

INAUGURAL – DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich – Mathematischen

Gesamtfakultät

der Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

Vorgelegt von

M. Sc. Sven Sauerland

aus Lennestadt

Tag der mündlichen Prüfung: 17.06.2020

**Dilatometrische Studien zur elektronischen
Nematizität und magneto-elastischen
Kopplung in eisenbasierten Supraleitern und
Magnetoelektrika**

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Klingeler

Prof. Dr. Maurits W. Haverkort

Dilatometrische Studien zur elektronischen Nematizität und magnetoelastischen Kopplung in eisenbasierten Supraleitern und Magnetoelektrika – In der vorliegenden Arbeit werden dilatometrische Untersuchungen zu nemato- und magnetoelastischen Kopplungen in eisenbasierten Supraleitern und magnetoelektrischen Übergangsmetalloxiden vorgestellt. Die Messungen der thermischen Ausdehnung, Magnetostriktion sowie des Youngschen Moduls mittels Kapazitätsdilatometrie an Einkristallen zeigen die Bedeutung struktureller und elastischer Veränderungen sowohl für das Verständnis unkonventioneller Supraleitung in $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$, BaFe_2As_2 und $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ als auch der mikroskopischen Mechanismen magnetoelektrischer Effekte in LiFePO_4 und NiTiO_3 . Für die Supraleiter stehen neben der Erstellung der Phasendiagramme und der Bestimmung des Ordnungsparameters des tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs die Messungen des Youngschen Moduls mittels einer 3-Punkt-Biegemethode im Vordergrund. Diese bestätigen das Schermodul C_{66} als weiche Mode des pseudo-echt ferroelastischen Phasenübergangs und ermöglichen die Untersuchung elektronisch nematischer Fluktuationen, die für $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ erstmals gemessen wurden. Die quantitative Analyse mittels einer Landau-Theorie zeigt eine nicht erwartete Diskrepanz für $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ im Vergleich zu Elastowiderstandsdaten. Für LiFePO_4 und NiTiO_3 zeigen die Daten starke magnetoelastische Kopplungen und die magnetischen Phasendiagramme sowie die Druckabhängigkeiten der charakteristischen Temperaturen und Felder werden bestimmt. Ein Scheitern der Grüneisen-Skalierung in LiFePO_4 offenbart die Relevanz zusätzlicher Freiheitsgrade, die mit dem linearen magnetoelektrischen Effekt in Zusammenhang stehen. Hingegen beweist eine temperaturunabhängige Grüneisen-Konstante bei tiefen Temperaturen in NiTiO_3 , dass die strukturellen, dielektrischen und magnetischen Änderungen im Zuge der langreichweitigen AFM-Ordnung alle auf einen gemeinsamen magnetischen Ursprung zurückzuführen sind.

Dilatometric studies on electronic nematicity and magneto-elastic coupling in iron-based superconductors and magneto-electrics – This work presents dilatometric studies on nemato- and magneto-elastic coupling in iron-based superconductors and magneto-electric transition metal oxides. Measurements of thermal expansion, magnetostriction and Young’s modulus by means of capacitive dilatometry on single crystals highlight the decisive role of structural and elastic properties for unconventional superconductivity in $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$, BaFe_2As_2 und $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ as well as for magnetoelectric coupling in LiFePO_4 und NiTiO_3 . For the superconductors, the phase diagrams are constructed and the structural order parameter of the tetragonal-orthorhombic transition is determined. In addition, measurements of Young’s modulus by means of the 3-point-bending technique confirm the shear modulus C_{66} as the soft mode of the pseudo-proper ferroelastic phase transition and enable to investigate electronic nematic fluctuations which are reported for $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ for the first time. Quantitative Analysis by means of a Landau-theory reveals an unexpected discrepancy of evolution of nematicity in $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ as compared to elastoresistivity data. For LiFePO_4 and NiTiO_3 , the data evidence strong magneto-elastic coupling. The magnetic phase diagrams as well as pressure dependencies of characteristic temperatures and fields are determined. Failure of Grüneisen-scaling in LiFePO_4 reveals the relevance of additional degrees of freedom which are associated with the linear magneto-electric effect. In contrast, temperature-independent Grüneisen parameter of NiTiO_3 at low temperatures implies the structural, magnetic and dielectric changes are driven by one common energy scale which is of magnetic nature.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	5
2.1	Allgemeine Thermodynamik	5
2.2	Elastische Eigenschaften von Festkörpern	8
2.2.1	Elastizität	8
2.2.2	Thermische Ausdehnung	11
2.2.3	Magnetostriktion	13
2.3	Phasenübergänge	14
2.3.1	Clausius-Clapeyron- und Ehrenfest-Beziehung	15
2.3.2	Landau-Theorie der Phasenübergänge	16
3	Experimenteller Aufbau und Messverfahren	21
3.1	Thermische Ausdehnung und Magnetostriktion	21
3.1.1	Kapazitätsdilatometer	21
3.1.2	Kalibration des Dilatometers mittels Zelleffektmessung	23
3.1.3	Referenzmessung der thermischen Ausdehnung von Aluminium	24
3.2	Youngsches Modul	24
3.2.1	Grundlagen des 3-Punkt-Biegeversuchs	26
3.2.2	3-Punkt-Biegemethode im Kapazitätsdilatometer	28
3.2.3	Kalibration der 3-Punkt-Biegemethode	30
3.2.4	Referenzmessung an einem BaFe ₂ As ₂ -Einkristall	34

4	Nematizität in eisenbasierten Supraleitern	41
4.1	Kurze Einführung zu eisenbasierten Supraleitern und deren Nematizität	43
4.1.1	Kristallstruktur und Phasendiagramme	44
4.1.2	Beobachtungen nematischer Fluktuationen in der ungeordneten Phase	49
4.2	Orthorhombizität und Phasendiagramm von La(Fe,Co)AsO- und FeSe _{0.92} S _{0.08} -Einkristallen	56
4.3	Nematische Fluktuationen in La(Fe,Co)AsO und FeSe _{0.92} S _{0.08}	71
4.3.1	Messung des Schermoduls C_{66}	72
4.3.2	Bestimmung der nematischen Suszeptibilität	77
4.3.3	Fehlerbetrachtung der Messergebnisse und der Analyse	84
4.4	Diskussion	92
4.4.1	Erweiterung des Phasendiagramms von La(Fe,Co)AsO	93
4.4.2	Vergleich der Messungen an FeSe _{0.92} S _{0.08} mit der bisherigen Literatur	98
4.4.3	Vergleich der Orthorhombizität und des Schermoduls in La-FeAsO, BaFe ₂ As ₂ und FeSe	100
4.4.4	Vergleich mit Elastowiderstandsmessungen	104
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	113
5	Magnetoelastische Kopplung in magnetoelektrischen Übergangsmetalloxiden	117
5.1	LiFePO ₄	121
5.1.1	Kristalline und magnetische Struktur	122
5.1.2	Thermische Ausdehnung und Magnetostriktion	123
5.1.3	Diskussion	127
5.1.4	Zusammenfassung und Ausblick	135
5.2	NiTiO ₃	137
5.2.1	Kristalline und magnetische Struktur	137
5.2.2	Thermische Ausdehnung und Magnetostriktion	139

5.2.3	Diskussion	144
5.2.4	Zusammenfassung und Ausblick	153
6	Abschließende Zusammenfassung	155
	Liste der Teilveröffentlichungen	159
	Literaturverzeichnis	160
	Danksagung	181

Kapitel 1

Einleitung

Festkörper sind komplexe Vielteilchensysteme von Atomen, die wiederum aus Atomkernen und Elektronen bestehen, wodurch sich eine gigantische Anzahl an mikroskopischen Freiheitsgraden ergibt, die eine Reduzierung der Komplexität und effektive Modelle zur theoretischen Beschreibung notwendig machen. Während sich einfache Metalle aufgrund einer hohen Elektronendichte und dem Pauli-Prinzip hervorragend als entartetes Fermigas oder erweitert um die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kristallgitter im Bändermodell beschreiben lassen, wird bei geringerer Dichte der Elektronen zunehmend ihre Wechselwirkung untereinander nicht mehr vernachlässigbar gegenüber ihrer kinetischen Energie, was das Konzept einer Fermiflüssigkeit notwendig macht [108]. Bereits bei relativ schwachen Wechselwirkungen ergeben sich im Falle von Nesting-Bedingungen Instabilitäten der Fermi-Oberfläche, die unter Ausbildung einer Energielücke je nach Art der effektiven Wechselwirkung zu diversen Ordnungsphänomenen wie einer Ladungsdichtewelle (*charge-density-wave*, CDW), Spindichtewelle (*spin-density-wave*, SDW) oder auch Supraleitung führen können [108]. Werden die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen zudem vergleichbar oder größer als ihre kinetische Energie, so ergeben sich starke elektronische Korrelationen, die das Konzept der Fermiflüssigkeit zusammenbrechen lassen.

Dies betrifft insbesondere Verbindungen mit Übergangsmetallen, wie Cu, Fe, Ni etc., die eine teilweise gefüllte 3d-Schale besitzen [109]. Da die Ausdehnung der 3d-Orbitale vergleichsweise gering ist, existieren viele Übergangsmetallverbindungen, in denen sich die Wellenfunktionen benachbarter Atome nur leicht oder nahezu gar nicht überlappen, so dass die Elektronen einen stark lokalisierten Charakter bekommen und eine vergleichsweise geringe kinetische Energie besitzen. In Oxiden weisen die 3d-Orbitale durch den Austausch über p-Orbitale benachbarter Sauerstoffatome einen effektiven Überlapp auf. Damit einher gehen nicht nur starke lokale Wechselwirkungen der Elektronen, sondern auch Energieskalen bezüglich des atom-orbitalen Charakters, deren Größenordnung ebenfalls nicht mehr vernachlässigbar wird, so dass weitere Facetten wie Hundsche Kopplung, Kristallfelder und Spin-Bahn-Kopplung eine Rolle spielen [207, 109]. Aus diesen vielen verschiedenen miteinander konkurrierenden und kooperierenden Freiheitsgraden ergeben sich im Zusammenspiel mit der Entropie komplexe Phasendiagramme in Abhängigkeit der Temperatur, chemischer Dotierung, mechanischer Spannung bzw. hydrostatischem Drucks und elektromagnetischer

Felder. Unter der Vielzahl der sich daraus ergebenden spannenden Effekte trifft dies insbesondere auf Hochtemperatursupraleiter und Multiferroika zu, in denen durch die Brechung verschiedener Symmetrien komplexe, miteinander verflochtene Ordnungsphänomene entstehen [211, 109].

So wird unkonventionelle Supraleitung in Zusammenhang mit SDW-, CDW-, nematischen und orbitalen Ordnungen sowie Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten (*Non-Fermi liquid*, NFL) gefunden. Hier hat unter anderem die Entdeckung eisenbasierter Supraleiter [101] für großes Aufsehen gesorgt, da sie nicht nur aufgrund ihrer geschichteten, tetragonalen Kristallstruktur, sondern insbesondere aufgrund der Charakteristiken ihrer Phasendiagramme bedeutsame Ähnlichkeiten zu den berühmten und viel studierten Kupraten aufweisen [186]. Deren Hochtemperatursupraleitung entzieht sich seit deren Entdeckung in den 1980er Jahren immer noch einer vollständigen theoretischen Beschreibung [106]. Trotz der deutlich höheren kritischen Temperaturen der Kuprate besteht nicht zuletzt aufgrund der Manifestation der Pseudo-Gap-Phase und CDW-Phase [106] und den damit verbundenen Entdeckungen von Streifenkorrelationen [210, 113], Anisotropien in diversen Messgrößen [6, 199, 83, 84, 115, 116] sowie elektronischer Nematizität [51, 128] ein großes Interesse an der Erforschung der nematischen Phase sowie dem Einfluss einer symmetriebrechenden strukturellen Verzerrung in den Eisenpniktiden. Dabei wird die Rotationssymmetrie der Kristallstruktur sowie in elektronischen und magnetischen Observablen spontan gebrochen, während die Zeitumkehrsymmetrie jedoch erhalten bleibt [62]. Dieses Phänomen ist bei weitem nicht nur auf Hochtemperatursupraleiter beschränkt [69], sondern wurde beispielsweise auch in dem Strontiumruthenat $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ [29] oder in 2D-Elektronengasen in hohen magnetischen Feldern [134, 56] beobachtet. Darüber hinaus steht auch die Nähe zur Quantenkritikalität im Fokus der Untersuchungen, da antiferromagnetische und nematische Fluktuationen in der Nähe eines quantenkritischen Punktes die Paar-Wechselwirkung für eine supraleitende Phase bereitstellen oder zumindest verstärken könnten [181, 130, 106]. Vor diesem Hintergrund erscheint zudem das kürzlich vorgeschlagene Konzept von verflochtenen Ordnungen (*intertwined orders*) [70] bedeutsam, welches die verschiedenen Arten langreichweitiger Ordnungen als Realisierungen eines gemeinsamen Ursprungszustands betrachtet. Daher erhofft man sich durch die Erforschung der Eisenpniktide und -chalcogenide insbesondere bezüglich der elektronischen Nematizität neue Erkenntnisse über den mikroskopischen Ursprung der Supraleitung in den Kupraten und allgemein der Hochtemperatursupraleitung gewinnen zu können [186, 45].

In Multiferroika treten im Zuge einer Magnetoelektrizität neben ferroelektrischer Ordnung teils komplizierte inkommensurable magnetische Ordnungen mit spiralförmigen Ordnungsvektoren sowie oftmals auch Ladungs-, orbitale oder ferrotoroidale Ordnungsphänomene auf [109, 196]. Während der magnetoelektrische Effekt bereits 1960 in Cr_2O_3 [7] und danach in vielen weiteren Materialien entdeckt wurde [17, 65], hat das Feld einen Revival erlebt, nachdem 2003 in TbMnO_3 [111] und 2004 in TbMn_2O_5 [97] herausgefunden wurde, dass Ferroelektrizität auch durch Magnetismus verursacht werden kann. In diesem Zusammenhang sind Übergangsmetalloxide von

Bedeutung, da einerseits deren starke Korrelationen zur Ausbildung von exotischen magnetischen Ordnungen führen können und andererseits die ionisch-kovalente Bindung die Ausbildung starker Polarisierung ermöglicht [195]. Auch wenn mittlerweile mehrere spin-abhängige mikroskopische Mechanismen zur Ausbildung einer magneto-elektrischen Kopplung größtenteils verstanden sind [209], scheint es insbesondere im Hinblick auf der Ausbildung größerer Werte spontaner Polarisierung, der elektrischen Kontrolle der magnetischen Ordnung, dem Zusammenspiel zu Ladungs- und orbitaler Ordnung sowie höheren Kopplungsstärken der Erforschung weiterer Mechanismen zu bedürfen [196].

Eine zusätzliche starke Motivation für die Erforschung beider Phänomene rührt darüber hinaus von vielseitigen technischen Anwendungen, die von verlustfreier Stromleitung, der Erzeugung starker und Detektion sehr schwacher Magnetfelder sowie Schaltungen mit Josephson-Kontakten für Quantencomputing in Supraleitern [34, 91, 235] bis hin zur Spintronik und elektromagnetischen Datenspeicherung in magnetoelektrischen Materialien [169, 196, 140] reichen. Doch bis jetzt wurde noch kein Material gefunden, dass Supraleitung oder intrinsische Multiferroizität bei Raumtemperatur und Normaldruck in ausreichender Stärke aufweist [211, 55, 196]. Ein besseres mikroskopisches Verständnis der fundamentalen Wechselwirkungen könnte die Optimierung von Materialien in dieser Hinsicht ermöglichen, weswegen beide Phänomene immer noch ein äußerst intensives Feld aktueller Forschung darstellen.

Da sich die Delokalisierung der Elektronen maßgeblich über den Überlapp der Wellenfunktionen und damit auch den Abstand der Atome bestimmt, besitzen in Übergangsmetalloxiden die strukturellen und elastischen Eigenschaften einen großen Einfluss auf das beschriebene Zusammenspiel der Freiheitsgrade, welcher sich insbesondere auch in einer besonders hohen Sensibilität der Ordnungsphänomene auf chemischen oder mechanischen Druck widerspiegelt. Antwortfunktionen wie der thermische Ausdehnungs- und Magnetostruktionskoeffizient sowie das Elastizitätsmodul testen nicht nur die Druckabhängigkeit der Entropie, Magnetisierung bzw. Dehnung, sondern es lassen sich bei deren Messung direkt die strukturellen Änderungen und Verzerrungen beobachten und Kopplungen anderer Freiheitsgrade an das Kristallgitter ausmachen [12, 108].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden diese daher zur Ergründung der auftretenden Kopplungen sowohl in eisenbasierten supraleitenden als auch magnetoelektrischen Übergangsmetalloxiden eingesetzt. Im Speziellen werden dilatometrische Untersuchungen an $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ -, BaFe_2As_2 - und $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ -Einkristallen durchgeführt, um die in diesen Materialien auftretende elektronische Nematizität sowie deren Kopplung an elastische, magnetische und supraleitende Freiheitsgrade besser zu verstehen. Messungen an LiFePO_4 - und NiTiO_3 -Einkristallen, in denen ein linearer magnetoelektrischer Effekt [151] bzw. magnetodielektrische Kopplung [79] gefunden wurde, dienen der Erstellung von magnetischen Phasendiagrammen, der Identifizierung struktureller Veränderungen und zur Untersuchung der magnetoelastischen und -elektrischen Kopplung. Die Präsentation der Ergebnisse in der vorliegenden

Arbeit gliedert sich dazu wie folgt. Im nachfolgenden Abschnitt werden zunächst kurz die theoretischen Grundlagen diskutiert, die die Bedeutung von Messungen der Elastizität, thermischen Ausdehnung und Magnetostriktion im Rahmen der Untersuchung von Phasenübergängen herausstellen. Der dazu in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau der Kapazitätsdilatometrie wird in Kap. 3 erklärt. Speziell der Messung des Youngschen Moduls widmet sich ein ausführlicher Abschnitt (Abschn. 3.2), der die Implementation eines 3-Punkt-Biegeversuchs in einem Kapazitätsdilatometer [21] inklusive Kalibration sowie Referenzmessung präsentiert. Diese Methode wird zu Untersuchungen der nematoelastischen Kopplung in $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ und $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ verwendet, welche in Abschn. 4.3 diskutiert werden. Nachdem am Anfang des zugehörigen Kapitels zunächst eine kurze Einführung zu eisenbasierten Supraleitern und deren Nematizität (Abschn. 4.1) gegeben wird, beinhaltet das Kapitel auch die Vorstellung der Dotierungs-Phasendiagramme, die Bestimmung des strukturellen Ordnungsparameters sowie die Feststellung von Kopplungen anderer Freiheitsgrade an diesen (Abschn. 4.2). Kap. 5 beschäftigt sich mit den dilatometrischen Untersuchungen an LiFePO_4 und NiTiO_3 . Während zuerst eine Motivation zur Multiferroizität sowie den bekannten Mechanismen zur Ausbildung einer magnetoelektrischen Kopplung erfolgt, werden in den Abschn. 5.1 und 5.2 jeweils Hintergrundinformationen zum bisherigen Kenntnisstand, die Präsentation sowie Diskussion der thermischen Ausdehnungs- und Magnetostriktionsmessungen sowie eine kurze Zusammenfassung gegeben. Die Arbeit schließt dann in Kap. 6 mit einer Gesamtzusammenfassung der wichtigsten gewonnenen Erkenntnisse.

Kapitel 2

Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden die für die vorliegende Arbeit wichtigsten theoretischen Hintergründe kurz eingeführt. Während der erste Abschnitt dazu allgemeine thermodynamische Definitionen und Relationen samt linearer Antwortfunktionen mit Bezug auf Ref. [125, 12, 13] einführt, differenziert der zweite Abschnitt die thermodynamischen Größen hinsichtlich anisotroper Richtungen, um so die Elastizität, die thermische Ausdehnung und Magnetostriktion eines Festkörpers zu beschreiben. Hier werden, sofern nicht anders angegeben, die Referenzen [168, 126, 96] genutzt. Das Kapitel schließt dann mit einer kurzen Einführung in die Physik der Phasenübergänge, indem deren Klassifizierung in erste und zweite Ordnung, relevante thermodynamische Beziehungen am Phasenübergang sowie die Landau-Theorie der Phasenübergänge inklusive der Auswirkungen eines externen Feldes sowie möglicher elastischer Kopplungen diskutiert werden. Dies knüpft hauptsächlich an Ref. [108, 125] an.

Auf diese Weise wird im Laufe des Kapitels ersichtlich, dass die Untersuchung der Antwortfunktionen $C_p(T)$, $\alpha_i(T)$, $\lambda_i(B)$ und $C_{ij}(T)$ an einem Phasenübergang nicht nur aus thermodynamischer Sicht, wie z.B. mit Hilfe der Clausius-Clapeyron- oder Ehrenfest-Gleichungen (vgl. 2.3.1) oder im Rahmen einer Grüneisen-Analyse (vgl. Abschn. 2.1), wertvolle Informationen über die Entropie- und Magnetisierungsänderungen liefert, sondern mit ihr insbesondere durch die direkte Messung der elastischen Verformung ϵ (s. Gl. 2.35) Erkenntnisse über auftretende elastische Kopplungen sowie den damit verknüpften langreichweitigen Ordnungen (s. Abschn. 2.3.2) gewonnen werden können.

2.1 Allgemeine Thermodynamik

Anhand thermodynamischer Potentiale lassen sich die wichtigsten Größen eines Systems mittels thermodynamischer Relationen und statistischer Methoden ableiten. Insbesondere ergeben sich daraus die Antwortfunktionen des Systems auf ein äußeres Feld als 2. partielle Ableitungen des Potentials.

Die freie Energie $F = F(T, V)$, abhängig von der Temperatur T und dem Volumen

V ¹, wird als Differential in der Form

$$dF = -SdT - pdV \quad (2.1)$$

beschrieben. Durch Legendre-Transformation von (p, V) erhält man die Gibbsche freie Energie $\Phi = \Phi(T, p)$, auch freie Enthalpie genannt, welche abhängig von der Temperatur T und dem Druck P und damit extensiven Größen ist, die in einem Experiment zugänglich sind. In differentieller Form ist sie gegeben durch

$$d\Phi = -SdT + Vdp, \quad (2.2)$$

so dass sich die Entropie S und das Volumen V ergeben durch

$$S = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_p \quad \text{bzw.} \quad V = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial p} \right|_T. \quad (2.3)$$

Die thermodynamische Reaktion eines Systems auf eine Änderung der veränderlichen Größen T und p wird mittels linearer Antwortfunktionen beschrieben. So wird die Änderung der inneren Energie U bzw. der Enthalpie H auf eine Änderung der Temperatur bei konstant gehaltenem Volumen oder Druck durch die spezifische Wärme

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,H} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,H} = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_{V,H} \quad (2.4)$$

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{p,H} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p,H} = -T \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right|_{p,H}. \quad (2.5)$$

beschrieben. In Experimenten werden beide Größen üblicherweise als molare Größen und dementsprechend auf die Stoffmenge normiert angegeben. Während die isotherme Kompressibilität als Änderung des Volumens mit dem Druck gemäß

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_{T,H} = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2} \right|_{T,H} \quad (2.6)$$

definiert ist, wird die Änderung des Volumens mit der Temperatur durch den thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\beta = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p,H} = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{T,H} = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T} \right|_H \quad (2.7)$$

¹In einem Festkörper ist, sofern keine Quasi-Teilchen einer kollektiven Anregung betrachtet werden, die Teilchenzahl in der Regel konstant, weswegen der Term $-\mu N$ hier vernachlässigt wird, ebenso wie weitere intensive Felder wie das elektrische oder magnetische Feld. Letzteres wird erst in Abschnitt 2.2.3 betrachtet.

beschrieben. Dabei wurde für die zweite Gleichheit die Maxwell-Relation $\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$ benutzt. Dementsprechend zeigt sich hier die wichtige Eigenschaft, dass C_p und β die Temperatur- bzw. Druckabhängigkeit der Entropie beschreiben, woraus sich in Abschn. 2.3 intrinsische Beziehungen der beiden Messgrößen an einem Phasenübergang ergeben.

Grüneisen-Parameter

Betrachtet man das totale Differential der Entropie in Bezug auf dT und dV

$$\begin{aligned} dS &= \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV \\ &= C_V d(\ln T) + \frac{\beta V}{\kappa_T} d(\ln V), \end{aligned} \quad (2.8)$$

so gilt bei konstanter Entropie

$$\frac{\beta V}{\kappa_T C_V} = - \left. \frac{\partial \ln T}{\partial \ln V} \right|_S \equiv \Gamma(T, V), \quad (2.9)$$

wodurch der Grüneisen-Parameter $\Gamma(T, V)$ definiert wird. Entsprechendes gilt ebenso unter Nutzung von C_p und κ_S , der adiabatischen Kompressibilität.

Setzt sich die Gesamtentropie $S = \sum_n S_n$ aus einzelnen Beiträgen der unterschiedlichen Freiheitsgrade zusammen, so wird an Gl. 2.8 ersichtlich, dass für jeden Beitrag separate Grüneisen-Parameter $\Gamma_n = (\partial S_n / \partial \ln V)_T / C_n$ definiert werden können. Der Gesamtparameter ergibt sich dann als deren mit der spezifischen Wärme gewichteter Durchschnitt: $\Gamma = \sum_n \Gamma_n C_n / \sum_n C_n$.

Wird in einem bestimmten Temperaturbereich die freie Enthalpie oder die Entropie von einer einzigen charakteristischen Energie $\Theta(V)$ dominiert, so dass $S = S(T/\Theta)$, dann ergibt sich

$$\begin{aligned} \beta &= - \left. \frac{1}{V} \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{1}{V} \frac{T}{\Theta} \frac{\partial \ln \Theta}{\partial p} \right|_T S' \\ C_V &= T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \frac{T}{\Theta} S'. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Damit zeigt sich, dass das Verhältnis aus thermischem Ausdehnungskoeffizienten und spezifischer Wärme

$$\frac{\beta}{C} = \frac{1}{V} \frac{\partial \ln \Theta}{\partial p} \quad (2.11)$$

eine temperaturunabhängige Konstante darstellt. Demnach existiert ein einziger

dominanter, temperaturunabhängiger Grüneisen-Parameter mit

$$\Gamma = \frac{1}{\kappa_T} \frac{\partial \ln \Theta}{\partial p} = - \frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V}, \quad (2.12)$$

wobei hier Gl. 2.6 und 2.9 benutzt wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wird dies in Kap. 5 ausgenutzt, um die Druckabhängigkeit der jeweiligen dominierenden Energieskala zu berechnen.

2.2 Elastische Eigenschaften von Festkörpern

Die Elastischen Eigenschaften eines Festkörpers werden im Rahmen der Kontinuumsmechanik betrachtet, d.h. der atomare Aufbau ist für die betrachteten Vorgänge nicht relevant. Hierbei geht es darum, dass eine angewandte mechanische Spannung eine Verformung eines Körpers hervorruft. Als erstes werden daher die entsprechenden Begriffe der Elastizitätstheorie definiert. Zudem werden die Ergebnisse auch im speziellen für eine tetragonale Kristallsymmetrie angegeben, welche im Rahmen der Untersuchungen an eisenbasierten Supraleitern relevant wird (vgl. Abschn. 3.2 und Kap. 4). Als zweites schließt sich daran die Beschreibung der thermischen Ausdehnung an, welche sich, wie im vorigen Abschnitt gesehen, als experimentelle Methode hervorragend eignet, um alle druckabhängigen Entropieänderungen eines Systems zu messen. Zudem werden im Rahmen dieser Arbeit auch magnetische Felder angewandt, um dessen Einfluss auf die elastischen Kopplungen zu untersuchen und Phasendiagramme zu erstellen, weswegen der Abschnitt mit einer Beschreibung der Magnetostriktion schließt.

2.2.1 Elastizität

Wirkt eine mechanische Spannung auf einen Körper, so wirkt eine Kraft nicht nur entlang einer Richtung $i = x, y, z$, sondern greift zudem an einer bestimmten Fläche des Körpers an, dessen Normale in Richtung $j = x, y, z$ zeigt. Somit ist die Spannung $[\sigma_{ij}]$ ein symmetrischer Tensor von Rang 2. Der Körper reagiert darauf mit einer Verformung, welche sich durch die Verschiebung des Körpers Δu_i entlang der Koordinatenachsen $i = x, y, z$ im Verhältnis zu dessen ursprünglicher Ausdehnung L_i ausdrücken lässt. Die unterschiedlichen Verschiebungsgradienten bilden dann zusammengenommen ebenfalls einen Tensor von Rang 2, dessen symmetrischer Teil definiert ist durch

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial j} + \frac{\partial u_j}{\partial i} \right). \quad (2.13)$$

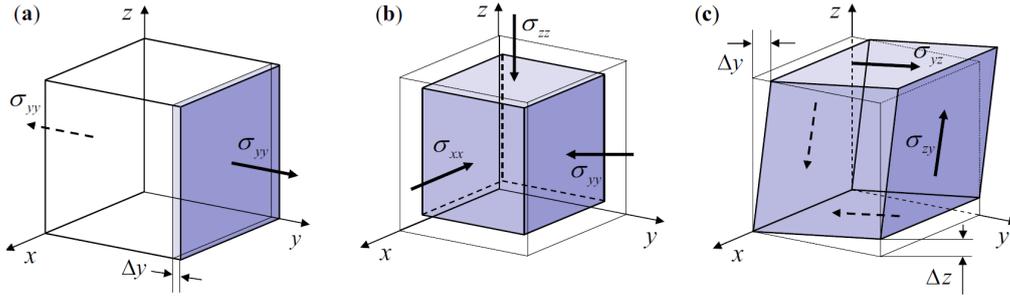


Abbildung 2.1: Illustration der Elastizität eines Würfels. (a) Eine Zugspannung in y -Richtung, σ_{yy} , ruft gepaart mit entsprechender Gegenspannung (gestrichelt) eine Streckung Δy hervor. (b) Ein hydrostatischer Druck $p = -\sigma_{ii}$ bewirkt eine uniforme Kompression ΔV . (c) Zugspannungen σ_{yz} und σ_{zy} sowie deren Gegenkräfte (gestrichelt) führen zu einer reinen Scherung in der yz -Ebene entsprechend Δy und Δz . Entnommen aus [96].

Dieser wird als Dehnungstensor bezeichnet und ist unter der Annahme kleiner Verformungen linearisiert.² Dementsprechend beschreiben die diagonalen Koeffizienten ϵ_{ii} eine Streckung oder Stauchung und die außerdiagonalen ϵ_{ij} eine Scherung. Beispielfhaft sind in Abb. 2.1 drei ausgewählte Beispiele illustriert, die für diese Arbeit von besonderer Relevanz sind. So wird anstelle dem Begriff der Druck- oder Zugspannung entlang einer Hauptachse σ_{ii} (a) auch der Begriff uniaxialer Druck $p_i = -\sigma_{ii}$ verwendet. Zudem beschreibt eine entsprechende Dehnung auch eine uniaxiale thermische Ausdehnung oder Magnetostraktion (s. Abschn. 2.1 und 2.2.2). Ein hydrostatischer Druck $p = -\sigma_{ii}$ wirkt als Druckspannung auf alle Seiten des Körpers gleichzeitig (b), so dass sich dessen Volumen ändert, nicht jedoch dessen Form. Bei einer reinen Scherung in der ij -Ebene (c), die durch die Zugspannungen σ_{ij} und σ_{ji} sowie ihrer Gegenkräfte (gestrichelte Linien) hervorgerufen wird, ändert sich hingegen die Form, während das Volumen des Körpers unverändert bleibt. Hierbei sei angemerkt, dass Scherungen oft auch als „technische Scherungen“ (*engineering shear strain*) $\gamma_{ij} = 2\epsilon_{ij}$ angegeben werden. In der obigen Definition entspricht die Dehnung entlang einer der Hauptachsen ϵ_{ii} gerade der relativen Längenänderung entlang dieser Achse $\Delta i/L_i$ und die relative Volumenänderung ergibt sich aus deren Summe: $\Delta V/V = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33}$.

Die Anwendung einer mechanischen Spannung wird im linearem Bereich der Dehnung durch das Hooksche Gesetz beschrieben, welches in allgemeiner Form

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (2.14)$$

lautet. Hier bezeichnet C_{ijkl} die elastischen Module, die die Komponenten des Elastizitätstensors, ein Tensor von Rang 4, bilden. Andersherum lässt sich die Dehnung

²Hierfür wird zum einen der antisymmetrische Teil weggelassen, der eine reine Rotation beschreibt, und zum anderen unter der Annahme kleiner Verschiebungen im Vergleich zur Ausdehnung des Körpers die höhere Ordnung $\frac{\partial u_k}{\partial i} \frac{\partial u_k}{\partial j}$ vernachlässigt [126].

als Antwort des Körpers auf die Spannung gemäß

$$\epsilon_{ij} = \sum_{kl} S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (2.15)$$

ausdrücken, wobei hier analog die Nachgiebigkeitskonstanten S_{ijkl} auftauchen. Die Komponenten der beiden Tensoren lassen sich jeweils durch die Bildung des Inversen gemäß $\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1}$ bzw. $\mathbf{S} = \mathbf{C}^{-1}$ ineinander umrechnen.

Unter Ausnutzung der Symmetrie der beiden Tensoren, welche die Anzahl unabhängiger Koeffizienten massiv reduziert, hat es sich etabliert, die sogenannte Voigt Notation zu verwenden:

$$xx \rightarrow 1, \quad yy \rightarrow 2, \quad zz \rightarrow 3 \quad (2.16)$$

$$yz \rightarrow 4, \quad xz \rightarrow 5, \quad xy \rightarrow 6. \quad (2.17)$$

Zudem reduziert auch die jeweilige Kristallsymmetrie die Anzahl weiter. Für eine tetragonale Symmetrie bleiben dann lediglich sechs unabhängige Komponenten C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} und C_{66} , so dass das Hooksche Gesetz aus Gl. 2.14 lautet

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 = \sigma_{xx} \\ \sigma_2 = \sigma_{yy} \\ \sigma_3 = \sigma_{zz} \\ \sigma_4 = \sigma_{yz} \\ \sigma_5 = \sigma_{xz} \\ \sigma_6 = \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 = \epsilon_{xx} \\ \epsilon_2 = \epsilon_{yy} \\ \epsilon_3 = \epsilon_{zz} \\ \epsilon_4 = \epsilon_{yz} \\ \epsilon_5 = \epsilon_{xz} \\ \epsilon_6 = \epsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

Hier sei besonders hervorgehoben, dass gilt: $C_{66} = 1/S_{66}$, woran deutlich wird, dass das Schermodul $C_{66} = (\partial\epsilon_6/\partial\sigma_6)^{-1}$ das Inverse der elastischen Suszeptibilität für eine

Das Youngsche Modul $Y_{\vec{a}}$ entlang einer Richtung \vec{a} stellt einen Spezialfall des allgemeineren Elastizitäts- bzw. Nachgiebigkeitstensors dar und ist definiert als das Verhältnis aus longitudinaler angewandter Spannung und longitudinaler induzierter Dehnung. Demnach hängt beispielsweise das Youngsche Modul $Y_{[100]}$ für ein tetragonales System von den Elastischen Modulen über die Beziehung [21]

$$Y_{[100]} = \frac{1}{S_{11}} = C_{11} + \frac{2C_{12}C_{13}^2 - C_{11}C_{13}^2 - C_{12}^2C_{33}}{C_{11}C_{33} - C_{13}^2} \quad (2.19)$$

ab. Für eine Berechnung des Youngschen Moduls entlang einer beliebigen Achse ist eine Rotation des Koordinatensystems erforderlich, so dass der Nachgiebigkeitstensor gemäß $\mathbf{S}' = \mathbf{TST}_t$ transformiert und dann die Inverse der Komponente S'_{11} gerade das entsprechende Modul liefert.

In der folgenden Betrachtung der Thermodynamik der Verformung sowie im Rest des Abschnitts wird die Einsteinsche Summenkonvention verwendet. Zudem wird

angenommen, dass jede Verformung im thermodynamischen Gleichgewicht abläuft. Analog zu den Gl. 2.1–2.3 ergeben sich aus der Verallgemeinerung der verrichteten Arbeit pro Volumeneinheit $dW = -\sigma_{ij}d\epsilon_{ij}$ die freie Energie und Enthalpie zu

$$dF = -SdT + \sigma_{ij}Vd\epsilon_{ij} \quad (2.20)$$

$$d\Phi = -SdT - \epsilon_{ij}Vd\sigma_{ij} \quad (2.21)$$

mit der Entropie S und Dehnung ϵ_{ij} gemäß

$$S = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{\sigma} \quad \text{bzw.} \quad \epsilon_{ij} = - \left. \frac{1}{V} \frac{\partial \Phi}{\partial \sigma_{ij}} \right|_T. \quad (2.22)$$

Hierbei ist zu beachten, dass die verrichtete Arbeit über das Volumen integriert wird, da prinzipiell die Dehnung und Spannung inhomogen, also vom Ort abhängig sein können. Dabei ändert sich streng genommen das Volumen während der Verformung. Für die hier beschriebenen Zwecke reicht es jedoch aus, das spannungsfreie Referenzvolumen V anzunehmen und die Integration bereits auszuführen. Folglich werden die spezifischen Wärmen unter konstantem Volumen C_V und Druck C_p aus Gl. 2.4 zu Größen unter konstanter Dehnung C_ϵ bzw. Spannung C_σ . Man beachte hierbei das geänderte Vorzeichen im Vergleich zu den in Abschn. 2.1 aufgestellten Gleichungen, da der hydrostatische Druck stets eine Kompression $\sigma_{ij} = -p\delta_{ij}$ beschreibt.

Für den Fall eines tetragonalen Systems gemäß Gl. 2.18 lässt sich der elastische Anteil der freien Energie pro Volumeneinheit aus Gl. 2.21 integrieren zu [139]

$$F_{el} = \frac{C_{11}}{2}(\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2) + \frac{C_{33}}{2}\epsilon_{zz}^2 + \frac{C_{44}}{2}(\epsilon_{xz}^2 + \epsilon_{yz}^2) + \frac{C_{66}}{2}\epsilon_{xy}^2 + C_{12}\epsilon_{xx}\epsilon_{yy} + C_{13}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy})\epsilon_{zz}. \quad (2.23)$$

2.2.2 Thermische Ausdehnung

Eine Dehnung eines Körpers kann nicht nur durch das Einwirken einer mechanischen Spannung hervorgerufen werden, sondern auch durch eine Änderung der Temperatur. Der Grund hierfür liegt bezogen auf rein-phononische Effekte in der Anharmonizität des Bindungspotentials zwischen benachbarten Atomen eines Kristalls. Denn mit steigender Temperatur werden höhere quasiharmonische Zustände dieses Potentials bevölkert, so dass sich der mittlere Abstand der Atome erhöht. Dies ist zudem gleichbedeutend mit einer Volumenabhängigkeit der Phononenfrequenzen $\omega_q(V)$, woraus sich die ursprüngliche mikroskopische Definition des Grüneisen-Parameters $\Gamma = -(d \ln \omega_q) / (d \ln V) \neq 0$ (vgl. auch Gl. 2.12) ableitet [108], so dass $\beta \neq 0$ entsprechend Gl. 2.9. Im Falle einer anisotropen Kristallsymmetrie und somit den unterschiedlichen Potentialen der jeweiligen benachbarten Atome ist auch die thermische Ausdehnung richtungsabhängig, weshalb auch für sie ein Tensor von Rang 2 existiert. Unter der Annahme kleiner homogener Temperaturänderungen lässt sich

die hervorgerufene Dehnung durch die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{ij} gemäß

$$\Delta\epsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T \quad \Longrightarrow \quad \alpha_i = \left. \frac{\partial\epsilon_i}{\partial T} \right|_{\sigma} \quad (2.24)$$

beschreiben, welche dabei im Gegensatz zur Anwendung einer mechanischen Spannung der Kristallsymmetrie des Festkörpers unterliegt. Unter Verwendung von Gl. 2.22 zeigt sich die wichtige thermodynamische Beziehung

$$\left. \frac{\partial\epsilon_{ij}}{\partial T} \right|_{\sigma} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2\Phi}{\partial\sigma_{ij}\partial T} = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial S}{\partial\sigma_{ij}} \right|_T, \quad (2.25)$$

nach der die Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten Informationen über die Spannungs- bzw. uniaxiale Druckabhängigkeit der Entropie liefert. Demnach rufen nicht nur vibratorische Effekte, sondern auch jegliche andere druckabhängige Beiträge zur Entropie, wie Schottky-Anomalien, Leitungselektronen, magnetische Wechselwirkungen etc., eine thermische Ausdehnung eines Festkörpers hervor.

Aus experimenteller Sicht wird die relative Längenänderung $\Delta L_i/L_i = \epsilon_i$ ($i = 1, 2, 3$) eines Einkristalls entlang der Achse der Länge L_i gemessen, weshalb zusätzlich die Definition

$$\alpha_i = \frac{1}{L_i} \left. \frac{\partial L_i}{\partial T} \right|_{\sigma} \quad (2.26)$$

gebräuchlich ist.

Bei einer kristallinen Anisotropie existieren auch mehr als ein Grüneisen-Parameter, so dass sich Gl. 2.9 verallgemeinert zu [13]

$$\Gamma_i = V \frac{C_{ij}^S \alpha_j}{C_{\sigma}} \quad (2.27)$$

mit dem adiabatischen elastischen Modul C_{ij}^S , wobei für deren Unterschied zu entsprechenden isothermischen elastischen Modulen gilt [13]

$$C_{ij}^S - C_{ij}^T = \frac{TC_{\epsilon}}{V} \Gamma_i \Gamma_j. \quad (2.28)$$

Dementsprechend gibt es für axiale Kristalle (z.B. tetragonal, hexagonal) 2 unabhängige Grüneisenkoeffizienten Γ_{\parallel} und Γ_{\perp} und für orthorhombische Systeme 3 unabhängige Koeffizienten Γ_i , die sich jeweils aus Linearkombinationen der elastischen Module und thermischen Ausdehnungskoeffizienten ergeben (s. Ref. [13] für Details).

2.2.3 Magnetostriktion

Unter Einfluss eines externen magnetischen Feldes H_k entlang der Richtung k ändert sich das thermodynamische Potential gemäß der Magnetisierung des Systems

$$M_k = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial \Phi}{\partial H_k} \right|_{T,\sigma}, \quad (2.29)$$

so dass sich Gl. 2.21 um einen entsprechenden Energiebeitrag erweitert ³

$$d\Phi = -SdT - \epsilon_{ij}Vd\sigma_{ij} - M_kVdH_k. \quad (2.30)$$

Demnach lässt sich die Wirkung eines Feldes auf die Magnetisierung des Systems mittels der magnetischen Suszeptibilität

$$\chi_{kl} = \left. \frac{\partial M_k}{\partial H_l} \right|_{T,\sigma} = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial H_k \partial H_l} \right|_{T,\sigma} \quad (2.31)$$

und auf die Dehnung mittels des Magnetostruktionskoeffizienten

$$\lambda_{ijk} = \left. \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial H_k} \right|_{T,\sigma} \quad (2.32)$$

beschreiben. Hieraus lässt sich die bedeutende thermodynamische Beziehung

$$\left. \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial H_k} \right|_{T,\sigma} = -\left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \sigma_{ij} \partial H_k} \right|_{T,\sigma} = \left. \frac{\partial M_k}{\partial \sigma_{ij}} \right|_{T,H} \quad (2.33)$$

ableiten, welche aufzeigt, dass eine Magnetostriktion λ_{ijk} mit der Spannungs- bzw. uniaxialen Druckabhängigkeit der Magnetisierung zusammenhängt.

Wie schon für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Gl. 2.26 werden im Experiment relative Längenänderungen $\Delta L_k/L_k$ gemessen, wobei im Rahmen dieser Arbeit zudem nur Längenänderungen entlang der Richtung des angelegten magnetischen Feldes zugänglich sind, so dass sich Gl. 2.32 mit $i = j = k$ vereinfacht zu

$$\lambda_k = \left. \frac{1}{L_k} \frac{\partial L_k}{\partial H_k} \right|_{T,\sigma}. \quad (2.34)$$

Zusammenfassend lässt sich eine Dehnung eines Festkörpers somit entsprechend der

³Auch für den magnetischen Teil gilt wie zuvor für die Elastizität, dass die Integration über das Volumen bereits ausgeführt ist.

drei hier betrachteten Effekte hervorrufen:

$$\Delta\epsilon_i = \underbrace{\left. \frac{\partial\epsilon_i}{\partial T} \right|_{\sigma, H}}_{\text{thermische Ausdehnung}} \Delta T + \underbrace{\left. \frac{\partial\epsilon_i}{\partial\sigma_j} \right|_{T, H}}_{\text{Elastizität}} \Delta\sigma_j + \underbrace{\left. \frac{\partial\epsilon_i}{\partial H_k} \right|_{T, \sigma}}_{\text{Magnetostriktion}} \Delta H_k \quad (2.35)$$

Darüber hinaus gäbe es auch die Möglichkeit einer Piezoelektrizität, jedoch gibt es in dem in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbau keine Möglichkeit elektrische Felder anzuwenden, weswegen dieser Effekt hier nicht weiter betrachtet wird. So zeigt sich, dass durch die Messung der Längenänderung eines Einkristalls aufgrund der Änderung der entsprechenden äußeren Felder diverse Effekte in einem Festkörper studiert werden können. Insbesondere lassen sich durch Gl. 2.25 und 2.33 Informationen über die Spannungs- bzw. Druckabhängigkeiten der Entropie und der Magnetisierung in dem System gewinnen.

2.3 Phasenübergänge

Anhand der Definitionen der thermodynamischen Potentiale der freien Energie und freien Enthalpie aus den vorangegangenen Abschnitten lässt sich erkennen, dass bisher die innere Energie E des Systems vernachlässigt wurde, welche alle relevanten Freiheitsgrade enthält. Der Grundzustand stellt den Zustand des Systems dar, in dem die innere Energie unter Einbezug aller internen Wechselwirkungen bestmöglich minimiert ist. Betrachtet man nun die freie Energie $F = E - TS - pV - VM\vec{H}$, so wird sofort deutlich, dass das System bei einer Erhöhung der extensiven Parameter, wie der Temperatur oder dem magnetischen Feld, in eine Instabilität laufen kann, bei der es durch Erhöhung der Entropie oder durch Änderung der Magnetisierung auf Kosten der Energie der inneren Freiheitsgrade einen energetisch niedrigeren Gesamtzustand erreichen kann. In den allermeisten Fällen befindet sich das System bei hohen Temperaturen im ungeordneten Zustand und damit dem Zustand hoher Symmetrie. Die Phase geringerer Symmetrie ist dann durch einen Ordnungsparameter η charakterisiert, welcher je nach Art der Ordnung ein unterschiedliches Maß für die gebrochene Symmetrie darstellt. Im Rahmen dieser Arbeit sind dies insbesondere die Anisotropie zweier orthorhombischer Gitterparameter $\delta = (a - b)/(a + b)$, die unterschiedliche Besetzungszahl zweier Elektronenorbitale $n_{xz} - n_{yz}$, die Differenz der Untergittermagnetisierungen eines Antiferromagneten $\vec{L} = \vec{M}_1 - \vec{M}_2$ und eine 2-Spin-Korrelationsfunktion $\langle \vec{M}_1 \cdot \vec{M}_2 \rangle = \langle M_X^2 - M_Y^2 \rangle$ (vgl. Abschnitt 4.1). Dabei kann der Ordnungsparameter am Phasenübergang einen kontinuierlichen Verlauf nehmen, wie in Abb. 2.2a dargestellt, oder aber einen Sprung (Abb. 2.2b) aufweisen. Ersteres wird als Phasenübergang zweiter Ordnung bezeichnet, welcher mit einem Knick in der ersten Ableitung des thermodynamischen Potentials, wie der Entropie oder dem Volumen, sowie einer Diskontinuität in dessen zweiter Ableitung, wie der spezifischen Wärme oder dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten (vgl. Abschn. 2.1), einher-

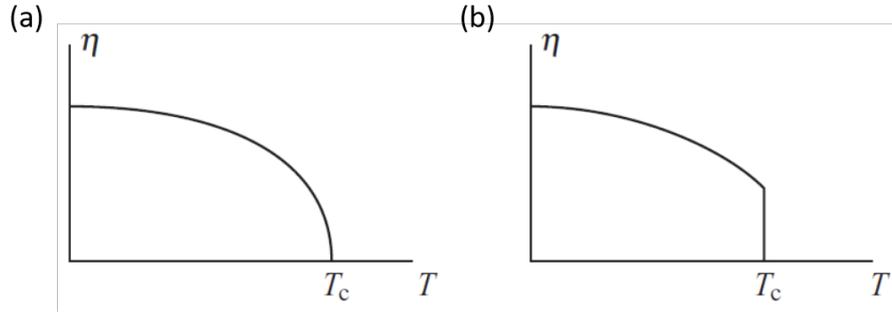


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Ordnungsparameter eines Phasenübergangs (a) zweiter Ordnung und (b) erster Ordnung in Abhängigkeit der Temperatur T . Bei T_c ist (a) kontinuierlich, wohingegen (b) eine Diskontinuität ($\Delta\eta(T_c)$) aufweist. Entnommen aus [108].

geht. Der Phasenübergang erster Ordnung besitzt hingegen, die Diskontinuität in der ersten Ableitung und das thermodynamische Potential selbst weist einen Knick auf. In beiden Fällen markiert das Einsetzen der Ordnung $\eta \neq 0$ den kritischen Wert des den Phasenübergang treibenden Parameters, dementsprechend in Abb. 2.2 die kritische Temperatur T_c .

2.3.1 Clausius-Clapeyron- und Ehrenfest-Beziehung

Aus den gerade genannten Definitionen ergeben sich bereits zwei wichtige thermodynamische Beziehungen am Phasenübergang. Da für einen Phasenübergang erster Ordnung Φ bei $T_c(\sigma_i)$ kontinuierlich ist: $\Delta\Phi = 0$, gilt entsprechend des totalen Differentials

$$\Delta \left. \frac{\partial\Phi}{\partial\sigma_i} \right|_{T,H} + \Delta \left. \frac{\partial\Phi}{\partial T} \right|_{\sigma,H} \left. \frac{\partial T}{\partial\sigma_i} \right|_{T_c,H} = 0. \quad (2.36)$$

Durch Anwenden von Gl. 2.22 folgt daraus die *Clausius-Clapeyron-Gleichung* für die Sprünge des Volumens und der Entropie am Phasenübergang

$$\left. \frac{dT_c}{d\sigma_i} \right|_H = -V \frac{\Delta\epsilon_i}{\Delta S}. \quad (2.37)$$

Analog lässt sich mit Gl. 2.29 ebenso für das kritische Feld $B_c(\sigma_i)$ bzw. $B_c(T)$ herleiten

$$\left. \frac{dB_c}{dT} \right|_{\sigma} = -\frac{1}{V} \frac{\Delta S}{\Delta M_i} \quad (2.38)$$

$$\left. \frac{dB_c}{d\sigma_i} \right|_T = -\frac{\Delta\epsilon_i}{\Delta M_i}. \quad (2.39)$$

Das Analogon für einen Phasenübergang zweiter Ordnung erhält man durch die

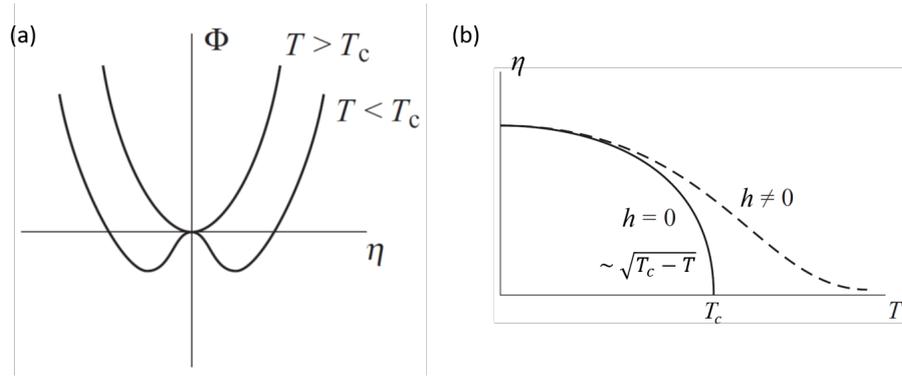


Abbildung 2.3: Landau-Theorie eines Phasenübergangs zweiter Ordnung. (a) Thermodynamisches Potential Φ in Abhängigkeit des Ordnungsparameters η für Temperaturen oberhalb und unterhalb des Phasenübergangs bei T_c . (b) Lösung des Ordnungsparameters in Abhängigkeit der Temperatur T ohne und mit externem Feld h . Entnommen bzw. adaptiert aus [108].

Betrachtung von $\Delta S = 0$ bei $T_c(\sigma_i)$ und dementsprechend

$$\Delta \left. \frac{\partial S}{\partial \sigma_i} \right|_T + \Delta \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{\sigma} \left. \frac{\partial T}{\partial \sigma_i} \right|_{T_c} = 0. \quad (2.40)$$

Dadurch erhält man unter Ausnutzung von Gl. 2.4 und 2.24 die *Ehrenfest-Beziehung*

$$\left. \frac{dT_c}{d\sigma_i} \right|_H = -VT_c \frac{\Delta \alpha_i}{\Delta C_{\sigma}} \quad (2.41)$$

Man beachte, dass sich unter Nutzung des uniaxialen Drucks $p_i = -\sigma_{ii}$ anstelle der Spannung in Gl. 2.37, 2.39 und 2.41 die entsprechenden Vorzeichen umdrehen und für einen hydrostatischen Druck zusätzlich $\Delta \epsilon_i$ und $\Delta \alpha_i$ durch ΔV bzw. $\Delta \beta$ ersetzt werden.

2.3.2 Landau-Theorie der Phasenübergänge

Wie in Abb. 2.2a zu sehen, zeichnet sich ein Phasenübergang zweiter Ordnung durch einen kontinuierlichen Anstieg des Ordnungsparameters bei T_c aus. Dementsprechend kann man die freie Enthalpie im Ordnungsparameter für kleine η entwickeln. Um diesen Phasenübergang gemäß der Bedingung $\eta = 0$ für $T > T_c$ und $\eta \neq 0$ für $T < T_c$ möglichst gut zu modellieren, ist es notwendig, dass dabei lediglich Terme mit geraden Exponenten auftauchen, so dass die Entwicklung lautet

$$\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^4 + \dots \quad (2.42)$$

Zudem muss Φ invariant unter der Symmetrie des Systems sein. Dies motiviert das Auftauchen lediglich gerader Terme beispielsweise speziell für magnetische Systeme, da diese die Zeitumkehrsymmetrie brechen, während Φ invariant unter dieser sein sollte. Dementsprechend dürfen in der Entwicklung nur gerade Ordnungen in der Magnetisierung \vec{M}^2 , \vec{M}^4 , $\vec{M} \cdot \text{rot}(\vec{M})$ etc. auftauchen. Da η nur langsam veränderlich ist und die Stabilitätsbedingung $B = \text{konst.} > 0$ angenommen wird, ist es oftmals hinreichend, die Entwicklung nach der vierten Ordnung abzubrechen und man erhält ein Potential entsprechend Abb. 2.3a. Wie hierin zu sehen ist, liefert die Minimierung von Φ nach η unter der einfachsten Annahme, dass A bei Absinken der Temperatur bei T_c von positivem zu negativem Vorzeichen gemäß $A = a(T - T_c)$ wechselt, eine Lösung mit $\eta \neq 0$ für $T < T_c$ entsprechend

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad \eta^2 = -\frac{A}{2B} = \frac{a}{2B} (T_c - T). \quad (2.43)$$

Die freie Enthalpie beträgt dann im Minimum $\Phi_{\min} = \Phi_0 - \frac{a^2}{4B}(T_c - T)^2$. Hieran wird deutlich, dass gemäß der Definition eines Phasenübergangs zweiter Ordnung die Entropie $S = -(\partial \Phi / \partial T)_p$ bei T_c einen Knick und die spezifische Wärme $C_p = -T \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right|_p$, wie in Abb. 2.4a veranschaulicht, einen Sprung $\Delta C_p = a^2 T_c / 2B$ macht.

Bei der Anwendung eines externen Feldes h , welches zum Ordnungsparameter konjugiert ist, wird Φ um einen Term $-h\eta$ erweitert. Dieser sorgt in Gl. 2.43 dafür, dass $\eta \neq 0$ für alle T , die Symmetrie also bereits oberhalb von T_c gebrochen ist. Dadurch verschmiert, wie in Abb. 2.3b dargestellt, der Phasenübergang in einem Bereich um T_c , der sich gemäß $|T - T_c| \sim \frac{B^{1/3}}{a} h^{2/3}$ abschätzen lässt. Zudem lässt sich die Suszeptibilität definieren als

$$\chi = \left. \frac{\partial \eta}{\partial h} \right|_{T, h \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2} \right)^{-1}, \quad (2.44)$$

woran mit Gl. 2.42 ersichtlich wird, dass

$$\chi = \frac{1}{2A - 12B\eta^2}. \quad (2.45)$$

Für $T > T_c$ und kleine Felder $h \rightarrow 0$ entspricht dies gerade dem berühmten Curie-Weiss-Gesetz eines Ferromagneten gemäß $\frac{C}{T - T_c}$.

Nicht zuletzt an diesem Ergebnis wird deutlich, dass es sich bei der Landau-Theorie um eine Molekularfeldtheorie handelt. Dementsprechend verliert sie ihre Anwendbarkeit, sobald Fluktuationen des Ordnungsparameters zu groß werden, d.h. $\langle (\Delta \eta)^2 \rangle \sim \eta^2$. Anhand Abb. 2.3 lässt sich erkennen, dass dies insbesondere nahe T_c der Fall ist, wenn das Potential Φ sehr flach wird. Die Fluktuationen führen zu einer Divergenz der spezifischen Wärme C_p bei T_c . Im realen Fall bedeutet dies, dass die Ordnung nicht direkt oberhalb von T_c verschwindet, sondern sich Bereiche bilden, in denen die Ordnung auf kurzer Längenskala noch existiert (*short-range*

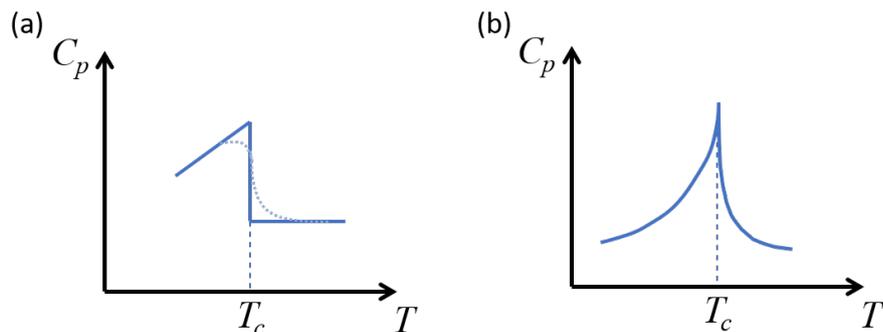


Abbildung 2.4: Spezifische Wärme $C_p(T)$ an einem Phasenübergang zweiter Ordnung bei T_c . (a) Sprungförmige Anomalie des Molekularfeldergebnisses der Landau-Theorie, (b) λ -förmige Anomalie aufgrund von starken Fluktuationen. Gepunktete Linie in (a) deutet einen Verlauf mäßigstarker Fluktuationen zwischen (a) und (b) an. Adaptiert nach [108].

order). Dies führt dazu, dass die Entropie nicht vollständig bei T_c frei wird, so dass ein entsprechender Ausläufer des Sprungs in C_p und α zu einer typischen λ -förmigen Anomalie (s. Abb. 2.4b) am Phasenübergang führt. Es kann mittels der Erweiterung zu einem Ginzburg-Landau-Funktional durch einen Gradiententerm in Φ gemäß $G(\nabla\eta)^2$, welcher die Energiekosten hinsichtlich einer räumlichen Variation von $\eta = \eta(\vec{r})$ einbezieht, abgeschätzt werden, dass die Landau-Theorie außerhalb des Temperaturbereichs [108]

$$\frac{|T - T_c|}{T_c} \simeq \frac{B^2 T_c}{8\pi^2 a G^3} \ll 1 \quad (2.46)$$

gültig ist und Fluktuationen innerhalb dessen relevant sind. Dementsprechend wird dieser Bereich klein, wenn G groß ist, es also viel Energie kostet, η räumlich zu variieren, was wiederum insbesondere für langreichweitige Wechselwirkungen, wie es beispielsweise elastische sind, der Fall ist.

Darüber hinaus erlaubt die Landau-Theorie auch die Kopplung zwischen Freiheitsgraden, beispielsweise ein elektronischer Phasenübergang η gekoppelt an eine elastische Verzerrung ϵ , zu beschreiben. Dabei lassen sich hinsichtlich der Ordnung der Kopplung hauptsächlich zwei Arten unterscheiden: (1) linear und (2) quadratisch in η . Entsprechend wird die Landau-Entwicklung von Gl. 2.42 um einen Beitrag $C_{ij}\epsilon_i^2/2$ für die elastische Energie mit dem elastischen Modul C_{ij} (vgl. Abschn. 2.2.1) sowie einen Term $\lambda\eta\epsilon$ bzw. $\mu\eta^2\epsilon$ erweitert:

$$\Phi = A\eta^2 + B\eta^4 + \frac{C_{ij}}{2}\epsilon_i\epsilon_j + \lambda_i\eta\epsilon_i + \mu_i\eta^2\epsilon_i. \quad (2.47)$$

Entscheidend ist hierbei, dass Φ , wie schon zuvor ohne Kopplung, invariant unter den Symmetrien des Systems bleibt. Deshalb erlaubt ein magnetischer Ordnungsparame-

ter $\eta = M$ aufgrund der bereits erwähnten Zeitumkehrsymmetrie keinen bilinearen Kopplungsterm entsprechend (1). Beispiele, die sich mit einer Landau-Theorie der hier erwähnten Fälle beschreiben ließen, wären demnach pseudo-echte ferroelastische Phasenübergänge (1) [182, 183], wie sie im Rahmen dieser Arbeit in Kap. 4 auftreten, und magnetische Phasenübergänge mit magnetoelastischer Kopplung (2), wie sie in Kap. 5 dieser Arbeit relevant werden. Mikroskopisch lässt sich ein solcher Term der magnetoelastischen Kopplung beispielsweise durch eine Abhängigkeit der Austauschwechselwirkung vom Abstand der Spins $\vec{\tau} = \vec{r} - \vec{r}'$ gemäß $J(\vec{\tau}) \approx J(\vec{\tau}_0) + \mu_i(\vec{\tau}_0) \epsilon_i$ motivieren, welcher dann für den Heisenberg-Hamiltonoperator $H = \iint d\vec{r} d\vec{r}' J(\vec{\tau}) \vec{S}(\vec{r}) \cdot \vec{S}(\vec{r}')$ zu dem genannten Zusatzterm zur freien Energieentwicklung führt.

In Folge der Minimierung von Φ zeigt sich, dass durch das Einsetzen der langreichweitigen Ordnung in η eine elastische Verformung proportional gemäß $\epsilon \propto \lambda\eta$ (1) oder $\epsilon \propto \mu\eta^2$ (2) hervorgerufen wird, und die Kopplung die Koeffizienten A (1) oder B (2) renormalisiert, so dass

$$\Phi_1 = \left(A - \frac{\lambda^2}{2C}\right)\eta^2 + B\eta^4 \quad (2.48)$$

$$\Phi_2 = A\eta^2 + \left(B - \frac{\mu^2}{2C}\right)\eta^4. \quad (2.49)$$

Im ersten Fall bedeutet dies, dass der Koeffizient A verkleinert wird, so dass dieser bereits bei $T'_c = T_c + \lambda^2/2aC$ verschwindet. Somit werden die Fluktuationen so unterdrückt, dass die langreichweitige Ordnung bereits bei einer endlichen Korrelationslänge einsetzt und die Divergenz der spezifischen Wärme bei T_c zu einem endlichen Sprung wird. Im zweiten Fall wird der Koeffizient B um die Kopplung verkleinert. Auch hier werden die Fluktuationen von η unterdrückt, so dass C_p endlich bleibt, jedoch in einem schwächeren Maße als in (1). Unter Ausnutzung der Lösung für η aus Gl. 2.43 ergibt sich dann ein Sprung im thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_i = \partial\epsilon/\partial T$ (s. Gl. 2.24) gemäß [174]

$$\Delta\alpha_i = -\frac{a}{B}S_{ij}\mu_j \quad (2.50)$$

mit dem Nachgiebigkeitstensor $S_{ij} = (C_{ij})^{-1}$ nach Gl. 2.15. Darüber hinaus zeigt sich, dass im Falle einer starken Kopplung λ oder einer weichen Gittermode C der renormalisierte Koeffizient negativ werden kann. Dies würde eine Erweiterung von Φ um höhere Ordnungsterme notwendig machen, so dass Φ nahe T_c drei Minima aufweist und der Phasenübergang zweiter Ordnung zu einem erster Ordnung übergeht. Dementsprechend liegt in diesem Fall bei $B = \mu^2/2C$ ein trikritischer Punkt vor.

Somit zeigt sich, dass anhand der direkten Messung der elastischen Verformung ϵ anhand der Elastizität $C_{ij}(T)$, der thermischen Ausdehnung $\alpha_i(T)$ und der Magnetostriktion $\lambda_i(B)$ (vgl. Gl. 2.35) wertvolle Erkenntnisse über auftretende elastische Kopplungen an elektronische und magnetische Freiheitsgrade sowie deren langreichweitigen Ordnungen selbst gewonnen werden können.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau und Messverfahren

Im vorangegangenen Kapitel wurde erläutert, dass im Rahmen dieser Arbeit die elastischen Eigenschaften der zu untersuchenden Einkristalle hinsichtlich dreier Antwortfunktionen untersucht werden: der Elastizität, der thermischen Ausdehnung und der Magnetostriktion. Dazu werden die äußeren Felder, wie elastische Spannung und magnetisches Feld, sowie die Temperatur kontrolliert verändert, um die induzierten Dehnungen zu messen. Letzteres wird mittels der Methode der hochauflösenden Kapazitätsdilatometrie erreicht, welche sich durch ihren vergleichsweise geringen Aufwand bei höchster relativer Auflösung von bis zu $\Delta L/L \sim 10^{-9}$ auszeichnet. Die dazu verwendete Zelle wird kurz in Abschn. 3.1.1 beschrieben, wonach zudem kurz auf deren Kalibration durch eine sogenannte Zelleffektmessung (Abschn. 3.1.2) eingegangen wird. Nähere Informationen hierzu finden sich vor allem in den Arbeiten [81, 119]. Zugleich wird durch die Zelle natürlicherweise eine Spannung auf die Probe ausgeübt. Dies wird ausgenutzt, um die Elastizität, genauer gesagt das Youngsche Modul, des Kristalls in einer 3-Punkt-Biegemethode zu bestimmen, welche ausführlich in Abschn. 3.2 samt der dafür notwendigen Kalibrationen und einer Referenzmessung an einem BaFe_2As_2 -Einkristall diskutiert wird. Die präzise Kontrolle der Temperatur zwischen 1,5 und 300 K sowie des äußeren Magnetfeldes von bis zu 15 T erfolgt mittels eines kryogenen Systems bestehend aus einem schwingungsgedämpft aufgehängenen ^4He -Badkryostaten mit *Variable Temperature Insert* (VTI) und einem supraleitenden 15/17 T-Magneten von *Oxford Instruments*. Details hierzu finden sich in [119].

3.1 Thermische Ausdehnung und Magnetostriktion

3.1.1 Kapazitätsdilatometer

Das Messprinzip der Kapazitätsdilatometrie basiert auf der Abhängigkeit der elektrischen Kapazität C eines Plattenkondensators vom Abstand d der beiden Platten.

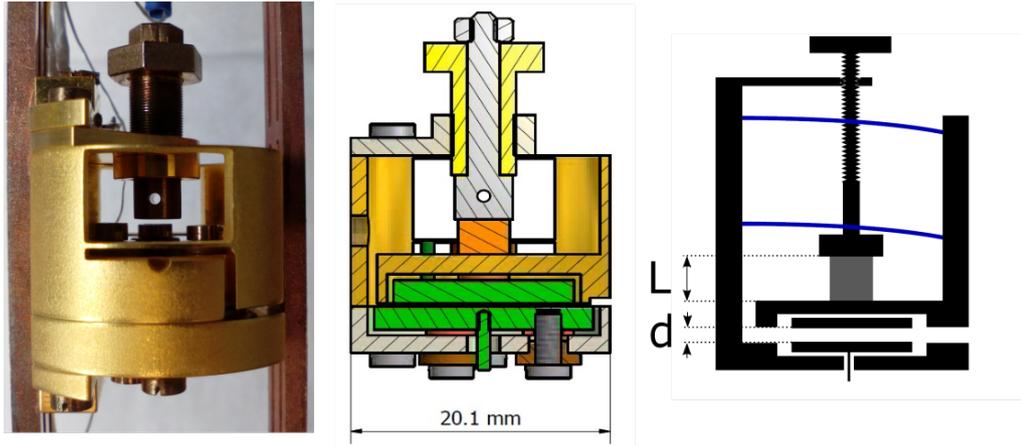


Abbildung 3.1: Links: Foto des am Halter angebrachten Dilatometers. Mitte: Querschnittszeichnung der Zelle, in der in grün die Kondensatorplatten, in orange die Probe und in gelb die Feststellschraube illustriert ist. Entnommen aus [121]. Rechts: Schematische Darstellung der Funktionsweise: Blattfedern (blau) üben eine Rückstellkraft auf die Probe aus, so dass eine Änderung der Länge L der Probe (grau) in eine Änderung des Plattenabstands d umgesetzt wird. Adaptiert nach [21].

Die in dieser Arbeit dafür verwendete Zelle besteht bis auf wenige isolierende Unterlegscheiben vollständig aus hochreinem Kupfer-Beryllium (CuBe) und wurde von Dr. Robert Küchler, *Innovative Measurement Technology Kuechler* [121] entwickelt und hergestellt. Ein Foto sowie ein schematischer Aufbau ist in Abb. 3.1 gezeigt. Die Zelle besteht hauptsächlich aus zwei Teilen, einem festen Teil, in dem die untere Kondensatorplatte liegt, und einem beweglichen Teil, in dem sich die obere Platte befindet. Auf letzterem befindet sich die Probe, die von oben durch einen festgeschraubten Stempel relativ zum festen Zellenteil fixiert wird. Dadurch wird eine Ausdehnung der Probe in ein Zusammendrücken der Kondensatorplatten transferiert. Bei einem Zusammenziehen sorgen Blattfedern, die den beweglichen mit dem festen Zellenteil verbinden, für eine Rückstellkraft, die den Plattenabstand entsprechend der Längenänderung wieder vergrößern. Dieser Rückstellkraft kommt im Rahmen dieser Arbeit noch eine besondere Bedeutung zu, da sie entgegen der im Normalfall erfüllten Annahme die gemessenen Eigenschaften merklich beeinflussen kann (vgl. Abschn. 4.2) und darüber hinaus für die 3PB-Methode ausgenutzt wird (s. Abschn. 3.2.2). Letztlich berechnet sich eine Längenänderung ΔL unter Einbezug einer Korrektur der Nicht-Parallelität der Platten aus der Änderung der Kapazität C gegenüber eines Referenzwertes C_0 gemäß [121]

$$\Delta L = \Delta d = \epsilon_0 \pi r^2 \frac{C - C_0}{C \cdot C_0}. \quad (3.1)$$

mit $r = 7 \text{ mm}$ dem Radius der Kondensatorplatten und ϵ_0 der elektrischen Feldkonstante.

Die Kapazität der Kondensatorplatten wird durch eine 3-Terminal-Messung mit einer *Andeen-Hagerling AH2550A* Kapazitätsbrücke bestimmt. Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines *Cernox-1050-SD*-Thermometers, das auf der Zelle befestigt ist und dessen Widerstand mittels einer 4-Punkt-Messung durch einen *LakeShore 340 Temperature Controller* ausgelesen wird. Da es sich gezeigt hat, dass dessen Temperaturumrechnung für die hochpräzisen Messungen zu fehlerbehaftet ist [119], erfolgt diese in einem Auswertungsskript mit der vollständigen Approximationskurve einer Kalibration, die im Vergleich mit einem von *LakeShore* vorkalibrierten Thermometer aufgenommen wurde. Das Dilatometer ist an einem Halter und damit an einem Probenstab angebracht, welcher von einem mit Helium-Austauschgas gefüllten Stahlrohr umhüllt wird, um eine möglichst temperatur- und elektrostatisch stabile Umgebung herzustellen. Die alleinige Temperaturkontrolle erfolgt über die Steuerung des He-Gasflusses sowie eines Heizers am Boden des VTIs.

3.1.2 Kalibration des Dilatometers mittels Zelleffektmessung

Da die Messung der Längenänderung der Probe lediglich relativ zur Änderung der Dilatometerzelle erfolgen kann, ist für die thermische Ausdehnung eine Kalibration mittels eines in der Literatur im gesamten Temperaturbereich gut bekannten Materials notwendig. Es bietet sich an, dazu eine hochreine Cu-Probe zu verwenden, da die thermische Ausdehnung der Zelle, bis auf wenige Teile vollständig aus CuBe bestehend, der von reinem Cu sehr ähnelt. Dadurch wird erreicht, dass bei der Kalibration lediglich geringfügige Längenänderungen $\Delta L_{\text{Cu}}^{\text{Mess}}$ gemessen werden, so dass diese ein kleinstmögliches Gewicht gegenüber der Messung der zu untersuchenden Probe $\Delta L_{\text{Mess}}^{\text{Probe}}$ besitzt. Die Längenänderungen der Zelle, die von der thermischen Ausdehnung von reinem Cu abweichen und hauptsächlich von der Ausdehnung der wenigen aus abweichenden Materialien bestehenden Teile sowie der Ausdehnung der Kondensatorplatten in deren Lücke hinein stammen, werden Zelleffekt genannt. Die tatsächliche Längenänderung der zu untersuchenden Probe ergibt sich dann aus

$$\Delta L_{\text{Probe}}^{\text{real}} = \Delta L_{\text{Probe}}^{\text{Mess}} - \Delta L_{\text{Cu}}^{\text{Mess}} + \Delta L_{\text{Cu}}^{\text{Lit}} \quad (3.2)$$

bzw. als relative Längenänderung mit der Probenlänge bei Raumtemperatur $L_{\text{Probe}}^{\text{RT}}$ zu

$$\left(\frac{\Delta L}{L^{\text{RT}}} \right)_{\text{Probe}} = \frac{\Delta L_{\text{Probe}}^{\text{Mess}} - \Delta L_{\text{Cu}}^{\text{Mess}}}{L_{\text{Probe}}^{\text{RT}}} + \left(\frac{\Delta L}{L} \right)_{\text{Cu}}^{\text{Lit}}. \quad (3.3)$$

Dabei werden für $(\Delta L/L)^{\text{Lit}}$ die Literaturdaten von Ref. [120] verwendet, die mittels einer direkten Methode ohne Kalibration gemessen wurden.

Aufgrund eines kleinen Magnetostruktionskoeffizienten der Zelle [121] kann für die hier präsentierten Messungen auf eine Korrektur der Magnetostruktionsmessungen verzichtet werden.

3.1.3 Referenzmessung der thermischen Ausdehnung von Aluminium

Abb. 3.2 zeigt mehrere ausgewählte Referenzmessungen an hochreinem (99,99 %) Aluminium mit $L^{RT} = 1,90$ mm, welche den zeitlichen Rahmen der vorliegenden Arbeit vollständig abdecken. Im Vergleich mit Literaturdaten [120] zeigen sich sehr gute Übereinstimmungen sowohl der relativen Längenänderungen $\Delta L/L$ als auch des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α . Dies bescheinigt dem experimentellen Aufbau zur Messung der thermischen Ausdehnung sowie der Korrektur um den Zelleffekt eine sehr gute Funktionsfähigkeit, insbesondere da die thermische Ausdehnung von Al der von Cu sehr ähnelt, wodurch die gemessenen Längenänderungen $\Delta L_{\text{Al}}^{\text{Mess}}$ vergleichsweise gering sind. Als Abschätzung des Fehlers dienen die Abweichungen von den Literaturdaten, welche in Abb. 3.2b und d in absoluten Werten für $\Delta L/L$ bzw. relativen Werten für α gezeigt sind. Dabei ist zu beachten, dass die relativen Werte für tiefe Temperaturen $T \lesssim 25$ K so stark ansteigen, da die absoluten Werte in diesem Bereich sehr klein werden. Während für die Messungen in 2017 und 2019 $\Delta L/L - \Delta L/L_{\text{Lit}} \lesssim 3 \times 10^{-5}$ und $\Delta\alpha/\alpha < 5\%$ ($T \geq 25$ K), zeigen sich in 2018 etwas größere Abweichungen mit $\Delta\alpha/\alpha \leq 7\%$ für $T \geq 40$ K, welche für $25 \text{ K} < T < 40 \text{ K}$ und $T \gtrsim 220 \text{ K}$ auf Probleme in der Al-Messung zurückzuführen sind, da sie mit einer größeren Streuung der Daten und recht scharfen Verlaufsänderungen einhergehen. Darüber hinaus beinhaltet Abb. 3.2b eine weitere Messung aus 2019, die zwar zeitlich versetzt zur ersten durchgeführt, aber mit dem gleichen Zelleffekt korrigiert wurde. Dadurch lässt sich anhand des Unterschieds der beiden Messungen eine Unsicherheit in der Reproduktion ablesen. Bei sehr hohen Temperaturen ist jedoch auffällig, dass alle Messungen niedriger als die Literaturdaten verlaufen, was auf einen kleinen systematischen Fehler in diesem Bereich hindeutet.

3.2 Youngsches Modul

Im Rahmen dieser Arbeit ist es für die Studien an eisenbasierten Supraleitern von Bedeutung, das Schermodul C_{66} eines tetragonalen Kristalls zu messen (s. Abschn. 4.1). Üblicherweise werden Schermodule mittels Messungen der Schallgeschwindigkeit von Ultraschallwellen bestimmt. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, dass sie sehr strikte Anforderungen an die Dimensionen der zu untersuchenden Probe stellt und insbesondere eine bestimmte Mindestgröße und -qualität erfordert [28]. Dies schränkt deren Anwendungsmöglichkeit zur Studie von vielen eisenbasierten Supraleiterverbindungen ein. Daher wird in diesem Abschnitt erklärt, wie C_{66} unter bestimmten, weniger einschränkenden Bedingungen auch durch die Messung des Youngschen Moduls $Y_{[110]}$ mittels eines 3-Punkt-Biege(3PB)-Experiments bestimmt werden kann. Während der folgende Abschnitt die Grundlagen der in der Werkstoffkunde gängigen 3PB-Methode sowie deren Bedingungen, wie dadurch das Youngsche Modul bzw. das Schermodul gemessen werden kann, ausgeführt wird, wird in Abschn. 3.2.2 erklärt, wie die

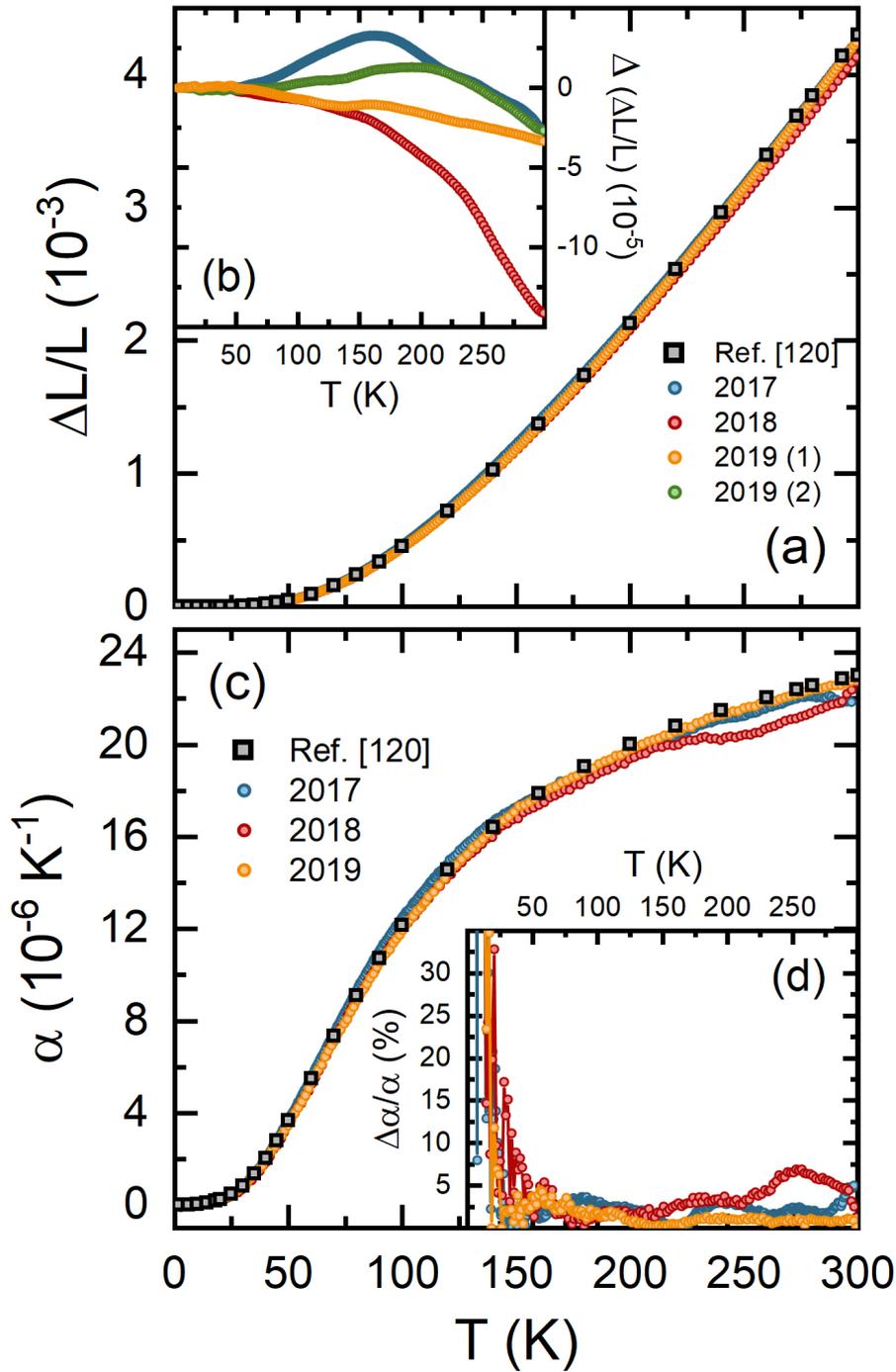


Abbildung 3.2: Ausgewählte Referenzmessungen der thermischen Ausdehnung von hochreinem Al von 2017 (blau), 2018 (rot) und 2019 (orange) im Vergleich mit Ref. [120]. (a) Relative Längenänderungen $\Delta L/L$ und (c) thermische Ausdehnungskoeffizienten α mit jeweiliger absoluter (b: $\Delta L/L - (\Delta L/L)_{\text{Lit}}$) bzw. relativer (d: $(\alpha - \alpha_{\text{Lit}})/\alpha_{\text{Lit}}$) Abweichung von der Literatur. Dabei beinhaltet (b) eine zusätzliche Messung aus 2019, die zeitlich versetzt zur ersten durchgeführt, aber mit der gleichen Zelleffektmessung korrigiert wurde.

se Methode unter Verwendung eines Kapazitätsdilatometers umgesetzt werden kann. Diese Idee wurde erstmals von A. Böhmer und C. Meingast umgesetzt [23, 28] und es konnte demonstriert werden, dass aufgrund der ausgesprochen hohen Auflösung mit ihr selbst kleine Anomalien an supraleitenden Phasenübergängen detektiert werden können [28]. Daher lehnen sich die Herleitung der Formeln sowie die Erklärungen der dafür notwendigen Kalibrationen (Abschn. 3.2.3) an deren Arbeiten [21, 28] an. Im letzten Abschnitt folgt dann die Präsentation einer Referenzmessung an einem BaFe₂As₂-Einkristall, welcher zur besagten Klasse der eisenbasierten Supraleiter gehört, so dass das hier gemessene Youngsche Modul $Y_{[110]}$ mit in der Literatur berichteten Messdaten verglichen werden kann. Hieran wird nicht nur die erfolgreiche Funktionsfähigkeit der 3PB-Methode mit unserem experimentellen Aufbau und der beschriebenen Kalibration bestätigt, sondern es ergibt sich zudem die Möglichkeit, den Einfluss der für die Messung angewandten elastischen Spannung zu untersuchen.

3.2.1 Grundlagen des 3-Punkt-Biegeversuchs

Um die Festigkeit und Elastizität von Materialien zu untersuchen, ist der 3-Punkt-Biegeversuch (3PB) eine sehr gängige, kommerziell erhältliche Methode in der Werkstoffkunde [88]. Dabei liegt die zu untersuchende Probe des Materials als beispielsweise dünnes Blech oder dünner Stab zwischen zwei Auflagepunkten, während an einem dritten Punkt in deren Mitte von oben auf die Probe gedrückt wird, wie beispielhaft in Abb. 3.3 veranschaulicht. Die aufgewendete Kraft F übt auf diese Weise eine Normalspannung σ , genauer gesagt eine Druckspannung auf die Oberseite und eine Zugspannung auf die Unterseite der Probe, aus, welche darauf, rein ein-dimensional betrachtet, mit einer Stauchung bzw. Dehnung $\epsilon = \Delta l/l_0$ reagiert und sich dadurch durchbiegt. Im Bereich nicht zu hoher Spannungen, in denen die Biegung rein elastisch erfolgt und sich daher näherungsweise durch das Hookesche Gesetz beschreiben lässt, wird dann durch die stetige Erhöhung der Kraft bei gleichzeitiger Messung der Durchbiegung Δx die Federkonstante dieses Aufbaus $k = F/\Delta x$ ermittelt. Diese hängt dabei einerseits von der Geometrie des Aufbaus und andererseits von der materialspezifischen Elastizität ab. Handelt es sich bei der zu untersuchenden Probe um einen Einkristall, so wird letztere durch die richtungsabhängigen Größen $Y_{\vec{a}}$ und $G_{\vec{a},\vec{b}}$ beschrieben, welche das Youngsche Modul bzw. das Schermodul bezeichnen. Für den in Abb. 3.3a dargestellten Aufbau mit einer quaderförmigen Probe ergibt sich die Federkonstante zu [227]

$$k = 4b \left(\frac{h}{l}\right)^3 Y_{\vec{a}} \left[1 + \frac{3}{2} \left(\frac{h}{l}\right)^2 \frac{Y_{\vec{a}}}{G_{\vec{a},\vec{b}}}\right]^{-1}. \quad (3.4)$$

Dabei können sowohl eine Volumenänderung des Materials unter Spannung als auch eine Änderung der Angriffsfläche bei fortschreitender Durchbiegung vernachlässigt werden. Zudem kann bei einer flachen Probe mit $h \ll l$ auch der zweite Term vernachlässigt werden, sofern das Material nicht zu weich und damit G gegenüber Y

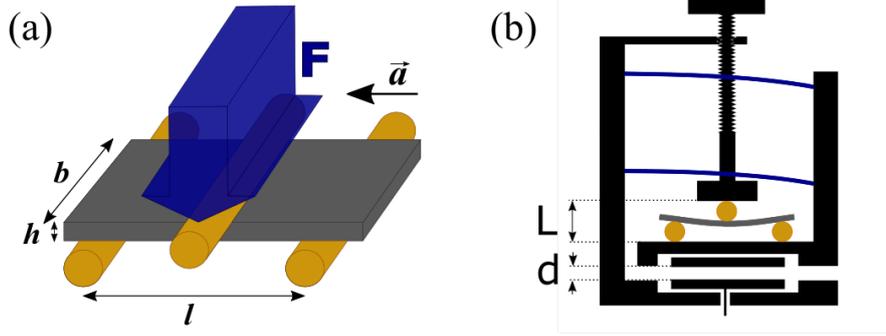


Abbildung 3.3: (a) Schematische Darstellung des 3-Punkt-Biegeversuchs an einer quaderförmigen Probe der Maße $l \times b \times h$. Mit einer Kraft F (blau) wird von oben in die Mitte der Probe (grau) gedrückt, welche auf zwei Auflagepunkten (orange) gelagert ist. Die Probe erfährt dadurch eine Spannung in Richtung \vec{a} , so dass sie sich entlang der Krafterichtung durchbiegt. (b) 3PB-Aufbau eingebaut in das Kapazitätsdilatometer. Nachdem die Probe durch Herunterschrauben des Stempels eingespannt worden ist, herrscht ein Gleichgewicht aus den Rückstellkräften der Blattfedern (blau) und der durchgebogenen Probe. Durch die Messung des Abstands der Kondensatorplatten d kann dann nicht nur auf die Größe der Rückstellkraft, sondern auch auf eine Änderung der Gesamtlänge der 3PB-Konstruktion L und somit die Durchbiegung der Probe geschlossen werden. Adaptiert nach [21].

nicht zu groß ist. Unter diesen Voraussetzungen ist die Federkonstante proportional zum Youngschen Modul und der 3-Punkt-Biegeversuch entspricht einem uniaxialen Zugspannungsversuch. Dabei wirkt auf die Unterseite der Probe eine maximale Zugspannung [227]

$$\sigma_{\max} = \frac{3Fl}{2bh^2}. \quad (3.5)$$

Wird folglich ein plättchen- oder stabförmiger Einkristall mit tetragonaler Symmetrie im Aufbau nach Abb. 3.3 so ausgerichtet, dass die Spannung auf die Probe entlang der Richtung $\vec{a} = [110]$ und damit der Diagonalen der Grundfläche wirkt, so wird mit dem 3PB-Versuch das Youngsche Modul $Y_{[110]}$ gemessen. Aus dem Zusammenhang des Youngschen Moduls zu den Komponenten des Elastizitätstensors, wie er in Abschn. 2.2.1 beschrieben wurde, ergibt sich $Y_{[110]}$ durch eine 45° -Drehung des Koordinatensystems gemäß [21]

$$Y_{[110]} = 4 \left(\frac{1}{C_{66}} + \frac{1}{\mu} \right)^{-1} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{C_{11}}{2} + \frac{C_{12}}{2} - \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \quad (3.6)$$

Hieran zeigt sich, dass für kleine C_{66} gegenüber μ das Youngsche Modul $Y_{[110]}$ durch C_{66} dominiert und näherungsweise proportional zu diesem wird. Dies ist insbesondere in der Nähe eines tetragonal-orthorhombischen Phasenübergang zu erwarten und

konnte von diversen Experimenten bestätigt werden [64, 234, 28]. Somit stellt sich der 3-Punkt-Biegeversuch als ideale Methode dar, um das Schermodul C_{66} in der Nähe eines tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs zu untersuchen [28].

3.2.2 3-Punkt-Biegemethode im Kapazitätsdilatometer

Bei der Messung des Youngschen Moduls der im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden eisenbasierten Supraleiter erfüllen die Dimensionen der erhältlichen einkristallinen Proben von typischerweise wenigen Millimetern im Querschnitt und etwa 100 bis 300 μm in der Dicke auf natürliche Weise die Voraussetzung $h \ll l$, um das Youngsche Modul direkt durch die Federkonstante zu messen (vgl. Gl. 3.4). Allerdings macht deren geringe Größe die Benutzung eines kommerziell erhältlichen Biegeexperiments unmöglich. Daher ist es notwendig, einerseits die Konstruktion der Methode klein genug zu dimensionieren und andererseits Auslenkungen in der Größenordnung von 10^{-8} m und kleiner zu messen, um eine hohe Auflösung zu erhalten. Dies lässt sich durch die Verwendung von Draht als Auflagepunkte und den Einbau der Konstruktion in ein Kapazitätsdilatometer lösen [23] (s. Abb. 3.3b). In diesem wird, wie in Abschn. 3.1.1 beschrieben, die Änderung des Abstands der Kondensatorplatten Δd gemessen, wodurch sich auf eine Änderung der Gesamthöhe der 3PB-Konstruktion ΔL und damit die Auslenkung der Probe Δx schließen lässt. Dabei dient die Rückstellkraft der eingebauten Blattfedern als die zur Durchbiegung der Probe benötigte Kraft F , welche sich mit Kenntnis der Federkonstante der Blattfedern k_d ebenfalls aus Δd berechnen lässt. Zur Messung wird die Probe in der 3PB-Konstruktion in das Dilatometer eingespannt und durch das Herunterschrauben des Stempels durchgebogen. Wird die Probe nun im Zuge ihrer Temperaturabhängigkeit weicher, d.h. C_{66} verringert sich, verkleinert sich deren Rückstellkraft, so dass die Probe durch die Rückstellkraft der Blattfedern stärker durchgebogen wird. Infolgedessen ist im neuen Kräftegleichgewicht die Auslenkung Δx gestiegen und die Gesamthöhe L gesunken, wohingegen sich der Abstand der Kondensatorplatten d vergrößert hat. Dies lässt sich dann als verringerte Kapazität registrieren. Umgekehrt erhöht sich die Kapazität, wenn die Probe härter und dadurch L größer wird.

Im Folgenden wird die Berechnung der unbekanntenen Federkonstanten k_x aus dem Abstand der Kondensatorplatten d und diversen kalibrierten Größen, die im nachfolgenden Abschnitt erklärt werden, beschrieben. Die Herleitung folgt den Ausführungen von A.E. Böhrer [21] und übernimmt die dort benutzte Notation. Demnach werden Größen unter Last, also bei gebogener Probe mit zugezogener Feststellschraube, mit einem Index „1“ versehen, wohingegen Größen ohne Kraftausübung den Index „0“ erhalten. Letztere sind wichtig zu beachten, da deren Temperaturabhängigkeiten auch ohne Durchbiegung der Probe zu Änderungen des Plattenabstands führen. Daher werden auch alle Abhängigkeiten von T bzw. andernfalls die Raumtemperatur RT explizit in Klammern gekennzeichnet. Zudem versteht ein Index „ x “ zur Klarheit alle Größen, die sich auf die zu messende Probe beziehen.

Wie bereits oben beschrieben, wird die Federkonstante der Probe k_x unter Ausnutzung des Hookschen Gesetzes ermittelt

$$k_x(T) = \frac{F(T)}{\Delta x(T)} = \frac{k_d(T)(d^0(T) - d^1(T))}{L^0(T) - L^1(T)}. \quad (3.7)$$

Dabei ergibt sich $L^0(T) = h_x(T) + 2 \cdot D_D(T)$ aus der thermischen Ausdehnung der 3PB-Konstruktion in Richtung der Dilatometerlängstachse, bestehend aus der Probe mit Höhe $h_x(RT)$ und den Drähten mit Durchmesser $D_D(RT)$. Für $L^1(T)$ muss zum einen die Temperaturabhängigkeit, wie bei der Messung der thermischen Ausdehnung (s. Anschn. 3.1), um den Zelleffekt korrigiert werden, so dass sich die gemessene Änderung des Abstands der Kondensatorplatten d^1 unter Verwendung der Kalibrationsmessung d_{Cu} sowie der thermischen Ausdehnung $\eta = \frac{L(T)}{L(RT)}$ von Cu und Cu:Be aus der Literatur umrechnet nach [21]

$$L^1(T) = L_{Cu}(RT) \eta_{Cu} + (d^1(RT) + L^1(RT) - d_{Cu}(RT) - L_{Cu}(RT)) \eta_{CuBe} + d_{Cu}(T) - d^1(T) \quad (3.8)$$

Zum anderen muss, wie in Abb. 3.3 veranschaulicht, bei $L^1(RT)$ die Durchbiegung durch das Einspannen bei Raumtemperatur beachtet werden. Nach dem Zudrehen der Feststellschraube befinden sich die 3PB-Konstruktion und die Blattfedern in einer Gleichgewichtsposition, d.h. ihre Rückstellkräfte gleichen sich gerade aus, so dass folgt

$$L^1(RT) = L^0(RT) - \frac{F(RT)}{k_x(RT)} \quad \text{mit} \quad F(RT) = k_d(RT) (d^0(RT) - d^1(RT)). \quad (3.9)$$

Einsetzen von Gl. 3.8 und 3.9 in Gl. 3.7 liefert [21]

$$k_x(T) = \frac{k_d(T)(d^0(T) - d^1(T))}{d^1(T) - d_{Cu}(T) + \Delta} \quad (3.10)$$

mit

$$\Delta = h_x(RT) \eta_x + 2 \cdot D_D(RT) \eta_D - L_{Cu}(RT) \eta_{Cu} - \tilde{L}_{CuBe} \eta_{CuBe}$$

$$\tilde{L}_{CuBe} = d^1(RT) + L^0(RT) - \frac{F(RT)}{k_x(RT)} - d_{Cu}(RT) - L_{Cu}(RT).$$

Aus dieser Formel wird ersichtlich, dass zur Bestimmung der Federkonstanten und damit des Youngsches Moduls nicht nur mehrere kalibrierbare Größen des allgemeinen Aufbaus (s. Abschn. 3.2.3) sondern auch die Federkonstante der unbekanntnen Probe bei Raumtemperatur $k_x(RT)$ bekannt sein muss. Da die Proben allerdings sehr fragil sind, ist eine direkte Bestimmung von $k_x(RT)$ über ein Kraft-Auslenkungs-

Diagramm nicht möglich. So wird, wie in Abb. 3.4 veranschaulicht, ausgenutzt, dass auf den beweglichen Teil der Dilatometerzelle in vertikaler Ausrichtung dessen eigene Gewichtskraft wirkt, wodurch sich der Abstand der Kondensatorplatten im Vergleich zur horizontalen Ausrichtung verringert [21]. Betrachtet man zunächst die horizontale Situation, so wirkt nach dem Einspannen der Probe die Rückstellkraft der gedehnten Probe entgegen der Rückstellkraft der Blattfedern und beide gleichen sich gegenseitig aus

$$-k_x (L^0 - L_{horiz}) + k_d (d^0 - d_{horiz}) = 0. \quad (3.11)$$

In senkrechter Position kommt nun die Gewichtskraft des beweglichen Dilatometerteils $F_{Zelle} = -M_{Zelle}g$ hinzu, welche entgegen der Rückstellkraft der Blattfedern wirkt, da sich dieses Teil zwischen Probe und Plattenkondensator befindet. Das Gleichgewicht verschiebt sich somit zu

$$-M_{Zelle}g - k_x (L^0 - L_{vert}) + k_d (d^0 - d_{vert}) = 0. \quad (3.12)$$

Subtrahiert man beide Gleichungen voneinander, nutzt aus, dass die Änderung in der Länge der 3PB-Konstruktion eine gleich große, gegenteilige Änderung des Plattenabstands $\Delta d_{horiz/vert} = d_{horiz} - d_{vert} = -(L_{horiz} - L_{vert})$ bewirkt und formt nach k_x um, so ergibt sich [21]

$$k_x(RT) = \frac{M_{Zelle}g}{\Delta d_{horiz/vert}} - k_d(RT). \quad (3.13)$$

Somit kann $k_x(RT)$ unter Kenntnis von M_{Zelle} und der Federkonstanten der Blattfedern $k_d(RT)$ in situ bestimmt werden, indem bei Raumtemperatur die Änderung des Plattenabstands $\Delta d_{horiz/vert}$ bei einem Wechsel des Dilatometers von horizontaler zu vertikaler Ausrichtung gemessen wird. In der Praxis wird die Änderung dann als Mittelwert über mehrere Wechsel horizontal-vertikal-horizontal bestimmt.

3.2.3 Kalibration der 3-Punkt-Biegemethode

Wie bereits am Ende des vorigen Abschnitts erwähnt, ist es notwendig, folgende Größen des Aufbaus aus einer Kalibration zu bestimmen:

1. $k_d(RT)$, $k_d(T)$: Federkonstante der Blattfedern des Dilatometers bei Raumtemperatur sowie dessen Temperaturabhängigkeit
2. $F_{Zelle} = M_{Zelle}g$: interne Gewichtskraft des beweglichen Dilatometerteils
3. $d^0(T)$: Temperaturabhängigkeit des Plattenabstands ohne eingebaute Probe
4. $d_{Cu}(T)$: Zelleffektmessung mittels Messung einer Cu-Probe
5. $\eta_x = h_x(T)/h_x(RT)$: Messung der thermischen Ausdehnung der zu untersuchenden Probe entlang der Messrichtung der Dilatometerzelle (hier [001]).

Zusätzlich sind die thermischen Ausdehnungen $\eta = L(T)/L(RT)$ von Cu und Cu:Be

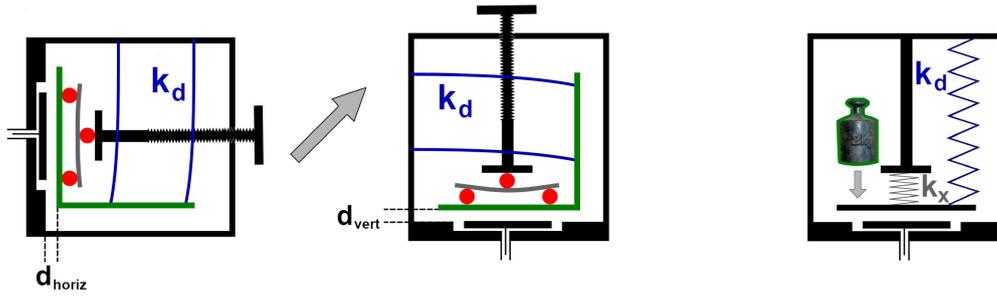


Abbildung 3.4: Schaubild zur Bestimmung der Federkonstanten der Probe bei Raumtemperatur $k_x(RT)$. Während sich bei horizontaler Ausrichtung der Zelle (links) die Rückstellkräfte der Blattfedern k_d (blau) und der Probe in 3PB-Konstruktion k_x (grau) so ausgleichen, dass sich der Gleichgewichtszustand d_{horiz} einstellt, wirkt in vertikaler Ausrichtung (Mitte) zusätzlich die Gewichtskraft des beweglichen Dilatometerteils F_{Zelle} (grün). Dadurch verkleinert sich der Plattenabstand auf d_{vert} . Durch Messung der Differenz $\Delta d_{horiz/vert} = d_{horiz} - d_{vert}$ und mit Kenntnis von F_{Zelle} lässt sich dann k_x mit Hilfe des Ersatzschaubilds (rechts) ermitteln. Entnommen aus [21].

zu kennen, welche für Cu aus der Literatur [120] entnommen ist und für Cu:Be von einer Messung von C. Meingast [148] stammt. Die Kalibrationsmessungen zur Ermittlung von Punkt 1 und 2 werden in den beiden folgenden Abschnitten ausführlich beschrieben. $d^0(T)$ (Punkt 3) wurde gemessen, indem die Kapazität der leeren Dilatometerzelle während eines gewöhnlichen Messvorgangs in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt wurde, und ist in Abb. 3.6a dargestellt. Hierbei ist erwähnenswert, dass in Gl. 3.10 jeweils nur Differenzen zweier Abstände auftauchen, so dass der Abstand im Leerzustand $d^0(RT)$, der in allen anderen Größen d^1 , d_{Cu} und $d^0(T)$ enthalten ist, herausfällt und nicht notwendigerweise zu kennen ist. Während Punkt 4 bereits in Abschn. 3.1.2 beschrieben wurde, bezieht sich Punkt 5 auf das jeweils gemessene Material, weswegen für dessen Diskussion auf die Ausführungen der jeweiligen Messungen des Youngschen Moduls in den folgenden Kapiteln verwiesen sei.

Federkonstante der Blattfedern des Dilatometers

Die Federkonstante der Blattfedern $k_d(RT)$ (Punkt 1) wird bei Raumtemperatur dadurch gemessen, dass dem beweglichen Teil des Dilatometers von oben nach und nach Gewichte aufgelegt werden, die die Federn auslenken, und zeitgleich die dadurch erfolgte Verringerung des Abstands der Kondensatorplatten Δd als Änderung in deren Kapazität C verfolgt wird. Eine solche Messung ist im Einschub von Abb. 3.5a zu sehen, bei der die Kapazität an den Zeitpunkten des Auflegens und Abnehmens der Gewichte mit einer Masse von etwa 460 g sprunghaft ansteigt bzw. absinkt. Die daraus berechneten Änderungen des Plattenabstands sind in Abb. 3.5 in einem Kraft-Auslenkungs-Diagramm der jeweiligen Gesamtmasse M aller auf der Zelle befindlichen

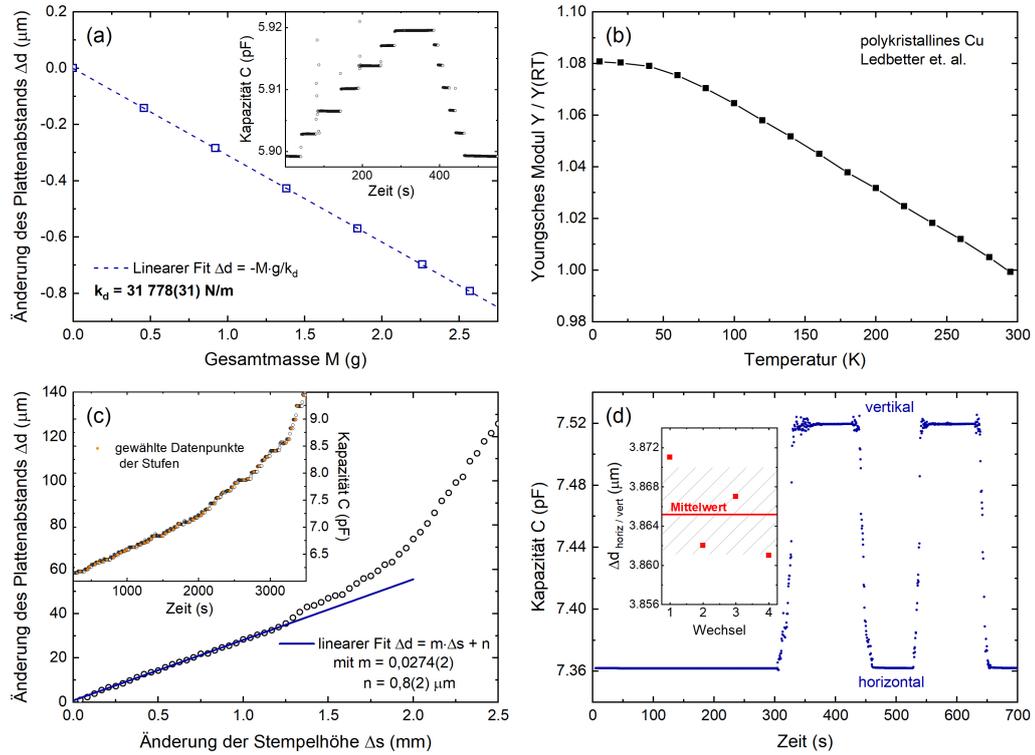


Abbildung 3.5: Kalibration zur 3-Punktbiegemessung im Kapazitätsdilatometer. (a) Änderung des Abstands der Kondensatorplatten Δd in Abhängigkeit von der Gesamtmasse der auf das bewegliche Dilatomerteil gestellten Gewichte mit linearem Fit zur Bestimmung der Federkonstante der Blattfedern bei Raumtemperatur $k_d(RT)$. Einschub: Zeitliche Änderung der gemessenen Kapazität bei sukzessivem Auflegen und Herabnehmen der Gewichte. (b) Normiertes Youngsches Modul von polykristallinem Kupfer versus Temperatur gemessen von H. M. Ledbetter et. al. [129] als Approximation für die Temperaturabhängigkeit der Federkonstanten der Blattfedern $\frac{Y(T)}{Y(RT)} \approx \frac{k_d(T)}{k_d(RT)}$. (c) Änderung des Plattenabstands Δd in Abhängigkeit von der Änderung der Stempelhöhe Δs mit linearem Fit zur Bestimmung der Federkonstanten der dabei eingebauten Springfeder k_F . Einschub: Zeitliche Änderung der gemessenen Kapazität bei schrittweisem Herunterschrauben des Stempels um etwa $\Delta s \approx 40 \mu\text{m}$ mit ausgewählten Datenpunkten der sich ergebenden Stufen. (d) Zeitlicher Verlauf der Kapazität beim Wechseln der Ausrichtung des Dilatometers mit eingebauter Springfeder zur Bestimmung der interenen Gewichtskraft des beweglichen Dilatomertteils F_{Zelle} . Einschub: Änderung des Plattenabstands bei jedem Wechsel $\Delta d_{horiz/vert}$ mit eingezeichnetem Mittelwert (rote Linie) sowie Standardabweichung (schraffierte Fläche).

Gewichte gegenübergestellt. Aus der Reproduzierbarkeit der Sprünge hinsichtlich des Ausfliegens und Abnehmens sowie der Linearität zwischen Gewichtskraft und Auslenkung wird die elastische Natur dieses Experiments und dadurch die Erfüllung des Hookschen Gesetzes ersichtlich, so dass $k_d(RT)$ aus der Steigung des Diagramms mittels $\Delta d = F_G/k_d(RT) = -Mg/k_d(RT)$ zu

$$k_d(RT) = 31\,778(31) \text{ N m}^{-1}. \quad (3.14)$$

abgelesen werden kann. Dieser Wert ist ähnlich zu dem Wert $24\,291 \text{ N m}^{-1}$, der von R. Küchler für einen Prototypen des selbigen Dilatomertyps ermittelt wurde [121].

Die Temperaturabhängigkeit der Federkonstante $k_d(T)$ wurde bereits von A. Böhmer an einem nach dem gleichen Prinzip aufgebauten Dilatometer untersucht [21], wobei sie feststellte, dass deren normierte Größe $k_d(T)/k_d(RT)$ sehr gut mit Messungen des normierten Youngschen Moduls von polykristallinem Kupfer [129] übereinstimmt. Daher verwendete sie in ihrer Auswertung der Biegemessungen die Literaturangaben zur Kalibrierung. Da das in den Messungen dieser Arbeit benutzte Dilatometer [121] aus dem gleichen Material, CuBe, besteht wie das in A. Böhmers Studien [21] und auch R. Küchler [121] auf eine lediglich geringe Temperaturabhängigkeit von Kupferlegierungen verweist, wird $k_d(T)$ ebenfalls durch die in Abb. 3.5b dargestellte Kurve [129] beschrieben.

Interne Gewichtskraft des beweglichen Dilatomerterteils

Die Gewichtskraft des beweglichen Dilatomerterteils (Punkt 2) wird mittels einer Kalibration nach Gl. 3.13 bestimmt, indem eine herkömmliche Springfeder als Referenz dient. Dafür ist zunächst ein Zwischenschritt notwendig, bei dem die unbekannte Federkonstante der Springfeder k_F ermittelt wird. Nachdem die Feder unter dem Stempel eingespannt wurde, wird die Feststellschraube Stück für Stück weiter um Δs herunter gedreht und gleichzeitig die Änderung des Plattenabstands Δd verfolgt. Durch das Absenken des Stempels wird von außen an dem System aus Federn Arbeit verrichtet, aufgrunddessen einerseits die Probe in der 3PB-Konstruktion durchgebogen wird, so dass sich L verkleinert, und andererseits die Kondensatorplatten zusammengedrückt werden, so dass sich auch d verkleinert. Da das Federsystem als eine Reihenschaltung aus der Springfeder mit k_F und den Blattfedern k_d betrachtet werden kann, ist die von außen angewendete Kraft $F_{ext} = k_{ges}\Delta s$ gleich den einzelnen Rückstellkräften

$$k_{ges} \Delta s = k_F \Delta L = k_d \Delta d \quad \text{mit} \quad \frac{1}{k_{ges}} = \frac{1}{k_F} + \frac{1}{k_d} \quad (3.15)$$

Durch Kenntnis des Feingewindes $M5 \times 0,25$ der Feststellschraube ist bekannt, dass sich bei jeder vollen Umdrehung der Stempel um $0,25 \text{ mm}$ herabsenkt. Im Einschub von Abb. 3.5c ist zu sehen, wie sich die Kapazität C des Kondensators stufenweise durch das Zudrehen der Schraube um jeweils etwa $\Delta s \approx 0,04 \text{ mm}$ (ein Sechstel einer

vollen Umdrehung) erhöht. Die sich daraus ergebende Änderung des Plattenabstands Δd (Hauptabbildung) zeigt für kleine Änderungen eine lineare Abhängigkeit von Δs , wie sie dem Hookschen Gesetz sowie Gl. 3.15 entsprechend zu erwarten ist, wohingegen für höhere Kräfte ein zu hohes Δd gemessen wird. Dies ist vermutlich auf einen zusätzlichen Freiheitsgrad der Springfeder zurückzuführen, so dass neben der erwarteten Stauchung zusätzlich eine Biegung senkrecht zur Federachse aufgetreten sein könnte. Aus der Steigung des linearen Bereichs $m = 0,0274(2)$, die mittels eines Fits bestimmt worden ist, berechnet sich die Federkonstante der Springfeder dann aus

$$m = \frac{\Delta d}{\Delta s} = \frac{k_F}{k_F + k_d} \quad \Leftrightarrow \quad k_F = \frac{m}{1 - m} k_d = 895(9) \text{ N m}^{-1}. \quad (3.16)$$

Im zweiten Schritt findet nun die Kalibration nach Gl. 3.13 statt (vgl. Abb. 3.4 mit eingespannter Springfeder anstelle der 3PB-Konstruktion). Dazu wird die gleiche Springfeder erneut eingespannt und der gesamte Probenstab wird von einer horizontalen hin zu einer vertikalen Dilatometerausrichtung gedreht, während gleichzeitig die Kapazität des Kondensators C bzw. der Plattenabstand d gemessen wird. Wie erwartet, steigt C aufgrund der zusätzlichen Gewichtskraft des beweglichen Dilatometerteils sprunghaft an. Auch über mehrere Ausrichtungswechsel zwischen horizontal und vertikal hinweg zeigt sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Betrachtet man für jeden Sprung die jeweilige Änderung des Plattenabstands $\Delta d_{\text{horiz/vert}}$, so spiegelt sich dies in einer geringen Standardabweichung von etwa 0,1 % des Mittelwerts über nur vier Wechsel hinweg wider (s. Einschub von Abb. 3.5d). Folglich ergibt sich ein verlässlicher Mittelwert von $\overline{\Delta d}_{\text{horiz/vert}} = 3,865(2) \mu\text{m}$. Dadurch lässt sich mit Hilfe von Gl. 3.13 und mit Kenntnis von k_F (Gl. 3.16) und k_d (Gl. 3.14) die interne Gewichtskraft des beweglichen Dilatometerteils

$$F_{\text{Zelle}} = M_{\text{Zelle}} g = (k_F + k_d) \overline{\Delta d}_{\text{horiz/vert}} = 0,126(1) \text{ N} \quad (3.17)$$

berechnen.

3.2.4 Referenzmessung an einem BaFe₂As₂-Einkristall

Um die Funktionsfähigkeit der 3-Punkt-Biegemethode hinsichtlich unseres experimentellen Aufbaus und der Kalibration zu prüfen sowie auf eventuelle systematische Fehler einzugehen, wurden Messungen des Youngschen Moduls $Y_{[110]}$ an einem BaFe₂As₂-Einkristall mit den Maßen $(3 \times 3 \times 0,176) \text{ mm}^3$ durchgeführt, der von S. Aswartham vom IFW Dresden synthetisiert wurde [8, 164]. Er besitzt einen tetragonal-orthorhombischen Phasenübergang bei etwa $T_S \approx 135 \text{ K}$, dessen zugehörige weiche Mode (γ) der Komponente C_{66} des Elastizitätstensors entspricht (s. Abschn. 4.1 für Details). Dies konnte bereits in diversen experimentellen Untersuchungen mittels Ultraschallmessungen [64, 234] sowie der hier ebenfalls genutzten

3PB-Methode im Kapazitätsdilatometer [23] verifiziert werden. Da von BaFe_2As_2 zudem große Einkristalle von hoher Qualität erhältlich sind, eignet sich dieser Kristall optimal für einen Test der Funktionsfähigkeit sowie einen Vergleich mit der Literatur. Darüber hinaus wurde außerdem der Einfluss der zur Biegung angewandten Spannung untersucht, indem zwei Messungen unter einer im Maximum etwa 1,9-fach erhöhten Spannung miteinander verglichen werden.

Für die Nachvollziehbarkeit der Auswertung des 3-Punkt-Biegeversuchs nach Gl. 3.10 sind in Abb. 3.6 die einzelnen Größen, aus denen sich die Federkonstante k_x berechnet, für zwei verschiedene angewendete Spannungen ($\sigma_h \sim 1.9\sigma_g$) gegen die Temperatur aufgetragen. So ist in Abb. a die Änderung des Plattenabstands Δd relativ zum Leerabstand $d^0(RT)$, welcher sich aus der gemessenen Kapazität nach Gl. ?? ergibt, für die Leermessung $d^0(T)$ sowie die Messung mit gedehnter Probe $d^1(T)$ dargestellt. Aus deren Differenz berechnet sich die Kraft der Rückstellfedern (b), die in $[001]$ -Richtung auf die Probe einwirkt, $F(T) = k_d(T) (d^0(T) - d^1(T))$. Die in Abb. c dargestellten Temperaturabhängigkeiten der Länge der 3PB-Konstruktion mit gedehnter Probe ($L^1(T)$) sowie der hypothetischen, ohne Dehnung der Probe zu erwartenden Länge ($L^0(T)$) zeigen nicht nur das Einspannen bei Raumtemperatur, wodurch sich die ungedehnte Länge $L^0(RT) = h(RT) + 2 \cdot D_{\text{Draht}}(RT) = 376 \mu\text{m}$, Gl. 3.9 entsprechend, um etwa $\Delta L(RT) \approx 6 \mu\text{m}$ verkürzt hat, sondern stellen auch die Längenänderungen aufgrund der thermischen Ausdehnung entlang der c -Achse und die wesentlich größere Änderung aufgrund der Erweichung der Probe gegenüber. Aus Abb. b und c lässt sich die Federkonstante der Probe $k_x(T) = F(T)/\Delta L(T)$ (d) bestimmen. Bereits in der Temperaturabhängigkeit des Plattenabstands d lässt sich eine große Änderung wenig oberhalb von T_S wahrnehmen. Dies steht im Zusammenhang mit dem Absinken der Federkonstante von Raumtemperatur hin zu tieferen Temperaturen aufgrund der Erweichung von C_{66} [23, 28, 64], bis sie bei T_S in einem Knick abrupt abflacht und unterhalb von T_S keinerlei Temperaturabhängigkeit mehr aufweist (s. Abschn. 4.1.2 und 4.3 für Details).

Letzteres Verhalten steht im Gegensatz zur theoretischen Erwartung, gemäß der C_{66} für $T < T_S$ wieder erhärten und somit $Y_{[110]}$ wieder ansteigen sollte [21]. Der Grund für die Abflachung und die Konstanz liegt in einer Form von Superelastizität [21, 28], die auch bereits in anderen ferroelastischen Materialien beobachtet wurde [112, 189, 190]. Unterhalb von T_S liegt das Material aufgrund des spontanen Symmetriebruchs in zwei verschiedenen Domänen vor, bei denen die Verzerrung der quadratischen hin zur rechteckigen Grundfläche entlang der entweder $[110]_t$ - oder $[\bar{1}\bar{1}0]_t$ -Richtung erfolgt. Eine stauende angewendete Spannung bevorzugt die Domäne, bei der die kürzere orthorhombische Seite entlang der gleichen Richtung der Spannung ausgerichtet ist. Dies führt dazu, dass es bereits bei einer kleinen Spannung $\sigma_{[110]}$ für das Material energetisch günstiger ist, durch Bewegung der Domänwände die Anteile der Domäne mit kurzer Seite entlang $[110]$ zu erhöhen, wodurch sich die Gesamtlänge der Probe in dieser Richtung deutlich verkürzt. Dies entspricht somit einem sehr kleinen temperaturunabhängigen Elastizitätsmodul.

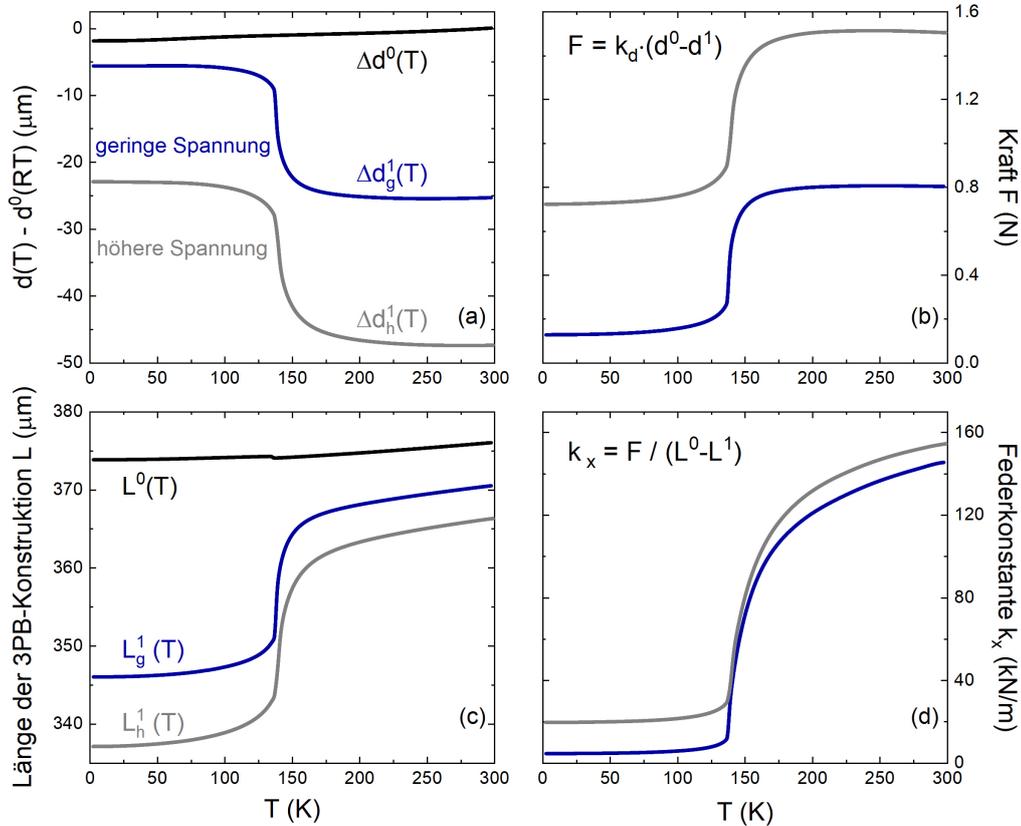


Abbildung 3.6: Auswertung der 3PB-Messung eines BaFe_2As_2 -Einkristalls entlang der $[110]$ -Richtung bei zwei verschieden großen angewandten Spannungen (σ_g : blau, $\sigma_h \sim 1,9\sigma_g$: grau). Der Index der Größen bezieht sich auf die jeweilige Situation: 0 ohne Last, 1 unter Last. Alle dargestellten Größen sind gegen die Temperatur aufgetragen. (a) Gemessene Änderung des Abstands der Kondensatorplatten $\Delta d(T)$ relativ zum leeren Raumtemperaturwert $d^0(RT)$, (b) auf die Probe in $[001]$ -Richtung wirkende Rückstellkraft der Blattfedern $F(T) = k_d(T) (d^0(T) - d^1(T))$, (c) absolute Länge der 3PB-Konstruktion $L(T)$ bestehend aus Probe und Draht der Auflagepunkte, ermittelt nach Gl. 3.8, (d) berechnete Federkonstante der Probe $k_x(T) = F(T) / (L^0(T) - L^1(T))$. Deren Werte bei Raumtemperatur $k_x(RT) = 145(2) \text{ kN m}^{-1}$ und $154(2) \text{ kN m}^{-1}$ für σ_g bzw. σ_h haben sich dazu nach Gl. 3.13 durch den Ausrichtungswechsel horizontal/vertikal mit $\Delta d_{\text{horiz/vert}} = 0,715(6) \mu\text{m}$ bzw. $0,681(7) \mu\text{m}$ ergeben.

Die Federkonstante k_x ist gemäß Gl. 3.4 proportional zum Youngschen Modul $Y_{[110]}$, das sich dadurch, wie in Abb. 3.7 dargestellt, normiert zum Raumtemperaturwert bei $RT = 293\text{ K}$ berechnen lässt. Mit der hier genutzten 3PB-Methode lassen sich nur normierte Werte verlässlich ermitteln. Dies liegt daran, dass für eine absolute Bestimmung gemäß Gl. 3.4 aufgrund der dreifachen Potenz in l und h eine sehr genaue Kenntnis der Abmessungen der 3PB-Konstruktion (vgl. 3.3) notwendig wäre, deren Messung jedoch sowohl aufgrund der baulich bedingten Unsichtbarkeit der Probe nach dem Einspannen als auch aufgrund von Unregelmäßigkeiten in der Probenform erschwert wird. Diese besonders starke Auswirkung von l und h auf den Absolutwert von k_x erklärt auch, weshalb dieser in unserem Fall einen um etwa Faktor 10 größeren Wert als bei A. Böhmer aufweist, da sich dies in unserem Fall auf eine dickere Probe h sowie einen kürzeren Abstand zwischen den Auflagepunkten l (vgl. Abb. 3.3) zurückführen lässt. Nichtsdestotrotz zeigen die normierten Werte von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ (Abb. 3.7a) eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten von A. Böhmer [23] und ebenso eine immer noch gute Passung mit den Daten von M. Yoshizawa [234], welche mittels Messungen der Schallgeschwindigkeit von Ultraschall (*Resonant Ultrasound Spectroscopy (RUS)*) gewonnen wurden. Im Maximum weicht $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ der hier gezeigten Messung um etwa 0,04 von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ von A. Böhmer und etwa 0,13 von $C_{66}/C_{66}(RT) \approx Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ von M. Yoshizawa ab. Dies bestätigt somit die Funktionsfähigkeit sowohl unseres Messaufbaus als auch der im vorigen Kapitel beschriebenen Kalibration.

Darüber hinaus bietet die bereits erwähnte zweite Messung (vgl. Abb. 3.6, grau), bei der der Stempel des Dilatometers beim Einspannen weiter nach unten gedreht wurde, die Möglichkeit, den Einfluss der angewandten Spannung zu beobachten. Während dieser Messung wirken höhere Rückstellkräfte (s. Abb. 3.6b), die im Maximum eine bis zu etwa 1,9-fach höhere angewandte Spannung σ_h zur Folge haben, so dass sich sowohl der Plattenabstand stärker verkleinert (s. Abb. 3.6a) als auch die Probe stärker dehnt (s. Abb. 3.6c). So verkürzt sich in diesem Fall beim Einspannen die Länge der 3PB-Konstruktion $\Delta L_h(RT)$ um etwa $4\ \mu\text{m}$ mehr als bei der Messung mit geringerer Spannung. Trotz der unterschiedlich starken Dehnung der Probe bei Raumtemperatur ergeben sich beim Vergleich der beiden Messungen oberhalb von T_S letztlich sehr ähnliche Werte für $k_x(T)$ (Abb. 3.6d) und $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ (Abb. 3.7a). Die Unterschiede in k_x bei hohen Temperaturen rühren von den unterschiedlich gemessenen Werten von $\Delta d_{\text{horiz/vert}}$ her. Diese Werte sollten durch die Spannung prinzipiell nicht beeinflusst sein, woran ersichtlich wird, dass sich während des Einspannens nicht quantifizierbare Änderungen in den Abmessungen der 3PB-Konstruktion oder der Ausrichtung der Probe ergeben haben müssen. Aufgrund dessen lässt sich $k_x(RT)$ nicht besser als mit einer Genauigkeit von mindestens 6% angeben. Dies bestätigt die bereits beschriebene Argumentation hinsichtlich der Notwendigkeit der Normierung von $Y_{[110]}$. Nahe und unterhalb von T_S zeichnen sich im normierten Youngschen Modul dennoch Unterschiede zwischen den Messungen unter verschiedener Spannung ab (s. Abb. 3.7a). So sinkt $Y_{[110]}$ bei geringer Spannung um fast 97%, wohingegen es bei höherer Spannung lediglich um etwa 87% abfällt. Die mechanische Spannung

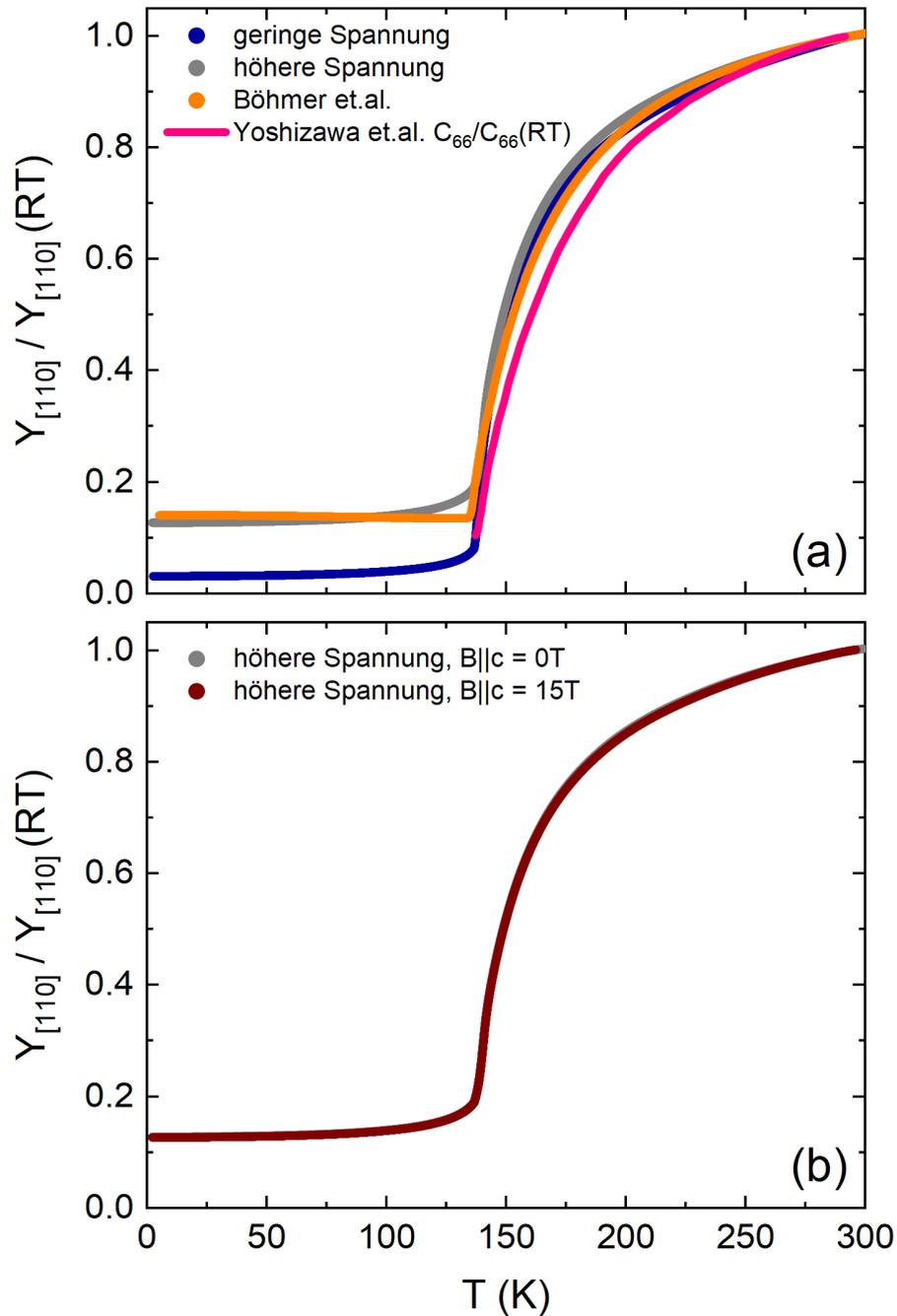


Abbildung 3.7: (a) Youngsches Modul von BaFe_2As_2 in [110]-Richtung, normiert bei Raumtemperatur. Die Messung bei kleiner angewandter Spannung (blau) wird komplementiert durch eine Messung bei etwa 1,9-fach höherer Spannung (grau). Darüber hinaus sind die Literaturdaten für $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ von A. Böhmer et. al. [23] (orange), welche ebenfalls mittels der 3PB-Methode gemessen wurden, sowie $C_{66}/C_{66}(RT)$ von M. Yoshizawa et. al. [234] (pink), welche mittels Schallgeschwindigkeitsmessungen ermittelt wurden, eingezeichnet. (b) Vergleich des Youngsches Moduls der Messung bei höherer Spannung im Nullfeld und mit entlang der [001]-Richtung angelegtem magnetischem Feld $B = 15$ T.

$\sigma_{[110]}$ wirkt hier als konjugiertes Feld zur orthorhombischen Verzerrung analog wie ein magnetisches Feld bei einem ferromagnetischen Phasenübergang [63, 28]. So führt die Anwendung der höheren Spannung zum einen zu einem stärkeren Auswaschen des Phasenübergangs, also einem unschärferen Knick bei T_S , und erhöht zum anderen geringfügig die Phasenübergangstemperatur T_S . Streng genommen, kann man insbesondere bei hohen Spannungen nicht mehr von einem Phasenübergang sprechen, sondern es handelt sich dann eher um ein „Cross-over“, da die Anwendung der zur strukturellen Verzerrung konjugierten Spannung bereits bei allen Temperaturen die entsprechende Symmetrie bricht [28]. In der 3PB-Messung wirkt auf die Probe gleichermaßen eine Druck- und eine Zugspannung an der Ober- bzw. Unterseite, so dass sich der Phasenübergang an der Oberseite zu höheren und an der Unterseite zu tieferen Temperaturen verschiebt. Dadurch wird der Knick am Phasenübergang durch eine Erhöhung der wirkenden Spannung stark verbreitert und setzt bereits bei einer höheren Temperatur ein. So verschiebt sich in unseren Messungen der Wendepunkt des Youngschen Moduls von etwa 138 K auf etwa 140 K. Das beobachtete Verhalten hinsichtlich des Einflusses der wirkenden Spannung entspricht somit den Erwartungen und deckt sich qualitativ mit den Beobachtungen dynamischer Biegemessungen von A. Böhmer sowie ihrer numerischen Kalkulation im Rahmen einer Landau-Theorie [28, 21]. Der Phasenübergang in den hier durchgeführten Messungen ist jedoch nicht so scharf wie bei Böhmers statischen Messungen, da das hier verwendete Dilatometer aufgrund einer fast 20 mal so hohen Federkonstante der Blattfedern zwangsläufig eine weitaus höhere angewendete Spannung mit sich bringt. Jedoch führen, wie erwähnt, die hier gemessenen dickeren Proben zu einer ebenfalls wesentlich größeren Federkonstante der 3PB-Konstruktion (vgl. Gl. 3.4), so dass sich relativ gesehen dennoch ein größerer Abfall von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ als bei Böhmer beobachten lässt. Der relative Abfall von $k_x(T)/k_x(RT)$ in ihrer Messung deckt sich in etwa mit unserer Messung bei 1,9-facher angewandter Spannung. Die Beobachtungen eines erhöhten Tieftemperaturwerts von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ bei einer höheren angewandten Spannung legen also die Schlussfolgerung nahe, dass die Benutzung einer hypothetisch verschwindenden Spannung auch zu einem am Phasenübergang verschwindenden $Y_{[110]}$ bzw. C_{66} führen könnte, wie es bei T_S für die erweichende Mode (*soft mode*) des strukturellen Phasenübergangs theoretisch zu erwarten wäre und in anderen ferroelastischen Systemen auch experimentell mittels Ultraschall-Untersuchungen, bei denen prinzipiell keine Spannung angelegt werden muss, gefunden werden konnte. Jedoch konnte dies in Ultraschallmessungen von C_{66} in BaFe_2As_2 [64, 234] bislang nicht beobachtet werden. Der Grund hierfür ist bisher nicht zweifelsfrei geklärt.

Des Weiteren wird auch der Einfluss eines magnetischen Feldes auf die Biegeeigenschaften von BaFe_2As_2 untersucht, welcher bisher noch nicht in der Literatur berichtet wurde. Abb. 3.7b zeigt dazu das normierte Youngsche Modul $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ bei einem parallel zur c -Richtung angelegten Feld mit $B = 15$ T. Im Vergleich zur feldfreien Messung lassen sich jedoch keine signifikanten Unterschiede für BaFe_2As_2 erkennen.

Somit zeigen die hier präsentierten Referenzmessungen an BaFe_2As_2 -Einkristallen bewiesen werden, dass der verwendete experimentelle Aufbau mit dem in dieser Arbeit verwendeten Kapazitätsdilatometer sowie der zugehörigen Kalibration hochauflösende Messungen des Youngschen Moduls ermöglichen, die sehr gut mit den bisher in der Literatur berichteten Messungen an BaFe_2As_2 [234, 23] übereinstimmen. Darüber hinaus bestätigen sie außerdem, dass das Verhalten des normierten Youngschen Moduls $Y/Y(RT)$ weit oberhalb des ferroelastischen Phasenübergangs, wie erwartet, nicht durch die bei der Messung zur Biegung der Probe angewandte Spannung beeinflusst wird, so dass sich aus diesen Daten die elastische Suszeptibilität unabhängig von den experimentellen Bedingungen ableiten lässt.

Kapitel 4

Nematizität in eisenbasierten Supraleitern

Im Jahr 2008 wurde durch die Entdeckung von Supraleitung in $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ bei 26 K durch Y. Kamihara et. al. [101] ein neues Kapitel der unkonventionellen Hochtemperatursupraleitung aufgestoßen und damit ein neues Feld intensiver Grundlagenforschung im Bereich starker elektronischer Korrelationen begründet [45]. Daraufhin hat die intensive Erforschung [171, 44, 197, 49, 142] verschiedener Verbindungsklassen begonnen, bei denen Supraleitung durch die Dotierung eines Grundsystems mit Elektronen, Löchern oder isovalent auftritt. Die höchsten kritischen Temperaturen von etwa 56 K unter Normaldruck wurden in $(\text{Gd},\text{Th})\text{FeAsO}$ [214] und $(\text{Sr},\text{Sm})\text{FeAsF}$ [228] gefunden. Aufsehen erregte zudem die Entdeckung von Supraleitung bei bis zu etwa 100 K in einer einatomigen FeSe-Schicht, die auf einem SrTiO_3 -Substrat gewachsen ist [220, 94]. Trotzdem bleibt die vollständige mikroskopische Ursache für das Auftreten der Supraleitung bis heute weiter nicht vollständig geklärt [45]. Im Rahmen der Suche danach hat es sich gezeigt, dass es von besonderer Notwendigkeit ist, den undotierten Grundzustand zu verstehen, da Fluktuationen der darin involvierten Freiheitsgrade aller Wahrscheinlichkeit nach mit der Entstehung der Supraleitung verknüpft sind [62]. Dies betrifft sowohl strukturelle Freiheitsgrade bezüglich eines tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs, magnetische Freiheitsgrade aufgrund eines antiferromagnetischen (AFM) Spindichtewellen- (SDW) Grundzustands, orbitale Freiheitsgrade z.B. hinsichtlich langreichweitiger ferro-orbitaler Ordnung als auch elektronisch-nematische Freiheitsgrade. Letztere beziehen sich dabei auf eine Phase, angelehnt an die von Flüssigkristallen [114, 69], in der neben der C_4 -Rotationssymmetrie des Kristallgitters bereits auch die Z_2 -Symmetrie des Ising-ähnlichen streifen-förmigen AFM-Grundzustands gebrochen ist, ohne dass sich eine langreichweitige magnetische Ordnung in Form eines $O(3)$ -Symmetriebruchs ausgebildet hat [63]. Während das Auftreten einer nematischen Phase ein universelles Charakteristikum der Phasendiagramme von eisenbasierten Supraleitern zu sein scheint, ist deren Einsetzen im Phasendiagramm unterschiedlich bei den verschiedenen Verbindungsklassen [142]. Daher besteht ein großes Interesse daran, das Auftreten nematischer Fluktuationen über alle Verbindungsklassen hinweg zu ergründen, da bereits theoretisch gezeigt werden konnte, dass diese in engem Zusammenhang zur

Supraleitung stehen und sogar zu einer Erhöhung der supraleitenden kritischen Temperatur führen können [130]. Experimentelle Beobachtungen der Fluktuationen in der ungeordneten, tetragonalen Phase belegen, dass diese nicht nur in den bisher untersuchten undotierten Verbindungen ausgeprägt sind, sondern dass sich deren Präsenz über das gesamte Phasendiagramm und damit sowohl oberhalb der nematischen, als auch oberhalb der supraleitenden Phase erstreckt [64, 234, 28, 217, 43, 122, 90, 71]. Die mit diesen Studien verbundenen Untersuchungen unterstützen darüber hinaus ein mögliches Szenario eines quantenkritischen nematischen Punktes, der in der Verlängerung der nematischen Phasengrenze unter der supraleitenden Phase verdeckt sein könnte [191, 130, 154]. Diese Vermutung stützt sich insbesondere auf Hinweise auf quantenkritische Fluktuationen, wonach das beobachtete Verhalten im ungeordneten Zustand oberhalb der supraleitenden Phase den Erwartungen einer gewöhnlichen Fermi-Flüssigkeit widerspricht [50, 213]

So weisen die Eisenpniktide und -chalcogenide eine komplizierte Verknüpfung struktureller, elektronischer und magnetischer Freiheitsgrade auf [45]. Daher werden in der Einführung zu diesem Kapitel in Abschn. 4.1.1 zunächst die Kristallstrukturen sowie die generischen Phasendiagramme der für diese Arbeit relevanten Klassen der eisenbasierten Supraleiter vorgestellt. Zusätzlich widmet sich der darauffolgende Abschnitt im Speziellen den nematischen Fluktuationen und deren experimentellen Untersuchung in der ungeordneten Phase. Dabei beinhaltet die Ausführung auch Erklärungen zur in diesem Zusammenhang oftmals angewandten Landau-Theorie des strukturell-nematischen Phasenübergangs.

In diesem Kapitel werden erstmals Untersuchungen an $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ -Einkristallen mittels Messungen der thermischen Ausdehnung in Abschn. 4.2 und des Youngschen Moduls in Abschn. 4.3.1 präsentiert. Diese zur Klasse der '1111'-Systeme gehörende Verbindung ist von besonderem Interesse, da nicht nur die höchsten kritischen Temperaturen unter Normaldruck in '1111'-Systemen gefunden wurden [214, 228], sondern diese auch eine weitere Erscheinungsform der nematischen Phase mit separaten strukturell-nematischen und magnetischen Phasenübergängen aufweisen, so dass man sich durch deren Erforschung und den Vergleich mit anderen Pniktid-Klassen auch weiter grundlegende Erkenntnisse verspricht. Bislang standen nur wenige und in der Regel sehr kleine bzw. dünne Einkristalle des '1111'-Systems zur Verfügung [230, 102], weswegen bisherige Untersuchungen weitestgehend auf Polykristalle beschränkt waren. Die nun kürzlich gezüchteten Einkristalle stammen aus der Festkörpersynthese von R. Kappenberger et. al. vom IFW Dresden [102]. An diesen Kristallen finden parallel zu den hier vorgestellten Untersuchungen auch Studien zur Magnetisierung [188], spezifischen Wärme [188] sowie des elektrischen (Elasto-)Widerstands [87] statt, mit denen die hier präsentierten Messungen in den Abschnitten 4.2 und 4.4.4 verglichen werden. Ferner sind in diesem Kapitel auch Untersuchungen eines $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ -Einkristalls enthalten, welcher eine Stochiometrie von Eisen zu Chalcogenid von $\text{Fe}:\text{Ch} = 1 : 0,96$ besitzt und von D. Chareev synthetisiert wurde [37]. Diese '11'-Verbindungen haben besonderes Interesse dadurch geweckt, dass sie einerseits als einzige Klasse bei Normaldruck bis zu tiefen Temperaturen keine langreichweitige magnetische Ordnung

ausbilden und andererseits eine besonders hohe Sensitivität sowohl der auftretenden langreichweitigen Ordnung als auch der kritischen supraleitenden Temperatur hinsichtlich der Anwendung von externem Druck und in der Nähe von Grenzflächen aufweisen [27]. Letztere spiegelt sich besonders spektakulär in einer Erhöhung von T_c auf bis zu etwa 100 K in einer monoatomaren, auf einem SrTiO_3 -Substrat gewachsenen FeSe-Schicht wider [75]. Über die in Abschn. 4.2 gezeigte thermische Ausdehnung und Orthorhombizität von $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ ist zwar zuvor bereits mittels Messungen an anderen Fe(Se,S)-Einkristallen in [216] berichtet worden, allerdings bringen die hier präsentierten Messungen diesbezüglich nicht nur neue Erkenntnisse, sondern die Messungen unter Einfluss eines magnetischen Feldes sowie insbesondere des Youngschen Moduls (Abschn. 4.3.1) sind bisher noch nicht in der Literatur bekannt.

Letztlich konnte auf diese Weise sowohl der strukturelle Ordnungsparameter als auch dessen Kopplung an nematische und magnetische Freiheitsgrade in $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ und $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ untersucht werden, so dass sich neben des Vergleichs zu anderen Messmethoden (vgl. Abschn. 4.4.4) auch die Möglichkeit des Vergleichs zwischen den verschiedenen Verbindungsklassen $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$, $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ und $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ (Abschn. 4.4.3) ergibt. Dazu wurden die jeweiligen Schermodulmessungen der beiden Systeme im Rahmen der erwähnten Landau-Theorie quantitativ analysiert, wobei zudem die nematische Suszeptibilität der Verbindungen gewonnen wurde (Abschn. 4.3.2). Da in der Literatur jedoch bislang ungeklärte Unstimmigkeiten hinsichtlich der daraus gewonnenen Erkenntnisse (vgl. Abschn. 4.1.2) auftreten und dabei keine Fehlerabschätzungen vorgenommen wurden, die diese aufklären könnten, werden mögliche Fehler der hier erfolgten Messungen und Analysen ausgiebig in Abschn. 4.3.3 diskutiert.

4.1 Kurze Einführung zu eisenbasierten Supraleitern und deren Nematizität

In diesem ersten Abschnitt sollen die für dieses Kapitel relevanten bisherigen Arbeiten zu eisenbasierten Supraleitern kurz zusammengefasst werden. Dazu werden als erstes allgemeine Eigenschaften wie die Kristallstrukturen und die Phasendiagramme der unterschiedlichen Verbindungsklassen vorgestellt und mit bisherigen Beobachtungen zu im Zusammenhang mit der nematischen Phase stehenden Anisotropien ergänzt. Daraufhin folgt eine Erläuterung des Prinzips bisheriger Messungen nematischer Fluktuationen in der tetragonalen Phase, insbesondere der Schermodulmessungen. Zudem werden die für diese Arbeit relevanten theoretischen Zusammenhänge mittels einer Landau-Theorie des tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs, welche bereits vielfach im Rahmen pseudo-proper ferroelastischer Systeme verwendet wurde, hergeleitet.

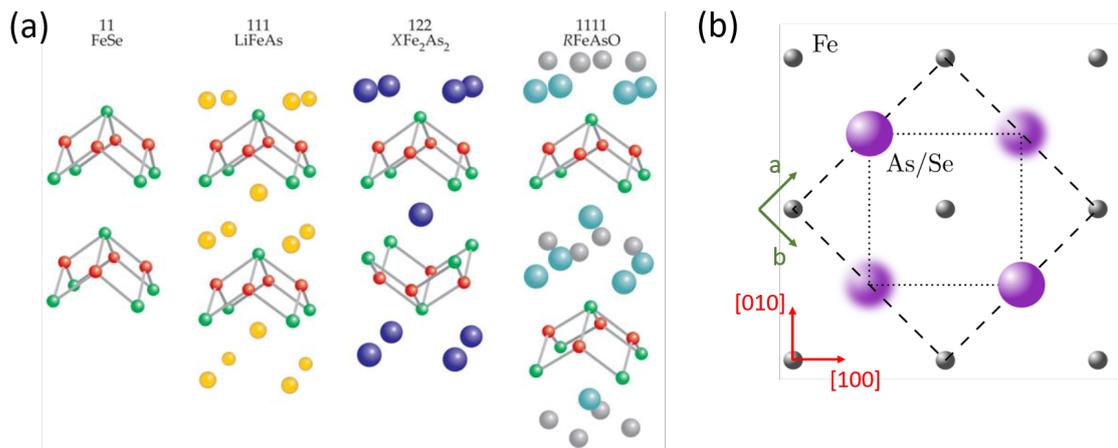


Abbildung 4.1: (a) Kristallstruktur der vier typischsten Klassen eisenbasierter Supraleiter, '11', '111', '122', '1111', bestehend aus den entlang der c -Achse gestapelten Fe-As/Se-Schichten (rot bzw. grün). Je nach Klasse sind deren Zwischenräume mit verschiedenen Atomen wie Li/Na (gelb), ein (Erd-)Alkalimetall X (blau) oder ein Lathanoid R (hellblau) zusammen mit O (grau) gefüllt. Entnommen aus [45]. (b) Projektion der Kristallstruktur auf die Schichtebene. Fe-Ionen (grau) bilden eine quadratische Grundfläche der tetragonalen Kristallsymmetrie und sind mittels Superaustausch über As/Se-Ionen (lila) miteinander verbunden. Zusätzlich eingezeichnet ist die Ein-Fe- (gepunktete Linie) und Zwei-Fe-Einheitszelle (gestrichelte Linie) sowie deren zugehörigen Gitterparameter. Adaptiert von [40].

4.1.1 Kristallstruktur und Phasendiagramme

Allen Eisenpniktiden- und -chalcogeniden ist eine quasi-zweidimensionale Kristallstruktur gemein, welche aus geschichteten FeAs- bzw. FeSe-Schichten in der ab -Ebene besteht, die entlang der c -Achse relativ schwach mittels Coulomb-Kräften miteinander verbunden sind [197]. Davon abgesehen lassen sie sich in hauptsächlich vier verschiedene, grundlegende Klassen einteilen. In Abb. 4.1 sind deren Kristallstrukturen schematisch abgebildet. So besteht die einfachste '11'-Klasse lediglich aus den bereits genannten Schichten. Darauf aufbauend können in '111'-Systemen, wie z.B. LiFeAs, '122'-, wie z.B. BaFe₂As₂, und '1111'-Systemen, wie z.B. LaFeAsO, eine Vielzahl verschiedener Elemente die Zwischenräume zwischen den Schichten ausfüllen [197]. Wie in Abb. 4.1b dargestellt, bilden die Fe²⁺-Ionen in allen Verbindungen in der Schichtebene eine quadratische Grundfläche des allgemein tetragonalen Kristallgitters. Dabei sind sie mittels Superaustausch über die As- bzw. Se-Ionen miteinander verbunden sind. Man beachte hierzu, dass das Koordinatensystem, aufgespannt durch die Gittervektoren a und b , hier so gewählt ist, dass sich zwei Eisenatome innerhalb einer Einheitszelle (gestrichelte Linie) befinden, da jeweils ein benachbartes Arsenatom über bzw. unter der Fe-Ebene liegt [44]. In der Literatur sowie im Laufe dieses Kapitels wird jedoch zusätzlich auch die Ein-Fe-Einheitszelle (gepunktete Linie), aufgespannt durch die Vektoren $[100]_t$ und $[010]_t$, verwendet, da die Einkristalle oft

auf natürliche Weise rechteckig entlang dieser Richtungen wachsen. Aus der Sicht eines lokalisierten Elektronenbilds erfahren dementsprechend die 3d-Orbitale der Eisenatome eine kubische Kristallfeldaufspaltung gemäß Abb. 4.2b (gestrichelte Linie), wobei die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale entsprechend der tetragonalen Symmetrie entartet bleiben [234]. Es sei jedoch angemerkt, dass es sich bei den Eisenpniktiden und -chalcogeniden im Grunde um schlechte Metalle handelt, wonach in der itineranten Beschreibung im Bändermodell eine multi-orbitale, entlang der c -Achse zylinderartige Fermi-Oberfläche entsteht [44]. Im Querschnitt der ab -Ebene in der ungefalteten Brillouinzone (Ein-Fe-Einheitszelle) zeigen sich in der Nähe des $\Gamma = (0, 0)$ -Punkts Lochtaschen, wohingegen Elektronentaschen an den $X = (\pi, 0)$ und $Y = (0, \pi)$ Punkten zu finden sind (vgl. Abb. 4.2b).

Mit sinkender Temperatur durchlaufen die chemisch undotierten Verbindungen in den meisten Fällen einen strukturellen (ferroelastischen) Phasenübergang bei T_S , bei dem der Kristall von der tetragonalen in eine orthorhombische Struktur, im Falle von LaFeAsO von $P4/nmm$ zu $Cmme$, übergeht. Dementsprechend verringert sich die Rotationssymmetrie von C_4 mit $a = b$ zu C_2 mit $a \neq b$ (Abb. 4.2a), was gleichzeitig mit der Aufhebung der Entartung der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale (Abb. 4.2b) einhergeht [232]. Darüber hinaus kommt es je nach Verbindung zu einem zweiten Phasenübergang. Bei diesem geht das Material bei $T_N \leq T_S$ von einem Paramagneten zu einem Spindichtewellen(SDW)-Antiferromagneten über, bei dem die langreichweitige magnetische Ordnung eine Streifenstruktur mit parallelen Fe-Spins entlang der einen und antiparallelen entlang der anderen orthorhombischen Achse aufweist [64]. Demnach ist der Grundzustand entartet hinsichtlich der Wahl der ferromagnetischen Achse mit einem Ordnungsvektor $Q_X = (\pi, 0)$ oder $Q_Y = (0, \pi)$ entsprechend des auftretenden „Nestings“ zwischen Loch- und Elektronentaschen der Fermioberfläche [139]. Diese Ising-ähnliche Z_2 -Symmetrie entspricht im Ortsraum jedoch gerade einer C_4 -Symmetrie, wonach sie nicht erst bei T_N und damit zeitgleich mit der $O(3)$ -Symmetrie langreichweitiger Spinordnung, sondern bereits bei T_S gebrochen wird [63]. Dies lässt sich dadurch verstehen, dass in einem quasi-2D System Fluktuationen, die eine kontinuierliche Symmetrie wie $O(3)$ brechen, die Ordnungstemperatur stärker unterdrücken als Fluktuationen, die eine diskrete Symmetrie wie Z_2 brechen [139]. Das heißt, beim spontanen Bruch der tetragonalen Kristallsymmetrie bei T_S entscheidet sich gleichzeitig, entlang welcher Achse sich die Fe-Spins bei T_N ferromagnetisch anordnen werden. So zeigen für $T < T_N$ die Spins, wie in Abb. 4.2a dargestellt, entlang der kürzeren orthorhombischen Fe-Fe-Bindung eine parallele Ausrichtung zueinander, wohingegen sie anti-parallel entlang der längeren angeordnet sind [237, 100]. Physikalisch bedeutet dies, dass beim Einsetzen der orthorhombischen Phase bei T_S spektrales Gewicht von einem zum anderen Ordnungsvektor transferiert wird, so dass, wie in Abb. 4.2 veranschaulicht, magnetische Fluktuationen entlang der einen Achse verstärkt und entlang der anderen unterdrückt werden [63]. Dementsprechend ist der Erwartungswert der Untergittermagnetisierungen zwar noch $\langle M_i \rangle = 0$, die Spinkorrelationen $\langle S_i \cdot S_{i+x} \rangle \neq \langle S_i \cdot S_{i+y} \rangle$ brechen aber bereits die tetragonale Symmetrie [63]. Aufgrund der Feststellung, dass eine Phase existiert, in der zwar

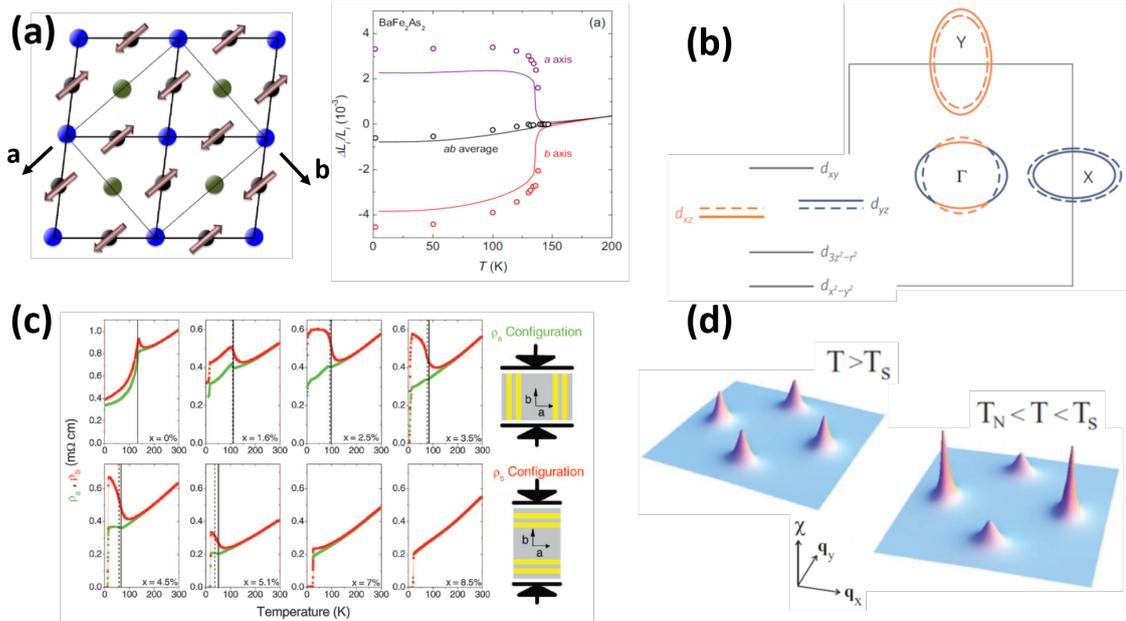


Abbildung 4.2: Anisotrope Eigenschaften der orthorhombischen Phase $T < T_S$. (a) Orthorhombische Aufspaltung der a - und b -Achse sowohl schematisch in der Kristallstruktur als auch in einer Messung der relativen Längenänderungen $\Delta L_i/L_i$ von BaFe_2As_2 . Entnommen aus [234, 21]. (b) Schematische Darstellung der Fermi-Oberfläche in der ab -Ebene für $T > T_S$ (gestrichelte Linie) und $T < T_S$ (durchgezogene Linie) sowie des Energieniveaudiagramms der 3d-Orbitale unter Einfluss eines kubischen Kristallfelds sowie orthorhombischer Verzerrung zeigen die Entartung der d_{xz}/d_{yz} -Orbitale. Entnommen aus [62]. (c) Anisotropie des elektrischen Widerstands $\rho_a \neq \rho_b$ an $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ unter Einfluss einer entzwillingenden Spannung. Entnommen aus [41]. (d) Statische magnetische Suszeptibilität im Impulsraum beweist Anisotropie in Spinfluktuationen. Entnommen aus [61].

bereits die C_4/Z_2 -Symmetrie, allerdings noch nicht die $O(3)$ -Symmetrie einer langreichweitigen magnetischen Ordnung gebrochen ist, wurde die Phase bei $T_N < T < T_S$ nematisch getauft, in Analogie zu nematischen Flüssigkeiten, bei denen zwar ein Bruch der Translations-, aber noch nicht der Rotationssymmetrie stattfindet [69].

Auch wenn alle eisenbasierten Supraleiter diese charakteristische Symmetriebrechung aufweisen, lässt sich in den repräsentativen Phasendiagrammen in Abb. 4.3 erkennen, dass das Auftreten und die Eigenschaften der nematischen Phase von Klasse zu Klasse variieren. So tritt in den undotierten Verbindungen der '122'-Klasse, wie z.B. BaFe_2As_2 , keine nematische Phase auf, da struktureller und magnetischer Phasenübergang bei $T_S = T_N$ zusammenfallen und das Material von der tetragonal-paramagnetischen Phase direkt in die orthorhombisch-antiferromagnetische SDW-Phase übergeht [95, 117, 179]. Bei einer Dotierung mit Na (Abb. 4.3b) bleibt dieser simultane Übergang bei $T_{S,N}$ weiter erhalten [215], wohingegen sich bei Co-Dotierung (Abb. 4.3a) beide Übergänge unter Ausbildung einer orthorhombisch-nematischen

4.1 Kurze Einführung zu eisenbasierten Supraleitern und deren Nematizität

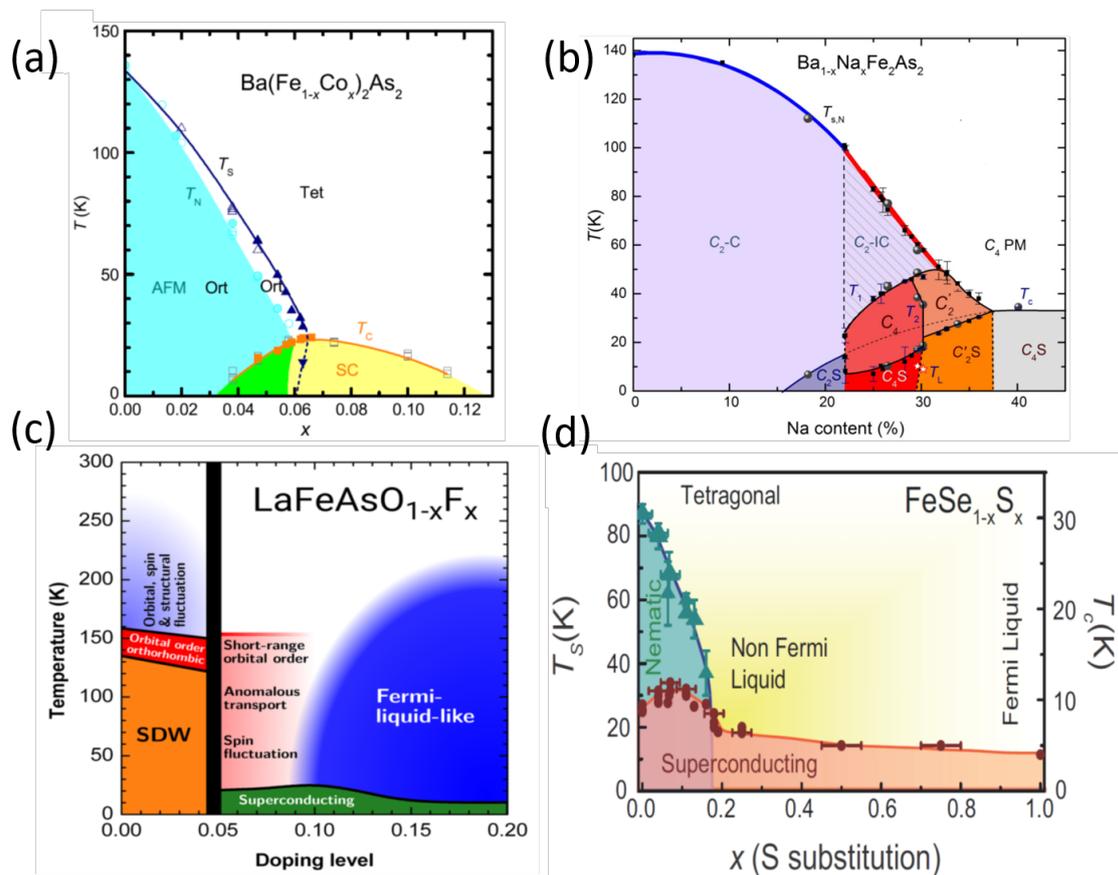


Abbildung 4.3: Repräsentative Phasendiagramme der Verbindungen (a) $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ (Elektronendotierung) [27], (b) $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (Lochdotierung) [215], (c) $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [82] und (d) $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ [176]. Entnommen aus den jeweils angegebenen Referenzen.

Zwischenphase aufspalten, so dass die Symmetriebrechung von C_4/Z_2 und $O(3)$, wie oben beschrieben, schrittweise erfolgt [42, 160]. Mit zunehmender Dotierung werden T_S und T_N dann kontinuierlich zu tiefen Temperaturen hin verschoben, bis sich eine supraleitende Phase ausbildet [42, 160]. Bei einer Na-Dotierung geschieht dies aufgrund des Wettbewerbs zwischen Orthorhombizität, Magnetismus und Supraleitung in einem komplexen Phasendiagramm zwischen $x \sim 0,22$ und $0,38$ [215]. In '1111'-Systemen (Abb. 4.3c) ist die nematische Zwischenphase bereits ohne Dotierung vorhanden [167, 137, 236, 143, 102]. Durch die Dotierung von F sinken T_S und T_N erst nur leicht, bis sie bei etwa $x \sim 0,05$ abrupt in einem erster-Ordnung-ähnlichen Phasenübergang unterdrückt werden und Supraleitung auftritt [82]. FeSe (Abb. 4.3d) durchläuft zwar ebenso einen strukturell-nematischen Phasenübergang, weist jedoch bis zu tiefen Temperaturen keine langreichweitige magnetische Ordnung auf [92, 141, 147, 15]. Anstelle dessen setzt bei etwa $T_c \lesssim 10$ K Supraleitung ein. Die Dotierung mit S führt zu einer Unterdrückung der nematischen Phase bei $x \sim 0,2$, wohingegen T_c zuerst leicht ansteigt, dann absinkt, jedoch bis zur vollständigen Substitution in FeS nicht verschwindet [176].

Das Einsetzen der nematischen Phase für $T < T_S$ geht aufgrund des C_4/Z_2 -Symmetriebruchs mit Anisotropien in allen richtungsabhängigen Observablen und Messgrößen einher [62]. Wie in Abb. 4.2 dargestellt, konnten neben der Kristallstruktur, bei der eine Aufspaltung der Längen der a - und b -Achse ($\Delta L_a/L_a \neq \Delta L_b/L_b$) und somit eine orthorhombische Verzerrung δ auftritt, auch Anisotropien in der magnetischen Suszeptibilität ($\chi_m^a \neq \chi_m^b$), dem elektrischen Widerstand ($\rho_a \neq \rho_b$) [41, 200] sowie den ARPES-Spektren der 3d-Orbitale ($d_{xz} \neq d_{yz}$) [232] entdeckt werden. Die experimentelle Beobachtung wird jedoch erschwert, da sich aufgrund der spontanen Symmetriebrechung bei T_S strukturelle Domänen bilden, so dass nicht nur die in Abb. 4.2a gezeigte Orientierung der orthorhombischen Grundfläche, sondern in gleichem Maße auch dessen um 90° -rotiertes Analogon vorliegt. Dadurch erscheinen die Eigenschaften entlang der a - und b -Achse im Mittel immer noch gleich. Um die Anisotropien sichtbar zu machen, ist es daher erforderlich, die Achsen durch die Anwendung einer uniaxialen Spannung zu entzwilligen [41, 66, 200], wie schematisch in Abb. 4.2 veranschaulicht.

Strukturelle, orbitale und spin-nematische Freiheitsgrade sind somit miteinander verknüpft, so dass ein von null verschiedener Ordnungsparameter eines der Freiheitsgrade automatisch mit langreichweitigen Ordnungen der anderen Freiheitsgrade einhergeht. Dies macht es sehr schwierig, eine zugrundeliegende Ursache der Instabilität und damit möglicherweise auch der im Phasendiagramm benachbarten Supraleitung auszumachen [62]. Beispielsweise wäre es denkbar, dass eine strukturelle Energieminimierung die primäre Ursache darstellt, so dass somit akustische Phononen den tetragonal-orthorhombischen Übergang treiben und eine magnetische und orbitale Ordnung lediglich sekundäre Folgen dieser „echt ferroelastischen“ (*proper ferroelastic*) Instabilität sind [182, 183, 62]. Allerdings haben Messungen der orthorhombischen Verzerrung gezeigt, dass diese relativ zur Anisotropie in den elektronischen Eigenschaften sehr gering ausfällt, was eher eine elektronische Ursache

des strukturellen Phasenübergangs vermuten lässt. Messungen des Schermoduls C_{66} [64, 234, 28, 217] und insbesondere des Elastowiderstands [43, 122, 223, 90] sowie der Ramanspektroskopie [71, 118, 144] zeigen auch tatsächlich, dass die Nematizität primär elektronischer Natur ist. Damit reihen sich die tetragonal-orthorhombischen Phasenübergänge in unterdotierten eisenbasierten Supraleitern in die Klasse „pseudo-echt ferroelastischer“ (*pseudo-proper ferroelastic*) Phasenübergänge [182, 183] ein. Zur Erklärung der mikroskopischen Natur dieses Übergangs wurden demnach zwei Szenarien vorgeschlagen: ein spin-nematisches und ein orbitales Szenario [62]. Bei ersterem sind magnetische Streifen-Fluktuationen für den strukturellen Phasenübergang und die orbitale Ordnung bei T_S verantwortlich, deren Symmetriebruch dann im Gegenzug die magnetischen Fluktuationen über eine Rückkopplung weiter verstärkt, so dass bei $T_N \leq T_S$ auch magnetische langreichweitige Ordnung einsetzt. Gemäß der Anisotropie der Spinkorrelationen entlang der orthorhombischen Achsen (vgl. Abb. 4.2) wird der nematische Ordnungsparameter dann durch $\varphi \propto M_X^2 - M_Y^2$ beschrieben, mit den magnetischen Ordnungsparametern M_X und M_Y im Impulsraum entsprechend der Ordnungsvektoren Q_X bzw. Q_Y [63]. Bei zweitem rührt die entscheidende Energieminimierung von der Aufhebung der Entartung der $3d_{xz/yz}$ -Orbitale her, welche sich als spontane ferro-orbitale Ordnung manifestiert und gleichzeitig die C_4 -Kristallsymmetrie bricht. Wiederum würde eine dadurch induzierte Verstärkung der magnetischen Fluktuationen in einem magnetischen Phasenübergang bei $T_N \leq T_S$ münden. Folglich lässt sich der nematische Ordnungsparameter $\varphi \propto n_{xz} - n_{yz}$ als Differenz der Besetzungszahlen der beiden nicht-entarteten 3d-Orbitale beschreiben [62]. Um diese zwei Szenarien ist eine intensive Debatte entstanden, bei der es bisher Indizien sowohl für die eine als auch die andere Theorie gibt [62]. Dabei ist auch nicht ausgeschlossen, dass die mikroskopische Ursache der nematischen Ordnung von der jeweiligen Verbindungsklasse abhängt [46]. Während beispielsweise für $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ experimentelle Hinweise auf das spin-nematische Szenario gefunden wurden [60, 118], deuten Messungen für FeSe auf das orbitale Szenario hin [22, 10, 11, 144].

4.1.2 Beobachtungen nematischer Fluktuationen in der ungeordneten Phase

Wie im vorigen Abschnitt erwähnt, führt die Kopplung von strukturellem, orbitalem und spin-nematischem Ordnungsparameter dazu, dass ein nicht verschwindender Wert eines der Ordnungsparameter automatisch auch endliche Werte der beiden anderen Ordnungsparametern induziert [62]. Daher ist es unmöglich, die treibende Ursache der Nematizität sowie eine mögliche Kopplung mit der Supraleitung durch Messungen in der geordneten Phase festzustellen. Eine nematische Suszeptibilität χ_{nem} lässt sich mittels eines zum nematischen Ordnungsparameter φ konjugierten Feldes h_φ gemäß [139]

$$\chi_{\text{nem}} = \left. \frac{\partial \varphi}{\partial h_\varphi} \right|_{h_\varphi=0} \quad (4.1)$$

definieren. Sie lässt sich zwar nicht direkt messen, da das konjugierte Feld, durch dessen Anwendung die Änderung von φ nachverfolgt werden könnte, nicht bekannt ist, jedoch kann sie indirekt über die Untersuchung nematischer Fluktuationen in anderen gekoppelten Freiheitsgraden in der ungeordneten Phase $T > T_S$ ermittelt werden [62]. Obwohl die exakte Definition des Ordnungsparameters von dessen mikroskopischer Natur abhängt, lässt sich der strukturell-nematische Phasenübergang unabhängig davon in einer Landau-Theorie beschreiben, welche im Folgenden erläutert wird. Dadurch lässt sich verstehen, wie eine Kopplung der nematischen und elastischen Freiheitsgrade deren Suszeptibilitäten in der tetragonalen Phase renormalisiert, so dass die nematische Suszeptibilität χ_{nem} mittels der Messung des Schermoduls, welche das Inverse der elastischen Suszeptibilität darstellt, beobachtet werden kann. Daran anschließend werden bisherige Messungen der nematischen Fluktuationen vorgestellt.

Landau-Theorie des strukturell-nematischen Phasenübergangs

Der Ordnungsparameter des tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs lässt sich durch die elastische Dehnung ϵ_6 beschreiben, bei welcher es sich gerade um eine orthorhombische Scherung in der xy -Ebene handelt. Dementsprechend beträgt die elastische Energie hinsichtlich dieser Verzerrung des Kristallgitters $F = C_{66}\epsilon_6^2/2$, so dass das Schermodul C_{66} die zugehörige inverse elastische Suszeptibilität darstellt.¹ Der Einfachheit halber werden im Rahmen der folgenden Herleitung sowie im Laufe dieser Arbeit zumeist die Indizes weggelassen. Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Beobachtungen der ausgesprochen großen elektronischen Anisotropien in der nematischen Phase haben nahegelegt, dass der tetragonal-orthorhombische Phasenübergang von Fluktuationen eines elektronischen Ordnungsparameters getrieben wird [62]. Es handelt sich demnach um einen pseudo-echt ferroelastischen Phasenübergang, der sich im Rahmen der Landau-Theorie der Phasenübergänge zweiter Ordnung beschreiben lässt [182, 183]. Demnach wird die Landau-Entwicklung im elastischen Ordnungsparameter ϵ um Terme des elektronischen φ sowie einen Kopplungsterm zwischen diesen ergänzt. Die experimentellen Beobachtungen legen den Schluss nahe, dass beide Ordnungsparameter die gleiche Symmetrie besitzen, weshalb φ nematischer Natur sein muss [63]. Darüber hinaus lässt sich vermuten, dass ϵ und φ bilinear in der Form $-\lambda\varphi\epsilon$ miteinander gekoppelt sind, was der von der Symmetrie erlaubten niedrigsten Ordnung einer Kopplung entspricht. λ bezeichnet die nematoelastische Kopplungskonstante [139]. Damit lautet die Landau-Entwicklung der freien Energie

$$F = \frac{\chi_0^{-1}}{2}\varphi^2 + \frac{B}{4}\varphi^4 + \frac{C_0}{2}\epsilon^2 - \lambda\varphi\epsilon - \sigma\epsilon, \quad (4.2)$$

wobei der Term $-\sigma\epsilon$ zusätzlich eine Anwendung des zu ϵ_6 konjugierten Feldes, der elastischen Spannung $\sigma = \sigma_6$, miteinbezieht. Der Entwicklungskoeffizient in φ^2 be-

¹Dies gilt für die Wahl der Beschreibung mit einer Einheitszelle, die zwei Eisenatome enthält (s. Abb. 4.1b). Bei einer 1-Fe-Einheitszelle ist die weiche Mode $C_{11} - C_{12}$.

zeichnet das Inverse der rein (Index '0') nematischen Suszeptibilität $\chi_{\text{nem},0}$, von der angenommen wird, dass sie aufgrund der kritisch werdenden nematischen Fluktuationen an einer rein nematischen Instabilität bei $T_{\text{nem},0}$ divergiert. Dementsprechend gelten die allgemeinen Bedingungen einer Landau-Theorie an die Entwicklungskoeffizienten: $\chi_0^{-1} > 0$ für $T > T_{\text{nem},0}$ und $\chi_0^{-1} < 0$ für $T < T_{\text{nem},0}$ sowie $B > 0$. Dagegen wird der Entwicklungskoeffizient in ϵ^2 , C_0 , als konstant angenommen.

Eine Minimierung von F bezüglich der Ordnungsparameter φ und ϵ liefert nun [43]

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi} = \chi_0^{-1} \varphi + B\varphi^3 - \lambda\epsilon \stackrel{!}{=} 0 \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \epsilon} = C_0\epsilon - \lambda\varphi - \sigma \stackrel{!}{=} 0 \quad (4.4)$$

Betrachtet man zunächst den spannungsfreien Fall $\sigma = 0$, so zeigt sich an Gl. 4.4, dass φ und ϵ proportional zueinander sind. Hieran wird deutlich, dass aufgrund der bilinearen Kopplung $-\lambda\varphi\epsilon$ die beiden Ordnungsparameter ähnlich wie externe Felder für den jeweils anderen wirken, so dass eine endliche Lösung des einen gleichzeitig auch eine Lösung des anderen liefert und langreichweitige Ordnung in beiden Freiheitsgraden bei der gleichen Temperatur einsetzt. Setzt man $\epsilon = \lambda\varphi/C_0$ nun wieder in die spannungsfreie Variante der freien Energie in Gl. 4.2 ein, so entsteht eine effektive Landau-Entwicklung, die nur noch von φ abhängig ist

$$F = \frac{1}{2} \left(\chi_0^{-1} - \frac{\lambda^2}{C_0} \right) \varphi^2 + \frac{B}{4} \varphi^4. \quad (4.5)$$

Somit führt die Kopplung dazu, dass die rein nematische Suszeptibilität $\chi_{\text{nem},0}$ um das rein elastische Schermodul $C_{66,0}$ renormalisiert ist. Dementsprechend existiert eine endliche Lösung für φ , wenn $\chi_{\text{nem}} = \chi_{\text{nem},0}^{-1} - \frac{\lambda^2}{C_0} = 0$, so dass der strukturell-nematische Phasenübergang stattfindet, wenn die renormalisierte nematische Suszeptibilität divergiert.

Im Experiment wird eine elastische Antwort eines Systems auf eine von außen angewandte Spannung σ_j als Änderung der Dehnung ϵ_i gemessen. Dies entspricht gerade dem Inversen des jeweiligen elastischen Koeffizienten $C_{ij} = (\partial\epsilon_i/\partial\sigma_j)^{-1}$, weswegen es sich bei diesem auch um die inverse elastische Suszeptibilität handelt. Beachte dabei, dass für $\lambda = 0$ Gl. 4.4 gerade $\partial\sigma/\partial\epsilon = C_0$ liefert. Leitet man Gl. 4.3 und 4.4 daher nach der Spannung σ ab, erhält man [43]

$$\chi_0^{-1} \frac{\partial\varphi}{\partial\sigma} + 3B\varphi^2 \frac{\partial\varphi}{\partial\sigma} - \lambda \frac{\partial\epsilon}{\partial\sigma} = 0 \quad (4.6)$$

$$C_0 \frac{\partial\epsilon}{\partial\sigma} - \lambda \frac{\partial\varphi}{\partial\sigma} - 1 = 0. \quad (4.7)$$

Lösen von Gl. 4.6 und Einsetzen in 4.7 liefert dann

$$C = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \sigma} \right)^{-1} = C_0 - \lambda^2 \chi_0. \quad (4.8)$$

Folglich findet man, dass analog zur nematischen Suszeptibilität das rein elastische Schermodul C_0 um die rein nematische Suszeptibilität $\chi_{\text{nem},0}$ renormalisiert ist.

Bei hypothetischen Termen mit höheren Ordnungen im nematischen oder elastischen Ordnungsparameter ($-\nu\varphi^2\epsilon$, $-\nu\varphi\epsilon^2$, $-\nu\varphi^2\epsilon^2$ etc.) bleiben im Zuge der Energieminimierung $\partial F/\partial\varphi$ bzw. $\partial F/\partial\epsilon$ stets noch Terme in φ und/oder ϵ stehen, welche in der ungeordneten Phase lediglich nahe T_S aufgrund der Anwendung einer externen Spannung signifikant ungleich null werden könnten. Ansonsten besitzen sie in der ungeordneten Phase $T > T_S$ aber keinen Einfluss auf die Suszeptibilitäten χ_{nem} und $1/C_{66}$ und werden daher in der Analyse vernachlässigt. Ebenso ist der zusätzlich zum strukturellen Phasenübergang auftretende magnetische Phasenübergang bei $T_N < T_S$ für die Analyse in der ungeordneten Phase nicht relevant, da ein Kopplungsterm zwischen elektronischem/elastischem und magnetischem Ordnungsparameter M der Form $-\mu\varphi M^2$ bzw. $-\mu\epsilon M^2$ lediglich Auswirkungen für $T < T_N$ hat.

In realen Experimenten in der tetragonalen Phase ($\varphi = \epsilon = 0$) und im Limit verschwindender Spannung ($\sigma = 0$) werden somit aufgrund der nemato-elastischen Kopplung die renormalisierten Suszeptibilitäten [28]

$$C_{66} = C_{66,0} - \lambda^2 \chi_{\text{nem},0} \quad (4.9)$$

$$\chi_{\text{nem}}^{-1} = \chi_{\text{nem},0}^{-1} - \lambda^2 C_{66,0}^{-1} \quad (4.10)$$

gemessen. Durch Einsetzen der beiden Gleichungen ineinander, wird darüber hinaus deutlich, dass das real gemessene Schermodul C_{66} , welches das Inverse der renormalisierten, elastischen Suszeptibilität darstellt, dem Inversen der renormalisierten, nematischen Suszeptibilität χ_{nem}^{-1} in dessen Temperaturverhalten folgt [64, 63]

$$\frac{1}{C_{66}} = \frac{1}{C_{66,0}} + \frac{\lambda^2}{C_{66,0}^2} \chi_{\text{nem}} \Leftrightarrow \frac{C_{66}}{C_{66,0}} = \left(1 + \frac{\lambda^2 \chi_{\text{nem}}}{C_{66,0}} \right)^{-1}. \quad (4.11)$$

Für eine angenommene Instabilität des nematischen Freiheitsgrades resultiert die einfachste Annahme eines linearen Absinkens von $\chi_{\text{nem},0}^{-1} = a(T - T_{\text{nem},0})$ durch Einsetzen in Gl. 4.10 und 4.9 in Temperaturabhängigkeiten von χ_{nem} und C_{66}

gemäß [28]

$$\frac{\lambda^2 \chi_{\text{nem}}}{C_{66,0}} = \frac{T_S^{\text{MF}} - T_{\text{nem},0}}{T - T_S^{\text{MF}}} \quad (4.12)$$

$$\frac{C_{66}}{C_{66,0}} = 1 - \frac{T_S^{\text{MF}} - T_{\text{nem},0}}{T - T_{\text{nem},0}} = \frac{T - T_S^{\text{MF}}}{T - T_{\text{nem},0}}, \quad (4.13)$$

Hieran wird ersichtlich, dass im Rahmen der Landau-Theorie der strukturell-nematische Phasenübergang bei der Temperatur T_S^{MF} ($= T_{\text{nem}}^{\text{MF}}$) stattfindet, bei der C_{66} und χ_{nem}^{-1} verschwinden sowie $\lambda^2 \chi_{\text{nem},0}/C_{66,0} = 1$ gilt. Für $T > T_S$ ist also mit sinkender Temperatur zu erwarten, dass einerseits χ_{nem} einem Curie-Weiss-Gesetz folgend divergiert und andererseits sich C_{66} in einem Curie-Weiss-ähnlichen Verlauf auf null absenkt. Daher entspricht die „Curie“-Konstante $T_S^{\text{MF}} - T_{\text{nem},0} = \lambda^2/aC_{66,0}$, die die Krümmung von C_{66} bestimmt, einer charakteristischen Kopplungsenergie, um die der im Falle verschwindender Kopplung $\lambda = 0$ rein nematischer Phasenübergang bei $T_{\text{nem},0}$ erhöht wurde. Auch wenn es sich hierbei um eine Molekularfeldtheorie handelt, besitzt dieser Ansatz durchaus seine Berechtigung, da die langreichweitigen elastischen Wechselwirkungen Fluktuationen des nematischen Ordnungsparameters stark underdrücken, so dass die Molekularfeldnäherung in einem weiten Temperaturbereich oberhalb von T_S exakt wird [103].

Bisherige Messungen nematischer Fluktuationen

Bereits 2010 bestätigten R. Fernandes et. al. [64] experimentell mittels Ultraschallmessungen an BaFe_2As_2 , dass das Schermodul C_{66} beim Abkühlen stark absinkt und somit die weiche Mode des tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs darstellt. Insbesondere nimmt C_{66} tatsächlich in einem gekrümmten Curie-Weiss-artigen Verlauf ab, so dass entsprechend Gl. 4.11 und 4.9 aus einer Messung des Schermoduls C_{66} auf die nematische Suszeptibilität χ_{nem} sowie $\chi_{\text{nem},0}$ zurückgeschlossen werden kann. Während M. Yoshizawa et. al. [234] ebenfalls mittels Ultraschallstudien die nematischen Fluktuationen in $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ untersuchte, fanden A. Böhmer et. al. [23] die Möglichkeit, C_{66} auch über die Messung des Youngschen Moduls $Y_{[110]}$ mittels der 3-Punkt-Biegemethode in einem Kapazitätsdilatometer, wie sie ebenfalls in dieser Arbeit verwendet und bereits in Abschn. 3.2 ausführlich beschrieben worden ist, zu bestimmen. Dabei ergibt sich durch die hohe Auflösung die Möglichkeit, auch Anomalien am supraleitenden Phasenübergang zu beobachten [28]. Mittlerweile wurden auf diese Weise die Schermodule in $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ [21], $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ [21], $(\text{Ba},\text{Na})\text{Fe}_2\text{As}_2$ [217] und FeSe [22] gemessen. Deren Ergebnisse sind in Abb. 4.4 dargestellt und zeigen alle ein charakteristisch gekrümmtes Erweichen des Schermoduls C_{66} . Gemäß der Landau-Theorie ist dies nicht vereinbar mit einer rein elastischen Instabilität, bei der zu erwarten wäre, dass C_{66} zu T_S hin linear gegen null gemäß $C_{66} = c(T - T_S)$ absinkt [35]. Die elektronische Natur der

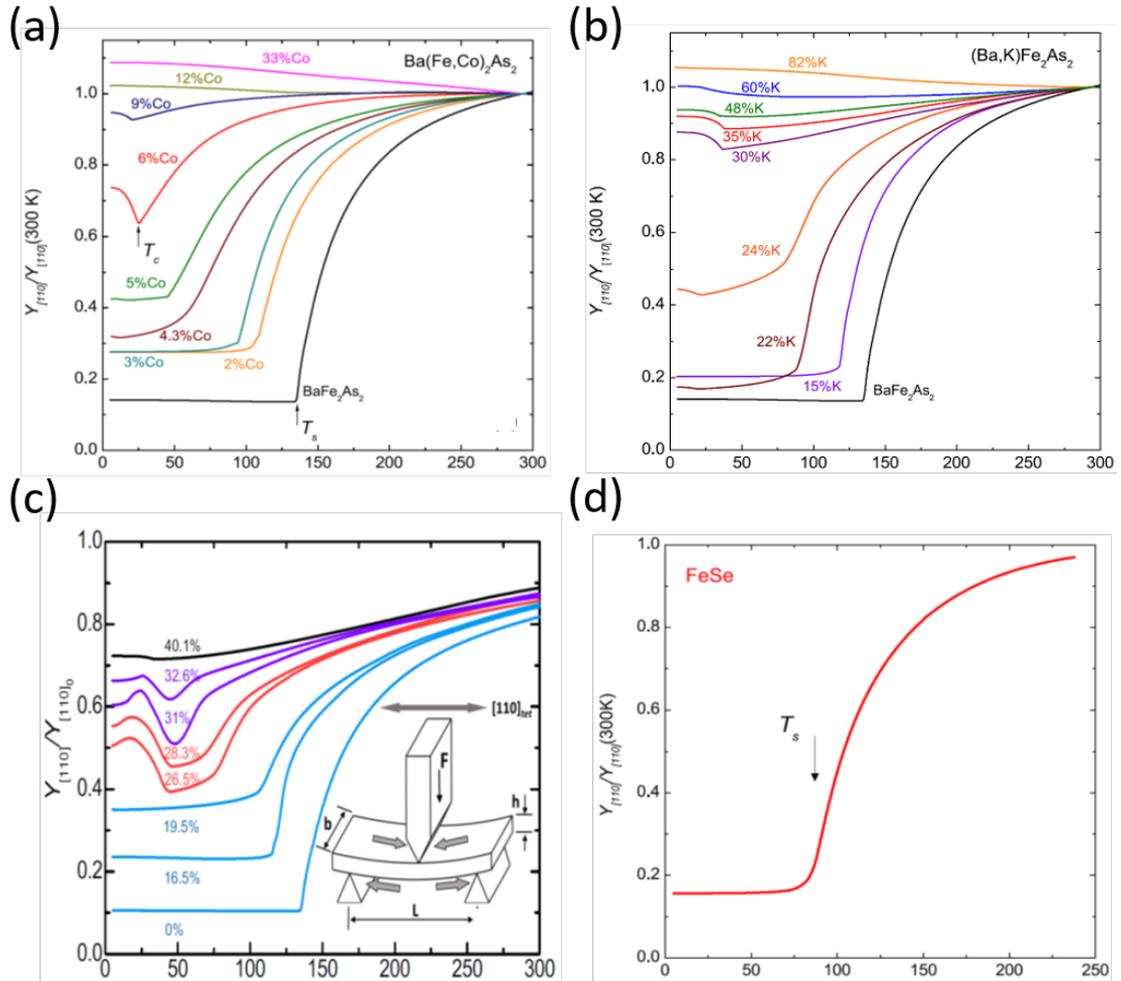


Abbildung 4.4: Normiertes Youngsches Modul $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ in Abhängigkeit der Temperatur gemessen mittels der 3-Punkt-Biegemethode an (a) $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$, (b) $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$, (c) $(\text{Ba},\text{Na})\text{Fe}_2\text{As}_2$ und (d) FeSe . Entnommen aus [28, 217].

Nematizität wurde eindeutig jedoch erst durch Elastowiderstandsmessungen von Chu et. al. [43] an $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ bewiesen. Dazu wurde die Widerstandsanisotropie $\eta = (\rho_a - \rho_b)/\rho_{avg}$, welche als Maß für den nematischen Ordnungsparameter φ angenommen werden kann, in Abhängigkeit von der elastischen Dehnung ϵ gemessen. Hierfür wurde die zu untersuchende Probe auf ein piezoelektrisches Substrat geklebt, so dass sie gezwungen ist, der Dehnung des Substrats zu folgen. Auf diese Weise wurde die elastische Antwort des Materials sozusagen überbrückt und der Zustand einer verschwindenden externen Spannung erzeugt. Für jede Temperatur lässt sich dann aus der Steigung $\partial\eta/\partial\epsilon \propto \chi_{nem,0}^{ER}$ die rein nematische Suszeptibilität $\chi_{nem,0}(T)$ in hypothetischer Abwesenheit der nemato-elastischen Kopplung gewinnen. Hierauf wird in Abschnitt 4.4.4 noch detaillierter eingegangen. In weiteren Studien [124, 122] wurde die Technik weiterentwickelt und die Messungen an $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ fortgeführt. Darüber hinaus wurde die elektronische Natur der Instabilität ebenso in FeSe und Fe(Se,S) von mehreren anderen Forschungsgruppen [90, 223, 201] bestätigt. Zu dem gleichen Schluss führten für diverse Verbindungen auch Untersuchungen mittels Ramanspektroskopie, welche sich als weitere Methode zur Gewinnung der rein nematischen Suszeptibilität $\chi_{nem,0}$ erwiesen hat [71]. Auf deren Funktionsprinzip soll an dieser Stelle jedoch nicht weiter eingegangen werden, da bisher keine entsprechenden Daten für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen verfügbar sind. Für Details sei daher auf die entsprechende Literatur [71, 118] verwiesen.

Die Daten der erwähnten Messungen wurden gemäß Gl. 4.12 und 4.13 an Curie-Weiss-Fits angepasst. Beim Vergleich der daraus ermittelten Weiss-Temperaturen $T_{nem,0}$ zeigen sich allerdings Diskrepanzen zwischen den verschiedenen Methoden. So ergaben die Auswertungen der 3PB-Daten von A. Böhmer et. al. [23] sowie der US-Daten von M. Yoshizawa et. al. [234] Werte für $T_{nem,0}$ von 93 K bzw. 88 K, wohingegen Werte aus dem Elastowiderstand zu 114 K [43], 121 K [123] und 109 K [122] ermittelt wurden. Die Varianz der Weiss-Temperaturen für FeSe ist sogar noch größer. Während Hosoi et. al. [90] $T_{nem,0} = 34$ K finden, was dem Wert von Böhmer et. al. [28] mit ungefähr 46 K relativ nah kommt, so weichen die bestimmten Werte von Watson et. al. [223] (66 K) sowie Tanatar et. al. [201] (83 K) deutlich davon ab. Diese Kontroversen sind bislang weitestgehend ungeklärt. Die erwähnten Ergebnisse sind schwer einzuordnen und zu vergleichen, da einerseits die Werte des Elastowiderstands mit weitaus geringeren Fehlern angegeben sind, als die Streuung der verschiedenen Studien erwarten ließe, und andererseits insbesondere in der Literatur zu den Messungen mittels der 3PB-Methode bisher keine Angaben zu Fehlern gemacht wurden. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit im Abschn. 4.3.3 ein besonderes Augenmerk auf eine detaillierte Fehlerbetrachtung der hier präsentierten 3PB-Messungen gelegt, um diese in Abschn. 4.4.4 mit kürzlich berichteten Daten des Elastowiderstands in $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ [87] zu vergleichen.

4.2 Orthorhombizität und Phasendiagramm von La(Fe,Co)AsO- und FeSe_{0.92}S_{0.08}-Einkristallen

In diesem Abschnitt werden Messungen der thermischen Ausdehnung dafür genutzt, um die relevanten Phasenübergänge zu identifizieren und ein Phasendiagramm der Dotierungsreihe zu erstellen sowie die Ausbildung der orthorhombischen Verzerrung zu untersuchen. Die Ergebnisse zu La(Fe,Co)AsO sind zum Teil in [219] publiziert. Wie bereits erwähnt, weisen die meisten unterdotierten eisenbasierten Supraleiter charakteristisch einen strukturellen Phasenübergang bei T_S auf, bei dem die Kristallstruktur von tetragonal in orthorhombisch übergeht, so dass für $T < T_S$ die Gitterparameter in der Ebene nicht mehr übereinstimmen: $a \neq b$. Daher liefert die Messung der Längenänderung mit der Temperatur entlang der unterschiedlichen Achsen eines Einkristalls zudem Aufschluss über die orthorhombische Verzerrung $\delta(T) = \frac{a-b}{a+b}$, welche als Ordnungsparameter des strukturellen Phasenübergangs fungiert. Die Bestimmung wird jedoch dadurch erschwert, dass sich zum einen in der orthorhombischen Phase aufgrund des spontanen Symmetriebruchs strukturelle Domänen bilden und zum anderen die Einheitszelle um 45° im Vergleich zur tetragonalen rotiert ist. So wird bei einer Messung entlang der tetragonalen $[100]_t$ -Richtung (s. Schema in Abb. 4.5a) der Durchschnitt $(a+b)/2$ gemessen. Bei einer Messung entlang der $[110]_t$ -Richtung liegt eine Verzwilligung der orthorhombischen a - und b -Achse vor, da die kürzere und längere Seite zu jeweils gleichen Teilen entlang dieser Richtung vorliegen. Die beiden Achsen lassen sich jedoch entzwilligen, indem ein uniaxialer Druck entlang der tetragonalen $[110]$ -Richtung ausgeübt wird [41, 66]. Denn bereits ein kleiner Druck, der während der Entstehung der orthorhombischen Verzerrung anliegt, bewirkt, dass es energetisch günstiger ist, die strukturellen Domänenwände so anzuordnen, dass überwiegend die kürzere Achse entlang des angewendeten Drucks ausgerichtet ist. Für ausreichend große Drücke wird so sogar ein Ein-Domänen-Zustand erreicht. Da bei der Messung mittels einer Dilatometerzelle die Rückstellkraft der Blattfedern (s. Abschn. 3.1.1) auf natürliche Weise eine Kraft auf die eingespannte Probe ausübt, entspricht eine entlang $[110]_t$ gemessene Längenänderung $\Delta L_{[100]}/L_{[100]}$ gerade $\Delta L_b/L_b$ entlang der kürzeren orthorhombischen Achse (im weiteren Verlauf ohne Beschränkung der Allgemeinheit b genannt). Die andere, längere Achse a kann dann aus der Differenz von dieser und der aus der verzwilligten Messung gemäß

$$2 \cdot \frac{\Delta L_{[100]}}{L_{[100]}} - \frac{\Delta L_{[110]}}{L_{[110]}} = 2 \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta a}{a_0} + \frac{\Delta b}{b_0} \right) - \frac{\Delta b}{b_0} = \frac{\Delta a}{a_0}$$

berechnet werden. Gleichermäßen ergibt sich aus der Tatsache, dass die Seitenlängen in der tetragonalen Phase gleich lang sind ($a_0 = b_0$), die orthorhombische Verzerrung nach

$$\frac{\Delta L_{[100]}}{L_{[100]}} - \frac{\Delta L_{[110]}}{L_{[110]}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta a}{a_0} + \frac{\Delta b}{b_0} \right) - \frac{\Delta b}{b_0} = \frac{a-b}{2b_0} \approx \frac{a-b}{a+b} = \delta.$$

Man beachte hierzu, dass es in thermischen Ausdehnungsmessungen der Eisenpniktide und -chalcogenide üblich ist, die absoluten Längen $L_{[100]}$ und $L_{[110]}$ leicht aufeinander zu skalieren, da zum einen die bei Raumtemperatur bestimmte Länge aufgrund der Fragilität der Proben einer großen Unsicherheit im Vergleich zur wirklichen Länge während der Messung unterliegt und zum anderen davon ausgegangen werden kann, dass bei hohen Temperaturen in der tetragonalen Phase die Längenänderungen entlang $[100]_t$ und $[110]_t$ übereinstimmen. Dies führt jedoch dazu, dass für unsere Messung eine hypothetische, kleine, lineare, von hohen Temperaturen aus ansteigende orthorhombische Aufspaltung unsichtbar wären.

La(Fe,Co)AsO

In Abb. 4.5 sind zunächst die Ergebnisse der thermischen Ausdehnungsmessungen an LaFeAsO zusammengefasst. Während die relativen Längenänderungen $\Delta L/L$ der a - und b -Achse (a , linke Ordinate) bei hohen Temperaturen übereinstimmen, weisen sie ab etwa 180 K eine prägnante Aufspaltung auf, so dass sich bereits hier der tetragonal-orthorhombische Phasenübergang andeutet. Dieser geht mit ausgeprägten Anomalien im thermischen Ausdehnungskoeffizienten α einher, wonach deren Maximum zur Bestimmung der Übergangstemperatur $T_S = 147,5(5)$ K dient. Zu tieferen Temperaturen vergrößert sich die Aufspaltung dann sukzessive. Deren Kontinuität sowie die leicht asymmetrische Form der Anomalie deuten daraufhin, dass es sich dabei um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt. Die Anomalie ist allerdings nicht typisch für einen kontinuierlichen Phasenübergang. Würde man die Anomalie als Sprung in α interpretieren, so wäre die halbe Sprunghöhe bei etwa 153,5(8) K ein Indikator für T_S . Allerdings werden die Messungen unter Anwendung eines uniaxialen Drucks entlang der $[110]_t$ -Richtung durchgeführt, welcher für die orthorhombische Verzerrung als konjugiertes Feld wirkt und dementsprechend wie ein magnetisches Feld bei einem ferromagnetischen Phasenübergang zu einer Verbreiterung und Verschiebung der Anomalie bei T_S führt [63]. Dies wurde bereits in mehreren Studien sowohl theoretisch [93, 36] als auch experimentell [19, 54, 217] untersucht und bestätigt. Somit wird bei entzwilligten Messungen streng genommen für alle Temperaturen, auch bereits oberhalb von T_S die tetragonale Symmetrie gebrochen und $\delta \neq 0$ induziert, weshalb es sich bei T_S eher um eine Crossover-Temperatur handelt. Daher stellt der Wendepunkt im Ordnungsparameter $\delta(T)$ und somit das Maximum in α_b die passende Bedingung für die Markierung von T_S dar. Im Falle der eisenbasierten Supraleiter ist die Sensitivität hinsichtlich eines uniaxialen Drucks $p_{[110]}$ insbesondere aufgrund des weichen Schermoduls C_{66} nahe T_S (vgl. Abschn. 4.1.2 und 4.3.1) so groß [217], dass bei der geringen Auflagefläche der Probe bereits die Rückstellkräfte des Dilatometers (s. Abschn. 3.1.1) ausreichen, um deutliche Gitterverzerrungen bei $T > T_S$ und damit eine merkliche Verbreiterung der Anomalie zu erwirken. So verschiebt, wie in Abb. 4.6b zu sehen, eine Verdreifachung der angewandten Kraft und damit von $p_{[110]}$ (blau) das Maximum der Anomalie um ca. 1 K und die halbe Sprunghöhe sogar um ca. 3 K, woraus sich

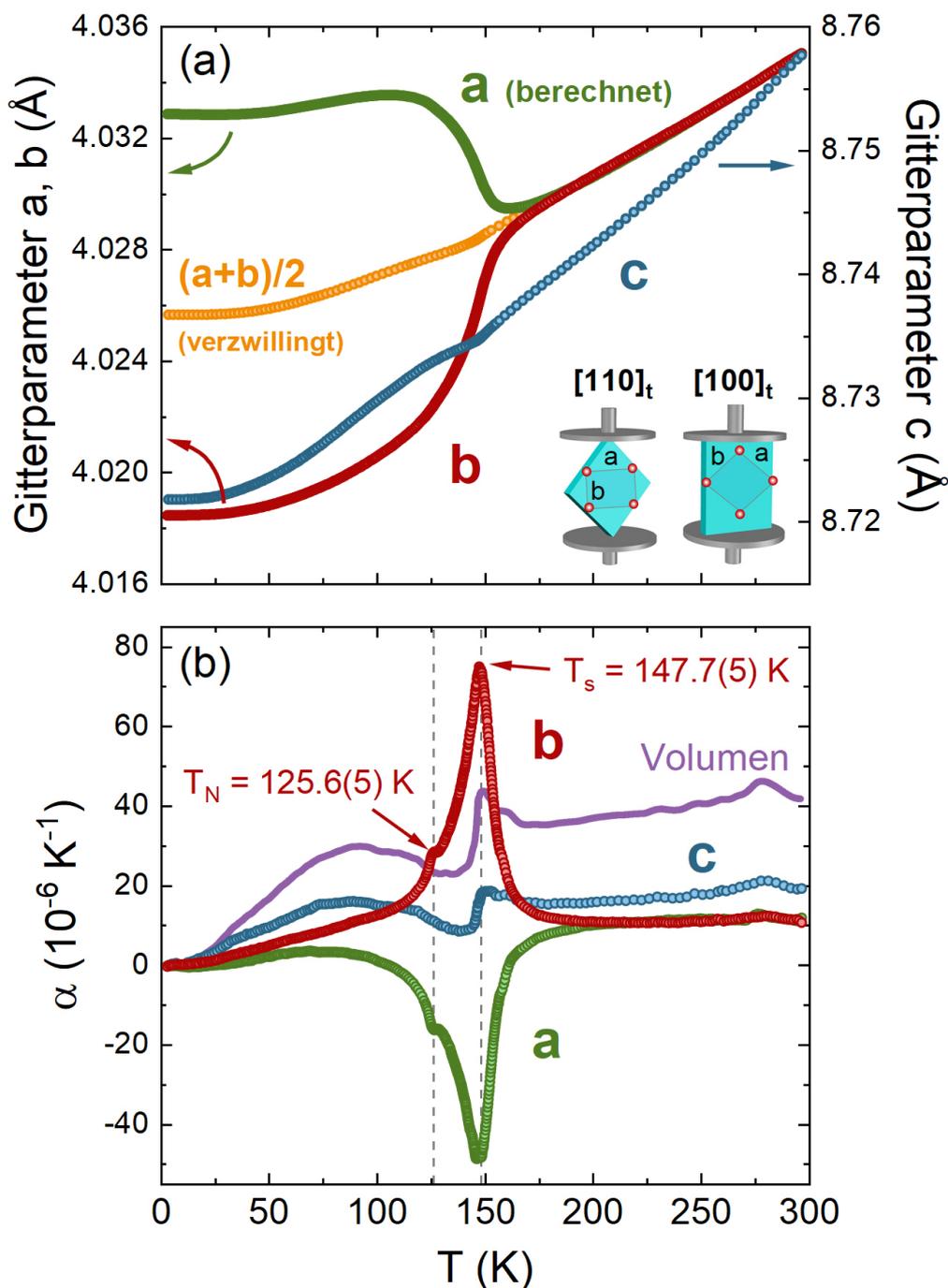


Abbildung 4.5: Thermische Ausdehnung eines LaFeAsO-Einkristalls in Abhängigkeit der Temperatur: (a) Gitterparameter a , b (linke Ordinate) und c (rechte Ordinate), welche mittels der Raumtemperaturwerte aus Ref. [102] kalibriert sind. Zudem ist auch die verzwillingte Messung entlang der $[100]_t$ -Richtung eingezeichnet sowie ein Schema zur Veranschaulichung des Messprinzips. (b) Zugehörige lineare thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_i der verschiedenen Achsen sowie des Volumens β . Adaptiert nach [219].

im Rahmen einer groben Abschätzung anhand des Anomaliemaximums eine Druckabhängigkeit von $dT_S/dp_{[110]} \sim 150(50)$ K ergibt. Dieser Wert besitzt die gleiche Größenordnung, wie er mit gleicher Methodik zuvor für $\text{Ba}_{0.735}\text{Na}_{0.265}\text{Fe}_2\text{As}_2$ mit $dT_{S,N}/dp_{[110]} = 340$ K GPa $^{-1}$ [217] ermittelt wurde. Eine daraufhin ausführlichere Untersuchung sowie genauere Abschätzung der Druckabhängigkeit von F. Scaravaggi vom IFW Dresden [188] ergab ebenfalls $dT_S/dp_{[110]} = 147(10)$ K. Seine Messung bei etwa $p_{[110]} \approx 2$ MPa ist zusätzlich in Abb. 4.6b in grau eingezeichnet. Sie reiht sich trotz Messung an einer anderen Probe sowie mit einer anderen Dilatometerzelle nicht nur gut in die zwei hier gezeigten Messungen ein, sondern verdeutlicht darüber hinaus auch eine zunehmende Asymmetrie der Anomalie hin zu einer λ -Form für geringe $p_{[110]}$. Darüber hinaus kann durch Extrapolation der genannten Druckabhängigkeit die leichte Diskrepanz von T_S im Vergleich zu druck-freien Messmethoden wie der spezifischen Wärme erklärt werden [188]. Man beachte bei der hier beschriebenen Analyse zudem, dass eine nicht vorhandene Verschiebung von α_a (Abb. 4.5b) dabei kein Gegenindiz darstellt, da diese Anomalie nicht gemessen, sondern durch Berechnung aus der $[110]_t$ -Messung, also bei entlang der b -Achse ausgeübtem uniaxialem Druck, entstanden ist. Dahingegen zeigt das negative Vorzeichen in α_a aufgrund der Ehrenfest-Beziehung (vgl. Gl. 2.41) jedoch an, dass uniaxialer Druck entlang der a -Achse T_S verkleinert. Dies ist völlig plausibel, da ein solcher Druck eine Verkürzung der längeren a -Achse und somit eine Verkleinerung der Orthorhombizität bewirkt, wohingegen Druck entlang der kürzeren b -Achse diese verstärkt.

Auch die c -Achse zeigt bei T_S eine wahrnehmbare Anomalie in $\Delta L/L$ und α (Abb. 4.5a und b) und somit eine Druckabhängigkeit von T_S für p_c . Die Volumenausdehnung ist aufgrund der gegensätzlichen Effekte der a - und b -Achse maßgeblich durch α_c geprägt. Deren Temperaturverlauf deckt sich qualitativ gut mit thermischen Ausdehnungsmessungen an Polykristallen [218]. Man beachte dazu, dass die ausgeprägte Erhebung in α_c sowie in β zwischen etwa 50 und 125 K vornehmlich auf eine Unsicherheit im Zelleffekt aufgrund dessen starken relativen Beitrags bei sehr kleinen Probenlängen zurückzuführen ist. Die Anomalie bei T_S weist in β jedoch eine spitzere Form auf als in α_c . Dies rührt daher, dass die Messung entlang der $[100]_t$ -Richtung nicht vollständig verzwilligt gewesen ist, weshalb sich in $\alpha_{[100]}$ entgegen der Erwartung eine kleine Anomalie zeigt (s. Abb. 4.6b). Da auch die Polykristall-Messung durch Wang et. al. [218] eine recht spitze Anomalie mit langsam abfallender Hochtemperaturseite besitzt, lässt sich daraus schließen, dass auch in der Messung des Polykristalls aufgrund des dabei ausgeübten Drucks eine teilweise Entzwilligung der a - und b -Achse vorgelegen hat. Bei hydrostatischem Druck ist ansonsten zu erwarten, dass sich dieser auf T_S ausschließlich gemäß der Druckabhängigkeit entlang der c -Achse auswirkt.

Etwas unterhalb von T_S bei $T_N = 125,6(5)$ K ist eine weitere, jedoch bedeutend kleinere Anomalie in α_b erkennbar, die dem langreichweitigen antiferromagnetischen SDW-Übergang zugeordnet werden kann. Dementsprechend besitzt T_N eine wesentlich schwächere Empfindlichkeit auf uniaxialen Druck, so dass in Abb. 4.6b keine signifikante Änderung der Anomalie hinsichtlich des real ausgeübten Drucks $p_{[110]} \sim 2 - 10$ MPa zu erkennen ist. Zugleich zeigt jedoch bereits das Auftreten der

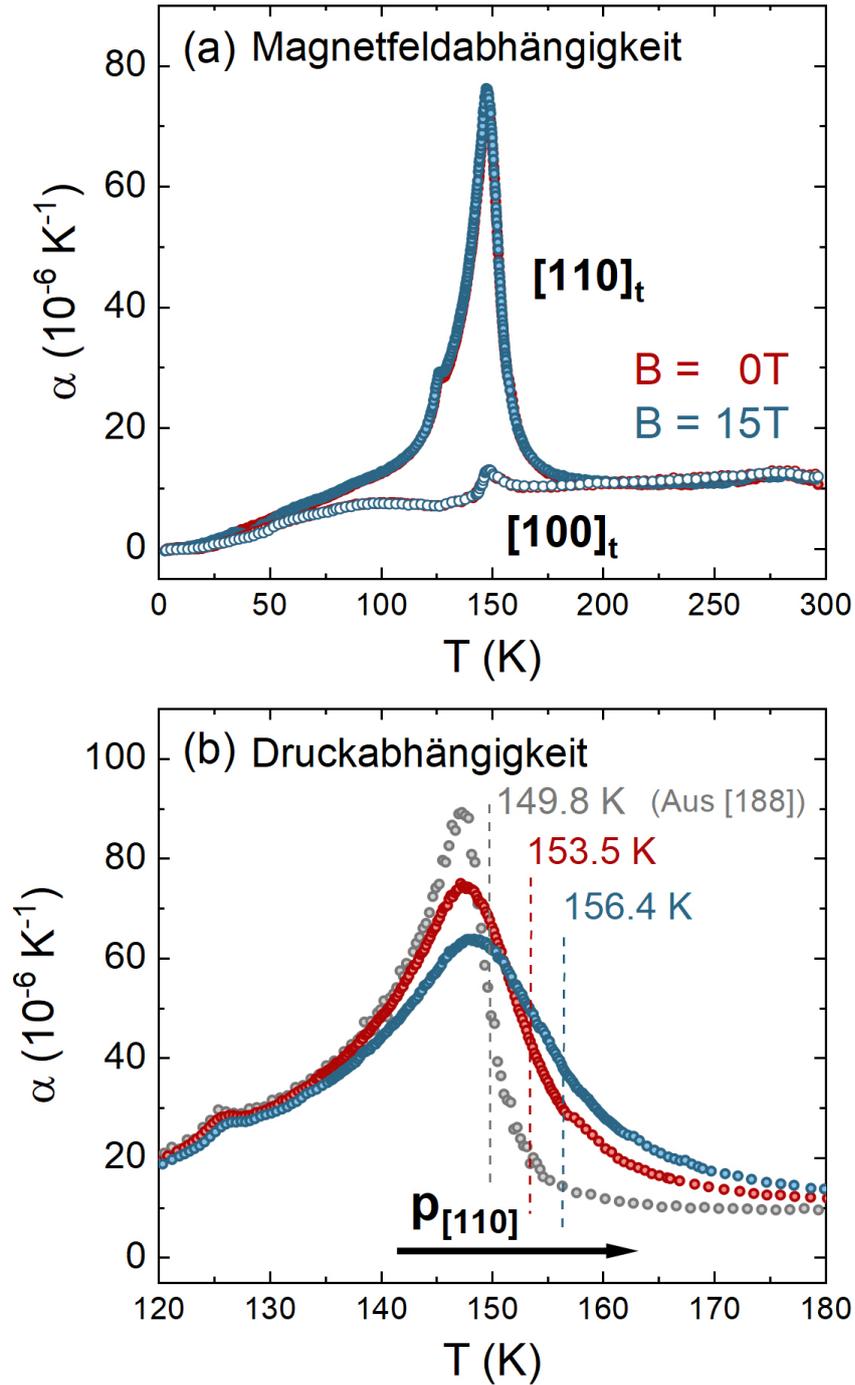


Abbildung 4.6: (a) Vergleich von α_i der ver- und entzwilligten Messung für ein parallel zur Messrichtung angelegtes magnetisches Feld $B_i = 15 \text{ T}$ mit entsprechenden feldfreien Messungen. (b) Änderung von α_b aufgrund der Änderung des ausgeübten uniaxialen Drucks $p_{[110]}$ bei Messungen mit ungefähr 8,2 MPa (rot) und 14,2 MPa (grün). Für einen qualitativen Vergleich ist zudem eine Messung von F. Scaravaggi [188] bei etwa 2,3 MPa eingezeichnet.

Anomalie die Präsenz einer signifikanten magnetoelastischen Kopplung. Auch wenn aus der Form der Anomalie nicht eindeutig geschlossen werden kann, ob es sich bei T_N um einen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Phasenübergang handelt, lässt sich an der Form dennoch erkennen, dass das Einsetzen der langreichweitigen magnetischen Ordnung die Orthorhombizität zu tieferen Temperaturen hin erhöht. Umgekehrt bedeutet dies aufgrund der thermodynamischen Relationen aus Abschn. 2.3.1 ebenso, dass T_N durch uniaxialen Druck entlang der b -Achse leicht erhöht wird. Trotz dieses Einflusses der langreichweitigen magnetischen Ordnung auf die Orthorhombizität zeigt die Anwendung eines externen magnetischen Feldes von $B = 15 \text{ T}$, wie in Abb. 4.6a veranschaulicht, keinen signifikanten Einfluss auf die thermische Ausdehnung, weder entlang der $[100]_t$ - noch der $[110]_t$ -Richtung.

Im Zuge der Dotierung der Eisen- durch Kobaltatome in $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ ist in den relativen Längenänderungen $\Delta L/L$ in Abb. 4.7a zu erkennen, dass die Aufspaltung der a - und b -Achse zum einen immer kleiner und zum anderen immer weiter zu tieferen Temperaturen verschoben wird. Als Folge dessen schrumpfen und verbreitern sich mit zunehmendem Co-Anteil die Anomalien in α_b (b) bei T_S und die orthorhombische Verzerrung $\delta = a - b/(a + b)$ (c) sinkt. Man beachte hierbei, dass, wie bereits für LaFeAsO diskutiert, sowohl die Breite als auch die exakte Position der Anomalien durch die jeweiligen während der Messung angewandten uniaxialen Drücke beeinflusst wird (vgl. Abb. 4.6b). Dies gilt aufgrund seiner äußerst geringen Dicke von etwa $75 \mu\text{m}$ und des daraus zwangsläufig resultierenden hohen Drucks auf die Probe insbesondere für den Einkristall mit $x = 0,03$. Der magnetische Phasenübergang zur AFM-SDW-Phase bei $T_N < T_S$ ist bis zu einer Dotierung von 3% als Anomalie erkennbar, welche sich mit steigender Dotierung ebenfalls zu tieferen Temperaturen verschiebt und verkleinert. Somit werden sowohl die nematische als auch die magnetische Phase durch Co-Dotierung unterdrückt, was sich gut im Phasendiagramm in Abb. 4.8 nachverfolgen lässt, in dem neben den thermischen Ausdehnungsmessungen auch Datenpunkte eingetragen sind, die aus Messungen der Magnetisierung und spezifischen Wärme sowie weiteren thermischen Ausdehnungsmessungen gewonnen wurden [188]. Wie bereits im Zuge von Untersuchungen an anderen Eisenpniktiden [142] sowie LaFeAsO -Polykristallen [137] beobachtet, folgen T_S und T_N einander eng im Phasendiagramm. Dies wurde nicht nur als Beweis für die Verknüpfung der strukturellen und magnetischen Freiheitsgrade, sondern auch als starkes Indiz für die Gültigkeit des spin-nematischen Szenarios, bei dem die Brechung der C_4/Z_2 -Symmetrie aufgrund von magnetischen Fluktuationen erfolgt, interpretiert [63]. Nach bisherigem Stand der Untersuchungen zeigt sich darüber hinaus eine sprunghafte Unterdrückung sowohl der nematischen als auch der SDW-Phase zwischen 2,5 und 3%. Es ist bisher noch nicht geklärt, ob es sich dabei um eine Unsicherheit der Messungen oder ein Problem der Einkristalle z.B. hinsichtlich der Dotierung, Unreinheiten oder Stöchiometrie handelt oder ob dem eine unbekannte physikalische Ursache zugrunde liegt. Während in Magnetisierungs- und Wärmekapazitätsmessungen bei $x = 0.06$ ein Einsetzen von Volumen-Supraleitung bei etwa $T_c = 10,6 \text{ K}$ beobachtet werden konnte [188], sind die bis zu diesem Zeitpunkt zur Verfügung stehenden Einkristalle zu klein und dünn,

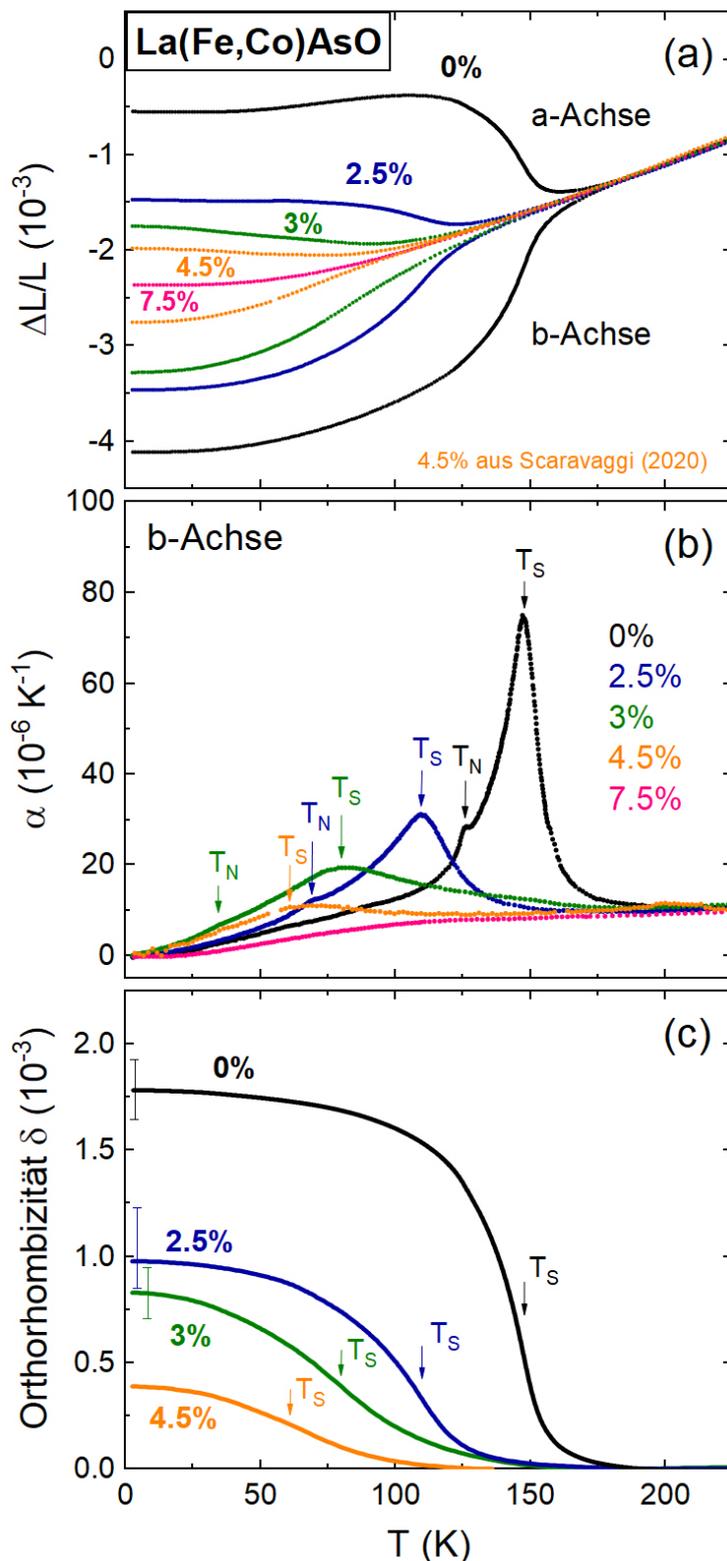


Abbildung 4.7: Relative Längenänderungen der a - und b -Achse (oben), thermischer Ausdehnungskoeffizient der b -Achse α_b (Mitte) sowie orthorhombische Verzerrung $\delta = \frac{a-b}{a+b}$ (unten) von La(Fe,Co)AsO. Die Co-Dotierung führt zur Unterdrückung der nematischen Phase sowie der Orthorhombizität. Adaptiert nach [219]. Dazu sind zusätzlich zu den eigenen Messungen auch Daten von F. Scaravaggi [188] an LaFe_{0.955}Co_{0.045}AsO hinzugezogen.

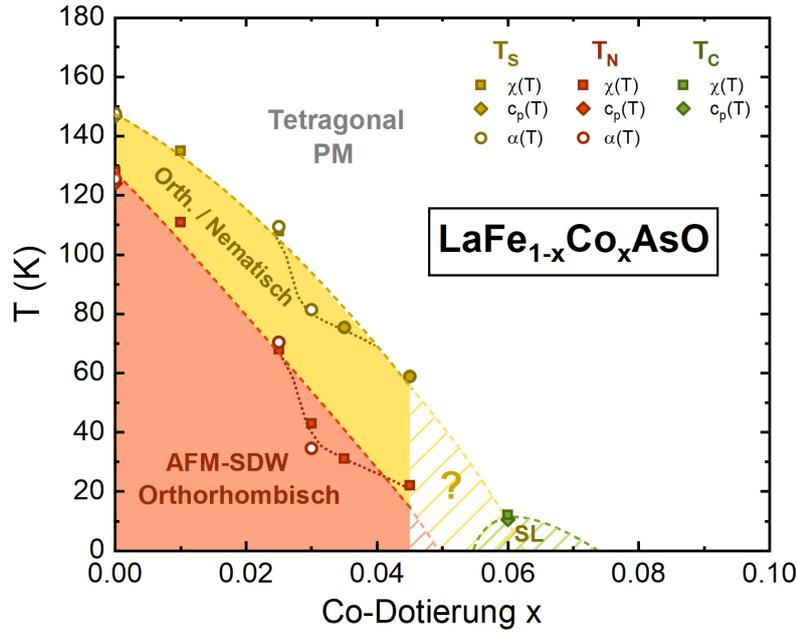


Abbildung 4.8: Phasendiagramm von $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$. Neben den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen dilatometrischen Daten (offene Kreise) beinhalten die Phasendiagramme ebenfalls Daten aus Messungen der Magnetisierung, spezifischen Wärme und thermischen Ausdehnung [188]. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung der Phasengrenzen, während die gepunkteten Linien zusätzlich einen Verlauf näher an den Daten beschreiben, welcher eine möglicherweise sprunghafte Unterdrückung der nematischen und magnetischen Phase um $x \sim 0,028$ widerspiegelt. Man beachte, dass es für $0,045 < x < 0,075$ bis auf die Tieftemperatur-Wärmekapazität C_p bei $x = 0,06$ bisher keine thermodynamischen Daten an den Einkristallen dieser Züchtungsreihe gibt.

um sie mittels dilatometrischer Methoden untersuchen zu können. Deswegen fehlen auch in dieser Arbeit Messungen an diesen Einkristallen, so dass sowohl eine Lücke im Phasendiagramm zwischen $0,045 < x < 0,075$ besteht als auch bisher noch keine Erkenntnisse zu einer eventuellen Kopplung der Supraleitung an die Orthorhombizität gewonnen werden konnten. Bei $x = 0,075$ tritt schließlich keine Aufspaltung zwischen a - und b -Achse mehr auf (s. Abb. 4.7a,b) und der Kristall bleibt somit auch bis zu tiefen Temperaturen in der tetragonalen Phase. Auch wenn Magnetisierungsmessungen Anzeichen von Supraleitung festgestellt haben [188], ist das supraleitende Volumen sehr gering, weshalb in den thermischen Ausdehnungsmessungen kein zugehöriger Phasenübergang ausgemacht werden kann.

Wie bereits in Abschn. 4.1.1 erklärt, ist das Auftreten der nematischen Phase im Phasendiagramm von $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ unterschiedlich zu $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$, da sich in BaFe_2As_2 ein gemeinsamer struktureller und magnetischer Phasenübergang mit $T_S = T_N$ vollzieht, der sich dann in Folge der Co-Dotierung mit $T_S > T_N$ aufspaltet. Anhand thermischer Ausdehnungsmessungen an unterdotiertem $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ -

Einkristallen [149] wird ersichtlich, dass die separaten Anomalien in α_b bei T_N größer bzw. mindestens gleich groß wie bei T_S sind, so dass folglich $\partial T_N/\partial p_{[110]} > \partial T_S/\partial p_{[110]}$. Dies steht jedoch im Gegensatz zu den hier beschriebenen Beobachtungen, bei denen bei T_S eine wesentlich größere Anomalie auftritt als bei T_N . Dies lässt sich im Rahmen der Analysen von Cano und R. M. Fernandes [61, 63] so interpretieren, dass LaFeAsO und La(Fe,Co)AsO weiter von einem magnetischen trikritischen Punkt entfernt sind als Ba(Fe,Co)₂As₂, so dass die Auswirkungen durch das Einsetzen der magnetischen Phase bei T_N auf die elastischen Eigenschaften geringer werden (vgl. auch Abschn. 2.3.2). Daher ist die Orthorhombizität von La(Fe,Co)AsO bei T_N nahezu unbeeinflusst, wohingegen sich in beispielsweise BaFe_{0.955}Co_{0.045}As₂ ein Sprung bei T_N zeigt.

Fe(Se,S)

Die Messdaten an FeSe_{0.92}S_{0.08} dargestellt als Längenänderungen der Gitterparameter (Abb. 4.9a) sowie deren zugehörigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_i (Abb. 4.9b) zeigen eine Aufspaltung der a - und b -Achse aufgrund des tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs, wobei das Maximum in α_{alpb} bei 65 K liegt. Die verzwilligte Messung in $[110]_t$ -Richtung weist in α jedoch zwei klar separierte Anomalien bei etwa 59(2) K und 80(1) K auf, wie im Einschub in Abb. 4.9b in der Darstellung von α/T hervorgehoben, und auch α_b deutet eine leicht asymmetrische Form auf der Hochtemperaturseite mit einem leichten Knick um die 80 K an. Die Diskrepanz von 6 K zwischen den Maxima aus ver- und entzwilligter Messung ließe sich durch einen breiten untergründigen Ausläufer der 80 K-Anomalie erklären, da hierdurch das reale Maximum bei 59 K zu höheren Temperaturen verschoben würde. Falls diese Anomalie bei 59 K den strukturellen Phasenübergang markiert, so wäre es ebenso denkbar, dass die Diskrepanz von einer uniaxialen Druckabhängigkeit von T_S in der Größenordnung von $dT_S/dp \sim 320(150) \text{ K GPa}^{-1}$ herrührt, da in anderen eisenbasierten Supraleitern wie LaFeAsO (s.o.) und Ba_{0.735}Na_{0.265}Fe₂As₂ [217] ähnliche Größenordnungen beobachtet wurden. Während in Ref. [48] für FeSe_{0.93}S_{0.07} $T_S = 62 \text{ K}$ anhand eines Minimums in der Ableitung des elektrischen Widerstands $d\rho(T)/dT$ angegeben wird, ist für ähnliche Dotierung entsprechend des in Ref. [37] präsentierten Phasendiagramms (vgl. Abb. 4.10b) bisher keine Auffälligkeit in diesem Temperaturbereich beobachtet worden. Im Gegenteil legen Anomalien in veröffentlichten Messungen der thermischen Ausdehnung [216], der spezifischen Wärme C_p [2], des elektrischen Widerstands ρ [37] sowie von ARPES [222] nahe, dass es sich bei der 80 K-Anomalie um T_S handelt. So wurden beispielsweise Maxima in der spezifischen Wärme für $x = 0.04$ und $x = 0.11$ bei etwa $T_S \sim 81 \text{ K}$ bzw. $\sim 72 \text{ K}$ gefunden [2] und auch die im Phasendiagramm in Abb. 4.10b als T_S markierten Werte, die eine anomale Änderung des elektrischen Widerstands anzeigen, decken sich mit dieser Vermutung. Neben den Beobachtungen in der FeSe-Ebene lässt sich auch entlang der c -Achse eine signifikante, sprunghafte Anomalie erkennen, die in der Form der in reinem FeSe gefundenen sehr ähnelt und die somit auf eine bedeutsame positi-

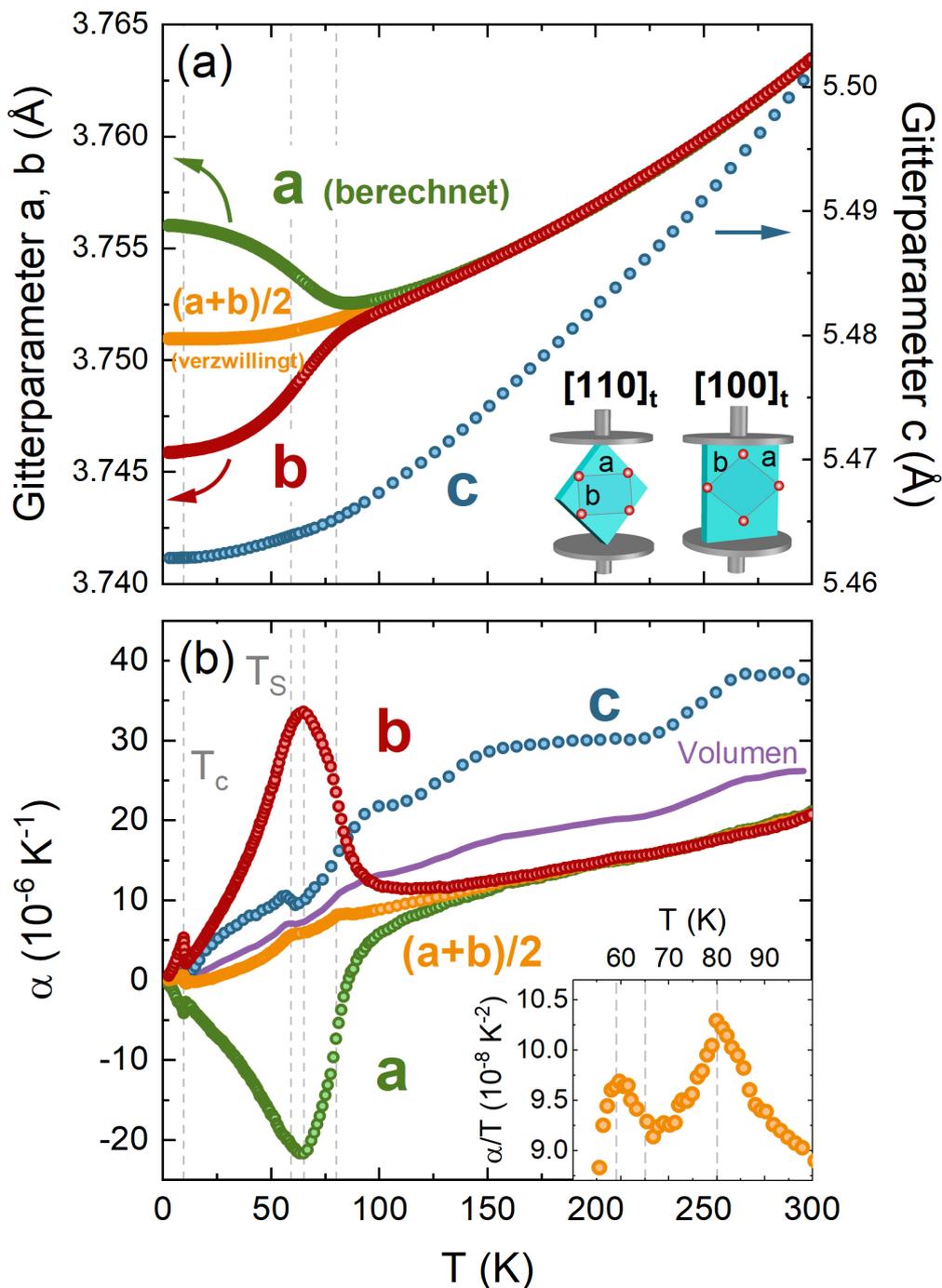


Abbildung 4.9: (a) Thermische Ausdehnung eines $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ -Einkristalls in Abhängigkeit der Temperatur: Die Gitterparameter a , b (linke Ordinate) und c (rechte Ordinate) wurden mittels Raumtemperaturwerten aus Ref. [37] kalibriert. Zudem ist auch die verzwillingte Messung entlang der $[100]_t$ -Richtung eingezeichnet sowie ein Schema zur Veranschaulichung des Messprinzips. (b) Zugehörige thermische Ausdehnungskoeffizienten α_i der verschiedenen Achsen sowie des Volumens β .

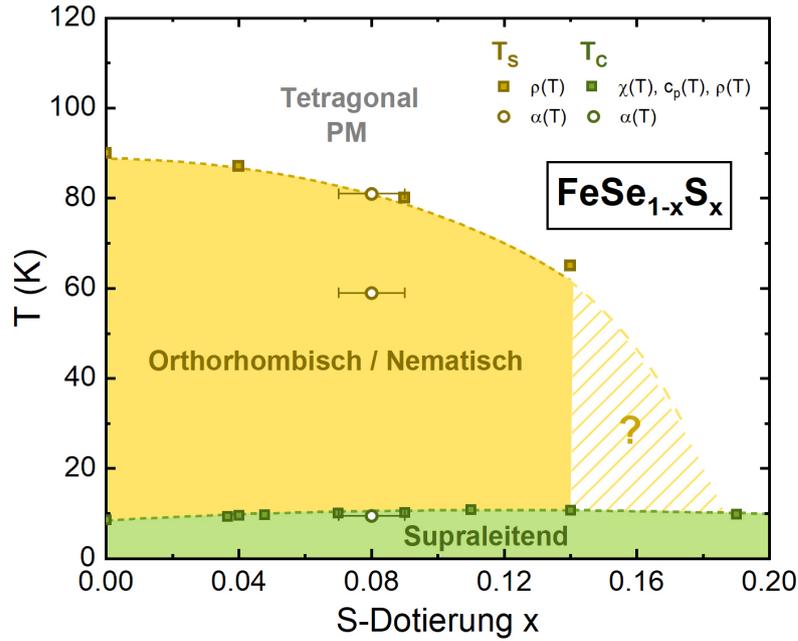


Abbildung 4.10: Phasendiagramm von $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$. Neben den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen dilatometrischen Daten (offene Kreise) beinhalten dies zusätzlich Daten aus Messungen der Magnetisierung, spezifischen Wärme und des elektrischen Widerstands [37, 1, 3, 2]. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung der Phasengrenzen. Man beachte, dass es für $x > 0,14$ bisher keine thermodynamischen Daten an den Einkristallen dieser Züchtungsreihe gibt.

ve Druckabhängigkeit sowohl uniaxial entlang der c -Achse als auch hydrostatisch hindeutet. Sie befindet sich bei etwa 58(3) K und deckt sich damit mit der tieferen Anomalie der verzwilligten Messung, wohingegen bei 80 K keine Auffälligkeit zu beobachten ist. Daher werden die zwei Anomalien im Folgenden $T_S = 59$ K und $T^* = 80$ K bezeichnet. Es sei zudem erwähnt, dass die Hochtemperaturdaten der c -Achse große, langwellige Schwankungen aufweisen, welche von einer erhöhten Unsicherheit aufgrund der Zelleffektkorrektur stammen, da diese durch die sehr geringe Probenlänge entlang der c -Achse ein stark erhöhtes relatives Gewicht bekommt. Der absolute Wert bei Raumtemperatur $\alpha_c(RT)$ sowie die Gesamtlängenänderung $(L_c(2\text{K}) - L_c(RT))/L_c(RT)$ stimmen jedoch sehr gut mit Literaturwerten [25, 217] überein.

Auch ein entlang der Messachse angelegtes magnetisches Feld $B = 15$ T bringt keine Aufschlüsse über den Ursprung der zwei Anomalien, denn, wie in Abb.4.12a zu sehen, werden die entsprechenden Anomalien in der ver- und entzwilligten Messung entlang der $[100]_t$ - bzw. $[110]_t$ -Richtung davon nicht signifikant beeinflusst. Auch wenn erstere eine leichte Vergrößerung der beiden Anomalien nahe T_S andeutet, so lässt sich nicht klären, ob es sich hierbei um einen Effekt aufgrund des Magnetfeldes handelt oder lediglich durch eine Unsicherheit in der Reproduzierbarkeit hervorgerufen wurde, insbesondere da nur eine der beiden Achsen eine solche Änderung zeigt.

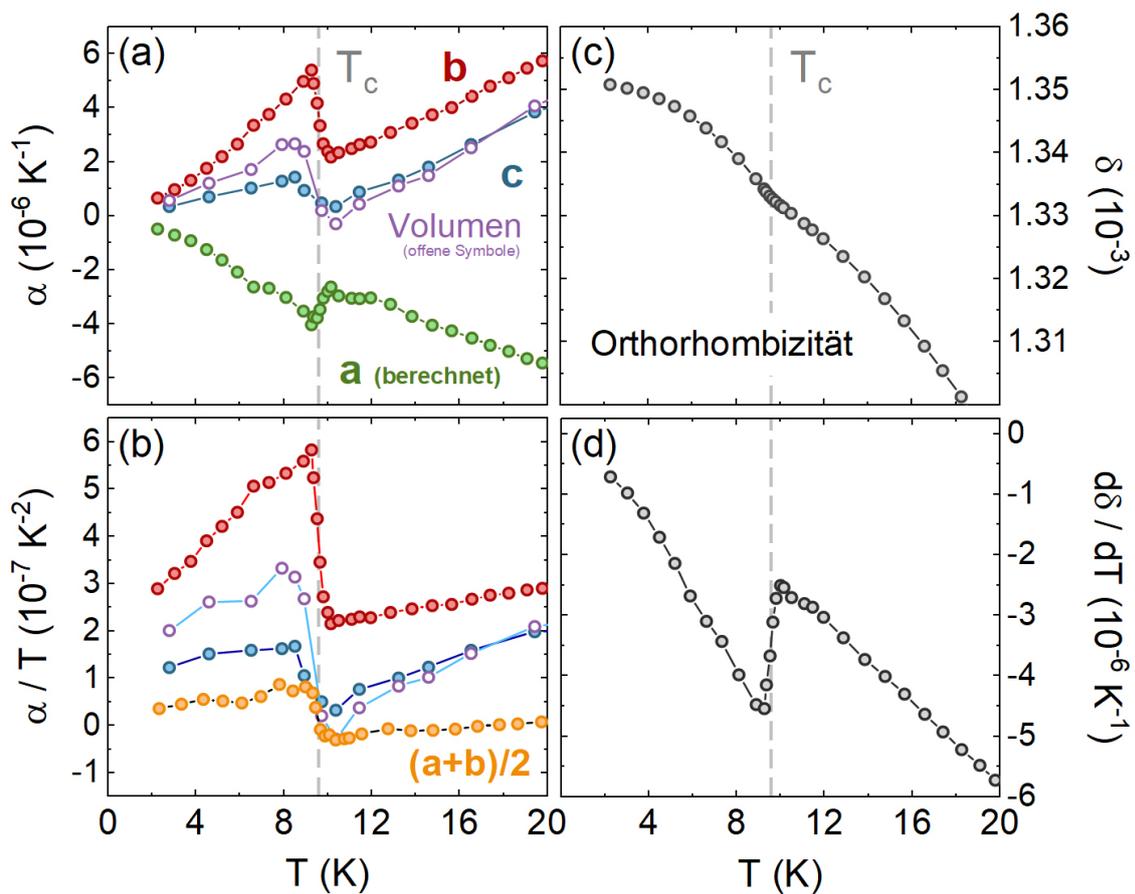


Abbildung 4.11: Vergrößerte Darstellung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten α (a) und α/T (b) sowie der orthorhombischen Verzerrung δ (c) und deren Ableitung $d\delta/dT$ (d) am supraleitenden Phasenübergang bei T_c .

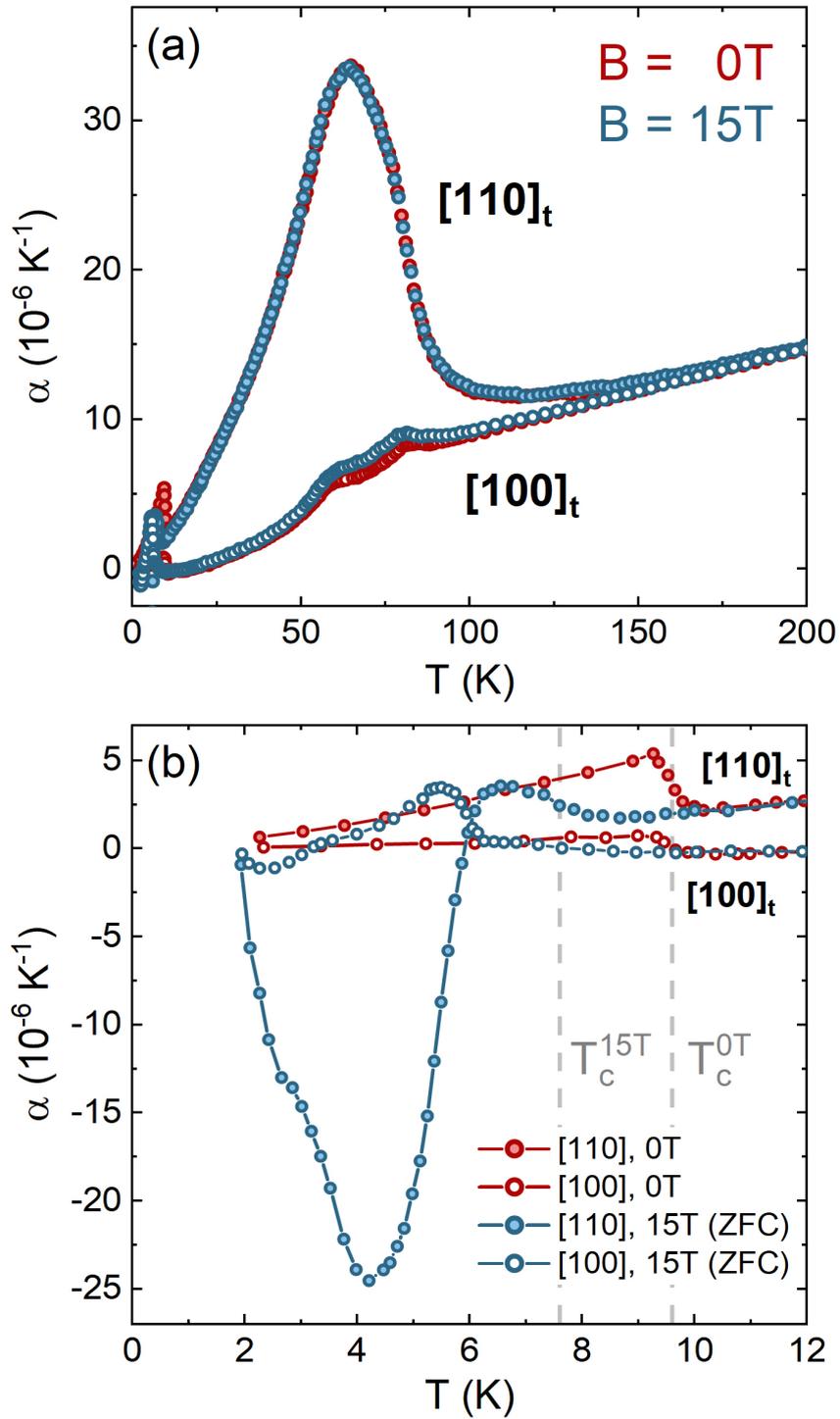


Abbildung 4.12: (a) Vergleich von α_i der ver- und entzwilligten Messung für ein parallel zur Messrichtung angelegtes magnetisches Feld $B_i = 15 \text{ T}$ mit entsprechenden feldfreien Messungen. (b) Vergrößerte Darstellung von (a) am supraleitenden Phasenübergang bei T_c .

Zusätzlich zum tetragonal-orthorhombischen Phasenübergang zeigt sich in den Längenänderungen eine weitere starke Anomalie bei tiefen Temperaturen. Hierbei handelt es sich um einen Sprung in α (Abb. 4.11a) aufgrund des Eintretens von Supraleitung bei $T_c = 9,5(5)$ K. Dieser Wert liegt leicht unterhalb des Wertes von etwas mehr als 10 K (s. Abb. 4.10b), der anhand von Widerstandsmessungen an Einkristallen der gleichen Arbeitsgruppe bestimmt wurde [37]. Während die Breite des Sprungs etwa 0,8(2) K beträgt, belaufen sich die Sprunghöhen auf etwa $\Delta\alpha_a = -1,5(4) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\Delta\alpha_b = 3,6(4) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $\Delta\alpha_c = 1,7(5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Dabei fällt auf, dass der Sprung in der entzwilligten Messung wesentlich größer ist als in der verzwilligten (Abb. 4.11b), was sich ebenso in einer deutlichen Erhöhung von $\delta(T)$ um bis zu etwa 1,5 % für $T < T_c$ (Abb. 4.11c) sowie einer prägnanten Anomalie in $d\delta/dT$ (Abb. 4.11d) widerspiegelt. Dies beweist, dass einerseits das Einsetzen der Supraleitung die orthorhombische Verzerrung signifikant verstärkt und dass im Gegenzug dazu die kritische Temperatur T_c durch uniaxialen Druck entlang der kürzeren b -Achse, was einer externen Verstärkung der Orthorhombizität gleichkommt, erhöht wird. Während diese Beobachtung im Widerspruch zu ersten Messungen der thermischen Ausdehnung an FeSe [25] steht, welche keine Kopplung zwischen Orthorhombizität und Supraleitung beobachtet haben, ist er konsistent mit der positiven Anomalie in α_b und bestätigt zudem die jüngste dilatometrische Studie zu Fe(Se,S) [216], in der ebenso von einer Erhöhung von $\delta(T)$ für $T < T_c$ berichtet wird. Damit steht die beobachtbare Kopplung zwischen Supraleitung und Nematizität in $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ im direkten Gegensatz zu den 122-Systemen (Co-dotiert [160, 149], K-dotiert [26], P-dotiert [24]), in denen die beiden Ordnungsphänomene miteinander konkurrieren [216].

Durch die Anwendung eines Magnetfeldes $B = 15$ T entlang der $[100]_t$ - bzw. $[110]_t$ -Richtung wird die kritische Temperatur $T_c = 9,5(5)$ K auf etwa 7,5(5) K verschoben (Abb. 4.12b). Wird das Magnetfeld im Rahmen der Nullfeldkühlung (*ZFC*) angelegt, so zeigen sich unterhalb von T_c zudem zwei weitere Anomalien, die sich je nach Messrichtung in Form und Größe unterscheiden und in ihrer Höhe den jeweiligen Sprung bei T_c um ein Vielfaches übersteigen. Während α in $[100]_t$ -Richtung ein Maximum bei etwa 5,4(6) K und ein Minimum bei etwa 2,5(6) K aufweist, zeigt sich in $[110]_t$ -Richtung ein starkes Minimum bei etwa 4,3(6) K und eine schulterähnliche Anomalie bei etwa 2,5(8) K. Ähnliche Anomalien wurden beispielsweise auch in thermischen Ausdehnungsmessungen an $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [138] und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [136] beobachtet, in denen die Anomalien dem Aufschmelzen des Abrikosov-Vortexgitters in der Shubnikov-Phase zugeordnet wurden [18, 34]. Daher ist es naheliegend, dass die beiden Extrema auch im Fall von $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ das Aufschmelzen des Vortexgitters anzeigen, jedoch mit dem Unterschied, dass die hier gefundenen Anomalien wesentlich größer sind. Die Besonderheit für $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ im Vergleich zu den anderen Verbindungen besteht darin, dass die Supraleitung innerhalb der orthorhombischen, nematischen Phase auftritt. Für eine genaue Erklärung der Beobachtungen sind weitere Untersuchungen, die Erstellung eines $B - T$ -Phasendiagramms sowie die Zuhilfenahme von Messungen der Magnetisierung und der spezifischen Wärme notwendig.

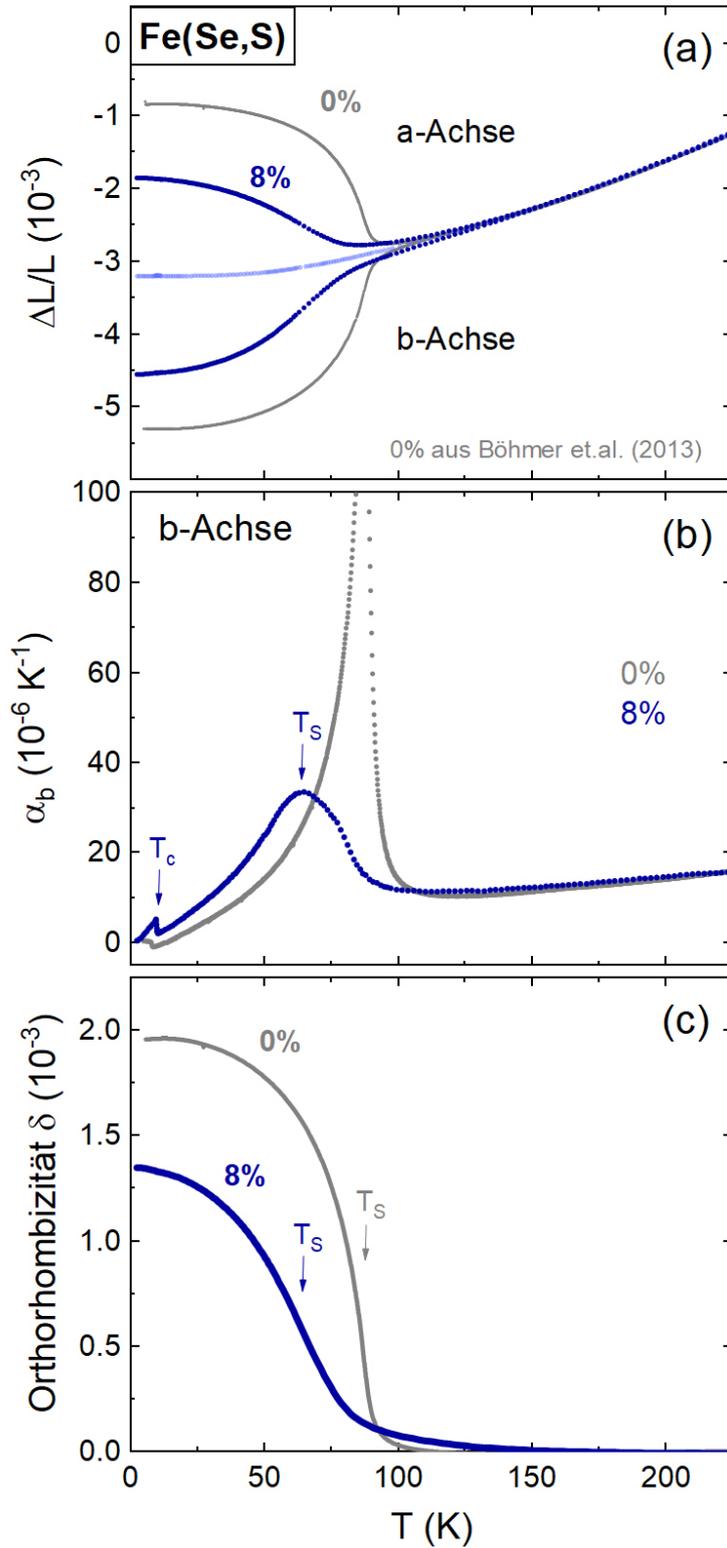


Abbildung 4.13: Relative Längenänderungen der a - und b -Achse (oben), thermischer Ausdehnungskoeffizient der b -Achse α_b (Mitte) sowie orthorhombische Verzerrung $\delta = \frac{a-b}{a+b}$ (unten) von $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$. Die S-Dotierung führt zur Unterdrückung der nematischen Phase sowie der Orthorhombizität. Dazu sind zusätzlich zu den eigenen Messungen auch Daten von A. Böhmer [25] an FeSe hinzugezogen.

In Abb. 4.13a-c werden die relativen Längenänderungen $\Delta L_a/L_a$ und $\Delta L_b/L_b$, der thermische Ausdehnungskoeffizient der b -Achse α_b sowie die orthorhombische Verzerrung δ von $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ mit Messungen von A. Böhmer [25] an reinem FeSe verglichen. Es zeigt sich eine deutliche Reduzierung der Aufspaltung der a - und b -Achse bzw. Orthorhombizität sowie eine Verkleinerung und Verbreiterung der Anomalie in α_b durch die S-Dotierung. Zudem ist die nematische Phase von etwa $T_S = 87\text{ K}$ [25] bei $x = 0$ im Vergleich zu $x = 0.08$ um mehr als 25 K unterdrückt, wohingegen T_c um wenige Kelvin angestiegen ist. Dies scheint zunächst im Gegensatz zu den vorigen Beobachtungen zur Kopplung von Supraleitung und Orthorhombizität zu stehen, da $\delta(T = 0)$ von $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ im Vergleich zu $x = 0$ reduziert ist (vgl. Abb. 4.13c). Beim Vergleich von $\delta(T)$ fällt darüber hinaus auf, dass für $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ eine kleine Aufspaltung bereits bei Temperaturen von bis zu etwa 150 K von null verschieden ist und damit im Vergleich zu Messungen von A. Böhmer [25] und L. Wang [216] zu weit höheren Temperaturen reicht. Wie bereits für LaFeAsO ausführlich erklärt, lässt sich dieser Unterschied auf den Einfluss einer in unseren Messungen höheren uniaxialen Spannung zurückführen. So übte das Dilatometer in diesen Messungen eine Kraft von etwa 1,1-1,4 N auf die Probe aus, welche etwa 6-7fach größer als bei A. Böhmer [21] ist, wodurch sich die Verwaschung des strukturellen Übergangs erhöht und δ bereits bei wesentlich höheren Temperaturen wahrnehmbar von null verschieden wird. Unterhalb von T_S steigt $\delta(T)$ kontinuierlich auf etwa 1,35 an. Im Vergleich zur Messung von L. Wang [216] ist die Orthorhombizität in dem hier untersuchten Kristall größer, was für eine vollständigere Ent- und Verzwilligung in den hier präsentierten Messungen spricht. Bezieht man sich hingegen auf die Messung der Mutterverbindung FeSe von A. Böhmer [25], so erscheint die orthorhombische Verzerrung durch die Dotierung von 8% Schwefel um etwa 33% gesunken (Abb. 4.13c). Auch wenn bereits Ref. [216] eine Reduktion von δ um fast 40% berichtet hat, lässt sich diese Beobachtung für unsere Messungen zweifelsfrei jedoch erst durch die Untersuchung eines reinen FeSe-Kristalls aus der gleichen Züchtung bestätigen. Denn es hat sich gezeigt, dass die Stöchiometrie von FeSe sehr empfindlich auf dessen Eigenschaften wirkt [226, 165], und während in Ref. [25] von einem minimalen Eisendefizit mit $\text{Fe}:\text{Se} = 0,995(4) : 1$ berichtet wird, weisen unsere Kristalle einen leichten Eisenüberschuss mit $\text{Fe}:\text{Se} = 1 : 0,92(4)$ auf [37].

4.3 Nematische Fluktuationen in $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ und $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$

Wie in Abschn. 4.1.2 ausgeführt, ist es möglich, die nematischen Fluktuationen in eisenbasierten Supraleitern indirekt durch deren Kopplung an die elastischen Freiheitsgrade zu messen. Die in Abschnitt 4.1 beschriebene und im vorigen Abschnitt untersuchte orthorhombische Verzerrung δ der tetragonalen Kristallstruktur entspricht gerade einer Scherung in der xy -Ebene, γ_{xy} , so dass die elastische Antwort auf eine solche Verzerrung, wie in Gl. 2.18 zu sehen, gerade durch das Schermodul C_{66} beschrieben wird. In Abschn. 3.2.1 wurde erklärt, dass sich C_{66} unter der Bedingungen,

dass es klein gegenüber anderen Komponenten des Elastizitätstensors ist, durch die Messung des Youngschen Moduls $Y_{[110]}$ bestimmen lässt, da in diesem Fall $Y_{[110]}$ durch C_{66} dominiert und näherungsweise proportional zu diesem wird. Dies ist insbesondere in der Nähe des hier relevanten tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs zu erwarten und wurde in diversen Experimenten bestätigt [64, 234, 28]. Wird der in Abschn. 3.2 beschriebene 3-Punkt-Biegeversuch mit einem dünnen Einkristall mit $h \ll l$ entlang der Diagonalen der tetragonalen Grundfläche $[110]_t$ durchgeführt, so stellt sich der 3-Punkt-Biegeversuch als ideale Methode dar, um das Youngsche Modul $Y_{[110]}$ bzw. Schermodul C_{66} und damit indirekt die nematischen Fluktuationen in den eisenbasierten Supraleitern zu untersuchen [28].

Daher werden in dem folgenden Abschnitt die Ergebnisse der Messungen des Youngschen Moduls $Y_{[110]}$ und damit des Schermoduls C_{66} an $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ - und $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ -Einkristallen präsentiert. Diese werden dann in Abschn. 4.3.2 gemäß des sich aus der Landau-Theorie ergebenden Curie-Weiss-Gesetzes (vgl. Abschn. 4.1.2) ausgewertet und die nematische Suszeptibilität χ_{nem} wird bestimmt. Daraufhin folgt im letzten Abschnitt zudem eine ausführliche Fehlerbetrachtung (Abschn. 4.3.3), um die Messergebnisse und die Analyse auf diverse Einflüsse von Fehlerquellen zu prüfen. Infolgedessen können Aufschlüsse hinsichtlich der Aussagekraft der Ergebnisse aus den beiden vorigen Abschnitten gezogen sowie Unsicherheiten für die gewonnenen Fitergebnisse abgeschätzt werden.

4.3.1 Messung des Schermoduls C_{66}

In Abb. 4.14 sind die gemessenen normierten Youngschen Module $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ sowie deren Ableitungen $1/Y_{[110]}(RT) dY_{[110]}/dT$ von $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ sowie $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ dargestellt. Dabei sind für ersteres zudem auch Fehlerbalken am jeweiligen Wendepunkt der Kurve sowie für $\text{LaFe}_{0.925}\text{Co}_{0.075}\text{O}$ zusätzlich auch am Wendepunkt von $x = 0,045$ eingetragen, um die Signifikanz der Ergebnisse zu beurteilen. Die Fehler setzen sich aus Unsicherheiten aufgrund mangelnder Reproduzierbarkeit und fehlerbehafteten Kalibrationsuntergründen zusammen (für Details s. Abschn. 4.3.3). Für $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ fehlt hingegen eine Abschätzung der Reproduzierbarkeit, da die ausgeprägte Luftsensivität der Probe neben den thermischen Ausdehnungsmessungen keine Versuche zur Reproduzierbarkeit des Youngschen Moduls zugelassen hat. Aufgrund der starken Biegeantwort der Probe liegen die restlichen Fehler im Bereich der Dicke der dargestellten Kurve.

Das Youngsche Modul von LaFeAsO (Abb. 4.14a)) fällt von Raumtemperatur zu tiefen Temperaturen hin um bis zu etwa 75 % ab, wobei es bei T_S in einem breiten, ausgewaschenen Phasenübergang abknickt. Es zeigt sich somit ein sehr ähnlicher gekrümmter Verlauf, wie es bereits in der Referenzmessung von BaFe_2As_2 in Abschn. 3.2.4 gezeigt und diskutiert worden ist. Zudem fällt auch hier $Y_{[110]}$ bei T_S nicht auf null ab. Für die Messung von LaFeAsO ist allerdings der konstante Tieftemperaturwert höher und der Phasenübergang ausgewaschener als in der Messung von BaFe_2As_2 . Der Wendepunkt

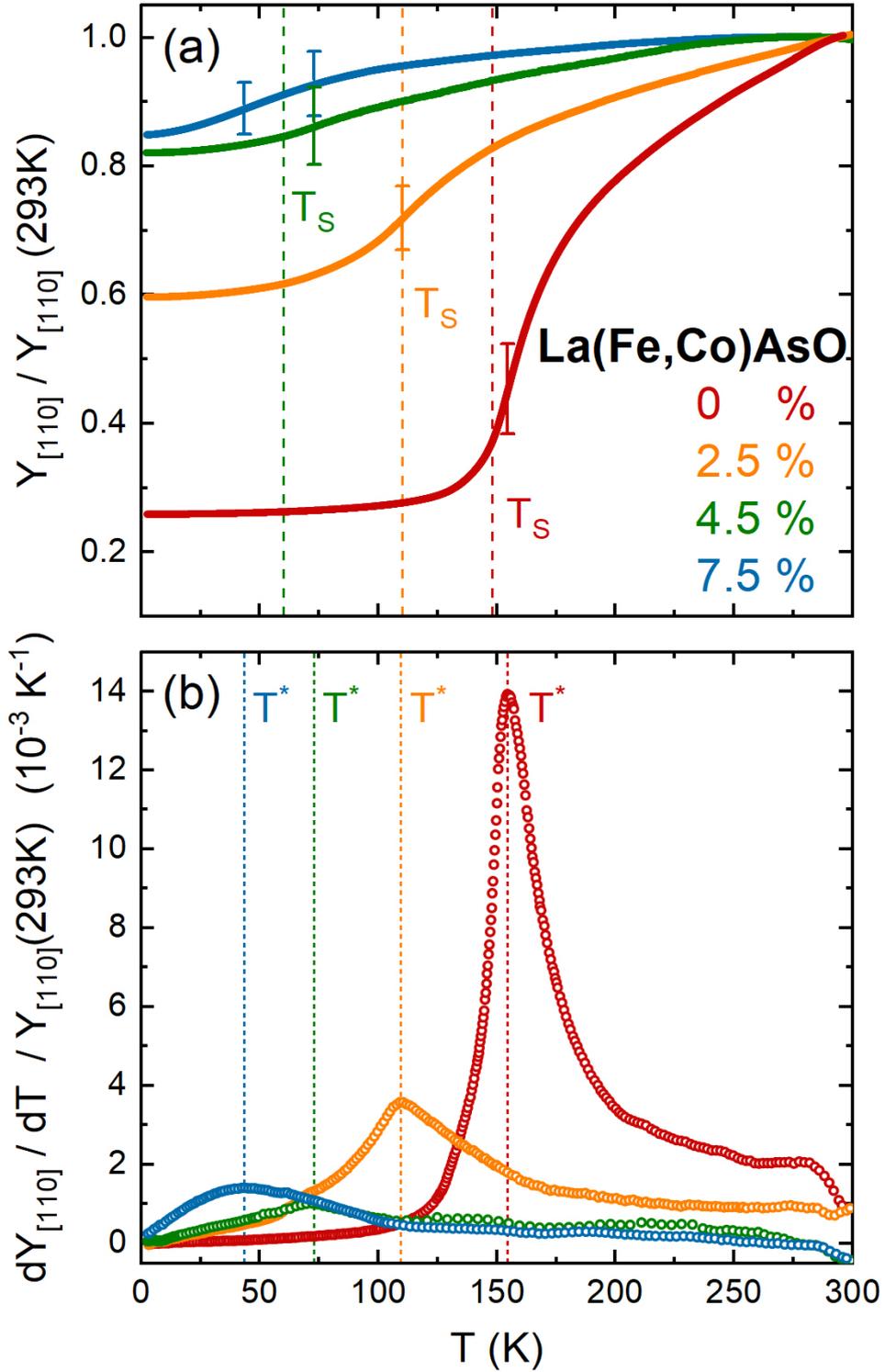


Abbildung 4.14: Normierte Youngsche Module $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ (oben) sowie deren Ableitung $1/Y_{[110]}(RT) dY_{[110]}/dT$ (unten) von $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ gemessen mittels 3PB-Methode im Kapazitätsdilatometer.

der Kurve, d.h. das Maximum von $1/Y_{[110]}(RT) dY_{[110]}/dT$ (s. Abb. 4.14b), liegt bei etwa $T^* = 154,5$ K und damit etwa 7 K über dem mittels des Wendepunkts der orthorhombischen Verzerrung ermittelten Phasenübergang T_S (s. Abschn. 4.2). Das Anlegen eines magnetischen Feldes $B||c = 15T$ führt, wie in BaFe_2As_2 , zu keinen Änderungen von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$. Bereits durch 2 %-ige Co-Dotierung verringert sich der Abfall von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ deutlich auf nur noch etwa 40 % und die Kurve fällt wesentlich flacher zu tiefen Temperaturen ab. Bei den beiden höchsten hier untersuchten Dotierungen, $x = 0,045$ bzw. $0,075$, verringert sich das gemessene Youngsche Modul nur noch wenig mit sinkender Temperatur. Dies bringt zugleich eine erhöhte experimentelle Unsicherheit mit sich, denn die Änderung des Plattenabstands durch die Biegung $d^l(T)$ (vgl. Abschn. 3.2.2) wird hier bedeutend kleiner, so dass der Einfluss der temperaturabhängigen Kalibrationsuntergründe zunimmt und sich die Reproduzierbarkeit verschlechtert (vgl. Abschn. 4.3.3). Dadurch lassen sich die beiden Verbindungen innerhalb der Fehler zwar nicht signifikant voneinander unterscheiden, jedoch zeigen beide einen signifikanten Abfall von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ unterhalb von etwa $T \lesssim 120$ K um etwa 18 und 15 % bei $x = 0,045$ bzw. $0,075$. Dies wird auch anhand deren Ableitungen $1/Y_{[110]}(RT) dY_{[110]}/dT$ (Abb. 4.14b) deutlich, welche bis zum Maximum von $x = 0,045$ bei $T^* = 73$ K einerseits sehr ähnlich verlaufen und andererseits für $T \lesssim 120$ K zweifelsfrei ansteigen. Zudem fällt auf, dass die 7,5 %-tige Probe ein breites Maximum bei $T^* = 43$ K durchläuft. Dieses leichte Abflachen von $Y_{[110]}$ bei tiefen Temperaturen könnte ein Hinweis darauf sein, dass sich die Verbindung bei $T = 0$ nahe einer strukturellen Instabilität befindet.

Für $\text{FeSe}_{0,92}\text{S}_{0,08}$ (Abb. 4.15a) zeigt $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ trotz der Dotierung immer noch eine starke Temperaturabhängigkeit mit einer Verringerung der Messwerte bei tiefen Temperaturen nahe T_S von etwa 70 % im Vergleich zur Raumtemperatur. Im Vergleich zu der zusätzlich dargestellten Messung von A. Böhmer [22] an reinem FeSe fällt jedoch auf, dass der Abfall wesentlich weniger gekrümmt, dafür aber bereits bei hohen Temperaturen deutlich ausgeprägter verläuft. Dies spiegelt sich vor allem auch in der Ableitung $1/Y_{[110]}(RT) dY_{[110]}/dT$ (Abb. 4.15b) wider, welche zunächst bei hohen Temperaturen die von $x = 0$ übersteigt, dann jedoch wesentlich flacher mit einem deutlich kleineren, aber viel breiteren Maximum ausfällt. Dementsprechend verläuft $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ von $x = 0,08$ für $T \lesssim T^{**} = 140$ K nahezu linear, bis die Ableitung bei etwa 80 K plötzlich abrupt abfällt, so dass sich das Abknicken der Kurve und damit das Abweichen von einem gekrümmten Erweichen bereits weit oberhalb von T_S andeutet. Dazu passen auch Auffälligkeiten in der bereits diskutierten Orthorhombizität (s. Abb. 4.9 und 4.13), bei der zum einen ein ausgeprägter Anstieg mit einem Knick bei 80 K beginnt und zum anderen ein bis zu etwa 150 K reichender Hochtemperaturausläufer zu erkennen ist. Dabei lässt sich ausschließen, dass diese Beobachtungen, wie in Abschn. 4.3.3 ausführlich diskutiert, auf möglicherweise fehlerhafte Kalibrationsuntergründe zurückzuführen sind, und es gab vor und nach der Messung keinerlei Anzeichen einer Fehlausrichtung, Degradierung oder dauerhaften Verformung der Probe, die auf ein Problem mit der Biegung der Probe selbst deuten würden. Auch oberhalb des genannten Temperaturbereichs zeigt $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$

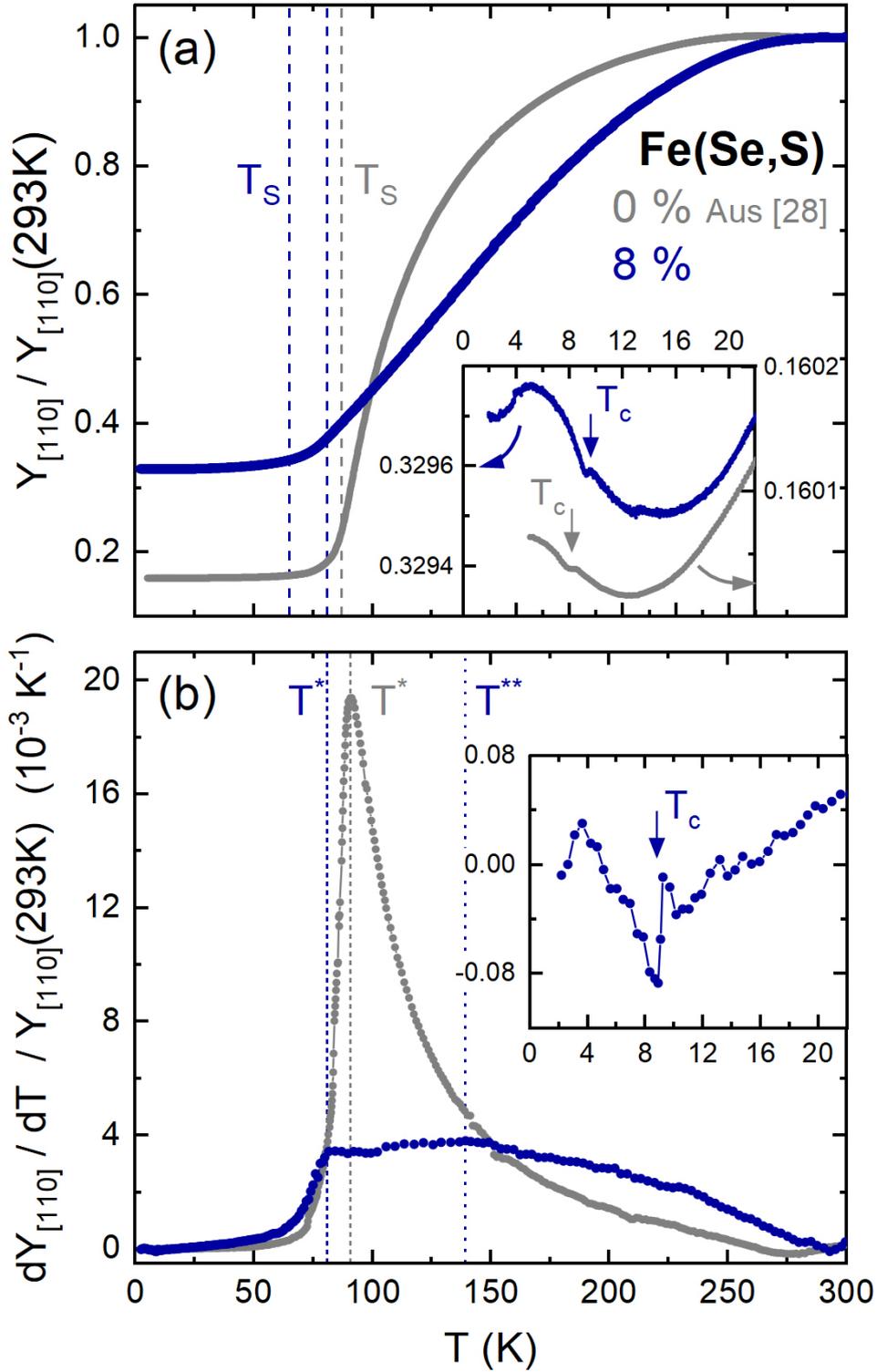


Abbildung 4.15: Normierte Youngsche Module $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ (oben) sowie deren Ableitung $1/Y_{[110]}(RT) dY_{[110]}/dT$ (unten) von $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ gemessen mittels 3PB-Methode im Kapazitätsdilatometer. Darüber hinaus sind Daten aus [28] an reinem FeSe (grau) eingezeichnet. Die Einschübe in (a) und (b) zeigen eine vergrößerte Darstellung der entsprechenden Größen von $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ und FeSe am supraleitenden Phasenübergang bei $T_c = 9,6$ K bzw. $7,75$ K, wobei man in (a) die verschiedenen Skalen beachte.

keinen eindeutigen ausgeprägten Curie-Weiss-Verlauf. Dies steht im Kontrast sowohl zu reinem FeSe als auch den hier präsentierten Messungen an La(Fe,Co)AsO sowie zu Daten aus der Literatur an Ba(Fe,Co)₂As₂ [28], welche alle bis nahe oberhalb von T_S einen charakteristischen Curie-Weiss-ähnlichen Verlauf aufweisen. Lediglich in (Ba,K)Fe₂As₂ wurden oberhalb einer bestimmten Dotierung ebenfalls Abweichungen von Curie-Weiss-Verhalten gefunden [28]. So weisen die in Ref. [21] gezeigten Ableitungen $-d\chi_{\text{nem},0}/dT$ von Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ mit $0,3 \leq x \leq 0,48$ große Ähnlichkeit mit $1/Y_{[110]}(RT) dY_{[110]}/dT$ von FeSe_{0,92}S_{0,08} (Abb. 4.15b) auf. Allerdings zeigt FeSe_{0,92}S_{0,08} ein deutlich stärkeres Erweichen samt strukturellem Phasenübergang im Gegensatz zu den genannten überdotierten (Ba,K)Fe₂As₂-Verbindungen. Die Anwendung eines magnetischen Feldes $B||c = 15$ T hat keine Auswirkungen auf C_{66} .

Am supraleitenden Phasenübergang bei $T_c = 9,6$ K ist im Einschub von Abb. 4.15a und b eine markante, wenn auch kleine Anomalie zu erkennen, die der in FeSe gefundenen ähnelt, absolut gesehen aber deutlich größer ausfällt. Wie bereits in Ref. [28] diskutiert, deutet das Erweichen bei T_c darauf hin, dass das Einsetzen der Supraleitung eine orthorhombische Verzerrung begünstigt. Dies deckt sich nicht nur mit den Erkenntnissen aus den thermischen Ausdehnungsmessungen (s. Abschn. 4.2) hinsichtlich der Erhöhung der orthorhombischen Verzerrung bei T_c sowie der positiven uniaxialen Druckabhängigkeit von T_c , sondern steht auch im Einklang mit der thermodynamischen Ehrenfest-ähnlichen Relation für den Sprung im Youngschen Modul in Richtung i [28]

$$\Delta Y_i^2 = -Y_i^2 \left(\frac{dT_c}{dp_i} \right)^2 \Delta C_p / T, \quad (4.14)$$

welcher aufgrund der positiven Diskontinuität in der spezifischen Wärme $\Delta C_p > 0$ stets negativ ist. Während ähnliches Verhalten auch in FeSe und stark überdotiertem BaFe₂As₂ gefunden wurde, steht es im Gegensatz zu dem Youngschen Modul von leicht dotiertem Ba(Fe,Co)₂As₂ und (Ba,K)Fe₂As₂, bei denen unterhalb von T_c eine Erhärtung von C_{66} eingesetzt hat [28]. Wie schon in FeSe, wächst $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ jedoch auch in FeSe_{0,92}S_{0,08} von etwa 5,5 K oberhalb von T_c bis zu tiefen Temperaturen um etwa $2,6 \times 10^{-4}$. Der Ursprung dieses Verhaltens ist bislang ungeklärt [28]. Zusätzlich zeigt sich unterhalb von etwa 5 K wiederum eine leichte Erweichung. Die Daten in Ref. [28] zeigen dieses Verhalten nicht, da diese keine Daten für $T < 5$ K umfassen.

Zusammenfassend bestätigen unsere Messungen des Youngschen Moduls $Y_{[110]}$, dass C_{66} die zugehörige weiche Mode des tetragonal-orthorhombischen Phasenübergangs in La(Fe,Co)AsO und FeSe_{0,92}S_{0,08} darstellt. Eine Erweichung konnte zweifelsfrei für alle vier untersuchten Co-Dotierungen in La(Fe,Co)AsO festgestellt werden, so dass nematische Fluktuationen demnach über das gesamte Phasendiagramm von La(Fe,Co)AsO verteilt präsent sind. Mit steigender Dotierung reduziert sich die Erweichung sukzessive, wenn auch schnell deutlich. Im Gegensatz dazu lässt sich in Fe(Se,S) trotz der Nähe zur optimalen Dotierung immer noch eine starke

Erweichung beobachten, welche im Vergleich zu dem Verhalten von reinem FeSe aber eine deutlich schwächer ausgeprägte Curie-Weiss-artige Krümmung zeigt. Die sprunghafte, anomale Erweichung am supraleitenden Phasenübergang T_c samt wenige Kelvin darüber einsetzender Erhärtung ähnelt qualitativ sehr dem zuvor in FeSe gefundenen Verhalten [22].

4.3.2 Bestimmung der nematischen Suszeptibilität

Wie im vorigen Abschnitt dargestellt, zeigen die Messungen der Youngschen Module insbesondere von $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ in Abhängigkeit von der Temperatur einen gekrümmten Verlauf. Dieser ist im Rahmen einer rein elastischen Instabilität nicht zu erklären, da hierfür ein lineares Absinken der inversen elastischen Suszeptibilität $C_{66} = c(T - T_S)$ zu erwarten wäre [35] (vgl. Abschn. 4.1.2). Auch wenn dies jedoch noch keinen Beweis darstellt, da auch ein gekrümmter Verlauf nahe genug an T_S annähernd linear wird, lässt es eine Kopplung an einen elektronischen Freiheitsgrad vermuten. Der kontinuierliche Charakter der orthorhombischen Verzerrung δ (s. Abb. 4.7c und 4.13c), welche als Ordnungsparameter des strukturellen Phasenübergangs fungiert, weist darauf hin, dass es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt. Dass zudem die Temperaturabhängigkeit von $Y_{[110]}$ der von anderen eisenbasierten Supraleitern [234, 28] (vgl. auch Abb. 3.7) sehr ähnelt, legt nahe, unsere Daten wie in der in Ref. [21, 28] beschriebenen Analyse im Rahmen einer Landau-Theorie (s. Abschn. 4.1.2) auszuwerten.

Dazu ist es notwendig, das hier gemessene Youngsche Modul mit dem Schermodul C_{66} zu verknüpfen. Aufgrund deren Proportionalität (s. Gl. 3.6), welche insbesondere in der Nähe des hier betrachteten strukturellen Phasenübergangs gilt, kann angenommen werden, dass

$$\frac{C_{66}}{C_{66,0}} \approx \frac{Y_{[110]}}{Y_{[110],0}}. \quad (4.15)$$

Der nicht-kritische Teil $C_{66,0}$ des Schermoduls, welcher im Rahmen der Landau-Theorie als konstant angenommen wird, ist dies im Allgemeinen jedoch nicht. In realen Systemen kommen Temperaturabhängigkeiten aufgrund von phononischer Anharmonizität hinzu, wodurch sich das Material bei einer Abkühlung von Raumtemperatur auf wenige Kelvin um einige Prozent erhärtet [28]. Zur Ermittlung dieses Untergrunds $C_{66,0}$ bzw. $Y_{[110],0}$ wurde für die Analyse von $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ von A. Böhmer [21, 23] eine 3PB-Messung von $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.33})_2\text{As}_2$ verwendet. Für diese stark überdotierte Probe konnte in Ref. [21] gezeigt werden, dass das Youngsche Modul dieser Verbindung keinerlei kritisches Verhalten aufweist und $Y/Y(RT)$ sich

sehr gut durch die empirische Varshni-Formel [212]

$$C_0(T) = c_0 - \frac{s}{\exp(t/T) - 1} \quad \text{bzw.} \\ \frac{Y_0(T)}{Y_0(RT)} = \frac{y_0}{Y_0(RT)} - \frac{s/Y_0(RT)}{\exp(t/T) - 1} = \frac{y_0}{Y_0(RT)} \left(1 - \frac{s/y_0}{\exp(t/T) - 1} \right) \quad (4.16)$$

mit $s/y_0 = 0.0421$ und $t = 123.6$ beschreiben lässt. Da weder für La(Fe,Co)AsO noch für Fe(Se,S) derzeit stark überdotierte Proben existieren, können keine Messungen von $Y_0/Y_0(RT)$ als unkritischer Untergrund herangezogen werden. Daher werden, wie auch in der Literatur für FeSe [22] geschehen, die Fitparameter von $\text{Ba(FeCo)}_2\text{As}_2$ unter der Annahme eines sehr ähnlichen Verhaltens genutzt. Aufgrund einer für LaFeAsO möglicherweise davon abweichenden Temperaturabhängigkeit von Y_0 wird in Abschn. 4.3.3 deren Einfluss auf die Bestimmung der nematischen Suszeptibilität untersucht. Sowohl die zu korrigierende 3PB-Messung als auch die des Untergrunds liefern jedoch lediglich normierte Werte $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ (vgl. Abschn. 3.2.4), so dass bei der Einsetzung von Gl. 4.16 in Gl. 4.15 eine Unbekannte $y_0/Y_{[110]}(RT)$ offenbleibt, die die beiden absoluten Werte der Youngschen Module zueinander in Beziehung setzt

$$\frac{C_{66}}{C_{66,0}} \approx \frac{Y_{[110]}}{Y_0} = \frac{Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)}{\frac{y_0}{Y_{[110]}(RT)} \left(1 - \frac{s/y_0}{\exp(t/T) - 1} \right)}. \quad (4.17)$$

Damit lautet unter Erweiterung der Gl. 4.13 die Formel für den Curie-Weiss(CW)-Fit der Messdaten

$$\frac{Y_{[110]}}{Y_{[110]}(RT)} = \frac{y_0}{Y_{[110]}(RT)} \left(1 - \frac{s/y_0}{\exp(t/T) - 1} \right) \left(1 - \frac{T_S^{\text{MF}} - T_{\text{nem},0}}{T - T_{\text{nem},0}} \right) \quad (4.18)$$

und die normierte, rein nematische Suszeptibilität $\lambda^2 \chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}$ berechnet sich aus

$$\frac{\lambda^2 \chi_{\text{nem},0}}{C_{66,0}} = 1 - \frac{Y_{[110]}}{Y_{[110]}(RT)} \frac{Y_{[110]}(RT)}{y_0} \left(1 - \frac{s/y_0}{\exp(t/T) - 1} \right)^{-1}. \quad (4.19)$$

Die unbekannt Proportionalitätskonstante $y_0/Y_{[110]}(RT)$ kann nur über den CW-Fit bestimmt werden, so dass sie aufgrund der Methode der kleinsten Fehlerquadrate so gewählt wird, dass ein möglichst gutes Curie-Weiss-Verhalten der nematischen Suszeptibilität erreicht wird. Dies ist durchaus kritisch zu sehen, da hier eine Annahme des Ergebnisses vorweggenommen wird, zumal sie zwingend erforderlich ist, um eine physikalisch sinnvolle Interpretation des Ergebnisses zu erhalten. Denn bei einem Festsetzen des Parameters auf den hypothetischen Wert 1 wird der unkritische Untergrund zu gering abgeschätzt, so dass $\lambda^2 \chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}$ bei hohen Temperaturen negativ wird.

Im Fall der Messung von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ von BaFe_2As_2 (Abschn. 3.2.4) ergibt der CW-Fit $y_0/Y_{[110]}(RT) = 1,21(4)$, welcher niedriger als die Werte 1,34 und 1,36

von A. Böhmer [21] bzw. M. Yoshizawa [234] ist. Dies hängt möglicherweise mit einer beobachtbaren Korrelation der Fitparameter zusammen. So zeigt sich, dass höhere Werte für $y_0/Y_{[110]}(RT)$ mit höherem $T_S^{\text{MF}} - T_{\text{nem},0}$ und niedrigerem $T_{\text{nem},0}$ einhergehen (vgl. Abschn. 4.3.3), da eine höhere Proportionalitätskonstante zu einer stärkeren Stauchung von $Y_{[110]}/Y_0$ (s. Gl. 4.17) und damit zu einem höheren sowie langsamer anwachsenden $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}$ (Gl. 4.19) führt. Dies ist genau die Tendenz, die sich auch beim Vergleich mit der Literatur zeigt, denn die beiden genannten Studien finden Werte für $T_{\text{nem},0}$ von 93 K [23] bzw. 89 K [234], wohingegen unsere Analyse $T_{\text{nem},0} = 108(4)$ K ergibt.

Diese Korrelation lässt sich insbesondere auch hinsichtlich der Wahl des Fitbereichs feststellen. Daher ist es notwendig, die diesbezüglichen Auswirkungen ausführlicher zu untersuchen und sich daraus ergebende Unsicherheiten für die ermittelten Fitparameter abzuschätzen, damit die Aussagekraft der daraus getroffenen Erkenntnisse geprüft und kritisch hinterfragt werden kann. Hingegen finden sich in den bisher veröffentlichten Studien [21, 23, 28, 22] keine Angaben von Fehlern der ermittelten Fitergebnisse. Aus diesem Grund werden im nachfolgenden Abschnitt ausführlich Einflüsse möglicher Unsicherheiten auf die Mess- und Fitergebnisse diskutiert.

La(Fe,Co)AsO

In Abb. 4.16 sind zusätzlich zu den gemessenen Youngschen Modulen $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ von $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ deren CW-Fits nach Gl. 4.18 (durchgezogene Linien) dargestellt. Man beachte dabei, dass der Wendepunkt bei $T^* \gtrsim T_S$ (s. Abb. 4.14b), bei dem $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ aufgrund der angewandten Spannung bereits abflacht, eine untere Grenze für den jeweiligen CW-Fit darstellt. Dies spiegelt sich auch in der relativen Abweichung der Curie-„Konstante“ $\epsilon(T) = (1 - C_{66}/C_{66,0})(T - T_{\text{nem},0})$ in Abb. 4.16b wider, da $\epsilon(T)$ unterhalb von T^* stark abfällt. Es zeigt sich insbesondere für $x = 0$ und $x = 0,02$ eine gute Übereinstimmung mit einem CW-Verhalten, was eine relativ gute und stabile Extrapolation zu $Y_{[110]} = 0$ und damit Bestimmung von T_S^{MF} möglich macht. Für $x = 0,045$ und $0,075$ hingegen ist das CW-Verhalten aufgrund des flachen Verlaufs wesentlich weniger ausgeprägt, so dass die Unsicherheit des Fits ansteigt. So kann die Gültigkeit des CW-Gesetzes nicht mehr zweifelsfrei bestätigt werden und insbesondere für $x = 0,045$ zeigt sich eine starke Instabilität des Fits hinsichtlich der Auswahl des Fitbereichs. So tendiert die Bestimmung von T_S^{MF} und $T_{\text{nem},0}$ bei Einbezug hoher Temperaturen zu stark negativen Werten und schwankt um mehrere 100 K (s. Details Abschn. 4.3.3). Wie in Tab. 4.1 zu sehen, ist das Fitergebnis für $y_0/Y(RT) \approx 1,2$ von BaFe_2As_2 und LaFeAsO nahezu identisch und weist auch innerhalb der Co-Dotierungsreihe im Vergleich zu A. Böhmer [21] nur eine leichte Streuung der Werte auf (s. angegebene Fehler in Tab. 4.1). Dies rechtfertigt, den Parameter für die Co-Reihe zugunsten der Fitstabilität auf den Wert $y_0/Y(RT) = 1,2$ zu fixieren. Die sich daraus ergebenden CW-Fits (Abb. 4.16, gestrichelten Linien) zeigen eine deutlich verringerte Streuung und auch innerhalb der Co-Reihe eine höhere Konsistenz untereinander. Daher wird im weiteren Verlauf dieser

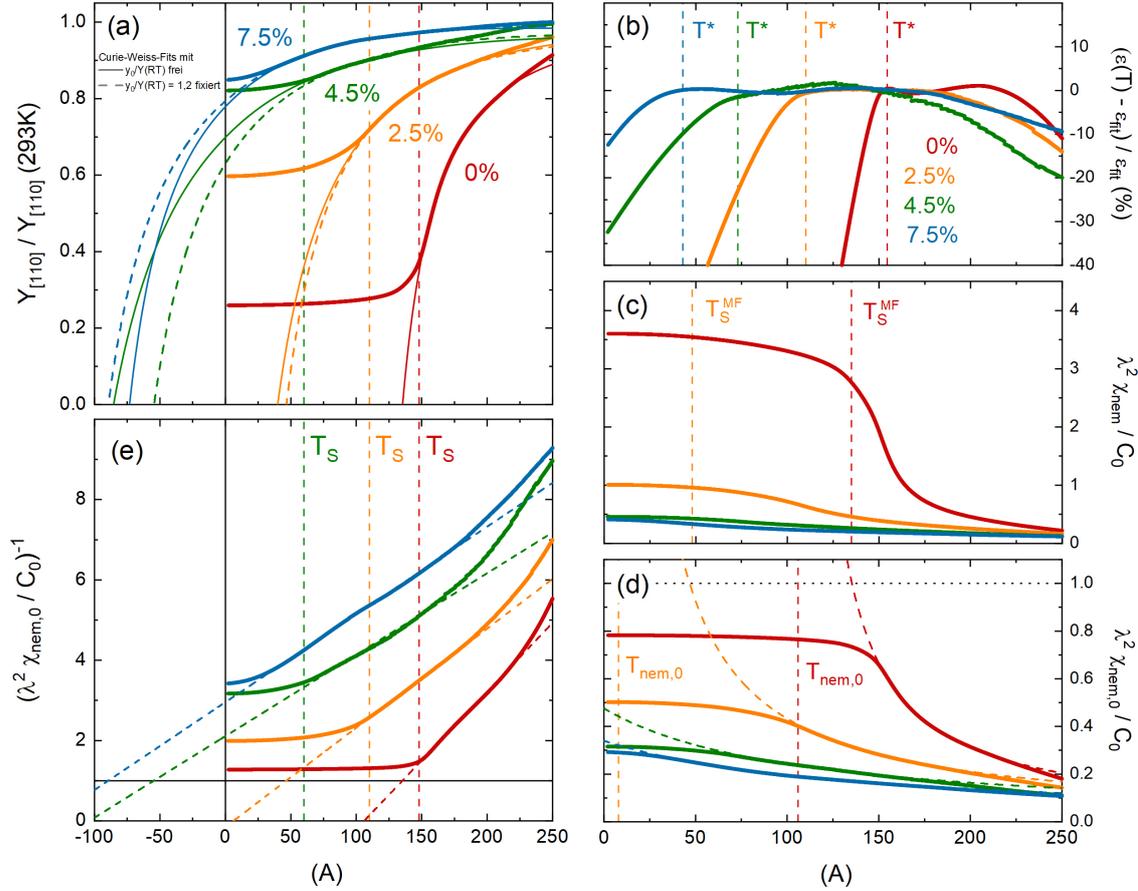


Abbildung 4.16: Nematische Suszeptibilität in LaFe_{1-x}Co_xAsO. (a) Normierte Youngsche Module $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ aus Abb. 4.14a zusammen mit CW-Fits nach Gl. 4.18, bei denen der Parameter $y_0/Y(RT)$ einmal frei gelassen (durchgezogene Linie) und einmal auf 1,2 fixiert (gestrichelte Linie) wurde. Vertikale gestrichelte Linien markieren T_S (s. Abb. 4.7). (b) Fitqualität anhand der relativen Abweichung von $T_S^{MF} - T_{nem,0} = (1 - C_{66}/C_{66,0})(T - T_{nem,0}) \equiv \epsilon(T)$ von der aus dem Fit ermittelten Konstanten ϵ_{fit} , wobei die Markierungen von T^* (s. Abb. 4.14) ein unteres Limit für die Gültigkeit der Fits widerspiegeln. Nach Gl. 4.11 und 4.19 berechnete reale, renormalisierte nematische Suszeptibilität $\lambda^2 \chi_{nem}/C_{66,0}$ (c) sowie hypothetisch ungekoppelte, rein nematische Suszeptibilität $\lambda^2 \chi_{nem,0}/C_{66,0}$ (d), wobei gestrichelte Linien zum einen die aus (a) umgerechneten CW-Fits darstellen und zum anderen die Temperaturen der jeweiligen Divergenz T_S^{MF} bzw. $T_{nem,0}$ markieren. (e) Inverse der rein nematischen Suszeptibilität aus (d), wobei man beachte, dass lediglich der rechte, obere Quadrant experimentell zugänglich ist und die CW-Fits in den restlichen Bereich extrapolieren.

Wert genutzt, um die nematische Suszeptibilität χ_{nem} sowie deren rein nematischer Anteil $\chi_{\text{nem},0}$ in Einheiten von $\lambda^2/C_{66,0}$ nach Gl. 4.19 zu bestimmen. Man beachte dabei jedoch, dass $y_0/Y(RT)$ das Verhältnis der nematischen Fluktuationen zu $C_{66,0}$ bei Raumtemperatur $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}(RT)$ bestimmt. Die Fixierung führt somit dazu, dass alle vier Verbindungen das gleiche Verhältnis $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}(RT)$ besitzen, was intuitiv eher unphysikalisch erscheint, da man eher vermuten würde, dass die nematischen Fluktuationen bei Raumtemperatur mit steigender Dotierung schwächer werden. Doch auch wenn deswegen die genauen Werte von $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}(RT)$ nicht interpretierbar sind, überwiegen die Vorteile der Fixierung des Untergrunds mit $y_0/Y(RT)$. Denn so eröffnet sich trotz eines möglicherweise systematischen Fehlers die Möglichkeit, die Entwicklung der gewonnenen Resultate im Zuge der Co-Dotierung zu verfolgen. Deren Abweichungen im Vergleich zu im offenen Fit erhaltenen Parametern sind in Tab. 4.1 in die Fehlerabschätzung eingeflossen.

Die Ergebnisse sind in Abb. 4.16c-e dargestellt. Demnach steigt die nematische Suszeptibilität χ_{nem} von LaFeAsO entsprechend des Abfalls von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ mit sinkender Temperatur stark an. Die Co-Dotierung führt jedoch schnell zu einer deutlichen Verminderung des Anstiegs. Dennoch lässt sich auch für die Verbindungen $x = 0,045$ und $0,075$, welche an den Grenzen der supraleitenden Phase liegen, ein endlicher Beitrag der nematischen Suszeptibilität χ_{nem} feststellen. Dies deutet daraufhin, dass über das gesamte Phasendiagramm von $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ hinweg, auch insbesondere in unmittelbarer Nähe zur Supraleitung, nicht nur signifikante nematische Fluktuationen vorherrschen, sondern auch eine nicht verschwindende Kopplung an die elastischen Freiheitsgrade vorhanden ist, wodurch sich $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ in die bisher untersuchten eisenbasierten Supraleiter einreicht [64, 28, 217, 43, 122, 90, 71]. Somit bestätigen die Untersuchungen des Schermoduls C_{66} an $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$, dass nematische Fluktuationen ein universelles Charakteristikum der Phasendiagramme der eisenbasierten Supraleiter darstellen. Die inversen Suszeptibilitäten $(\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0})^{-1}$ (e) sowie die Abweichungen der Daten von einem CW-Gesetz (b) verdeutlichen, dass die Annahme des linearen Abfalls $\chi_{\text{nem},0}^{-1} = a(T - T_{\text{nem},0})$ für alle vier untersuchten Verbindungen in einem großen Temperaturbereich gut gegeben ist. Lediglich $x = 0,045$ zeigt, wie bereits angesprochen, davon die größten Abweichungen. Auch wenn, wie in Abschn. 4.3.3 ausführlich diskutiert, einige erhöhte Einflussfaktoren eine Rolle spielen, kann andererseits auch nicht ausgeschlossen werden, dass die durchwachsene Linearität einen physikalischen Hintergrund hat. Somit lassen die Ergebnisse im Rahmen der Landau-Theorie, wie in Abschn. 4.1.2 ausgeführt, darauf schließen, dass die rein nematische Suszeptibilität $\chi_{\text{nem},0}$ (d) bei der Temperatur $T_{\text{nem},0}$ und die reale, renormalisierte Suszeptibilität χ_{nem} (c) aufgrund der nemato-elastischen Kopplung entsprechend Gl. 4.12 bei der Temperatur $T_{\text{S}}^{\text{MF}} > T_{\text{nem},0}$ divergiert. Aufgrund der Normierung der experimentell zugänglichen Größe $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}$ tritt der strukturelle Phasenübergang demnach ein, wenn gilt: $(\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0})^{-1} = 1 \Leftrightarrow (\lambda^2\chi_{\text{nem}}/C_{66,0})^{-1} = 0 \Leftrightarrow C_{66} = 0 \Leftrightarrow Y_{[110]} = 0$. Man beachte jedoch, dass entgegen dieser Erwartung $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}$ in Abb. 4.16d abknickt, bevor es den Wert eins erreicht, ebenso wie $Y_{[110]}$ am Phasenübergang

nicht verschwindet. Mehr noch, mit zunehmender Dotierung sinkt der Wert von $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}$ trotz des jeweiligen Phasenübergang bei T_S sogar noch. So wird in Abb. 4.16a und e ersichtlich, dass die extrapolierte Temperatur T_S^{MF} nicht mit der realen Phasenübergangstemperatur T_S übereinstimmt, wie sie in Abschn. 4.2 als Maximum von α_b bzw. dem Wendepunkt der orthorhombischen Verzerrung δ ermittelt wurde. Eine solche Diskrepanz $T_S^{\text{MF}} < T_S$ wurde auch in den Analysen der 3PB-Daten von $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ und $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ gefunden [28]. Es ist daher interessant zu überlegen, ob dies einen realen physikalischen Hintergrund besitzt. Daher wird in Abschn. 4.4.1 noch näher diskutiert, inwieweit diese Diskrepanz den Messdaten zufolge signifikant ist und welche Einflussfaktoren hier eine Rolle spielen könnten.

FeSe_{0.92}S_{0.08}

Für FeSe_{0.92}S_{0.08} ist der am besten geeignete CW-Fit von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ in Abb. 4.17a dargestellt. Wie in Abschnitt 4.3.1 diskutiert, reicht der lineare Bereich von $Y_{[110]}$ bis etwa $T^{**} \sim 140$ K, weit oberhalb von T_S und T^* . Dadurch wird eine Approximation eines CW-Verhaltens einerseits auf höhere Temperaturen beschränkt, andererseits aber auch einem höheren Fehler der Kalibrationsuntergründe für $T \gtrsim 230$ K ausgesetzt (vgl. Abschn. 4.3.3). Da die stärkste Krümmung von $Y_{[110]}$ der Erwartung nach jedoch nah oberhalb von T_S zu finden ist, verläuft $Y_{[110]}$ im hier bestmöglichen Fitbereich zwischen 140 K und 230 K nur sehr flach. Auch wenn die berechnete Curie-„Konstante“ $\epsilon(T) = (1 - C_{66}/C_{66,0})(T - T_{\text{nem},0})$ (Abb. 4.17b) in diesem Bereich nahezu temperaturunabhängig ist, so wird sowohl anhand des im Vergleich zu den anderen Messungen deutlich höheren Fitparameters $y_0/Y(RT) = 2,0$ (vgl. Tab. 4.1) als auch anhand des hohen Werts der gewonnenen nematischen Suszeptibilität $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}(RT)$ (vgl. Abb. 4.17d) erkennbar, dass der Fit die absoluten Werte von $Y_{[110]}$ unterschätzt bzw. den unkritischen Untergrund $C_{66,0}$ wesentlich überschätzt (vgl. Gl. 4.17-4.19). Eine Fixierung von $y_0/Y(RT) = 1,2$ oder dem Fitergebnis von reinem FeSe (1,29), die bei La(Fe,Co)AsO die Fitstabilität verbessert hat, ergibt hier keine bessere Beschreibung der Daten. Die Extrapolation zu $Y_{[110]} = 0$ nach Gl. 4.18 wird deswegen zwar wesentlich fehlerbehafteter, lässt aber dennoch eine ungefähre Abschätzung von $T_S^{\text{MF}} = 57(22)$ K zu. Hingegen entzieht sich der ermittelte Wert für $T_{\text{nem},0} = -126(105)$ K, bei der $Y_{[110]} \rightarrow -\infty$, einer verlässlichen Interpretation, da hierfür im Besonderen entscheidend ist, wie hoch der Hochtemperaturwert von $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}$ aufgrund der Abschätzung des unkritischen Untergrunds durch den Faktor $Y_0/Y(RT)$ liegt. Darüber hinaus sind für einen Vergleich mit reinem FeSe in Abb. 4.17 die Daten von A. Böhmer [22] nach dem hier angewendeten Verfahren mittels eines CW-Fits angepasst worden. Es zeigt sich dadurch, dass in FeSe ein CW-Verhalten sehr gut bis $T^* = 93$ K und damit im Gegensatz zu FeSe_{0.92}S_{0.08} nahe an $T_S = 87$ K gültig ist. Zudem verläuft entsprechend des stark gekrümmten Youngschen Moduls die Divergenz der nematischen Suszeptibilität $\lambda^2\chi_{\text{nem}}/C_{66,0}$ (Abb. 4.17c) deutlich steiler als in dem dotierten Kristall und divergiert bei etwa $T_S^{\text{MF}} = 81$ K nah unterhalb von T_S . Dafür scheinen bei FeSe_{0.92}S_{0.08} aufgrund des bei

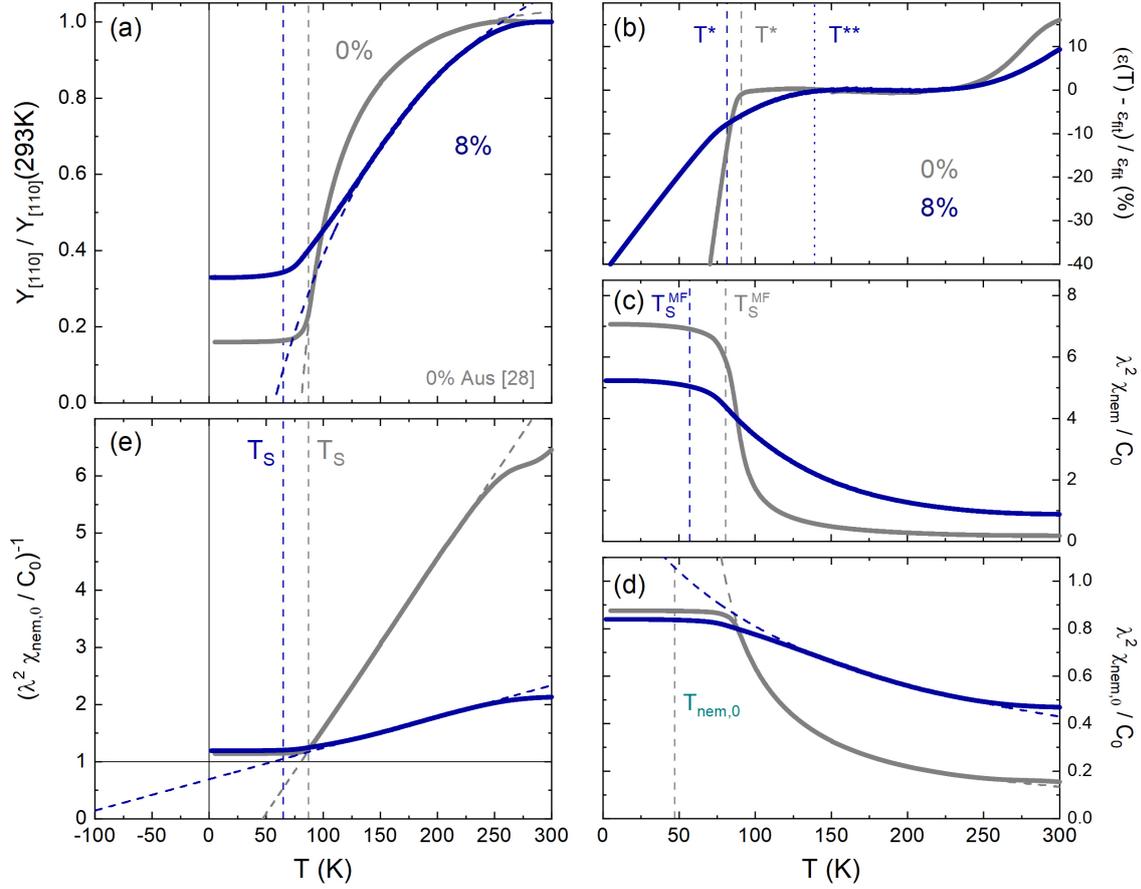


Abbildung 4.17: Nematische Suszeptibilität in $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ (blau) zusammen mit Literaturdaten von reinem FeSe [28] (grau). (a) Normierte Youngsche Module $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ aus Abb. 4.15a zusammen mit CW-Fits nach Gl. 4.18 (gestrichelte Linie). Vertikale, gestrichelte Linien markieren T_S (s. Abb. 4.13). (b) Fitqualität anhand der relativen Abweichung von $T_S^{\text{MF}} - T_{nem,0} = (1 - C_{66}/C_{66,0})(T - T_{nem,0}) \equiv \epsilon(T)$ von der aus dem Fit ermittelten Konstanten ϵ_{fit} , wobei die Markierungen von T^* (s. Abb. 4.15) ein unteres Limit für die Gültigkeit der Fits widerspiegeln. Nach Gl. 4.11 und 4.19 berechnete reale, renormalisierte nematische Suszeptibilität $\lambda^2 \chi_{nem}/C_{66,0}$ (c) sowie hypothetisch ungekoppelte, rein nematische Suszeptibilität $\lambda^2 \chi_{nem,0}/C_{66,0}$ (d), wobei gestrichelte Linien zum einen die aus (a) umgerechneten CW-Fits darstellen und zum anderen die Temperaturen der jeweiligen Divergenz T_S^{MF} bzw. $T_{nem,0}$ andeuten. (e) Inverse der rein nematischen Suszeptibilität aus (d), wobei man beachte, dass lediglich der rechte, obere Quadrant experimentell zugänglich ist und die CW-Fits in den restlichen Bereich extrapolieren.

hohen Temperaturen schneller abfallenden $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ die nematischen Fluktuationen zu höheren Temperaturen zu reichen als in FeSe, auch wenn die Werte von $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}$ selbst, wie diskutiert, mutmaßlich überschätzt sind. Im Gegensatz dazu ist die Bestimmung von $T_{\text{nem},0}$ in FeSe durch die hohe Linearität von $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}^{-1}$ wesentlich verlässlicher und dementsprechend mit einer wesentlich kleineren Unsicherheit verbunden.

4.3.3 Fehlerbetrachtung der Messergebnisse und der Analyse

Bei einem Vergleich der Biegemessung von BaFe_2As_2 mit den Resultaten aus 3PB-Daten von A. Böhrer [23] und RUS-Daten von M. Yoshizawa [234] zeigt sich, dass die Messungen aus der vorliegenden Arbeit auf vergleichsweise etwas höhere kritische Temperaturen T_S^{MF} und $T_{\text{nem},0}$ schließen lassen. Obwohl die Verläufe von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ (s. Abb. 3.7) sehr ähnlich erscheinen, ergeben sich in den Resultaten der CW-Fits bereits Abweichungen, die am unteren Rand des abgeschätzten Fehlers liegen (vgl. Tab. 4.1). Ein Problem dabei ist sicherlich, dass es keine einheitlichen Kriterien für die Fitprozedur gibt sowie dass in den früheren Studien keine Abschätzung der Fehler erfolgt ist. Daher wird auch die eigene Referenzmessung von BaFe_2As_2 (vgl. Abschn. 3.2.4) diskutiert, um trotz eines möglichen unbekanntem systematischen Fehlers in unseren Messungen aussagekräftige Erkenntnisse aus dem Vergleich der verschiedenen untersuchten Verbindungen ziehen zu können.

Ziel dieses Abschnittes ist es daher, den Einfluss diverser Fehlerquellen auf das gemessene Youngsche Modul sowie deren CW-Fits zu untersuchen sowie dadurch die relevantesten Fehlerquellen ausmachen und eine Unsicherheit abschätzen zu können. Im Fazit wird dann die sich daraus ergebende Aussagekraft der in den beiden vorigen Abschnitten präsentierten Ergebnisse diskutiert, die dafür relevanten Gründe genannt sowie wie sich die Unsicherheiten mutmaßlich verkleinern lassen.

Kalibrationsuntergründe

Während die in Abschnitt 3.2.3 per Kalibration ermittelten Parameter wie z.B. die Federkonstante des Dilatometers $k_d(RT)$ durch die Normierung nur einen relativ geringen Einfluss auf $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ besitzen, stellen vor allem die temperaturabhängigen Untergründe wie die gemessene thermische Ausdehnung der Probe entlang der [001]-Richtung $\eta = h_x(T)/h_x(RT)$ sowie die Zelleffektmessung $d_{Cu}(T)$ weitaus relevantere Unsicherheiten für die Korrektur der gemessenen Längenänderung der 3PB-Konstruktion dar (vgl. Gl. 3.10), weshalb sie an dieser Stelle ausführlicher betrachtet werden. Dies gilt, wie sich zeigen wird, insbesondere für Verbindungen ohne starkes Erweichen von C_{66} . Da die typischerweise plättchenförmigen Proben nur wenige hundert Mikrometer dick sind, ist deren absolute Längenänderung entlang der c -Achse ebenfalls sehr gering, so dass sich die messbare Änderung des

Plattenabstands kaum vom Zelleffekt unterscheidet. Dadurch bekommt dessen Korrektur gemäß Gl. 3.3 ein stark erhöhtes Gewicht. Mehr noch, jegliche Unsicherheit zwischen real existierendem und durch Kalibration ermitteltem Zelleffekt wird bei der Berechnung von $\Delta h_x/h_x(RT)$ sogar mit dem Inversen der Probenlänge $h_x(RT)$ skaliert, d.h. bei sehr kleinem $h_x(RT)$ verstärkt. Dadurch werden die Messungen deutlich unzuverlässiger, was sich in den gemessenen relativen Längenänderungen von $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ (Abb. 4.18a) in deutlichen Abweichungen von bis zu 40 % zwischen der $x = 7,5$ %-tigen Probe mit $h(RT) = 420 \mu\text{m}$ und der $x = 0$ und 4,5 %-tigen Probe mit jeweils $h(RT) \approx 300 \mu\text{m}$ widerspiegelt, obwohl der phononische Beitrag nur unwesentlich durch die Co-Dotierung beeinflusst sein sollte [149]. Bei der Messung der lediglich $133 \mu\text{m}$ dicken Probe mit $x = 2,5$ % werden aus dem genannten Grund sogar völlig unplausible negative Längenänderungen beobachtet. Daher wurden für die bessere Vergleichbarkeit in der Auswertung der 3PB-Messungen alle Co-Dotierungen um den gleichen Untergrund der thermischen Ausdehnung der Probe mit $x = 7,5$ % korrigiert. Wie in Abb. 4.18b zu sehen, hat die beobachtete Abweichung zwischen der Längenänderung der 0- und 4,5 %-igen Probe eine vernachlässigbare Auswirkung auf $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ von LaFeAsO , da diese Verbindung durch ein starkes Erweichen von C_{66} eine große Änderung des Plattenabstands $d^l(T)$ besitzt, so dass der Einfluss des Kalibrationsuntergrunds auf die letztliche Berechnung von k_x bzw. Y gemäß Gl.3.10 gering ist. Hingegen fallen die Auswirkungen für Kristalle mit nur sehr schwacher Erweichung, wie $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ mit $x = 0,045$ und $0,075$ recht groß aus, so dass die Messung von für diese Dotierungen daraus eine systematische Fehlerquelle ergibt.

Darüber hinaus fließt auf ähnliche Weise auch die Kalibrationsmessung des Zelleffekts als Korrektur in die Berechnung von Y ein. Daher gilt auch hier ein erhöhter Einfluss einer Unsicherheit für die höher dotierten Verbindungen. Auch wenn für die Korrektur darauf geachtet wurde, dass $d_{\text{Cu}}(T)$ möglichst gut den realen Zelleffekt abbildet, und dies auch in Referenzmessungen von Aluminium überprüft wurde, ist eine gewisse Unsicherheit als statistischer Fehler nicht auszuschließen. Deswegen wurde dieser anhand der Diskrepanz der Aluminium-Messung zur Literatur abgeschätzt und als Beitrag zum in Abb. 4.14 eingezeichneten Fehlerbalken aufgenommen.

Da in $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ ein starkes Erweichen zu beobachten ist (s. Abb. 4.15), dominiert die eigentliche Biegeantwort stark gegenüber dem Einfluss der beiden diskutierten Kalibrationsuntergründe. Lediglich im hohen Temperaturbereich $T \gtrsim 250 \text{ K}$, bei der die Erweichung noch gering ist, zeigen sich leichte Auswirkungen. Daher lässt sich für $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ im relevanten Temperaturbereich des kritischen Verhaltens die mit den Kalibrationsuntergründen verbundene Unsicherheit vernachlässigen.

Auswahl des Fitbereichs

Um den Einfluss des gewählten Fitbereichs auf die Ergebnisse der Curie-Weiss-Fits nach Gl 4.18 zu untersuchen, werden in Abb. 4.19 exemplarisch für die Messung von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ von LaFeAsO drei Bereiche miteinander verglichen: ein besonders

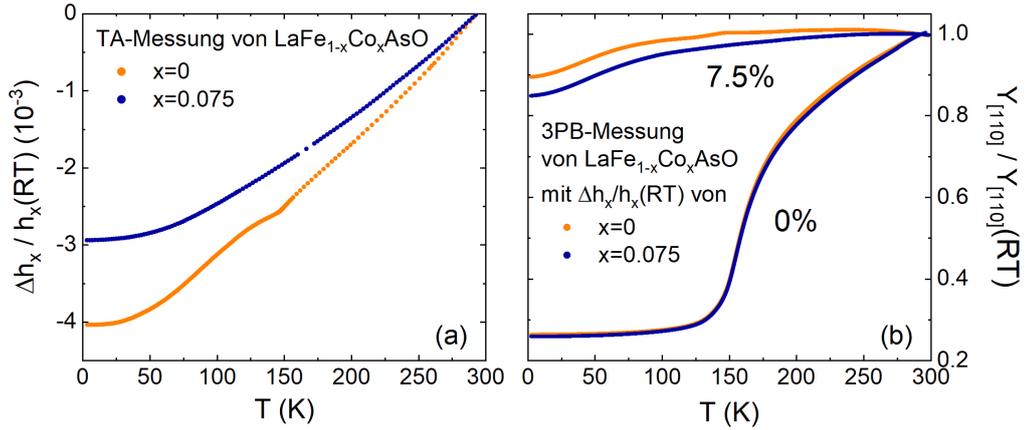


Abbildung 4.18: Einfluss des Kalibrationsuntergrunds auf die Messung des Youngschen Moduls hinsichtlich der thermischen Ausdehnungsmessungen entlang der c-Achse. (a) Relative Längenänderung $(h_x(T) - h_x(RT)) / h_x(RT)$ von LaFeAsO und LaFe_{0.925}Co_{0.075}AsO mit $h_x(RT) = 300 \mu\text{m}$ bzw. $420 \mu\text{m}$. (b) Das mittels 3PB-Methode gemessene normierte Youngsche Modul $Y_{[110]} / Y_{[110]}(RT)$ von LaFeAsO und LaFe_{0.925}Co_{0.075}AsO wurde mit jeweils beiden Untergründen aus (a) nach Gl. 3.10 berechnet.

großer Bereich mit hoher oberen Fitgrenze (blau), der als am besten gewählte (grün) sowie ein besonders kleiner Bereich (rot), der vor allem die Temperaturen abdeckt, in denen die größte Änderung des Plattenabstands beobachtbar ist. Während der Vergleich der drei CW-Fits in Abb. 4.19a aufzeigt, dass alle drei das Verhalten der Messdaten über einen großen Temperaturbereich wiedergeben, wird sichtbar, dass die Auswirkungen der Wahl des Fitbereichs bei tiefen (nahe T^*) und hohen Temperaturen merklich in Erscheinung treten und in der Extrapolation unterhalb von T_S zu sichtbaren Unterschieden in den Fitparametern T_S^{MF} und $T_{\text{nem},0}$ führen.

Um daher die Fitqualität begutachten und Unsicherheiten abschätzen zu können, wird, wie z.B. in Ref. [122], die effektiv temperaturabhängige Curie-„Konstante“ $\epsilon(T) \equiv T_S^{\text{MF}} - T_{\text{nem},0} = (T - T_{\text{nem},0})(1 - Y_{[110]}/Y_0)$ betrachtet. Dementsprechend ist in dieser Arbeit die relative Abweichung von $\epsilon(T)$ vom Fitparameter ϵ_{fit} in Abb. 4.19b für die drei Fitbereiche sowie in den Abb. 4.16b und 4.17b für die jeweils besten Fits der verschiedenen Messungen abgebildet. Das vorgeschlagene Schema von Kuo et. al. [122], das zur Auswahl des Fitbereichs für Messungen des Elastowiderstands verwendet wurde, ist jedoch nur bedingt auf die Auswertung der Biegemessungen übertragbar, da bei den Widerstandsmessungen die Streuung der Daten vor allem auf Unsicherheiten der Einzelmessungen bei verschiedenen Temperaturen zurückgeht. In unserem Fall entstehen die Unsicherheiten jedoch vielmehr durch die oben diskutierten temperaturabhängigen Kalibrationsuntergründe, so dass die Streuung der Daten bzw. die Oszillationen in den Abweichungen „langwelliger“ im Bezug auf die Temperatur sind. Eine untere Grenze des CW-Verhaltens bildet aber in jedem Fall, wie bereits in Abschn. 4.3.1 erwähnt, der Wendepunkt von $Y_{[110]}$,

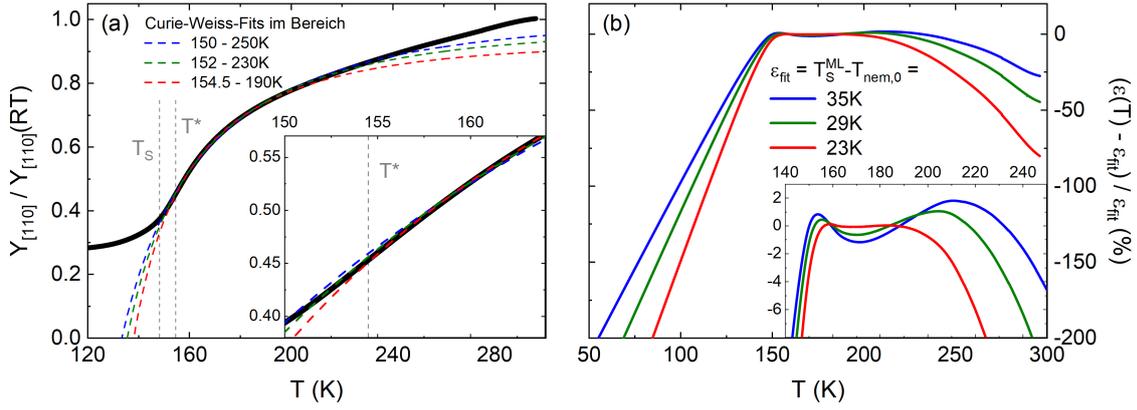


Abbildung 4.19: Einfluss des gewählten Fitbereichs auf den Curie-Weiss-Fit (gestrichelte Linien) des Youngschen Moduls von LaFeAsO (durchgezogene Linie) nach Gl. 4.18. (a) Curie-Weiss-Fits (gestrichelte Linien) des Youngschen Moduls von LaFeAsO (schwarz) nach Gl. 4.18 versus Temperatur für drei beispielhafte Fitbereiche. Gestrichelte, graue Linien markieren T_S sowie T^* . (b) Temperaturabhängigkeit der relativen Abweichung von $\epsilon(T) = (T - T_{\text{nem},0})(1 - Y_{[110]}/Y_0)$ von der „Curie“-Konstanten $\epsilon_{\text{fit}} = T_S^{\text{MF}} - T_{\text{nem},0}$.

ab dem das Youngsche Modul abflacht und daher kein CW-artiges Verhalten mehr zeigt. In Abb. 4.19b ist gut zu erkennen, wie $\epsilon(T)$ für den schmalsten Fitbereich zwischen 154,5 und 190 K nahezu exakt konstant mit nur sehr geringen Abweichungen von einem CW-Verhalten verläuft, was sich zudem in der besten Linearität von $(\lambda^2 \chi_{\text{nem},0}/C_{66,0})^{-1}$ mit dem am nächsten an 1 liegenden R^2 -Wert widerspiegelt. Während auf der unteren Temperaturseite bis $T^* = 154,5$ K nahezu keine Abweichung erkennbar ist, weicht der Fit dafür jedoch bereits für $T > 200$ K merklich von den Messdaten ab. Auf der anderen Seite zeigt der Fit mit dem breitesten Fitbereich (150 bis 250 K) zwar auch bis etwa 240 K noch eine akzeptable Abweichung, weist dafür bei tiefen Temperaturen nahe T_S ein Überlaufen von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ auf, welches zu einem niedrigeren $T_{\text{nem},0}$ führt.

Zudem zeigen sich diese Beobachtungen als eine generell zugrundeliegende Systematik in allen Messungen, bei der ein breiterer Fitbereich sowie eine höhere obere Fitgrenze aufgrund einer höheren Gewichtung dieser Daten zu einem Überlaufen von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ nahe T_S und damit einem niedrigeren $T_{\text{nem},0}$ führt und auf der anderen Seite ein kleinerer Fitbereich nahe T_S Überlaufen verhindert und in einem maximalen $T_{\text{nem},0}$ (in diesem Fall 115 K) resultiert. Dies hängt mutmaßlich vor allem mit der in Abschn. 4.3.2 beschriebenen Proportionalitätskonstante $y_0/Y(RT)$ zusammen. So erhöht (erniedrigt) diese, je nach dem wie stark die Krümmung im ausgewählten Fitbereich ist, den nur leicht temperaturabhängigen unkritischen Untergrund Y_0 bzw. $C_{66,0}$, so dass der kritische Anteil $\chi_{\text{nem},0}(T) = 1 - C_{66}/C_{66,0}$ gestaucht (gestreckt) wird und damit bei tieferem (höherem) $T_{\text{nem},0}$ divergiert. Demnach scheint es wichtig, dass ein ausreichendes Gewicht auf den Temperaturen nahe T^* liegt, um vor allem das kritische Verhalten mit der größten Krümmung gut genug zu approxi-

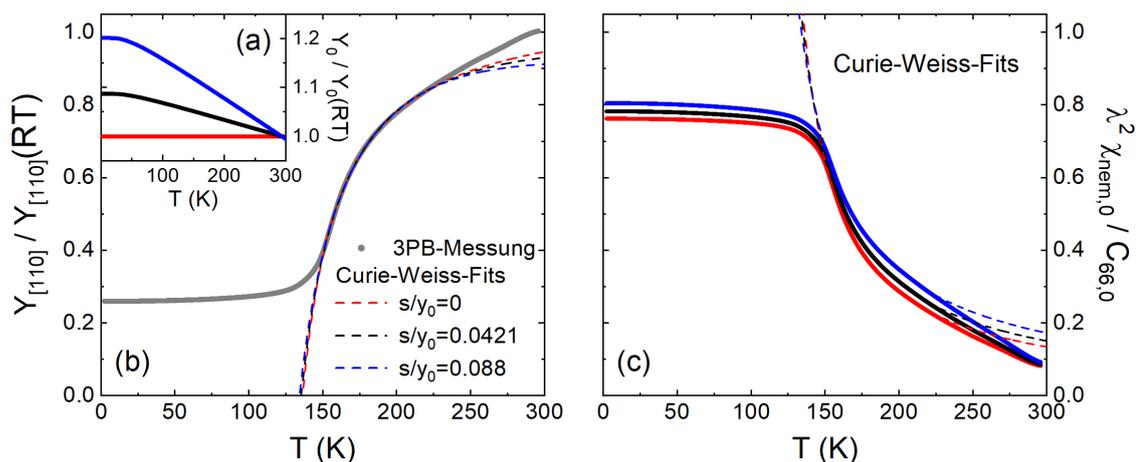


Abbildung 4.20: Einfluss des phononischen Untergrunds Y_0 (a) auf die Curie-Weiss-Fits des Youngschen Moduls $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ von LaFeAsO (b, s. Gl. 4.18) sowie die Bestimmung der rein nematischen Suszeptibilität $\lambda^2 \chi_{nem,0}/C_{66,0}$ (c, s. Gl. 4.19) für drei verschiedene Werte des Parameters s/y_0 der Varshni-Formel (Gl. 4.16).

mieren. In den vorliegenden Analysen wurde das Augenmerk daher darauf gelegt, dass die Abweichung nahe T^* möglichst gering ist, um einen zu hohen Verlauf in $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ bzw. einen zu tiefen Verlauf in $\lambda^2 \chi_{nem,0}/C_{66,0}$ so gut wie möglich zu vermeiden, auch wenn dies zu etwas größeren Abweichungen bei hohen Temperaturen führt. Der bestmögliche Fit stellt somit immer einen Kompromiss zwischen möglichst geringen Abweichungen bei tiefen und hohen Temperaturen dar.

Für LaFeAsO stellt die grüne Kurve in Abb. 4.19 mit einem Fitbereich von 152 bis 230 K einen solchen besten Kompromiss dar. Aus den beiden anderen Extremen mit dennoch noch guter Fitqualität ergibt sich eine Bandbreite in T_S^{MF} von -2 bis 3 K und in $T_{nem,0}$ von -7 bis 9 K im Vergleich zum mittleren Fit. Man beachte dabei, dass sich T_S^{MF} , bei der $Y_{[110]} = 0$ gilt, deutlich direkter aus den Daten ergibt, wohingegen für $T_{nem,0}$ durch die weite Extrapolation auf $Y_{[110]} \rightarrow -\infty$ eine höhere Unsicherheit entsteht.

In den extremen Fällen einer schwachen Krümmung von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ d.h. für die Verbindungen $LaFe_{1-x}Co_xAsO$ mit $x = 0,045$ und $0,075$ mit schwacher Erweichung von C_{66} sowie für $FeSe_{0,92}S_{0,08}$ mit über weite Strecken starker, aber nahezu linearer Erweichung, führt ein Einbezug hoher Temperaturen in den Fitbereich aufgrund der angesprochenen Systematik zu vergleichsweise sehr hohen Werten in $y_0/Y(RT)$ und so sehr niedrigen Werten von $T_{nem,0}$. Demnach ergeben sich hier wesentlich höhere Unsicherheiten für diese Verbindungen (vgl. 4.1).

Untergrund Y_0

Auch der phononische Untergrund Y_0 stellt eine Unsicherheit des Fits dar, da, wie oben beschrieben, aufgrund der nicht-existenten überdotierten Probe lediglich die Parameter der Varshni-Formel für BaFe_2As_2 von A. Böhmer [21] übernommen wurden. Daher soll hier kurz der Einfluss des Verlaufs von Y_0 auf die Fitergebnisse am Beispiel von LaFeAsO diskutiert werden. Abb. 4.20 zeigt, wie sich ein stark abweichendes Y_0 (a) auf den Fit von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ (b, nach Gl. 4.18) sowie die Bestimmung von $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}$ (c, nach Gl. 4.19) auswirkt. Dazu werden neben dem für die Auswertung verwendeten Untergrund von $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.67}\text{Co}_{0.33})_2\text{As}_2$ (schwarz) Untergründe gemäß der Varshni-Formel (Gl. 4.16) mit $s/y_0 = 0$ (rot) und 0,088 (blau) gezeigt, welche einer Abweichung von etwa 10 % bei tiefen Temperaturen entsprechen. Die Auswirkungen auf den Fit des Youngschen Moduls sind im Fitbereich selbst sehr gering, so dass die Werte für T_{S}^{MF} um lediglich etwa 1 K voneinander abweichen. Bei hohen Temperaturen und nahe T_{S} werden durchaus Unterschiede sichtbar, die dann durch die weite Extrapolation auf $T_{\text{nem},0}$ zu deren Änderung um 5 K und -6 K für $s/y_0 = 0$ (rot) bzw. 0,088 (blau) führen, was sich dementsprechend auch in Unterschieden im Verlauf der rein nematischen Suszeptibilität $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}$ (Abb. 4.20c) widerspiegelt. Man beachte zudem, dass der erstgenannte Wert zu einem konstanten phononischen Untergrund von $Y_0(T) = 1$ führen würde und damit eine untere Grenze für Y_0 bzw. eine obere für T_{S}^{MF} und $T_{\text{nem},0}$ darstellt, denn eine Erniedrigung des Elastizitätsmoduls aufgrund phononischer Anharmonizität ergibt physikalisch keinen Sinn.

Fazit

Insgesamt zeigt sich mit den Fehlern aus dem Fitbereich für LaFeAsO , dass $T_{\text{nem},0}$ aus dem CW-Fit der Youngschen Module nicht besser als etwa ± 10 K abgeschätzt werden kann, wohingegen sich durchaus verlässliche Werte für T_{S}^{MF} mit einer Unsicherheit von etwa ± 3 K bestimmen lassen. Dies liegt daran, dass kleine Änderungen im Kurvenverlauf des CW-Gesetzes aufgrund der weiten Extrapolation zu $Y_{[110]} \rightarrow -\infty$ große Auswirkungen auf $T_{\text{nem},0}$ haben. Der hier erfolgten Fehleruntersuchung nach lässt sich eine maximale Obergrenze von $T_{\text{nem},0} = 116$ K angeben. Hinzu kommt innerhalb der $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ -Dotierungsreihe noch ein systematischer Fehler durch die mutmaßlich fehlerbehaftete thermische Ausdehnung entlang der $[001]$ -Richtung $h(T)/h(RT)$. Dieser Untergrund hat bspw. für LaFeAsO , BaFe_2As_2 und $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ aufgrund deren starker Erweichung und der damit verbundenen großen Änderung des Plattenabstands $d^l(T)$ jedoch nur geringfügige Auswirkungen, so dass sich daraus keine Einschränkungen für Schlussfolgerungen beim Vergleich mit anderen Verbindungen oder Experimenten ergeben. Dies gilt insbesondere auch für die Messung von $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$, weshalb ausgeschlossen werden kann, dass die in den vorigen Abschnitten diskutierten Abweichungen von $Y_{[110]}$ von einem CW-Verhalten für $T \lesssim 150$ K auf fehlerhafte Kalibrationsuntergründe zurückzuführen sind. Jedoch können die

Unsicherheiten in den Untergründen durchaus der Grund für die in allen Messungen beobachteten Abweichungen vom von der Theorie erwarteten CW-Verhalten bei hohen Temperaturen (s. Abb. 4.16 und 4.17) sein, denn auch in den Verbindungen mit an sich großer Erweichung ist diese für $T \gtrsim 240$ K noch relativ schwach ausgeprägt. Dies passt zu der Erfahrung, dass in diesem Temperaturbereich auch die gewöhnlichen thermischen Ausdehnungsmessungen eine höhere Unsicherheit zeigen. Daher klammern alle bestmöglichen Fits diesen Temperaturbereich aus. Die Abweichungen werden zudem auch dadurch verstärkt, dass in den Fits eine Systematik hinsichtlich des gewählten Fitbereichs zu erkennen ist, so dass Fits, die vor allem tiefere Temperaturen nahe T_S beinhalten, recht große Abweichungen bei hohen Temperaturen zeigen. Auf der anderen Seite approximieren Fits im hauptsächlich hohen Temperaturbereich kaum den Verlauf mit der größten Krümmung und verlaufen für die Daten von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ nahe T^* zu hoch, wodurch die Weiss-Temperatur $T_{\text{nem},0}$ deutlich niedriger abgeschätzt wird. Dies wird hauptsächlich auf den notwendigen Fitparameter $y_0/Y(RT)$ zurückgeführt, der im letzteren Fall den nahezu temperaturabhängigen Untergrund Y_0 bzw. $C_{66,0}$ skaliert und dadurch den relativen Anteil der rein nematischen Suszeptibilität $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}$ staucht, was mit einem niedrigeren $T_{\text{nem},0}$ einhergeht. Hierin liegt mutmaßlich auch einer der Gründe, warum die von A. Böhmer ermittelte Weiss-Temperatur von BaFe_2As_2 um etwa 15 K niedriger als die hier ermittelte ist. Davon wesentlich unberührt ist die Bestimmung von T_S^{MF} , weswegen sich in dieser eine gute Übereinstimmung mit Böhmers Ergebnis widerspiegelt. Diese Faktoren verstärken sich noch umso mehr für die höher dotierten Proben $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ mit $x = 0,045$ und $0,075$, welche bis zu tiefen Temperaturen kein ausgeprägtes Erweichen aufweisen. Eine geringere Änderung des Plattenabstands durch die Biegung $d^1(T)$ geht nicht nur mit einem größeren Einfluss der erwähnten Kalibrationsuntergründe, sondern auch mit einer schlechteren Reproduzierbarkeit einher, beispielsweise aufgrund einer fehlerhaften Lage oder [110]-Ausrichtung der Probe, die dadurch schlechter an den Messdaten bemerkt werden kann. So kann die Gültigkeit des CW-Gesetzes nicht mehr zweifelsfrei bestätigt werden und insbesondere für $x = 0.045$ zeigt sich aufgrund des erhöhten Einflusses der Kalibrationsuntergründe sowie der angesprochenen Korrelation der Fitparameter eine starke Instabilität des Fits hinsichtlich der Auswahl des Fitbereichs. So tendiert die Bestimmung von T_S^{MF} und $T_{\text{nem},0}$ bei Einbezug hoher Temperaturen zu stark negativen Werten und schwankt um mehrere 100 K (s. Details Abschn. 4.3.3). Aus diesem Grund wurde, wie in Abschn. 4.3.1 ausgeführt, der Parameter $y_0/Y(RT)$ auf den für LaFeAsO und BaFe_2As_2 bestimmten Wert fixiert, wodurch die Fitstabilität merklich verbessert wurde.

Darüber hinaus stellt auch die Probengröße und -form einen wichtigen Einflussfaktor dar. Beide Eigenschaften beeinflussen zum einen die Möglichkeit, die Probe entlang der [110]-Richtung auszurichten, was unbemerkt bereits bei nur wenigen Grad Verdrehung zu einem unterschätzten Erweichen führt. Dies konnte beispielsweise bei der Messung der 2,5 %-igen $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ -Probe beobachtet werden, bei der das Endresultat mit dem größten Abfall von $Y_{[110]}$ über mehrere Messungen hinweg durch schrittweise

Drehung der Probe in der Ebene erreicht wurde. Zum anderen kann es sein, dass die Größe und Form beispielsweise nur einen kleineren Abstand der Auflagepunkte l in der 3PB-Konstruktion zulässt. Dies bedeutet dann eine höhere Federkonstante k_x und damit bei gleicher angewandter Kraft eine deutlich geringere messbare Änderung der Länge der 3PB-Konstruktion $\Delta L \propto k_x(T)^{-1} \propto l^3/Y(T)$ (vgl. Gl. 3.4 und 3.7). So erlaubte der große und quadratische BaFe_2As_2 -Einkristall den größten Abstand l unter den untersuchten Proben, der $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ den zweitgrößten und die Einkristalle von $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ nur den kleinsten.

Somit führen bereits die genannten Messunsicherheiten dazu, dass für $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ von $x = 0,045$ und $0,075$ die abgeschätzten Fehlerbereiche (vgl. Abb. 4.14) überlappen und daher kein signifikant stärkeres Erweichen von C_{66} für eine der beiden Dotierungen festgestellt werden kann. Zudem zeigen die Unsicherheiten und eine Betrachtung der Fitqualität auf, dass einerseits die Gültigkeit des CW-Gesetzes nicht mehr zweifelsfrei bestätigt werden kann und sich insbesondere für $x = 0,045$ hinsichtlich der erwähnten Korrelation der Fitparameter in Bezug auf die Auswahl des Fitbereichs eine starke Instabilität des Fits bemerkbar macht. Aufgründessen tendiert die Bestimmung von T_S^{MF} und $T_{\text{nem},0}$ bei unfixiertem $y_0/Y(RT)$ und Einbezug hoher Temperaturen zu stark negativen Werten und schwankt um mehrere 100 K. Da diese Ergebnisse bis zu einem gewissen Grad als Fehler der ermittelten Fitparameter aufgenommen wurden, weisen Tab. 4.1 und Abb. 4.21 große Unsicherheiten für diese Verbindungen auf. Dadurch lassen sich kaum quantitativ aussagekräftige und verlässliche Erkenntnisse gewinnen, so dass angezweifelt werden muss, inwieweit eine Bestimmung von $T_{\text{nem},0}$ aus diesen Messungen mit solch geringem Erweichen von C_{66} noch sinnvoll erscheint. Abhilfe schaffen könnten hier vor allem größere, quadratische Proben als die für die $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ -Untersuchungen bis jetzt zur Verfügung stehenden Einkristalle, da hierdurch die Unsicherheiten in Ausrichtung, Reproduzierbarkeit, thermischer Ausdehnung entlang der $[001]$ -Achse sowie Auflösung der Längenänderung reduziert werden könnten. Dennoch wird alleine aufgrund des sehr flachen Verlaufs von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ eine hohe Unsicherheit in den ermittelten Werten bleiben.

Eine noch problematischere Abschätzung von $T_{\text{nem},0}$ zeigt sich in der Analyse der $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ -Messung. Dies liegt hauptsächlich an dem erwähnten vorzeitigen Abknicken von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ von einem CW-Verhalten und der damit annähernd linearen Temperaturabhängigkeit weit oberhalb von T_S . Wie bereits erwähnt, waren vor und nach der Messung keinerlei Anzeichen einer Fehlansrichtung, Degradierung oder dauerhaften Verformung der Probe erkennbar. Da während der Biegemessung selbst jedoch die Position der Probe in der 3PB-Konstruktion nicht sichtbar ist, schließt dies nicht aus, dass es trotzdem einen experimentellen Fehler während der Messung selbst gegeben haben kann. Dies ließ sich im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr untersuchen, da $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ eine hohe Luftempfindlichkeit besitzt, so dass neben den thermischen Ausdehnungsmessungen keine ausreichenden Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Messkurve mehr möglich waren. Durch die hier erfolgte Fehlerbetrachtung kann dennoch ausgeschlossen werden, dass das beobachtete Ver-

halten aufgrund fehlerhafter Kalibrationsuntergründe entstanden ist. Es wird dabei jedoch auch deutlich, dass der Fit wegen diesen bereits bei hohen Temperaturen auftretenden CW-Abweichungen auf einen Temperaturbereich beschränkt ist, in dem sich lediglich eine anfängliche, leicht CW-artige Krümmung zeigt, im Gegensatz zur üblicherweise stärksten Krümmung nah oberhalb von T^* . Dadurch tendiert die weitläufige Extrapolation der Kurve hin zu $Y_{[110]} = 0$ entsprechend der beobachteten Korrelationen nicht nur zu sehr niedrigen Werten von $T_{\text{nem},0}$, sondern führt auch dazu, dass leichte Unsicherheiten in den verbliebenen Messdaten bereits sehr große Fehler in T_{S}^{MF} und vor allem $T_{\text{nem},0}$ hervorrufen. So wird nicht zuletzt an dem außergewöhnlich hohen Wert von $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}$ bei Raumtemperatur (vgl. Abb. 4.17d) aufgrund des hohen Wertes von $y_0/Y(RT)$ zusätzlich deutlich, dass die Fitwerte für $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ sowie die Bestimmung der rein nematischen Suszeptibilität $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}$ nur eine sehr begrenzte Aussagekraft besitzen.

4.4 Diskussion

Wie schon in der Einleitung motiviert, wird im Rahmen der Untersuchungen an eisenbasierten Supraleitern intensiv die Existenz eines nematischen und/oder magnetischen quantenkritischen Punktes (QCP) im Zuge der Unterdrückung der nematischen bzw. magnetischen Phasengrenze diskutiert [149, 191, 122, 90]. Die sich aus der Existenz eines solchen QCP ergebenden quantenkritischen Fluktuationen könnten bei endlichen Temperaturen oberhalb des QCP sowohl mit der Supraleitung in Verbindung stehen und diese verstärken [130] als auch zu von einer Fermiflüssigkeit abweichendem Verhalten („Non-Fermi-Liquid“) führen. Wie die Phasendiagramme zeigen, sind diese Szenarien insbesondere in $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ und $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ interessant, da in ersterem die Supraleitung gerade bei der Dotierung beobachtet wird, bei der die nematische und magnetische Phase in ihrer hypothetischen Verlängerung unterdrückt werden (s. Abb. 4.8), und $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ bei der hier gemessenen Dotierung nahe dem maximalen T_c liegt. Zudem erhofft man sich Rückschlüsse über den Einfluss der An- bzw. Abwesenheit der langreichweitigen SDW-Phase gewinnen zu können. Daher werden in dem folgenden Abschnitt die Ergebnisse der CW-Fits an $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ zusammengefasst und die in Abschn. 4.2 erstellten Phasendiagramme um sich daraus ergebende charakteristische Temperaturen erweitert. Ebenso wird die kritische Temperatur für $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ in die Literatur eingeordnet. Darüber hinaus werden die Orthorhombizität sowie das Schermodul für die Mutterverbindungen LaFeAsO , BaFe_2As_2 und FeSe miteinander verglichen und im letzten Abschnitt werden die nematischen Suszeptibilitäten aus Schermodul- und Elastowiderstandsmessungen [87] gegenübergestellt und gefundene Abweichungen und deren möglichen Ursachen werden intensiv diskutiert. Zusammenfassend lassen sich aus den Messungen der thermischen Ausdehnung und des Youngschen Moduls sowie deren Analyse vier charakteristische Temperaturen identifizieren:

- $T^* = T(\max(dY_{[110]}/dT))$: Markiert den Wendepunkt von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ ab dem das Youngsche Modul aufgrund des ferroelastischen Phasenübergangs abflacht, und bildet somit ein unteres Limit für CW-artiges Verhalten, ist jedoch durch die bei der 3PB-Messung angewandte Spannung beeinflusst.
- $T_S = T(\max(\alpha_b))$: Markiert die real beobachtete ferroelastische Phasenübergangstemperatur, die durch das Maximum in α_b bzw. dem Wendepunkt von δ bestimmt wurde, ist jedoch durch den bei der thermischen Ausdehnungsmessung angewandten uniaxialen Druck leicht erhöht.
- $T_S^{\text{MF}} = T(Y_{[110]} \rightarrow 0)$: Markiert die ferroelastische Phasenübergangstemperatur in Molekularfeldnäherung der Landau-Theorie, bei der $Y_{[110]}$ gemäß der Extrapolation des CW-Fits verschwindet bzw. die reale nematische Suszeptibilität χ_{nem} divergiert.
- $T_{\text{nem},0} = T(Y_{[110]} \rightarrow -\infty)$: Markiert die Temperatur, bei der $Y_{[110]}$ gemäß der Extrapolation des CW-Fits divergiert bzw. die hypothetisch rein nematische Suszeptibilität $\chi_{\text{nem},0}$ divergiert.

4.4.1 Erweiterung des Phasendiagramms von La(Fe,Co)AsO

Anhand der ermittelten charakteristischen Temperaturen können Rückschlüsse sowohl hinsichtlich der charakteristischen nemato-elastischen Kopplungsenergie als auch der Existenz eventueller quantenkritischer Punkte gezogen werden. In diesem Zusammenhang ist es interessant zu untersuchen, wie sich diese charakteristischen Temperaturen in La(Fe,Co)AsO in Abhängigkeit der Co-Dotierung entwickeln. Dazu wurde das Phasendiagramm von LaFe_{1-x}Co_xAsO (Abb. 4.8) entsprechend ergänzt (Abb. 4.21).

Wie zu sehen, folgt $T^* \geq T_S$ im unterdotierten Bereich nahe der Phasengrenze der orthorhombisch-nematischen Phase und sinkt demnach Richtung null. Allerdings zeigt sich auch in der überdotierten Verbindung mit $x = 0,075$ ein endliches T^* , ab der das Youngsche Modul abflacht (s. Abb. 4.14), was darauf hindeuten könnte, dass nematische Fluktuationen den Kristall in die Nähe einer strukturellen Instabilität bringen. Normalerweise würde hierfür als Argument herangezogen, inwieweit das Schermodul als elastische Suszeptibilität herabgesunken ist, da die Energie, die für eine entsprechende Verzerrung aufgewendet werden muss, gerade $C_{66}\epsilon/2$ beträgt. Jedoch fällt, wie in Abschn. 4.3.1 diskutiert, $Y_{[110]}$ auch in den unterdotierten Verbindungen bei T_S nicht auf null, sondern flacht aufgrund des Einsetzens orthorhombischer Domänen bei T^* ab. Auch wenn der Wert von T^* , wie insbesondere in Abschn. 3.2.4 gesehen, von der jeweils während der Messung angewandten Spannung beeinflusst wird, stellt er somit, insbesondere im Falle der Abwesenheit von langreichweitiger ferroelastischer Ordnung, ein Maß dafür dar, wie nahe der Kristall einer spontanen orthorhombischen Verzerrung ist. Bislang ist im Phasendiagramm von La(Fe,Co)AsO nicht geklärt, wie sich die Phasengrenze von T_S oberhalb von $x = 0,045$ verhält.

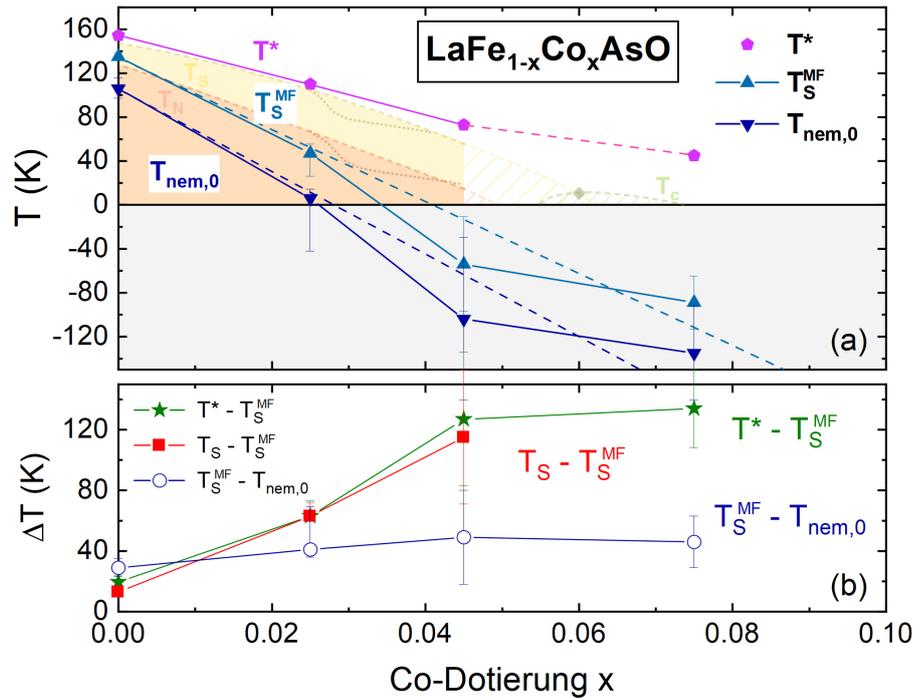


Abbildung 4.21: (a) Phasendiagramm von $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$. Neben den in Abb. 4.8 gezeigten Phasengrenzen von T_S , T_N und T_c sind die aus den Messungen des Youngschen Moduls ermittelten charakteristischen Temperaturen T^* , T_S^{MF} und $T_{\text{nem},0}$ eingetragen. (b) Differenzen der jeweiligen Temperaturen in Abhängigkeit der Co-Dotierung x . Dabei entspricht $T_S^{\text{MF}} - T_{\text{nem},0} = \lambda^2/aC_{66,0}$ der charakteristischen Kopplungsenergie, um die der rein nematische Phasenübergang erhöht ist. Gestrichelten Linien stellen optische Führungen dar.

Denkbar ist sowohl ein abrupter Abfall von T_S in einem erster-Ordnung-ähnlichen Übergang, so dass sich die Phasengrenzen der Supraleitung vermeiden, wie es in $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ beobachtet wurde [137], als auch ein kontinuierliches Absinken auf null mit einem möglicherweise quantenkritischen Punkt unterhalb des supraleitenden Doms. Im ersten Fall wäre zu erwarten, dass T^* zwischen $x = 0,045$ und $0,075$ endlich bleibt und, ähnlich wie für $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ [21] beobachtet, ein Minimum an der abrupten Phasengrenze von T_S aufweist. Würde T^* , wie schon zuvor für $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ beobachtet [21], zwischen diesen Verbindungen auf nahe null absinken, würde dies für einen nematischen quantenkritischen Punkt nahe des supraleitenden Doms bei $x = 0,06$ sprechen. Für die Untersuchung in $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ wurde zusätzlich ein $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,93}\text{Co}_{0,07})_2\text{As}_2$ -Kristall mit 2%-tiger Mn-Dotierung benutzt, um unterhalb des supraleitenden Doms zu schauen, da das Hinzufügen von Mn zwar die Supraleitung stark unterdrückt, die strukturellen Eigenschaften aber weitestgehend unberührt lässt [21]. Dementsprechend können Messungen des Youngschen Moduls von Proben im erwähnten einen wichtigen Beitrag leisten, um die beiden Szenarien für $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ zu überprüfen.

Auch die beiden Temperaturen T_S^{MF} und $T_{\text{nem},0}$ werden mit zunehmender Dotierung kleiner. Ob es sich dabei um einen gekrümmten Verlauf ähnlich der Phasengrenzen von T_N und T_S handelt oder der Abfall eher linear verläuft, ist aufgrund der großen Fehler bei den Messungen der mit 4,5 und 7,5% Co-dotierten Verbindungen sowie der nur geringen Anzahl untersuchter Verbindungen nicht zu beantworten. Wie bereits in Abschn. 4.3.3 ausführlich diskutiert, sind aufgrund der geringen Erweichung in beiden Verbindungen keine verlässlichen quantitativen Aussagen möglich. Versucht man dennoch eine ungefähre Approximation der Dotierung, bei der T_S^{MF} bzw. $T_{\text{nem},0}$ verschwindet, so deutet die Analyse auf $x \sim 0,025 - 0,03$ und $x \sim 0,035 - 0,04$ für $T_{\text{nem},0} \sim 0$ bzw. $T_S^{\text{MF}} \sim 0$ hin. Man beachte dabei, dass im ersteren Dotierungsbereich gerade der abrupte Abfall in den Übergangstemperaturen sowohl der nematischen als auch der magnetischen Phase beobachtet wurde, was für einen bedeutenden Einfluss der an dieser Stelle kritisch werdenden, rein nematischen Fluktuationen hindeutet. Bislang konnte jedoch noch nicht geklärt werden, worauf die abrupte Unterdrückung zurückzuführen ist.

Material	Fitbereich (K)	$y_0/Y(RT)$	T_S^{MF} (K)	$T_{\text{nem},0}$ (K)	$T_S^{\text{MF}} - T_{\text{nem},0}$ (K)	$T_S - T_S^{\text{MF}}$
La(Fe,Co)AsO						
0 %	152 - 230	1,20(8)	135(3)	106(9)	29(6)	13(3)
2,5 %	110 - 187	1,20 ^{+0,2}	47 ⁺⁷ ₋₂₁	6 ⁺¹² ₋₄₈	41 ⁺²⁸ ₋₇	63 ⁺⁹ ₋₂₂
4,5 %	73 - 179	1,20 ^{+0,6} _{-0,05}	-54(43)	-104(74)	49(31)	115(44)
7,5 %	45 - 167	1,20 ^{+0,2} _{-0,04}	-89(24)	-135(43)	46(17)	<89
BaFe ₂ As ₂						
σ_h	142 - 240	1,21(4)	131(2)	108(4)	23(3)	5(2)
σ_g	140 - 240	1,16(3)	134(2)	112(6)	21(3)	2(2)
Ref. [21]	k.A.	1,34	130	93	37	5
FeSe _{1-x} S _x						
0 % [22]	96 - 250	1,29(2)	81(2)	47(3)	34(2)	6(3)
8 %	140 - 230	2,0(5)	57(20)	-126(110)	183(90)	23(21)

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Curie-Weiss-Fits gemäß Gl. 4.18 sowie der berechneten Größen $T_S^{\text{MF}} - T_{\text{nem},0}$ und $T_S - T_S^{\text{MF}}$ für alle in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sowie zudem die Literaturwerte von A. Böhmner für BaFe₂As₂ [21] sowie die Ergebnisse des selbstständig durchgeführten Fits an Daten von FeSe aus [22].

Trotz der erwähnten großen Unsicherheiten bei der Bestimmung der Werte von T_S^{MF} und $T_{\text{nem},0}$ eröffnet die Fixierung des Untergrunds mittels $y_0/Y_R T$ die Möglichkeit, deren Entwicklung im Zuge der Co-Dotierung nachzuvollziehen. Insbesondere wird dabei erkennbar, dass beide Temperaturen im Phasendiagramm parallel zueinander verlaufen. Deren Differenz $T_S^{\text{MF}} - T_{\text{nem},0} = \lambda^2/aC_{66,0}$ spiegelt gerade die Erhöhung des hypothetischen rein nematischen Phasenübergangs bei $T_{\text{nem},0}$ aufgrund der nemato-elastischen Kopplung wider und kann daher im Rahmen der verwendeten Landau-Theorie als Maß für die nemato-elastische Kopplungsenergie angesehen werden. In einem lokalisierten 3d-Elektronenbild handelt sich dabei um eine Art Jahn-Teller-Energie der orthorhombischen Verzerrung [234]. Wie in Abb. 4.21b zu sehen ist, bleibt diese über das Phasendiagramm hinweg weitgehend konstant bei $\lambda^2/aC_{66,0} \sim 40 - 50$ K. Lediglich LaFeAsO zeigt mit 29(6) K einen etwas tieferen Wert. Dies lässt sich graphisch auch anhand der sehr ähnlichen Steigungen der inversen nematischen Suszeptibilität $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}^{-1}$ in Abb. 4.16e erkennen. Jedoch lassen die großen Fehlerbalken keine präziseren Rückschlüsse hinsichtlich einer eventuell leichten Dotierungsabhängigkeit zu. Eine weitgehend konstant bleibende Kopplungsenergie wurde zuvor auch schon in Ba(Fe,Co)₂As₂ gefunden, mit leicht geringerem $\lambda^2/aC_{66,0} \sim 30 - 40$ K in 3PB-Messungen [23] sowie leicht höherem $\lambda^2/aC_{66,0} \sim 50 - 60$ K in Ultraschallmessungen [234]. Dabei betonen die Autoren in [234] insbesondere die Schwierigkeit der Festlegung des Untergrunds $C_{66,0}$. Während sie $C_{66,0}$ anhand einer Messung eines stark überdotierten Ba(Fe,Co)₂As₂-Einkristalls fixiert haben, weisen sie auch auf eine ähnliche US-Studie [76] hin, die $C_{66,0}$ in einem CW-Fit mittels zweier offener Parameter eines linearen Untergrunds approximieren und auf diese Weise $\lambda^2/aC_{66,0} = 20$ K finden. Demnach zeigen die hier ermittelten Kopplungsenergien in La(Fe,Co)AsO nicht nur eine innerhalb der Co-Dotierungsreihe ähnliche Streuung wie vorige Studien auf, sondern stimmen sogar innerhalb der Fehler mit den Ergebnissen in Ba(Fe,Co)₂As₂ überein.

Darüber hinaus ist es auffällig, dass die Temperatur T_S^{MF} niedriger als die wirkliche Phasenübergangstemperatur T_S liegt. Dies ist entgegen jeglicher üblicher Erwartung, wonach kritische Fluktuationen die Molekularfeld-Phasenübergangstemperatur unterdrücken.² Ein ähnliches Verhalten wird bereits in Ba(Fe,Co)₂As₂ und (Ba,K)Fe₂As₂ beobachtet. Während dort T_S^{MF} mit nahezu konstantem Abstand der Phasengrenze von T_S folgt [21], deutet die hier gezeigte Analyse in La(Fe,Co)AsO, wie in Abb. 4.21b veranschaulicht, jedoch darauf hin, dass die Diskrepanz $T_S - T_S^{\text{MF}}$ oder auch $T^* - T_S^{\text{MF}}$ mit steigender Co-Dotierung sogar noch größer wird. Da die Ursache dieser Diskrepanz noch ungeklärt ist, stellt sich die Frage, ob sie einen relevanten physikalischen Hintergrund hat. Einerseits erscheint aufgrund der ausführlich in Abschn. 4.3.3 diskutierten Fehler eine Fitunsicherheit als Ursache möglich. Vergleicht man diesbezüglich die verschiedenen Messungen miteinander (die Referenzmessungen unter verschiedener Spannung an BaFe₂As₂ miteinbezogen), so lässt sich die Tendenz erkennen, dass sich der Unterschied zwischen realem T_S und aus der Landau-Theorie gewonnenem

²Dieser Umstand wird beispielsweise im spin-nematischen Szenario zur Erklärung genutzt, warum der magnetische Phasenübergang bei T_N dem nematischen nachfolgt (vgl. 4.1.1).

T_S^{MF} verkleinert, wenn der verbleibende Tieftemperaturwert von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ geringer ist. Dies deutet darauf hin, dass eine Anpassung an das gekrümmte Verhalten von $Y_{[110]}$ bis nahe an T_S entscheidend dafür ist, dass der CW-Fit das kritische Verhalten möglichst realitätsgetreu widerspiegelt. Eine starke Auswaschung des Phasenübergangs und/oder eine starke Gewichtung hoher Temperaturen bei der Auswahl des Fitbereichs, wie es vor allem auf $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ mit $x = 0,045$ und $0,075$ zutrifft, lässt dies jedoch nicht zu. Größere (im Fall von $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ sogar steigende) Abweichungen ergeben sich in diesen Verbindungen somit daraus, dass eine weitere Extrapolation des CW-Fits von $Y_{[110]}(T^*)$ auf null mit einer größeren Unsicherheit in der Bestimmung von T_S^{MF} verbunden ist. Andererseits scheint die Messung von $\text{LaFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{AsO}$ ein Gegenbeispiel für eine einfache Fitunsicherheit zu sein, da weder $Y_{[110]}$ noch dessen Extrapolation nahe T_S verschwinden, obwohl $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ erst unterhalb von T_S abflacht, also $T^* = T_S$ (s. Abb. 4.14), und oberhalb davon ein gutes CW-Verhalten (Abb. 4.16b) aufweist. Dies spricht für einen weiteren Einflussfaktor zur Erklärung der Diskrepanz. Die Druckabhängigkeit von T_S kann hierfür ausgeschlossen werden, da der Phasenübergang in einer 3PB-Messung aufgrund der Ausübung von gleichermaßen Druck- und Zugspannungen auf der Ober- bzw. Unterseite der Probe nur stark ausgewaschen, die Crossover-Temperatur aber nicht verschoben (vgl. Abschn. 3.2.4) wird. Zudem deckt sich das mittels thermischer Ausdehnung bestimmte T_S gut mit der Magnetisierungsmessung (vgl. Abb. 4.8). Ebenso deuten die Daten aufgrund der hohen Qualität des CW-Fits nicht auf einen anderen Einfluss der während der Messung angewandten Spannung hin. Dies steht im Einklang mit den Referenzmessungen an BaFe_2As_2 (vgl. Abschn. 3.2.4), da diese gezeigt haben, dass eine höhere Spannung zu einem früheren Abflachen von $Y_{[110]}$ und somit höheren T^* führt, im Falle von $\text{LaFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{AsO}$ jedoch $T^* = T_S$ beobachtet wird. Dennoch deuten das breite Abflachen und der vergleichsweise hohe Tieftemperaturwert von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ auf einen gewissen Einfluss der Spannung bei T_S hin, so dass die Beobachtungen an dieser Stelle etwas widersprüchlich sind. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass die Diskrepanz zwischen T_S und T_S^{MF} aufgrund eines noch unbekanntes Effekts der Spannung entstanden sind, da es die Fehler aus Abschnitt 4.3.3 mit eingeschlossen zu viele verschiedene Einflussfaktoren gibt. Um in einer zukünftigen, erneuten Messung von $\text{LaFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{AsO}$ auf kontrollierte Weise eine Spannungsabhängigkeit, ähnlich wie in Ref. [217], untersuchen zu können, ist es gemäß Gl. 3.5 notwendig, eine Probe mit anderer Geometrie zu messen, da in der vorliegenden Messung bereits ein nahezu kleinstmögliches σ_{max} für die zur Verfügung stehenden Kristallgrößen bzw. eine nahezu kleinstmögliche Kraft zur Biegung der Probe für das verwendete Dilatometer angewandt worden ist.

4.4.2 Vergleich der Messungen an $\text{FeSe}_{0,92}\text{S}_{0,08}$ mit der bisherigen Literatur

Im folgenden Abschnitt werden kurz die in der vorliegenden Arbeit beobachteten charakteristischen Temperaturen von $\text{FeSe}_{0,92}\text{S}_{0,08}$ mit den in der bisherigen Literatur

veröffentlichten Temperaturen verglichen. Die in Abschn. 4.2 gezeigten thermischen Ausdehnungsmessungen offenbaren, dass die breite Anomalie in α_b am strukturellen Phasenübergang im Grunde aus zwei separaten Anomalien bei etwa 65(1) K und 80(2) K besteht. Diese können jedoch nicht zweifelsfrei zu in der Literatur dokumentierten Anomalien anderer Messmethoden zugeordnet werden. Das Maximum in α_b und somit der Wendepunkt der Orthorhombizität markiert den strukturellen Phasenübergang bei $T_S = 65(1)$ K. Bei ähnlicher Temperatur wird für $\text{FeSe}_{0,93}\text{S}_{0,07}$ in [48] anhand des Minimums der Ableitung des elektrischen Widerstands $d\rho(T)/dT$ $T_S = 62$ K angegeben. Allerdings berichtet die überwiegende Anzahl der Literaturdaten, wie Messungen der spezifischen Wärme [2], des elektrischen Widerstands [37] und des Elastowiderstands [90], ARPES-Daten [222] sowie der zuvor veröffentlichten thermischen Ausdehnung [216], einen Phasenübergang bei etwa 70 bis 80 K und damit übereinstimmend mit $T^* = 80(2)$ K, der Temperatur des Maximums der zweiten Anomalie in α . Damit ebenfalls übereinstimmend setzt das Abflachen des Youngschen Moduls, gleichbedeutend mit der Ausbildung von orthorhombischen Domänen, unterhalb des starken Abfalls in $1/Y_{[110]}(RT) dY_{[110]}/dT$ bei $T^* = 80$ K ein. Sowohl in den Messungen der thermischen Ausdehnung als auch des Youngschen Moduls konnte zudem beobachtet werden, dass bereits weit oberhalb der Temperaturen T_S und T^* eine orthorhombische Aufspaltung bzw. eine Abweichung vom Curie-Weiss-Verhalten einsetzt. Dies ist mit einer hohen Druckabhängigkeit der nematischen Fluktuationen bzw. des nematischen Ordnungsparameters in $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ zu erklären. Man beachte dennoch, dass in etwa dem gleichen Temperaturbereich in den Widerstandsmessungen in [2] ein breites Maximum in $d\rho/dT$ beobachtet wird, welches mit einer Änderung der Ladungsträgerdichte in Verbindung gebracht wird. Auf der anderen Seite erschwert diese Abweichung die Bestimmung von $\chi_{\text{nem},0}$ und der charakteristischen Temperaturen T_S^{MF} und $T_{\text{nem},0}$. Während dies zu einer sehr großen Unsicherheit und einer mutmaßlich weiten Unterschätzung der rein nematischen Weiss-Temperatur führt (vgl. 4.1), lässt der CW-Fit dennoch eine grobe Abschätzung von $T_S^{\text{MF}} = 57(20)$ K zu. Die Phasenübergangstemperatur gemäß der Molekularfeldnäherung der Landau-Theorie stimmt demnach recht gut mit T_S , also der unteren Anomalie aus den thermischen Ausdehnungsmessungen, überein. Da eine Beobachtung von zwei separaten Anomalien am strukturell-nematischen Phasenübergang zuvor nicht in der Literatur berichtet wurde und sich deren charakteristischen Temperaturen zudem nicht eindeutig Anomalien bisheriger Literaturdaten zuordnen lassen, bedarf es somit dringend weiterer Messungen der gleichen Dotierungsreihe, um sowohl das Auftreten zweier Anomalien zu verifizieren als auch den Verlauf der charakteristischen Temperaturen im Phasendiagramm (Abb. 4.10) mit der Literatur zu vergleichen.

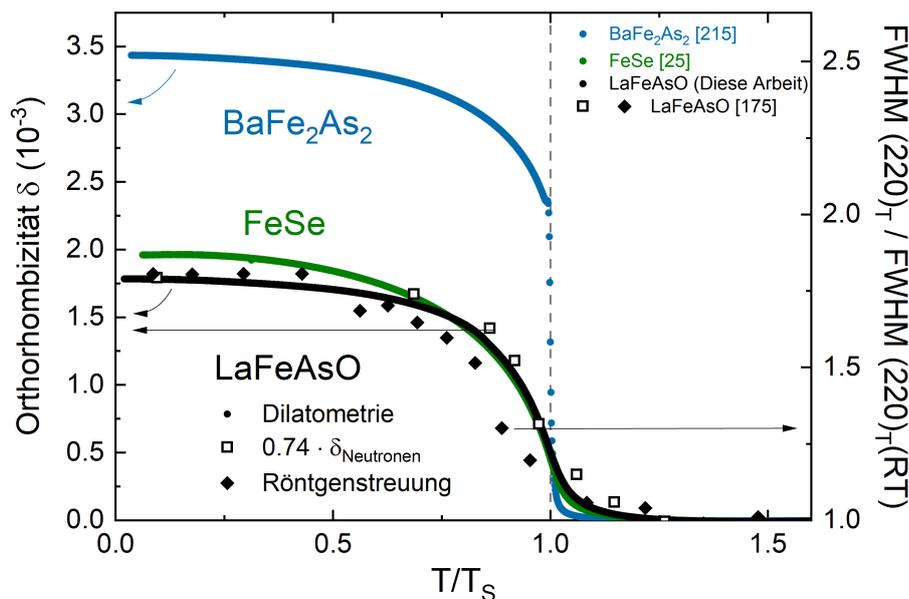


Abbildung 4.22: Orthorhombizität $\delta = (a - b)/(a + b)$ in Abhängigkeit der auf T_S normierten Temperatur für LaFeAsO, BaFe₂As₂ [215] und FeSe [25]. Zudem sind Messdaten aus der Neutronenstreuung sowie Röntgendiffraktometrie an LaFeAsO-Polykristallen mit $T_S = 152$ K eingezeichnet [175]. Adaptiert nach [219].

4.4.3 Vergleich der Orthorhombizität und des Schermoduls in LaFeAsO, BaFe₂As₂ und FeSe

Wie die Messungen der thermischen Ausdehnung an La(Fe,Co)AsO gezeigt haben, wird die Orthorhombizität δ durch die Co-Dotierung schnell unterdrückt. Dies spiegelt sich in sehr ähnlicher Weise auch in der tetragonalen Phase im Youngschen Modul wider, da auch hier die Co-Dotierung zu einer schnellen Abschwächung der Erweichung von C_{66} und damit einhergehend der Unterdrückung nematischer Fluktuationen führt.

Orthorhombizität

Abb. 4.22 zeigt die Orthorhombizität mit zu T_S normalisierter Temperaturachse für unterschiedliche eisenbasierte Supraleiter im Vergleich. Zusätzlich zu den dilatometrischen Messungen sind für LaFeAsO auch Ergebnisse der Neutronenstreuung (linke Ordinate) sowie die relative Halbwertsbreite des $[220]_t$ -Reflexes von Röntgenbeugungsexperimenten (rechte Ordinate) an LaFeAsO-Polykristallen [175] hinzugefügt und entsprechend skaliert.³ Beide Messmethoden zeigen eine gute Passung des Temperaturverlaufs mit unseren Daten, sogar auch hinsichtlich der oberhalb von T_S von null verschiedenen Orthorhombizität. Der Grund hierfür liegt bei den thermischen Ausdehnungsmessungen in der Anwendung einer externen uniaxialen Spannung. In

³Dieser Vergleich ist zudem in [219] publiziert.

den Streuexperimenten wurde jedoch keine externe Spannung ausgeübt und auch in magnetischen Torsionsmessungen wurden Anzeichen einer Brechung der C_4 -Symmetrie bei $T > T_S$ ohne Ausnutzung einer Entzwilligung gefunden. Allerdings deuten Erkenntnisse aus Messungen der Ramanspektroskopie an BaFe_2As_2 darauf hin, dass sich solche Beobachtungen auf eine verbleibende interne Spannung von wenigen Megapascal zurückführen lassen, die bei Prozessen des thermischen Zyklens, beim Spalten und anderer mechanischer Bearbeitung der Kristalle sowie im Rahmen der Kristallzucht entstanden sein könnte [177]. Aufgrund des weichen Schermoduls C_{66} nahe T_S (vgl. Abschn. 4.3.1) kann bereits eine kleine Spannung zu einer merklichen Gitterverzerrung $\delta \neq 0$ bei $T > T_S$ führen [177], was im Besonderen auch für die thermischen Ausdehnungsmessungen gilt.

Davon abgesehen ergaben die Untersuchungen mittels Neutronenstreuung absolut gesehen allerdings eine um etwa 26 % höhere orthorhombische Aufspaltung. Durch eine Fehlerabschätzung könnten lediglich etwa 10 % davon mit einer nicht ganz vollständig verzwilligten Messung erklärt werden (s. Fehlerbalken). Daher deutet der Unterschied darauf hin, dass auch die Messung entlang der vermeintlichen [110]-Richtung nicht zu einer vollständigen Entzwilligung der a - und b -Achse geführt hat. Die Gründe hierfür liegen vor allem in einer nicht gleichmäßig quadratischen Form der Probe ⁴ sowie deren Weichheit, so dass beim Einspannen in das Dilatometer und dem Anwenden der dazu notwendigen Kraft eine leichte unbemerkte Fehlausrichtung entstehen kann. Ähnliches Verhalten wurde auch an BaFe_2As_2 -Einkristallen festgestellt, bei denen $\delta(T = 0)$ aus thermischen Ausdehnungsdaten [149, 21] um etwa 25 % geringer als aus Neutronenstreuungsdaten [9] ausfällt. Daher lassen sich die Daten von BaFe_2As_2 und LaFeAsO durchaus miteinander vergleichen. Dabei zeigt sich vor allem die unterschiedliche Ordnung des Phasenübergangs bei T_S . Während in BaFe_2As_2 ein klarer Sprung von $\delta(T)$ bei T_S und somit ein Phasenübergang erster Ordnung zu erkennen ist, weisen LaFeAsO und FeSe einen kontinuierlichen Verlauf des Ordnungsparameters auf, welcher einen Phasenübergang zweiter Ordnung zeigt. Während der absolute Wert von δ in BaFe_2As_2 zudem bedeutend größer als in LaFeAsO und FeSe ausfällt, sind die Werte der letzteren beiden ähnlich groß.

Youngsches Modul

Beim Vergleich der Youngschen Module $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ in Abb. 4.23 fällt insbesondere auf, dass BaFe_2As_2 und LaFeAsO bei einer auf T_S normierten Temperaturachse einen nahezu identischen Temperaturverlauf in der tetragonalen Phase aufweisen. Dies ist durchaus bemerkenswert, da LaFeAsO mit sinkender Temperatur zwei separate Phasenübergänge bei T_S und T_N unter Ausbildung einer nematischen Phase durchläuft, wohingegen BaFe_2As_2 einen diskontinuierlichen simultanen Phasenübergang bei $T_S = T_N$ aufweist. Dies deckt sich mit den Untersuchungen an FeSe ,

⁴Die Proben besitzen auf natürliche Weise überwiegend eine Plättchenform mit rechteckiger Grundfläche, deren Kanten entlang der [100]-Richtung orientiert sind.

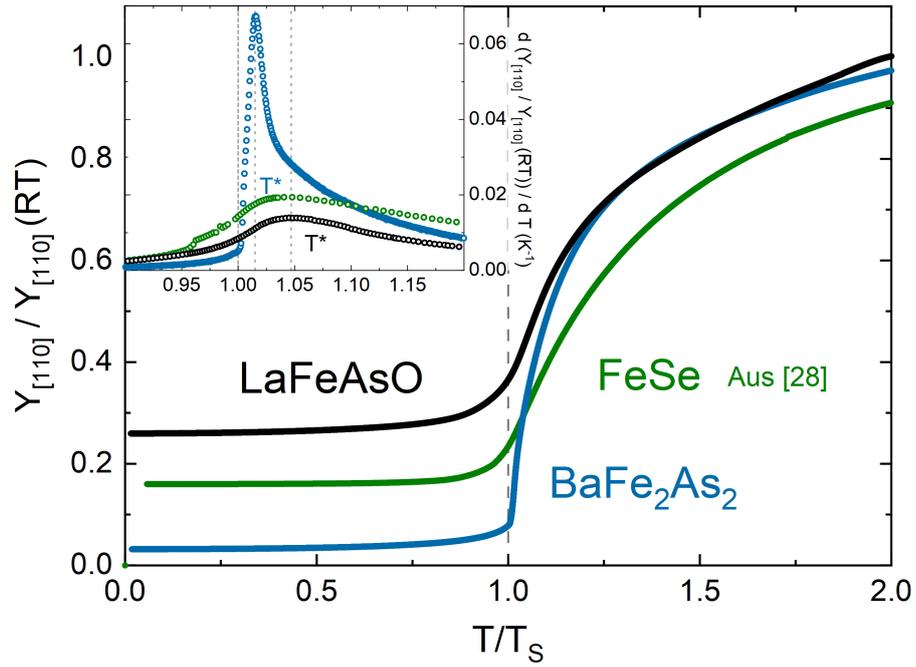


Abbildung 4.23: Normiertes Youngsches Modul $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ in Abhängigkeit der auf T_S normierten Temperatur für BaFe₂As₂, LaFeAsO und FeSe. Der Einschub zeigt die Ableitung nach der Temperatur $1/Y_{[110]}(RT) dY_{[110]}/dT$, wobei gepunktete Linien die jeweiligen Maxima bei T^* markieren. Daten für FeSe entnommen aus [28].

dessen Youngsches Modul dem von leicht dotiertem $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ mit ähnlichem T_S sehr ähnelt [23]. Dementsprechend zeigt sich bereits bei $2T_S$ ein deutlich stärkeres Erweichen als in LaFeAsO und BaFe_2As_2 . Lediglich nahe an T_S zeigen sich Abweichungen zwischen BaFe_2As_2 und LaFeAsO , die insbesondere in der Ableitung $1/Y_{[110]}(RT) dY_{[110]}/dT$ gut zu erkennen sind (Einschub, Abb. 4.23). So weist BaFe_2As_2 in diesem Temperaturbereich eine wesentlich stärkere Krümmung sowie ein niedrigeres T^* (Wendepunkt von $Y_{[110]}$, gepunktete Linie) als LaFeAsO auf. Dies lässt sich nur teilweise durch eine während der Messung höhere angewandte Spannung erklären. Eine grobe Abschätzung mittels Gl. 3.5 ergibt keinen so deutlichen Unterschied in σ_{\max} , als dass ein so viel stärker Effekt während der Messung zu erwarten wäre. Darüber hinaus besitzt die BaFe_2As_2 -Messung eine Besonderheit. Insbesondere in der Ableitung $1/Y_{[110]}(RT) dY_{[110]}/dT$ sowie den Residuen des Fits wird deutlich, dass $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ bei etwa 140 K knapp oberhalb T^* und T_S abrupt steiler als das Curie-Weiss-Gesetz absinkt, was auf eine Vergrößerung von $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}$, kurz bevor es aufgrund des Einsetzens der orthorhombischen Domänen bei T^* abflacht, zurückzuführen ist. Bei der Messung mit geringerer angewandter Spannung ist diese Vergrößerung noch schärfer und größer. Demnach kann nicht beurteilt werden, ob diese Anomalie auch in LaFeAsO auftritt, da die deutlich stärkere Auswaschung des Phasenübergangs aufgrund der induzierten Orthorhombizität dies verhindern oder verdecken würde. An dieser Stelle bleibt jedoch ungeklärt, warum die beobachtete verstärkte Unterdrückung von C_{66} auftritt.

Die Ähnlichkeit des Youngsches Moduls spiegelt sich auch in den Fitergebnissen wider, die innerhalb der Fehlergrenzen sogar übereinstimmen (vgl. Tab. 4.1). Die angegebenen Fehler beinhalten dabei auch systematische Fehler, da die CW-Fits je nach gewähltem Fitbereich die gleichen Tendenzen (s. Abschn. 4.3.3) aufweisen. Der Vergleich der absoluten Werte von T_S^{MF} und $T_{\text{nem},0}$ deutet darauf hin, dass sowohl deren rein nematische Suszeptibilität $\chi_{\text{nem},0}$ als auch die durch die Kopplung renormalisierte Suszeptibilität χ_{nem} bei sehr ähnlichen Temperaturen divergieren. Somit lässt sich im Rahmen der Landau-Theorie nicht erklären, weshalb die beiden Verbindungen jedoch eine um mehr als 10 K voneinander abweichende reale Phasenübergangstemperatur T_S besitzen. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach der Diskrepanz zwischen realem T_S und gemäß der Molekularfeld-Landau-Theorie approximierten T_S^{MF} , die bereits im vorigen Abschnitt aufgetaucht ist und bisher in der Literatur ungeklärt bleibt [21, 28]. Verschiedene Aspekte deuten daraufhin, dass die hier gewonnenen Ergebnisse für BaFe_2As_2 verlässlicher sind und damit neue Erkenntnisse bringen im Vergleich zu zuvor veröffentlichten Studien. Zum einen zeigt die Analyse der vorliegenden Messungen eine geringere Diskrepanz der Temperaturen T_S^{MF} und T_S , welche bei der Messung mit geringer Spannung innerhalb der Fehlergrenzen sogar übereinstimmen. Damit wird in BaFe_2As_2 die theoretische Vorhersage bestätigt, nach der es keinen Grund für eine solche Diskrepanz zwischen realer und molekularfeldgenäherter kritischer Temperatur geben sollte. Wie in Abschn. 4.1.2 erwähnt, führt einerseits der Einbezug von Fluktuationen immer nur zu einer Verringerung der in Molekularfeldnäherung berechneten kritischen Temperatur, also

$T_S^{\text{MF}} \geq T_S$, und zum anderen aufgrund der Kopplung der elektronischen an die elastischen Freiheitsgrade die langreichweitigen Wechselwirkungen Fluktuationen stark unterdrücken und die Molekularfeldnäherung in einem großen Temperaturbereich oberhalb von T_S exakt wird [139, 103]. Dazu zeigt der Vergleich der Messungen mit variierender Spannung untereinander als auch mit anderen Messungen an LaFeAsO, BaFe₂As₂ [21] und FeSe [28], dass eine geringere Diskrepanz mit geringeren Werten von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ am Phasenübergang erreicht wird, da es für den CW-Fit entscheidend zu sein scheint, den Temperaturbereich nahe T_S in den Fit einzubeziehen. Auch die Fehlerbetrachtung zur Auswahl des Fitbereichs legt dies nahe, denn ein Einbezug höherer Temperaturen und damit eine stärkere Gewichtung des weniger gekrümmten Hochtemperaturverhaltens führt aufgrund einer Korrelation der Fitparameter zu einem Unterschätzen des unkritischen Untergrunds $C_{66,0}$, einem Verlauf des Fits oberhalb der Messdaten nahe T_S und damit unterschätzten T_S^{MF} sowie $T_{\text{nem},0}$ (vgl. 4.3.3). Wie bereits im vorigen Abschnitt diskutiert, stellt sich die Situation jedoch für die Messungen an LaFeAsO anders dar. Hier zeigt sich eine deutlich höhere, signifikante Diskrepanz zwischen T_S^{MF} und $T_{\text{nem},0}$ die sogar im Zuge der Dotierung weiter anwächst. Dies könnte möglicherweise auf einen unbemerkten Einfluss der auf die Probe wirkenden Spannung weit oberhalb von T^* und T_S gepaart mit der Fitunsicherheit zurückzuführen sein. Darauf deutet auch der Vergleich von LaFeAsO und FeSe bei T_S hin, da beide Verläufe von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ bei T_S bei weitem nicht so steil wie bei BaFe₂As₂ sind. Um daher auch quantitativ einen präziseren Vergleich mit BaFe₂As₂ zu ermöglichen, müssen zukünftige Messungen unter angeglichenen Bedingungen hinsichtlich der zur Biegung angewandten Spannung durchgeführt werden.

4.4.4 Vergleich mit Elastowiderstandsmessungen

Die Messungen des Youngschen Moduls an La(Fe,Co)AsO und FeSe_{0.92}S_{0.08} deuten aufgrund deren gekrümmten Verläufe auf einen elektronisch getriebenen und damit pseudo-echt ferroelastischen Phasenübergang hin, der sich gut mittels der etablierten Landau-Theorie beschreiben lässt. Einen zweifelsfreien Beweis einer elektronischen Ursache können Schermodulmessungen allerdings nicht erbringen. Hierfür hat sich die Messung des Elastowiderstands als geeignetes Instrument etabliert [43]. Mit dieser Methode lassen sich die rein nematischen Fluktuationen in hypothetischer Abwesenheit der Kopplung zwischen nematischen und elastischen Freiheitsgraden in der tetragonalen Phase ($T > T_S$) untersuchen und die damit verknüpfte Suszeptibilität $\chi_{\text{nem},0}$ bestimmen [43, 124]. Dies lässt sich ebenfalls im Rahmen der in Abschn. 4.1.2 und 4.1.2 diskutierten Landau-Theorie nachvollziehen. Bei der Anwendung einer äußeren Spannung σ wird nach der Minimierung der freien Energie nach dem nematischen Ordnungsparameter φ aus Gl. 4.6 ersichtlich, dass die Abhängigkeit von φ nach der elastischen Dehnung ϵ durch Überbrücken der jeweiligen Antworten von

φ und ϵ auf die angewandte Spannung σ beschrieben werden kann [43]

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \epsilon_6} = \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma_6} \frac{\partial \sigma_6}{\partial \epsilon_6} = \frac{\lambda}{\chi_{\text{nem},0}^{-1} + 3B\varphi^2}. \quad (4.20)$$

In der tetragonalen Phase $T > T_S$ sowie im Limit verschwindender Spannung $\sigma \rightarrow 0$, also $\varphi = \epsilon = 0$, wird auf diese Weise die gesuchte rein nematische Suszeptibilität χ_{nem} messbar

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial \epsilon_6} \right|_{\varphi=\epsilon=0} = \lambda \chi_{\text{nem},0}. \quad (4.21)$$

Diese Beziehung wird experimentell durch die Messung der Widerstandsanisotropie $\eta = (\rho_a - \rho_b)/\rho_{ab}$ zugänglich, da diese ein Maß für den nematischen Ordnungsparameter φ darstellt und für kleine Werte von φ ein linearer Zusammenhang $\varphi \propto \eta$ angenommen werden kann [43]. Zudem konnte gezeigt werden, dass es vereinfachend ausreicht, lediglich die Widerstandsänderung $\Delta\rho$ im Vergleich zum ungedehnten Zustand $\rho_0 = \rho_a(\epsilon = 0) = \rho_b(\epsilon = 0)$ in einer Richtung, also bspw. $\eta = (\rho_x - \rho_0)/\rho_0$ zu messen [90, 86]. Sofern die Dehnung gemäß ϵ_6 entlang der tetragonalen $[110]_t$ -Richtung der Probe wirkt, lässt sich dann die nematische Suszeptibilität aus dem Elastowiderstand gewinnen gemäß [43]

$$\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}} \equiv \left. \frac{\partial \eta}{\partial \epsilon_{[110]}} \right|_{\epsilon=0} = p \cdot \left. \frac{\partial \varphi}{\partial \epsilon_6} \right|_{\epsilon=0} + \chi_{\text{bg}}^{\text{ER}} = p \cdot \lambda \chi_{\text{nem},0} + \chi_{\text{bg}}^{\text{ER}}, \quad (4.22)$$

wobei $\chi_{\text{bg}}^{\text{ER}}$ den Effekt eines intrinsischen Piezowiderstandes beschreibt, der unabhängig von der elektronischen Nematizität auftritt und als konstanter Untergrund angenommen werden kann. Die eingefügte Proportionalitätskonstante p zwischen η und φ ist unbekannt und hängt nicht nur von mikroskopischen Details wie der elektronischen Struktur und den Streuprozessen, sondern auch von der exakten mikroskopischen Definition des nematischen Ordnungsparameters ab [122].

In einem Experiment ruft die Anwendung einer externen Spannung σ eine elastische Antwort der Probe gemäß $\epsilon_j = C_{ij}^{-1} \sigma_i$ und damit aufgrund der Kopplung auch ein endliches φ hervor. So ist die Widerstandsanisotropie in Abhängigkeit der Spannung gerade proportional zur gekoppelten/renormalisierten nematischen Suszeptibilität χ_{nem}

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \sigma} = \frac{\lambda}{\chi_{\text{nem},0}^{-1} C_{66,0} - \lambda^2} = \frac{\lambda}{C_{66,0}} \chi_{\text{nem}}. \quad (4.23)$$

Die gemessene Größe würde also zwar ebenfalls divergieren, allerdings beim strukturellen Phasenübergang T_S^{MF} und es wäre nicht feststellbar, ob die Divergenz aufgrund eines verschwindenden $\chi_{\text{nem},0}^{-1}$ oder eines verschwindenden $C_{66,0}$ herrührt. Um das Limit einer verschwindenden Spannung $\sigma \sim 0$ zu erzeugen, wird die Probe im Experiment auf ein piezoelektrisches Substrat (PZT) geklebt, so dass sie dazu gezwungen wird, der Dehnung des Substrats $\epsilon_i = \Delta L_i/L_i$ zu folgen. Auf diese Weise wird die elastische Antwort der Probe sozusagen überbrückt, wodurch der Elastowiderstand

zwar nicht mehr sensitiv für die nematoelastische Kopplung wird, dafür aber das kritische Verhalten der zugrundeliegenden rein nematischen Fluktuationen gemäß $\chi_{\text{nem},0}$ verfolgt. Die Dehnung des Substrats lässt sich dann durch das Anlegen einer elektrischen Spannung V_{PZT} kontrollieren und mittels eines auf die Rückseite geklebten Dehnungsmessstreifens messen.

Eine solche Elastowiderstandsmessung ist von X. Hong vom IFW Dresden an einem LaFeAsO-Einkristall der gleichen Züchtungsreihe, aus dem auch die Probe für die Messungen des Youngschen Moduls stammen, durchgeführt worden [87]. Dabei wird beobachtet, dass $\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ mit abnehmender Temperatur in einem Curie-Weiss-ähnlichen Anstieg divergiert [87]. Dies bestätigte, wie schon zuvor in anderen eisenbasierten Supraleitern beobachtet [43, 122, 201, 90, 223], zum die elektronische Ursache der Nematizität in La(Fe,Co)AsO. Dies deckt sich mit den zuvor diskutierten Beobachtungen eines gekrümmten, Curie-Weiss-ähnlichen Abfalls des Schermoduls (vgl. Abschn. 4.3.1). Für eine quantitative Analyse wird $\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ analog zu $\chi_{\text{nem},0} = a(T - T_{\text{nem},0})$ (vgl. Abschn. 4.1.2) mit einem CW-Gesetz gemäß

$$\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}} = \frac{p\lambda/a}{T - T_{\text{nem},0}^{\text{ER}}} + \chi_{\text{bg}}^{\text{ER}} \quad (4.24)$$

gefittet. Der Landau-Theorie nach markiert die aus dem Elastowiderstand ermittelte Weiss-Temperatur $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ demnach die Divergenz der rein nematischen Suszeptibilität, während a deren inverse Curie-Konstante bezeichnet.

Um die so für La(Fe,Co)AsO bestimmten Weiss-Temperaturen mit den aus den Schermodulmessungen bestimmten charakteristischen Temperaturen zu vergleichen, wurden diese in Abb. 4.24 zusätzlich in das bereits in Abschn. 4.4.1 diskutierte Phasendiagramm eingetragen. So zeigt sich bereits für LaFeAsO, dass die nematische Suszeptibilität $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ entgegen der theoretischen Erwartung bei einer weitaus höheren Temperatur divergiert, als die aus dem Schermodul gewonnene Weiss-Temperatur $T_{\text{nem},0}$. Vielmehr erscheint hier $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}} \approx T_{\text{S}}^{\text{MF}}$. Mit steigendem Co-Gehalt von LaFe_{1-x}Co_xAsO fallen die Temperaturen T_{S}^{MF} sowie $T_{\text{nem},0}$ steil ab, wohingegen $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ weitaus flacher abfällt, so dass für $x \neq 0$: $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}} > T_{\text{S}}^{\text{MF}} > T_{\text{nem},0}$. Darüber hinaus wurde in den Elastowiderstandsmessungen mit steigendem Co-Gehalt ein starker Anstieg der ‘‘Curie-Konstanten‘‘ gefunden, so dass diese bei etwa $x = 0.045$ und 0.06 in einer Doppelspitze mit etwa dem 5-fachen des undotierten Werts maximal wird. Auch dies erscheint mit den Schermodulmessungen nicht vereinbar, da diese einen nahezu konstanten Wert von $\lambda^2/aC_{66,0}$ ergeben.

Diese Diskrepanz motiviert, die jeweiligen Messungen im Detail miteinander zu vergleichen. Um die technische Funktionalität der beiden Messmethoden sowie die Vorhersage der Landau-Theorie zu überprüfen, werden zuerst Messungen des Schermoduls und des Elastowiderstands an BaFe₂As₂-Einkristallen [8, 164] miteinander verglichen. Dazu wurden sowohl $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ aus der Referenzmessung aus Abschn. 3.2.4 als auch $\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}} = -\partial\eta/\partial\epsilon_{[110]}$ an Curie-Weiss-Gesetze gemäß Gl. 4.18 bzw. 4.24 angepasst. Die sich daraus ergebenden Inversen der rein nematischen

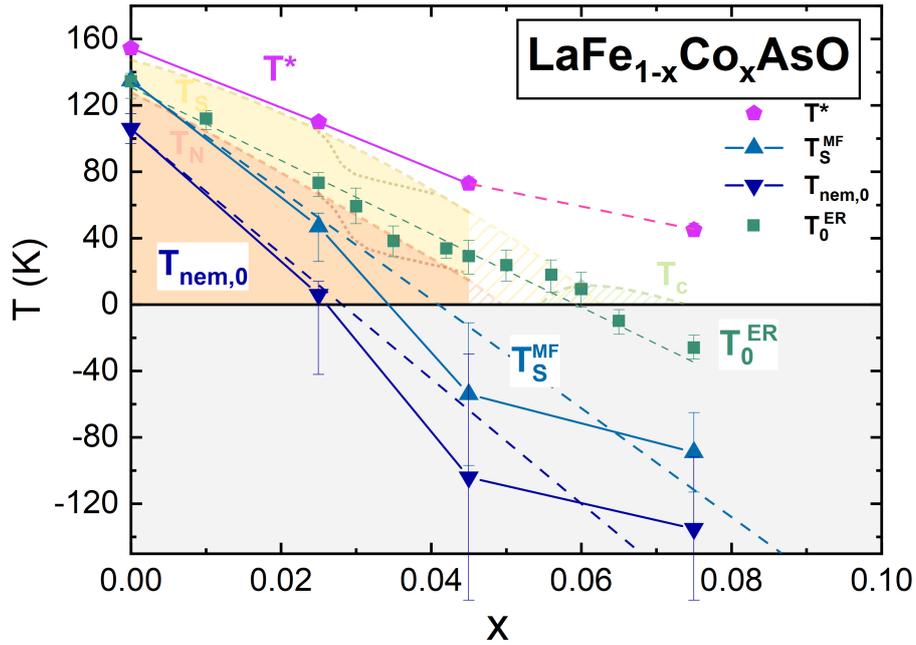


Abbildung 4.24: (a) Phasendiagramm von $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$. Neben den zu Abb. 4.8 gehörigen Phasengrenzen von T_S , T_N und T_c sowie den aus den Messungen des Youngschen Moduls ermittelten charakteristischen Temperaturen T^* , T_S^{MF} und $T_{\text{nem},0}$ sind die Weiss-Temperaturen der Suszeptibilität des Elastowiderstands $\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ eingetragen. Gestrichelten Linien stellen optische Führungen bzw. linearen Fit dar.

Suszeptibilitäten $(\lambda^2 \chi_{\text{nem},0}/C_{66,0})^{-1}$ und $(\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}} - \chi_{\text{bg}}^{\text{ER}})^{-1}$ aus Schermodul- (linke Ordinate) bzw. Elastowiderstandsmessung (rechte Ordinate) sind in Abb. 4.25a aufgetragen. Es wird zunächst deutlich, dass beide Größen ein lineares Verhalten zeigen, was für jede Messmethode jeweils ein Curie-Weiss-Verhalten bestätigt. Zudem stimmen beide Resultate im Rahmen der Fehler mit bisher veröffentlichten Studien überein [23, 234, 43, 122]. Desweiteren zeigt die eingezeichnete Extrapolation der Fits, dass beide Größen bei der gleichen Weiss-Temperatur verschwinden, $T_{\text{nem},0} = T_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$, was den Erwartungen aus der Landau-Theorie entspricht. So ergeben die jeweiligen Fits $T_{\text{nem},0} = 108(4)$ K und $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}} = 108(5)$ K. Diese decken sich auch mit der Weiss-Temperatur $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}} = 109$ K [122], die von Kuo et. al. in der jüngsten Studie der Gruppe von I. R. Fisher zu BaFe_2As_2 berichtet wurde. Dennoch ist anzumerken, dass es sich dabei um einen nur bedingt reproduzierbaren Wert handelt, da in genannter Studie [122] ebenfalls erwähnt wurde, dass zwei weitere Messungen mit kleineren lateralen Probenausdehnungen auch Werte von 107 K und 116 K ergaben und dies als eine systematische Unsicherheit aufgrund unterschiedlich starker Haftung der Proben interpretiert wurde. Darüber hinaus wird in Ref. [123], einer früheren Publikation von Kuo und Fisher, sogar $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}} = 125$ K berichtet. Gleichzeitig zeigt auch der Vergleich unserer Schermodulmessungen mit der Literatur, dass aufgrund der Fitunsicherheit sowie einer nur leicht schwächeren Krümmung von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ die bisher berichteten Weiss-Temperaturen um bis zu 15 K tiefer als $T_{\text{nem},0}$ der vorliegenden Messung liegen. Dabei kommt vor allem auch das Problem der Abschätzung des unkritischen Untergrunds $C_{66,0}$ zum Tragen, die als offener Fitparameter zu einer Korrelation der drei Fitparameter führt (vgl. Abschn. 4.3.2 und 4.3.3). Wie diskutiert, scheint eine Erhöhung der Gewichtung des Hochtemperaturverhaltens durch entsprechende Wahl des Fitbereichs in einem niedrigeren $T_{\text{nem},0}$ zu resultieren. Eine solche Korrelation lässt sich auch für die CW-Fits der Elastowiderstandsmessungen hinsichtlich des zu fittenden Untergrunds $\chi_{\text{bg}}^{\text{ER}}$ feststellen. Hier scheint der Einbezug höherer Temperaturen jedoch zu einer Erhöhung in $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ verbunden mit einem weniger negativen $\chi_{\text{bg}}^{\text{ER}}$ sowie einer kleineren „Curie-Konstante“ $p\lambda/a$ zu führen. Der Zusammenhang wird durch Umformung von Gl. 4.18 unter der vereinfachenden Benennung $\tilde{Y}_0 = \frac{y_0}{Y_{[110]}(RT)} \left(1 - \frac{s/y_0}{\exp(t/T)-1}\right)$ ersichtlich

$$\frac{Y_{[110]}}{Y_{[110]}(RT)} = -\frac{\tilde{Y}_0(T_{\text{S}}^{\text{MF}} - T_{\text{nem},0})}{T - T_{\text{nem},0}} + \tilde{Y}_0, \quad (4.25)$$

da so die Fitgleichung für $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ die gleiche Form wie Gl. 4.24 mit umgekehrten Vorzeichen (Beachte $\chi_{\text{bg}}^{\text{ER}} < 0$). Doch auch wenn dies bedeutet, dass es aufgrund der Unsicherheiten Zufall sein kann, dass die beiden Weiss-Temperaturen wie im vorliegenden Fall genau übereinstimmen, zeigt dieser Vergleich, dass die bisher in der Literatur unverstandene Diskrepanz [28] zwischen den beiden Messmethoden aufgrund der genannten Gründe nicht existent ist. So wird durch die Untersuchung an BaFe_2As_2 neben der Bestätigung der aus der einfachen Landau-Theorie gewonnenen Erwartung auch die Funktionsfähigkeit unserer beiden Messmethoden unter Beweis

gestellt. Ferner ermöglicht der Vergleich von Schermodul und Elastowiderstand (s. Abb. 4.25) eine Skalierung der inversen Suszeptibilitäten zueinander, was bei gleicher Weiss-Temperatur gerade dem Verhältnis der „Curie-Konstanten“ der beiden Methoden entspricht. Dies ist theoretisch gerechtfertigt, da die Proportionalitätskonstanten von η und φ nicht bekannt sind. Sie hängen von der elektronischen Struktur, der exakten Definition von φ sowie eventuell der Defektstreuung ab [122]. Eine sehr gute Passung lässt sich für $\lambda/pC_{66,0} = 8,6(5) \times 10^{-3}$ erhalten. Bildet man das Verhältnis mit der „Curie-Konstanten“ aus Ref. [122] ergibt sich ein sehr ähnlicher Wert.

Verwendet man den gleichen Skalierungsfaktor $\lambda/pC_{66,0}$ von BaFe_2As_2 auch für LaFeAsO , so zeigt sich in Abb. 4.25b auch eine ähnliche Passung der Daten an die Schermoduldaten, allerdings aufgrund $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}} \approx T_{\text{S}}^{\text{MF}}$ eher an die renormalisierte Suszeptibilität $\lambda^2\chi_{\text{nem}}/C_{66,0}$ anstelle der rein nematischen Suszeptibilität. Diese Übereinstimmung steht im Einklang mit der Beobachtung, dass die CW-Fits der beiden Messmethoden für LaFeAsO und BaFe_2As_2 jeweils sehr ähnliche Werte sowohl für die Curie-Konstanten als auch die Untergrundparameter besitzen. Da auch die Schermodulmessungen ähnliche Werte von $\lambda^2/aC_{66,0}$ für beide Verbindungen ergeben, lässt sich schließen, dass die Proportionalitätskonstanten p in BaFe_2As_2 und LaFeAsO sehr ähnlich sein müssen. Die Weiss-Temperaturen aus der Temperaturabhängigkeit des Schermoduls betragen $T_{\text{nem},0} = 106(9)$ K und $T_{\text{S}}^{\text{MF}} = 135(3)$ K, wohingegen der Elastowiderstand $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}} = 133(7)$ K zeigt. Wie zuvor bereits erwähnt, stimmen die Werte von $T_{\text{nem},0}$ und $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ entgegen der theoretischen Vorhersage, die mit den gleichen Versuchsaufbauten an BaFe_2As_2 -Messungen bestätigt werden konnten, nicht miteinander überein, sondern weichen signifikant voneinander ab. Selbst unter Einbezug aller bekannten abschätzbaren Fehlerquellen und der Fitunsicherheit hinsichtlich der Wahl des Fitbereichs aus Abschn. 4.3.3 lässt sich keine höhere Weiss-Temperatur als etwa 115 K erhalten. Stattdessen finden wir $T_{\text{S}}^{\text{MF}} \approx T_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$.

Ein wichtiger Aspekt im Fall von BaFe_2As_2 war der nicht-kritische Untergrund, so dass dessen Beitrag zusätzlich mittels eines linearen Fits gemäß

$$\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0} = m \cdot \chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}} + n \quad (4.26)$$

anstelle der einfachen Skalierung des bereits um den Untergrund korrigierten $\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ durchgeführt wurde. Damit wird überprüft, ob die Daten eine Passung entsprechend der Erwartung durch Anpassung eines der beiden Untergründe, in dem hier benutzten Fall $\chi_{\text{bg}}^{\text{ER}}$, zulassen. Auch diese Erweiterung der Skalierung von $\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ erzielt für LaFeAsO lediglich eine gute Approximation für $\lambda^2\chi_{\text{nem}}/C_{66,0}$, nicht jedoch für $\lambda^2\chi_{\text{nem},0}/C_{66,0}$, so dass auch ein fehlerhafter Untergrund die Diskrepanz nicht auflösen kann. Die Skalierung von $(\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}} - \chi_{\text{bg}}^{\text{ER}})^{-1}$ auf $(\lambda^2\chi_{\text{nem}}/C_{66,0})^{-1}$ würde mit dem Faktor $\lambda/pC_{66,0} = 10,0(5) \times 10^{-3}$ einhergehen. Gemäß Gl. 4.23 ist $\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ gerade proportional zur renormalisierten Suszeptibilität χ_{nem} , wenn die Abhängigkeit von φ anstelle nach der Dehnung ϵ nach der Spannung σ gemessen wurde. Doch hierauf gibt es auch nach sorgfältiger Prüfung der Messung sowie im Hinblick auf die Messung an BaFe_2As_2 keine Hinweise. Daher ist anzunehmen, dass es sich bei der

Übereinstimmung von $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ und T_{S}^{MF} für LaFeAsO um eine Koinzidenz handelt.

Um einen physikalischen Hintergrund des an BaFe₂As₂ und LaFeAsO beobachteten Verhaltens zu diskutieren, werden Vergleiche mit anderen Verbindungen aus der Literatur hinzugezogen. Eine denkbare Erklärung wäre es, dass die Erhöhung von $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ gegenüber $T_{\text{nem},0}$ in Zusammenhang mit dem Auftreten der nematischen Phase steht. So weist beispielsweise Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ unter Co-Dotierung eine nematische Phase ähnlich wie LaFeAsO auf. Während Kuo et. al. [122] für geringe Dotierungen noch einen vergleichsweise geringen Wert von $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ weit unterhalb von T_{S}^{MF} finden, so steigt dieser mit zunehmender Dotierung zunächst über T_{S}^{MF} an, bevor er dann abfällt und negative Werte annimmt. Als Erklärung wurde in [122] eine Überschätzung von $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ aufgrund von Abweichungen der Daten vom Curie-Weiss-Verhalten bei tiefen Temperaturen vermutet. Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Daten an BaFe₂As₂ und LaFeAsO weisen jedoch in beiden Messmethoden keine solchen Abweichungen auf, sondern folgen von Temperaturen nahe T_{S} bis zu hohen Temperaturen einem CW-Gesetz. Zudem sind Fitunsicherheiten bereits in den angegebenen Fehlern von $T_{\text{nem},0}$ und $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ miteinbezogen worden.

Darüber hinaus wurde vor allem auch der Aspekt der Unordnung als Ursache für die Widerstandsanisotropie sowie hinsichtlich des Einflusses auf $\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ diskutiert [59, 98, 20, 5, 32, 74, 73], da der elektrische Widerstand allgemein und $\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ im Speziellen als Transportgröße von der elektronischen Struktur und den Streuprozessen abhängig sind [122, 90, 201]. Als Argumente gegen einen Einfluss der Unordnung stellen Kuo und Fisher [123] in Messungen des Elastowiderstands an Proben mit unterschiedlichem RRR-Wert als auch bei unterschiedlicher Dotierung mit Co oder Ni keine Unterschiede in $\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ oder der daraus ermittelten Weiss-Temperatur $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ fest. Darüber hinaus werden in optimal dotierten BaFe₂As₂-Verbindungen, bei denen die optimale Dotierung auf verschiedene Arten chemisch realisiert wurde, keine Unterschiede hinsichtlich der Größe von $\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ beobachtet [122], obwohl unterschiedliche Dotiersubstanzen einen Effekt unterschiedlicher Unordnung erwarten ließen. Auch wenn in den hier gezeigten Elastowiderstandsmessungen in dieser Hinsicht ebenfalls keine signifikanten Unterschiede in der „Curie-Konstanten“ $p\lambda/a$ von LaFeAsO und BaFe₂As₂ entdeckt werden können, zeigt jedoch deren bis zu 5-fache Erhöhung in 4,5 % und 7,5 % dotiertem LaFe_{1-x}Co_xAsO [87] einen starken Effekt im Vergleich zu optimal dotiertem Ba(Fe,Co)₂As₂ an. In diesem Zusammenhang wird in [74] nicht nur ein Einfluss der Unordnung diskutiert, sondern sie stellt in der theoretischen Erklärung der Autoren sogar eine notwendige Voraussetzung zur Ausbildung der Widerstandsanisotropie dar. In diesem Szenario werden bei einer ausreichenden Menge an Unordnung in der Probe anisotrope Spinfluktuationen, die durch die C_4 -Symmetriebrechung induziert werden, lokal an Defekte gepinnt, wodurch sie Defektzustände hervorrufen. Dadurch weisen die Defekte anisotrope Streupotentiale auf, welche sich dann als ein anisotroper elektrischer Widerstand manifestieren. Auf diesem Modell aufbauend kann zudem gezeigt werden, dass sich eine Curie-Weiss-ähnliche Divergenz in $d\varphi/d\delta$ (mit dem orbitalen Ordnungsparameter δ , der eine Orthorhombizität anhand der Dispersion der Bänder beschreibt) hin zur rein ma-

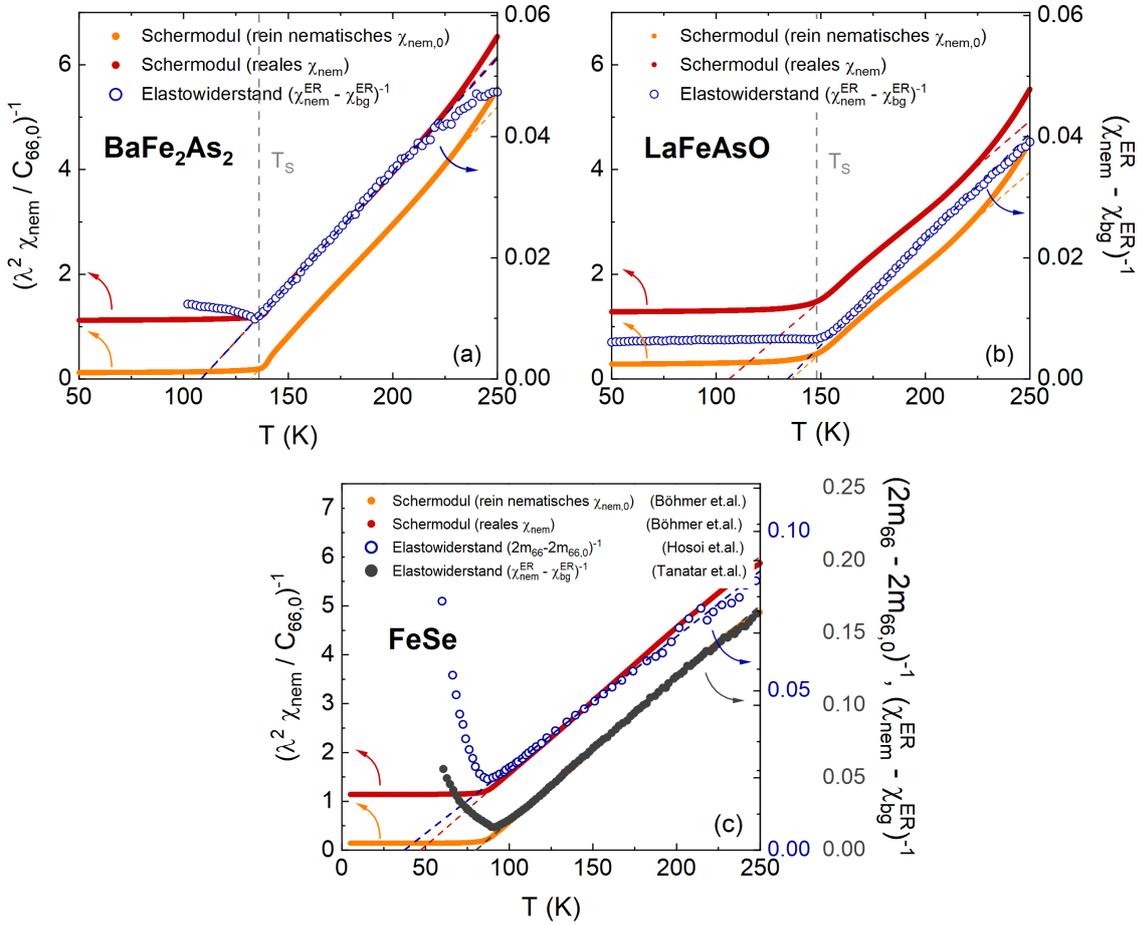


Abbildung 4.25: Gegenüberstellung der inversen hypothetisch rein nematischen Suszeptibilitäten $(\lambda^2 \chi_{\text{nem},0} / C_{66,0})^{-1}$ und $(\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}} - \chi_{\text{bg}}^{\text{ER}})^{-1}$ aus Schermodulmessungen (linke Ordinate) bzw. Elastowiderstandsmessungen (rechte Ordinate) von (a) BaFe_2As_2 , (b) LaFeAsO und (c) FeSe in Abhängigkeit der Temperatur. In (a) sind die Achsen mit $\lambda/pC_{66,0} = 8,6(5) \times 10^{-3}$ so zueinander skaliert, dass eine sehr gute Passung der beiden Suszeptibilitäten erhalten wird. Diese Skalierung ist für (b) übernommen. In (c) sind Literaturdaten [22, 90, 201] gegenüber gestellt und die rechten Ordinaten entsprechend skaliert. Zusätzlich ist zum Vergleich auch das Inverse der tatsächlichen, renormalisierten Suszeptibilität $(\lambda^2 \chi_{\text{nem}} / C_{66,0})^{-1} = (\lambda^2 \chi_{\text{nem},0} / C_{66,0})^{-1} - 1$, gewonnen aus den Schermodulmessungen, dargestellt.

agnetischen Phasenübergangstemperatur $T_{N,0}$ reproduzieren lässt [72]. Experimentell gestützt werden sie von Messungen des Widerstands an unterschiedlich stark getemperten Proben [98], welche im Vergleich zu unbehandelten Proben eine Verringerung der Widerstandsanisotropie zeigen. Zudem betonen die Autoren in Ref. [74], dass sich die erwähnten Untersuchungen von Kuo et. al. [123] hinsichtlich unterschiedlicher RRR-Werte auf Unordnung außerhalb der Fe-As/Se-Schichten beziehen und sich unterschiedliche Dotierungssubstanzen im Rahmen des auf anisotropen Spinfluktuationen aufbauenden Szenarios lediglich im durchschnittlichen Widerstandswert, nicht jedoch in dessen Anisotropie widerspiegeln sollten. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit würden somit im Rahmen des Szenarios von Unordnungseffekten vermuten lassen, dass deren Effekt in LaFeAsO größer ist als in BaFe₂As₂. Dies ist durchaus konsistent mit der theoretischen Erwartung für Systeme wie LaFeAsO und Ba(Fe,Co)₂As₂, die separate nematische und magnetische Phasenübergänge aufweisen, im Vergleich zu Systemen wie BaFe₂As₂ mit simultanen oder sehr nahen Phasenübergängen. Dabei deuten auch Untersuchungen an optimal dotierten LaFeAs(O,F)-Polykristallen auf eine ausgesprochen hohe Sensitivität hinsichtlich magnetischer Defekte hin [77, 78, 157, 156]. So führte bereits eine 0,5 %-ige Mn/Fe-Substitution zur Bildung einer magnetischen, orthorhombischen Phase, wie sie in undotiertem LaFeAsO auftritt. Als Ursache werden in [156] verstärkte elektronische Korrelationen vermutet, die zu einer RKKY-Kopplung zwischen den magnetischen Mn-Defekte und dadurch zu einer Lokalisierung der Elektronen führen.

Schließlich zeigt der Vergleich von Schermodul- und Elastowiderstandsmessungen auch in FeSe Inkonsistenzen innerhalb des gleichen Materials. Dementsprechend sind die Messungen von Hosoi et. al. [90] und Tanatar et. al. [201] repräsentativ ausgewählt, um sie mit der 3PB-Messung von Böhmer et. al. [22] zu vergleichen. Denn auch wenn in der Literatur auch Messungen von Watson et. al. [223] publiziert sind, so weisen diese im Vergleich zu erstgenannten eine erheblich größere Streuung der Messdaten sowie ein schlechteres Curie-Weiss-Verhalten auf. Dies ist in Abb. 4.25c an der sehr guten Linearität der aus dem Elastowiderstand bestimmten inversen nematischen Suszeptibilitäten $(\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}} - \chi_{\text{bg}}^{\text{ER}})^{-1}$ zu erkennen. Der Vergleich zeigt, dass die Messdaten von Hosoi et. al. und insbesondere die Weiss-Temperatur unter Berücksichtigung eines ausreichenden Fehlers gut mit den denen von Böhmer übereinstimmen. Anders bei Tanatar et. al., welche eine Weiss-Temperatur von $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}} = 83 \text{ K}$ nahe T_{S}^{MF} von Böhmer erkennen lassen. Dementsprechend lässt sich $(\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}} - \chi_{\text{bg}}^{\text{ER}})^{-1}$ der Messung von Hosoi recht gut mit $(\chi_{\text{nem},0})^{-1}$ von Böhmer skalieren, wohingegen Tanatars Daten nur eine Skalierung zu $(\chi_{\text{nem}})^{-1}$ ermöglichen. Während der Skalierungsfaktor für Hosoi mit $\lambda/pC_{66,0} = 15 \times 10^{-3}$ ähnlich groß ist wie die entsprechenden Werte für BaFe₂As₂ und LaFeAsO aus der vorliegenden Arbeit sowie für BaFe₂As₂ aus [122], ist der von Tanatar gemessene Wert in etwa doppelt so groß. Diese Diskrepanz aus $T_{\text{nem},0}$, T_{S}^{MF} und $T_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ stellt zusätzlich zu den in dieser Arbeit gezeigten Messungen einen weiteren Test für eine Theorie dar. Die Varianz der Weiss-Temperaturen in FeSe deutet darauf hin, dass die beobachteten Diskrepanzen nicht mit der Ausbildung einer nematische Phase verknüpft sind. Sie ließe sich hingegen im Rahmen des

Unordnungsszenarios erklären, wenn die in [90] gemessenen Einkristalle in dieser Hinsicht eine wesentlich bessere Qualität und damit geringere Unordnung haben als die von Tanataret. al. [201].

In diesem Zusammenhang sei auch der mögliche Einfluss der Stöchiometrie erwähnt, da durch Abweichungen in dieser auch ohne eine Dotierung sowohl ein erhöhtes Maß an Unordnung als auch zusätzliche Ladungsträger im System vorliegen können, die wiederum den elektrischen Widerstand beeinflussen. In [165] wird gezeigt, dass FeSe eine hohe Sensitivität der langreichweitigen Ordnungen bezüglich dessen Stöchiometrie aufweist. Dies verdeutlicht, dass in FeSe mit unterschiedlichen Stöchiometrien größere Unterschiede in den elektronischen Eigenschaften im Gegensatz zu beispielsweise BaFe_2As_2 mit einer vergleichsweise festen Stöchiometrie zu erwarten sind. Unsicherheiten in der Stöchiometrie zeigen sich ebenfalls in '1111'-Systeme bezüglich des Sauerstoffgehalts. Insbesondere wird auch für den in der vorliegenden Arbeit untersuchten LaFeAsO -Einkristall aufgrund von niedrigeren Phasenübergangstemperaturen als in den Polykristallen ein Sauerstoffdefizit vermutet [102]. Dies deutet somit daraufhin, dass die beobachteten Diskrepanzen zwischen Schermodul und Elastowiderstandsmessungen in LaFeAsO und FeSe auch mit Abweichungen in der Stöchiometrie in Zusammenhang stehen könnten.

Letztlich kann anhand der vorliegenden Messungen nicht geklärt werden, woher in LaFeAsO die signifikant höhere Weiss-Temperatur aus $\chi_{\text{nem},0}^{\text{ER}}$ herrührt. Es spricht dennoch vieles dafür, dass es sich bei dieser im Gegensatz zu BaFe_2As_2 nicht um eine rein nematische Divergenztemperatur handelt. Vor allem die besonders starke Erhöhung der „Curie-Konstanten“ im Zuge der Co-Dotierung kann als deutlichen Hinweis gesehen werden, dass die Proportionalitätskonstante zwischen nematischem Ordnungsparameter und Widerstandsanisotropie dotierungsabhängig ist, da die Schermodulmessungen innerhalb der Fehler mit einer solchen Erhöhung nicht vereinbar sind.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegenden Untersuchungen an eisenbasierten Supraleitern sind dadurch motiviert, dass die in unterdotierten Verbindungen dieser Klasse gefundene nematische Phase vermutlich eng mit der bei höher dotierten Verbindungen auftretenden unkonventionellen Supraleitung in Verbindung steht. Die Ursache der Nematizität ist auf mikroskopischer Ebene jedoch noch nicht geklärt. Aufgrund der Synthesemöglichkeiten großer Einkristalle waren frühere experimentelle Studien weitestgehend auf '122'-Verbindungen sowie FeSe beschränkt. Seit kurzem stehen jedoch auch große Einkristalle für $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ und $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ zur Verfügung. Durch die Untersuchung der Nematizität in diesen Verbindungen lassen sich bisherige Erkenntnisse überprüfen und es lassen sich neue Hinweise auf den Ursprung der Nematizität sowie deren Kopplung an andere Freiheitsgrade, einschließlich insbesondere der Supraleitung, ergoffen. Die

in diesem Kapitel vorgestellte Arbeit leistet dazu einen Beitrag hinsichtlich umfangreicher dilatometrischer Messungen an $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ - und $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ -Einkristallen. Dementsprechend waren Hauptziele der hier vorgestellten Messungen, die genauen Phasendiagramme hinsichtlich der jeweiligen Dotierung zu erstellen, den Ordnungsparameter des strukturell-nematischen Phasenübergangs in Form der Orthorhombizität zu bestimmen sowie die strukturelle Suszeptibilität in Form des Schermoduls C_{66} auf Hinweise nach einer nemato-elastischen Kopplung sowie die Präsenz nematischer Fluktuationen in der ungeordneten Phase zu untersuchen. Darüber hinaus wurden die gemessenen Größen mit den bisherigen Erkenntnissen anderer Verbindungen, insbesondere $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ und FeSe , verglichen.

So konnte mittels thermischer Ausdehnungsmessungen die orthorhombische Aufspaltung der a und b Achse im Zuge des strukturell-nematischen Phasenübergangs bei T_S nachvollzogen und der entsprechende Ordnungsparameter $\delta = (a - b)/(a + b)$ sowohl in Abhängigkeit der Co-Dotierung in LaFeAsO als auch in $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ bestimmt werden. Während LaFeAsO eine etwa halb so große Orthorhombizität wie BaFe_2As_2 und damit etwa gleich großer Wert wie in FeSe aufweist, wird diese durch die Dotierung mit Co rasch stark unterdrückt. Dementsprechend sinkt auch die Phasengrenze T_S kontinuierlich ab. Desweiteren konnte anhand einer ausgeprägten Anomalie im thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_b auch der AFM-SDW-Phasenübergang bei $T_N < T_S$ sowie damit eine signifikante magneto-elastische Kopplung identifiziert werden. Deren uniaxiale Druckabhängigkeit $\partial T_N / \partial p_b > 0$ deutet daraufhin, dass das Einsetzen langreichweitiger magnetischer Ordnung die Orthorhombizität begünstigt und umgekehrt. Jedoch manifestiert sich dies im Gegensatz zu unterdotiertem $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ lediglich als kleine Änderung in δ entsprechend der wesentlich kleineren Anomaliehöhe in α_b im Vergleich zur Anomalie bei T_S . Die Phasengrenze T_N folgt T_S , was auch in $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ auf eine enge Verknüpfung der beiden Ordnungsphänomene impliziert.

Die gemessenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ zeigen, dass die große, breite Anomalie am strukturell-nematischen Phasenübergang aus zwei separaten Anomalien bei 59 K und 80 K besteht, die nur bedingt bisher berichteten Ergebnissen aus der Literatur entsprechen. Weitere Untersuchungen müssen hier Aufschluss liefern, inwieweit diese auch in anderen Verbindungen der Dotierungsreihe sowie mit anderen Messmethoden zu identifizieren sind. Anhand der Beobachtung ausgeprägter Anomalien am supraleitenden Phasenübergang T_c lassen sich frühere Messungen an $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ [216] bestätigen, wonach das Einsetzen von Supraleitung die Nematizität verstärkt. Zudem ähnelt die sprunghafte, anomale Erweichung von $Y_{[110]}$ samt wenige Kelvin darüber einsetzender Erhärtung qualitativ sehr dem zuvor in reinem FeSe gefundenen Verhalten [22], welches jedoch deutlich kleinere Veränderungen aufweist.

Um die elastische Suszeptibilität des ferroelastischen Phasenübergangs zu messen, wurde, wie im vorigen Kapitel beschrieben, die Methodik eines 3-Punkt-Biegeversuchs mit dem bestehenden Kapazitätsdilatometer implementiert und kalibriert. Zusam-

menfassend bestätigen die so gewonnenen Messungen des Youngschen Moduls $Y_{[110]}$, dass C_{66} die zugehörige weiche Mode des ferroelastischen Phasenübergangs in $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ und $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ darstellt. Eine Erweichung konnte zweifelsfrei für alle vier untersuchten Co-Dotierungen festgestellt werden, so dass nematische Fluktuationen demnach über das gesamte Phasendiagramm von $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ verteilt präsent sind. Für den Bereich der supraleitenden Phase können aufgrund fehlender Einkristalle allerdings keine Aussagen getroffen werden. Die stark gekrümmte Form des Abfalls deutet auf eine elektronische Ursache der nematischen Ordnung hin. Das normierte Youngsche Modul $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ in LaFeAsO zeigt große Ähnlichkeiten zu BaFe_2As_2 , obwohl in letzterem bei T_S zusätzlich simultan ein magnetischer Phasenübergang stattfindet. Mit steigender Dotierung reduziert sich die Erweichung sukzessive und deutlich. Da sich dabei die Krümmung von $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ entsprechend der nemato-elastischen Kopplungsenergie kaum ändert, spricht dies dafür, dass sich die Divergenz der nematischen Suszeptibilität kontinuierlich zu tieferen Temperaturen verschiebt. Dagegen lässt sich in $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ trotz Nähe zur optimalen S-Dotierung immer noch eine starke Erweichung beobachten, welche im Gegensatz zu reinem FeSe aber eine deutlich schwächer ausgeprägte Krümmung und damit eine deutlich stärkere nemato-elastische Kopplung andeutet. Zudem wurde eine bis zu Temperaturen von 140 K reichende Abweichung von einem Curie-Weiss-Verhalten gefunden, bei der zukünftige Messungen zeigen müssen, ob diese durch eine besonders hohe Druckabhängigkeit und dadurch induzierte Orthorhombizität hervorgerufen wurde.

Darüber hinaus wurde auch der Einfluss von Magnetfeldern auf Orthorhombizität, Schermodul und Supraleitung untersucht. Ein magnetisches Feld $B = 15 \text{ T}$ lässt keine signifikanten Auswirkungen auf die nemato-/magneto-elastische Kopplung erkennen, weder angelegt in der ab -Ebene auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α noch entlang der c -Achse auf das Schermodul C_{66} . In $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ wird die kritische Temperatur T_c der supraleitenden Phase durch $B \parallel a, b = 15 \text{ T}$ zu tieferen Temperaturen verschoben. Unterhalb von T_c zeigen sich unter ZFC-Konditionen weitere große Anomalien, die mutmaßlich mit dem Schmelzen des Vortextgitters der Shubnikov-Phase zusammenhängen und auf einen Einfluss der nematischen Phase in diesem Bereich hindeuten.

Damit bestätigt die Entdeckung des Erweichens von C_{66} aufgrund einer divergierenden nematischen Suszeptibilität in den gesamten Phasendiagrammen von $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ und $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ die Existenz nematischer Fluktuationen als charakteristisches Merkmal der eisenbasierten Supraleiter. Diese Erkenntnisse lassen sich in einer quantitativen Analyse im Rahmen einer Landau-Theorie eines pseudo-echten ferroelastischen Phasenübergangs bestätigen. Dadurch konnte die nemato-elastische Kopplungsenergie in reinem LaFeAsO auf $\lambda^2/aC_{66,0} \sim 30 \text{ K}$ und in dotiertem $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ auf $\lambda^2/aC_{66,0} \sim 40 - 50 \text{ K}$ bestimmt werden. Dieser Wert ist innerhalb der Fehler nicht signifikant dotierungsabhängig und stimmt mit den Kopplungsenergien in $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ [21, 234] und FeSe [22] überein. Es bleiben jedoch große Unsicherheiten hinsichtlich der Analyse im Falle einer schwachen Erweichung bei hohen

Temperaturen und hoch dotierten Kristallen aufgrund des Einflusses temperaturabhängiger Kalibrationsuntergründe. Darüber hinaus beeinflusst die zu fittende Proportionalitätskonstante zur Abschätzung des unkritischen Untergrunds die Fitstabilität nachteilig und erschwert verlässliche quantitative Abschätzungen der charakteristischen Weiss-Temperaturen für dotiertes $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$. Daher wurde eine ausgiebige Fehleranalyse vorgenommen, um einerseits die Signifikanz der Ergebnisse abschätzen zu können sowie die relevantesten Fehlerquellen auszumachen. Dadurch konnten zudem auch in der Literatur berichtete, bisher ungeklärte Diskrepanzen hinsichtlich der Schermodulmessungen in BaFe_2As_2 [21, 28] aufgelöst und auf experimentelle Verbesserungen sowie Unsicherheiten hinsichtlich der Fitanpassung zurückgeführt werden. Dies betrifft die theoretischen Erwartungen, dass die Extrapolation des Youngschen Moduls in Molekularfeldnäherung auf null in der realen strukturellen Phasenübergangstemperatur T_S endet sowie dass die aus Schermodul- und Elastowiderstandsmessungen gewonnenen Weiss-Temperaturen der rein nematischen Suszeptibilität übereinstimmen sollten. Im Gegensatz dazu stehen jedoch signifikante Abweichungen in diesen beiden Größen für LaFeAsO . Im Zuge der Co-Dotierung steigen die genannten Diskrepanzen sogar noch stark an. Die Gründe hierfür sind unklar, da sie sich nur teilweise auf eine Fitunsicherheit und einen Einfluss der während der Messung angewandten Spannung zurückführen lassen.

Die Fehlerbetrachtung und der Vergleich sowohl mit vorigen Messungen als auch dem Elastowiderstand zeigen insbesondere für die dotierten $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ -Kristalle die Grenzen der Aussagekraft der bis jetzt etablierten quantitativen Analyse. Für zukünftige thermische Ausdehnungs- und 3PB-Messungen sollten die Einkristalle daher im Idealfall über die gesamte Dotierungsreihe hinweg eine möglichst gleiche Größe und gleichmäßige quadratische Form besitzen, damit in den Messungen sichergestellt werden kann, dass diese die gleiche, möglichst geringe Spannung erfahren. Diese stellt zwar eine unvermeidbare Voraussetzung sowohl für das Entzwilligen als auch das Biegen dar, jedoch können so aufgrund der großen uniaxialen Druckabhängigkeiten in den eisenbasierten Supraleitern die sich daraus ergebenden Unsicherheiten hinsichtlich der Beeinflussung der gemessenen Eigenschaften durch ein angewandtes konjugierten Feldes auf ein Minimum reduziert und innerhalb der Dotierungsreihe systematische Messbedingungen kreiert werden. Zusätzlich sollte anhand von dickeren Kristallen versucht werden, eine verlässlichere thermische Ausdehnung entlang der c -Achse zu gewinnen, um so die vor allem bei geringer Erweichung großen Unsicherheiten hinsichtlich dieses Kalibrationsuntergrunds reduzieren zu können. Des Weiteren würde die Messung eines stark überdotierten Einkristalls die Bestimmung eines verlässlicheren unkritischen Untergrunds nicht nur für die Schermodulmessungen, sondern auch für andere Messmethoden ermöglichen, so dass die verschiedenen Methoden präziser miteinander verglichen werden könnten.

Kapitel 5

Magnetoelastische Kopplung in magnetoelektrischen Übergangsmetalloxiden

Der magnetoelektrische Effekt (ME) bezeichnet die Kopplung von magnetischen und elektrischen Freiheitsgraden eines Systems, so dass ein angewandtes elektrisches Feld E eine Magnetisierung M und umgekehrt ein magnetisches Feld H eine elektrische Polarisation P induzieren kann. In linearer Form lässt sich dieser durch einen je nach magnetischer Symmetrie erlaubten Energieterm $-\alpha_{ij}^{\text{ME}} E_i H_j$ mit dem unsymmetrischen magnetoelektrischen Tensor $[\alpha_{ij}^{\text{ME}}]$ ¹ beschreiben, wodurch sich eine induzierte Polarisation zu $P_i = -(\partial\Phi/\partial E_i)_{E=0} = \alpha_{ij}^{\text{ME}} H_j$ und eine induzierte Magnetisierung zu $M_i = -(\partial\Phi/\partial H_j)_{H=0} = \alpha_{ij}^{\text{ME}} E_i$ ergibt [127]. Dieser Effekt kann nur in Kristallen auftauchen, die die Inversionssymmetrie brechen, also nicht zentrosymmetrisch sind [127]. Darüber hinaus können solche Polarisationen und Magnetisierungen auch durch innere Felder hervorgerufen werden, welche aufgrund einer spontanen ferroelektrischen oder ferromagnetischen Ordnung im System vorhanden sind [107]. Geht dies soweit, dass sogar beide spontanen Ordnungen in einem Material vorhanden sind, spricht man von einem Multiferroikum.

Jedoch kann eine mögliche Kopplung zwischen einem statischen P und M aufgrund der Erhaltung der Symmetrien (vgl. Abschn. 2.3.2) nur nichtlinear sein [39]. Eine mögliche Landau-Entwicklung in M und P könnte demnach lauten:

$$\Phi = \frac{1}{2\chi_{el}^0} P^2 + \frac{1}{2\chi_m^0} M^2 - PE - MH - \alpha^{\text{ME}} EH + \lambda PM^2 + \mu P^2 M^2, \quad (5.1)$$

wobei die ersten beiden Terme ferroelektrische bzw. magnetische Ordnung mit den reinen (ohne Kopplungsterm auftretenden) Suszeptibilitäten bis zu einem quadratischen Term im Ordnungsparameter und die zwei nachfolgenden Terme die jeweils konjugierten Felder zu den Ordnungsparametern beschreiben². Während der nächs-

¹Man beachte hierbei die Doppeldeutigkeit des Buchstabens α und verwechsele α^{ME} nicht mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α .

²Man beachte, dass im Falle eines antiferromagnetischen Ordnungsparameters, wie z.B. $L =$

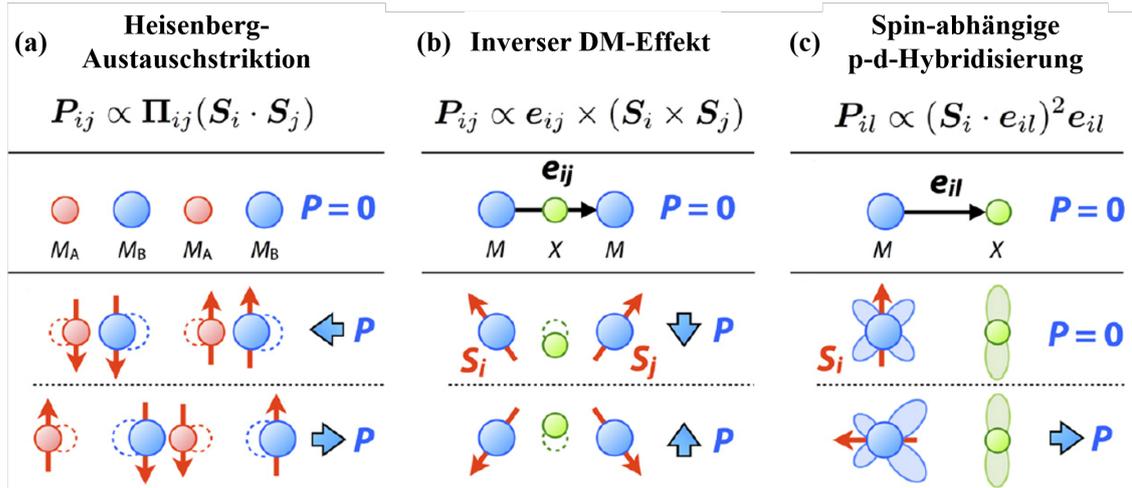


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung spin-basierter Modelle zur möglichen Erklärung des ME-Effekts. Übergangsmetallionen M sind in blau und rot, Ligandenionen X in grün eingezeichnet. (a) Austauschstriktion zur Minimierung der Heisenberg-Austauschwechselwirkung Π_{ij} durch eine relative Verschiebung zweier M zueinander. (Nicht eingezeichnet ist die Möglichkeit einer Spin-Singlet-Dimerbildung entsprechend eines Spin-Peierls-Mechanismus.) (b) Inverser DM-Effekt, bei dem eine Verschiebung von X vertikal zur Verbindungsachse \mathbf{e}_{ij} der M eine *Dzyaloshinskii-Moriya*-Wechselwirkung maximiert. (c) Spin-abhängige p-d-Hybridisierung: Abhängig von der Spin-Ausrichtung des Übergangsmetallions erfolgt eine Hybridisierung des M -d- und X -p-Orbitals. Adaptiert nach [209].

te Term den linearen ME-Effekt einbringt, stehen die beiden letzten Terme für mögliche Kopplungsterme zwischen P und M , wobei auch höhere Terme mit Kombinationen von P , M , E und H vorkommen könnten. Die Polarisation P wird durch eine inversionsbrechende elastische Verzerrung $\epsilon_{el} \propto P$ hervorgerufen. Daher führt eine Minimierung des Kopplungsterms $\mu P^2 M^2$ normalerweise nur zu einem kleinen Energiegewinn im Vergleich zu einer polaren elastischen Gitterverformung $C\epsilon_{el}^2 \propto P^2$. Zudem handelt es sich dabei um einen Term vierter Ordnung, so dass dies lediglich kleine Änderungen in der dielektrischen Funktion unterhalb dem Einsetzen einer Spinordnung hervorruft. Wenn jedoch M räumlich variiert, ist auch ein Kopplungsterm wie z.B. $\vec{P}\vec{M}\vec{\nabla}\vec{M}$ möglich, welcher aufgrund der Linearität in P bei entsprechender magnetischer Ordnung direkt zu einer elektrischen Polarisation $P \neq 0$ führt [39]. Solche Ordnungen, wie beispielsweise mit einer spiralförmigen oder zyklischen Modulation der Spinausrichtung, entstehen aufgrund von frustrierten Wechselwirkungen und brechen neben der Zeitumkehr- auch die für die Polarisation notwendige Inversionssymmetrie [39].

Die wichtigsten in der Literatur beschriebenen mikroskopischen Kopplungsmechanismen, in denen Ferroelektrizität auf einem magnetischen Ursprung beruht [209, 109],

$M_1 - M_2$, ein Term HL aufgrund der Symmetrieerhaltung verboten ist und daher Terme quadratischer Ordnung einfließen [127].

sind in Abb. 5.1 illustriert. Zwei der Fälle beruhen auf einer „Austauschstriktion“ (*exchange striction*), was bedeutet, dass die magnetische Ordnung eine Rückkopplung auf das Gitter bewirkt, bei der die Energie der Spinaustauschwechselwirkung unter einer Gitterdeformation minimiert werden kann [39]. Zum einen handelt es sich dabei um einen inversen Effekt der antisymmetrischen *Dzyaloshinskii-Moriya*-Wechselwirkung (DM) $\vec{D}_{ij} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_j)$ (Abb. 5.1b), die unter Einbezug der Spin-Bahn-Kopplung aus der normalen Spinaustauschwechselwirkung hervorgeht [155]. Hier betrifft die Gitterdeformation die Position des Ions (oder allgemeiner des Liganden), das die Übergangsmetallionen über die Austauschwechselwirkung miteinander verbindet, wobei gilt: Je weiter weg sich dieses von der Verbindungsachse der Metallionen befindet, desto stärker ist die DM-Wechselwirkung und desto stärker kann dadurch die Energie minimiert werden. In einer spiralförmigen Ordnung wirkt die DM-Wechselwirkung für alle Spins in die gleiche Richtung, führt damit zu einer Gitterverformung und aufgrund unterschiedlicher Ladungen der Übergangsmetallionen und des Liganden zu einer Polarisierung [39]. Zum anderen betrifft es eine Austauschstriktion aufgrund von direkteren Heisenberg-Spinwechselwirkungen $J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ (Abb. 5.1a) anstelle der schwächeren DM. Hierbei wird eine polare Deformationen des Gitters dadurch induziert, dass benachbarte Ionen mit Spins, die die Heisenberg-Energie minimieren, näher aneinander rücken und dadurch ihren Orbitalüberlapp J erhöhen, wohingegen frustrierte Wechselwirkungen durch einen größeren Ionenabstand geschwächt werden [209]. In diesem Fall führen auch kollineare Spinordnungen wie beispielsweise in einer stark frustrierten Ising-Spinkette zu einer Polarisierung. Damit zusammenhängend besteht auch die Möglichkeit eines Spin-Peierls-Mechanismus, bei dem durch eine Gitterdeformation die Bildung von Spin-Singlet-Dimern ermöglicht wird [209]. Als dritte mögliche Ursache wird eine spin-abhängige p-d-Hybridisierung (Abb. 5.1c) genannt, bei der je nach Spinausrichtung eine Hybridisierung des p-Orbitals des Ligandenions und des d-Orbitals des Übergangsmetallions induziert wird, welche dann eine Polarisierung mit sich bringt [209]. Darüber hinaus gibt es auch noch weitere mögliche Mechanismen, die beispielsweise auf weitergehenden strukturellen Verzerrungen und dem Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung [178, 16], einer magnetischen Anisotropie [58] oder auch langreichweitiger Ladungsordnung [57, 33] basieren.

Während der magnetoelektrische Effekt erstmals bereits 1960 in Cr_2O_3 gefunden wurde [7, 68] und daraufhin viele weitere Materialien folgten [17, 65, 208], so sind gegenwärtig vor allem Multiferroika von besonderem Interesse. Zum einen betrifft dies eine grundlagenbasierte Erforschung der Verknüpfung verschiedener Ordnungsphänomene und deren mikroskopischen Kopplungsmechanismen [65, 39, 173, 195]. Zum anderen ergeben sich auch eine Vielzahl technischer Anwendungen, wie beispielsweise in der Datenspeicherung, Sensorik, Spintronik oder Nanoelektronik [195, 169, 193], insbesondere hinsichtlich Energieeinsparungen aufgrund einer wesentlich höheren Effizienz [209]. Doch bisher ist noch kein einzelnes Material gefunden worden, das einen starken intrinsischen magnetoelektrischen Effekt auch bei Raumtemperatur aufweist, sondern die Suche nach derartigen Materialien und entsprechenden mikroskopischen Kopplungsmechanismen ist Gegenstand der aktuellen Forschung [196].

Da, wie ausgeführt, insbesondere die strukturellen Freiheitsgrade eine bedeutende Rolle zur Ausbildung einer Polarisation spielen und für die meisten vorgeschlagenen Mechanismen Deformationen des Gitters und damit eine magnetoelastische Kopplung relevant sind, eignen sich neben Messungen der Magnetisierung und der Polarisation besonders auch Messungen der strukturellen und elastischen Eigenschaften, um Mechanismen einer ME-Kopplung zu erforschen.

In diesem Kapitel werden zwei Materialien untersucht, in denen ein linearer magnetoelektrischer Effekt bzw. eine magnetodielektrische Kopplung beobachtet wurden: LiFePO_4 und NiTiO_3 . Die Ergebnisse sind teilweise in Ref. [225] bzw. [53] publiziert. Obwohl deren zugehörigen Materialklassen bereits seit einigen Jahrzehnten bekannt sind, erleben deren Untersuchungen heutzutage im Zuge der intensiven Erforschung von Multiferroika und dem damit in Zusammenhang stehenden ME-Effekt ein Revival, obwohl beide Materialien selbst keine Multiferroika sind. So ist in der gesamten Reihe der Lithium-Orthophosphate LiMPO_4 , zu denen LiFePO_4 gehört, schon Ende der 1960er Jahre ein linearer ME-Effekt entdeckt worden [153, 152, 151]. Zudem hat man in LiCoPO_4 sogar ferrotoroidale Ordnung gefunden, welche von fundamentalem Interesse hinsichtlich des gleichzeitigen Bruchs der Inversions- und Zeitumkehrsymmetrie ist [4, 238]. Auch wenn bisherige Versuche zur Erklärung des ME-Effekts auf der Austauschstriktion mittels einer inversen DM-Wechselwirkung unternommen wurden [206], so scheinen insbesondere orbitale Freiheitsgrade eine bedeutende Rolle zu spielen [187]. Auch die Ilmenit-Titanate sind bereits seit den 1930er Jahren bekannt [14] und wurden um die 1960er Jahre anhand von Polykristallen hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften und Struktur untersucht [192, 198, 80, 163]. Während man kürzlich durch Anwendung eines magnetischen Feldes in MnTiO_3 eine Divergenz der dielektrischen Konstante am antiferromagnetischen Phasenübergang induzieren und damit einen magnetoelektrischen Effekt nachweisen konnte, wurden in NiTiO_3 und CoTiO_3 bereits Anomalien im Nullfeld sowie starke Änderungen der Magnetokapazität bei Einsetzen der langreichweitigen Ordnung gefunden [79]. Auch hier ist die Ursache der magneto(di)elektrischen Kopplung bislang ungeklärt.

Demnach eignen sich Messungen der thermischen Ausdehnung und Magnetostriktion an LiFePO_4 - und NiTiO_3 -Einkristallen hervorragend, um in diesen die strukturellen Veränderungen zu beobachten sowie die magnetoelastische Kopplung zu untersuchen, um etwas über die Hintergründe des magnetoelektrischen Effekts und der magnetodielektrischen Kopplung zu lernen. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Messungen in zwei separaten Abschnitten zu LiFePO_4 und NiTiO_3 präsentiert. Dabei werden jeweils zunächst bisherige Messungen sowie die Hintergründe kurz in einer Einleitung zusammengefasst und sowohl die kristalline als auch die magnetische Struktur vorgestellt. Daraufhin erfolgt die Ausführung der dilatometrischen Messungen in den jeweiligen Abschn. 5.1.2 bzw. 5.2.2. Daran schließt sich eine Diskussion des magnetischen Phasendiagramms, einer Grüneisen-Analyse, der Druckabhängigkeit diverser charakteristischer Temperaturen und Magnetfelder sowie der magnetoelastischen Kopplung an (Abschn. 5.1.3 bzw. 5.2.3). Das Kapitel endet mit einer jeweiligen kurzen Zusammenfassung der Erkenntnisse.

5.1 LiFePO₄

Während die Gruppe der Lithium-Orthophosphate LiMPO₄ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) mit Olivine-Struktur vor etwas mehr als 20 Jahren vor allem Aufsehen als geeignetes Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien erregte [170, 47, 202, 172], da deren kanalartige Struktur eine hohe Li-Ionen-Leitfähigkeit ermöglicht [166, 231], und deren Verbindungen in kommerziellen Anwendungen bereits Verwendung finden, so besitzen sie davon abgesehen auch interessante Tieftemperatureigenschaften. Diese wurden bereits seit den 1960er Jahren hinsichtlich der langreichweitigen AFM-Ordnung untersucht [146, 185, 184]. Darüber hinaus wurde für alle 4 Verbindungen der Gruppe ein großer linearer magnetoelektrischer Effekt entdeckt [17]. Dessen direkten Messungen weisen als nicht-verschwindende Koeffizienten des ME-Tensors α_{xz}^{ME} und α_{zx}^{ME} in LiNiPO₄ [153, 17] sowie α_{xy}^{ME} und α_{yx}^{ME} in LiCoPO₄ [153, 17] und LiFePO₄ [151, 17] aus, wohingegen in LiMnPO₄ nur die Diagonalterme $\alpha_{ii}^{\text{ME}} \neq 0$ [152, 17]. Motiviert durch das wiederkehrende Interesse am ME-Effekt haben umfangreiche Studien der Magnetisierung sowie mittels elastischer und inelastischer Neutronenstreuung nicht nur komplexe magnetische Phasendiagramme in LiMnPO₄, LiCoPO₄ und LiNiPO₄ mit u.a. inkommensuraten, spiralförmigen Spin-Ordnungszuständen gezeigt [99, 205, 203, 67], sondern auch wieder eintretende ME-Effekte in Hochfeldphasen entdeckt [110, 204]. Zudem wurde auch über Ferrotoroidizität in LiCoPO₄ berichtet [4, 238].

LiFePO₄ besitzt die höchste Néel-Temperatur mit $T_N = 50 \text{ K}$ unter den 4 genannten Orthophosphaten [184]. Auch hier haben Neutronenstreuexperimente [206] eine leichte kollineare Rotation sowie eine Verkantung weg von der AFM-leichten b -Achse gezeigt. Diese verkanteten Spinmomente erlauben DM-Wechselwirkungen, welche möglicherweise über eine Austauschstriktion für den ME-Effekt verantwortlich sein könnten [206]. Davon abgesehen wurde jedoch auch ein Szenario basierend auf orbitalen magnetischen Momenten unabhängig von einer Spin-Verkantung vorgeschlagen, bei dem die Spin-Bahn-Kopplung zu einer Aufhebung des orbitalen Quenching der Fe-3d-Orbitale und damit einer Induzierung eines endlichen orbitalen Moments führt, so dass polare Gitterverformungen die Aufspaltung der Orbitale und damit das gesamt magnetische Moment beeinflussen [187]. Die wichtige Rolle orbitaler Beiträge zum ME-Mechanismus wird zusätzlich dadurch verdeutlicht, dass sich ein Zusammenhang aus atom-orbitalem Moment L der Übergangsmetallionen gemäß Hundschen Regeln und der Stärke des α^{ME} -Tensors beobachten lässt [206]. Demzufolge weist LiCoPO₄ mit dem höchsten orbitalen Moment den größten, LiMnPO₄ mit dem schwächsten Moment den kleinsten α^{ME} -Eintrag auf, während LiNiPO₄ und LiFePO₄ mittlere Effekte zeigen. Letztlich ist die Ursache des linearen ME-Effekts jedoch noch ungeklärt. Im Gegensatz zu den anderen Verbindungen der Reihe wurde das magnetische Phasendiagramm von LiFePO₄ erst im Rahmen dieser Arbeit sowie der Arbeiten [224, 194] erforscht. Darüber hinaus war es Ziel der vorliegenden dilatometrischen Untersuchungen, die magnetoelastische Kopplung in LiFePO₄ näher zu untersuchen, da diese, wie bereits erwähnt, einen wichtigen Bestandteil der mikroskopischen Mechanismen von magnetoelektrischen Effekten darstellt. Die in diesem

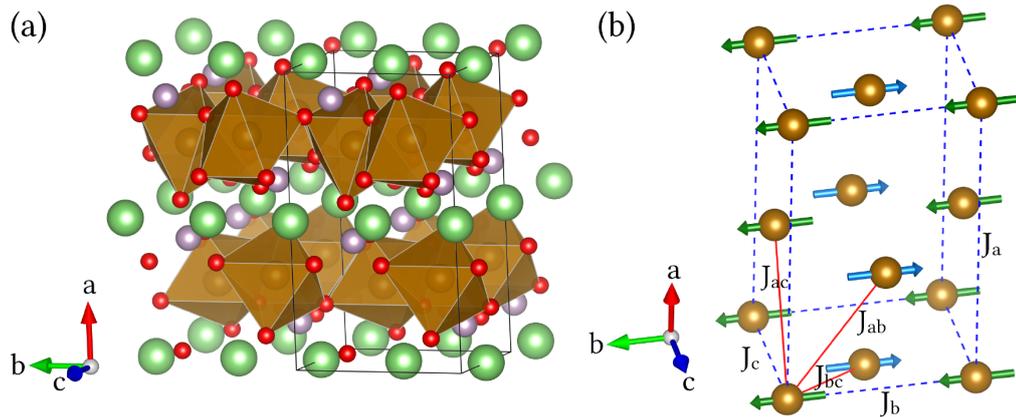


Abbildung 5.2: (a) Kristallstruktur von LiFePO₄ gemäß *Pmna*-Symmetrie nach [161]. Schichten von FeO₆-Oktaeder (braun) sind durch Lithium-Ionen (grün) und Phosphor-Ionen (violett) voneinander getrennt. Linien markieren eine Einheitszelle. (b) Fe-Ionen einer magnetischen Einheitszelle ordnen im Grundzustand in einer antiferromagnetischen Struktur des Typs *C_y* [206]. Eine zusätzlich dazu gefundene kollineare Rotation sowie Verkantung (s. Text) ist im Bild nicht sichtbar. Durchgezogene Linien deuten die relevanten Austauschwechselwirkungen an. Entnommen aus [224].

Abschnitt diskutierten Ergebnisse sind in Ref. [225] veröffentlicht worden.

5.1.1 Kristalline und magnetische Struktur

LiFePO₄ kristallisiert in einer orthorhombischen *Pmna*-Struktur, welche in Abb. 5.2a illustriert ist [161]. Hieran ist die Schichtstruktur der verzerrten FeO₆-Oktaeder mit dazwischenliegenden Lithium- und Phosphor-Ionen zu erkennen, wobei letztere wiederum PO₄-Tetraeder bilden, die sich die Ecken mit den Oktaedern teilen. Die Eisenionen liegen dabei in der Oxidationsstufe Fe²⁺ und einer *high-spin*-Konfiguration der oktaedrischen Kristallfeldaufspaltung mit $S = 2$ vor. Austauschwechselwirkungen zwischen den Fe-Ionen ergeben sich über die Ecken der FeO₆-Oktaeder. In den neuesten Neutronenstreuexperimenten [233] wurde dabei $J_{bc} > 0$ als relevanteste der in Abb. 5.2b eingezeichneten AFM-Wechselwirkungen sowie signifikante magnetische Anisotropien $D_b > 0$ und $D_c > 0$ gefunden. Jedoch sei angemerkt, dass vorige Studien [133, 206] teils dazu widersprüchliche Größenordnungen für die unterschiedlichen Parameter angeben. LiFePO₄ ordnet in einer AFM-Struktur des Typs *C_y* [180, 133, 206], welche sich durch anti-parallele Spins entlang der *b*-Richtung und ferromagnetische *ac*-Ebenen auszeichnet (s. Abb. 5.2b). Während die Austauschwechselwirkungen zwischen den Ebenen ($J \parallel a$) sehr klein erscheinen, können die zusätzlich in der Ebene vorhandenen Wechselwirkungen eine leichte Frustration herbeiführen [206]. Zudem wurden in Messungen der elastischen Neutronenstreuung durch Toft-Petersen et. al. [206] weitere magnetische Reflexe beobachtet, die

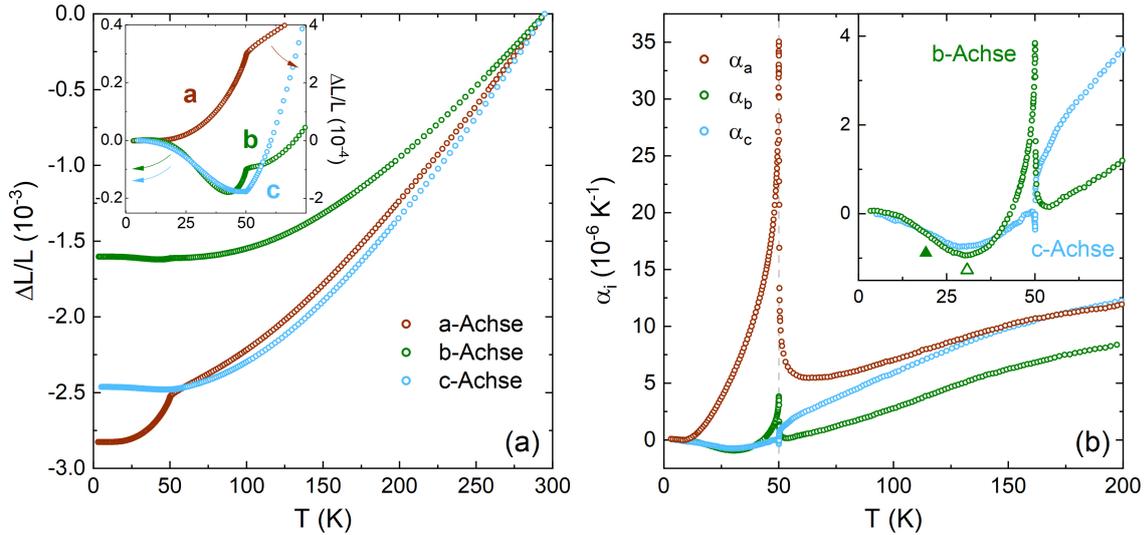


Abbildung 5.3: Thermische Ausdehnung von LiFePO₄. $\Delta L_i/L_i$ (a) und α_i (b) der drei kristallographischen Achsen zeigen anomale Längenänderungen bzw. eine λ -förmige Anomalie bei Einsetzen der langreichweitigen AFM-Ordnung bei $T_N = 50,1(5)$ K. Vergrößerungen in den jeweiligen Einschüben offenbaren darüber hinaus eine positive Erhebung in der b - und c -Achse, deren charakteristischen Temperaturen T_m^* und T^* entsprechend des Minimums bzw. des Wendepunkts von α_b mit einem offenen bzw. geschlossenem Dreieck markiert sind. Man beachte, dass für die Darstellung in (a) im Einschub $\Delta L_i/L_i(2\text{ K}) = 0$, im Hauptgraph hingegen $\Delta L_i/L_i(294\text{ K}) = 0$ gewählt wurde. Adaptiert nach [225].

auf zusätzliche Spinnmomente abseits der b -Achse hindeuten und als eine kollineare Rotation zur a -Achse hin und einer Verkantung entlang der c -Achse interpretiert wurden. Auch wenn der Winkel des totalen Moments weg von der b -Achse auf gerade einmal etwa $1,3^\circ$ abgeschätzt wurde, wäre für die Existenz eines solchen Moments eine niedrigere Symmetrie der Kristallstruktur als $Pnma$ erforderlich [206], worauf es bisher allerdings keine Hinweise gibt.

5.1.2 Thermische Ausdehnung und Magnetostriktion

Die hier vorliegenden Messungen wurden an einem LiFePO₄-Einkristall mit den Maßen $(2,3 \times 2,3 \times 2,1)\text{ mm}^2$ durchgeführt, der von C. Neef mittels des Zonenschmelzverfahrens synthetisiert wurde [161]. Die Kristalle weisen eine hohe Einkristallinität sowie geringe Fremdphasen auf. Nähere Informationen hierzu lassen sich in [161, 162] finden.

In Abb. 5.3 ist zu sehen, wie der Kristall bei Abkühlung entlang aller drei kristallographischen Achsen kontinuierlich schrumpft. Dabei verlaufen die a - und c -Achse nahezu parallel, bis die relativen Längenänderungen $\Delta L_i/L_i$ einen Knick bei etwa 50 K aufweisen. Die entsprechende λ -förmigen Anomalie im thermischen Ausdehnungs-

effizienten α_i weist auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung bei $T_N = 50,1(5)$ K hin, welcher anhand von Magnetisierungsmessungen im Einklang mit der Literatur einem Phasenübergang von einem para- in einen antiferromagnetischen Zustand mit magnetisch leichter b -Achse zugeordnet werden kann. Dabei deckt sich auch der Wert von T_N sehr gut mit dem beobachteten Maximum von $\partial(\chi_m T)/\partial T$ (s. Abb. 5.8a) [225] sowie Literaturdaten der spezifischen Wärme [135] und der Neutronenstreuung [206]. Dies beweist die Präsenz einer ausgeprägten magnetoelastischen Kopplung in LiFePO_4 vor. Zu tieferen Temperaturen weist der Kristall eine starke Verformung auf, bei der er entlang der a -Achse stark schrumpft, entlang der b - und c -Achse hingegen nur sehr kleine Änderungen aufweist. Dementsprechend ist die Anomalie in α_a wesentlich ausgeprägter als in α_b und α_c , genauer gesagt fast 10 mal so groß als entlang der magnetisch leichten Achse. Dies zeugt von einer besonders starken magnetoelastischen Kopplung und wesentlich größeren uniaxialen Druckabhängigkeit $\partial T_N/\partial p_a > 0$. Am schwächsten manifestiert sich der Phasenübergang in der c -Achse mit einer lediglich kleinen, negativen Anomalie in α_c und dementsprechend $\partial T_N/\partial p_c < 0$. Unter Einfluss eines magnetischen Feldes $B \parallel a, c = 15$ T wird, wie in α_a bzw. α_c in Abb. 5.4(b) bzw. (f) zu sehen, T_N kaum merklich verschoben. Während sich bei $B \parallel a$ auch die Form der Anomalie nicht ändert, sinkt deren Höhe in α_c durch $B \parallel c$. Bei Anlegen des Feldes entlang der b -Achse wird die AFM-Phase signifikant unterdrückt, was sich bei $B \parallel b = 15$ T in einer Erniedrigung von etwa $\Delta T_N \approx 3$ K bemerkbar macht. Die Form der Anomalie wird jedoch auch hier kaum beeinflusst. Dies deckt sich gut mit den Beobachtungen der statischen magnetischen Suszeptibilität χ_m und insbesondere $\partial(\chi_m T)/\partial T$ (s. Abb. 5.8a) [225].

Darüber hinaus zeigt sich bei $T < T_N$ eine weitere Besonderheit in der b - und c -Achse. Bei weiterer Abkühlung durchlaufen entgegen der üblichen Erwartung deren relativen Längenänderungen $\Delta L_i/L_i$ bei etwa 43 bzw. 47 K ein Minimum und steigen zu tieferen Temperaturen sukzessive an, wodurch die Verformung bei T_N aufgrund der starken Verkürzung von a gegenüber b und c noch verstärkt wird. Entsprechend werden α_b und α_c kurz unterhalb von T_N negativ, durchlaufen ebenfalls ein Minimum bei $T_m^* \approx 30 - 31$ K und steigen dann in einer breiten Erhebung mit einem Wendepunkt bei $T^* \approx 18 - 19$ K auf null. Zudem erweisen sich diese Merkmale als stark magnetfeldabhängig, wie anhand Abb. 5.4 nachvollzogen werden kann. So führt insbesondere in der b -Achse das Anlegen eines Feldes $B \gtrsim 6$ T entlang der jeweiligen Messrichtung zu einer sukzessiven Unterdrückung dieser vergrößernden Längenänderungen und dementsprechend des Minimums bzw. der Höhe der Tieftemperaturerhebung. Zusätzlich verschieben sich sowohl T_m^* als auch T^* zu tieferen Temperaturen hin, wobei auch hier der Feldeffekt für $B \parallel b$ stärker ausfällt. In der a -Achse lassen sich auch durch die Anwendung eines Feldes keine anomalen, zusätzlich zur T_N -Anomalie vorhandenen Längenänderungen in dem relevanten Temperaturbereich ausmachen. Trotzdem kann nicht völlig ausgeschlossen werden, dass diese auch entlang der a -Achse vorhanden sind, jedoch lediglich durch die wesentlich größere Anomalie bei T_N überdeckt werden.

Ergänzend hierzu wurden Magnetostruktionsmessungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 5.5 dargestellt sind. Diese verdeutlichen die großen absoluten Grö-

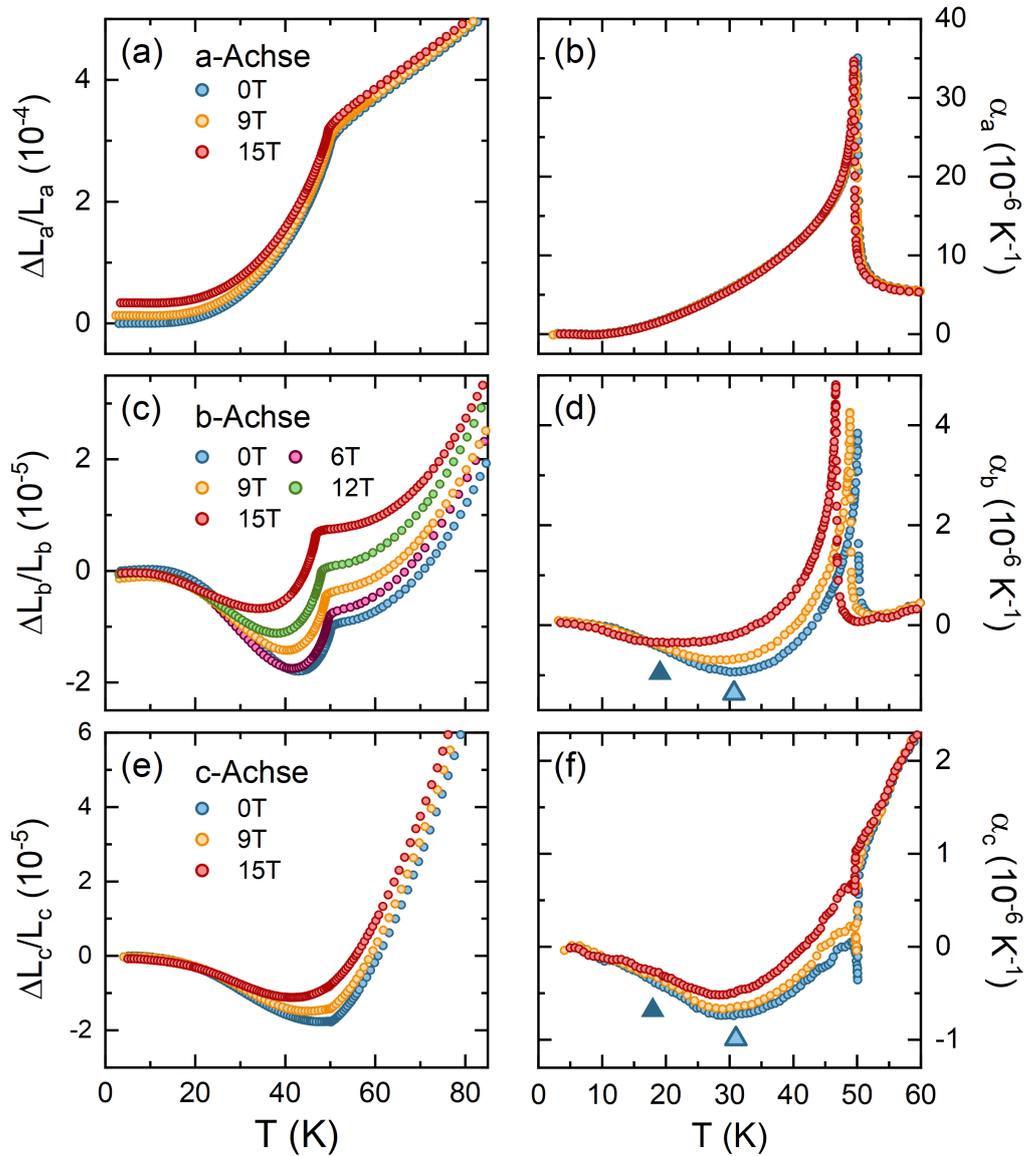


Abbildung 5.4: Thermische Ausdehnung von LiFePO₄ unter Einfluss eines externen magnetischen Feldes $B_i \parallel L_i$. Die linke Seite zeigt die relativen Längenänderungen $\Delta L_i/L_i$ und die rechte den entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_i der a - (oben), b - (Mitte) und c -Achse (unten) vorwiegend für $B = 0, 9$ und 15 T. Die Längenänderungen wurden dabei entsprechend der Magnetostriktion (s. Abb. 5.5) zueinander verschoben. Offene (geschlossene) Dreiecke in (d) und (f) markieren T_m^* (T^*). Adaptiert nach [225].

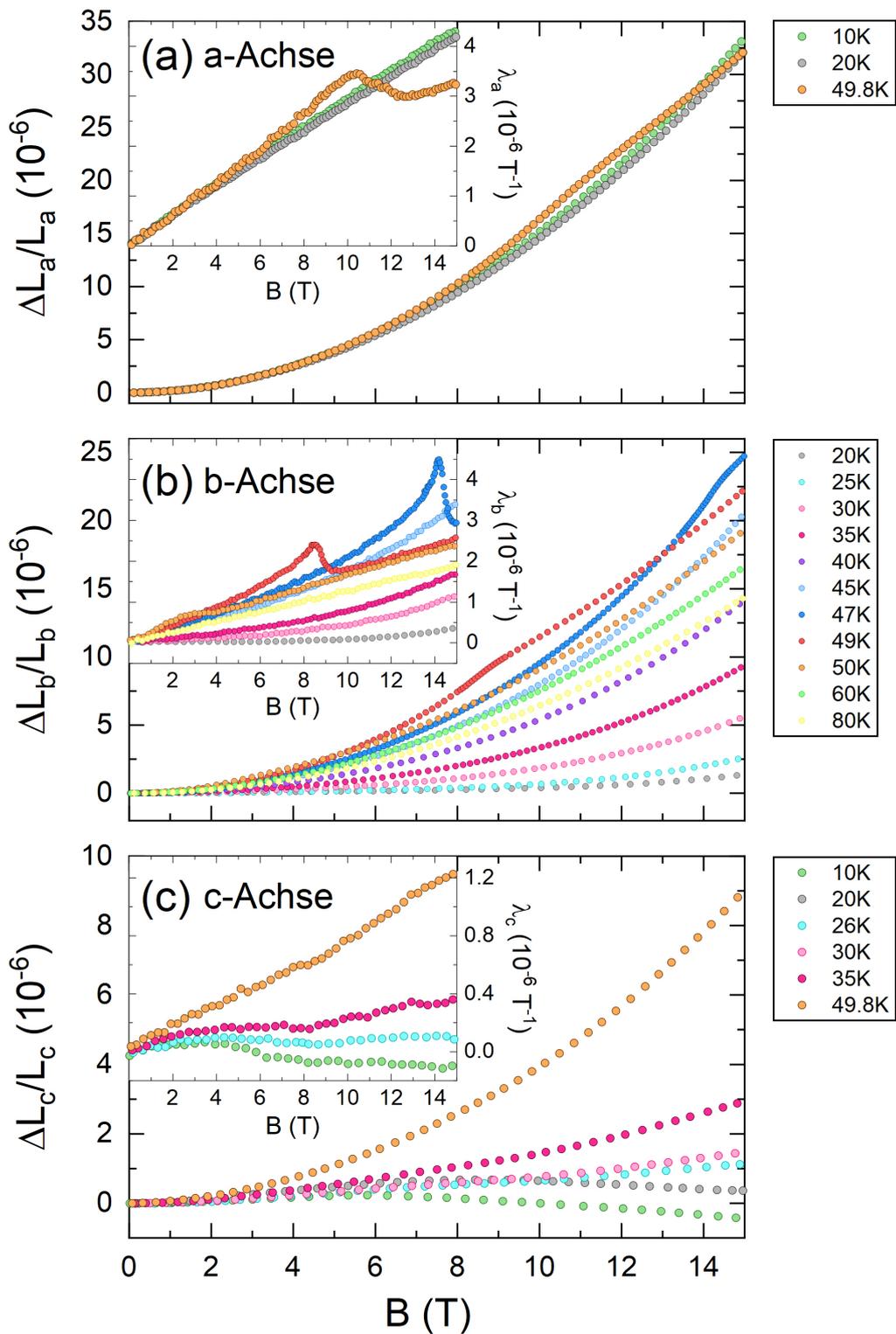


Abbildung 5.5: Magnetostraktion von LiFePO_4 für die jeweiligen Achsen (a) a , (b) b und (c) c , wobei die Messung der Längenänderung in der gleichen Richtung wie die Feldrichtung B erfolgte. Während die jeweiligen Hauptgraphen die feldinduzierten relativen Längenänderungen $\Delta L_i/L_i(B_i)$ bei verschiedenen Temperaturen zeigen, stellt der Einschub eine Auswahl der zugehörigen Magnetostraktionskoeffizienten λ_i dar. Adaptiert nach [225].

ßenunterschiede in den drei verschiedenen Achsen. Denn obwohl die a -Achse in der thermischen Ausdehnung in Abb. 5.4 lediglich geringe Änderungen der Anomalie bis $B_a = 15$ T aufweist, so sind die feldinduzierten Längenänderungen im Vergleich zu den beiden anderen Achsen absolut gesehen am größten, treten jedoch aufgrund der im Vergleich dazu noch wesentlich größeren Anomalie bei T_N nicht deutlich in Erscheinung. So wird bei $B \parallel a$ bis zu tiefen Temperaturen eine ausgeprägte Magnetostriktion ersichtlich, welche nahezu quadratisch mit B ansteigt. In der b -Achse hat ein magnetisches Feld von $B_b = 15$ T hingegen, wie bereits in Abb. 5.4 erkennbar, keinen Einfluss bei tiefen Temperaturen. Steigt diese an, so werden die feldinduzierten Längenänderungen größer, bis sie an der Phasengrenze in ausgeprägten λ -förmigen Anomalien ihre maximalen Werte erreichen und bei noch höheren Temperaturen wieder sinken. Dabei fällt die sich bei T_N ändernde Magnetfeldabhängigkeit auf. Während λ_b für $T < T_N$ und $B < B_N$ noch nicht-linear ansteigt, zeigt sich unmittelbar darüber (s. 49 und 50 K) ein lineares Verhalten, welches für einen Paramagneten mit $M = \chi_m H$ entsprechend Gl. 2.33 zu erwarten ist. Auch bei 80 K ist immer noch eine signifikante Magnetostriktion erkennbar. Aussagekräftige Erkenntnisse bei höheren Temperaturen ließ jedoch die Temperatursteuerung nicht zu. Eine deutlich kleinere Magnetostriktion zeigt sich für $L, B \parallel c$. Während diese bei 10 K für $B \gtrsim 6$ T leicht negativ ist, wächst $\Delta L_c/L_c(15 \text{ T})$ mit steigender Temperatur kontinuierlich bis es an der Phasengrenze maximal wird. Die hier erwartete Anomalie blieb allerdings unterhalb der Auflösungsgrenze.

5.1.3 Diskussion

Magnetisches Phasendiagramm

Zur Erstellung eines magnetischen Phasendiagramms wurden die charakteristischen Temperaturen der hier präsentierten dilatometrischen Messungen mit den Ergebnissen aus VSM- und Pulsfeld-Magnetisierungsmessungen [225, 224] kombiniert und in Abb. 5.6 dargestellt. Es wird dadurch eine deutliche Anisotropie zwischen einer magnetischen Feldrichtung entlang der harten magnetischen Ebene $B \perp b$ und der leichten Richtung $B \parallel b$ ersichtlich, bei der erstere T_N bis zu $B_{\perp b} = 15$ T nahezu unverändert lässt, wohingegen $B_{\parallel b} = 15$ T eine signifikante Erniedrigung von $\Delta T_N = 3$ K hervorruft [225]. Bei höheren Feldern offenbaren die Pulsfeld-Messungen einen Spin-Flop-ähnlichen metamagnetischen Übergang bei etwa $B_{\text{SF}}(1,5 \text{ K}) = 32,0(1)$ T, der nur eine sehr leichte Temperaturabhängigkeit aufweist, weshalb mit diesem aufgrund der Clausius-Clapeyron-Beziehung in Gl. 2.38 nur eine geringe Entropieänderung ΔS verbunden ist [225]. Bei noch höheren Feldern saturiert schließlich das magnetische Moment, was den Phasenübergang aus der Spin-Flop-Phase in die paramagnetische Phase kennzeichnet. Hieraus kann ein Saturierungsfeld von $B_{\parallel b, \text{sat}} = 64(2)$ T zu tiefen Temperaturen hin extrapoliert werden [225].

Hinzu kommt die Magnetfeldabhängigkeit der anomalen Längenänderungen bei

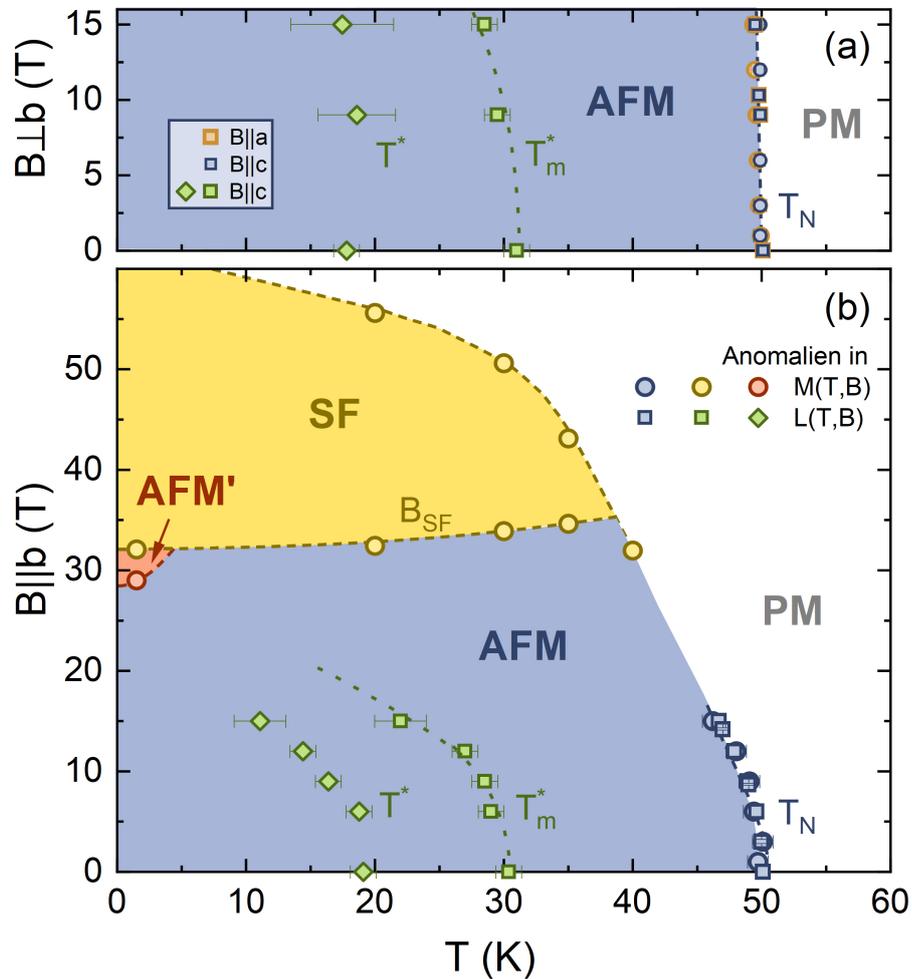


Abbildung 5.6: Magnetisches Phasendiagramm von LiFePO_4 für (a) $B \perp b$ und (b) $B \parallel b$ ermittelt anhand Anomalien in Magnetisierungs- (runde Symbole) und dilatometrischen Messungen (eckige Symbole). Die Beschriftungen AFM, SF, AFM' und PM bezeichnen die antiferromagnetische (blau), Spin-Flop- (orange), Spin-Flop-Vorläufer- (rot) bzw. paramagnetische (weiß) Phase, während T_N , T_m , T^* und B_{SF} für die Néel-Temperatur, das Minimum bzw. den Wendepunkt in $\alpha_{b,c}$ bei tiefen Temperaturen bzw. das Magnetfeld des Spin-Flop-artigen Übergangs stehen. Die gestrichelten Linien dienen der optischen Führung. Adaptiert nach [225, 194].

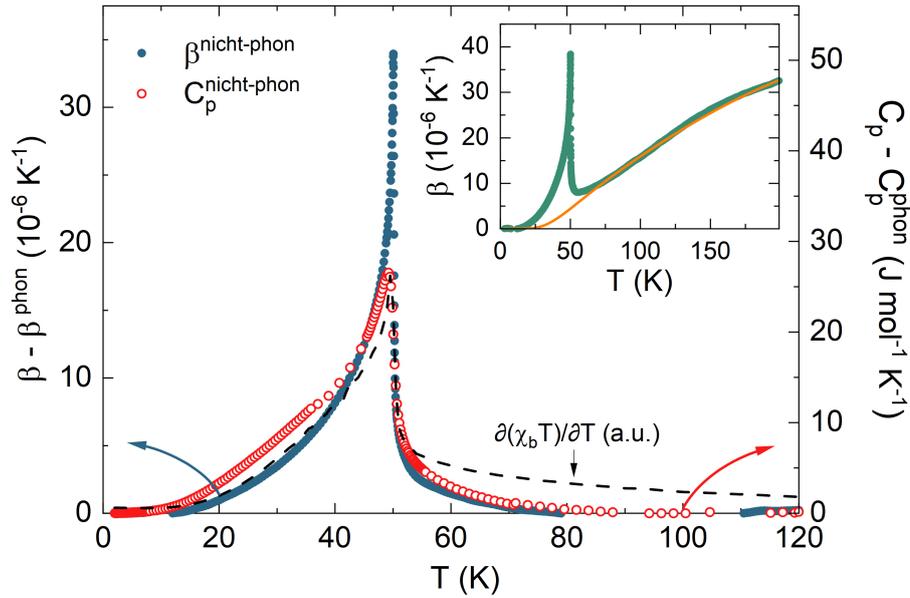


Abbildung 5.7: Grüneisen-Analyse von LiFePO₄. Nicht-phononischen Beiträge zum thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten β (links) und zur spezifischen Wärme C_p (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur T . Die Skalen wurden entsprechend eines Faktors $\beta/C_p = 6,7(5) \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ zueinander skaliert. Einschub: Thermischer Volumenausdehnungskoeffizient β mit phononischem Fit (orange Linie). Adaptiert nach [225]. Die Messung der spezifischen Wärme erfolgte durch Loos et. al. [135].

$T < T_N$ (grün). Auch hier zeigt sich ein gekrümmter Verlauf der charakteristischen Temperaturen sowohl von $T_m^*(B)$ als auch $T^*(B)$, der jedoch stärker unterdrückt wird als die Phasengrenze $T_N(B)$. So lässt sich grob abschätzen, dass das Minimum in α_b voraussichtlich zwischen etwa 24 T und 29 T völlig unterdrückt wird. Demnach ist nicht auszuschließen, dass $T_m^*(B=0)$ mit der zusätzlichen schulterförmigen Anomalie aus den Pulsfeldmessungen zusammenfällt, welche mutmaßlich eine Vorläufer-Phase zur Spin-Flop-Phase in der Nähe des kritischen Feldes markiert, zu dem die Phasengrenzen $T_N(B)$ und $B_{\text{SF}}(T)$ für $T \rightarrow 0$ tendieren.

Grüneisen-Analyse

Aufgrund der Präsenz eines magnetoelektrischen Effekts [151], zusätzlich zur AFM-Ordnung auftretenden Freiheitsgraden in Form einer kollinearen Rotation und Verkantung der Spins in a - bzw. c -Richtung [206] sowie den theoretischen und experimentellen Beobachtungen von frustrierten AFM-Spinwechselwirkungen [133, 206] ist es von Interesse, die relevanten Energieskalen mittels einer Grüneisen-Analyse zu untersuchen. Dabei werden die magnetischen Beiträge des hier gemessenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Volumens β , welcher sich als Summe der drei uniaxialen Koeffizienten α_i aus Abb. 5.3 ergibt, mit Messdaten der spezifischen Wärme C_p an

Polykristallen [135] verglichen. Dazu ist es zunächst notwendig, die jeweiligen phononischen Beiträge der beiden Messgrößen zu extrahieren. Die in Ref. [135] beschriebene Auswertung wurde hier erweitert, indem C_p und β bei hohen Temperaturen simultan in einem kombinierten Debye- und Einsteinmodell approximiert werden:

$$C_p^{\text{phon}} = 3n_D R \cdot D(\theta_D/T) + 3n_E R \cdot E(\theta_E/T) \quad (5.2)$$

$$\beta^{\text{phon}} = \gamma_D \cdot 3n_D R \cdot D(\theta_D/T) + \gamma_E \cdot 3n_E R \cdot E(\theta_E/T). \quad (5.3)$$

Hier bezeichnen D und E die Debye- bzw. Einstein-Funktion mit der jeweiligen charakteristischen Temperatur θ_D bzw. θ_E . Während R die allgemeine Gaskonstante ist, beziehen sich die Vorfaktoren $3n_D$ und $3n_E$ auf die Anzahl der Moden der zugehörigen Beiträge, so dass deren Summe $n_D + n_E$ gerade die Anzahl der Atome in einer Einheitszelle ergeben sollte. Darüber hinaus wurden für β die beiden Parameter γ_D und γ_E eingefügt, was einer separaten Grüneisen-Skalierung für die individuellen phononischen Beiträge entspricht. Wie in Abschn. 2.1 ausgeführt, führt jeder Summand zur Entropie zu einem separaten Grüneisen-Parameter. Im vorliegenden Fall werden durch die Debye- und Einstein-Funktion die Beiträge akustischer bzw. optischer Phononen approximiert. Diese können im hier betrachteten Temperaturbereich jedoch nicht separat voneinander betrachtet werden, was das hier beschriebene gleichzeitige Fitten von C_p und β begründet. Zudem erhöht diese Vorgehensweise die Konsistenz des phononischen Untergrunds, was erforderlich ist, um falsche Schlussfolgerungen in der eigentlichen Grüneisen-Analyse aufgrund von unterschiedlich approximierten Untergründen auszuschließen. Trotz der dadurch erhöhten Freiheitsgrade des Fits ergibt sich unter passend gewählten Startparametern ein für beide Messgrößen gut approximierendes Hochtemperaturverhalten, wie im Einschub von Abb. 5.7 für β zu erkennen ist. Die Ergebnisse mit $n_D = 3,77 \text{ mol}^{-1}$, $n_E = 2,29 \text{ mol}^{-1}$, $\theta_D = 833 \text{ K}$ und $\theta_E = 229 \text{ K}$ sind konsistent mit denen in Ref. [135] beschriebenen Resultaten der Analyse der spezifischen Wärme. Auch hier liegt die Summe $n_D + n_E \approx 6 \text{ mol}^{-1}$ jedoch etwas tiefer als die erwartete Anzahl der Atome in einer Einheitszelle $N = 7$. Man beachte, dass die Entropie $S_{\text{mag}} = \int (C_p - C_p^{\text{phon}})/T \text{ d}T = 12,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, welche durch Integration der spezifischen Wärme C_p von Loos et. al. [135] abzüglich des hier approximierten phononischen Beitrags C_p^{phon} gewonnen wurde, größer als der in Ref. [135] genannte Wert und näher am theoretisch für $S = 2$ zu erwartenden Wert von $S_{\text{mag}}^{\text{theo}} = R \ln(2S + 1) = 13,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ liegt. Die Skalierungsparameter wurden durch den Fit zu $\gamma_D = 3,81 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ und $\gamma_E = 3,06 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ bestimmt. Unter Anwendung von Gl. 2.9 und Benutzung des DFT-Resultats für das Kompressionsmodul $B \approx 94 \text{ GPa}$ [145] sowie des molaren Volumens $V_m = 43,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [162] ergeben sich damit Grüneisen-Parameter von $\Gamma_D \approx 1,6$ und $\Gamma_E \approx 1,3$.

Bestimmt man nun anhand der Differenz aus gemessenen Daten und approximierten Phononenbeiträgen die restlichen (magnetischen) Beiträge zu den Längen- bzw. Entropieänderungen und stellt sie in Abb. 5.7 gegenüber, so zeigt sich, dass $C_p^{\text{nicht-phon}}$ und $\beta^{\text{nicht-phon}}$ über einen weiten Temperaturbereich proportional zueinander sind. Dies bezeugt nicht nur die Zuverlässigkeit der diskutierten Untergrundsbestimmung

sondern auch, dass die Entropie- und Volumenänderungen in diesem Temperaturbereich von einer einzigen Energieskala Θ dominiert werden. Diese wird mutmaßlich magnetischer Natur sein, insbesondere auch, da die nicht-phononischen Entropieänderungen S_{mag} nahezu mit der zu erwartenden Spin-Entropie übereinstimmt. Demnach lassen sich $C_p^{\text{nicht-phon}}$ und $\beta^{\text{nicht-phon}}$ in der Nähe und oberhalb von T_N mittels eines Parameters von

$$\gamma_{\text{mag}} = \beta^{\text{nicht-phon}} / C_p^{\text{nicht-phon}} = \frac{1}{V} \frac{\partial \ln \Theta}{\partial p} = 6,7(5) \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1} \quad (5.4)$$

zueinander skalieren. Die Abweichungen am Phasenübergang selbst lassen sich dabei einerseits auf die Polykristallinität der Probe von Ref. [135] als auch auf die methodenbedingte geringere Temperaturauflösung der spezifischen Wärme zurückführen. Anhand von γ_{mag} folgt gemäß Gl. 2.41 die Druckabhängigkeit der Ordnungstemperatur T_N zu

$$\frac{dT_N}{dp} = T_N V_m \gamma_{\text{mag}} = 1,5(1) \text{ K GPa}^{-1}, \quad (5.5)$$

wobei hier das molare Volumen $V_m = 43,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [162] verwendet wurde. Zudem lässt sich der Grüneisen-Parameter nach Gl. 2.9 unter Verwendung des bereits erwähnten DFT-Kompressionsmoduls zu $\Gamma_{\text{mag}} \approx 2,7$ bestimmen. Während sich für $T \gtrsim 90 \text{ K}$ keine magnetischen Beiträge zu C_p und β erkennen lassen, offenbart sich ein zusätzlicher Freiheitsgrad im Bereich $10 \text{ K} \lesssim T \lesssim 40 \text{ K}$ durch eine signifikante Abweichung der skalierten $C_p^{\text{nicht-phon}}$ und $\beta^{\text{nicht-phon}}$, so dass sich dieser Bereich der Skalierung mittels γ_{mag} entzieht. Entsprechend der Grüneisen-Analyse bedeutet dies, dass in diesem Temperaturbereich nicht einzig Entropieänderungen, die direkt mit der magnetischen AFM-Ordnung bei T_N in Verbindung stehen, dominieren. Dies stellt einen thermodynamischen Beweis dar, dass innerhalb der langreichweitig geordneten Phase ein oder mehrere zusätzliche relevante Freiheitsgrade präsent sein müssen. Betrachtet man den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_a (s. Abb. 5.3) im Vergleich zu C_p , so fällt auf, dass dieser einer uniaxialen Betrachtung der Grüneisen-Skalierung im gesamten Temperaturbereich nahezu standhalten würde. Zusammen mit der Beobachtung der anomalen Längenänderungen in der b - und c -Achse, welche zu einem negativen α_b und α_c in dem relevanten Temperaturbereich gehören (s. Einschub in Abb. 5.3b), deutet es daraufhin, dass die Erhebung bei tiefen Temperaturen druckabhängigen Entropieänderungen eines oder mehrerer Freiheitsgrade zuzuordnen ist, welche nicht ausschließlich auf den magnetischen Ursprung, der die AFM-Ordnung treibt, zurückzuführen sind.

Magnetoelastische Kopplung

Anhand der Beobachtungen der relativen Längenänderungen zeigt sich, dass eine Verkürzung der a -Achse, während b - und c -Achse nicht nur konstant bleiben, sondern sich unterhalb von etwa 40-45 K sogar verlängern, scheinbar bedeutet, dass vor allem die AFM-Austauschwechselwirkung J_{ab} zwischen den FeO₆-Schichten verstärkt wird.

Denn die sehr große Anomalie in α_a bei T_N zeugt von einer wesentlich größeren uniaxialen Druckabhängigkeit $\partial T_N / \partial p_a$ gegenüber p_b und p_c , womit eine Stabilisierung der AFM-Ordnung durch uniaxialen Druck entlang der a -Achse einhergeht. Damit verbunden könnten die großen Entropieänderungen unter Anwendung von p_a zudem für eine Verringerung der Frustration beispielsweise gegenüber J_b und J_c sprechen.

In Messungen mittels elastischer Neutronenstreuung [206] wurden neben der AFM-Ordnung entlang der b -Achse weitere magnetische Reflexe gefunden, die auf zusätzliche Spinnomente abseits der b -Achse hindeuten und als eine kollineare Rotation zur a -Achse hin und einer Verkantung entlang der c -Achse interpretiert wurden. Für diese Momente wäre jedoch eine niedrigere Symmetrie der Kristallstruktur als $Pnma$ erforderlich [206]. Während es in α für $T > T_N$ wie in vorigen Untersuchungen keine Andeutungen eines weiteren Phasenübergangs gibt, kann aus den hier vorliegenden dilatometrischen Daten nicht ausgeschlossen werden, dass mit den bei T_N einsetzenden Längenänderungen auch eine verringerte Symmetrie einhergeht. Denn während die relativen Längenänderungen der a - und c -Achse für $T > T_N$ noch weitestgehend parallel verlaufen, weisen sie entgegengesetztes Verhalten entsprechend einer starken Verkürzung der a - und leichten Verlängerung der c -Achse am Phasenübergang auf.

Wie die Grüneisen-Skalierung offenbart hat, lassen sich die anomalen Längenänderungen bei tiefen Temperaturen in der b - und c -Achse nicht ausschließlich auf Entropieänderungen bezüglich dem Einsetzen der AFM-Ordnung zurückführen. In diesem Zusammenhang fällt zudem auf, dass der magnetoelektrische Koeffizient α_{xy}^{ME} [151], wie in Abb. 5.8c dargestellt, einen durchaus ähnlichen Temperaturverlauf aufweist, indem er nach einem Maximum knapp oberhalb von 40 K abfällt und gegen einen konstanten Wert bei $T = 0$ tendiert. Eine solche Temperaturabhängigkeit wird in einer Molekularfeldnäherung meist durch das Zusammenspiel aus zu tiefen Temperaturen hin ansteigendem magnetischem Ordnungsparameter auf der einen Seite und abfallender magnetischer Suszeptibilität auf der anderen Seite erklärt [89, 158]. Jedoch fällt im Rahmen einer solchen reinen Spin-Betrachtung α_{xy}^{ME} entsprechend $\chi_m(T)$ zu tiefen Temperaturen auf zu kleine Werte gegenüber den experimentellen Befunden ab [187]. Demnach könnten die anomalen Längenänderungen mit diesem Effekt in Zusammenhang stehen, vielleicht sogar einen ähnlichen mikroskopischen Ursprung besitzen. Man beachte, dass diese gerade in der b - und c -Achse und damit in der gleichen Ebene wie das Verkantungsmoment auftreten, welches in Ref. [206] zum Anlass genommen wurde, den ME-Effekt mittels einer inversen DM-Wechselwirkung (vgl. Abb. 5.1b) zu erklären.

So wäre beispielsweise eine leichte Reorientierung der zusätzlichen Spinnomente bei Erniedrigung der Temperatur denkbar. Da dabei nicht allein die Energieskala der dominanten AFM-Austauschwechselwirkung relevant wäre, sondern insbesondere auch die Energie der magnetischen Anisotropie, könnte dies das Fehlschlagen der Grüneisen-Skalierung in diesem Temperaturbereich erklären. Allerdings lassen sich in der Magnetisierung, dargestellt in Abb. 5.8, weder bei $B = 1$ T noch bei 15 T Auffälligkeiten für $T < T_N$ erkennen. Demnach müssten die mit der Reorientierung

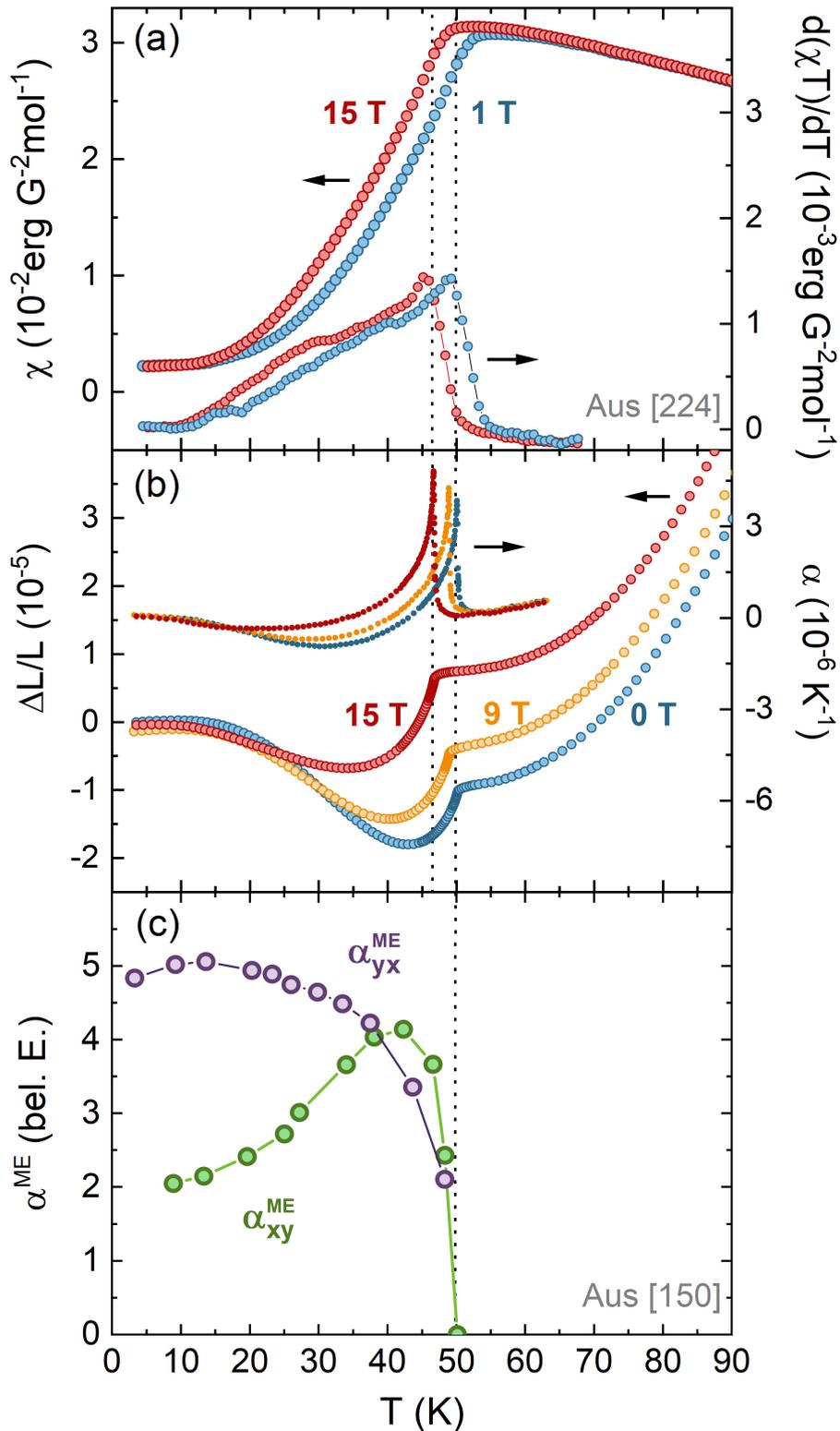


Abbildung 5.8: (a) Statische magnetische Suszeptibilität χ (links) sowie Fisher's magnetische spezifische Wärme $\partial(\chi T)/\partial T$ vs. T bei 1 (blau) und 15 T (rot). Entnommen aus [224]. (b) Relative Längenänderungen $\Delta L_b/L_b$ (links) sowie thermischer Ausdehnungskoeffizient α_b (rechts) vs. T bei 0 (blau), 9 (orange) und 15 T (rot). (c) Gemessenen Koeffizienten des ME-Tensors α_{xy}^{ME} und α_{yx}^{ME} in Abhängigkeit der Temperatur T . Entnommen aus [150].

verbundenen Entropie- und Magnetisierungsänderungen zu klein sein, um in der Volumeneigenschaft der Magnetisierung [225] und spezifischen Wärme [135] sichtbar zu werden. Auch in der Neutronenstreuung [206] könnte diese aufgrund einer zu hohen Streuung der Daten übersehen worden sein. Durch die in ME-aktiven Systemen üblicherweise starke Rückkopplung der magnetischen Eigenschaften an die Struktur wären diese dafür allerdings in den hochauflösenden dilatometrischen Messungen erkennbar.

Eine solche Rückkopplung wird auch durch die Präsenz einer ausgeprägten Spin-Bahn-Kopplung in LiFePO_4 motiviert, welche sowohl für die ME-Erklärung mittels einer Austauschstriktion aufgrund eines inversen DM-Effekts [105, 209] als auch mittels der Beeinflussung orbitaler Momente durch Änderungen der Aufspaltung der 3d-Orbitale [187] von Bedeutung ist. Diese offenbart sich beispielsweise in der magnetischen Suszeptibilität χ_m , welche bereits bei Raumtemperatur ein stark anisotropes Verhalten aufweist, das quantitativ in den unterschiedlichen effektiven g -Faktoren ersichtlich wird [224], sowie in der starken magnetischen Anisotropie zur Erklärung der ESR- [224] und Neutronenstreudaten [206]. Darüber hinaus zeigt sich in der Reihe der Lithium-Orthophosphate, dass der beobachtete lineare ME-Effekt mit der Größe des orbitalen Moments korreliert, wonach das höchste Moment in LiCoPO_4 ($L = 3$) den stärksten und das kleinste Moment in LiMnPO_4 ($L = 0$) den schwächsten ME-Koeffizienten α^{ME} aufweist. Demnach könnten die Längenänderungen auch mit einer energetisch günstigeren Deformation der Kristallfeldumgebung der Fe-Ionen in Zusammenhang stehen. Dafür spricht, dass die Längenänderungen lediglich in der bc -Ebene und daher innerhalb der Schichtebene der FeO_6 -Oktaeder zu Tage treten, nicht jedoch senkrecht dazu. Dabei betrifft dies zudem orbitale und strukturelle Freiheitsgrade, die nicht direkt mit der AFM-Ordnung in Verbindung stehen, so dass natürlicherweise die Grüneisen-Skalierung fehlschlagen würde. Beispielsweise wurden kürzlich in geschichteten Perovskiten, die teils die gleiche Kristallstruktur wie LiFePO_4 ($Pnma$) besitzen, eine kollektive Rotation der BO_6 -Oktaeder als Ursache für deren Ferroelektrizität beschrieben [178, 16]. Darüber hinaus deuten sowohl die stark voneinander abweichenden Resultate der Neutronenstreuung [206, 233] und der Hochfeldmagnetisierung [225] als auch der atypische Spin-Flop-Übergang bei B_{SF} [225] sowie die Messdaten der Elektronenspinresonanz [224] darauf hin, dass die Einzel-Ion-Anisotropie nicht als konstant angenommen werden kann, sondern eine Magnetfeldabhängigkeit besitzt [224]. Dies würde dann im Rahmen der hier beschriebenen magnetischen Rückkopplungen die Magnetfeldabhängigkeit der anomalen Längenänderungen erklären können, welche mit zunehmendem Magnetfeld $B \parallel b$ sukzessive kleiner werden.

Darüber hinaus beobachten Yiu et. al. [233] mittels inelastischer Neutronenstreuung hybride Anregungen von elektronischen Zuständen, die ihren Ursprung ebenfalls in der Kristallfeldaufspaltung und der Spin-Bahn-Kopplung haben. Benutzt man die dort angegebenen Energieniveaus im Rahmen eines Schottky-ähnlichen Modells, so folgt daraus eine breite Anomalie mit Maximum bei etwa 32 K in der spezifischen Wärme C_p . Diese könnte ebenfalls eine Erklärung der Erhebung in α_b und α_c bei

tiefen Temperaturen sein, indem C_p über einen negativen Grüneisen-Parameter mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten β verknüpft wäre, so dass sich damit das Versagen der Grüneisen-Skalierung erklären ließe.

Unabhängig jedoch davon, in welchem mikroskopischen Zusammenhang die anomalen Längenänderungen bei $T < T_N$ letztlich zum ME-Effekt stehen, zeugen sie von einem druckabhängigen Beitrag zur Entropie aufgrund der Kopplung der magnetischen, orbitalen und strukturellen Freiheitsgrade in LiFePO₄. Um genauere Rückschlüsse ziehen darauf zu können, was die beobachteten Längenänderungen für den ME-Effekt bedeuten könnten, wäre ein Vergleich mit einer Einkristall-Messung der dielektrischen Funktion gewinnbringend. Da in LiFePO₄ zudem die nicht-diagonalen Terme des ME-Tensors α_{xy}^{ME} und α_{yx}^{ME} relevant sind, könnten auch dilatometrische Messungen, bei dem die Längenmessung senkrecht zu einem angelegten Magnetfeld $B_i \perp \Delta L_i$ erfolgt, neue Erkenntnisse liefern. Letzteres ist jedoch mit dem derzeitigen experimentellen Aufbau nicht möglich.

5.1.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Abschnitt wurden dilatometrische Messungen der thermischen Ausdehnung und der Magnetostriktion an einem LiFePO₄-Einkristall vorgestellt. Diese ließen nicht nur die Ausarbeitung des bisher in der Literatur nicht berichteten magnetischen Phasendiagramms bis $B = 15$ T zu, sondern dienten auch der Untersuchung der magnetoelastischen Kopplung in diesem Material, was insbesondere vor dem Hintergrund eines in LiFePO₄ beobachteten linearen magnetoelektrischen Effekts von Interesse ist.

So geht das Eintreten von langreichweitiger AFM Ordnung bei $T_N = 50,1(5)$ K mit λ -förmigen Anomalien in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten aller drei Achsen einher. Insbesondere in der a -Achse zeigen sich dabei sehr große Längenänderungen, die die in den anderen beiden Achsen um etwa das 10-fache übersteigen, was die Präsenz einer starken magnetoelastischen Kopplung beweist. Der magnetische Grüneisen-Parameter, assoziiert mit der AFM-Ordnung, wurde zu $\gamma_{\text{mag}} = \beta^{\text{mag}}/C_p^{\text{mag}} = 6,7(5) \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ bestimmt, woraus eine hydrostatische Druckabhängigkeit $dT_N/dp = 1,5(1) \text{ K GPa}^{-1}$ abgeleitet wurde. Darüber hinaus konnten anomale Längenänderungen für $T \lesssim 40$ K in der b - und c -Achse beobachtet werden, die nicht rein magnetischen Ursprungs sind, sondern von einem zusätzlichen Freiheitsgrad abseits der AFM-Ordnung herrühren, wie anhand des Versagens einer Grüneisen-Skalierung in diesem Temperaturbereich bewiesen werden konnte. Unsere Ergebnisse verdeutlichen somit die besondere Bedeutung struktureller Änderungen in LiFePO₄, die mutmaßlich mit dem beobachteten magnetoelektrischen Effekt, dessen linearer Koeffizient α_{xy}^{ME} eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die zusätzlichen Längenänderungen aufweist, in Zusammenhang stehen und vielleicht sogar einen ähnlichen mikroskopischen Ursprung besitzen. Denkbar wären hier beispielsweise ein Rückkopplungseffekt des Kristallgitters aufgrund einer Spin-Reorientierung

verkanteter Spinmomente, eine elastische Verzerrung zur Energieminimierung orbitaler Freiheitsgrade oder eine Schottky-ähnliche Anomalie aufgrund der thermischen Anregung von hybriden elektronischen Zuständen.

Auch wenn der letztliche Grund an dieser Stelle ungeklärt bleibt, so stellen sich die zusätzlichen anomalen Längenänderungen innerhalb der langreichweitig geordneten Phase als eine direkte Folge der magneto-elektro-strukturellen Kopplung in LiFePO_4 dar, so dass diese Untersuchungen eventuell dazu beitragen können, den mikroskopischen Mechanismus des ME-Effekts in LiFePO_4 aufzuklären. Um mehr über den Ursprung herauszufinden, wäre es demnach interessant, die Längenänderungen auch in anderen Verbindungen der Orthophosphat-Reihe zu untersuchen, da diese sich insbesondere hinsichtlich ihrer orbitalen Beiträge unterscheiden.

5.2 NiTiO₃

NiTiO₃ gehört zu der Gruppe der Titanate $MTiO_3$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$), welche bereits in den 1930er Jahren entdeckt wurden und eine Ilmenitstruktur besitzen. Bei tiefen Temperaturen findet sich in allen Titanaten ein Phasenübergang von einem Paramagneten zu einer langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung [80, 104, 163, 192, 198, 221]. Die zugehörige Néel-Temperatur T_N steigt innerhalb der Titanat-Gruppe von etwa 22 K in NiTiO₃ über CoTiO₃ (36 K) und FeTiO₃ (56 K) auf etwa 64 K in MnTiO₃ an [198].

Diese Materialklasse wurde in den 1990er Jahren intensiv bezüglich eines Hochtemperatur-Phasenübergangs bei etwa 1560 K erforscht, bei der die Kristallsymmetrie von einer Korund-ähnlichen Struktur $R\bar{3}c$ bei hohen Temperaturen in die bei Raumtemperatur vorliegende Ilmenitstruktur $R\bar{3}$ übergeht [132, 131, 30, 31]. Dabei handelt es sich vornehmlich um einen *order-disorder*-Übergang, bei dem die Ni-/Ti-Ionen oberhalb des Phasenübergangs zufällig verteilt vorliegen.

Im Zuge der Erforschung des magnetoelektrischen Effekts steht die Materialklasse auch aktuell wieder im Zeichen aktueller Forschungsaktivitäten. So zeichnen sich die Titanate über die AFM-Ordnung bei T_N hinaus vor allem durch eine Änderung ihrer dielektrischen Eigenschaften aus. So wurde in MnTiO₃ unterhalb von T_N eine Feld-induzierte Polarisation für $B||c$ einhergehend mit einer bei T_N divergierenden dielektrischen Konstante ϵ gefunden, was auf einen linearen magnetoelektrischen Effekt mit $\alpha_{zz}^{\text{ME}} \neq 0$ hinweist [159]. Gemäß der Symmetrie der magnetischen Struktur sind prinzipiell die nicht-verschwindenden ME-Tensorkoeffizienten $\alpha_{xx}^{\text{ME}} = \alpha_{yy}^{\text{ME}}$, α_{zz}^{ME} sowie $\alpha_{xy}^{\text{ME}} = -\alpha_{yx}^{\text{ME}}$ erlaubt [159]. Ferner wurde in dielektrischen Messungen an Polykristallen von CoTiO₃ und NiTiO₃ beim Einsetzen der AFM-Ordnung einerseits bereits ohne Einwirkung eines äußeren magnetischen Feldes eine Anomalie in ϵ sowie andererseits eine stark feldabhängige Magnetokapazität gefunden [79]. Die Autoren haben dazu vermutet, dass eine starke Magnetostriktion nahe T_N zu erwarten sei, so wie bereits in FeTiO₃ deutliche Längenänderungen verbunden mit dem Einsetzen der langreichweitigen magnetischen Ordnung berichtet wurden [38]. Nichtsdestotrotz ist der Mechanismus hinter der gefundenen magnetoelektrischen Kopplung unklar. Daher werden im Folgenden die Untersuchungen sowohl der magnetoelastischen Kopplung als auch des magnetischen B-T-Phasendiagramms anhand Messungen der thermischen Ausdehnung und der Magnetostriktion in Verbindung mit Messungen der spezifischen Wärme und der Magnetisierung an NiTiO₃-Einkristallen beschrieben.

5.2.1 Kristalline und magnetische Struktur

NiTiO₃ kristallisiert in der in Abb. 5.9a dargestellten Ilmenitstruktur mit Raumgruppe $R\bar{3}$ [14]. Diese besteht aus entlang der c -Achse gestapelten Schichten von sich Ecken teilenden MO₆- und TiO₆-Oktaedern, wodurch sich eine hexagonale ab -Ebene ergibt. Im gesamten Kapitel beziehen sich daher die Achsenbezeichnungen a und b auf die

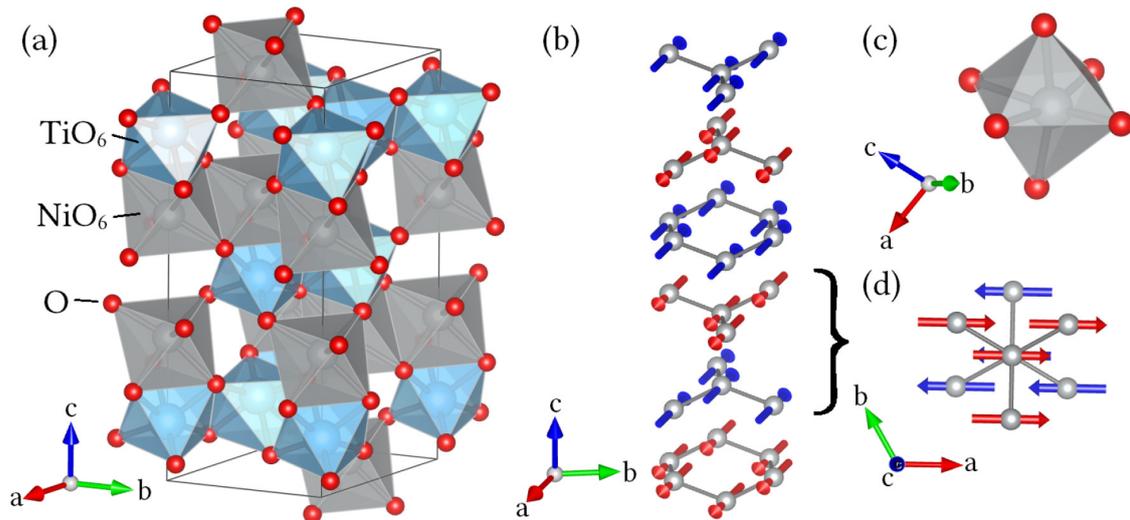


Abbildung 5.9: (a) Kristallstruktur von NiTiO₃ gemäß der $R\bar{3}$ -Raumgruppe [14], bei der TiO₆- (blau) und NiO₆-Oktaeder (grau) in Schichten entlang der c -Achse gestapelt sind. Der eingezeichnete Quader veranschaulicht die hexagonale Einheitszelle. (b) Magnetische Einheitszelle der Ni²⁺-Spins mit $S = 1$ unterhalb von T_N und im Nullfeld. Die Spins sind in der ab -Ebene kollinear und entlang der c -Achse antiferromagnetisch geordnet. Die zwei unterschiedlichen Farben kennzeichnen verschiedene Untergitter. Die magnetisch leichte Achse innerhalb der ab -Ebene ist dabei willkürlich gewählt. (c) Darstellung eines NiO₆-Oktaeders. (d) Gekennzeichneter Ausschnitt aus (b) auf die ab -Ebene projiziert, wodurch die dreizählige Rotationssymmetrie des Kristallgitters in der Ebene sowie die AFM-Ordnung benachbarter Schichten veranschaulicht wird. Entnommen aus [224].

hexagonalen Gittervektoren, die in der Ebene in einem Winkel von 120° zueinander stehen und von der Kristallsymmetrie her äquivalent sind.

Während die Ti⁴⁺-Ionen unmagnetisch sind, weisen die M²⁺-Ionen ungepaarte Elektronen auf, die im Falle der Ni²⁺-Ionen in der verzerrten oktaedrischen Umgebung (Abb. 5.9c) einen *high-spin*-Zustand mit $S = 1$ bilden. Messungen der Magnetisierung und der Neutronenstreuung haben ergeben, dass MnTiO₃ eine AFM-Struktur vom Typ *G* aufweist, bei der die Spins der Mn²⁺-Ionen antiferromagnetisch in der ab -Ebene und kollinear zur c -Achse angeordnet sind, wohingegen FeTiO₃, CoTiO₃ und NiTiO₃ in einer AFM-Struktur vom Typ *A* ordnen, so dass die Spins hier kollinear in der ab -Ebene und antiferromagnetisch entlang der c -Achse ausgerichtet sind. Dabei ist die leichte Achse in FeTiO₃ wie in MnTiO₃ die c -Achse, jedoch mit einer leichten Verkipfung um 1,6°. In CoTiO₃ und NiTiO₃ liegen die Spins dagegen in der ab -Ebene, so dass sich eine magnetische Struktur wie in Abb. 5.9b und d ergibt.

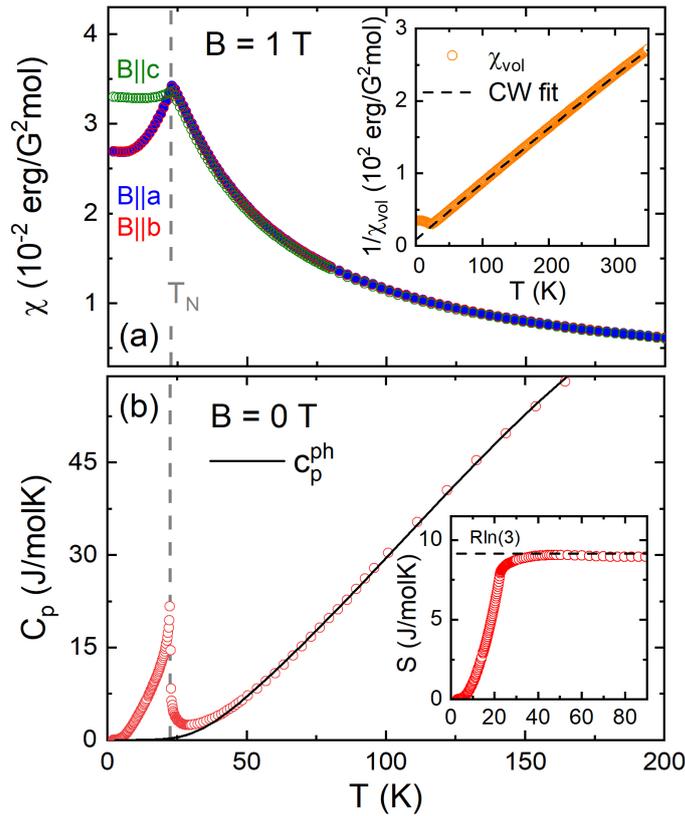


Abbildung 5.10: (a) Statische magnetische Suszeptibilität $\chi_m = M/B$ von NiTiO₃ versus Temperatur T für alle drei kristallographischen Achsen gemessen bei 1 T. Einschub: Inverse Volumensuszeptibilität χ_{vol}^{-1} inklusive deren Curie-Weiss-Fits mit $\theta = -11(1)$ K. Entnommen aus [53]. (b) Spezifische Wärme C_p versus Temperatur T mit Fit des phononischen Untergrunds (s. Abschn. 5.2.3). Einschub: Magnetische Entropie, gewonnen durch Integration der restlichen spezifischen Wärme im Vergleich mit dem theoretischen Erwartungswert eines $S = 1$ -Systems, $R \ln(2S + 1)$. Entnommen aus [53].

5.2.2 Thermische Ausdehnung und Magnetostriktion

Die folgenden Messungen wurden an 2 NiTiO₃-Einkristallen des gleichen Batches, rhomboedrische Form mit den Maßen $(1,7 \times 1,9 \times 2,7)\text{mm}^3$ und quaderförmig mit $(2,1 \times 1,9 \times 1,1)\text{mm}^3$, durchgeführt. Hergestellt wurden sie von K. Dey mittels des optischen Zonenschmelzverfahrens unter Luft-Atmosphäre bei Normaldruck, worüber sich mehr Details in den Referenzen [53, 52] finden lassen. Die Phasenreinheit bis auf eine 1% TiO₂-Phase sowie die Einkristallinität wurden mittels Pulver- sowie Laue-Röntgendiffraktometrie bestätigt.

Die Messungen der statischen magnetischen Suszeptibilität χ_m (Abb. 5.10a), durchgeführt von J. Werner [224, 53], und der spezifischen Wärme C_p (Abb. 5.10b), durchgeführt von M. Abdel-Hafiez [53], bestätigen durch ein plötzliches, scharfes Absinken

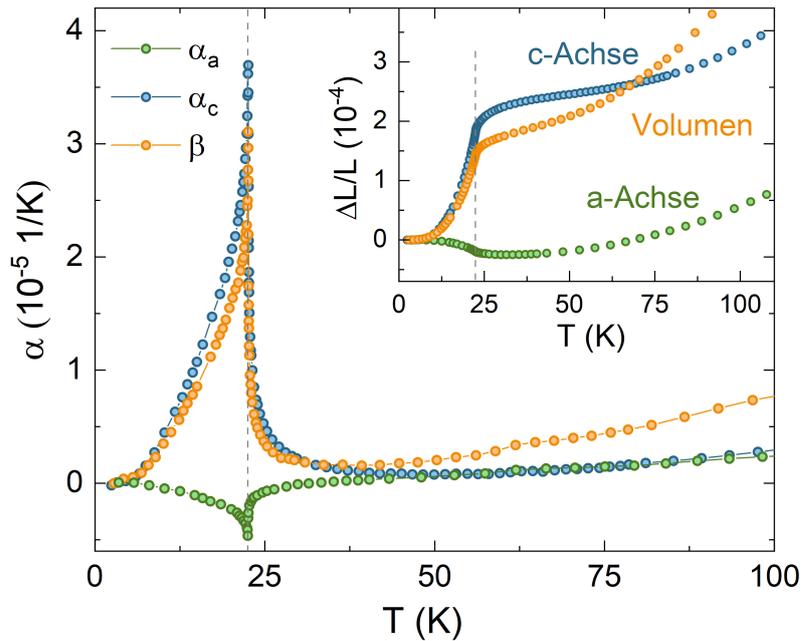


Abbildung 5.11: Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α entlang der kristallographischen Achsen a (grün) und c (blau) sowie Volumenausdehnungskoeffizient β (orange) versus Temperatur. Einschub: Entsprechenden relativen Längen- $\Delta L/L$ bzw. Volumenänderungen $\Delta V/V$ versus Temperatur. Adaptiert nach [53].

von χ_m sowie eine scharfe λ -förmige Anomalie in C_p die Existenz eines antiferromagnetischen Phasenübergangs zweiter Ordnung bei $T_N = 22,5(5)$ K [53, 224]. Dabei sinkt die Suszeptibilität unterhalb von T_N für $B \parallel a, b = 0,1$ T, wohingegen sie entlang der c -Achse nahezu konstant bleibt. Dieser Hinweis auf eine magnetokristalline Anisotropie mit der ab -Ebene als Vorzugsebene deckt sich mit der mittels Neutronenstreuung an Polykristallen ermittelten magnetischen Struktur eines A-Typ Antiferromagneten [192]. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass sich χ_m in der paramagnetischen Phase bis nahezu T_N sehr gut durch ein Curie-Weiss-Gesetz mit $\theta = -11(1)$ K beschreiben lässt. Dies deutet auf eine überwiegend AFM Austauschwechselwirkung hin, wobei θ jedoch aufgrund der FM Wechselwirkungen in der Ebene nahe null liegt. Das mit dem CW-Gesetz ermittelte effektive magnetisches Moment von $\mu_{eff} = 3.17(5)\mu_B$ ist typisch für Ni^{2+} in orthorhombischer Kristallfeldumgebung [53].

Der paramagnetisch-antiferromagnetische Phasenübergang ist auch als scharfe Anomalie in den gemessenen Längenänderungen $\Delta L_i/L_i$ und damit dem linearen Ausdehnungskoeffizienten α_i in Abb. 5.11 erkennbar. Hierbei sei angemerkt, dass die b -Achse, wie von der Kristallstruktur erwartet, im Rahmen der Fehlergenauigkeit des Experiments das gleiche Ergebnis wie die a -Achse liefert, weswegen hier auf deren zusätzliche Darstellung verzichtet wird. Während sich die Probe bei hohen Temperaturen entlang aller Achsen aufgrund der phononischen Anharmonizität bei Abkühlung verkürzt, zeigt sich für $T < T_N$ eine unterschiedliche Tendenz. So tritt

entlang der c -Achse bei T_N eine weiter verstärkte Verkürzung auf, wohingegen sich die Probe entlang der a -Achse wieder verlängert. Dies drückt sich dann als positive bzw. negative Anomalie in α_i aus, wodurch sich auf eine positive uniaxiale Druckabhängigkeit von T_N entlang der c -Achse, $\partial T_N / \partial p_c$, und eine negative und wesentlich kleinere für Druck entlang der a -Achse schließen lässt. Auch für hydrostatischen Druck zeigt sich dieses Verhalten, wie sich an der deutlichen, positiven Anomalie in der Volumenausdehnung $\beta = 2\alpha_a + \alpha_c$ erkennen lässt.

Um die Auswirkungen eines externen magnetischen Feldes B auf den Phasenübergang zu untersuchen und so ein B - T -Phasendiagramm zu erstellen, wurde die thermische Ausdehnung zudem in magnetischen Felder bis zu 15 T gemessen. Die Ergebnisse für jeweils $B \parallel a, c$ sind in Abb. 5.12 dargestellt. Die c -Achse weist dabei weit unterhalb von T_N keinerlei ersichtliche Magnetfeldabhängigkeit der Längenänderungen auf. Lediglich nahe und oberhalb von T_N zeigt sich ein Einfluss durch Fluktuationen in der ungeordneten Phase sowie eine Verkleinerung der Anomalie und Verschiebung von T_N hin zu tieferen Temperaturen, während die Form der Anomalie in α jedoch weitestgehend unverändert bleibt. Beim Anlegen eines kleinen magnetischen Feldes entlang der a -Achse zeigt sich zunächst jedoch etwas Ungewöhnliches. Entgegen der üblichen Erwartung, dass ein äußeres, zum Ordnungsparameter konjugiertes Feld den Phasenübergang auswäscht und damit die Anomalie verkleinert, wird α_a für $T < T_N$ bis 3 T größer, was von deutlichen, Feld-induzierten Längenänderungen herrührt. Eine Verkleinerung der Anomalie wird zusammen mit der Erniedrigung von T_N erst ab Feldern $B \gtrsim 9$ T wirklich sichtbar. Wie im Phasendiagramm in Abb. 5.14 veranschaulicht, zeigt die Magnetfeldabhängigkeit von T_N keine Anisotropie hinsichtlich der Richtung des angelegten Feldes. Dies bestätigen auch Magnetostruktionsmessungen anhand von λ -förmigen Anomalien, wie sie in Abb. 5.13 b und d zu sehen sind. Dabei ist jedoch anzumerken, dass die negativen Anomalien in λ_a für hohe Temperaturen nahe $T_N(B = 0)$ eher sprunghaft werden, weswegen B_c hier als halbe Höhe dieses Sprungs ermittelt wurde. Des Weiteren kann aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen der Anomalien in α_a und α_c aus Abb. 5.11 abgelesen werden, dass die strukturellen Änderungen, die bereits oberhalb von T_N im Zuge des Phasenübergangs einsetzen, bis zu einer Temperatur von etwa 50 K reichen. Dies deckt sich mit dem Temperaturbereich, ab dem magnetische Entropieänderungen das Einsetzen kurzreichweitiger magnetischer Korrelationen anzeigen.

Darüber hinaus zeigen sich in der a -Achse große Längenänderungen bei kleinen Feldern. Diese sprunghaftigen Anomalien in $\Delta L_a / L_a$ bzw. starken Erhebungen in λ_a , welche denen eines Phasenübergangs erster Ordnung ähneln, zeugen von einer starken uniaxialen Druckabhängigkeit der Magnetisierung in diesem Bereich und stehen in Zusammenhang mit den erwähnten Längenänderungen $\Delta L / L(T)$ in kleinen magnetischen Feldern (vgl. Abb. 5.12). Eine Hysterese zwischen Hoch- und Herunterfahren des Feldes ließ sich nicht feststellen. Während sich die Anomalie mit $\lambda_a^{max}(2\text{ K})$ bei 0,90(5) T mit zunehmender Temperatur nur sehr leicht zu höheren Feldern verschiebt, sinkt deren Höhe kontinuierlich, bis sie nahe T_N fast vollständig verschwindet. Auch in der Magnetisierung $M(B)$ lässt sich bei diesem Feld ein Sprung

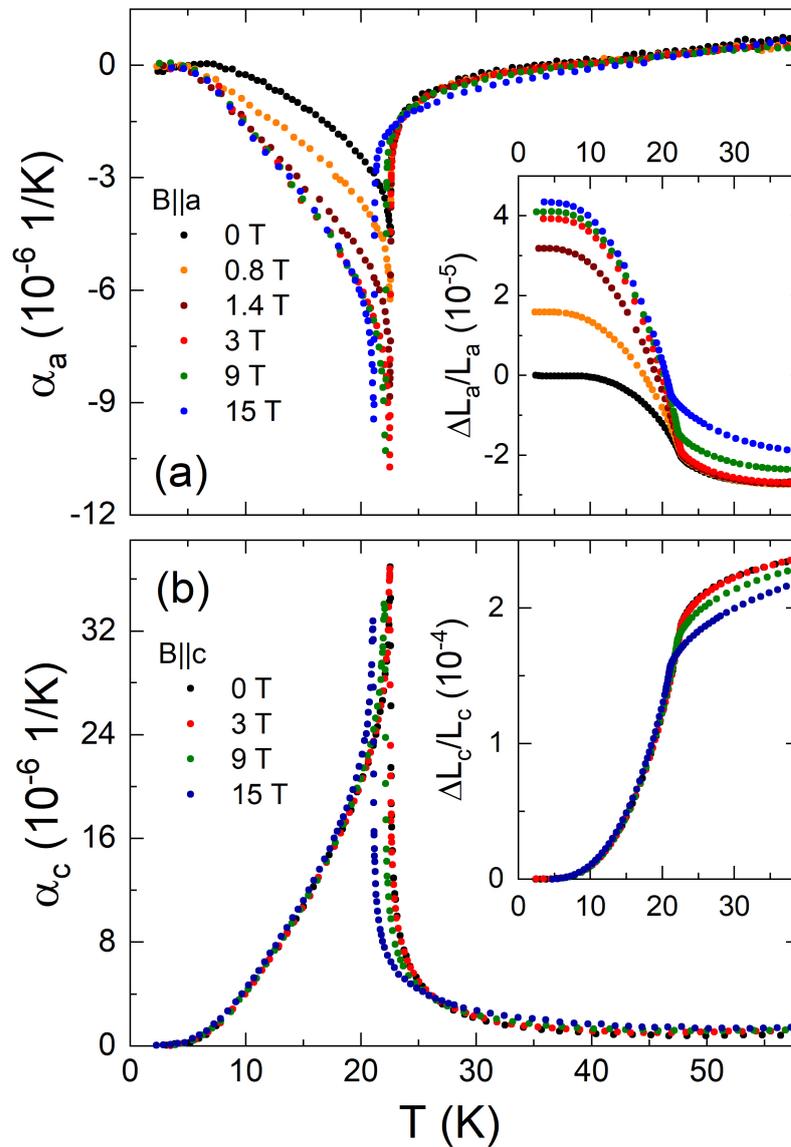


Abbildung 5.12: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten α_i von NiTiO_3 entlang der a - (a) und c -Achse (b) in Abhängigkeit von der Temperatur T für verschiedene magnetische Felder $B \parallel i$, angelegt entlang der jeweiligen Messrichtung. Einschübe: Zugehörigen relativen Längenänderungen $\Delta L_a / L_a$ und $\Delta L_c / L_c$. Die Änderungen sind dabei relativ zu $T = 2 \text{ K}$ und $B = 0 \text{ T}$ und die anderen Graphen sind entsprechend der Magnetostriktion bei 30 K (s. Abb. 5.13) verschoben. Entnommen aus [53].

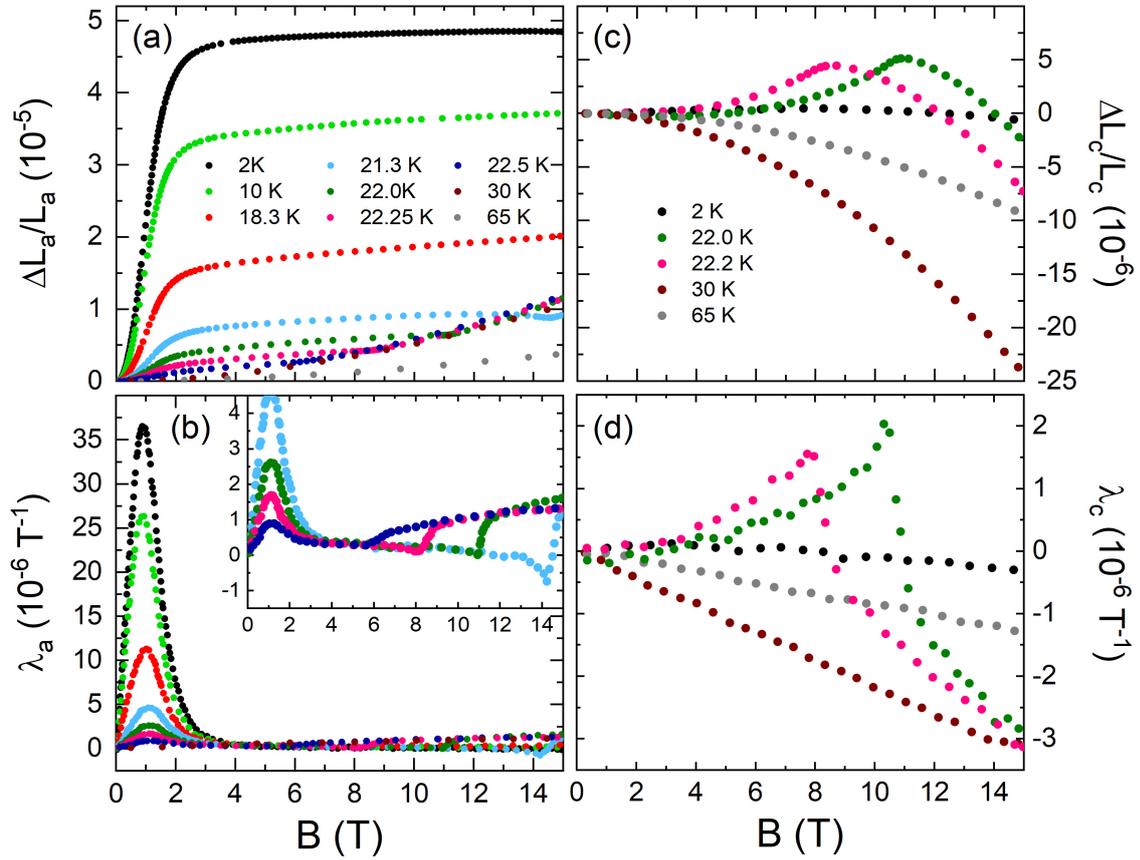


Abbildung 5.13: Magnetostraktion von NiTiO₃ entlang der kristallographischen Achsen $i = a, c$ in Abhängigkeit des magnetischen Feldes $B \parallel i$ für verschiedene Temperaturen. (a) und (c) zeigen die Feld-induzierten relativen Längenänderungen $\Delta L_i/L_i$, während (b) und (d) die zugehörigen linearen Magnetostruktionskoeffizienten λ_i abbilden. Der Ausschnitt in (b) vergrößert die Hauptansicht von λ_a für Temperaturen knapp unterhalb von T_N . Adaptiert von [53].

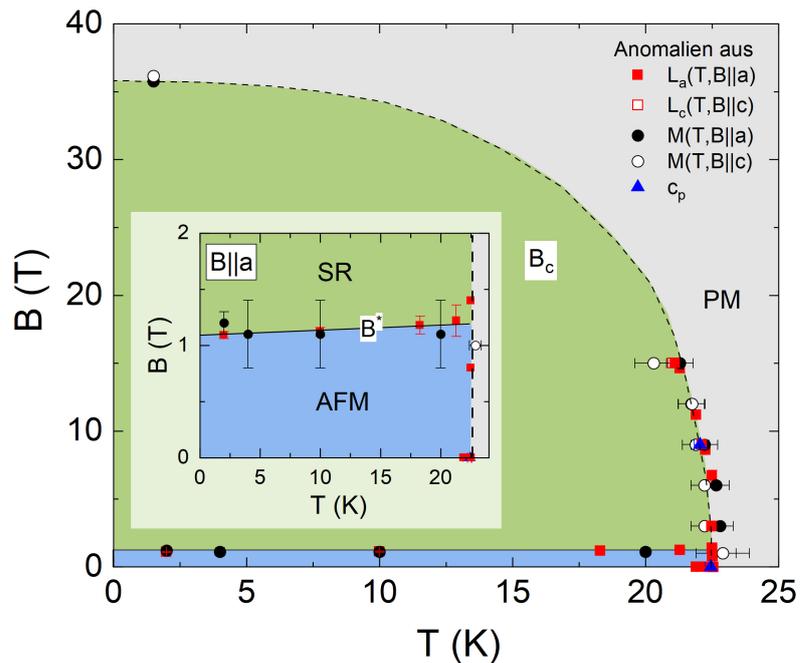


Abbildung 5.14: Phasendiagramm von NiTiO₃ in Abhängigkeit von magnetischem Feld B und Temperatur T für die kristallographischen Achsen $a = b$ (geschlossene Symbole) und c (offene Symbole). Quadrate markieren Phasenübergänge, die als Anomalien aus den dilatometrischen Messungen der vorliegenden Arbeit gewonnen wurden. Die Kreise wurden mittels SQUID- und VSM-Magnetometrie sowie Pulsfeldmessungen, durchgeführt von J. Werner [224], ermittelt und die Dreiecke stammen aus von M. Abdel-Hafiez durchgeführten Messungen der Wärmekapazität [53]. Entnommen aus [53].

im ansonsten linearen Anstieg feststellen [53, 224]. Die Position des Maximums der Ableitung $\partial M/\partial B$ deckt sich dabei gut mit der halben Sprunghöhe von $\Delta L_a/L_a$, wie insbesondere im Ausschnitt des Phasendiagramms (Abb. 5.14) zu erkennen ist. Warum sie hingegen leicht größer als das Maximum in λ_a ist, obwohl dies thermodynamisch gesehen eher die erwartete Vergleichsgröße wäre, ist bislang unklar.

Bei Temperaturen oberhalb von T_N ist eine auffällig präzente Magnetostriktion mit einem Maximum bei etwa 23 – 24 K (vgl. Abb. 5.12) zu beobachten. Die gemessenen Längenänderungen bei 30 K überragen dabei, abgesehen von der Anomalie in λ_a , die Änderungen in der geordneten Phase.

5.2.3 Diskussion

Sowohl die thermische Ausdehnung im magnetischen Feld (Abb. 5.12) als auch die Magnetostriktion (Abb. 5.13) wurden an der größeren, rhomboedrisch geformten Probe gemessen, wohingegen die hier gezeigten Nullfeldmessungen (Abb. 5.11) mit der kleineren, quaderförmigen Probe durchgeführt wurden. Im Gegensatz zur

kleineren Probe weist die größere ein ungewöhnliches, nicht monotones und nicht vollständig reproduzierbares Verhalten bei $T \gtrsim 50$ K auf. Nachdem zunächst die nicht-quaderförmige Form der Probe und eine damit verbundene mechanische Spannung beim Einbau in die Dilatometerzelle als Ursache vermutet worden ist, zeigen Neutronenstreuexperimente im Nachhinein, dass dieser Kristall aus mehr als einem kristallinen Korn besteht [52]. Eine nicht gleichförmige Ausdehnung der Körner mit ansteigender Temperatur kann dann zu inneren Spannungen im Kristall führen, die das ungewöhnliche Verhalten erklären können. Dies deckt sich auch quantitativ gut mit der Beobachtung, dass Beiträge des Gitters in $\Delta L/L$ und α erst ab einer Temperatur von etwa 50 K bemerkbar werden, wie der Fit des phononischen Untergrunds (vgl. Einschub in Abb. 5.15) zeigt. Dies erklärt zudem, warum die thermischen Ausdehnungsmessungen bei verschiedenen magnetischen Feldern oberhalb der genannten Temperatur sowohl leichte Inkonsistenzen untereinander als auch hinsichtlich der Magnetostruktionsmessung bei 65 K, welche für beide Achsen ein monotones Verhalten der Längenänderung $\Delta L/L$ mit steigendem B -Feld nahelegt, aufweisen. Da die Magnetisierungsmessungen (s. Abb. 5.10) keinen Einfluss der Körner zeigen und die Tieftemperaturverhalten in $\Delta L/L$ und α keinen Unterschied zwischen größerer und kleinerer Probe erkennen lassen sowie sich für $T < T_N$ dennoch stark anisotrope Verhalten der Messgrößen zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass die magnetischen Eigenschaften von der Mehrkörnigkeit unbeeinflusst und somit auch unabhängig von einer potentiell verschiedenen Lage der Körner innerhalb des Kristalls sind.

Grüneisen-Analyse

Die dilatometrischen Messungen zeugen von ausgeprägten Längenänderungen, insbesondere in der c -Achse, am antiferromagnetischen Phasenübergang, wodurch die Existenz einer signifikanten magnetoelastischen Kopplung belegt wird. Um mehr über die damit zusammenhängenden Freiheitsgrade zu erfahren, wurden die Ergebnisse der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme in einer Grüneisen-Analyse untersucht. Dafür müssen zuvor die phononischen Beiträge zur spezifischen Wärme C_p sowie dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α abgezogen werden. C_p wurde zu diesem Zweck mit einer Kombination aus Debye- und Einstein-Funktionen

$$C_p = n_D \cdot D(\Theta_D/T) + n_E \cdot E(\Theta_E/T) \quad (5.6)$$

approximiert. Ein Fit für $T > 70$ K ergab $\Theta_D = 786$ K und $\Theta_E = 230$ K für die Debye- bzw. Einstein-Temperatur [53]. Die zugehörigen Vorfaktoren $n_D = 3,94 \text{ mol}^{-1}$ und $n_E = 0,94 \text{ mol}^{-1}$ decken sich gut mit der theoretischen Erwartung, wonach deren Summe $n_D + n_E \approx 5 \text{ mol}^{-1}$ gerade der Gesamtzahl der möglichen Moden und damit der Anzahl der Atome pro Formeleinheit entspricht. Der auf diese Weise erhaltene phononische Beitrag approximiert die gemessene spezifische Wärme oberhalb von K sehr gut, wie im Ausschnitt von Abb. 5.10 zu sehen ist. Auch die restliche, nicht-phononische

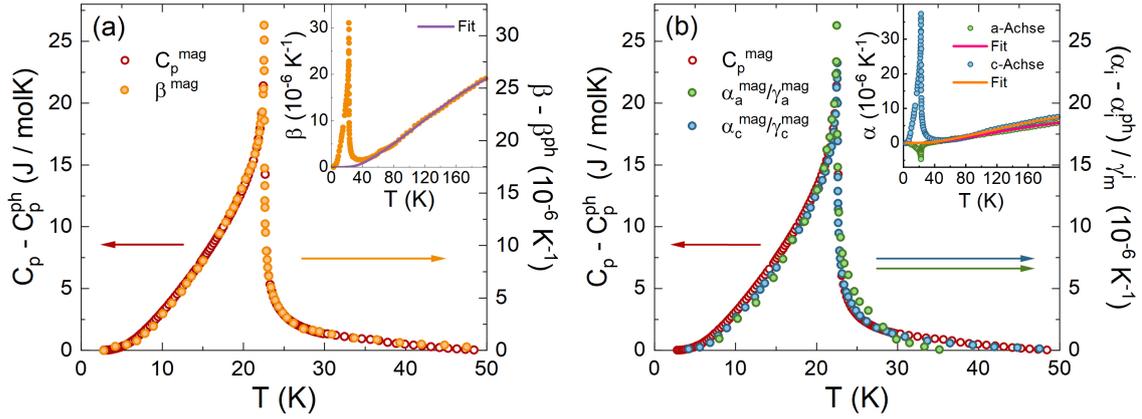


Abbildung 5.15: Nicht-phononischen Beiträge der spezifischen Wärme C_p^{mag} (linke Ordinatenachse) und (a) des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten β^{mag} bzw. (b) der linearen Ausdehnungskoeffizienten α_a und α_c (rechte Ordinatenachse) in Abhängigkeit von der Temperatur T . Im Rahmen einer Grüneisen-Analyse sind die jeweiligen Größen gegeneinander skaliert. Die Skalierungsparameter betragen $\beta^{mag}/C_p^{mag} = 1,17(3) \times 10^{-6} \text{ mol J}^{-1}$, $\gamma_a^{mag} = -0,18(5) \times 10^{-6} \text{ mol J}^{-1}$ und $\gamma_c^{mag} = 1,60(6) \times 10^{-6} \text{ mol J}^{-1}$. Einschübe: Volumenausdehnungskoeffizient β bzw. lineare Ausdehnungskoeffizienten α_a und α_c mit jeweiligem phononischen Fit (s. Text). Adaptiert aus [53].

Entropieänderung $S_{mag} = \int dT (C_p - C_p^{phon})/T \approx 9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$ stimmt gut mit der theoretischen Erwartung für ein $S = 1$ -Spinsystems, $R \ln(2S + 1) = 9,13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, überein (s. Abb. 5.10), was zusätzlich sowohl die Güte der Messung als auch die des Fits betont [53]. Für die Approximation von α wurden die Werte für Θ_D und Θ_E aus dem C_p -Fit fixiert und nur die Vorfaktoren gefittet. Auch hier ergab sich für $T \gtrsim 50 \text{ K}$ eine gute Angleichung an die experimentellen Daten, wie der Ausschnitt in Abb. 5.15 belegt. Anlässlich einer Grüneisen-Skalierung der phononischen Anteile ergeben sich aus den jeweiligen Quotienten der Vorfaktoren $n_D^\alpha/n_D = 2,8 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ und $n_E^\alpha/n_E = 2,3 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ nach Gl. 2.9 phononische Grüneisenparameter $\Gamma_{\text{phon}} \approx 2,3$ bzw. 1,9. Hierzu wurde zum einen das molare Volumen $V_{\text{mol}} = 42,01 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und zum anderen das mittels DFT-Kalkulation ermittelte Kompressionsmodul $B = 195 \text{ GPa}$ [229] verwendet. In Abb. 5.15 werden nun die restlichen, nicht-phononischen Beiträge C_p^{mag} (linke Ordinatenachse) und β^{mag} (rechte Ordinatenachse) im Rahmen einer Grüneisen-Skalierung miteinander verglichen. Es zeigt sich für einen Skalierungsparameter

$$\gamma_{\text{mag}} = \frac{\beta^{mag}}{C_p^{mag}} = \frac{1}{V} \frac{\partial \ln \Theta_{\text{mag}}}{\partial p} = 1,18(3) \times 10^{-6} \text{ mol J}^{-1} \quad (5.7)$$

eine außerordentlich gute Proportionalität der beiden Größen über den gesamten Temperaturbereich. Daraus resultiert die Erkenntnis, dass sich das Verhältnis aus Druck- und Temperaturabhängigkeit der Entropieänderungen in diesem Temperaturbereich mittels eines temperaturunabhängigen Grüneisen-Parameters beschreiben lässt (vgl.

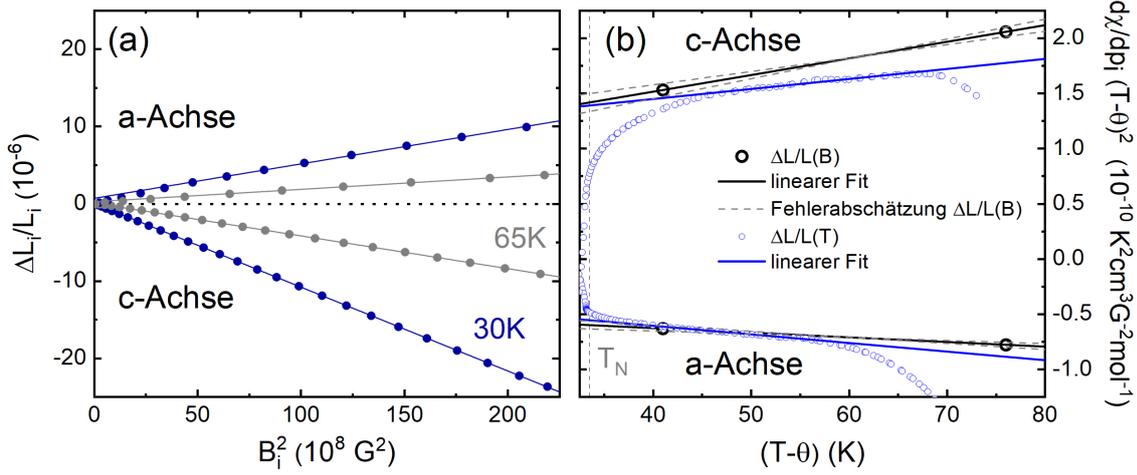


Abbildung 5.16: Bestimmung der uniaxialen Druckabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität χ_m . (a) Feldinduzierte relative Längenänderungen $\Delta L_i/L_i$ der a - und c -Achse aufgetragen gegen B^2 bei 30 und 65 K. (b) $d\chi_m/dp_i (T - \theta)^{-2}$ vs. $(T - \theta)$ mit der Druckabhängigkeit von χ_m , ermittelt aus Messungen der Magnetostriktion $\Delta L/L(B)$ (a) sowie der thermischen Ausdehnung $\Delta L/L(15 \text{ T}) - \Delta L/L(9 \text{ T})$ (vgl. Abb. 5.12), und mit der Weiss-Temperatur $\theta = -11 \text{ K}$ [53], bestimmt mittels eines Curie-Weiss-Fits (s. Abb. 5.10a). Die Daten wurden nach Gl. 5.10 linear approximiert.

Abschn. 2.1). Somit ist hier lediglich ein einzelner dominierender Energiebeitrag Θ_{mag} präsent und die nicht-phononischen Längen- und Entropieänderungen werden auch nur durch einen dominierenden Freiheitsgrads getrieben, der in diesem Fall mit der langreichweitigen antiferromagnetischen Ordnung bei T_N verknüpft ist. Daher lässt sich unter Ausnutzung der Ehrenfest-Relation (s. Gl. 2.41) sowie mit Hilfe des molaren Volumens $V_{\text{mol}} = 42,01 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ die hydrostatische Druckabhängigkeit von T_N bestimmen zu

$$\frac{\partial T_N}{\partial p} = V_{\text{mol}} T_N \frac{\beta^{\text{mag}}}{C_p^{\text{mag}}} = 1,12(4) \text{ K/GPa}. \quad (5.8)$$

Dies entspricht $\partial \ln T_N / \partial p = 5,0(1) \% \text{ GPa}^{-1}$. Auch in einer Betrachtung der Grüneisen-Skalierung individuell für beide Achsen zeigt sich in Abb. 5.15 die Proportionalität von C_p^{mag} zu dementsprechend α_a^{mag} und α_c^{mag} . Die jeweiligen uniaxialen Druckabhängigkeiten ergeben sich dann zu $\partial T_N / \partial p_a = -0,21(3) \text{ K/GPa}$ bzw. $\partial \ln T_N / \partial p_c = 1,51(7) \text{ K/GPa}$. Diese Werte sind völlig konsistent mit dem Wert für die hydrostatische Druckabhängigkeit aus Gl. 5.8.

Druckabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität

Zusätzlich lassen sich aus den dilatometrischen Daten im Magnetfeld auch Aussagen über die Druckabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität treffen. So wird für

einen Paramagneten mit der Magnetisierung $M = \chi_m B$ der Zusammenhang von Magnetostriktion und magnetischem Feld nach

$$\frac{\Delta L_i}{L_i} = -\frac{1}{2V_{mol}} \left. \frac{\partial \chi_{m,i}}{\partial p_i} \right|_{B,T} B^2 \quad (5.9)$$

erwartet, welche sich durch Ausnutzung der Maxwellbeziehung $\left. \frac{\partial V}{\partial B} \right|_{p,T} = -\left. \frac{\partial M}{\partial p} \right|_{T,B}$ ergibt. Demnach kann die uniaxiale Druckabhängigkeit von χ_m als Steigung aus dem Diagramm Längenänderungen vs. magnetisches Feld im Quadrat, wie es in Abb. 5.16a veranschaulicht ist, bestimmt werden. Die Linearität und damit der Zusammenhang von Gl. 5.9 ist für beide Achsen sowohl bei 30 K als auch bei 65 K gut erfüllt. Lediglich bei kleinen Feldern zeigen sich in $\Delta L_a/L_a$ kleine Abweichungen vom quadratischen Verhalten. Es ergeben sich für die a -Achse die Werte $\partial \chi_{m,a}/\partial p_a = -3,75(3) \times 10^{-4} \text{ erg G}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ und $-1,34(3) \times 10^{-4} \text{ erg G}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ bei 30 K bzw. 65 K sowie für die c -Achse die respektiven Werte $\partial \chi_{m,c}/\partial p_c = 9,11(1) \times 10^{-4} \text{ erg G}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$ und $3,57(1) \times 10^{-4} \text{ erg G}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$. Auf diese Weise wird deutlich, dass sich die magnetische Suszeptibilität $\chi_{m,a}$ bei der Anwendung eines uniaxialen Drucks p_a um etwa $-1,3\% \text{ GPa}^{-1}$ bzw. $-0,8\% \text{ GPa}^{-1}$ verkleinert und $\chi_{m,c}$ bei p_c um etwa $3,1\% \text{ GPa}^{-1}$ bzw. $2,2\% \text{ GPa}^{-1}$ vergrößert.

Da die magnetische Suszeptibilität für NiTiO_3 , wie bereits erwähnt, bis etwa 40 K sehr gut einem Curie-Weiss-Verhalten $\chi_m = C/(T - \theta)$ mit $C = N_A \mu_{\text{eff}}^2/3k_B$ folgt (vgl. Abb 5.10), lassen sich aus diesen Werten sogar Abschätzungen für die uniaxialen Druckabhängigkeiten der temperaturunabhängigen Konstanten μ_{eff} und θ geben. Dazu werden die Daten nach folgendem Modell in Abb. 5.16b präsentiert und dann linear gefittet

$$\frac{\partial \chi_m}{\partial p_i} (T - \theta)^2 = \frac{\partial C}{\partial p_i} (T - \theta) + C \frac{\partial \theta}{\partial p_i}, \quad (5.10)$$

so dass sich $\partial \mu_{\text{eff}}/\partial p_i$ und $\partial \theta/\partial p_i$ aus der Steigung bzw. dem Schnittpunkt mit der Ordinatenachse bestimmen lassen. Dem Graphen sind zusätzlich die entsprechenden Daten aus der Differenz der thermischen Ausdehnungen bei 9 T und 15 T unter der Annahme der Gültigkeit von Gl. 5.9 hinzugefügt. Hier zeigt sich im mittleren Temperaturbereich, insbesondere für die a -Achse, nicht nur eine gute Linearität, sondern sogar auch quantitativ ein ähnliches Verhalten zu den Werten aus der Magnetostriktion, was die Gültigkeit der Annahmen bekräftigt. Bei tieferen Temperaturen ergeben sich insbesondere in der c -Achse Abweichungen, die wahrscheinlich von Abweichungen vom Curie-Weiss-Verhalten nahe T_N aufgrund von Fluktuationen herühren, wohingegen die Abweichungen bei höheren Temperaturen auf Schwierigkeiten in den thermischen Ausdehnungsmessungen hindeuten, da bei diesen Temperaturen $T < 65 \text{ K}$ sowohl χ_m ein gutes Curie-Weiss-Verhalten zeigt als auch die Magnetostruktionsmessungen die Gültigkeit von Gl. 5.9 bestätigt haben (vgl. Abb. 5.16a). Dies kann beispielsweise auf die angesprochenen Probleme aufgrund der Mehrkörnigkeit des Kristalls zurückzuführen sein. Aufgrund dieser Unsicherheiten dienen die linearen Fits der thermischen Ausdehnungsdaten lediglich als zusätzliche Fehlerab-

Druck	$\frac{\partial \ln T_N}{\partial p_i}$ (% GPa ⁻¹)	$\frac{\partial \ln \chi_{m,i}}{\partial p_i}$ (% GPa ⁻¹)		$\frac{\partial \ln \theta}{\partial p_i}$ (% GPa ⁻¹)
		30 K	65 K	
Hydrostatisch	+5,0(1)			
Uniaxial ($i = a$)	-0,9(1)	-1,3	-0,8	+3
Uniaxial p_c	+6,7(3)	+3,1	+2,2	-6

Tabelle 5.1: Hydrostatische ($p_i = p$) und uniaxiale ($i = a, c$) Druckabhängigkeiten der Néel-Temperatur T_N , der magnetischen Suszeptibilität $\chi_{m,i}$ und der Weiss-Temperatur θ .

schätzung und die folgenden Werte sind allgemein eher nur als grobe Abschätzung der Größenordnung zu verstehen. Letztendlich ergibt sich so für einen uniaxialen Druck entlang der a -Achse eine Erniedrigung des effektiven Moments und der Weiss-Temperatur gemäß $\partial \mu_{\text{eff}} / \partial p_a \sim -0,01 \mu_B / \text{GPa}$ bzw. $\partial \theta / \partial p_a \sim -0,3(1) \text{ K GPa}^{-1}$. Für die c -Achse signalisieren die entsprechenden Werte $\partial \mu_{\text{eff}} / \partial p_c \sim 0,02 \mu_B / \text{GPa}$ und $\partial \theta / \partial p_c \sim 0,7(2) \text{ K GPa}^{-1}$ hingegen eine Erhöhung mit steigendem Druck. Während das effektive magnetische Moment von einem uniaxialen Druck, wie zu erwarten, also nahezu unberührt bleibt, ändert sich χ_m hauptsächlich aufgrund einer Veränderung von θ . Damit ergeben sich die Änderungen der Weiss-Temperatur zu

$$\frac{\partial \ln \theta}{\partial p_a} \sim +3 \% \text{ GPa}^{-1} \quad \frac{\partial \ln \theta}{\partial p_c} \sim -6 \% \text{ GPa}^{-1}. \quad (5.11)$$

Aufgrund der Bedeutung von θ als Summe aller Austauschwechselwirkungen im System verdeutlicht dies gleichzeitig, dass uniaxialer Druck entlang der a -Achse θ negativer macht, also die AFM Wechselwirkungen ($J_{\perp} < 0$) verstärkt oder die FM ($J_{\parallel} > 0$) schwächt, wohingegen Druck entlang der c -Achse etwa doppelt so stark die genau gegenteilige Wirkung hervorruft. Da aber die Grüneisen-Analyse auf die uniaxialen Druckabhängigkeiten von $\partial T_N / \partial p_a < 0$ und $\partial T_N / \partial p_c > 0$ sowie die Dominanz einer einzigen Energieskala hindeutet (vgl. Abb. 5.15 und Gl. 5.8), lässt sich schlussfolgern, dass der Wert von T_N hauptsächlich durch die FM Austauschwechselwirkungen $J_{\parallel} > 0$ bestimmt wird.

Dies wird auch durch den Vergleich der Titanate hinsichtlich der unterschiedlichen Übergangsmetalle $M = \text{Ni}, \text{Co}$ und Fe gestützt. Während die drei Verbindungen eine ähnliche magnetische Struktur mit FM ab -Schichten, die AFM entlang der c -Achse gestapelt sind, besitzen, bewirkt der Einfluss des Übergangsmetalls in gleicher Tendenz eine Erhöhung von T_N wie auch eine Erhöhung von θ [198]. FeTiO₃ besitzt dabei die höchste Néel-Temperatur sowie die höchste und sogar positive Weiss-Temperatur. Die Tendenz eines chemischen Drucks durch den Einsatz eines unterschiedlichen Übergangsmetalls von Ni nach Fe deckt sich somit mit der von uns gefundenen Tendenz eines positiven mechanischen uniaxialen Drucks entlang der c -

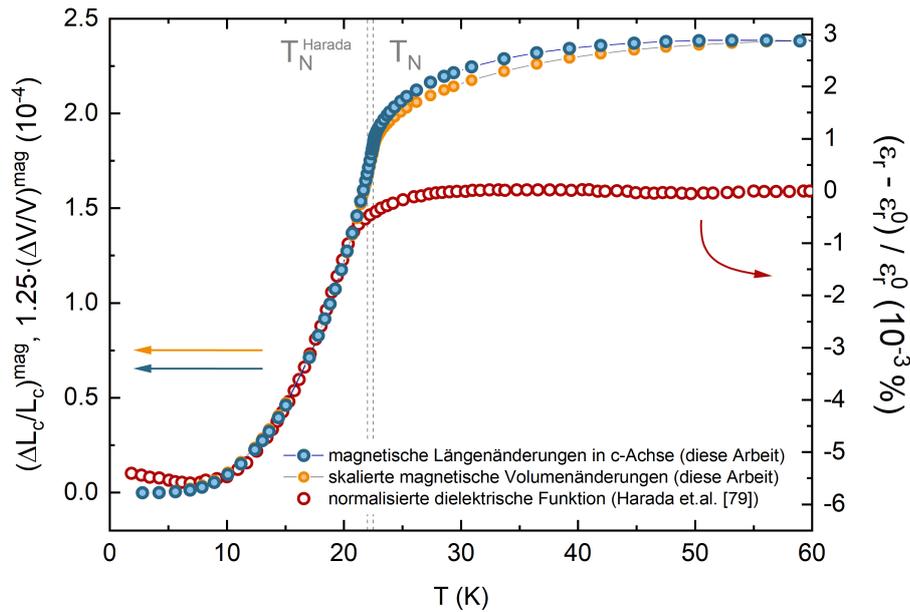


Abbildung 5.17: Magnetischen Beiträge zur relativen Längenänderung $(\Delta L_c/L_c)^{mag}$ (blau) sowie mit einem Faktor von 1,27 skalierten relativen Volumenausdehnung $(\Delta V/V)^{mag}$ (orange, linke Ordinatenachse) und relative dielektrische Permittivität $(\epsilon_r - \epsilon_r^0)/\epsilon_r^0$ (rot, rechte Ordinatenachse) [79].

oder negativem entlang der a -Achse. MnTiO_3 zeigt jedoch ein von dieser Tendenz losgelöstes Verhalten, da es zwar das höchste T_N aber zugleich das deutlich niedrigste $\theta = -219\text{ K}$ unter den vier genannten Titanatverbindungen aufweist. Dies spiegelt sich auch in einer grundsätzlich verschiedenen AFM-Struktur des Typs G [192] sowie einem anderen dielektrischen Verhalten wider. Während MnTiO_3 bei T_N eine lediglich Magnetfeld-induzierte Anomalie in der dielektrischen Konstante ϵ aufweist [159], wurden sowohl in CoTiO_3 als auch in NiTiO_3 bereits im Nullfeld Anomalien in ϵ beobachtet [79] und in FeTiO_3 Längenänderungen [38], die den unseren recht ähnlich sehen, festgestellt. Während unsere Untersuchungen somit darauf hindeuten, dass sich der Einfluss des Übergangsmetalls in FeTiO_3 , CoTiO_3 und NiTiO_3 zumindest in Teilen durch die Wirkung als chemischer Druck erklären ließe, scheint MnTiO_3 eine Ausnahmestelle einzunehmen, bei der diese Erklärung für das gesonderte Verhalten auszuschließen ist.

Magnetoelastische Kopplung

Die ausgeprägte Magnetostriktion beim Einsetzen langreichweitiger magnetischer Ordnung (s. Abb.5.11) sowie die großen feldinduzierten Längenänderungen im Zuge der Spin-Reorientierung (vgl. Abb. 5.12 und 5.13) zeugen von einer starken magnetoelastischen Kopplung in NiTiO_3 . Man könnte vermuten, dass die Magnetostriktion das Gitter aufgrund einer kleinen Anisotropie in der Ebene lokal verformt und dadurch

eine geringe Kristallsymmetrie $P\bar{1}$ vorliegt. Auch wenn bisherige Neutronenstreuungsexperimente keine Anzeichen einer solchen Verformung gefunden haben, könnte es möglich sein, diesen Symmetriebruch unter Anwendung eines externen magnetischen Feldes zu beobachten, da sich die Gitterverzerrung in diesem Fall vergrößert, wie in Abb. 5.12 zu sehen ist.

Um der Ursache der magnetodielektrischen Kopplung in NiTiO₃ näher auf den Grund zu gehen, werden die in der vorliegenden Arbeit gezeigten dilatometrischen Messungen mit den bereits erwähnten Messungen der dielektrischen Eigenschaften von NiTiO₃-Polykristallen [79] verglichen. Letztere beinhalten nicht nur eine Anomalie in der elektrischen Permittivität ϵ_r , sondern auch eine starke Änderung der Magnetokapazität bei T_N . Die Autoren vermuten, dass die dielektrischen Änderungen mit einer deutlichen Magnetostraktion bei T_N einhergehen sollte. Die hier gezeigten dilatometrischen Messungen bestätigen diese Annahme. So ähnelt zum einen $\epsilon_r(T)$ stark der thermischen Ausdehnung im Nullfeld (vgl. Abb. 5.11) nahe und unterhalb T_N . Zum anderen weist ebenso die Temperaturabhängigkeit der Magnetokapazität oberhalb von T_N große Ähnlichkeiten zu den feldinduzierten Längenänderungen bei $T > T_N$ auf (vgl. Abb. 5.13). Unterhalb von T_N lassen sich in der Magnetokapazität jedoch Unterschiede feststellen, da beispielsweise keinerlei Anzeichen des magnetfeld-induzierten Übergangs zu erkennen sind. Dies ist mutmaßlich auf die Tatsache zurückzuführen, dass die dielektrischen Messungen an Polykristallen durchgeführt wurden, da dadurch das magnetische Feld gleichzeitig entlang aller möglichen Richtungen, speziell in der ab -Ebene, angelegt ist, so dass sich alle durch die Spin-Reorientierung hervorgerufenen Änderungen der Magnetisierung und der Länge gegenseitig aufheben müssten.

Für einen quantitativen Vergleich sind die zu einem temperaturunabhängigen Untergrund relative Permittivität $(\epsilon_r - \epsilon_r^0)/\epsilon_r^0$ [79] und die magnetischen relativen Längen- $(\Delta L_c/L_c)^{mag}$ und Volumenänderungen $(\Delta V/V)^{mag}$ bei 0 T in Abb. 5.17 in Abhängigkeit von T gegenüber gestellt. Es wird deutlich, dass für $T < T_N$ $(\Delta L_c/L_c)^{mag}$ nahezu proportional zu ϵ ist. Lediglich nahe und oberhalb von T_N und bei $T \lesssim 8$ K zeigen sich leichte Abweichungen. Diese sind möglicherweise zum einen darauf zurückzuführen, dass die Phasenübergangstemperaturen leicht unterschiedlich sind. Zum anderen wurde der temperaturunabhängige Untergrund von ϵ bereits für $T > 25$ K approximiert. Sowohl unsere dilatometrischen (s. Abb. 5.11 und den Einschub in Abb. 5.15) als auch die Magnetisierungsmessungen (s. Abb. 5.10) weisen in diesem Bereich jedoch noch deutliche Anzeichen für magnetische Fluktuationen auf, die die Bestimmung des Untergrunds beeinflussen haben könnten. Abgesehen von diesen kleinen Abweichungen offenbart der Vergleich, dass die Änderungen in den dielektrischen Eigenschaften und die berichtete magnetodielektrische Kopplung in direkter Verbindung mit den Längenänderungen und der starken magnetoelastischen Kopplung stehen. Da die Grüneisen-Analyse beweist, dass der magnetische Freiheitsgrad im gesamten Tieftemperaturbereich dominiert, zeigen die Daten somit, dass magnetische Wechselwirkungen einen gemeinsamen Ursprung für die magnetischen, strukturellen und dielektrischen Änderungen im Zuge der langreichweitigen AFM Ordnung bilden. Zur Ergründung der exakten Kopplungen der drei Freiheitsgrade ist

es allerdings notwendig, sowohl den antiferromagnetischen Ordnungsparameter als auch die dielektrische Konstante anhand von Einkristallmessungen zu bestimmen.

Bei einem Vergleich mit anderen Verbindungen der Titanat-Reihe fällt auf, dass die gefundene starke Magnetostriktion und ausgeprägte magnetoelastische Kopplung in NiTiO_3 im Gegensatz zu Beobachtungen in MnTiO_3 steht. In letzterem wurde die Divergenz der dielektrischen Konstante mit der Divergenz der Spin-Fluktuationen sowie einem Kopplungsterm der Form LEH mit der Untergittermagnetisierung L erklärt [159]. Dies ist allerdings nur möglich, da die Magnetostriktion sehr gering ist, da diese sonst die magnetischen Fluktuationen unterdrückt hätte (vgl. Abschn. 2.3.2) [159]. Eine starke magnetoelastische Kopplung hätte zudem eine Anomalie der dielektrischen Konstante bei T_N im Nullfeld erwarten lassen. Demnach ist das Szenario einer Austauschstriktion zur Erklärung des ME-Effekts (vgl. Abb. 5.1a-b), für das die magnetoelastische Kopplung essentiell ist, in MnTiO_3 nicht möglich [159]. Die Präsenz einer magnetoelastischen Kopplung und der mikroskopische Mechanismus der magnetoelektrischen Kopplung stehen demnach mit der jeweiligen magnetischen Struktur des Titanats in Zusammenhang. Diese ist in NiTiO_3 , CoTiO_3 und FeTiO_3 vom Typ *A* und, die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit eingeschlossen, sind in allen drei Verbindungen starke magnetoelastische Kopplungen beobachtet worden [85, 38], wohingegen MnTiO_3 als einzige Verbindung der Titanat-Reihe eine *G*-Struktur und keine magnetoelastische Kopplung aufweist.

Spin-Reorientierung

Um die Entropieänderung bei dem meta-magnetischen Übergang abzuschätzen, kann eine Clausius-Clapeyron-Beziehung ausgenutzt werden. Wie bereits erwähnt, wächst B^* lediglich sehr leicht mit der Temperatur und aus dem Phasendiagramm lässt sich die dazugehörige Steigung $\partial B^*/\partial T \approx 4 \times 10^{-3} \text{ K T}^{-1}$ ablesen. Zusammen mit der Sprunghöhe der Magnetisierung pro Mol ΔM_{mol}^* bei B^* und 2 K ergibt sich so eine Entropieänderung von $\Delta S^* = -(\partial B^*/\partial T)^{-1} \cdot \Delta M_{mol}^* \approx -8 \times 10^{-4} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [53, 224]. Der Ordnungsgrad bleibt somit insgesamt gleich. Auf der anderen Seite ist der Übergang jedoch mit einer deutlichen Anomalie in der Längenänderung $\Delta L_a/L_a$ verknüpft. Folglich muss die uniaxiale Grüneisen-Skalierung für $B > B^*$ fehlschlagen. Daran anknüpfend zeigt sich auch eine besonders hohe uniaxiale Druckabhängigkeit des kritischen Feldes B^* . Diese lässt sich mit Hilfe einer weiteren Clausius-Clapeyron-Gleichung unter Berücksichtigung der Sprunghöhen in der Längenänderung $\Delta(\Delta L_a/L_a)^*$ sowie der Magnetisierung pro Mol ΔM_{mol}^* bei 2 K zu

$$\frac{\partial B^*}{\partial p_a} = V_{mol} \frac{(\Delta L_a/L_a)^*}{\Delta M^*} \approx 9,2 \text{ T/GPa} \quad (5.12)$$

abschätzen, wobei hier das molare Volumen $V_{mol} = 42,01 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ verwendet wurde. Dieser hohe Wert deutet auf eine besondere Sensibilität dieses Übergangs hinsichtlich der Anwendung von uniaxialem Druck entlang a hin. Durch geringen, negativen

uniaxialen Druck $p_a \lesssim -0,13$ GPa, also einer Streckung entlang der a -Achse, wird der Übergang bereits unterdrückt. Ein vollständiges Bild der strukturellen Änderungen im Zuge des Spin-Reorientierungsübergangs ergibt sich allerdings erst durch zusätzliche Messungen der Längenänderungen senkrecht zur Magnetfeldrichtung, da eine Streckung entlang einer Achse zu einer Stauchung in der dazu senkrecht liegenden Achse führen kann.

5.2.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Abschnitt wurden dilatometrische Messungen der thermischen Ausdehnung und Magnetostriktion an NiTiO₃-Einkristallen vorgestellt. Anhand der Beobachtung ausgeprägter λ -förmiger Anomalien am antiferromagnetischen Phasenübergang bei $T_N = 22,5(5)$ K konnte nicht nur ein magnetisches Phasendiagramm erstellt, sondern auch die Präsenz einer starken magnetoelastischen Kopplung bewiesen werden. Dabei offenbart sich ein metamagnetischer Spin-Reorientierungsübergang bei $B \parallel a \approx 1,0$ T, welcher mit deutlichen Längenänderungen einhergeht. Mittels einer Grüneisen-Analyse wurde gezeigt, dass die auftretenden Längen- und Entropieänderungen im Zuge der langreichweitigen Ordnung lediglich durch einen einzigen magnetischen Freiheitsgrad getrieben sind. Dafür ist ein Grüneisen-Parameter von $\gamma_{\text{mag}} = \beta^{\text{mag}}/C_p^{\text{mag}} = 1,18(3) \times 10^{-6} \text{ mol J}^{-1}$ maßgeblich. Daraus ließen sich hydrostatische und uniaxiale Druckabhängigkeiten von $\frac{\partial T_N}{\partial p} = 1,12(4) \text{ K/GPa}$ bzw. $\partial T_N/\partial p_a = -0,21(3) \text{ K/GPa}$ und $\partial \ln T_N/\partial p_c = 1,51(7) \text{ K/GPa}$ ableiten. Zusammen mit der Druckabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ($\partial \chi_{m,c}/\partial p_c < 0$ und $\partial \chi_{m,c}/\partial p_c < 0$) lässt sich so qualitativ schlussfolgern, dass der Wert von T_N maßgeblich durch ferromagnetische Wechselwirkungen in der Ebene bestimmt wird, wodurch sich Parallelen zwischen der Druckabhängigkeit und dem chemischen Austausch des Übergangsmetalls $M = Ni, Co, Fe$ bezüglich der Tendenzen der Werte der Néel-Temperatur T_N und der Weiss-Temperatur θ erkennen lassen. Vergleiche mit kürzlich gefundenen dielektrischen Effekten in NiTiO₃ zeigen eine essentielle Bedeutung struktureller Verformungen für die magnetodielektrische Kopplung und deuten auf einen gemeinsamen magnetischen Ursprung der strukturellen, dielektrischen und magnetischen Änderungen im Zuge der langreichweitigen AFM-Ordnung in NiTiO₃ hin. Um jedoch genauere Schlussfolgerungen hinsichtlich des Zusammenhangs dieser Größen ziehen zu können, sind zum einen sowohl Neutronenstreuexperimente als auch dielektrische Messungen an NiTiO₃-Einkristallen nötig und zum anderen können nicht-longitudinale Messungen der thermischen Ausdehnung und der Magnetostriktion im magnetischen Feld $B_i \perp L_i$ Aufschlüsse über das vollständige Bild der strukturellen Verzerrungen durch den Einfluss eines externen Feldes sowie insbesondere auch im Zuge der Spin-Reorientierung liefern.

Kapitel 6

Abschließende Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden anhand von dilatometrischen Untersuchungen die nemato- und magnetoelastischen Kopplungen in eisenbasierten Supraleitern und magnetoelektrischen Übergangsmetalloxiden erforscht. Dazu wurden Messungen der thermischen Ausdehnung, Magnetostriktion sowie des Youngschen Moduls mittels Kapazitätsdilatometrie an Einkristallen der Verbindungen $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ und $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ sowie LiFePO_4 und NiTiO_3 durchgeführt. Die Erforschung der strukturellen und elastischen Eigenschaften liefert nicht nur aufgrund thermodynamischer Relationen und der Grüneisen-Konstante wertvolle Informationen über Druckabhängigkeiten der Entropie, Magnetisierung sowie relevanter Energieskalen, sondern ermöglicht auch Erkenntnisse über auftretende elastische Kopplungen und die damit verknüpften Freiheitsgrade zu gewinnen. Dies ist in den genannten Materialklassen von besonderer Bedeutung, da sie aufgrund vielfältiger Ordnungsphänomene mit Kopplungen von strukturellen, elektronischen, magnetischen und orbitalen Freiheitsgraden von Interesse für die Grundlagenforschung sind. So erhofft man sich durch ein besseres Verständnis der fundamentalen Wechselwirkungen, neue Materialien entwickeln zu können, die Phänomene wie Supraleitung und magnetoelektrische Effekte auch bei Raumtemperatur in ausreichender Stärke aufweisen, um in Zukunft entsprechende technische Anwendungen zu realisieren.

Die thermische Ausdehnung wurde sowohl für die Erstellung eines Phasendiagramms als auch zur Bestimmung des strukturellen bzw. nematischen Ordnungsparameters an $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ - und $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ -Einkristallen, zugehörig zur '1111'- bzw. '11' Klasse der eisenbasierten Supraleiter, untersucht. Die Längenänderungen in LaFeAsO zeigen eine orthorhombische Aufspaltung in der FeAs-Ebene im Zuge eines strukturell-nematischen Phasenübergangs zweiter Ordnung, welcher sich zudem als ausgeprägte Anomalie bei $T_S \approx 148$ K im thermischen Ausdehnungskoeffizienten darstellt. Bei einer etwas tieferen Temperatur $T_N \approx 126$ K zeigt sich eine weitere, kleinere Anomalie, die mit der Entstehung einer AFM-SDW-Ordnung verknüpft ist und deren Auftreten somit eine signifikante magnetoelastische Kopplung belegt. Die positiven uniaxialen Druckabhängigkeiten von T_S und T_N deuten daraufhin, dass sich das Einsetzen langreichweitiger magnetischer und nematischer Ordnung gegenseitig begünstigen. Dies drückt sich auch in den zugehörigen Phasengrenzen im Zuge der Co-Dotierung aus, welche mit steigendem Co-Gehalt in ähnlicher Weise unterdrückt

werden. Dabei wird auch die Orthorhombizität schnell kleiner. Um die Ursache des strukturellen Phasenübergangs zu untersuchen, wurde die Methode eines 3-Punkt-Biegeversuchs im Kapazitätsdilatometer implementiert und kalibriert. Die Funktionsfähigkeit wurde anhand von Messungen des Youngschen Moduls $Y_{[110]}/Y_{[110]}(RT)$ an BaFe_2As_2 -Einkristallen bestätigt, so dass sich auf diese Weise die inverse elastische Suszeptibilität bestimmen lässt. $Y_{[110]}$ weist für LaFeAsO ein stark gekrümmtes, Curie-Weiss-ähnliches Absinken auf, welches bei entsprechender Normierung der Temperaturachse auf T_S sehr große Ähnlichkeiten zu BaFe_2As_2 aufweist. Bei Co-Dotierung wird das Absinken zwar schnell schwächer, jedoch lässt es sich auch bei überdotiertem $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ beobachten. Dies bestätigt wie in anderen unterdotierten eisenbasierten Supraleitern nicht nur C_{66} als weiche Mode eines pseudo-echt ferroelastischen Phasenübergangs, der durch eine divergierende nematische Suszeptibilität getrieben wird, sondern beweist zudem die Existenz nematischer Fluktuationen über das gesamte Phasendiagramm von $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$, wobei für den Bereich der supraleitenden Phase aufgrund fehlender Einkristalle allerdings keine Aussagen getroffen werden können. Aus der quantitativen Analyse im Rahmen einer Landau-Theorie wurde eine charakteristische nematoelastische Kopplungsenergie von etwa 30-50 K bestimmt, welche nicht signifikant dotierungsabhängig ist und mit entsprechenden Energien in $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ und FeSe übereinstimmt. Ein Vergleich mit Elastowiderstandsmessungen zeigt in LaFeAsO , dass die hypothetisch rein nematische Suszeptibilität der Widerstandsdaten bei signifikant höheren Temperaturen divergiert als die aus den Schermoduldaten bestimmte, wohingegen derselbe Vergleich in BaFe_2As_2 zeigt, dass die theoretische Erwartung einer übereinstimmenden Weiss-Temperatur entgegen bisherigen Berichten erfüllt ist. Für dotiertes $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$ lassen sich aufgrund diverser Einflüsse in den Biegemessungen nur bedingt verlässliche Aussagen hinsichtlich der Werte der Weiss-Temperaturen treffen. Hierbei ist insbesondere auffällig, dass mit steigender Dotierung die Diskrepanz zwischen realem und Landau-theoretischem T_S zunimmt. Die Ursache dieser unerwarteten Diskrepanz bleibt jedoch ungeklärt. Auch in $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ zeigen die thermischen Ausdehnungsmessungen eine im Vergleich zu FeSe kleinere orthorhombische Aufspaltung. Am zugehörigen Phasenübergang lassen sich jedoch zwei Anomalien bei etwa 80 K und 59 K beobachten, welche in dieser Form bisher nicht in der Literatur gezeigt worden sind und die sich auch nicht eindeutig Anomalien in bisherigen Studien zuordnen lassen. Bei Einsetzen von Supraleitung bei $T_c = 9,5$ K zeugt eine ausgeprägte Anomalie von einer Kopplung zur Orthorhombizität, welche im Einklang mit einer früheren Studie eine gegenseitige Verstärkung der beiden Ordnungsphänomene beweist. Die Messung von $Y_{[110]}$ offenbart auch in $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ ein deutliches Erweichen von C_{66} und dementsprechend die Existenz nematischer Fluktuationen nahe der optimalen Dotierung von $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$. Im Vergleich zu reinem FeSe deuten die Messdaten auf eine höhere nematoelastische Kopplung hin. Quantitative Aussagen lassen sich jedoch nicht treffen, da bereits weit oberhalb von T_S Abweichungen von einem Curie-Weiss-Verhalten beobachtbar sind, die im Einklang mit den gemessenen Längenänderungen mutmaßlich auf eine induzierte oder intrinsische vorausgehende Orthorhombizität zurückzuführen sind.

Die Messungen der thermischen Ausdehnung und Magnetostiktion an LiFePO_4 - und NiTiO_3 -Einkristallen ermöglichen die Erstellung eines magnetischen Phasendiagramms, die Feststellung von ausgeprägten magnetoelastischen Kopplungen und deren Zusammenhang zu magneto(di)elektrischen Effekten sowie die Bestimmung der Druckabhängigkeiten der relevanten Entropie- und Energiebeiträge. Das Einsetzen langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung in LiFePO_4 geht mit ausgeprägten λ -förmigen Anomalien der thermischen Ausdehnung bei $T_N = 50,1(5)$ K einher, die auf eine starke magnetoelastische Kopplung hinweisen. Die zugehörige hydrostatische Druckabhängigkeit von $dT_N/dp = 1,5(1)$ K GPa^{-1} lässt sich aus einer magnetischen Grüneisen-Skalierung ableiten. Zwischen etwa 10 und 40 K scheidet diese jedoch aufgrund von zusätzlichen anomalen Längenänderungen in der b - und c -Achse. Diese werden sukzessive von einem Magnetfeld unterdrückt. Dies zeigt, dass die Tieftemperatureigenschaften nicht nur von einer einzigen zur AFM-Ordnung zugehörigen Energieskala dominiert werden, sondern es existieren zusätzliche Freiheitsgrade, die aufgrund ähnlicher Temperaturabhängigkeiten mutmaßlich mit dem in LiFePO_4 bekannten linearen magnetoelastischen Effekt in Zusammenhang stehen. Demnach belegen die Längenänderungen eine magneto-elektro-elastischen Kopplung, deren möglicher Ursprung in Bezug auf magnetische, orbitale oder hybrid-elektronische Freiheitsgrade diskutiert wird. Auch in NiTiO_3 lassen sich am antiferromagnetischen Phasenübergang bei $T_N = 22,5(5)$ K große λ -förmige Anomalien in der thermischen Ausdehnung beobachten. Eine Anomalie in der Magnetostriktion tritt zudem im Zuge eines metamagnetischen Spin-Reorientierungsübergang bei Anwendung eines Magnetfelds $B \perp c \approx 1$ T auf. Demnach zeigen die Messdaten die Präsenz einer großen magnetoelastischen Kopplung in NiTiO_3 . Gegensätzliche uniaxiale Druckabhängigkeiten parallel und senkrecht zur hexagonalen ab -Ebene lassen den Schluss zu, dass der Wert von T_N vor allem durch die ferromagnetischen Wechselwirkungen in der Ebene geprägt wird. Die hydrostatische Druckabhängigkeit beträgt $dT_N/dp = 1,12(4)$ K GPa^{-1} , welche wiederum mit Hilfe einer Grüneisen-Analyse gewonnen wurde. Dabei beweist eine im Gegensatz zu LiFePO_4 temperaturunabhängige Grüneisen-Konstante über den gesamten Tieftemperaturbereich, dass die gemessenen Längen- und Entropieänderungen von einer einzelnen Energieskala dominiert werden. Somit sind die strukturellen, dielektrischen und magnetischen Änderungen im Zuge der langreichweitigen AFM-Ordnung in NiTiO_3 alle auf einen gemeinsamen magnetischen Ursprung zurückzuführen, was insbesondere die essentielle Bedeutung struktureller Verformungen für die beobachtete magnetodielektrische Kopplung darlegt.

Zusammenfassend zeigen die dilatometrischen Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit, wie wichtig die strukturellen und elastischen Eigenschaften für stark korrelierte Elektronensysteme sind. Sie beeinflussen aufgrund von Kopplungen der elektronischen, magnetischen und orbitalen Freiheitsgrade an das Kristallgitter nicht nur das Wechselspiel der komplexen Ordnungsphänomene, sondern es lassen sich durch deren experimentelle Erforschung vor allem Erkenntnisse über die gekoppelten Freiheitsgrade gewinnen.

Liste der Teilveröffentlichungen

1. W. Hergett, M. Jonak, J. Werner, F. Billert, **S. Sauerland**, C. Koo, C. Neef und R. Klingeler
Synthesis and magnetism of a Li_2FeSiO_4 single crystal. In: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 477, 1-3 (2019)
2. L. Wang, **S. Sauerland**, F. Scaravaggi, R. Kappenberger, S. Aswartham, S. Wurmehl, A. U. B. Wolter, B. Büchner und R. Klingeler:
Nematicity and structure in $LaFe_{1-x}Co_xAsO$.
In: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 482, 50–53 (2019)
3. J. Werner[†], **S. Sauerland**[†], C. Koo, C. Neef, A. Pollithy, Y. Skourski und R. Klingeler:
High magnetic field phase diagram and failure of the magnetic Grüneisen scaling in $LiFePO_4$.
In: Physical Review B **99**, 214432 (2019)
4. K. Dey[†], **S. Sauerland**[†], J. Werner, Y. Skourski, M. Abdel-Hafiez, R. Bag, S. Singh und R. Klingeler:
Magnetic phase diagram and magneto-elastic coupling of $NiTiO_3$.
In: arXiv:2002.07447 [cond-mat.str-el] (akzeptiert bei Physical Review B)

[†]Beide Autoren trugen gleichermaßen zu dieser Arbeit bei.

Literaturverzeichnis

- [1] Abdel-Hafiez, M., J. Ge, A. N. Vasiliev, D. A. Chareev, J. Van de Vondel, V. V. Moshchalkov und A. V. Silhanek: *Temperature Dependence of Lower Critical Field $H_{c1}(T)$ Shows Nodeless Superconductivity in FeSe*. Physical Review B, 88(17):174512, Nov. 2013.
- [2] Abdel-Hafiez, M., Y. J. Pu, J. Brisbois, R. Peng, D. L. Feng, D. A. Chareev, A. V. Silhanek, C. Krellner, A. N. Vasiliev und X. J. Chen: *Impurity Scattering Effects on the Superconducting Properties and the Tetragonal-to-Orthorhombic Phase Transition in FeSe*. Physical Review B, 93(22):224508, Juni 2016.
- [3] Abdel-Hafiez, M., Y. Y. Zhang, Z. Y. Cao, C. G. Duan, G. Karapetrov, V. M. Pudalov, V. A. Vlasenko, A. V. Sadakov, D. A. Knyazev, T. A. Romanova, D. A. Chareev, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev und X. J. Chen: *Superconducting Properties of Sulfur-Doped Iron Selenide*. Physical Review B, 91(16):165109, Apr. 2015.
- [4] Aken, B. B. V., J. P. Rivera, H. Schmid und M. Fiebig: *Observation of Ferrotoroidic Domains*. Nature, 449(7163):702–705, Okt. 2007, ISSN 1476-4687.
- [5] Allan, M. P., T. M. Chuang, F. Masee, Y. Xie, N. Ni, S. L. Bud'ko, G. S. Boebinger, Q. Wang, D. S. Dessau, P. C. Canfield, M. S. Golden und J. C. Davis: *Anisotropic Impurity States, Quasiparticle Scattering and Nematic Transport in Underdoped $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$* . Nature Physics, 9(4):220–224, Apr. 2013, ISSN 1745-2481.
- [6] Ando, Y., K. Segawa, S. Komiyama und A. N. Lavrov: *Electrical Resistivity Anisotropy from Self-Organized One Dimensionality in High-Temperature Superconductors*. Physical Review Letters, 88(13):137005, März 2002.
- [7] Astrov, D. N.: *The Magnetoelectric Effect in Antiferromagnetics*. J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.), 38:984–985, 1960.
- [8] Aswartham, S., C. Nacke, G. Friemel, N. Leps, S. Wurmehl, N. Wizen, C. Hess, R. Klingeler, G. Behr, S. Singh und B. Büchner: *Single Crystal Growth and Physical Properties of Superconducting Ferro-Pnictides $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{As}_2$ Grown Using Self-Flux and Bridgman Techniques*. Journal of Crystal Growth, 314(1):341–348, Jan. 2011, ISSN 0022-0248.
- [9] Avci, S., O. Chmaissem, E. A. Goremychkin, S. Rosenkranz, J. P. Castellan, D. Y. Chung, I. S. Todorov, J. A. Schlueter, H. Claus, M. G. Kanatzidis, A. Daoud-

- Aladine, D. Khalyavin und R. Osborn: *Magnetoelastic Coupling in the Phase Diagram of $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ as Seen via Neutron Diffraction*. Physical Review B, 83(17):172503, Mai 2011.
- [10] Baek, S. H., D. V. Efremov, J. M. Ok, J. S. Kim, J. van den Brink und B. Büchner: *Orbital-Driven Nematicity in FeSe*. Nature Materials, 14(2):210–214, Feb. 2015, ISSN 1476-4660.
- [11] Baek, S. H., D. V. Efremov, J. M. Ok, J. S. Kim, J. van den Brink und B. Büchner: *Nematicity and In-Plane Anisotropy of Superconductivity in β – FeSe Detected by ^{77}Se Nuclear Magnetic Resonance*. Physical Review B, 93(18):180502, Mai 2016.
- [12] Barron, T. H. K., J. G. Collins und G. K. White: *Thermal Expansion of Solids at Low Temperatures*. Advances in Physics, 29(4):609–730, Aug. 1980, ISSN 0001-8732.
- [13] Barron, T. H. K. und G. K. White: *Heat Capacity and Thermal Expansion at Low Temperatures*. International Cryogenics Monograph Series. Springer US, 1999, ISBN 978-0-306-46198-9.
- [14] Barth, T. F. W. und E. Posnjak: *The Crystal Structure of Ilmenite*. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 88(1-6):265–270, 1934, ISSN 2196-7105.
- [15] Bendele, M., A. Amato, K. Conder, M. Elender, H. Keller, H. H. Klauss, H. Luetkens, E. Pomjakushina, A. Raselli und R. Khasanov: *Pressure Induced Static Magnetic Order in Superconducting $FeSe_{1-x}$* . Physical Review Letters, 104(8):087003, Feb. 2010.
- [16] Benedek, N. A., J. M. Rondinelli, H. Djani, P. Ghosez und P. Lightfoot: *Understanding Ferroelectricity in Layered Perovskites: New Ideas and Insights from Theory and Experiments*. Dalton Transactions, 44(23):10543–10558, 2015.
- [17] Bertaut, E. F. und M. Mercier: *Magnetolectricity in Theory and Experiment*. Materials Research Bulletin, 6(10):907–921, Okt. 1971, ISSN 0025-5408.
- [18] Blatter, G., M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin und V. M. Vinokur: *Vortices in High-Temperature Superconductors*. Reviews of Modern Physics, 66(4):1125–1388, Okt. 1994.
- [19] Blomberg, E. C., A. Kreyssig, M. A. Tanatar, R. M. Fernandes, M. G. Kim, A. Thaler, J. Schmalian, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman und R. Prozorov: *Effect of Tensile Stress on the In-Plane Resistivity Anisotropy in $BaFe_2As_2$* . Physical Review B, 85(14):144509, Apr. 2012.
- [20] Blomberg, E. C., M. A. Tanatar, R. M. Fernandes, I. I. Mazin, B. Shen, H. H. Wen, M. D. Johannes, J. Schmalian und R. Prozorov: *Sign-Reversal of the in-Plane Resistivity Anisotropy in Hole-Doped Iron Pnictides*. Nature Communications, 4:1914, Mai 2013, ISSN 2041-1723.

- [21] Böhmer, A. E.: *Competing Phases in Iron-Based Superconductors Studied by High-Resolution Thermal-Expansion and Shear-Modulus Measurements*. Doktorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2014.
- [22] Böhmer, A. E., T. Arai, F. Hardy, T. Hattori, T. Iye, T. Wolf, H. v. Löhneysen, K. Ishida und C. Meingast: *Origin of the Tetragonal-to-Orthorhombic Phase Transition in FeSe: A Combined Thermodynamic and NMR Study of Nematicity*. Physical Review Letters, 114(2):027001, Jan. 2015.
- [23] Böhmer, A. E., P. Burger, F. Hardy, T. Wolf, P. Schweiss, R. Fromknecht, M. Reinecker, W. Schranz und C. Meingast: *Nematic Susceptibility of Hole-Doped and Electron-Doped BaFe₂As₂ Iron-Based Superconductors from Shear Modulus Measurements*. Physical Review Letters, 112(4):047001, Jan. 2014.
- [24] Böhmer, A. E., P. Burger, F. Hardy, T. Wolf, P. Schweiss, R. Fromknecht, H. v. Löhneysen, C. Meingast, H. K. Mak, R. Lortz, S. Kasahara, T. Terashima, T. Shibauchi und Y. Matsuda: *Thermodynamic Phase Diagram, Phase Competition, and Uniaxial Pressure Effects in BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ Studied by Thermal Expansion*. Physical Review B, 86(9):094521, Sep. 2012.
- [25] Böhmer, A. E., F. Hardy, F. Eilers, D. Ernst, P. Adelman, P. Schweiss, T. Wolf und C. Meingast: *Lack of Coupling between Superconductivity and Orthorhombic Distortion in Stoichiometric Single-Crystalline FeSe*. Physical Review B, 87(18):180505, Mai 2013.
- [26] Böhmer, A. E., F. Hardy, L. Wang, T. Wolf, P. Schweiss und C. Meingast: *Superconductivity-Induced Re-Entrance of the Orthorhombic Distortion in Ba_{1-x}K_xFe₂As₂*. Nature Communications, 6(1):1–7, Juli 2015, ISSN 2041-1723.
- [27] Böhmer, A. E. und A. Kreisel: *Nematicity, Magnetism and Superconductivity in FeSe*. Journal of Physics: Condensed Matter, 30(2):023001, Dez. 2017, ISSN 0953-8984.
- [28] Böhmer, A. E. und C. Meingast: *Electronic Nematic Susceptibility of Iron-Based Superconductors*. Comptes Rendus Physique, 17(1):90–112, Jan. 2016, ISSN 1631-0705.
- [29] Borzi, R. A., S. A. Grigera, J. Farrell, R. S. Perry, S. J. S. Lister, S. L. Lee, D. A. Tennant, Y. Maeno und A. P. Mackenzie: *Formation of a Nematic Fluid at High Fields in Sr₃Ru₂O₇*. Science, 315(5809):214–217, Jan. 2007, ISSN 0036-8075, 1095-9203.
- [30] Boysen, H., F. Frey, M. Lerch und T. Vogt: *A Neutron Powder Investigation of the High-Temperature Phase Transition in NiTiO₃*. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 210(5):328–337, 1995, ISSN 2196-7105.
- [31] Boysen, H. und M. Lerch: *Order Parameter Coupling and Debye-Waller Factor at the Phase Transition in NiTiO₃*. Phase Transitions, 59(1-3):1–24, Sep. 1996, ISSN 0141-1594.

- [32] Breitzkreiz, M., P. M. R. Brydon und C. Timm: *Resistive Anisotropy Due to Spin-Fluctuation Scattering in the Nematic Phase of Iron Pnictides*. Physical Review B, 90(12):121104, Sep. 2014.
- [33] Brink, J. van den und D. I. Khomskii: *Multiferroicity Due to Charge Ordering*. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(43):434217, Okt. 2008, ISSN 0953-8984.
- [34] Buckel, W. und R. Kleiner: *Supraleitung: Grundlagen und Anwendungen*. John Wiley & Sons, Jan. 2013, ISBN 978-3-527-66869-4.
- [35] Cano, A., M. Civelli, I. Eremin und I. Paul: *Interplay of Magnetic and Structural Transitions in Iron-Based Pnictide Superconductors*. Physical Review B, 82(2):020408, Juli 2010.
- [36] Cano, A. und I. Paul: *Effect of Uniaxial Pressure on the Magnetostructural Transitions of Iron Arsenide Superconductors*. Physical Review B, 85(15):155133, Apr. 2012.
- [37] Chareev, D., Y. Ovchenkov, L. Shvanskaya, A. Kovalskii, M. Abdel-Hafiez, D. J. Trainer, E. M. Lechner, M. Iavarone, O. Volkova und A. Vasiliev: *Single Crystal Growth, Transport and Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of $FeSe_{1-x}S_x$* . CrystEngComm, 20(17):2449–2454, Apr. 2018, ISSN 1466-8033.
- [38] Charilaou, M., D. Sheptyakov, J. F. Löffler und A. U. Gehring: *Large Spontaneous Magnetostriction in $FeTiO_3$ and Adjustable Magnetic Configuration in Fe(III)-Doped $FeTiO_3$* . Physical Review B, 86(2):024439, Juli 2012.
- [39] Cheong, S. W. und M. Mostovoy: *Multiferroics: A Magnetic Twist for Ferroelectricity*. Nature Materials, 6(1):13–20, Jan. 2007, ISSN 1476-4660.
- [40] Christensen, M. H., J. Kang und R. M. Fernandes: *Intertwined Spin-Orbital Coupled Orders in the Iron-Based Superconductors*. Physical Review B, 100(1):014512, Juli 2019.
- [41] Chu, J. H., J. G. Analytis, K. D. Greve, P. L. McMahon, Z. Islam, Y. Yamamoto und I. R. Fisher: *In-Plane Resistivity Anisotropy in an Underdoped Iron Arsenide Superconductor*. Science, 329(5993):824–826, Aug. 2010, ISSN 0036-8075, 1095-9203.
- [42] Chu, J. H., J. G. Analytis, C. Kucharczyk und I. R. Fisher: *Determination of the Phase Diagram of the Electron-Doped Superconductor $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$* . Physical Review B, 79(1):014506, Jan. 2009.
- [43] Chu, J. H., H. H. Kuo, J. G. Analytis und I. R. Fisher: *Divergent Nematic Susceptibility in an Iron Arsenide Superconductor*. Science, 337(6095):710–712, 2012.
- [44] Chubukov, A.: *Pairing Mechanism in Fe-Based Superconductors*. Annual Review of Condensed Matter Physics, 3(1):57–92, Feb. 2012, ISSN 1947-5454.

- [45] Chubukov, A. und P. J. Hirschfeld: *Iron-Based Superconductors, Seven Years Later*. *Physics Today*, 68(6):46, Mai 2015, ISSN 0031-9228.
- [46] Chubukov, A. V., M. Khodas und R. M. Fernandes: *Magnetism, Superconductivity, and Spontaneous Orbital Order in Iron-Based Superconductors: Which Comes First and Why?* *Physical Review X*, 6(4):041045, Dez. 2016.
- [47] Chung, S. Y., J. T. Bloking und Y. M. Chiang: *Electronically Conductive Phospho-Olivines as Lithium Storage Electrodes*. *Nature Materials*, 1(2):123–128, Okt. 2002, ISSN 1476-4660.
- [48] Coldea, A. I., S. F. Blake, S. Kasahara, A. A. Haghighirad, M. D. Watson, W. Knafo, E. S. Choi, A. McCollam, P. Reiss, T. Yamashita, M. Bruma, S. C. Speller, Y. Matsuda, T. Wolf, T. Shibauchi und A. J. Schofield: *Evolution of the Low-Temperature Fermi Surface of Superconducting $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ across a Nematic Phase Transition*. *npj Quantum Materials*, 4(1):1–7, Jan. 2019, ISSN 2397-4648.
- [49] Dai, P.: *Antiferromagnetic Order and Spin Dynamics in Iron-Based Superconductors*. *Reviews of Modern Physics*, 87(3):855–896, Aug. 2015.
- [50] Dai, Y. M., B. Xu, B. Shen, H. Xiao, H. H. Wen, X. G. Qiu, C. C. Homes und R. P. S. M. Lobo: *Hidden T -Linear Scattering Rate in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ Revealed by Optical Spectroscopy*. *Physical Review Letters*, 111(11):117001, Sep. 2013.
- [51] Daou, R., J. Chang, D. LeBoeuf, O. Cyr-Choinière, F. Laliberté, N. Doiron-Leyraud, B. J. Ramshaw, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy und L. Taillefer: *Broken Rotational Symmetry in the Pseudogap Phase of a High- T_c Superconductor*. *Nature*, 463(7280):519–522, Jan. 2010, ISSN 1476-4687.
- [52] Dey, K. Doktorarbeit (in Arbeit), Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.
- [53] Dey, K., S. Sauerland, J. Werner, Y. Skourski, M. Abdel-Hafiez, R. Bag, S. Singh und R. Klingeler: *Magnetic Phase Diagram and Magneto-Elastic Coupling of NiTiO_3* . arXiv:2002.07447 [cond-mat], Feb. 2020.
- [54] Dhital, C., Z. Yamani, W. Tian, J. Zeretsky, A. S. Sefat, Z. Wang, R. J. Birgeneau und S. D. Wilson: *Effect of Uniaxial Strain on the Structural and Magnetic Phase Transitions in BaFe_2As_2* . *Physical Review Letters*, 108(8):087001, Feb. 2012.
- [55] Drozdov, A. P., P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, D. E. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz und M. I. Eremets: *Superconductivity at 250 K in Lanthanum Hydride under High Pressures*. *Nature*, 569(7757):528–531, Mai 2019, ISSN 1476-4687.
- [56] Du, R. R., D. C. Tsui, H. L. Stormer, L. N. Pfeiffer, K. W. Baldwin und K. W. West: *Strongly Anisotropic Transport in Higher Two-Dimensional Landau Levels*. *Solid State Communications*, 109(6):389–394, Jan. 1999, ISSN 0038-1098.

- [57] Ederer, C. und N. A. Spaldin: *A New Route to Magnetic Ferroelectrics*. Nature Materials, 3(12):849–851, Dez. 2004, ISSN 1476-4660.
- [58] Feng, J. S. und H. J. Xiang: *Anisotropic Symmetric Exchange as a New Mechanism for Multiferroicity*. Physical Review B, 93(17):174416, Mai 2016.
- [59] Fernandes, R. M., E. Abrahams und J. Schmalian: *Anisotropic In-Plane Resistivity in the Nematic Phase of the Iron Pnictides*. Physical Review Letters, 107(21):217002, Nov. 2011.
- [60] Fernandes, R. M., A. E. Böhmer, C. Meingast und J. Schmalian: *Scaling between Magnetic and Lattice Fluctuations in Iron Pnictide Superconductors*. Physical Review Letters, 111(13):137001, Sep. 2013.
- [61] Fernandes, R. M., A. V. Chubukov, J. Knolle, I. Eremin und J. Schmalian: *Preemptive Nematic Order, Pseudogap, and Orbital Order in the Iron Pnictides*. Physical Review B, 85(2):024534, Jan. 2012.
- [62] Fernandes, R. M., A. V. Chubukov und J. Schmalian: *What Drives Nematic Order in Iron-Based Superconductors?* Nature Physics, 10(2):97–104, Feb. 2014, ISSN 1745-2481.
- [63] Fernandes, R. M. und J. Schmalian: *Manifestations of Nematic Degrees of Freedom in the Magnetic, Elastic, and Superconducting Properties of the Iron Pnictides*. Superconductor Science and Technology, 25(8):084005, Juli 2012, ISSN 0953-2048.
- [64] Fernandes, R. M., L. H. VanBebber, S. Bhattacharya, P. Chandra, V. Keppens, D. Mandrus, M. A. McGuire, B. C. Sales, A. S. Sefat und J. Schmalian: *Effects of Nematic Fluctuations on the Elastic Properties of Iron Arsenide Superconductors*. Physical Review Letters, 105(15):157003, Okt. 2010.
- [65] Fiebig, M.: *Revival of the Magnetoelectric Effect*. Journal of Physics D: Applied Physics, 38(8):R123–R152, Apr. 2005, ISSN 0022-3727.
- [66] Fisher, I. R., L. Degiorgi und Z. X. Shen: *In-Plane Electronic Anisotropy of Underdoped '122' Fe-Arsenide Superconductors Revealed by Measurements of Detwinned Single Crystals*. Reports on Progress in Physics, 74(12):124506, 2011, ISSN 0034-4885.
- [67] Fogh, E., R. Toft-Petersen, E. Ressouche, C. Niedermayer, S. L. Holm, M. Bartkowiak, O. Prokhnenko, S. Sloth, F. W. Isaksen, D. Vaknin und N. B. Christensen: *Magnetic Order, Hysteresis, and Phase Coexistence in Magnetoelectric LiCoPO₄*. Physical Review B, 96(10):104420, Sep. 2017.
- [68] Folen, V. J., G. T. Rado und E. W. Stalder: *Anisotropy of the Magnetoelectric Effect in Cr₂O₃*. Physical Review Letters, 6(11):607–608, Juni 1961.
- [69] Fradkin, E., S. A. Kivelson, M. J. Lawler, J. P. Eisenstein und A. P. Mackenzie: *Nematic Fermi Fluids in Condensed Matter Physics*. Annual Review of Condensed Matter Physics, 1(1):153–178, 2010.

- [70] Fradkin, E., S. A. Kivelson und J. M. Tranquada: *Colloquium: Theory of Intertwined Orders in High Temperature Superconductors*. Reviews of Modern Physics, 87(2):457–482, Mai 2015.
- [71] Gallais, Y. und I. Paul: *Charge Nematicity and Electronic Raman Scattering in Iron-Based Superconductors*. Comptes Rendus Physique, 17(1):113–139, Jan. 2016, ISSN 1631-0705.
- [72] Gastiasoro, M. N.: *Emergent Disorder Phenomena Incorrelated Fe-Based Superconductors*. Dissertation, Kopenhagen, 2016.
- [73] Gastiasoro, M. N., P. J. Hirschfeld und B. M. Andersen: *Origin of Electronic Dimers in the Spin-Density Wave Phase of Fe-Based Superconductors*. Physical Review B, 89(10):100502, März 2014.
- [74] Gastiasoro, M. N., I. Paul, Y. Wang, P. J. Hirschfeld und B. M. Andersen: *Emergent Defect States as a Source of Resistivity Anisotropy in the Nematic Phase of Iron Pnictides*. Physical Review Letters, 113(12):127001, Sep. 2014.
- [75] Ge, J. F., Z. L. Liu, C. Liu, C. L. Gao, D. Qian, Q. K. Xue, Y. Liu und J. F. Jia: *Superconductivity above 100 K in Single-Layer FeSe Films on Doped SrTiO₃*. Nature Materials, 14(3):285–289, März 2015, ISSN 1476-4660.
- [76] Goto, T., R. Kurihara, K. Araki, K. Mitsumoto, M. Akatsu, Y. Nemoto, S. Tatematsu und M. Sato: *Quadrupole Effects of Layered Iron Pnictide Superconductor Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})₂As₂*. Journal of the Physical Society of Japan, 80(7):073702, Juni 2011, ISSN 0031-9015.
- [77] Hammerath, F., P. Bonfà, S. Sanna, G. Prando, R. De Renzi, Y. Kobayashi, M. Sato und P. Carretta: *Poisoning Effect of Mn in LaFe_{1-x}Mn_xAsO_{0.89}F_{0.11}: Unveiling a Quantum Critical Point in the Phase Diagram of Iron-Based Superconductors*. Physical Review B, 89(13):134503, Apr. 2014.
- [78] Hammerath, F., M. Moroni, L. Bossoni, S. Sanna, R. Kappenberger, S. Wurmel, A. U. B. Wolter, M. A. Afrassa, Y. Kobayashi, M. Sato, B. Büchner und P. Carretta: *Enhancement of Low-Frequency Fluctuations and Superconductivity Breakdown in Mn-Doped La_{1-y}Y_yFeAsO_{0.89}F_{0.11} Superconductors*. Physical Review B, 92(2):020505, Juli 2015.
- [79] Harada, J. K., L. Balhorn, J. Hazi, M. C. Kemei und R. Seshadri: *Magnetodielectric Coupling in the Ilmenites MTiO₃ (M = Co, Ni)*. Physical Review B, 93(10):104404, März 2016.
- [80] Heller, G. S., J. J. Stickler, S. Kern und A. Wold: *Antiferromagnetism in NiTiO₃*. Journal of Applied Physics, 34(4):1033–1034, Apr. 1963, ISSN 0021-8979.
- [81] Hergett, W.: *Thermische Ausdehnung Und Magnetostraktion von Na₃Ni₂SbO₆ Und LiCoPO₄*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2017.
- [82] Hess, C., H. Grafe, A. Kondrat, G. Lang, F. Hammerath, L. Wang, R. Klingeler, G. Behr und B. Büchner: *Nematicity in LaFeAsO_{1-x}F_x*. physica status solidi

- (b), 254(1):1600214, Jan. 2017, ISSN 1521-3951.
- [83] Hinkov, V., P. Bourges, S. Pailhès, Y. Sidis, A. Ivanov, C.D. Frost, T.G. Perring, C.T. Lin, D.P. Chen und B. Keimer: *Spin Dynamics in the Pseudogap State of a High-Temperature Superconductor*. Nature Physics, 3(11):780–785, Nov. 2007, ISSN 1745-2481.
- [84] Hinkov, V., D. Haug, B. Fauqué, P. Bourges, Y. Sidis, A. Ivanov, C. Bernhard, C.T. Lin und B. Keimer: *Electronic Liquid Crystal State in the High-Temperature Superconductor $YBa_2Cu_3O_{6.45}$* . Science, 319(5863):597–600, Feb. 2008, ISSN 0036-8075, 1095-9203.
- [85] Hoffmann, M.: *Thema: Dilatometrische Studien an $CoTiO_3$* . Masterarbeit (in Arbeit), Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.
- [86] Hong, X.: *Private Mitteilung*.
- [87] Hong, X., F. Caglieris, R. Kappenberger, S. Wurmehl, S. Aswartham, B. Büchner und C. Hess: *Evolution of the Nematic Susceptibility in $LaFe_{1-x}Co_xAsO$* . arXiv:1908.00484 [cond-mat], Aug. 2019.
- [88] Hornbogen, E., G. Eggeler und E. Werner: *Werkstoffe - Aufbau Und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- Und Verbundwerkstoffen*. Springer, Berlin, Heidelberg, ninth Aufl., 2008, ISBN 978-3-540-71857-4.
- [89] Hornreich, R. und S. Shtrikman: *Statistical Mechanics and Origin of the Magnetoelectric Effect in Cr_2O_3* . Physical Review, 161(2):506–512, Sep. 1967.
- [90] Hosoi, S., K. Matsuura, K. Ishida, H. Wang, Y. Mizukami, T. Watashige, S. Kasahara, Y. Matsuda und T. Shibauchi: *Nematic Quantum Critical Point without Magnetism in $FeSe_{1-x}S_x$ Superconductors*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 113(29):8139–8143, Juli 2016, ISSN 0027-8424, 1091-6490.
- [91] Hosono, H., A. Yamamoto, H. Hiramatsu und Y. Ma: *Recent Advances in Iron-Based Superconductors toward Applications*. Materials Today, 21(3):278–302, Apr. 2018, ISSN 1369-7021.
- [92] Hsu, F. C., J. Y. Luo, K. W. Yeh, T. K. Chen, T. W. Huang, P. M. Wu, Y. C. Lee, Y. L. Huang, Y. Y. Chu, D. C. Yan und M. K. Wu: *Superconductivity in the PbO-Type Structure α -FeSe*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 105(38):14262–14264, Sep. 2008, ISSN 0027-8424, 1091-6490.
- [93] Hu, J., C. Setty und S. Kivelson: *Pressure Effects on Magnetically Driven Electronic Nematic States in Iron Pnictide Superconductors*. Physical Review B, 85(10):100507, März 2012.
- [94] Huang, D. und J.E. Hoffman: *Monolayer FeSe on $SrTiO_3$* . Annual Review of Condensed Matter Physics, 8(1):311–336, 2017. __eprint: <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031016-025242>.
- [95] Huang, Q., Y. Qiu, W. Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu,

- G. Wu und X.H. Chen: *Neutron-Diffraction Measurements of Magnetic Order and a Structural Transition in the Parent BaFe₂As₂ Compound of FeAs-Based High-Temperature Superconductors*. Physical Review Letters, 101(25):257003, Dez. 2008.
- [96] Hunklinger, S.: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, third Aufl., 2011, ISBN 978-3-486-59641-0.
- [97] Hur, N., S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha und S. W. Cheong: *Electric Polarization Reversal and Memory in a Multiferroic Material Induced by Magnetic Fields*. Nature, 429(6990):392–395, Mai 2004, ISSN 1476-4687.
- [98] Ishida, S., M. Nakajima, T. Liang, K. Kihou, C.H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, Y. Tomioka, T. Ito und S. Uchida: *Anisotropy of the In-Plane Resistivity of Underdoped Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ Superconductors Induced by Impurity Scattering in the Antiferromagnetic Orthorhombic Phase*. Physical Review Letters, 110(20):207001, Mai 2013.
- [99] Jensen, T. B. S., N. B. Christensen, M. Kenzelmann, H. M. Rønnow, C. Niedermayer, N. H. Andersen, K. Lefmann, J. Schefer, M. v. Zimmermann, J. Li, J. L. Zarestky und D. Vaknin: *Field-Induced Magnetic Phases and Electric Polarization in LiNiPO₄*. Physical Review B, 79(9):092412, März 2009.
- [100] Jesche, A., N. Caroca-Canales, H. Rosner, H. Borrmann, A. Ormeci, D. Kasinathan, H. H. Klauss, H. Luetkens, R. Khasanov, A. Amato, A. Hoser, K. Kaneko, C. Krellner und C. Geibel: *Strong Coupling between Magnetic and Structural Order Parameters in SrFe₂As₂*. Physical Review B, 78(18):180504, Nov. 2008.
- [101] Kamihara, Y., T. Watanabe, M. Hirano und H. Hosono: *Iron-Based Layered Superconductor La(O_{1-x}F_x)FeAs ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K*. Journal of the American Chemical Society, 130(11):3296–3297, März 2008, ISSN 0002-7863.
- [102] Kappenberger, R., S. Aswartham, F. Scaravaggi, C. G. F. Blum, M. I. Sturza, A. U. B. Wolter, S. Wurmehl und B. Büchner: *Solid State Single Crystal Growth of Three-Dimensional Faceted LaFeAsO Crystals*. Journal of Crystal Growth, 483:9–15, Feb. 2018, ISSN 0022-0248.
- [103] Karahasanovic, U. und J. Schmalian: *Elastic Coupling and Spin-Driven Nematicity in Iron-Based Superconductors*. Physical Review B, 93(6):064520, Feb. 2016.
- [104] Kato, H., Y. Yamaguchi, M. Yamada, S. Funahashi, Y. Nakagawa und H. Takei: *Neutron Scattering Study of Magnetic Excitations in Oblique Easy-Axis Antiferromagnet FeTiO₃*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 19(35):6993–7011, Dez. 1986, ISSN 0022-3719.
- [105] Katsura, H., N. Nagaosa und A. V. Balatsky: *Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets*. Physical Review Letters, 95(5):057205, Juli 2005.

- [106] Keimer, B., S. A. Kivelson, M. R. Norman, S. Uchida und J. Zaanen: *From Quantum Matter to High-Temperature Superconductivity in Copper Oxides*. Nature, 518(7538):179–186, Feb. 2015, ISSN 1476-4687.
- [107] Khomskii, D. I.: *Multiferroics: Different Ways to Combine Magnetism and Ferroelectricity*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 306(1):1–8, Nov. 2006, ISSN 0304-8853.
- [108] Khomskii, D. I.: *Basic Aspects of the Quantum Theory of Solids: Order and Elementary Excitations*. Cambridge University Press, Sep. 2010, ISBN 978-1-139-49136-5.
- [109] Khomskii, D. I.: *Transition Metal Compounds*. Cambridge University Press, 2014, ISBN 978-1-139-09678-2.
- [110] Khrustalyov, V. M., V. M. Savytsky und M. F. Kharchenko: *Magnetoelectric Effect in Antiferromagnetic LiCoPO_4 in Pulsed Magnetic Fields*. Low Temperature Physics, 42(4):280–285, Apr. 2016, ISSN 1063-777X.
- [111] Kimura, T., T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima und Y. Tokura: *Magnetic Control of Ferroelectric Polarization*. Nature, 426(6962):55–58, Nov. 2003, ISSN 1476-4687.
- [112] Kityk, A. V., V. P. Soprunyuk, A. Fuith, W. Schranz und H. Warhanek: *Low-Frequency Elastic Properties of the Incommensurate Ferroelastic $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$* . Physical Review B, 53(10):6337–6344, März 1996.
- [113] Kivelson, S. A., I. P. Bindloss, E. Fradkin, V. Oganesyan, J. M. Tranquada, A. Kapitulnik und C. Howald: *How to Detect Fluctuating Stripes in the High-Temperature Superconductors*. Reviews of Modern Physics, 75(4):1201–1241, Okt. 2003.
- [114] Kivelson, S. A., E. Fradkin und V. J. Emery: *Electronic Liquid-Crystal Phases of a Doped Mott Insulator*. Nature, 393(6685):550–553, Juni 1998, ISSN 1476-4687.
- [115] Kohsaka, Y., C. Taylor, K. Fujita, A. Schmidt, C. Lupien, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida und J. C. Davis: *An Intrinsic Bond-Centered Electronic Glass with Unidirectional Domains in Underdoped Cuprates*. Science, 315(5817):1380–1385, März 2007, ISSN 0036-8075, 1095-9203.
- [116] Kohsaka, Y., C. Taylor, P. Wahl, A. Schmidt, J. Lee, K. Fujita, J. W. Alldredge, K. McElroy, J. Lee, H. Eisaki, S. Uchida, D. H. Lee und J. C. Davis: *How Cooper Pairs Vanish Approaching the Mott Insulator in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$* . Nature, 454(7208):1072–1078, Aug. 2008, ISSN 1476-4687.
- [117] Krellner, C., N. Caroca-Canales, A. Jesche, H. Rosner, A. Ormeci und C. Geibel: *Magnetic and Structural Transitions in Layered Iron Arsenide Systems: AFe_2As_2 versus RFeAsO* . Physical Review B, 78(10):100504, Sep. 2008.
- [118] Kretschmar, F., T. Böhm, U. Karahasanović, B. Muschler, A. Baum, D. Jost, J. Schmalian, S. Caprara, M. Grilli, C. D. Castro, J. G. Analytis, J. H. Chu,

- I. R. Fisher und R. Hackl: *Critical Spin Fluctuations and the Origin of Nematic Order in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$* . Nature Physics, 12(6):560–563, Juni 2016, ISSN 1745-2481.
- [119] Krippendorf, S.: *Installation Und Kalibration Eines Neuen Kapazitätsdilatometers Und Untersuchung von $LiFePO_4$ -Einkristallen*. Masterarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2016.
- [120] Kroeger, F. R. und C. A. Swenson: *Absolute Linear Thermal-expansion Measurements on Copper and Aluminum from 5 to 320 K*. Journal of Applied Physics, 48(3):853–864, März 1977, ISSN 0021-8979.
- [121] KÜchler, R., T. Bauer, M. Brando und F. Steglich: *A Compact and Miniaturized High Resolution Capacitance Dilatometer for Measuring Thermal Expansion and Magnetostriction*. Review of Scientific Instruments, 83(9):095102, 2012.
- [122] Kuo, H. H., J. H. Chu, J. C. Palmstrom, S. A. Kivelson und I. R. Fisher: *Ubiquitous Signatures of Nematic Quantum Criticality in Optimally Doped Fe-Based Superconductors*. Science, 352(6288):958–962, Mai 2016, ISSN 0036-8075, 1095-9203.
- [123] Kuo, H. H. und I. R. Fisher: *Effect of Disorder on the Resistivity Anisotropy Near the Electronic Nematic Phase Transition in Pure and Electron-Doped $BaFe_2As_2$* . Physical Review Letters, 112(22):227001, Juni 2014.
- [124] Kuo, H. H., M. C. Shapiro, S. C. Riggs und I. R. Fisher: *Measurement of the Elastoresistivity Coefficients of the Underdoped Iron Arsenide $Ba(Fe_{0.975}Co_{0.025})_2As_2$* . Physical Review B, 88(8):085113, Aug. 2013.
- [125] Landau, L. D. und E. M. Lifschitz: *Statistische Physik Teil 1*, Bd. 5 d. Reihe *Lehrbuch der theoretischen Physik*. Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 8. Aufl., 1976, ISBN 978-3-8171-1330-9.
- [126] Landau, L. D. und E. M. Lifschitz: *Theory of Elasticity*, Bd. 7 d. Reihe *Course of Theoretical Physics*. Pergamon Press, Oxford, third Aufl., 1986.
- [127] Landau, L. D., E. M. Lifshitz und L. P. Pitaevskii: *Electrodynamics of Continuous Media*, Bd. 8 d. Reihe *Course of Theoretical Physics*. Pergamon Press, Oxford, second Aufl., 1984, ISBN 978-1-4832-9375-2.
- [128] Lawler, M. J., K. Fujita, J. Lee, A. R. Schmidt, Y. Kohsaka, C. K. Kim, H. Eisaki, S. Uchida, J. C. Davis, J. P. Sethna und E. A. Kim: *Intra-Unit-Cell Electronic Nematicity of the High- T_c Copper-Oxide Pseudogap States*. Nature, 466(7304):347–351, Juli 2010, ISSN 1476-4687.
- [129] Ledbetter, H. M.: *Elastic Constants of Polycrystalline Copper at Low Temperatures. Relationship to Single-crystal Elastic Constants*. physica status solidi (a), 66(2):477–484, 1981, ISSN 0031-8965.
- [130] Lederer, S., Y. Schattner, E. Berg und S. A. Kivelson: *Enhancement of Superconductivity near a Nematic Quantum Critical Point*. Physical Review Letters,

114(9):097001, März 2015.

- [131] Lerch, M., H. Boysen, R. Neder, F. Frey und W. Laqua: *Neutron Scattering Investigation of the High Temperature Phase Transition in NiTiO₃*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 53(9):1153–1156, Sep. 1992, ISSN 0022-3697.
- [132] Lerch, M., C. Stüber und W. Laqua: *Beiträge zu den Eigenschaften von Titanaten mit Ilmenitstruktur. I. Aspekte eines Hochtemperaturphasenübergangs in NiTiO₃*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 594(1):167–178, 1991, ISSN 1521-3749.
- [133] Li, J., V.O. Garlea, J.L. Zarestky und D. Vaknin: *Spin-Waves in Antiferromagnetic Single-Crystal LiFePO₄*. Physical Review B, 73(2):024410, Jan. 2006.
- [134] Lilly, M.P., K.B. Cooper, J.P. Eisenstein, L.N. Pfeiffer und K.W. West: *Evidence for an Anisotropic State of Two-Dimensional Electrons in High Landau Levels*. Physical Review Letters, 82(2):394–397, Jan. 1999.
- [135] Loos, S., D. Gruner, M. Abdel-Hafiez, J. Seidel, R. Hüttl, A.U.B. Wolter, K. Bohmhammel und F. Mertens: *Heat Capacity (C_p) and Entropy of Olivine-Type LiFePO₄ in the Temperature Range (2 to 773)K*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 85:77–85, Juni 2015, ISSN 0021-9614.
- [136] Lortz, R., C. Meingast, U. Welp, W.K. Kwok und G.W. Crabtree: *Crystal-Lattice Coupling to the Vortex-Melting Transition in YBa₂Cu₃O_{7- δ}* . Physical Review Letters, 90(23):237002, Juni 2003.
- [137] Luetkens, H., H.H. Klauss, M. Kraken, F.J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O.J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner und B. Büchner: *The Electronic Phase Diagram of the LaO_{1-x}F_xFeAs Superconductor*. Nature Materials, 8(4):305–309, Apr. 2009, ISSN 1476-4660.
- [138] Mak, H.K., P. Burger, L. Cevey, T. Wolf, C. Meingast und R. Lortz: *Thermodynamic Observation of a Vortex Melting Transition in the Fe-Based Superconductor Ba_{0.5}K_{0.5}Fe₂As₂*. Physical Review B, 87(21):214523, Juni 2013.
- [139] Mancini, F. und R. Citro: *The Iron Pnictide Superconductors - An Introduction and Overview*. Nr. 186 in *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer Verlag, 2017.
- [140] Manipatruni, S., D.E. Nikonov, C.C. Lin, T.A. Gosavi, H. Liu, B. Prasad, Y.L. Huang, E. Bonturim, R. Ramesh und I.A. Young: *Scalable Energy-Efficient Magnetoelectric Spin-Orbit Logic*. Nature, 565(7737):35–42, Jan. 2019, ISSN 1476-4687.
- [141] Margadonna, S., Y. Takabayashi, M. T. McDonald, K. Kasperkiewicz, Y. Mizuguchi, Y. Takano, A. N. Fitch, E. Suard und K. Prassides: *Crystal Structure of the New FeSe 1-x Superconductor*. Chemical Communications, 0(43):5607–5609,

- 2008.
- [142] Martinelli, A., F. Bernardini und S. Massidda: *The Phase Diagrams of Iron-Based Superconductors: Theory and Experiments*. Comptes Rendus Physique, 17(1):5–35, Jan. 2016, ISSN 1631-0705.
- [143] Martinelli, A., A. Palenzona, M. Tropeano, M. Putti, C. Ferdeghini, G. Profeta und E. Emerich: *Retention of the Tetragonal to Orthorhombic Structural Transition in F-Substituted SmFeAsO: A New Phase Diagram for SmFeAs(O_{1-x}F_x)*. Physical Review Letters, 106(22):227001, Juni 2011.
- [144] Massat, P., D. Farina, I. Paul, S. Karlsson, P. Strobel, P. Toulemonde, M. A. Méasson, M. Cazayous, A. Sacuto, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda und Y. Gallais: *Charge-Induced Nematicity in FeSe*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 113(33):9177–9181, Aug. 2016, ISSN 0027-8424, 1091-6490.
- [145] Maxisch, T. und G. Ceder: *Elastic Properties of Olivine Li_xFePO₄ from First Principles*. Physical Review B, 73(17):174112, Mai 2006.
- [146] Mays, J. M.: *Nuclear Magnetic Resonances and Mn-O-P-O-Mn Superexchange Linkages in Paramagnetic and Antiferromagnetic LiMnPO₄*. Physical Review, 131(1):38–53, Juli 1963.
- [147] Medvedev, S., T. M. McQueen, I. A. Troyan, T. Palasyuk, M. I. Eremets, R. J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann und C. Felser: *Electronic and Magnetic Phase Diagram of β -Fe 1.01 Se with Superconductivity at 36.7 K under Pressure*. Nature Materials, 8(8):630–633, Aug. 2009, ISSN 1476-4660.
- [148] Meingast, C.: *Private Mitteilung*.
- [149] Meingast, C., F. Hardy, R. Heid, P. Adelman, A. Böhrer, P. Burger, D. Ernst, R. Fromknecht, P. Schweiss und T. Wolf: *Thermal Expansion and Grüneisen Parameters of Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂: A Thermodynamic Quest for Quantum Criticality*. Physical Review Letters, 108(17):177004, Apr. 2012.
- [150] Mercier, M. Dissertation, Université de Grenoble, 1969.
- [151] Mercier, M., P. Bauer und B. Fouilleux: *Mesures Magnétoélectriques Sur LiFePO₄*. Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L'Academie Des Sciences Serie B, 267:1345–1346, 1968.
- [152] Mercier, M. und J. Gareyte: *Un nouveau corps magnéto-électrique: LiMnPO₄*. Solid State Communications, 5(2):139–142, Feb. 1967, ISSN 0038-1098.
- [153] Mercier, M., J. Gareyte und E. F. Bertaut: *Une Nouvelle Famille de Corps Magnétoélectriques - LiMPO₄ (M= Mn, Co, Ni)*. Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L'Academie Des Sciences Serie B, 264(13):979, 1967.
- [154] Metlitski, M. A., D. F. Mross, S. Sachdev und T. Senthil: *Cooper Pairing in Non-Fermi Liquids*. Physical Review B, 91(11):115111, März 2015.

- [155] Moriya, T.: *Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism*. Physical Review, 120(1):91–98, Okt. 1960.
- [156] Moroni, M., P. Carretta, G. Allodi, R. De Renzi, M.N. Gastiasoro, B.M. Andersen, P. Materne, H.H. Klauss, Y. Kobayashi, M. Sato und S. Sanna: *Fast Recovery of the Stripe Magnetic Order by Mn/Fe Substitution in F-Doped LaFeAsO Superconductors*. Physical Review B, 95(18):180501, Mai 2017.
- [157] Moroni, M., S. Sanna, G. Lamura, T. Shiroka, R. De Renzi, R. Kappenberger, M. A. Afrassa, S. Wurmehl, A. U. B. Wolter, B. Büchner und P. Carretta: *Competing Effects of Mn and Y Doping on the Low-Energy Excitations and Phase Diagram of $\text{La}_{1-y}\text{Y}_y\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ Iron-Based Superconductors*. Physical Review B, 94(5):054508, Aug. 2016.
- [158] Mostovoy, M., A. Scaramucci, N. A. Spaldin und K. T. Delaney: *Temperature-Dependent Magnetoelectric Effect from First Principles*. Physical Review Letters, 105(8):087202, Aug. 2010.
- [159] Mufti, N., G. R. Blake, M. Mostovoy, S. Riyadi, A. A. Nugroho und T. T. M. Palstra: *Magnetoelectric Coupling in MnTiO_3* . Physical Review B, 83(10):104416, März 2011.
- [160] Nandi, S., M. G. Kim, A. Kreyssig, R. M. Fernandes, D. K. Pratt, A. Thaler, N. Ni, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, J. Schmalian, R. J. McQueeney und A. I. Goldman: *Anomalous Suppression of the Orthorhombic Lattice Distortion in Superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ Single Crystals*. Physical Review Letters, 104(5):057006, Feb. 2010.
- [161] Neef, C.: *Züchtung Und Untersuchung von LiMPO_4 Und Li_2MSiO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) Mikro- Und Makrokristallen*. Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2016.
- [162] Neef, C., H. Wadepohl, H. P. Meyer und R. Klingeler: *High-Pressure Optical Floating-Zone Growth of $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$ Single Crystals*. Journal of Crystal Growth, 462:50–59, 2017.
- [163] Newnham, R. E., J. H. Fang und R. P. Santoro: *Crystal Structure and Magnetic Properties of CoTiO_3* . Acta Crystallographica, 17(3):240–242, März 1964, ISSN 0365-110X.
- [164] Ni, N., A. Thaler, A. Kracher, J. Q. Yan, S. L. Bud’ko und P. C. Canfield: *Phase Diagrams of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{As}_2$ Single Crystals ($M = \text{Rh}$ and Pd)*. Physical Review B, 80(2):024511, Juli 2009.
- [165] Ni, S. L., J. P. Sun, S. B. Liu, J. Yuan, L. Yu, M. W. Ma, L. Zhang, L. Pi, P. Zheng, P. P. Shen, D. Li, D. E. Shi, G. B. Li, J. L. Sun, G. M. Zhang, K. Jin, J. G. Cheng, F. Zhou, X. L. Dong und Z. X. Zhao: *Emergence of Superconductivity in Strongly Correlated Hole-Dominated Fe_{1-x}Se* . arXiv:1912.12614 [cond-mat], Dez. 2019.

- [166] Nishimura, S. i., G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima und A. Yamada: *Experimental Visualization of Lithium Diffusion in Li_xFePO_4* . Nature Materials, 7(9):707–711, Sep. 2008, ISSN 1476-4660.
- [167] Nomura, T., S. W. Kim, Y. Kamihara, M. Hirano, P. V. Sushko, K. Kato, M. Takata, A. L. Shluger und H. Hosono: *Crystallographic Phase Transition and High- T_c Superconductivity in $LaFeAsO:F$* . Superconductor Science and Technology, 21(12):125028, Nov. 2008, ISSN 0953-2048.
- [168] Nye, J. F.: *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Clarendon Press, 1985, ISBN 978-0-19-851165-6.
- [169] Ortega, N., A. Kumar, J. F. Scott und R. S. Katiyar: *Multifunctional Magnetoelectric Materials for Device Applications*. Journal of Physics: Condensed Matter, 27(50):504002, Nov. 2015, ISSN 0953-8984.
- [170] Padhi, A. K., K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada und J. B. Goodenough: *Effect of Structure on the $Fe^{3+} / Fe^{2+} + Redox$ Couple in Iron Phosphates*. Journal of The Electrochemical Society, 144(5):1609, Mai 1997, ISSN 1945-7111.
- [171] Paglione, J. und R. L. Greene: *High-Temperature Superconductivity in Iron-Based Materials*. Nature Physics, 6(9):645–658, Sep. 2010, ISSN 1745-2481.
- [172] Park, M., X. Zhang, M. Chung, G. B. Less und A. M. Sastry: *A Review of Conduction Phenomena in Li-Ion Batteries*. Journal of Power Sources, 195(24):7904–7929, Dez. 2010, ISSN 0378-7753.
- [173] Picozzi, S. und C. Ederer: *First Principles Studies of Multiferroic Materials*. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(30):303201, Juli 2009, ISSN 0953-8984.
- [174] Plumer, M. L. und A. Caillé: *Nonlocal Landau Free-Energy Functional: Application to the Magnetic Phase Transition in $CsNiF_3$* . Physical Review B, 37(13):7712–7725, Mai 1988.
- [175] Qureshi, N., Y. Drees, J. Werner, S. Wurmehl, C. Hess, R. Klingeler, B. Büchner, M. T. Fernández-Díaz und M. Braden: *Crystal and Magnetic Structure of the Oxypnictide Superconductor $LaFeAsO_{1-x}F_x$: A Neutron-Diffraction Study*. Physical Review B, 82(18):184521, Nov. 2010.
- [176] Reiss, P., M. D. Watson, T. K. Kim, A. A. Haghighirad, D. N. Woodruff, M. Bruma, S. J. Clarke und A. I. Coldea: *Suppression of Electronic Correlations by Chemical Pressure from $FeSe$ to FeS* . Physical Review B, 96(12):121103, Sep. 2017.
- [177] Ren, X., L. Duan, Y. Hu, J. Li, R. Zhang, H. Luo, P. Dai und Y. Li: *Nematic Crossover in $BaFe_2As_2$ under Uniaxial Stress*. Physical Review Letters, 115(19):197002, Nov. 2015.
- [178] Rondinelli, J. M. und C. J. Fennie: *Octahedral Rotation-Induced Ferroelectricity*

- in Cation Ordered Perovskites*. *Advanced Materials*, 24(15):1961–1968, Apr. 2012, ISSN 0935-9648.
- [179] Ronning, F., T. Klimczuk, E. D. Bauer, H. Volz und J. D. Thompson: *Synthesis and Properties of CaFe₂As₂single Crystals*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(32):322201, Juli 2008, ISSN 0953-8984.
- [180] Rouse, G., J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux und C. Masquelier: *Magnetic Structures of the Triphylite LiFePO₄ and of Its Delithiated Form FePO₄*. *Chemistry of Materials*, 15(21):4082–4090, Okt. 2003, ISSN 0897-4756.
- [181] Sachdev, S. und B. Keimer: *Quantum Criticality*. *Physics Today*, 64(2):29, Feb. 2011, ISSN 0031-9228.
- [182] Salje, E.: *Phase Transitions in Ferroelastic and Co-Elastic Crystals*. *Ferroelectrics*, 104(1):111–120, Apr. 1990, ISSN 0015-0193.
- [183] Salje, E. K. H., S. A. Hayward und W. T. Lee: *Ferroelastic Phase Transitions: Structure and Microstructure*. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 61(1):3–18, Jan. 2005, ISSN 0108-7673.
- [184] Santoro, R. P. und R. E. Newnham: *Antiferromagnetism in LiFePO₄*. *Acta Crystallographica*, 22(3):344–347, März 1967, ISSN 0365-110X.
- [185] Santoro, R. P., D. J. Segal und R. E. Newnham: *Magnetic Properties of LiCoPO₄ and LiNiPO₄*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27(6):1192–1193, Juni 1966, ISSN 0022-3697.
- [186] Scalapino, D. J.: *A Common Thread: The Pairing Interaction for Unconventional Superconductors*. *Reviews of Modern Physics*, 84(4):1383–1417, Okt. 2012.
- [187] Scaramucci, A., E. Bousquet, M. Fechner, M. Mostovoy und N. A. Spaldin: *Linear Magnetoelectric Effect by Orbital Magnetism*. *Physical Review Letters*, 109(19):197203, Nov. 2012.
- [188] Scaravaggi, F., S. Sauerland, L. Wang, R. Kappenberger, S. Wurmehl, S. Aswartham, R. Klingeler, A. U. B. Wolter und B. Büchner. *unpublished*.
- [189] Schranz, W., H. Kabelka, A. Sarras und M. Burock: *Giant Domain Wall Response of Highly Twinned Ferroelastic Materials*. *Applied Physics Letters*, 101(14):141913, Okt. 2012, ISSN 0003-6951.
- [190] Schranz, W., H. Kabelka und A. Tröster: *Superelastic Softening of Ferroelastic Multidomain Crystals*. *Ferroelectrics*, 426(1):242–250, Jan. 2012, ISSN 0015-0193.
- [191] Shibauchi, T., A. Carrington und Y. Matsuda: *A Quantum Critical Point Lying Beneath the Superconducting Dome in Iron Pnictides*. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 5(1):113–135, 2014. [_eprint: https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031113-133921](https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031113-133921).

- [192] Shirane, G., S. J. Pickart und Y. Ishikawa: *Neutron Diffraction Study of Antiferromagnetic MnTiO₃ and NiTiO₃*. Journal of the Physical Society of Japan, 14(10):1352–1360, Okt. 1959, ISSN 0031-9015.
- [193] Song, C., B. Cui, F. Li, X. Zhou und F. Pan: *Recent Progress in Voltage Control of Magnetism: Materials, Mechanisms, and Performance*. Progress in Materials Science, 87:33–82, Juni 2017, ISSN 0079-6425.
- [194] Spachmann, S.: *Thema: Dilatometrische Studien an Übergangsmetallkomplexen*. Doktorarbeit (in Arbeit), Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.
- [195] Spaldin, N. A., S. W. Cheong und R. Ramesh: *Multiferroics: Past, Present, and Future*. Physics Today, 63(10):38, Okt. 2010, ISSN 0031-9228.
- [196] Spaldin, N. A. und R. Ramesh: *Advances in Magnetoelectric Multiferroics*. Nature Materials, 18(3):203–212, März 2019, ISSN 1476-4660.
- [197] Stewart, G. R.: *Superconductivity in Iron Compounds*. Reviews of Modern Physics, 83(4):1589–1652, Dez. 2011.
- [198] Stickler, J. J., S. Kern, A. Wold und G. S. Heller: *Magnetic Resonance and Susceptibility of Several Ilmenite Powders*. Physical Review, 164(2):765–767, Dez. 1967.
- [199] Stock, C., W. J. L. Buyers, R. Liang, D. Peets, Z. Tun, D. Bonn, W. N. Hardy und R. J. Birgeneau: *Dynamic Stripes and Resonance in the Superconducting and Normal Phases of YBa₂Cu₃O_{6.5} Ortho-II Superconductor*. Physical Review B, 69(1):014502, Jan. 2004.
- [200] Tanatar, M. A., E. C. Blomberg, A. Kreyssig, M. G. Kim, N. Ni, A. Thaler, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, I. I. Mazin und R. Prozorov: *Uniaxial-Strain Mechanical Detwinning of CaFe₂As₂ and BaFe₂As₂ Crystals: Optical and Transport Study*. Physical Review B, 81(18):184508, Mai 2010.
- [201] Tanatar, M. A., A. E. Böhmer, E. I. Timmons, M. Schütt, G. Drachuck, V. Taufour, K. Kothapalli, A. Kreyssig, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, R. M. Fernandes und R. Prozorov: *Origin of the Resistivity Anisotropy in the Nematic Phase of FeSe*. Physical Review Letters, 117(12):127001, Sep. 2016.
- [202] Thomas, J.: *A Spectacularly Reactive Cathode*. Nature Materials, 2(11):705–706, Nov. 2003, ISSN 1476-4660.
- [203] Toft-Petersen, R., N. H. Andersen, H. Li, J. Li, W. Tian, S. L. Bud'ko, T. B. S. Jensen, C. Niedermayer, M. Laver, O. Zaharko, J. W. Lynn und D. Vaknin: *Magnetic Phase Diagram of Magnetoelectric LiMnPO₄*. Physical Review B, 85(22):224415, Juni 2012.
- [204] Toft-Petersen, R., E. Fogh, T. Kihara, J. Jensen, K. Fritsch, J. Lee, G. E. Granroth, M. B. Stone, D. Vaknin, H. Nojiri und N. B. Christensen: *Field-Induced Reentrant Magnetoelectric Phase in LiNiPO₄*. Physical Review B, 95(6):064421, Feb. 2017.

- [205] Toft-Petersen, R., J. Jensen, T. B. S. Jensen, N. H. Andersen, N. B. Christensen, C. Niedermayer, M. Kenzelmann, M. Skoulatos, M. D. Le, K. Lefmann, S. R. Hansen, J. Li, J. L. Zarestky und D. Vaknin: *High-Field Magnetic Phase Transitions and Spin Excitations in Magnetoelectric LiNiPO₄*. Physical Review B, 84(5):054408, Aug. 2011.
- [206] Toft-Petersen, R., M. Reehuis, T. B. S. Jensen, N. H. Andersen, J. Li, M. D. Le, M. Laver, C. Niedermayer, B. Klemke, K. Lefmann und D. Vaknin: *Anomalous Magnetic Structure and Spin Dynamics in Magnetoelectric LiFePO₄*. Physical Review B, 92(2):024404, Juli 2015.
- [207] Tokura, Y. und N. Nagaosa: *Orbital Physics in Transition-Metal Oxides*. Science, 288(5465):462–468, Apr. 2000, ISSN 0036-8075, 1095-9203.
- [208] Tokura, Y. und S. Seki: *Multiferroics with Spiral Spin Orders*. Advanced Materials, 22(14):1554–1565, Apr. 2010, ISSN 1521-4095.
- [209] Tokura, Y., S. Seki und N. Nagaosa: *Multiferroics of Spin Origin*. Reports on Progress in Physics, 77(7):076501, Juli 2014, ISSN 0034-4885.
- [210] Tranquada, J. M., B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura und S. Uchida: *Evidence for Stripe Correlations of Spins and Holes in Copper Oxide Superconductors*. Nature, 375(6532):561–563, Juni 1995, ISSN 1476-4687.
- [211] Uchida, S. i.: *High Temperature Superconductivity: The Road to Higher Critical Temperature*. Springer Series in Materials Science. Springer Japan, 2015, ISBN 978-4-431-55299-4.
- [212] Varshni, Y. P.: *Temperature Dependence of the Elastic Constants*. Physical Review B, 2(10):3952–3958, Nov. 1970.
- [213] Walmsley, P., C. Putzke, L. Malone, I. Guillaumon, D. Vignolles, C. Proust, S. Badoux, A. I. Coldea, M. D. Watson, S. Kasahara, Y. Mizukami, T. Shibauchi, Y. Matsuda und A. Carrington: *Quasiparticle Mass Enhancement Close to the Quantum Critical Point in BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂*. Physical Review Letters, 110(25):257002, Juni 2013.
- [214] Wang, C., L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, Shuai Jiang, X. Xu, G. Cao und Z. Xu: *Thorium-Doping-Induced Superconductivity up to 56 K in Gd_{1-x}Th_xFeAsO*. EPL (Europhysics Letters), 83(6):67006, 2008, ISSN 0295-5075.
- [215] Wang, L., F. Hardy, A. E. Böhrer, T. Wolf, P. Schweiss und C. Meingast: *Complex Phase Diagram of Ba_{1-x}Na_xFe₂As₂: A Multitude of Phases Striving for the Electronic Entropy*. Physical Review B, 93(1):014514, Jan. 2016.
- [216] Wang, L., F. Hardy, T. Wolf, P. Adelman, R. Fromknecht, P. Schweiss und C. Meingast: *Superconductivity-Enhanced Nematicity and “S+d” Gap Symmetry in FeSe_{1-x}S_x*. physica status solidi (b), 254(1):1600153, 2017, ISSN 1521-3951.
- [217] Wang, L., M. He, F. Hardy, P. Adelman, T. Wolf, M. Merz, P. Schweiss und

- C. Meingast: *Large Nematic Susceptibility in the Double- Q C_4 Magnetic Phase of $Ba_{1-x}Na_xFe_2As_2$* . Physical Review B, 97(22):224518, Juni 2018.
- [218] Wang, L., U. Köhler, N. Leps, A. Kondrat, M. Nale, A. Gasparini, A. de Visser, G. Behr, C. Hess, R. Klingeler und B. Büchner: *Thermal Expansion of $LaFeAsO_{1-x}F_x$: Evidence for High-Temperature Fluctuations*. Physical Review B, 80(9):094512, Sep. 2009.
- [219] Wang, L., S. Sauerland, F. Scaravaggi, R. Kappenberger, S. Aswartham, S. Wurmehl, A. U. B. Wolter, B. Büchner und R. Klingeler: *Nematicity and Structure in $LaFe_{1-x}Co_xAsO$* . Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 482:50–53, Juli 2019, ISSN 0304-8853.
- [220] Wang, Z., C. Liu, Y. Liu und J. Wang: *High-Temperature Superconductivity in One-Unit-Cell $FeSe$ Films*. Journal of Physics: Condensed Matter, 29(15):153001, März 2017, ISSN 0953-8984.
- [221] Watanabe, H., H. Yamauchi und H. Takei: *Magnetic Anisotropies in $MTiO_3$ ($M = Co, Ni$)*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 15-18:549–550, Jan. 1980, ISSN 0304-8853.
- [222] Watson, M. D., T. K. Kim, A. A. Haghighirad, S. F. Blake, N. R. Davies, M. Hoesch, T. Wolf und A. I. Coldea: *Suppression of Orbital Ordering by Chemical Pressure in $FeSe_{1-x}S_x$* . Physical Review B, 92(12):121108, Sep. 2015.
- [223] Watson, M. D., T. K. Kim, A. A. Haghighirad, N. R. Davies, A. McCollam, A. Narayanan, S. F. Blake, Y. L. Chen, S. Ghannadzadeh, A. J. Schofield, M. Hoesch, C. Meingast, T. Wolf und A. I. Coldea: *Emergence of the Nematic Electronic State in $FeSe$* . Physical Review B, 91(15):155106, Apr. 2015.
- [224] Werner, J.: *Experimentelle Untersuchungen Der Magnetisierung Und Der Elektronenspinresonanz an Übergangsmetallverbindungen Mit Konkurrierenden Wechselwirkungen*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2019.
- [225] Werner, J., S. Sauerland, C. Koo, C. Neef, A. Pollithy, Y. Skourski und R. Klingeler: *High Magnetic Field Phase Diagram and Failure of the Magnetic Grüneisen Scaling in $LiFePO_4$* . Physical Review B, 99(21):214432, Juni 2019.
- [226] Williams, A. J., T. M. McQueen und R. J. Cava: *The Stoichiometry of $FeSe$* . Solid State Communications, 149(37):1507–1509, Okt. 2009, ISSN 0038-1098.
- [227] Wilson, D. W. und L. Carlsson: *Determination of Elastic and Mechanical Properties*. Nr. Vol. VII in *Physics Methods of Chemistry*. Wiley, New York, 1991.
- [228] Wu, G., Y. L. Xie, H. Chen, M. Zhong, R. H. Liu, B. C. Shi, Q. J. Li, X. F. Wang, T. Wu, Y. J. Yan, J. J. Ying und X. H. Chen: *Superconductivity at 56 K in Samarium-Doped $SrFeAsF$* . Journal of Physics: Condensed Matter, 21(14):142203, 2009, ISSN 0953-8984.
- [229] Xin, C., Y. Wang, Y. Sui, Y. Wang, X. Wang, K. Zhao, Z. Liu, B. Li und X. Liu:

- Electronic, Magnetic and Multiferroic Properties of Magnetoelectric NiTiO₃*. Journal of Alloys and Compounds, 613:401–406, Nov. 2014, ISSN 0925-8388.
- [230] Yan, J. Q., S. Nandi, J. L. Zarestky, W. Tian, A. Kreyssig, B. Jensen, A. Kracher, K. W. Dennis, R. J. McQueeney, A. I. Goldman, R. W. McCallum und T. A. Lograsso: *Flux Growth at Ambient Pressure of Millimeter-Sized Single Crystals of LaFeAsO, LaFeAsO_{1-x}F_x, and LaFe_{1-x}Co_xAsO*. Applied Physics Letters, 95(22):222504, Dez. 2009, ISSN 0003-6951.
- [231] Yang, J. und J. S. Tse: *Li Ion Diffusion Mechanisms in LiFePO₄: An Ab Initio Molecular Dynamics Study*. The Journal of Physical Chemistry A, 115(45):13045–13049, Nov. 2011, ISSN 1089-5639.
- [232] Yi, M., D. Lu, J. H. Chu, J. G. Analytis, A. P. Sorini, A. F. Kemper, B. Moritz, S. K. Mo, R. G. Moore, M. Hashimoto, W. S. Lee, Z. Hussain, T. P. Devereaux, I. R. Fisher und Z. X. Shen: *Symmetry-Breaking Orbital Anisotropy Observed for Detwinned Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ above the Spin Density Wave Transition*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 108(17):6878–6883, Apr. 2011, ISSN 0027-8424, 1091-6490.
- [233] Yiu, Y., M. D. Le, R. Toft-Petersen, G. Ehlers, R. J. McQueeney und D. Vaknin: *Hybrid Excitations Due to Crystal Field, Spin-Orbit Coupling, and Spin Waves in LiFePO₄*. Physical Review B, 95(10):104409, März 2017.
- [234] Yoshizawa, M., D. Kimura, T. Chiba, S. Simayi, Y. Nakanishi, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, M. Nakajima und S. i. Uchida: *Structural Quantum Criticality and Superconductivity in Iron-Based Superconductor Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂*. Journal of the Physical Society of Japan, 81(2):024604, Jan. 2012, ISSN 0031-9015.
- [235] You, J. Q. und F. Nori: *Superconducting Circuits and Quantum Information*. Physics Today, 58(11):42, Jan. 2007, ISSN 0031-9228.
- [236] Zhao, J., Q. Huang, C. de la Cruz, S. Li, J. W. Lynn, Y. Chen, M. A. Green, G. F. Chen, G. Li, Z. Li, J. L. Luo, N. L. Wang und P. Dai: *Structural and Magnetic Phase Diagram of CeFeAsO_{1-x}F_x and Its Relation to High-Temperature Superconductivity*. Nature Materials, 7(12):953–959, Dez. 2008, ISSN 1476-4660.
- [237] Zhao, J., W. Ratcliff, J. W. Lynn, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, J. Hu und P. Dai: *Spin and Lattice Structures of Single-Crystalline SrFe₂As₂*. Physical Review B, 78(14):140504, Okt. 2008.
- [238] Zimmermann, A. S., D. Meier und M. Fiebig: *Ferroic Nature of Magnetic Toroidal Order*. Nature Communications, 5(1):1–6, Sep. 2014, ISSN 2041-1723.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die einen wesentlichen Anteil am Gelingen meiner Promotion hatten.

Allen voran bedanke ich mich herzlich bei Rüdiger Klingeler. Für die Ermöglichung dieser Arbeit, die umfassende Betreuung, die fachlichen Diskussionen und ein immer offenes Ohr bei benötigter Hilfe.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Maurits Haverkort für die freundliche Übernahme meines Zweitgutachtens.

I would like to thank Liran Wang not only for experimental and professional support concerning iron-based superconductors, but also for the pleasant working together.

Moreover, special thanks go to several collaborators at IFW in Dresden regarding the measurements on $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})\text{AsO}$. I thank Francesco Scaravaggi for many lively discussions about experiments and data and amicable company. In addition, I would like to mention Anja Wolter-Giraud for the harmonic collaboration for the thermal expansion measurements, Xiaochen Hong and Christian Hess for many interesting and fruitful discussions about elastoresistivity, and Rhea Kappenberger and Saicharan Aswartham for providing the single crystals and further helpful discussions.

For the provision of the $\text{FeSe}_{0.92}\text{S}_{0.08}$ single crystal, I would like to thank Dmitriy Chareev and Alexander Vasiliev from Moscow.

Furthermore, I would like to thank Christoph Neef and Kaustav Dey of F25 for the LiFePO_4 and NiTiO_3 single crystals as well as helpful discussions.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen aktiven und ehemaligen Mitgliedern der F25-Arbeitsgruppe am KIP für das harmonische Zusammenarbeiten und Nichtarbeiten. Insbesondere sind hier Johannes Werner für die unzähligen Diskussionen, neuen Anregungen und das offene Ohr in Krisenzeiten, Changhyun Koo für das freundschaftliche Miteinander im selben Büro und Sven Spachmann und Martin Jonak für alle Diskussionen rund um die thermischen Ausdehnungsmessungen zu nennen.

Ich danke Rudi Eitel nicht nur für die zuverlässige Versorgung mit flüssigem Helium, sondern auch für die umfassende Hilfe bei technischen Problemen und Fragestellungen sowie die netten Pläuschchen zwischendurch. Werner Lamade danke ich stellvertretend für die gesamte Feinmechanikwerkstatt für die schnellstmögliche und gewissenhafte Fertigung von Bauteilen. Ich entschuldige mich auch in aller Form bei allen Mitgliedern

des Instituts, die mich möglicherweise das ein oder andere Mal im Labor Fluchen gehört haben.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei all meinen Freunden, insbesondere Ole, Andi und Flo, für das Drumherum um die Doktorarbeit und meinen Eltern und meiner Schwester für ihr Verständnis und ihre ungebrochene Unterstützung.

Ich danke meiner Frau Kristina für all ihre Geduld und ihren Zuspruch während dieser Arbeit, dass sie der Mensch ist, der sie ist, die größte Bereicherung meines Lebens.