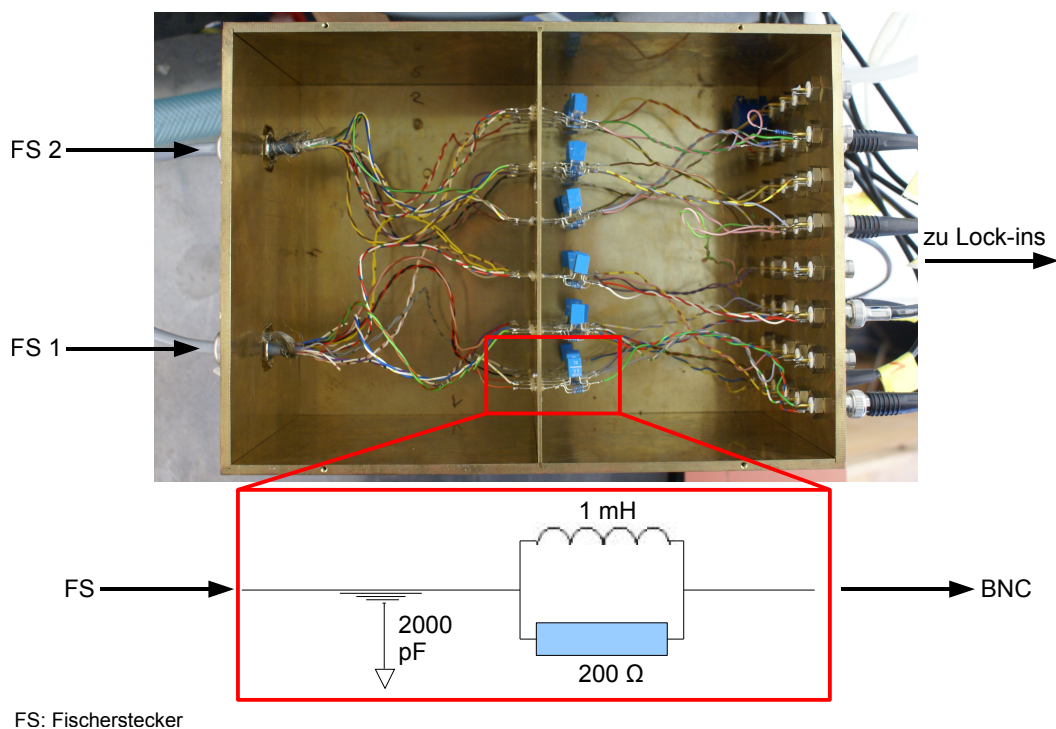
<sup>2</sup>Das im vorherigen Abschnitt beschriebene Programm zur Überwachung und Stickstoffnachfüllung läuft auf einem separaten Rechner.



VVS: Vorverstärker für Thermometersignale

**Abbildung 2.12:** Organisation der Steuer- und Messelektronik. Der Messrechner ist über IEEE und RS232-Schnittstellen mit den Instrumenten verbunden. Alle in den Kryostaten hineinführenden Leitungen werden durch Tiefpassfilter geleitet (Box A und B). VVS bezeichnet hier die Vorverstärker der Messbrücken.

Sämtliche in den Kryostaten hineinführenden Leitungen werden durch Tiefpassfilter geleitet. Einhundert dieser Filter befinden sich in zwei am Kryokopf nahe bei den Steckern montierten frequenzdichten Messingboxen. Die Wandstärke der Boxen beträgt 5 mm. Box A beherbergt die Leitungen für Probe und VCM (Fischerstecker 1 und 2), Box B beinhaltet die Messleitungen der Thermometer und Heizer (Fischerstecker 3, 4 und 5). Abbildung 2.13 zeigt ein Photo der Box A ohne Deckel. Links im Bild führen die Leitungen von Fischerstecker 1 und 2 in die Box hinein. Mittig sind die Filter angebracht. Rechts befinden sich BNC-Stecker, von denen Koaxialleitungen zu den verschiedenen Instrumenten, wie beispielsweise den Lock-in Verstärkern, führen. Unten in Abb. 2.13 ist der Schaltplan der Filter zu sehen. Das gleiche Design wird von der Firma Barras-Provence an allen Messbrücken verwendet.



**Abbildung 2.13:** Frequenzdichte Box A mit Tiefpassfiltern. Links führen die Leitungen von Fischerstecker 1 und 2 in die Box hinein. Mittig sind die Filter angebracht. Rechts befinden sich BNC-Stecker, von denen Leitungen zu den verschiedenen Instrumenten wie beispielsweise den Lock-in Verstärkern führen. Unten im Bild ist der Schaltplan gezeigt.

### 2.1.5.3 Messprogramm “CryoTUM”

Das Messprogramm “CryoTUM” wurde in LabView geschrieben und erlaubt die vollautomatische Durchführung verschiedener physikalischer Messungen. Dabei stehen die folgenden Optionen zur Auswahl:

1. **Temperaturrampe (SC)**<sup>3</sup>: Temperaturbereiche von 30 mK bis 1.5 K können mit Geschwindigkeiten von 1-10 mK/min im Normalbetrieb des Entmischungskryostaten abgefahren werden. Für Messungen zwischen 900 mK und 1.5 K muss bei 900 mK die Zirkulation geschlossen werden. Befindet sich der Entmischungskryostat im Hochtemperaturmodus, so können Temperaturrampen von typischerweise 700 mK bis 6 K gefahren werden. Temperaturrampen können bei konstantem Magnetfeld durchgeführt werden.
2. **Magnetfeldrampe (CS)**: Bei konstanter Temperatur wird das Magnetfeld mit einer festen Rate kontinuierlich von einem Anfangs- bis zu einem Endwert durchgefahren. Die Rate darf, abhängig von der eingestellten Temperatur, nicht zu groß sein, um Heizeffekte durch Wirbelströme zu vermeiden. Standardmäßig wird oberhalb von 50 mK eine Rate von 15 mT/min verwendet, darunter 5 mT/min.
3. **Magnetfeldrampe STEP (CS step)**: Diese Option ist identisch mit einer Magnetfeldrampe, allerdings wird hier das Magnetfeld nicht kontinuierlich, sondern schrittweise gefahren. Dies bedeutet, dass ein Magnetfeldwert angefahren wird und erst nachdem eine einstellbare Zeit gewartet wurde, werden Messwerte aufgenommen. Danach wird das nächste Feld eingestellt usw. Minimale Schrittweiten sind 0.1 mT. Diese Option wird vor allem zu Messungen bei kleinen Feldern und/oder Messungen an Systemen verwendet, in denen Relaxationsprozesse eine Rolle spielen.
4. **Frequenzrampe (FRQ)**: Hier kann bei konstantem Magnetfeld und konstanter Temperatur die Referenzfrequenz des Lock-in Verstärkers durchgefahren werden. Diese Option kommt zum Einsatz wenn Frequenzabhängigkeiten bestimmter Messgrößen untersucht werden sollen, beispielsweise der Suszeptibilität.
5. **Konstant (CC)**: Bei dieser Option werden Feld und Temperatur nicht aktiv verändert, es werden lediglich Messwerte und Parameter aufgenommen. Damit können beispielsweise Relaxationsprozesse beobachtet werden.

Eine Messung ist in sogenannte Messsequenzen unterteilt, wobei jede Sequenz eine der oben aufgeführten physikalischen Messungen darstellt. Innerhalb einer Messung kann eine beliebige Anzahl  $i$  solcher Messsequenzen aneinandergereiht bzw nacheinander ausgeführt werden. Die Programmierung einer Messung läuft dabei wie folgt ab. Mit Hilfe eines separaten Programms (“Config Center”) wird eine Tabelle erstellt (“global”). Jede Zeile  $i$  dieser Tabelle entspricht dabei einer Messsequenz. Innerhalb einer Zeile befinden sich dabei alle notwendigen Einstellungen und Parameter für die Durchführung einer Messsequenz:

---

<sup>3</sup>In (xy) steht  $x$  für die Temperatur und  $y$  für das Magnetfeld. S bedeutet “sweep” und C “constant”.

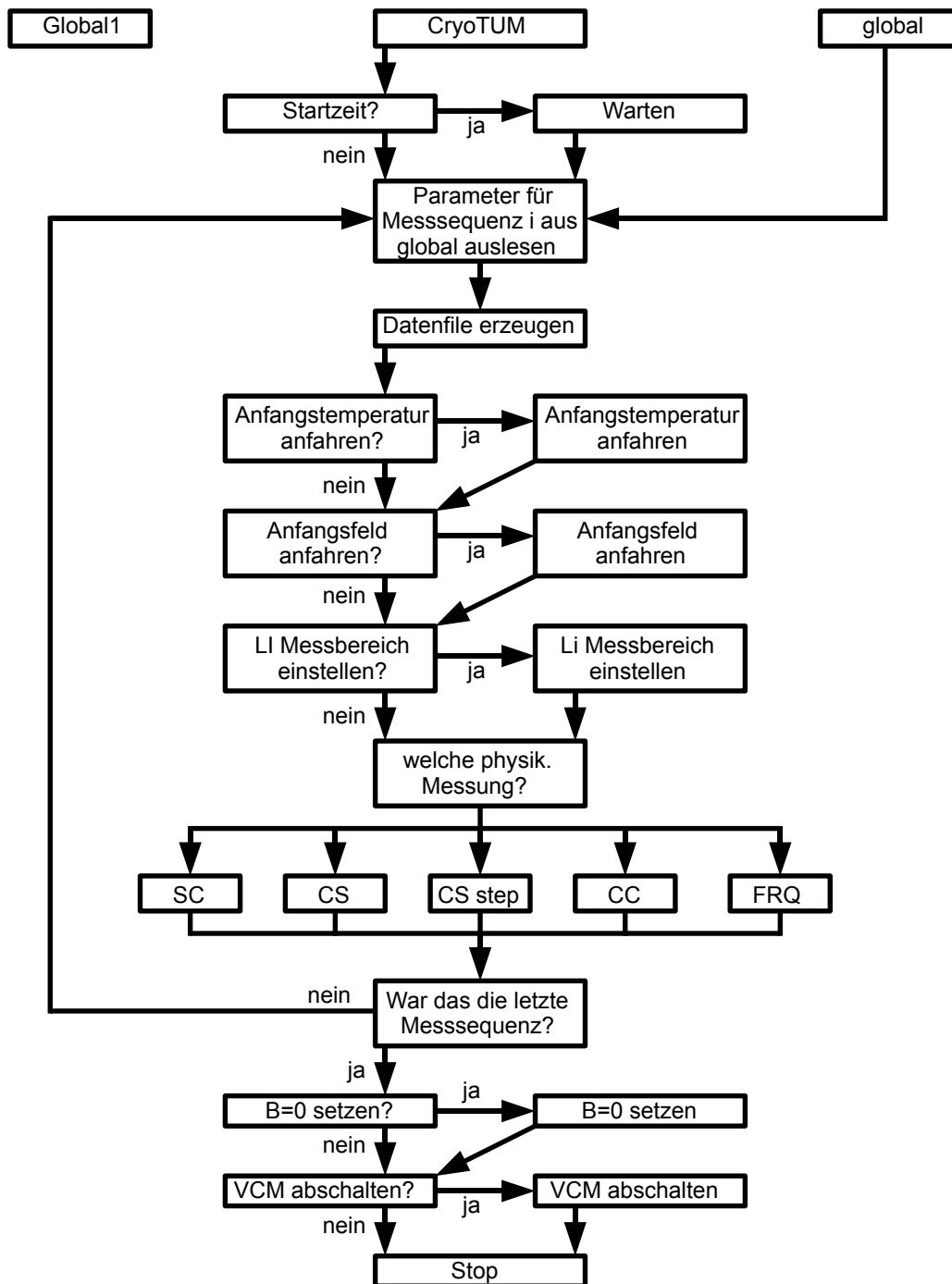
- Option: SC, CS, CS step, FRQ oder CC
- Anfangswerte für Magnetfeld und Temperatur, inklusive der zugehörigen Anfahrgeschwindigkeiten
- Physikalische Messung: Anfangs- und Endwert des Parameters (Magnetfeld, Temperatur oder Frequenz) inklusive der zugehörigen Rampraten. Bei CS step ist zusätzlich die Anzahl der Schritte anzugeben
- Messbereichseinstellungen der vier Lock-in Verstärker (“Sensitivity”)
- Heizer an oder aus während der physikalischen Messung

Zusätzlich zu den Einstellungen in “global” existiert eine Vielzahl von Einstellungsmöglichkeiten und zusätzlichen Optionen, die direkt auf der Benutzeroberfläche (Abb. 2.15) für eine Messung gewählt werden können. Hierzu zählen die Vorgabe einer Startzeit für die Messung sowie das Abschalten des VCM und das Herausfahren des Magnetfelds nach Beendigung der Messung.

Abbildung 2.14 zeigt den logischen Aufbau des Messprogramms. “Global1” ist eine Tabelle mit den verschiedenen Informationen für die Unterprogramme. Hierzu zählen die Adressen der einzelnen Instrumente und die PID-Parameter der Temperatursteuerung. Zu Beginn einer jeden Messsequenz  $i$  werden die Parameter für  $i$  aus “global” ausgelesen und weitergegeben. Anschließend wird ein Datenfile erzeugt, in das später bei der physikalischen Messung Messwerte und Parameter, wie Magnetfeld und Temperatur, geschrieben werden. Der Name eines jeden Files wird automatisch erzeugt und besteht aus Datum, Uhrzeit und Nummer der Messsequenz  $i$  in der Form `yyyy.mm.dd_hh.mm.i`. Danach werden, falls diese Optionen aktiviert sind, Anfangswerte von Temperatur und Feld angefahren und die Messbereichseinstellungen der Lock-in Verstärker vorgenommen. Anschließend wird die Messung der physikalischen Größe ausgeführt. Nach Beendigung der Messsequenz  $i$  wird  $i + 1$  ausgeführt usw. Nach Beendigung der letzten Messsequenz wird, falls gewünscht, das Magnetfeld herausgefahren und das VCM abgeschaltet.

Eine 5-Punkt Magnetfeldschleife im Bereich  $\pm 5$  T mit einer typischen Geschwindigkeit von 15 mT/min dauert dabei 27 Stunden. Eine 5-Punkt step-Messung im Bereich  $\pm 1$  T mit 2500 Schritten pro Tesla, was einer Schrittweite von 0.4 mT entspricht, dauert 18 Stunden.

Ein von CryoTUM unabhängiges Programm erlaubt die Durchführung einer Entmagnetisierungsroutine für ein sorgfältiges Nullfeldkühlen empfindlicher Proben (z.B. Spingläser oder exotische Supraleiter). Dabei wird das Magnetfeld ständig von positiv nach negativ und zurück zu positiv gefahren, wobei bei jedem Zyklus Amplitude und Rampgeschwindigkeit um einen festgelegten Prozentsatz reduziert werden. Eine Entmagnetisierung dauert typischerweise 3 Stunden.



**Abbildung 2.14:** Logischer Aufbau des Messprogramms CryoTUM. Siehe Text für eine Darstellung der verschiedenen Abkürzungen.



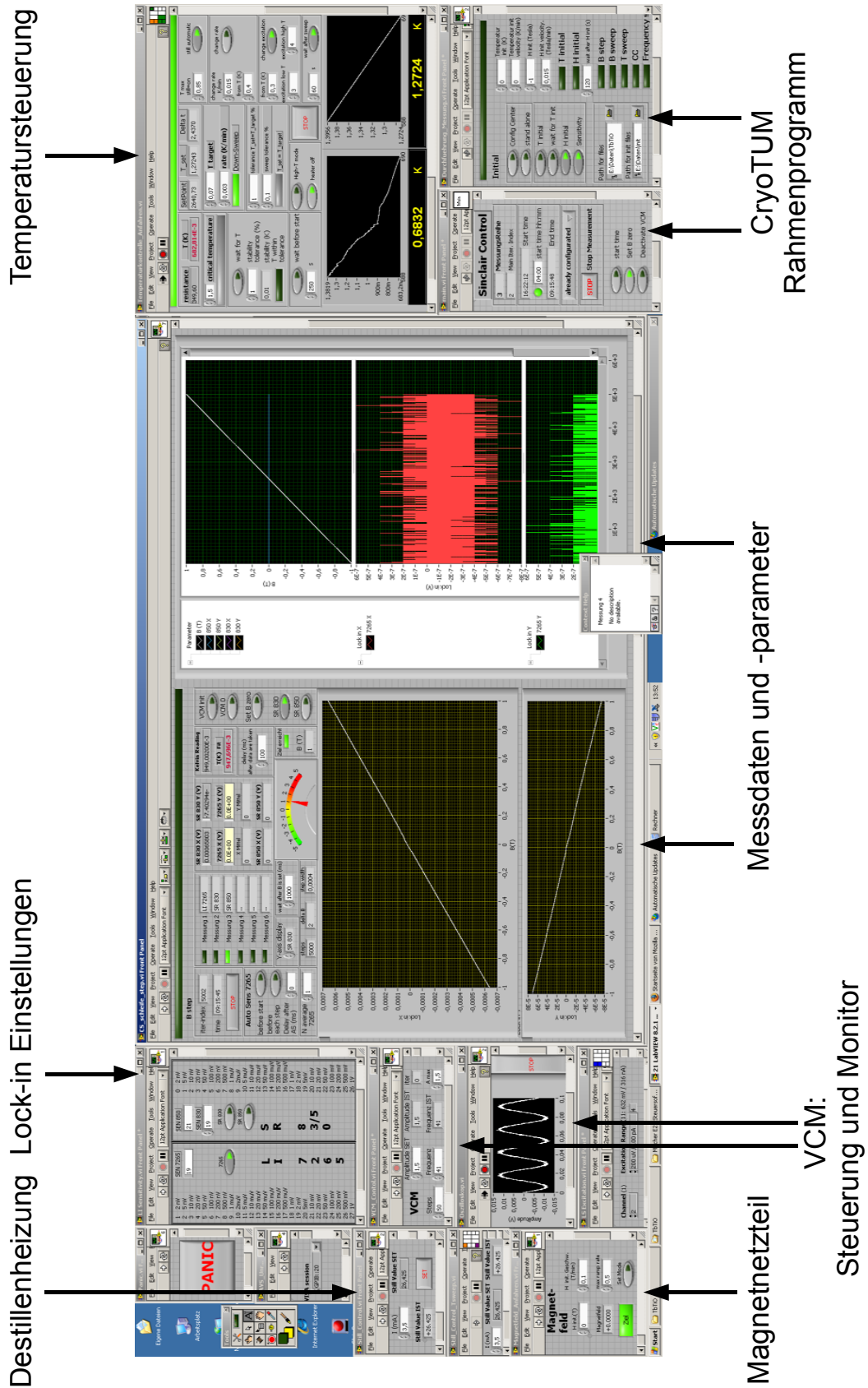
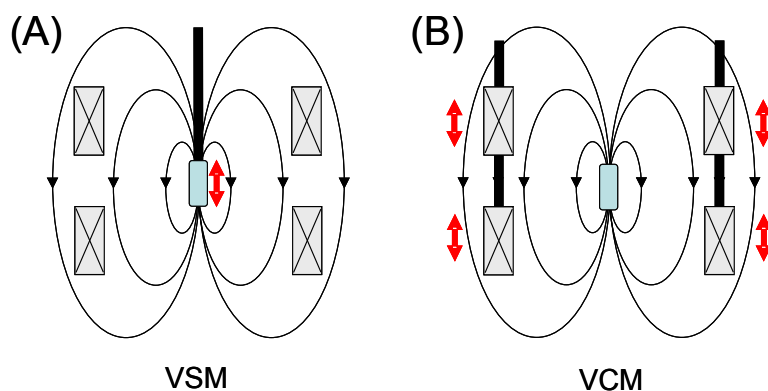


Abbildung 2.15: Benutzeroberfläche des Messprogramms “CryoTUM”, wie sie auf zwei Bildschirmen zu sehen ist.

## 2.2 Spulen-Vibrationsmagnetometer (VCM)

Im Folgenden wird die Entwicklung eines Spulen-Vibrationsmagnetometers (engl. “vibrating coil magnetometer”, VCM) für den Entmischungskryostaten beschrieben, das im Rahmen dieser Doktorarbeit aufgebaut wurde.

Zur Bestimmung magnetischer Momente werden heutzutage meist Induktionstechniken eingesetzt. Die am häufigsten verwendete Technik ist dabei das 1959 von Foner entwickelte Proben-Vibrationsmagnetometer (engl. “vibrating sample magnetometer”, VSM) [57]. VSMs werden weltweit in zahllosen Laboratorien zur Charakterisierung magnetischer Materialien als Funktion von Temperatur, Magnetfeld und Druck eingesetzt. Sie zeichnen sich durch viele hervorragende Eigenschaften wie Zuverlässigkeit, leichte Bedienbarkeit und hohe Auflösungen bis  $10^{-6}$  emu aus.



**Abbildung 2.16:** Funktionsprinzip des Proben-Vibrationsmagnetometers, VSM, (A) und des Spulen-Vibrationsmagnetometers, VCM, (B). Im VSM oszilliert die Probe während die Spulen fest montiert sind. Im VCM hingegen ist die Probe fest und die Spulen oszillieren. In beiden Fällen wird durch den Gradienten des Dipolfelds Spannung in der Spule induziert, die direkt proportional zum magnetischen Moment  $m$  der Probe ist.

Bei Vibrationsmagnetometern befindet sich eine konzentrische Spule im Gradienten eines Dipolfelds einer magnetischen Probe. Durch eine oszillatorische Bewegung entweder der Probe (Proben-Vibrationsmagnetometer VSM) oder der Detektionsspulen (Spulen-Vibrationsmagnetometer VCM) wird eine Spannung in den Detektionsspulen induziert, die direkt proportional zum magnetischen Moment der Probe ist (Abb. 2.16). VSMs können standardmäßig bei Temperaturen bis 1.5 K eingesetzt werden. Bei tieferen Temperaturen ist die Methode nicht geeignet, da durch die mechanische Bewegung der Probe Heizeffekte erzeugt werden. VSMs können daher insbesondere nicht in Kombination mit

Entmischungskryostaten eingesetzt werden. Bei der VCM-Methode treten derartige Heizeffekte in der Probe hingegen prinzipiell nicht auf.

Das erste Spulen-Vibrationsmagnetometer wurde im Jahr 1956 von Smith [58] entwickelt. Smith beobachtete damals aufgrund von Inhomogenitäten im Feld des verwendeten Elektromagneten und wegen Streufeldern aus der unmittelbaren Umgebung der Detektionsspule ein großes Untergrundsignal. Durch eine präzise Einstellung der Positionen der Spule und der Pole seines Elektromagneten und durch elektronische Signalverarbeitung war es ihm möglich diesen Untergrund zu reduzieren und Auflösungen bis  $10^{-3}$  emu zu erreichen. Das VSM besitzt hier gegenüber dem VCM einen klaren Vorteil. Durch die statische Position der Detektionsspulen führen lediglich die oszillierende Probe und der Probenhalter zu einem Beitrag im induzierten Signal. Aus diesem Grund setzte sich das VSM in den folgenden Jahren gegenüber dem VCM durch.

In den 60er Jahren wurden Versuche unternommen das VCM für Tieftemperatur-Anwendungen anzupassen, z.B. in Entmagnetisierungskryostaten bei Temperaturen bis 0.3 K [60]. Ein großes Problem bei Tieftemperatur-Anwendungen war jedoch die Tatsache, dass sich die Vibrationsantriebe bei Raumtemperatur befanden und daher unterhalb 1 Kelvin ein nicht zu vernachlässigendes Wärmeleck erzeugten. Dieses Wärmeleck begrenzte die tiefsten erreichbaren Temperaturen auf einige hundert milli-Kelvin. Der Einsatz eines solchen VCM-Antriebs in Entmischungskryostaten schien daher unmöglich.

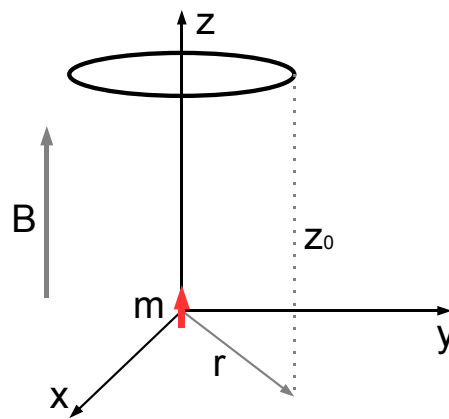
Um dieses Problem zu beheben entwickelten Gubser *et al.* 1969 einen Tieftemperatur-Antrieb, der im Inneren des Kryostaten bei einer konstanten Temperatur von 1 Kelvin gehalten wurde [61]. Für diesen Zweck verwendete Gubser piezoelektrische Kristalle. Dieser Antrieb fand Einsatz in einem konventionellen  $^3\text{He}$ -Kryostaten ( $T \geq 350$  mK) und einem Entmischungskryostaten. Die elastischen Eigenschaften der piezoelektrischen Materialien sind allerdings stark temperaturabhängig und stark hysteretisch, was sich negativ auf die Stabilität der Oszillation auswirkte. Desweiteren war die Amplitude der Schwingung im Vergleich zu denen konventioneller Vibrationsantriebe sehr klein.

Heutzutage finden VCMs meist Einsatz in industriellen Anwendungen, beispielsweise in der Qualitätskontrolle bei der Herstellung von Relais [73, 62]. Desweiteren sind Anwendungen in der Geowissenschaft bekannt [74]. Kürzlich wurde von Manivannan *et al.* die VCM-Technik mit einem SQUID kombiniert um hochauflösende Messungen mit  $10^{-10}$  emu an sehr kleinen Proben im Temperaturbereich von 4.2 bis 300 K durchzuführen [59].

Wie in Kapitel 1 bereits ausführlich dargestellt, war das Ziel dieser Arbeit die Entwicklung eines Spulen-Vibrationsmagnetometers für den Einsatz in einem Entmischungskryostaten bei hohen Magnetfeldern. Diese Entwicklung kann in zwei Abschnitte eingeteilt werden: Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit dem optimalen Design der Detektionsspulen und der Elimination des bei der VCM-Methodik generell auftretenden hohen Untergrundsignals. Der Zweite betrifft die Entwicklung eines kompakten Tieftemperatur-Vibrationsantriebs mit sehr hoher Langzeitstabilität, der sich mit der top-loading Option des Entmischungskryostaten gut kombinieren lässt.

### 2.2.1 Induktionstechniken

Abbildung 2.17 zeigt das Prinzip der magnetischen Induktion in einer konzentrischen Spule. Eine kleine magnetische Probe wird durch ein homogenes Magnetfeld  $B$  magnetisiert und erzeugt ein Dipolfeld. Oberhalb der Probe befindet sich im Abstand  $z_0$  vom Ursprung des Dipolfeldes entfernt eine Spule mit  $N$  Windungen, wobei die Achse der Spule parallel zum Feld  $B$  und parallel zum magnetischen Moment  $m$  liegt. Durch eine relative Änderung des Abstandes  $z_0$  zwischen Probe und Spule ändert sich aufgrund des Gradienten des Dipolfeldes der magnetische Fluss durch die Fläche der Spule und gemäß dem Induktionsgesetz wird eine Spannung  $U_{\text{ind}}$  in der Spule induziert.  $U_{\text{ind}}$  ist dabei direkt proportional zum magnetischen Moment  $m$  der Probe:  $U_{\text{ind}} \propto m$ .



**Abbildung 2.17:** Magnetische Induktion: Eine konzentrische Spule befindet sich im Abstand  $z_0$  vom Ursprung eines magnetischen Dipols. Durch eine Variation des Abstands in  $z$ -Richtung ändert sich der magnetische Fluss  $\phi$  durch die Spulenfläche und Spannung wird induziert. Diese Spannung ist direkt proportional zum magnetischen Moment  $m$  des Dipols.

Die Änderung des Abstandes  $z_0$  kann auf verschiedene Arten geschehen: Entweder durch kontinuierliche Vergrößerung des Abstands ( $z \rightarrow \infty$ , "ballistisch") oder durch eine oszillatorische Bewegung der Form  $z(t) = z_0 + A \sin(\omega t)$ . Ersteres ist der Fall beim in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Physical Property Measurement System (PPMS), während in VSMS und VCMs eine oszillatorische Bewegung verwendet wird.

Im Folgenden wird der Fall einer Oszillation näher betrachtet. Die mittlere induzierte Spannung in einer Spule mit  $N$  Windungen ist durch das Induktionsgesetz gegeben:

$$U_{\text{ind}} = \frac{N\pi\mu_0 m r^2 f}{2} \cdot \left( \frac{1}{(r^2 + (z_0 - A)^2)^{3/2}} - \frac{1}{(r^2 + (z_0 + A)^2)^{3/2}} \right),$$

wobei  $\mu_0$  die Vakuum-Permeabilität,  $m$  das magnetische Moment der Probe,  $r$  der Radius der Spule,  $f$  die Frequenz der Vibration und  $A$  ihre Amplitude ist. Die Amplitude gibt hier die maximale Auslenkung vom Gleichgewichtszustand bei  $z = z_0$  an. Alle Variablen bis auf das magnetische Moment  $m$  sind bekannt.  $m$  kann daher direkt aus  $U_{\text{ind}}$  bestimmt werden.

## 2.2.2 Entwicklung eines Spulen-Vibrationsmagnetometers

Die Anforderungen, die an ein Spulen-Vibrationsmagnetometer für den Einsatz in einem Entmischungskryostaten gestellt werden, können grob in zwei Kategorien eingeteilt werden. Die erste betrifft das optimale Design der Detektionsspulen, die zweite den Vibrationsantrieb.

Die Detektionsspulen mussten dabei derart ausgelegt werden, dass der Füllfaktor und das Verhältnis von Proben- zu Untergrundsignal maximal ist. Hier spielt die Spulengeometrie eine wesentliche Rolle. Desweiteren galt es zu klären, wie sich eine vibrierende Spule in einem Magnetfeld und das damit verbundene Untergrundsignal verhält, um mögliche Methoden zur Elimination des Untergrundsignals zu finden. Die Entwicklung der Detektionsspulen ist in Abschnitt 2.2.2.1 ausführlich dargestellt.

Der Tieftemperatur-Antrieb bzw der gesamte VCM-Aufbau sollte im inneren Vakuumbecher (IVC) des Entmischungskryostaten montiert und an diesen thermisch gekoppelt werden, aber komplett von der Mischeinheit und damit der Probe *entkoppelt* sein. Dies war eine der zentralen Anforderungen bei der Entwicklung des Antriebs. Weiterhin ist eine ausgezeichnete mechanische Stabilität des Antriebs von großer Bedeutung, nicht nur für die Stabilität der Oszillation, sondern auch um unkontrollierten mechanischen Vibrationen und damit Heizeffekten vorzubeugen. Die schrittweise Entwicklung des Antriebs ist in Abschn. 2.2.2.2 ausführlich dargestellt.

### 2.2.2.1 Detektionsspulen

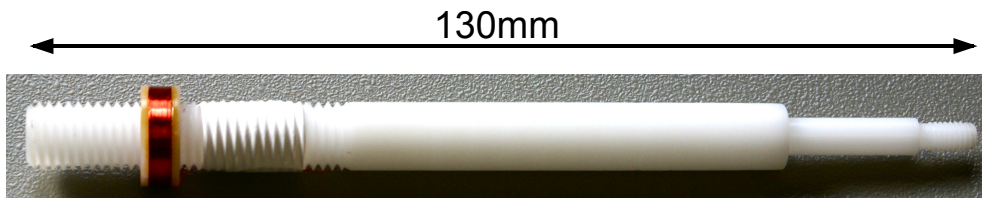
In stationären Spulen in einem räumlichen Feldgradienten wird keine Spannung induziert, da der magnetische Fluss durch die Spulenfläche zeitlich konstant ist. Dies ist beispielsweise der Fall bei VSM-Spulen, für die idealerweise nur die vibrierende Probe einen Beitrag zum induzierten Signal liefert. Im Falle des VCM jedoch trägt jeder am Ort einer Detektionsspule vorhandene Feldgradient zum induzierten Signal bei. Im vorangegangenen Abschnitt wurde zur Berechnung von  $U_{\text{ind}}$  davon ausgegangen, dass nur das Dipolfeld der Probe einen Beitrag liefert. In realen Experimenten ist dies allerdings nie der Fall, da zahlreiche Gradienten vorhanden sind. Im Folgenden werden diese Signale mit dem Begriff "Untergrundsignal" zusammengefasst.

Zu den entscheidenden Quellen großer Untergrundsignale gehören Inhomogenitäten im Magnetfeld  $B$  des Hauptmagneten. Es zeigt sich, dass sie den Hauptanteil des Untergrundsignals, insbesondere bei hohen Magnetfeldern, ausmachen. Weiterhin beeinflussen Streufelder von Materialien der Umgebung, z.B. des Probenhalters, die Spule. Diese Streufelder sind, wie in Abschn. 2.2.3.2 dieses Kapitels gezeigt wird, nur bei kleinen Magnetfeldern bis etwa 0.5 T relevant. Das Erdmagnetfeld spielt eine vernachlässigbare Rolle.

Smith verwendete in seinem Aufbau eine geschickte Methode zur Elimination des Untergrunds: Er konnte Spulen- und Polpositionen so verändern, dass sich die Spule in einem Bereich mit Steigung Null, d.h. in einem Bereich ohne Gradienten, befand. Dies machte allerdings Messungen als Funktion des Magnetfelds zu einer schwierigen und zeitintensiven

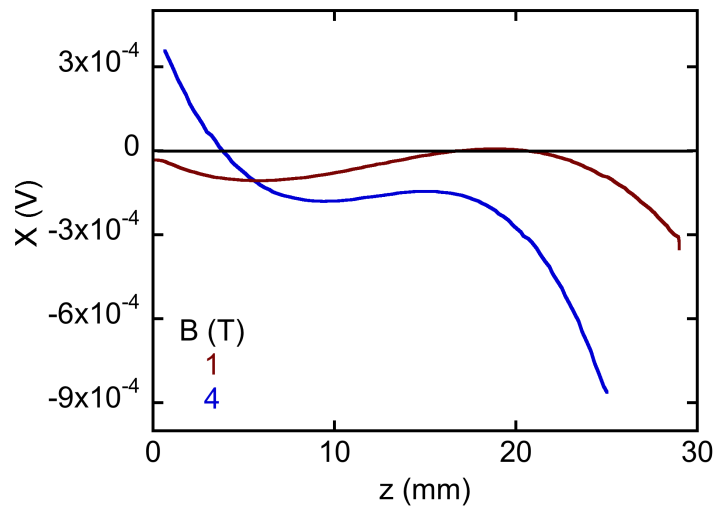
Angelegenheit, da für jedes Magnetfeld die Positionen neu angepasst werden mussten. In unserem Aufbau ist ein solches "Nullen" des Untergrunds aus zwei Gründen nicht möglich: Zum einen ist aufgrund der Platzverhältnisse im Entmischungskryostaten eine kontinuierliche Anpassung der  $z$ -Position der Detektionsspulen unmöglich. Zum anderen sind Magnetfeldrampen ein essentieller Bestandteil unserer Messungen und sollten daher so einfach und effizient wie möglich durchführbar sein.

Um Informationen über das Verhalten einer im Feld eines supraleitenden Magneten vibrierenden Spule zu gewinnen, wurden Spulentests an einem konventionellen VSM von Oxford Instruments durchgeführt. Anstelle einer Probe wurde eine speziell für diesen Zweck gebaute Spule mit 234 Windungen aus  $54\ \mu\text{m}$  dickem Kupferlackdraht am Probenstab montiert (siehe Abb. 2.18). Die Spule wurde auf eine Halterung ("Spulenkörper") aus Delrin gewickelt. Die vertikalen Dimensionen waren so gewählt, dass sich die Spule nach Einbau des Probenstabs in den VSM-Kryostaten direkt im homogenen Feldbereich des supraleitenden 9 T-Magneten befand. Der VSM-Antrieb wurde mit einer Frequenz von 70 Hz und einer Amplitude von ca. 1 mm betrieben. Sämtliche Tests wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die longitudinale Position  $z$  des Probenstabs und damit der Spule konnte während der Messung mit Hilfe eines am Antrieb befestigten Schrittmotors um maximal 30 mm variiert werden. Das Spulensignal wurde mit einem Stanford Research Systems SR 830 digitalen Lock-in Verstärker gemessen.



**Abbildung 2.18:** VCM-Testspulen auf einem Adapter, der am Probenstab des VSM befestigt war. Die Spule hat  $N = 234$  Windungen aus  $d = 54\ \mu\text{m}$  dickem Kupferlackdraht und ist auf einen Halter aus Delrin gewickelt.

Abbildung 2.19 zeigt einen  $z$ -scan von 0 bis 30 mm für zwei unterschiedliche statische Felder, 1 und 4 Tesla. Trotz der ausgezeichneten Homogenität des Magnetfeldes von  $10^{-4}/10\ (\text{mm})^3$  im Bereich des Maximalfeldes ist im Messsignal ein deutlicher Gradient entlang der  $z$ -Achse des Magneten zu erkennen. Typische Probensignale, z.B. von kleinen Proben mit kleinen magnetischen Momenten, können durchaus im  $\mu\text{V}$ -Bereich und darunter liegen. Wie in Abbildung 2.19 gezeigt ist, ist der Gradient über die Strecke der Vibration, d.h. über die gesamte Schwingungs-Amplitude von ca. 2 mm, bereits ausreichend um Untergrundsignale derselben Größenordnung zu erzeugen. Eine weitere wichtige



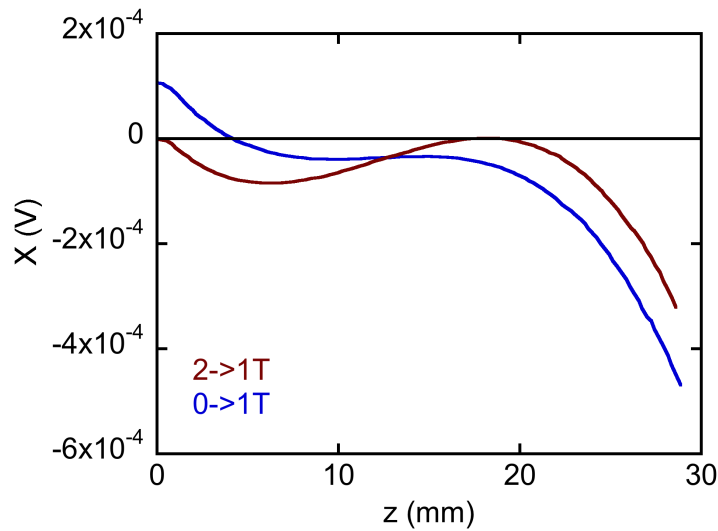
**Abbildung 2.19:** Induzierte Spannung des Testaufbaus im VSM als Funktion der vertikalen Position der Spule im homogenen Feldbereich des supraleitenden Magneten für zwei unterschiedliche statische Felder, 1 und 4 Tesla. Der Graph zeigt eine deutliche Veränderung des Gradienten als Funktion des angelegten Feldes.

Beobachtung ist, dass der Gradient stark mit der Feldstärke variiert. Hier sei angemerkt, dass sich diese Beobachtungen auf den VSM-Magneten beziehen. Es kann kein direkter Schluss auf den im Entmischungskryostat eingesetzten Magneten gezogen werden.

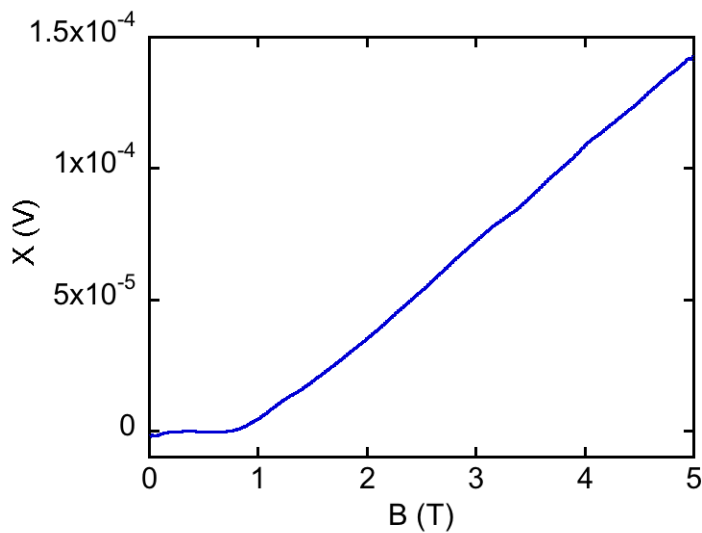
Abbildung 2.20 zeigt zwei verschiedene Messungen als Funktion der vertikalen  $z$ -Position der Spulen ( $z$ -scan) für 1 T. Bei einer der Messungen (blau) wurde 1 T von Null kommend angefahren, bei der anderen Messung (rot) wurde 1 T von 2 T kommend angefahren. Auch hier zeigt sich ein signifikanter Unterschied in den Gradienten. Dies ist eine wichtige Information für die Messung von Feldschleifen  $B \rightarrow -B \rightarrow B$ , da der Gradient und damit das Untergrundsignal für beide Richtungen  $B \rightarrow -B$  und  $-B \rightarrow B$  unterschiedlich sein kann. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf eine unterschiedliche Stromverteilung im Magneten zurückzuführen. Das Signal zeigt sich dabei für jede Richtung reproduzierbar.

Abbildung 2.21 zeigt das Spulensignal im VSM als Funktion des angelegten Magnetfeldes von 0 bis 5 Tesla für eine fixe  $z$ -Position. Auch hier zeigt sich nicht-triviales Verhalten, insbesondere bei kleinen angelegten Feldern. Die flache Form der Kurve bis 1 T zeigt, dass sich die Spule in einen Bereich befindet, in dem der Gradient anfangs sehr flach ist und dann stark ansteigt. Der Magnet des Entmischungskryostaten zeigt im Gegensatz hierzu ein lineares Verhalten. Nur unterhalb von 0.5 T zeigen sich kleine, von der Umgebung verursachte, Nichtlinearitäten (Abschn. 2.2.3.2). Weiterhin zeigen sich im Messsignal in Abb. 2.21 keine Beiträge durch Flusssprünge im supraleitenden Magneten. Solche Signalbeiträge würden bei VCM-Messungen einen unkalkulierbaren Faktor darstellen.

Wie bereits erwähnt, lassen die obigen Messungen keinen direkten Schluss auf den Ma-



**Abbildung 2.20:**  $z$ -scan für ein statisches Feld von 1 T im VSM. Einmal wurde das Feld von Null kommend angefahren, einmal von 2 T kommend. Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied in den Gradienten. Dieser Effekt ist vermutlich auf die Stromverteilung im Magneten zurückzuführen. Die Signale zeigen sich dabei für jede Richtung reproduzierbar.



**Abbildung 2.21:** Induzierte Spannung in einer oszillierenden Spule als Funktion des angelegten magnetischen Feldes  $B$  im VSM. Im Signal sind keine Beiträge durch Flusssprünge im supraleitenden Magneten zu sehen. Dies ist ein zentraler Punkt, da solche Signalbeiträge bei VCM-Messungen einen unkalkulierbaren Faktor darstellen würden.



gneten des Entmischungskryostaten zu. Trotzdem zeigen sie deutlich, dass Untergrundsignale die größte Herausforderung bei VCM-Messungen darstellen. Durch die nicht-triviale Magnetfeldabhängigkeit der Gradienten ist ein Spulenabgleich, wie er z.B. bei Suszeptibilitätsmessungen verwendet wird, nicht möglich. Anhand dieser Tests lassen sich dennoch bereits zwei Bedingungen für ein erfolgreiches VCM formulieren: Zum einen muss das VCM in Kombination mit einem supraleitenden Magnet bestmöglicher Homogenität eingesetzt werden, um Untergrundsignale auf einem minimalen Niveau zu halten. Zum anderen benötigt es einen perfekt harmonischen Oszillator mit zeitlich absolut konstanter Amplitude um ein reproduzierbares und stabiles Untergrundsignal zu gewährleisten.

### 2.2.2.2 Vibrationsantrieb

Eine besondere Herausforderung bei der Entwicklung des VCMs lag im Design des Vibrationsantriebs. Da, wie bereits erwähnt, ein herkömmlicher Raumtemperatur-Antrieb nicht eingesetzt werden kann, musste ein Tieftemperatur-Antrieb entwickelt werden. Dieser sollte in thermischem Kontakt mit dem Heliumbad stehen und damit bei einer konstanten Temperatur von 4.2 K betrieben werden. Desweiteren muss der komplette VCM-Aufbau thermisch von der Mischeinheit und damit der Probe entkoppelt sein, um milli-Kelvin Temperaturen erreichen zu können.

Im Vorfeld wurden zwei Methoden zur Erzeugung der Schwingung diskutiert, piezoelektrische Kristalle oder alternativ das Prinzip eines Lautsprechers. Die in Abschnitt 2.2.2.1 beschriebenen Messungen zeigen allerdings deutlich, dass die Schwingung absolut harmonisch sein und eine möglichst konstante Amplitude besitzen muss. Da bekannt ist, dass die elastischen Eigenschaften von piezoelektrischen Kristallen eine starke Temperaturabhängigkeit und hysteretische Effekte aufweisen, fiel die Entscheidung auf das Lautsprecherprinzip.

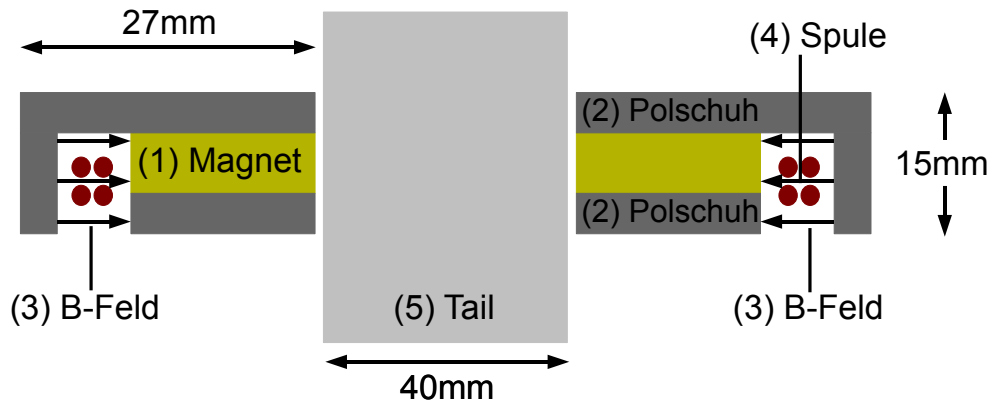
Lautsprecher basieren auf der Tatsache, dass auf einen sich im homogenen Magnetfeld befindlichen stromdurchflossenen Leiter eine Lorentzkraft wirkt. Legt man einen Wechselstrom der Form  $I(t) = I_0 \sin(\omega t)$  an, so wechselt die Lorentzkraft periodisch ihr Vorzeichen und erzeugt eine Oszillationsbewegung.

**Aufbau der Antriebseinheit** Um Einflüsse von Streufeldern des Hauptmagneten auf den Vibrationsantrieb zu minimieren und somit der Anforderung einer harmonischen Schwingung mit konstanter Amplitude gerecht zu werden, wurde ein kompensierter supraleitender Magnet beschafft (Abschnitt 2.1.3.4). Der Magnet besitzt 260 mm oberhalb seines Zentrums einen feldkompensierten Bereich<sup>4</sup> in dem, direkt unterhalb der Mischkammer, die Antriebseinheit platziert ist. Das stellt jedoch strenge Anforderungen an die Geometrie des Antriebs. In der Mitte der Mischkammer befindet sich das Tail (siehe Abb. 2.4), welches von der Mischkammer bis ins Zentrum des Magneten reicht. Daher besitzt

---

<sup>4</sup>Feldkompensiert bedeutet, dass Streufelder des Magneten in diesem Bereich geringer als  $\pm 0.5$  mT sind.

der Antrieb eine ringförmige Gestalt (Abb. 2.22). Der innere Radius wurde um 1 mm größer gewählt als der des Strahlungsschilds, um einen thermischen Kontakt zwischen Schild (1 K) und Antrieb (4.2 K) zu vermeiden.

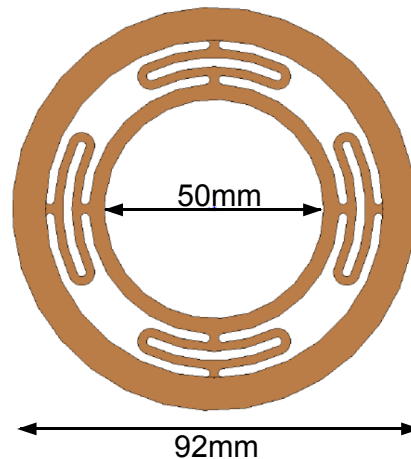


**Abbildung 2.22:** Prinzip der Antriebseinheit des VCM: Ein ringförmiger  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Permanentmagnet (1) und Polschuhe aus Eisen (2) erzeugen ein homogenes Magnetfeld (3). In diesem homogenen Feld befindet sich die Antriebsspule (4), die sich am oberen Ende eines an zwei Blattfedern aufgehängten Schwingkörpers befindet. In der Mitte des Antriebs befindet sich ein Loch, das das Tail und das es umgebende 1 K-Strahlungsschild aufnimmt (5).

Das Lautsprecherprinzip wird wie in Abbildung 2.22 gezeigt umgesetzt. An einem starken  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Permanentmagnet (1), der ein Magnetfeld von ca. 1 T erzeugt, sind Polschuhe aus Eisen (2) angebracht. Der obere Polschuh besitzt eine L-förmige Gestalt und ist derart auf dem Magneten platziert, dass ein Spalt zwischen seiner kurzen Seite und dem Magneten entsteht. Auf diese Weise wird im Inneren des Spalts ein homogenes Magnetfeld senkrecht zur vertikalen Achse des Aufbaus erzeugt (3). In diesem homogenen Feld befindet sich eine aus  $N$  Windungen bestehende Antriebsspule (4), die sich am oberen Ende eines an zwei Blattfedern aufgehängten Schwingkörpers befindet. Durch Anlegen eines Wechselstroms in der Spule wird eine oszillatorische Bewegung des im Folgenden beschriebenen Schwingkörpers erzeugt.

**Schwingkörper und Aufhängung** Der Schwingkörper des VCM besteht aus drei Komponenten. Am oberen Ende eines 232 mm langen Carbonrohres befindet sich eine ebenfalls aus Carbon gefertigte Halterung, die die Antriebsspule beherbergt. Am unteren Ende desselben Rohres befinden sich auf Höhe der Probenposition im Zentrum des homogenen Hauptfeldes die Detektionsspulen. Der Schwingkörper ist an dünnen Blattfedern aus Cu:Be aufgehängt (Abb. 2.23), deren Design eine strikt eindimensionale, vertikale Bewegung des Schwingkörpers gewährleistet. Die Blattfedern besitzen einen Durchmesser von 92  $\mu\text{m}$  und wurden aus dünnen Platten mit 0.3 mm Dicke unter Verwendung eines Wasserstrahlschneiders in der Werkstatt des medizintechnischen Instituts der TUM gefertigt. Durch die Verwendung von Carbon wird das Gewicht des Schwingkörpers auf ein

Minimum reduziert ( $< 100$  g) und eine hohe Steifigkeit erreicht. Dies dient einerseits der Maximierung der erreichbaren Amplitude und andererseits der Minimierung von Anharmonizitäten in der Oszillation.

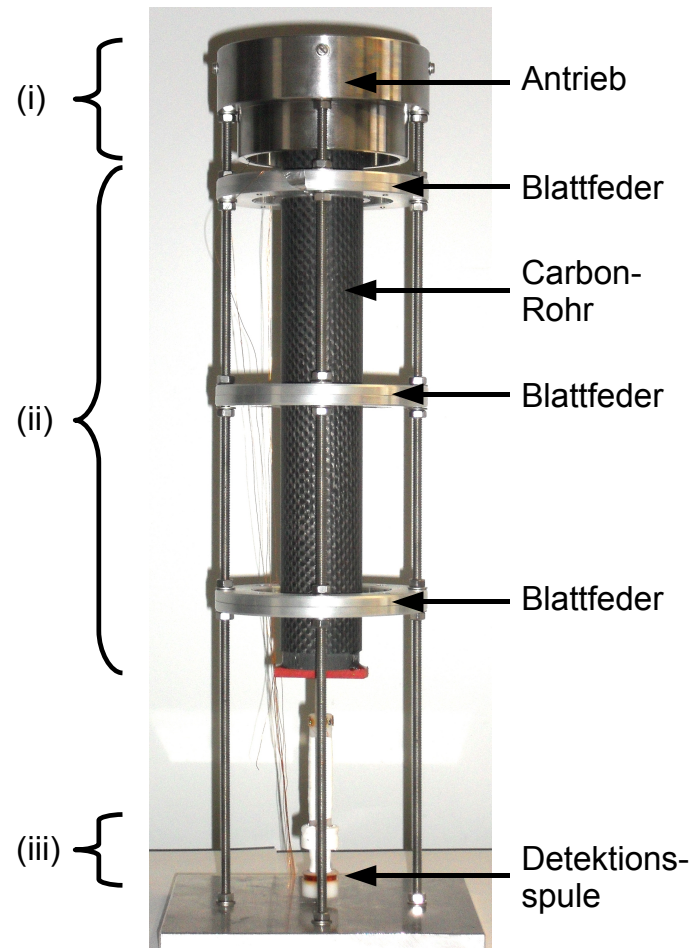


**Abbildung 2.23:** Blattfeder aus Cu:Be. Der äußere Ring ist fest mit einer Halterung an der IVC verbunden, der innere mit dem Schwingkörper. Der äußere Durchmesser beträgt 92 mm bei einer Dicke von 0.3 mm.

### 2.2.2.3 Testaufbau

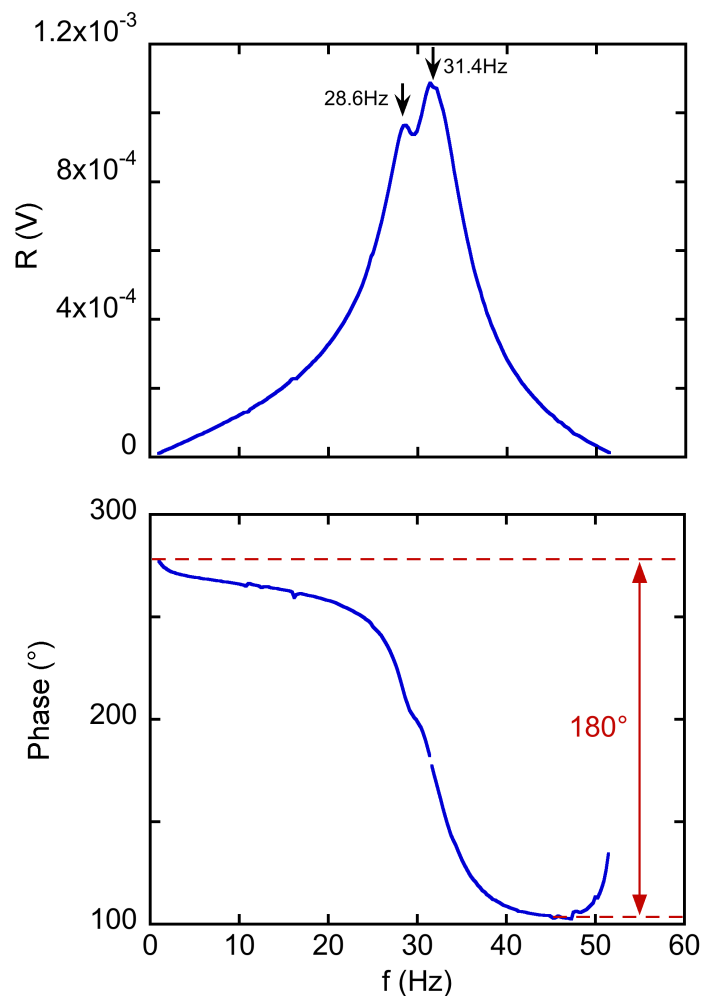
Um die Funktionalität des neu entwickelten Vibrationsantriebs zu prüfen wurde zunächst ein Modell für Tests bei Raumtemperatur gebaut. Die Abmessungen der einzelnen Komponenten des Testaufbaus unterscheiden sich dabei nur geringfügig von denen des endgültigen Aufbaus im Entmischungskryostaten. Alle im vorherigen Abschnitt angegebenen Abmessungen beziehen sich auf den endgültigen Aufbau.

Abbildung 2.24 zeigt ein Photo des Testaufbaus. Oben befindet sich die Antriebseinheit (i) wie in Abschnitt 2.2.2.2 beschrieben. Der Schwingkörper war bei diesem Test an drei Cu:Be-Blattfedern der Dicke 0.2 mm aufgehängt. Er bestand aus drei Komponenten: Der Antriebsspule (i), dem Carbonrohr (ii), das die Schwingung vom Antrieb auf die Detektionsspulen überträgt, und den Detektionsspulen selbst (iii). Am oberen Ende des Carbonrohres, einige Zentimeter unterhalb der Antriebsspule, befindet sich eine aus 10 Windungen bestehende Induktionsspule, die sich im Feldgradienten des Permanentmagneten befindet. Diese wurde benutzt um die Harmonizität der Oszillation und ihre Amplitude mit Hilfe eines digitalen Lock-in Verstärkers und eines Oszilloskops zu kontrollieren. Als Wechselstromgenerator für den Antrieb diente ein Stanford SR850 Lock-in Verstärker. Durch einen strombegrenzenden Widerstand wurde ein Anregungsstrom von etwa 1 bis 2 mA eingestellt.



**Abbildung 2.24:** VCM Testaufbau bestehend aus Antriebseinheit (i), Schwingkörper (ii) und Detektionsspulen (iii). Der Schwingkörper ist an drei Cu:Be-Blattfedern aufgehängt und besteht aus drei Komponenten: Der Antriebsspule (zu (i) gehörend), einem Carbonrohr (ii), das die Schwingung vom Antrieb bis zu den Detektionsspulen überträgt, und den Detektionsspulen selbst (iii). Am oberen Ende des Carbonrohres, einige Zentimeter unterhalb der Antriebsspule, befindet sich eine aus 10 Windungen bestehende Induktionsspule, die sich im Feldgradienten des Permanentmagneten befindet und deren induzierte Spannung die Amplitude der Vibration misst.

Abbildung 2.25 zeigt die Amplitude der in der Induktionsspule induzierten Spannung als Funktion der angelegten Frequenz. Klar zu erkennen sind zwei überlagerte Resonanzen bei 31.4 und 28.6 Hz. Diese lassen sich der Verwendung von drei Blattfedern zuordnen, die leicht unterschiedliche Federkonstanten besitzen. Für den endgültigen Aufbau werden daher nur zwei Blattfedern mit größerer Dicke ( $d = 0.3 \text{ mm}$ ) verwendet. Der untere Graph zeigt die Phase, die weit unterhalb und oberhalb der Resonanzfrequenz um  $\pm 90^\circ$  zur Resonanz phasenverschoben ist. Die mechanische Amplitude der Schwingung betrug ca. 1 mm.



**Abbildung 2.25:** Amplitude der Vibration als Funktion der angelegten Frequenz im Testaufbau. Der Graph zeigt eine Überlagerung von zwei Resonanzkurven, verursacht durch die Verwendung von drei Federn mit leicht unterschiedlichen Federkonstanten. Die Resonanzfrequenzen liegen bei 31.4 und 28.6 Hz. Das Signal zeigt eine Phasendrehung von  $180^\circ$  um die Resonanzfrequenz (unterer Graph).

Amplitude und Resonanzfrequenz des Versuchsaufbaus sind ähnlich denen herkömmlicher

VSMs. Die große Amplitude garantiert ein maximales Signal in den Detektionsspulen, während die niedrige Resonanzfrequenz bei moderatem Anregungsstrom Heizeffekte im Tieftemperatur-Antrieb minimiert. Da die Harmonizität der Vibration von einer Vielzahl von Faktoren wie der Qualität der Federn, dem Gewicht des Schwingkörpers und der mechanischen Verspannungen bei der Montage abhängt, wird auf diesen Punkt erst in Abschn. 2.2.3.1 eingegangen.

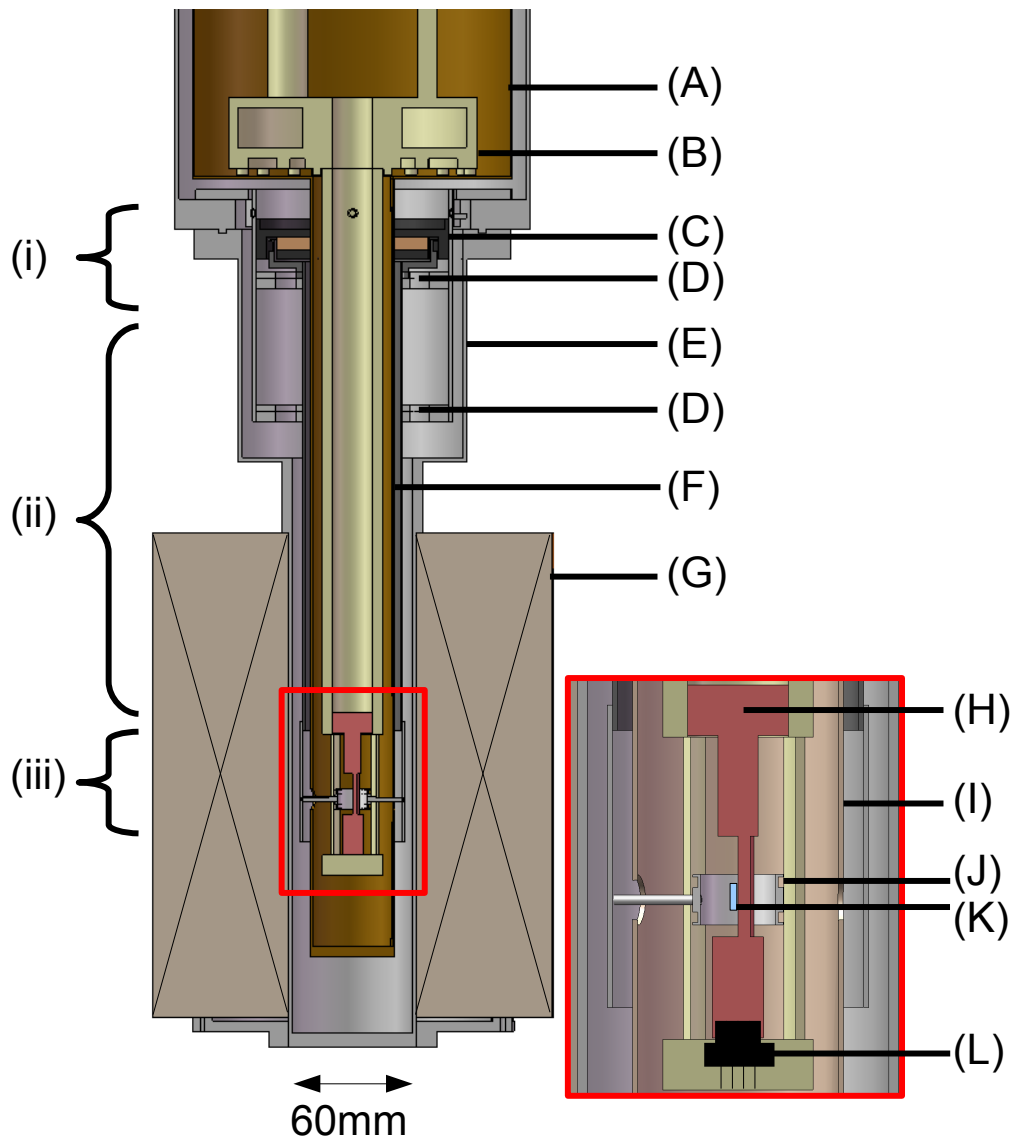
### 2.2.3 Aufbau im Entmischungskryostat

Im Rahmen der Spulentests am VSM bei Raumtemperatur konnten wichtige Fragen nach Magnetfeld- und Positionsabhängigkeit des Untergrundsignals der Detektionsspulen geklärt werden. Desweiteren wurde der Vibrationsantrieb bei Raumtemperatur mit dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Testaufbau erfolgreich erprobt. Mit den gewonnenen Informationen wurde ein VCM-Prototyp für den Einsatz im Entmischungskryostaten konstruiert und gebaut.

Der Prototyp zeigte im Zuge erster Messungen, dass die Methodik selbst hervorragend funktioniert. Defizite beim ersten Betrieb konnten durch minimale Veränderungen am Aufbau schnell beseitigt werden. So war das Signal-zu-Untergrund Verhältnis der anfangs verwendeten Detektionsspulen klein. Diese Spulen waren mit einem Durchmesser von 30 mm zu großzügig dimensioniert, was zu einem kleinen Füllfaktor und damit zu einem kleinen Probensignal führte. Durch die große Spulenfläche war das Untergrundsignal zudem groß. Die Spulen wurden daher durch die in Abschnitt 2.2.3.2 beschriebenen Spulen mit einem größeren Füllfaktor ersetzt. Weiterhin erlauben die großen Spulen nicht den Einsatz des 1 K-Strahlungsschilds. Durch Modifikationen am vorhandenen Schild und den Einsatz der kleineren Detektionsspulen konnte der 1 K-Schild später trotz der engen Platzverhältnisse montiert werden.

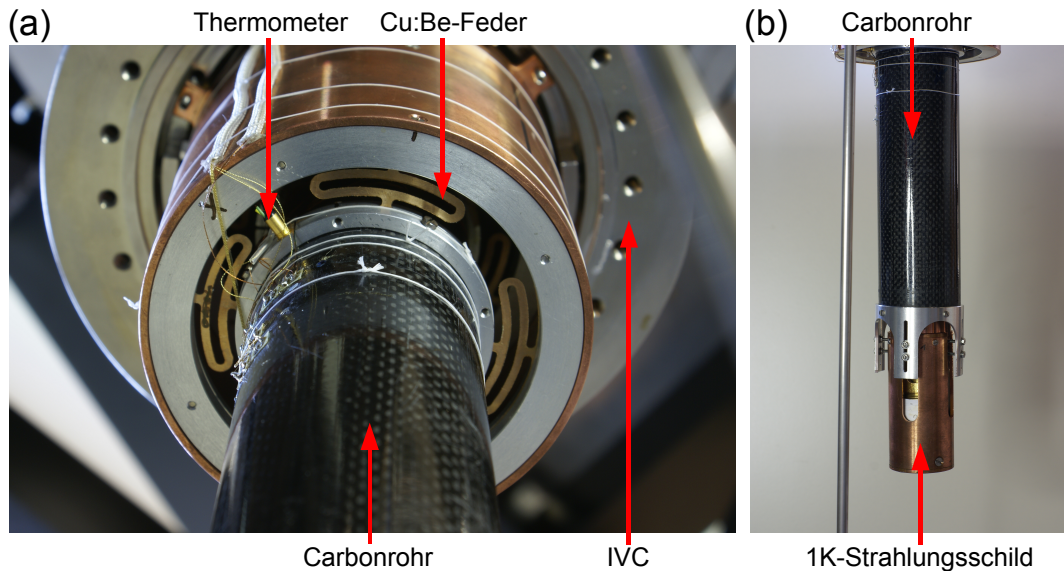
Ein weiteres Defizit bestand in der thermischen Kopplung des VCM an das Heliumbad. Ein am Schwingkörper montiertes Thermometer zeigte zunächst einen konstanten Temperaturanstieg nach Anschalten des Antriebs. Aufgrund der supraleitenden Antriebsspule gilt es jedoch einen zu starken Temperaturanstieg zu vermeiden, da die Spule bei zu hoher Temperatur (etwa 10 K) normalleitend und durch Wärmedissipation beschädigt werden kann. Der thermische Kontakt zwischen Heliumbad und VCM konnte durch die gezielte Verwendung von Kupfer anstelle von Aluminium und festem mechanischem Kontakt zwischen VCM und IVC durch acht Edelstahlschrauben deutlich verbessert werden. Die gemessene Temperatur des Antriebs zeigt sich so über die längste Betriebszeit während dieser Doktorarbeit von acht Monaten konstant.

Abbildung 2.26 zeigt den Aufbau des VCM im Entmischungskryostaten. Die gesamte Einheit befindet sich in der inneren Vakuumkammer (E), ist mit acht Schrauben an dieser befestigt und damit, wie bereits erläutert, ausreichend thermisch an das Heliumbad gekoppelt. Der Durchmesser des unteren Teils der IVC ist oben größer als unten, um Platz für den Vibrationsantrieb und die Aufhängung des Schwingkörpers zu schaffen.



**Abbildung 2.26:** Aufbau des VCM im Entmischungskryostaten [68]. Die gesamte Einheit ist an der IVC (E) montiert. Das VCM lässt sich in drei Bereiche unterteilen. Die Antriebseinheit (i) befindet sich unterhalb der Mischkammer (B) im feldkompensierten Bereich des supraleitenden Magneten. Sie beherbergt den eigentlichen Vibrationsantrieb (C) mit Permanentmagnet, Polschuhen und Antriebsspule. Letztere befindet sich am oberen Ende des Schwingkörpers. Den zweiten Bereich bildet das Carbonrohr (ii), das die Schwingung ins Zentrum des supraleitenden Magneten (G) überträgt. Den dritten Bereich (iii) stellen die Detektionsspulen dar. Der Schwingkörper ist an zwei Cu:Be-Blattfedern (D) aufgehängt und über diese thermisch mit dem Heliumbad gekoppelt. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Detektionsspulen (J) und den Probenhalter (H) mit Probe (K), an dessen unterem Ende sich ein elektrischer Stecker (L) befindet (Abschnitt 2.1.4). Zwischen VCM und der Mischeinheit befindet sich zur Minimierung von Strahlungswärme das 1 K-Strahlungsschild (A),(F),(I).

Das VCM lässt sich in drei Bereiche unterteilen. Die Antriebseinheit (i) befindet sich unterhalb der Mischkammer (B). Sie beherbergt den eigentlichen Vibrationsantrieb (C) mit  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Permanentmagnet, Polschuhen und supraleitender Antriebsspule. Letztere befindet sich am oberen Ende des Schwingkörpers. Den zweiten Bereich bildet das Carbonrohr (ii), das der Übertragung der Schwingung ins Zentrum des supraleitenden Magneten (G) dient. Den dritten Bereich (iii) stellen die Detektionsspulen dar.



**Abbildung 2.27:** (a) Nahaufnahme des VCM-Antriebs. Zu sehen sind das Carbonrohr, die untere Cu:Be-Feder und das Thermometer zur Überwachung der VCM-Temperatur. (b) Unterer Teil des VCM. Zu sehen ist der Schwingkörper, an dessen unterem Ende sich eine Al-Halterung befindet. An diese sind mit Hilfe horizontal liegender Gewindestifte die Detektionsspulen befestigt. Innerhalb des Carbonrohres befindet sich das 1 K-Strahlungsschild aus Kupfer mit Aussparungen für die Durchführung der Gewindestifte.

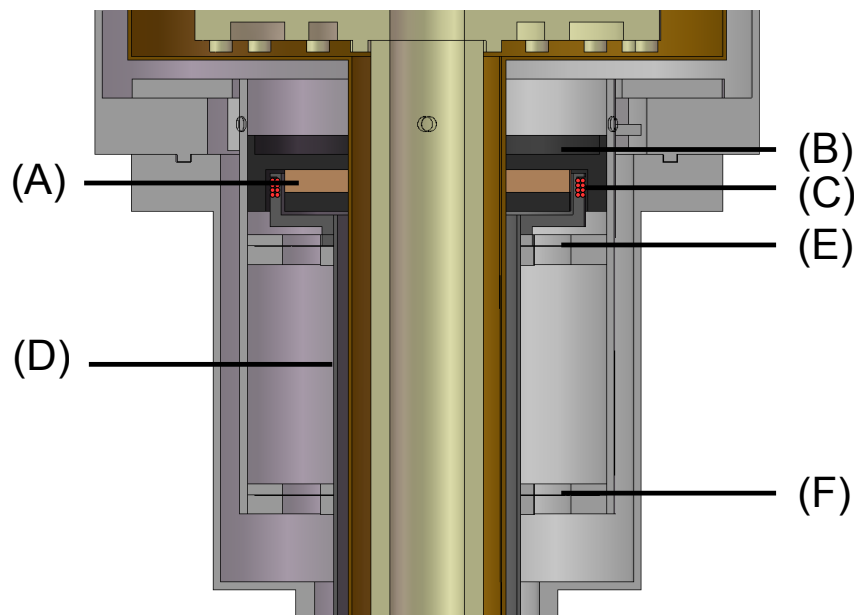
Der Schwingkörper ist an zwei Cu:Be-Blattfedern (D) aufgehängt und über diese thermisch mit dem Heliumbad gekoppelt. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Detektionsspulen (J) und den Probenhalter (H) mit Probe (K), an dessen unterem Ende sich ein elektrischer Stecker (L) befindet (Abschnitt 2.1.4). Zwischen VCM und der Mischeinheit befindet sich zur Minimierung von Strahlungswärme das 1 K-Strahlungsschild aus Kupfer (A),(F),(I). Wie bereits erwähnt, kann die Temperatur des VCM mit einem am Schwingkörper in der Nähe der unteren Cu:Be-Feder montierten, nicht kalibrierten, Widerstandsthermometer kontinuierlich überwacht werden (siehe Abb. 2.27).

Abbildung 2.27 zeigt Photos des im Entmischungskryostaten montierten VCM. Abb. 2.27(a) ist eine Nahaufnahme der Antriebseinheit von schräg unten. Zu sehen sind das Carbonrohr und die untere der beiden Blattfedern. Auf Höhe der Feder ist das Widerstandsthermometer mit einem Pfeil gekennzeichnet. Abb. 2.27(b) zeigt den unteren Teil



des VCM. Am unteren Ende des Schwingkörpers befindet sich eine Halterung aus Aluminium. An dieser sind in horizontaler Lage Gewindestifte aus Cu:Be befestigt, die die Detektionsspulen im Inneren des Probenraums fixieren (siehe auch Abb. 2.26). Zwischen VCM und Tail ist das 1 K-Strahlungsschild aus Kupfer zu sehen.

### 2.2.3.1 Tieftemperatur-Antrieb



**Abbildung 2.28:** Antriebseinheit und Aufhängung des Schwingkörpers. Direkt unterhalb der Mischkammer befindet sich die Antriebseinheit mit dem ringförmigen  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Permanentmagnet (A) und Polschuhen (B). Am oberen Ende des Schwingkörpers befindet sich die Antriebsspule aus 1000 Windungen supraleitendem Draht (C). Das Carbonrohr (D) überträgt die Schwingung ins Zentrum des supraleitenden Magneten und ist an zwei identischen, 0.3 mm dicken, Cu:Be-Blatfedern (E)(F) aufgehängt.

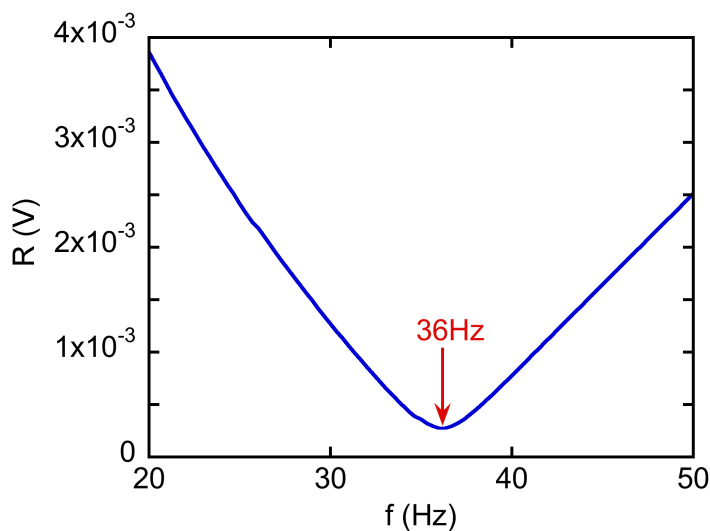
Abb. 2.28 zeigt schematisch die Antriebseinheit und Aufhängung des Schwingkörpers. Direkt unterhalb der Mischkammer befindet sich die Antriebseinheit mit ringförmigem  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Permanentmagnet (A) und Polschuhen (B). Am oberen Ende des Schwingkörpers befindet sich die Antriebsspule aus supraleitendem Draht (C). Das Carbonrohr (D) überträgt die Schwingung zum Probenort und ist an zwei identischen Cu:Be-Blatfedern (E),(F) aufgehängt.

Der Antrieb wurde im Vergleich zu dem in Abschnitt 2.2.2.3 beschriebenen Aufbau nur minimal verändert. Die Antriebsspule besteht aus 1000 Windungen supraleitendem Draht aus NbTi mit Cu:Ni-Matrix mit einem Durchmesser von  $50\ \mu\text{m}$ . Einige Zentimeter darunter, im Bereich des Feldgradienten des Permanentmagneten, ist eine Induktionsspule

aus  $100\ \mu\text{m}$  Kupferlackdraht mit ca. 50 Windungen auf dem Carbonrohr befestigt, um die Oszillationsbewegung des VCM mit einem Oszilloskop oder Lock-in Verstärker verfolgen zu können. Für die Aufhängung des Schwingkörpers werden, im Gegensatz zum Testaufbau, nur zwei Blattfedern identischen Designs verwendet um das Auftreten mehrerer Resonanzfrequenzen zu vermeiden. Desweiteren sind die Blattfedern mit  $0.3\ \text{mm}$  um  $0.1\ \text{mm}$  dicker als die des Testaufbaus, um das Fehlen der dritten Feder zu kompensieren. Die damit verbundene geringfügige Reduktion der maximalen Amplitude wird durch den Gewinn an Stabilität kompensiert.

Der Antrieb zeigt im kontinuierlichen Betrieb eine ausgezeichnete Stabilität und Harmonizität. Nach einer Einschwingphase von etwa einer halben Stunde bleibt die Amplitude über mehrere Monate hinweg konstant. Aufgrund dieser Einschwingphase wird der Antrieb praktisch nie abgeschaltet. Eine mit einem Lock-in Verstärker und der Induktionsspule vorgenommene Bestimmung höherer Harmonischer der Schwingung zeigt, dass der Antrieb eine annähernd perfekt harmonische Bewegung ausführt. Bereits die zweite gemessene Harmonische zeigt sich um den Faktor  $10^3$  geringer als die erste.

Als Stromquelle diente bei allen Messungen eine Spannungsquelle (der Oszillatorausgang am PE7265 Lock-in Verstärker) und ein strombegrenzender Widerstand von  $1\ \text{k}\Omega$ . Auf die aufwändige Entwicklung einer stabilisierten Stromquelle wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da das Auftreten der Resonanz zu Komplikationen führt.



**Abbildung 2.29:** Spannungsabfall über einen in Reihe mit der Antriebsspule geschalteten Widerstand von  $2.5\ \Omega$  als Funktion der angelgten Frequenz. Bei der Resonanzfrequenz von  $36\ \text{Hz}$  besitzt der fließende Strom ein Minimum von  $0.1\ \text{mA}$ . Der Antrieb wurde für alle Messungen bei  $f = 41\ \text{Hz}$  betrieben.

Zur Bestimmung der Resonanzfrequenz und zur Ermittlung des durch die supraleitende

Spule fließenden Stroms wurde ein Widerstand von  $2.5\ \Omega$  in Reihe mit der Antriebsspule geschaltet und die über ihn abfallende Spannung mit einem Lock-in Verstärker gemessen. Abbildung 2.29 zeigt die Amplitude der über den Widerstand abfallenden Spannung als Funktion der angelegten Frequenz. Die Kurve besitzt ein Minimum bei 36 Hz was der mechanischen Resonanz des Antriebs entspricht. Der fließende Strom beträgt hier 0.1 mA. Da die Amplitude der Vibration an der Resonanzfrequenz instabil gegen kleine Störungen ist, wurde der Antrieb bei allen in dieser Arbeit gezeigten Messungen bei 41 Hz etwas abseits der Resonanz betrieben.

### 2.2.3.2 Detektionsspulen

Da das Spulen-Vibrationsmagnetometer im Wesentlichen eine Invertierung des Proben-Vibrationsmagnetometers darstellt, wurde beim Design der Detektionsspulen auf bewährte VSM-Standards zurückgegriffen und eine 2-Spulen Konfiguration verwendet [75]. Für eine zusätzliche Flexibilität wurden, wie unten beschrieben, drei Spulen montiert, die wahlweise kombiniert werden können. Die Probe befindet sich dabei mittig zwischen zwei sich im Abstand  $d$  voneinander befindenden Spulen (siehe auch Abb. 2.16). Die Signale beider Spulen müssen dabei addiert werden. Im Folgenden bezeichnet  $r$  den Radius der Spulen und  $d$  ihren Abstand voneinander.

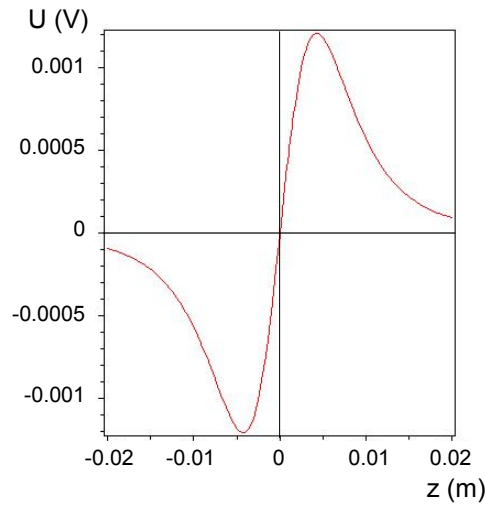
Einschränkungen in der Spulengeometrie ergeben sich aus den beengten Platzverhältnissen im Kryostaten. So ist der Spulenradius durch den Probenhalter zum einen und den Innendurchmesser des Tails zum anderen bereits auf  $r = 8.5\ \text{mm}$  festgelegt. Um den optimalen Abstand  $d$  der Spulen voneinander zu bestimmen und einen Eindruck von der Größe der von typischen Proben induzierten Spannungen zu bekommen, wurden zunächst ausgehend von der in Abschnitt 2.2.1 angegebenen Formel theoretischen Berechnungen der Induktionsspannung durchgeführt. Tabelle 2.1 zeigt die hierfür verwendeten Parameter.

Spulenradius $r$	8.5 mm
Windungszahl $N$	600
Frequenz $f$	41 Hz
Amplitude $A$	0.5 mm
Magnetisches Moment $m$	$2.1 \cdot 10^{-3}\ \text{Am}^2$

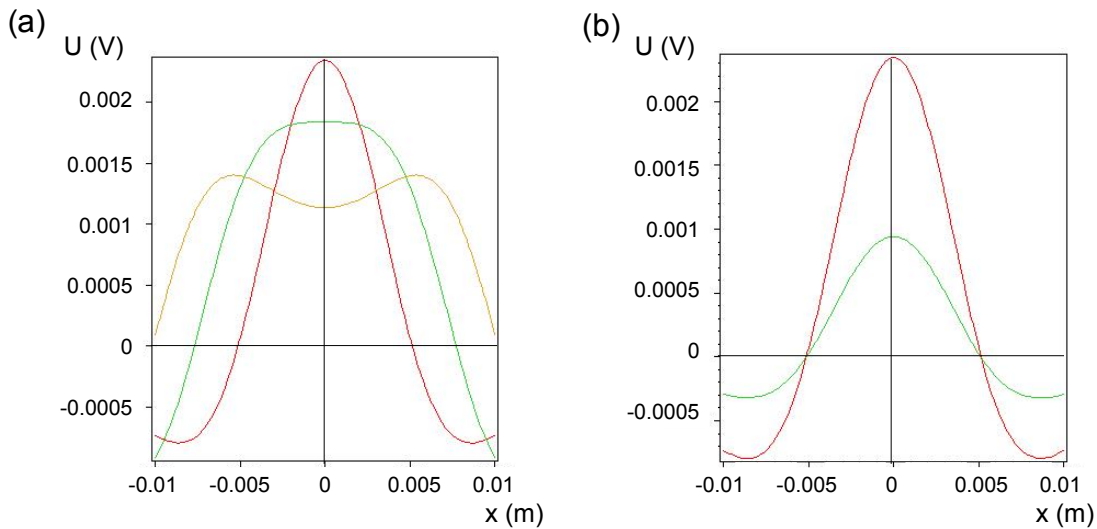
**Tabelle 2.1:** Parameter zur Bestimmung der Amplitude der von einem magnetischen Moment induzierten Spannung in einer Detektionsspule.

Die Amplitude bezieht sich auf die maximale Auslenkung einer einzelnen Spule aus der Ruhelage bei  $z = z_0$ . Die Probe, d.h. der Ursprung des Dipolfeldes, befindet sich anfangs bei  $z = 0$ . Der Abstand der beiden Spulen ist durch  $d = 2z_0$  gegeben.  $m$  ist das magnetische Moment der zur Kalibrierung verwendeten Nickel-Probe, das als punktförmig angenommen wird.

Abbildung 2.30 zeigt die mit den obigen Parametern berechnete Induktionsspannung in



**Abbildung 2.30:** Theoretisch berechnete induzierte Spannung in einer einzelnen Detektionsspule als Funktion des Abstands  $z$  der Spule vom Ursprung des Dipolfeldes bei  $z = 0$ .



**Abbildung 2.31:** Theoretisch berechnete Induktionsspannung: (a) Addierte Spannung beider Detektionsspulen als Funktion des Abstands  $x$  der Probe vom Ursprung  $z = 0$  für drei verschiedene Abstände  $d$  der Spulen. Die rote Kurve entspricht  $d = 7$  mm (Peak-Konfiguration), die grüne  $d = 14.5$  mm (Flat-Konfiguration) und die gelbe  $d = 20$  mm. (b) In den Detektionsspulen induzierte Spannung in der Peak-Konfiguration für zwei unterschiedliche Amplituden  $A = 0.2$  mm (grün) und  $A = 0.5$  mm (rot).

einer einzelnen Spule als Funktion des Abstands  $z$  der Spule vom Ursprung des Dipolfeldes bei  $z = 0$ . Das induzierte Signal besitzt ein Maximum für  $z = 5$  mm. Der Maximalwert beträgt 1 mV und ist daher mit herkömmlicher Lock-in Technik gut messbar.

Um das Probensignal zu maximieren werden zwei Spulen symmetrisch um den Ursprung des Dipolfeldes bei  $z = +z_0$  und  $z = -z_0$  platziert und ihre Spannungen addiert. Abbildung 2.31(a) zeigt Berechnungen der addierten Spannung der beiden Spulen als Funktion der Probenposition  $x$  vom Ursprung bei  $z = 0$  für drei konstante Werte des Spulenabstands  $d = 2z_0$ . Die rote Kurve zeigt die Spannung für  $d = 7$  mm, die grüne für  $d = 14.5$  mm und die gelbe für  $d = 20$  mm. Die rote Kurve wird als Peak-Konfiguration bezeichnet, die grüne Kurve als Flat-Konfiguration. Erstere wird meist zur Messung kleiner Proben verwendet, da hier das Signal maximal ist. Im Falle großer Proben findet die Flat-Konfiguration Einsatz, wobei aufgrund des ausgedehnten Plateaus das induzierte Signal unabhängig von der genauen Probenposition auf dem Probenhalter ist.

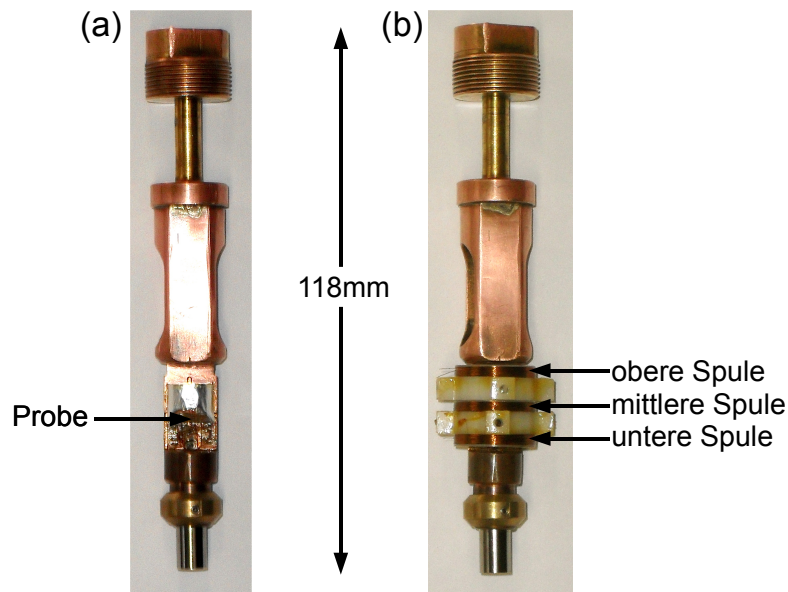
Der im VCM verwendete Spulensatz bietet sowohl Peak- als auch Flat-Konfiguration. Er besteht aus insgesamt drei Spulen. Obere und mittlere Spule ergeben eine Peak-Konfiguration ( $d = 7$  mm), obere und untere Spule hingegen eine Flat-Konfiguration ( $d = 14.5$  mm).

Abbildung 2.31(b) zeigt die Peak-Konfiguration für zwei verschiedene Amplituden von 0.2 mm (grün) und 0.5 mm (rot). Die reale Amplitude des VCM kann aufgrund des Einsatzes innerhalb des Entmischungskryostaten bei tiefen Temperaturen nicht direkt bestimmt werden. Aus vorhergegangenen Tests des Antriebs bei Raumtemperatur und Abschätzungen basierend auf den Platzverhältnissen innerhalb des Entmischungskryostaten kann sie allerdings mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.2$  mm auf 0.5 mm abgeschätzt werden.

Abbildung 2.32 zeigt den Probenhalter ohne (a) und mit (b) VCM-Spulen. Jede der drei Spulen besteht aus 600 Windungen 54  $\mu$ m dickem Kupferlackdraht, gewickelt auf eine Halterung aus Delrin. Delrin wurde als Material für die Spulenkörper gewählt, da es einen sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei guter thermischer Leitfähigkeit besitzt. Die kompakte Bauweise der Spulen erlaubt einen maximalen Füllfaktor.

Wie die in Abschnitt 2.2.2.1 beschriebenen Tests zeigten, ist ein Abgleich der Detektionsspulen nicht möglich, da sie nicht verschoben werden können. Ein Nullen des Untergrunds analog zu Smith in Ref. [58] ist nicht realisierbar. Stattdessen sind als Teil jeder Untersuchung sorgfältige Leermessungen notwendig. Dabei werden zuerst Messungen mit einer Probe durchgeführt. Danach wird die Probe von der Halterung entfernt und dieselben Messequenzen am leeren Probenhalter durchgeführt. Anschließend wird das Leersignal von den Rohdaten abgezogen. Bei den bisher getätigten Messungen zeigte sich, dass das Leersignal äußerst reproduzierbar ist.

Abb. 2.33 zeigt das Leersignal der drei einzelnen Detektionsspulen als Funktion des angelegten magnetischen Feldes. Trotz der homogen gewickelten Detektionsspulen und der exakt gleichen Anzahl an Windungen besteht ein signifikanter Unterschied im Signal der Spulen. Dies lässt darauf schließen, dass sich die Spulen in Bereichen des Magnetfeldes mit



**Abbildung 2.32:** Probenhalter ohne (a) und mit (b) VCM-Spulen.

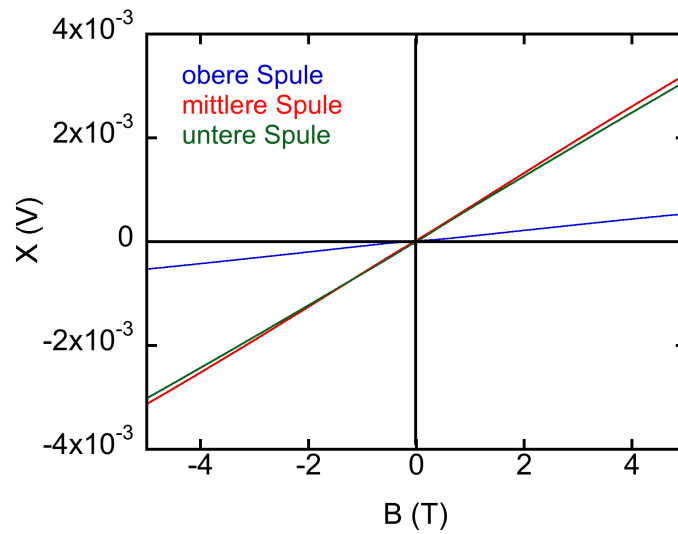
unterschiedlichen Gradienten befinden. Die obere Spule sitzt dabei in einem Bereich mit kleinerem Gradienten als die anderen beiden.

Bei hohen Feldern ist das Leersignal perfekt linear, bei kleinen Feldern dagegen zeigen sich kleine Nichtlinearitäten und hysteretisches Verhalten (Abb. 2.34). Der Graph zeigt das Leersignal der Flat-Konfiguration bei einer 5-Punkt-Schleife für  $\pm 1$  T. Die Messung wurde im Schrittmodus durchgeführt. Nichtlinearitäten treten verstärkt bei eingebautem Probenhalter auf und weisen auf magnetische Unreinheiten im Halter selbst hin. Diese Unreinheiten können eine mögliche Ursache des hysteretischen Verhaltens sein. Auch die Abhängigkeit des Gradienten des Magnetfelds von der Richtung des Scans kann für die beobachtete Hysterese eine mögliche Ursache sein. Insgesamt sind die hysteretischen und nichtlinearen Effekte deutlich kleiner als bei den Tests mit dem VSM (Absch. 2.2.2.1).

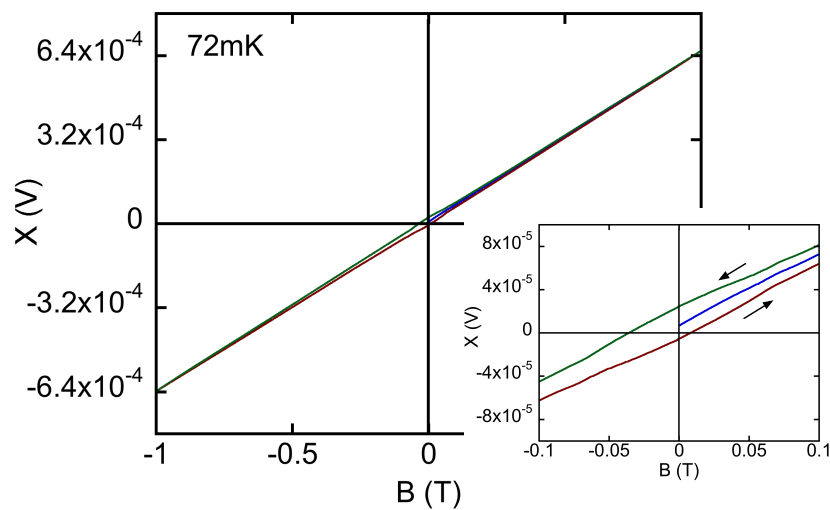
Das Leersignal als Funktion des angelegten magnetischen Feldes zeigt sich erstaunlicherweise über den gesamten Temperaturbereich von milli-Kelvin bis 1.5 K temperaturunabhängig. Dies reduziert den sonst üblichen enormen Zeitaufwand für Leermessungen, da es ausreicht alle Messsequenzen bei einer einzigen Temperatur durchzuführen.

Abbildung 2.35 zeigt das Untergrundsignal als Funktion der Temperatur für ein kleines angelegtes magnetisches Feld. Das Rauschen von  $\pm 1.5 \cdot 10^{-7}$  V ist in guter Näherung konstant und kann bei hinreichend großer Signalstärke der Probe direkt abgezogen werden.

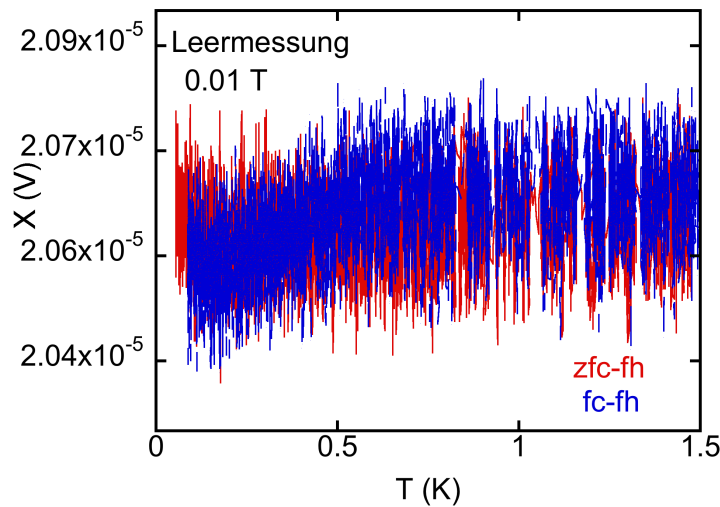
Die in den Detektionsspulen induzierte Spannung ist nach Abzug des Leersignals direkt proportional zum magnetischen Moment der Probe. Die Kalibrierung der Spannung wird mit Hilfe einer Nickel-Probe durchgeführt, deren magnetisches Moment zuvor mit dem



**Abbildung 2.33:** Leersignal der einzelnen Detektionsspulen. Trotz der ausgezeichneten Homogenität des Magnetfeldes und der gleichen Windungszahl beider Spulen unterscheiden sich ihre Leersignale deutlich. Dies lässt darauf schließen, dass sie sich in Bereichen mit unterschiedlich starken Feldgradienten befinden. Der Untergrund als Funktion des angelegten magnetischen Feldes stellt sich indes als perfekt reproduzierbar und temperaturunabhängig heraus.



**Abbildung 2.34:** Addiertes Leersignal der Detektionsspulen als Funktion des angelegten Magnetfeldes bei einer konstanten Temperatur von 72 mK. Der Graph zeigt eine 5-Punkt Messung. Weitere identische Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen bis 1.5 K haben keine bzw. vernachlässigbar kleine Unterschiede im Leersignal gezeigt. Damit ist das Untergrundssignal sowohl temperaturunabhängig als auch reproduzierbar.



**Abbildung 2.35:** Untergrundsignal als Funktion der Temperatur. Das Rauschen von  $\pm 1.5 \cdot 10^{-7}$  V ist in guter Näherung konstant und kann bei hinreichend großer Signalstärke der Probe direkt abgezogen werden.

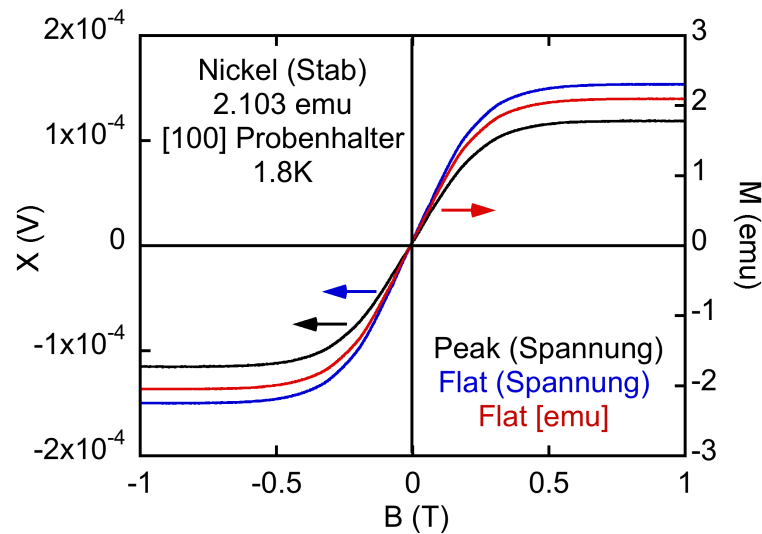
VSM bestimmt wurde bzw aus der Literaturangabe der Sättigungsmagnetisierung von Nickel und dem Probengewicht berechnet wird. Das VSM wird hierbei mit Hilfe einer Nickel-Probe kalibriert, deren magnetisches Moment ebenfalls aus Gewicht und Literaturangaben berechnet wurde.

Das mit dem VSM gemessene magnetische Moment der Ni-Probe beträgt 2.103 emu bei 1 T. Abbildung 2.36 zeigt das Probensignal des VCM nach Untergrundabzug als Funktion des angelegten magnetischen Feldes für eine Temperatur von 1.8 K für Flat- und Peak-Konfiguration. Die Probe befand sich bei dieser Messung auf dem Probenhalter für die [100]-Richtung von  $Tb_2Ti_2O_7$ . Die rechteckige Probe mit den Maßen 4x1x1 mm war mit der langen Kante senkrecht zum Feld orientiert, was die starken Entmagnetisierungseffekte erklärt. Als Sättigung der Probe wird wie beim VSM der Wert bei 1 T zugrunde gelegt.<sup>5</sup>

Kalibrierungen werden, genau wie Leermessungen, als fester Bestandteil einer jeden Untersuchung durchgeführt, da sich die Kalibrierung mit der Probenposition auf dem Kühlfinger ändern kann.

<sup>5</sup>Bezüglich der Kalibrierung und der Auflösung werden magnetische Momente in der veralteten Einheit emu angegeben anstelle der SI-Einheit  $Am^2$ . Dies dient der leichteren Vergleichbarkeit der Werte mit Angaben in der Literatur.





**Abbildung 2.36:** Magnetisches Moment einer Nickel-Referenzprobe als Funktion des angelegten Feldes für Peak- und Flat-Konfiguration. Die Probe befand sich bei dieser Messung auf dem Probenhalter für die [100]-Richtung von  $Tb_2Ti_2O_7$ . Das Sättigungsmoment der Probe beträgt 2.103 emu.

### 2.2.3.3 Auflösung

Theoretisch ist die Auflösung eines VCM nur durch das thermische Rauschen der verwendeten Messelektronik begrenzt. Details zur theoretisch möglichen Auflösung finden sich in den originalen Arbeiten von Smith (Ref. [58]). In der Realität spielen neben dem thermischen Rauschen viele weitere Faktoren eine Rolle. Abgesehen von der endlichen Auflösung der Messgeräte, wie beispielsweise der Lock-in Verstärker, sind die großen Untergrundsignale der limitierende Faktor.

Beim vorliegenden Aufbau wurde eine Auflösung von  $10^{-3}$  emu erzielt. Dieser Wert bezieht sich auf das reine Signal, ohne Verstärkung durch Transformatoren. Durch den Einsatz eines Tieftemperatur-Transformators, der am 1 K-Pot montiert ist, kann eine weitere Größenordnung gewonnen und die Auflösung auf  $10^{-4}$  emu verbessert werden. Durch ein verändertes Spulendesign und/oder elektronischen Spulenabgleich kann dieser Wert noch weiter verbessert werden. Bei den in dieser Arbeit gezeigten Messungen war der Einsatz der Transformatoren aufgrund der hinreichend großen Probensignale nicht notwendig.

## 2.3 Sonstige experimentelle Methoden

Neben dem in Abschnitt 2.1 beschriebenen Entmischungskryostaten und dem neu entwickelten VCM wurden in dieser Arbeit auch herkömmliche  $^4\text{He}$ -Durchflusskryostaten eingesetzt. Zur Messung der Magnetisierung bei höheren Temperaturen wurde ein kommerzielles VSM von Oxford Instruments benutzt. Ebenfalls Magnetisierung sowie spezifische Wärme und Wechselfeldsuszeptibilität wurden mit einem Physical Property Measurement System (PPMS) der Firma Quantum Design gemessen.

### 2.3.1 Proben-Vibrationsmagnetometer (VSM)

Proben-Vibrationsmagnetometer (VSM) werden seit vielen Jahrzehnten standardmäßig zur Charakterisierung magnetischer Proben benutzt. Wie in Abschnitt 2.2 bereits beschrieben, wird eine Anordnung fest montierter, abgeglicherer Detektionsspulen verwendet, um das magnetische Moment einer vibrierenden Probe zu bestimmen. Das im Zuge dieser Arbeit verwendete VSM von Oxford Instruments kann bei Temperaturen von 3 bis 300 K eingesetzt werden. Es besitzt einen supraleitenden Magneten, der am Probenort ein maximales Feld von 9 T erzeugt. Das Magnetfeld zeigt dabei eine ausgezeichnete Homogenität von  $10^{-4}/(10\text{ mm})^3$ . Es können zwei unterschiedliche Spulensätze zur Messung magnetischer Momente eingesetzt werden, eine Peak-Konfiguration und eine Flat-Konfiguration. Bei allen in dieser Arbeit gezeigten VSM-Messungen wurde Letztere verwendet, wobei hier eine maximale Auflösung von  $10^{-6}$  emu erreicht werden kann.

### 2.3.2 Physical Property Measurement System (PPMS)

Das PPMS ist ein flexibles Instrument zur Bestimmung verschiedener physikalischer Eigenschaften. Das hier verwendete System kann für Messungen der spezifischen Wärme, der Magnetisierung und der Wechselfeldsuszeptibilität benutzt werden, bei Temperaturen im Bereich von 1.9 bis 400 K und Magnetfeldern bis zu 9 T. Messungen der spezifischen Wärme erfolgen nach dem Heizpulsverfahren. Die Magnetisierung einer Probe wird durch ein Extraktionsverfahren bestimmt. Dieses Verfahren gehört, wie die zuvor beschriebenen Spulen- und Proben-Vibrationsmagnetometer, zur Familie der Induktionstechniken und basiert auf dem in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten Prinzip. Schließlich kann die Wechselfeldsuszeptibilität bei Amplituden bis 1 mT und variabler Frequenz von 10 Hz bis 10 kHz gemessen werden.

### 2.3.3 Stempel-Zylinderdruckzellen

Für Messungen unter Druck wurden Miniatur-Zylinderdruckzellen verwendet, die mit Hilfe eines Adapters am Probenstab des VSM befestigt wurden. Mit diesen Zellen konnten Drücke bis etwa 20 kbar erzeugt werden. Die Druckzellenkörper sind aus Cu:Be und besitzen eine Bohrung mit 3 mm Durchmesser. Probe und Druckmedium wurden in einer Teflonhülse mit Teflonkappe und Schneidringen in die Druckzelle geladen. Die untere Seite der Druckzelle wurde mit einer Arretierschraube verschlossen, oben wurde ein nicht-magnetischer Wolframkarbit-Stempel eingeführt, der mit einer hydraulischen Handpresse belastet und mit einer weiteren Arretierschraube fixiert wurde. Die Druckbestimmung erfolgte über den supraleitenden Sprung eines Zinnplättchens, das sich zusammen mit der Probe im Druckmedium befand.



# Kapitel 3

## Itineranter Ferromagnet $\text{Pr}_5\text{Si}_3$

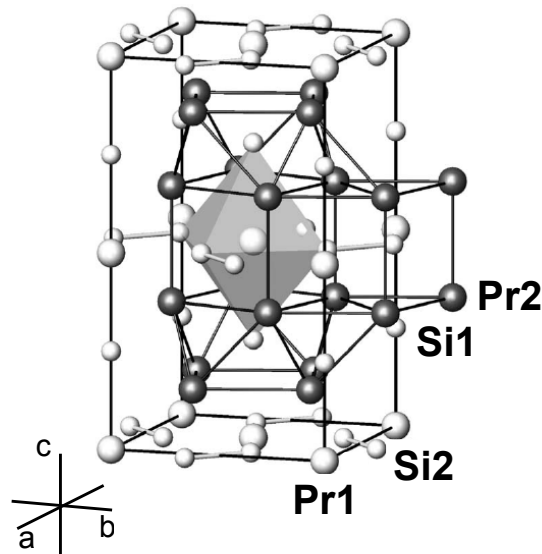
In Abschnitt 1.2 wurde bereits dargestellt, dass die einfachste Form eines Quantenphasenübergangs der Übergang zwischen Ferro- und Paramagnetismus als Funktion eines externen Kontrollparameters ist. In den letzten Jahren mehren sich jedoch die experimentellen und theoretischen Hinweise, dass ferromagnetischen quantenkritische Punkte (also Übergänge 2. Ordnung) in metallischen Systemen nicht existieren.

Beispielsweise wechselt der Phasenübergang in itineranten Systemen wie  $\text{MnSi}$  [19, 20, 21],  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [22],  $\text{CoS}_2$  [23],  $\text{ZrZn}_2$  [24] und  $\text{UGe}_2$  [27] von zweiter zu erster Ordnung, so dass keine quantenkritischen Fluktuationen auftreten und ein QKP vermieden wird. Ein weiteres Szenario zur Vermeidung eines QKP zeigt das 4d-System  $\text{NbFe}_2$ , in dem vermutlich eine Spindichtewelle einen QKP maskiert [25]. In  $\text{CeSi}_{1.81}$  kann das geordnete Moment zwar kontinuierlich unterdrückt werden, wie für einen QKP erwartet, allerdings wird keine divergierende Suszeptibilität beobachtet was wiederum die Existenz der Quantenkritikalität in diesem System in Frage stellt [26].  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  ist schließlich ein seltenes Beispiel eines ferromagnetischen Pr-Systems. Motiviert von der Frage nach ferromagnetischer Quantenkritikalität in itineranten Systemen wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit und der Diplomarbeit von Christian Franz [76] untersucht, ob und in welcher Form Ferromagnetismus als Funktion von hydrostatischem Druck verschwindet.

### 3.1 Allgemeine Eigenschaften von $\text{Pr}_5\text{Si}_3$

$\text{Pr}_5\text{Si}_3$  kristallisiert in der raumzentrierten tetragonalen  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ -Struktur der Raumgruppe  $I4/mcm$  (Abb. 3.1, Ref. [77]). Die Gitterkonstanten sind dabei  $a, b = 7.817 \text{ \AA}$  und  $c = 13.816 \text{ \AA}$ . In der  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ -Struktur besetzen die Pr-Atome zwei verschiedene Gitterplätze, die im Folgenden mit Pr1 und Pr2 bezeichnet werden. In einer Einheitszelle, die vier Formeleinheiten enthält, bilden dabei acht Pr2-Atome ein rechteckiges Prisma, in dessen Zentrum ein Pr1-Atom sitzt. Erste Untersuchungen von Pinguet *et al.* an polykristallinen Proben von  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  lieferten Hinweise auf eine ferrimagnetische Phase [78].

Einkristalle wurden erstmals 2002 von D. Souptel *et al.* in einem optischen Zonenschmelz-



**Abbildung 3.1:** Kristallstruktur von  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  mit den Gitterkonstanten  $a, b = 7.817 \text{ \AA}$  und  $c = 13.816 \text{ \AA}$ . Die Abbildung ist Ref. [77] entnommen.

verfahren hergestellt, an denen anschließend Suszeptibilitäts- und Transportmessungen durchgeführt wurden [77, 79, 80]. Widerstandsmessungen für Strom entlang der  $a$ -Achse zeigen, dass  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  die typischen Charakteristika eines Metalls besitzt. Der Widerstand fällt monoton mit sinkender Temperatur. Bei der Übergangstemperatur zum ferromagnetischen Zustand,  $T_c = 45 \text{ K}$ , fällt der Widerstand dramatisch ab, der Restwiderstand ist allerdings mit  $85 \mu\Omega\text{cm}$  relativ hoch. In Suszeptibilitätsmessungen wurde stark anisotropes Verhalten beobachtet, wobei die harte Richtung die  $c$ -Achse der Kristallstruktur ist. Dieselben Messungen zeigten eine Schulter in der Suszeptibilität bei etwa  $25 \text{ K}$ .

## 3.2 Experimentelle Methoden

Messungen der spezifischen Wärme wurden an einer kleinen Probe ( $15.4 \text{ mg}$ ) bei Umgebungsdruck am Quantum Design Physical Properties Measurements System (PPMS) bis  $2 \text{ K}$  und bei magnetischen Feldern bis  $9 \text{ T}$  durchgeführt. Dabei wurde ein konventionelles Heizpulsverfahren verwendet. Das Magnetfeld wurde dabei in der leichten Ebene angelegt, da für Felder entlang der harten Kristallrichtung starke Drehmomente auftreten können, die den Probenhalter des PPMS beschädigen.

Die DC-Magnetisierung wurde an einer größeren Probe ( $30.8 \text{ mg}$ ) mit einem Proben-Vibrationsmagnetometer bei Temperaturen bis  $3 \text{ K}$  und Feldern bis  $9 \text{ T}$  gemessen. Bei diesen Messungen war das magnetische Feld ebenfalls entlang der leichten Kristallebe-

ne angelegt. Messungen unter hydrostatischem Druck bis 20 kbar wurden mit Miniatur-Druckzellen durchgeführt, die aus Cu:Be gefertigt und mit einem nicht-magnetischen Stempel versehen waren. Als Druckmedium wurde Alkohol verwendet. Das Magnetfeld wurde wiederum in der leichten Ebene angelegt. Das Leersignal der Druckzelle musste nicht abgezogen werden.

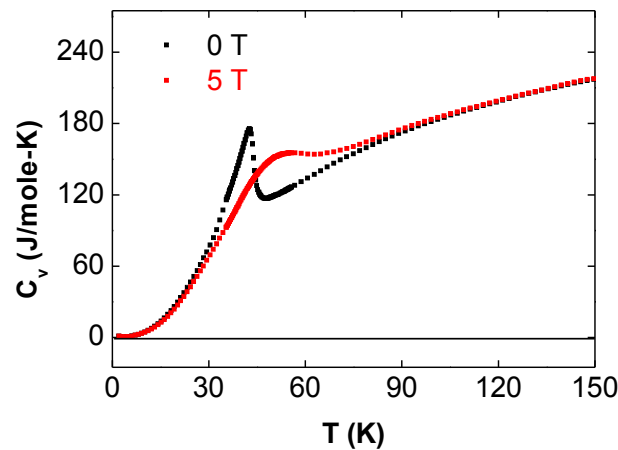
Zur Bestimmung des Drucks wurde der supraleitende Sprung eines Zinnplättchens gemessen, das sich mit der Probe zusammen im Druckmedium befand. Der Druck konnte so auf  $\pm 1$  kbar bestimmt werden. Die Kalibration der Spannung des VSM wurde mit einer Nickel-Referenzprobe bekanntem magnetischen Moments durchgeführt. Hier wurde die bei Raumtemperatur induzierte Spannung bei einem Magnetfeld von 0.6 T verwendet und gleich der bekannten Sättigungsmagnetisierung von 0.519 emu gesetzt.

Kürzlich wurden im Rahmen der Diplomarbeit von C. Franz Transportmessungen an  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  durchgeführt, die die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Magnetisierungsmessungen erweitern [76]. Simultane Messungen des longitudinalen und Hall-Widerstands wurden unter Drücken bis 50 kbar in einer Bridgman-Druckzelle bei Temperaturen bis 2 K und Feldern bis 14 T durchgeführt. Ziel der Arbeit von C. Franz war es, den Magnetismus in  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  unter Druck mit Hilfe von Transportmessungen zu verfolgen, da direkte Messungen der DC-Magnetisierung bei Drücken oberhalb von 20 kbar nur in Diamantdruckzellen möglich sind, die aber nicht zur Verfügung standen. Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit von C. Franz sind am Ende dieses Kapitels zusammengefasst.

## 3.3 Experimentelle Ergebnisse

### 3.3.1 Spezifische Wärme

Abbildung 3.2 zeigt die spezifische Wärme von  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  bei Umgebungsdruck im Nullfeld und für ein in der leichten Kristallebene angelegtes statisches Feld von 5 T. Klar zu sehen ist der ferromagnetische Übergang bei  $T_c = 45$  K. Die Form der Anomalie ist typisch für einen Phasenübergang zweiter Ordnung ( $\lambda$ -Anomalie). Für ein Feld von 5 T ist das Maximum zu höheren Temperaturen verschoben und verbreitert. Dies ist ebenfalls charakteristisch für einen ferromagnetischen Phasenübergang im Magnetfeld, da Fluktuationen im Feld gequenchet werden und Entropie erst bei höheren Temperaturen frei wird. Als Übergangstemperatur  $T_c = 45$  K wird der Wendepunkt rechts des Maximums in der spezifischen Wärme ( $B = 0$ ) definiert. Abbildung 3.3 zeigt die aus der spezifischen Wärme berechnete Entropie als Funktion der Temperatur. Die Entropie ist im Bereich des Phasenübergangs für  $B = 5$  T reduziert, was konsistent mit dem Bild eines ferromagnetischen Phasenübergangs ist. Abb. 3.4 zeigt einen Ausschnitt der Entropie im Bereich des Phasenübergangs.



**Abbildung 3.2:** Spezifische Wärme von  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  im Nullfeld (schwarz) und für ein in der leichten Kristallebene angelegtes magnetisches Feld von 5 T (rot). Die Anomalie ist charakteristisch für einen ferromagnetischen Phasenübergang zweiter Ordnung ( $\lambda$ -Anomalie). Für  $B = 5 \text{ T}$  ist die Anomalie zu höheren Temperaturen verschoben und verbreitert.

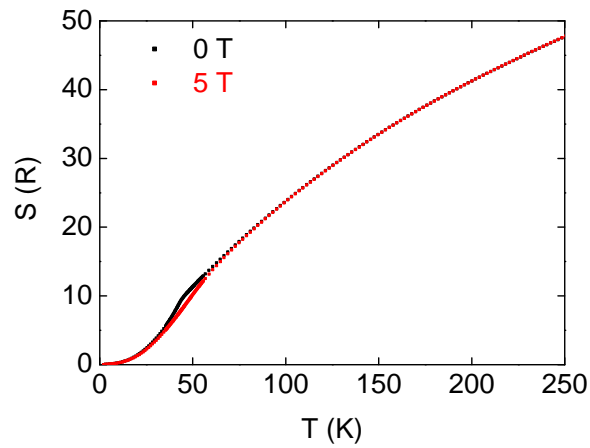
### 3.3.2 Magnetisierung

Abbildung 3.5 zeigt Hystereseschleifen der Magnetisierung bei Umgebungsdruck für unterschiedliche Temperaturen zwischen 5 und 40 K. Die Rampengeschwindigkeit des Magnetfelds betrug  $0.05 \text{ T/min}$  für alle Temperaturen. Die Magnetisierung ist in Einheiten von Bohrschen Magnetonen pro Formeleinheit angegeben. Die Magnetisierung zeigt Hysterese, die ausgehend von etwa  $0.5 \text{ T}$  bei  $5 \text{ K}$  mit steigender Temperatur kleiner wird und am Phasenübergang verschwindet. Das Sättigungsmoment bei  $T = 5 \text{ K}$  beträgt  $m_s \approx 11 \mu_B \text{ f.u.}^{-1}$ .

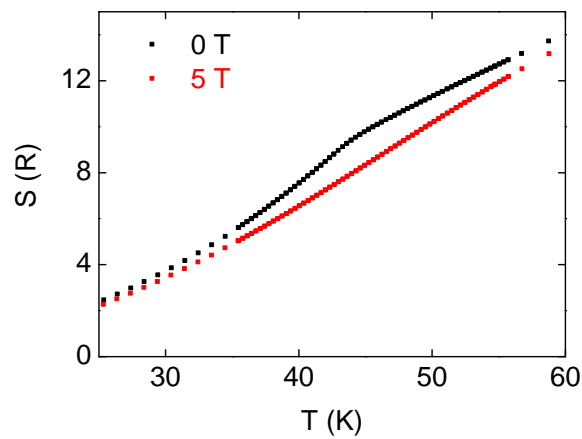
Abbildung 3.6 zeigt die Magnetisierung als Funktion eines in leichter Kristallebene angelegten Magnetfelds bei konstanter Temperatur von  $5 \text{ K}$  für verschiedene Drücke von 0 bis 18 kbar. Wie bei Umgebungsdruck wurden die Daten mit einer Geschwindigkeit von  $0.05 \text{ T/min}$  gemessen. Zu erkennen ist eine Schulter, die unter Druck erscheint und immer ausgeprägter wird. Das Koerzitivfeld ist für Umgebungsdruck größer als unter Druck. Wie in Abb. 3.6 zu sehen ist, scheint sich das Koerzitivfeld unter Druck jedoch nur geringfügig zu ändern. Die Sättigungsmagnetisierung  $m_s$  nimmt mit steigendem Druck ab.

Abbildung 3.7 zeigt die Magnetisierung in Einheiten von Bohrschen Magnetonen pro Präseodym-Atom bei Umgebungsdruck als Funktion der Temperatur für ein statisches Feld von  $0.1 \text{ T}$ . Abb. 3.8 zeigt die inverse Magnetisierung im Bereich des Phasenübergangs. Die Messungen wurden für den feldgekühlten und nullfeldgekühlten Zustand durchgeführt. Die Daten wurden dabei jeweils unter Aufwärmen der Probe aufgenommen. Das Thermometer befand sich einige Zentimeter von der Probe entfernt, was zu einem Temperaturgradienten zwischen Thermometer und Probe führt. Aufgrund des Beitrags der Druckzelle zum Signal konnte kein Curie-Weiss Moment bestimmt werden. Unterhalb des

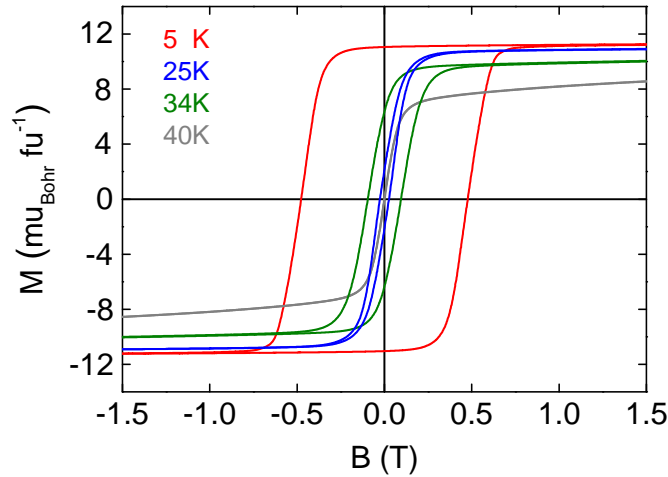




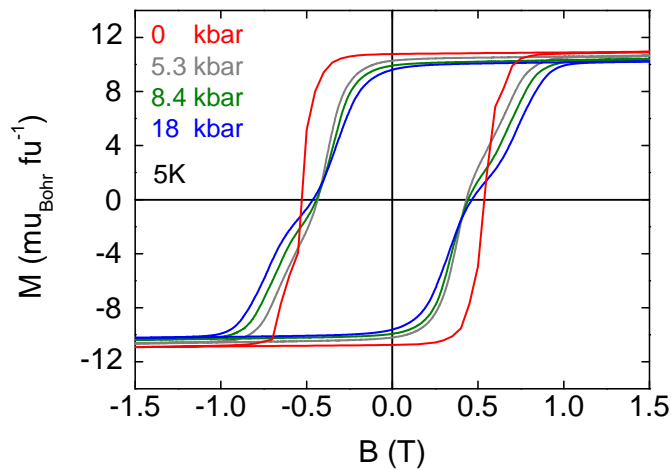
**Abbildung 3.3:** Aus der spezifischen Wärme berechnete Entropie von  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  im Nullfeld (schwarz) und für ein in der leichten Kristallebene angelegtes magnetisches Feld von 5 T (rot). Die Reduktion der Entropie im Feld ist konsistent mit einem ferromagnetischen Phasenübergang. Im Magnetfeld werden Fluktuationen gequencht, sodass die Entropie erst bei höheren Temperaturen frei wird.



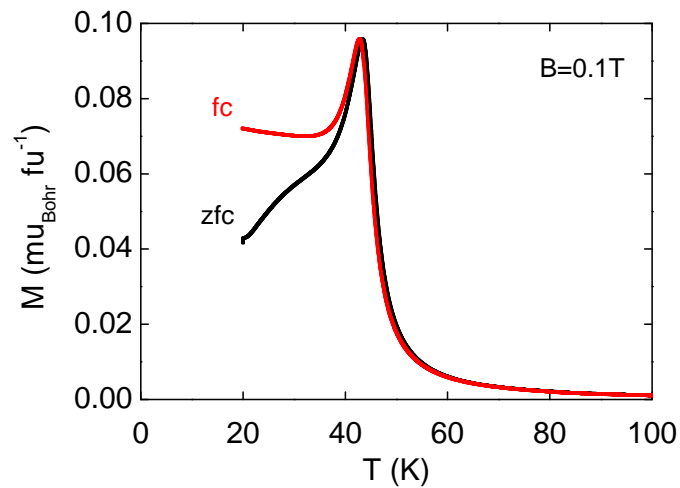
**Abbildung 3.4:** Entropie im Bereich des Phasenübergangs.



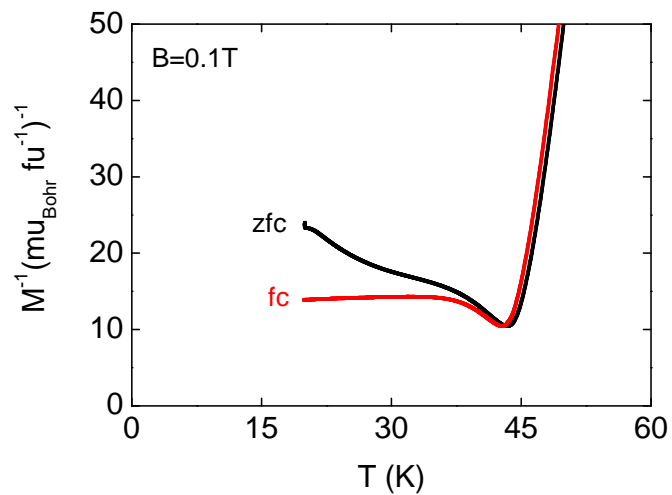
**Abbildung 3.5:** Magnetisierung in der leichten Kristallebene von  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  bei Umgebungsdruck für verschiedene Temperaturen zwischen 5 und 40 K. Die Hysterese wird mit steigender Temperatur kleiner und verschwindet am Phasenübergang. Das spontane Moment bei 5 K beträgt  $m_s \approx 11 \mu_B \text{ f.u.}^{-1}$ .



**Abbildung 3.6:** Magnetisierung als Funktion des Magnetfelds bei einer konstanten Temperatur von  $T = 5 \text{ K}$  für Drücke bis 18 kbar. Unter Druck scheint sich das Koerzitivfeld nur geringfügig zu ändern. Dagegen entsteht mit ansteigendem Druck eine deutliche Schulter, die auf einen ferrimagnetischen Zustand hinweist.



**Abbildung 3.7:** Magnetisierung als Funktion der Temperatur für konstantes Magnetfeld von  $B = 0.1 \text{ T}$  bei Umgebungsdruck. Unterhalb des Phasenübergangs zeigt sich hysteretisches Verhalten zwischen feldgekühlter und nullfeldgekühlter Messung, was konsistent mit Ferromagnetismus ist.



**Abbildung 3.8:** Inverse Magnetisierung als Funktion der Temperatur für konstantes Magnetfeld von  $B = 0.1 \text{ T}$  bei Umgebungsdruck.

Phasenübergangs bei  $T_c = 45\text{ K}$  zeigt sich hysteretisches Verhalten, konsistent mit dem Bild eines Ferromagneten. Die leichte Verschiebung der Kurven gegeneinander ist vermutlich ein systematischer Fehler.

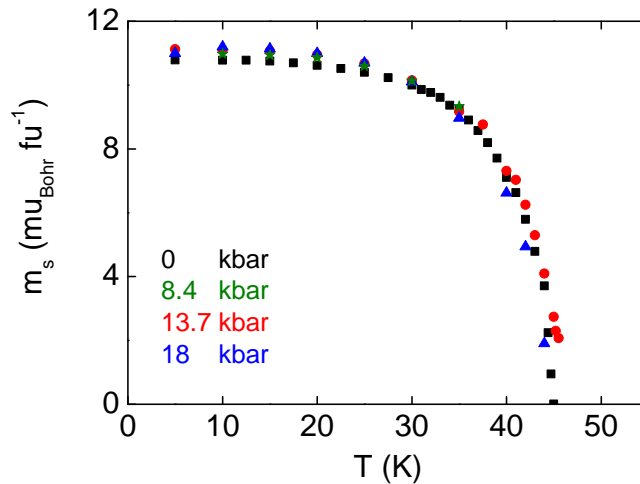
### 3.4 Diskussion

Die spezifische Wärme von  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  fällt mit abnehmender Temperatur und zeigt bei  $T_c = 45\text{ K}$  eine ausgeprägte Anomalie (Abb. 3.2). Die Form der Anomalie ist typisch für die  $\lambda$ -Anomalie eines Phasenübergangs 2. Ordnung. Nahe der Übergangstemperatur sind die Gitterbeiträge zur spezifischen Wärme groß, so dass eine detailliertere Analyse der Daten und eine Berechnung des magnetischen Beitrags und der Entropie einen Abzug der Gitterbeiträge erfordert. Dies könnte beispielsweise mittels der spezifischen Wärme der nicht-magnetischen, isostrukturellen Verbindung  $\text{La}_5\text{Si}_3$  geschehen. Für ein angelegtes Magnetfeld in der leichten Kristallebene von  $5\text{ T}$  verbreitert sich die Anomalie und verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Dies ist charakteristisch für einen ferromagnetischen Phasenübergang. Im Magnetfeld werden magnetische Anregungen gequench und Entropie wird erst bei höheren Temperaturen frei.

Die in Abb. 3.5 gezeigten Daten der DC-Magnetisierung bestätigen publizierte Suszeptibilitäts- und Widerstandsmessungen, die auf Ferromagnetismus in  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  hinweisen. Bei der tiefsten gemessenen Temperatur von  $5\text{ K}$  beträgt das spontane magnetische Moment  $m_s \approx 11\ \mu_B$  pro Formeleinheit.  $m_s$  wurde hierbei mit Hilfe von Arrott-Plots bestimmt. Hier wurde, ausgehend von der magnetischen Zustandsgleichung  $B = A(T)M(T, B) + bM^3(T, B)$ , das Verhältnis  $B/M$  gegen  $M^2$  aufgetragen, wobei sich  $m_s$  für den Limes  $B \rightarrow 0$ , d.h. den Schnittpunkt der Kurve mit der x-Achse, ergibt [13]. Die Form der Magnetisierungskurven und das Fehlen jeglicher Anomalien im Abfall des Koerzitivfeldes als Funktion der Temperatur legen nahe, dass das geordnete Moment für beide Gitterplätze der magnetischen Ionen, Pr1 und Pr2, gleich ist. Weiterhin scheint das Koerzitivfeld mit fallender Temperatur zu divergieren.

Abbildung 3.6 zeigt die Magnetisierung bei  $5\text{ K}$  für Drücke von  $0, 5.3, 8.4$  und  $18.4\text{ kbar}$ . Während das Koerzitivfeld unter hydrostatischem Druck nahezu unverändert bleibt, entwickelt sich eine Schulter in der Magnetisierung, die mit steigendem Druck immer deutlicher wird. Diese Schulter ist charakteristisch für eine ferrimagnetische Modulation der magnetischen Momente, die unter Druck stabilisiert wird.

Abb. 3.9 zeigt die Temperaturabhängigkeit des spontanen Moments  $m_s$  für verschiedene Drücke.  $m_s$  wurde, wie oben beschrieben, aus Arrott-Plots bestimmt. Im Bereich um  $T_c$  kann die exakte Temperaturabhängigkeit nur schwer aus der in den Abbildungen 3.5 und 3.6 gezeigten Magnetisierung als Funktion des Magnetfelds bestimmt werden. Hierzu wurden Messungen der Magnetisierung als Funktion der Temperatur bei konstantem Magnetfeld verwendet. Innerhalb der Genauigkeit der vorliegenden Messungen kann geschlossen werden, dass  $T_c$  bis  $20\text{ kbar}$  unverändert bleibt. Gleiches gilt für die Temperaturabhängigkeit des spontanen Moments. Weiterhin weisen die Daten als Funktion der Temperatur



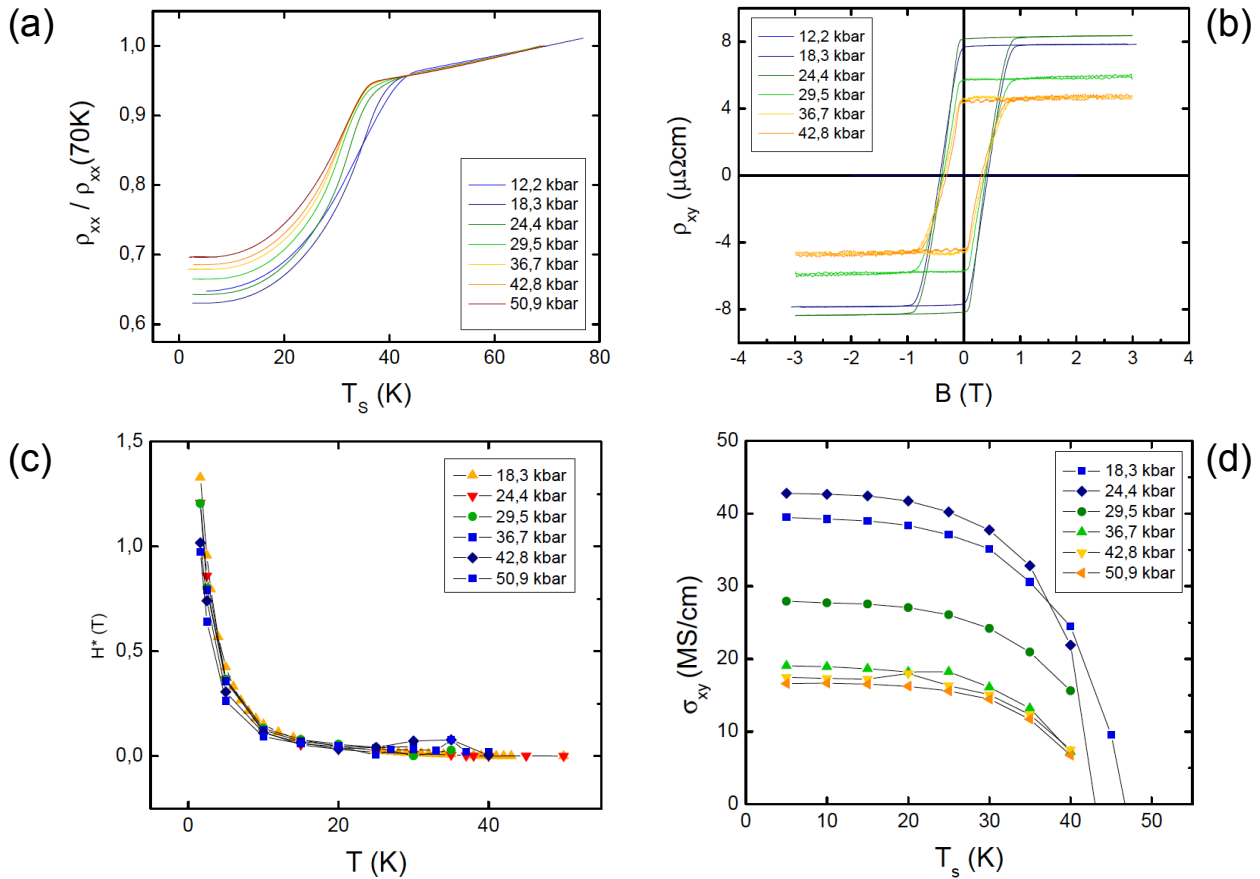
**Abbildung 3.9:** Temperaturabhängigkeit des geordneten Moments  $m_s$  von  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  für unterschiedliche Drücke.  $m_s$  wurde aus Arrott-Plots bestimmt. Das geordnete Moment zeigt sich innerhalb der Genauigkeit der Daten unter Druck unverändert.

auf einen anfänglichen Anstieg und anschließenden Abfall von  $m_s$  als Funktion des Drucks hin.

Die Druckabhängigkeit der DC-Magnetisierung von  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  ist typisch für eine ferrimagnetische Modulation der magnetischen Momente, die unter Druck stabilisiert wird. Da das geordnete Moment pro Formeleinheit bis 20 kbar unverändert bleibt, ist diese Modulation mit großer Wahrscheinlichkeit nicht auf eine Verkippung der Momente aus der leichten Ebene heraus zurückzuführen. Diese Vermutung wird durch die starke Anisotropie gestützt. Stattdessen lässt sich diese Modulation vermutlich mit den beiden unterschiedlichen Gitterplätzen Pr1 und Pr2 begründen, beispielsweise durch druckinduzierte Unterschiede zwischen den Größen der Momente an Pr1 und Pr2.

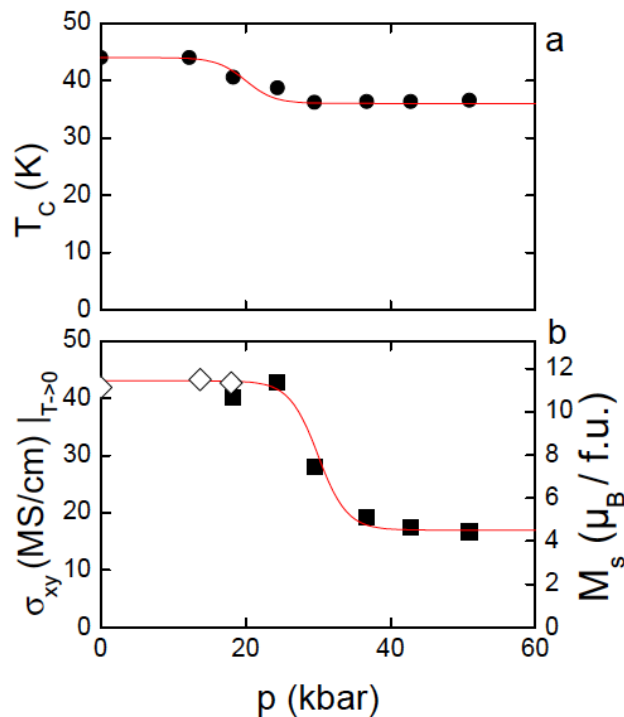
Im Folgenden werden die Ergebnisse der Magnetotransportmessungen von Christian Franz zusammengefasst [76]. Abbildung 3.10(a) zeigt den longitudinalen Widerstand als Funktion der Temperatur für verschiedene Drücke bis 51 kbar. Bei  $T_c$  fällt der Widerstand steil ab, was konsistent mit ferromagnetischer Ordnung ist. Klar zu erkennen ist eine Änderung von  $T_c$  als Funktion des Drucks. Abb. 3.10(b) zeigt den Hall-Widerstand als Funktion eines in der leichten Ebene angelegten Feldes bei einer Temperatur von 5 K für verschiedene Drücke bis 43 kbar. Aus diesen Daten konnte das Koerzitivfeld als Funktion der Temperatur (3.10(c)) bestimmt werden. Dies zeigt sich unter Druck unverändert, wie schon aus den Magnetisierungsmessungen bekannt.

Bei der Interpretation des Hall-Widerstands folgte C. Franz dem Ansatz von Ong *et al.* [81]. Dieser besagt, dass nicht aus dem Hall-Widerstand selbst, sondern aus der Leitfähigkeit die Magnetisierung korrekt extrapoliert werden kann. Die Hall-Leitfähigkeit  $\sigma_{xy}$ , wie auch der Hall-Widerstand  $\varrho_{xy}$ , setzen sich dabei aus einem normalen und anomalen An-



**Abbildung 3.10:** (a): Longitudinaler Widerstand als Funktion der Temperatur für verschiedene Drücke bis 50.9 kbar. Bei  $T_c$  fällt der Widerstand steil ab, was konsistent mit magnetischer Ordnung ist. Klar zu sehen ist eine Veränderung von  $T_c$  als Funktion des Drucks. (b): Hall-Widerstand als Funktion eines in der leichten Ebene angelegten Feldes bei  $T = 5\text{K}$ . Aus diesem Graph kann das Koerzitivfeld extrahiert werden. (c): Aus dem Hall-Widerstand extrahiertes Koerzitivfeld als Funktion der Temperatur. Unter Druck bleibt die Form und Größe unverändert, was konsistent mit den Magnetisierungsmessungen ist. (d): Extrapolierte Hall-Leitfähigkeit für  $B \rightarrow 0$  als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Drücke. Aus diesen Daten kann sowohl  $T_c$  als auch eine zur Magnetisierung proportionale Leitfähigkeit bestimmt werden.

teil zusammen:  $\sigma_{xy} = \sigma_{xy}^N + \sigma_{xy}^A$ . Im Limes  $B \rightarrow 0$  ist  $\sigma_{xy}$  durch  $\sigma_{xy} = \varrho_{xy}^A / \varrho_{xx}^2 = S_H \cdot M$  gegeben und damit direkt proportional zur Magnetisierung  $M$ . Abbildung 3.10(d) zeigt die Leitfähigkeit  $\sigma_{xy}$  als Funktion der Temperatur für verschiedene Drücke. Aus diesem Graph kann sowohl die Übergangstemperatur  $T_c$  aus der Bedingung  $\sigma_{xy} \rightarrow 0$  bestimmt werden als auch die zur Magnetisierung proportionale Leitfähigkeit aus dem Limes  $T \rightarrow 0$ .  $T_c$  ist in Abb. 3.11(a) dargestellt.  $T_c$  zeigt eine Schulter und fällt für  $p > 15$  kbar ab. Ab 30 kbar stabilisiert sich  $T_c$  und damit eine ferrimagnetische Phase unterhalb  $T_c \approx 30$  K.  $T_c$  bleibt bis zum höchsten gemessenen Druck von 51 kbar konstant (Abb. 3.11).



**Abbildung 3.11:** Druckabhängigkeit von  $T_c$  und spontaner Magnetisierung bzw Sättigungsleitfähigkeit von  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$ . Die Schulter in beiden Graphen weist auf eine Stabilisierung einer ferrimagnetischen Modulation mit steigendem Druck hin.

In Abbildung 3.11(b) ist die spontane Magnetisierung aus den Magnetisierungsmessungen (rechte y-Achse, leere Rauten) und die Leitfähigkeit aus den Transportmessungen (linke y-Achse, schwarze Vierecke) als Funktion des Drucks zu sehen. Beide Datensätze wurden aufeinander skaliert und zeigen ein konsistentes Bild. Sowohl  $T_c$  als auch die Sättigungswerte zeigen eine Schulter im selben Druckbereich und weisen auf die Stabilisierung einer ferrimagnetischen Modulation unter Druck hin. Diese Modulation ist, wie schon bei der

Interpretation der Magnetisierungsmessungen vermutet, offensichtlich auf die Untergitterplätze Pr1 und Pr2 zurückzuführen. Die Stabilisierung der ferrimagnetischen Phase weist darauf hin, dass in  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  bei höheren Drücken kein ferromagnetischer quantenkritischer Punkt zu erwarten ist.

### 3.5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen der spezifischen Wärme bei Umgebungsdruck und der DC-Magnetisierung bei Drücken bis 20 kbar an  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  durchgeführt. Ergänzt wurden diese Daten im Rahmen der Diplomarbeit von Christian Franz mit Transportmessungen bei Drücken bis 50 kbar. Bei Umgebungsdruck zeigen Magnetisierung, spezifische Wärme und Transportmessungen konsistent einen ferromagnetischen Phasenübergang bei  $T_c = 45$  K. Unter Druck entwickelt sich eine ferrimagnetische Phase, die vermutlich durch eine Modulation der magnetischen Momente auf den Untergittern Pr1 und Pr2 entsteht. Die Stabilisierung dieser ferrimagnetischen Phase ist ein Hinweis darauf, dass kein ferromagnetischer quantenkritischer Punkt auftritt. Dies muss durch weitere Messungen zu höheren Drücken hin, beispielweise mit Diamantdruckzellen, weiter untersucht werden.



# Kapitel 4

## Ising-Ferromagnet $\text{LiHoF}_4$

Verbindungen der Form  $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$  gelten als Modellsysteme der Quantenmagnete, da sich ihre physikalischen Eigenschaften durch einen einfachen Hamiltonoperator mit Ising-Anisotropie und dipolarer Wechselwirkung präzise beschreiben lassen [82].  $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$  zeigt eine Reihe interessanter Eigenschaften, die ausschließlich auf quantenmechanischen Effekten beruhen. Beispielsweise können für ein senkrecht zur Ising(c)-Achse angelegtes magnetisches Feld das Tunneln einzelner Momente beziehungsweise ganzer Domänenwände, Rabi-Oszillationen und Quanten-“Ausheizen” beobachtet werden [83, 84, 85, 86].

Als Funktion der Yttrium-Konzentration ist  $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$  entweder ein Ferromagnet oder ein Spinglas [38, 37]. Dem reinen ferromagnetischen System  $\text{LiHoF}_4$  kommt hierbei eine besondere Bedeutung zu. Quantenphasenübergänge sind wichtig für das Verständnis von Materialien mit unkonventionellen Eigenschaften, wie Schwerfermionsysteme oder Hochtemperatur-Supraleiter. Diese Systeme sind allerdings sehr komplex und so lassen sich aus ihnen universelle Erkenntnisse über QPÜ nur bedingt gewinnen. Zum Verständnis der Physik in diesen komplizierten Systemen ist deshalb die Untersuchung einfacher Modellsysteme, wie  $\text{LiHoF}_4$ , unverzichtbar.

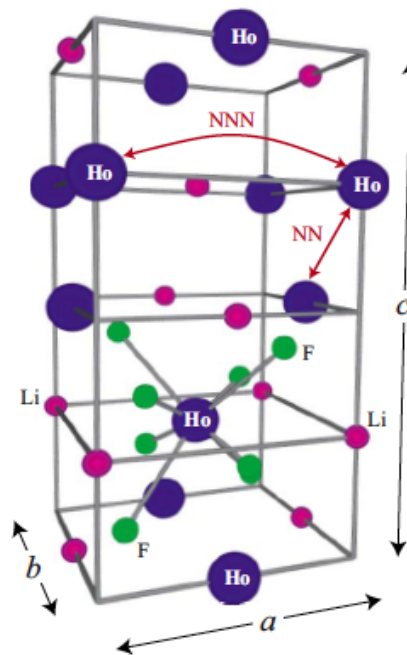
Wie bereits in Kap. 1.2.2 beschrieben, ist das transversale Ising-Modell (engl. “transverse field Ising model”, TFIM) das einfachste Modell, das einen ferromagnetischen Quantenphasenübergang enthält.  $\text{LiHoF}_4$  gilt dabei als einfachste Realisierung des TFIM. Motiviert durch Frage nach der Existenz ferromagnetischer QKP und aufgrund der Tatsache, dass bisher keine DC-Magnetisierungsmessungen an  $\text{LiHoF}_4$  bei ultratiefen Temperaturen durchgeführt wurden, wurde der QPÜ mit dem neu entwickelten Spulen-Vibrationsmagnetometer eingehend untersucht.

Bereits die ersten Untersuchungen des QPÜ in  $\text{LiHoF}_4$  durch Bitko *et al.* [11] zeigten, dass die Hyperfeinwechselwirkung bei hinreichend tiefen Temperaturen ( $T \leq 800$  mK) einen starken Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften des Systems besitzt. Sie führt dabei zu einer Stabilisierung der magnetischen Ordnung und damit zu einer Erhöhung des kritischen Feldes  $B_c$ . Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen der DC-Magnetisierung lassen zudem vermuten, dass die Kopplung der Elektronenspins an die Fluktuationen der Kernspins zu einer Verbreiterung des Phasenübergangs in bestimmten

Observablen, wie der transversalen Magnetisierung  $M_x$ , führt. Bei Annäherung an den QPÜ werden die kollektiven Moden der Kernspins weich. Die thermische Verbreiterung derselben führt dabei aufgrund der Kopplung der elektronischen und nuklearen Momente zu einer Verbreiterung des Phasenübergangs in der transversalen Magnetisierung.

## 4.1 Allgemeine Eigenschaften von LiHoF<sub>4</sub>

LiRF<sub>4</sub>, wobei R eine trivalente seltene Erde wie beispielsweise Holmium oder Terbium ist, besitzt bei Raumtemperatur eine tetragonale Scheelite-Struktur der Raumgruppe  $C_{4h}^6(I4_1/a)$ . Die Seltenerd-Ionen befinden sich dabei auf Gitterplätzen mit  $S_4(\bar{4})$  Punktsymmetrie. Die Gitterkonstanten der tetragonalen Einheitszelle sind  $a = b = 5.175 \text{ \AA}$  und  $c = 10.75 \text{ \AA}$  (siehe Abb. 4.1).



**Abbildung 4.1:** Tetragonale Kristallstruktur von LiHoF<sub>4</sub>. Die Gitterkonstanten der Einheitszelle sind  $a = b = 5.175 \text{ \AA}$  und  $c = 10.75 \text{ \AA}$ . Die Abbildung ist Ref. [10] entnommen.

Die magnetischen Eigenschaften von LiHoF<sub>4</sub> sind ausschließlich von den 4f-Elektronen der Ho<sup>3+</sup>-Ionen bestimmt, die nach den Hund'schen Regeln eine Grundzustandskonfiguration  $^5I_8$  besitzen. Der Grundzustand des freien Ions ist somit  $(2J+1) = 17$ -fach entartet. Diese Entartung wird durch starke Kristallfelder partiell aufgehoben. Den Grundzustand bildet dabei ein entartetes  $\Gamma_{3,4}$  Doublett, der erste angeregte Zustand befindet sich 11 K oberhalb des Grundzustands. Innerhalb des Grundzustands verschwinden in erster Ordnung

die  $x$ - und  $y$ -Komponenten,  $J_x$  und  $J_y$ , des Gesamtdrehimpulses  $\mathbf{J}$  und damit die transversale Suszeptibilität ( $g_{\perp} \approx 0$ ). Das Grundzustands-Doublett kann folglich bei hinreichend tiefen Temperaturen als effektives Spin-1/2 Ising-System betrachtet werden, wobei die Ising-Achse die  $c$ -Achse der Kristallstruktur ist.

Der longitudinale  $g$ -Faktor, der beispielsweise aus der Suszeptibilität oder aus theoretischen Überlegungen bestimmt werden kann, beträgt  $g_{\parallel} = 13.78$  [87, 88, 89, 90]. Ho<sup>3+</sup> besitzt einen Kernspin  $I = 7/2$  und zeigt eine starke Hyperfeinwechselwirkung, die das statische und dynamische Verhalten der Elektronenspins bei hinreichend tiefen Temperaturen ( $\leq 800$  mK) stark beeinflusst.

Das Interesse an LiHoF<sub>4</sub> war in den 1970er Jahren ursprünglich durch strukturell ähnliche Seltenerd-Phosphate und -Arsenide motiviert, die bei tiefen Temperaturen Jahn-Teller Verzerrungen aufweisen. Heutzutage wird LiHoF<sub>4</sub> zur Herstellung von Lasern im infraroten Bereich genutzt, weshalb entsprechende Einkristalle kommerziell in großen Mengen und hervorragender Qualität erhältlich sind.

### 4.1.1 Klassischer Phasenübergang

Erste Untersuchungen der Tieftemperatur-Eigenschaften von LiHoF<sub>4</sub> wurden 1975 von Cooke *et al.* [91] sowie von Hansen *et al.* [87] im Rahmen von NMR, Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. In diesen Arbeiten wurde gezeigt, dass das System bei 1.53 K durch starke dipolare Wechselwirkungen ferromagnetisch ordnet. Eine zusätzliche antiferromagnetische Austausch-Wechselwirkung konnte ebenfalls identifiziert werden. Die Experimente zeigten weiterhin starke Ising-Anisotropie bei tiefen Temperaturen [87, 88, 89, 90].

In den 70er und 80er Jahren des letzten Jahrhunderts befassten sich Arbeiten an LiHoF<sub>4</sub> dann hauptsächlich mit dem kritischen Verhalten des klassischen ferromagnetischen Phasenübergangs bei  $T_c = 1.53$  K im Nullfeld. Kritische Phänomene in uniaxialen, dipolar gekoppelten Systemen stellen von einem theoretischen Standpunkt her ein interessantes Gebiet dar. Klassische Landau-Theorie gilt für Systeme, deren räumliche Dimension  $d$  größer ist als ihre marginale Dimension  $d^*$ . Die marginale Dimension trennt klassisches kritisches Molekularfeld-Verhalten ( $d > d^*$ ) von nicht-klassischem Verhalten ( $d < d^*$ ). Für  $d = d^*$  kann das kritische Verhalten durch logarithmische Korrekturterme zur klassischen Landau-Theorie präzise beschrieben und kritische Exponenten können numerisch exakt berechnet werden [92].

Uniaxiale dipolare Ferromagnete sind eines der wenigen Systeme, in denen räumliche und marginale Dimension identisch sind, nämlich  $d = d^* = 3$ . Sie gelten somit als Modellsysteme für die Überprüfung der theoretischen Vorhersagen logarithmischer Korrekturen [93, 94]. Beauvillain *et al.* versuchten logarithmische Korrekturen in den Daten der AC-Suszeptibilität nachzuweisen, allerdings konnten sie nicht zwischen logarithmischen und Potenz-Korrekturen unterscheiden [95]. Griffin *et al.* konnten hingegen 1980 in Messungen der spontanen Magnetisierung mit elastischer Lichtstreuung nachweisen, dass ihre Daten

logarithmische Korrekturen enthalten [96].

Den klassischen ferromagnetischen Phasenübergang untersuchten Biltmo *et al.* in Monte Carlo-Simulationen [97] und fanden, dass eine zylinderförmige Probe unter Berücksichtigung von Oberflächeneffekten eine Domänenstruktur von entgegengesetzt polarisierten dünnen Schichten besitzt. Desweiteren fanden sie logarithmische Korrekturen, die im Rahmen der marginalen Dimensionalität von der Renormalisierungsgruppen-Theorie vorhergesagt wurde. Experimentellen Daten wie spezifische Wärme, Suszeptibilität und Magnetisierung stimmen dabei ausgezeichnet mit den Berechnungen überein. Allerdings wird weder in der Molekularfeldtheorie noch in der erweiterten Theorie von Biltmo *et al.* die Übergangstemperatur von 1.53 K richtig vorhergesagt. Bei Biltmo *et al.* ergibt sich beispielsweise  $T_c = 1.91$  K. Dieser Wert wird durch Variation der antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung im Modell auf 1.53 K angepasst. Dies zeigt, dass selbst der klassische Phasenübergang in LiHoF<sub>4</sub> noch nicht im Detail verstanden ist.

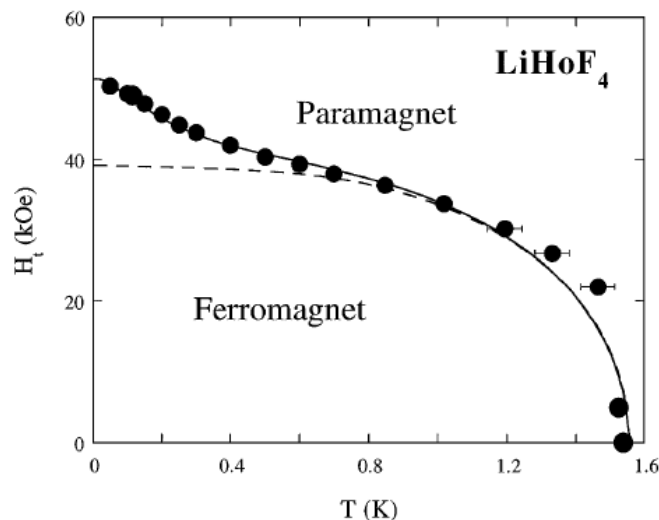
### 4.1.2 QPÜ als Funktion eines transversalen Magnetfelds

Wie bereits erwähnt, stellt LiHoF<sub>4</sub> die einfachste Realisierung des in Kap. 1.2.2 beschriebenen transversalen Ising-Modells dar. Durch ein äußeres magnetisches Feld senkrecht zur Ising(c)-Achse werden höher liegende Kristallfeld-Zustände mit dem Grundzustands-Doublett gemischt und Quantenfluktuationen induziert. Bei hinreichend großer Feldstärke sind diese Quantenfluktuationen so stark, dass der Ferromagnetismus komplett unterdrückt wird.

1996 untersuchten Bitko *et al.* erstmals den QPÜ in LiHoF<sub>4</sub> in Messungen der Wechselfeldsuszeptibilität im transversalen Magnetfeld [11]. Abb. 4.2 zeigt das aus der Suszeptibilität gewonnene Phasendiagramm. Bitko *et al.* verwendeten ein einfaches Molekularfeld-Modell zur theoretischen Berechnung des Phasendiagramms. Dieses Modell stellt eine Erweiterung des in Kap. 1.2.2 beschriebenen transversalen Ising-Modells dar und benutzt zwei freie Parameter, den Landé g-Faktor und eine effektive dipolare Kopplung. Der Hamiltonoperator enthält dabei neben der dipolaren Wechselwirkung und dem Zeeman-Term auch die Kristallfelder, einen antiferromagnetischen Austauschterm sowie die Hyperfeinwechselwirkung.

Die durchgezogene Linie in Abb. 4.2 zeigt die aus diesem Modell berechnete Phasengrenze. Sie ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, allerdings ist dies einer geeigneten Wahl der freien Parameter zuzurechnen. Die gestrichelte Linie zeigt die theoretische Phasengrenze ohne Berücksichtigung der Hyperfeinwechselwirkung. Der unterschiedliche Verlauf bei tiefen Temperaturen ( $T \leq 800$  mK) weist auf den enormen Einfluss der Kernspins auf das magnetische Verhalten des Systems bei tiefen Temperaturen hin.

2004 entwickelten Chakraborty *et al.* einen vollständigen mikroskopischen Hamiltonoperator und untersuchten diesen mit Quanten Monte Carlo-Simulationen (QMC) [12]. Das Modell enthält einen einzigen freien Parameter, nämlich die antiferromagnetische Heisenberg-



**Abbildung 4.2:** Phasendiagramm von LiHoF<sub>4</sub> für ein senkrecht zur Ising(c)-Achse angelegtes magnetisches Feld. Das Phasendiagramm ist Ref. [11] entnommen. Bei einem kritischen Feld von  $B_c = 4.9$  T wird im Limes  $T \rightarrow 0$  der Ferromagnetismus in einem Quantenphasenübergang komplett unterdrückt. Die durchgezogene Linie zeigt eine Molekularfeld-Rechnung mit, die gestrichelte Linie ohne Hyperfeinwechselwirkung.

Wechselwirkung. Für alle anderen Parameter des Modells wurden experimentell bestimmte Werte verwendet. Der antiferromagnetische Austausch dient dabei dazu, das theoretisch berechnete  $T_c = 2$  K im Nullfeld auf das experimentell beobachtete  $T_c = 1.53$  K anzupassen. Die berechnete Phasengrenze zeigt sich, vor allem im Bereich tiefer Temperaturen, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Im Bereich kleiner Felder ergeben sich jedoch signifikante Abweichungen. Dies kann zum einen durch ein unvollständiges mikroskopisches Modell verursacht werden, beispielsweise durch das Vernachlässigen eventuell vorhandener weiterer Wechselwirkungen wie virtuellem Phononen-Austausch, magnetoelastischer Kopplung und Multipol-Wechselwirkungen höherer Ordnung. Zum anderen stellen Unzulänglichkeiten der theoretischen Werkzeuge, d.h. der Quanten Monte-Carlo Simulation, eine mögliche Fehlerquelle dar.

Tabei *et al.* haben diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment im Bereich kleiner magnetischer Felder in einer theoretischen Arbeit näher untersucht [10]. Basierend auf der Tatsache, dass im Bereich des klassischen Übergangs Quantenfluktuationen klein sind, verwenden sie einen klassischen Hamiltonoperator und berücksichtigen Quantenfluktuationen störungstheoretisch. Zur Berechnung des Phasendiagramms verwenden sie klassische Monte Carlo-Simulationen. Diese sind, verglichen mit der von Chakraborty *et al.* verwendeten QMC-Rechnung, sowohl methodisch verschieden als auch einfacher anzuwenden. Tabei *et al.* konnten dabei zwischen methodischen Fehlerquellen und Unzulänglichkeiten des mikroskopischen Modells unterscheiden. Methodische Fehlerquellen sowie fehlerhafte Kristallfeld-Parameter schließen sie aus. Es wird argumentiert, dass der

Hamiltonoperator nicht die gesamte wesentliche Physik von LiHoF<sub>4</sub> enthält.

Ronnow *et al.* haben das magnetische Anregungsspektrum in LiHoF<sub>4</sub> im Bereich des QPÜ mit inelastischer Neutronenstreuung untersucht [98, 99]. Die dominanten elektronischen Anregungsmoden des Systems werden weich, d.h. die Energielücke der kleinsten Anregung bei  $(1+\epsilon, 0, 1)$  wird als Funktion des transversalen Feldes für  $B < B_c$  kleiner, für  $B > B_c$  steigt sie wieder an. Sie erreicht ihr Minimum am kritischen Feld  $B_c$ , d.h. am Phasenübergang, allerdings in einem endlichen ( $E = 0.24$  meV) anstatt verschwindenden ( $E = 0$ ) Limit. Als Ursache identifizieren Ronnow *et al.* die Hyperfeinwechselwirkung, die das kritische Weichwerden der elektronischen Moden unterdrückt und so ein Wachsen der elektronischen Korrelationslänge gegen Unendlich ( $\xi_e \rightarrow \infty$ ) verhindert.

Nähert man sich der Phasengrenze in Abb. 4.2 bei tiefen Temperaturen von oberhalb, d.h. aus dem quantenmechanisch ungeordneten Bereich, so würde die Energielücke der elektronischen Moden ohne die Hyperfeinwechselwirkung am kritischen Feld gegen Null gehen. Die Kopplung an die Kernspins und die daraus resultierende Bildung “zusammengesetzter” Spins aus elektronischen und nuklearen Beiträgen stabilisiert die langreichweitige Ordnung und erhöht das kritische Feld des Phasenübergangs. Das elektronische Anregungsspektrum besitzt eine endliche Energielücke. Ronnow *et al.* vermuten, dass Moden mit kombiniertem nuklearen und elektronischen Charakter auf einer kleineren Energieskala existieren ( $< 10$   $\mu$ eV Bereich), die, anstelle der ursprünglich elektronischen Moden, am Phasenübergang kritisch werden. Sie verzichten hierbei auf eine detailliertere Diskussion dieses Sachverhalts.

Zur theoretischen Beschreibung des Anregungsspektrums und des Phasendiagramms verwenden Ronnow *et al.* das im folgenden Abschnitt näher beschriebene Modell [98, 99]. Es wurde ebenfalls zur Berechnung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten DC-Magnetisierungsmessungen verwendet.

## 4.2 Theorie des QPÜ: Effektives Medium (TEM)

Ronnow *et al.* verwenden die Theorie des effektiven Mediums (TEM) zur Berechnung des Phasendiagramms, des Anregungsspektrums und der DC-Magnetisierung [99]. Fluktuationen werden in diesem, über einfache Molekularfeldtheorie hinausgehenden, Modell durch eine Erweiterung der Greenschen Funktion in  $1/z$  berücksichtigt.  $z$  gibt hierbei die Anzahl der gekoppelten Nachbarn an. Dieser Ansatz wird oftmals in Systemen mit langreichweitigen Wechselwirkungen, wie es bei LiHoF<sub>4</sub> der Fall ist, angewendet. In erster Ordnung sind hier die Fluktuationen des Molekularfelds in der Umgebung eines Ions enthalten. Jedes Ion sieht dabei dieselbe Umgebung, das sogenannte “effektive Medium”. In nullter Ordnung reduziert sich diese Theorie zur einfachen Molekularfeldtheorie. Eine ausführliche Einführung in die Theorie des effektiven Mediums wird in den Referenzen [100, 101, 102] und [103] gegeben.

### 4.2.1 Der Hamiltonoperator von LiHoF<sub>4</sub>

Der Hamiltonoperator von LiHoF<sub>4</sub> beinhaltet die Kristallfelder, die Hyperfeinwechselwirkung, einen Zeeman-Term, die klassische dipolare Wechselwirkung und eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung:

$$H = \sum_i [H_{CF}(\mathbf{J}_i) + A\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{I}_i - g\mu_B\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{H}] - \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} J_D D_{\alpha\beta}(ij) J_{i\alpha} J_{j\beta} + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{nn} J_{12} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j \quad (4.1)$$

$\mathbf{J}_i$  ist das elektronische Moment mit  $J = 8$  und  $g = 5/4$  des Ho<sup>3+</sup>-Ions auf Gitterplatz  $i$ .  $\mathbf{I}_i$  ist dessen nuklearer Spin  $I = 7/2$ .  $\mathbf{H}$  ist das transversale magnetische Feld. Aus Messungen der spezifischen Wärme wurde die Kopplungskonstante der Hyperfeinwechselwirkung zu  $A = 39$  mK bestimmt [104]. Dieser Wert ist identisch mit dem des freien Ions. Der Kopplungsparameter  $J_D$  der dipolaren Wechselwirkung beträgt  $J_D = 19$  mK. Weiterhin ist die Dipolsumme gegeben durch

$$D_{\alpha\beta}(i, j) = \frac{3(r_{i\alpha} - r_{j\alpha})(r_{i\beta} - r_{j\beta}) - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2 \delta_{\alpha\beta}}{N|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^5}. \quad (4.2)$$

Hier ist  $N = 1.389 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$  die Anzahl der Ho-Ionen pro Einheitsvolumen. Zusammen mit dem Kopplungsparameter  $J_D$  gilt für  $q = 0$ , d.h. in Abwesenheit räumlicher Fluktuationen,

$$J_D D_{aa}(\mathbf{0}) = 45 \text{ mK}, \quad (4.3)$$

$$J_D D_{cc}(\mathbf{0}) = 79 \text{ mK}. \quad (4.4)$$

Der einzige verbleibende freie Parameter ist die Heisenberg-Austauschwechselwirkung  $J_{12}$ , die klein ist im Vergleich zur dipolaren Wechselwirkung.

Der Hamiltonoperator der Kristallfelder,  $H_{CF}$ , kann als

$$H_{CF} = \sum_{l=2,4,6} B_{l0} O_l^0 + \sum_{l=4,6} B_l^4(c) O_l^4(c) + B_6^4(s) O_6^4(s) \quad (4.5)$$

geschrieben werden, wobei  $O_l^m$  die Steven'schen Operatoren sind. Ronnow *et al.* bestimmten aus spektroskopischen Messungen an Ho-dotiertem LiYF<sub>4</sub> einen neuen Satz Kristallfeld-Parameter, der mit der Suszeptibilität [87] und spektroskopischen Messungen an LiHoF<sub>4</sub> [90, 89, 105] und LiHo<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>F<sub>4</sub> [106, 107] gut übereinstimmt.

Da die Hyperfeinwechselwirkung bei kleinen Magnetfeldern, d.h. wenn die Hyperfeinenergie im Bereich der Zeeman-Aufspaltung liegt, nicht mehr störungstheoretisch erfasst werden kann (wie beispielsweise im Falle von HoF<sub>3</sub> in Ref. [108, 109, 110]), muss eine exakte Diagonalisierung des  $(2J+1)(2I+1)$ -dimensionalen Hamiltonoperators vorgenommen werden. Es ergibt sich dann das im Folgenden beschriebene Phasendiagramm und Anregungsspektrum.

### 4.2.2 Phasendiagramm und Anregungsspektrum

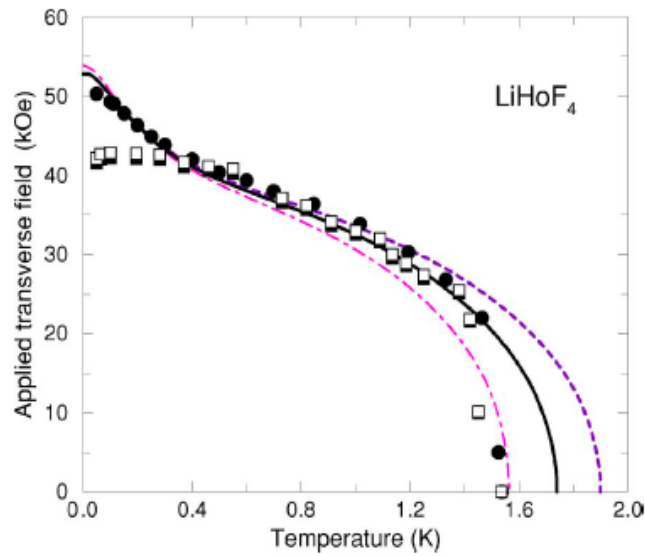
Das von Ronnow *et al.* mit der Theorie des effektiven Mediums berechnete Phasendiagramm ist in Abb. 4.3 gezeigt. Schwarze Kreise und weiße Rechtecke geben die experimentell bestimmte Phasengrenze wieder, wobei erstere die von Bitko *et al.* aus Suszeptibilitätsmessungen gewonnenen Daten [11] und letztere die aus Neutronenstreuung gewonnenen Daten zeigt [98]. Der beste Fit der experimentellen Daten ergibt sich für eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung mit einer Kopplungskonstante  $J_{12} = 1.2$  mK (durchgezogene schwarze Linie in Abb. 4.3). Damit ergibt sich  $T_c = 1.74$  K, was deutlich oberhalb des experimentell beobachteten  $T_c = 1.53$  K liegt. Durch Anpassen von  $J_{12} = 3.1$  mK kann  $T_c$  erklärt werden, allerdings ergeben sich dadurch signifikante Abweichungen der Phasengrenze für  $T > 0.4$  K (rote Punkt-Strich-Linie). Unterhalb von 0.4 K stimmen Theorie und Experiment für beide  $J_{12}$  überein. Die violette gestrichelte Linie in Abb. 4.3 zeigt die QMC-Rechnung von Chakraborty *et al.* aus Ref. [12], die im Vergleich zum Modell von Ronnow *et al.* deutlich schlechter zu den experimentellen Daten passt.

In Abb. 4.4 ist das mittels inelastischer Neutronenstreuung bestimmte Anregungsspektrum von LiHoF<sub>4</sub> gezeigt. Zu sehen ist die Energielücke als Funktion des transversalen Feldes für  $\mathbf{k}=(1+\epsilon,0,1)$  (volle Kreise) und  $\mathbf{k}=(1.9,0,0)$  (offene Kreise). Die mit TEM berechneten Kurven (violette gestrichelte Linie) stimmen dabei qualitativ mit den experimentellen Daten überein. Durch Multiplikation mit dem Faktor 1.15 kann zudem eine quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht werden (schwarze Linie).

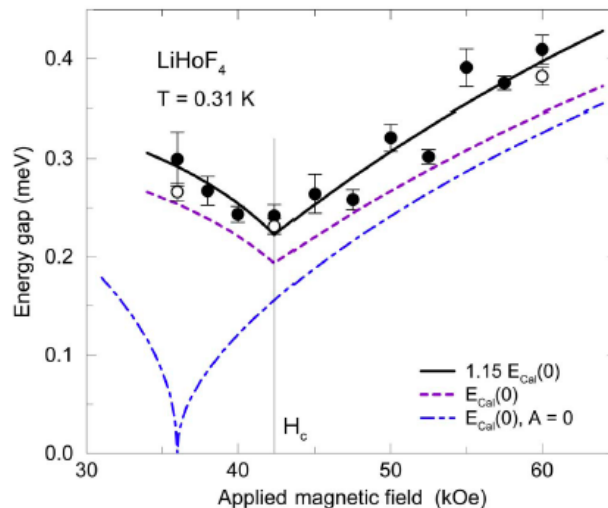
Wie bereits erwähnt, verschwindet die Energielücke als Funktion des transversalen Feldes aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung nicht, wie erwartet, beim kritischen Feld  $B_c$ , sondern nimmt einen endlichen Wert an. Die blaue Punkt-Strich-Linie in Abb. 4.4 zeigt das berechnete Anregungsspektrum unter Vernachlässigung der Hyperfeinwechselwirkung. In diesem Fall verschwindet die Energielücke tatsächlich aufgrund der divergierenden elektronisch Korrelationslänge. Die Hyperfeinwechselwirkung führt zu einer Stabilisierung der ferromagnetischen Ordnung und damit zu einer Erhöhung des kritischen Feldes  $B_c$ . Diese Tatsache wird im Rahmen des TEM-Modells von Ronnow *et al.* hinreichend erfasst.

Mit der Theorie des effektiven Mediums lässt sich sowohl das Phasendiagramm als auch das Anregungsspektrum von LiHoF<sub>4</sub> beschreiben. Für Temperaturen  $T < 1$  K stimmen die Vorhersagen dabei ausgezeichnet mit QMC-Simulationen überein. Wie bereits erwähnt, überschätzen beide Theorien allerdings die Übergangstemperatur für  $B = 0$ . Mit  $J_{12} = 1.2$  mK, was im Rahmen der Theorie des effektiven Mediums den besten Fit der experimentellen Daten ermöglicht, ergibt sich  $T_c = 1.74$  K und in der QMC-Theorie  $T_c = 1.9$  K. Dies ist vermutlich auf den steilen Anstieg des kritischen Feldes für  $T \approx 1.5$  K zurückzuführen, der von beiden Theorien nicht erfasst wird. Ronnow *et al.* erklären die Notwendigkeit des Skalierungsfaktors von 1.15 beim Anregungsspektrum ebenfalls mit dem steilen Anstieg und nennen als mögliche Ursache Domänen-Effekte. Domänen können durch Beeinflussung der dipolaren Wechselwirkung das dynamische und statische Verhalten des Systems empfindlich modifizieren.





**Abbildung 4.3:** Experimentell bestimmtes (schwarze Kreise [11] und weiße Vierecke [98]) und theoretisch berechnetes Phasendiagramm. Die durchgezogene Linie gibt den besten Fit der experimentellen Daten im Rahmen der Theorie des effektiven Mediums mit  $J_{12} = 1.2$  mK an. Durch Verwendung von  $J_{12} = 3.1$  mK kann die Übergangstemperatur von 1.74 K ( $J_{12} = 1.2$  mK) auf die experimentell beobachteten 1.53 K ( $J_{12} = 1.2$  mK) angepasst werden, allerdings ergeben sich dadurch signifikante Abweichungen bei der Phasengrenze für  $T > 0.4$  K (rote Punkt-Strich-Linie). Die violette gestrichelte Linie zeigt die QMC-Rechnung von Chakraborty *et al.* mit  $J_{12} = 1.2$  mK [12]. Die Abbildung ist aus Ref. [99] entnommen.



**Abbildung 4.4:** Energielücke als Funktion des transversalen Feldes für  $k=(1+\epsilon,0,1)$  (volle Kreise) und  $k=(1.9,0,0)$  (offene Kreise). Die Theorie des effektiven Mediums ergibt die rote gestrichelte Linie. Wird diese mit dem Faktor 1.15 multipliziert, stimmt sie auch quantitative mit den experimentellen Daten überein (schwarze Linie). Die blaue Punkt-Strich-Linie zeigt die Rechnung unter Vernachlässigung der Hyperfeinwechselwirkung. Die Abbildung ist aus Ref. [99] entnommen.

Desweiteren vernachlässigen sowohl QMC als auch effektives Medium die magnetoelastische Kopplung. Ronnow *et al.* argumentieren, dass ein Zufügen einer solchen Kopplung zum Hamiltonoperator zwar zu einer besseren Beschreibung des Anregungsspektrums führt, das kritische Feld jedoch nur unmerklich verschiebt (maximal 0.1 T). Daher kann die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment im Bereich kleiner transversaler Felder zwar teilweise, aber nicht vollständig mit dem Auftreten magnetoelastischer Effekte erklärt werden.

### 4.3 Ziel der VCM-Messungen

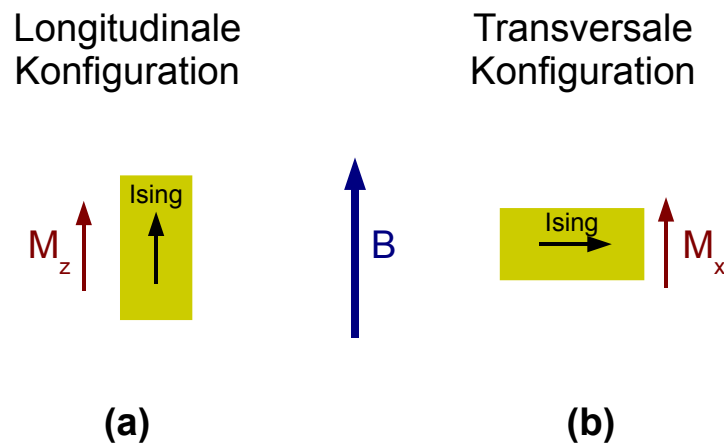
Wie in Abschn. 4.1.2 bereits ausführlich beschrieben wurde, besitzt das elektronische Anregungsspektrum von LiHoF<sub>4</sub> am Quantenphasenübergang eine Energielücke von  $E = 0.24$  meV. Bei einem Phasenübergang 2. Ordnung wird jedoch eine verschwindende Energielücke erwartet, da die kritischen Moden weich werden. Dies wird von Ronnow *et al.* durch die Kopplung des elektronischen Systems mit dem Kernsystem erklärt, wobei postuliert wird, dass die Kernmoden den QKP des transversalen Ising-Ferromagneten treiben. Alternativ könnte man vermuten, dass der Phasenübergang von 2. zu 1. Ordnung übergeht und ein QKP vermieden wird. Motiviert von der Frage nach der Existenz des quantenkritischen Punktes und der Tatsache, dass bisher keine direkten Messungen der DC-Magnetisierung in LiHoF<sub>4</sub> unterhalb von  $T = 1$  K publiziert wurden, wurde LiHoF<sub>4</sub> mit dem neu entwickelten Spulen-Vibrationsmagnetometer eingehend untersucht.

Das zentrale Ergebnis der VCM-Messungen ist, dass sich in der Magnetisierungskomponente senkrecht zur Ising-Achse,  $M_x$ , eine Verbreiterung am Phasenübergang mit abnehmender Temperatur bis zur tiefsten gemessenen Temperatur von  $T = 97$  mK zeigt. Im Rahmen des Szenarios von gekoppeltem elektronischen plus Kernsystem kann dies auf eine thermische Verbreiterung des nuklearen Anregungsspektrums zurückgeführt werden. Diese führt zu einer Verbreiterung des Phasenübergangs in der Magnetisierungskomponente  $M_x$ . Zu tieferen Temperaturen hin, d.h. unterhalb einiger milli-Kelvin, wird erwartet, dass der Phasenübergang wieder schärfer wird. Dies konnte allerdings im untersuchten Temperaturbereich nicht geklärt werden.

## 4.4 Experimentelle Methoden

Ein mit einer Stockbarger-Methode gewachsener großer Einkristall wurde von Dr. Karl Krämer von der Universität Bern zur Verfügung gestellt. Aus diesem wurden mehrere Proben mit einer Bandsäge herausgeschnitten und mit Laue-Aufnahmen orientiert. Die bei den VCM-Messungen verwendete Probe besitzt eine quaderförmige Gestalt mit den Kantenlängen  $3.5 \times 3.5 \times 8 \text{ mm}^3$  und einem Gewicht von 348.8 mg. Die Ising(c)-Achse der Probe ist parallel zur langen Kante. Die a- und b-Richtungen waren bezüglich der Kanten nicht eindeutig orientiert. Ein senkrecht zur Ising(c)-Achse angelegtes Feld lag damit in der ab-Ebene. Die Genauigkeit der Orientierung der Ising-Achse beträgt  $\pm 1^\circ$ . Zur Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung mit dem PPMS wurde eine kleinere, ebenfalls orientierte, rechteckige Probe mit dem Maßen  $1 \times 1 \times 2 \text{ mm}^3$  verwendet.

Der verwendete Einkristall besitzt eine hervorragende Qualität. Die mit dem PPMS gemessene Sättigungsmagnetisierung sowie die in verschiedenen Messungen bestimmte Übergangstemperatur des klassischen Phasenübergangs,  $T_c = 1.53 \text{ K}$ , stimmen bis auf etwa 1 % mit den Literaturangaben überein. Zudem zeigen sich die Magnetisierungen der verschiedenen Proben sowohl qualitativ als auch quantitativ konsistent. Bei der Orientierung der Kristalle wurden weiterhin scharfe Reflexe beobachtet. Zudem ist der Einkristall optisch sauber (optische Unreinheiten gelten als Indiz für schlechte Probenqualität).



**Abbildung 4.5:** Orientierung der Probe bezüglich des Magnetfelds. In der longitudinalen Konfiguration (a) ist das Magnetfeld  $B$  parallel zur Ising(c)-Achse und die gemessene Magnetisierungskomponente  $M_z$  ist der Ordnungsparameter des Phasenübergangs. In der transversalen Konfiguration steht das Magnetfeld senkrecht zur Ising(c)-Achse (b), wobei die Magnetisierungskomponente  $M_x$  parallel zum Feld gemessen wird.  $M_x$  ist nicht der Ordnungsparameter des QPÜ.

Die DC-Magnetisierungsmessungen bei milli-Kelvin Temperaturen wurden für zwei unterschiedliche Orientierungen des Magnetfelds bezüglich der Kristallachsen durchgeführt.

Zum einen wurden Messungen mit dem Magnetfeld parallel zu Ising(c)-Achse (longitudinale Konfiguration) durchgeführt; zum anderen mit dem Magnetfeld senkrecht zur Ising(c)-Achse (transversale Konfiguration). Beim Wechsel von der einen zur anderen Konfiguration wurde der Kristall um 90° gedreht. Das Magnetfeld zeigt entlang der longitudinalen Achse des Probenhalters, die Magnetisierung wird parallel dazu gemessen.

Die beiden Konfigurationen sind schematisch in Abb. 4.5 gezeigt. In der longitudinalen Konfiguration (a) wurde die Magnetisierungskomponente  $M_z$  entlang der Ising(c)-Achse gemessen und damit der Ordnungsparameter des Ferromagneten. Bei der transversalen Konfiguration (b) hingegen wurde die Magnetisierungskomponente  $M_x$  in der ab-Ebene, d.h. senkrecht zur Ising-Achse, gemessen.  $M_x$  ist nicht der Ordnungsparameter des Quantenphasenübergangs. Auf die Vorteile der Messung von  $M_x$  anstelle von  $M_z$  bei der Untersuchung des QPÜ wird im Folgenden näher eingegangen.

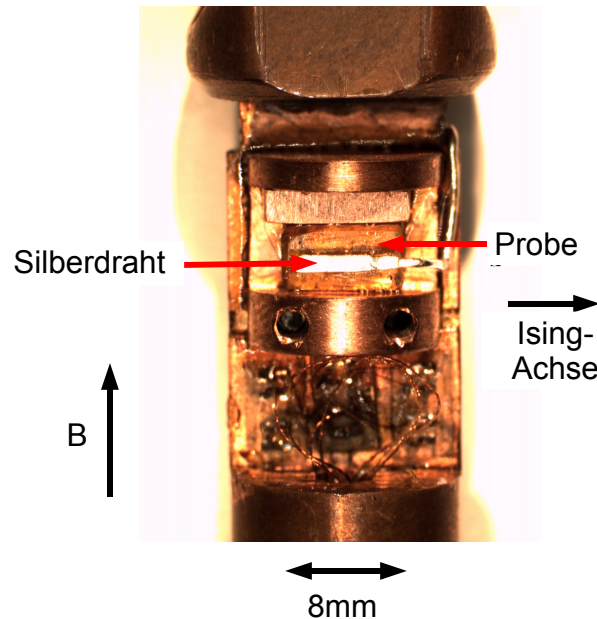
Im klassischen Bild des ferromagnetischen Quantenphasenübergangs wird der Ordnungsparameter der langreichweitigen Ordnung, d.h. die Magnetisierungskomponente entlang der Ising-Achse  $M_z$ , kontinuierlich unterdrückt und verschwindet beim kritischen Feld  $B_c$  völlig. In der Umgebung des Phasenübergangs, d.h. im Limes  $M_z \rightarrow 0$ , nimmt die Magnetisierungskurve eine unendliche Steigung an. Experimentelle Messungen von  $M_z$  in diesem Bereich sind daher beliebig schwierig und anfällig für kleinste Störungen. Diese können sowohl experimenteller Natur sein, wie beispielsweise Ungenauigkeiten in der Messelektronik, als auch probeninterne Ursachen wie Inhomogenitäten in den Entmagnetisierungsfeldern, besitzen. Um kleine Effekte nahe am Phasenübergang präzise erfassen und auflösen zu können, wurde daher die Magnetisierungskomponente senkrecht zur Ising-Achse, d.h.  $M_x$ , gemessen.

Abbildung 4.6 zeigt die Probe auf dem Kühlfinger des Entmischungskryostaten in der transversalen Konfiguration. Das Magnetfeld zeigt entlang der vertikalen Achse des Probenhalters. Die Probe war mit GE Varnish und einem passgenauen Kupferblock fest auf dem Kühlfinger montiert. Dies garantierte zum einen einen hervorragenden thermischen Kontakt zum Kühlfinger und zum anderen, dass sich die Probe nicht während der Messung aufgrund auftretender Drehmomente in dieser Konfiguration vom Probenhalter löst. Die Orientierung der Probe bezüglich des Magnetfelds beträgt für beide Konfigurationen  $\pm 2^\circ$ .

Um den thermischen Kontakt zwischen Kühlfinger und Probe zu optimieren, wurde ein flacher Silberdraht mit GE Varnish auf die Probenoberfläche aufgeklebt und das andere Ende mit dem Kühlfinger verschraubt. Zur Bestimmung der Proben temperatur wurde der am Tail des Entmischungskryostaten montierte Ruthenoxid-Sensor verwendet. Die angezeigte Temperatur weicht bei tiefsten Temperaturen um 3-4 mK, bei hohen Temperaturen (1.5 K) um etwa 50 mK von der des kalibrierten Sensors an der Mischkammer ab. Weiterhin zeigt der Sensor einen leichten Magnetwiderstand. Die gezeigten Temperaturen wurden um diesen korrigiert.

VCM-Messungen wurden zum einen als Funktion des Magnetfeldes bis 5 T bei konstanter Temperatur (Magnetfeldrampen) und zum anderen bei konstantem Magnetfeld als Funktion der Temperatur bis 6 K (Temperaturrampen) durchgeführt. Das Messsignal wurde in

der Flat-Konfiguration der Spulen mit digitaler Lock-in Technik aufgenommen. Die Kalibration des Signals erfolgte durch Referenzmessungen an einer kleineren  $\text{LiHoF}_4$ -Probe desselben Kristalls am PPMS-System. Da  $\text{LiHoF}_4$  für  $B||c$  ein weicher Ferromagnet ist, wird die Sättigungsmagnetisierung schon bei sehr kleinen angelegten Feldern erreicht. Diese wurde, konsistent mit Literaturwerten, auf  $892 \text{ emu cm}^{-3}$  ( $=6.92 \mu_B \text{ f.u.}^{-1}$ ) bestimmt. Mit diesem Wert wurde das VCM kalibriert (siehe Abb. 4.8).



**Abbildung 4.6:**  $\text{LiHoF}_4$  auf dem Kühlfinger des Entmischungskryostaten in der transversalen Konfiguration. Das Magnetfeld zeigt entlang der longitudinalen Achse des Probenhalters. Aufgrund starker Drehmomente ist die Probe mechanisch fixiert. Auf der Probenoberfläche wurde ein flacher Silberdraht mit GE Varnish aufgeklebt und das andere Ende mechanisch mit dem Kühlfinger verschraubt, um einen bestmöglichen thermischen Kontakt zwischen Probe und Kühlfinger herzustellen.

## 4.5 Experimentelle Ergebnisse

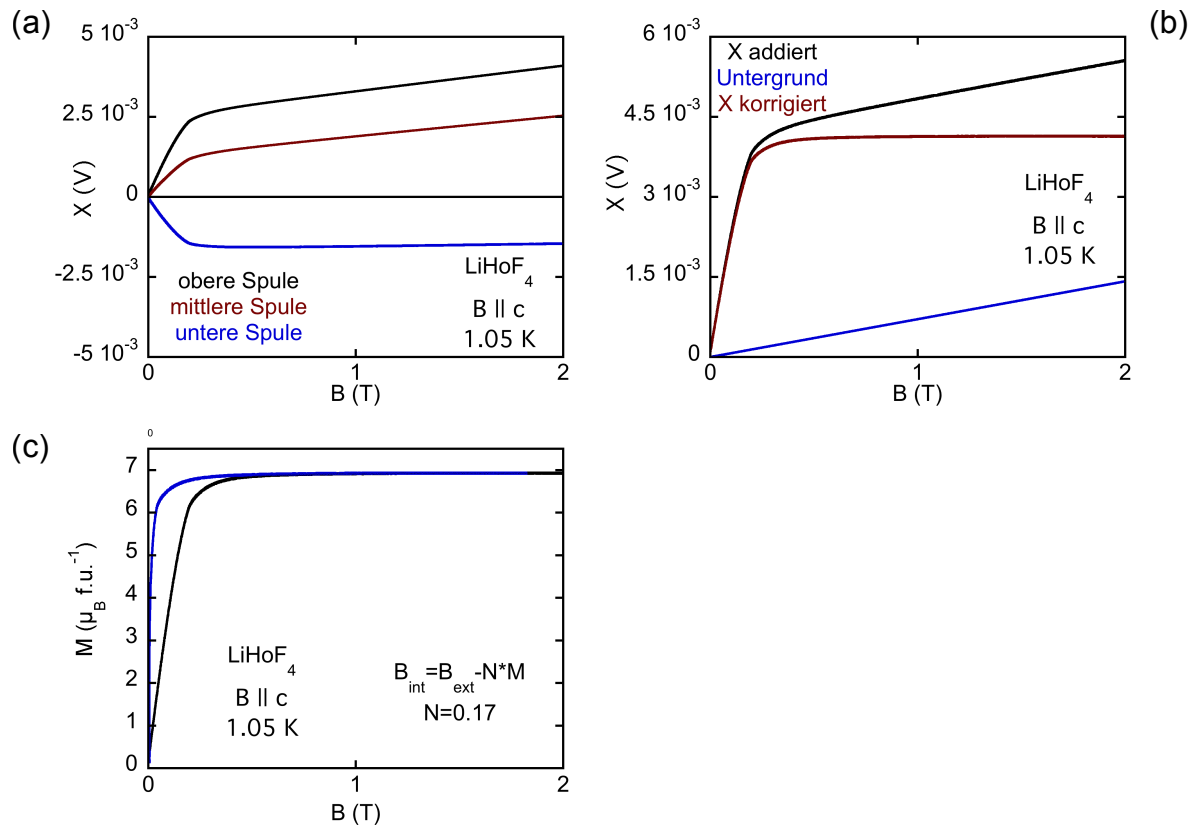
### 4.5.1 Magnetisierung parallel zur Ising(c)-Achse

#### 4.5.1.1 Spulen-Konfiguration und Auswertung der Daten

Wie bereits erwähnt, wurden alle Messungen an LiHoF<sub>4</sub> mit der Flat-Konfiguration des VCM durchgeführt. Die induzierten Signale der einzelnen drei Spulen als Funktion des angelegten Magnetfelds in der longitudinalen Konfiguration bei 1.05 K sind in Abb. 4.7(a) gezeigt. Die Flat-Konfiguration ( $|U_{\text{oben}}| + |U_{\text{unten}}|$ ) besitzt eine größere Gesamtamplitude als die Peak-Konfiguration ( $|U_{\text{oben}}| + |U_{\text{mitte}}|$ ). Die Vorzeichen der oberen und unteren Spannung sind bereits so gewählt, dass sie von einem einzelnen digitalen Lock-in Verstärker im A-B Modus aufgenommen werden können. Die Spannungen werden subtrahiert, aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen allerdings effektiv addiert. Dies ist in Abb. 4.7(b) gezeigt. Die schwarze Kurve zeigt die addierte Spannung der beiden Spulen der Flat-Konfiguration als Funktion eines angelegten Magnetfelds.

Da aus PPMS-Messungen und der Literatur bekannt ist, dass LiHoF<sub>4</sub> als weicher Ferromagnet bei moderaten Feldern sättigt, wurde angenommen, dass der lineare Anstieg des Signals für Felder oberhalb von 1 T ausschließlich aus dem Untergrund und nicht von der Probe selbst stammt. Ein linearer Fit des Hochfeldanteils ergibt ein Untergrundsignal  $U_{\text{Untergrund}} = 7.09 \cdot 10^{-4} \cdot B$ . Dieser Anteil wurde vom Messsignal abgezogen. Dies ist ebenfalls in Abb. 4.7(b) gezeigt. Die blaue Kurve gibt den linearen Untergrund an, die dunkelrote Kurve das um den Untergrund korrigierte VCM-Signal. Im Allgemeinen werden Untergrundmessungen, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, durchgeführt. Im Fall von LiHoF<sub>4</sub> erwiesen sich aber aufgrund des großen Probenmoments und der hohen Magnetfelder lineare Abzüge als völlig ausreichend.

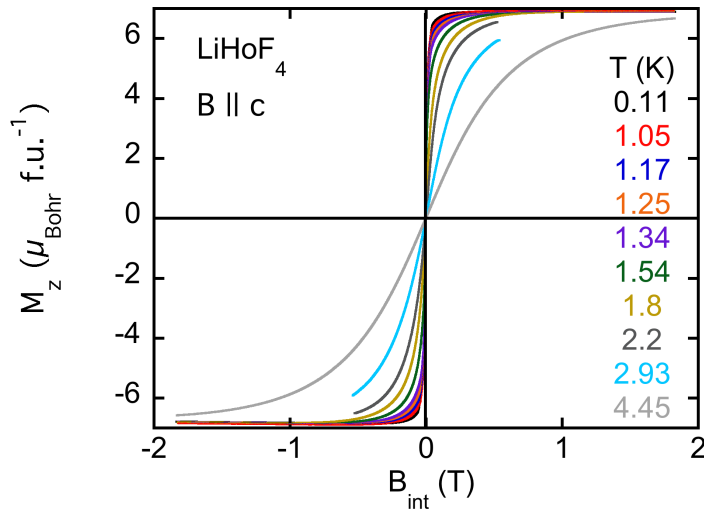
Bei der Auswertung der Daten wurden Entmagnetisierungseffekte wie folgt korrigiert. LiHoF<sub>4</sub> als weicher Ferromagnet besitzt für Temperaturen unterhalb von 1.53 K in der Magnetisierung als Funktion des Magnetfelds bei kleinen Feldern eine unendliche Steigung. Die Steigung  $a$  der in Abb. 4.7(c) gezeigten schwarzen Kurve beträgt  $a = 6.01$  für  $B < 0.1$  T. Der Entmagnetisierungsfaktor ist damit als  $N = 1/a = 0.17$  gegeben. Dieser Wert stimmt mit einem aus der Probengeometrie numerisch berechneten Entmagnetisierungsfaktor  $N' = 0.17$  überein [111]. Ein Abzug der Form  $B_{\text{int}} = B_{\text{ext}} - N \cdot M$  ergibt die blaue Kurve.



**Abbildung 4.7:** (a) Induzierte Spannung der drei VCM-Spulen als Funktion des angelegten Feldes  $B$ . Zur Maximierung des Signals wurde die Flat-Konfiguration gewählt (obere und untere Spule). (b) Addierte Spannung  $|U_{\text{oben}}| + |U_{\text{unten}}|$  der Flat-Spulen (schwarze Kurve). Ein aus den Hochfelddaten extrapolierter linearer Untergrundanteil (blau) wurde von den Rohdaten (schwarz) abgezogen. Die dunkelrote Kurve gibt das Probensignal wieder. (c) Flat-Spannung nach Untergrundabzug (schwarz) und unter Berücksichtigung von Entmagnetisierungseffekten in Einheiten von  $\mu_B \text{ f.u.}^{-1}$  (blau).

### 4.5.1.2 Magnetisierung als Funktion des Magnetfelds

Abbildung 4.8 zeigt die longitudinale Magnetisierung  $M_z$  in Einheiten des Bohrschen Magnetons pro Formeleinheit ( $\mu_B$  f.u.<sup>-1</sup>) für parallel zur Ising(c)-Achse angelegtes Feld für verschiedene Temperaturen im Bereich von 110 mK bis 4.45 K. Bei der Auswertung der Daten wurde, wie im vorhergehenden Abschnitt dargestellt, ein linearer Untergrund abgezogen und Entmagnetisierungseffekte korrigiert. Für jede Temperatur wurde eine 5-



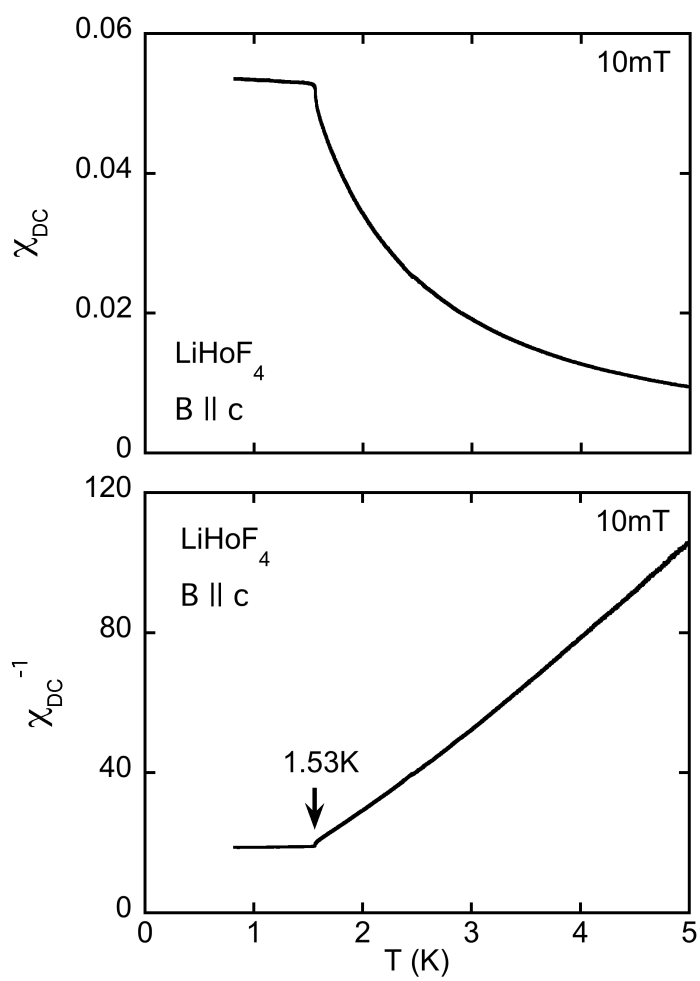
**Abbildung 4.8:** Longitudinale Magnetisierung  $M_z$  als Funktion von  $B$  bei verschiedenen Temperaturen von 110 mK bis 4.45 K. Die Daten wurden um Entmagnetisierungseffekte und linearen Untergrund korrigiert.

Punkt-Schleife bis 2 T gemessen, d.h. von 0 bis +2 T, anschließend von +2 bis -2 T und zuletzt von -2 bis +2 T. In Abb. 4.8 gezeigt sind lediglich die Daten von -2 bis 2 T, da keine Hysterese auftritt und sich der Ast damit nicht von den anderen unterscheidet. Das Magnetfeld wurde mit einer Rate von 0.015 T/min geändert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur einige ausgewählte Temperaturen gezeigt.

### 4.5.1.3 Magnetisierung als Funktion der Temperatur

Der obere Graph in Abb. 4.9 zeigt die DC-Suszeptibilität  $\chi = M/B$  als Funktion der Temperatur bei einem konstanten Magnetfeld von 10 mT. Der untere Graph zeigt die inverse Suszeptibilität  $\chi^{-1}$ . Deutlich zu sehen ist der ferromagnetische Übergang bei 1.53 K, was konsistent mit publizierten Werten ist. Der konstante Bereich in  $\chi^{-1}$  für  $T < T_c$  ist ein Maß für den Entmagnetisierungsfaktor. Bei kleinen nominellen Magnetfeldern im Bereich weniger milli-Tesla ist der genaue Betrag des Magnetfelds am Ort der Probe aufgrund von Streufeldern und Ungenauigkeiten im Netzteil des Magneten lediglich auf etwa  $\pm 3$  mT genau.





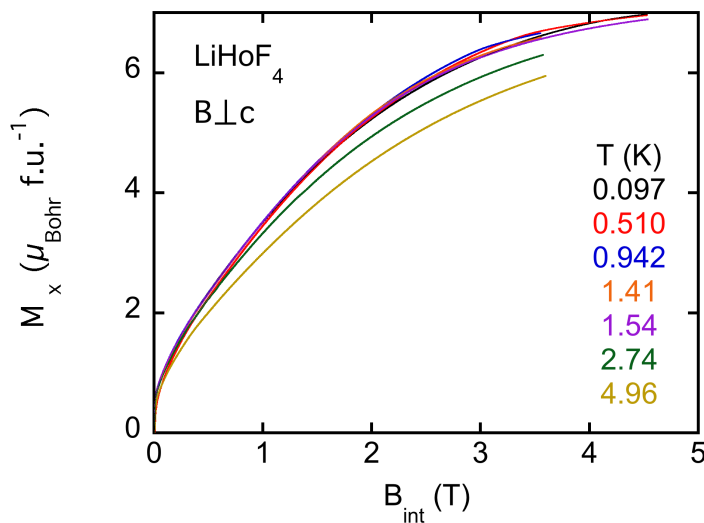
**Abbildung 4.9:** Longitudinale DC-Suszeptibilität  $\chi$  (oberer Graph) und inverse DC-Suszeptibilität  $\chi^{-1}$  bei einem konstanten Magnetfeld von 10 mT. Deutlich zu sehen ist der ferromagnetische Übergang bei 1.53 K.

## 4.5.2 Magnetisierung senkrecht zur Ising(c)-Achse

### 4.5.2.1 Spulen-Konfiguration und Auswertung der Daten

Bei den Messungen der Magnetisierung senkrecht zur Ising(c)-Achse wurde dieselbe Spulen-Konfiguration sowie dieselbe Kalibrierung wie bei den Messungen der longitudinalen Richtung verwendet. Die Probe war im Vergleich zur longitudinalen Konfiguration um  $90^\circ$  um ihren Schwerpunkt gedreht wodurch die Ising(c)-Achse senkrecht zum Magnetfeld ausgerichtet war (siehe Abb. 4.5). Die Auswertung der Daten fand ebenfalls analog zur longitudinalen Konfiguration statt. Es wurde ein linearer Untergrund der Form  $U_{\text{Untergrund}} = 7.09 \cdot 10^{-4} \cdot B$  von den Rohdaten abgezogen. Entmagnetisierungseffekte wurden bei der Auswertung der Daten berücksichtigt. Der Entmagnetisierungsfaktor  $N = 0.41$  der Probe in dieser Konfiguration wurde numerisch für eine quaderförmigen Probenform bestimmt [111].

### 4.5.2.2 Magnetisierung als Funktion des Magnetfelds



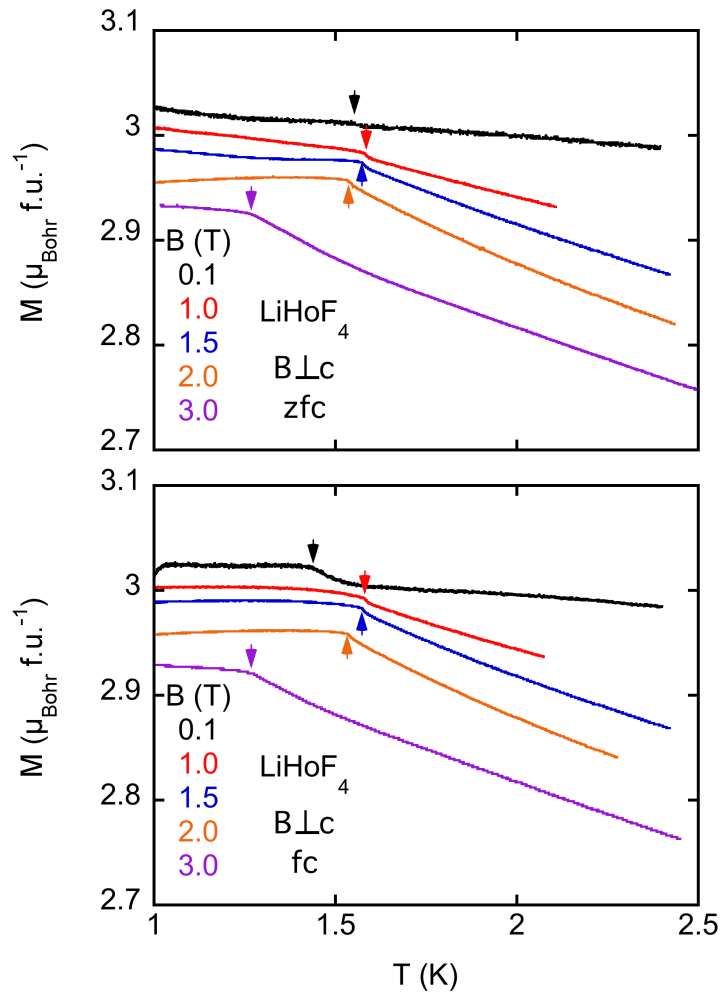
**Abbildung 4.10:** Transversale Konfiguration: Magnetisierungskomponente  $M_x$  in der ab-Ebene als Funktion des senkrecht zur Ising(c)-Achse angelegten internen Magnetfelds  $B_{\text{int}}$  für ausgewählte Temperaturen.

Abbildung 4.10 zeigt die Magnetisierungskomponente  $M_x$  als Funktion des senkrecht zu Ising(c)-Achse angelegten Magnetfelds für ausgewählte Temperaturen im Bereich von 97 mK bis 4.96 K. Das interne Magnetfeld der Probe wurde mit dem Entmagnetisierungsfaktor  $N = 0.41$  und  $B_{\text{int}} = B - N \cdot M_x$  berechnet. Für jede Temperatur wurde eine 5-Punkt-Schleife bis 5 T gemessen, d.h. zuerst wurde von 0 bis +5 T, anschließend von

+5 bis -5 T und zuletzt von -5 bis +5 T gemessen. In Abb. 4.10 ist lediglich die Magnetisierung von 0 bis +5 T gezeigt, da keine Hysterese auftritt und sich dieser Ast nicht von den anderen unterscheidet. Alle Messungen wurden mit einer Rate von 0.015 T/min durchgeführt. Der steile Anstieg von  $M_x$  im Bereich kleiner Felder spiegelt die longitudinale Magnetisierung  $M_z$  wieder. Deren Auftreten in dieser Konfiguration ist auf eine leichte Fehlorientierung der Probe ( $< 2^\circ$ ) bezüglich des Magnetfelds zurückzuführen. Der magnetfeldinduzierte Phasenübergang führt zu einer Steigungsänderung beim kritischen Feld  $B_c$ .

#### 4.5.2.3 Magnetisierung als Funktion der Temperatur

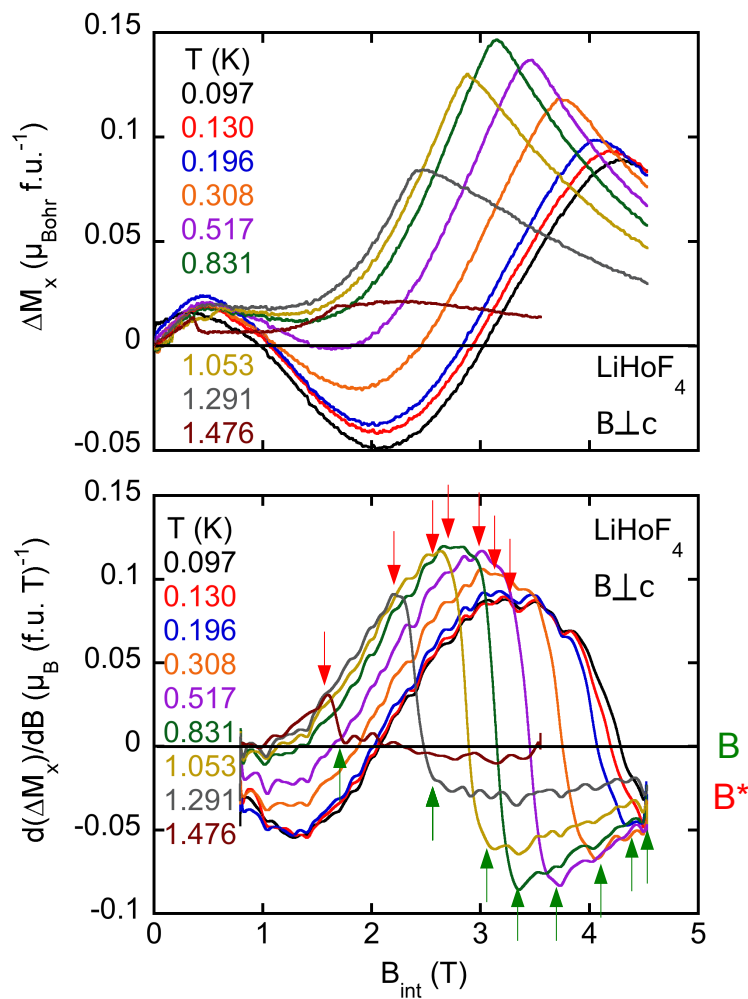
Abb. 4.11 zeigt die transversale Magnetisierungskomponente  $M_x$  als Funktion der Temperatur für statische Magnetfelder  $B = 0.1, 1, 1.5, 2$  und  $3$  T. Die Daten wurden zur besseren Übersicht mit  $M = M_x/A$  skaliert. Die Skalierungsfaktoren betragen  $A = 0.25$  für 0.1 T,  $A = 1$  für 1 T,  $A = 1.33$  für 1.5 T,  $A = 1.62$  für 2 T und  $A = 2.06$  für 3 T. Der obere Graph zeigt  $M_x$  für den nullfeldgeköhlten Zustand (“zero field cooled”, zfc), d.h. ausgehend von  $T = 3$  K  $> T_c$  wurde die Probe auf 900 mK gekühlt, anschließend das Magnetfeld gesetzt und dann die Magnetisierung mit 10 mK/min unter Aufwärmen der Probe gemessen. Der untere Graph zeigt die Messung des feldgeköhlten Zustands (“field cooled”, fc). Dabei wurde das Magnetfeld bei 3 K eingestellt, das System anschließend abgekühlt und die Daten beim Aufwärmen der Probe aufgenommen. Der Phasenübergang ist für jedes Feld mit Pfeilen markiert.



**Abbildung 4.11:** Transversale Magnetisierungskomponente  $M_x$  als Funktion der Temperatur für senkrecht zur Ising-Achse angelegtes Feld. Zur besseren Übersicht wurden die Daten mit einem Faktor  $A$  mit  $M = M_x/A$  skaliert. Der obere Graph zeigt die Magnetisierung des nullfeldgekühlten, der untere Graph die Magnetisierung des feldgekühlten Zustands. Der Phasenübergang ist für jedes Feld mit Pfeilen markiert.

### 4.5.3 Phasendiagramm

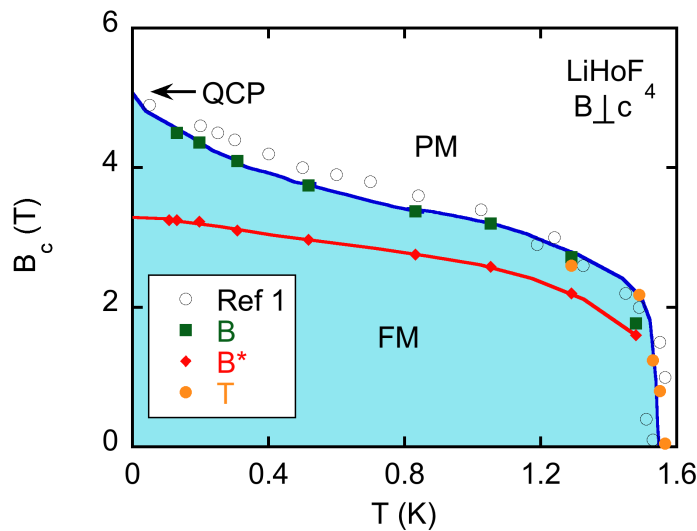
Aus der Magnetisierung senkrecht zur Ising(c)-Achse wurde das magnetische Phasendiagramm bestimmt. In den feldabhängigen Messungen wurde der Übergangspunkt über die erste Ableitung  $d(\Delta M_x)/dB$  der Größe  $\Delta M_x = M_x(T, B) - M_x(1.54 \text{ K}, B)$  bestimmt (grüne Pfeile in Abb. 4.12). Die Definition des Übergangs in den temperaturabhängigen Messungen ist in Abb. 4.11 durch die Pfeile gezeigt.



**Abbildung 4.12:** Oben:  $\Delta M_x = M_x(T, B) - M_x(1.54 \text{ K}, B)$  als Funktion des internen Magnetfelds für verschiedene Temperaturen. Unten: Erste Ableitung von  $\Delta M_x$ . Grüne Pfeile markieren die Übergangspunkte, rote Pfeile das Maximum der Ableitung.

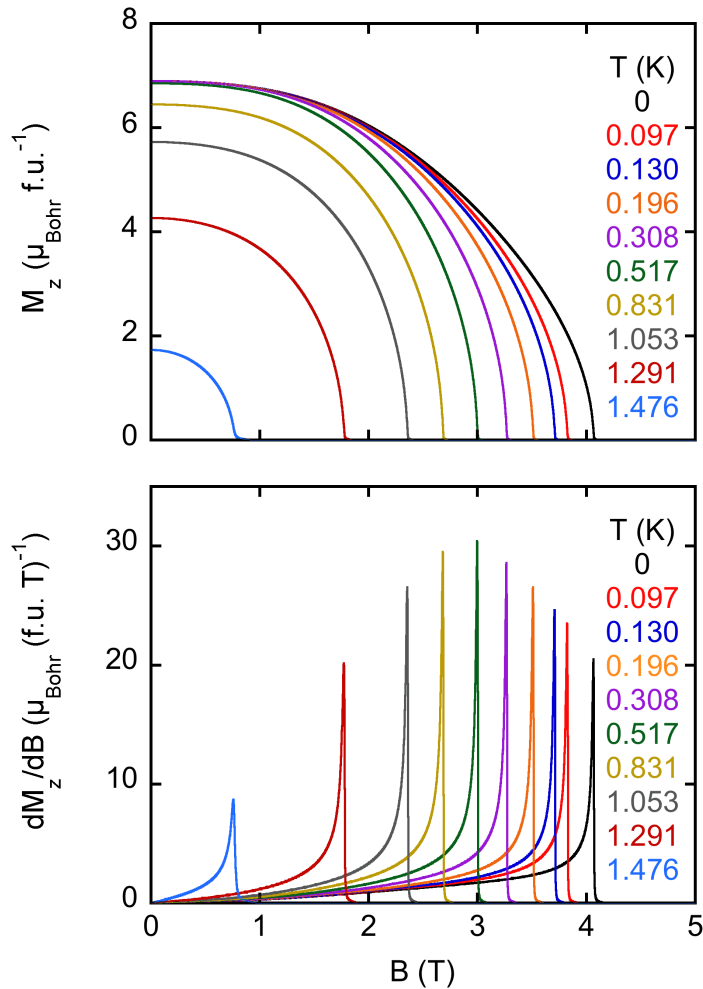
Abb. 4.13 zeigt das so bestimmte Phasendiagramm von  $\text{LiHoF}_4$ . Offene Kreise geben die von Bitko *et al.* aus der AC-Suszeptibilität bestimmte Phasengrenze an [11]. Gelbe Punkte markieren die Übergangspunkte aus den temperaturabhängigen, nullfeldgekühlten, Magnetisierungsmessungen (siehe Abb. 4.11). Grüne Quadrate zeigen den durch  $d(\Delta M_x)/dB$  definierten Übergang. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Phasengrenze mit der von Bitko *et al.* aus der Suszeptibilität bestimmten Phasengrenze.

Rote Punkte in Abb. 4.13 geben das Maximum in  $d(\Delta M_x)/dB$  an. Verschiebt man die rote Linie nach oben, so zeigt sich bis etwa 0.8 K eine gute Übereinstimmung mit der Phasengrenze. Unterhalb von 0.8 K zeigt sich jedoch eine Abweichung, die mit abnehmender Temperatur größer wird. Dies lässt einen Zusammenhang mit der Hyperfeinwechselwirkung vermuten, da sie ab demselben Temperaturbereich zu einer merklichen Verschiebung von  $B_c$  führt (siehe Abb. 4.2).



**Abbildung 4.13:** Aus den Magnetisierungsdaten bestimmtes Phasendiagramm von  $\text{LiHoF}_4$ . Offene Kreise geben die von Bitko *et al.* aus der AC-Suszeptibilität bestimmte Phasengrenze an [11]. Gelbe Punkte markieren die Übergangspunkte aus den temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen. Grüne Quadrate zeigen den durch  $d(\Delta M_x)/dB$  definierten Übergang. Rote Punkte entsprechen den Maxima in  $d(\Delta M_x)/dB$ .

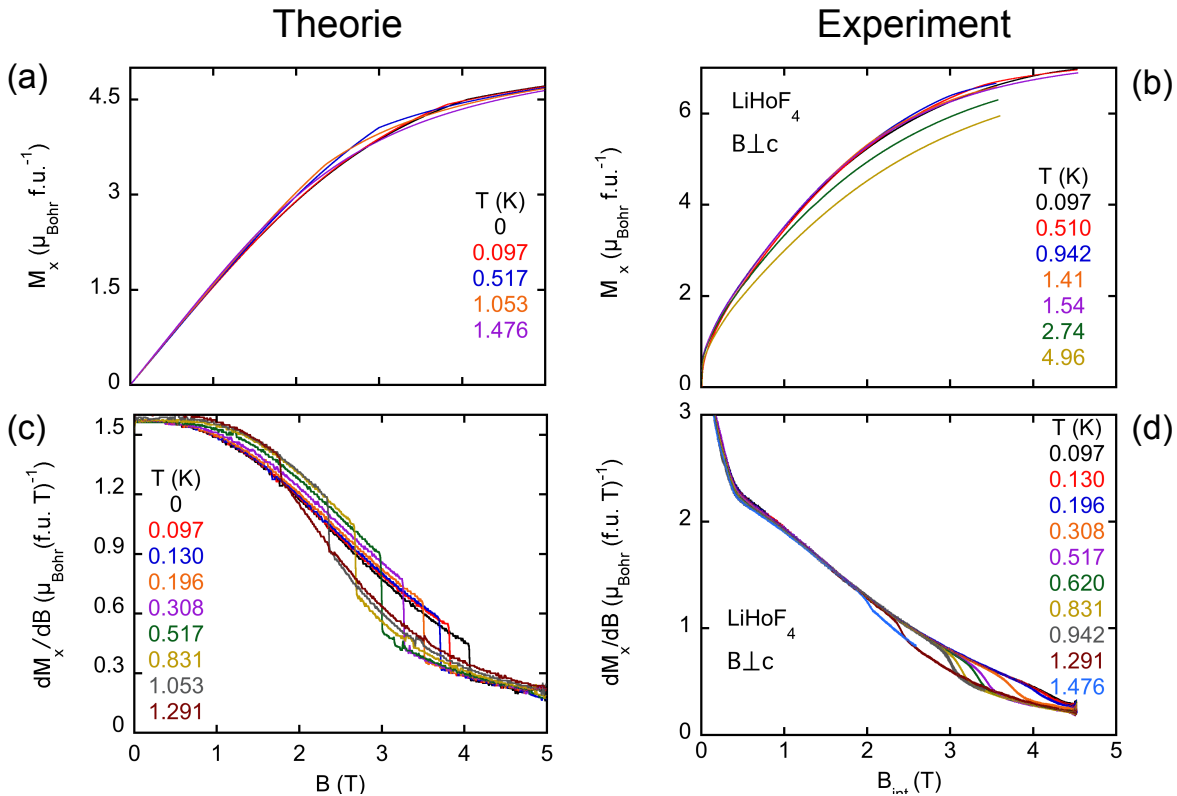
## 4.6 Diskussion



**Abbildung 4.14:** Theoretisch berechnete Magnetisierungskomponente  $M_z$  und deren erste Ableitung als Funktion eines senkrecht zur Ising-Achse angelegten Magnetfelds für verschiedene Temperaturen. Die erste Ableitung, d.h. die Suszeptibilität, divergiert bei  $B_c$ , wie bei einem Phasenübergang 2. Ordnung erwartet. Der endliche Wert der Suszeptibilität liegt an der begrenzten Anzahl der betrachteten Datenpunkte (5000).

Abb. 4.14 zeigt die von Ronnow *et al.* mit der Theorie des effektiven Mediums berechnete Magnetisierungskomponente  $M_z$ , d.h. den Ordnungsparameter des QPÜ, und deren erste Ableitung als Funktion eines senkrecht zur Ising(c)-Achse angelegten Magnetfelds für verschiedene Temperaturen. Die erste Ableitung, d.h. die Suszeptibilität, divergiert bei  $B_c$ , wie es bei einem Phasenübergang 2. Ordnung erwartet wird. Der endliche Wert der Suszeptibilität liegt an der begrenzten Anzahl der betrachteten Datenpunkte ( $n = 5000$ ).

Wie oben bereits ausführlich erläutert wurde, können kleine Effekte am Phasenübergang aufgrund des steilen Anstiegs von  $M_z$  experimentell nicht zuverlässig aufgelöst werden. Daher wurde die Magnetisierungskomponente  $M_x$  gemessen.



**Abbildung 4.15:** Links ist die theoretisch berechnete Magnetisierungskomponente  $M_x$  und deren erste Ableitung gezeigt, rechts analog dazu die experimentellen Daten. In der Theorie zeigt sich ein scharfer Knick als Signatur des Phasenübergangs, experimentell wird eine Verbreiterung desselben beobachtet. Quantitativ besteht eine Diskrepanz von etwa 50% im Absolutwert der Magnetisierung bei 5 T zwischen Theorie und Experiment, die nicht mit einem Kalibrationsfehler der experimentellen Daten erklärt werden kann.

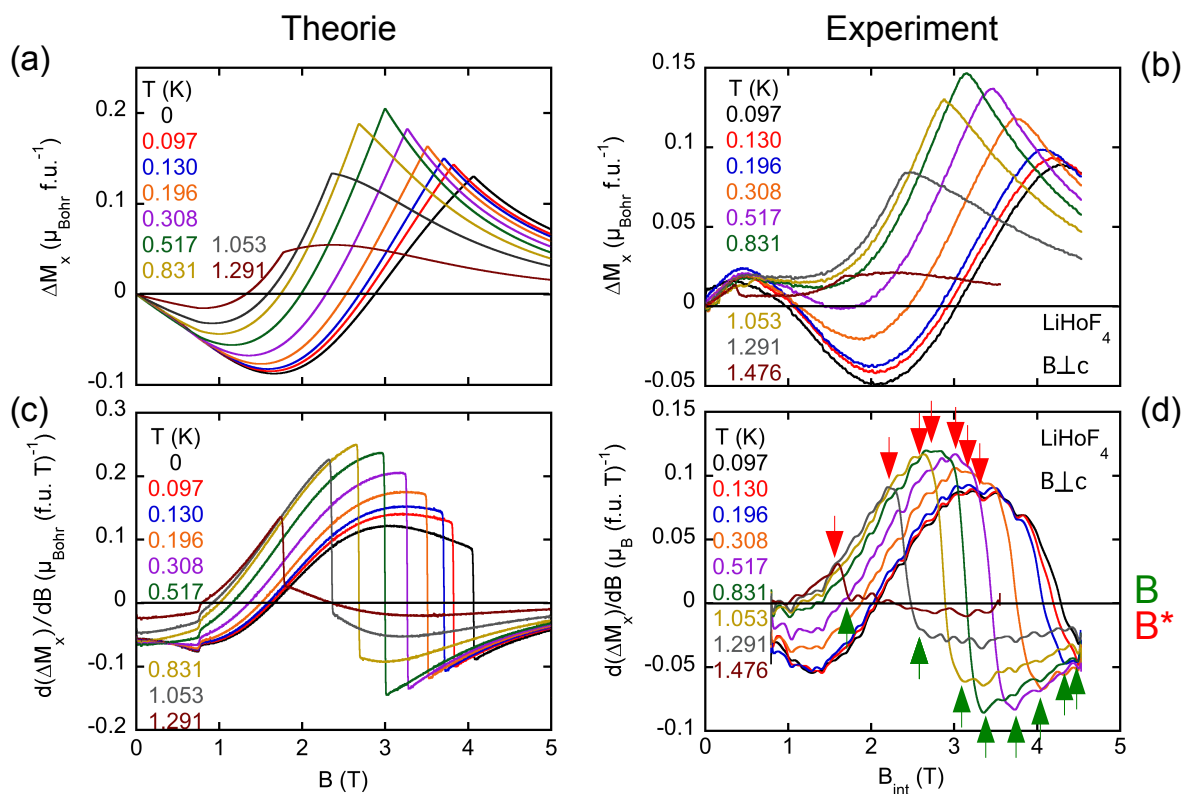
$M_x$  wurde von Ronnow *et al.* mit der Theorie des effektiven Mediums für dieselben Temperaturen berechnet, die auch experimentell gemessen wurden. Abb. 4.15 zeigt einen Vergleich zwischen Theorie und Experiment. Links sind Rechnungen als Funktion des Feldes (a) und deren erste Ableitung (c) gezeigt. Der Phasenübergang ist als Unstetigkeitsstelle in der ersten Ableitung der Magnetisierung sichtbar, sie zeigt somit einen endlichen Sprung am kritischen Feld  $B_c(T)$ . Rechts sind analog dazu die experimentellen Daten (b) und deren erste Ableitung (d) gezeigt. Es besteht quantitativ eine Diskrepanz von etwa 50% im Absolutwert der Magnetisierung bei 5 T zwischen Theorie und Experiment, die nicht mit einem Kalibrationsfehler der experimentellen Daten erklärt werden kann. Die Ursache dieses Unterschieds mit dem Modell ist aktuell offen.

Der Knick in den experimentellen Daten im Bereich um 0.5 T ist auf eine leichte Fehlorientierung der Probe zurückzuführen ( $\pm 2^\circ$ ) und spiegelt die Magnetisierungskomponente



$M_z$  wieder. Die leichte Fehlorientierung hat keinen Einfluss auf die Ergebnisse. Es wurde zu Beginn der Messungen eine weitere  $\text{LiHoF}_4$  Probe in der longitudinalen Konfiguration gemessen, wobei die Magnetisierung quantitativ und qualitativ identisch zu den in dieser Arbeit gezeigten Daten ist.

Die experimentelle Magnetisierung zeigt eine Steigungsänderung am Phasenübergang, die allerdings einen signifikanten Unterschied zum Übergang in (a) aufweist: Anstelle eines scharfen Übergangs zeigt sich eine Verbreiterung des Übergangs. Diese Verbreiterung nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Diese Beobachtung ist das zentrale Ergebnis der Magnetisierungsmessungen an  $\text{LiHoF}_4$ . Die Zunahme der Verbreiterung beginnt dabei ab derselben Temperatur, ab der die Hyperfeinwechselwirkung zu einer merklichen Verschiebung von  $B_c$  im Phasendiagramm führt.



**Abbildung 4.16:**  $\Delta M$  der Theorie (a) und dessen erste Ableitung (c) sowie analog dazu die experimentellen Daten ((b) und (d)). Die berechneten Kurven in (a) zeigen einen Knick am Phasenübergang. Die erste Ableitung zeigt folglich einen endlichen Sprung mit Breite Null (c). Die experimentellen Daten hingegen zeigen eine deutliche Verbreiterung des Phasenübergangs, die mit abnehmender Temperatur zunimmt.

Um die Verbreiterung des Phasenübergangs deutlicher hervorzuheben ist es zweckmäßig, die Daten auf andere Weise darzustellen. Hierzu wurde ein  $\Delta M = M(T, B) - M(1.54 \text{ K}, B)$  definiert und dessen erste Ableitung berechnet. Dies ist in Abb. 4.16 gezeigt. Links ist wiederum die Theorie gezeigt, rechts analog dazu die experimentellen Daten ((b) und (d)). Die berechneten Kurven in (a) zeigen einen Knick am Phasenübergang und damit

eine Unstetigkeitsstelle in der ersten Ableitung (c). Die Sprunghöhe in (c) besitzt bis zu  $T = 0$  einen endlichen Wert. Die experimentellen Daten zeigen im Gegensatz dazu eine deutliche Verbreiterung des Phasenübergangs, die mit abnehmender Temperatur zunimmt.  $\Delta M = M(T, B) - M(T_A, B)$  wurde hierbei für verschiedene Temperaturen  $T_A$  berechnet, wobei sich die Verbreiterung des Phasenübergangs unabhängig von  $T_A$  zeigt. Die beobachtete Verbreiterung ist somit nicht auf die Methodik der Datenauswertung zurückzuführen.

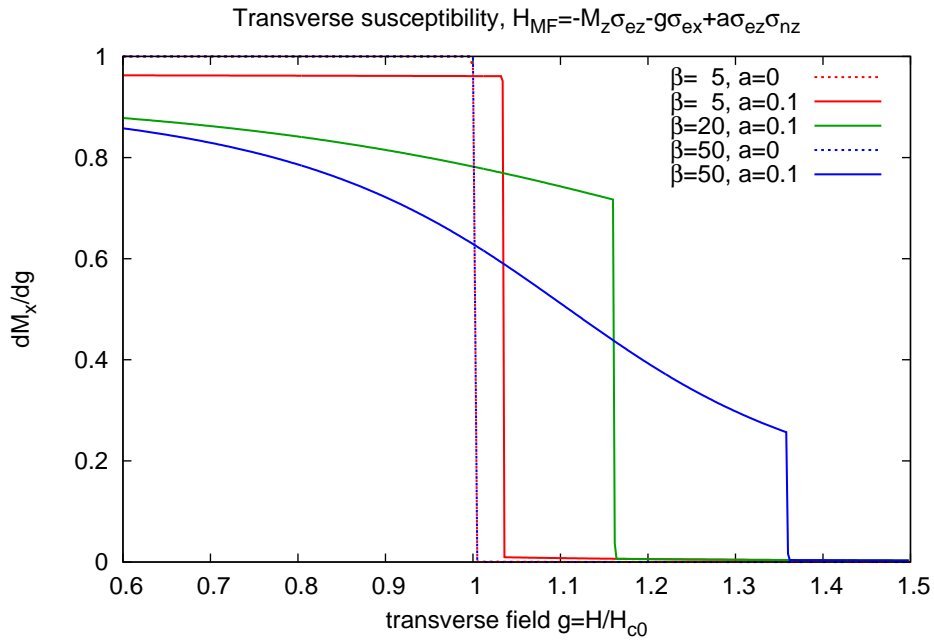
Die Hyperfeinwechselwirkung hat einen großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften von LiHoF<sub>4</sub>. So führt die Kopplung der nuklearen Momente an die Elektronenspins zu einer Stabilisierung der magnetischen Ordnung, d.h. zu einer Verschiebung des kritischen Feldes  $B_c$  nach oben. Desweiteren haben Ronnow *et al.* gezeigt, dass die Hyperfeinwechselwirkung zu einer Energielücke im elektronischen Anregungsspektrum führt [98]. Damit werden die elektronischen Moden am Phasenübergang nicht weich. Stattdessen wird vermutet, dass niederenergetische Moden mit kombiniertem elektronischen und nuklearen Charakter kritisch werden und den Phasenübergang treiben.

Die Verbreiterung des Phasenübergangs in  $M_x$  setzt im selben Temperaturbereich ein, ab dem die Hyperfeinwechselwirkung die magnetischen Eigenschaften des Systems stark beeinflusst. Damit scheint ein Zusammenhang zwischen der Hyperfeinwechselwirkung und der Verbreiterung des Phasenübergangs wahrscheinlich. Ein möglicher Mechanismus zur Erklärung der Verbreiterung ist die thermische Dämpfung der nuklearen Anregungen, wie beispielweise von nuklearen Spinwellen. Bei  $T = 0$  besitzen nukleare Spinwellen scharfe Delta-Peaks im Anregungsspektrum. Für  $T > 0$  sind diese Peaks thermisch verbreitert. Da in LiHoF<sub>4</sub> elektronisches und nukleares System gekoppelt sind, ist es möglich, dass diese thermische Dämpfung der nuklearen Anregungen im elektronischen System und damit in der Magnetisierung beobachtet werden kann. Damit wird in der Verbreiterung des Phasenübergangs von LiHoF<sub>4</sub> erstmals ein thermischer Effekt eines nuklearen Subsystems beobachtet.

Um diese intuitive Erklärung der beobachteten Verbreiterung des Phasenübergangs theoretisch zu belegen, werden aktuell am Lehrstuhl T34 (Prof. Zwerger) des Physik Departments der TUM von Dr. Tilman Enss Molekularfeldrechnungen mit einem einfachen Modellsystem durchgeführt. In diesem Modell wird ein einzelner Elektronenspin  $J = 1/2$  betrachtet, der dem niederenergetischen Doublett in LiHoF<sub>4</sub> entspricht. Dieser Elektronenspin koppelt lokal an einen Kernspin  $I = 1/2$ . Die Hyperfeinwechselwirkung wird, wie es in LiHoF<sub>4</sub> der Fall ist, als stark anisotrop angenommen (Landé-Faktor  $g_L = 14$ ):

$$H/J = - \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i e^z \sigma_j e^z - g \sum_i \sigma_i e^x + a \sum_i \sigma_i e^z \sigma_i n^z$$

Hier ist  $\langle ij \rangle$  die Summe über die nächsten Nachbarn,  $\sigma_i e^z$  ist die  $z$ -Komponente der entsprechenden Paulimatrix der Elektronen  $e$  bzw Kernspins  $n$  auf dem Gitterplatz  $i$ . Abbildung 4.17 zeigt die mit diesem Modell berechnete Ableitung  $dM_x/dg$  der Magnetisierungskomponente  $M_x$  als Funktion des transversalen Feldes  $g$ .  $\beta$  ist die inverse Temperatur. Die gestrichelten Kurven zeigen  $dM_x/dg$  bei Abwesenheit der Hyperfeinwechselwirkung ( $a = 0$ ). Für eine anisotrope Hyperfeinwechselwirkung ( $a = 0.1$ ) verschiebt sich



**Abbildung 4.17:** Erste Ableitung  $dM_x/dg$  der Magnetisierungskomponente  $M_x$  als Funktion des transversalen Feldes  $g$ . Die gestrichelten Kurven zeigen  $dM_x/dg$  bei Abwesenheit der Hyperfeinwechselwirkung ( $a = 0$ ), die durchgezogenen Linien für eine anisotrope Hyperfeinwechselwirkung ( $a = 0.1$ ).  $\beta$  ist die inverse Temperatur.

das kritische Feld mit abnehmender Temperatur nach oben und die Sprunghöhe nimmt ab. Zudem Verrunden die Kurven unterhalb des Übergangs. Die Rechnungen sind aktuell noch nicht abgeschlossen. Es wird erwartet, dass der Effekt der Verbreiterung durch Fluktuationen jenseits der Molekularfeldnäherung verursacht wird.

In Quantenpunkten tritt aufgrund der Kopplung eines einzelnen Elektronenspins an ein Bad von Kernspins und an deren transversale Fluktuationen eine komplette Dekohärenz der elektronischen Moden auf [112, 113]. Diese Dekohärenz scheint vergleichbar mit der in  $\text{LiHoF}_4$ , allerdings gibt es zwei wesentliche Unterschiede. Zum einen kommt in  $\text{LiHoF}_4$  auf jeden Elektronenspin nur ein einzelner Kernspin, wohingegen in Quantenpunkten ein Elektronenspin an ein ganzes Bad von Kernspins koppelt. In  $\text{LiHoF}_4$  wird die Dekohärenz der elektronischen Moden zudem von der thermischen Verbreiterung des nuklearen Anregungsspektrums verursacht, nicht von der Kopplung an die transversale Fluktuationenkomponente. Zum anderen ist die Dekohärenz in Quantenpunkten vollständig. In  $\text{LiHoF}_4$  ist dies nicht der Fall. Für  $T \rightarrow 0$  wird ein Abnahme der Verbreiterung bzw ein scharfer Phasenübergang in  $M_x$  erwartet, da das nukleare Anregungsspektrum mit abnehmender Temperatur zunehmend schärfer wird. Dies konnte allerdings bis zur tiefsten gemessenen Temperatur von 97 mK nicht beobachtet werden.

In der DC-Magnetisierung können keine Hinweise auf die Vermeidung des quantenkritischen Punktes gefunden werden, wie es in anderen ferromagnetischen Systemen der Fall ist. Die anfängliche Vermutung, dass aufgrund der Energielücke im Anregungsspektrum

der Phasenübergang von 2. zu 1. Ordnung übergeht, wurde nicht bestätigt.

Zusammengefasst wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit der Quantenphasenübergang im Modellsystem des transversalen Ising-Magneten, LiHoF<sub>4</sub>, untersucht. In der Magnetisierungskomponente  $M_x$  zeigt sich dabei eine zunehmende Verbreiterung des Phasenübergangs mit abnehmender Temperatur. Theoretisch wird im Modell von Ronnow *et al.* hingegen ein scharfer Übergang erwartet. Als wahrscheinlichste Ursache gilt die thermische Verbreiterung des nuklearen Anregungsspektrums, die durch die Kopplung von elektronischem und nuklearem Subsystem in der Magnetisierung sichtbar wird. Damit wird zum ersten Mal ein thermischer Effekt eines nuklearen Subsystems auf ein elektronisches System beobachtet. Aktuell werden theoretische Rechnungen mit einem einfachen Modellsystem durchgeführt, die diese intuitive Erklärung der Verbreiterung stützen sollen.

# Kapitel 5

## Magnetisierung von $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

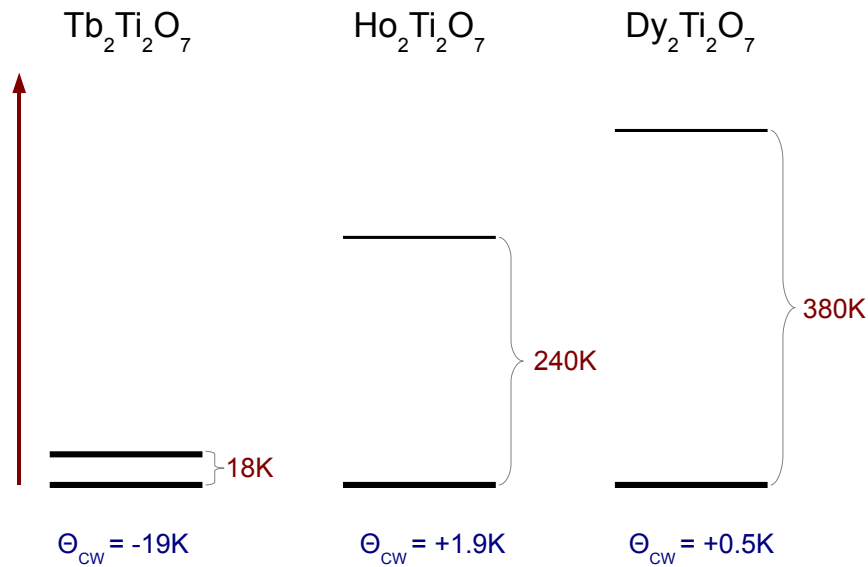
In Pyrochloren kann durch ein komplexes Zusammenspiel von Anisotropie und magnetischen Wechselwirkungen geometrische Frustration entstehen. Titanate der Form  $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , wobei R eine seltene Erde wie Ho, Dy oder Tb ist, besitzen in manchen Fällen ein Ising-Doublett als Grundzustand. Die magnetischen Momente befinden sich auf den Ecken der Tetraeder und zeigen entlang einer lokalen [111]-Achse. Jede dieser Ising-Achsen zeigt dabei auf den Mittelpunkt der gegenüberliegenden Seitenfläche des Tetraeders. Eine effektive ferromagnetische Kopplung zwischen nächsten Nachbarn führt in derartigen Systemen zu Frustration und zum Auftreten des in Abschnitt 1.3 beschriebenen Spineis-Zustands, wie zum Beispiel für R=Ho und Dy [47]. Antiferromagnetische Wechselwirkung hingegen führt zu keiner Frustration, sondern zu einem langreichweitig geordneten, nicht-kollinearen Néel-Zustand aus vier antiferromagnetischen Untergittern [49].

Obwohl in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , im Gegensatz zu  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  und  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , experimentell bei hohen Temperaturen eine negative Curie-Weiss Temperatur und damit eine antiferromagnetische Kopplung der Momente beobachtet wird, bleibt das System bis zur tiefsten gemessenen Temperatur von 20 mK in einem Spin-Flüssigkeits bzw kooperativ paramagnetischen Zustand und zeigt keine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung. Eine solche Ordnung wird aber theoretisch mit einer Übergangstemperatur von etwa 1 K erwartet [49].

Der wesentliche Unterschied zwischen  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  und den klassischen Spineis-Systemen wie  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  und  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  liegt in der Energielücke zwischen Grundzustands-Doublett und erstem angeregten Zustand von  $\Delta = 18$  K. Dies ist schematisch in Abb. 5.1 gezeigt. Bei  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  beträgt die Energielücke 240 K [114], bei  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  380 K [115]. Folglich kann eine Mischung der Kristallfeldzustände in guter Näherung vernachlässigt werden. Der große Abstand höher liegender Kristallfeldzustände erklärt zudem, weshalb das dipolare Spineis-Modell und die Annahme von Ising-Anisotropie die Physik der Spineis-Systeme so gut beschreibt.

In  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  beträgt der Abstand zwischen Grundzustand und erstem angeregtem Zustand dagegen nur 18 K. Da auch die magnetische Wechselwirkungsenergie in derselben Größenordnung liegt, müssen virtuelle Kristallfeldanregungen, d.h. Quantenfluktuationen, berücksichtigt werden. Diese führen zu einer Aufweichung der Ising-Anisotropie und

gelten als eine der möglichen Ursachen der komplexen physikalischen Eigenschaften von  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . So wurde kürzlich ein neuartiges Quanten-Spines (QSE)-Verhalten postuliert. Ein solcher Zustand stellt eine durch Quantenfluktuationen verursachte Variante des klassischen Spines-Zustands dar. Als wichtigste Signatur des QSE-Zustands wurde ein Plateau in der DC-Magnetisierung als Funktion eines in globaler [111]-Richtung angelegten magnetischen Feldes vorhergesagt. Dieses Plateau tritt dabei erst bei Temperaturen unterhalb von 100 mK und bei Feldern im Bereich um 100 mT auf. Messungen der DC-Magnetisierung an  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  im milli-Kelvin Bereich wurden erstmals im Rahmen dieser Arbeit mit dem neu entwickelten VCM durchgeführt.



**Abbildung 5.1:** Grundzustands-Doublett von  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  und  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sowie deren erster angeregter Zustand. Bei  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ist dieser ebenfalls ein Doublett, bei den anderen beiden Systemen hingegen jeweils ein Singlett. Bei  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  liegt die Energielücke in der Größenordnung der magnetischen Wechselwirkungsenergie, die durch die Curie-Weiss Temperatur gegeben ist. Folglich treten virtuelle Kristallfeldanregungen, d.h. Quantenfluktuationen, auf. In den klassischen Spines-Systemen ist die Energielücke dagegen deutlich größer als  $\Theta_{\text{CW}}$  und der Effekt solcher Fluktuationen kann in guter Näherung vernachlässigt werden.

Die DC-Magnetisierung zeigt bis zur tiefsten gemessenen Temperatur von 47 mK kein Plateau. Im vorhergegangenen Kapitel wurde im Zusammenhang mit dem Quantenphasenübergang in  $\text{LiHoF}_4$  bereits deutlich, dass die Kernspins bei tiefen Temperaturen einen starken Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften von Seltenerd-Verbindungen haben können. In  $\text{LiHoF}_4$  sind diese Effekte bereits ab  $T \approx 800$  mK zu sehen. Da  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen eine Hyperfeinwechselwirkung aufweisen, die vergleichbar mit der der  $\text{Ho}^{3+}$ -Ionen ist [116], und ein Plateau erst unterhalb von 100 mK erwartet wird, ist die Hyperfeinwechselwirkung ein möglicher Mechanismus, der die Ausbildung eines Quanten-Spines-Zustands in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  verhindert. Ein weiterer Mechanismus, der möglicherweise einen QSE-Zustand verhindert,

ist eine strukturelle Verzerrung der kubischen Kristallstruktur (Jahn-Teller Effekt). Derartige strukturelle Verzerrungen wurden in Röntgenstreuung [117] sowie in inelastischer Neutronenstreuung gefunden [118] und führen zu einer Aufspaltung des Grundzustands-doubletts von  $\delta = 2.6$  K.

## 5.1 Allgemeine Eigenschaften von $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

$\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ist ein Isolator und besitzt die in Kap. 1.3.2.2 beschriebene kubische Pyrochlor-Struktur  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  aus zwei ineinander verschachtelten Netzwerken von Tetraedern, die sich ihre Ecken teilen. Auf den Ecken der Tetraeder von Netzwerk A befinden sich dabei trivalentes magnetisches Tb, auf den Ecken von Netzwerk B nicht-magnetisches tetravalentes Ti. Die kubisch-flächenzentrierte Einheitszelle besitzt  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ -Symmetrie und eine Gitterkonstante  $a = 10.15(1)$  Å.

Aus der Suszeptibilität von  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  bei hohen Temperaturen ( $> 50$  K) ergibt sich eine Curie-Weiss Temperatur von  $\Theta_{\text{CW}} \approx -19$  K und ein effektives Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 9.6 \mu_B/\text{Tb}$ , was nahe am Wert des freien Ions von  $9.72 \mu_B/\text{Tb}$  liegt [43]. Nach Abzug von Beiträgen der Kristallfelder bleibt ein rein magnetischer Anteil der Curie-Weiss Temperatur von  $\Theta_{\text{CW, mag}} \approx -14$  K [41] übrig.

Das dreidimensionale Pyrochlor-Gitter mit antiferromagnetisch gekoppelten Heisenberg-Spins wurde bereits in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts theoretisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass es bis  $T = 0$  keinen Übergang zu langreichweitiger magnetischer Ordnung zeigt. Vielmehr verbleibt das System in einem dynamischen paramagnetischen Zustand, der 1979 von Villain erstmals als “kollektiver Paramagnetismus” bezeichnet wurde [119]. Im Quantenlimit, d.h. im Falle eines  $S = 1/2$  Systems, wird ein solches System auch als “Spin-Flüssigkeit” bezeichnet [120, 121].

Ein kollektiver Paramagnet zeichnet sich dadurch aus, dass trotz starker magnetischer Korrelationen bis weit unterhalb der Curie-Weiss Temperatur  $\Theta_{\text{CW}}$  keine langreichweitige Ordnung auftritt und starke Dynamik der magnetischen Momente die physikalischen Eigenschaften dominiert. Die magnetischen Korrelationen reichen dabei nicht über die nächsten Nachbarn hinaus.  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  wird aufgrund der fehlenden magnetischen Ordnung bis in den milli-Kelvin Bereich, der hohen Curie-Weiss Temperatur und der experimentell beobachteten ausgeprägten Spindynamik weitläufig als kollektiver Paramagnet bezeichnet [43, 41].

1999 zeigten erste Neutronenstreuungsexperimente an polykristallinen Proben zwei Beiträge zum Streumuster: Einen nuklearen und einen diffusen Beitrag [43]. Letzterer wurde als Hinweis auf kurzreichweitige antiferromagnetische Korrelationen zwischen den magnetischen Momenten gedeutet. Dabei wurden keine Hinweise auf magnetische Ordnung gefunden. Ebenfalls in Ref. [43] wurde mit inelastischer Neutronenstreuung erstmals die Anisotropie in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nachgewiesen.

Gingras *et al.* untersuchten mit Neutronenstreuung und durch Messungen diverser Volumeneigenschaften wie spezifischer Wärme und Suszeptibilität in Kombination mit Kristallfeldtheorie die Anisotropie in  $Tb_2Ti_2O_7$  [41].  $Tb^{3+}$ -Ionen besitzen eine Grundzustandskonfiguration  ${}^7F_6$  mit  $L = 3$ ,  $S = 3$  und damit  $J = 6$ . Die Untersuchungen von Gingras *et al.* zeigten als Grundzustand im Kristallfeld ein Ising-Doublett  $|\pm 4\rangle$ , wobei der erste angeregte Zustand bei 18 K ebenfalls ein Ising-Doublett  $|\pm 5\rangle$  ist. Das magnetische Moment des Grundzustands wurde zu  $5.9 \mu_B$ , das des ersten angeregten Zustands zu  $5.1 \mu_B$  berechnet. Die magnetischen Momente können dabei innerhalb des Grundzustand-Doubletts nur entlang ihrer jeweiligen lokalen [111]-Ising Achse zeigen.

Der Strukturfaktor  $S(\mathbf{q})$  kann im paramagnetischen Bereich ab etwa 10 K durch ein antiferromagnetisches nächste-Nachbar Heisenberg-Modell qualitativ aber nicht quantitativ beschrieben werden. Mit einem auf der Basis der Kristallfeldniveaus intuitiv angesetzten reinen Ising-Modell kann  $S(\mathbf{q})$  sogar weder qualitativ noch quantitativ beschrieben werden [122]. Durch die Berücksichtigung angeregter Kristallfeldzustände im Rahmen des dipolaren Ising-Modells, d.h. durch ein Relaxieren der Ising-Anisotropie, können jedoch elastische und inelastische Neutronenstreuung sowohl qualitativ als auch quantitativ korrekt erfasst werden [123]. Beide Ansätze, sowohl das relaxierte Ising-Modell als auch das Heisenberg-Modell, sagen jedoch für  $T \approx 1 - 2$  K einen experimentell nicht beobachteten Phasenübergang zu einem geordneten Néel-Zustand voraus.

Die Dynamik der magnetischen Momente in  $Tb_2Ti_2O_7$  wurde mit  $\mu$ SR [43, 124] und Neutronenspin-Echo-Messungen (NSE) [125, 126] bei Temperaturen bis 20 mK untersucht. Hier zeigt sich eine starke Dynamik ohne Hinweise auf einen magnetisch geordneten Zustand, was typisch für einen kollektiven Paramagneten ist. Yasui *et al.* fanden in Neutronenstreuexperimenten Hinweise auf glasartiges Verhalten unterhalb 1.5 K [127]. In Ref. [125] wird ebenfalls glasartiges Verhalten unterhalb einiger hundert milli-Kelvin berichtet, dessen Ursache die Autoren aufgrund ihrer NSE-Messungen als partielles Ausfrieren der Spins ( $\approx 10\%$ ) aufgrund von Defekten im Kristallgitter deuten. Yasui *et al.* interpretieren diese Beobachtung hingegen als Übergang zu einem geordneten glasartigen Zustand. Glasartiges Verhalten unterhalb einiger hundert milli-Kelvin wurde auch in Messungen der Suszeptibilität beobachtet [128].

In den letzten Jahren wurde im Rahmen von Neutronenstreuexperimenten die feldinduzierte Ordnung für ein Magnetfeld entlang der [110] und [111]-Richtung untersucht. Rulle *et al.* untersuchten 2006 mit Neutronen-Flugzeitspektroskopie (engl. “time of flight”, TOF) und der theoretischen Annahme lokaler Momente den Magnetismus in  $Tb_2Ti_2O_7$  in Abhängigkeit eines Feldes in [110]-Richtung bis 0.4 K [129]. Ein kleines angelegtes Feld kondensiert dabei bereits einen großen Teil des diffusen Streumusters in einen neuen Bragg-Reflex, was charakteristisch für einen polarisierten Paramagneten ist. Bei höheren Feldern zeigt sich ein langreichweitig geordneter Zustand. Dieser ist durch Spinwellen-Anregungen mit Heisenberg- anstelle von Ising-Charakter charakterisiert. Erste Hinweise auf feldinduzierte Ordnung in  $Tb_2Ti_2O_7$  lieferten bereits frühere Messungen der spezifischen Wärme bis 150 mK für ein Magnetfeld in [110]-Richtung [130, 131].

Die Struktur der feldinduzierten Ordnung ist gegenwärtig umstritten. Cao *et al.* führten



Streuexperimente mit unpolarisierten und polarisierten Neutronen für ein Magnetfeld in [110]- und [111]-Richtung durch. Sie vermuten aus den Daten der [110]-Richtung einen Grundzustand mit einer nicht-kollinearen magnetischen Struktur, die bei kleinen Feldern und tiefen Temperaturen ähnlich der Struktur von Spineis ist. Aus den Daten der [111]-Richtung schließen Cao *et al.* auf einen 1-rein/3-raus Zustand. Oberhalb 2 T fanden Cao *et al.* eine antiferromagnetische Struktur mit Propagationsvektor  $\mathbf{k}=(0,0,1)$  [132, 133].

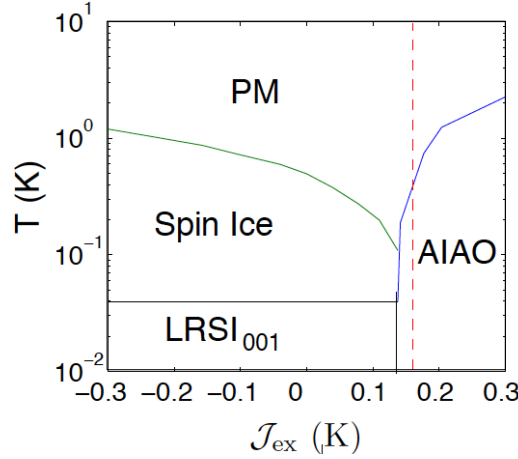
Ruff *et al.* widersprechen dieser Interpretation. Sie führten ebenfalls Neutronenstreuung an einem Einkristall mit Feld in [110]-Richtung durch [134]. Anstelle spineis-artiger Korrelationen vermuten sie, dass der feldinduziert geordnete Zustand von  $\mathbf{k} \neq 0$  Korrelationen dominiert ist, die ihre Ursache in starkem Antiferromagnetismus oder magnetoelastischen Verzerrungen des Kristalls haben.

Neutronenstreuexperimente unter Druck zeigen das Einsetzen langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung oberhalb von  $p_c = 2 \text{ GPa}$  [135]. Ein magnetisches Feld führt dabei zu einer nicht-kollinear ferromagnetischen Phase bei etwa 0.3 T.

Röntgenstreuung an einem  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Einkristall zeigte Hinweise auf eine dynamische Gitterverzerrung von kubischer zu tetragonaler Symmetrie unterhalb von 20 K [117]. Die Messungen zeigen dabei eine Verbreiterung der Bragg-Reflexe mit abnehmender Temperatur, konsistent mit der Zunahme von Fluktuationen bei Annäherung an einen strukturellen Phasenübergang, einem kooperativen Jahn-Teller Effekt. Das Auftreten dieser strukturellen Verzerrung wird dabei von einer theoretischen Arbeit von Curnoe unterstützt [136]. Auch in inelastischer Neutronenstreuung wurden Hinweise auf eine strukturelle Verzerrung gefunden [118]. Rule *et al.* finden dabei eine Aufspaltung des Grundzustand-Doublets von 2.6 K. Diese Aufspaltung wird durch eine Analyse der spezifischen Wärme im Rahmen der Doktorarbeit von Yann Chapuis unterstützt [137].

Molavian *et al.* haben kürzlich den Einfluss von Quantenfluktuationen auf den Grundzustand von  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  theoretisch untersucht. Sie fanden, dass die Quantenfluktuationen die effektive Kopplung der magnetische Momente ferromagnetisch werden lassen [46, 138]. Damit ändert sich die Position von  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  im Phasendiagramm des dipolaren Spineis-Modells vom Bereich des geordneten Néel-Zustands in den Bereich des Spineises (Abb. 5.2).  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  wäre damit eine durch Quantenfluktuationen getriebene Variante der klassischen Spineis-Systeme. Dies wird als Quanten-Spineis (QSE) bezeichnet. Der folgende Abschnitt gibt eine kurze theoretische Motivation des QSE-Zustands.

## 5.2 Vorhersage von Quanten-Spineis in $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$



**Abbildung 5.2:** Phasendiagramm des einfachen dipolaren Spineis-Modells, indem  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  für  $J = 0.167$  K im Bereich des geordneten Néel-Zustands ist (rot gestrichelte Linie). Die Abbildung wurde Ref. [50] entnommen.

Gemäß dem dipolaren Spineis-Modell ist  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  im Phasendiagramm (rot gestrichelte Linie in Abb. 5.2) im Bereich des geordneten Néel-Zustands (engl. “all in/all out”, AIAO) mit  $T_c \approx 1$  K sehr nahe an der Phasengrenze zum Spineis. Aus diesem Umstand ist intuitiv klar, dass Effekte, wie beispielsweise Quantenfluktuationen, einen drastischen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften dieses Systems haben können.

Wie bereits erläutert, besitzt  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  gegenüber den Spineis-Systemen einen wesentlichen Unterschied. Der erste angeregte Kristallfeldzustand liegt  $\Delta = 18$  K oberhalb des Grundzustand-Doublets (Abb. 5.1). Bei den Spineis-Systemen beträgt dieser Abstand hingegen mehr als 200 K, womit eine Mischung von Grundzustand und angeregten Zuständen in guter Näherung vernachlässigt werden kann und das einfache dipolare Ising-Modell die Physik adequat beschreibt. In  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  hingegen müssen angeregte Zustände berücksichtigt werden. Damit ist eine Beschreibung durch ein reines Ising-Modell nicht vollständig.

Molavian *et al.* untersuchten den Effekt der durch die magnetischen Wechselwirkungen (Austausch und dipolar) induzierten Quantenfluktuationen auf das Verhalten von  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  bei tiefen Temperaturen ( $T < 10$  K) [46, 138, 50]. Sie beschränkten sich hierbei auf die Betrachtung eines einzelnen Tetraeders. Diese Annahme wird von einer theoretischen Arbeit von Curnoe unterstützt, die eine strukturelle Verzerrung des Kristallgitters vorhersagt, die zu einer Entkopplung der einzelnen Tetraeder führt [136]. Curnoes Hypothese wird dabei von den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Neutronenstreuexperimenten gestützt, die magnetische Wechselwirkungen nur über die Längenskala eines einzelnen Tetraeders finden (z.B. [129]).

Die wesentliche Aussage der Arbeit von Molavian *et al.* ist, dass Quantenfluktuationen und Vielteilchen-Effekte zu einer dynamisch erzeugten Frustration in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  führen. Transversale Spin-Fluktuationen heben dabei die Entartung des degenerierten Spineis-Grundzustands auf und das System befindet sich somit in einem quantenmechanisch fluktuierenden Spineis-Zustand.

Molavian *et al.* konstruierten einen effektiven Hamiltonoperator  $H_{\text{eff}}$ , der Quantenfluktuationen störungstheoretisch in  $1/\Delta$  berücksichtigt:  $H_{\text{eff}} = H_I + H_Q$ . Hier ist  $H_I$  der Operator des klassischen [111]-Ising Modells mit dipolarer und nächster-Nachbar Austauschwechselwirkung und  $\Delta$  die Energie des ersten angeregten Zustands.  $H_Q$  ist der Korrekturterm. In  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ist es Zufall, dass  $H_I$  aufgrund des Zusammenspiels von dipolarer und Austauschwechselwirkung beinahe verschwindet und  $H_Q$  eine dominante Rolle zufällt.

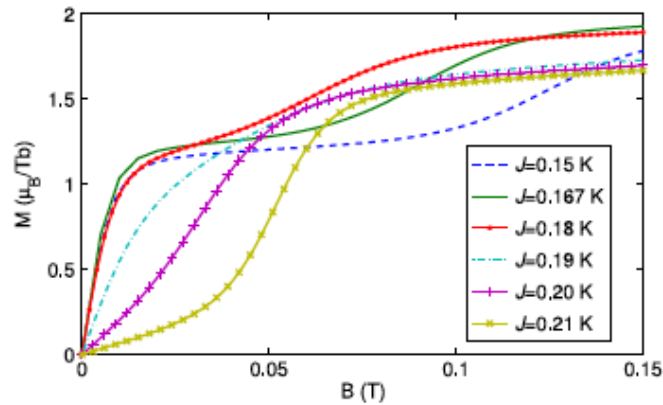
$H_Q$  enthält eine effektive ferromagnetische Kopplung der nächsten Nachbarn, wodurch  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  im Phasendiagramm in den Bereich des Spineises verschoben wird. Ein wichtiger Aspekt ist hier, dass  $H_Q$  als wesentlichen Bestandteil Vielteilchen-Effekte enthält, die erst zu einer korrekten Renormalisierung des Ising-Teils von  $H_{\text{eff}}$  führen. Das hier kurz beschriebene Modell wurde zur Berechnung diffuser Neutronenstreudaten verwendet, wobei sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aus Ref. [122] ergibt.

Aufgrund der starken Quantenfluktuationen in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ist ein solcher QSE-Zustand selbst bei tiefen Temperaturen maskiert und durch Neutronenstreuung und  $\mu\text{SR}$ -Experimente vermutlich nicht zu detektieren. Motiviert von den Plateaus in der DC-Magnetisierung klassischer Spineis-Systeme untersuchten Molavian *et al.* die DC-Magnetisierung als Funktion eines in globaler [111]-Richtung angelegten magnetischen Feldes mit Hilfe des oben beschriebenen Modells [138]. Sie gingen dabei davon aus, dass bei hinreichend kleinem Feld nur die untersten sechs Kristallfeld-Niveaus berücksichtigt werden müssen und die Korrelationen auf einen einzelnen Tetraeder beschränkt sind.

Wie die in Abb. 5.3 gezeigten Rechnungen für  $T = 20$  mK belegen, tritt, abhängig von der antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung  $J$ , tatsächlich ein Plateau für Temperaturen unterhalb 100 mK und moderate Felder von einigen 10 mT auf. Hierbei bildet  $J_c = 0.187$  K die Grenze zwischen QSE ( $J < 0.187$  K) und antiferromagnetisch geordnetem Néel-Zustand ( $J > 0.187$  K). Experimentell ist der genaue Wert von  $J$  in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nicht eindeutig bestimmt. In theoretischen Arbeiten wird meist  $J = 0.167$  K verwendet. Kürzliche Arbeiten von Mirebeau *et al.* liefern allerdings Hinweise darauf, dass  $J$  kleiner als 0.167 K, d.h. dass das System weniger antiferromagnetisch ist [42].

Es stellt sich nun die Frage, ob die langreichweitige Natur der dipolaren Wechselwirkung das Verhalten eines makroskopischen Systems verglichen mit dem eines einzelnen Tetraeders verändert. Molavian *et al.* belegen durch störungstheoretische Rechnungen, dass das QSE selbst für ein makroskopisches System erhalten bleibt [50].

Die experimentelle Beobachtung eines Plateaus in der Magnetisierung für ein Feld entlang der globalen [111]-Richtung würde einen überzeugenden Beweis für einen QSE in



**Abbildung 5.3:** Magnetisierung bei  $T=20$  mK als Funktion eines in globaler  $[111]$ -Richtung angelegten Feldes. Abhängig von der antiferromagnetischen Austausch-Wechselwirkung  $J$  zeigt sich ein Plateau für Temperaturen unterhalb 100 mK und moderate Felder von einigen 10 mT. Hierbei bildet  $J_c=0.187$  K die Grenze zwischen QSE ( $J < 0.187$  K) und antiferromagnetischem Néel-Zustand ( $J > 0.187$  K). Die Abbildung ist aus Ref. [138] entnommen.

$Tb_2Ti_2O_7$  liefern und die lang gesuchte Antwort auf die Frage nach dem Grundzustand dieses Systems geben.  $Tb_2Ti_2O_7$  wurde im Rahmen dieser Arbeit in Messungen der DC-Magnetisierung auf einen möglichen QSE-Zustand hin untersucht. Ein Plateau wurde dabei allerdings nicht beobachtet. Die Messungen sind in den folgenden Abschnitten zusammengefasst und die Vereinbarkeit des QSE-Modells mit den experimentellen Daten erläutert.

## 5.3 Experimentelle Methoden

### 5.3.1 Parameterwahl VCM

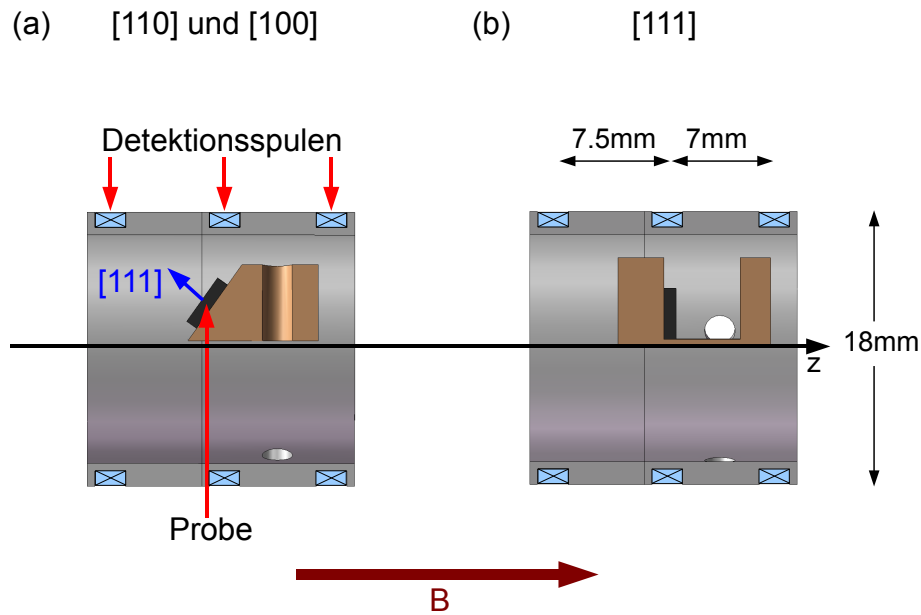
Der im Rahmen dieser Doktorarbeit untersuchte Einkristall wurde 2004 am Department of Physics and Astronomy der McMaster University in Hamilton, Kanada, von der Gruppe von G. M. Luke gezogen. Hierzu wurde zuerst ein Polykristall aus  $Tb_4O_7$  (Reinheit: 99.999%) und  $TiO_2$  hergestellt, der anschließend an Luft ausgeheizt wurde. Aus diesem Polykristall wurde in einem Zonenschmelverfahren bei 4 atm Argon und einer Geschwindigkeit von 7 mm/h ein Einkristall gezogen. Röntgenstreuung an polykristallinem Pulver zeigte, dass der Kristall einphasig ist.

Die verwendete Probe wurde ursprünglich für  $\mu$ SR-Experimente benutzt und besitzt eine halbkreisförmige Gestalt mit einer Dicke von 0.8 mm und einem Durchmesser von 7 mm. Die [111]-Richtung steht senkrecht zur Oberfläche der Scheibe, wobei eine der beiden Oberflächen poliert ist, die andere hingegen nicht. Die Probe wurde 2 Stunden lang in Sauerstoff-Atmosphäre bei 800°C ausgeheizt.

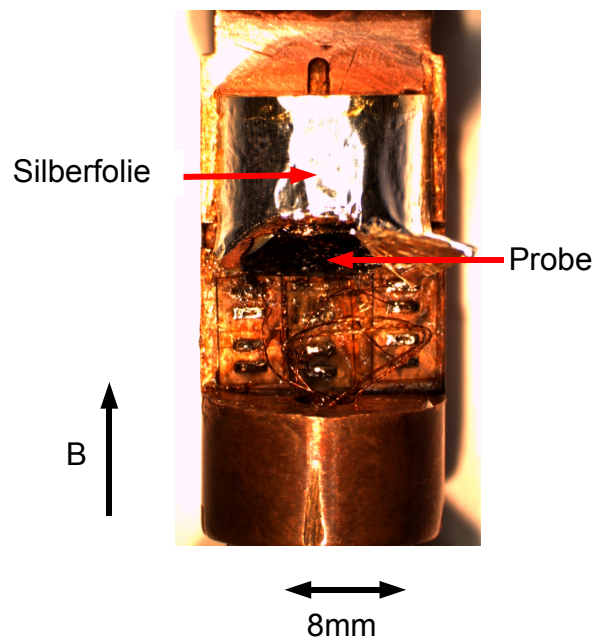
DC-Magnetisierungsmessungen im Entmischungskryostaten wurden für alle drei Kristallrichtungen der kubischen Einheitszelle durchgeführt, d.h. für ein Magnetfeld entlang der [111]-, [100]- und [110]-Richtung. Die Messungen wurden bei Feldern bis 5 T und Temperaturen von 44 mK bis 1.5 K in allen Konfigurationen durchgeführt. Um die Probe in den drei Kristallrichtungen bezüglich des Magnetfelds auf dem Kühlfinger des Entmischungskryostaten montieren zu können, wurden zwei Winkelstücke aus Kupfer gefertigt, auf denen die Probe mit GE Varnish aufgeklebt wurde. Die Winkelstücke wurden anschließend mit nicht-magnetischen Cu:Be-Schrauben auf den Probenhalter geschraubt und mit Silberfolie umwickelt.

Abbildung 5.4 zeigt schematisch die Detektionsspulen des VCM, wobei sich die Winkelstücke mit der Probe im Inneren befinden. Der Kühlfinger ist nicht abgebildet. Abb. 5.4(a) zeigt die Konfiguration für  $B||[110]$  und  $B||[100]$ . Die [111]-Richtung schließt dabei einen Winkel von  $35.36^\circ$  mit dem Magnetfeld ein. Für  $B||[100]$  wurde die Probe mit der polierten Seite nach oben und der geraden Kante des Halbkreises nach unten zeigend aufgeklebt. Für  $B||[110]$  wurde die Probe um  $180^\circ$  gedreht, d.h. auf die polierte Seite aufgeklebt (Abb. 5.5). Dabei war die gerade Kante des Halbkreises wiederum nach unten gerichtet. Abb. 5.4(b) zeigt die Konfiguration für  $B||[111]$ . Hier stand das Magnetfeld senkrecht zur Oberfläche. Die internen Felder bei den Messungen der [100]- und [110]-Richtung verliefen dabei aufgrund der Verkippung der Probe nicht, wie es bei der [111]-Richtung der Fall war, exakt parallel zum äußeren Feld. Die Probe war außerdem dezentral in den Spulen platziert, d.h. sie war bezüglich der z-Achse verschoben.

Die Orientierungen wurden mit Laue-Aufnahmen überprüft. Die Genauigkeit der Orientierung betrug  $\pm 1^\circ$  für [111] und [110] und  $\pm 3^\circ$  für [100]. Zusätzlich dazu wird die Orientierung der Probe bezüglich des Magnetfelds auf  $\pm 2^\circ$  geschätzt.



**Abbildung 5.4:** Montage der  $Tb_2Ti_2O_7$ -Probe für die Messungen der drei Kristallrichtungen. (a) zeigt  $B \parallel [110]$  und  $B \parallel [100]$ , wobei für den Wechsel zwischen beiden Richtungen die Probe um  $180^\circ$  gedreht wurde. (b) zeigt die Konfiguration für  $B \parallel [111]$ , wobei hier das Magnetfeld senkrecht zur Oberfläche der Probe steht.



**Abbildung 5.5:**  $Tb_2Ti_2O_7$ -Probe auf dem Kühlfinger mit dem Magnetfeld parallel zur  $[110]$ -Richtung. Die  $[111]$ -Richtung steht senkrecht zur Oberfläche. Die Probe ist zum besseren thermischen Kontakt sowie zum Schutz vor Strahlungswärme und gegen Herabfallen mit Silberfolie umwickelt.

Da  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  bekannt ist für hysteretisches Verhalten unterhalb einiger hundert milli-Kelvin, wurde bei allen Messungen größter Wert auf Konsistenz und definierte Anfangsbedingungen gelegt.

Messungen der Magnetisierung als Funktion des Magnetfelds wurden für alle Richtungen im Bereich von 44 mK bis 1.5 K jeweils in 5-Punkt-Schleifen, sowohl in kontinuierlichen Magnetfeldrampen (CS) als auch im Schrittmodus (CS step), durchgeführt. Vor Beginn jeder Schleife wurde bei 1.5 K eine Entmagnetisierungsroutine, wie in Abschnitt 2.1.5.3 beschrieben, durchgeführt. Die anschließende 5-Punkt-Messung bestand aus drei separaten Messsequenzen,  $0 \rightarrow +B$ ,  $+B \rightarrow -B$  und  $-B \rightarrow +B$ , die direkt hintereinander ausgeführt wurden. Die erste,  $0 \rightarrow +B$ , war dabei nullfeldgeköhlt (engl. “zero field cooled”, zfc).

Kontinuierliche Magnetfeldrampen (CS) bis 5 T wurden mit einer Rate von 15 mT/min durchgeführt. Zur detaillierten Untersuchung des Verhaltens bei kleinen Feldern, d.h. eines möglichen QSE-Zustands, wurden Magnetfeldrampen bis 1 T im Schrittmodus (CS step) durchgeführt. Die Schrittweite betrug dabei 0.4 mT bzw. 2500 Schritte pro Tesla.

Temperaturrampen, d.h. Messungen der Magnetisierung als Funktion der Temperatur bei konstantem Magnetfeld, wurden mit 5 mK/min durchgeführt. Jede Rampe wurde dabei zweimal gemessen, einmal für den nullfeldgeköhlten und einmal für den feldgeköhlten (engl. “field cooled”, fc) Zustand. Vor der zfc-Messung wurde bei 1.5 K ebenfalls die Entmagnetisierung durchgeführt und danach die Probe im Nullfeld abgeköhlt. Anschließend wurde das Feld eingestellt und die Magnetisierung unter Aufwärmen der Probe gemessen. Die feldgeköhlte Messung fand direkt im Anschluss statt, wobei nach Beendigung der nullfeldgeköhlten Messung die Probe schnellstmöglich wieder im Feld geköhlt wurde. Zwischen beiden Messungen wurde das Magnetfeld nicht verändert, sondern bei seinem Wert belassen. Die Magnetisierung des feldgeköhlten Zustands wurde dann wiederum unter Aufwärmen der Probe gemessen.

Die oben beschriebenen Messungen wurden für alle drei Kristallrichtungen in der gleichen Art und Weise durchgeführt. Transformatoren zur Signalverstärkung wurden nicht verwendet. Zur Auswertung der Daten wurden für jede der drei Konfigurationen Untergrundmessungen durchgeführt. Als Funktion der Temperatur zeigte sich der Untergrund konstant, bei der Auswertung der Daten wurde daher ein aus den Magnetfeldrampen bestimmter konstanter Wert abgezogen.

Nach Beendigung der Messungen wurde die Probe in allen drei Kristallrichtungen nochmals in den Entmischungskryostaten eingebaut und gezielte Kontrollmessungen durchgeführt. Tabelle 5.1 zeigt eine Übersicht der durchgeführten Messungen und der verwendeten Spulenkonfigurationen. Bei [111] und [110] wurden die Spulen für die Flat bzw. Peak-Konfiguration zusammengelötet (siehe Abschn. 2.2.3.2). Das bestimmte Signal wurde dann von einem einzelnen Lock-in Verstärker im (A-B)-Modus gemessen. Bei allen anderen Messungen war jede der drei Spulen an einen eigenen Lock-in angeschlossen.

Bei der ersten [110]-Messung wurde an der oberen Spule ein Massekontakt festgestellt. Da der Lock-in der mittleren Spule durch eine fehlerhafte Einstellung ein starkes Rauschen aufwies, konnte zur Auswertung der Daten der [110]-Richtung nur die untere Spule

Richtung	Spulenkfiguration	Bemerkung
[111]	Flat	mechanisch
[100]	Peak	mechanisch
[110]	untere Spule	obere Sp. Massekontakt mittlere Sp. unbrauchbar
[100] Kontrollmess.	alle Spulen	
[110] Kontrollmess.	mittlere u. untere Sp.	obere Sp. Massekontakt
[111] Kontrollmess.	mittlere u. untere Sp.	obere Sp. Massekontakt

**Tabelle 5.1:** Kristallrichtungen und verwendete Spulenkfiguration. Die Wahl der Spulenkfiguration hatte historische Gründe.

verwendet werden. In der darauffolgenden Kontrollmessung der [100]-Richtung war der Massekontakt verschwunden, tauchte bei den anschließenden Kontrollmessungen allerdings wieder auf. Die Ursache des Massekontakts konnte nicht identifiziert werden. Möglicherweise trat er auch bei den ersten Messungen der [111]- und [100]-Richtung auf. Dies wird in Abschnitt 5.3.3 im Zusammenhang mit der Kalibration der Daten ausführlicher erläutert.

Bei der Auswertung der Daten der [111]-Richtung wurden Entmagnetisierungseffekte berücksichtigt. Aus der Probengeometrie unter Annahme einer quaderförmigen Gestalt mit  $a = 4.1$  mm,  $b = 7$  mm und  $c = 0.8$  mm errechnet sich ein Entmagnetisierungsfaktor von  $N = 0.34$ . Zur Berechnung des Entmagnetisierungsfaktors wurde ein numerisches Verfahren verwendet, das im Internet zur Verfügung steht (Ref. [111]). Die bei den [111]-Messungen angegebenen Temperaturen beziehen sich auf das RuOx-Thermometer am Tail. Die Kalibration der Magnetisierungsdaten wurde wie in Abschn. 5.3.3 beschrieben durchgeführt.

Aufgrund der Verkipfung der Probe bezüglich des Magnetfelds konnten für die [100]- und [110]-Richtung keine zuverlässigen Entmagnetisierungsfaktoren bestimmt werden. Da der Entmagnetisierungsfaktor aufgrund geometrischer Gegebenheiten kleiner als der in [111]-Richtung ist, ist zu erwarten, dass auch hier Entmagnetisierungseffekte eine geringe Rolle spielen. Zur Messung der Proben temperatur wurde ein zuvor neu an der Mischkammer installierter RuOx-Sensor verwendet. Für Messungen bei tiefen Temperaturen als Funktion eines angelegten Magnetfelds wurde daher nach Anfahren der Temperatur etwa 10 min bis zum Start der Messung gewartet, um eventuell vorhandene Temperaturgradienten zwischen Mischkammer und Probenhalter zu eliminieren.

### 5.3.2 Probenqualität

Im vorhergegangenen Abschnitt wurde ausführlich der Herstellungsprozess des bei dieser Doktorarbeit verwendeten Einkristalls beschrieben. Kürzlich wurde von Yann Chapuis der Einfluss der Parameter des Herstellungsprozesses, wie beispielsweise des Ausgangsmaterials und der Ziehgeschwindigkeit, auf die physikalischen Eigenschaften von  $Tb_2Ti_2O_7$



untersucht. Unter den vier untersuchten, bei unterschiedlichen Bedingungen hergestellten, Einkristallen benennt Chapuis anhand verschiedener Auswahlkriterien, wie Röntgenstreuung und spezifischer Wärme, die qualitativ hochwertigsten (eine ausführliche Darstellung findet sich in Referenz [137]). Die Züchtungsparameter der besten Kristalle sind dabei nahezu identisch mit denen des im Rahmen dieser Doktorarbeit verwendeten Einkristalls. Dies lässt daher auf eine vergleichbare Qualität schließen.

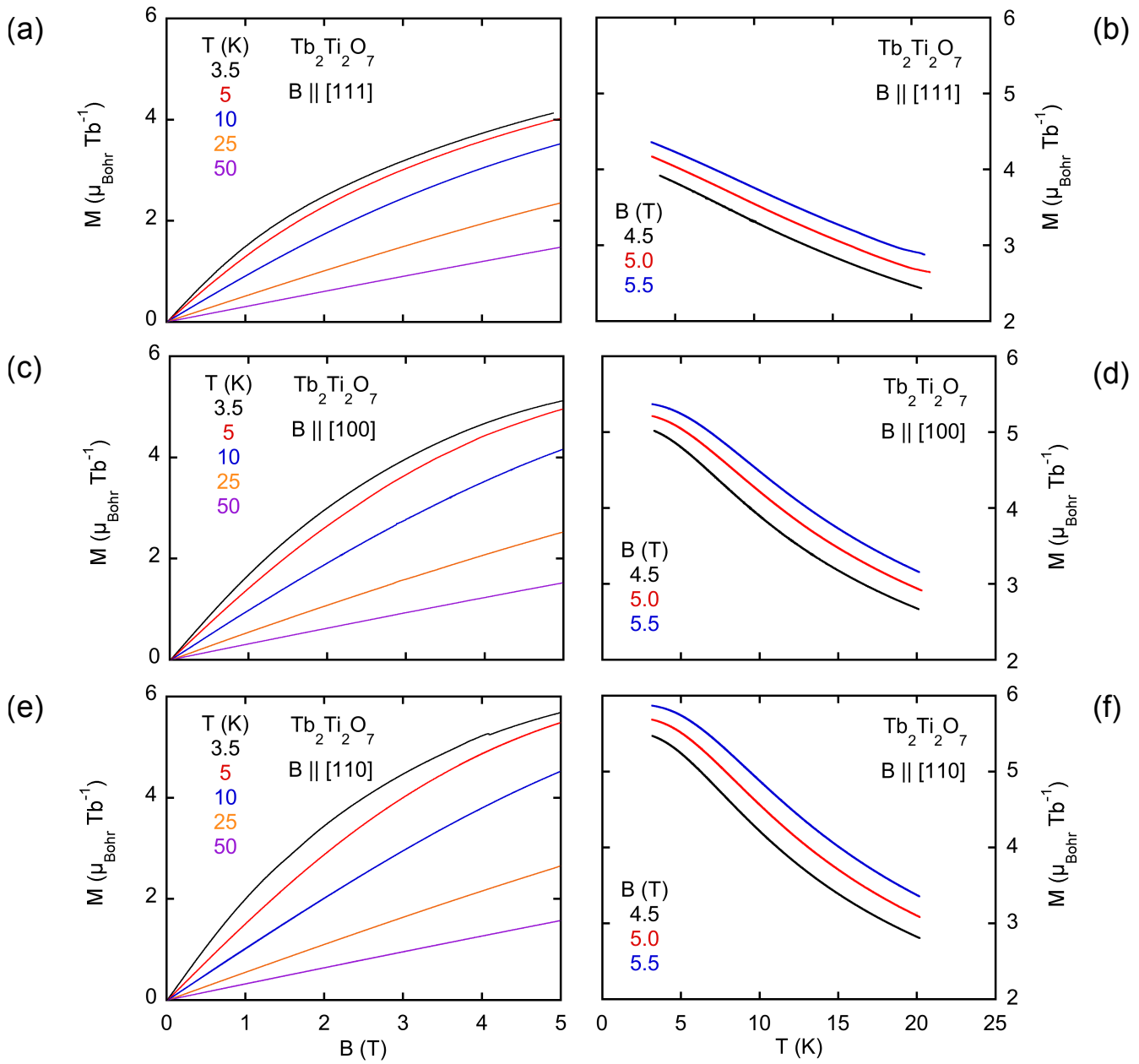
Die in Abschnitt 5.4.1 diskutierte Wechselfeldsuszeptibilität zeigt dieselben Eigenschaften wie die von Luo *et al.* in Ref. [128] gezeigte. Insbesondere sind dies zum einen die Abweichung vom linearen Curie-Weiss Verhalten unterhalb von 50 K und zum anderen hysteretisches Verhalten unterhalb von 200 mK. Weiterhin zeigen sich die ebenfalls aus der Wechselfeldsuszeptibilität bestimmte Curie-Weiss Temperatur und das Curie-Weiss Moment in guter Übereinstimmung mit der Literatur. Auch die Absolutwerte der Magnetisierung sowie die Form der Magnetisierungskurven stimmen in guter Näherung mit publizierten Daten überein. Unabhängige  $\mu$ SR-Experimente von Dunsiger *et al.* am im Rahmen dieser Doktorarbeit verwendeten Einkristall und von Chapuis an seinen eigenen  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Kristallen liefern zudem identische Ergebnisse der temperaturabhängigen Frequenzverschiebung. Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass der bei den Magnetisierungsmessungen verwendete Einkristall von vergleichbarer Qualität ist wie die bei zahlreichen anderen Experimenten verwendeten Kristalle.

### 5.3.3 Kalibration des VCM

Die Kalibration des VCM wurde zunächst, wie in Abschn. 2.2.3.2 beschrieben, mit einer Nickel-Probe bekannten Moments durchgeführt. Während der Kontrollmessungen stellte sich allerdings heraus, dass die Messsignale der ersten [111]- und [100]-Messungen einen zusätzlichen linearen Untergrundbeitrag enthalten. Dieser stammt vermutlich von einem Massekontakt der oberen Spule und scheint sich mit jedem Probenwechsel zu ändern. Somit kann er nicht vollständig durch den Untergrundabzug eliminiert werden, wodurch eine insitu-Kalibration mit einem großen Fehler behaftet ist. Dies wird in der folgenden Abschätzung deutlich. Das Verhältnis von Probensignal zu Untergrund beträgt etwa 1:9 bei 5 T. Bereits 3% Abweichung im Leersignal bei 5 T führen zu einem Fehler von  $\pm 1 \mu_B/\text{Tb}$ , d.h. 20%, im Absolutsignal der Probe unter Verwendung der Nickel-Kalibration.

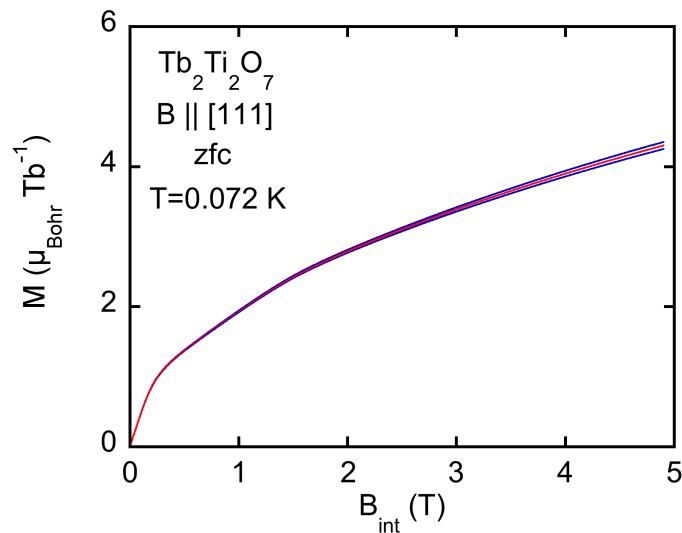
Im Laufe der Messungen an  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  wurden insgesamt sieben Mal Leermessungen durchgeführt. Ein Vergleich zeigt, dass, mit Ausnahme des zusätzlichen linearen Untergrundbeitrags aufgrund des Massekontakts der oberen Spule, der Untergrund perfekt reproduzierbar sowie temperaturunabhängig ist.

Zur Kalibration der Daten und zur Elimination des zusätzlichen linearen Untergrunds wurden für alle drei Kristallrichtungen Messungen mit dem VSM bei Temperaturen von 3.5 bis 50 K und Feldern bis 9 T durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 gezeigt. (a), (c) und (e) zeigen die Magnetisierung als Funktion des Magnetfelds bis 5 T, (b), (d) und (f) analog dazu die Magnetisierung als Funktion der Temperatur.



**Abbildung 5.6:** Mit dem VSM gemessene Magnetisierung der drei Kristallrichtungen von  $Tb_2Ti_2O_7$  als Funktion des Magnetfelds ((a), (c) und (e)) und als Funktion der Temperatur ((b), (d) und (f)). Die temperaturabhängigen Messungen wurden zur Kalibrierung und Korrektur des linearen Zusatzbeitrags der VCM-Daten verwendet. Entmagnetisierungseffekte wurden nicht berücksichtigt.

Die Kalibration und Korrektur der VCM-Daten wurde dabei für jede Kristallrichtung wie folgt durchgeführt. Zuerst wurde die temperaturabhängige Magnetisierung aus den VSM-Messungen bei  $B = 5$  T von  $T = 3.5$  K bis zu  $T = 1.5$  K extrapoliert. Anschließend wurde  $\Delta M(3.5 \text{ K}) = M(3.5 \text{ K}, 5 \text{ T}) - M(3.5 \text{ K}, 4.5 \text{ T})$  bestimmt. Unter der Annahme, dass  $\Delta M(3.5 \text{ K}) \approx \Delta M(1.5 \text{ K})$  gilt, konnten zwei Punkte der Magnetisierung,  $M(5 \text{ T}, 1.5 \text{ K})$  und  $M(4.5 \text{ T}, 1.5 \text{ K})$ , fixiert werden. Anschließend wurde die feldabhängige VCM-Messung bei 1.5 K über  $M = M_{\text{Nickel}}/A + \lambda B$  derart korrigiert, dass die Kurve durch die aus den VSM-Messungen bestimmten Punkte verläuft. Alle anderen VCM-Messungen einer Kristallrichtung wurden dann mit denselben Parametern  $A$  und  $\lambda$  korrigiert.  $M_{\text{Nickel}}$  ist dabei die ursprüngliche, mit der Nickel-Probe bestimmte, Magnetisierung. Die temperaturabhängige Magnetisierung wurde ebenfalls auf diese Weise korrigiert.

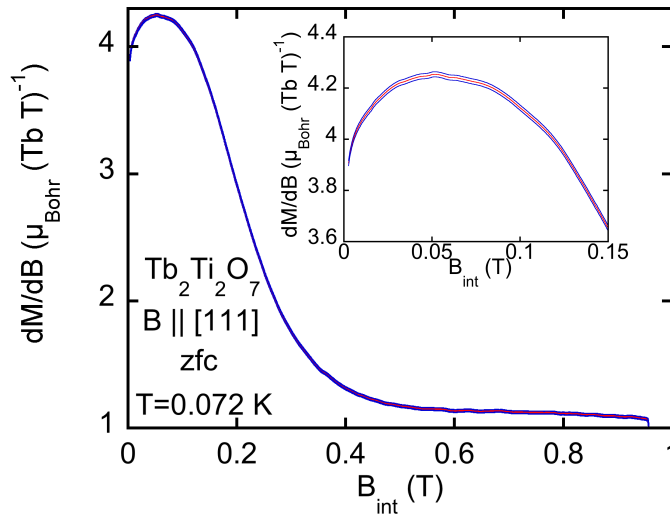


**Abbildung 5.7:** Magnetisierung in [111]-Richtung als Funktion des internen Magnetfelds bei  $T = 72$  mK. Rot zeigt die mit dem im Text beschriebenen Verfahren bestimmte Kurve, die blauen geben die obere und untere Fehlergrenze an.

Im Folgenden werden nun die maximalen Fehler abgeschätzt, die bei der Kalibration auftreten können. Zum einen wurde von der Annahme ausgegangen, dass  $\Delta M(3.5 \text{ K}) \approx \Delta M(1.5 \text{ K})$  gilt. Abbildung 5.19 zeigt, dass sich die Anisotropie zwischen 4 K und 72 mK nur um wenige Prozent ändert. Damit kann davon ausgegangen werden, dass der Fehler im Absolutwert der Kalibration ebenfalls im Bereich weniger Prozent liegt.

Eine zweite Fehlerquelle liegt im zusätzlichen linearen Untergrund  $U_{\text{zus.lin.U.}} = \lambda B$ . Die Bestimmung dieses Anteils erfolgte aus  $\Delta M(3.5 \text{ K}) = M(3.5 \text{ K}, 5 \text{ T}) - M(3.5 \text{ K}, 4.5 \text{ T})$ . Eine Obergrenze für den Fehler von  $\Delta M(3.5 \text{ K})$  kann auf  $\pm 30\%$  abgeschätzt werden. Dieser setzt sich zum einen aus dem Fehler der Extrapolation und zum anderen aus einer möglichen Abweichung vom parallelen Verlauf der Kurven unterhalb von 3.5 K zusammen.

Abbildung 5.7 zeigt die Magnetisierung in  $[111]$ -Richtung als Funktion des internen Magnetfelds bei  $T = 72$  mK. Rot zeigt die mit dem obigen Verfahren bestimmte Kurve, die blauen geben die obere und untere Fehlergrenze an.



**Abbildung 5.8:** Erste Ableitung der Magnetisierung als Funktion des internen Magnetfelds bei 72 mK. Rot zeigt die korrigierte Kurve. Eine Variation des linearen Untergrundbeitrags innerhalb der maximalen Fehlergrenzen (blau) führt lediglich zu einer minimalen Verschiebung der Kurven und hat keinen Einfluss auf deren qualitative Form.

Um die Kurvenform zu bestimmen und ein mögliches Plateau in der Magnetisierung zu identifizieren, wurde die erste Ableitung der Magnetisierung berechnet. Da der zusätzliche lineare Untergrundbeitrag bzw. dessen geringfügige Variation lediglich einen konstanten Beitrag liefert zur ersten Ableitung liefert, hat dieser keinen Einfluss auf die Diskussion der Ergebnisse. Dies ist in Abb. 5.8 gezeigt. Zu sehen ist die erste Ableitung der Magnetisierung als Funktion des internen Magnetfelds bei 72 mK. Rot zeigt die korrigierte Kurve. Eine Variation des linearen Untergrundbeitrags innerhalb der maximalen Fehlergrenzen (blau) führt lediglich zu einer minimalen Verschiebung der Kurven.

Zusammengefasst funktioniert die oben beschriebene Kalibrationsmethode hervorragend. Abschätzungen der maximalen Fehlergrenzen zeigen, dass sich die Kurvenform der Magnetisierung unter Variation des linearen Untergrunds nur leicht ändert. Die qualitative Form und damit die Diskussion der Ergebnisse ist zudem unabhängig vom linearen Zusatzbeitrag.

## 5.4 Experimentelle Ergebnisse

### 5.4.1 Curie-Weiss Temperatur und Curie-Weiss Moment

Zur Bestimmung der Curie-Weiss Temperatur und des effektiven magnetischen Moments wurde die Wechselfeldsuszeptibilität der  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Probe mit dem PPMS gemessen. Die Probe war bei dieser Messung flach auf dem Probenhalter mit GE Varnish aufgeklebt und mit Teflonband gesichert.  $\chi_{\text{AC}}$  wurde in 100 Schritten von 2 bis 300 K bei einer Anregungsfrequenz von 911 Hz und einer Anregungsamplitude von 0.1 mT gemessen.

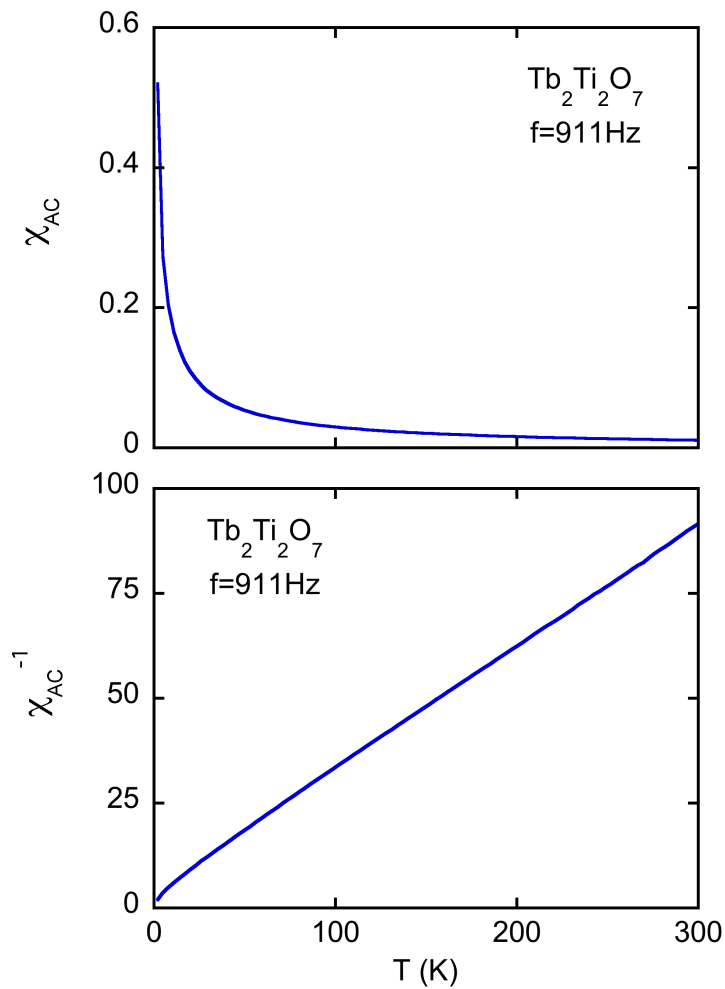
Abbildung 5.9 zeigt die Wechselfeldsuszeptibilität  $\chi_{\text{AC}}$  und deren Inverses  $\chi_{\text{AC}}^{-1}$  von 2 bis 300 K. Unterhalb von 50 K ergeben sich Abweichungen vom Curie-Weiss Verhalten. Dies ist konsistent mit der Literatur und dem Einsetzen antiferromagnetischer Korrelationen. Aus einem Fit von  $\chi_{\text{AC}}^{-1}$  im linearen Bereich bei hohen Temperaturen können die Curie-Weiss Temperatur  $\Theta_{\text{CW}}$  und das effektive Moment  $\mu_{\text{eff}}$  bestimmt werden. Ein Fit von  $\chi_{\text{AC}}^{-1}$  im Bereich von 100 bis 300 K ergibt  $\Theta_{\text{CW}} = -16.3 \text{ K}$  und  $\mu_{\text{eff}} = 9.56 \mu_B/\text{Tb}$ .

Generell ist die Extrapolation von  $\Theta_{\text{CW}}$  aus der inversen Suszeptibilität schwierig, da  $\Theta_{\text{CW}}$  vom gefitteten Temperaturbereich abhängt. Um eine zuverlässige Extrapolation zu erhalten, wurden daher zum einen die Daten über einen möglichst großen Temperaturbereich von 100-300 K gefittet, und zum anderen der Fehler des Fits minimiert ( $R = 0.99999$ ). Weiterhin kann ein beliebig kleiner Offset in  $\chi_{\text{AC}}$  zu Abweichungen von der Linearität in  $\chi_{\text{AC}}^{-1}$  führen, was ebenfalls die extrapolierte Curie-Weiss Temperatur beeinflusst. Im Gegensatz zu  $\Theta_{\text{CW}}$  zeigt sich das effektive Moment  $\mu_{\text{eff}}$  nahezu unabhängig für unterschiedliche Temperaturbereiche.

Referenz	$\Theta_{\text{CW}}$	$\mu_{\text{eff}}$	Methodik
Gardner et al. [43]	-19 K	$9.4 \mu_B/\text{Tb}$	DC; Fit 200-300 K
Gingras et al. [41]	-18.9 K	$9.6 \mu_B/\text{Tb}$	DC; Fit bei hohen $T$
Luo et al. [128]	-17 K	$9.68 \mu_B/\text{Tb}$	DC; Fit bei hohen $T$
Mirebeau et al. [42]	-16 K	k. A.	DC; Kombination aus Rechnung und Experiment
Chapuis [137]	-18.5 K	$9.7 \mu_B/\text{Tb}$	DC; Fit bei hohen $T$
vorliegende Arbeit	-16.3 K	$9.56 \mu_B/\text{Tb}$	AC; Fit 100-300 K

**Tabelle 5.2:** Curie-Weiss Temperatur  $\Theta_{\text{CW}}$  und Curie-Weiss Moment  $\mu_{\text{eff}}$  aus Literaturangaben und der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Suzeptibilitäts-Messungen.

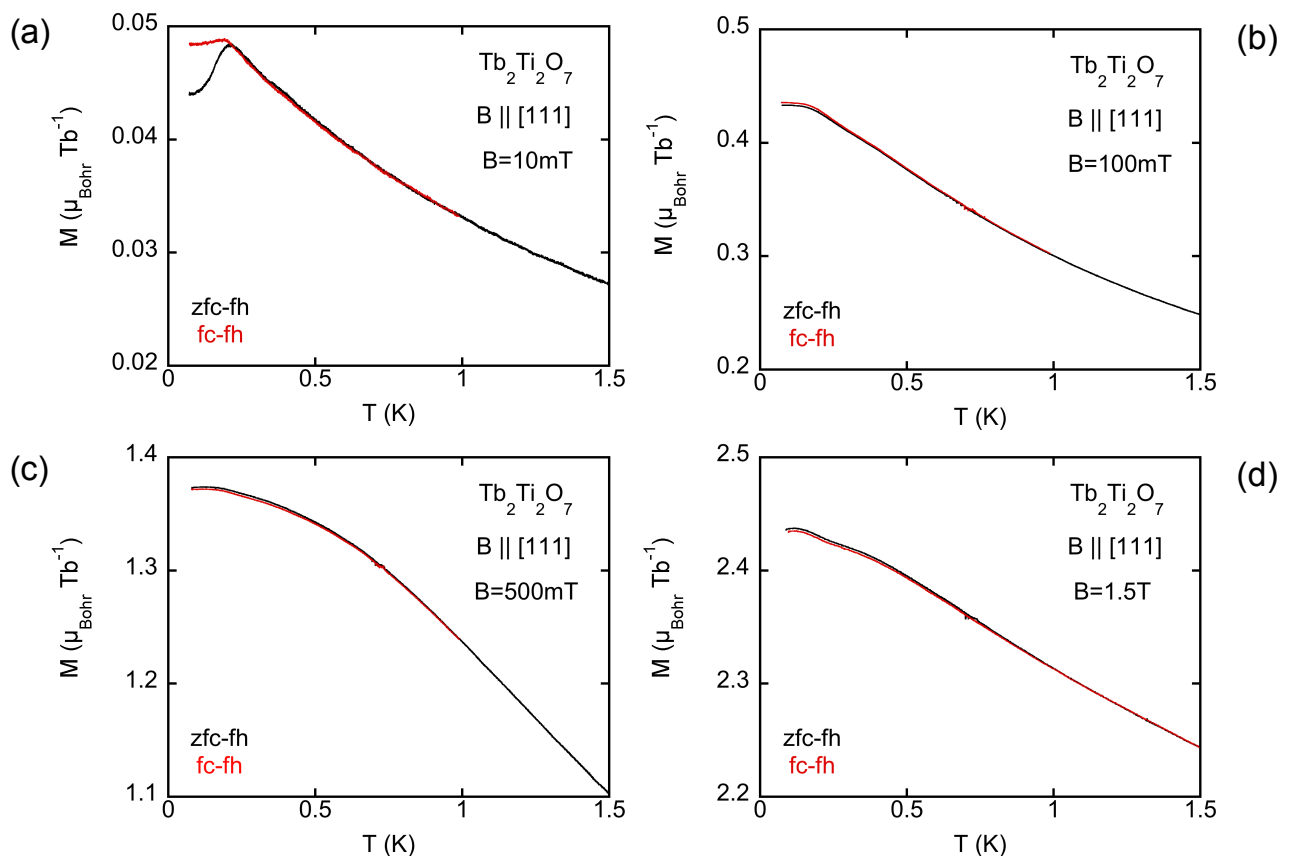
Literaturangaben für  $\Theta_{\text{CW}}$  und  $\mu_{\text{eff}}$  finden sich in Tabelle 5.2. Allen Angaben liegen DC-Suszeptibilitätsmessungen zugrunde, die bei kleinen statischen Feldern von wenigen zehn milli-Tesla durchgeführt wurden. Die in der vorliegenden Arbeit bestimmte Curie-Weiss Temperatur und das effektive magnetische Moment zeigen sich dabei perfekt konsistent mit der Literatur.



**Abbildung 5.9:** Wechselfeldsuszeptibilität  $\chi_{AC}$  und inverse Wechselfeldsuszeptibilität  $\chi_{AC}^{-1}$  als Funktion der Temperatur. Die Anregungsfrequenz betrug 911 Hz bei einer Amplitude von 0.1 mT. Unterhalb etwa 50 K zeigen Abweichungen vom Curie-Weiss Verhalten. Ein Fit von  $\chi_{AC}^{-1}$  im Bereich von 100 bis 300 K ergibt eine Curie-Weiss Temperatur  $\Theta_{CW} = -16.3$  K und ein effektives Moment  $\mu_{\text{eff}} = 9.56 \mu_B/\text{Tb}$ .

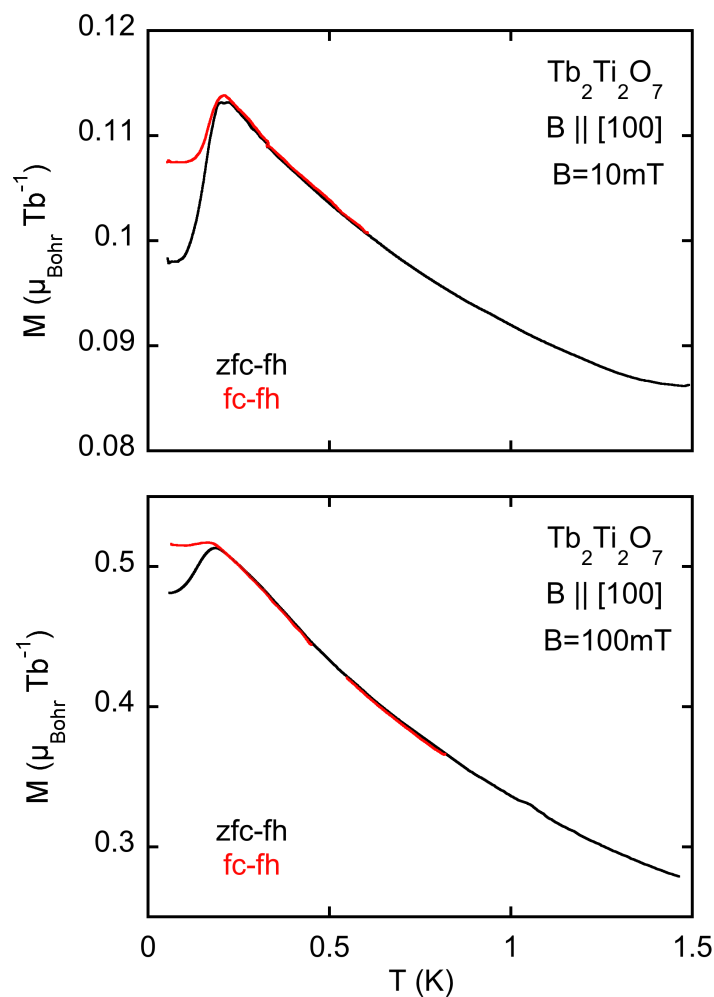
### 5.4.2 Magnetisierung als Funktion der Temperatur

Abb. 5.10 zeigt die Magnetisierung für ein Feld entlang der [111]-Richtung in Einheiten des Bohrschen Magneton pro Tb-Ion als Funktion der Temperatur von 50 mK bis 1.5 K für vier verschiedene statische Magnetfelder  $B = 10$  mT, 0.1 T, 0.5 T und 1.5 T, jeweils nullfeldgekühlt (zfc) und feldgekühlt (fc). Die Daten wurden beim Aufwärmen der Probe gemessen. Deutlich zu sehen ist hysteretisches Verhalten unterhalb einiger hundert milli-Kelvin für alle Felder. Dies tritt am deutlichsten für  $B = 10$  mT zutage, wo die Kurve ein deutliches Maximum besitzt. Ein derartiges Verhalten wird beispielsweise in Spingläsern beobachtet. Für  $B = 0.1$  T, 0.5 T und 1.5 T hingegen ist die Hysterese weniger deutlich ausgeprägt. Für  $B = 0.5$  T und  $B = 1.5$  T liegt die Kurve des nullfeldgekühlten Zustands unterhalb einiger hundert milli-Kelvin oberhalb der des feldgekühlten, für kleinere Felder ist es umgekehrt. Ersteres ist dabei die Situation, die man intuitiv erwartet.



**Abbildung 5.10:** Magnetisierung als Funktion der Temperatur für vier verschiedene Magnetfelder  $B = 10$  mT, 0.1 T, 0.5 T und 1.5 T entlang der [111]-Richtung. Messungen bei jedem Feld wurden nullfeldgekühlt (zfc) und feldgekühlt (fc) durchgeführt. Daten wurden dabei unter Aufwärmen der Probe mit einer Rate von 5 mK/min aufgenommen.

Abb. 5.11 zeigt die nullfeldgekühlte und feldgekühlte Magnetisierung für ein Feld in [100]-Richtung als Funktion der Temperatur für zwei unterschiedliche konstante Felder,  $B = 10\text{ mT}$  und  $0.1\text{ T}$ . Die Messung bei  $B = 10\text{ mT}$  wurden auf Reproduzierbarkeit überprüft, wobei sich herausstellte, dass die Daten bis auf 3% genau reproduziert werden können. Dieser Wert bezieht sich dabei auf einen Offset zwischen den verschiedenen Messungen, möglicherweise zurückzuführen auf eine kleine Änderung der Amplitude des VCM nach Aus- und Anschalten desselben. Klar zu sehen ist, wie auch schon bei der [111]-Richtung, hysteretisches Verhalten unterhalb von  $0.2\text{ K}$ . Beide Kurven besitzen bei  $0.2\text{ K}$  ein Maximum.



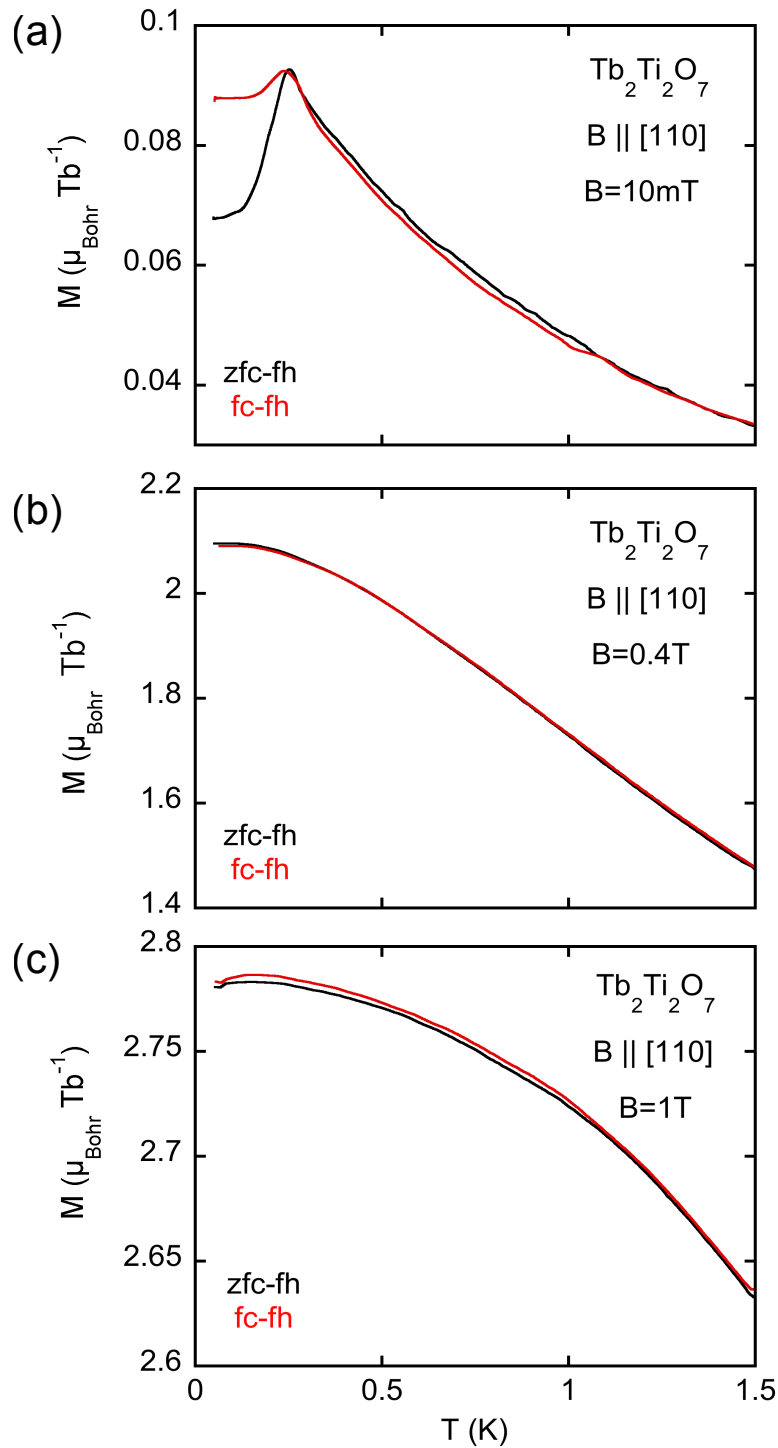
**Abbildung 5.11:** Magnetisierung als Funktion der Temperatur für zwei unterschiedliche statische Magnetfelder,  $B = 10\text{ mT}$  und  $0.1\text{ T}$ . Klar zu sehen ist hysteretisches Verhalten unterhalb von  $0.2\text{ K}$ . Beide Kurven besitzen bei  $0.2\text{ K}$  ein Maximum.



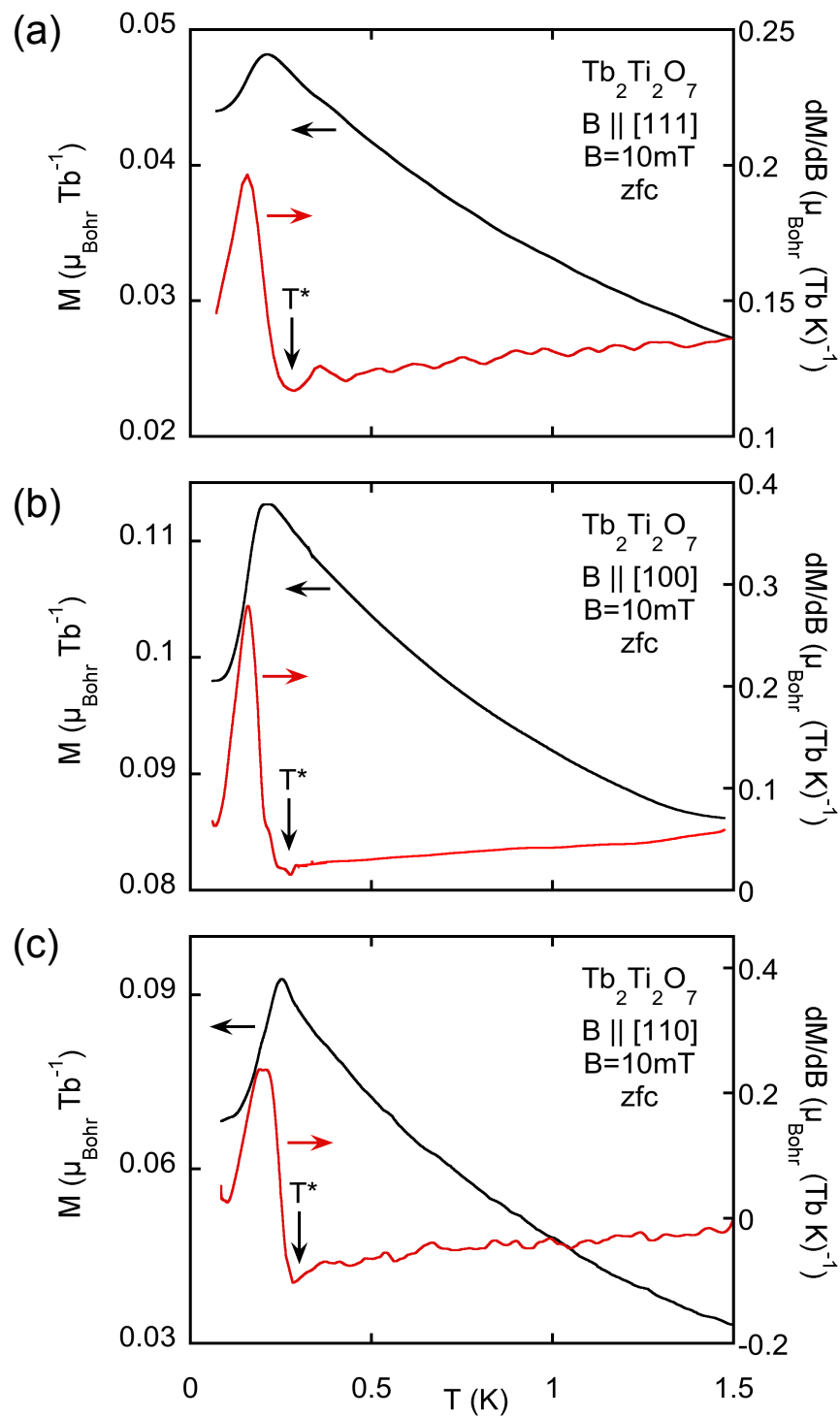
Abb. 5.12 zeigt die Magnetisierung für ein Feld in  $[110]$ -Richtung als Funktion der Temperatur von 50 mK bis 1.5 K für drei verschiedene Magnetfelder  $B = 10$  mT, 0.4 T und 1 T, jeweils nullfeldgekühlt (zfc) und feldgekühlt (fc). Die Daten wurden wiederum beim Aufwärmen der Probe aufgenommen. Deutlich zu sehen ist, analog zu den anderen beiden Richtungen, stark hysteretisches Verhalten für  $B = 10$  mT unterhalb von 200 mK, wo die Kurve ein signifikantes Maximum besitzt.

Weiterhin ist für alle gemessenen Felder hysteretisches Verhalten im Bereich um 1 K zu sehen. Obwohl dies in der Literatur berichtet wurde, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die in der Magnetisierung beobachtete Hysterese auf die Auswertung der Daten mit lediglich der unteren Spule zurückzuführen ist. Das Signal ist aufgrund der steilen Flanke des Induktionsprofils einer einzelnen Spule anfällig für kleine Drifts und systematische Fehler. Da die Hysterese in einem Bereich auftritt, indem bei der Messung die Zirkulation gestoppt wird, kann rein empirisch nicht ausgeschlossen werden, dass hier ein ursächlicher Zusammenhang besteht.

Als Einsetzen des glasartigen Verhaltens wurde eine Temperatur  $T^*$  über den steilen Anstieg in der ersten Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur definiert. Dies ist in Abb. 5.13 für die drei Richtungen exemplarisch für  $B = 10$  mT gezeigt.  $T^*$  wurde für alle gemessenen Felder bestimmt und ist in den Phasendiagrammen in Abbildung 5.20 dargestellt.



**Abbildung 5.12:** Magnetisierung als Funktion der Temperatur für drei verschiedene statische Magnetfelder  $B = 10 \text{ mT}$ ,  $0.4 \text{ T}$  und  $1 \text{ T}$  entlang der  $[110]$ -Richtung. Die Messungen wurden bei jedem Feld nullfeldgekühlt (zfc) und feldgekühlt (fc) durchgeführt. Wie auch bei den anderen beiden Richtungen zeigt sich hysteretisches Verhalten unterhalb von  $200 \text{ mK}$ . Für  $B = 1 \text{ T}$  liegt die zfc-Kurve unterhalb der fc-Kurve, für die anderen beiden Felder ist es umgekehrt.



**Abbildung 5.13:** Magnetisierung als Funktion der Temperatur für die drei Kristallrichtungen bei  $B = 10mT$  (schwarz) und zugehörige Ableitung (rot). Das Einsetzen des glasartigen Verhaltens bei  $T^*$  ist über den steilen Anstieg der Ableitung definiert.

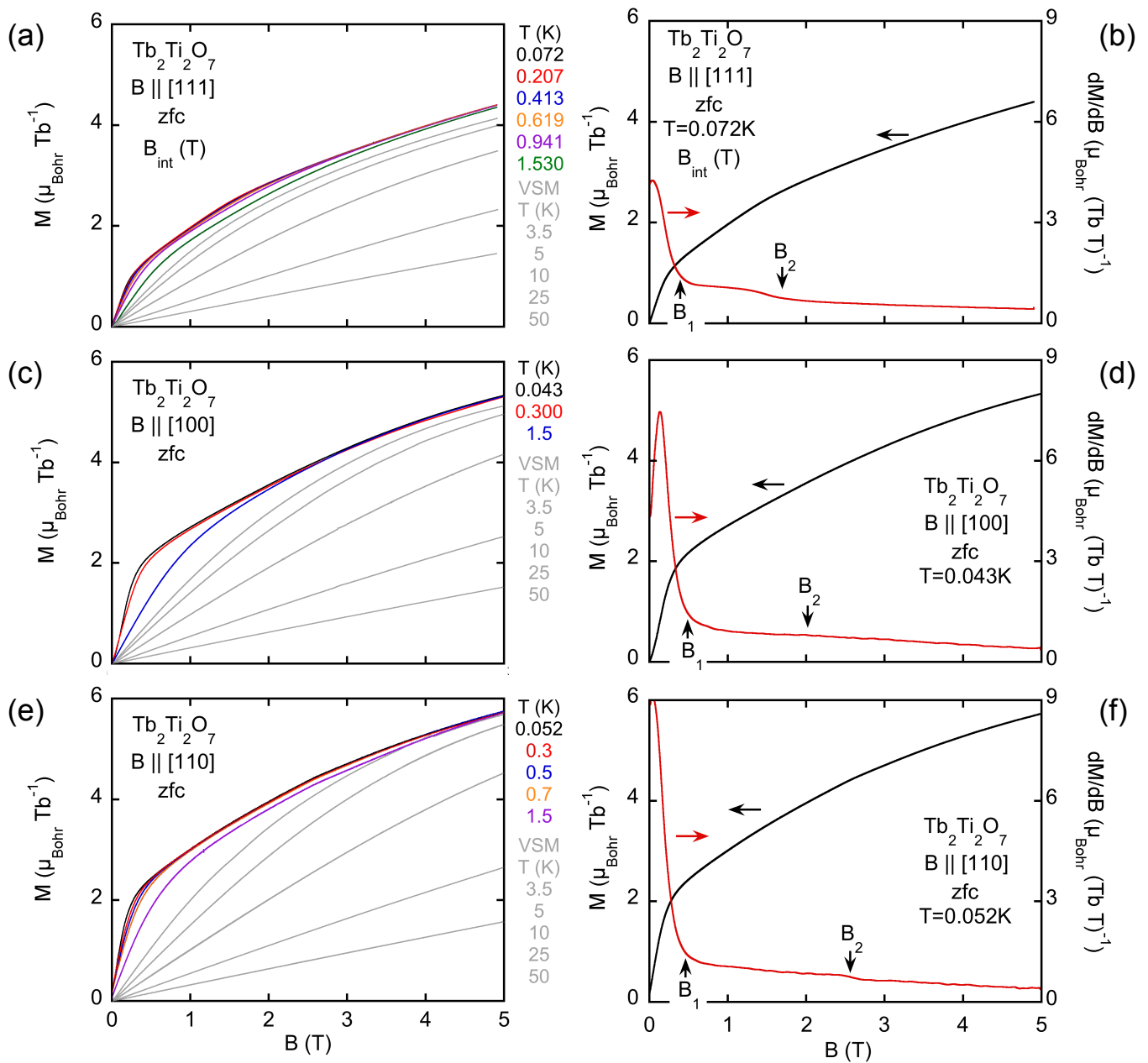
### 5.4.3 Magnetisierung als Funktion des Magnetfelds

Abbildung 5.14 zeigt die Magnetisierung des nullfeldgekühlten Zustands als Funktion des Magnetfelds bis 5 T für Temperaturen zwischen 43 mK und 50 K. VCM-Messungen wurden dabei von 43 mK bis 1.5 K durchgeführt (farbig), VSM-Messungen von 3.5 bis 50 K (grau). 5.14(a) zeigt die [111]-, (b) die [100]- und (c) die [100]-Richtung. Die VCM-Daten wurden wie in Abschnitt 5.3.3 beschrieben kalibriert. Die [111]-Richtung wurde zudem um einen Entmagnetisierungsfaktor korrigiert. VCM- und VSM-Messungen zeigen sich für alle drei Richtungen konsistent. Die Magnetisierung zeigt zwei Steigungsänderungen bei  $B_1$  und  $B_2$ , die in allen drei Richtungen vorhanden sind und auf Crossover hinweisen.  $B_1$  und  $B_2$  wurden dabei über die erste Ableitung der Magnetisierung nach dem Magnetfeld definiert. Dies ist exemplarisch in 5.14 (b), (d) und (f) für die tiefste gemessene Temperatur gezeigt.

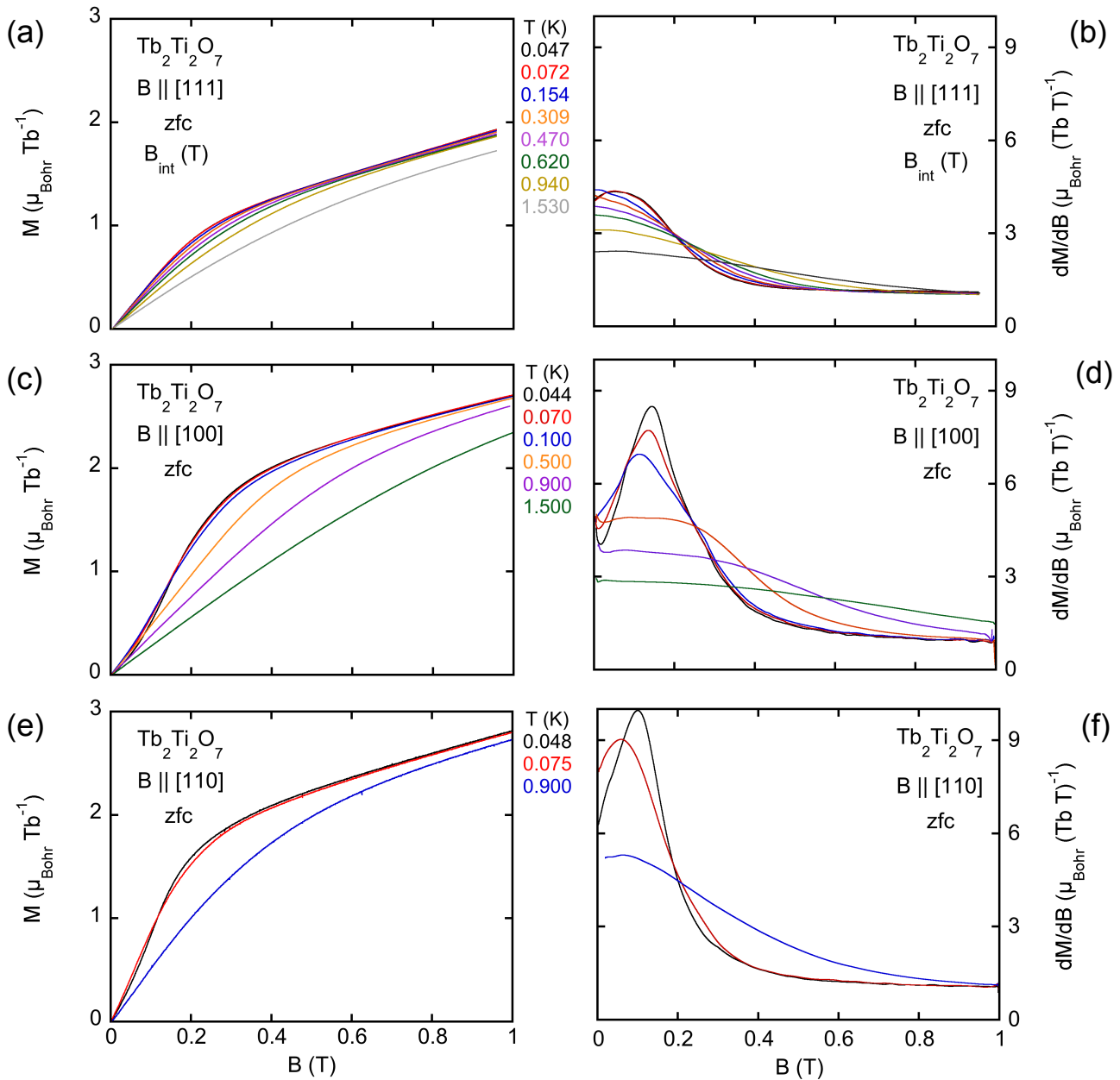
Abbildung 5.15 zeigt die Magnetisierung des nullfeldgekühlten Zustands als Funktion des Magnetfelds bis 1 T für Temperaturen von 44 mK bis 1.5 K für die drei Kristallrichtungen ((a), (c) und (e)). Die Messung wurde im Schrittmodus durchgeführt und dient der Klärung der möglichen Existenz eines Plateaus unterhalb von 100 mK im Bereich kleiner Felder. Hierzu sind in (b), (d) und (f) die zugehörigen ersten Ableitungen gezeigt. Klar zu erkennen ist, dass kein Plateau existiert. Vielmehr besitzt die Magnetisierung eine S-förmige Gestalt, was deutlich am Maximum in der ersten Ableitung zu sehen ist. Dieses Maximum ist in allen drei Richtungen in unterschiedlich starker Ausprägung vorhanden und verschwindet oberhalb 100 mK. Ein Plateau sollte analog zu den klassischen Spineis-Systemen hingegen nur in der [111]-Richtung zu sehen sein.

Abbildung 5.16 zeigt analog zu Abbildung 5.15 den zweiten Ast der Magnetisierungsschleifen ( $+1 \rightarrow -1$  T) und die zugehörigen ersten Ableitungen. Auch hier ist ein unterschiedlich stark ausgeprägtes Maximum in der ersten Ableitung in allen drei Richtungen vorhanden und verschwindet mit höheren Temperaturen. Das Maximum zeigt zudem eine systematische Asymmetrie um den Nulldurchgang.

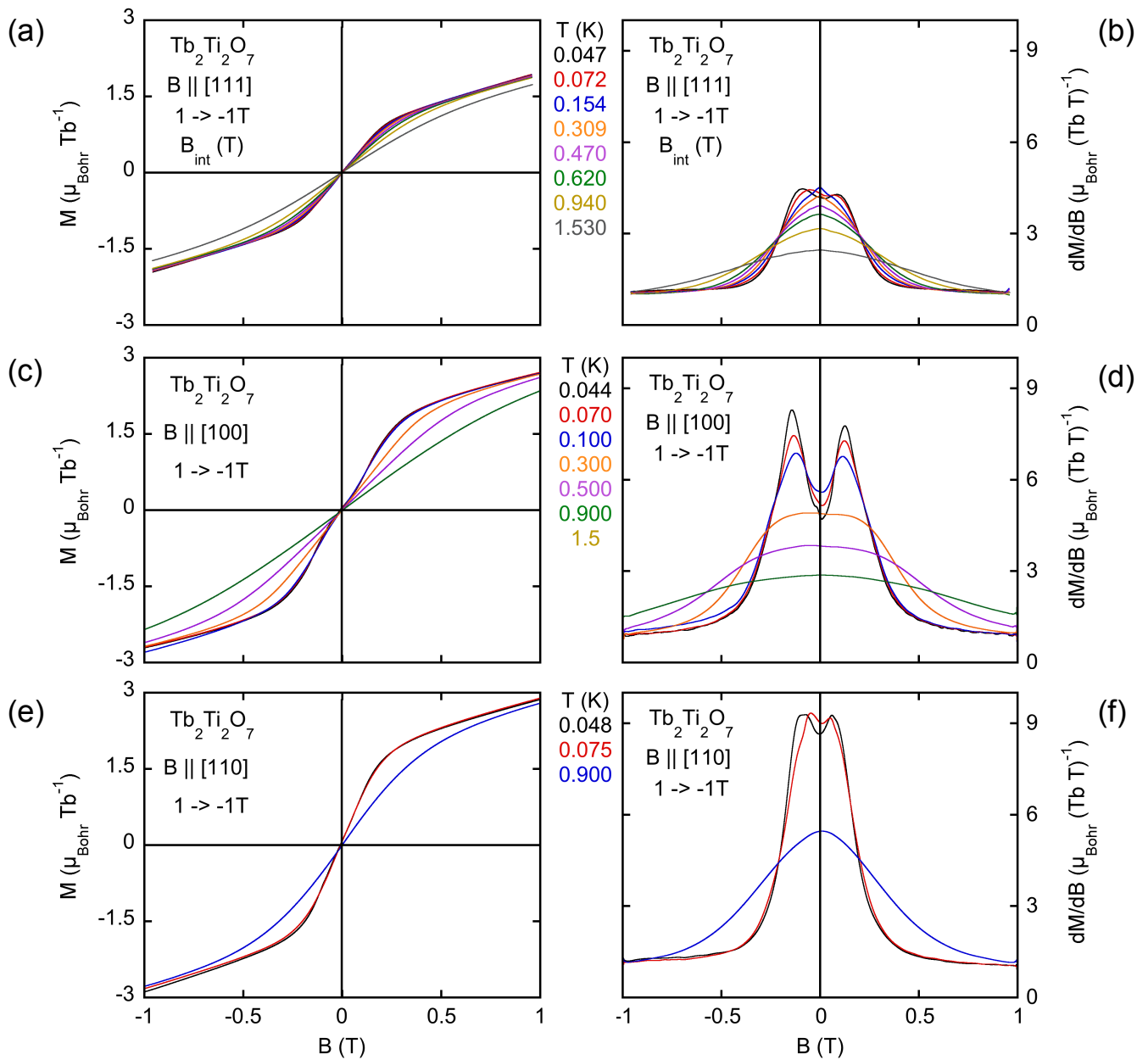
Abbildung 5.17 zeigt vollständige 5-Punkt-Schleifen bis 1 T aller Kristallrichtungen jeweils für die tiefste gemessene Temperatur und etwa 900 mK und deren zugehörigen Ableitungen. Klar zu erkennen ist die bereits erwähnte Asymmetrie im Maximum der Ableitungen um den Nulldurchgang des Magnetfelds. Im linken unteren Quadranten in (e) unterscheiden sich die Kurven von  $+1 \rightarrow -1$  T und  $-1 \rightarrow +1$  T ab ca. -0.7 T. Der Unterschied bei 1 T beträgt dabei 2.5 %. Dies liegt an der Auswertung der Daten der [110]-Richtung mit lediglich der unteren Spule. Aufgrund der steilen Flanke des Induktionsprofils einer einzelnen Spule (siehe Abb. 2.30 in Absch. 2.2.3.2) können bereits kleinste Drifts während oder zwischen den Messungen zu Signaländerungen und dem in (e) auftretenden Effekt führen. Dies zeigt die Vorteile der Verwendung der Peak- oder Flat-Konfiguration, indem solche Effekte minimiert werden.



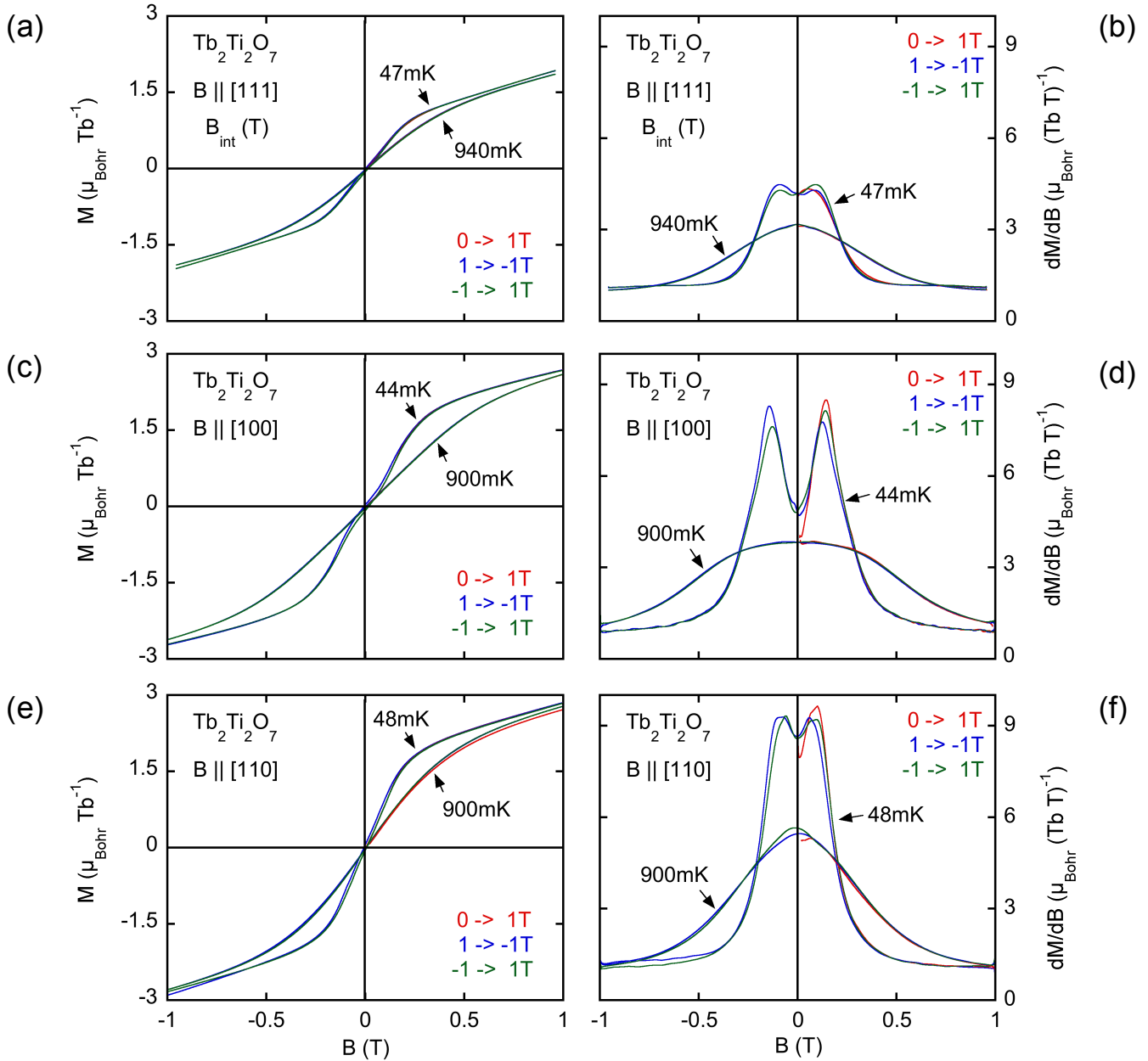
**Abbildung 5.14:** Magnetisierung des nullfeldgekühlten Zustands als Funktion des Magnetfelds für die drei Kristallrichtungen ((a), (c) und (e)). Die VCM-Daten wurden wie in Abschnitt 5.3.3 beschrieben korrigiert. VSM-Messungen sind grau. Die [111]-Richtung wurde um einen Entmagnetisierungsfaktor korrigiert. Die Kurven zeigen zwei Steigungsänderungen bei  $B_1$  und  $B_2$  in allen drei Richtungen.  $B_1$  und  $B_2$  wurden über die erste Ableitung der Magnetisierung nach dem Magnetfeld definiert. Dies ist exemplarisch in (b), (d) und (f) für die tiefste gemessene Temperatur gezeigt.



**Abbildung 5.15:** Magnetisierung des nullfeldgekühlten Zustands als Funktion des Magnetfelds bis 1 T für Temperaturen von 44 mK bis 1.5 K für die drei Kristallrichtungen ((a), (c) und (e)). Klar zu erkennen ist das Fehlen eines Plateaus. Vielmehr besitzt die Magnetisierung eine S-förmige Gestalt, was deutlich in einem Maximum in der ersten Ableitung ((b), (d) und (f)) zu sehen ist. Dieses Maximum ist für alle drei Richtungen zu sehen und verschwindet oberhalb von 100 mK.

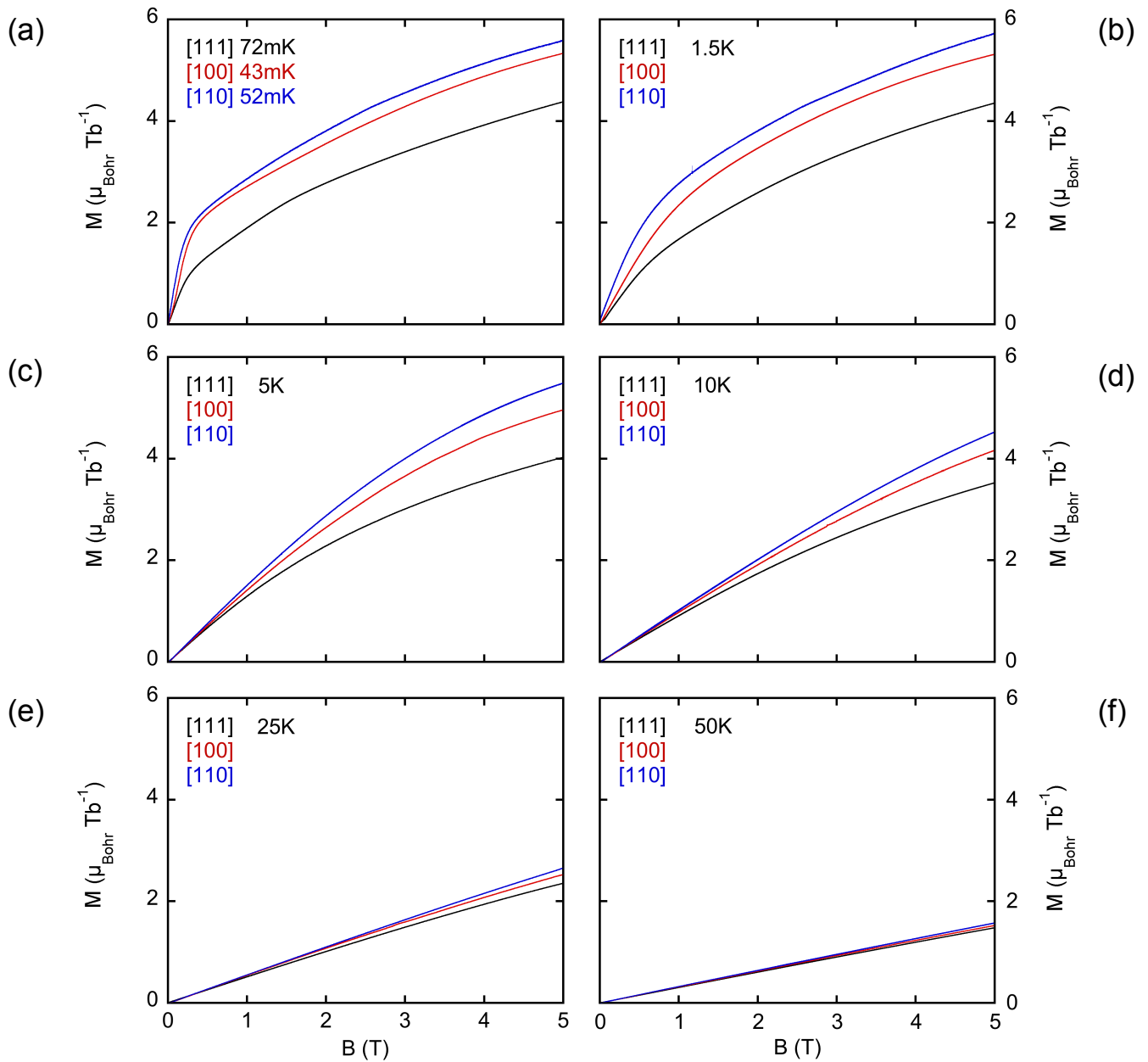


**Abbildung 5.16:** Zweiter Ast der Magnetisierungsschleifen bis 1 T und die zugehörigen ersten Ableitungen. Das Maximum in der ersten Ableitung ist für alle drei Richtungen vorhanden, aber unterschiedlich stark ausgeprägt. Wie auch im nullfeldgekühlten Zustand verschwindet es mit zunehmender Temperatur. Das Maximum zeigt zudem eine systematische Asymmetrie um den Nulldurchgang.



**Abbildung 5.17:** Vollständige 5-Punkt-Schleifen bis 1 T der drei Kristallrichtungen jeweils für die tiefste gemessene Temperatur und etwa 900 mK zusammen mit den zugehörigen Ableitungen. Klar zu erkennen ist wiederum die systematische Asymmetrie um den Nulldurchgang des Magnetfelds.

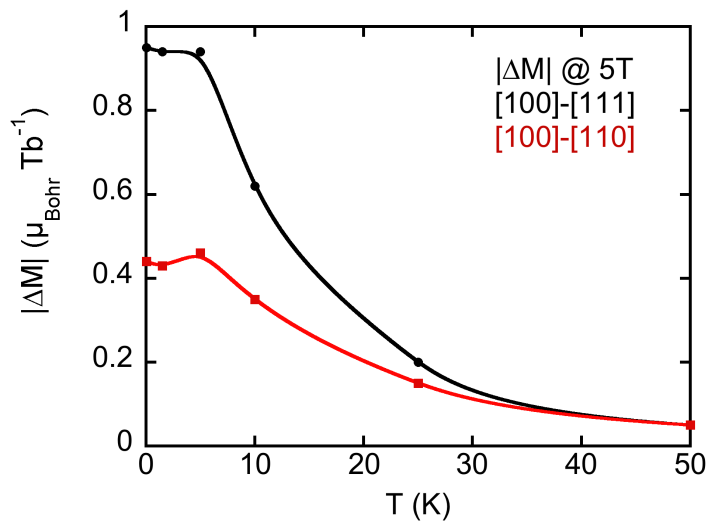




**Abbildung 5.18:** Magnetisierung der drei Kristallrichtungen als Funktion des Feldes für sechs ausgewählte Temperaturen von 43 mK bis 50 K. (a) und (b) wurden mit dem VCM gemessen, (c)-(f) mit dem VSM. Klar zu erkennen ist eine Anisotropie, die mit zunehmender Temperatur kleiner wird und ab 50 K verschwindet. Dies ist dieselbe Temperatur, ab der kurzreichweitige antiferromagnetische Korrelationen der magnetischen Momente beobachtet werden.

Abbildung 5.18 zeigt die Magnetisierung der drei Kristallrichtungen als Funktion des Feldes für sechs ausgewählte Temperaturen von 43 mK bis 50 K. (a) und (b) wurden mit dem VCM gemessen, (c)-(f) mit dem VSM. Klar zu erkennen ist eine Anisotropie, die

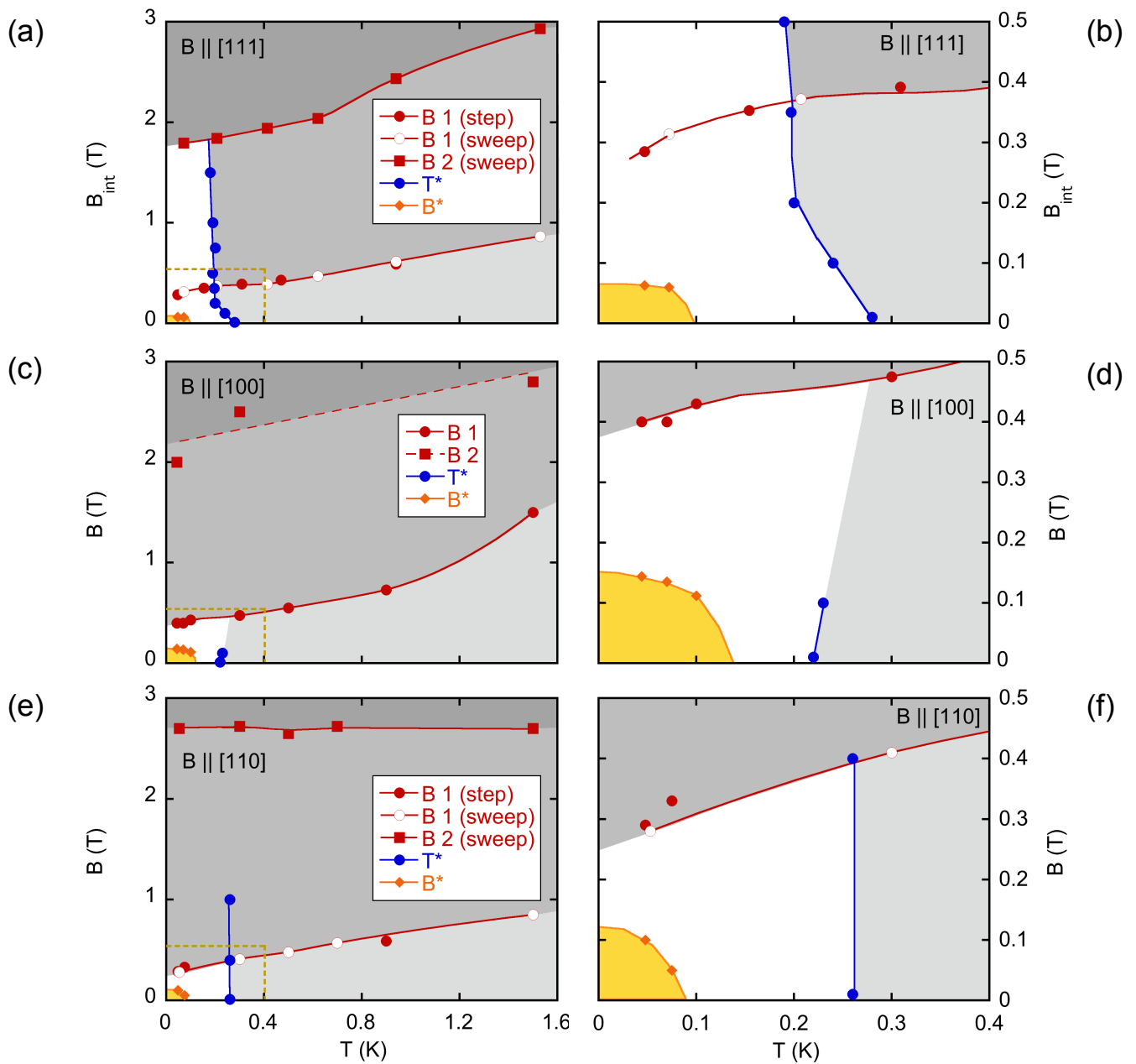
mit zunehmender Temperatur kleiner wird. Dies ist in Abbildung 5.19 gezeigt. Zu sehen ist der Betrag der Differenz der Magnetisierung bei 5 T bezüglich der [100]-Richtung,  $|\Delta M_{111}(5\text{ T}, T)| = |M_{100}(5\text{ T}, T) - M_{111}(5\text{ T}, T)|$  und  $|\Delta M_{110}(5\text{ T}, T)| = |M_{100}(5\text{ T}, T) - M_{110}(5\text{ T}, T)|$ . Die Anisotropie ist auf die Besetzung angeregter Kristallfeldzustände zurückzuführen. Innerhalb der Kalibrations-Genauigkeit ( $\approx 1\%$ ) der VCM-Daten verschwindet sie ab circa 50 K vollständig, die Magnetisierung wird isotrop. Dies ist dieselbe Temperatur, ab der kurzreichweitige antiferromagnetische Korrelationen der magnetischen Momente beobachtet werden. Messungen der Magnetisierung von Yasui *et al.* [127] zeigen eine vergleichsweise geringere Anisotropie bei  $T = 5\text{ K}$ . Weiterhin zeigen Magnetisierungsmessungen von Y. Chapuis [137], dass die Anisotropie von den Zuchtparametern des gemessenen Einkristalls abhängt.



**Abbildung 5.19:** Anisotropie der Magnetisierung. Innerhalb der Kalibrations-Genauigkeit der VCM-Daten ( $\approx 1\%$ ) ist die Magnetisierung ab etwa 50 K isotrop.

Die Magnetisierung als Funktion des Magnetfelds zeigt zwei Steigungsänderungen (Schultern) bei allen gemessenen Temperaturen bis 1.5 K, die auf Crossover hinweisen. Diese Steigungsänderungen  $B_1$  und  $B_2$  wurden, wie bereits erwähnt, über die erste Ableitung der Magnetisierung nach dem Magnetfeld bestimmt (Abb. 5.14). Im Fall von  $B_1$  wurden jeweils links und rechts des Übergangs lineare Fits in beschränkten Intervallen durchgeführt und der Schnittpunkt der Geraden als Übergangspunkt definiert. Analog wurde  $B_2$  bestimmt. Für die Bestimmung des Bereichs mit der S-förmigen Signatur bei tiefen Temperaturen und kleinen Feldern wurde die Position des Maximums der ersten Ableitung der Magnetisierung verwendet ( $B^*$ ). Als Einsetzen dieses glasartigen Verhaltens ( $T^*$ ) wurde der Beginn des steilen Anstiegs in der ersten Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur definiert (Abb. 5.13).

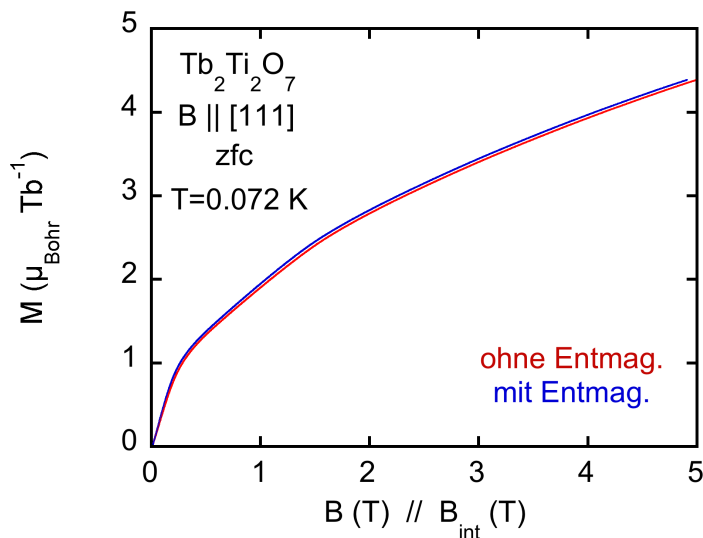
Abbildung 5.20(a), (c) und (e) zeigt die auf diese Weise bestimmten Phasendiagramme



**Abbildung 5.20:** Phasendiagramme der einzelnen Kristallrichtungen. (b), (d) und (f) zeigen jeweils Ausschnitte für kleine Felder und kleine Temperaturen. Rot gibt die Schultern in der Magnetisierungs als Funktion des Feldes an, blau markiert das Einsetzen des glasartigen Verhaltens bei  $T^*$ . Gelb markiert ist der Bereich mit S-förmiger Magnetisierung ( $B^*$ ). Alle Signaturen treten in allen drei Kristallrichtungen auf. Die Phasengrenzen verlaufend dabei für die drei Richtungen sowohl qualitativ als auch quantitativ leicht unterschiedlich.

der einzelnen Kristallrichtungen. 5.20(b), (d) und (f) zeigen jeweils Ausschnitte für kleine Felder und kleine Temperaturen. Rot gibt die Schultern in der Magnetisierung als Funktion des Feldes an, blau markiert das Einsetzen des glasartigen Verhaltens bei  $T^*$ . Gelb markiert ist der Bereich mit S-förmiger Magnetisierung bzw. dem Maximum in der ersten Ableitung ( $B^*$ ). Alle Signaturen treten in allen drei Kristallrichtungen auf. Die Phasengrenzen verlaufend dabei für die drei Richtungen sowohl qualitativ als auch quantitativ leicht unterschiedlich.

Die Bestimmung der Phasengrenze bei  $B_2$  für die [100]-Richtung ist mit einer relativ großen Unsicherheit behaftet, da die Steigungsänderung weniger stark ausgeprägt ist als in den anderen beiden Richtungen. Damit gestaltet sich eine Definition des Übergangs schwierig. Auch aus den Daten der VSM-Messungen konnten keine Übergänge definiert werden, da die Ableitung aufgrund der hohen gemessenen Temperaturen keine eindeutige Signatur zeigt.

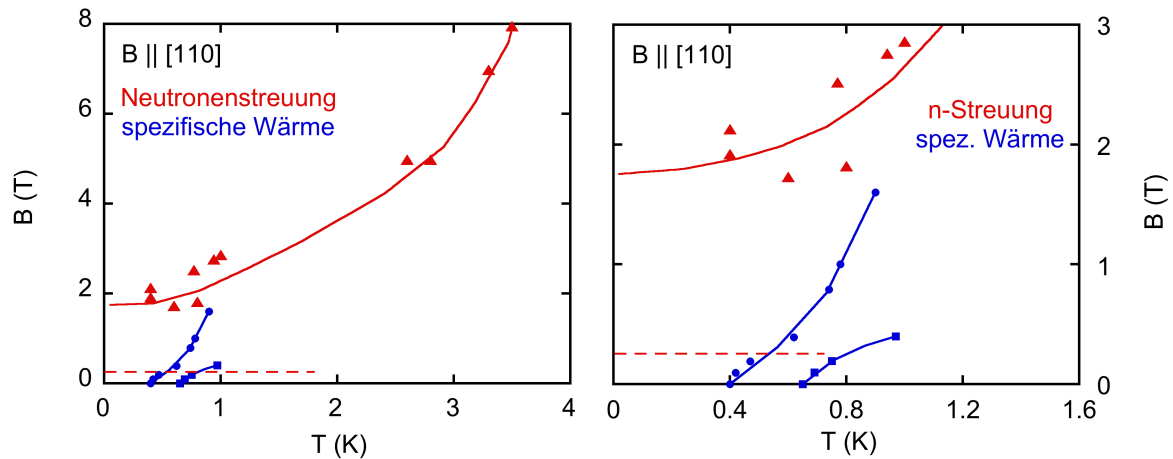


**Abbildung 5.21:** Magnetisierung in [111]-Richtung als Funktion des Feldes bei 72 mK. Rot zeigt die Magnetisierung vor und blau nach Berücksichtigung der Entmagnetisierungseffekte.

Bei der Auswertung der Daten der [111]-Richtung wurden Entmagnetisierungseffekte berücksichtigt, bei der Auswertung der Daten der [100]- und [110]-Richtung jedoch nicht. Diese Effekte und damit die Modifikation der Phasendiagramme sind jedoch minimal. Dies wird in Abb. 5.21 deutlich. Gezeigt ist die Magnetisierung in [111]-Richtung als Funktion des Feldes bei 72 mK. Rot zeigt die Magnetisierung vor und blau nach Berücksichtigung der Entmagnetisierungseffekte. Die drei Phasendiagramme können somit ohne Weiteres direkt miteinander verglichen werden.

Das glasartige Verhalten in den Messungen als Funktion der Temperatur wird für  $B||[111]$  bis 2 T beobachtet, oberhalb davon gibt es keinen Unterschied zwischen nullfeld- und

feldgekühlter Magnetisierung. In  $[100]$ -Richtung wurden temperaturabhängige Messungen lediglich bis 0.1 T und in  $[110]$ -Richtung bis 1 T durchgeführt. Daher kann für beide Richtungen, im Gegensatz zur  $[111]$ -Richtung, keine Aussage über den Endpunkt gemacht werden.



**Abbildung 5.22:** Phasendiagramm der  $[110]$ -Richtung aus publizierten Daten. Rot gibt das Auftreten eines neuen Bragg-Reflexes in der Neutronenstreuung bzw. ein Maximum in der Wechselfeldsuszeptibilität an [129], blau entsprechen Maxima in der spezifischen Wärme [130]. Die gestrichelte Linie im Bereich um 0.3 T wurde sowohl in spezifischer Wärme als auch in Neutronenstreuexperimenten gefunden, allerdings ohne Angabe expliziter Übergangspunkte.

Abbildung 5.22 zeigt ein aus verschiedenen publizierten Daten zusammengestelltes Phasendiagramm der  $[110]$ -Richtung. Aufgrund mangelnder bzw. nicht vorhandener Daten konnten solche Diagramme für die anderen beiden Kristallrichtungen nicht angefertigt werden. Beide Übergänge, die mit den Schultern in der Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes assoziiert werden, wurden dabei in früheren Messungen beobachtet. Der Übergang bei  $B_1$  wurde in Messungen mit Neutronen und in der spezifischer Wärme gefunden [129, 130]. In Neutronenstreuexperimenten zeigt sich der Übergang in Form eines zusätzlichen Bragg-Reflexes. In der spezifischen Wärme entwickelt sich ein zusätzliches Maximum. Der Übergang bei  $B_2$  wurde ebenfalls mit Neutronen und in der Wechselfeldsuszeptibilität beobachtet [129]. In Letzterer zeigt sich der Übergang ebenfalls in Gestalt eines Maximums. Wie bereits in Abschnitt 5.1 erwähnt, ist die Struktur dieser feldinduzierten Ordnung gegenwärtig umstritten und nicht abschließend geklärt.

Die spezifische Wärme zeigt für ein Feld entlang der  $[110]$ -Richtung angelegtes Feld zusätzliche Maxima bei 0.4 und 0.65 K [130]. Diese sind in der Magnetisierung nicht eindeutig zu erkennen. Kleinere, kaum zu erkennende Steigungsänderungen in der ersten Ableitung der temperaturabhängigen Magnetisierung sind zwar vorhanden, eine vertrauenswürdige ist Analyse allerdings nicht möglich. Von Chapuis wurde kürzlich ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten dieser Maxima und den bei der Zucht der  $Tb_2Ti_2O_7$ -Kristalle verwendeten Parametern gefunden [137].

## 5.5 Diskussion

In Abschnitt 5.2 wurden theoretische Argumente zusammengefasst, die unterhalb von 100 mK ein Quanten-Spineseis in  $Tb_2Ti_2O_7$  vorschlagen. Es wurde argumentiert, dass ein solcher Zustand zu einem Plateau in der DC-Magnetisierung als Funktion eines Magnetfelds in globaler [111]-Richtung führt. Die im vorherigen Abschnitt gezeigten Daten werden im Folgenden hinsichtlich dieses Vorschlags diskutiert.

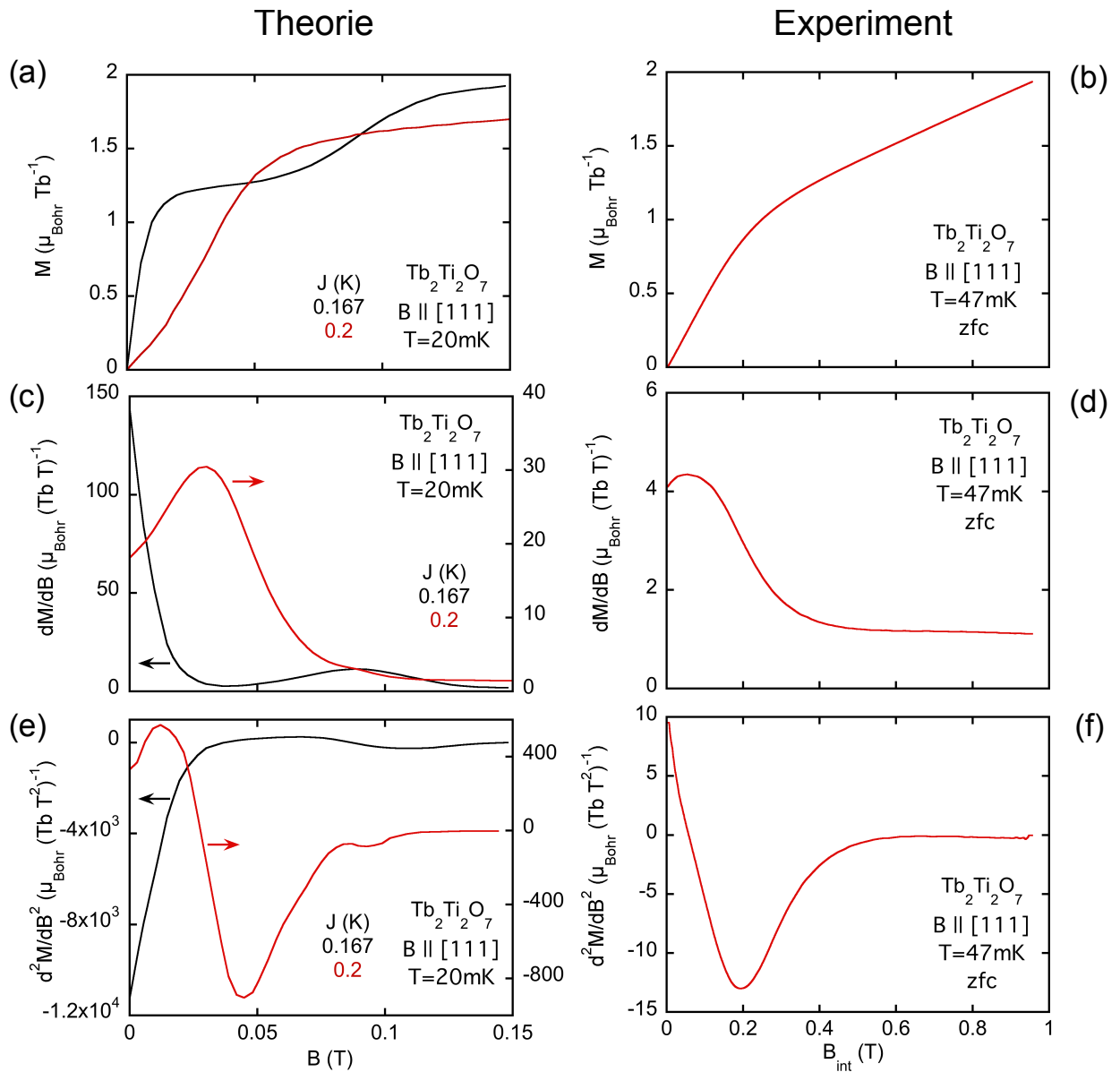
Abbildung 5.23(a) zeigt die theoretisch berechnete Magnetisierung bei 20 mK. Gezeigt sind Rechnungen für zwei verschiedene antiferromagnetische Austausch-Wechselwirkungen,  $J = 0.2 K$  (rot) und  $J = 0.167 K$  (schwarz). Für  $J = 0.167 K$  befindet sich das System in einem QSE-Zustand und die Magnetisierung zeigt ein Plateau, für  $J = 0.2 K$  hingegen befindet sich das System in einem langreichweitig geordneten Néel-Zustand aus vier antiferromagnetisch geordneten Untergittern und zeigt eine S-förmige Gestalt der Magnetisierung (siehe Abschnitte 1.3.3 und 5.2). Wie bereits erwähnt, zeigen bei letzterem Zustand alle Spins entweder in den Tetraeder hinein oder hinaus (“all in/all out”, AIAO).

Abb. 5.23(b) zeigt die gemessene nullfeldgekühlte DC-Magnetisierung in Einheiten des Bohrschen Magneton pro Tb-Ion für die tiefste gemessene Temperatur von 47 mK. Es ist zu beachten, dass der gezeigte Feldbereich im Experiment größer ist als in den Abbildungen zur Theorie. Deutlich zu erkennen ist das fehlende Plateau. Um die genaue Form der Kurve zu bestimmen, werden die Ableitungen betrachtet. Dies ist in den Abbildungen 5.23 (c) und (d) gezeigt, wobei erstere die theoretische Vorhersage und letztere die experimentellen Daten enthält. Das Maximum in der ersten Ableitung lässt auf eine S-förmige Gestalt der Magnetisierung schließen. Die schwarze Kurve in (c) zeigt die Ableitung bei Vorhandensein eines Plateaus, wie es beispielsweise in den klassischen Spineis-Systemen  $Ho_2Ti_2O_7$  und  $Dy_2Ti_2O_7$  der Fall ist. In Abbildungen Abb. 5.23 (e) und (f) wird das Fehlen eines Plateaus durch die Betrachtung der zweiten Ableitungen nochmals untermauert.

Wie in Abschn. 5.3.3 bereits ausführlich erläutert wurde, spielt der auftretenden zusätzliche lineare Untergrundbeitrag bei der Diskussion der Ergebnisse keine Rolle. Die Form der Kurven (Plateau oder kein Plateau) wird in der Ableitung der Magnetisierung deutlich. Der lineare Untergrundbeitrag führt dabei lediglich zu einem Offset und nicht zu einer qualitativen Änderung.

Einer S-Form in der Magnetisierung liegt in der hier betrachteten Theorie ein AIAO-Grundzustand zugrunde. Das Auftreten dieser S-förmigen Gestalt ist allerdings kein ausreichender Beweis für einen AIAO-Zustand, da eine derartige Form verschiedenste Ursachen haben kann.

Dass kein Plateau bei den vorliegenden Messungen beobachtet wird, kann nicht mit Unzulänglichkeiten der experimentellen Methoden erklärt werden. Zum einen kann ein fehlerhafter Untergrundabzug ausgeschlossen werden, da sich die qualitative S-förmige Gestalt der Magnetisierung in allen drei gemessenen Kristallrichtungen in sechs voneinander unabhängigen Messreihen zeigt (Originalmessungen und Kontrollmessungen), wobei

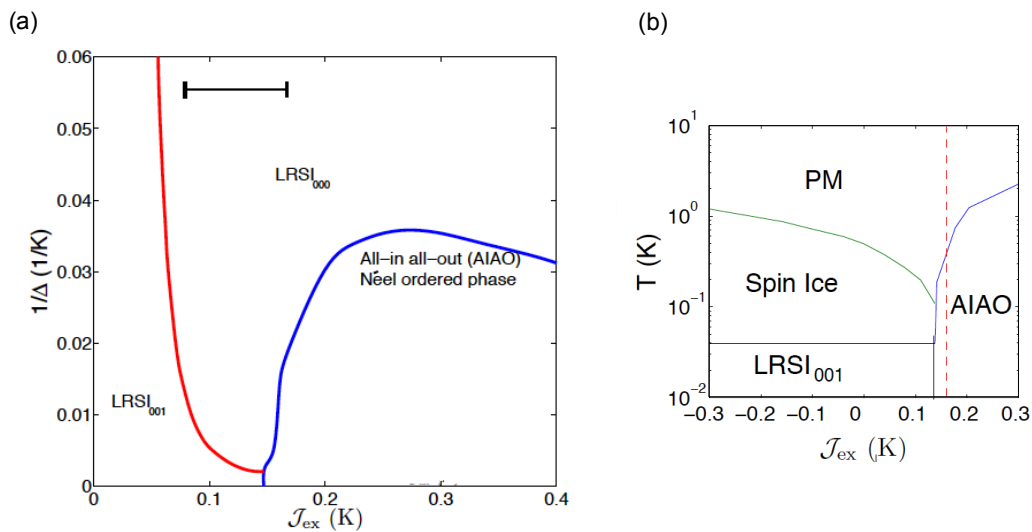


**Abbildung 5.23:** Links sind theoretische Vorhersagen der Magnetisierung des QSE (schwarz) und AIAO-Zustands (rot) gezeigt, rechts experimentelle Daten zum Vergleich. (a) und (b) zeigen die DC-Magnetisierung als Funktion des in [111]-Richtung angelegten Magnetfeldes, (c) und (d) deren erste und (e) und (f) deren zweite Ableitung. Die experimentellen Daten zeigen kein Plateau, vielmehr besitzt die Magnetisierung eine S-Form. Besonders deutlich tritt diese Tatsache in den Ableitungen zu Tage. Man beachte die unterschiedlichen Skalen der Graphen für Theorie und Experiment.

sowohl unterschiedliche Spulenkonfigurationen verwendet als auch verschiedene Untergrundabzüge durchgeführt wurden. Zum anderen verschwindet die S-Form für alle drei Kristallrichtungen bei etwa 100 mK. Diese Energieskala ist konsistent mit der in den theoretischen Arbeiten vorhergesagten für das QSE/AIAO-Szenario.

Einen weiteren Beleg für das Nichtvorhandensein eines QSE-Zustands ist das Auftreten der beobachteten S-Form in allen drei Kristallrichtungen. Dies wird in den Abbildung Abb. 5.15 und 5.20 des vorangegangenen Abschnitts deutlich. Dies steht im starken Gegensatz zu einem QSE-Szenario, für das ein Plateau nur in [111]-Richtung auftritt.

Obwohl sich die Form der Magnetisierung konsistent mit der eines AIAO-Grundzustands in  $Tb_2Ti_2O_7$  zeigt, gibt es signifikante Unterschiede sowie Unvereinbarkeiten mit dem theoretischen Modell von Molavian *et al.* Zum einen befindet sich das Maximum der ersten Ableitung der experimentellen Daten, d.h. der Wendepunkt der S-förmigen Magnetisierung, bei etwa 0.03 T und liegt damit im Vergleich zum theoretisch vorhergesagten Maximum um 50 % höher. Auch zeigt sich das Maximum der experimentellen Daten deutlich breiter. Weiterhin ist die Steigungsänderung weniger stark ausgeprägt. Eine mögliche Ursache ist die Betrachtung unterschiedlicher Temperaturen, nämlich 20 mK in der Theorie und 47 mK im Experiment. Eine weitere Erklärung dieser Diskrepanzen liegt in einem möglicherweise nicht korrekt gewähltem  $J$ . Dies kann durch weitere theoretische Rechnungen für andere Austauschkonstanten untersucht werden.



**Abbildung 5.24:** (a): Inverse Energielücke als Funktion der Austauschkonstante  $J$  für das Modell von Molavian *et al.* [50]. Der schwarze Balken markiert die Position von  $Tb_2Ti_2O_7$  tief im QSE-Regime für  $\Delta=18$  K und einen ausgedehnten Bereich von  $J$ . (b) zeigt im Gegenzug dazu das Phasendiagramm des einfachen dipolaren Spineis-Modells, indem  $Tb_2Ti_2O_7$  für  $J = 0.167$  K im AIAO-Bereich ist (rot gestrichelte Linie).

Der bedeutendste Unterschied zur Theorie von Molavian *et al.* besteht im berechneten



Phasendiagramm (Abb. 5.24(a)). Zu sehen ist die inverse Anregungsenergie des ersten Kristallfeldzustands als Funktion der Austauschkonstante  $J$ . Der schwarze Balken im Bereich des QSE zeigt die vermutete Position von  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  für  $\Delta=18\text{ K}$  und einen ausgedehnten Bereich von  $J$ . Da die Energielücke aus verschiedensten theoretischen Berechnungen und Experimenten bekannt ist, ist es nicht möglich  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  innerhalb dieses Modells durch Variation von  $J$  im Rahmen eines AIAO-Zustands zu interpretieren. Im Allgemeinen wird für  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  eine Austauschkonstante von  $J = 0.167\text{ K}$  verwendet. Mi-rebeau *et al.* vermuten aufgrund inelastischer Neutronenstreuung sogar, dass  $J$  deutlich kleiner als  $0.167\text{ K}$  ist [42]. 5.24(b) zeigt ergänzend das Phasendiagramm des einfachen dipolaren Spineis-Modells, indem  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  für  $J = 0.167\text{ K}$  im AIAO-Bereich ist (rot gestrichelte Linie).

Das Fehlen des vorhergesagten QSE-Zustands kann verschiedene Gründe haben. Zum einen wurden DC-Magnetisierungsmessungen nur bis  $47\text{ mK}$  durchgeführt. Nicht auszuschließen ist das Auftreten eines QSE-Zustands unterhalb von  $47\text{ mK}$ , was allerdings deutlich unter den theoretisch vorhergesagten  $100\text{ mK}$  liegt<sup>1</sup>. Zudem tritt in den klassischen Systemen im Bereich des Übergangs zum Spineis-Zustand glasartiges Verhalten auf, in  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  beispielsweise bei etwa  $4\text{ K}$  [115]. Auch in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  wird glasartiges Verhalten unterhalb von  $200\text{ mK}$  beobachtet. Das Auftreten eines QSE bei  $T_{\text{QSE}} < 47\text{ mK}$  scheint folglich unwahrscheinlich, da  $T_{\text{QSE}}$  deutlich unterhalb von  $T^*$  sowie der durch die Theorie gesetzten Temperaturskala liegen würde.

Das theoretische Modell von Molavian *et al.* beruht auf der Annahme eines Grundzustand-Doublets. Röntgenstreuung an einem Einkristall von  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  zeigte jedoch Hinweise auf eine dynamische Gitterverzerrung von kubischer zu tetragonaler Symmetrie (kooperativer Jahn-Teller Effekt) unterhalb von  $20\text{ K}$  [117]. Das Auftreten dieser strukturellen Verzerrung wird dabei von einer theoretischen Arbeit von Curnoe unterstützt [136]. Auch in inelastischer Neutronenstreuung wurden Hinweise auf eine strukturelle Verzerrung gefunden [118], allerdings bei einem angelegten Magnetfeld. Letztere Arbeit findet eine Aufspaltung des Grundzustand-Doublets von  $\delta = 2.6\text{ K}$ . Diese Aufspaltung wird durch eine Analyse der spezifischen Wärme im Rahmen der Doktorarbeit von Yann Chapuis unterstützt [137]. Das Auftreten dieser strukturellen Gitterverzerrung und die daraus resultierende Aufspaltung des Grundzustand-Doublets ist eine mögliche Ursache für das Fehlen des postulierten Quanten-Spineis-Zustands.

Eine weitere mögliche Ursache für das Fehlen des QSE-Zustands ist die in seltenen Erden oftmals vorhandene Hyperfeinwechselwirkung. In Kapitel 4 wurde bereits ausführlich deren Einfluss auf das physikalische Verhalten der Seltenerd-Verbindung  $\text{LiHoF}_4$  bei milli-Kelvin Temperaturen diskutiert. Die Hyperfeinkonstante des freien  $\text{Ho}^{3+}$ -Ions beträgt dabei beachtliche  $812\text{ MHz}$  bzw  $39\text{ mK}$ .  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ist ebenfalls eine Seltenerd-Verbindung, wobei die Hyperfeinwechselwirkung von  $\text{Tb}^{3+}$  mit  $530\text{ MHz}$  bzw  $26\text{ mK}$  nur unwesentlich kleiner ist als die von  $\text{Ho}^{3+}$  [139]. Die Rolle der Kernspins wird sowohl im Modell von Molavian *et al.* als auch generell bei der Betrachtung von Spineis-Systemen komplett

<sup>1</sup>Das Erreichen von Temperaturen unterhalb  $47\text{ mK}$  war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Zukünftig soll dies durch Modifikationen am Entmischungskryostaten möglich sein, wobei zusätzliche Messungen an  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  geplant sind um die Nichtexistenz des QSE bis  $5\text{ mK}$  zu verifizieren.

vernachlässigt. Basierend auf den Ergebnissen der Messungen an  $\text{LiHoF}_4$ , wo die Hyperfeinwechselwirkung bereits für Temperaturen  $T < 800$  mK einen drastischen Einfluss auf das magnetische Verhalten hat, stellt sich die dringende Frage nach dem Einfluss der Kernspins auf ein mögliches QSE-Szenario in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  bei  $T < 100$  mK.

Zusammengefasst zeigen die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Magnetisierungsmessungen keine Hinweise auf das vorhergesagte Plateau und einen QSE-Zustand in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Vielmehr zeigt sich eine S-förmige Gestalt der Magnetisierung als Funktion des Feldes, ähnlich der eines AIAO-Zustands. Ein solcher Zustand ist jedoch nicht mit dem theoretischen Phasendiagramm vereinbar. Als mögliche Ursache für das fehlende QSE-Verhalten gelten Jahn-Teller Verzerrungen sowie die Hyperfeinwechselwirkung. Letztere wird Modell von Molavian *et al.*, wie auch generell bei der Betrachtung der Spineis-Systeme, nicht berücksichtigt.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde ein Spulen-Vibrationsmagnetometer (VCM) zur Untersuchung neuartiger Vielteilchenphänomene in Materialien mit starken elektronischen Korrelationen bei milli-Kelvin Temperaturen entwickelt und aufgebaut. Eingesetzt wird dieses Magnetometer in einem ebenfalls im Rahmen dieser Doktorarbeit renovierten und umgebauten Oxford TL-400 Entmischungskryostaten. Aktuell kann so die DC-Magnetisierung bei Temperaturen bis 35 mK und magnetischen Feldern bis 5 T gemessen werden. Das System soll in verschiedenen Aspekten weiterentwickelt werden. So soll durch Modifikationen am Entmischungskryostaten mittelfristig wieder die Basistemperatur von 5 mK erreicht werden. Geplant ist auch die Anschaffung eines größeren supraleitenden Magneten, um zukünftig bei Feldern bis 12 T messen zu können. Für das VCM soll zur Stabilisierung der Vibrationsamplitude eine stabilisierte Stromquelle angeschafft werden. Zudem soll durch ein neues Design der Detektionsspulen versucht werden eine Reduktion des hohen Untergrundsignals zu erreichen.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde der itinerante 4f-Ferromagnet  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  in Magnetisierungsmessungen und später im Rahmen der Diplomarbeit von Christian Franz in Transportmessungen auf die mögliche Existenz eines druckinduzierten quantenkritischen Punktes (QKP) hin untersucht. Es stellt sich heraus, dass  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  durch die Ausbildung einer ferromagnetischen Modulation vermutlich einen ferromagnetischen QKP umgeht.  $\text{Pr}_5\text{Si}_3$  ist damit ein weiteres Beispiel eines ferromagnetischen Metalls, das einen Mechanismus zur Vermeidung von ferromagnetischer Quantenkritikalität findet. Um diese Hypothese weiter zu belegen, müssen in Zukunft Transportmessungen zu höheren Drücken hin durchgeführt werden, beispielsweise mit einer Diamantdruckzelle.

Der Ising-Ferromagnet  $\text{LiHoF}_4$  stellt die einfachste Realisierung eines ferromagnetischen Quantenphasenübergangs (QPÜ) im transversalen Magnetfeld dar. Motiviert von der Frage nach der Existenz des ferromagnetischen QKP aufgrund einer kürzlich gefundenen Energielücke im elektronischen Anregungsspektrum [98] sowie der Tatsache, dass bisher keine Messungen der DC-Magnetisierung an  $\text{LiHoF}_4$  für Temperaturen unterhalb von 1.5 K durchgeführt wurden, wurde der QPÜ mit dem neu entwickelten VCM untersucht. In der transversalen Magnetisierung zeigt sich dabei eine zunehmende Verbreiterung des

Phasenübergangs mit abnehmender Temperatur. Theoretisch wird hingegen ein scharfer Übergang vorhergesagt.

Es ist bekannt, dass die Hyperfeinwechselwirkung hat einen großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften von  $\text{LiHoF}_4$  hat. So führt die Kopplung der nuklearen Momente an die Elektronenspins zu einer Stabilisierung der magnetischen Ordnung, d.h. zu einer Verschiebung des kritischen Feldes  $B_c$ , und zur bereits erwähnten Energielücke im elektronischen Anregungsspektrum. Am Phasenübergang werden nicht die elektronischen Moden, sondern Moden mit kombiniertem elektronischen und nuklearen Charakter kritisch und treiben den Phasenübergang.

Ein möglicher Mechanismus, der zur Verbreiterung des Phasenübergangs führen kann, ist die thermische Dämpfung der nuklearen Anregungen, wie beispielweise nuklearer Spinwellen. Da in  $\text{LiHoF}_4$  elektronisches und nukleares System gekoppelt sind, kann diese thermische Dämpfung der nuklearen Anregungen im elektronischen System und damit in der Magnetisierung beobachtet werden. Damit zeigt sich in der Verbreiterung des Phasenübergangs von  $\text{LiHoF}_4$  erstmals ein thermischer Effekt eines nuklearen Subsystems. Mittelfristig sollen weitere DC-Magnetisierungsmessungen an  $\text{LiHoF}_4$  zu tieferen Temperaturen und höheren Feldern durchgeführt werden. Außerdem soll das verdünnte System  $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$  untersucht werden, das interessante Phänomene, wie beispielsweise Spinglas-Verhalten, zeigt.

Ebenfalls mit dem neu entwickelten Spulen-Vibrationsmagnetometer wurde das Pyrochloroxid  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  untersucht.  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ähnelt stark den klassischen Spineis-Systemen  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  und  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , besitzt jedoch eine negative Curie-Weiss Temperatur  $\Theta_{CW} \approx -19\text{ K}$ . Bis zur tiefsten gemessenen Temperatur von 50 mK wurde jedoch bisher keine antiferromagnetische Ordnung gefunden, die von verschiedenen theoretischen Modellen vorhergesagt wird.

Kürzlich wurde vorgeschlagen, dass  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  bei Temperaturen unterhalb von 100 mK eine quantenmechanische Variante der klassischen Spineis-Systeme darstellt [50]. Eine solches "Quanten-Spineis"-Verhalten führt, analog zu den klassischen Systemen, zu einem Plateau in der DC-Magnetisierung als Funktion eines in globaler [111]-Richtung angelegten magnetischen Feldes.  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die Existenz des Plateaus hin untersucht. Die DC-Magnetisierung zeigt, dass kein Plateau existiert. Vielmehr ist die Magnetisierung konsistent mit einem geordneten Néel-Zustand, der aber wiederum aufgrund bekannter materialspezifischer Parameter, wie beispielsweise den Kristallfeldniveaus, unvereinbar mit der vorliegenden Theorie ist.

Als mögliche Ursachen für das Fehlen des postulierten Quanten-Spineis-Zustands gelten die Hyperfeinwechselwirkung sowie strukturelle Jahn-Teller Verzerrungen. Magnetisierungsmessungen wurden für alle drei Kristallrichtungen der kubischen Symmetrie durchgeführt, Crossover identifiziert und magnetische Phasendiagramme erstellt. Das Fehlen des Plateaus in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  soll mittelfristig zu tieferen Temperaturen (5 mK) hin verifiziert werden. Weiterhin sollen verschiedene Probengeometrien und Proben aus verschiedenen Züchtungen untersucht werden.

Zusammengefasst wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit eine neue Magnetisierungsmethode für ultratiefe Temperaturen aufgebaut. Die Untersuchungen von  $\text{LiHoF}_4$  und  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  weisen darauf hin, dass das nukleare Subsystem für eine Reihe spannender Phänomene verantwortlich ist.



# Kapitel 7

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

(a) In der Uni

- Prof. Dr. Christian Pfeiderer für die Betreuung und Unterstützung und für die gute und vertrauensvolle Zusammenarbeit.
- Prof. Dr. Peter Böni dafür, dass er zusammen mit Christian Pfeiderer mit den gesamten Rahmenbedingungen am Lehrstuhl E21 erst alles ermöglicht hat.
- Christopher Krey, der im letzten Jahr eine große Unterstützung im Betrieb des Entmischungskryostaten und bei der Durchführung der abschließenden Experimente war.
- Zentralwerkstatt, Kristalllabor und Zentrale Kühlmittelabteilung des TUM Physik Departments, den FRM2-Netz Administratoren und ganz besonders dem E21-Mechaniker Andreas Mantwill für die schnelle, kompetente und freundliche Hilfe.
- Meinen Kollegen, den Doktoranden und Diplomanden: Andreas Neubauer, Robert Ritz, Chris Franz, Florian Jonietz, Tim Adams, Alexander Regnat, Andreas Bauer, Michi Wagner und allen Neulingen für die gute Atmosphäre und den vielen Spaß, den ich bei der Doktorarbeit und sonstigen Veranstaltungen mit Euch hatte. Und natürlich auch für die Hilfe bei dieser Doktorarbeit.
- Dr. Sarah Dunsiger und Barbara Russ für die Unterstützung sowie dem restlichen E21 und besonders den Teilnehmern der täglichen 10-Uhr-Kaffee-Runde: Dr. Christoph Morkel, Sylvia Jones und Stefan Giemsa für die netten und interessanten Unterhaltungen und Diskussionen.
- Tilman Enss, Prof. W. Zwerger, Henrik Ronnow, Bastien Dalla Piazza, Heinrich Kolb, Jürgen Peters und Prof. E. Schuberth für die hilfreichen Diskussionen.
- Andi Bauer, der diese Arbeit Korrektur gelesen hat.

## (b) Privat

- Meinen Eltern für die moralische und materielle Unterstützung. Ohne Euch wäre das alles nicht möglich gewesen. Danke für die phantastische Unterstützung und Hilfe in jeder Lebenslage.
- Meiner Schwester Andrea, die mir in den letzten Jahren den Rücken freigehalten hat.
- Meinem besten Freund Antonios Tsakarestos, der in den letzten sieben Jahren eine große Stütze und Berater war.
- Meinen Freunden, insbesondere Ralph, Johannes, Pierre und Christoph sowie allen anderen.



# Literaturverzeichnis

- [1] D. C. Tsui, H. L. Stormer, and A. C. Gossard. Two-Dimensional Magnetotransport in the Extreme Quantum Limit. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1559, 1982.
- [2] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B - Condensed Matter*, 64:189, 1986.
- [3] C. Pfleiderer. Superconducting phases of f-electron compounds. *Rev. Mod. Phys.*, 81:1551, 2009.
- [4] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, and G. G. Lonzarich. Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds. *Nature*, 394:39, 1998.
- [5] J. A. Hertz. Quantum critical phenomena. *Phys. Rev. B*, 14(3):1165, 1976.
- [6] S. Sachdev. *Quantum Phase Transitions*. Cambridge University Press, 1999.
- [7] M. Vojta. Quantenphasenübergänge - “Schmelzen” am Temperaturnullpunkt. *Physik Journal*, 1:55, 2002.
- [8] M. Vojta. Quantum Phase Transitions. *Rep. Prog. Phys.*, 66:2069, 2002.
- [9] P. G. de Gennes. Collective motions of hydrogen bonds. *Solid State Commun.*, 1:132, 1963.
- [10] S. M. A. Tabei, M. J. P. Gingras, Y.-J. Kao, and T. Yavors’kii. Perturbative quantum Monte Carlo study of  $\text{LiHoF}_4$  in a transverse magnetic field. *Phys. Rev. B*, 78:184408, 2008.
- [11] D. Bitko, T. F. Rosenbaum, and G. Aeppli. Quantum Critical Behavior for a Model Magnet. *Phys. Rev. Lett.*, 77:940, 1996.
- [12] P. B. Chakraborty, P. Henelius, H. Kjensberg, A. W. Sandvik, and S. M. Girvin. Theory of the magnetic phase diagram of  $\text{LiHoF}_4$ . *Phys. Rev. B*, 70:144411, 1978.
- [13] G. G. Lonzarich and L. Taillefer. Effect of spin fluctuations on the magnetic equation of state of ferromagnetic or nearly ferromagnetic metals. *J. Phys. C.: Solid State Phys.*, 18:4339, 1985.
- [14] A. J. Millis. Effect of a nonzero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems. *Phys. Rev. B*, 48:7183, 1993.

- [15] D. Belitz, T. R. Kirkpatrick, and T. Vojta. First Order Transitions and Multicritical Points in Weak Itinerant Ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 82:4707, 1999.
- [16] A. J. Schofield. Non-Fermi liquids. *Contemp. Phys.*, 40:95, 1999.
- [17] H. v. Löhneysen. Fermi-liquid instabilities at magnetic-nonmagnetic quantum phase transitions. *J. of Magn. and Magn. Mat.*, 200:532, 1999.
- [18] C. Pfleiderer. On the Identification of Fermi-liquid Behavior in Simple Transition Metal Compounds. *J. of Low. Temp. Phys.*, 147:231, 2007.
- [19] C. Pfleiderer. Magnetic quantum phase transition in MnSi under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 55:8330, 1997.
- [20] C. Thessieu, C. Pfleiderer, A. N. Stepanov, and J. Flouquet. Field dependence of the magnetic quantum phase transition in MnSi. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9:6677, 1997.
- [21] C. Pfleiderer, P. Böni, T. Keller, U. K. Rößler, and A. Rosch. Non-Fermi Liquid Metal Without Quantum Criticality. *Science*, 316:1871, 2007.
- [22] P. G. Niklowitz, F. Beckers, G. G. Lonzarich, G. Knebel, B. Salce, J. Thomasson, N. Bernhoeft, D. Braithwaite, and J. Flouquet. Spin-fluctuation-dominated electrical transport of Ni<sub>3</sub>Al at high pressure. *Phys. Rev. B*, 72:024424, 2005.
- [23] S. Barakat, D. Braithwaite, P. Alireza, K. Grube, M. Uhlarz, J. Wilson, C. Pfleiderer, J. Flouquet, and G. Lonzarich. High-pressure investigations of the itinerant ferromagnet CoS<sub>2</sub>. *Physica B*, 359-361:1216, 2005.
- [24] M. Uhlarz, C. Pfleiderer, and S. M. Hayden. Quantum Phase Transitions in the Itinerant Ferromagnet ZrZn<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 93:256404, 2004.
- [25] M. Brando, W. J. Duncan, D. Moroni-Klementowicz, C. Albrecht, D. Grüner, R. Ballou, and F. M. Grosche. Logarithmic Fermi-Liquid Breakdown in NbFe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 101:026401, 2008.
- [26] S. Drotziger, C. Pfleiderer, M. Uhlarz, H. v. Löhneysen, D. Souptel, W. Löser, and G. Behr. Suppression of ferromagnetism in CeSi<sub>1.81</sub> under temperature and pressure. *Phys. Rev. B*, 73:214413, 2006.
- [27] C. Pfleiderer and A. D. Huxley. Pressure Dependence of the Magnetization in the Ferromagnetic Superconductor UGe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 89:147005, 2002.
- [28] G. Toulouse. *Commun. Phys.*, 2:115, 1935.
- [29] W. F. Giaque and M. F. Ashley. Molecular Rotation in Ice at 10°K. Free Energy of Formation and Entropy of Water. *Phys. Rev.*, 43:81, 1933.
- [30] L. Pauling. The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 57:2680, 1935.
- [31] D. Bernal and R. H. Fowler. A Theory of Water and Ionic Solution. *J. Chem. Phys.*, 1:515, 1933.

- [32] M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske, and K. W. Godfrey. Geometrical Frustration in the Ferromagnetic Pyrochlore  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.*, 79:2254, 1997.
- [33] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, and B. S. Shastry. Zero-point entropy in “spin ice”. *Nature*, 399:333, 1999.
- [34] H. Kadowaki, I. Ishii, K. Matsuhira, and Y. Hinatsu. Neutron scattering study of dipolar spin ice  $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ : Frustrated pyrochlore magnet. *Phys. Rev. B*, 65:144421, 2002.
- [35] J. A. Mydosh. *Spin Glasses: An Experimental Introduction*. Taylor & Francis, London, 1993.
- [36] J. S. Gardner, M. J. P. Gingras, and J. E. Greedan. Magnetic pyrochlore oxides. *Rev. Mod. Phys.*, 82:53, 2009.
- [37] T. F. Rosenbaum. Quantum magnets and glasses. *J. Phys. Condens. Matter*, 8:9759, 1996.
- [38] A. Biltmo and P. Henelius. Phase diagram of the dilute magnet  $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ . *Phys. Rev. B*, 76:054423, 2007.
- [39] E. O. Wollan, W. L. Davidson, and C. G. Shull. Neutron Diffraction Study of the Structure of Ice. *Phys. Rev.*, 75:1348, 1949.
- [40] R. G. Melko, B. C. den Hertog, and M. J. P. Gingras. Long-Range Order at Low Temperature in Dipolar Spin Ice. *Phys. Rev. Lett.*, 87:067203, 2001.
- [41] M. J. P. Gingras, B. C. den Hertog, M. Faucher, J. S. Gardner, S. R. Dunsiger, L. J. Chang, B. D. Gaulin, N. P. Raju, and J. E. Greedan. Thermodynamic and single-ion properties of  $\text{Tb}^{3+}$  within the collective paramagnetic-spin liquid state of the frustrated pyrochlore antiferromagnet  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B*, 62:6496, 2000.
- [42] I. Mirebeau, P. Bonville, and M. Hennion. Magnetic excitations in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  as measured by inelastic neutron scattering. *Phys. Rev. B*, 76:184436, 2007.
- [43] J. S. Gardner, S. R. Dunsiger, B. D. Gaulin, M. J. P. Gingras, J. E. Greedan, R. F. Kiefl, M. D. Lumsden, W. A. MacFarlane, N. P. Raju, J. E. Sonier, I. Swainson, and Z. Tun. Cooperative Paramagnetism in the Geometrically Frustrated Pyrochlore Antiferromagnet  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.*, 82:1012, 1999.
- [44] I. Mirebeau, A. Apetrei, J. Rodriguez-Carvajal, P. Bonville, A. Forget, D. Colson, V. Glazkov, J. P. Sanchez, O. Isnard, and E. Suard. Ordered Spin Ice State and Magnetic Fluctuations in  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.*, 94:246402, 2005.
- [45] P. Dalmas de Réotier, A. Yaouanc, L. Keller, A. Cervellino, B. Roessli, C. Baines, A. Forget, C. Vaju, P. C. Gubbens, A. Amato, and P. J. King. Spin Dynamics and Magnetic Order in Magnetically Frustrated  $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.*, 96:127202, 2006.

- [46] H. R. Molavian, M. J. P. Gingras, and B. Canals. Dynamically Induced Frustration as a Route to a Quantum Spin Ice State in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  via Virtual Crystal Field Excitations and Quantum Many-Body Effects. *Phys. Rev. Lett*, 98:157204, 2007.
- [47] S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras. Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials. *Science*, 294:1495, 2001.
- [48] M. J. P. Gingras. Spin Ice. 2009. arXiv:0903.2772v1.
- [49] B. C. den Hertog and M. J. P. Gingras. Dipolar Interactions and Origin of Spin Ice in Ising Pyrochlore Magnets. *Phys. Rev. Lett*, 84:3430, 2000.
- [50] H. Molavian, P. A. McClarty, and M. J. P. Gingras. Towards an Effektive Spin Hamiltonian of the Pyrochlore Spin Liquid  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . 2009. arXiv:0912.2957v1.
- [51] R. G. Melko and M. J. P. Gingras. Monte Carlo studies of the dipolar spin ice model. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16:R1277, 2004.
- [52] T. Fennell, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, P. Manuel, and A. R. Wildes. Pinch points and Kasteleyn transitions in kagome ice. *Nature*, 3:566, 2007.
- [53] R. Moessner and S. L. Sondhi. Theory of the (111) magnetisation plateau in spin ice. *Phys. Rev. B*, 68:064411, 2003.
- [54] C. Castelnovo, R. Moessner, and S. L. Sondhi. Magnetic monopoles in spin ice. *Nature*, 451:42, 2008.
- [55] D. J. P. Morris, D. A. Tennant, S. A. Grigera, B. Klemke, C. Castelnovo, R. Moessner, C. Czternasty, M. Meissner, K. C. Rule, J.-U. Hoffmann, K. Kiefer, S. Gerischer, D. Slobinsky, and R. S. Perry. Dirac Strings and Magnetic Monopoles in the Spin Ice  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Science*, 326:411, 2009.
- [56] T. Fennell, P. P. Deen, A. R. Wildes, K. Schmalzl, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, R. J. Aldus, D. F. McMorrow, and S. T. Bramwell. Magnetic Coulomb Phase in the Spin Ice  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Science*, 326:415, 2009.
- [57] S. Foner. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. *Rev. Sci. Instr.*, 30:548, 1959.
- [58] D. O. Smith. Development of a Vibrating-Coil Magnetometer. *Rev. Sci. Instr.*, 27:261, 1956.
- [59] N. Manivannan, S. Arumugam, S. Kasthuriengan, and N. B. Anand. A high-resolution, SQUID-based vibrating coil susceptometer. *Meas. Sci. Technol.*, 19:1, 2008.
- [60] R. S. Kaeser, E. Ambler, and J. F. Schooley. Vibrating Coil Magnetometer for Use at Very Low Temperature. *Rev. Sci. Instr.*, 37:173, 1966.
- [61] D. U. Gubser and D. E. Mapother. Remotely Controlled Piezoelectric Vibrator for Low Temperature Applications. *Rev. Sci. Instr.*, 40:843, 1969.

- [62] M. M. A. Omer and P. H. G. Allen. A Vibrating Coil Magnetometer for Quality Control in Relay Manufacturing. *IEEE Trans. on Magn.*, 14:17, 1978.
- [63] E. Dumont and A. C. Mota. Unconventional vortex dynamics in superconducting states with broken time-reversal symmetry. *Phys. Rev. B*, 65:144519, 2002.
- [64] A. Schröder. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe, 1991.
- [65] G. Motoyama, S. Nakamura, H. Kadoya, T. Nishioka, and N. K. Sato. Possible competitive coexistence of ferromagnetism and superconductivity in UGe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 65:020510(R), 2001.
- [66] D. Wohlleben and M. B. Maple. Application of the Faraday Method to Magnetic Measurements under Pressure. *Rev. Sci. Instr.*, 42:1573, 1971.
- [67] T. Sakakibara, H. Mitamura, T. Tayama, and H. Amitsuka. Faraday Force Magnetometer for High-Sensitivity Magnetization Measurements at Very Low Temperatures and High Fields. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33:5067, 1994.
- [68] S. Legl, C. Pfeleiderer, and K. Krämer. Vibrating coil magnetometer for milli-Kelvin temperatures. *Rev. Sci. Instr.*, 81:043911, 2010.
- [69] H. London. *Proceedings of the International Conference on Low-Temperature Physics*. Oxford University Press, 1951.
- [70] H. London, G. R. Clarke, and E. Mendoza. Osmotic Pressure of He<sup>3</sup> in Liquid He<sup>4</sup>, with Proposals for a Refrigerator to Work below 1°K. *Phys. Rev.*, 128:1992, 1962.
- [71] O. V. Lounasmaa. *Experimental Principle and Methods below 1K*. Academic Press INC. (London) LTD., 1974.
- [72] G. Seewald, E. Hagn, E. Zech, K. Freitag, and P. Herzog. Nuclear magnetic resonance of <sup>82</sup>Br in hcp Co. *Phys. Rev. B*, 59:13948, 1999.
- [73] A. E. Drake and A. Hartland. A vibrating coil magnetometer for the determination of the magnetization coercive force of soft magnetic materials. *J. Phys. E: Sci. Instr.*, 6:901, 1973.
- [74] V. I. Maksimochkin, V. I. Trukhin, N. M. Garifullin, and N. A. Khasanov. An Automated High-Sensitivity Vibrating-Coil Magnetometer. *Instr. and Exp. Techn.*, 46:132, 2003.
- [75] D. E. Eckert, L. Jahn, and J. Richter. Ein Meßspulensystem für axialsymmetrische Proben-Vibrationsmagnetometer mit stark reduziertem Geometriefaktor. *Wissenschaftl. Zschr. d. Hochschule für Verkehrswesen Dresden*, 37:135, 1989.
- [76] C. Franz. *Experimentelle Untersuchung von Ferromagnetischen Quantenphasenübergängen*. Diplomarbeit, Technische Universität München, 2008.
- [77] D. Souptel, A. Leithe-Jasperb, W. Lösera, W. Schnelleb, H. Borrmannb, and G. Behr. Floating zone growth and characterization of Pr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> single crystals. *J. Crystal Growth*, 273:311, 2004.

- [78] N. Pinguet, F. Weitzera, K. Hiebl, J. C. Schuster, and H. Noël. Structural chemistry, magnetism and electrical properties of binary Pr-silicides. *J. Alloys Compounds*, 348:1, 2003.
- [79] D. Souptel, G. Behra, L. Ivanenko, H. Vinzelberga, and J. Schumanna. Floating zone growth and characterization of semiconducting  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  single crystals. *J. Crystal Growth*, 244:296, 2002.
- [80] D. Souptel, G. Behra, and A. M. Balbashov.  $\text{SrZrO}_3$  single crystal growth by floating zone technique with radiation heating. *J. Crystal Growth*, 236:583, 2002.
- [81] N. G. Ong and Wei-Li Lee. Geometry and the anomalous Hall effect in ferromagnets. 2005. arXiv:0508236v1.
- [82] M. Schechter and P. C. E. Stamp. Derivation of the low-T phase diagram of  $\text{LiH}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ . *Phys. Rev. B*, 78:054438, 2008.
- [83] R. Giraud, W. Wernsdorfer, A. M. Tkachuk, D. Mailly, and B. Barbara. Nuclear Spin Driven Quantum Relaxation in  $\text{LiY}_{0.998}\text{Ho}_{0.002}\text{F}_4$ . *Phys. Rev. Lett.*, 87:057203, 2001.
- [84] J. Brooke, T. F. Rosenbaum, and G. Aeppli. Tunable quantum tunneling of magnetic domain walls. *Nature*, 413:610, 2001.
- [85] S. Ghosh, R. Parthasarathy, T. F. Rosenbaum, and G. Aeppli. Coherent Spin Oscillations in a Disordered Magnet. *Science*, 296:2195, 2002.
- [86] J. Brooke, D. Bitko, T. F. Rosenbaum, and G. Aeppli. Quantum Annealing of a Disordered Magnet. *Science*, 284:779, 1999.
- [87] P. E. Hansen, T. Johansson, and R. Nevald. Magnetic properties of lithium rare-earth fluorides: Ferromagnetism in  $\text{LiErF}_4$  and  $\text{LiHoF}_4$  and crystal-field parameters at the rare-earth and Li sites. *Phys. Rev. B*, 12:5315, 1975.
- [88] J. E. Battison, A. Kasten, M. J. M. Leask, J. B. Lowry, and B. M. Wanklyn. Ferromagnetism in lithium holmium fluoride  $\text{LiHoF}_4$ : II. Optical and spectroscopic measurements. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 8:4089, 1975.
- [89] H. P. Christensen. Spectroscopic analysis of  $\text{LiHoF}_4$  and  $\text{LiErF}_4$ . *Phys. Rev. B*, 19:6564, 1979.
- [90] J. Magarino, J. Tuchendler, P. Beauvillain, and I. Laursen. EPR experiments in  $\text{LiTbF}_4$ ,  $\text{LiHoF}_4$  and  $\text{LiErF}_4$  at submillimeter frequencies. *Phys. Rev. B*, 21:18, 1980.
- [91] A. H. Cooke, D. A. Jones, J. F. A. Silva, and M. R. Wells. Ferromagnetism in lithium holmium fluoride  $\text{LiHoF}_4$ : I. Magnetic measurements. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 8:4083, 1975.
- [92] I. A. Larkin and D. E. Khmel'nitskii. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 65:2087, 1969.
- [93] A. Aharony. Critical Behavior of Magnets with Dipolar Interactions. V. Uniaxial Magnets in  $d$  Dimensions. *Phys. Rev. B.*, 8:3363, 1973.

- [94] E. Brézin and J. Zinn-Justin. Critical behavior of uniaxial systems with strong dipolar interactions. *Phys. Rev. B.*, 13:251, 1976.
- [95] P. Beauvillain, J.-P. Renard, I. Laursen, and P. J. Walker. Critical behavior of the magnetic susceptibility of the uniaxial ferromagnet LiHoF<sub>4</sub>. *Phys. Rev. B*, 18:3360, 1978.
- [96] J. A. Griffin, M. Huster, and R. J. Folweiler. Critical behavior of the spontaneous magnetization in LiHoF<sub>4</sub>. *Phys. Rev. B*, 22:4370, 1980.
- [97] A. Biltmo and P. Henelius. The ferromagnetic transition and domain structure in LiHoF<sub>4</sub>. *EPL*, 87:27007, 2009.
- [98] H. M. Ronnow, R. Parthasarathy, J. Jensen, G. Aeppli, T. F. Rosenbaum, and D. F. McMorrow. Quantum Phase Transition of a Magnet in a Spin Bath. *Science*, 308:389, 2005.
- [99] H. M. Ronnow, J. Jensen, R. Parthasarathy, G. Aeppli, T. F. Rosenbaum, D. F. McMorrow, and K. Kraemer. Magnetic excitations near a quantum phase transition in the Ising ferromagnet LiHoF<sub>4</sub>. *Phys. Rev. B*, 75:054426, 2007.
- [100] R. B. Stinchcombe. Ising model in a transverse field. I. Basic theory. *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.*, 6:2459, 1973.
- [101] R. B. Stinchcombe. Ising model in a transverse field. II. Spectral functions and damping. *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.*, 6:2484, 1973.
- [102] J. Jensen. The coherent potential approximation and the diagrammatic  $1/z$  expansion for an anisotropic spin-1 paramagnet. *J. Phys. C*, 17:5367, 1984.
- [103] J. Jensen and A. R. Mackintosh. *Rare Earth Magnetism: Structures and Excitations*. Clarendon Press, Oxford, 1991.
- [104] G. Mennenga, L. J. de Jongh, and W. J. Huiskamp. Field dependent specific heat study of the dipolar Ising ferromagnet LiHoF<sub>4</sub>. *J. of Magnetism and Magn. Mat.*, 44:59, 1984.
- [105] S. Salaün, M. T. Fornoni, A. Bulou, M. Rousseau, P. Simon, and J. Y. Gesland. Lattice dynamics of fluoride scheelites: I. Raman and infrared study of LiYF<sub>4</sub> and LiLnF<sub>4</sub> (Ln=Ho, Er, Tm and Yb). *J. Phys.: Condens. Matter*, 9:6941, 1997.
- [106] C. Görller-Walrand and K. Binnemans. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. North-Holland, Amsterdam, 1996.
- [107] S. N. Gifeisman, A. M. Tkachuk, and V. V. Prizmak. *Opt. Spectrosc. (USSR)*, 44:68, 1978.
- [108] J. Jensen.  $1/z$  renormalization of the mean-field behavior of the dipole-coupled singlet-singlet system HoF<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B.*, 49:11833, 1994.

- [109] M. J. M. Leask, M. R. Wells, R. C. C. Ward, S. M. Hayden, and J. Jensen. Magnetic excitations in the dipole-coupled singlet-singlet system  $\text{HoF}_3$ . *J. Phys.: Condens. Matter*, 6:505, 1994.
- [110] A. P. Ramirez and J. Jensen. The nuclear heat capacity of  $\text{HoF}_3$ . *J. Phys.: Condens. Matter*, 6:L215, 1994.
- [111] <http://www.magpar.net/static/magpar-0.9/doc/html/demagcalc.html>.
- [112] W. A. Coish and D. Loss. Singlet-triplet decoherence due to nuclear spins in a double quantum dot. *Phys. Rev. B*, 72:125337, 2005.
- [113] W. A. Coish, D. Loss, E. A. Yuzbashyan, and B. L. Altshuler. Quantum versus classical hyperfine-induced dynamics in a quantum dot. *J. of Appl. Phys.*, 101:081715, 2007.
- [114] S. Rosenkranz, A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, and B. S. Shastry. Crystal-field interaction in the pyrochlore magnet  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *J. of Appl. Phys.*, 87:5914, 2000.
- [115] J. Snyder, B. G. Ueland, J. S. Slusky, H. Karunadasa, R. J. Cava, and P. Schiffer. Low-temperature spin freezing in the  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  spin ice. *Phys. Rev. B*, 69:064414, 2004.
- [116] H. W. J. Blöte, R. F. Wielinga, and W. J. Huiskamp. Heat-Capacity Measurements on Rare-Earth Double Oxides  $\text{R}_2\text{M}_2\text{O}_7$ . *Physica*, 43:549, 1969.
- [117] J. P. C. Ruff, B. D. Gaulin, J. P. Castellan, K. C. Rule, J. P. Clancy, J. Rodriguez, and H. A. Dabkowska. Structural Fluctuations in the Spin-Liquid State of  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.*, 99:237202, 2007.
- [118] K. C. Rule and P. Bonville. Tetragonal distortion in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  seen by neutron scattering. *J. of Phys.: Conf. Series*, 145:012027, 2009.
- [119] J. Villain. *Z. Phys. B*, 33:31, 1979.
- [120] B. Canals and C. Lacroix. Pyrochlore Antiferromagnet: A Three-Dimensional Quantum Spin Liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 80:2933, 1998.
- [121] B. Canals and C. Lacroix. Quantum spin liquid: The Heisenberg antiferromagnet on the three-dimensional pyrochlore lattice. *Phys. Rev. B*, 61:1149, 2000.
- [122] J. S. Gardner, B. D. Gaulin, A. J. Berlinsky, P. Waldron, S. R. Dunsiger, N. P. Raju, and J. E. Greedan. Neutron scattering studies of the cooperative paramagnet pyrochlore  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B*, 64:224416, 2001.
- [123] Y.-J. Kao, M. Enjalran, A. Del Maestro, H. R. Molavian, and M. J. P. Gingras. Understanding paramagnetic spin correlations in the spin-liquid pyrochlore  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B*, 68:172407, 2003.
- [124] S. R. Dunsiger, R. F. Kiefl, J. A. Chakhalian, K. H. Chow, J. S. Gardner, J. E. Greedan, W. A. MacFarlane, R. I. Miller, G. D. Morris, A. N. Price, N. P. Raju,



- and J. E. Sonier. A comparison of the local magnetic susceptibility in rare earth pyrochlores. *Phys. B*, 326:475, 2003.
- [125] J. S. Gardner, A. Keren, G. Ehlers, C. Stock, E. Segal, J. M. Roper, B. Fak, M. B. Stone, P. R. Hammar, H. D. Reich, and B. D. Gaulin. Dynamic frustrated magnetism in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  at 50 mK. *Phys. Rev. B*, 68:180401(R), 2003.
- [126] J. S. Gardner, G. Ehlers, S. T. Bramwell, and B. D. Gaulin. Spin dynamics in geometrically frustrated antiferromagnetic pyrochlores. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16:S643, 2004.
- [127] Y. Yasui, M. Kanada, M. Ito, H. Harashina, M. Sato, H. Okumura, K. Kakurai, and H. Kadowaki. Static Correlation and Dynamical Properties of  $\text{Tb}^{3+}$ - moments in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Neutron Scattering Study. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 71:599, 2002.
- [128] G. Luo, S. T. Hess, and L. R. Corruccini. Low temperature magnetic properties of the geometrically frustrated pyrochlores  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and  $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . *Phys. Lett. A*, 291:306, 2001.
- [129] K. C. Rule, J. P. C. Ruff, B. D. Gaulin, S. R. Dunsiger, J. S. Gardner, J. P. Clancy, M. J. Lewis, H. A. Dabkowska, I. Mirebeau, P. Manuel, Y. Qiu, and J. R. D. Copley. Field-Induced Order and Spin Waves in the Pyrochlore Antiferromagnet  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.*, 96:177201, 2006.
- [130] N. Hamaguchi, T. Matsushita, N. Wada, Y. Yasui, and M. Sato. Field dependence of magnetic ordering in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *J. Magn. and Magn. Mat.*, 272-276:e1007, 2003.
- [131] N. Hamaguchi, T. Matsushita, N. Wada, Y. Yasui, and M. Sato. Low-temperature phases of the pyrochlore compound  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B*, 69:132413, 2004.
- [132] H. Cao, A. Gukasov, I. Mirebeau, P. Bonville, and G. Dhahlenne. Field-Induced Spin-Ice-Like Orders in Spin Liquid  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.*, 101:196402, 2008.
- [133] A. Gukasov, H. Cao, I. Mirebeau, and P. Bonville. Spin density and non-collinear magnetization in frustrated pyrochlore  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  from polarized neutron scattering. *Phys. B*, 404:2509, 2009.
- [134] J. P. C. Ruff, B. D. Gaulin, K. C. Rule, and J. S. Gardner. On the nature and anisotropy of  $Q \neq 0$  correlations in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  under the application of magnetic fields. 2009. arXiv:0911.3075v1.
- [135] I. Mirebeau and I. N. Goncharenko.  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : a “spin” liquid single crystal study under high pressure and high magnetic field. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17:S771, 2005.
- [136] S. H. Curnoe. Structural distortion and the spin liquid state in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B*, 78:094418, 2008.
- [137] Yann Chapuin. *Frustration géométrique, transitions de phase et ordre dynamique*. Doktorarbeit, Grenoble, 2009.

- [138] H. R. Molavian and M. J. P. Gingras. Proposal for a [111] magnetization plateau in the spin liquid state of  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *J. Phys.: Condens. Matter*, 21:172201, 2009.
- [139] A. Abragam and B. Bleaney. *Electronic Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Dover Publications Inc., New York, 1970.

# Anhang A

## Probenwechsel

Das Hebergestänge des top-loading Mechanismus besteht aus zwei Teilen: Dem “Kreuz”, an das der Kühlfinger montiert wird, und der “Posaune”, das in den rechten Port des Heliumbads eingeführt wird.

### A.1 Laden

Für einen Probenwechsel wird der Probenhalter an das Kreuz montiert und über eine Schleuse, die sich am Kryokopf befindet, ins innere Vakuum eingeführt. Nach einer Vorkühlprozedur, bei der flüssiges Helium über die mit dem Kreuz verbundene Posaune aus dem Hauptbad durch das Kreuz gepumpt wird, kann der Probenhalter direkt auf die Mischkammer bzw ins untere Ende des Tails geladen werden. Anschließend wird der Probenhalter durch ein Zusammenspiel von drei Gewinden zuerst mechanisch fest mit dem Tail verbunden und danach vom Kreuz gelöst. Das Kreuz wird anschließend wieder aus der IVC entfernt.

#### Vorbereitungen

- Schiebedurchführung des Kreuzes leichtgängig machen. Hierzu das Gestänge mit Propanol reinigen und mit Glycerin leicht benetzen.
- Kontrolle, ob Madenschrauben am Kupferstück am unteren Ende des Kreuzes fest angezogen sind.
- Kontrolle, ob Posaune und Kreuz verstopft sind (Durchblasen mit Stickstoff oder Helium).
- He-Stand im Kryo muss mindestens 50% betragen.
- Säubern aller Gewinde am Kühlfinger.
- Rechtsgewinde M8 am Kühlfinger handfest anziehen.

- Kühlfinger mit Drehmomentschlüssel am Kreuz anschrauben: 5 Nm (Linksgewinde).
- Kontrolle der elektrischen Kontakte am Kühlfinger (Probe, Thermometer etc.).
- Evtl. Gewinde nochmals säubern.

### Vorkühlen

- Kontrolle, ob VAT-Schieber zu ist.
- Blindflansch entfernen.
- Kreuz anflanschen und sichern, Position beachten (Markierung an der Decke).
- Vac-Loc anschließen und Schleuse mit B-Pumpe evakuieren. Druck bis auf etwa  $10^{-2}$  sinken lassen.
- Schleusen-Evakuierungsventil schließen.
- VAT-Schieber öffnen. Druck in IVC beachten.
- Kreuz absenken bis auf Vorkühlposition.
- Posaune in He-Bad einführen (rechter Port)
- Posaune mit He durchspülen.
- Posaune mit Kreuz verbinden.
- Kreuz sichern.
- Vorkühlleitung installieren.
- Membranpumpe einschalten (Saugventil auf).
- He-Bad von Rückleitung trennen.
- ca. 20 min vorkühlen.

### Laden

**Wegen dem VCM empfiehlt sich hier eine langsame und besonnene Vorgehensweise!**

Es werden drei Personen benötigt: Im EG, auf der Empore und an der Ventiltafel.

- Beobachten der Amplitude des VCM am Oszilloskop während des Probeneinbaus.
- Stop Membranpumpe.
- Auspuff zu.
- Abkoppeln der Kühlleitung von der Posaune.
- Rückleitung He-Bad auf.

- Abkoppeln der Posaune vom Kreuz.
- Posaune ca. 30 cm rausziehen, mit Stöpsel verschließen.
- **Baffle auf!!**
- Still-Heizung aus.
- (QSB zu.)
- (V13 zu.)
- V12 zu.
- Druck auf Still und Kondensor beachten.
- Kreuz in richtiger Winkelstellung absenken.
- Kühlfinger in Führung einbringen. Hierbei auf die Markierungen achten. VCM beobachten.
- M8 Gewinde durch RECHTSDREHEN lösen. 8 Umdrehungen.
- Kreuz etwas absenken.
- Einschrauben der Anpressmutter des Kühlfingers (M20) durch RECHTSDREHEN. 8,5 Umdrehungen.
- Durch weiteres RECHTSDREHEN das Linksgewinde lösen. 7 Umdrehungen.
- Hochziehen des Kreuzes bis über Vorkühlposition.
- Kreuz gerade bis zum Anschlag hochziehen und sichern.
- VAT-Ventil zu.
- Druck an IVC beachten.
- Schleuse belüften.
- Abbau des Kreuzes.
- Blindflansch über VAT-Ventil anbringen.
- Schleuse evakuieren.
- Start Zirkulation über V12.
- Posaune abbauen.
- Baffle schließen.

## A.2 Entladen

Die Vorgehensweise beim Entladen ist großteils analog zum Ladevorgang. Die Vorkühlprozedur ist identisch. Lediglich bei der Entnahme des Kühlfingers aus dem Tail müssen nur zwei anstelle von drei Gewinden gelst bzw eingeschraubt werden.

### Vorbereitungen

- Kontrolle, ob Schiebedurchführung am Kreuz leicht gängig ist.
- Evakuierung des Vakuummantels an Kreuz und Posaune.
- Kontrolle, ob Madenschrauben am Kupferstück am unteren Ende des Kreuzes fest angezogen sind.
- Kontrolle, ob Posaune und Kreuz verstopft sind (Durchblasen mit Stickstoff oder Helium).
- He-Stand im Kryo muss mindestens 50% betragen.
- Säubern des Linksgewindes am Kupferteil.

### Vorkühlen

- Kontrolle, ob VAT-Schieber zu ist.
- Blindflansch entfernen.
- Kreuz anflanschen und sichern, Position beachten (Markierung an der Decke).
- Vac-Loc anschließen und Schleuse mit B-Pumpe evakuieren. Druck bis auf etwa  $10^{-2}$  sinken lassen.
- Schleusen-Evakuierungsventil schließen.
- VAT-Schieber öffnen. Druck in IVC beachten.
- Kreuz absenken bis auf Vorkühlposition.
- Posaune in He-Bad einführen (rechter Port)
- Posaune mit He durchspülen.
- Posaune mit Kreuz verbinden.
- Kreuz sichern.
- Vorkühlleitung installieren.
- Membranpumpe einschalten (Saugventil auf).
- He-Bad von Rückleitung trennen.
- ca. 20 min vorkühlen.

**Entladen** Es werden drei Personen benötigt: Im EG, auf der Empore und an der Ventiltafel.

- Beobachten der Amplitude am Oszilloskop während des Probenausbaus.
- Stop Membranpumpe.
- Auspuff zu.
- Abkoppeln der Kühlleitung von der Posaune.
- Rückleitung He-Bad auf.
- Abkoppeln der Posaune vom Kreuz.
- Posaune ca. 30 cm rausziehen, mit Stöpsel verschließen.
- **Baffle auf!!**
- Still-Heizung aus.
- (QSB zu.)
- (V13 zu.)
- V12 zu.
- Druck auf Still und Kondensator beachten.
- Kreuz absenken.
- Linksgewinde durch LINKSDREHEN einschrauben. 7 Umdrehungen.
- Ausschrauben der Anpressmutter des Kühlfingers (M20) durch LINKSDREHEN. 8,5 Umdrehungen.
- Hochziehen des Kreuzes bis über Vorkühlposition. Dabei auf VCM-Signal achten!
- Kreuz bis zum Anschlag hochziehen und sichern.
- VAT-Ventil zu.
- Schleuse belüften.
- Abbau des Kreuzes.
- Blindflansch über VAT-Ventil anbringen.
- Start Zirkulation über V12.
- Posaune abbauen.
- Baffle schließen.





# Anhang B

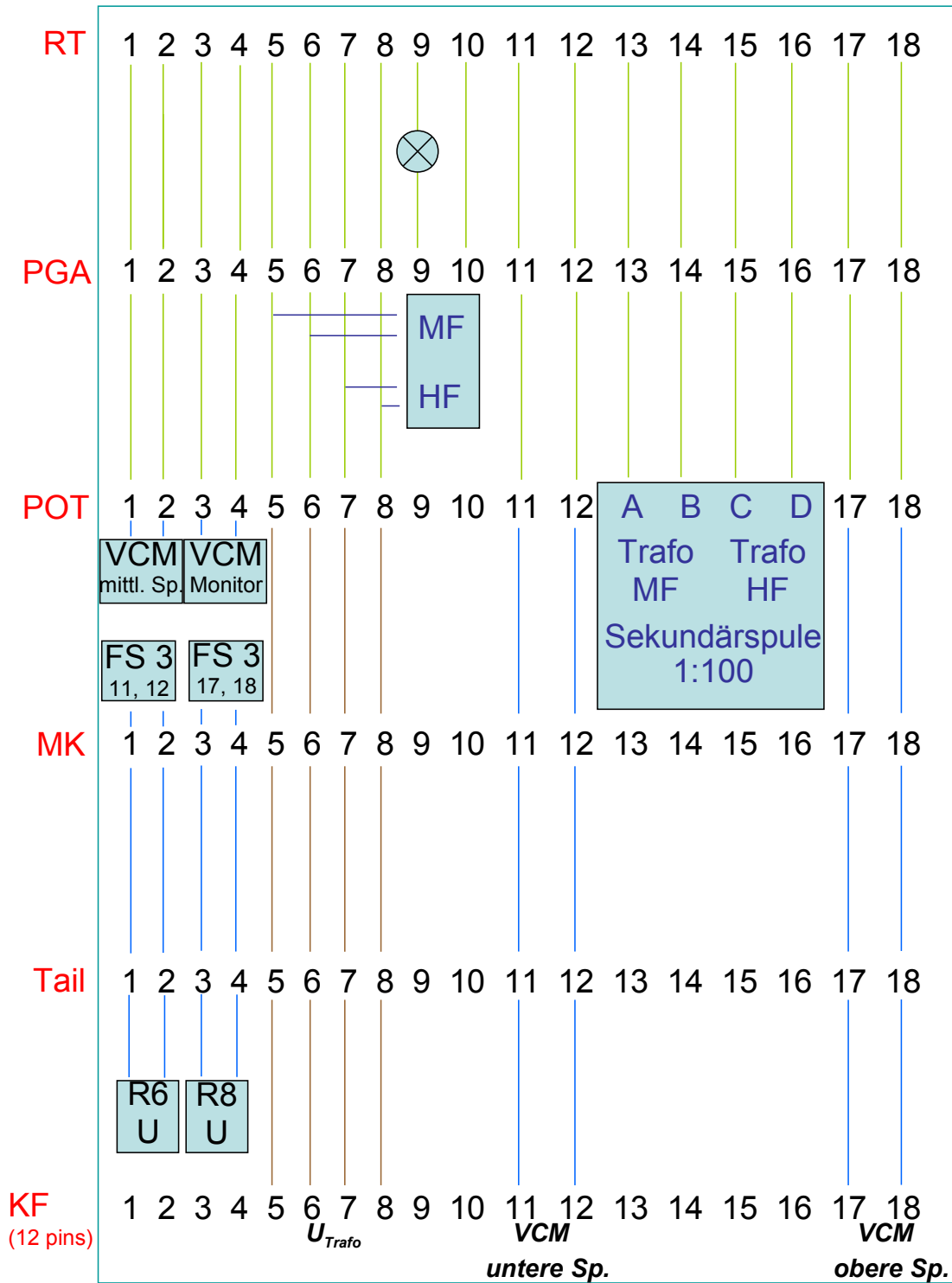
## Verdrahtung

Am Kryokopf sind fünf 18-polige Fischerstecker installiert, von denen Kabelstränge mit Konstantan und Cu:Be-Leitungen in getrennten Kanälen zu einem zentralen Verteiler (PGA-Stecker) direkt unterhalb des 1 K-Pot führen. Um ein Übersprechen zwischen den Leitungen und damit parasitäre Signale zu vermeiden, werden Spannungssignale und Stromleitungen getrennt geführt. Fischerstecker 1 und 2 werden als Messleitungen und für das VCM benutzt, wobei Stecker 1 für Spannungs- und Stecker 2 für Stromleitungen verwendet wird. Fischerstecker 3 und 4 dienen der Thermometrie, wobei wiederum Stecker 3 für Spannung und Stecker 4 für Strom benutzt wird. Fischerstecker 5 beherbergt die Zuleitungen zu Mischkammer- und Destillenheizer sowie zum Film Burner. Sämtliche in den über die fünf Fischerstecker in den Kryostaten hineinführenden Leitungen werden am Kryokopf über Tiefpassfilter geleitet.

Von der zentralen Sammelstelle an der Unterseite des 1 K-Pot, dem PGA-Stecker, führen supraleitende Drähte zu allen vorhandenen Thermometern und Heizern. Ebenfalls vom PGA-Stecker aus führen supraleitende Drähte und Messingdrähte zum elektrischen Kontakt des Probenhalters und zum VCM. Um eine Wärmelast der VCM-Verdrahtung auf die Mischkammer zu vermeiden, sind diese ausgehend vom PGA-Stecker außen entlang dem 1 K-Strahlungsschild nach unten bis zum VCM geführt. Messleitungen der Kühlfingerkontakte und Leitungen der Thermometrie hingegen sind entlang der Mischeinheit nach unten gelegt.

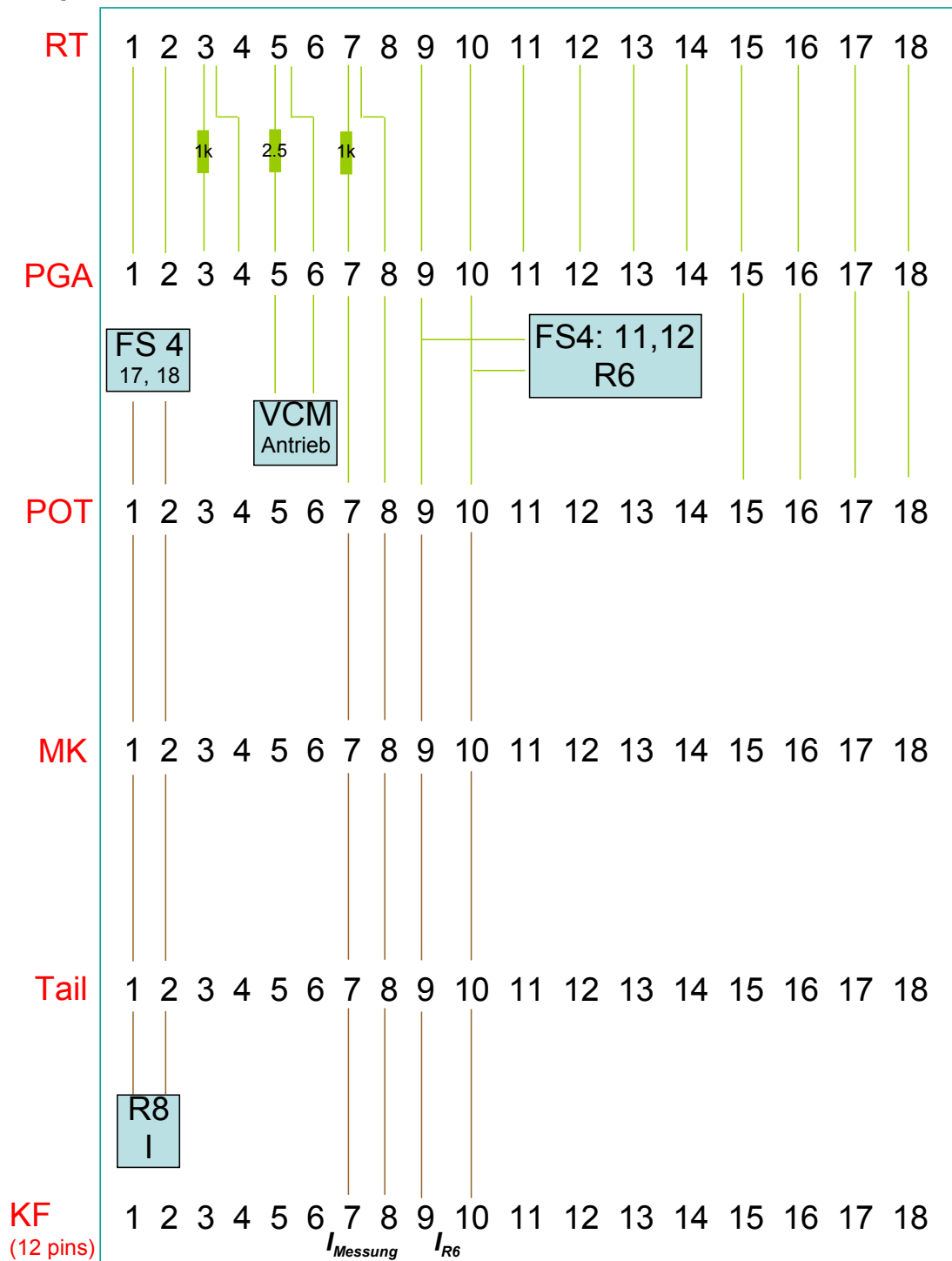
CuBe  
Messing  
Supraleiter

# Fischer 1



CuBe  
Messing  
Supraleiter

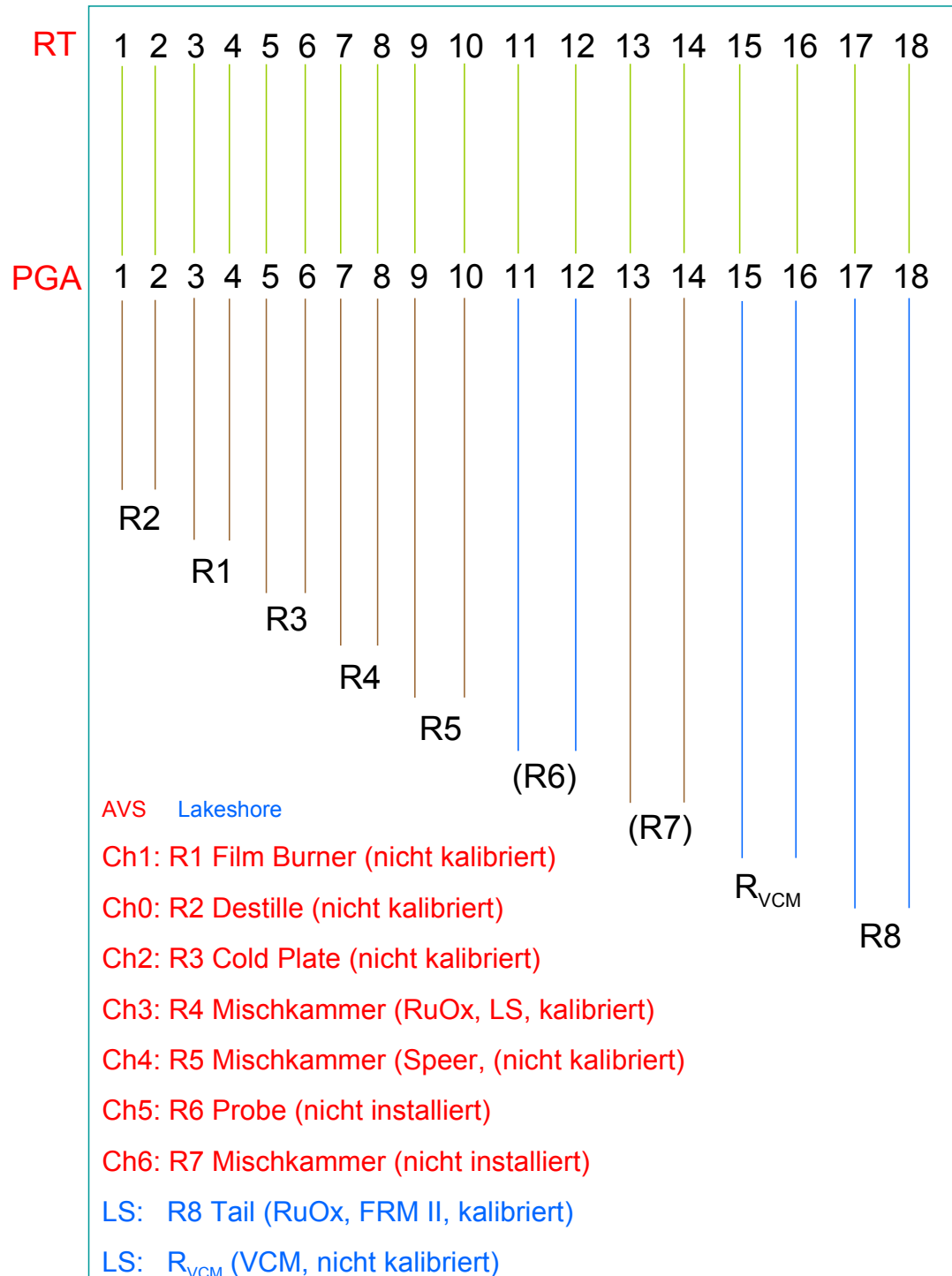
## Fischer 2



CuBe  
Messing  
Supraleiter

## Fischer 3

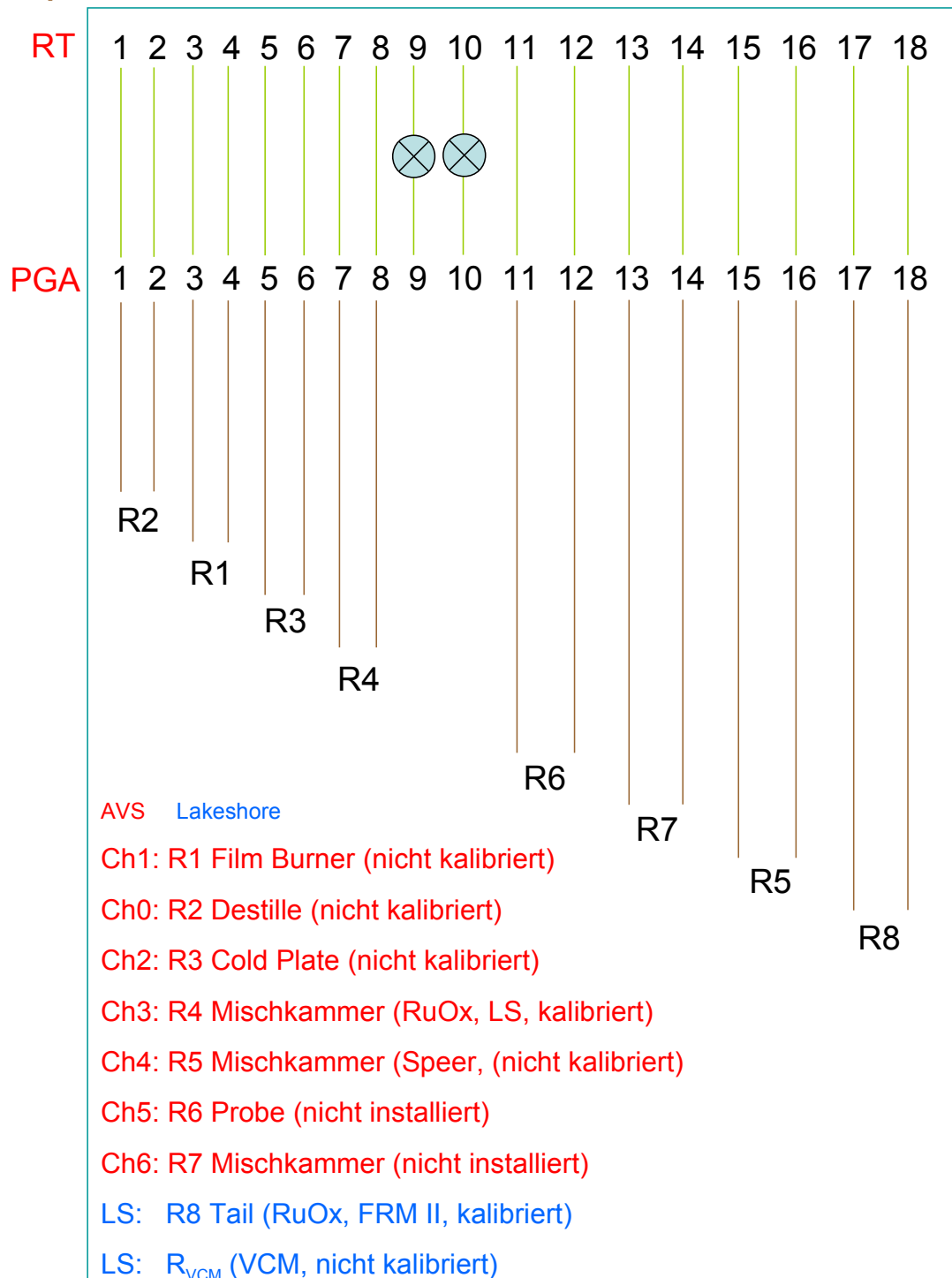
$U_{\text{Thermometer}}$



Constantan  
Messing  
Supraleiter

## Fischer 4

$I_{Thermometer}$



Constantan  
Messing  
Supraleiter

## Fischer 5

*Heizer*

