

Magnetische Eigenschaften von LiErF_4 - Eine Untersuchung mittels Neutronenstreuung

Diploma Thesis

Conradin Kraemer

Laboratory for Neutron Scattering
ETH Zürich & Paul Scherrer Institute
CH-5232 Villigen PSI

September 2006

Abstract

Contents

1	Einführung	2
1.1	Quantenphasenübergänge	2
1.2	Das LiREF ₄ System	4
2	Theorie	7
2.1	Das Isingmodel in transversalem Feld	7
2.2	Der "Rare Earth" Hamiltonoperator	9
2.3	Meanfield / RPA Berechnungen	12
2.4	Neutronenstreuung	16
3	Experiment	19
3.1	Die Proben	19
3.2	E4	20
3.3	MORPHEUS	20
3.4	TriCS	21
3.5	FOCUS	21
4	Messungen und Auswertung	23
4.1	Phasendiagramm von LiErF ₄	23
4.2	Magnetische Struktur von LiErF ₄	26
4.3	Spezifische Wärmemessung an LiErF ₄	27
4.4	T _c von ⁷ LiHoF ₄	29
4.5	Kristallfeldparameter von LiErF ₄	30
5	Schlussfolgerungen und Ausblick	33
A	Kristallstruktur	35
B	Verdankung	37

Chapter 1

Einführung

1.1 Quantenphasenübergänge

Bei einem Quantenphasenübergang veranlassen Quantenfluktuationen, abhängig von einem Kontrollparameter wie bspw. Druck, Dotierung oder Magnetfeld, ein System zum Wechsel von einem Grundzustand zu einem anderen. Als Ausgangspunkt der Betrachtung dient also ein Hamiltonoperator $\mathcal{H} = \mathcal{H}(g)$ als Funktion eines Parameters g gegeben. Für verschiedene Werte von g gibt es in der Regel qualitativ unterschiedliche Grundzustände, der Einfachheit halber sei angenommen es existieren deren zwei, für $g < g_c$ befinde sich das System im Zustand $|G_1\rangle$ und für $g > g_c$ im Zustand $|G_2\rangle$. Die Dynamik lässt sich in beiden Bereichen anhand der für den jeweiligen Grundzustand charakteristischen Quasipartikel-Anregungen beschreiben. Bei $g = g_c$ und $T = 0$ K, am Quantenkritischen Punkt QCP, vollzieht das System einen Quantenphasenübergang. Im Gegensatz zu klassischen Phasenübergängen, welche getrieben sind durch thermische Fluktuationen im Ordnungsparameter, sind dafür Quantenfluktuationen verantwortlich, deren Existenz am Temperaturnullpunkt auf dem Heisenberg'schen Unschärfepinzipp beruht, wonach bekanntlich die Unschärfe in den Observablen A und B bei gleichzeitiger Messung verknüpft ist durch die Relation

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle \phi | [A, B] | \phi \rangle|.$$

Das einfachste theoretische Modell, welches einen Quantenphasenübergang zeigt, ist eine Kette von ferromagnetisch gekoppelten Ising-Spin in transversalem Feld.

$$\mathcal{H} = -J \left(\sum_i \sigma_i^z \sigma_{i+1}^z + g \sigma_i^z \right) \quad (1.1)$$

Der erste Term zwingt benachbarte Spins sich parallel ausrichten, der zweite Term hingegen erlaubt quantenmechanisches Tunneln zwischen den Zuständen $|\downarrow\rangle_j$ und $|\uparrow\rangle_j$ mit einer Wahrscheinlichkeit proportional zum Parameter g . Für $g \ll g_c$ ist der zweite Term vernachlässigbar und im Grundzustand zeigen Spins in die gleiche Richtung. Die Quasipartikel sind in diesem Fall Domängrenzen zwischen Bereichen mit Spin "up" und Spin "down". Für $g \gg g_c$ ist der zweite Term in \mathcal{H} dominant und der Grundzustand kann als Superposition der Eigenzustände von σ_j^z zum Eigenwert $+1$

$$|\rightarrow\rangle_j = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_j + |\downarrow\rangle_j)$$

geschrieben werden. Die Anregung sind nun einzelne gedrehte Spins d.h. Eigenzustände von σ_j^z zum Eigenwert -1

$$|\leftarrow\rangle_j = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_j - |\downarrow\rangle_j)$$

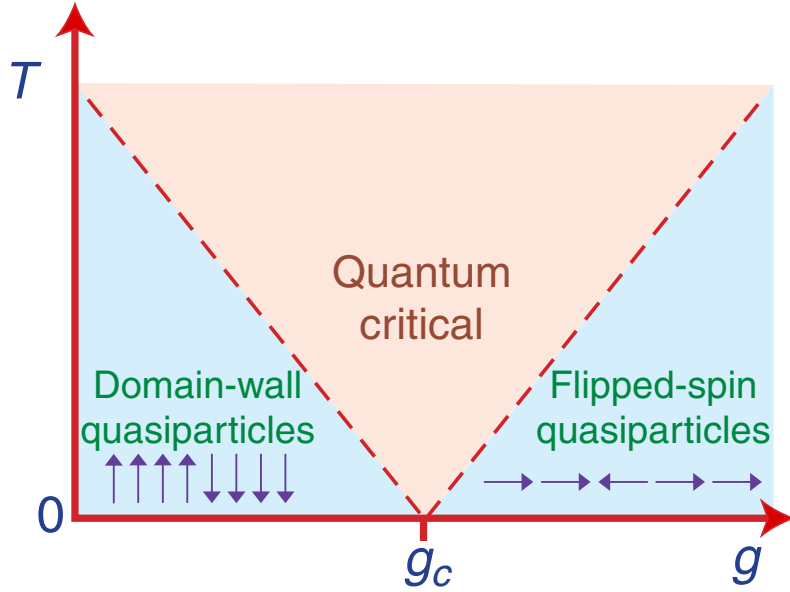


Figure 1.1: Phasendiagramm des Ising Modells im transversalen Feld. Der Quantenphasenübergang ist bei $g = g_c$, $T = 0$. Der blau eingefärbte Bereich kennzeichnet die Region mit Quasipartikel Dynamik: für $g < g_c$ Domanenwände, umgeklappte Spins für $g > g_c$. Oberhalb des QCP erstreckt sich Das Gebiet mit quantenkritischer Dynamik. [1]

Für $g = 0$ bzw. $g = \infty$ sind die oben beschriebenen Spinkonfigurationen Eigenzustände des Hamiltonoperators und folglich stationär. Dies gilt im Falle von nichtverschwindendem bzw. endlichem g nicht mehr, die Quasipartikel besitzen nur noch eine endliche Lebensdauer. Oberhalb vom Quantenkritischen Punkt bei nichtverschwindenden Temperaturen erstreckt sich fächerförmig das Quantenkritische Regiem. Hier versagt die konventionelle Quasipartikelbeschreibung. Eine fundamentale Eigenschaft eines Kritischen Bereichs ist, dass der singuläre Teil der freien Energiedichte einer universellen Homogenitätsrelation genügt und infolge dessen sowohl statische als auch dynamische Observable ein Skalierungsverhalten zeigen. Der Quantenkritische Punkt zeigt Skaleninvarianz, d.h. die Korrelationslänge und Korrelationszeit divergieren, Quantenfluktuationen existieren über den ganzen Längen- und Frequenzbereich. Bei $T > 0$ erscheint eine neue Zeitskala $\hbar/k_B T$ im System, welche Relaxationsrate der Fluktuationen universell festlegt. Im Weiteren sind dadurch auch die Grenzen des Quantenkritischen Regiems gegeben, nämlich $k_B T \propto |g - g_c|^{\nu z}$, wobei ν den kritischen Exponenten der Korrelationslänge bezeichnet und z den dynamischen kritischen Exponenten. Für eine Klasse von Quantenphasenübergänge lässt sich die formale Analogie herstellen zwischen dem quantenkritischen Punkt im d -dimensionalen Problem und einem klassischen kritischen Punkt in einem $d + z$ -dimensionalen Problem, in welchem der Parameter g für die Temperatur steht. Im Falle vom Isingmodell in transversalem Feld ist $z = 1$ und die zusätzliche räumliche Dimension ist die imaginäre Zeit $\hbar\beta$. Für $T > 0$ wird die Ausdehnung in der imaginären Zeit Achse endlich. Erst wenn die Korrelationszeit diese Ausdehnung $\hbar\beta$ überschreitet, realisiert das System, dass es effektiv nicht $d + z$ -dimensional sondern d -dimensional ist. Das quantenkritische Regiem ist also charakterisiert durch finite-size scaling in der imaginären Zeitrichtung. Die erhöhte Dimensionalität eröffnet zudem in experimenteller Hinsicht die Möglichkeit Systeme mit $d > 3$ zu untersuchen. Im Rahmen dieser Diplomarbeit werden Materialien der Form LiREF_4 untersucht, wobei RE stellvertretend für "Rare Earth" steht. Das bekannteste Beispiel ist LiHoF_4 , eine Realisierung des Ising Modells in transversalem Feld. Für alle Vertreter der LiREF_4 Reihe gilt $d = 3$, und sie sollten sich deshalb nach dem QCP wie ein vierdimensionales System verhalten. Dies rechtfertigt im Folgenden auch die Beschreibung im

Rahmen eines Meanfield-Modells.

1.2 Das LiREF₄ System

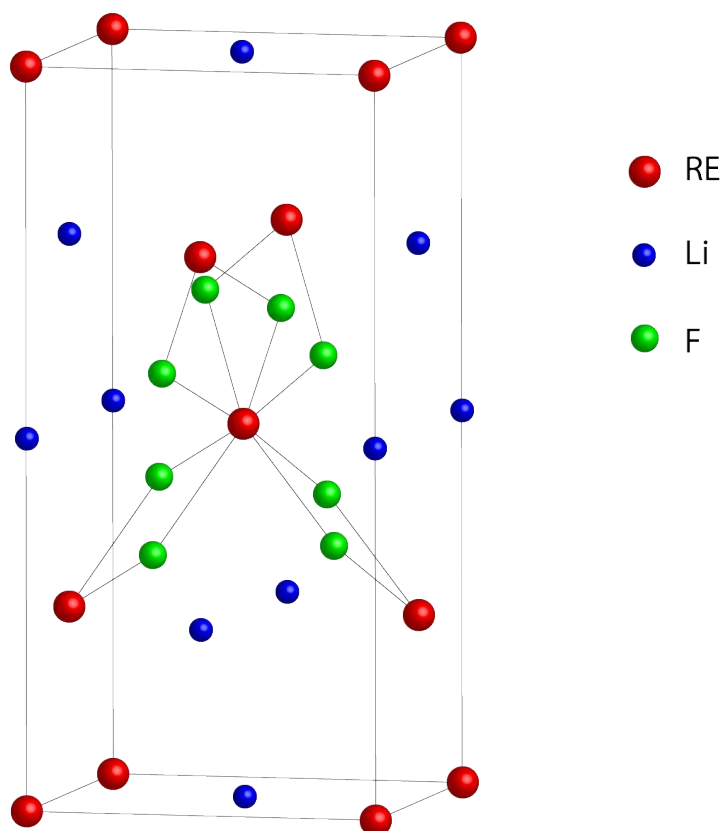


Figure 1.2: Einheitszelle von LiREF₄. Die Flour Ionen sind nur um die Ho Position ($a/2$ $a/2$ $c/2$) herum eingezeichnet.

LiREF₄ kristallisiert in einer tetragonalen Scheelite Struktur mit Raumgruppe $I4_1/a$. Die RE-Ionen, vier pro Einheitszelle, befinden sich an Positionen mit Punktsymmetrie S_4 und bilden lokalisierte magnetische Momente, gekoppelt vornehmlich über die langreichweitige und anisotrope Dipol-Dipol Wechselwirkung. Diese Anisotropie hat zur Folge, dass die Koppelung im Falle der RE-Ionen Holmium und Terbium ferromagnetisch hingegen im Falle von Erbium und Dysprosium Antiferromagnetisch ist. Der bekannteste und wohl am meisten untersuchte Vertreter der LiREF₄ Familie ist LiHoF₄. Der Kristallfeldgrundzustand der Ho³⁺ Ionen ist ein $\Gamma_{3,4}$ doublet für welches nur die c-Komponente des Gesamtdrehimpulses verschieden von Null ist. Die nächst höheren Zustände liegen 11 K darüber und sind deshalb bei tiefen Temperaturen unbesetzt. Legt man ein transversales magnetisches Feld an, d.h. in Feld in der a,b- Ebene, werden höher liegende Niveaus in den Grundzustand gemischt und das entartete Doublet spaltet auf. LiHoF₄ stellt also eine Realisierung des dipolaren Ising-Modells in transversalem Feld dar. Anhand dieser Materialien lässt sich folglich Quantenkritisches Verhalten in einem einfachen, magnetischen Isolator untersuchen. Unterhalb von ca. 400 mK muss ebenfalls die Koppelung der 4f-Elektronen an die nuklearen Spins berücksichtigt werden. Dies bewirkt im Phasendiagramm eine Verschiebung der Phasengrenze hin zu grösseren Feldern [2], die Hyperfeinwechselwirkung stabilisiert die Ordnung. In LiHoF₄ lässt sich nun unter anderem die Verschränkung von Zuständen in Anwesenheit eines Spin Bades untersuchen, einem Hintergrund gebildet von lokalen, nuklearen Spins [3]. Aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung beobachtet man beim Quantenphasenübergang

nicht wie erwartet ein vollständiges Mode Softening im magnetischen Anregungsspektrum, sondern nur ein nichtverschwindendes Minimum beim erhöhten kritischen Feld. Es zeigte sich, dass das minimale Verhältnis zwischen Energiegap und Einzelionauspaltung, ein Mass für die Dekohärenz, nicht bei $T = 0$ K erreicht wird sondern bei nichtverschwindender Temperatur, genau dort wo auch im Phasendiagramm der Einfluss der Hyperfeinwechselwirkung ersichtlich wird. - Eine wichtige Eigenschaft der Lithiumtetrafluoride ist die Möglichkeit die magnetischen RE-Ionen durch unmagnetisches Yttrium zu ersetzen. Dotiertes LiYF_4 wird seit langem auch in optischen Anwendungen verwendet als Lasermaterial und ist dort besser bekannt unter dem Name RE:YLF. Die verdünnten Systeme $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ zeigen Reihe von kollektiven Quanteneffekten vom Tunneln einzelner Momente und Domänenwände bis zu "Quantum annealing" und "Entanglement". Für eine Verdünnung x grösser als einer bestimmte kritische Konzentration von ca. 0.46 zeigt das System langreichweitige ferromagnetische Ordnung wie das reine LiHoF_4 , einzig die Übergangstemperatur T_c skaliert linear in x . Da die anisotrope Dipolwechselwirkung sowohl antiferromagnetischer ferromagnetischer Koppelungen zwischen den Momenten beinhaltet, führt die zufällige Ersetzung von magnetischen Ionen durch nicht magnetische Ionen zur Existenz vieler (fast) entarteter Grundzustände. Bei vorschreitender Verdünnung resultiert also schliesslich ein Spin-Glas Zustand. In einem Glas steigen die Relaxation-Barrieren mit sinkender Temperatur, die Antwort des Systems verlangsamt sich und man beobachtet eine Verbreiterung im Spektrum $\chi''(\omega)$. Bei noch weiterer Verdünnung, d.h. $x = 0.045$, fand man überraschenderweise den Gegenteiligen Effekt, das System wird weniger "glasig", mit sinkender Temperatur nimmt die spektrale Breite ab und die Barrieren sinken [4]. Dieser Antiglass Zustand beherbergt kohärente Oszillationen von einigen hundert Spins mit einer Lebensdauer bis in den Bereich von Sekunden. Da es sich dabei um eine diskrete Anzahl unabhängiger Oszillatoren handelt, zeigt sich anhand von "hole burnig" Effekten, hinlänglich bekannt aus optischen Systemen 1.4. Das System stellt eine Realisierung von Fourier adressablen Spin Klustern dar.

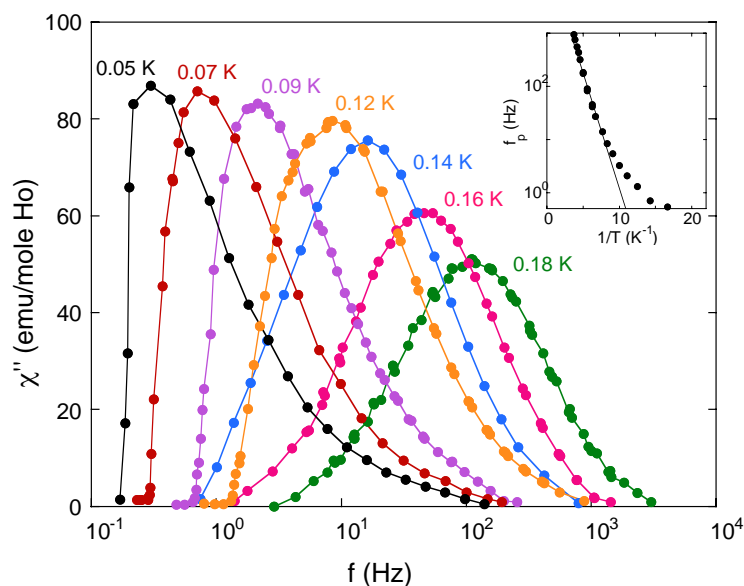


Figure 1.3: Imaginarteil der magnetischen Suszeptibilität für den verdünnten dipolgekoppelten Ising Magnet $\text{LiHo}_{0.045}\text{Y}_{0.955}\text{F}_4$. Wie erwartet verschiebt sich die maximale Antwort hin zu tieferen Frequenzen mit sinkender Temperatur. Entgegen den Erwartungen für ein Glas System wird aber die spektrale Breite schmaler und die Relaxationsbarrieren senken sich ab beim kühlen. In Einschub wird die Abweichung der Peakpositionen vom klassischen Arrhenius Verhalten verdeutlicht.[4]

In der Vergangenheit wurden in der LiREF_4 Reihe vor vor allem die Vertreter mit $\text{RE}=\text{Ho},\text{Tb}$ und die daraus abgeleiteten verdünnten System untersucht. In beiden Fällen herrscht Ising anisotropie

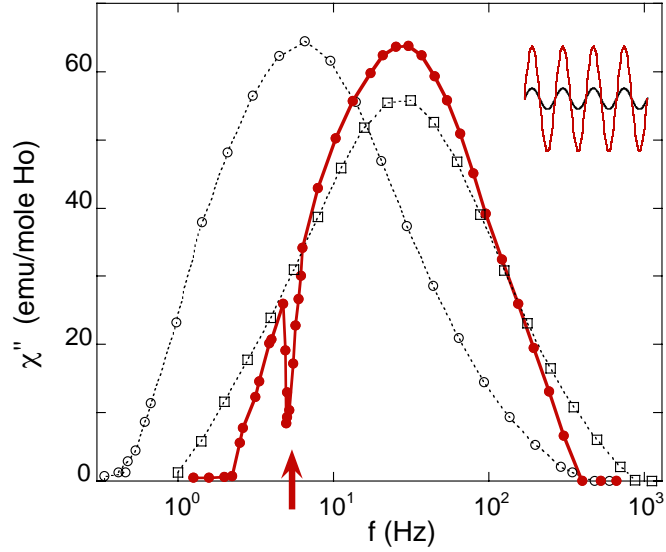


Figure 1.4: Imaginarteil der magnetischen Suszeptibilität von $\text{LiHo}_{0.045}\text{Y}_{0.955}\text{F}_4$ bei $T = 0.110$ K mit (rot) und ohne (schwarz) anlegen eines 0.2 Oe Pump-Pulses bei $f = 5$ Hz. Durch das Pumpen werden Löcher bei der entsprechenden Frequenz in das Spektrum gebrannt. Dies deutet darauf hin, dass das Spektrum zustande kommt durch eine Überlagerung einer diskreten Anzahl unabhängigen Oszillatoren. [4]

und ferromagnetische Ordnung vor. Inspiriert durch die Erfolgsgeschichte von LiHoF_4 drängt sich nun auch das Studium der anderen Vertreter der Reihe auf. Insbesondere eröffnet sich im Falle eines Repräsentanten mit planarer Anisotropie und antiferromagnetische Ordnung die Möglichkeit einen Quantenphasenübergang einer anderen Universalitätsklasse zu untersuchen. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wird deshalb das Hauptaugenmerk auf LiErF_4 gerichtet. Der Experimentelle Schwerpunkt liegt in der Bestimmung des Phasendiagramms und der magnetischen Struktur mit Hilfe von Neutronendiffraktion. Im Weiteren soll die Beschreibung des Systems sowohl im Falle von LiHoF_4 als auch LiErF_4 im Rahmen eines Meanfield/RPA Modells dargelegt werden.

Chapter 2

Theorie

2.1 Das Isingmodell in transversalem Feld

Das Ising Modell in transversalem Feld ist definiert durch den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i^z \sigma_j^z - \Gamma \sum_i \sigma_i^z \quad (2.1)$$

und beschreibt ein sehr allgemeines System mit einer Koppelung J zwischen den Teilchen und einer Tunnelwahrscheinlichkeit Γ zwischen zwei identischen Zuständen. Als erste Möglichkeit dieses Modell theoretisch zu untersuchen drängt sich eine einfache Meanfield Berechnung und Random Phase Approximation auf. Schreibt man

$$\sigma_i^z \sigma_j^z = -\langle \sigma_i^z \rangle \langle \sigma_j^z \rangle + \sigma_i^z \langle \sigma_j^z \rangle + \langle \sigma_i^z \rangle \sigma_j^z + (\sigma_i^z - \langle \sigma_i^z \rangle) (\sigma_j^z - \langle \sigma_j^z \rangle) \quad (2.2)$$

und vernachlässigt man den Term quadratisch in den Fluktuationen und den Konstanten Term, der bei der Berechnung der Zustandsumme sowieso herausfällt, so wird das Vielteilchenproblem entkoppelt und man erhält eine Reduktion auf ein Einteilchenproblem mit Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_i = -\Gamma \sigma_i^x - \sigma_i^z \sum_j J_{ij} \langle \sigma_j^z \rangle. \quad (2.3)$$

Dabei wurde weiter angenommen, dass der Erwartungswert $\langle \sigma_j^z \rangle$ für alle Spins j gleich $\langle \sigma^z \rangle$ sei. In Meanfieldnäherung lautet also das selbstkonsistent zu lösende Problem

$$\mathcal{H}_{MF} = -\sum_i \boldsymbol{\gamma} \cdot \boldsymbol{\sigma}_i \quad (2.4)$$

wobei das effektive Feld definiert ist durch

$$\boldsymbol{\gamma} = (\Gamma, 0, J_0 \langle \sigma^z \rangle) = \gamma (\cos \theta, 0, \sin \theta) \quad (2.5)$$

und

$$J_0 = \sum_j J_{ij} \quad (2.6)$$

die neue Koppelungskonstante bezeichnet. Der Einteilchen-Hamiltonoperator besitzt die Eigenwerte $\pm \gamma$. Aus dem Erwartungswert des Spins, berechnet innerhalb der MF-Eigenzustände,

$$\langle \boldsymbol{\sigma} \rangle = (\sin \theta, 0, \cos \theta) \cdot \tanh(\beta \gamma) \quad (2.7)$$

folgt sofort die Selbstkonsistenzgleichung

$$\langle \sigma^z \rangle = \frac{\gamma \cos \theta}{J_0} = \cos \theta \tanh(\beta \gamma) \quad (2.8)$$

In der geordneten Phase gilt $\langle \sigma^z \rangle \neq 0$ und $\cos \theta \neq 0$ lasst sich kürzen.

$$\gamma = J_0 \tanh(\beta\gamma) \quad (2.9)$$

In der ungeordnete Phase gilt $\langle \sigma^z \rangle = 0$ und folglich auch $\gamma = \Gamma$. Die Phasengrenze ist erreicht, wenn β die Gleichung

$$\Gamma = J_0 \tanh(\beta\Gamma) \quad (2.10)$$

erfüllt. Im Nullfeld ist also die kritische Temperatur durch $T_c = J_0/2$ und bei $T = 0K$ das kritische Feld durch $\Gamma_c = J_0$ gegeben.

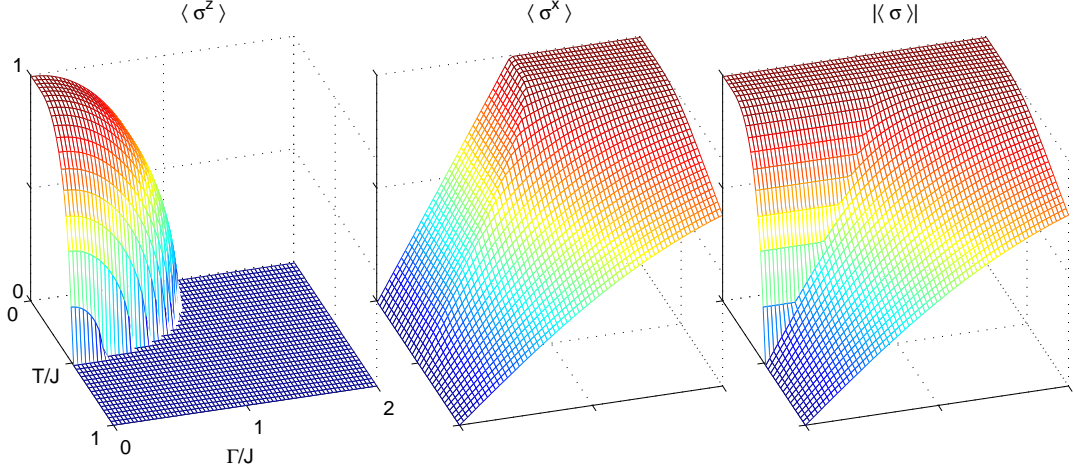


Figure 2.1: MF-Erwartungswerte $\langle \sigma^z \rangle$, $\langle \sigma^x \rangle$, und $|\langle \sigma \rangle|$ als Funktion des transversalen Feldes Γ und der Temperatur.

Die Dynamik des Systems kann im Rahmen einer RPA-Berechnung behandelt werden. Die RPA-Gleichung für die verallgemeinerte Suszeptibilität lautet in allgemeiner Form [5]

$$\bar{\bar{\chi}}(ij, \omega) = \bar{\bar{\chi}}_0^i(\omega) \left(\delta_{ij} + \sum_{j'} \bar{\bar{J}}(ij') \bar{\bar{\chi}}(j'j, \omega) \right) \quad (2.11)$$

und kann leicht mit Hilfe einer Fouriertransformation aufgelöst werden. Die tensorielle Grösse $\bar{\bar{\chi}}^0$, die Einzel-Ion Suszeptibilität, lässt sich wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} \chi_0^{\alpha\beta}(\omega) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \sum_{nm} \frac{\langle n | \sigma^\alpha | m \rangle \langle m | \sigma^\beta | n \rangle}{E_m - E_n - \omega - i\varepsilon} (n_n - n_m) \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{4\gamma \Re\{c_{\alpha\beta}\} + 2i(\omega + i\varepsilon) \Im\{c_{\alpha\beta}\}}{4\gamma^2 - (\omega + i\varepsilon)^2} \tanh\left(\frac{\gamma}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Hierbei bezeichnet n_m resp. n_n die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Eigenzustände des MF-Hamiltonoperators und es wurde die Abkürzung $c_{\alpha\beta} = \langle 1 | \sigma^\alpha | 2 \rangle \langle 2 | \sigma^\beta | 1 \rangle$ benutzt. Der Parameter ε wurde aus mathematischen Gründen eingeführt, um die Analytizität der Formeln für reelle omega zu garantieren. Physikalisch bedeutet dies nichts Anderes, als dass die Störung des Systems in einer adiabatischen Weise eingeschaltet wird. Die Vorzeichen wurden so gewählt, dass die richtige Asymptotik folgt und die Kausalität gewährleistet ist. Um den Limes zu umgehen, wird bei numerischen Berechnungen für ε ein genügend kleiner Wert eingesetzt. Im vorliegenden Falle eines Ising Modells ist nur eine Komponente des fouriertransformierten Koppelungs-Tensors $\bar{\bar{J}}(\mathbf{q})$ verschieden von Null, nämlich $\bar{\bar{J}}^{zz}(\mathbf{q}) \equiv J_q$. Die aufgelöste RPA-Gleichung lautet schliesslich:

$$\bar{\chi}^{\alpha\beta}(\omega, q) = \left(id - \bar{\chi}_0 \bar{J}_q \right)^{-1} \bar{\chi}_0 = \begin{pmatrix} \chi_0^{xx} + \frac{J_q \chi_0^{xz} \chi_0^{zx}}{1 - J_q \chi_0^{zz}} & \chi_0^{xy} + \frac{J_q \chi_0^{xz} \chi_0^{zy}}{1 - J_q \chi_0^{zz}} & \frac{J_q \chi_0^{zz} \chi_0^{xz}}{1 - J_q \chi_0^{zz}} + \chi_0^{xz} \\ \chi_0^{yx} + \frac{J_q \chi_0^{yz} \chi_0^{zx}}{1 - J_q \chi_0^{zz}} & \chi_0^{yy} + \frac{J_q \chi_0^{yz} \chi_0^{zy}}{1 - J_q \chi_0^{zz}} & \frac{J_q \chi_0^{zz} \chi_0^{yz}}{1 - J_q \chi_0^{zz}} + \chi_0^{yz} \\ \frac{\chi_0^{zx}}{1 - J_q \chi_0^{zz}} & \frac{\chi_0^{zy}}{1 - J_q \chi_0^{zz}} & \frac{\chi_0^{zz}}{1 - J_q \chi_0^{zz}} \end{pmatrix}. \quad (2.13)$$

Falls $J_q \chi_0^{zz} = 1$ gilt, divergiert χ . Unter Berücksichtigung der Beziehungen (2.12) und $c_{zz} = \sin^2 \theta = \Gamma^2 / \gamma^2$ erhält man folglich im Spektrum eine Anregung mit Dispersionsrelation

$$\omega_q^2 = 4\gamma^2 - 4J_q \Gamma^2 \frac{\tanh \beta\gamma}{\gamma}. \quad (2.14)$$

Die Dispersionsrelation in Abhängigkeit von Feld und q im einfachen Falle einer Kette mit Wechselwirkung nur zwischen den nächsten Nachbarn ist dargestellt in Figur 2.2. Daraus wird sofort ersichtlich dass die Anregung für $q = 0$ genau am Quantenkritischen Punkt "weich" wird.

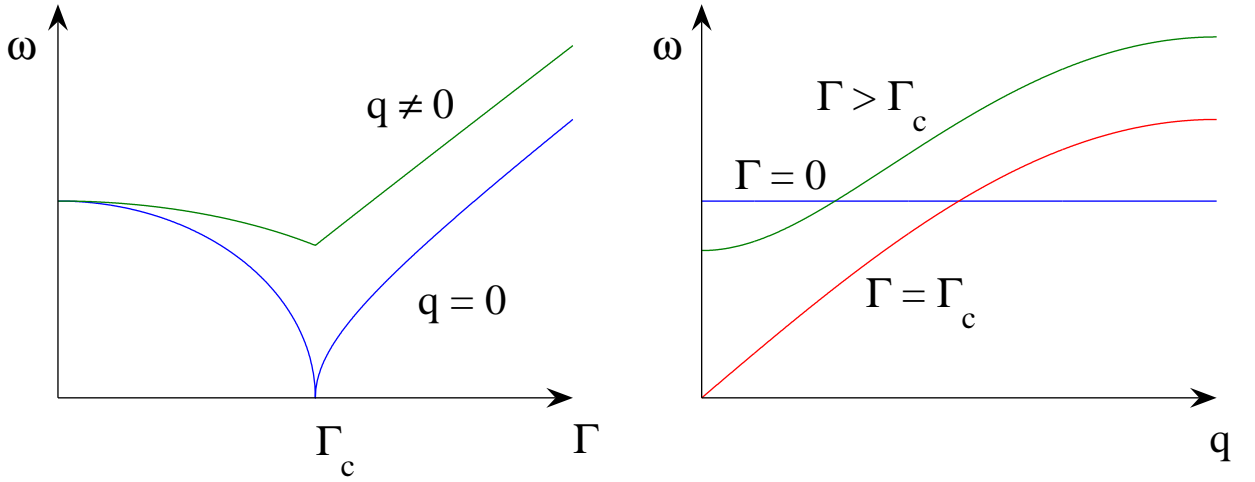


Figure 2.2: Schematische Darstellung der Dispersionsrelation für das Isingmodell in transversalem Feld im Bereich des QCP.

Ziel der nächsten beiden Abschnitten ist die MF/RPA für das reale System LiREF_4 zu entwickeln. Nichtsdestotrotz lässt sich LiHoF_4 effektiv im Rahmen des vorgestellten Ising Modells beschreiben.

In Figur 2.3 sind die drei niedrigsten, berechneten Energieniveaus des freien Ions in Abhängigkeit eines Feld entlang x dargestellt. Das effektive Feld Γ entspricht nun bis auf einen Renormierungsfaktor der halben Energiedifferenz Δ der zwei niedrigsten Zustände. Da im Nullfeld die Matrixelemente von J_x , ausgewertet im Unterraum aufgespannt durch das Grundzustandsdoublett, allesamt gleich Null sind, ist der erste nichtverschwindende Beitrag der Störungstheorie von 2. Ordnung und folglich gilt $\Gamma \propto H_x^2$ im Falle genügend kleiner Felder. Das transversale Feld hat aber nicht nur einen Einfluss auf die Energien sondern in geringem Mass auch auf den Betrag der Momente. Deshalb gelingt eine konsequente Übertragung des realen Systems auf das effektive Modell nur unter Einbeziehung von feldabhängigen Renormierungsfaktoren. Für die detaillierte Behandlung des Problems sei auf Referenz [6] verwiesen.

2.2 Der "Rare Earth" Hamiltonoperator

Für die magnetischen Eigenschaften der Selten Erden spielen die 4f Elektronen eine zentrale Rolle. Während die 6s und 5d Elektronen ans Leitungsband abgegeben werden und delokalisierte Blochzustände

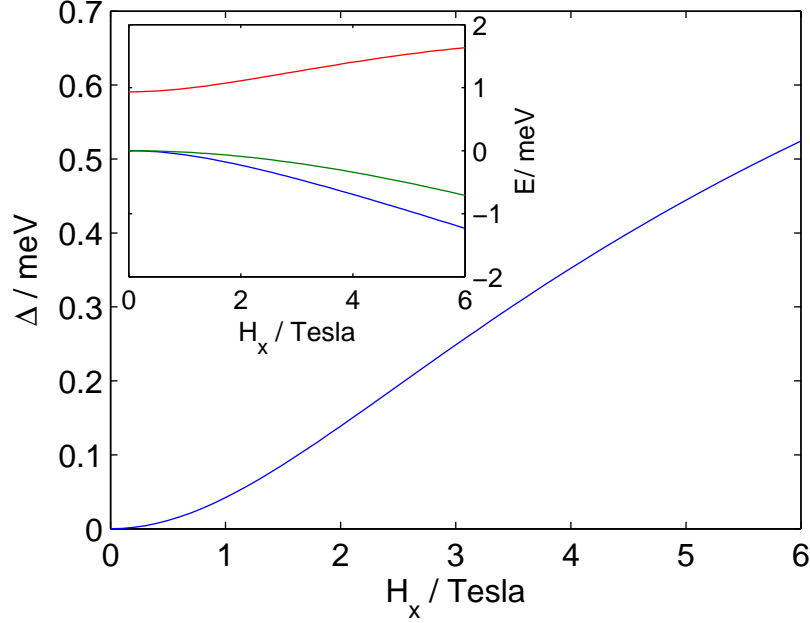


Figure 2.3: Γ als Funktion des Magnetfeldes

bilden, behalten die 4f Elektronen den Charakter von lokalisierten Momenten. Diese Elektronen lassen sich im Rahmen des Russel-Saunders Schemas beschreiben. D.h. aufgrund von Austauschwechselwirkung und Coulombwechselwirkung kombinieren die einzelnen Spins s_i zum totalen Spin S und die einzelnen Momente l_j zum totalen Bahndrehimpuls L . In Folge des Wigner-Eckart Theorems lässt sich die Spin-Bahn Koppelung berücksichtigen in der Form

$$\mathcal{H}_{SO} = \pm\zeta(LS) S \cdot L, \quad (2.15)$$

wobei die Kopplungskonstante ζ nur von L und S abhängt und das Vorzeichen dadurch bestimmt ist, ob die Schale mehr oder weniger als halb gefüllt ist. Aufgrund dieses Termes werden S und L zum totalen Drehimpuls $J = L + S$ kombiniert, und S, L, J sind die adequaten Quantenzahlen um die elektronischen Zustände zu beschreiben. Das Grundzustandsmultiplett $^{2S+1}L_J$ lässt sich bestimmen durch die Hund'schen Regeln.

Die Ankoppelung an ein magnetisches Feld ist durch Zeeman Term geben. Da aufgrund des Wigner-Eckart Theorems die Matrixelemente von $L + 2S$ proportional zu den Matrixelementen von J sind, lässt sich der Zeemanterm innerhalb eines Multipletts schreiben als

$$\mathcal{H}_Z = -\mu_B g H \cdot J, \quad (2.16)$$

wobei

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.17)$$

den Landefaktor bezeichnet.

Eingebunden in einen Kristall sieht ein Re-Ion auch ein elektrisches Potential, hervorgerufen durch die Ionen seiner Umgebung, das sogenannte Kristallfeld. Die $J(J+1)$ fache Entartung des $(2S+1)L_J$ Multipletts wird dadurch aufgehoben, wobei die Art und Weise der Aufspaltung gegeben ist durch die Symmetrie der Kristallposition. Dieses Potential lässt sich nach Multipolen entwickeln.

$$v_{cf}(r, \theta, \phi) = \sum_{lm} A_l^m r^l Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.18)$$

Die Matrixelemente von v_{cf} , ausgewertet innerhalb eines Unterraums zu konstantem J , sind nach Stevens proportional zu denjenigen von Operatoräquivalenten, bestehend aus Produkten von Drehimpulsoperatoren. Der Kristallfeld-Hamiltonoperator lässt sich demnach schreiben in der Form

$$\mathcal{H}_{cf} = \sum_i \sum_{lm} A_l^m \alpha_l \langle r^l \rangle \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{1/2} \tilde{O}_{lm}(J_i). \quad (2.19)$$

wobei α_l die Stevensfaktoren bezeichnen und die Racah Operatoren $\tilde{O}_{lm}(J_i)$ die Operatoräquivalente der Kugelfunktionen darstellen. Anstelle der Racah Operatoren ist es zweckmässig die Stevensoperatoren $O_l^m(J)$ zu benutzen, welche äquivalent sind zu den "tesseral harmonics", den reellen Linearkombinationen der Kugelfunktionen.

$$\mathcal{H}_{cf} = \sum_i \sum_{lm} B_l^m O_l^m(J_i) \quad (2.20)$$

Im Falle von f Elektronen sind nur Multipole bis zur Ordnung $l=6$ relevant und von den verbleibenden Kristallfeldparametern B_l^m sind aus Symmetriegründen nur wenige verschieden von Null. Dabei ist nicht nur die Kristallsymmetrie zu berücksichtigen sondern auch die Zeitumkehrinvarianz. Letztere hat zur Folge, dass im Kristallfeld-Hamiltonoperator nur gerade l auftreten. Die verbleibenden Kristallfeldparameter lassen sich nicht ohne weiteres in ausreichender Genauigkeit berechnen und somit ist deren Bestimmung vielfach nur experimentell möglich. Als eine erste Näherung kann ein einfaches Punktladungsmodell betrachtet werden. Dabei wird an jeder Kristallposition R_j die Ladung q_j des entsprechenden Ions plaziert und das Potential am Ort des RE-Ions berechnet.

$$V_{pointcharge}(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha=-n}^n r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(\theta, \phi) \quad (2.21)$$

$$\gamma_{n\alpha} = \sum_{j=1}^k \frac{4\pi}{2n+1} q_j \frac{Z_{n\alpha}(\theta_j, \phi_j)}{R_j^{n+1}} \quad (2.22)$$

In Formel (2.22) bezeichnen $Z_{n\alpha}$ die "tesseral harmonics" und die $\gamma_{n\alpha}$ entsprechen dann bis auf tabellierte Vorfaktoren den Kristallfeldparameter B_n^α (bspw. [7]).

In LiREF₄ lautet der Kristallfeld-Hamiltonoperator:

$$\mathcal{H} = \sum_{l=2,4,6} B_l^0 O_l^0 + \sum_{l=4,6} B_l^4(c) O_l^4(c) + B_l^0(s) O_l^4(s). \quad (2.23)$$

Hierbei wurde die x-Achse so festgelegt, dass $B_4^4(s)$ verschwindet. Die Stevensoperatoren sind, den Konventionen von Hutchings [7] folgend, durch die folgenden Formeln (2.24) gegeben, wobei der Übersichtlichkeit halber die Abkürzung $X \equiv J(J+1)$ verwendet wird.

$$\begin{aligned} O_2^0 &= 3J_z^2 - X \\ O_4^0 &= 35J_z^4 - (30X - 25)J_z^2 + 3X^2 - 6X \\ O_4^4 &= \frac{1}{2}(J_+^4 + J_-^4) \\ O_6^0 &= 231J_z^6 - (315X - 735)J_z^4 + (105X^2 - 525X + 294)J_z^2 \\ &\quad - 5X^3 + 40X^2 - 60X \\ O_6^4(c) &= \frac{1}{4}[(11J_z^2 - X - 38)(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(11J_z^2 - X - 38)] \\ O_6^4(s) &= \frac{1}{4i}[(11J_z^2 - X - 38)(J_+^4 - J_-^4) + (J_+^4 - J_-^4)(11J_z^2 - X - 38)], \end{aligned} \quad (2.24)$$

Verantwortlich für die magnetische Ordnung in LiREF_4 ist in erster Linie die langreichweitige und äusserst anisotrope Dipol-Dipol-Koppelung zwischen den RE-Ionen

$$\mathcal{H}_{dipol} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} \mathcal{J}_D D_{\alpha\beta}(ij) J_{i\alpha} J_{j\beta}, \quad (2.25)$$

mit dem klassische Dipoltensor

$$D_{\alpha\beta}(ij) = \frac{3(r_{i\alpha} - r_{j\alpha})(r_{i\beta} - r_{j\beta}) - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2 \delta_{\alpha\beta}}{N |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3}. \quad (2.26)$$

Der Dipol Kopplungsparameter ist gegeben durch $\mathcal{J}_D = (g\mu_B)^2 N$, wobei N die Anzahl der RE-Ionen pro Einheitsvolumen bezeichnet. Im weiteren soll die nächste nachbarn Austauschwechselwirkung in Form eines Heissenbergmodels berücksichtigt werden.

$$\mathcal{H}_{ex} = -\frac{1}{2} \sum_{ij, n.n.} \mathcal{J}_{12} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j \quad (2.27)$$

Es konnte experimentell verifiziert werden, dass in LiREF_4 die Austauschwechselwirkung gegenüber der Dipolwechselwirkung viel schwächer ist. \mathcal{J}_{12} kann als einer der wenigen unbekanntem Parameter im Modell angesehen werden.

Die Hyperfeinkoppelung zwischen den 4f Momenten und den Kernspins

$$\mathcal{H}_{hf} = A \sum_i I_i \cdot J_i, \quad (2.28)$$

hat oft einen vernachlässigbaren Einfluss auf den elektronischen Magnetismus in den Seltenen Erden, da die typische Grössenordnung fuer A im Bereich von μeV liegen. In den hier betrachteten LiREF_4 Systemen kann die Hyperfeinkoppelung allerdings eine ausschlaggebenden Wirkung auf die Ordnung und die Dynamik am QCP haben [3].

Zusammenfassend lautet der Hamiltonoperator zur Beschreibung des Systems folgendermassen:

$$\mathcal{H} = \sum_i [\mathcal{H}_{CF}(\mathbf{J}_i) + A \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{I}_i - g\mu_B \mathbf{J}_i \cdot H] - \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} \mathcal{J}_D D_{\alpha\beta}(ij) J_{i\alpha} J_{j\beta} - \frac{1}{2} \sum_{ij, n.n.} \mathcal{J}_{12} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j \quad (2.29)$$

Das Interesse an LiREF_4 rührt unter anderem daher, dass komplizierte Phänomene wie beispielweise Quantenkritisches Verhalten in einem einfachen System mit bekanntem Hamiltonoperator untersucht werden können.

2.3 Meanfield / RPA Berechnungen

Fuer LiHoF_4 und LiErF_4 wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit ein MF/RPA Modell durchgerechnet und auf die Resultate dieser Rechnung soll im Folgenden naeher eingegangen werden. Ausgangspunkt bildete der im letzte Abschnitt eingefuehrte RE-Hamilton Operator

$$\mathcal{H} = \sum_i [\mathcal{H}_{CF}(\mathbf{J}_i) + A \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{I}_i - g\mu_B \mathbf{J}_i \cdot H] - \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} \mathcal{J}_D D_{\alpha\beta}(ij) J_{i\alpha} J_{j\beta} - \frac{1}{2} \sum_{ij, n.n.} \mathcal{J}_{12} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{J}_j.$$

Die verwendeten Kristallfeldparameter sind in Tabelle 4.1 aufgefuehrt. Bei LiHoF_4 sind die Werte aus fruheren Experimenten hinreichend gut bekannt und wurden von [8] uebernommen. Bei LiErF_4 handelt es sich um die mittels Neutronenstreuung bestimmten Parameter (siehe 4.5).

	B_2^0	$10^3 B_4^0$	$10^3 B_4^4$	$10^5 B_6^0(c)$	$10^5 B_6^4(c)$	$10^5 B_6^4(s)$
LiHoF ₄	-0.06	0.35	3.6	0.04	7.0	± 0.98
LiErF ₄	0.06	-0.12	-4.3	-0.19	-8.5	± 2.3

Table 2.1: Kristallfeldparameter in meV. Die Werte fuer LiHoF₄ wurden entnommen aus [8] und die Werte fuer LiErF₄ sind die experimentell bestimmten Werte (vgl. 4.5). Das Vorzeichen von $B_6^4(s)$ haengt ab von der jeweiligen Wahl der Fluorpositionen.

Die verallgemeinerte Suszeptibilitaet als Loesung der RPA-Gleichung (2.11) im Falle von vier Ionen pro Einheitszelle lautet:

$$\bar{\chi}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{4} \sum_{rs} \bar{\chi}_{rs}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \bar{\chi}_1^0 & \bar{\chi}_2^0 & \bar{\chi}_3^0 & \bar{\chi}_4^0 \end{pmatrix} \cdot \left(\bar{\mathbb{1}} - \bar{\mathcal{M}}(\mathbf{q}, \omega) \right)^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \bar{\chi}_1^0 \\ \bar{\chi}_2^0 \\ \bar{\chi}_3^0 \\ \bar{\chi}_4^0 \end{pmatrix}.$$

Die Einzelionsuszeptibilitaeten $\bar{\chi}_r^0$ sind definiert analog zu (2.12) und der Tensor $\bar{\mathcal{M}}$ ist gegen durch

$$\bar{\mathcal{M}}_{rs}(\mathbf{q}, \omega) = \bar{\chi}_r^0(\omega) \bar{\mathcal{J}}_{rs}(\mathbf{q}),$$

wobei $\bar{\mathcal{J}}_{rs}(\mathbf{q})$ die Fouriertransformierte des Koppelungstensors zwischen den Ionen der Untergitter r und s bezeichnet. Die Dipolsumme wurde jeweils berechnet nach der Methode von Bowden und Clark [9] fuer $q \neq 0$ und durch direkte Summation fuer $q = 0$.

LiHoF₄

Die effektive Koppelung im MF-Modell ist gegeben $\mathcal{J}((0)) = \mathcal{J}_D D_{cc}(\mathbf{0}) + 4\mathcal{J}_{12}$. Fuer den Dipolanteil gilt

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_D D_{aa}(\mathbf{0}) &= (\mu_B g)^2 N \left(\frac{4\pi}{3} - 0.83225 \right) = 3.912 \mu\text{eV} \\ \mathcal{J}_D D_{cc}(\mathbf{0}) &= (\mu_B g)^2 N \left(\frac{4\pi}{3} + 1.66451 \right) = 6.821 \mu\text{eV}, \end{aligned} \quad (2.30)$$

wobei der zweite Term aus einer numerischen Summation ueber eine heinreichend grosse, endliche Kugel resultiert und der erste Term $\frac{4\pi}{3}$ der sogenannte Lorentzfaktor folgt asymptotisch aus der unendlichen Reichweite der Dipolwechselwirkung [5]. Die Anzahl Ho-Ionen pro Einheitsvolumen betraegt $N = 1,389 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Fuer die nn. Austauschwechselwirkung wurde der Wert $\mathcal{J}_{12} = -0.436 \mu\text{eV}$ aus [10] uebernommen, wodurch das gemessene Phasendiagramm [2] am besten wiedergegeben wird, wenn auch die MF-Ordnungstemperatur mit $T_C = 1.8$ gegenüber dem experimentellen Wert $T_C = 1.54$ leicht ueberschätzt wird.

Beim Feld im Zeemann-Term handelt es sich um das interne Feld $H_I = H_A - H_D$ und unterscheidet sich vom aeusseren, angelegten Feld H_A um das Demagnetisierungsfeld $H_D^\alpha = 4\pi N^\alpha g \mu_B < J^\alpha >$, falls eine uniforme Magnetisierung vorliegt. Das Demagnetisierungsfeld ist bestimmt Demagnetisierungsfaktor N^α mal relativer Magnetisierung mal maximales Feld $H_d^0 = 4\pi M_0 = 4\pi g \mu_B J N = 16.19 \text{ kOe}$.

In LiHoF₄ verursacht die Hyperfeinwechselwirkung eine Aufspaltung von $2AM_J I \approx 1.5 \text{ K}$ in der Groessenordnung der Curie Temperatur, wobei $A = 3.36 \mu\text{eV}$ Hyperfein-Koppelungskonstante und $M_J \approx 3.5$ das Matrixelement von J_z innerhalb des Grundzustanddoublets bezeichnet. Die Hyperfeinwechselwirkung wurde deshalb durch eine exakte Diagonalisierung $(2J + 1) \times (2I + 1)$ MF Hamiltonoperators beruecksichtigt. Die Resultate der Meanfeldberechnung mit und ohne Beruecksichtigung der Hyperfeinwechselwirkung werden in 2.4 geuebergestellt, und mit experimentellen Daten [2] verglichen.

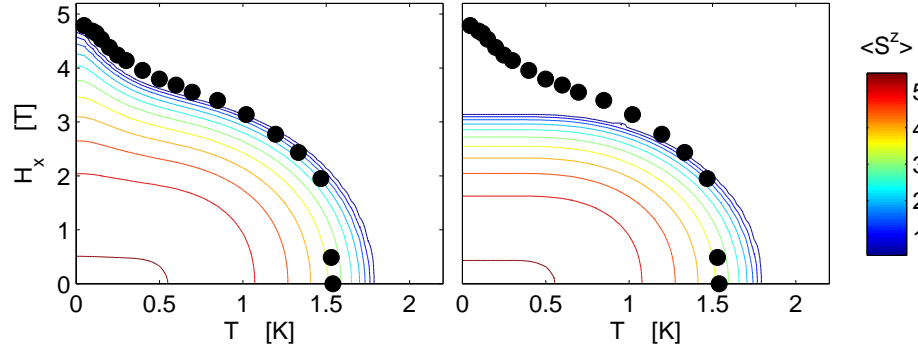


Figure 2.4: MF-Erwartungswerte von S^z als Funktion der Temperatur und des transversalen Magnetfeldes mit (links) und ohne Berücksichtigung (rechts) der Hyperfeinwechselwirkung. Das gemessene Phasendiagramm (schwarze Punkte) [2] wird durch das MF-Modell mit Hyperfeinwechselwirkung qualitativ richtig wiedergegeben, hingegen wird die Ordnungstemperatur T_c ueberschaetzt.

Die RPA Rechnung zeigt welchen Einfluss die Hyperfeinwechselwirkung auf die Dynamik im Bereich des QCP hat (Figur 2.5). Bei vernachlaessigen der Hyperfeinwechselwirkung erhaelt man wie im Falle des Ising Modells ein vollstaendiges "mode softening" bei H_c . Aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung bilden sich aber aus den elektronischen Niveaus und den Kernspins einen neuen Gesamtzustande mit gemischtem Charakter und das Softening des elektronischen Modes bleibt unvollstaendig.

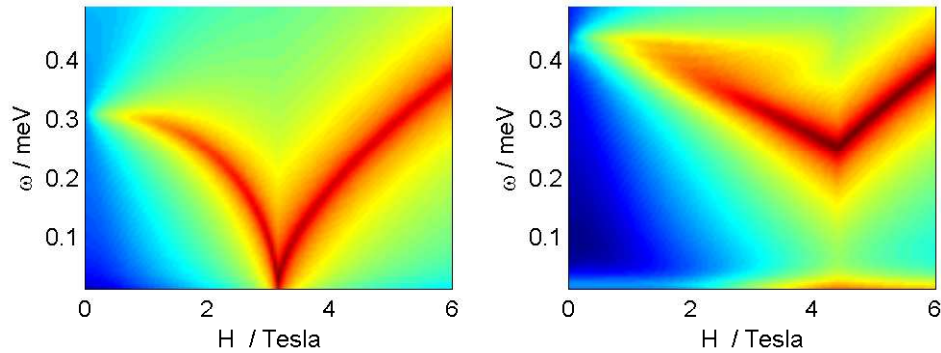


Figure 2.5: Darstellung der Streufunktion $\mathcal{S}(\mathbf{q}, \omega)$ fuer LiHoF_4 als Funktion des transversalen Feldes (logarithmische Farbskala). Die Berechnung erfolgte im Rahmen des RPA Modells, der Parameter ϵ wurde dabei auf 0.01 meV gesetzt. Wird die Hyperfeinwechselwirkung vernachlaessigt (links) ist das "mode softening" am QCP vollstaendig, anderfalls unvollstaendig (rechts). Bei der numerischen Berechnung wurde $\epsilon = 0.01$ meV gesetzt.

LiErF₄

Zur Vorhersage der magnetischen Struktur von LiErF_4 wurde die Grungzusatzandsenergie fuer verschiedene Ordnungsvektoren κ und Spinorientierungen innerhalb der Einheitszelle berechnet. Die Resultate stimmen mit fruerehen aehnlichen Berechnungen ueberein [11, 12]. Von den untersuchten Konfiguration stellte sich diejenige mit $\kappa = \mathbf{0}$ und antiferromagnetischer Ausrichtung der Momente entlang der a -Achse als die guenstigste heraus. Genauer gesagt sind die Momente an den Position $(0, 0, 0)$, $(a/2, 0, 3c/4)$ parallel zueinander und antiparallel zu denjenigen an den Positionen $(0, a/2, c/4)$, $(a/2, a/2, a/2)$. Eine Schematische Darstellung der Struktur ist in Figur 2.6 abgebildet.

Daneben ist aber auch eine aequivalente Konfiguration mit Orientierung der Momente entlang der y -Richtung denkbar und in Realitaet wird sich der Kristall aufteilen in verschiedene Domaenen, oder eine Superposition der beiden Konfigurationen bilden. Bei diesen Betrachtungen wurde einzig die Dipolwechselwirkung beruecksichtigt. Dominiert hingegen die Austauschwechselwirkung erhaelt man je nach Vorzeichen entweder einen Naechsten-Nachbarn Antiferromagneten (AFM) oder einen Ferromagneten (FM) anstelle des "layered" Antiferromagneten (LAFM).

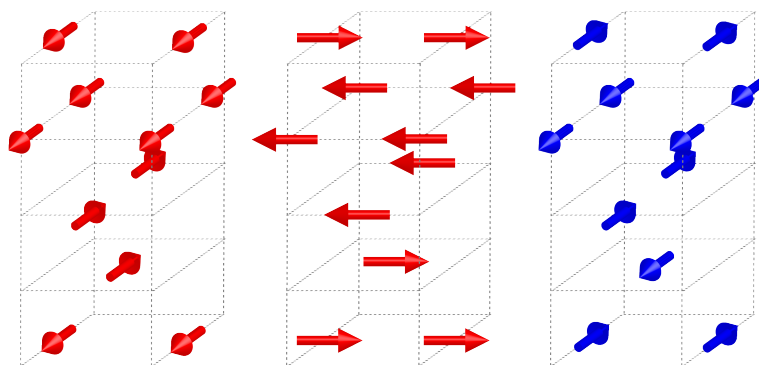


Figure 2.6: Schematische Darstellung der Einheitszellen fuer die zwei aequivalenten Spinkonfigurationen des layered Antiferromagneten LAFM (rot) und den nn. Antiferromagneten AFM (blau).

Das Ergebniss der MF-Berechnung fuer den LAFM in ein Feld entlang y und z sind in Figur 2.7 dargestellt. Die Hyperfeinww. wurde bei dieser Rechnung vernachlaessigt, denn einerseits ist die Koppelungskonstante A um eine Groessenordnung kliener als bei Ho und andererseits besitzt nur das in natuerlichem Er zu 23 % vorkommende Isotop ^{167}Er einen nichtverschwindenden Kernspin. Die RPA Rechnung zeigt sowohl im Falle eines Feldes entlang der c -Achse als auch entlang der a -Achse ein "mode softenig" an der Phasengrenze (Figur 2.8).

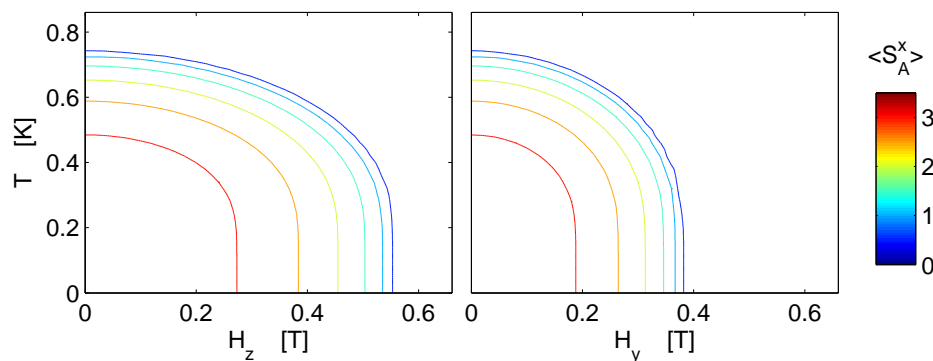


Figure 2.7: MF-Erwartungswerte von S_A^x als Funktion der Temperatur und des Magnetfeldes entlang der c -Achse (links) und entlang der a -Achse (rechts).

Die berechnete Ordnungstemperatur ist um das doppelte zu hoch verglichen mit dem Wert $T_c = 380$ mK aus fruerehen Messung der Suzeptibilitaets [13] und der Sepzifischen Waerme [12]. Im LAFM besitzt jedes Ion gleichviele naechste Nachbarn mit parallel wie antiparalleler Ausrichtung der Momente. Dies hat zur Folge, dass der Effekt der nn. Austauschwechselwirkung im MF-Modell herauskuertzt wird und die Koppelungskonstante, eine der wenigen Unbekannten im Modell, taugt nicht als Justierparameter. Es wurde auch untersucht, ob die nnn. Austauschwechselwirkung verantwortlich sein koennte fuer die reduzierte Ordnungstemperatur. Es stellte sich allerdings heraus,

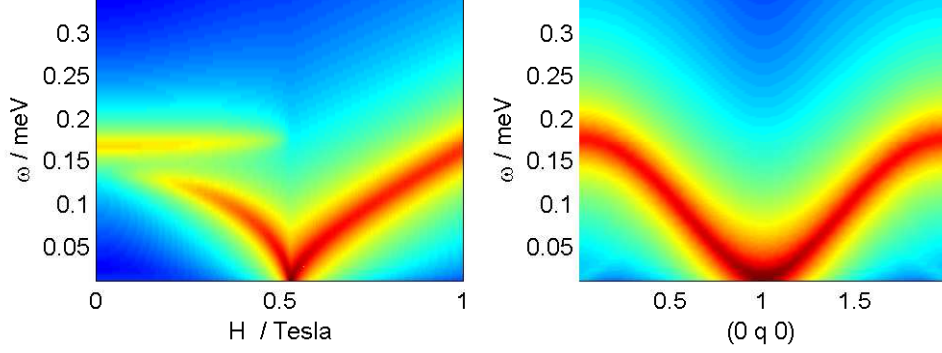


Figure 2.8: Darstellung der Streufunktion $\mathcal{S}(\mathbf{q}, \omega)$ fuer LiErF_4 in im Feld entlang der c -Achse (logarithmische Farbskala). Die Berechnung erfolgte im Rahmen des RPA Modells, der Parameter ϵ wurde dabei auf 0.01 meV gesetzt. Links: Feldabhaengigkeit der Anregung $Q = (010)$, Rechts: Dispersion entlang $(0q0)$ bei $H = H_c$. Bei der numerischen

dass fuer eine signifikante Reduzierung die Koppelungskonstanten der Austauschwechselwirkung in einer Groessenordnung liegen mussten, in welcher der nn. AFM und nicht mehr der LAFM bevorzugt wuerde. Fuer eine quantitative Beschreibung des System scheint das MF-Modell nur bedingt geeignet zu sein. Als eine verbessertes Modell bietet sich eine $1/z$ Entwicklung an, was schon im Falle von LiHoF_4 erfolgreich demonstriert wurde [8].

2.4 Neutronenstreuung

Neutronenstreuung ist eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung der Eigenschaften eines magnetischen Systems, da sie im Gegensatz zu vielen anderen Techniken sehr direkte Informationen über Struktur und Dynamik liefert. Trifft ein monochromatischer kollimierter Neutronenstrahl mit Fluss Ψ_0 auf ein Target, so lautet die Streurrate gemessen im Winkelinkrement $\Delta\Omega$ und im Energieintervall

$$I = \Psi_0 \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \Delta\Omega \Delta E' \quad (2.31)$$

Da die Wechselwirkung zwischen Neutron und target schwach ist, lasst sich die Übergangswahrscheinlichkeit des Systems von einem Zustand λ nach λ' , hervorgerufen durch Streuung eines Neutrons, mit Hilfe von Fermis Goldener Regel berechnen. Einfallende und gestreute Neutronen werden 1. Bornscher Näherung behandelt als ebene Wellen mit Wellenvektor \mathbf{k} bzw. \mathbf{k}' und der Streuvorgang jedes einzelnen Neutrons ist charakterisiert durch Energieügertrag $\hbar\omega = E - E'$ und Streuvektor $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$. Durch Summation über alle Übergänge $\lambda \rightarrow \lambda'$ erhält man unter Berücksichtigung von Impuls und Energierhaltung schliesslich folgenden allgemeinen Ausdruck für den differentiellen Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\lambda\lambda'} p_\lambda \left| \langle \mathbf{k}'\lambda' | \hat{\mathcal{U}} | \mathbf{k}\lambda \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \quad (2.32)$$

$\hat{\mathcal{U}}$ bezeichnet das Wechselwirkungspotential, m die Masse des Neutrons, p_λ die Besetzungswahrscheinlichkeit für den Zustand λ . Im Falle von rein nuklearer Streuung benutzt man als Approximation für Wechselwirkung $\hat{\mathcal{U}}$ zwischen einem Neutron an der Position \mathbf{r} mit den Kernen bei \mathbf{R}_j das sogenannte Fermi Pseudopotential.

$$\hat{\mathcal{U}}(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_j b_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.33)$$

Die Streulängen b_j variern z.T. stark von Isotop zu Isotop und sind abhängig von der relativen Orientierung des Neutronenspins gegenüber dem Kernspin. Durch Integraldarstellung der δ Funktion und Übergang zu Operatoren im Heissenbergbild erhält man aus (2.32) und (2.38) die Masterformel für nukleare Streuung,

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{jj'} b_j b'_j \int \left\langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{R}'_j(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.34)$$

wobei hier mit $\langle \cdot \rangle$ der thermischen Erwartungswert gemeint ist. Besteht keine Korrelation zwischen den Streulängen verschiedener Kernpositionen, lässt sich das Produkt $b_j b'_j$ ausdrücken durch die gemittelten Grössen \bar{b} , \bar{b}^2 und der Streuquerschnitt lässt sich in zwei Terme separieren, in cohärente und incohärente Streuung. Im elastischen Fall trägt der incohärente Anteil nur zum Hintergrund bei und der kohärente lässt sich nach expliziter Ausführung der Fouriertransformation schreiben als

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh, el} = N_0 \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\tau} |F_{\tau}|^2 \delta(\mathbf{Q} - \tau). \quad (2.35)$$

Hierbei bezeichnet v_0 das Volumen der Einheitszelle N_0 deren Anzahl und die Summe in τ läuft über das reziproke Gitter. Die δ -Funktion drückt die Quasiimpulserhaltung aus und der nukleare Strukturfaktor

$$F_{\tau} = \sum_d b_d e^{i\tau d} \quad (2.36)$$

gibt die Ordnung innerhalb der Einheitszelle wieder. Die Lauebedingung $\mathbf{Q} = \tau$ entspricht dem Bragg Gesetz

$$\lambda = 2d \sin \vartheta, \quad d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\boldsymbol{\tau}_{hkl}|}. \quad (2.37)$$

Da das Neutron einen Spin trägt, tritt es auch mit den magnetischen Momenten des Festkörpers in Wechselwirkung und eignet sich deshalb hervorragend als magnetische Sonde. Das Potential lautet

$$\hat{U} = -\boldsymbol{\mu}\mathbf{H} = -\boldsymbol{\mu} \left[\text{rot} \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_e \times \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|^3} \right) - \frac{e}{m_e c} \frac{\mathbf{p}_e \times \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|^3} \right], \quad (2.38)$$

wobei das magnetische Moment des Neurons geben ist durch $\mathbf{m}\mathbf{u} = -\gamma\mu_N\boldsymbol{\sigma}$ mit dem gyromagnetischen Faktor $\gamma = 1.913$. Der erste Term beschreibt die Spin-Spin Wechselwirkung mit den elektronischen Momenten $\boldsymbol{\mu}_e$ und der zweite die Wechselwirkung mit den Bahnmomenten. Letzterer ist schwierig zu behandeln und deshalb wird der Formalismus nur für den Spinterm entwickelt. Die orbitalen Momente lassen sich dann gemäss der Dipolnäherung nach Johnston [14] berücksichtigen, indem man in den resultierenden Formeln die Spinoperatoren S^α durch die Gesamtdrehimpulsoperatoren $\frac{1}{2}g_L J^\alpha$ ersetzt. Ausgehend von (2.32) und (2.38) erhält man die Masterformel für magnetische Streuung

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = (\gamma r_0)^2 \frac{k'}{k} F^2(\mathbf{Q}) e^{-2W(\mathbf{Q})} \sum_{\alpha\beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2} \right) S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.39)$$

wobei r_0 den klassischen Elektronradius und F den magnetischen Formfaktor, die lokalisierte magnetische Spindichte, bezeichnet. Die magnetische Streufunktion

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \sum_{jj'} e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'})} \sum_{\lambda\lambda'} p_\lambda \langle \lambda | S_j^\alpha | \lambda' \rangle \langle \lambda' | S_{j'}^\beta | \lambda \rangle \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \quad (2.40)$$

ist nichts anderes als die Fouriertransformierte der zeitabhängigen Spin-Spin Korrelationsfunktion und lässt sich über das Fluktuations-Dissipationstheorem verknüpfen mit dem Imaginärteil der verallgemeinerten Suszeptibilität. Die magnetisch-elastischen Interferenzterme wurden bei der Herleitung von (2.39) vernachlässigt. Die Fluktuationen in den R_j werden stattdessen durch den Debye-Waller

Faktor $\exp(-2W(\mathbf{Q}))$ mitberücksichtigt. Der Wirkungsquerschnitt für rein elastische magnetische Streuung an einer magnetisch geordneten Struktur lautet in allgemeinsten Form

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{mag,el} = N \left(\frac{1}{2}g\gamma r_0\right)^2 F^2(\mathbf{Q}) \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - q_\alpha q_\beta) \sum_{lrs} \exp(i\mathbf{q}(\mathbf{l} + \mathbf{d}_s - \mathbf{d}_r)) \langle J_{0r}^\alpha \rangle \langle J_{ls}^\beta \rangle, \quad (2.41)$$

wobei die Indizes l die Einheitszellen des Gitters und s bzw. r die Ionen innerhalb der Einheitszelle bezeichnen. In einer statischen Struktur, beschrieben durch einen Wellenvektor $\boldsymbol{\kappa}$, sind die Momente der einzelnen Ionen durch

$$\langle J_{ls}^\alpha \rangle = \frac{1}{2} (\langle J_s^\alpha \rangle e^{i\boldsymbol{\kappa}\mathbf{R}_{ls}} + \langle J_s^\alpha \rangle^* e^{-i\boldsymbol{\kappa}\mathbf{R}_{ls}}) \quad (2.42)$$

miteinander verknüpft. Setzt man diese Beziehung in (2.41) ein und führt die Gittersumme explizit aus, so wird ersichtlich, dass genau dann magnetische Braggstreuung auftritt, wenn $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} \pm \boldsymbol{\kappa}$ erfüllt ist, wobei $\boldsymbol{\tau}$ einen Vektor des reziproken Gitters bezeichnet. Das magnetische Gitter ist aber im allgemeinen verschieden vom Gitter der Kristallstruktur. Falls kein reines Bravaisgitter vorliegt, ist der Wirkungsquerschnitt proportional zum Betragsquadrat des magnetischen Strukturformfaktors

$$F_\alpha(\boldsymbol{\tau}) = |\langle J^\alpha \rangle|^{-1} \sum_{s=1}^n \langle J_s^\alpha \rangle e^{-i\boldsymbol{\tau}\mathbf{d}_s}, \quad (2.43)$$

welcher die Orientierung der Momente innerhalb der Einheitszelle widerspiegelt.

Inelastische Neutronenstreuung kann unter anderem genutzt werden zur Bestimmung von Kristallfeldniveaus. In der Näherung eines Systems bestehend aus N nichtwechselwirkenden Teilchen folgt aus der Formel (2.39) für den Kristallfeldübergang $\Gamma_i \rightarrow \Gamma_j$ der Streuquerschnitt

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = N \left(\frac{1}{2}g\gamma r_0\right)^2 \frac{k'}{k} F^2(\mathbf{Q}) e^{-2W(\mathbf{Q})} p_n |\langle \Gamma_m | J_\perp^\alpha | \Gamma_n \rangle|^2 \delta(E_n - E_m + \hbar\omega), \quad (2.44)$$

wobei p_n die Besetzungswahrscheinlichkeit bezeichnet und J_\perp die Komponente der Gesamtdrehimpuls senkrecht zu \mathbf{Q} .

Chapter 3

Experiment

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden Diffraktionsexperimente an LiErF_4 und LiHoF_4 durchgeführt, einerseits auf E4 am Hahn-Meitner-Institut in Berlin und andererseits auf MORPHEUS und TriCS an der SINQ am Paul-Scherrer-Institut. Die Kristallfelder von LiErF_4 wurden gemessen mit dem Time-of-Flight Spektrometer FOCUS am PSI.

3.1 Die Proben

Für die Messungen an LiErF_4 stand ein kommerziell hergestellter Einkristall von ausgezeichneter Qualität zur Verfügung mit der Abmessung $5 \times 5 \times 50 \text{ mm}^3$. Davon wurde für die Diffraktionsexperimente ein Würfel mit 5 mm Kantenlänge und für die spezifische Wärmemessung zwei Stäbchenförmige Proben abgetrennt. Das eine Stäbchen, verwendet bei der Messung im Feld entlang der kristallographischen a -Achse, besitzt ein Gewicht von 11 mg und die a -Achse liegt entlang der langen Stabachse. Das andere, verwendet bei der Messung im Feld entlang der kristallographischen c -Achse, besitzt ein Gewicht von 20 mg und die lange Achse entspricht der c -Achse. Für die Experimente auf FOCUS wurde das größte Stück des ursprünglichen Kristalls, mit der Abmessung $5 \times 5 \times 45 \text{ mm}^3$, verwendet. Der LiHoF_4 Einkristall wurde hergestellt von K. Krämer am Institut für Chemie und Biochemie der Universität Bern. Die Form dieser Probe ist annähernd zylindrisch, der Durchmesser beträgt 8 mm die Länge 15 mm. Einige Proben und Probenhalter sind in Fig 3.1 abgebildet. Die Probenhalter wurden jeweils aus Kupfer gefertigt, um einen guten thermischen Kontakt bei Subkelvin-Temperaturen zu gewährleisten. Die Orientierung der Proben erfolgte jeweils mit Hilfe des Laue X-Ray Diffraktometers am PSI.

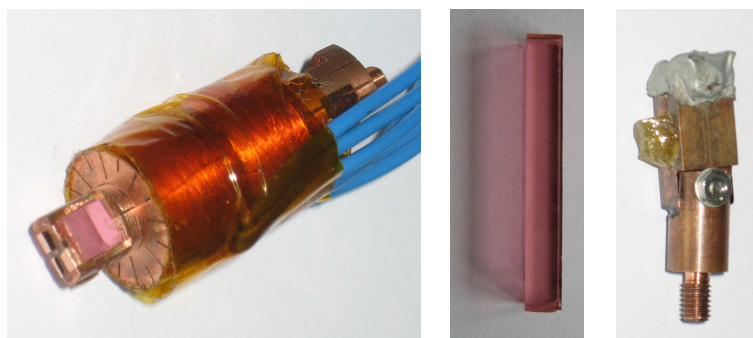
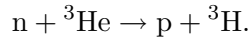


Figure 3.1: Links: LiErF_4 Kristall mit Probenhalter montiert auf einem Suszeptometer. Mitte: LiErF_4 Kristall $5 \times 5 \times 45 \text{ mm}^3$. Rechts: ${}^7\text{LiHoF}_4$ mit Probenhalter.

3.2 E4

Das Instrument E4 ist ein 2-Achsen Diffraktometer für thermische Neutronen und befindet sich am HMI in Berlin. Der Aufbau des Instruments ist in Figure 3.2 dargestellt. Nach dem Monochromator, pyrolitischer Graphit (002), weisen die Neutronen eine Wellenlänge von $\lambda = 2.44 \text{ \AA}$ auf und der Fluss an der Position der Probe beträgt ca. $2.6 \cdot 10^6 \text{ n/cm}^2\text{s}$. Der Detektor besteht aus einer einzigen ${}^3\text{He}$ Zelle wobei die Detektion auf der Erzeugung geladener Teilchen gemäss folgender nuklearen Reaktion beruht:



Das Proton wird in einem elektrischen Feld beschleunigt und erzeugt durch Kollision mit anderen Teilchen eine Kaskade von Sekundarelektronen. Da auf diese Weise der Strompuls in der Zelle um einige Größenordnungen verstärkt wird, lassen sich somit im Idealfall sogar einzelne Neutronen detektieren. Die Steuerung des Instruments E4 und die Datenaquisition erfolgen mit Hilfe des Programms CARESS. Darin ist auch der Zugriff auf die Magnetfeld und Temperatur implementiert. Durch verschieben des Detektors in der horizontalen Ebene sind Streuwinkel 2θ in Bereich von 0° bis 120° zugänglich. Bei der Drehkristallmethode, der hier verwendeten Methode zur Messung von Braggreflexen, wird die Position des Detektors und damit der Streuwinkel fixiert und der Kristall um die Achse senkrecht zur Streuebene gedreht. Die Braggbedingung wird dann nur für einen bestimmten Winkel ω exakt erfüllt sein. Aus der so gemessenen Zählrate in Abhängigkeit des Drehwinkels wird nun die integrierte Intensität der Braggreflexe berechnet. Dabei muss mit dem sogenannte Lorentzfaktor $L = \sin(\theta)$ korrigiert werden, welcher berücksichtigt, dass je nach Betrag des Streuvektors bei gegebenem Drehwinkel ein unterschiedlich langer Bogen überstreichen wird.

Die Probenumgebung bei der Messungen an LiErF_4 umfasste den Vertikalfeld split-coil Kryomagnet VM-2 in Kombination mit dem "Dilution fridge" DS-2. Dabei waren Temperaturen bis runter zu 60 mK verfügbar. Im Falle von LiHoF_4 sollte eigentlich ein ${}^3\text{He}$ -Kryostat verwendet werden, das System konnte aber bei keiner Temperatur stabilisiert werden. Der Kryostat musste deshalb mit Austauschgas betrieben werden, und folglich konnte die Messung nur im beschränkten Temperaturbereich zwischen 1.33 K und 1.6 K erfolgen.

In einer ersten Phase des Experiments wurde die LiErF_4 Probe so montiert, dass die c-Achse senkrecht zur Streuebene und parrallel zur Feldrichtung orientiert ist. Die Genauigkeit der Orientierung lag innerhalb von 1.5 Grad. In einer zweiten Phase wurde die Probe so montiert, dass die c-Achse in der Streuebene und die b-Achse parrallel zur Feldrichtung liegt. Es stellte sich heraus, dass die c-Achse innerhalb von 0.5 Grad senkrecht zum Feld orientiert war, und dass die b-Achse einen Winkel von ca. 2.5 Grad mit horizontalen Ebene bildete. Bei der dritten Messung, der Messung an LiHoF_4 , wurde die Probe gleich orientiert wie in zweiten Konfiguration bei LiErF_4 , d.h. mit der c-Achse in der Streuebene. Die Ungenauigkeiten in der Orientierung der Kristalle können ausgeglichen werden, indem der Magnet samt Probe um wenige Grad gegenüber der Vertikalen gekippt wird. Dadurch wird gewährleistet, dass die Streuvektoren genau in der horizontalen Ebene liegen. Die Kippungswinkel wurden für möglichst viele Reflexe experimentell bestimmt, die Winkel für die restlichen Reflexe durch Interpolation.

3.3 MORPHEUS

Das Instrument MORPHEUS am PSI ist wie E4 ein 2-Achsendiffraktometer, allerdings für kalte Neutronen. Dies hat zur Folge, dass nur gerade die niedrigsten Braggpeaks (200), (100), (110) und äquivalente im zugängliche Q-Bereich liegen. Die Wellenlänge wurde auf $\lambda = 4.1 \text{ \AA}$ gesetzt. Zwischen Monochromator und Probe wurde ein Be-Filter montiert, wodurch Neutronen mit $\lambda < 4 \text{ \AA}$ unterdrückt werden. Wird der Filter herausgenommen, sind auch Neutronen der halben Wellenlänge $\lambda = 2.05 \text{ \AA}$ verfügbar. Einerseits wird der zugängliche Q-Bereich damit verdoppelt, andererseits aber enthalten

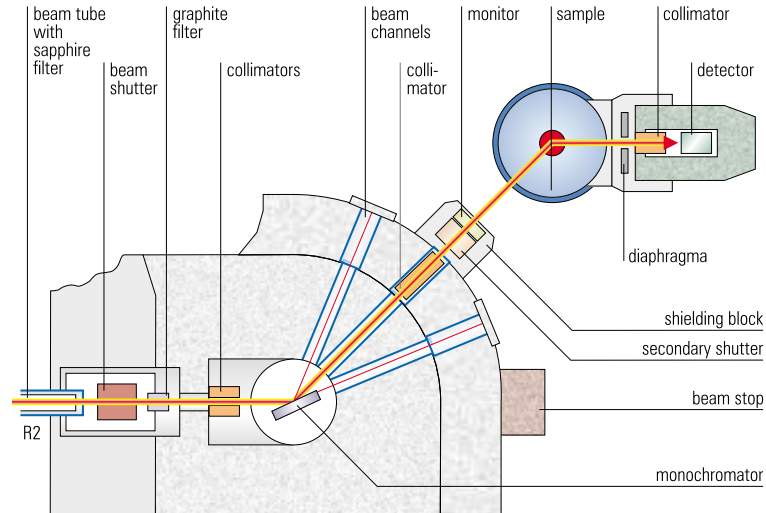


Figure 3.2: Schematische Darstellung des 2-Achsendiffraktometer E4 am HMI Berlin

einige Reflexe dann Beimischung der höheren Harmonischen. Die Probenumgebung umfasste den Vertikalmagneten MA09 und den "Dilution Refrigerator" DIL1. Das Magnetfeld war limitiert auf 3.5 T. Die Probe wurde so montiert, dass die c -Achse senkrecht zur Streuebene liegt, respektive parallel zum Magnetfeld. Die Messungen umfassten die Untersuchung der Feldabhängigkeiten des (200) und (100) Reflexes, die Suche nach Inkommensurablen Reflexen und die Suche nach kritischer Streuung. In letzterem Fall wurden folgende Kollimatoren montiert: 20' vor der Probe, 15' zwischen Probe und Detektor.

3.4 TriCS

Das Instrument TriCS am PSI ist eine Einkristall-Diffraktometer mit thermischen Neutronen. Zur Verfügung stehen entweder ein 16 cm x 16 cm Flachendetektor oder eine Einzeldetektor. Als Wellenlänge wurde $\lambda = 1.18 \text{ \AA}$ gewählt. Die Probe wurde so montiert, dass die ac -Kristallebene in der Streuebene liegt. Anders als bei E4 und Morpheus wurde nicht ein Vertikalfeldmagnet verwendet sondern ein Horizontalfeldmagnet (MA02 mit DIL1). Dies ermöglichte auch die Messung bei Streuvektoren mit einer Komponente entlang des Magnetfeldes. Ein Wechsel von der Konfiguration mit Magnetfeld entlang der kristallographischen a -Achse zur Konfiguration mit Feld entlang der c -Achse erfolgte durch drehen des "dilution sticks" um 90° . Die Genauigkeit der Orientierung des Magnetfeldes liegt schätzungsweise innerhalb von 2° . Das Experiment umfasste einerseits die Suche nach inkommensurablen Reflexen bei 100 mK, $H_x = 5 \text{ kOe}$ mit Hilfe des Flächendetektors und andererseits Messung der integrierten Intensitäten möglichst vieler experimentell zugänglicher Braggreflexe. Letzteres erfolgte bei 100 mK und 500 mK für $H = 0 \text{ kOe}$, sowie im Feld bei 100 mK, $H_x = 5 \text{ kOe}$ und bei 80 mK $H_z = 8 \text{ kOe}$.

3.5 FOCUS

FOCUS am PSI ist eine time-of-flight Spektrometer in direkter Geometrie für kalte Neutronen. Der Schematische Aufbau ist in Figur 3.3 dargestellt. Die Messung wurde durchgeführt mit der Monochromatoreinstellung PG(004) und Energie $E_i = 12 \text{ meV}$ im einfallenden Strahl. Daraus resultiert eine berechnete, instrumentelle Auflösung von 0.44 meV nahezu konstant über den Messbereich von 0-8 meV Energieübertrag. Der Kristall wurde in einem Aluminiumcontainer montiert und so ausgerichtet, dass \mathbf{k}_i und die kristallographische a -Achse einen Winkel von 55° bilden. Auf diese Weise wird gewährleistet, dass die Hauptkomponente von $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ bei positivem Energieübertrag entlang

der c^* -Achse liegt für die Mehrzahl der Detektoren in der mittleren Reihe. Insgesamt wurde eine Messung bei 2 K und 20 K und eine Hintergrundmessung mit leerem Al-Container durchgeführt. Die Flugzeit zu Energiekonversion der Daten wurde mit dem Programm Dave durchgeführt, die Auswertung erfolgte mit MSLICE/MATLAB.

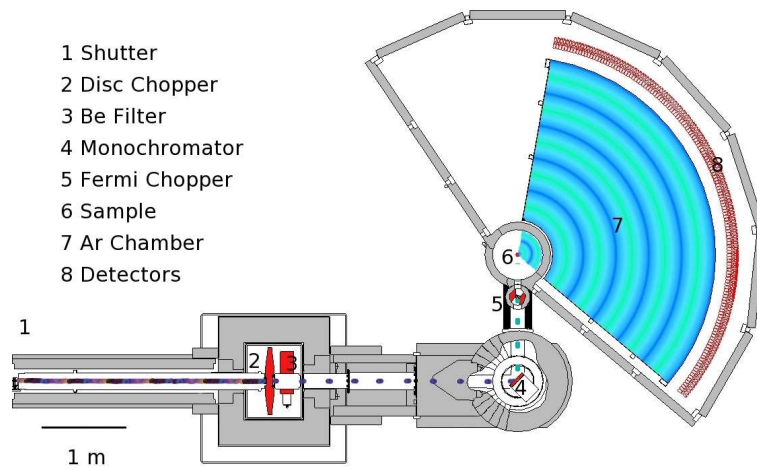


Figure 3.3: Schematische Darstellung des time-of-flight Spektrometers FOCUS am PSI

Chapter 4

Messungen und Auswertung

4.1 Phasendiagramm von LiErF_4

Die Temperatur-Feld-Phasendiagramme von LiErF_4 wurden bestimmt fuer magnetische Felder entlang der kristallographischen c -Achse einerseits und entlang der a -Achse andererseits, indem die Integrierte Intensitaet von magnetischen Braggpeaks als Funktion des Feldes bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde. Die Rohdaten sind bei der Drehkristallmethode gegeben durch sogenannte ω -Scans der jeweiligen Braggpeaks, ein Beispiel ist Figur 4.1 dargestellt.

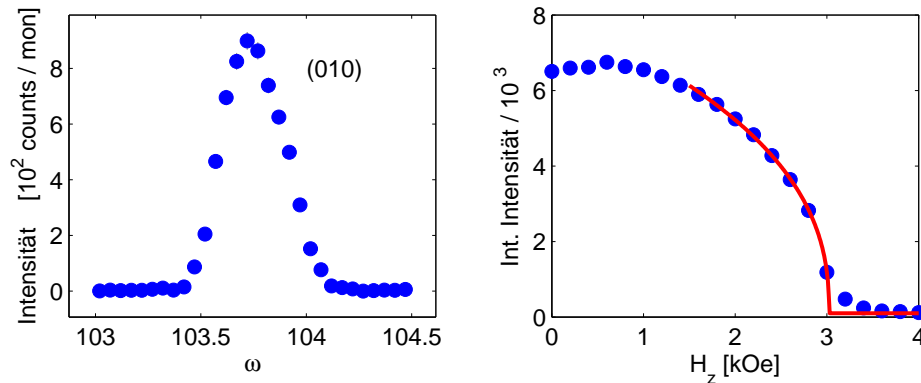


Figure 4.1: a) ω -Scan des (010) Braggreflexes gemessen auf E4 bei $T = 60$ mK. b) Integrierte Intensitaet des (010) Reflexes in Abhaengigkeit eines Feldes entlang der c -Achse, gemessen auf E4 bei $T = 290$ mK. Das kritische Feld $H_c(T)$ wird bestimmt anhand einer Naeherungskurve in Form eines Potenzgesetzes (rot).

Da die starken magnetischen und nuklearen Reflexe bei Millerindizes mit $h + k + l = 2n + 1$ bzw. $h + k + l = 2n$ erscheinen, bestaetigt sich die Vermutung das die geordnete Phase von LiErF_4 antiferromagnetischer Natur sein muss (vgl. 4.2). In Figur 4.2a ist die integrierte Intensitaet des (010) Reflexes in Abhaengigkeit eines Feldes entlang der c -Achse in Form einer farbkodierten Abbildung dargestellt.

Unterhalb von 250 mK ist ausgehend vom Nullfeld ein leichter Anstieg und ein Maximum im Bereich von 0.8 kOe erkennbar. Aus den Feldscans laesst sich die Phasengrenze $H_c(T)$ bestimmen (Figur 4.2b), indem man die Messpunkte in der Umgebung des Phasenuebergangs mit einem Potenzgesetz anaehert. Durch Extrapolation zum Nulltemperatur erhaelt man schliesslich fuer den Quantenphasenuebergang ein kritisches Feld von $H_c = (4.0 \pm 0.2)$ kOe. Zur Bestimmung des kritischen Exponenten δ , wurde die Feldabhaengigkeit von (100) erneut gemessen mit reduzierter Schrittweite in der Nahe der Phasengrenze (Figur 4.3a). Der kritische Exponent betragt $\delta = 0.5 \pm 0.1$

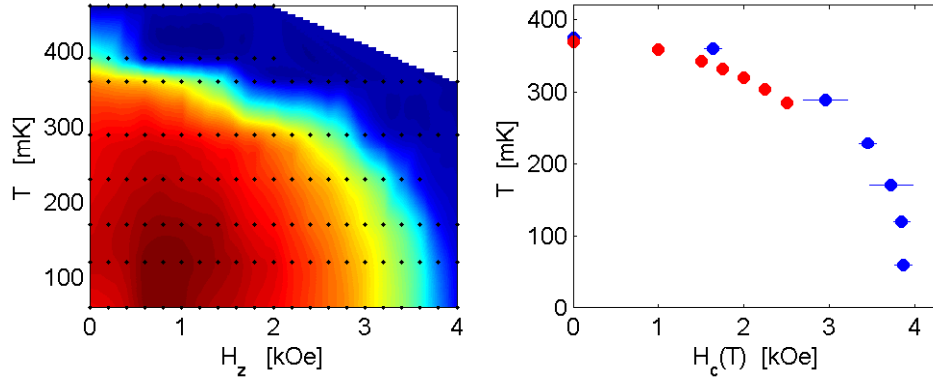


Figure 4.2: a) Änderung der Integrierten Intensitäten des (010) Bragg-Reflexes unter Einfluss eines Magnetfeldes entlang der c -Achse und in Abhängigkeit der Temperatur b): Temperatur-Feld-Phasendiagramm von LiErF_4 im Feld entlang der c -Achse. Blau: Diffraction (E4), rot: spezifische Wärmekapazitätsmessung.

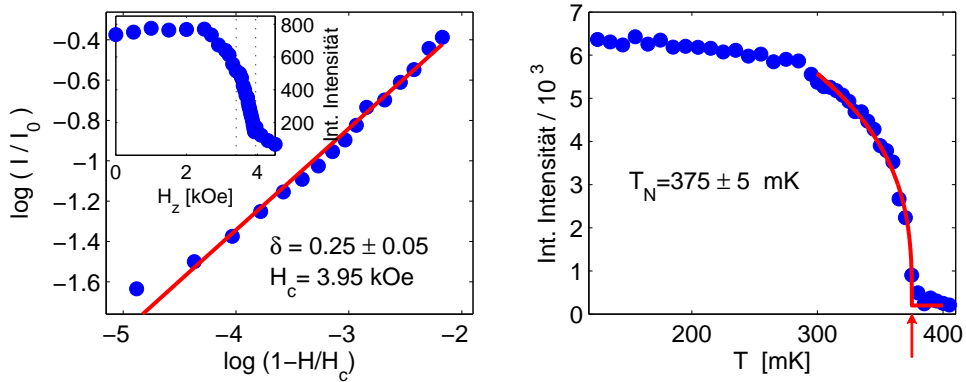


Figure 4.3: a) Integrierte Intensität von (100) in Abhängigkeit von H_z in logarithmischer Darstellung. Die Messung erfolgte bei $T=70$ mK auf MORPHEUS mit Kollimatoren 20' und 15'. b) Integrierte Intensität von (003) als Funktion der Temperatur bei $H=0$ kOe

Zur Bestimmung der kritischen Temperatur T_N des thermischen Phasenübergangs im Nullfeld wurde die integrierte Intensität des (003) Bragg-Reflexes in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen (Figur ??). Beim Phasenübergang ist eine starke Verbreiterung der Reflexe zu beobachten, was auf kritische Streuung schließen lässt. Deshalb geht auch die Intensität oberhalb von T_N nur allmählich zu Null. Der hier gemessene Wert beträgt $T_N = (375 \pm 5)$ mK und stimmt mit dem Wert aus der spezifischer Wärmemessung $T_N = (370 \pm 5)$ mK sehr gut überein. Die Meanfeldberechnung überschätzt sowohl H_c als auch T_N um rund einen Faktor zwei.

Im Falle eines Feldes entlang der b -Achse verhalten sich einige antiferromagnetische Reflexe anders als die übrigen. Zum Vergleich sind in Figur 4.4 ist die Feldabhängigkeit von (100) bzw. (003), gemessen bei $T = 70$ mK, dargestellt. Der rasche Abfall von (100) wird als Änderung in der Domänenstruktur des Kristalls interpretiert (siehe Abschnitt 4.2).

Der eigentliche Phasenübergang liegt vermutlich dort, wo eine abrupte Änderung im Verlauf der Intensität von (003) erkennbar ist. In Figur 4.5 sind die in Abhängigkeit der integrierten Intensitäten der beiden Reflexe als Funktion von Feld und Temperatur in Form einer farbkodierten Abbildung dargestellt.

In Falle des Feldes entlang der c -Achse wurde versucht die kritische Streuung am QCP zu messen,

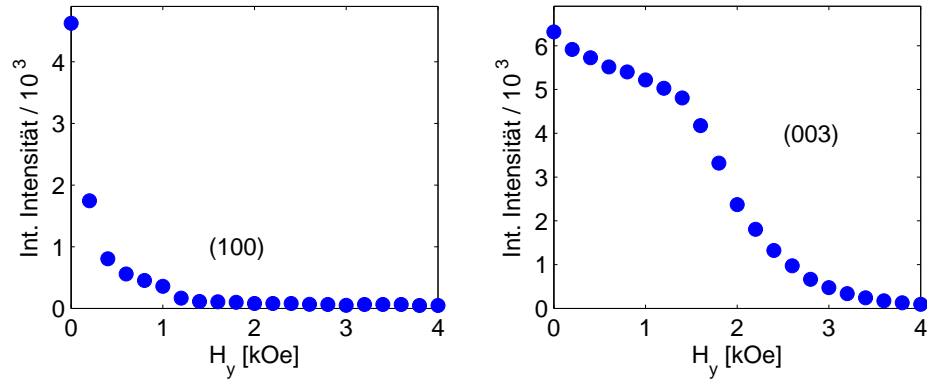


Figure 4.4: Integrierte Intesitaet in Abhaengigkeit eines Magnetfeldes entlang der b-Achse, gemessen bei $T=70$ mK. Links: (100), Rechts: (003).

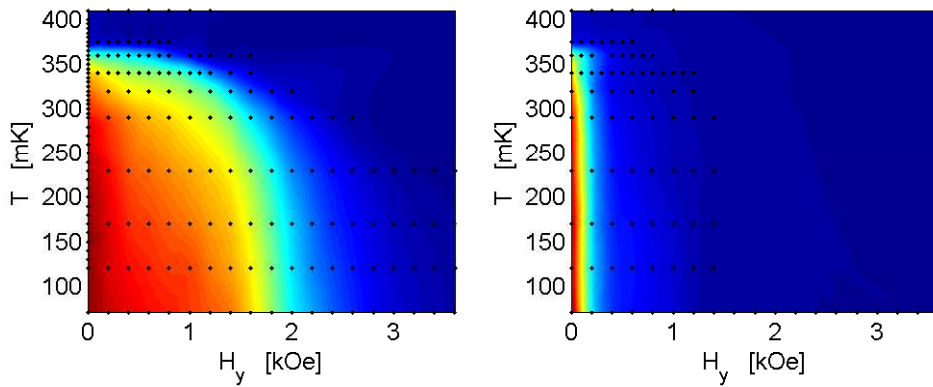


Figure 4.5: Farbkodierte Darstellung der integrierten Intesitaeten von (003) und (100) unter Einfluss eines Magnetfeldes entlang der b-Achse in Abhangigkeit der Temperatur. Links: (003), Rechts: (100)

beim Reflex (100) konnte aber keine Verbreiterung beobachtet werden. Am thermischen Phasenubergang hingegen zeigte sich eine schwache Verbreiterung bei (100), aber es konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob es sich hier tatsaechlich um kritische Streuung handelt. Fuer die Klaerung dieser Fragen und die Bestimmung der kritischen Exponenten bedarf es weiterer Experimente.

4.2 Magnetische Struktur von LiErF_4

Sowohl in der geordneten Phase als auch in der Hochfeldphase wurden nur Reflexe mit ganzzahligen Millerindizes gefunden. Daraus wird gefolgert, dass es sich in LiErF_4 kommensurable Strukturen zum Ordnungsvektor $\kappa = \mathbf{0}$ ausbilden. Die Symmetriebetrachtung im Falle der Raumgruppe $I4_1/a$ liefert fuer diesen Ordnungsvektor 12 moegliche Spinkonfigurationen. In der geordneten Phase wurde fuer eine Kombination von zweien dieser 12 eine Uebereinstimmung mit den gemessenen integrierten Intensitaeten gefunden. Die Ausrichtung der Momente an den Positionen $(0, 0, 0)$, $(0, a/2, c/4)$, $(a/2, a/2, a/2)$, $(a/2, 0, 3c/4)$ lautet fuer Konfiguration I und II wie folgt:

$$\begin{aligned} I: & \quad mx \quad -mx \quad -mx \quad mx \\ II: & \quad my \quad my \quad -my \quad -my, \end{aligned}$$

was im uebrigen auch der vorausberechneten LAFM Struktur aus entspricht. Insbesondere kann aufgrund der Messung ein nn. Antiferromagnet ausgeschlossen werden, da fuer den letzteren die Reflexe (100) und (010) verboten sein muessten. Anhand der Daten wird ein Modell mit Domaenen favorisiert, welches Konfiguration I und II zu gleichen Teilen beruecksichtigt. Mittels Neutronenstreuung kann aber eine solche Stuktur nicht von einer Struktur bestehend aus einer Domaene, in welcher die Anordnung der Momente einer Superposition von I und II entspricht, unterschieden werden. Fuer die Richtigkeit des Modells mit zwei verschiedenen Domaenen spricht die unterschiedliche Feldabhaengigkeit des (100) und (003) Reflexes (vgl. Figur 4.4). Das rasche Abfallen von (100) kann interpretiert werden als eine Verlagerung in der Gewichtung der Domaenen, wobei die Domaene II verschwindet, da eine antiferromagnetische Ausrichtung der Momente entlang des Feld weniger guenstig ist als senkrecht dazu. Ein χ^2 -Fit mit dem vorgeschlagenen Modell, kann zwar die gemessenen Daten qualitativ wiedergeben, aber die quantitativen Abweichungen sind nicht ganz unerheblich. Ein χ^2 -Fit, in welchem alle Freiheitsgrade unabhaengig variieren koennen, wurde zur Ueberpruefung des Modells durchgefuehrt, brachte aber keine Verbesserung. Dass es sich hier um ein systematisches Problem handelt und nicht um ein falsches Modell, wird deutlich wenn beruecksichtigt, dass die integrierten Intensitaeten einiger aequivalenten Peaks bis zu 1/3 variieren. Die Ursache dafuer ist vermutlich das eine hohe Extinction, denn die Qualitaet des verwendeten LiErF_4 ist von optischer Guete. Im weiteren spielt sicher auch die hohe Absorbtion eine Rolle. Die gemessene Transmission betraegt nur rund 4% bei $\lambda = 2 \text{ \AA}$. Das Problem ist nun das die Absorbtion von Peak zu Peak verschieden stark sit, da sich die effektive Weglaenge aendert. Bei einer solch hohen Absorbtion stellt sich auch die Frage nach der geeigneten Probengroesse, denn mit zunehmendem Volumen des Kristalls nimmt sowohl die Anzahl gestreuter Neutronen als auch die Absorbtion zu. Eine einfache Abschaetzung hat gezeigt, dass die Abmessung der verwendeten Probe zufaelligerweise gerade dem Optimum entspricht, falls die Intensitaet maximiert werden soll. Im Interesse einer besseren Datenqualitaet hatte sich wohl aber eine kleinere Probe empfohlen.

Im Feld $H > H_c$ wird eine ferromagnetische Ausrichtung der Momente erwartet. Die antiferromagnetischen Braggreflexe verschwinden zwar, aber fuer die Mehrzahl der ferromagnetischen Reflexe wurde die gleiche oder sogar eine leicht niedrigere Intensitaet gemessen im Vergleich zur paramagnetischen Phase. Nur bei einige wenigen wie bspw. (103) konnte ein Anstieg beobachtet werden (Figur 4.6).

Die Vermutung, dass sich anstelle des Ferromagneten eine inkommensurable Struktur ausbildet, konnte experimentell nicht bestaetigt werden. Eine moegliche Erklaerung fuer das Fehlen von magnetischer Intensitaet bei den nuklearen Reflexen ist eine Aenderung in der Extinction beim Anlegen eines Magnetfeldes. Zur Korrektur der Extinction wurde in Anlehnung an [15] das einfache Modell

$$y = \frac{1}{\sqrt{1 + 2\alpha^2 x + \frac{A\alpha^2 x^2}{1+B\alpha x}}} \quad (4.1)$$

betrachtet, wobei y der multiplikative Korrekturfaktor fuer die berechnete integrierte Intensitaet und x der Wirkungsquerschnitt bezeichnet. Die Parameter A und B wurden gemeess [15] fixiert

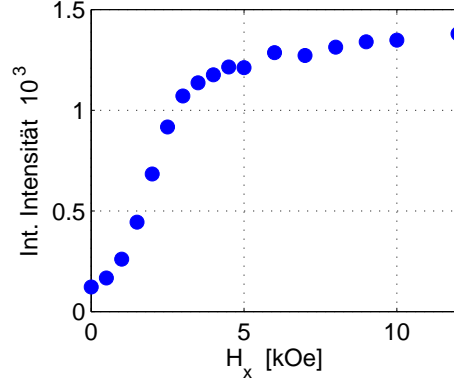


Figure 4.6: Integrierte Intensität von (103) als Funktion eines Magnetfeldes entlang der a-Achse, gemessen auf TriCS, PSI

zu $A = 0.5$ und $B = 0.2$. Der Parameter α legt den Grad der Extinction fest und dient bei der Auswertung als zusätzlicher Fitparameter. Unter Berücksichtigung der Extinctionkorrekturen stimmen die Daten überein mit der vorgeschlagenen ferromagnetischen Ausrichtung der Momente. Das scheinbare Fehlen von magnetischer Intensität bei einigen nuklearen Braggpeaks könnte aber darauf zurückzuführen sein, dass mit dem Anlegen eines Feld nicht nur eine Änderung in der magnetischen Konfiguration einhergeht sondern auch eine in der Struktur. Insbesondere wäre eine Verschiebung in den Fluorpositionen denkbar. Die Qualität und der Umfang der Daten lässt aber eine Strukturbestimmung unter Einbeziehung von Variationen in den Gitterposition nicht zu.

4.3 Spezifische Wärmemessung an LiErF_4

Die hier diskutierte spezifische Wärmemessung wurde durchgeführt von Dr. Klaus Kiefer am HMI in Berlin. Für nähere Angaben über die Apparatur siehe [16]. Aus der Literatur sind bisher für LiErF_4 nur Messungen ohne Magnetfeld bekannt [12]. Am HMI wurde c_p für Felder entlang der 'c'-Achse und entlang der 'a'-Achse gemessen (4.7). Das aus den Daten ermittelte kritische Feld $H_c(T)$ ist in Figur 4.8a) dargestellt. Die kritische Temperatur im Nullfeld beträgt $T_N = (375 \pm 5)$ mK.

Die typische Energieskala der Hyperfeinwechselwirkung in Er beträgt 60 mK, so dass die Ausläufer der Schottky Verteilung der nuklearen spezifischen Wärme oberhalb von 270 mK vernachlässigbar klein werden. Die spezifische Wärme oberhalb von T_c umfasst zum einen den asymptotischen T^{-2} Beitrag, welcher aus der Hyperfein-Wechselwirkung und magnetischer Ordnung resultiert, und zum anderen den Phononenbeitrag.

$$\frac{c}{R} = aT^{-2} + bT^3 \quad (4.2)$$

Die Parameter a und b lassen sich graphisch leicht bestimmen, indem man cT^2/R als Funktion von T^5 aufträgt (Figure 4.8b). Angenommen der Phononenbeitrag gehorche bei tiefen Temperaturen der Formel von Debye, berechnet man aus dem experimentell ermittelten a eine Debyetemperatur von $\theta = (111 \pm 1)$ K. Weiter wird ersichtlich, dass im Bereich des magnetischen Phasenübergangs der Phononenbeitrag zur spezifischen Wärme irrelevant ist. Aus dem Parameter b lassen sich Rückschlüsse auf die Kopplungskonstanten im Hamiltonoperator ziehen. Die Hochtemperaturentwicklung der spezifischen Wärme für ein System mit Dipolwechselwirkung lautet näherungsweise

$$\frac{cT^2}{R} = \frac{2}{9}S^2(S+1)^2 \sum_{j \alpha\beta} \frac{1}{4} \left(g^\alpha g^\beta \mu_B^2 D_{ij}^{\alpha\beta} + J_{ij}^{\alpha\beta} \right)^2, \quad (4.3)$$

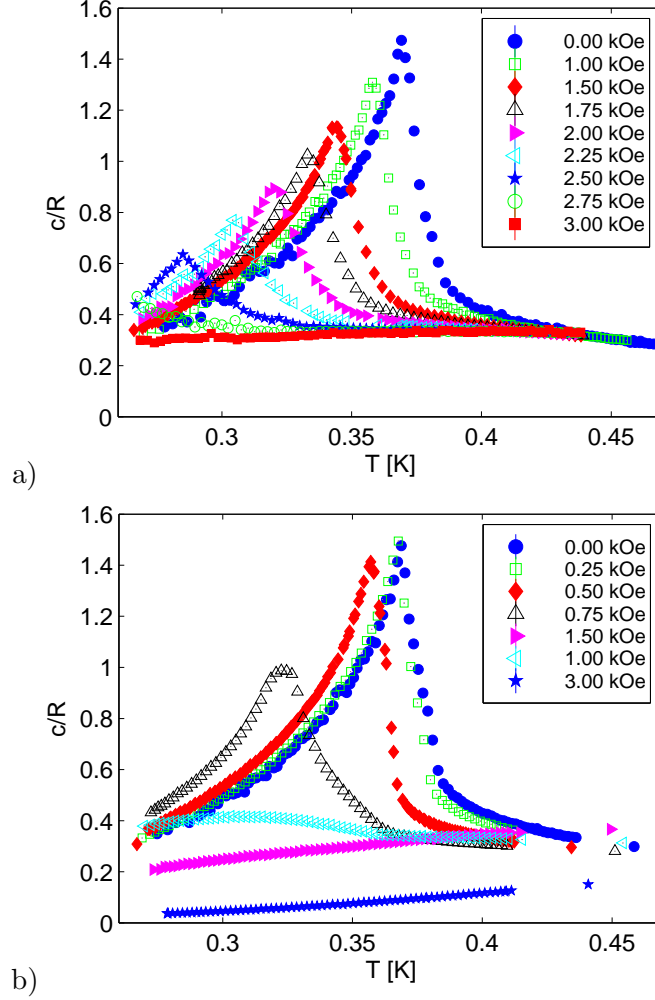


Figure 4.7: Gemessene spezifische Wärme c_p von $LiErF_4$ in Abhängigkeit der Temperatur und angelegtem Feld. a) Feld entlang 'c'-Achse; b) Feld entlang 'a'-Achse.

wobei D_{ij} den Dipoltensor bezeichnet und $J_{ij}^{\alpha\beta}$ die Austauschwechselwirkung. Die Kristallfeldanisotropie wird in diesem effektiven, klassischen Modell über die Faktoren g^α berücksichtigt. S ist gleich $1/2$, da der Grundzustand in $LiErF_4$ ein Doublet ist. Aus früheren EPR und Suszeptibilitätsmessungen sowie theoretischen Berechnungen sind folgende Werte für die g-Faktoren bekannt: $g^x = g^y \equiv g_\perp = 8.4$ und $g^x = g^y \equiv g_\parallel = 3.5$ [12]. Berücksichtigt man in (4.3) nur die Dipolwechselwirkung, ergibt die Rechnung $cT^2/R = 0.32 \text{ K}^2$. Der experimentell gefundene Wert $b = (0.14/\pm 0.01) \text{ K}^2$ ist um die Hälfte kleiner, stimmt aber mit dem $cT^2/R = 0.15 \text{ K}^2$ aus einer früheren Messungen [12] gut überein. Daraus lässt sich schliessen, dass die neben der Dipolwechselwirkung auch eine Austauschwechselwirkung vorhanden sein muss. Eine quantitative Aussage über Koppelungskonstanten wäre nicht sinnvoll, da die Berechnung zu sehr von der Wahl der g-Faktoren abhängt. Wohl aber lässt sich daraus schliessen, dass die Vorzeichen der Austauschwechselwirkung entgegengesetzt derjenigen der Dipolwechselwirkung sein müssen. Die Austauschwechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn ist folglich ferromagnetisch und zwischen nächst nächsten Nachbarn antiferromagnetisch.

Zum Vergleich wurde auch die spezifische Wärme im Rahmen des in Abschnitt 2.3 vorgestellten Meanfield-Modells berechnet (Figur 4.9). Obwohl dieses Modell den Phasendiagramm um einen Faktor zwei falsch wiedergibt und eine MF-Berechnung der spezifischen Wärme in der Nähe des Phasenübergangs generell problematisch ist, wird zumindest qualitativ die Abhängigkeit von Temperatur und Feld richtig beschrieben.

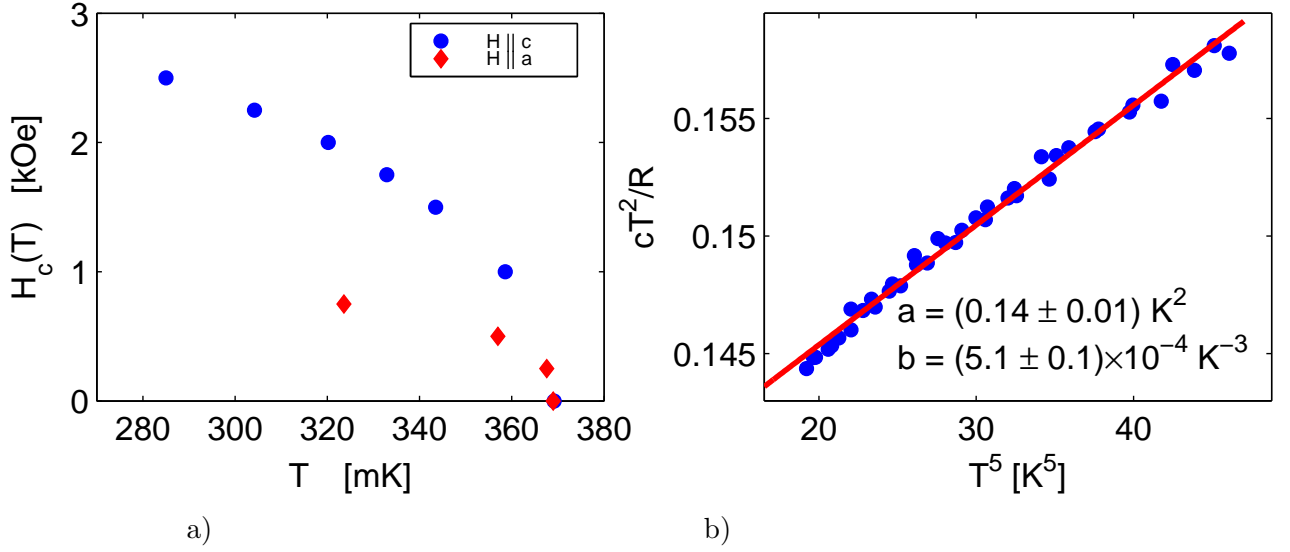


Figure 4.8: a) Phasendiagramm ermittelt aus den c_p Daten für $LiErF_4$ in einem äusseren Feld entlang der 'c'-Achse (blau) bzw. entlang 'a'-Achse (rot). b) Daten oberhalb 1.8 K für $H = 0$ T in der Darstellung cT^2/R als Funktion von T^5 . Rote Linie: Lineare Näherung $c/R = aT^{-2} + bT^3$.

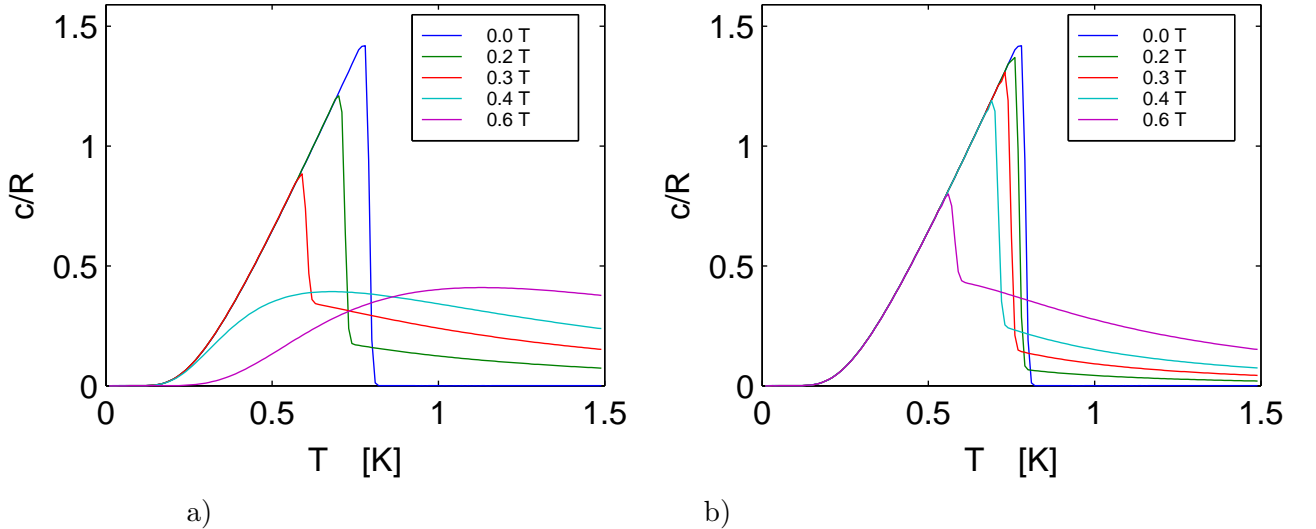


Figure 4.9: Berechnung der Spezifische Wärme von $LiErF_4$ in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld im Rahmen eines Meanfield Modells. a) Feld entlang 'a'-Achse; b) Feld entlang 'c'-Achse.

4.4 T_c von 7LiHoF_4

Obwohl das Phasendiagramm in $LiHoF_4$ bereits ausgiebig untersucht wurde [2, 17], bleiben dennoch einige Fragen offen. In theoretischen Betrachtungen wird T_c überschätzt und in Realität ist der Anstieg von $H_c(T)$ stärker als erwartet. Es wurde von J. Jensen vermutet, dass die zufällige Verteilung von 6Li und 7Li einen entsprechenden Einfluss auf das Phasendiagramm ausüben könnte. Das Experiment ergab aber für 7LiHoF_4 innerhalb der Messgenauigkeit die gleiche kritische Temperatur von $T_c =$

(1.53 ± 0.02) K wie im Falle von nicht isotopenreinem Lithium. Die beiden unabhängigen Messungen der Reflexe (200) und (101) stimmen diesbezüglich überein (vgl. Figur 4.10).

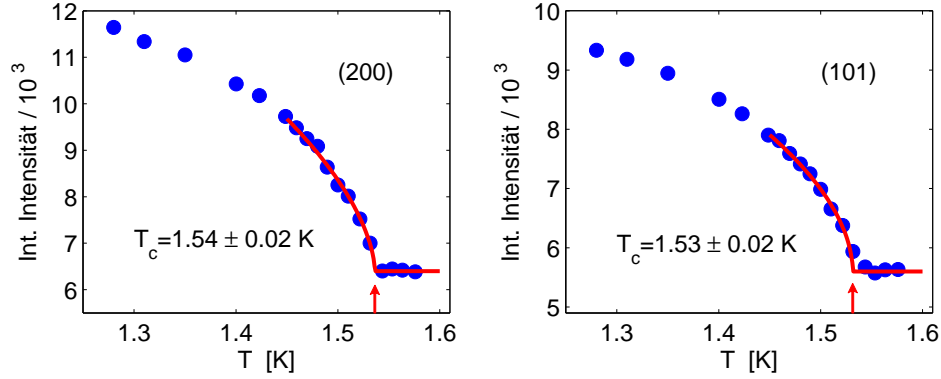


Figure 4.10: Integrierte Intensitäten der Braggreflexe (200) und (101) als Funktion der Temperatur gemessen an E4, HMI

4.5 Kristallfeldparameter von LiErF_4

Da der Gesamtdrehimpuls $J=15/2$ von Erbium halbzahlige ist, bewirkt das Kristallfeld eine Aufspaltung in acht entartete Kramers Doublets. Aufgrund der S_4 Punktsymmetrie lassen sich die Eigenfunktionen den vier invarianten Unterräumen

$$E_1^\pm = \left\{ \left| \pm \frac{15}{2} \right\rangle, \left| \pm \frac{7}{2} \right\rangle, \left| \mp \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \mp \frac{9}{2} \right\rangle \right\}$$

$$E_2^\pm = \left\{ \left| \pm \frac{13}{2} \right\rangle, \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle, \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle, \left| \mp \frac{11}{2} \right\rangle \right\}$$

zuordnen, wobei die Zeitumkehrtransformation jeweils ein Eigenzustand aus E_i^+ einem Eigenzustand aus E_i^- des gleichen Doublets zuordnet. Bei der Messung an Focus lagen die vier niedrigsten Doublets im experimentell zugänglichen Energiebereich. In Figur 4.11 sind die Intensitäten als Funktion des Energieübertrags bei 2 K und 20 K dargestellt, in der Figur 4.12 die Projektion der bei 2 K gemessenen Daten in die Ebene aufgespannt durch die Energieachse und die (00q) Achse.

Bei 2 K entsprechen die Linien im Spektrum den Übergängen ausgehend vom Grundzustands-doublet die nächst höherliegenden Doublets d.h. $1 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3$, $1 \rightarrow 4$. Bei 20 K ist das 2. Doublet thermisch besetzt und im Spektrum sind nun auch die Übergänge $2 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 4$ erkennbar. Wie bereits bei der Auswertung der Diffraktionsdaten erwähnt, ist die Absorption in einem LiErF_4 Kristall dieser Größe nicht ganz unerheblich, insbesondere für kalte Neutronen. Aufgrund der einfachen geometrischen Form des Kristalls war es möglich eine Absorptionskorrektur in Abhängigkeit von Energie und Streuwinkel zu berechnen. Der Korrekturfaktor variiert bei gleicher Energie für verschiedene Streuwinkel bis zu einem Faktor 2. Bei gleichem Streuwinkel ändert sich die Korrektur für die 7 meV Linie um einen Faktor 1.4 gegenüber der Korrektur für die 2.25 meV Linie. Die aus den Daten bestimmten Kristallfeldparameter sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden die Parameter zu Vergleichszwecken auch anhand eines "pointcharge" Modells [7] berechnet. In Tabelle 4.2 werden die gemessenen und die mit den neuen Kristallfeldparametern berechneten Energien gegenübergestellt. Zudem sind die in der Literatur dokumentierten Werte aus optischer Spektroskopie [18], EPR [19] und Suszeptibilitätsmessungen/NMR [20] aufgeführt.

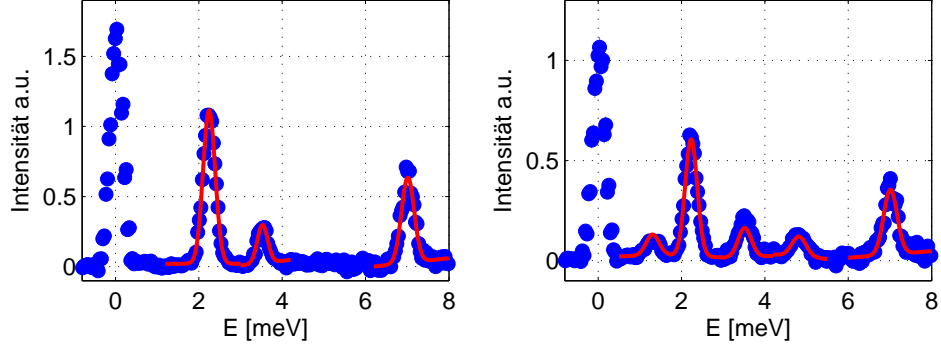


Figure 4.11: Intensität gemittelt über alle Detektoren der mittleren Reihe als Funktion des Energieübertrags E bei den Temperaturen 2 K (links) und 20 K (rechts). Die Roten Kurven entsprechen den berechneten Intensitäten. Bei 2 K sind nur die CF-Übergänge ausgehend vom Grundzustand sichtbar, bei 20 K sind zusätzlich zwei weitere Übergänge ausgehend vom nächst höher liegenden Dublett erkennbar.

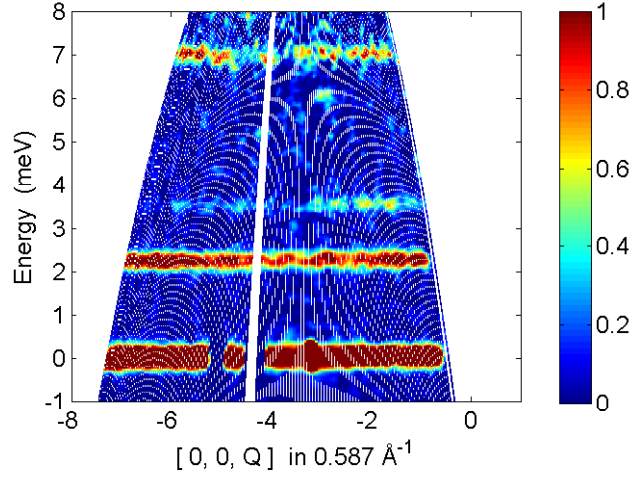


Figure 4.12: Daten der Messung bei 2 K projiziert in die Ebene aufgespannt durch die Energieachse und die $(00q)$ -Achse.

Um die Vertrauenswürdigkeit der neuen Kristallfeldparameter zu beurteilen zu können, ist es angebracht daraus makroskopische Größen wie bspw. die Suszeptibilität zu berechnen und mit experimentellen Daten zu vergleichen. Die Suszeptibilität im Grenzfall vernachlässigbarer Wechselwirkung zwischen den Ionen ist gegeben durch Formel (4.4).

$$\chi_{\alpha\alpha} = g^2 \mu_B^2 \left[\sum_i \frac{|\langle \Gamma_i | J_\alpha | \Gamma_j \rangle|^2}{k_B T} n_i + \sum_{i \neq j} \frac{|\langle \Gamma_i | J_\alpha | \Gamma_j \rangle|^2}{E_i - E_j} (n_j - n_i) \right] \quad (4.4)$$

Die Werte von χ_{xx} und χ_{zz} als Funktion der Temperatur werden in Figur 4.13 verglichen mit den experimentellen Daten von Hansen et. al. [20]. Mit den aus den Neutronendaten ermittelten Kristallfeldparametern wird sowohl eine qualitative als auch quantitative Übereinstimmung erzielt.

	$10^3 B_2^0$	$10^3 B_4^0$	$10^3 B_4^4$	$10^5 B_6^0(c)$	$10^5 B_6^4(c)$	$10^5 B_6^4(s)$
Experiment	59.9	-0.18	-4.36	-0.180	-8.79	-2.77
pointcharge	26.9	-0.12	-1.74	-0.004	-1.15	-0.24
Ref. [20]	67.7	-0.68	-6.82	-0.008	-13.3	-2.43

Table 4.1: Kristallfeldparameter in meV.

Experiment	Berechnet	Ref. [19]	Ref. [18]	Ref. [20]
2.25 ± 0.05	2.23	2.3	2.2	2.3
3.53 ± 0.05	3.53	2.9	2.5	3.8
7.01 ± 0.05	7.01	-	7.4	8.2
-	23.5	-	-	39.0
-	29.6	-	-	44.6
-	31.7	-	-	49.3
-	36.1	-	-	52.8

Table 4.2: Energien der Kristallfeldniveaus gegenüber dem Grundzustand in meV. Bei [19] und [18] handelt es sich um gemessene Werte aus EPR bzw. optischer Spektroskopie. Die unter [20] aufgeführten Werte sind berechnet mit Kristallfeldparametern, ermittelt aus Suszeptibilitätsmessungen und NMR.

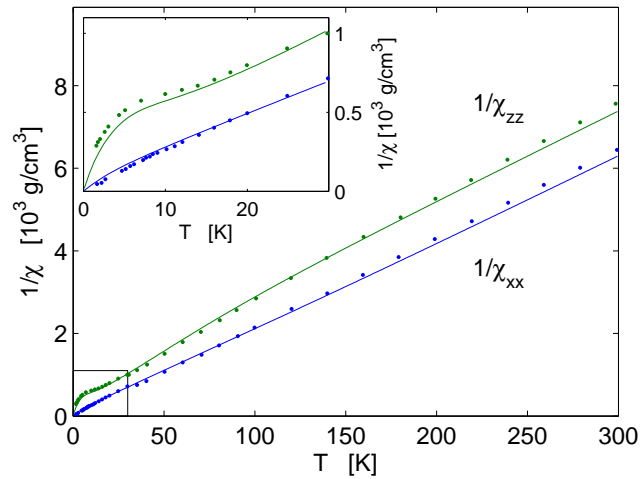


Figure 4.13: Suszeptilitäten $1/\chi_{xx}$, $1/\chi_{zz}$ als Funktion der Temperatur, berechnet anhand der ermittelten CF-Parametern (links) und Vergleich mit gemessenen Daten (rechts) aus Hansen et. al. [20]

Chapter 5

Schlussfolgerungen und Ausblick

Es hat sich in der Vergangenheit gezeigt, dass LiHoF_4 als Realisierung eines Ising Ferromagneten ein ideales System darstellt zur Untersuchung zahlreicher Phänomene nahe dem Temperaturnullpunkt. Im Verlauf dieser Diplomarbeit stellte sich die Frage, ob sich in gleicher Weise LiErF_4 als eine Realisierung eines Modellsystems mit planarer Anisotropie erweisen könnte. Der experimentelle Schwerpunkt bildete dabei die Bestimmung des Phasendiagramms und magnetischen Struktur mittels Neutronenstreuung. Es konnte gezeigt werden, dass die geordnete Phase ein "layered" Antiferromagnet vorliegt mit Momenten in der a,b-Ebene. In einem Feld entlang der c-Achse zeigt LiErF_4 einen Quantenphasenübergang bei $H_c = (3.95 \pm 0.05)$ kOe. Im Falle eines Feldes entlang der a-Achse scheint die Situation komplizierter zu sein, denn nicht alle Reflexe zeigen die gleiche Feldabhängigkeit. Die Daten werden dahingehend interpretiert, dass sich bei einem schwachen Feld von $H \ll 1$ kOe zuerst eine Umgewichtung in der Domänenstruktur vollzieht und dann anschließend bei $H_c \approx 2$ kOe der eigentliche Phasenübergang stattfindet. Sowohl mittels Diffraktion als auch durch die spezifische Wärmemessung konnte der thermische Phasenübergang vom paramagnetischen zum antiferromagnetischen Zustand bei $T_N = (375 \pm 5)$ mK lokalisiert werden. Nebenbei konnte auch gezeigt werden, dass die zufällige Verteilung der Li Isotope keinen Einfluss auf die Ordnungstemperaturen ausübt, denn die Messung in $^7\text{LiHoF}_4$ ergab für die kritische Temperatur den gleichen Wert $T_c = (1.53 \pm 0.05)$ K wie im Falle von natürlichen Li. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde auch versucht das LiReF_4 System anhand eines Meanfield/RPA Modells zu verstehen. Für LiHoF_4 liefert dieses Modell eine qualitativ wie quantitativ akzeptable Beschreibung der Realität, obgleich man sich der generellen Grenzen einer solch groben Approximation bewusst sein sollte. Im Falle von LiErF_4 stellten sich die Vorhersagen der MF-Berechnung zwar als qualitativ richtig heraus, aber die Ordnungstemperatur und die kritischen Felder wurden um rund einen Faktor zwei überschätzt. Um in Zukunft eine bessere theoretische Beschreibung zu erhalten, muss einerseits über ein verfeinertes Modell nachgedacht werden und andererseits müssen die Parameter im Hamiltonoperator genauer bestimmt werden. Die in der Literatur angegebenen Kristallfeldparameter, allesamt bestimmt durch makroskopischen Messungen, sind widersprüchlich und zu ungenau. Diese Unsicherheit in den Kristallfeldparametern konnten im Rahmen dieser Diplomarbeit erfolgreich behoben werden, mittels inelastischer Neutronenstreuung.

Nachdem das Phasendiagramm und die Struktur der Grundzustands in LiErF_4 geklärt wurde, stellt sich nun die Frage nach der Dynamik des Systems. Als ein nächster Schritt ist deshalb die Messung des Anregungsspektrums durch inelastische Neutronenstreuung geplant. Die vorgestellte RPA Berechnung eröffnete insbesondere eine interessante Perspektive auf die Dynamik am QCP. Daneben könnten anhand der Dispersionsrelation die Kopplungsparameter des Hamiltonoperators besser bestimmt werden. Aufgrund des erwarteten niedrigen Energiebereichs stellen diese Messungen aber in experimenteller Hinsicht eine gewisse Herausforderung dar. In Zukunft drängt sich auch eine Studie über die anderen weniger gut bekannten Vertreter der LiREF_4 Reihe auf, wie bspw. RE=Dy, Tm, Yb. Neben der Ising Anisotropie in LiHoF_4 und der planaren Anisotropie in LiErF_4 , wäre es interessant einen Vertreter des Isotropen Modells zur Verfügung zu haben.

In besonderem Masse sind auch die verdünnten Systeme $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}$ immernoch von Interesse.

Neuere theoretische Studien haben gezeigt, dass in einem transversalen Feld aufgrund der zufälligen Unordnung und den off-diagonalen Komponenten Dipolkoppelung ein sogenanntes "random field" entlang der Ising Achse induziert wird. Das System entspricht somit nicht mehr dem Transversalfeld Ising Modell sondern dem Random field Ising Modell und anstelle des Quantenphasenübergangs tritt ein "Quasispinglass zu Paramagnet Crossover" [21, 22]. In experimenteller Hinsicht sollte genauer untersucht werden wie sich das Temperatur/ Transversalfeld Phasendiagramm und der Ordnungsparameter mit wachsender Verdünnung x ändert. Experimente im Bereich schwacher Verdünnung, dort wo sich noch eine geordnete Phase ausbilden kann, haben den Vorteil, dass die gemessenen Größen direkter zu Interpretieren sind als in Falle eines Spinglases. Sind die signifikanten Effekte einmal im geordneten Bereich verstanden, konnte anhand von $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}$ untersucht werden, wie sich die Entwicklung eines Systems von einem geordneten Zustand zu einem Spinglas im Quantenmechanische Grenzfall vollzieht.

Ein weiteres interessantes Feld für weitergehende Studien an LiREF_4 eröffnet sich durch sogenannte "pump probe" Experimente. Als Beispiel seien die im "Antiglass"-Zustand von $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}$ gefunden "hole burning" Effekte erwähnt [4]. Zur genaueren Untersuchung dieser Oszillierenden Spinkluster ist geplant solche Experimente gleichzeitig mit Kleinwinkel Neutronenstreuung durchzuführen. Eine weitere Idee für ein Experiment wäre, in LiHoF_4 mit NMR Frequenzen die nuklearen Momente derart zu stören, dass sie nicht mehr an die elektroischen gekoppelt sind. Dadurch verschiebt sich der QCP zu tieferen Feldern und es liesse sich beispielsweise eine Analogie zu einem unterkühlten Zustand verwirklichen. Als eine der grössten Herausforderungen können wohl "pump probe" Experimente angesehen werden, in welchen eine Verbindung zwischen den magnetischen und optischen Eigenschaften von LiREF_4 hergestellt wird. Die experimentellen Anforderungen an die "pump probe" Experimente sind jedoch enorm und deshalb stellen solche Messungen ein ambitioniertes Ziel für die ferne Zukunft dar.

Appendix A

Kristallstruktur

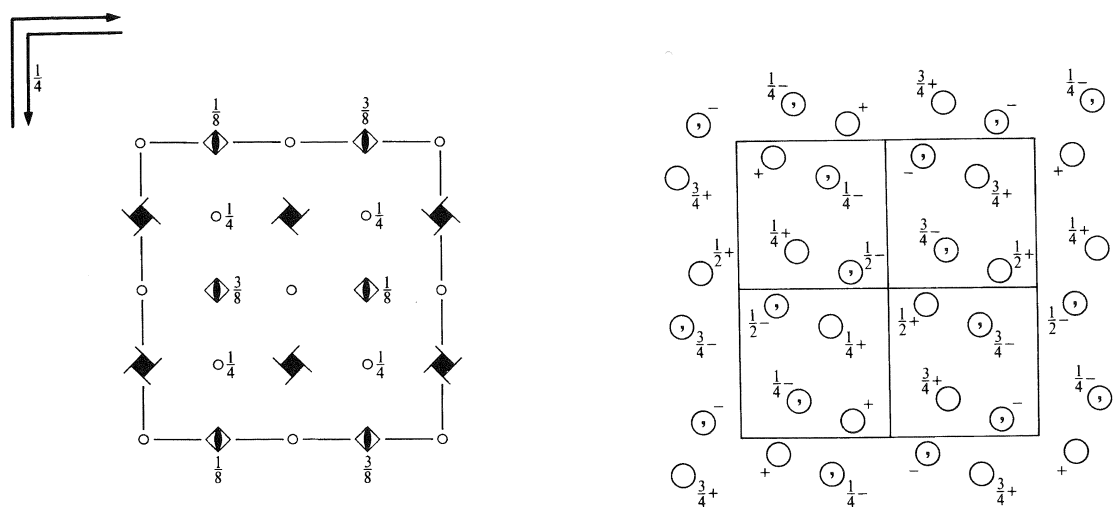


Figure A.1: Symmetrien der Raumgruppe $I4_1/a$, entnommen aus [23] (no. 88, choice 2)

	c [Å]	a [Å]
LiTbF ₄	10.873	5.181
LiYbF ₄	10.59	5.132
LiTmF ₄	10.64	5.15
LiDyF ₄	10.83	5.189
LiHoF ₄	10.75	5.175
LiYF ₄	10.74	5.175
LiErF ₄	10.70	5.162

Table A.1: Gitterkonstanten einiger Vertreter der LiREF₄ Reihe [11].

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

$(0,0,0)+$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})+$

16	<i>f</i>	1	(1) x, y, z (5) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$ (6) $x + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}$	(3) $\bar{y} + \frac{3}{4}, x + \frac{1}{4}, z + \frac{1}{4}$ (7) $y + \frac{1}{4}, \bar{x} + \frac{3}{4}, \bar{z} + \frac{3}{4}$	(4) $y + \frac{3}{4}, \bar{x} + \frac{3}{4}, z + \frac{3}{4}$ (8) $\bar{y} + \frac{1}{4}, x + \frac{1}{4}, \bar{z} + \frac{1}{4}$
----	----------	---	--	--	--	--

8	<i>e</i>	2..	$0, \frac{1}{4}, z$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, z + \frac{1}{4}$	$0, \frac{3}{4}, \bar{z}$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \bar{z} + \frac{3}{4}$
8	<i>d</i>	$\bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$
8	<i>c</i>	$\bar{1}$	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$
4	<i>b</i>	$\bar{4}..$	$0, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{7}{8}$	}	
4	<i>a</i>	$\bar{4}..$	$0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}$		

Figure A.2: Kristallographische Positionen zur Raumgruppe $I4_1/a$, entnommen aus [23] (no. 88, choice 2). Die RE^{3+} Ionen besetzen die Positionen mit Wyckoff-Label 4b, Li^{3+} 4a und F^- 16f. Die Koordinaten der Fluor-Ionen wurden bestimmt im Falle von $LiTb_{0.3}Y_{0.7}F_4$ [24]: $x = 0.21887(8)$, $y = 0.41394(7)$, $z = 0.45618(4)$.

Appendix B

Verdankung

Zu aller erst moechte ich Dr. J. Mesot und Dr. H. M. Rønnow dafuer danken, dass sie mir die Moeglichkeit eroffnet haben meine Diplomarbeit am PSI im Laboratorium fuer Neutronenstreuung zu schreiben. In diesem Zusammenhang moechte ich auch Prof. B. Batlogg dafuer danken, dass er sich offiziell als Diplomprofessor zur Verfuegung gestellt hat. In besonderem Masse muss ich mich bei Dr. H. M. Rønnow bedanken fuer die phantastische Betreuung und Unterstuetzung waehrend der Diplomarbeit. Ich konnte viel von seiner grossen praktischen Erfahrung im Bereich der Neutronstreuung profitieren und lernte viel ueber den Magnetismus der Seltenen Erden. Im weiteren war er verantwortlich fuer die umsichtige Planung und Vorberitung der Experimente. Mein besonderer Dank gilt auch Prof. J. Jensen fuer seine Hilfe bei der Erarbeitung von theoretischen Fragestellungen. Sein wunderbares Buch "Rare Earth Magnetism" bot mir zudem einen hilfreichen Einstieg ins Thema. Was die Experimente mit E4 am HMI in Berlin betrifft, bedanke ich mich bei den Instrumentverantwortlichen Dr. K. Prokes und Dr. A. Podlesnyak fuer ihre tatkraeftige Unterstuetzung und Geduld. In diesem Zusammenhang danke ich auch den Kryogeniespezialisten S.Kausche, Dr. K. Kiefer und Dr. D. Wallacher. Dr. K. Kiefer war es auch der fuer uns die spezifische Warmemessungen an LiErF4 durchfuehrte und ich mochte ihm danken fur die schoenen Daten. Fur die Hilfe bei den Experimente am PSI bedanke ich mich bei den Instrumentverantwortlichen Dr. J. Stahn und Dr. M. Ay bei MORPHEUS, Dr. T. Straessle und Dr. F. Juranyi bei FOCUS und Dr. O. Zaharko bei TriCS. Fuer die Probenumgebung waren Dr. M. Zolliker und S. Fisher behilflich. Danken moechte ich auch Dr. E. Pomjakushina fur ihre Hilfe bei der Orientierung und Vorbereitung der Kristalle. Die Proben wurden uns freundlicherweise zur Verfuegung gestellt von Prof. T. Rosenbaum und Prof. P. Boeni. Ch. Kaegi danke ich fuer die Fertigung der Probenhalter und Spulenkörper fuer unsere Suszeptometer Studien. Ich danke zudem Dr. J. Gavilano, dass er uns bei der Entwicklung des Suszeptometers mit seiner Erfahrung hilfreich zur Seite stand. Die Experimente am HMI in Berlin wurden finanziell unterstuetzt von der Europaeischen Union im Rahmen des NMI3 Projekts. Zu guter letzt mochte ich allen, auch denjenigen die ich hier nicht namentlich erwähnt habe, danken die in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen haben.

Bibliography

- [1] S. Sachdev, *Science* **288**, 475 (2000).
- [2] D. Bitko, T. F. Rosenbaum, and G. Aeppli, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 940 (1996).
- [3] H. M. Ronnow *et al.*, *Science* **308**, 389 (2005).
- [4] S. Ghosh, R. Parthasarathy, T. F. Rosenbaum, and G. Aeppli, *Science* **296**, 2195 (2002).
- [5] J. Jensen and A. R. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism: Structures and Excitations* (Clarendon Press, Oxford, 1991).
- [6] P. B. Chakraborty *et al.*, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **70**, 144411 (2004).
- [7] M. T. Hutchings, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1964), Vol. 16, Chap. Point-Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Fields, p. 227.
- [8] H. M. Ronnow *et al.*, *Phys. Rev. B* , submitted.
- [9] G. J. Bowden and R. G. Clark, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **14**, L827 (1981).
- [10] J. Jensen, private communication (unpublished).
- [11] S. K. Misra and J. Felsteiner, *Phys. Rev. B* **15**, 4309 (1977).
- [12] G. Mennenga, L. J. de Jong, and W. J. Huiskamp, *J. Magn. Magn. Mat.* **44**, 48 (1984).
- [13] P. Beauvillain, J. P. Renard, and P. E. Hansen, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **10**, L709 (1977).
- [14] G. L. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering* (Dover Publications, Mineola, NY, 1996).
- [15] P. J. Becker and P. Coppens, *Acta Crystallographica Section A* **30**, 129 (1974).
- [16] K. Kiefer, Diplomarbeit, Institut für Technische Physik, Universität des Saarlandes, 1997.
- [17] H. M. Ronnow, Phd-thesis, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 2000.
- [18] H. P. Christensen, *Phys. Rev. B* **19**, 6564 (1979).
- [19] J. Magariño, J. Tuchendler, P. Beauvillain, and I. Laursen, *Phys. Rev. B* **21**, 18 (1980).
- [20] P. E. Hansen, T. Johansson, and R. Nevald, *Phys. Rev. B* **12**, 5315 (1975).
- [21] M. Schechter and N. Laflorencie, cond-mat/0511304 .
- [22] S. M. A. Tabei *et al.*, cond-mat/0608145 .

- [23] *International Tables for Crystallography* (Springer, ADDRESS, 2005), Vol. A: Space-group symmetry.
- [24] K. Kjaer, J. Als-Nielsen, I. Laursen, and F. K. Larsen, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1**, 5743 (1989).