

Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Masterarbeit
im Studiengang Physik
vorgelegt von
Marius Säubert
aus Bruchsal
eingereicht Januar 2024

Experimentelle Untersuchungen von magnetischer Ordnung und magnetoelastischer Kopplung in GdCrO_3

Die Masterarbeit wurde von Marius Säubert

ausgeführt am

Kirchhoff-Institut für Physik

unter der Betreuung von

Herrn Prof. Dr. Rüdiger Klingeler

Experimentelle Untersuchungen von magnetischer Ordnung und magnetoelastischer Kopplung in GdCrO_3

In der vorliegenden Arbeit wird ein GdCrO_3 -Einkristall mittels hochauflösender Dilatometrie, Kalorimetrie und Messungen der Magnetisierung experimentell untersucht, um das Zusammenwirken der beiden magnetischen Subsysteme aus Cr- und Gd-Momenten aufzuklären. Sowohl die Ausbildung langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung der beiden Subsysteme bei $T_{\text{N}}^{\text{Cr}} = 169(2) \text{ K}$ und $T_{\text{N}}^{\text{Gd}} = 2,3(2) \text{ K}$ als auch ein Spinreorientierungsübergang bei $T_{\text{SR}} = 5,5(5) \text{ K}$ sind mit klaren Anomalien in der thermischen Ausdehnung verknüpft und zeigen somit eine signifikante magnetoelastische Kopplung. Während alle drei Ordnungsphänomene eine positive hydrostatische Druckabhängigkeit aufweisen, sind die uniaxialen Druckabhängigkeiten von T_{N}^{Gd} und T_{SR} positiv (negativ) entlang der b - und c -Achse (a -Achse) und sind somit stark anisotrop. Bei T_{N}^{Cr} hingegen stabilisiert uniaxialer Druck entlang aller kristallographischen Richtungen die Ordnung der Cr-Momente. Im Gegensatz dazu ist das Phänomen des Spin-Switchings in den dilatometrischen Messungen nicht sichtbar. Während bei T_{N}^{Cr} die magnetische Ordnung durch eine einzige Energieskala bestimmt ist, belegt der Vergleich der Längen- und Entropieänderungen im Rahmen von Grüneisenanalysen das Auftreten von weiteren Ordnungsphänomenen zwischen 20 K und 100 K. Aus den experimentellen Ergebnissen wurden erstmals die magnetischen Phasendiagramme für Magnetfelder entlang aller drei kristallographischen Richtungen erstellt. Für $B||a$ -Achse zeigt sich neben der starken positiven Feldabhängigkeit von T_{SR} eine neue magnetische Phase. Für $B||c$ -Achse werden die Spinreorientierung und die Gadolinium-Ordnung unterdrückt.

Experimental investigations of magnetic order and magnetoelastic coupling in GdCrO_3

In this thesis, a GdCrO_3 single crystal is experimentally investigated by means of high-resolution dilatometry, calorimetry, and magnetisation measurements to elucidate the interaction of the two magnetic subsystems of Cr- and Gd- moments. Both, the formation of long-range antiferromagnetic order of the two subsystems at $T_{\text{N}}^{\text{Cr}} = 169(2) \text{ K}$ and $T_{\text{N}}^{\text{Gd}} = 2,3(2) \text{ K}$ and the spin reorientation transition at $T_{\text{SR}} = 5,5(5) \text{ K}$ are associated with clear anomalies in the thermal expansion and evidence for significant magnetoelastic coupling. While all three ordering phenomena show a positive hydrostatic pressure dependence, the uniaxial pressure dependences of T_{N}^{Gd} and T_{SR} are positive (negative) along the b - and c -axis (a -axis) and are therefore strongly anisotropic. For the Cr-moments, on the other hand, uniaxial pressure along all crystallographic directions stabilises the order at T_{N}^{Cr} . In contrast, the phenomenon of spin switching is not visible in the dilatometric measurements. While at T_{N}^{Cr} the magnetic order is determined by a single energy scale, the comparison of the length and entropy changes in the context of Grüneisen analyses indicates the occurrence of further ordering phenomena between 20 K and 100 K. Based on the experimental results, the magnetic phase diagram for magnetic fields along all three crystallographic directions were determined for the first time. For $B||a$ -axis, a new magnetic phase appears in addition to the strong positive field dependence of T_{SR} . For $B||c$ -axis the spin reorientation and the gadolinium order are suppressed.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Thermodynamisches Potential	3
2.2	Thermodynamische Phasenübergänge	9
2.3	Clausius-Clapeyron und Ehrenfest Gleichungen	10
3	Experimentelle Methoden	13
3.1	Kapazitätsdilatometrie	13
3.2	Zelleffekt	16
3.3	Messprozedere und Probenvorbereitung	17
4	Einführung zu den Orthochromaten	19
4.1	GdCrO ₃	19
5	Experimentelle Resultate	23
5.1	Dilatometrie im Nullfeld	24
5.2	Spezifische Wärme und Grüneisenskalierung	36
5.3	Dilatometrie im Magnetfeld	56
5.3.1	B a	56
5.3.2	B c	93
5.3.3	B b	104
5.4	Phasendiagramme	110
6	Zusammenfassung	115

1. Einleitung

Das Phänomen des Magnetismus ist seit vielen Jahrhunderten bekannt und wurde unabhängig voneinander in verschiedenen Kulturen entdeckt [1]. Seit jeher hat der Magnetismus die Menschen begeistert und fasziniert. Heutzutage findet sich Magnetismus in nahezu allen Bereichen des menschlichen Lebens wieder: sei es im Transport [2], in der Medizin [3] und weiteren alltäglichen Handlungen wie dem Kochen [4] oder beim Verwenden eines Computers [5]. Obwohl magnetische Effekte uns täglich begleiten, ist über dieses weite, anspruchsvolle Forschungsfeld nicht alles bekannt. So verhält es sich paradox: je weiter man in die Materie einsteigt, desto komplexer wird das Gesamtbild.

In der Festkörperphysik wird das Zusammenspiel zwischen magnetischen Momenten, Orbitalen, Ladungen und dem Gitter zur Erklärung von magnetischen Vorgängen herangezogen [6]. In der Einführung zur Festkörperphysik wird gelehrt, dass in bestimmten Materialien die Wechselwirkungen der Elektronen durch ein effektives Potenzial beschrieben werden können [7]. Durch Anwendung und Lösung der Schrödingergleichung können Bandstrukturen berechnet und das elektronische Verhalten verstanden werden. Dies ermöglicht beispielsweise auch die Erklärung, weshalb Eisen ferromagnetisch ist und andere Materialien nicht [7]. Des Weiteren stellen elektronische Bandstrukturen die Grundlagen für die Erklärung des Riesenmagnetowiderstands dar, für dessen Entdeckung Grünberg und Fert 2007 den Nobelpreis erhielten [8]. Dieser Effekt bildet die Grundlagen hinter vielen kommerziellen verfügbaren Festplatten [9]. In komplexeren Systemen muss der Hamiltonoperator um zusätzliche Terme ergänzt werden. Daraus resultierend ist eine analytische Lösung der Schrödingergleichung oftmals nicht möglich und theoretische Vorhersagen für korrelierte elektronische Systeme nur bedingt machbar. Das führt zu einem großen experimentellen Forschungsfeld, da physikalische Eigenschaften und Phänomene von Materialien nicht ohne weiteres prognostiziert werden können.

Gleichzeitig postuliert die theoretische Festkörperphysik die Existenz von sogenannten Quantumspinflüssigkeiten mit fraktionalisierten Anregungen [10], geometrische Frustration, die zu fraktionalisierten Magnetisierungsplateaus führen [11, 12], oder auch topologische Isolatoren, die in der Entwicklung eines Quantencomputers eine wichtige Rolle spielen könnten [13, 14]. Für die theoretische Beschreibung und Entde-

ckung von topologischen Phasenübergängen und topologischen Zuständen wurde der Nobelpreis 2016 an Thouless, Haldane und Kosterlitz verliehen [15]. Dies führt ebenfalls zu einem großen Forschungsfeld. Somit ergibt sich einerseits aus den beschränkten theoretischen Beschreibungsmöglichkeiten ein großer Bedarf an experimentellen Untersuchungen. Andererseits gilt dies auch für die klaren theoretischen Vorhersagen, aus denen die Existenz komplexer magnetischer Zustände proklamiert wird. Für deren Bestätigung werden ebenfalls experimentelle Untersuchungen benötigt.

Eine Methode zur Untersuchung thermodynamischer Eigenschaften von korrelierten elektronischen Materialien stellt die Kapazitätsdilatometrie dar. Sie ermöglicht die makroskopischen Längenänderungen bei Änderung der Temperatur oder des Magnetfeldes mit hoher Genauigkeit zu messen. Daraus lassen sich z.B. uniaxiale Druckabhängigkeiten von Phasenübergängen bestimmen. Durch externen Druck können verschiedene physikalische Zustände erreicht oder blockiert werden, was besonders für technische Anwendungen von höchstem Interesse ist [16]. Zudem lassen sich aus dem Vergleich von magnetischen Messungen und Kapazitätsdilatometrie Aussagen über die magnetoelastische Kopplung in Festkörpern ableiten. Dies stellt einen wichtigen Bestandteil dar, um die Wechselwirkung zwischen den Spins und Orbitalen mit dem Gitter zu verstehen. Dilatometrische Messungen stellen somit eine wichtige Methode zur Untersuchung korrelierter elektronischer Systeme dar, die neben den üblichen experimentellen Verfahren wie der Messung der Magnetisierung oder der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität eines Materials eingesetzt wird.

In dieser Arbeit werden entlang der kristallographischen Standardachsen eines GdCrO_3 -Einkristalls thermische Ausdehnung und Magnetostriktion in Magnetfeldern bis 15 T gemessen. Zusätzlich werden Daten der spezifischen Wärmekapazität und der Magnetisierung herangezogen. GdCrO_3 besteht aus zwei magnetischen Ionen, dessen Wechselwirkungen Eigenschaften wie Spin-Switching [17, 18], negativer Magnetisierung [19, 20], Exchange-Bias [20, 21] und verschiedene magnetische Ordnungsübergänge [22] als Folge haben. Es ist darüber hinaus ein interessantes Material für multiferroische Anwendungen [23] und für die adiabatische Demagnetisierung [24].

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in einen theoretischen Grundlagenteil (Kapitel 2), gefolgt von einer Einführung in die verwendeten Messmethoden (Kapitel 3) und der Materialklasse der Orthochromaten (Kapitel 4). Daraufhin werden die experimentellen Ergebnisse (Kapitel 5) dargestellt, die am Ende mit einem Ausblick auf weitere Forschungen zusammengefasst werden (Kapitel 6).

2. Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der folgenden Arbeit zusammengefasst. Die Grundlagen orientieren sich an [25–28]. Zuerst werden thermodynamische Potentiale und Maxwell-Relationen eingeführt. Aus diesen folgen wichtige Gleichungen, welche für die Auswertung der Messdaten herangezogen werden. Zusätzlich wird ein kurzer Überblick über Phasenübergänge gegeben.

2.1 Thermodynamisches Potential

Makroskopische Systeme, die sich im Gleichgewicht befinden, können durch thermodynamische Potentiale beschrieben werden. Dabei ist die Energie eines Systems E durch Zustandsgrößen, wie der Temperatur T , dem Druck p , dem Volumen V oder der Entropie S gegeben. Dadurch ist es möglich das System auf makroskopischer Ebene zu betrachten. In Folge dessen muss keine Bewegungsgleichung für ungefähr 10^{23} gekoppelte Teilchen in einem Festkörper gelöst werden. Zustandsgrößen werden intensiv genannt (z. B.: Druck oder Temperatur), wenn sie unabhängig von der Größe des Systems sind, und extensiv (z. B.: Masse oder Volumen), wenn sie davon abhängig sind. Je nach System ist es möglich die Energie abhängig von unterschiedlichen Zustandsgrößen darzustellen. Wird beispielsweise ein System im Gleichgewicht untersucht, in dem das Volumen der einzige freie Parameter ist, hat für quasi-statische Prozesse das erste Gesetz der Thermodynamik die folgende Form [25]:

$$dE = TdS - pdV. \quad (2.1)$$

Die Energie E kann als Funktion der Entropie S und des Volumens V betrachtet werden. Das totale Differential ist dann gegeben durch:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV. \quad (2.2)$$

Durch Vergleichen von Gleichung 2.1 mit Gleichung 2.2 und unter Verwendung, dass dE ein totales Differential ist, ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T \quad , \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (2.3)$$

Da die Reihenfolge der Ausführung des Ableitens in gemischten partiellen Ableitungen zweiter Ordnung in einem totalen Differential keinen Einfluss hat [25],

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \quad (2.4)$$

folgt mithilfe von Gleichung 2.3:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (2.5)$$

Dies ist eine sogenannte Maxwell-Relation, welche thermodynamische Größen miteinander verbindet. Dadurch ist es möglich, nicht messbare Größen durch experimentell zugängliche Größen zu ersetzen.

Durch Verwendung von Legendre Transformationen können die Zustandsgrößen, welche das System beschreiben, ausgetauscht werden. Bei diesem mathematischen Vorgang gehen weder Informationen verloren noch werden neue gewonnen [25]. Jedoch hilft es eine Funktion zu finden, die von Variablen abhängt, welche durch Experimente zugänglich sind. Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes H erweitert sich die Gleichung 2.1 um einen weiteren Term:

$$dE = TdS - pdV - MVdH. \quad (2.6)$$

Dabei beschreibt M die Magnetisierung des Systems. Das Überführen von $E(S, V, H)$ in die Gibbs-Energie $G(p, T, H)$ führt zum totalen Differential dG :

$$dG = -SdT + Vdp - MVdH \quad (2.7)$$

Die zweiten Ableitungen der Gibbs-Energie führt zu den thermodynamischen Antwortfunktionen. Sie beschreiben das Verhalten einer extensiven Variable, unter Änderung einer Intensiven. In Tabelle 2.1 sind ausgewählte Antwortfunktionen gezeigt und wie sie mit der Gibbs-Energie zusammenhängen.

In dieser Arbeit sind der thermische Ausdehnungskoeffizient α_i und der Magnetostruktionskoeffizient Λ_{ij} von höchster Bedeutung. Der thermische Ausdehnungskoeff-

Antwortfunktionen	Symbol	Definition	Gibbs Darstellung
Magnetische Suszeptibilität	χ	$\frac{1}{V} \frac{\partial M}{\partial H} _p$	$\frac{\partial^2 G}{\partial B^2} _p$
Spezifische Wärme	C_p	$T \frac{\partial S}{\partial T} _{H,p}$	$-T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} _{H,p}$
Thermischer Ausdehnungskoeffizient	β	$\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} _H$	$\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} _H$
Magnetostruktionskoeffizient	Λ	$\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial B} _T$	$\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial B} _T$
Kompressibilität	κ	$-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} _{H,T}$	$-\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} _{H,T}$

Tabelle 2.1: Definition von ausgewählten Antwortfunktionen und ihr Zusammenhang zur Gibbs-Energie.

fizient beschreibt, die Veränderung des Volumens, wenn die Temperatur bei einem konstanten magnetischen Feld variiert wird. Der Magnetostruktionskoeffizient gibt an, wie das Volumen sich verändert, wenn das angelegte Feld bei konstanter Temperatur variiert wird. Beide Größen können ebenfalls für Längenänderungen in nur einer Richtung definiert werden:

$$\alpha_i = \frac{1}{L_i} \frac{\partial L_i}{\partial T} \quad \text{mit} \quad \beta = \sum_i \alpha_i. \quad (2.8)$$

Die Summe der uniaxialen Koeffizienten ergibt den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Volumens β . Da der Magnetostruktionskoeffizient von der Richtung des angelegten Feld abhängt, bildet er einen Tensor zweiter Ordnung:

$$\lambda_{ij} = \frac{1}{L_i} \frac{\partial L_i}{\partial H_j}. \quad (2.9)$$

Nach der thermodynamischen Herleitung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird im Folgenden ein mikroskopisches Bild entworfen. Dabei werden thermodynamische und quantenmechanische Ansätze miteinander verbunden, wodurch der sogenannte Grüneisenparameter hergeleitet wird. Er verbindet die spezifische Wärme und die thermische Ausdehnung eines Systems.

Zunächst wird das Potential zwischen den Atomen näher betrachtet. In einem vereinfachten Bild gilt für die gesamte potentielle Energie U in einem Festkörper:

$$U = \sum_i (U_i^{\text{eq}} + U_i^{\text{harm}}) = U^{\text{eq}} + \frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} K_{ij} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2. \quad (2.10)$$

Sie setzt sich aus der Summe der Nullpunktsenergien U^{eq} der Atome sowie einem harmonischen Term U^{harm} zusammen, der die Wechselwirkungen untereinander beschreibt. Die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen i und j kann mit der Kopplungskonstante K_{ij} und ihrer Positionen $r_{i,j}$ beschrieben werden. Wäre das harmonische Potential die Beschreibung der Realität, gäbe es eine unendlich große thermische Leitfähigkeit. Die Ursache dafür liegt darin, dass die Bewegung der Atome dann in Normalmoden zerlegt werden könnte. Als Konsequenz gäbe es keine Streuprozesse, die den Wärmetransport schwächen würden. Das Phänomen der thermischen Ausdehnung würde ebenfalls nicht auftreten, wie in Abb. 2.1 zu sehen ist, in der die potenzielle Energie gegen den Abstand der Nachbaratome aufgetragen ist. In einem harmonischen Potential (blaue Kurve) ist die durchschnittliche Entfernung zweier Atome unabhängig vom Anregungsniveau. Anregungen entstehen zum Beispiel durch Änderung der Temperatur oder des Drucks. In einem anharmonischen Potential (rote Kurve) führen höher liegende Anregungsniveaus zu größeren Abständen zwischen den Atomen. Im Gegensatz dazu wurden auch schon negative thermische Ausdehnungskoeffizienten gemessen, zum Beispiel an Germanium und Galliumarsenid [29]. Dies lässt sich auf die transversalen Phononen zurückführen. Die zunehmende Amplitude mit steigender Temperatur führt zu einer Reduzierung der abstoßenden Kräfte und somit zu einer Reduktion des mittleren Abstands. Die genannten Beispiele zeigen, dass es wichtig ist, höhere Terme in der Entwicklung der potentiellen Energie zu berücksichtigen, um Transport- und Gleichgewichtseigenschaften beschreiben zu können.

Im Folgenden wird der Grüneisenparameter hergeleitet und diskutiert. Er spielt eine wichtige Rolle in der Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten. Es wird angenommen, dass es sich um einen nichtleitenden Kristall handelt. In diesem Fall ist die innere Energie U nur abhängig von den Phononen:

$$U = U^{\text{eq}} + \sum_{\mathbf{k}, s} \hbar \omega_s(\mathbf{k}) \left(n_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right). \quad (2.11)$$

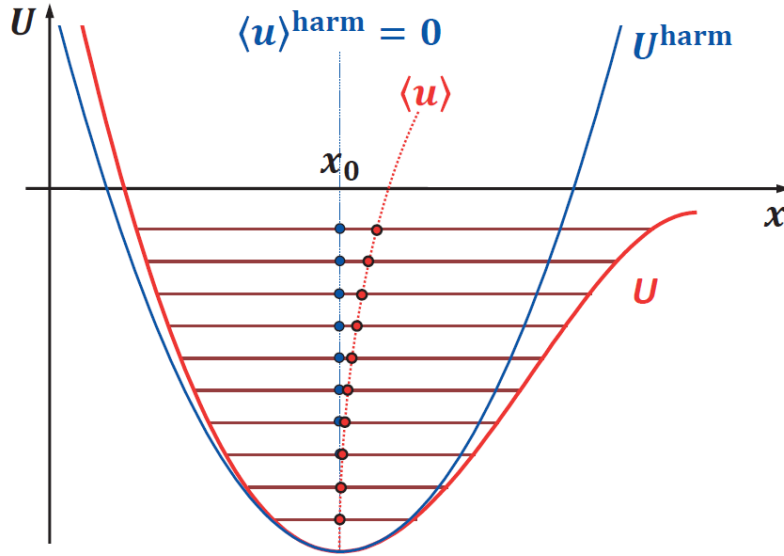


Abbildung 2.1: Die Potenzielle Energie U eines Atoms in einem harmonischen (blau) und anharmonischen (rot) Potenzial aufgetragen über den Atomabstand x . Die verschiedenen Energiezustände mit dem korrespondierenden durchschnittlichen Atomabstand sind als horizontale Linie bzw. Punkte eingezeichnet. Entnommen aus [26].

Die Frequenz der Phononen mit Wellenvektor $\mathbf{k}$ zum Zweig s ist durch $\omega_s(\mathbf{k})$ gegeben, wobei $\hbar$ die Planck-Konstante darstellt. Die Besetzungswahrscheinlichkeit wird durch die Bose-Einstein-Verteilung $n_s(\mathbf{k})$ beschrieben, da Phononen Bosonen sind:

$$n_s(k) = \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1}. \quad (2.12)$$

Unter Verwendung der freien Helmholtz-Energie $F = E - TS$, welche eine Legendre-Transformation der Energie E (Gleichung 2.1) darstellt und mithilfe thermodynamischer Beziehungen kann der folgende Ausdruck für den Druck p hergeleitet werden:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = -\frac{\partial}{\partial V}[U^{\text{eq}} + \sum \frac{1}{2}\hbar\omega_s(\mathbf{k}) - \sum_{\mathbf{k},s} \hbar\omega_s(\mathbf{k})n_s(\mathbf{k})]. \quad (2.13)$$

Durch Differenzierung von Gleichung 2.13 nach der Temperatur ergibt sich:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = -\sum_{\mathbf{k},s} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})n_s(\mathbf{k})}{\partial V \partial T}. \quad (2.14)$$

Mit diesem Ausdruck, der Kompressibilität κ (Tabelle 2.1) und der Kettenregel kann der thermische Ausdehnungskoeffizient umgeschrieben werden zu:

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) = \frac{\kappa}{3} \sum_{\mathbf{k},s} \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{k}) n_s(\mathbf{k})}{\partial V \partial T}. \quad (2.15)$$

Unter Berücksichtigung des Beitrag eines einzelnen Phonons des Zweigs s mit dem Wellenvektor $\mathbf{k}$ zur spezifischen Wärme ergibt sich:

$$c_{p,s}(k) = \frac{\hbar \omega_s(\mathbf{k})}{V} \frac{\partial}{\partial T} n_s(\mathbf{k}). \quad (2.16)$$

Mit der Definition des Grüneisenparameters γ für ein einzelnes Phonon

$$\gamma_{\mathbf{k},s} = - \frac{V}{\omega_s(\mathbf{k})} \frac{\partial \omega_s(\mathbf{k})}{\partial V}. \quad (2.17)$$

und durch Einsetzen von 2.16, 2.17 in 2.15 folgt:

$$\alpha = \frac{\kappa}{3} \sum_{\mathbf{k},s} c_{p,s}(\mathbf{k}) \gamma_{\mathbf{k},s}. \quad (2.18)$$

Die thermische Ausdehnung ist somit durch die Kompressibilität, den Beitrag der einzelnen Phononen zur spezifischen Wärme und dem Grüneisen-Parameter gegeben. Daher ist diese stark temperaturabhängig. Grüneisen behandelte Gleichung 2.18 unter den Annahmen als gäbe es nur einen dominanten Beitrag zu den Phononenfrequenzen [30] und einer temperaturunabhängigen Kompressibilität. Daraus resultiert, dass ω nicht mehr vom Phononenzweig s und dem Wellenvektor $\mathbf{k}$ abhängt. Somit kann in 2.18 die Summierung ignoriert werden, was zu folgendem vereinfachten Ausdruck führt:

$$\alpha = \frac{\kappa}{3} \gamma c_p \quad (2.19)$$

Wenn folglich die thermische Ausdehnung und die spezifische Wärme die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen, bestätigt sich Grüneisens Annahme und eine dominante Energieskala existiert. Wenn Gegenteiliges eintritt und es keinen Skalierungsfaktor zwischen diesen beiden Größen gibt, existiert mehr als eine dominante Energie im System. Somit konkurrieren Wechselwirkungen gleicher bzw. ähnlicher Größenordnung. Da sowohl die thermische Ausdehnung als auch die spezifische Wärme experimentell messbare Größen sind, kann aus Gleichung 2.19 etwas über auftretende Wechselwirkungen im Festkörper gefolgert werden.

2.2 Thermodynamische Phasenübergänge

Aus dem Alltag ist uns bekannt, dass Wasser gefrieren oder auch kochen kann. Die flüssige Phase geht dabei in eine feste bzw. gasförmige über und erreicht einen neuen Gleichgewichtszustand. Dabei handelt es sich um sogenannte Phasenübergänge. In der Vergangenheit wurden verschiedene Theorien zu Phasenübergängen kontrovers diskutiert und durch den Versuch sie zu klassifizieren, weiterentwickelt [31]. Eine derzeit gebräuchliche Definition ist das Modell von Paul Ehrenfest. Er schrieb einem Phasenübergang die Ordnung in Abhängigkeit einer auftretenden Diskontinuität in der Ableitungsordnung der Gibbs-Energie zu. Das Konzept ist in Abb. 2.2 veranschaulicht, indem die Gibbs-Energie mit den ersten zwei Ableitungen für zwei Fälle gezeigt ist. In Abb. 2.2 (a) taucht ein Knick bei T_c in der Gibbs-Energie auf. Dies führt zu einem Sprung in der Entropie ($S = -\frac{\partial G}{\partial T}$, $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_c}$) und dem Volumen ($V = \frac{\partial G}{\partial p}$). Wasser zum Kochen zu bringen, lässt sich dem genannten Beispiel zuordnen, da latente Wärme ΔQ benötigt wird, um Wasser in den gasförmigen Zustand zu bringen. Die Änderung im Volumen erfolgt durch die Veränderung der Dichte. In der spezifischen Wärme, die eine zweite Ordnung Ableitung der Gibbs-Energie darstellt (vgl. Tabelle 2.1), ist eine symmetrische Anomalie zu sehen. In diesem Fall handelt es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung.

Ein Beispiel für einen Übergang zweiter Ordnung ist der Wechsel von einem ferromagnetischen (FM) zu einem paramagnetischen (PM) Zustand. Dieser Prozess findet nicht instantan bei einer kritischen Temperatur statt. Es ist ein kontinuierlicher Übergang, in dem keine latente Wärme auftritt. Folglich weist die Entropie keinen Sprung, sondern einen Knick auf (vgl. Abb. 2.2 (b)). Demzufolge tritt der Sprung in der spezifischen Wärme auf.

Eine weitere Klassifizierung von Phasenübergängen erfolgt durch den sogenannten Ordnungsparameter. Ein Ordnungsparameter hat einen endlichen Wert in der geordneten Phase und strebt gegen null bei T_c . Geschieht dies ohne Sprung wird der Übergang als kontinuierlich bezeichnet. Falls ein Sprung im Ordnungsparameter auftritt, liegt ein diskontinuierlicher Übergang vor. Die zwei gegebenen Definitionen von Phasenübergängen sind nach aktuellem Forschungsstand folgendermaßen miteinander verknüpft: Erste Ordnung Phasenübergänge werden als diskontinuierlich bezeichnet und alle höheren Übergänge als kontinuierlich.

Ein geeigneter Ordnungsparameter für den Übergang vom FM in den PM Zustand ist die Magnetisierung M . Der Übergang wird als kontinuierlich bezeichnet, da der

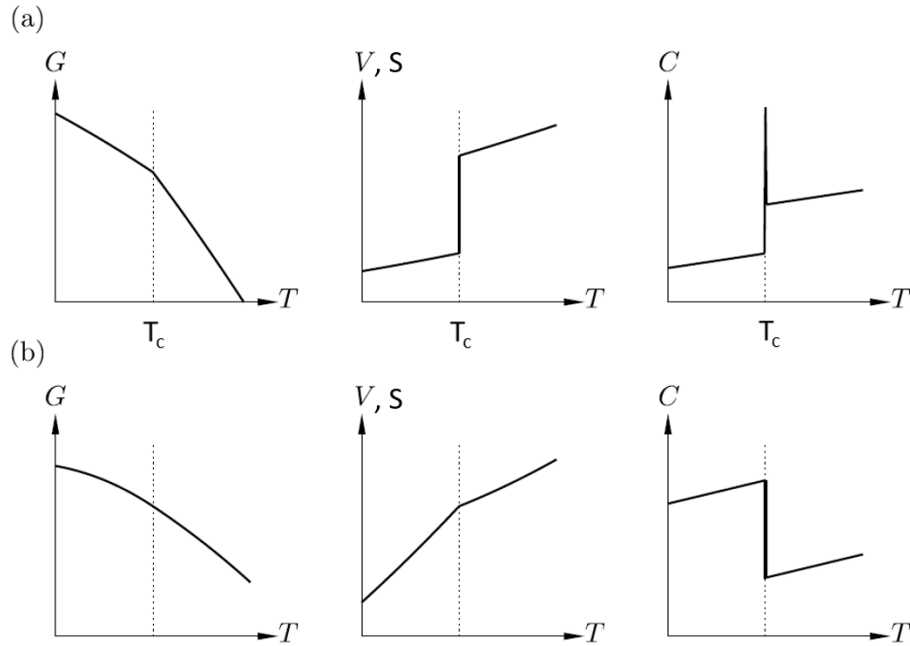


Abbildung 2.2: Gibbs-Energie und ausgewählte erste (Volumen, Entropie) und zweite (spezifische Wärme) Ableitung aufgetragen gegen die Temperatur. T_c markiert die Temperatur bei der eine Anomalie auftritt. Die obere Abbildung (a) zeigt einen Phasenübergang erster Ordnung und die untere (b) einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Adaptiert von [28].

Ordnungsparameter keinen Sprung bei T_c aufweist. Weitere Beispiele für zweite Ordnungsphasenübergänge sind der Übergang vom normalleitenden zum supraleitenden Zustand oder der Übergang von He-I zu He-II. Bei diesen Prozessen ist die makroskopische Wellenfunktion der Ordnungsparameter [32]. Für das Kochen von Wasser stellt die Dichte, die einen Sprung bei T_c aufweist, eine passende Wahl des Ordnungsparameters da.

2.3 Clausius-Clapeyron und Ehrenfest Gleichungen

Aus den bisherigen Definitionen und Herleitungen lassen sich weitere wichtige Relationen ableiten. Bei einem Phasenübergang erster und zweiter Ordnung ist die Gibbs-Energie am Phasenübergang kontinuierlich:

$$dG_1 = dG_2 \quad \Leftrightarrow \quad -S_1 dT + V_1 dp - M_1 V_1 dH = -S_2 dT + V_2 dp - M_2 V_2 dH. \quad (2.20)$$

Die benachbarten Phasen werden mit den Indizes 1 und 2 bezeichnet. Daraus ergibt sich die Clausius-Clapeyron-Gleichung ($dH = 0$):

$$\frac{dT}{dp} = \frac{V_2 - V_1}{S_2 - S_1}. \quad (2.21)$$

Sie ermöglicht die Berechnung der Steigung der Phasengrenze, die zwei Phasen in einem $p-T$ -Diagramm voneinander trennt bzw. im Allgemeinen lässt sich aus ihr die Druckabhängigkeit einer Ordnungstemperatur bestimmen. Mit der Annahme einer konstanten Temperatur (i) $dT = 0$ und Drucks (ii) $dp = 0$ folgt:

$$(i) \quad \frac{dH}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta(MV)}, \quad (2.22)$$

$$(ii) \quad \frac{dT}{dH} = -\frac{\Delta(MV)}{\Delta S}. \quad (2.23)$$

Für Phasenübergänge zweiter Ordnung ist Gleichung 2.21 nicht anwendbar, da die Lösung unbestimmt ist ($S_1 = S_2$ und $V_1 = V_2$). Jedoch können analoge Gleichungen gefunden werden. Bei Phasenübergängen zweiter Ordnung sind auch die ersten Ableitungen der Gibbs-Energie kontinuierlich. Somit gilt für das totale Differential der Entropie:

$$\begin{aligned} dS_1 = dS_2 \quad \Leftrightarrow \quad & \left(\frac{\partial S_1}{\partial T} \right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial S_1}{\partial p} \right)_{T,H} dp + \left(\frac{\partial S_1}{\partial H} \right)_{p,T} dH = \\ & \left(\frac{\partial S_2}{\partial T} \right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial S_2}{\partial p} \right)_{T,H} dp + \left(\frac{\partial S_2}{\partial H} \right)_{p,T} dH \end{aligned} \quad (2.24)$$

Mithilfe von Maxwell-Relationen und Antwortfunktionen (Tabelle 2.1) leiten sich für (i) $dH = 0$, (ii) $dp = 0$, and (iii) $dT = 0$ folgende Gleichungen ab:

$$(i) \quad \frac{dT}{dp} = TV \frac{\Delta \alpha}{\Delta c_p}, \quad (2.25)$$

$$(ii) \quad \frac{dT}{dH} = -T \frac{\Delta \frac{\partial(MV)}{\partial T}}{\Delta c_p}, \quad (2.26)$$

$$(iii) \quad \frac{dH}{dp} = V \frac{\Delta \alpha}{\Delta \frac{\partial(MV)}{\partial T}}. \quad (2.27)$$

Aus diesen Beziehungen kann die Druck-, Magnetfeld- und Temperaturabhängigkeit der kritischen Punkte im Phasendiagramm für einen Phasenübergang erster bzw. zweiter Ordnung berechnet werden.

3. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über den experimentellen Aufbau der dilatometrischen Messungen sowie die verwendeten Messinstrumente gegeben, die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kamen. Im Vordergrund der vorliegenden Arbeit stehen die dilatometrischen Messungen. Diese werden durch Messungen der Magnetisierung sowie der spezifischen Wärmekapazität ergänzt. Die Messungen der Magnetisierung erfolgten im Physical Property Measurement System (PPMS) und Magnetic Property Measurement System (MPMS) von Quantum Design¹. Das PPMS ermöglicht Messungen bis 14 T und das MPMS bis 7 T. Bei der Messung der Magnetisierung der Probe wird diese über die Induktion einer Spule in einen Strom umgewandelt und mithilfe eines SQUIDS² ausgelesen. Bei den in dieser Arbeit gezeigten Daten wurde die Probe im gewünschten Feld abgekühlt und die Daten beim Erwärmen der Probe aufgenommen (FCW). Die Messung der spezifischen Wärmekapazität erfolgte am PPMS. Dabei erfährt die Probe einen Wärmepuls. Über die Relaxationszeit, welche die Probe benötigt, um zur Ausgangstemperaturtemperatur zurückzukehren, wird die spezifische Wärmekapazität berechnet. Eine ausführliche Funktionsweise der beiden genannten Messmethoden findet sich in anderer Literatur [33].

3.1 Kapazitätsdilatometrie

Dilatometrie bedeutet die Längenänderung bzw. Volumenänderung eines Materials unter Änderung einer äußeren Randbedingung zu bestimmen. Dabei wird zwischen mikroskopischen und makroskopischen Messmethoden unterschieden [34]. Bei mikroskopischen Messungen wird die Veränderung der interatomaren Abstände gemessen. Dies geschieht beispielsweise durch optische Interferometrie oder Röntgenstreuung. Bei makroskopischen Experimenten wird die Längenänderung des Materials bestimmt, zum Beispiel mithilfe von Induktionsdilatometrie oder Kapazitätsdilatometrie [34]. Die letztere Methode hat den Vorteil, dass die gewünschte Messgröße über die Kapazität eines Kondensators bestimmt wird. Da Kapazitäten sehr präzi-

¹Quantum Design, USA, San Diego, California

²Superconducting Quantum Interference Device

se ausgelesen werden können, ist eine hochauflösende Messung der Längenänderung möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kapazitätsdilatometer von Kuechler Innovative Measurement Technology³ verwendet. Diese sind nach dem Pott- und Schefzyk-Prinzip entwickelt [35]. Die Idee dieser Messung ist, die Probe auf eine der zwei Kondensatorplatten einzuspannen, die beweglich ist und über eine Blattfeder mit dem Rahmen des Dilatometers verbunden ist. Wenn die Länge der Probe sich verändert, hat dies einen Einfluss auf den Abstand zwischen den Platten und somit auch auf die Kapazität. Aus der Kapazitätsänderung berechnet sich die Längenänderung.

Die in der vorliegenden Arbeit präsentierten dilatometrischen Daten wurden am Standard [36]- oder Minidilatometer [37] gemessen. Die in Kapitel 5.1 und 5.2 gezeigten Nullfelddaten wurden am Minidilatometer im PPMS gemessen. Die in den darauf folgenden Kapiteln gezeigten Nullfeld- und Felddaten wurden mithilfe des Standarddilatometers im Oxford-Kryostaten (vgl. Kapitel 3.3) aufgenommen. Die Dilatometer unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Größe, ihrem Gewicht und der Probenbefestigung. Das Funktionsprinzip ist jedoch sehr ähnlich. Im Folgenden wird der Aufbau des Minidilatometers detaillierter dargestellt.

In Abb. 3.1 ist dieser aus drei verschiedenen Sichtweisen gezeigt. Das Minidilatometer besteht aus einem C-förmigen Rahmen (3) an dessen Boden die untere unbewegliche Kondensatorplatte (6) liegt. Über zwei Cu–Be Blattfedern ist der Rahmen mit dem beweglichen Teil (1), an dem die obere Kondensatorplatte (5) verbaut ist, verbunden. Beim Einbau der Probe (4) wird zunächst der kubische Kolben (10) abgenommen und die Probe eingesetzt. Daraufhin wird der Kolben wieder montiert. Mithilfe des Probenjustierwerkzeugs (11) und der Arrestierschraube (12) wird die Probe so eingespannt, dass sie nicht mehr horizontal verrutschen kann. Mit der Justierschraube (9) wird der Kolben (10) vertikal auf die Probe gedrückt bis eine Kapazität von circa 20 pF vorliegt. Die galvanische Trennung der Kondensatorplatten von dem Rest des Dilatometers erfolgt durch Saphir-Unterlegscheiben (13), Isolierstücke aus Vespel (14) und Abschirmringe (7 und 8). Das Dilatometer besteht über 98% aus Kupfer. Die restlichen 2% stellen Beryllium dar. Dies erniedrigt die elektrische Leitfähigkeit drastisch und senkt somit auch auftretende magnetische Wirbelströme. Die Kondensatorplatten haben einen Radius von 5 mm und der Plattenabstand beträgt circa 0,025 mm. Die angegebenen Maße in Abb. 3.1 zeigen die Kompaktheit des Aufbaus.

³<http://www.dilatometer.info/>

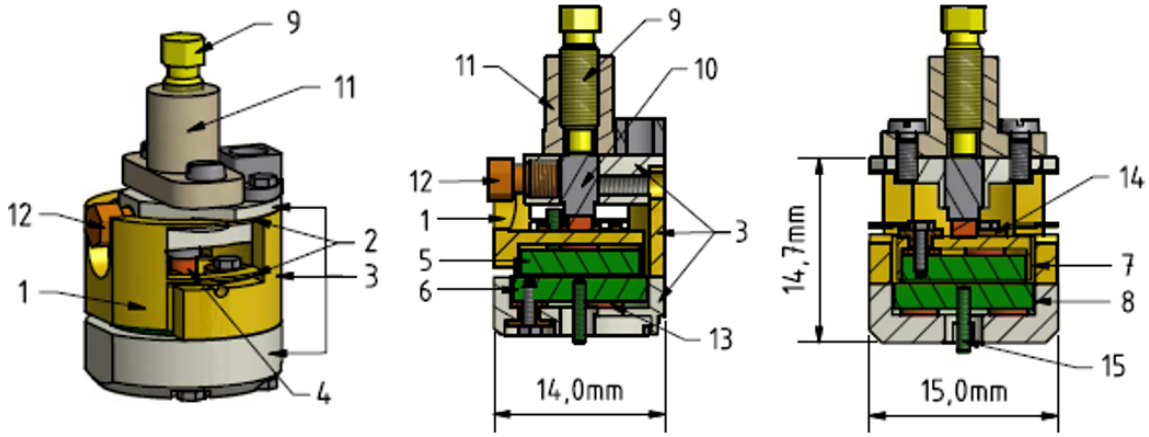


Abbildung 3.1: Das im Rahmen der Arbeit verwendete Minidilatometer als 3D-Ansicht (a), als Querschnitt von der Seite (b) und frontal (c). Die Ziffern und korrespondierenden Pfeile zeigen: (1) bewegliches Teil, (2) Be–Cu-Blattfedern, (3) C-förmiger Rahmen, (4) Probe, (5) obere Kapazitätsplatte, (6) untere Kapazitätsplatte, (7 und 8) Abschirmringe, (9) Justierschraube, (10) kubischer Kolben, (11) Probenjustierwerkzeug, (12) Arrestierschraube, (13) Saphir Unterlegscheiben, (14) Isolierstück aus Vespel, (15) elektrische Verbindung. Aus [37].

Quantitativ bestimmt sich die Kapazität eines idealen Plattenkondensators mit dem Plattenabstand d und den Oberflächen A zu:

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3.1)$$

Dabei beschreibt ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und ϵ_r die dielektrische Permittivität des Materials zwischen den Kondensatorplatten. Da Helium als Austauschgas benutzt wird, kann ϵ_r als 1 angenommen werden. Die Längenänderung der Probe in einem Kondensator mit kreisförmigen Platten berechnet sich mit der Ausgangskapazität C_0 und der sich ändernden Kapazität C somit zu:

$$\Delta L = \epsilon_0 \pi r^2 \frac{C - C_0}{C \cdot C_0} \quad (3.2)$$

In einem realen Plattenkondensator liegen die Platten nicht exakt parallel zueinander. Um dies in den Berechnungen zu berücksichtigen, ergibt sich eine korrigierte Version von Gleichung 3.2 [35] mit der maximalen Kapazität C_{max} , die kurz vor einem Kurzschluss der beiden Platten auftritt:

$$\Delta L = \epsilon_0 \pi r^2 \frac{C - C_0}{C \cdot C_0} \left(1 - \frac{C \cdot C_0}{C_{max}^2} \right) \quad (3.3)$$

3.2 Zelleffekt

Bei Messung der thermischen Ausdehnung eines Materials dehnt sich nicht nur die Probe, sondern auch die Zelle mit aus. Um die echte Längenänderung der Probe ΔL_{Real}^{Probe} zu erhalten, muss zu der gemessenen Längenänderung $\Delta L_{Messung}^{Probe}$ die Längenänderung der Zelle ΔL^{Zelle} als Hintergrund berücksichtigt werden:

$$\Delta L_{Messung}^{Probe} = \Delta L_{Real}^{Probe} - \Delta L^{Zelle} \quad (3.4)$$

Da die Zelle aus über 98 % Kupfer besteht, wird die Hintergrundmessung mit hochreinem Kupfer mit ähnlicher Länge wie die Probe durchgeführt. Mit der aus der Literatur [38] bekannten thermischen Ausdehnung von Kupfer $\Delta L_{Literatur}^{Kupfer}$ bestimmt sich die Längenänderung der Zelle ΔL^{Zelle} zu:

$$\Delta L^{Zelle} = \Delta L_{Literatur}^{Kupfer} - \Delta L_{Messung}^{Kupfer} \quad (3.5)$$

Die reale Längenänderung der Probe ΔL_{Real}^{Probe} ergibt sich mithilfe von Gleichung 3.5:

$$\Delta L_{Real}^{Probe} = \Delta L_{Messung}^{Probe} - \Delta L_{Messung}^{Kupfer} + \Delta L_{Literatur}^{Kupfer} \quad (3.6)$$

Durch Normierung der Längenänderung mit der Ausgangslänge L_0 erhält man die relative Längenänderung:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{Real}^{Probe} = \frac{\Delta L_{Messung}^{Probe} - \Delta L_{Messung}^{Kupfer}}{L_0} + \left(\frac{\Delta L}{L} \right)_{Literatur}^{Kupfer} \quad (3.7)$$

Diese Formel wurde für die Messungen der thermischen Ausdehnung im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Die Zelleffekte werden immer kurz vor oder nach der Probenmessung durchgeführt, da diese bereits nach kurzer Zeit Unterschiede aufweisen [39]. Um die gemessenen Daten ableiten zu können, werden diese mit einem Spline-tool geglättet.

Analog zur thermischen Ausdehnung könnte erwartet werden, dass ebenfalls eine Hintergrundmessung für die Magnetostraktion notwendig ist. Jedoch ist die Längenänderung des BeCu-Dilatometers für Felder bis 10 T ungefähr vier Größenordnungen geringer als die durch die thermische Ausdehnung [36]. Daher kann diese vernachlässigt werden [40].

3.3 Messprozedere und Probenvorbereitung

Bevor die Probe in das Dilatometer eingebaut wird, muss sie zuerst präpariert werden. Hierfür wird sie mit Ethanol gereinigt, gewogen und ausgemessen. Kupferstücke werden zusätzlich in Essigsäure gelegt, um mögliche Oxidschichten zu entfernen. Anschließend wird die Probe wie zuvor ausgeführt zwischen die zwei Kondensatorplatten mit einer ungefähren Startkapazität von 20 pF eingebaut. Der Probenstab wird anschließend über das Dilatomter gezogen. Damit der Probenstab während der Messung möglichst rein ist, wird dieser dreimal mit einer Mischung aus Drehschieber und Turbomolekularpumpe⁴ bis 10^{-4} mbar ausgepumpt. Nach jedem Pumpvorgang wird der Probenstab mit Helium gefüllt. Bei den zwei ersten Durchgängen bis 950 mbar und bei der letzten Durchführung bis 30 mbar. Helium dient als Austauschgas und sorgt für eine gute Wärmekopplung zwischen dem Dilatometer und seiner Umgebung. Nachdem das Dilatometer im Verdampfungskryostaten der Firma Oxford Instruments⁵ eingelassen wurde, kann die Messung gestartet werden. Die allgemeine Funktionsweise eines Verdampfungskryostaten ist in der Literatur [32] zu finden und wird an dieser Stelle nicht näher ausgeführt. Die Bestimmung der Probentemperatur erfolgt über ein Cernox-1050 Dünnschicht-Halbleiter-Thermometer und befindet sich leicht oberhalb des Dilatometers in der Probenkammer. Er wird mit einer Lakeshore340 Temperaturkontrolle ausgelesen. Magnetfelder sind im vorliegenden Aufbau bis 15 T möglich. Die Auslesung der Kapazität erfolgt über eine Messbrücke der Firma Andeen-Hagerling⁶. Sie ermöglicht die Bestimmung der Kapazität mit einer Auflösung von 10^{-6} pF. Damit kann das Minidilatometer Längenänderungen bis zu 0,1 Å detektieren [37].

Damit keine Spannungen im Kristall durch zu schnelles Abkühlen und Erwärmen entstehen, wird dabei auf ausreichend Thermalisierungszeit und auf die Rate der Temperaturänderungen geachtet. Die einzelnen Temperaturstufen sind in Tabelle 3.1 für den Oxford-Kryostaten (links) sowie das PPMS (rechts) gezeigt. Die für die Auswertung verwendeten Daten werden in der letzten Temperaturstufe mit einer Rate von 0,3 K/min gemessen. Bei Messungen im Feld, wurde dieses bereits vor dem Abkühlen mit einer Rate von 1 T/min eingestellt. Für Messungen der Magnetostraktion wurde die gewünschte Temperatur mit den Temperaturstufen aus Tabelle 3.1 angefahren und für eine ausreichende Thermalisierung mindestens zwei Stunden ge-

⁴Pfeiffer Vacuum, HiCube300Pro

⁵Oxford Instruments, Abingdon, England

⁶Kapazitätsbrücke Typ AH2550, Andeen-Hagerling

T (K)	Rate (K/min)	TD (min)	T(K)	Rate (K/min)	TD (min)
300	-	20	300	-	20
2	3	20	10	5	1
60	1	10	2	2	20
2	0,67	20	60	1	10
1,7	0,3	2	1,8	0,67	20
300	0,3	20	300	0.3	20

Tabelle 3.1: Temperaturstufen beim Messvorgang der thermischen Ausdehnung am Oxford-Kryostaten (links) und PPMS (rechts). Dabei beschreibt TD die Thermalisierungsdauer.

wartet. Für folgende Magnetostruktionen wurde die Temperatur manuell eingestellt. Das Feld wurde mit einer Rate von 0,3 T/min bis 15 T hoch und runter gefahren. Dazwischen wurde 5 min gewartet.

4. Einführung zu den Orthochromaten

Orthochromate haben die generische Summenformel RCrO_3 . Dabei steht R für ein Element der Seltenen Erden. Die Orthochromate kristallisieren in einer verzerrten orthorhombischen Perowskitstruktur und haben entweder die Raumgruppe $Pbnm$ [41, 42] oder $Pnma$ [43]¹. Sie bilden 3d-4f Systeme. Aufgrund unterschiedlicher Elektronenkonfiguration in der 4f-Schale der Seltenen Erde ergeben sich diverse magnetische Eigenschaften für die jeweiligen Orthochromate. Dabei weisen diese Systeme magnetische Phänomene wie eine Spinreorientierung, negative Magnetisierung und auch Spin Switching auf. Die Neel-Temperatur der magnetischen Ordnung steigt mit größer werdendem Radius der Seltenen Erden an [42].

Orthochromate besitzen einen weiten Anwendungsbereich und bilden eine spannende Familie von funktionalen Materialien. Rajeswaran et al. [23] zeigten, dass unterhalb von T_N^{Cr} ein großer magnetoelektrischer Effekt für RCrO_3 auftritt, für den Fall, dass R zum Magnetismus beiträgt. Dies macht die Familie der Orthochromaten für zukünftige Datenspeicherungstechnologien interessant. Sie werden beispielsweise auch als p-dotierte Halbleiter zur Detektion von Gasen verwendet [44] oder bilden einen guten Korrosionsschutz in Legierungen [45] und Edelstahl [46]. GdCrO_3 gilt als vielversprechender Katalysator zur Produktion von H_2 [47, 48] und weist als Elektrodenmaterial in Kalium-Ionen Batterien eine hohe Zyklenstabilität auf [49].

4.1 GdCrO_3

GdCrO_3 kristallisiert in der orthorhombischen Kristallstruktur. Somit unterscheiden sich die Längen der drei Gitterkonstanten. Die dazugehörigen Winkel betragen 90° . Die Kristallstruktur von GdCrO_3 hat einen Goldschmidtschen Toleranzfaktor von 0,862, der auf eine orthorhombisch verzerrte Struktur hinweist [50, 51]. Abb. 4.1 zeigt diese Kristallstruktur aus verschiedenen Perspektiven. Die Chrom-Ionen (blau) sind oktaedrisch durch Sauerstoff (rot) koordiniert, die durch eine Pervoskitstruktur miteinander verbunden sind (eckenverknüpfte Oktaeder) (a). Diese Chrom-Sauerstoff Oktaeder sind jeweils alternierend um 32° entlang der c-Achse geneigt, was beson-

¹ $Pbnm$ und $Pnma$ bezeichnen dieselbe Raumgruppe (62), jedoch mit unterschiedlicher Konvention der Achsen [42].

ders gut in Abb. 4.1 (b) zu erkennen ist. Somit haben die Chrom-Ionen jeweils sechs nächste Nachbaratome. Die Chrom-Ionen bilden in der ab-Ebene Rauten, die entlang der c-Achse aufeinander liegen. Die Gadolinium-Ionen (violett) befinden sich zwischen den Chrom-Sauerstoff Oktaedern und besitzen jeweils acht direkte Nachbaratome (Sauerstoff). In Abb. 4.1 (c) ist der Blick auf die ab-Ebene gezeigt. Dort bilden die Gadolinium-Ionen Rechtecke mit einem weiteren Gadolinium-Ion im Zentrum. Entlang der c-Achse sind sie alternierend leicht versetzt.

In GdCrO_3 haben sowohl die Gd-Ionen, als auch die Cr-Ionen ein magnetisches Moment und tragen daher beide zum magnetischen Verhalten bei. Somit sind in GdCrO_3 magnetische Wechselwirkungen zwischen Cr-Cr, Cr-Gd und Gd-Gd zu berücksichtigen. Die Cr^{3+} -Ionen haben die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^3$. Nach den Hundschen Regeln führt dies zu $S = \frac{3}{2}$, $L = 3$ und $J = \frac{3}{2}$. Die Gd^{3+} -Ionen haben mit einer halbgefüllten Schale die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^7$ und haben somit $S = J = \frac{7}{2}$. Dies führt zu einigen bemerkenswerten magnetischen Verhalten wie einer negativen Magnetisierung [19, 20], Sprünge in der Magnetisierung (Spin-Switching) [17, 18], einem Exchange Bias [20, 21], einer Spinreorientierung (SR) [22, 24] und einem sehr großen magnetokalorischen Effekt. Aufgrund von Letzterem gilt GdCrO_3 als mögliches Material zum Kühlen durch adiabatische Demagnetisierung [17, 24, 52]. Des Weiteren wurde die hydrostatische Druckabhängigkeit bestimmt, welche zeigt, dass die SR und das Spin-Switching zusätzlich zur starken Feldabhängigkeit auch durch äußeren Druck kontrolliert werden können [18]. Der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zu Folge besitzt GdCrO_3 eine direkte Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband von 1,26 eV. Dadurch lässt sich GdCrO_3 als Halbleiter klassifizieren [53].

Im Nullfeld ordnen die Cr-Ionen antiferromagnetisch bei $T_N^{\text{Cr}} \approx 170 \text{ K}$ und die Gd-Ionen bei $T_N^{\text{Gd}} = 2,3 \text{ K}$. Zudem tritt im Nullfeld eine Spinreorientierung zwischen 5 K und 7 K auf [22, 24]. Theoretische Betrachtungen von Bertraut [54] über Spinstrukturen und Symmetrien sowie erste magnetische Untersuchungen an GdCrO_3 [22] ließen den Schluss zu, dass unterhalb von T_N^{Cr} die Spins in $\Gamma_4(\text{G}_x^{\text{Cr}}\text{F}_z^{\text{Cr}})$ ordnen. Dies entspricht einer AFM-Ordnung der Cr-Spins entlang der a-Achse, die leicht in Richtung der c-Achse geneigt sind. Dies wurde von Tripathi et al. [55] durch elastische Neutronenstreuung bestätigt. Bei der SR wechselt die Spinkonfiguration zu $\Gamma_2(\text{F}_x^{\text{Cr}}\text{G}_z^{\text{Cr}})$. Dies ist gleichbedeutend mit einer AFM-Ordnung entlang der c-Achse und einem FM-Moment in kristallographischer a-Richtung. Jedoch zeigte Tripathi et al. [55], dass die SR ein kontinuierlicher Prozess zwischen 7 K und 20 K ist. Dies widerspricht den bisherigen Messungen, da dort die SR bei einer festen Temperatur

stattfindet. Des Weiteren wurde in elastischer Neutronenstreuung T_N^{Gd} auf 7 K gefunden, während der Phasenübergang bei 2,3 K nicht untersucht werden konnte, da nur bis 3 K gemessen wurde [55].

Die dominante Wechselwirkung, die zur AFM-Ordnung der Chrom-Spins führt, ist der Superaustausch zwischen $\text{Cr}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Cr}^{3+}$ [56]. Das leichte Kippen der Chromspins, die negative Magnetisierung, der Sprung in der Magnetisierung, die Spinreorientierung sowie der Exchange Bias wurden mithilfe von verschiedenen Annahmen und Hamiltonoperatoren, die sich zu Teilen widersprechen, zu erklären versucht. In den Modellen wurden folgende magnetische Wechselwirkungen berücksichtigt: isotroper Austausch, antisymmetrischer Austausch, magnetokristalline Anisotropie, Zeeman Energie und lokale kurzreichweitige Korrelationen. GdCrO₃ besteht aus zwei magnetischen Untergittern, die wie ausgeführt, Ordnungsübergänge zeigen. Diese Ordnungsübergänge konkurrieren nicht untereinander und die Struktur der Untergitter ermöglicht die gleichzeitige Existenz der langreichweitigen Ordnung der Gadolinium- und Chrom-Spins [55]. Somit existieren keine Anzeichen einer magnetischen Frustration in GdCrO₃.

Um das Auftreten einer polaren Ordnung in GdCrO₃ zu erklären, wurden von Mahana et al. [50, 57] theoretische Analysen basierend auf DFT und experimentellen Untersuchungen (Röntgenstreuung, EXAFS und Ramanspektroskopie) durchgeführt. Sie kommen zur Schlussfolgerung, dass GdCrO₃ im Gegensatz zu allen anderen Veröffentlichungen in einer orthohombischen $Pna2_1$ Struktur ordnet, die nicht zentrosymmetrisch ist.

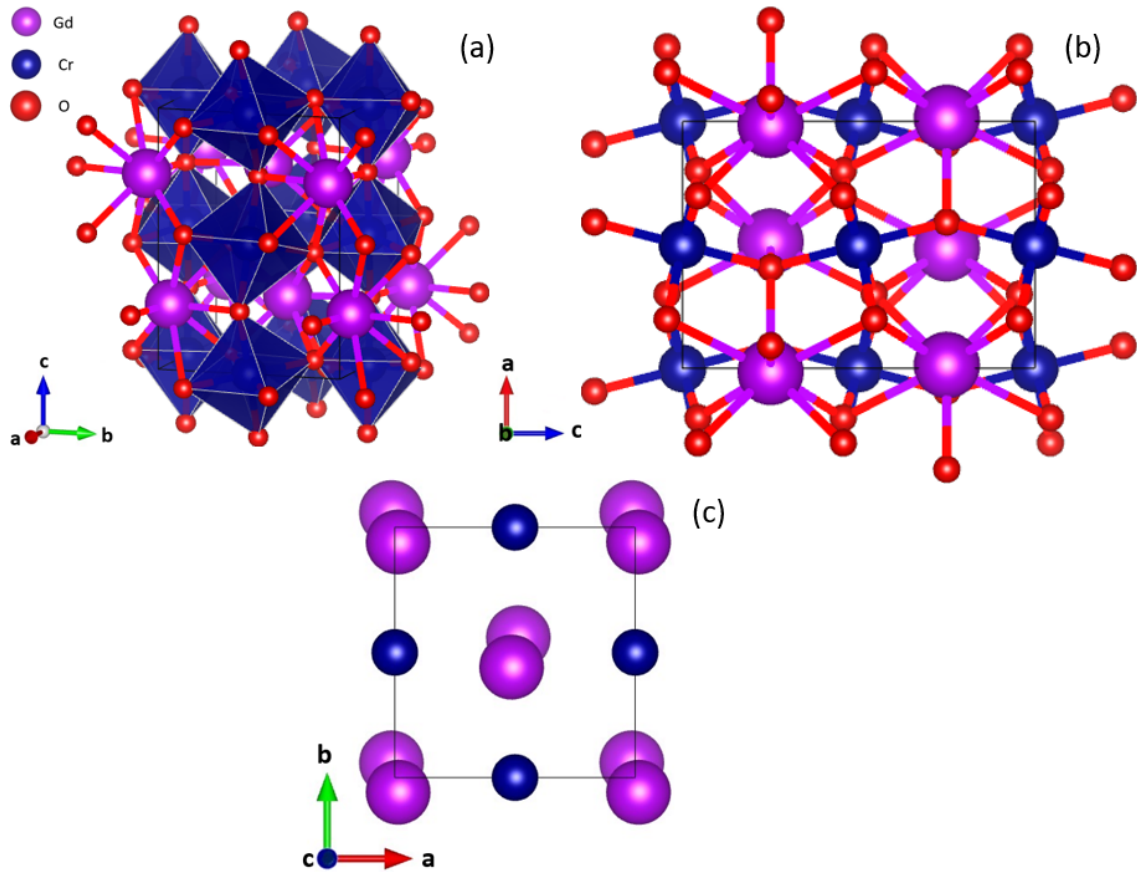


Abbildung 4.1: Kristallstruktur von GdCrO_3 entlang der Standardorientierung (a), mit Sicht aus der *b*-Achse (b) und mit Sicht auf die *ab*-Ebene ohne Sauerstoff-Atome (c). Der eingezeichnete Quader stellt die Einheitszelle dar. Innerhalb der Sauerstoff (rot)-Oktaeder befinden sich die Chromatome (blau). Zwischen den Oktaedern liegen die Gadoliniumatome (violett). Strukturdaten von [58] und visualisiert in VESTA [59].

5. Experimentelle Resultate

Die an einem GdCrO_3 -Einkristall gemessenen Daten werden in diesem Kapitel präsentiert, diskutiert und miteinander verglichen. Dazu zählen Dilatometrie, Magnetisierungs und Wärmekapazitätsmessungen. Damit wurden für die gemessenen Kristallrichtungen das jeweilige magnetische Phasendiagramm erstellt und die Druckabhängigkeiten der Phasenübergänge bestimmt. Die Dilatometriedaten wurden unter der Mithilfe von Lukas Gries erhoben und die Messungen der spezifischen Wärmekapazität wurden mit Unterstützung von Timo Kleinbek durchgeführt. Der Einkristall wurde von Ning Yuan am Kirchhoff Institut für Physik (KIP) gezüchtet und orientiert. Die Herstellung erfolgte in einer Hochdruck-Kristallzüchtungs-Anlage (HKZ, Scidre) mittels des optischen Zonenschmelzverfahrens.

Der untersuchte Einkristall ist in Abb. 5.1 zu sehen. Er hat eine quaderähnliche Form mit den Maßen $1,122 \text{ mm} \cdot 2,141 \text{ mm} \cdot 1,654 \text{ mm}$ und besitzt eine Masse von $27,28 \text{ mg}$. Abb. 5.1 (a) zeigt die bc -Ebene und auf Abb. 5.1(b) ist die ac -Ebene zu sehen. Mittels Röntgenstreuung und Rietveld-Verfeinerung wurden die Gitterkonstanten zu $a = 5,3117(5) \text{ \AA}$, $b = 5,5247(6) \text{ \AA}$ und $c = 7,6046(7) \text{ \AA}$ ermittelt [60]. Diese stimmen mit bestehenden Werten aus der Literatur überein [17, 19, 22, 55].

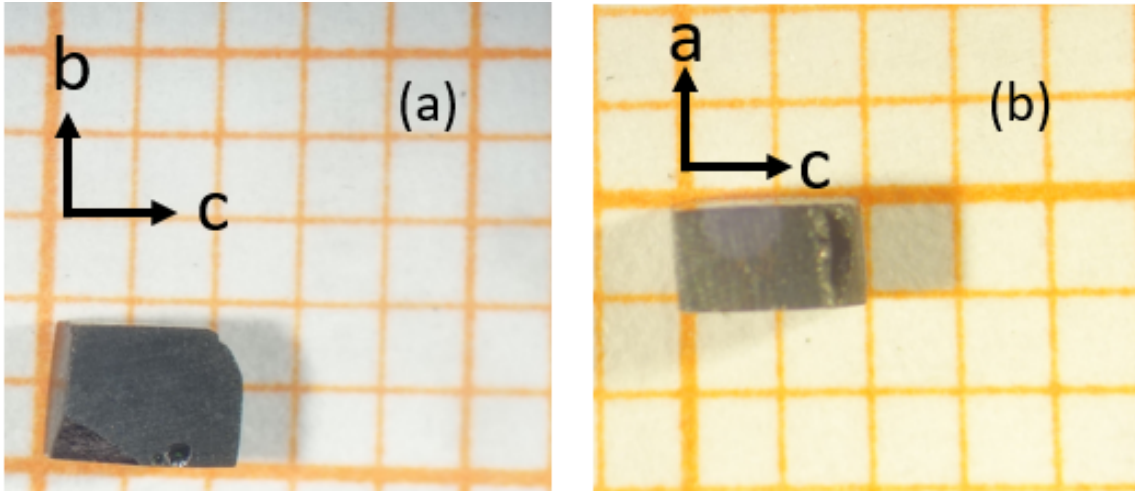


Abbildung 5.1: Die Bilder zeigen den GdCrO_3 -Einkristall, an dem die Messdaten in dieser Arbeit aufgenommen wurden, mit Blick auf die bc -Ebene (a) und die ac -Ebene (b).

5.1 Dilatometrie im Nullfeld

In Abb. 5.2 (a) ist die relative Längenänderung dL_i/L_i sowie der zugehörige thermische Ausdehnungskoeffizient α_i (b) im Temperaturbereich von 1,8 K bis 200 K im Nullfeld für die a-Achse (schwarz), b-Achse (rot) sowie die c-Achse (blau) dargestellt. In Abb. 5.3 sind die Messdaten im Tieftemperaturbereich von 1,8 K bis 9 K vergrößert gezeigt.

Beginnend mit der relativen Längenänderung verkürzt sich die a-Achse von tiefsten Temperaturen kommend zunächst (siehe Abb. 5.3 (a)) und erreicht ein Plateau bei circa 3 K, welches bei 5,5(5) K durch einen signifikanten negativen Sprung endet. Mit steigender Temperatur nimmt die Länge kontinuierlich zu und weist bei 167(2) K einen Knick auf. Oberhalb dieser Temperatur tritt ein monotoner Anstieg auf. Die Länge der b-Achse nimmt von tiefsten Temperaturen kommend zu und erreicht wie die a-Achse ein Plateau bis bei 5,5(5) K ein Sprung auftritt, welcher in diesem Fall positiv in der Länge ist. Mit steigender Temperatur verkürzt sich die b-Achse bis circa 100 K und wächst dann wieder. Auch hier tritt ein Knick bei 167(2) K auf, der deutlich ausgeprägter als entlang der a-Achse ist. Für höhere Temperaturen dehnt sich die b-Achse nur noch geringfügig aus und dL_b/L_b nimmt einen fast konstanten Wert an. Die c-Achse wächst zunächst leicht an bis ein positiver Sprung bei 5,5(5) K mit geringerer Sprunghöhe als entlang der beiden anderen Achsen auftritt. Auch die c-Achse zeigt eine negative Ausdehnung. Diese ist im Vergleich zur b-Achse deutlich schwächer und hält bis ungefähr 50 K an. Analog zur a-Achse wächst sie mit steigender Temperatur kontinuierlich und ein Knick tritt ebenfalls bei 167(2) K auf.

Zusätzlich ist in Abb. 5.2 (b) der thermische Ausdehnungskoeffizient α_i dargestellt, der die Temperaturableitung der relativen Längenänderung dL_i/L_i ist. Beginnend mit der a-Achse, zeigt diese bei tiefsten Temperaturen eine relativ symmetrische negative Anomalie bei 2,1 K (siehe Abb. 5.3 (b)). Daraufhin ist der thermische Ausdehnungskoeffizient α_a leicht negativ, gefolgt von einer weiteren stärker ausgeprägten symmetrischen negativen Anomalie bei 5,5(5) K, die zum Sprung in der relativen Längenänderung korrespondiert. Mit steigender Temperatur wächst α_a kontinuierlich an bis bei 167(2) K eine λ -förmige Anomalie auftritt. Diese lässt sich auf den Knick in der relativen Längenänderung zurückführen. Bis zu den höchsten gemessenen Temperaturen nimmt α_a einen relativ konstanten Wert an. Der thermische Ausdehnungskoeffizient α_b zeigt im Tieftemperaturbereich ein nahezu spiegelverkehrtes Verhalten im Vergleich zu α_a . Die symmetrische Anomalie bei 2,3(2) K ist positiv

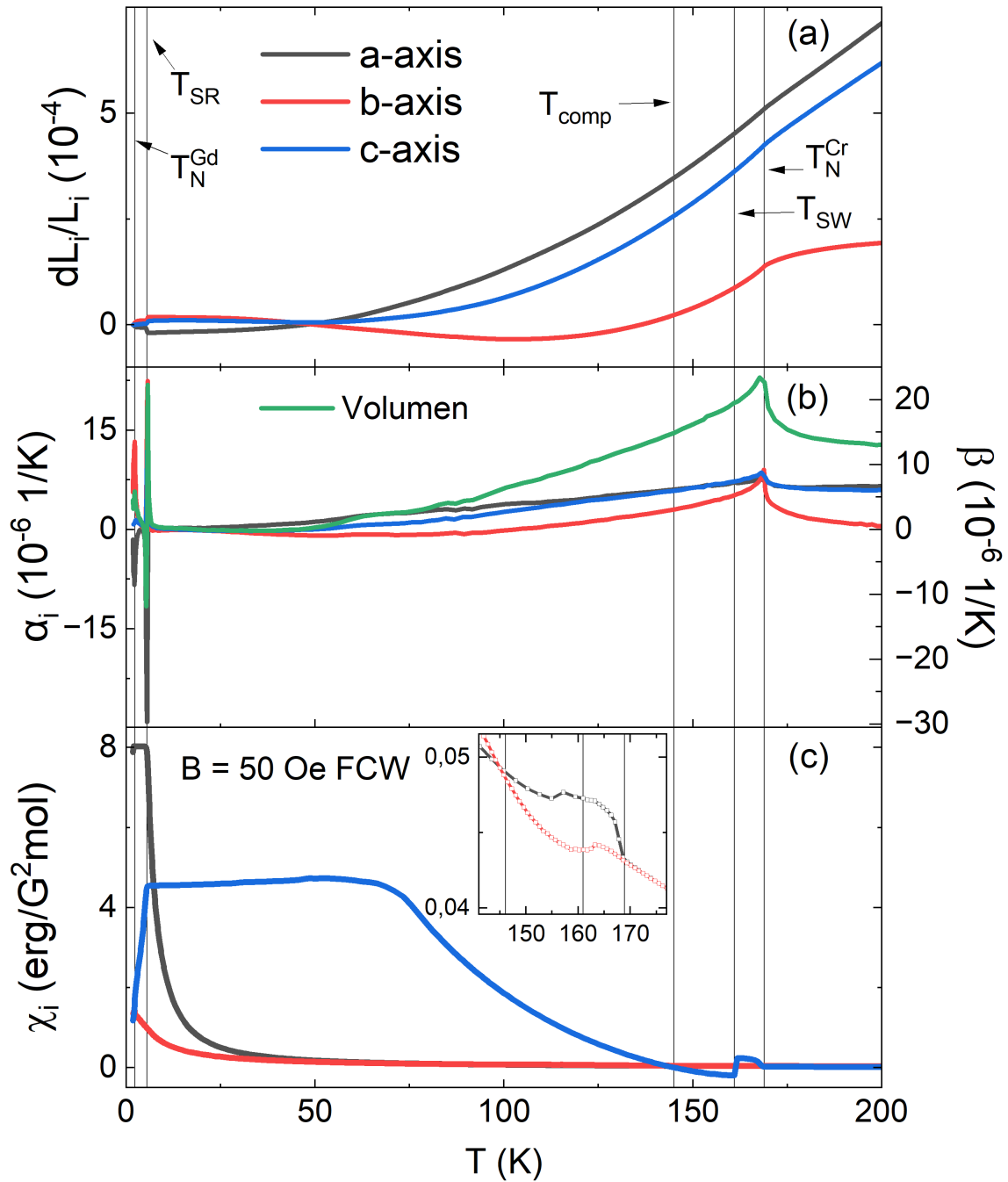


Abbildung 5.2: (a) Relative Längenänderungen dL_i/L_i von GdCrO_3 im Temperaturbereich von 1,8 K bis 200 K im Nullfeld für $i = a, b, c$; (b) der zugehörige thermische Ausdehnungskoeffizient α_i sowie der Volumenkoeffizient β (rechte Achse); (c) Statische magnetische Suszeptibilität χ_i für $B = 50 \text{ Oe}$, gemessen von N. Yuan [60]. Einsatz: Fokussierung auf die Suszeptibilität der a- und b-Achse im Bereich von 141 K bis 177 K. Die eingezeichneten vertikalen Linien entsprechen Temperaturen bei denen Anomalien sichtbar sind (siehe Text).

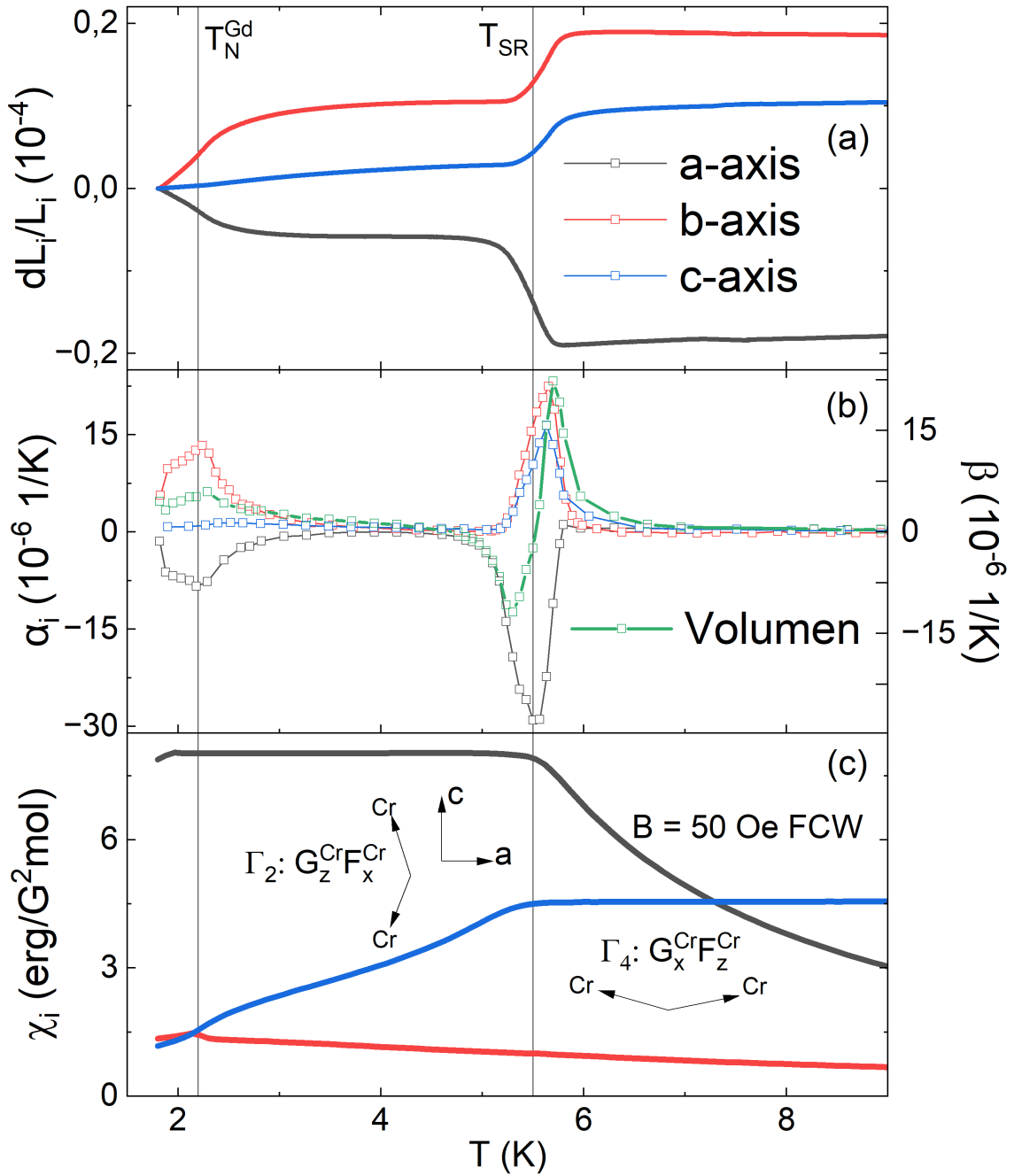


Abbildung 5.3: (a) Relative Längenänderungen dL_i/L_i von GdCrO_3 im Temperaturbereich von 1,8 K bis 9 K im Nullfeld für die kristallographischen Achsen $i = a, b, c$; (b) der zugehörige thermische Ausdehnungskoeffizient α_i und der daraus abgeleitete Volumenkoeffizient β (rechte Achse); (c) Statische magnetische Suszeptibilität χ_i für $B = 50 \text{ Oe}$ [60]. Zusätzlich ist die Chrom-Spinstruktur ober- und unterhalb von T_{SR} mit den korrespondierenden kristallographischen Achsen eingezeichnet (siehe Textabschnitt: Spinreorientierung).

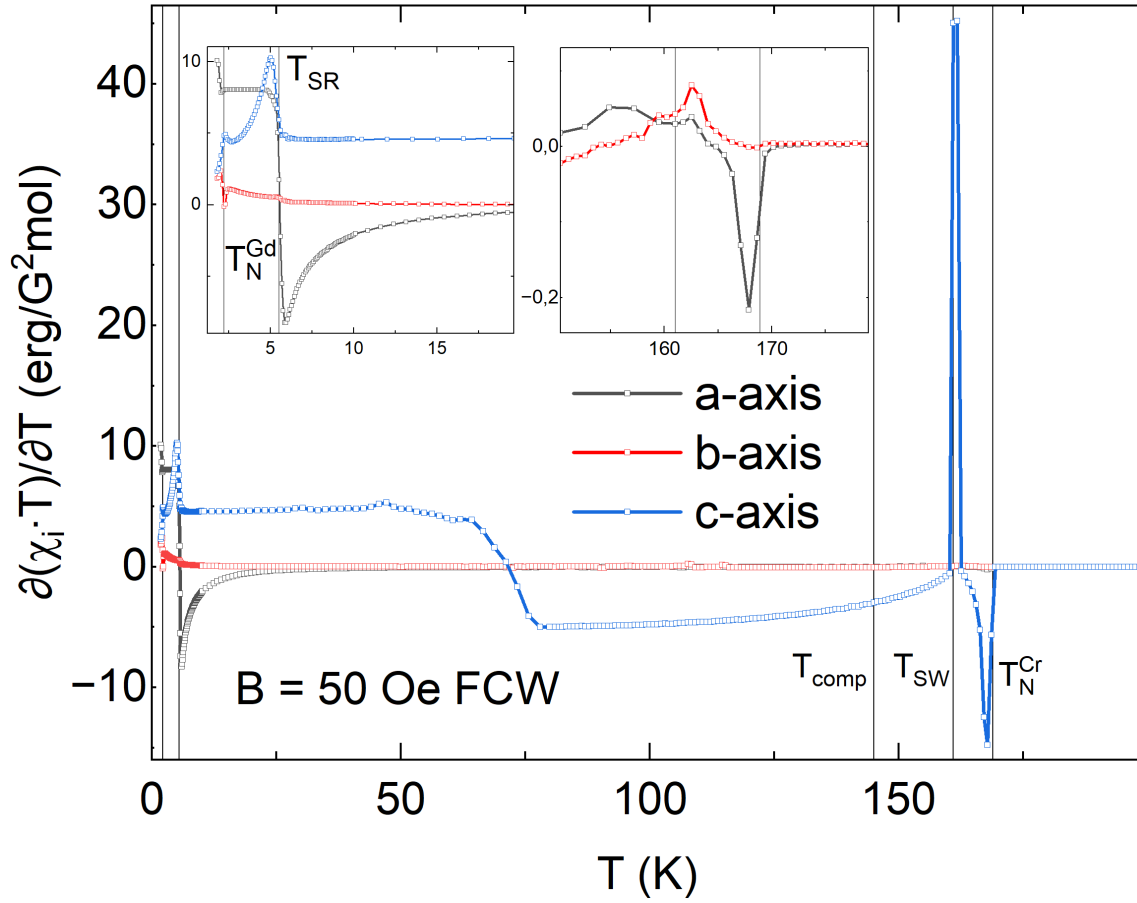


Abbildung 5.4: Ableitung der Suszeptibilität $\frac{\partial(\chi_i \cdot T)}{\partial T}$ nach Fisher [61] für $i = a, b, c$ von 1,8 K bis 200 K. In den Einsätzen sind Bereiche mit auftretenden Anomalien vergrößert dargestellt. Die eingezeichneten vertikalen Linien entsprechen Temperaturen bei denen Anomalien sichtbar sind (siehe Text). Gemessen von N. Yuan [60].

und weist einen etwas höheren Absolutbetrag auf. Im Gegensatz dazu ist die ausgeprägte positive symmetrische Anomalie bei 5,5(5) K etwas kleiner als entlang der a-Achse. Bis 100(2) K ist α_b negativ. Mit steigender Temperatur tritt eine sehr breite und ausgeprägte λ -Anomalie bei 167(2) K auf. Für höhere Temperaturen fällt α_b rapide ab und nähert sich der Null. Im thermischen Ausdehnungskoeffizienten der c-Achse tritt eine vergleichsweise kleine symmetrische Anomalie bei 2,3(2) K auf. Die etwas geringere Sprunghöhe in der Länge bei 5,5(5) K manifestiert sich auch hier in einer kleineren Höhe der Anomalie, welche ebenfalls positiv ist. Bis ungefähr 50 K ist α_c leicht negativ. Analog zur a-Achse wächst α_c hin zur λ -Anomalie und nimmt ebenfalls zu den höchsten gemessenen Temperaturen einen relativ konstanten Wert an. Aus den drei vermessenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_i lässt sich der Volumenkoeffizient β ($\beta = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c$) berechnen. Dieser ist zusätzlich in grün

in Abb. 5.2, 5.3 (b) an der rechten Achse aufgetragen. Von tiefsten Temperaturen kommend zeigt er ein lokales Maximum. Die Summation der drei ausgeprägten Maxima bei 5,5(5) K führen erst zu einem Minimum, gefolgt von einem Maximum. Mit zunehmender Temperatur steigt β , zeigt zwischen 50 K und 70 K einen breiteren Buckel und wächst kontinuierlich bis zur λ -Anomalie. Bis zu den höchsten gemessenen Temperaturen verläuft β dann konstant.

Zusätzlich ist in Abb. 5.2 (c) die statische Suszeptibilität χ_i für die einzelnen Achsen dargestellt. Dabei wurde die Probe jeweils im Feld bei 50 Oe abgekühlt und die Daten bei gleichem Feld beim Erwärmen aufgenommen (FCW). Die Suszeptibilität der a-Achse steigt von tiefsten Temperaturen kommend an (vgl. Abb. 5.3 (c)), weist einen Knick auf und hat bis 5,5(2) K einen konstanten Wert. Für steigende Temperaturen sinkt diese rapide ab und nimmt bei circa 50 K einen nahezu konstanten Wert an. Bei 168(2) K sinkt sie parabelförmig (vgl. Einsatz Abb. 5.2) und weist daraufhin einen Knick auf. Entlang der b-Achse steigt die Suszeptibilität zunächst bis 2,1(2) K an, ehe sie analog zur a-Achse dann kontinuierlich sinkt. Im Gegensatz zur a-Achse steigt sie bei 163(2) K parabelförmig mit vergleichsweise geringerer Stärke an. Die Suszeptibilität der c-Achse zeigt von 1,8 K kommend, einen kleinen Buckel, nimmt bei 5,5(3) K einen konstanten Wert an und beginnt bei ≈ 60 K an kontinuierlich zu sinken. Bei 145(1) K wird sie negativ und bei 161(1) K tritt ein positiver Sprung auf. Mit höherer Temperatur fällt sie parabelförmig ab und endet in einem Knick bei 168,6(5) K. Daraufhin ist χ_c weitestgehend konstant bis zu den höchsten gemessenen Temperaturen.

In Abb. 5.4 und den Einsätzen ist die Ableitung von $\chi \cdot T$ nach der Temperatur gezeigt. Diese ist nach Fishers Regel proportional zu den magnetischen Anregungen in einem Antiferromagneten [61]:

$$c_{\text{mag}} \propto \frac{\partial(\chi \cdot T)}{\partial T} \quad (5.1)$$

Durch diese Auftragung können auftretende Anomalien besser kenntlich gemacht werden. In den Einsätzen sind vergrößert die Ableitungen nach Fisher [61] im Bereich der Anomalien dargestellt. Von tiefsten Temperaturen kommend weist die Ableitung nach Fisher der a-Achse (vgl. linker Einsatz Abb. 5.4) zunächst einen kleinen negativen Sprung auf, der in ein Plateau übergeht. Gefolgt wird der konstante Wert mit steigender Temperatur von einem drastischen negativen Sprung. Dabei ändert sich das Vorzeichen aber der Absolutwert bleibt fast gleich. Mit höherer Temperatur

strebt die Ableitung mit einer breiten Flanke gegen null. Bei 169(1) K weist sie eine negative Anomalie auf (vgl. rechter Einsatz Abb. 5.4). Entlang der b-Achse tritt in der Ableitung ein negativer Sprung bei 2,2(2) K auf. Dieser wird von einem kleinem Buckel bei 5,5 K gefolgt. Mit steigender Temperatur nähert sich die Ableitung ebenfalls der Null. Hier tritt bereits bei 163(1) K ein kleines Maximum mit einer Kuhle auf der fallenden Flanke bei 168(1) K auf. Entlang der c-Achse tritt bei den tiefsten Temperaturen ein positiver Sprung auf. Daraufhin steigt die Ableitung bis zu einem Maximum bei 5,0(2) K an, das auf der rechten Flanke schnell abfällt. Mit steigender Temperatur weist die Ableitung nach Fisher [61] einen konstanten Wert auf, ehe sie abfällt und einen negativen Wert annimmt und daraufhin wieder ansteigt. Bei 161(1) K ist eine sehr große positive symmetrische Anomalie zu erkennen, die zum Sprung in der Suszeptibilität korrespondiert. Im Anschluss ist eine negative λ -förmige Anomalie zu erkennen. Anhand der beschriebenen Abbildungen wird deutlich, dass zu den Anomalien in der thermischen Ausdehnung Anomalien in der statischen Suszeptibilität korrespondieren. Somit lassen sich den in der thermischen Ausdehnung gemessenen Strukturänderungen magnetische Phasenübergänge zuordnen.

Gadolinium-Ordnung

Der Anomalie bei 2,3(2) K kann aus der Literatur heraus die langreichweitige AFM-Ordnung der Gadolinium-Spins zugeordnet werden [22, 24]. Da der Temperaturbereich auf etwa 1,8 K beschränkt ist, zeigen die Daten nicht den gesamten Verlauf der Anomalien. Somit ist es schwierig, aus dem Verhalten der einzelnen Anomalien an den drei Achsen eine Aussage über die Ordnung des Phasenübergangs abzuleiten. Aus der Clausius-Clapeyron (Gleichung 2.21) und Ehrenfest-Relation (Gleichung 2.25) geht hervor, dass das Vorzeichen der uniaxialen Druckabhängigkeit der Phasenübergänge allein durch das Vorzeichen des Sprunges in dL_i/L_i bzw. α_i gegeben ist. Aufgrund des gegensätzlichen Verhaltens in der Länge weist der Phasenübergang bei T_N^{Gd} für die Achsen unterschiedliche Vorzeichen auf. Uniaxialer Druck entlang der b-Achse und c-Achse (a-Achse) (de)stabilisiert somit die Ordnung der Gadolinium-Spins und verschiebt den Phasenübergang zu höheren (tieferen) Temperaturen. Eine quantitative Bestimmung ist nicht möglich, da aufgrund der experimentellen Limitation der Tiefsttemperatur nicht der gesamte Anomalieverlauf messbar ist. Qualitativ lässt sich ableiten, dass Druck entlang der c-Achse einen vergleichsweise geringen Einfluss hat, aufgrund der schwächer ausgeprägten Anomalie. In der Suszeptibilität und der Ableitung nach Fisher [61] weist die Anomalie an allen drei Achsen eine ungefähr gleiche Größe auf.

Cooke et al. [22] folgerte aus Messungen der spezifischen Wärme und der Suszeptibilität an einem Einkristall, dass die Gadolinium-Spins bei 2,3 K ordnen. Aus der Analyse von Magnetisierungskurven bei 0,5 K wurde konkludiert, dass sich das Untergitter der Gadolinium-Spins in der ab-Ebene befindet. Tripathi et al. [55] leitete aus elastischer Neutronenstreuung ab, dass die Gadolinium-Spins bereits bei 7 K mit einer Struktur von $F_x C_y$ ordnen. Dies entspricht einer AFM-Ordnung entlang der kristallographischen b-Achse mit einem FM-Moment längs der a-Achse. Dies bestätigt die Schlussfolgerung der Ordnungsebene von Cooke et al. [22], jedoch nicht die der Ordnungstemperatur. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten implizieren die Ordnung der Gadolinium-Spins ebenfalls erst bei 2,3 K.

Für den Ordnungsprozess der Gadolinium-Spins bei circa 2,3 K wird in Yamaguchi et al. [62] der isotrope Austausch zwischen den Spins als Ursache angeführt. Aufgrund der nicht isotropen Kristallstruktur ist zu erwarten, dass für die verschiedenen Achsen abweichende qualitative und quantitative Druckabhängigkeiten existieren. In Abb. 4.1 (c) ist erkennbar, dass die Gadolinium-Atome in der ab-Ebene ein Rechteck bilden, in dessen Mitte sich ein weiteres Gadolinium-Atom befindet. Aus den Messdaten leitet sich ab, dass für Druck entlang der a-Achse, der die Atomabstände längs dieser Achse verkürzt, eine Destabilisierung der Gadolinium-Ordnung hervorgerufen wird. Für die b-Achse ist Gegenteiliges der Fall. Somit resultiert, dass Druck entlang der b-Achse die AFM-Wechselwirkung verstärkt, während Druck längs der a-Achse diese schwächt. Aufgrund der Symmetrie des Gitters ist dies schwer zu verstehen. Die Abstände zwischen den Gadolinium-Atomen entlang der c-Achse verringern sich bei Druck entlang dieser Achse. Über das Verhalten der Abstände zwischen den Gd-Atomen in der Ebene lässt sich keine eindeutige Aussage treffen. Die Vermutung legt nahe, dass diese steigen werden. Durch die leichte positive uniaxiale Druckabhängigkeit längs der c-Achse scheint die Wechselwirkung der Gadolinium-Spins zwischen den Ebenen einen positiven Beitrag zur Ordnung zu haben. Das Maximum im Volumenkoeffizienten bei 2,3(2) K impliziert eine positive hydrostatische Druckabhängigkeit für T_N^{Gd} .

Spinreorientierung

In der Tieftemperaturdarstellung der Messdaten (vgl. Abb. 5.3) zeigt sich, dass in allen Größen bei 5,5(5) K eine weitere Anomalie auftritt. Aus dem Verlauf der Suszeptibilität entlang der a- und c-Achse, die um 5,5(5) K zueinander spiegelsymmetrisch scheinen, lässt sich der Phasenübergang der Spinreorientierung (SR) zuordnen [17, 24]. Aus Neutronenstreuungsexperimenten an GdCrO_3 [55] ist bekannt, dass sich

bei der SR die Chrom-Spins von $\Gamma_4(G_x^{Cr}F_z^{Cr})$ zu $\Gamma_2(F_x^{Cr}G_z^{Cr})$ ausrichten. Dies bedeutet, dass beim Unterschreiten von T_{SR} sich die AFM-Ordnung der Chrom-Spins von der a- zur c-Achse dreht. Zusätzlich rotiert auch das FM-Moment von der c- zur a-Achse. Dies ist in Abb. 5.3 (c) visualisiert. Im Gegensatz zur dilatometrischen Messung führt die SR in der Suszeptibilität entlang der b-Achse nur zu einer schwachen Anomalie. Die SR wird auf die antisymmetrische Wechselwirkung zwischen den Chrom-Gadolinium Spins zurückgeführt [17, 18, 63]. Nach Tripathi et al. [55] ist die SR ein kontinuierlicher Prozess zwischen 7 K und 20 K. In der Suszeptibilität entlang der a-Achse ist zu erkennen, dass diese bis 20 K rapide abfällt. Aus der Ableitung (Abb. 5.4) geht hervor, dass der Rückgang immer schwächer wird und sich in Richtung null bewegt. Dies zeigt, dass unterhalb von 20 K ein deutlicher magnetischer Effekt entlang der a-Achse einsetzt. In Tripathi et al. [55] wurde ein solcher Anstieg in der Magnetisierung für denselben Temperaturbereich gemessen. Die Beugungsbilder wurden durch eine Überlagerung der $\Gamma_4(G_x^{Cr}F_z^{Cr})$ und $\Gamma_2(F_x^{Cr}G_z^{Cr})$ Spinzustände erklärt. Auf den ersten Blick scheinen die dilatometrischen Daten diesen Erkenntnissen zu widersprechen, da dort ersichtlich ist, dass die SR im Nullfeld bei einer diskreten und niedrigeren Temperatur auftritt. Gleichzeitig zeigt sich eine negative Ausdehnung entlang der b-Achse bis 100 K und längs der c-Achse bis 50 K. Da unterhalb dieser Temperaturen mit hoher Wahrscheinlichkeit optischen Phononen keine Rolle spielen, lässt sich dies vermutlich auf magnetische Korrelationen zurückführen. Somit zeigt sich bereits oberhalb von 5,5(5) K eine signifikante magnetoelastische Kopplung.

Yin et al. [17] klassifizieren die SR als Phasenübergang zweiter Ordnung, da in den Magnetisierungsmessungen keine thermische Hysterese zwischen FCC und FCW aufgetreten ist. Dabei beschreibt FCC, dass die Messdaten beim Abkühlen im Feld aufgenommen wurden. Aus den Sprüngen in den relativen Längenänderungen dL_i/L_i und dem weitestgehend symmetrischen Extrema im thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_i lässt sich die SR aber als Phasenübergang erster Ordnung einzustufen. Das Verhalten in den magnetischen Messungen ist nicht eindeutig interpretierbar. Entlang der a-Achse lässt sich die Abnahme bei circa 5,5 K als Knick oder auch Sprung betrachten. Ähnliches gilt für die c-Achse. In den Ableitungen nach Fisher [61] (vgl. Abb. 5.4) ließen sich die Anomalien jeweils als λ -förmig oder auch als Sprung einordnen. Aus den eindeutigen Anomalien in der thermischen Ausdehnung wird jedoch ein Phasenübergang erster Ordnung geschlossen.

Wie zuvor lässt sich auch bei der SR aus den Vorzeichen der Anomalien die Druckabhängigkeiten für die einzelnen Achsen ableiten. Analog zur Gadolinium-Ordnung weisen hier ebenfalls die b- und c-Achse eine positive uniaxiale Druckabhängigkeit auf. Für die a-Achse ist diese negativ. Somit verstärkt uniaxialer Druck entlang der b- sowie der c-Achse die antisymmetrische Wechselwirkung zwischen den Gadolinium und Chrom Spins und somit die $\Gamma_2(F_x^{Cr}G_z^{Cr})$ -Phase. Im Gegensatz dazu stabilisiert uniaxialer Druck längs der a-Achse $\Gamma_4(G_x^{Cr}F_z^{Cr})$ bzw. unterdrückt die antisymmetrische Wechselwirkung. Da die SR wie erwähnt auf die antisymmetrische Wechselwirkung zurückgeführt wird, ist der magnetische Austausch direkt mit der Symmetrie des Gitters verknüpft. Daher ist es nicht überraschend, dass für die SR eine starke magnetoelastische Kopplung sowie Druckabhängigkeit auftritt. Die Temperaturen der einzelnen Anomalien, die zur SR korrespondieren, stimmen in den Fehlergrenzen überein. Die Anomalien treten jedoch nicht exakt bei den selben Temperaturen in den Messdaten auf. Daraus resultiert ein Vorzeichenwechsel im Volumenkoeffizienten bei T_{SR} . Dies bedeutet nicht, dass ein Vorzeichenwechsel der hydrostatischen Druckabhängigkeit von T_{SR} im Bereich des Phasenübergangs vorliegt. Da die Summe aus den Maxima entlang der b- und c-Achse größer als das Minimum längs der a-Achse ist, ist eine positive hydrostatische Druckabhängigkeit zu erwarten.

Chrom-Ordnung

Eine weitere Anomalie tritt, wie bereits erwähnt, als Knick in der Länge und als λ -Maximum entlang der drei gemessenen Achsen in α_i bei 168(2) K auf. Die Daten der statischen Suszeptibilität χ_i und deren Temperaturableitung nach Fisher [61] lassen den Schluss zu, dass es sich hierbei um einen AFM-Ordnungsprozess handelt. Dieser kann als Phasenübergang zweiter Ordnung klassifiziert werden und wird in der Literatur den Chrom-Spins zugeordnet [17, 20, 22, 24]. In der Suszeptibilität ist die Anomalie besonders entlang der c-Achse ausgeprägt, was das leichte Kippen der Chrom-Spins in diese Richtung signalisieren könnte. Auch in der Ableitung nach Fisher [61] (Einsatz Abb. 5.4) ist der Übergang als λ -Anomalie sichtbar. Entlang der b-Achse ist die Anomalie am schwächsten und tritt bei einer etwas geringeren Temperatur auf (vgl. Einsätze Abb. 5.2 (c) und 5.4). Analog zur SR ist in den dilatometrischen Messungen im Gegensatz zur Suszeptibilität der Übergang stark ausgeprägt. Für Phasenübergänge zweiter Ordnung lässt sich mithilfe der Ehrenfest-Relation (Gleichung 2.25) ebenfalls das Vorzeichen der Druckabhängigkeiten der Ordnungstemperatur bestimmen. Diese ist für den Phasenübergang bei T_N^{Cr} für die drei gemessenen Achsen positiv. Demzufolge erhöht Druck entlang der

Achsen die Néel-Temperatur und stabilisiert die $\Gamma_4(G_x^{Cr} F_z^{Cr})$ Phase. Dies zeigt, dass der Superaustausch zwischen den $\text{Cr}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Cr}^{3+}$ -Ionen verstärkt wird. Dieser hängt vor allem vom Chrom-Sauerstoff Bindungsabstand l und dem Bindungswinkel ϕ zwischen den $\text{Cr}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Cr}^{3+}$ -Ionen ab [64]:

$$J \propto \frac{\cos^4\left(\frac{180-\phi}{2}\right)}{l^7} \quad (5.2)$$

Aus der qualitativen Betrachtung der Anomalien lässt sich ableiten, dass die stärkste uniaxiale Druckabhängigkeit entlang der b-Achse, gefolgt von der c und a-Achse auftritt. Die Chrom-Ionen weisen in der ab-Ebene eine Rautestruktur auf (siehe Abb. 4.1(c)). Für Druck entlang der a- sowie der b-Achse wird die Rautestruktur der Chrom-Atome vermutlich jeweils spitzwinkliger. Wie sich die Bindungswinkel und Bindungslängen im Detail entwickeln, lässt sich daraus jedoch nicht ableiten, da insbesondere für die Änderung des Bindungswinkels das Verhalten der anisotropen Sauerstoffoktaeder von Bedeutung ist. Für Druck entlang der c-Achse ist zu erwarten, dass der Bindungswinkel zwischen den Chrom-Sauerstoff Oktaedern spitzer und somit geringer wird. Gleichbedeutend damit wäre eine Verringerung der Néel-Temperatur. Da die Messungen eine positive Druckabhängigkeit implizieren, scheint hier die Verringerung der Atomabstände zueinander der dominierende Faktor zu sein. Dieser überkompensiert hier möglicherweise ersteren Effekt. Ein weiterer bedeutender Faktor, der in RCrO_3 zum Superaustausch beiträgt, ist die Hybridisierung zwischen t- und e-Orbitalen, die aufgrund von Verzerrungen in der Struktur entsteht [65]. Diese führt bei Chrom (t^3e^0) zu einem ferromagnetischen Beitrag zum Superaustausch, woraus eine Reduzierung von T_N^{Cr} folgt. Somit schwächt Druck vermutlich den FM-Anteil, da die Druckabhängigkeiten für die Achsen positiv sind. Gleichzeitig ist es auch möglich, dass Druck diesen Effekt verstärkt. Dies könnte die qualitativen Unterschiede für Druck entlang der a- und b-Achse erklären. Die drei aufsummierten λ -Anomalien bei circa 170 K führen zu einem sehr ausgeprägten Maximum im Volumenkoeffizienten. Dies signalisiert eine relativ hohe positive hydrostatische Druckabhängigkeit. Eine quantitative Bestimmung sowie ein Vergleich der Druckabhängigkeiten in der Familie der Orthochromaten erfolgen in Kapitel 5.2.

Negative Magnetisierung und Spin-Switching

In der Suszeptibilität entlang der c-Achse sind zwei weitere außergewöhnliche Eigenschaften von GdCrO_3 zu erkennen. Bei 145(1) K (T_{comp}) nimmt sie einen negativen Wert an. Dieses magnetische Verhalten ist als negative Magnetisierung (NM)

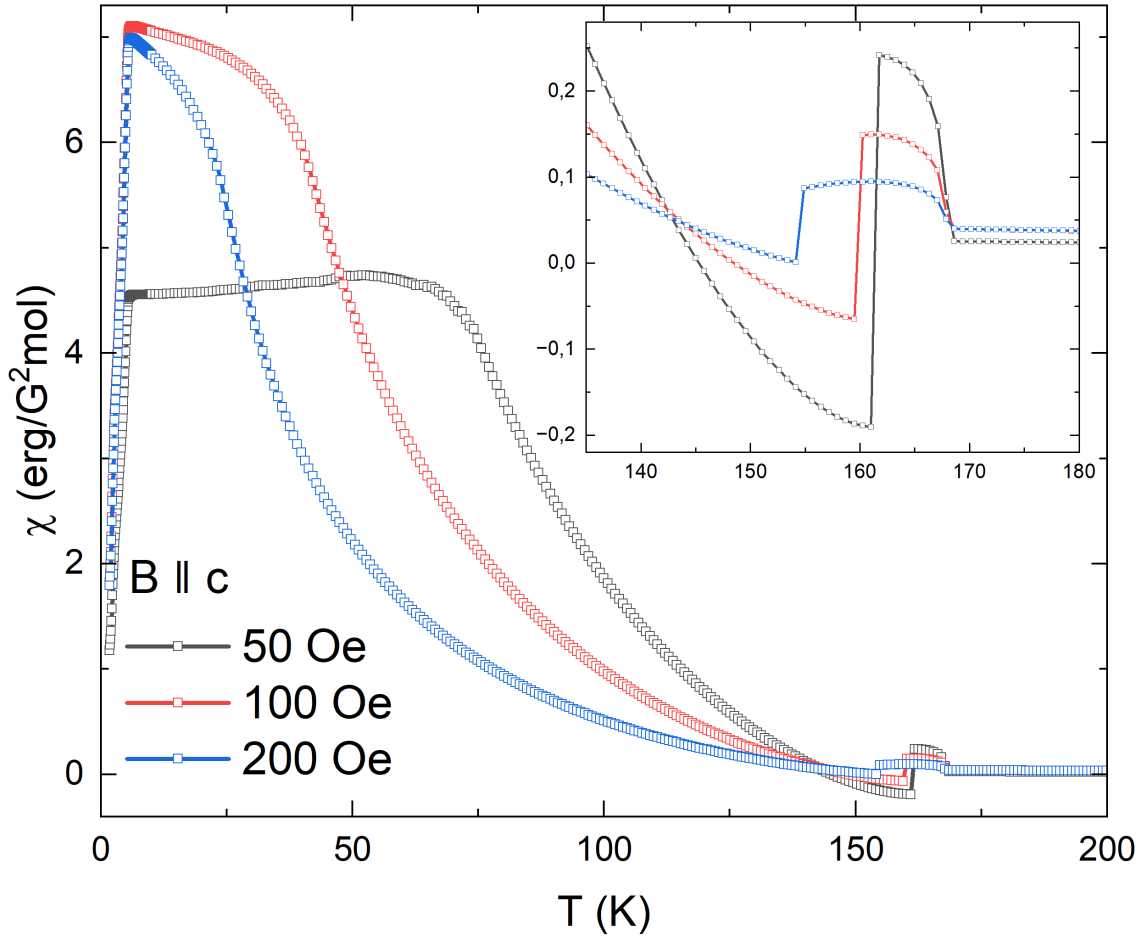


Abbildung 5.5: Suszeptibilität χ von GdCrO_3 für $B \parallel c$ mit $B = 50 \text{ Oe}$, 100 Oe und 200 Oe zwischen $1,8 \text{ K}$ bis 200 K . Der Einsatz zeigt den Bereich des Spin-Switchings vergrößert.

bekannt. Es bedeutet, dass die Magnetisierung in die entgegengesetzte Richtung des äußeren angelegten Feldes zeigt. Dieses Phänomen wird dadurch erklärt, dass die paramagnetischen Gadolinium-Spins durch das interne Feld, erzeugt durch die Chrom-Ordnung, antiparallel zu den Chrom-Momenten entlang der c -Achse polarisiert werden [17, 19]. Tripathi et al. [55] widerspricht diesem phänomenologischen Modell und führt diesen Effekt stattdessen auf kurzreichweitige Wechselwirkungen zwischen den Spins zurück.

Die zweite auffallende Eigenschaft in der Suszeptibilität χ_c für $B \parallel c$ tritt bei $162(1) \text{ K}$ (T_{sw}) auf. Dort weist sie einen positiven Sprung von $\Delta\chi_c = 0,43(3) \text{ erg/G}^2\text{mol}$ auf. Dieses Verhalten ist bereits in der Literatur zu finden (bis 300 Oe) [17, 18] und wird als Spin-Switching bezeichnet. Des Weiteren wurde dieses Phänomen an Messungen bei kleinen Feldern (bis 200 Oe) auch an diesem Kristall gemessen (siehe Abb. 5.5).

Dieser Effekt hängt stark vom Demagnetisierungsfaktor der Probe und dem angelegten Feld ab [18]. Mit größer werdender negativer Magnetisierung steigt auch die Zeemanenergie des Systems. Ist die Reduzierung der Zeemanenergie durch die parallele Ausrichtung der Spins mit dem äußeren Feld größer als die Potenzialbarriere, hervorgerufen durch Anisotropie, kommt es zum Spin-Switching [18]. Auffällig ist, dass weder die NM noch das Spin-Switching in den dilatometrischen Messungen zu sehen sind. Wie bereits erwähnt, sind beide Effekte stark vom angelegten Feld abhängig und treten nur bei kleinen Feldern auf. Bei der Messung der thermischen Ausdehnung im Nullfeld wird davon ausgegangen, dass noch ein Remanenzfeld von bis zu 200 Oe (0,02 T) vorhanden sein kann [66]. Daher sollte der Vergleich der Daten als qualitativ betrachtet werden. In elastischer Neutronenstreuung [55] wurde keine Änderung der strukturellen oder magnetischen Struktur bei der NM detektiert. Daraus lässt sich ableiten, dass es sich bei der NM nicht um einen magnetischen Phasenübergang handelt. Das Spin-Switching wurde in Tripathi et al. [55] in der Magnetisierung nicht beobachtet. In Yin et al. [17] zeigten die Messungen der spezifischen Wärme im Nullfeld und bei 50 Oe keine Anomalien bei T_{sw} und T_{comp} . Es macht entropisch gesehen keinen Unterschied, wenn sich die Spinstruktur bei T_{sw} um 180° dreht. Alles in allem zeigt sich, dass weder bei der NM noch SW Anomalien in der Struktur, im Volumen und der spezifischen Wärme zu finden sind. Daraus ergibt sich, dass es sich hierbei nicht um thermodynamische Phasenübergänge handelt, sondern um eine Änderung der Spinstruktur, die nur in der Magnetisierung detektiert werden kann. Dies wird bestätigt durch die Beobachtung, dass trotz der Abwesenheit thermodynamischer Signaturen T_{sw} und T_{comp} druckabhängig sind [18] und somit der Ehrenfest- bzw. Clausius-Clapeyron Relation nicht genügen.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die drei aus der Literatur bekannten magnetischen Ordnungsübergänge im Nullfeld bei T_{N}^{Gd} , T_{SR} und T_{N}^{Cr} zu einer Änderung der Länge führen. Daraus folgt die Existenz einer magnetoelastischen Kopplung in GdCrO_3 . Gleichzeitig ist das Phänomen der NM und insbesondere das des Spin-Switchings nicht in den dilatometrischen Messungen zu sehen. Des Weiteren weisen die Längenänderungen an der a-, b- und c- Achse stark anisotropes Verhalten besonders für tiefe Temperaturen auf. Dies führt zu unterschiedlichen Vorzeichen der uniaxialen Druckabhängigkeiten in der Gadolinium-Ordnung sowie der Spinreorientierung.

5.2 Spezifische Wärme und Grüneisenskalierung

In den theoretischen Grundalgen (Kapitel 2) wurde der Zusammenhang zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_i und der spezifischen Wärme c_p hergeleitet (Gleichung 2.18). Sie sind durch den Grüneisenparameter γ und die nahezu temperaturunabhängige Kompressibilität κ miteinander verbunden. Es wurde gezeigt, dass im Fall einer einzigen dominanten Energieskala ϵ , α und c_p nur durch einen Faktor miteinander verknüpft sind (Gleichung 2.19). Falls $\alpha \propto c_p$, ergibt sich aus dem Grüneisenparameter die zugehörige Energieskala ϵ :

$$\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial p_i} = V_m \gamma_i. \quad (5.3)$$

Unter der Annahme, dass die Größe der Energieskala der jeweiligen Ordnungstemperatur entspricht ($\epsilon \approx T_N$), lässt sich auch die Druckabhängigkeit des Phasenübergangs berechnen:

$$\frac{\partial T_j}{\partial p_i} = V_m \gamma_i T_j. \quad (5.4)$$

Somit existiert neben den Clausius-Clapeyron und Ehrenfest-Gleichungen eine weitere Möglichkeit, Druckabhängigkeiten zu bestimmen.

Obwohl bereits spezifische Wärmekapazitätsdaten von GdCrO_3 publiziert wurden [17, 22, 24, 67], wurden diese im Rahmen dieser Arbeit erneut aufgenommen. Die Begründung dafür ist, dass die bestehende Literatur sich quantitativ und qualitativ deutlich voneinander unterscheidet (vgl. Abb. 5.6). In Cooke et al. [22] und Wang et al. [67] wurde nur im Bereich der Phasenübergänge gemessen, sodass mit diesen Daten kein phononischer Hintergrund bestimmt werden kann. Des Weiteren überschreiten die Daten von Yin et al. [17] und Wang et al. [67] signifikant das theoretische Dulong-Petit Limit für GdCrO_3 ($3NR = 124,5 \text{ J}/(\text{molK})$). Dabei ist R die universelle Gaskonstante und N die Anzahl der Atome in der Einheitszelle.

In Abb. 5.7 ist die spezifische Wärmekapazität von GdCrO_3 im Nullfeld im Temperaturbereich von 1,8 K bis 275 K dargestellt. Im Einsatz ist der Verlauf im Tieftemperaturbereich vergrößert abgebildet. Von tiefen Temperaturen kommend steigt die Wärmekapazität erst an, bis sie bei 2,2(1) K ein Maximum aufweist und danach abnimmt. Daraufhin ist eine Anomalie bei 5,5(1) K zu sehen. Mit steigender Temperatur nimmt die Wärmekapazität kontinuierlich zu. Bei 167,1(5) K ist eine signifikante λ -Anomalie

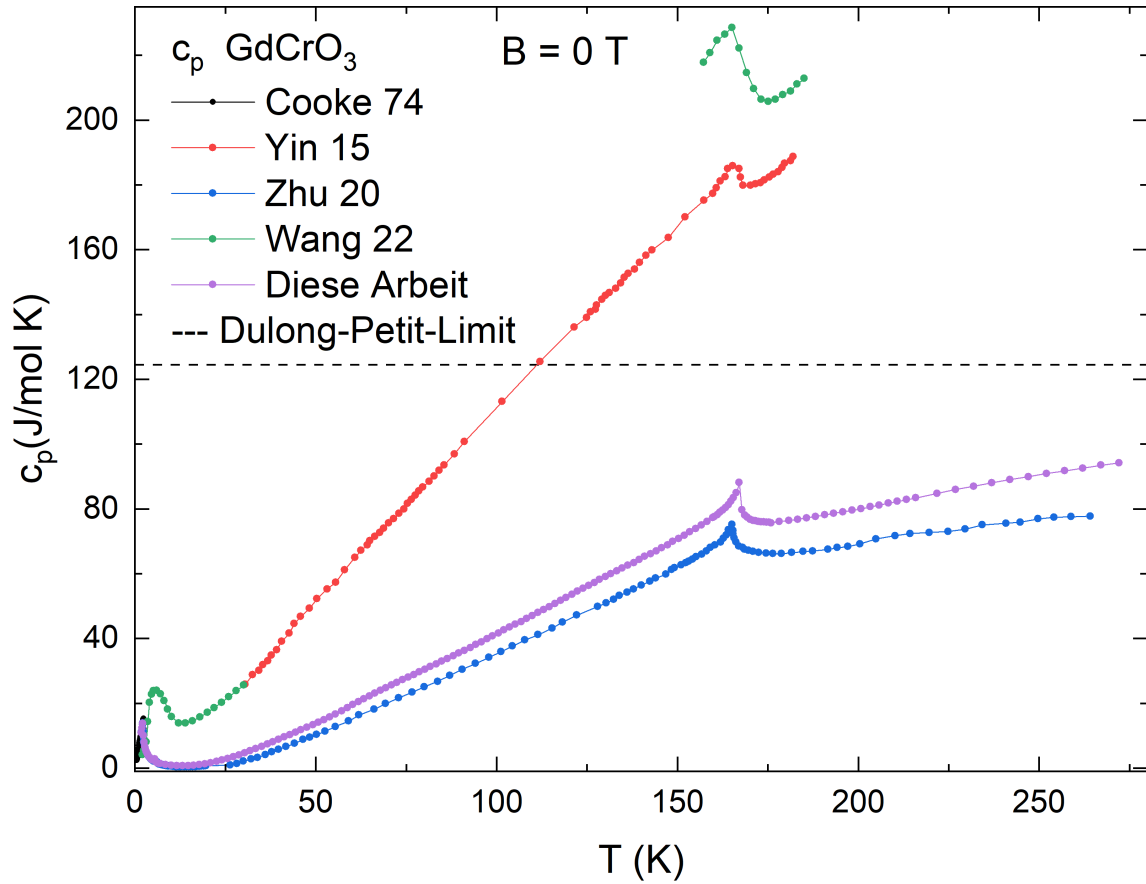


Abbildung 5.6: Vergleich der existierenden Literaturdaten zur spezifischen Wärmekapazität c_p von GdCrO_3 im Nullfeld von 1,8 K bis 275 K [17, 22, 24, 43] mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Gestrichelt ist das theoretische Dulong-Petit-Limit eingezeichnet. Der Vergleich der Daten ist für $T < 10 \text{ K}$ in Abb. 5.8 gezeigt.

sichtbar. Bis zur höchsten gemessenen Temperatur von 272 K steigt die Wärmekapazität stetig an und erreicht einen Wert von $94,2(3) \text{ J/(molK)}$. Dieser ist noch deutlich unter dem berechneten Dulong-Petit Grenzwert von $(= 124,5 \text{ J/(molK)})$. Des Weiteren ist in Abb. 5.7 ein Debye-Einstein-Fit für die Nullfelddaten der spezifischen Wärmekapazität als Abschätzung des phononischen Anteils der Wärmekapazität c_p^{ph} gezeigt. Dabei wurden die Werte zwischen 220 K und 270 K zur Anpassung verwendet. Als Anpassungsparameter ergaben sich die Debyetemperatur zu $\Theta_D = 430 \text{ K}$ und die Einsteintemperatur zu $\Theta_E = 633 \text{ K}$. Eine ausführliche Diskussion des Debye-Einstein-Fits erfolgt im späteren Teil des Kapitels im Zusammenhang mit dem magnetischen Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität ($c_p^{\text{mag}} = c_p - c_p^{\text{ph}}$).

In Abb. 5.8 sind die Tieftemperaturmessungen der spezifischen Wärmekapazität von Cooke et al. [22] und Zhu et al. [24] von 560 mK bzw. 1,8 K bis 10,9 K zusammen mit

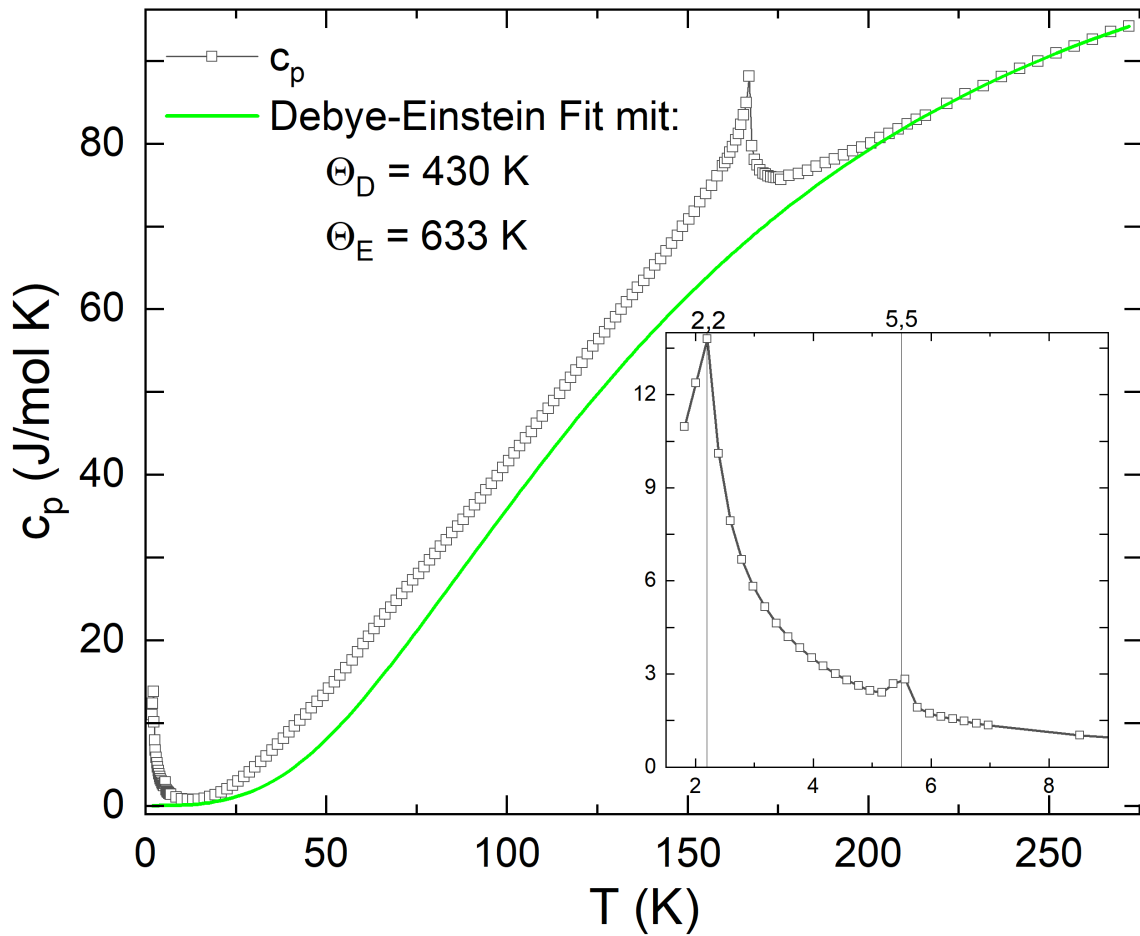


Abbildung 5.7: Spezifische Wärmekapazität c_p im Nullfeld aufgetragen von 1,8 K bis 275 K. Der phononische Anteil c_p^{ph} wurde mit einem Debye-Einstein-Fit von 220 K bis 270 K angepasst. Im Einsatz ist der Verlauf bei tiefen Temperaturen vergrößert dargestellt. Die vertikalen Linien verdeutlichen die Position der Anomalien in c_p .

den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten präsentiert. Die Daten aus Cooke et al. [22] sind wie in der Publikation als Linie dargestellt. Somit sind die einzelnen Datenpunkte und die Anzahl der Datenpunkte, die gemessen wurden und zu der Linie führen, nicht bekannt. Die Kurven zeigen eine Übereinstimmung. Der Buckel, der zur Spinreorientierung korrespondiert, ist für die Daten von Cooke et al. [22] und Zhu et al. [24] zu einer leicht höheren Temperatur verschoben und ist kleiner, jedoch zugleich auch breiter. Das Maximum, welches der Gadolinium-Ordnung zugeordnet wird, ist bei Cooke et al. [22] ebenfalls leicht zu höherer Temperatur verschoben und weist einen etwas größeren Wert auf. Zwischen 560 mK und 1,8 K tritt eine leichte Rechtskrümmung auf. In Anbetracht dessen, dass die Daten an drei verschiedenen Pro-

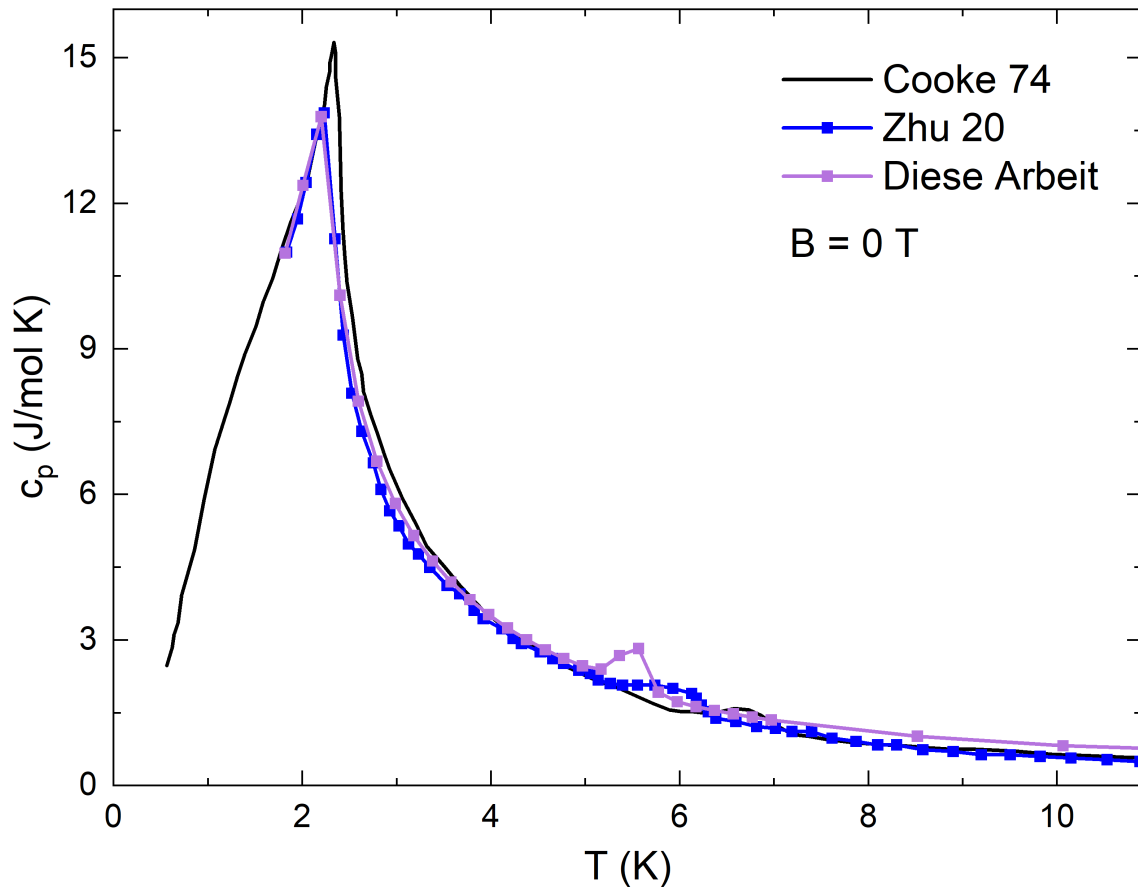


Abbildung 5.8: Vergleich der Tieftemperaturdaten der spezifischen Wärmekapazität im Nullfeld mit Cooke et al. [22] und Zhu et al. [24] von 560 mK bzw. 1,8 K bis 10,9 K. Die Daten aus Cooke et al. [22] sind analog zum Paper als Linie dargestellt.

ben aufgenommen wurden, zeigen sie trotz den leichten Abweichungen eine deutliche Übereinstimmung.

Verglichen mit den Literaturdaten existiert die höchste Übereinstimmung der spezifischen Wärmekapazität mit den Werten von Zhu et al. [17] und den Tieftemperaturdaten von Cooke et al. [22] (vgl. Abb. 5.6, Abb. 5.8). Die Daten von Zhu et al. [17] lassen sich ab Temperaturen von circa 100 K mit einem Faktor von 1,15 gut auf die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten skalieren. Dies könnte auf einen Unterschied in der thermischen Ankopplung zwischen der Probe und dem Heizer zurückzuführen sein. Die thermische Ankopplung war im Laufe der Messungen hoch und lag durchgehend bei über 90 %. Somit lag im Rahmen der in dieser Arbeit gemessenen spezifischen Wärme eine gute thermische Leitfähigkeit zwischen der Probe, dem Probenhalter und seiner Umgebung vor. Die Differenzen könnten beispielsweise auch durch die Kalibration oder Überheizeffekte im Hochtemperaturbereich erklärt

werden. Für Letzteres spricht, dass im Tieftemperaturbereich eine Übereinstimmung vorliegt. Eine weitere Erklärung könnte sein, dass ein Fehler bei der Bestimmung der Probenmasse aufgetreten sein könnte.

Die drei Anomalien zeigen die Entropieänderungen an den magnetischen Phasenübergängen T_N^{Gd} , T_{SR} und T_N^{Cr} . Der λ -förmige Übergang bei 167,1(5) K signalisiert die AFM-Ordnung der Chromspins und ist auch hier klar als Phasenübergang zweiter Ordnung zu erkennen. Im Vergleich dazu ist die Spinreorientierung mit einem kleinem 'Buckel' bei 5,5(3) K verknüpft. Da im Bereich der Anomalie nur zwei Messpunkte vorliegen, ist die Auflösung des Phasenübergangs relativ gering. Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität an einem Phasenübergang erster Ordnung ist aufgrund des Messprinzips generell mit großen Unsicherheiten verbunden [68]. Des Weiteren zeigen die Messdaten, dass die NM oder das Spin-Switching nicht durch Anomalien in der spezifischen Wärmekapazität gekennzeichnet sind.

Um den Verlauf der magnetischen spezifischen Wärmekapazität c_p^{mag} und des magnetischen Beitrags zur thermischen Ausdehnung α_i^{mag} quantifizieren zu können, wurde ein Debye-Einstein Fit an die Nullfelddaten der spezifischen Wärme angepasst (vgl. Abb. 5.7)¹. Die Extrapolation des phononischen Verhaltens muss im Folgenden jedoch als rein phänomenologisches Modell betrachtet werden. Ein Problem, dass dabei auftrat ist, dass die AFM-Ordnung der Chromspins bei circa 170 K erfolgt und Messdaten der spezifischen Wärme lediglich bis 272 K vorliegen und somit der Fitbereich zu klein ist. Kleine Änderungen des Extrapolationsbereichs führen zu großen Änderungen in den erhaltenen Debye- und Einsteintemperaturen, sowie der magnetischen Entropie. Daher wurde Letzteres als weitere Randbedingung herangezogen. Diese bestimmt sich durch $S_{\text{mag}} = R \cdot \ln(2S + 1)$ mit $S^{\text{Gd}^{3+}} = 7/2$ und $S^{\text{Cr}^{3+}} = 3/2$ zu $S_{\text{mag}}^{\text{theo}} = 28,8 \text{ J}/(\text{molK})$. Aus Abb. 5.8 ist zu entnehmen, dass bei 1,8 K noch relativ viel an magnetischer Entropie im System vorhanden ist. Die quantitative Analyse der magnetischen Entropie zwischen 560 mK und 1,8 K in Cooke et al. [22] ergibt 7,4(2) J/(molK). Zur Abschätzung der Entropie unterhalb von 560 mK wurde ein $\propto T^{3/2}$ -Fit für die Daten von Cooke et al. verwendet. Man erhält 1,7 J/(molK). Zusammengerechnet ergibt sich somit eine magnetische Entropie unterhalb von 1,8 K von 9,1(2) J/(molK). Aus den Entropiebetrachtungen resultiert somit die Randbedingung $S_{\text{mag}}^{\text{RB}} = 19,7 \text{ J}/(\text{molK})$ für die Abschätzung der nicht-phononischen spezifischen Wärmekapazität von 1,8 K bis 270 K. Als Anpassungspunkte für den Debye-Einstein-

¹Da GdCrO_3 aus zwei magnetischen Ionen besteht, konnte kein nichtmagnetisches Geschwistermaterial gefunden werden, das als phononischer Hintergrund für GdCrO_3 hätte dienen können.

Fit dienten Messdaten im Temperaturbereich von 220 K bis 270 K. Die folgende Funktion für den Debye-Einstein-Fit wurde verwendet:

$$c_p = n_D D\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) + n_E E\left(\frac{T}{\Theta_E}\right) \quad (5.5)$$

Da es sich bei GdCrO_3 um einen Halbleiter handelt [53], wurde kein elektronischer Beitrag einbezogen. Dabei sind n_D und n_E Konstanten zur Gewichtung der Debye $D(\frac{T}{\Theta_D})^2$ - bzw. Einsteinfunktion $E(\frac{T}{\Theta_E})^3$. Für den Fit wurde jeweils eine Mode verwendet. Als weitere freie Parameter treten die Debye- und Einsteinetemperatur Θ_D und Θ_E auf. Als ein möglicher Fit unter der Randbedingung der magnetischen Entropie betragen $\Theta_D = 430$ K, $\Theta_E = 622$ K, $n_D = 2,80$, $n_E = 1,97$ und $S_{\text{sat}} = 20,3$ J/(molK). Dabei beschreibt S_{sat} die magnetische Entropie, welche zwischen 1,8 K und 270 K auftritt. Die Summe aus n_D und n_E sollte für GdCrO_3 fünf ergeben, da sie die Anzahl der Atome im Molekül widerspiegeln sollte. Die mit diesem Fit erhaltenen Werte liegen in einem zufriedenstellenden Bereich.

Unter der starken Annahme, dass die Einstein- und Debye-Moden die gleichen phononischen Grüneisenparameter aufweisen, lässt sich die erhaltene phononische spezifische Wärme auf die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_i skalieren. Dies ist in Abb. 5.9 für die einzelnen Achsen dargestellt. Die schwarze Kurve stellt jeweils die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_i aus Abb. 5.2 (b) dar. Der angepasste Debye-Einstein-Fit (DEF) ist in grün gezeigt. Die Differenz beider Kurven (rot) gibt den magnetischen Beitrag zur thermischen Ausdehnung wider. Die Anomalie zwischen 220 K und 240 K stellt ein Messartefakt dar. Diese lässt sich auf eine mögliche Oxidation der CuBe-Zelle [69] oder auf Wasserrückstände in der Zelle zurückführen. Da es sich dabei um messtechnische Probleme handelt, wird der Phasenübergang, im Folgenden vernachlässigt. Für die Messdaten entlang der a-Achse wurde der DEF mit einem Faktor von $0,84 \cdot 10^{-7}$ multipliziert. Die phononische spezifische Wärme aus dem Fit beschreibt den Verlauf von α_a bereits ab ≈ 190 K, mit Ausnahme der Anomalie aufgrund messtechnischer Probleme. Für die b-Achse ergibt sich das Problem, dass für Temperaturen oberhalb von 200 K die thermische Ausdehnung sehr gering ist. Somit ist eine Beschreibung des Verlaufs mit einem DEF nicht möglich. An dieser Stelle wird er mit $0,01 \cdot 10^{-7}$ multipliziert. Dadurch ändert sich der Verlauf des 'magnetischen' Beitrags nur geringfügig. Für die Beschreibung des phononischen

$$^2 D\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) = 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \text{ mit } x = \frac{\hbar\nu}{k_B T}$$

$$^3 E\left(\frac{T}{\Theta_E}\right) = 3RN \frac{\theta_E^2}{T^2} \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}$$

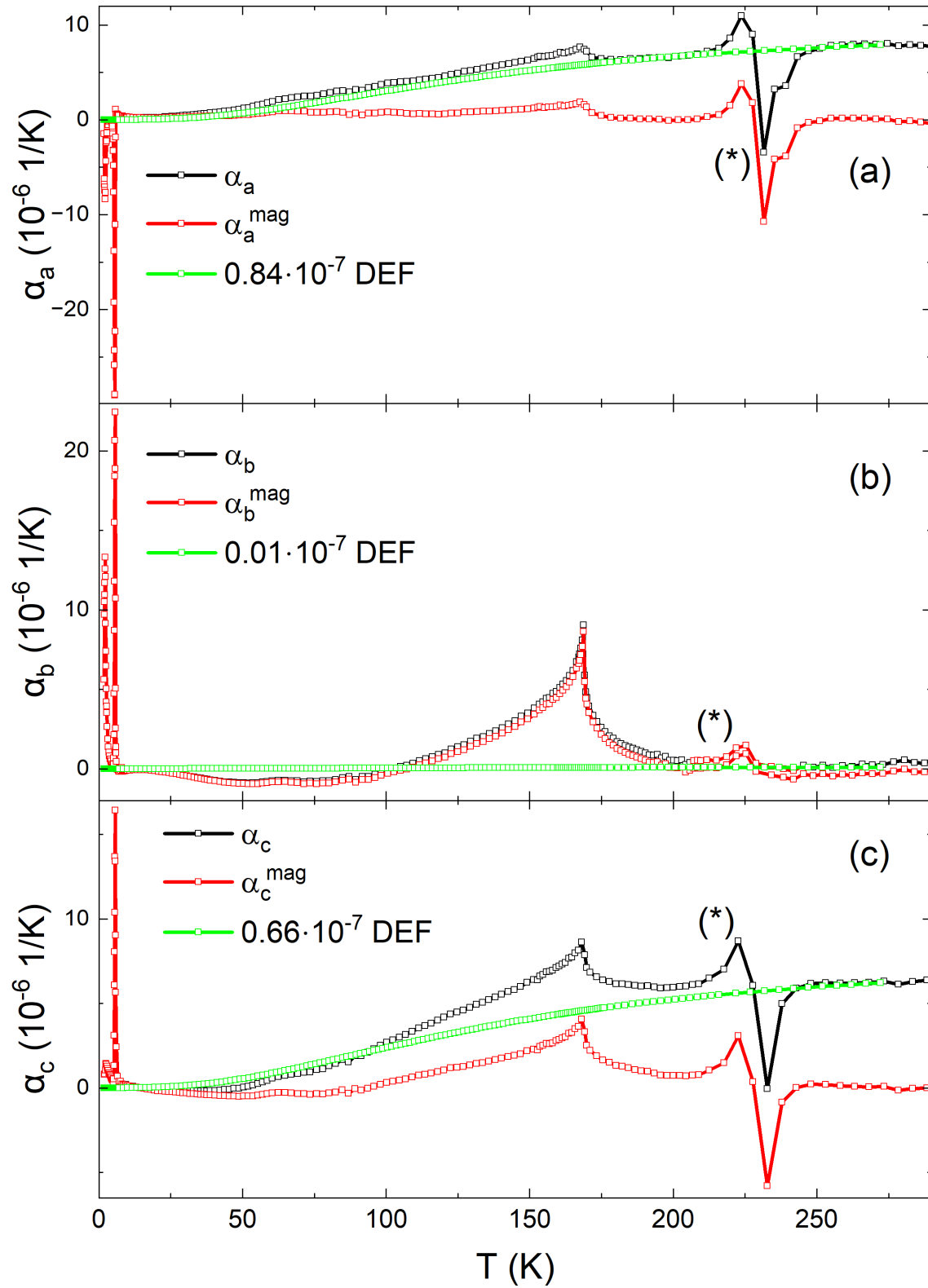


Abbildung 5.9: In schwarz sind die aus Abb. 5.2 gezeigten thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_i für die a- (a), b- (b), c- Achse (c) von 0 K bis 290 K gezeigt. In grün ist der jeweils skalierte Debye-Einstein-Fit (DEF) aus Abb. 5.7 zu sehen. Die Differenz beider Kurven (rot) ergibt den magnetischen Beitrag zur thermischen Ausdehnung α_i^{mag} . (*) markiert jeweils eine Anomalie, die auf ein Messartefakt zurückzuführen ist.

thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_c wird der DEF mit $0,65 \cdot 10^{-7}$ skaliert. Im Gegensatz zur a-Achse ist der Fit erst oberhalb von 250 K auf die Messdaten skalierbar.

Durch Subtraktion des DEFs von der spezifischen Wärmekapazität ergibt sich der magnetische Beitrag zur Wärmekapazität c_p^{mag} . Dieser ist in Abb. 5.10 (a) - (c) jeweils auf der linken Achse dargestellt (rote Kurve). Für tiefe Temperaturen zeigt er den nahezu unveränderten Verlauf der spezifischen Wärmekapazität. Im Bereich von 25 K bis 100 K weist er einen auffälligen breiten Hügel auf. Für steigende Temperaturen geht er in einen λ -förmigen Verlauf über. Daraufhin fällt c_p^{mag} ab und strebt gegen null. In Abb. 5.10 sind zudem auf der rechten Achse, die aus Abb. 5.9 erhalten magnetischen Beiträge zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_i^{mag} für die einzelnen Achsen dargestellt. Um eine konsistente Grüneisenskalierung (GSK) durchzuführen, wurden beide y-Achsen am Nullpunkt aufeinander geeicht. Bei der Skalierung der Achsen wurde auf eine bestmögliche Überlappung der spezifischen Wärme mit der thermischen Ausdehnung im Bereich der Anomalie bei T_N^{Cr} geachtet. Zuerst wird nun die GSK der a-Achse näher betrachtet. Von hohen Temperaturen kommend zeigt sich auf der rechten Flanke der λ -förmigen Anomalie ein leicht unterschiedlicher Verlauf der beiden Kurven. Entlang der linken Flanke liegen beide Kurven zwischen 127 K und 150 K aufeinander. Für fallende Temperaturen schwankt α_a^{mag} um c_p^{mag} und auf der linken Flanke des breiten Hügels setzt ein entgegengesetztes Krümmungsverhalten ein. Zu den tiefsten gemessenen Temperaturen weisen beide Kurven ein unterschiedliches Verhalten auf. Da die Phononen hier vernachlässigt werden können, entspricht dies den Verläufen aus 5.3 (b) und dem Einsatz in Abb. 5.7. Zu dem Buckel in der spezifischen Wärmekapazität bei 5,5(1) K korrespondiert ein stark ausgeprägtes Extremum im thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Dies gilt ebenfalls für die GSK entlang der beiden anderen Achsen. Entlang der b-Achse ist die λ -Anomalie des magnetischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_b^{mag} etwas breiter als die der magnetischen spezifischen Wärme c_p^{mag} . Daher ist es nicht möglich, die rechten Flanken aufeinander zu skalieren, außer unter Verschiebung der Daten zu einer leicht niedrigeren Temperatur. Dann würde jedoch die Überlappung der linken Flanke nicht mehr gelingen, welche von 155 K bis 167 K vorliegt. Unterhalb davon zeigen beide Kurven analog zur a-Achse ein unterschiedliches Krümmungsverhalten und α_b^{mag} nimmt negative Werte an. Auffällig ist ein schwach ausgeprägter negativer Buckel im Bereich von 55 K bis 70 K in α_b^{mag} . Für die GSK längs der c-Achse fällt von hohen Temperaturen kommend auf, dass hier vermutlich ein Problem mit dem Hin-

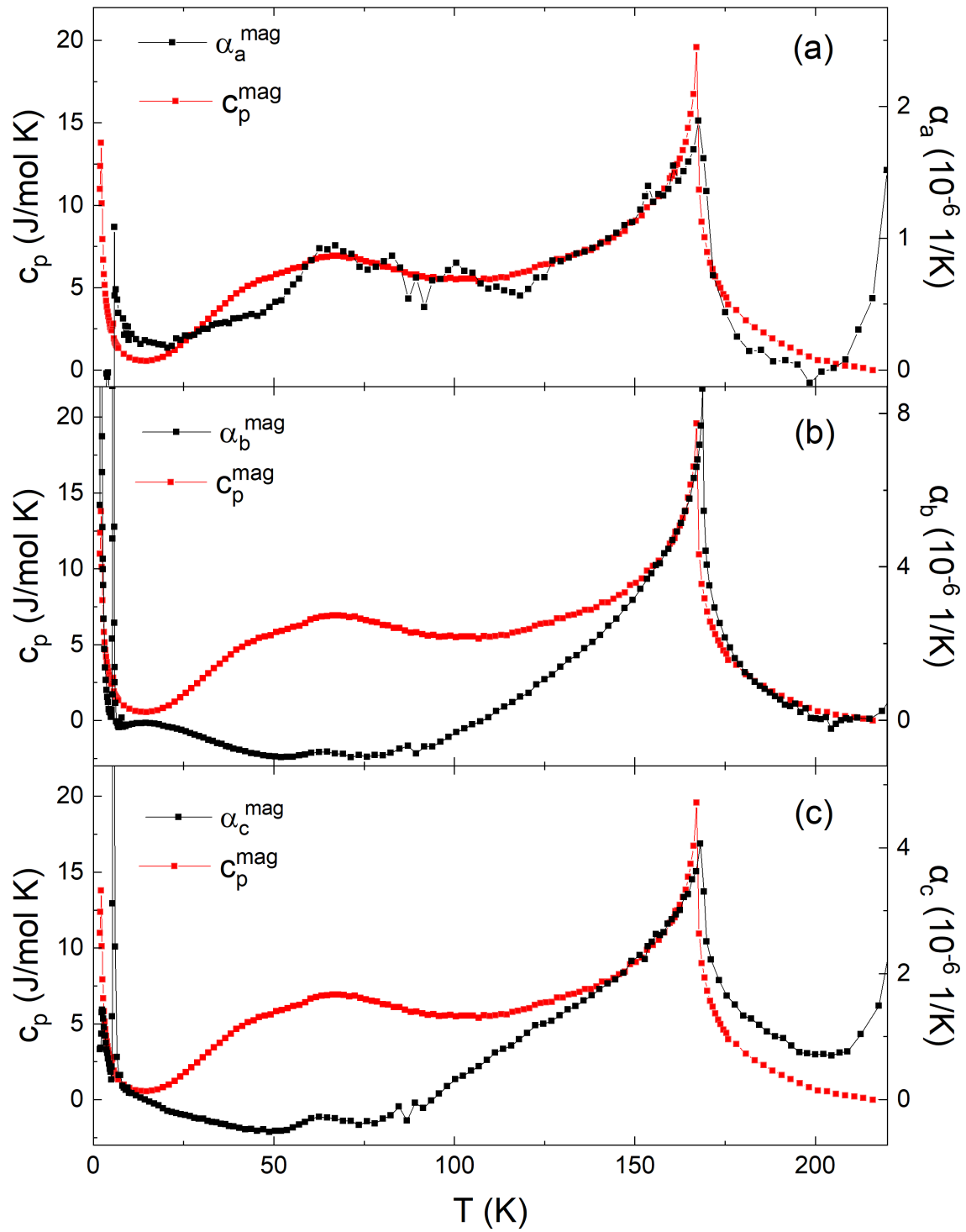


Abbildung 5.10: Auf der linken Achse ist in allen drei Abbildungen der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität c_p^{mag} für Temperaturen bis 220 K dargestellt. Die rechte Achse zeigt jeweils den magnetischen Beitrag zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_i^{mag} für $i = a$ (a), b (b), c (c). Dabei wurde die linke und rechte Achse bei null aufeinander geeicht, um eine Grüneisenskalierung durchzuführen.

	$\gamma_i^{\text{mag}} (10^{-7} \text{ mol/J})$	$\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial p_i} (\%/ \text{GPa})$	$\frac{\partial T}{\partial p_i} (\text{K/GPa})$
a-Achse	1,13(38)	0,38(13)	0,64(22)
b-Achse	3,8(2)	1,28(7)	2,16(12)
c-Achse	2,5(2)	0,84(7)	1,42(13)

Tabelle 5.1: Aus der Grüneisenskalierung entlang der drei kristallographischen Standardachsen an T_N^{Cr} erhaltene Parameter.

tergrund vorliegt. Dies lässt sich am identischen Verlauf der beiden Kurven erkennen, die durch einen Versatz getrennt werden und ist auf die Hintergrundabschätzung zurückzuführen. Dies untermauert die Schlussfolgerung aus Abb. 5.9, dass die Abschätzung der nicht-phononischen Beiträge längs der a-Achse erfolgreicher war als entlang der c-Achse. Zwischen 140 K und 165 K zeigen die Kurven eine gute Überlappung. Analog zur b-Achse setzt unterhalb ein entgegengesetztes Krümmungsverhalten ein. Auch hier ist ein schwach ausgeprägter negativer Buckel zwischen 50 K bis 75 K in α_c^{mag} zu beobachten.

In Abb. 5.11 ist der magnetische Grüneisenparameter $\gamma_i^{\text{mag}} = \alpha_i^{\text{mag}} / c_p^{\text{mag}}$ ($i = a, b, c$) zwischen 10 K und 200 K gezeigt. Es ist zu erkennen, dass für $T > 25$ K γ_a etwa bis T_N^{Cr} konstant ist. Der Grüneisenparameter γ_b zeigt ein Plateau zwischen 25 K und 50 K. Dieses ist für γ_c etwas schmaler und beginnt erst bei circa 35 K. Zudem sind γ_b und γ_c für einen kleinen Temperaturbereich unterhalb von T_N^{Cr} konstant.

Aus den Abb. 5.10 und 5.11 folgt, dass bei T_N^{Cr} eine Energieskala dominant ist, die für γ_a im gesamten Temperaturbereich bis 25 K dominant bleibt. Diese lässt sich vermutlich dem Superaustausch zuordnen, der für die relativ hohe Ordnungstemperatur von ≈ 170 K als entscheidende Wechselwirkung angesehen wird [56]. Der magnetische Grüneisenparameter γ_a^{mag} bestimmt sich zu $1,13(38) \cdot 10^{-7} \text{ mol/J}$. Die Druckabhängigkeit der Energieskala ϵ lässt sich daraus berechnen zu $\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial p_c} = 0,38(13) \%/ \text{GPa}$. Mit der Neel-Temperatur T_N^{Cr} von 169(2) K bestimmt sich $\frac{\partial T_N}{\partial p_c}$ zu 0,64(22) K/GPa. Der Verlauf von α_b^{mag} und α_c^{mag} sind auffällig ähnlich. Dies impliziert, dass ähnliche magnetische Austauschpfade vorliegen könnten. Kristallographisch lässt sich dies jedoch nicht direkt ableiten. Unter der Annahme einer erfolgreichen GSK für die b- und c-Achse in einem kleinen Temperaturbereich unterhalb T_N^{Cr} sind die berechneten Werte in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Für die b-Achse ergibt sich die größte Druckabhängigkeit, gefolgt von der c- und dann der a-Achse.

Neben der λ -förmigen Anomalie ist ein weiterer Ordnungsprozess in Abb. 5.10 zu erkennen. Dieser kann aus den Buckeln abgeleitet werden, die an allen α_i^{mag} zwischen

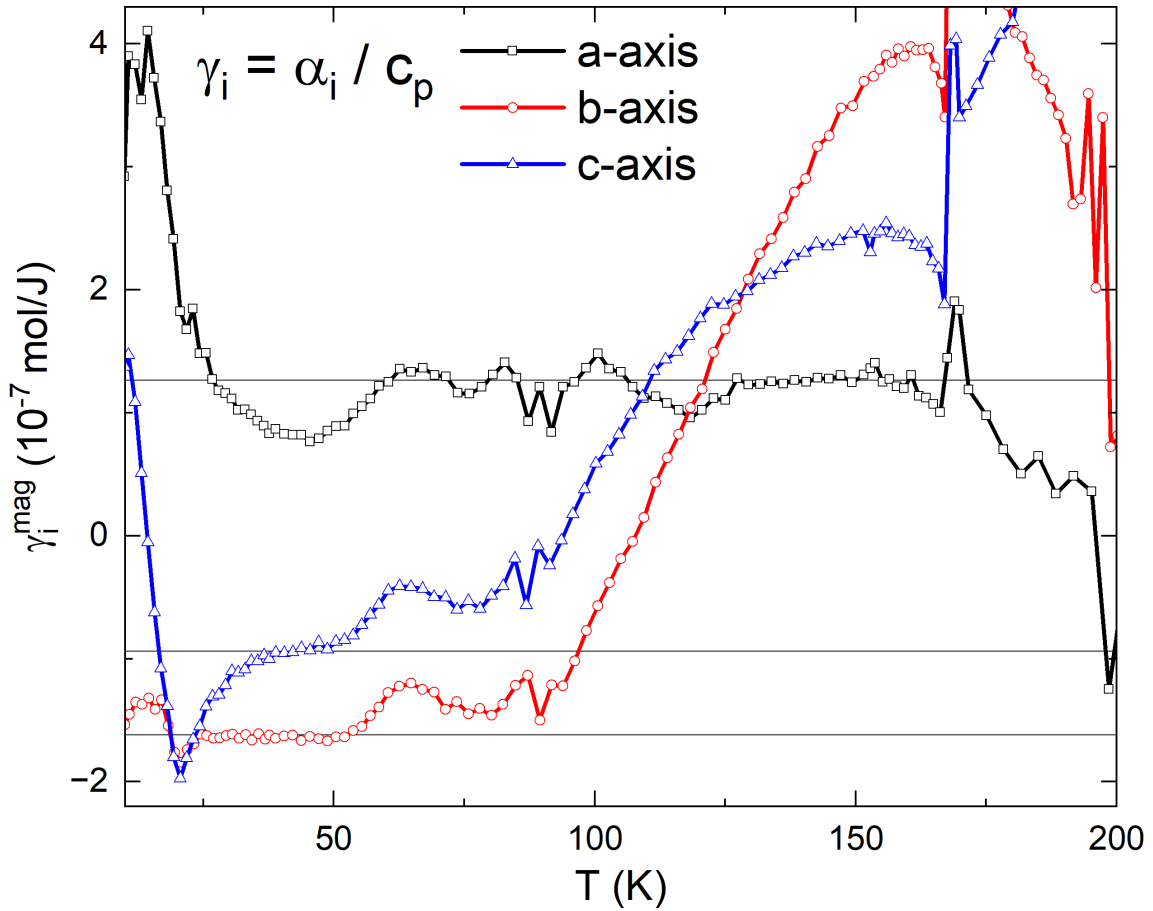


Abbildung 5.11: Magnetischer Grüneisenparameter γ_i^{mag} für die drei kristallographischen Achsen $i = a, b, c$ von 10 K bis 200 K. Die horizontalen Linien heben konstante Bereiche von γ_i^{mag} hervor.

ungefähr 50 K und 70 K auftreten. Gleichzeitig weist c_p^{mag} ein sehr breites Maximum zwischen circa 20 K und 100 K auf. Dies signalisiert, dass hier ein magnetischer Ordnungsprozess erfolgt, bei dem Entropie verbraucht wird. Der Verlauf von γ_a^{mag} in Abb. 5.11 könnte bis 160 K als konstant angesehen werden. Aus dem qualitativen Verlauf von α_i^{mag} und c_p^{mag} lässt sich jedoch für die a-Achse eine positive und für die b- und c-Achse eine negative Druckabhängigkeit ableiten. Daraus folgt, dass mindestens eine weitere relevante Energieskala in diesem Temperaturbereich existiert. Diese kann vermutlich einer kurzreichweitigen magnetischen Ordnung zugeschrieben werden. Die jeweiligen Grüneisenparameter betragen $\gamma_b^{\text{mag}, 40 \text{ K}} = -1,63(5) \cdot 10^{-7} \text{ J/mol}$ und $\gamma_c^{\text{mag}, 40 \text{ K}} = -0,94(8) \cdot 10^{-7} \text{ J/mol}$. Die daraus berechneten Druckabhängigkeiten sind in Tabelle 5.2 zusammengetragen. Es zeigt sich, dass uniaxialer Druck längs der b- und c-Achse den Ordnungsprozess destabilisiert und ihn zu tieferer Temperatur verschiebt. Beim Vergleichen der Vorzeichen der uniaxialen Druckabhängigkeiten

	$\gamma_i^{\text{mag}} (10^{-7} \text{ mol/J})$	$\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial p_i} (\%/ \text{GPa})$	$\frac{\partial T}{\partial p_i} (\text{K/GPa})$
b-Achse	-1,63(5)	-0,55(2)	-0.21(6)
c-Achse	-0,94(8)	-0,32(3)	-0,13(3)

Tabelle 5.2: Aus der Grüneisenskalierung erhaltene Parameter entlang der b-Achse (a-Achse) zwischen 25 K (35 K) und 50 K.

der Spinreorientierung und der Ordnung der Gadolinium-Spins (vgl. Kapitel 5.1) fällt auf, dass unabhängig vom Ordnungsphänomen die b- und c-Achse immer dasselbe Vorzeichen aufweisen.

In Abb. 5.12 ist das Tieftemperaturverhalten des magnetischen Grüneisenparameters γ_i^{mag} vergrößert dargestellt. Es ähnelt sehr dem Verlauf des thermischen Ausdehnungskoeffizienten (vgl. Abb. 5.3 (b)). Der Grüneisenparameter scheint zwischen den Anomalien unter- und oberhalb von T_{SR} relativ konstant zu sein. Dies ist jedoch lediglich auf die Skalierung der y-Achse zurückzuführen. Dass eine GSK hier nicht gelingt, ist nicht verwunderlich, da die jeweiligen Anomalien in α_i und c_p , wie zuvor erwähnt, eine deutlich andere Form haben. Zusätzlich treten zwei Phasenübergänge in einem kleinen Temperaturbereich auf. Somit liegt es nahe, dass verschiedene magnetische Wechselwirkungen eine Rolle spielen.

Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, gibt es neben der Grüneisenskalierung die Möglichkeit die Druckabhängigkeiten mithilfe der Clausius-Clapeyron- und Ehrenfest-Relationen zu berechnen. Hierfür werden die jeweiligen Sprunghöhen am Phasenübergang benötigt. Da aufgrund von thermischen Fluktuationen die Messgrößen aufgeweichte Sprünge zeigen, ist eine genaue Bestimmung der Sprunghöhen herausfordernd. Ein bewährtes Mittel diese zu erhalten, ist die sogenannte Gleiche-Flächen-Konstruktion (GFK) [39, 70]. Bei diesem Verfahren werden jeweils die linke und rechte Flanke der Anomalie mithilfe eines Polynoms in einem ausgewählten Bereich angepasst. Daraufhin wird eine senkrechte Linie so eingefügt, dass die jeweils eingeschlossenen Flächen zwischen dem Fit, den Messdaten und der senkrechten Linie gleich groß sind. Letztere entspricht der Temperatur oder dem Magnetfeld, an dem der Phasenübergang stattfindet. Für die spezifische Wärme wird die Konstruktion an c_p/T durchgeführt und die daraus erhaltene Sprunghöhe mit der Ordnungstemperatur T_N multipliziert. Eine zweite Möglichkeit die Sprunghöhe zu bestimmen, stellt das Molekularfeldmodell (MFM) dar. Dabei werden die unteren Hälften der Flanken linear interpoliert. Die Übergangstemperatur wird dort festgelegt, wo die lineare Interpolation die fallende Flanke der Anomalie schneidet. Zusammenfassend bestimmt

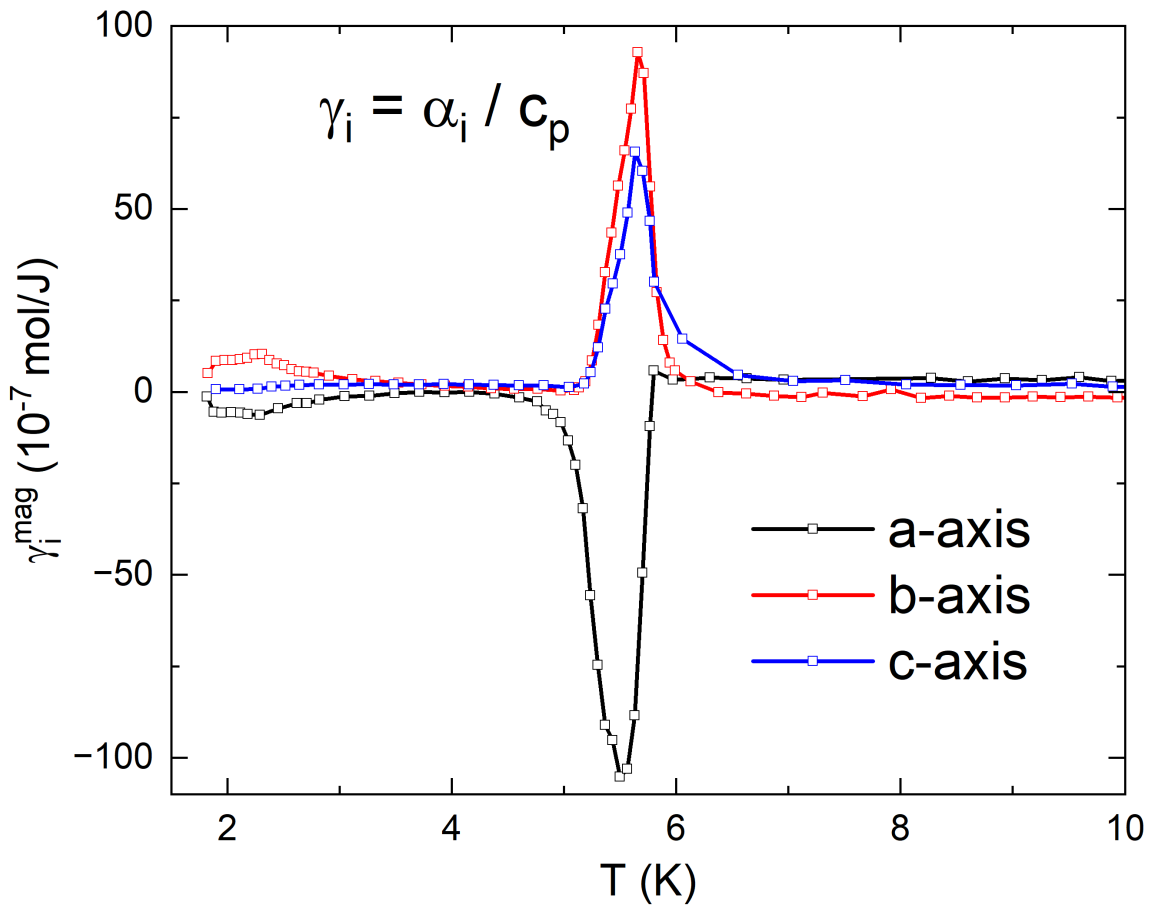


Abbildung 5.12: Der magnetische Grüneisenparameter γ_i^{mag} aufgetragen von 1,8 K bis 10 K für $i = a, b, c$.

die Methode nach Küchler et al. [70] die Anomaliehöhe und das MFM die Sprunghöhe des Phasenübergangs. Bei einer konsistenten Anwendung der Methoden in den Ehrenfest-Relationen, sollte nach Küchler et al. [70] dieselben Druckabhängigkeiten bzw. Feldabhängigkeiten wie nach dem MFM ergeben.

Eine weitere Möglichkeit uniaxiale Druckabhängigkeiten aus Phasenübergängen zweiter Ordnung zu bestimmen, wurde von Souza et al. [71] entwickelt. Dabei werden weitere Freiheitsgrade, die zur spezifischen Wärmekapazität beitragen, berücksichtigt. Beispielsweise liefert die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck größere Werte als bei konstantem Volumen, da zusätzliche mechanische Energie benötigt wird, um das System auszudehnen:

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_c + V_m T \alpha \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_c \quad (5.6)$$

Gleichung 5.6 gilt für kleine Temperaturänderungen δ um T_c ($T \equiv T_c + \delta$). Dabei stellt T_c die Temperatur des Phasenübergangs dar. Die zusätzlichen Beiträge werden als linear angenommen und von der gemessenen spezifischen Wärmekapazität c_p abgezogen:

$$c_p^* = c_p - a - b \cdot T \quad (5.7)$$

Dabei stellen a und b Konstanten dar. Gleichung 5.6 impliziert, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient α für einen kleinen Temperaturbereich um T_c mit einem Parameter η auf die modifizierte spezifische Wärmekapazität skaliert werden kann ($\eta\alpha T = c_p^*$). Für die uniaxiale Druckabhängigkeit gilt somit:

$$\frac{dT_c}{dp_i} \equiv \left(\frac{dp_i}{dT} \right)_c^{-1} = V_m \frac{\alpha_i T}{c_p^*} = \frac{V_m}{\eta_i} \quad (5.8)$$

Die drei genannten Möglichkeiten zur Bestimmung der Sprunghöhen bzw. der uniaxialen Druckabhängigkeiten wurden am λ -förmigen Übergang der AFM-Ordnung der Chrom-Spins durchgeführt. In Abb. 5.13 sind die spezifische Wärmekapazität (vgl. Abb. 5.7) (a) bzw. c_p/T (e) und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_i (vgl. Einsatz Abb. 5.2 (b)) für $i = a, b, c$ (b-d, f-h) von 145 K bis 199 K gezeigt. Dabei ist in der linken und rechten Spalte in der gleichen Zeile jeweils derselbe Datensatz aufgetragen. Der Unterschied besteht darin, dass in der linken Spalte die Sprunghöhen nach dem MFM und in der rechten Spalte nach Küchler et al. [70] bestimmt wurden. Die Anpassungsbereiche sind jeweils in der Legende angegeben. Rot markierte Punkte wurden für den Fit nicht berücksichtigt. Die horizontalen Linien sowie die angegebene Temperaturen markieren den Phasenübergang.

Beginnend mit der linken Spalte wurden hier die Bereiche vor und nach dem Phasenübergang linear interpoliert. In Abb. 5.13 (a) beträgt der Fitbereich zur Bestimmung des Sprunges in der spezifischen Wärmekapazität jeweils etwas über 20 K. Die Datenpunkte oberhalb der roten Linie und zwischen roter und grüner Linie zeigen exemplarisch die Fluktuationen am Phasenübergang. Dieser wurde hier auf 167,8(10) K mit einer Sprunghöhe von $\Delta c_p = 8,1(11) \text{ J}/(\text{molK})$ bestimmt und befindet sich im stark fallenden Bereich der λ -Anomalie. Auf der rechten Flanke beträgt der Anpassungsbereich 24 K und auf der linken Flanke 33 K. Im Vergleich zu c_p ist hier die λ -förmige Anomalie schwächer ausgeprägt, jedoch noch als solche erkennbar. Die Temperatur des Übergangs wurde hier auf 169,3(15) K bestimmt und fällt somit höher aus als in

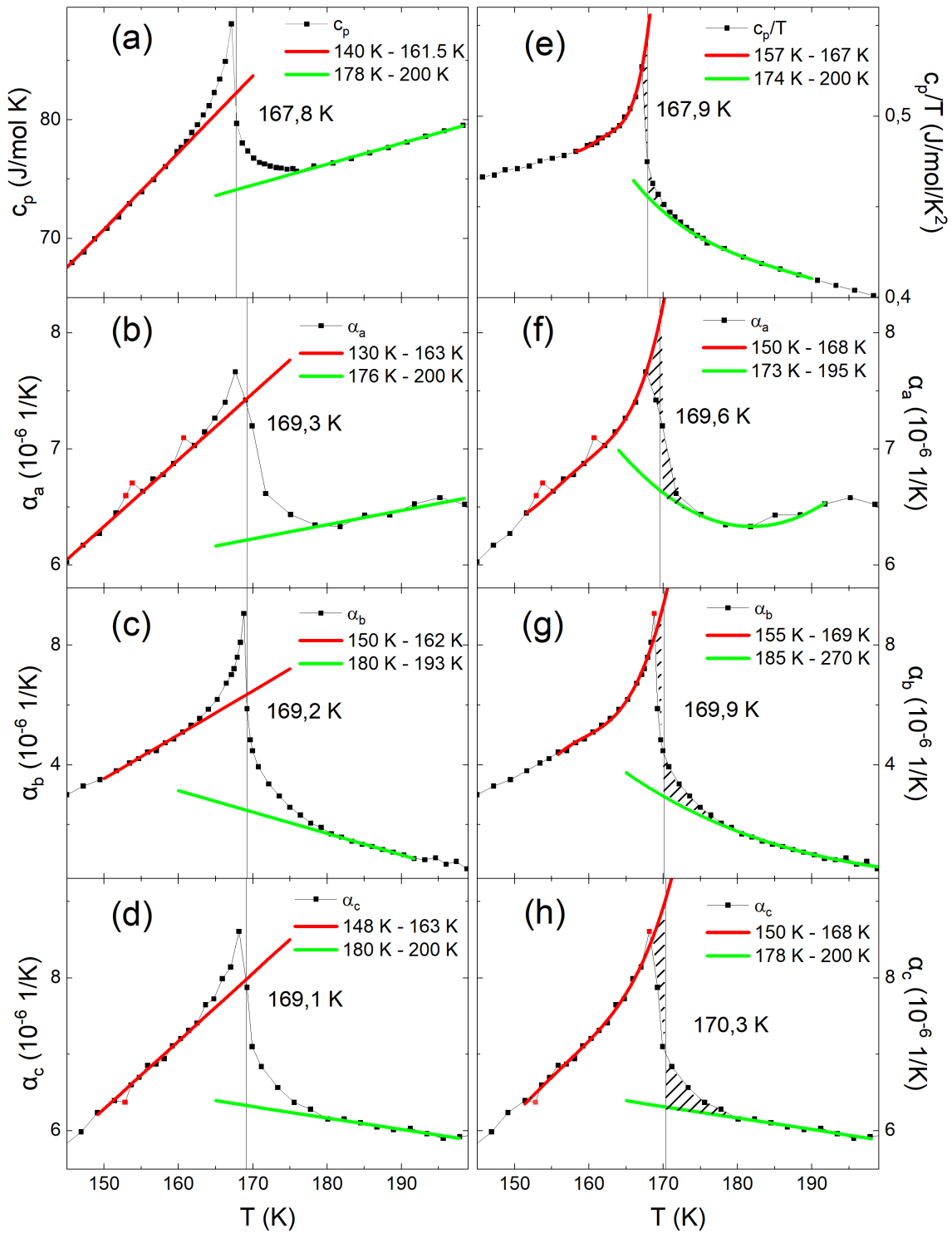


Abbildung 5.13: In der linken Spalte erfolgt die Bestimmung der Sprunghöhe in der spezifischen Wärmekapazität (a) und der thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_i mit $i = a, b, c$ (a-d) bei T_N^{Cr} nach dem Molekularfeldmodell mit einem linearen Fit. In der rechten Spalte wird für die gleichen Größen (Ausnahme (e): c_p/T) (e-h) die Sprunghöhe nach Küchler et al. [70] bestimmt. Dabei wurden Polynome vierten Grades verwendet (außer linearer Fit der rechten Flanke in (h)). Die Zahlen in der Legende geben dabei den Anpassungsbereich für den jeweiligen Fit an. Rot markierte Punkte wurden vom Fit ausgeschlossen. Die vertikalen Linien markieren den Phasenübergang und die Zahlen geben den quantitativen Wert an.

(a). Innerhalb der Fehler stimmen die Werte jedoch überein. Der thermische Ausdehnungskoeffizient entlang der b-Achse α_b zeigt eine sehr breite und ausgeprägte λ -Anomalie (vgl. Abb. 5.2 (b)). Daher stellt die Ermittlung des magnetischen Anteils eine Herausforderung dar, was sich im Fehler der Sprunghöhe wiederfindet. Der Molekularfeldsprung bestimmt sich hier zu $\Delta\alpha_b = 3,8(18) \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$. Die λ -förmige Anomalie entlang der c-Achse ist im Vergleich zur b-Achse schwächer jedoch zur a-Achse stärker ausgeprägt.

Die Abbildungen der rechten Spalte in Abb. 5.13 zeigen die Bestimmung der Anomaliehöhen nach Küchler et al. [70] wie zuvor beschrieben. In den vorliegenden Abbildungen wurden Polynome vierten Grades verwendet. Die schraffierten Bereiche zeigen Flächen gleicher Größe. Im Vergleich zum MFM sind insbesondere die Fitbereiche der linken Flanke deutlich geringer gewählt. In Abb. 5.13 (e) wurde c_p zusätzlich durch die Temperatur dividiert. Zur Anpassung wurden hier alle Messpunkte bis zum Maximum benutzt. Daraus ergibt sich eine relativ steile Flanke, die eine Erhöhung der Anomaliehöhe im Vergleich zu (a) zur Folge hat. Mit Multiplikation der Néel-Temperatur, die fast identisch zu der aus (a) ist, ergibt sich für die Anomaliehöhe in der spezifischen Wärmekapazität $\Delta c_p = 15,1(17) \text{ J/(molK)}$. Bei der Anpassung von α_a (f) zeigt sich Ähnliches zu (e). Insbesondere das Polynom entlang der linken Flanke zeigt einen starken Anstieg, welcher den der rechten Flanke leicht überkompensiert. Dies führt mit $\Delta\alpha_a = 1,5(3) \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ zu einer etwas höheren Anomaliehöhe als bei der Bestimmung der Sprunghöhe durch das MFM. Bei der Anpassung der linken Flanke von α_b (g) wurde der größte Wert ausgenommen, da das Polynom sonst zu steil wäre. Die Anomaliehöhe bestimmt sich zu $\Delta\alpha_b = 6,0(21) 10^{-6} \text{ 1/K}$. In (h) wurde beim Fitten von α_c auch der größte Wert analog zur b-Achse nicht berücksichtigt. Hier wird der Phasenübergang bei $170,3(20) \text{ K}$ lokalisiert. In Tabelle 5.3 sind die bestimmten Sprung- bzw. Anomaliehöhen für die drei Achsen aus dem MFM und nach Küchler et al. [70] mit dem korrespondierenden Néel-Temperaturen T_N^{Cr} zusammengefasst.

In Abb. 5.14 (a) - (c) wurde zur Bestimmung der uniaxialen Druckabhängigkeiten, die Methode nach Souza et al.[71] für die einzelnen Achsen durchgeführt. Dazu sind die angepassten spezifischen Wärmekapazitäten (blaue Kurven) und die skalierten thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_i (rote Kurven) multipliziert mit der Temperatur von 150 K bis 190 K gezeigt. Damit die Maxima der Kurven aufeinander liegen wurden die Datenpunkte für die a-, b-, und c-Achse um 0,54 K; 1,7 K und 1 K zu tieferer Temperatur verschoben. Die Souza-Methode führt zu einer gu-

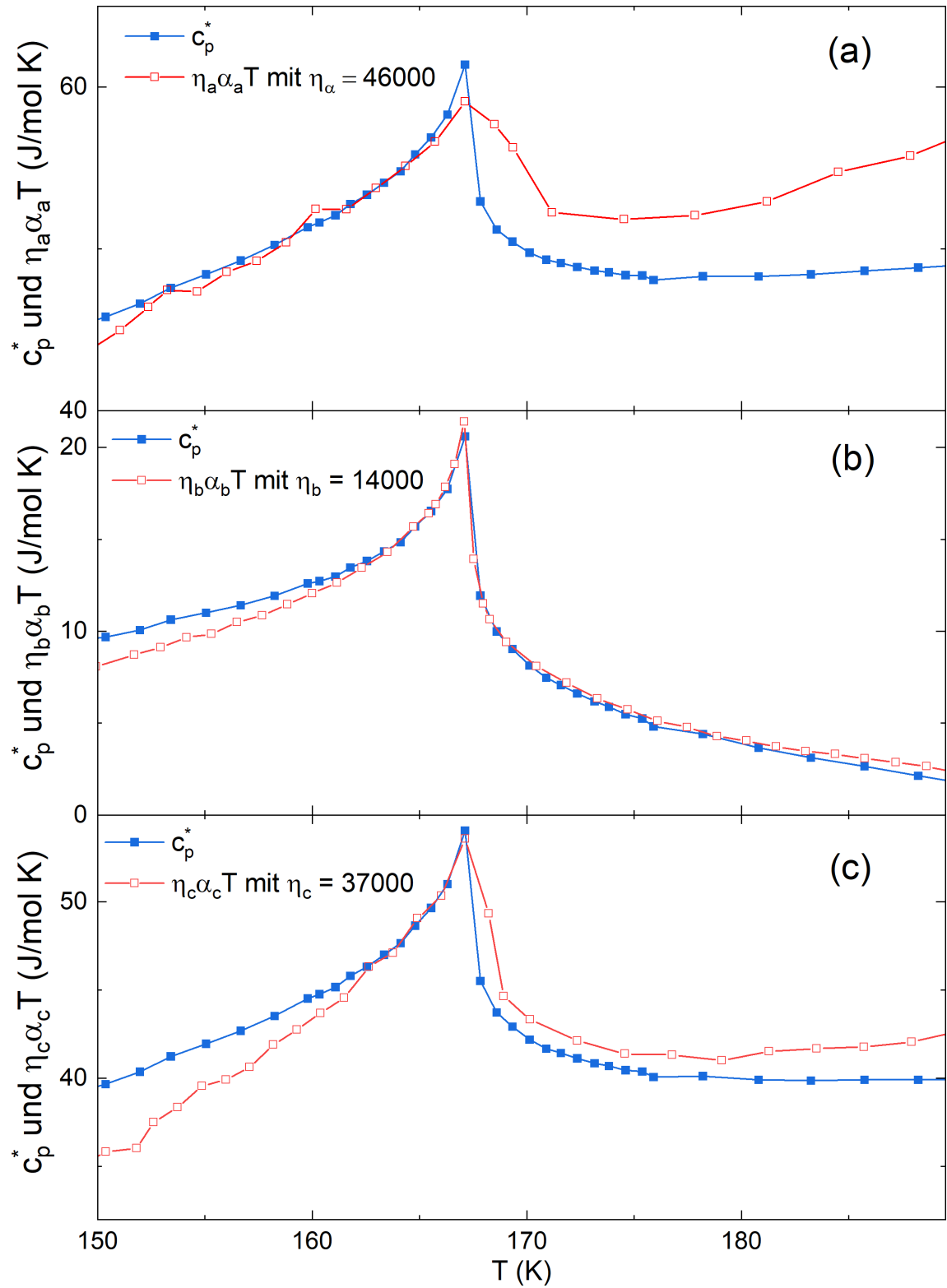


Abbildung 5.14: Spezifische Wärmekapazität c_p^* (blau) nach Gleichung 5.7 und angepasste thermische Ausdehnungskoeffizienten (rot) α_i multipliziert mit η_i und der Temperatur aufgetragen von 150 K bis 190 K. Da die Skalierung entlang der a-Achse nicht gelingt, wird kein Parameter angegeben.

	T_N^{Cr} (K)	MFM	T_N^{Cr} (K)	Küchler et al. [70]
Δc_p (J/molK)	167,8(10)	8,1(11)	167,9(10)	15,1(17)
$\Delta \alpha_a$ (10^{-6} 1/K)	169,3(15)	1,2(3)	169,6(15)	1,5(3)
$\Delta \alpha_b$ (10^{-6} 1/K)	169,2(10)	3,8(18)	169,9(10)	6,0(21)
$\Delta \alpha_c$ (10^{-6} 1/K)	169,1(10)	1,7(4)	170,3(20)	2,8(4)

Tabelle 5.3: Ermittelte Sprunghöhen der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärmekapazität aus den in Abb. 5.13 dargestellten Verfahren.

	MFM	Küchler et al. [70]	Souza et al.[71]	GSK
$\frac{\partial T_N^{\text{Cr}}}{\partial p_a}$ (K/GPa)	0,86(23)	0,57(13)	0,73(11)	0,64(22)
$\frac{\partial T_N^{\text{Cr}}}{\partial p_b}$ (K/GPa)	2,7(14)	2,27(84)	2,4(3)	2,16(12)
$\frac{\partial T_N^{\text{Cr}}}{\partial p_c}$ (K/GPa)	1,18(34)	1,04(19)	0,91(10)	1,42(13)
$\frac{\partial T_N^{\text{Cr}}}{\partial p_h}$ (K/GPa)	4,7(15)	3,9(9)	4,0(3)	4,2(3)

Tabelle 5.4: Berechnete Druckabhängigkeiten aus den Sprunghöhen aus Tabelle 5.3 und Gleichung 2.25 nach dem Molekularfeldmodell (MFM) und Küchler et al. [70]. Zusätzlich sind die erhaltenen Werte nach Souza et al. [71] und aus der Grüneisenskalierung (GSK) angegeben.

ten Skalierbarkeit für die b- und c-Achse während für die a-Achse der Temperaturbereich oberhalb von T_N^{Cr} ein unterschiedliches Verhalten zeigt. Für die a-Achse lässt sich somit die uniaxiale Druckabhängigkeit nur unterhalb von $T < T_N^{\text{Cr}}$ bestimmen. Mit $\eta_a = 4,6(7) \cdot 10^4 \text{ J/(molK)}$ ergibt sich $\frac{\partial T_N^{\text{Cr}}}{\partial p_a} = 0,73(11) \text{ K/GPa}$. Für die b-Achse (b) lässt sich eine gute Übereinstimmung insbesondere entlang der rechten Flanke erzielen. Dabei wurden $a = 10 \text{ J/(molK)}$, $b = 0,1 \text{ J/(molK}^2)$ und $\eta_b = 1,40(15) \cdot 10^4 \text{ J/(molK)}$ verwendet. Zur Bestimmung der Parameter wird zunächst a und b so gewählt, dass die Kurven im Bereich der Anomalie die richtige Steigung haben, so dass sie mit η daraufhin aufeinander skaliert werden können. Mit Gleichung 5.8 bestimmt sich $\frac{\partial T_N^{\text{Cr}}}{\partial p_b}$ zu $2,40(26) \text{ K/GPa}$. Entlang der c-Achse gelang es nur eine Achse passend zu skalieren, und nicht beide gleichzeitig, obwohl die Verläufe der rechten Flanken sich sehr ähneln. Die uniaxiale Druckabhängigkeit berechnet sich mit $\eta_c = 3,7(4) \cdot 10^4 \text{ J/(molK)}$ zu $\frac{\partial T_N^{\text{Cr}}}{\partial p_c} = 0,91(10) \text{ K/GPa}$.

Aus den zuvor bestimmten Sprunghöhen in Tabelle 5.3 lassen sich mit einer Ehrenfest-Analyse (vgl. Gleichung 2.25) die uniaxialen Druckabhängigkeiten bestimmen. Die berechneten Druckabhängigkeiten aus dem MFM und nach Küchler et al. [70] sind zusammen mit den Werten bestimmt nach Souza et al. [71] und der

Grüneisenskalierung in Tabelle 5.4 zusammengestellt. Die letzte Zeile gibt die hydrostatischen Druckabhängigkeiten an, die sich aus der Addition der uniaxialen Druckabhängigkeiten ergeben.

Die vier erhaltenen Werte entlang der a-Achse stimmen innerhalb ihrer Fehler überein. Die relativen Fehler aus dem MFM, nach Küchler et al. [70] und Souza et al. [71] fallen höher aus im Vergleich zur GSK. Die vier bestimmten Druckabhängigkeiten für die b-Achse stimmen ebenfalls in ihren Fehlern überein. Es zeigt sich, dass die Fehler in den Sprunghöhen evtl. als zu hoch abgeschätzt wurden und die gewählten Anpassungen jeweils gute Approximationen der Sprunghöhen darstellen. Insbesondere die relativen Fehler aus dem MFM und nach Küchler et al. [70] sind mit 51 % bzw. 37 % groß. Die erhaltenen Werte für die Druckabhängigkeiten der c-Achse stimmen innerhalb ihrer Fehler überein, mit Ausnahme des Werts aus der GSK. Alle drei Methoden liefern konsistente Ergebnisse und können für die Bestimmung von uniaxialen Druckabhängigkeiten herangezogen werden. Es zeigt sich, dass die Werte aus dem MFM jeweils größer sind als aus den anderen drei Methoden. Die erhaltenen Werte durch die Methode von Souza et al. [71] weisen geringere relative Fehler auf und liefern konsistente Ergebnisse. Jedoch kann es sein, dass die Skalierung wie bspw. an der a-Achse nur entlang einer Flanke erfüllt ist.

Die erhaltenen hydrostatischen Druckabhängigkeiten stimmen ebenfalls in ihren Fehlerbereichen überein. In Fita et al. [18] wurde diese für T_N^{Cr} zu 4,2 K/GPa durch direkte hydrostatische Druckexperimente bestimmt und liegt somit innerhalb der Fehler mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werten. Für die Orthochromate YCrO_3 [72] und LaCrO_3 [73] wurden die hydrostatischen Druckabhängigkeiten von T_N^{Cr} zu ungefähr 3 K/GPa und 6,4 K/GPa bestimmt. Grundsätzlich zeigt sich für die Familie der Orthochromate, dass mit steigendem Ionenradius die Druckabhängigkeit zunimmt [18]. Dies liegt daran, dass bei kleineren Radien der Effekt des Verkürzens der Cr-O Bindungslängen aufgrund des hydrostatischen Drucks durch eine Krümmung der Bindungswinkel Cr-O-Cr weg von 180° erfolgt [51].

Zur Bestimmung der uniaxialen Druckabhängigkeiten der Spinreorientierung werden die Sprunghöhen in der Entropie und der Länge benötigt, da es sich hierbei um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt (Gleichung 2.21). Für die Längenänderung bei der SR erhält man für die a-Achse $\Delta \frac{dL_a}{L_a} = -0,132(5) \cdot 10^{-4}$, für die b-Achse $\Delta \frac{dL_b}{L_b} = 0,085(3) \cdot 10^{-4}$ und entlang der c-Achse $\Delta \frac{dL_c}{L_c} = 0,073(5) \cdot 10^{-4}$ (siehe Abb. 5.3a). Um den Sprung in der Entropie am Phasenübergang zu erhalten, kann zunächst ein Hintergrund subtrahiert werden, so dass lediglich der magnetische

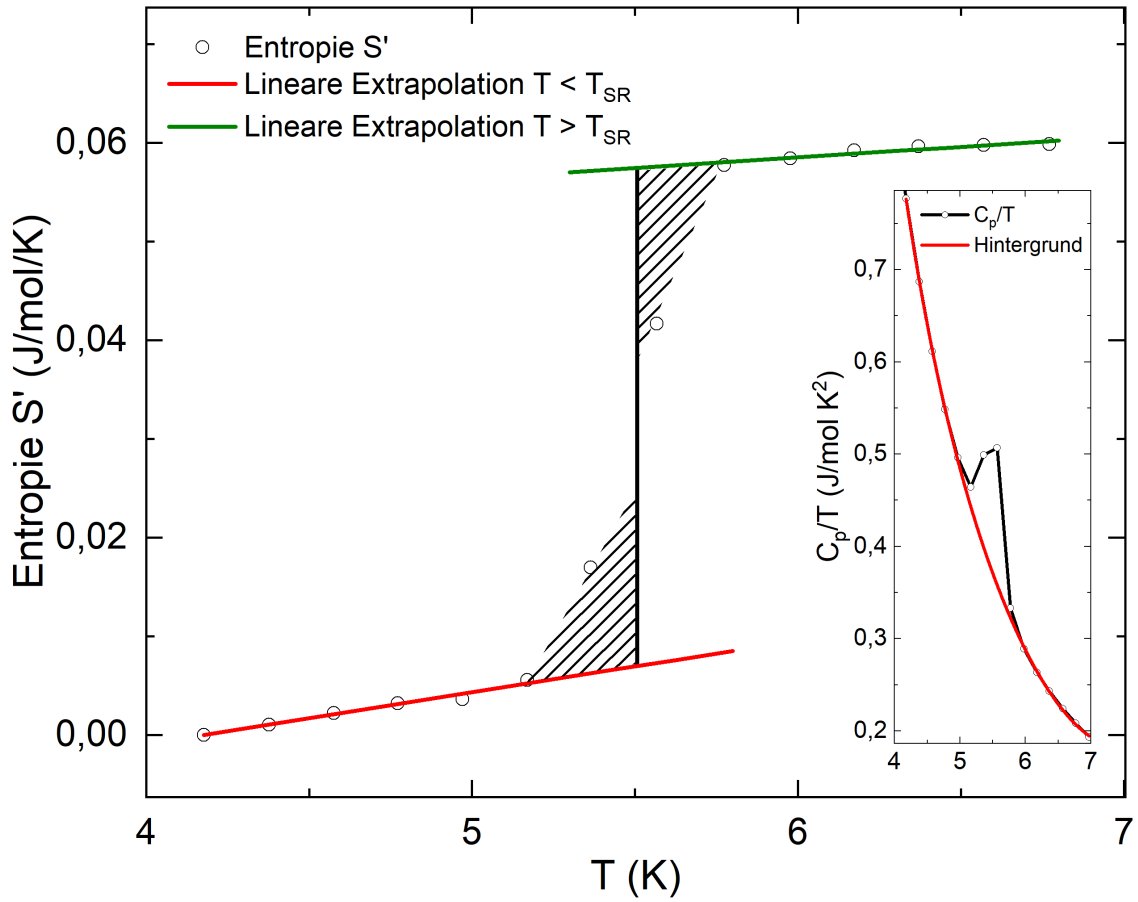


Abbildung 5.15: Die Entropie S' , die bei der Spinreorientierung frei wird, ist gegen die Temperatur aufgetragen. Zur Bestimmung der Sprunghöhe wurde der Entropieverlauf vor und nach T_{SR} linear extrapoliert. Einsatz: Hintergrundfit an die gemessenen spezifischen Wärmekapazitätsdaten dividiert durch die Temperatur.

Anteil der Anomalie übrig bleibt. Als phänomenologisch beste Fitfunktion stellte sich eine Padé-Approximation dritten Grades heraus. Diese ist im Einsatz der Abb. 5.15 zu sehen. Durch Integration des Residuums ergibt sich für die Entropieänderung $dS'(T)(= \int c_p/TdT')$. In Abb. 5.15 ist der Verlauf der Entropieänderung als Funktion der Temperatur gezeigt. Der Sprung in der Entropie ist gut zu erkennen, wodurch die Annahme, dass es sich bei der SR um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt, untermauert wird. Zur Bestimmung der Sprunghöhe wurde der Bereich vor und nach dem Phasenübergang linear extrapoliert. Es ergibt sich eine Sprunghöhe von $\Delta S' = 0,051(14)$ J/(molK). Dabei wurde aufgrund der wenigen Datenpunkte im Bereich des Phasenübergangs ein etwas größerer Fehler angenommen. Mit den Sprüngen in den relativen Längenänderungen dL_i/L_i lassen sich die uniaxialen Druckabhängigkeiten berechnen. Diese sind in Tabelle 5.5 gezeigt. Aus diesen bestimmt sich die hydrosta-

	$\Delta(dL/L_i \cdot 10^{-4})$	$\frac{\partial T}{\partial p_i} (\text{K/GPa})$
a-Achse	-0,132(5)	-8,7(24)
b-Achse	0,085(3)	5,6(16)
c-Achse	0,073(5)	4,8(14)

Tabelle 5.5: Aus den Sprüngen in den relativen Längenänderungen $\Delta(dL_i/L_i)$ und ΔS an (vgl. Abb. 5.3 (a)) berechnete uniaxiale Druckabhängigkeiten von T_{SR} .

tische Druckabhängigkeit für die Spinreorientierung zu $\partial T_{\text{SR}}/\partial p_h = 1,7(32) \text{ K/GPa}$. Der große Fehler ergibt sich durch Fehlerfortpflanzung und insbesondere durch den Fehler des Entropiesprungs. Daher ist nach der Berechnung nicht klar, ob $\partial T_{\text{SR}}/\partial p_h$ positiv oder negativ ist. Da die Summe aus den drei Sprunghöhen auch innerhalb des Fehlers positiv ist, implizieren die Daten aber eine positive hydrostatische Druckabhängigkeit für die Spinreorientierung. In Fita et al. [18] wurde $\partial T_{\text{SR}}/\partial p_h$ zu 1 K/GPa ermittelt.

5.3 Dilatometrie im Magnetfeld

Im Folgenden werden magnetische und dilatometrische Messungen im Magnetfeld entlang der a, b, und c-Achse diskutiert und überprüft, ob die auftretenden Anomalien im Nullfeld auch hier sichtbar sind. Für die Diskussion der Messungen in Magnetfeldern $B \parallel a$ werden zusätzlich Daten der spezifischen Wärmekapazität herangezogen. Aus den gezeigten Daten wird ein Phasendiagramm für $B \parallel a$ und $B \parallel c$ erstellt. Die angelegten Magnetfelder waren immer entlang der gemessenen Achse orientiert. Die im folgenden gezeigten Nullfelddaten sowie die Messungen im Magnetfeld wurden am Oxford-Kryostaten durchgeführt (vgl. Kapitel 3), sofern nichts Gegenteiliges erwähnt wird.

5.3.1 $B \parallel a$

Zur Übersicht des Verhaltens von GdCrO_3 für Felder entlang der kristallographischen a-Achse werden im folgenden zunächst Messungen der spezifischen Wärmekapazität und der thermischen Ausdehnung gezeigt. Anhand dieser werden anschließend die auftretenden Anomalien und deren Verschiebung im Feld von tiefen zu hohen Temperaturen mithilfe von Magnetisierungsmessungen beschrieben und diskutiert. Abgeschlossen wird der vorliegende Abschnitt mit der Präsentation der Entropieänderungen im Feld.

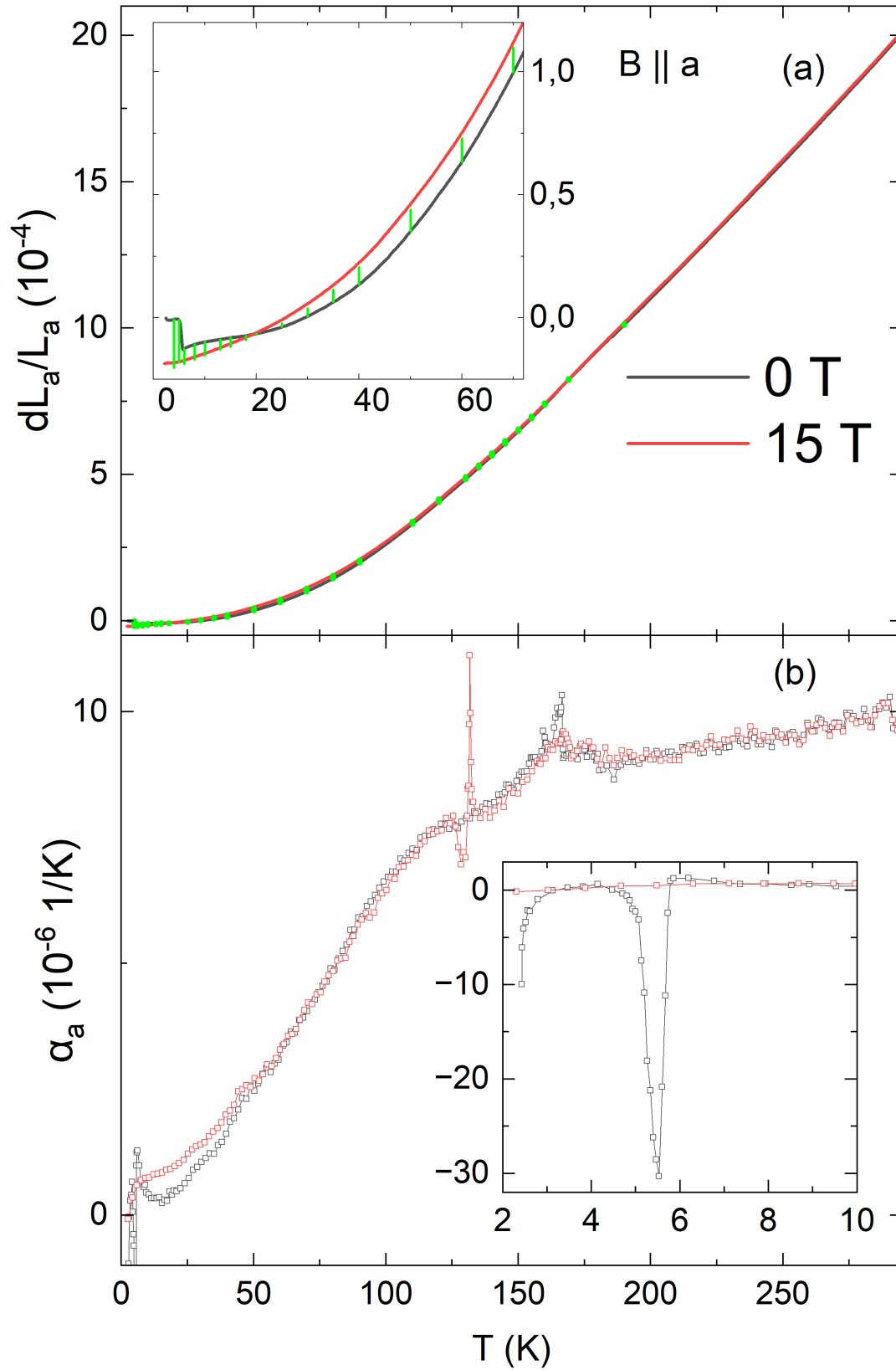


Abbildung 5.16: Vergleich der relativen Längenänderungen dL_a/L_a (a) und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_a (b) im Nullfeld und für 15 T von 6 K bis 300 K entlang der a-Achse. In (a) wurden die Daten für 15 T auf die Nullfelddaten bei 110 K mittels der gemessenen Magnetostraktion normiert. Die grünen senkrechten Balken entsprechen dabei den Längenänderungen aus der Magnetostraktion bei dazugehöriger Temperatur. Die Einträge zeigen jeweils den detaillierten Verlauf der Kurven bei tiefen Temperaturen.

Der Einfluss eines Magnetfelds von 15 T parallel zur kristallographischen a-Achse im Vergleich zum Nullfeld auf die Länge im Temperaturbereich von 2,4 K bis 300 K ist in Abb. 5.16 gezeigt. In Abb. 5.16 (a) ist die relative Längenänderung von 15 T durch die gemessene Magnetostriktion bei 110 K normiert auf die Nullfelddaten gegen die Temperatur aufgetragen. In grün sind zusätzlich die Längenänderungen aus der Magnetostriktion bei der entsprechenden Temperatur eingezeichnet, die nicht zur Normierung verwendet wurden. Bei der Normierung wird die relative Längenänderung aus der Magnetostriktion bei einer Temperatur verwendet, um die relativen Längenänderungen aus der thermischen Ausdehnung konsistent gegeneinander zu verschieben. Daraus lässt sich ableiten, ob die gemessenen Längenänderungen bei konstantem Feld mit denen bei konstanter Temperatur zueinander konsistent sind. Der Einsatz zeigt das Tieftemperaturverhalten vergrößert. Von tiefen Temperaturen kommend fällt auf, dass der Sprung im Nullfeld im Feld verschwindet. Bis ungefähr 20 K verläuft die 15 T Kurve unterhalb der Nullfeldkurve, d.h. die Magnetostriktionen sind zunächst negativ. Die negative Magnetostriktion wird mit steigender Temperatur geringer, bis bei 25 K erstmals eine positive Magnetostriktion auftritt. Mit steigender Temperatur verlaufen die relativen Längenänderungen nahezu parallel.

In Abb. 5.16 (b) sind die zugehörigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten dargestellt. Der thermische Ausdehnungskoeffizient im Nullfeld weist von tiefsten Temperaturen (Einsatz Abb. 5.16 (b)) kommend eine steigende Flanke auf, die in ein Plateau übergeht. Daraufhin zeigt sie eine symmetrische Anomalie. Mit steigender Temperatur wächst α_a^{0T} kontinuierlich und flacht bei circa 120 K leicht ab. Anschließend zeigt α_a^{0T} eine λ -förmige Anomalie. Bis 295 K tritt ein leichter Anstieg auf. In weiten Temperaturbereichen weist der thermische Ausdehnungskoeffizient bei 15 T dasselbe Verhalten auf. Es zeigt sich an manchen Stellen unterschiedliches Verhalten im Vergleich zum Nullfeld: Erstens verschwindet die negative Flanke bei tiefsten Temperaturen (Einsatz Abb. 5.16 (b)). Zweitens lässt sich die Spinreorientierung im Tieftemperaturbereich nicht beobachten. Drittens ist zu erkennen, dass zwischen 8 K und 50 K sich die a-Achse im Feld stärker als im Nullfeld ausdehnt. Dies zeigt bereits, dass bei tieferen Temperaturen ein deutlicher Feldeffekt auftritt. Viertens erscheint eine weitere Anomalie bei 131,7(5) K und fünftens ist die λ -förmige Anomalie bei T_N ausgewaschener.

Es wird deutlich, dass die relative Längenänderung bis 300 K durch thermische Ausdehnung um etwa zwei Größenordnungen stärker ausfällt als die durch Magnetostriktion verursachte Längenänderung bis 15 T. In Anbetracht dieser Tatsache und vor

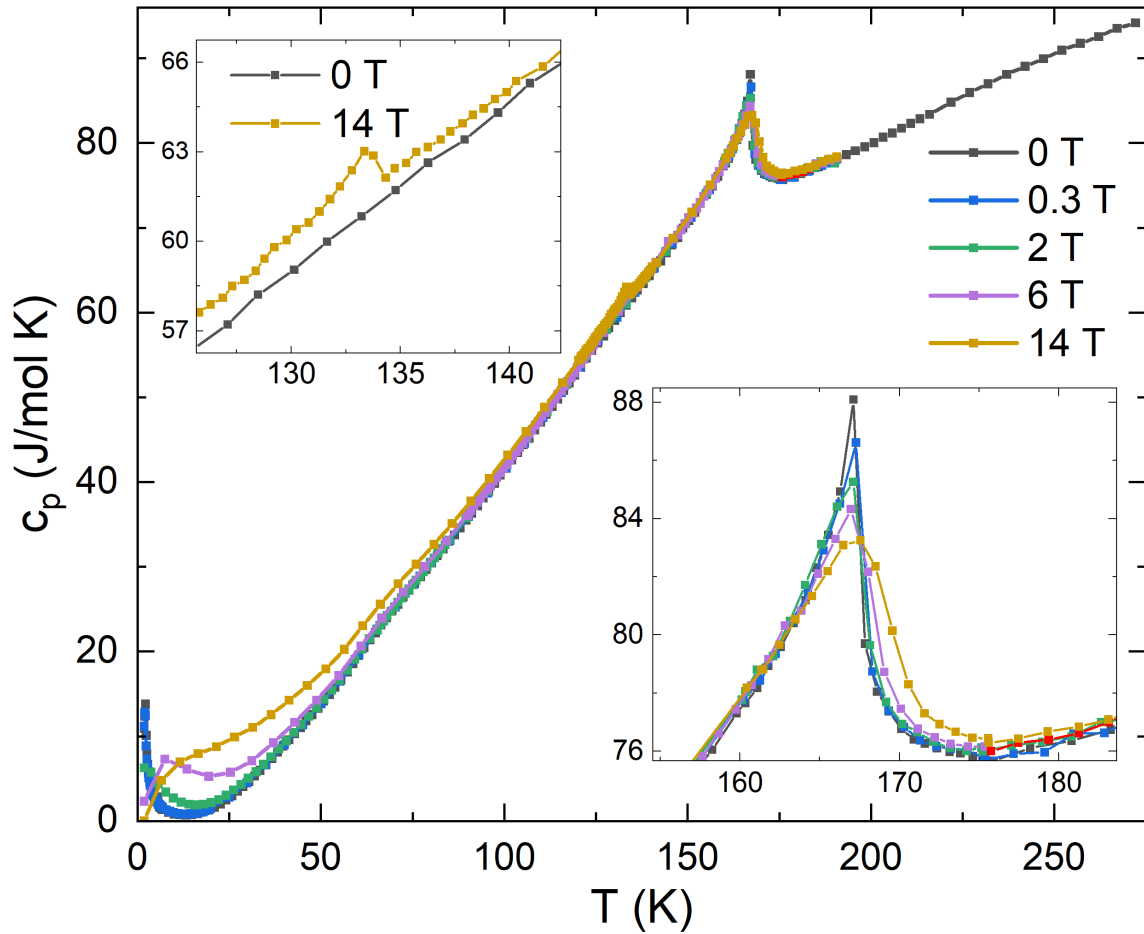


Abbildung 5.17: Spezifische Wärmekapazität c_p für verschiedene Felder bis 14 T aufgetragen über die Temperatur. Der obere Einsatz zeigt eine bei 14 T auftretende Anomalie vergrößert. Der untere Einsatz stellt die Veränderung der λ -förmigen Anomalie bei etwa 170 K dar.

dem Hintergrund der etwas verrauschten Daten entlang der x-Achse ist die Übereinstimmung zufriedenstellend. Somit können die Daten aus der thermischen Ausdehnung und Magnetostriktion als konsistent betrachtet werden.

Neben den in Abb. 5.7 gezeigten Nullfelddaten der spezifischen Wärme wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Daten im Magnetfeld für $B = 0,3 \text{ T}; 2 \text{ T}; 6 \text{ T}; 14 \text{ T}$ aufgenommen. Diese sind in Abb. 5.17 zusammen mit den Nullfelddaten dargestellt. Für den größten Teil des gemessenen Temperaturbereiches sind sie identisch. Dies deutet auf eine gute Datenkonsistenz und relativ schwache Feldeffekte hin. Von tiefen Temperaturen kommend sind die größten Differenzen im Verlauf der spezifischen Wärme zu erkennen. Die 0,3 T - Daten liegen bis zu den höchsten gemessenen Temperaturen auf der Nullfeldkurve. Der Phasenübergang, der zur Spinreorientierung

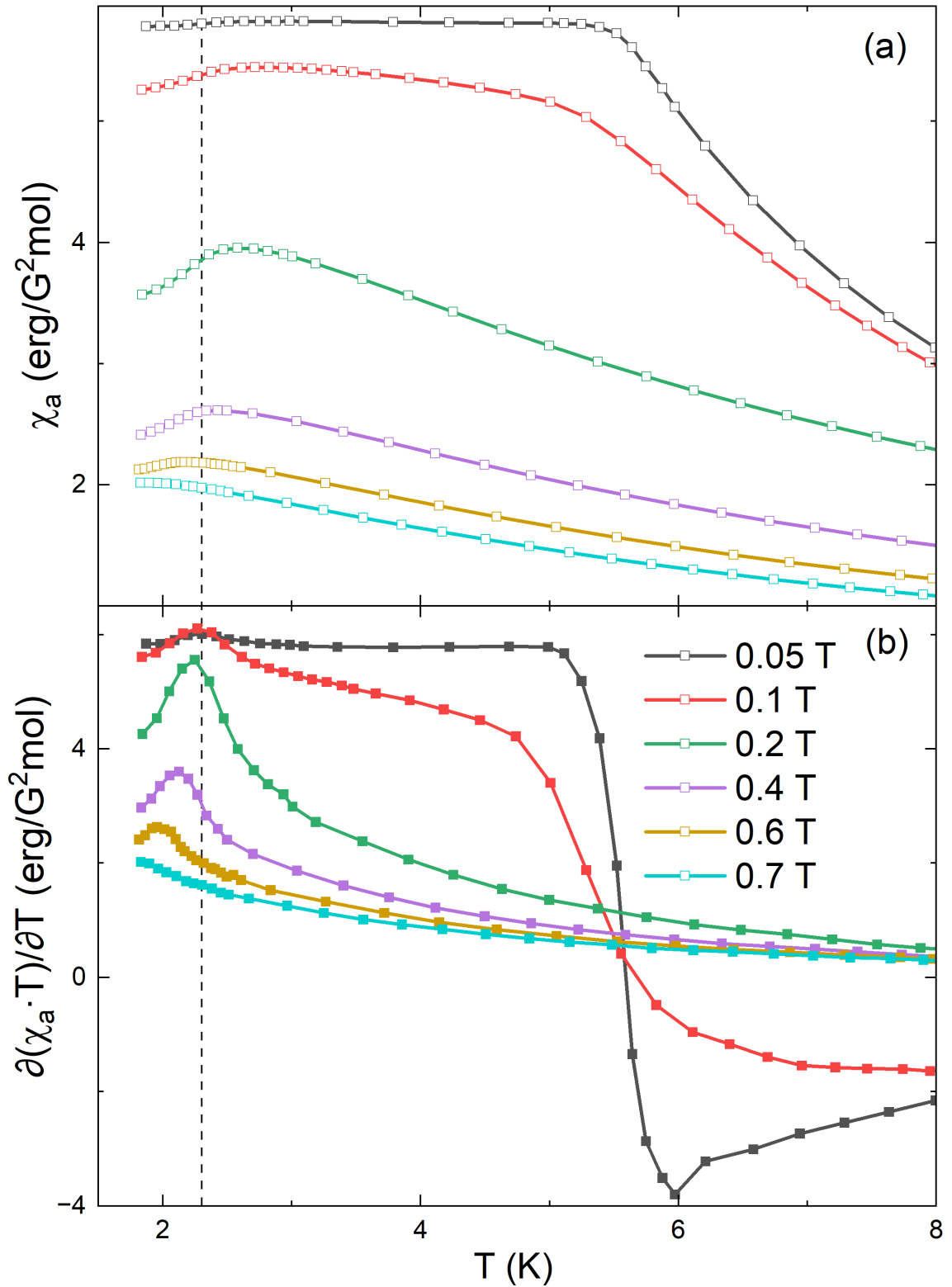


Abbildung 5.18: Suszeptibilität (a) und die Ableitung nach Fisher [61] (b) aufgetragen von 1,8 K bis 8 K für Felder bis 0,8 T. Die senkrechte Linie bei 2,3 K markiert das Maximum in der Ableitung der 0,05 T-Kurve.

korrespondiert, ist jedoch verschwunden. Für die 2 T, 6 T und 14 T Daten zeigt sich, dass mit steigendem Feld die Übereinstimmung mit den Nullfelddaten sich zu höherer Temperatur verschiebt. Bis zur AFM-Ordnung der Chromspins taucht nur eine weitere Anomalie in c_p^{14T} (oberer Einsatz Abb. 5.17) bei 133(1) K auf. Die λ -Anomalie bei $T \approx 167$ K ist bei allen gemessenen Feldern als solche sichtbar und verschiebt sich mit steigendem Feld leicht zu höherer Temperatur und die Fluktuationen sind im Feld reduziert (unterer Einsatz Abb. 5.17). Danach sind die Kurven wieder deckungsgleich. Analog zur thermischen Ausdehnung zeigen sich auch hier die fünf genannten Unterschiede: Bei tiefsten Temperaturen verschwindet die Anomalie, die zur Gadolinium-Ordnung korrespondiert; die SR ist hier bereits bei 0,3 T nicht mehr sichtbar; mit steigendem Feld verläuft die spezifische Wärmekapazität über einen größeren Temperaturbereich oberhalb den Nullfelddaten; bei ungefähr 133 K taucht bei 14 T eine zusätzliche Anomalie auf; die λ -förmige Anomalie, die der AFM-Ordnung der Chrom-Spins zugeordnet wird, wird mit steigendem Feld ausgewaschener. Im Folgenden werden die genannten Unterschiede näher betrachtet und untersucht, wie sie sich mit steigender Feldstärke verhalten. Dazu werden weitere Daten der Dilatometrie und Magnetisierungsmessungen herangezogen.

Beginnend bei tiefsten Temperaturen wird die Entwicklung bzw. die Verschiebung der Anomalie, die auf die Gadolinium-Ordnung zurückzuführen ist, untersucht. Da diese bei 2,3 K im Nullfeld auftritt, werden für die Entwicklung von T_N^{Gd} nur Magnetisierungsmessungen gezeigt. In Abb. 5.18 ist die Suszeptibilität (a) und deren Ableitung nach Fisher (b) [61] im Tieftemperaturbereich bis 8 K und für Felder bis 0,8 T dargestellt. Von hohen Temperaturen kommend steigt die Suszeptibilität an, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab. In der Ableitung erkennt man zusätzlich ein Maximum in der Steigung von $\chi_a \cdot T$, welches sich in steigenden Magnetfeldern zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Auffällig ist der leicht unterschiedliche Verlauf bei 0,05 T und 0,1 T. Bei ungefähr 5,5 K zeigen sie ein anderes Krümmungsverhalten. Zudem sind die Maxima bei circa 2,3 K weniger markant. Für Felder zwischen 0,2 T und 0,6 T treten in der Ableitung ausgeprägte Maxima auf. Die eingefügte senkrechte Linie bei 2,3 K markiert das Maximum in der Ableitung der 0,05 T Kurve. Dazu korrespondiert die steilste Stelle im Anstieg der Suszeptibilität. Diese verschiebt sich mit steigendem Feld zu tieferer Temperatur, was in der Ableitung gut erkennbar ist. An diesen Hochpunkten wird der Phasenübergang lokalisiert. Mit steigendem Feld sinkt die Breite der Maxima. Ab 0,8 T ist in der Ableitung nur noch die steigende Flanke des Maximums sichtbar und T_N^{Gd} fällt somit unter 1,8 K. Damit desta-

bilisiert das Magnetfeld entlang der kristallographischen a-Achse die Ordnung der Gadolinium-Spins. Der starke Abfall bei $\approx 5,5$ K in der 0,05 T und 0,1 T-Kurve ist der Spinreorientierung zuzuschreiben und wird in den nächsten Abschnitten näher thematisiert.

Ein weiterer Phasenübergang, der im Nullfeld auftritt, ist die Spinreorientierung. Anhand von Abb. 5.16 und Abb. 5.17 ist erkennbar, dass diese sich im Feld verschiebt bzw. nicht mehr sichtbar ist. Daher wird im Folgenden die Verschiebung der Spinreorientierung mit dem äußeren Feld untersucht. Ausgehend davon wird sich zeigen, dass bei tiefen Temperaturen und kleinen Feldern entlang der a-Achse verschiedene Phasenübergänge auftreten. Für eine übersichtliche Darstellung werden daher zunächst einige Daten der thermischen Ausdehnung, Magnetostriktion und Magnetisierung gezeigt ohne in die Interpretation zu gehen.

Zur Untersuchung der Verschiebung der Spinreorientierung im Feld sind zunächst in Abb. 5.19 die relativen Längenänderungen dL_a/L_a (a) und der zugehörige thermische Ausdehnungskoeffizienten α_a (b) für Felder bis 0,8 T und Temperaturen bis 50 K dargestellt. Die Nullfelddaten der relativen Längenänderungen dL_a/L_a zeigen den Sprung bei 5,5 K, der zur Spinreorientierung korrespondiert (vgl. Abb. 5.3 (a)). Mit steigender Temperatur nimmt die Länge kontinuierlich zu. Bei einem Feld von 0,1 T ist die Anomalie in der relativen Längenänderung deutlich ausgewaschener und geringer aber bei der gleichen Temperatur beobachtbar. Ob es sich hierbei noch um einen Sprung oder eher einen Knick handelt, ist nicht eindeutig bestimmbar. Mit steigendem Feld verschiebt sich die Anomalie in der relativen Längenänderung zu höheren Temperaturen und wird schwächer. Bei der Anomalie verkürzt sich die Probe entlang der a-Achse. Mit steigender Temperatur wächst sie dann wieder. Bei 0,8 T ist die Anomalie in der Länge kaum noch auflösbar. Im thermischen Ausdehnungskoeffizient α_a spiegelt sich das beschriebene Verhalten wieder. Im Nullfeld ist der starke Abfall von α_a bis circa $-30 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ zu sehen (Einsatz). Bei einem Feld von 0,1 T nimmt die Intensität und Breite jeweils ab, jedoch bleibt die Temperatur der Anomalie unverändert. Mit steigendem Feld verschiebt sich die Anomalie deutlich zu höherer Temperatur. Insbesondere der Anstieg der steigenden Flanke erstreckt sich über einen größer werdenden Temperaturbereich, sodass die Lokalisierung des Phasenübergangs nur unter Angabe einer größer werdenden Unsicherheit möglich ist. Ab einem Magnetfeld von 0,6 T nimmt der thermische Ausdehnungskoeffizient α_a bei der Anomalie keine negativen Werte mehr an. Folglich ist in der relativen Längenänderung auch kein Minimum zu erkennen. Daraus resultiert, dass die thermische

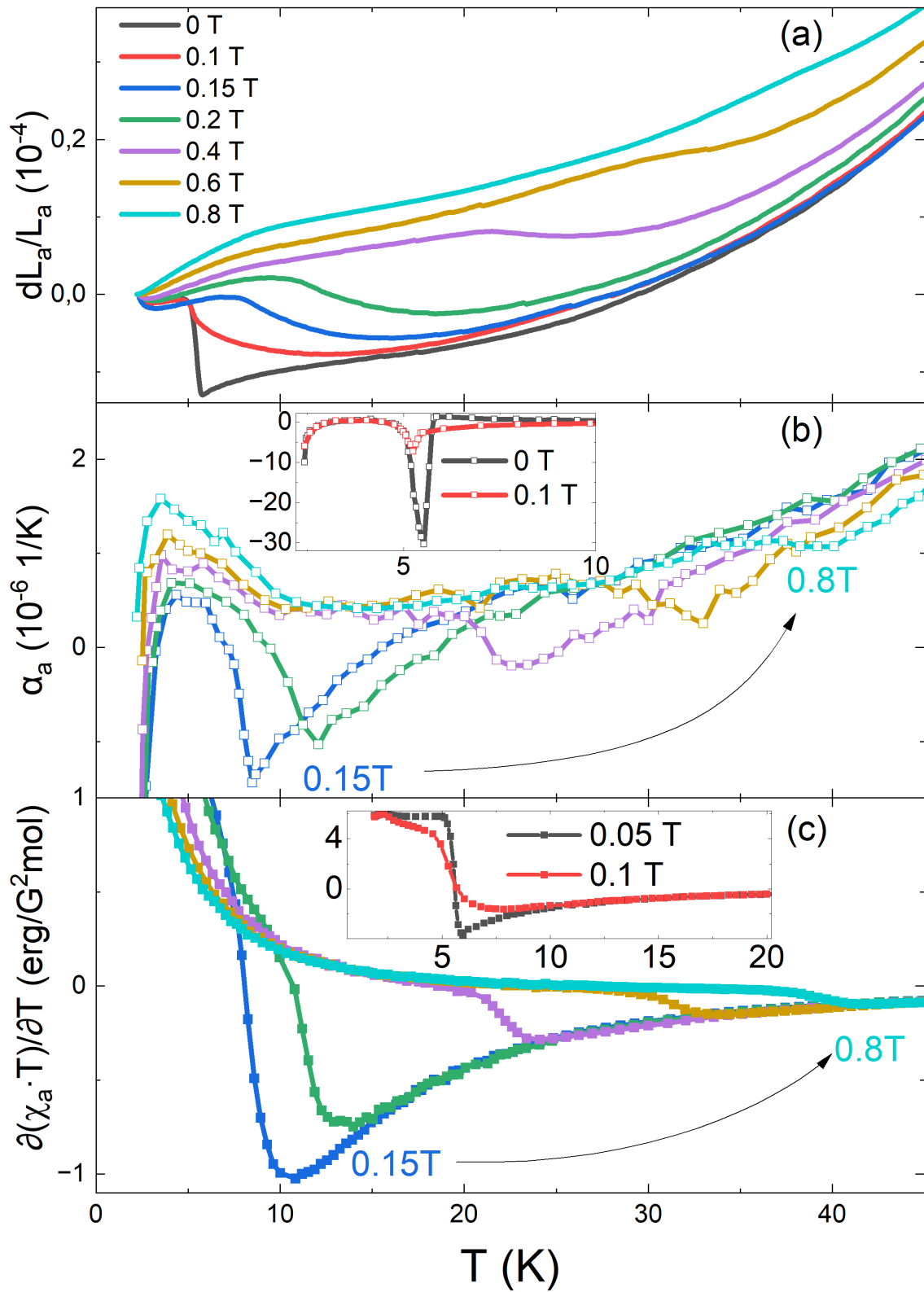


Abbildung 5.19: Relative Längenänderungen dL_a/L_a (a), der zugehörige thermische Ausdehnungskoeffizient α_a (b) sowie die Ableitung der Suszeptibilität multipliziert mit der Temperatur $\chi_a \cdot T$ (c) für Felder bis 0,8 T aufgetragen bis 45 K. Die Einsätze zeigen jeweils das Verhalten für kleine Felder.

Ausdehnung durch den magnetischen Phasenübergang, welcher zu einer Verkürzung der Probe entlang der a-Achse führt, bei erhöhtem Feld dominiert. Gleichbedeutend damit ist, dass die Druckabhängigkeit des Phasenübergangs negativ ist und mit zunehmender Größe des Feldes abnimmt. In den magnetischen Messungen, die im späteren Teil des Kapitels präsentiert werden, wird zu sehen sein, dass auch bei Magnetfeldern größer als 1 T noch ein Phasenübergang detektierbar ist (vgl. Abb. 5.31). Die Änderung der Anomalieform bereits bei 0,1 T wirft die Frage auf, ob es sich hierbei überhaupt um die Spinreorientierung handelt, da diese als Phasenübergang erster Ordnung klassifiziert wurde. Nun ist interessant zu sehen, ob und wie sich die Anomalien aus der Dilatometrie in den magnetischen Messungen manifestieren. Dazu ist in Abb. 5.19 (c) die Ableitung der Suszeptibilität nach Fischer [61] für dieselben Felder (statt Nullfeld hier 0,05 T) gezeigt. Im Einsatz ist analog zu Abb. 5.19 (b) das Verhalten für geringe Felder zu sehen. Hier ist bei den tiefsten Temperaturen der bereits bekannte Verlauf aus Abb. 5.18 (b) erkennbar. Die Anomalie bei 0,05 T, die zur Spinreorientierung korrespondiert fällt bei 5,5 K rapide ab und zeigt das gleiche Verhalten wie bei 50 Oe (vgl. Einsatz Abb. 5.4). Bei 0,1 T ist die Anomalie bereits aufgeweichter und zeigt eine andere Form. Mit steigendem Feld verschiebt sich das rapide Absinken zu höherer Temperatur. Bei der Abnahme werden negative Werte angenommen. Daraufhin strebt die Ableitung nach Fisher [61] gegen null und die verschiedenen Felddaten überlagern sich. Beim Vergleich der Daten zeigt sich, dass bis 0,1 T die Position der Anomalie unverändert bleibt und deren Sprunghöhe sich verringert. Für steigende Felder treten weitere Analogien in $\frac{\partial \chi_a \cdot T}{\partial T}$ zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf. Die Höhe der Anomalie nimmt ab und verschiebt sich zu den gleichen Temperaturen. Aus der Verschiebung des Phasenübergangs bestimmt sich die Feldabhängigkeit durch lineare Extrapolation zu $\frac{\partial T_{SR}}{\partial B} = 50(3) \text{ K/T}$. Unter Annahme eines ersten Ordnung Phasenübergangs lässt sich die Abhängigkeit auch mit Hilfe der Ehrenfest-Relation Gleichung 2.26 bestimmen. Mit der berechneten Entropieänderung bei T_{SR} im Nullfeld und der negativen Sprunghöhe in der Suszeptibilität bei 50 Oe (= 0,005 T) (vgl. Abb. 5.2 (c)) bzw. 0,05 T (vgl. Abb. 5.18 (a)) ergibt sich $\frac{\partial T_{SR}}{\partial B}|_{0,005 \text{ T}} = 12(4) \text{ K/T}$ bzw. $\frac{\partial T_{SR}}{\partial B}|_{0,05 \text{ T}} = 53(16) \text{ K/T}$. Jedoch lässt sich aus dem Verlauf der Suszeptibilitäten die Sprunghöhe bei T_{SR} nur bedingt ermitteln. Die zwei Werte zeigen, dass die Feldabhängigkeit deutlich anwächst. Dies wird auch durch die experimentellen Daten belegt, in denen eine Verschiebung der Anomalie erst oberhalb von 0,1 T einsetzt. Die berechnete Feldabhängigkeit bei 0,05 T stimmt

innerhalb des Fehlers mit dem Wert überein, der sich aus der Verschiebung aus den Experimenten ergibt.

In Abb. 5.20(a) werden die isotherme relative Längenänderung dL_a/L_a und in Abb. 5.20(b) die Magnetisierung M für ausgewählte Temperaturen bis 30 K und für Magnetfelder bis 15 T bzw. 14 T präsentiert. Die in Abb. 5.20(a) gezeigte relative Längenänderung dL_a/L_a bei 1,8 K wurde am PPMS gemessen⁴. Von geringen Feldern kommend sinkt diese und weist bei ungefähr 0,6 T eine schwache Rechtskrümmung auf. Mit zunehmenden Feld setzt eine starke Linkskrümmung ein und die a-Achse dehnt sich ab ungefähr 5 T bis zu den höchst gemessenen Feldern aus. Die 4 K Daten zeigen den gleichen qualitativen Verlauf ohne die schwache Rechtskrümmung. Im Vergleich zu 1,8 K schrumpft sie bei geringen Feldern und die Linkskrümmung verschiebt sich zu höherem Feld. Für Temperaturen oberhalb der Spinreorientierung zeigt sich bei geringen Feldern ein signifikant anderes Verhalten. Es ist ein sprunghafter Anstieg in der Länge zu beobachten. Von 6 K bis 30 K erstreckt sich die Längenzunahme über einen größeren Feldbereich und verschiebt sich zu höherem Feld. Auf den Anstieg folgend schrumpft die a-Achse und analog zu den tiefsten Temperaturen setzt eine Linkskrümmung ein. Mit steigender Temperatur nimmt die Verkürzung der a-Achse ab. Die Magnetisierungskurve von 1,8 K steigt von 0 T kommend stark an und zeigt dann einen Knick. Daraufhin tritt eine schwache Linkskrümmung auf. Mit zunehmendem Feld nimmt die Magnetisierung zu, geht in eine Rechtskrümmung über und erreicht ein Plateau bei $6,6(1) \mu_B/\text{f.u.}$. Für die isothermen Magnetisierungen bei höherer Temperatur zeigt sich ein ähnliches Verhalten mit geringen Unterschieden. Der Knick verschiebt sich ab 10 K zu höherem Feld und die Magnetisierung, bei dem der Knick einsetzt, wird geringer. Bereits in der Magnetisierung bei 4 K tritt die Linkskrümmung, welche bei 1,8 K sichtbar ist, nicht auf. Für $T < T_{\text{SR}}$ ist die Steigung der Magnetisierung bei geringen Feldstärken gleich groß. Oberhalb von T_{SR} ändert sich diese. Die Magnetisierungskurven werden flacher und das Plateau verschiebt sich zu höheren Feldern.

Aus Abb. 5.20 leitet sich ab, dass bei niedrigen Feldern und tiefen Temperaturen verschiedene Anomalien auftreten. Da die isothermen Magnetisierungskurven bis 1,8 K eine bessere Auflösung als die der Dilatometrie zeigen, werden zunächst ausgewählte Ableitungen $\partial M/\partial B$ bis 10 K gezeigt. Diese sind in Abb. 5.21 zu sehen. In den Einsätzen sind Suszeptibilitäten bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich der Anomalien vergrößert. Die Suszeptibilität bei 1,8 K steigt von 0 T kommend leicht

⁴Alle anderen Magnetostruktionen wurden im Oxford-Kryostaten gemessen.

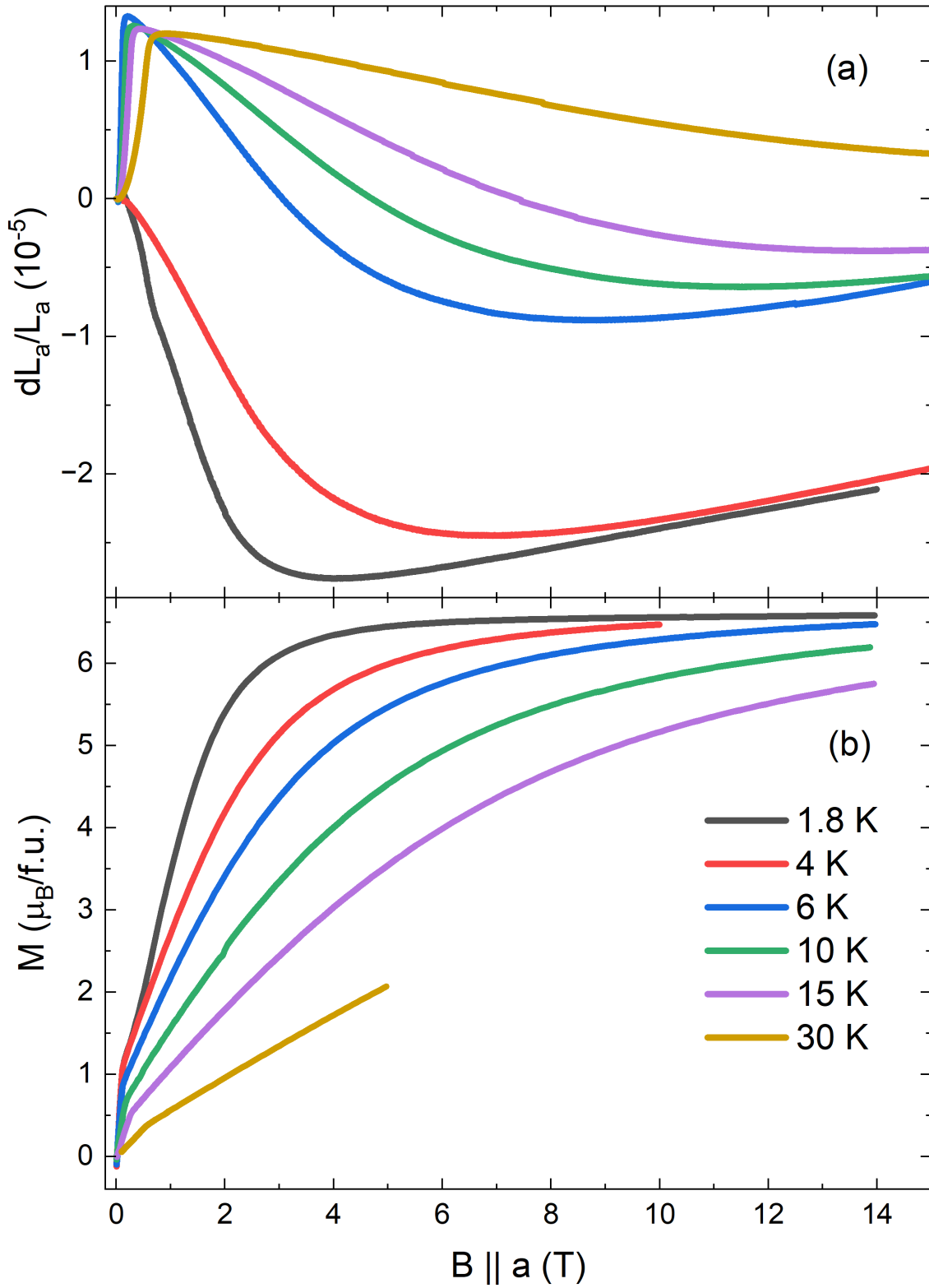


Abbildung 5.20: Isotherme relative Längenänderung dL_a/L_a (a) und Magnetisierung M_a für Felder entlang der a -Achse von 0 T bis 15 T bzw. 14 T für ausgewählte Temperaturen bis 30 K.

an und fällt bei 0,10(4) T rapide ab. Daraufhin nimmt sie erneut zu und erreicht ein Maximum bei 0,65(10) T. Mit zunehmenden Feld sinkt sie kontinuierlich und strebt gegen null. Die 4 K, 6 K und 10 K Daten zeigen in weiten Teilen einen ähnlichen Verlauf, allerdings ohne das klare Maximum im Bereich kleiner Felder. Um den Verlauf der jeweiligen Anomalien zu verfolgen, sind diese in den Einsätzen für ausgewählte Temperaturen gezeigt, und mit A, B bzw. C markiert. Diese Anomalien (M vs. B) sind in Abb. 5.22 in einem magnetischen Phasendiagramm zusammengetragen. Zusätzlich sind die im Nullfeld auftretende Spinreorientierung sowie die Gadolinium-Ordnung eingezeichnet. Im oberen Einsatz von Abb. 5.21 ist die Entwicklung des Sprungs in $\partial M/\partial B$ bzw. des Knicks in $M(B)$ bei ungefähr 0,1 T zu sehen. Diese Anomalie wird im Folgenden mit A benannt. Im Vergleich zu 1,8 K verschiebt sich bei 2,5 K die Anomalie leicht zu höherer Feldstärke. Im Gegensatz dazu taucht der Sprung bei 6 K wieder bei geringerem Feld auf. Für Temperaturen oberhalb davon verschiebt er sich erneut zu höherem Feld. Im unteren Einsatz ist der Verlauf der ausgeprägten Anomalie, die bei 1,8 K, auftritt zu sehen (wird mit B bezeichnet). Die Anomalie ist auf die erwähnte Linkskrümmung in der Magnetisierung zurückzuführen. Bereits für 2 K ist der Hochpunkt deutlich aufgeweichter und zu niedrigerem Feld verschoben. Mit steigender Temperatur flacht die Anomalie ab und es ist ein deutlicher Temperatureffekt zu sehen. Ab 2,5 K sinkt der Anstieg der steigenden Flanke ab und die Lokalisierung des Phasenübergangs ist nicht mehr sicher möglich. Somit tritt der Phasenübergang nur unterhalb von T_N^{Gd} auf und verschwindet oberhalb davon. Bei 1,8 K und 2 K ist ein weiterer Buckel (wird mit C bezeichnet) in der Suszeptibilität zu erkennen, der mit steigender Temperatur sich zu geringerem Feld verschiebt. Ob hier ein magnetischer Phasenübergang vorliegt, lässt sich nicht eindeutig beantworten.

Nachdem die Magnetisierungsmessungen näher beleuchtet wurden, werden im Folgenden nun Dilatometriedaten herangezogen. In Abb. 5.23 (a) ist die isotherme relative Längenänderung dL_a/L_a bis 1,5 T für Temperaturen bis 5 K gezeigt. Der Einsatz stellt den Verlauf für Felder bis 0,2 T vergrößert dar. Die relativen Längenänderung von 1,8 K und 4 K wurden bereits bis 14 T in Abb. 5.20 (a) gezeigt. Nun steht der Verlauf bei geringen Feldern im Vordergrund. Die 1,8 K Kurve steigt von 0 T kommend leicht an und beginnt bei 0,13(1) T zu fallen. Ungefähr zwischen 0,4 T und 0,65 T tritt eine leichte Rechtskrümmung auf (②). Somit schrumpft die a-Achse in diesem Bereich stärker. Daraufhin zeigt sie den bekannten Verlauf aus Abb. 5.20. Die relative Längenänderung bei 3 K steigt ebenfalls von tiefsten Feldern kommend,

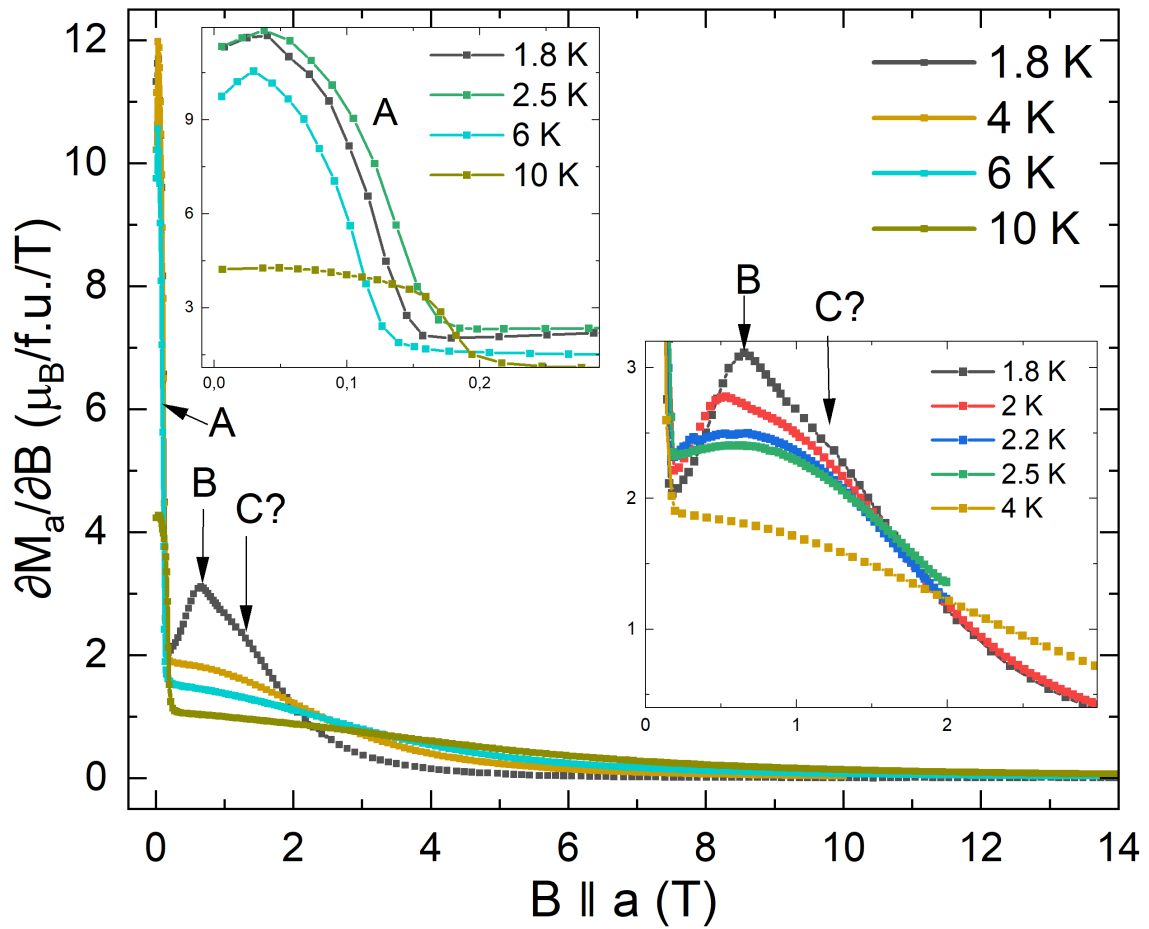


Abbildung 5.21: Ausgewählte Suszeptibilität zu den in Abb. 5.20 (b) gezeigten Magnetisierungsdaten aufgetragen gegen das äußere Magnetfeld parallel zur a-Achse bis 14 T. In den Einsätzen sind jeweils Bereiche mit auftretenden Anomalien für unterschiedliche Temperaturen vergrößert dargestellt. A, B und C korrespondieren jeweils zum Verlauf einer Anomalie.

ehe die a-Achse zu schrumpfen beginnt. Bei 0,13(1) T verkürzt sie sich stärker als für höhere Felder (①). Die 4 K Kurve zeigt einen ähnlichen Verlauf. Auch sie sinkt bei 0,12(1) T (①) stärker als mit zunehmenden Feld. Bei 5 K zeigt die relative Längenänderung zunächst eine Mulde, steigt anschließend, ehe sie bei 0,15(5) T (①) einen kleinen Feldbereich hat, in dem sie sinkt. Daraufhin tritt ein fast sprunghafter Anstieg auf. Mit zunehmendem Feld verkürzt sich die Probe wieder. Hier ist wichtig zu betonen, dass die in diesem Abschnitt präsentierten relativen Längenänderung bis 0,2 T sich lediglich im Bereich von 10^{-7} bewegen.

In Abb. 5.23 (b) sind die zugehörigen Magnetostruktionskoeffizienten λ_a ebenfalls bis 1,5 T präsentiert. Im Einsatz ist der Verlauf einer Anomalie (korrespondiert jeweils

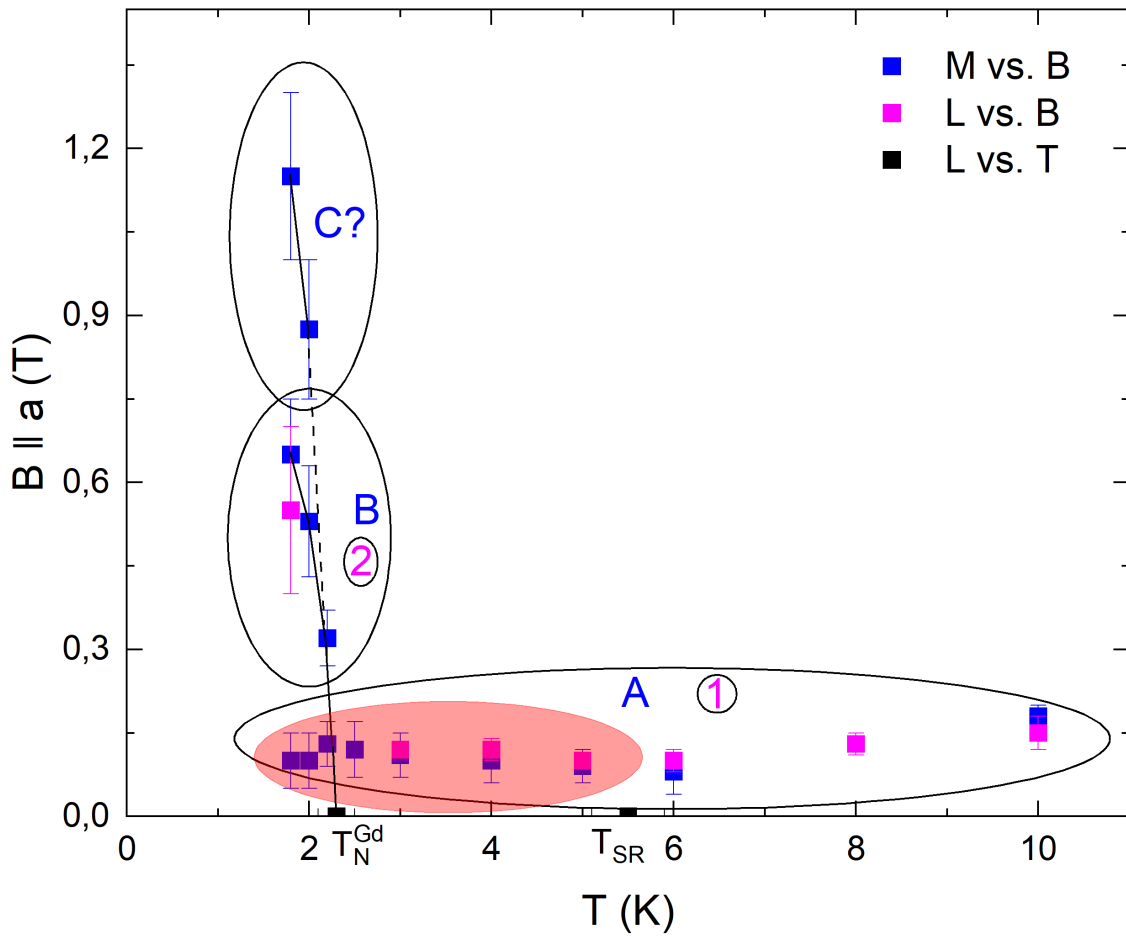


Abbildung 5.22: Aus Magnetisierungsmessungen und Magnetostriktionen konstruiertes Phasendiagramm für Felder bis 1,4 T und Temperaturen bis 11 K. Die Buchstaben bzw. Ziffern korrespondieren zu den Anomalien aus Abb. 5.21, Abb. 5.23 und Abb. 5.26. Der rot gefärbte Bereich markiert Anomalien, die durch Entmagnetisierungseffekte hervorgerufen sind.

zu ①) bei ungefähr 0,1 T für 1,8 K bis 5 K vergrößert dargestellt. Der Magnetostruktionskoeffizient von 1,8 K steigt von 0 T kommend leicht an und sinkt daraufhin. Die fallende Flanke weist einen Buckel auf und erreicht bei 0,5(1) T ein Minimum, das auf die Rechtskrümmung in der relativen Längenänderung zurückzuführen ist (②). Bei 4 K tritt ein Minimum bei kleinen Feldern auf, das zur Abnahme in der relativen Längenänderung korrespondiert. Daraufhin bleibt λ_a^{4K} negativ und nähert sich langsam der null. Der Einsatz in (b) verdeutlicht nochmal das Verhalten im Einsatz aus (a): Die Magnetostruktionskoeffizienten von 3 K bis 5 K weisen alle einen negative Anomalie auf, die sich bis 5 K leicht zu geringerem Feld verschiebt. Für $T > T_{SR}$ lässt sich ein Sprung in dL_a/L_a verfolgen (siehe Abb. 5.20), der eine Phasengrenze erster Ordnung kennzeichnet.

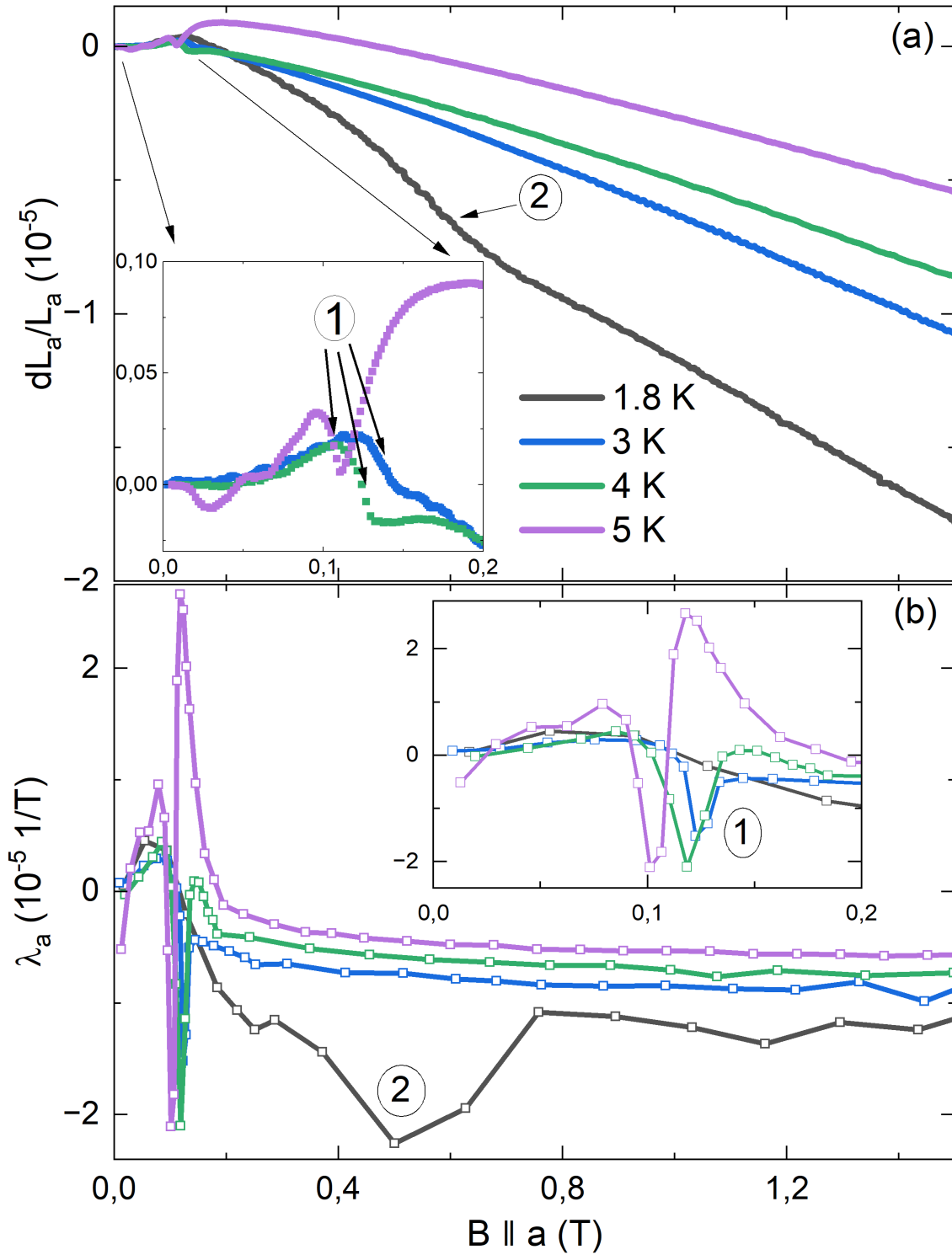


Abbildung 5.23: Isotherme relative Längenänderungen dL/L_a (a) und der dazugehörige Magnetostruktionskoeffizient λ_a aufgetragen bis 1,5 T für Temperaturen bis 5 K. Die Pfeile markieren den im Einsatz vergrößerten Feldbereich. Die Ziffern heben die einzelnen Anomalien hervor.

In Abb. 5.24 ist die Magnetisierung für Magnetfelder von -7 T bis 7 T für verschiedene Temperaturen gezeigt. Auch hier findet sich ein Sprung. Dieser tritt um den Ursprung auf und führt zu einem symmetrischen Maximum in der Suszeptibilität (b). Da keine dilatometrischen Daten mit entgegengesetzter Polarisierung des Magnetfeldes vorliegen, ist kein direkter Vergleich mit den magnetischen Messungen möglich.

Alles in allem zeigt sich jedoch, dass unterhalb von T_{SR} die relativen Längenänderungen deutlich kleiner sind als oberhalb davon. Dies ist überraschend, da bei einem magnetischen Phasenübergang eine magnetoelastische Kopplung zu erwarten wäre. Diese Kopplung tritt jedoch erst für Temperaturen oberhalb von T_{SR} auf. Die relativen Längenänderungen bewegen sich nur im Bereich von 10^{-7} unterhalb von T_{SR} . Eine mögliche Erklärung des Verhaltens in der Länge und der Magnetisierung stellt das Entmagnetisierungsfeld H_{D} dar. Dies ist in Abb. 5.25 visualisiert. Da ein Entmagnetisierungsfeld nur auftritt, wenn ein FM-Moment vorliegt, müssen die einzelnen Spinkonfigurationen betrachtet werden. Oberhalb von T_{SR} ist das FM-Moment entlang der c -Achse ausgerichtet, das äußere Feld jedoch längs der a -Achse. Somit ist das Entmagnetisierungsfeld H_{D} senkrecht zum angelegten Feld. Dadurch hat das Entmagnetisierungsfeld keinen Einfluss auf die a -Komponente des Feldes in der Probe. Für T kleiner T_{SR} ist das Entmagnetisierungsfeld parallel zum äußeren Feld und verringert somit das Feld im Inneren der Probe. Damit müssen Entmagnetisierungseffekte in der Magnetisierungskurve berücksichtigt werden.

In Abb. 5.24 ist zu erkennen, dass sich für 6 K und 8 K die Steigung der Magnetisierung um den Ursprung ändert, wohingegen sie für $1,8\text{ K}$ und 4 K identisch ist. Dies impliziert, dass für $T < T_{\text{SR}}$ dem Sprung lediglich ein Entmagnetisierungseffekt zugeordnet werden kann. Zum Verlauf für $T > T_{\text{SR}}$ korrespondiert hingegen ein magnetischer Phasenübergang. Mit der Probengeometrie und den Längen des Einkristalls bestimmt sich der Demagnetisierungsfaktor N analytisch zu $N = 0,45$ [74]. Dieser lässt sich ebenfalls aus den experimentellen Daten berechnen mit [18, 75]:

$$H_{\text{D}} = -4\pi N M \rho \quad (\text{cgs}) \quad (5.9)$$

Dabei ist M die Magnetisierung (in emu/g) und ρ die Dichte des Materials. Die Dichte von GdCrO_3 lässt sich mit der Masse und der Achsenlängen auf $7,3(3)\text{ g/cm}^3$ abschätzen. Durch lineare Interpolation der Magnetisierung bei 4 K bis 1000 Oe ergibt sich M/H_{D} zu $0,023\text{ cm}^3/\text{g}$. Daraus erhält man $N = 0,47(4)$. Somit stimmen die

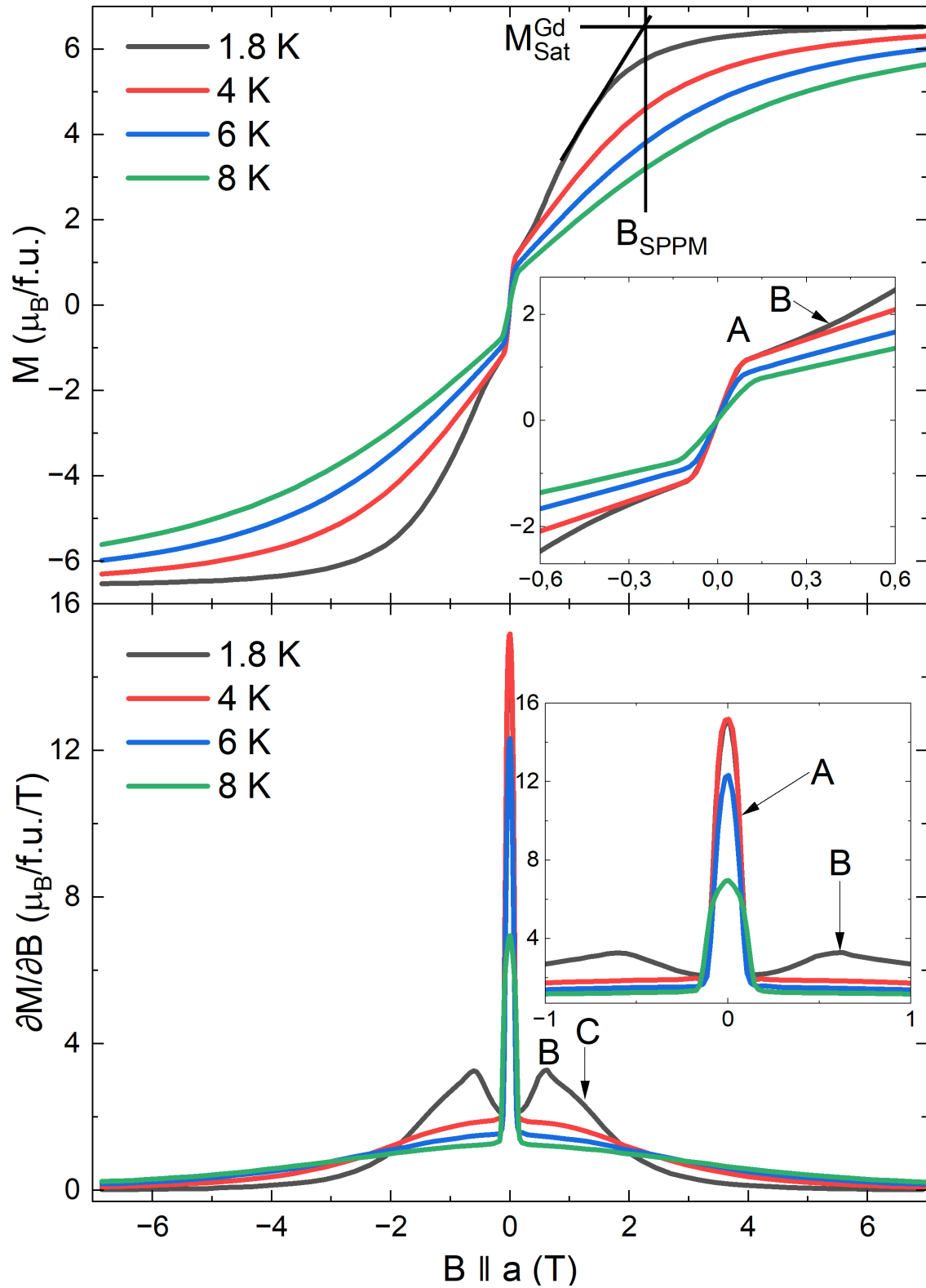


Abbildung 5.24: Isotherme Magnetisierung (a) sowie die zugehörige Suszeptibilität (b) für Magnetfelder parallel zur a -Achse von -7 T bis 7 T für Temperaturen bis 8 K. Die eingezeichneten Tangenten veranschaulichen die Bestimmung von B_{SPPM} . Die Buchstaben kennzeichnen Anomalien (siehe Abb. 5.22 und Text). Gemessen von Ning Yuan [60].

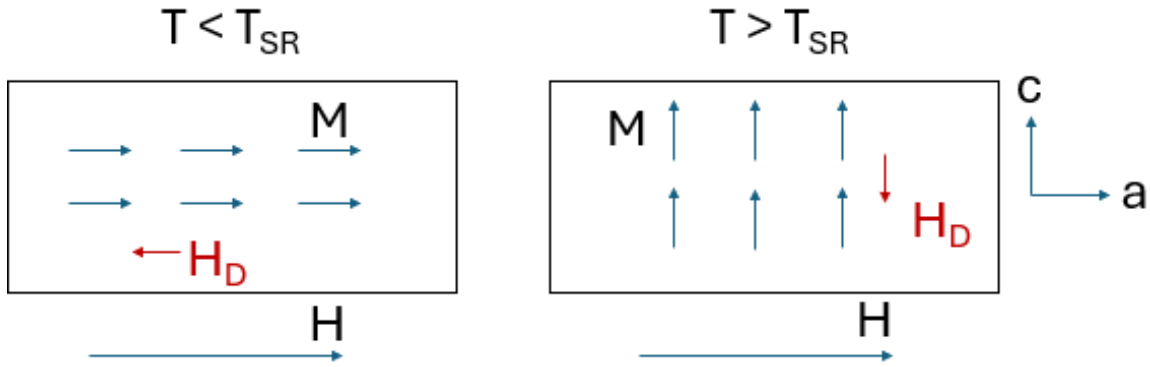


Abbildung 5.25: Veranschaulichung des Entmagnetisierungseffektes für T kleiner als T_{SR} und größer als T_{SR} . H ist das angelegte äußere Feld, M das magnetische Moment und H_D das Entmagnetisierungsfeld.

zwei erhaltenen Werte innerhalb der Fehlergrenzen überein. Dies untermauert die These, dass unterhalb von T_{SR} bei Anlegen eines äußeren Feldes kein Phasenübergang stattfindet. Stattdessen tritt vermutlich nur ein Entmagnetisierungseffekt aufgrund der ferrimagnetischen Momente auf. Dies erklärt das signifikant unterschiedliche Verhalten in der Längenausdehnung unter- und oberhalb von T_{SR} . Die relativen Längenänderungen im Bereich von 10^{-7} und mit $\partial L/\partial B < 0$ bei circa 0,1 T sind auf Entmagnetisierungseffekte zurückzuführen. Im Vergleich dazu tritt oberhalb von T_{SR} ein magnetischer Phasenübergang mit $\partial L/\partial B > 0$ auf. Dieser kann vermutlich der feldinduzierten Spinreorientierung von $\Gamma_4(G_x^{Cr}F_z^{Cr})$ zu $\Gamma_2(F_x^{Cr}G_z^{Cr})$ zugeordnet werden. Somit markieren die rot unterlegten Datenpunkte in Abb. 5.22 keine thermodynamischen Phasenübergänge.

Abb. 5.26 zeigt die Magnetostruktionskoeffizienten λ_a oberhalb von T_{SR} für Felder bis 1 T. Die dazugehörigen isothermen relativen Längenänderungen bei 6 K; 10 K; 15 K und 30 K sind in Abb. 5.20 (a) präsentiert. Zu den auftretenden Sprüngen in der relativen Längenänderung korrespondiert in λ_a ein symmetrisches Maximum. Dieses Maximum verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höherem Feld und die Breite steigt. Auch die Symmetrie nimmt mit steigender Temperatur ab. Die steigende linke Flanke erstreckt sich über einen größer werdenden Feldbereich. Im Gegensatz dazu nimmt die Breite der rechten fallenden Flanke nur geringfügig zu.

In der Magnetisierungskurve von 1,8 K tritt bei $6,6(1) \mu_B/\text{f.u.}$ ein Plateau in der Magnetisierung auf, welches auch für höhere Temperaturen auftritt. Da der Gesamtspin der Gadolinium-Ionen $S = \frac{7}{2}$ und das der Chrom-Ionen von $S = \frac{3}{2}$ beträgt, ergibt sich ein theoretischer Sättigungswert von $\approx 10 \mu_B/\text{f.u.}$. Somit ist ein weiterer

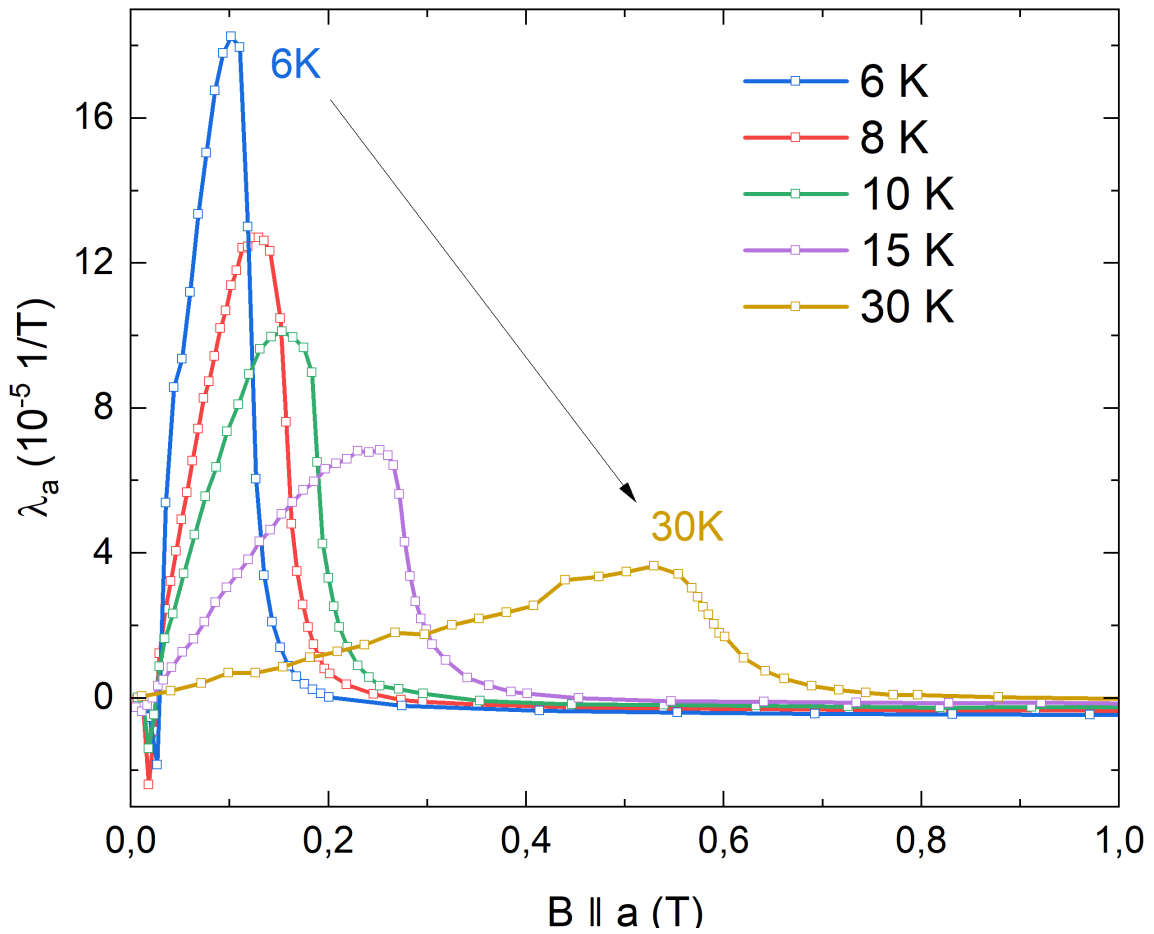


Abbildung 5.26: Magnetostruktionskoeffizienten λ_a von 6 K bis 30 K für Felder bis 1 T. Der Pfeil deutet die Verschiebung der Anomalie mit der Temperatur an.

Anstieg der Magnetisierung bei einem ausreichend starken Feld zu erwarten. Es ist vernünftig anzunehmen, dass es sich bei dem auftretenden Plateau um eine spinpolarisierte (paramagnetische) (SPPM) Phase der Gadolinium-Spins handelt. Unter der Annahme, dass ausschließlich die Gadolinium-Spins zum Plateau beitragen, folgt, dass die Suszeptibilität der Chrom-Spins sehr klein ist. In Cooke et al. [22] wurde das AFM-Austauschfeld der Chrom-Spins zu 120 T und das zwischen Gadolinium und Chrom zu 0,55 T abgeschätzt. Ersteres ist eine Größenordnung stärker als die gemessenen Felder. Somit werden die Gadolinium-Spins ober- und unterhalb ihrer Ordnungstemperatur kontinuierlich zur a -Achse rotiert. Da erwartet wird, dass die Gadolinium-Spins $7 \mu_B/\text{f.u.}$ beitragen, signalisiert dies, dass die Chrom-Spins nicht mitrotieren und starr bleiben. Das Kippen wird auf die Dzyaloshinskii-Moriya-(DM)-Wechselwirkung zurückgeführt. Zur Bestimmung ab welchem Feld die SPPM-Phase als erreicht angesehen werden kann, wurde die steigende und flache Flanke der Ma-

gnetisierung linear interpoliert (siehe Abb. 5.24). Der Schnittpunkt beider Geraden wurde dem Feld zugeordnet, bei dem der Übergang stattfindet. Das gleiche Verfahren wurde an die linksgekrümmte Kurve in der relativen Längenänderung angewandt (vgl. Abb. 5.20). Es ergab sich, dass der erhaltene Wert für das Übergangsfeld in den SPPM-Zustand aus der Magnetisierung systematisch geringer ist als der aus der relativen Längenänderung. Dennoch ist aus dem Verlauf der Kurven zu entnehmen, dass in der SPPM-Phase die Länge entlang der a-Achse zunimmt und während des Erreichens dieses Zustands abnimmt. Daraus lässt sich schließen, dass ein Vorzeichenwechsel in der magnetoelastischen Kopplung erfolgt. Als kritische Feldstärke, bei der die SPPM-Phase vorliegt, wurde der Wert aus der Magnetisierung genommen, da es sich hierbei um ein standardisiertes Verfahren handelt.

In Abb. 5.27 sind die isothermen relativen Längenänderungen dL_a/L_a (a) und der dazugehörige Magnetostruktionskoeffizient λ_a (b) von 0 T bis 15 T gegen das Magnetfeld entlang der a-Achse aufgetragen. Es zeigt sich ein ähnliches Verhalten zu Abb. 5.20 (a), in dem die relativen Längenänderungen bis 30 K gezeigt werden. Von 0 K kommend tritt beginnend mit der 50 K Messung ein starker sprunghafter Anstieg auf. Daraufhin verkürzt sich die Probe entlang der a-Achse mit zunehmendem Feld oberhalb des Sprungs. Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Anomalie in der relativen Längenänderung zu höherem Feld und die Verlängerung der a-Achse erstreckt sich über einen größeren Feldbereich. Auch die Sprunghöhe verringert sich. Für Felder oberhalb des Sprunges nimmt die Verkürzung der a-Achse mit zunehmender Temperatur ab. Bis 110 K entwickelt sich ein leicht steigendes Verhalten. In der isothermen relativen Längenänderung bei 130 K ist bis 15 T keine Anomalie beobachtbar.

Das beschriebene Verhalten spiegelt sich im Magnetostruktionskoeffizienten wider (Abb. 5.27 (b)). Aus dem relativ symmetrischen scharfen Maximum bei 50 K entwickelt sich ein kleines und asymmetrischer werdendes Maximum, so dass die Bestimmung des Phasenübergangs ab 100 K nicht mehr möglich ist. Die eingezeichnete senkrechte Linie markiert die steilste Stelle in der relativen Längenänderung bei 70 K und kennzeichnet das kritische Feld. Bis 90 K ähnelt die Anomalie in der relativen Längenänderungen einem Sprung und in der Ableitung einem relativ symmetrischen Maximum. Oberhalb davon ist es eher umgekehrt. Die Anomalie in der relativen Längenänderung ähnelt mehr einem Knick und in λ_a mehr einem Sprung. Diese Entwicklung ist vermutlich auf die immer breiter werdende Anomalie zurückzuführen.

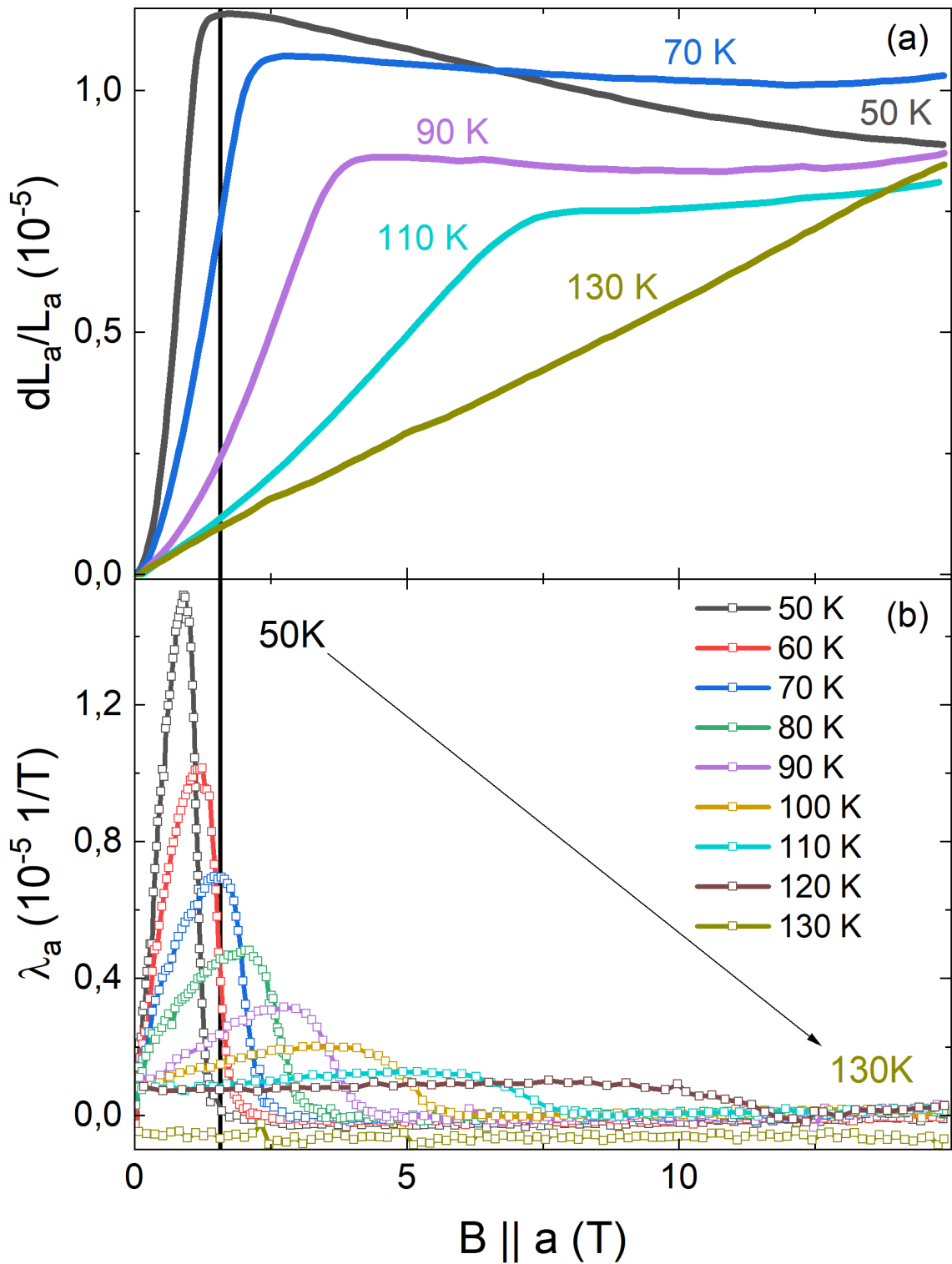


Abbildung 5.27: Isotherme relative Längenänderung dL_a/L_a (a) und der zugehörige Magnetostruktionskoeffizient λ_a (b) aufgetragen gegen das Magnetfeld entlang der a-Achse von 0 T bis 15 T für Temperaturen zwischen 50 K und 130 K. Die senkrechte Linie kennzeichnet die Lokalisierung des Phasenübergangs. Die 130 K Kurve von λ_a wurde zur besseren Sichtbarkeit um $0,1 \cdot 10^{-5}$ vertikal nach unten verschoben.

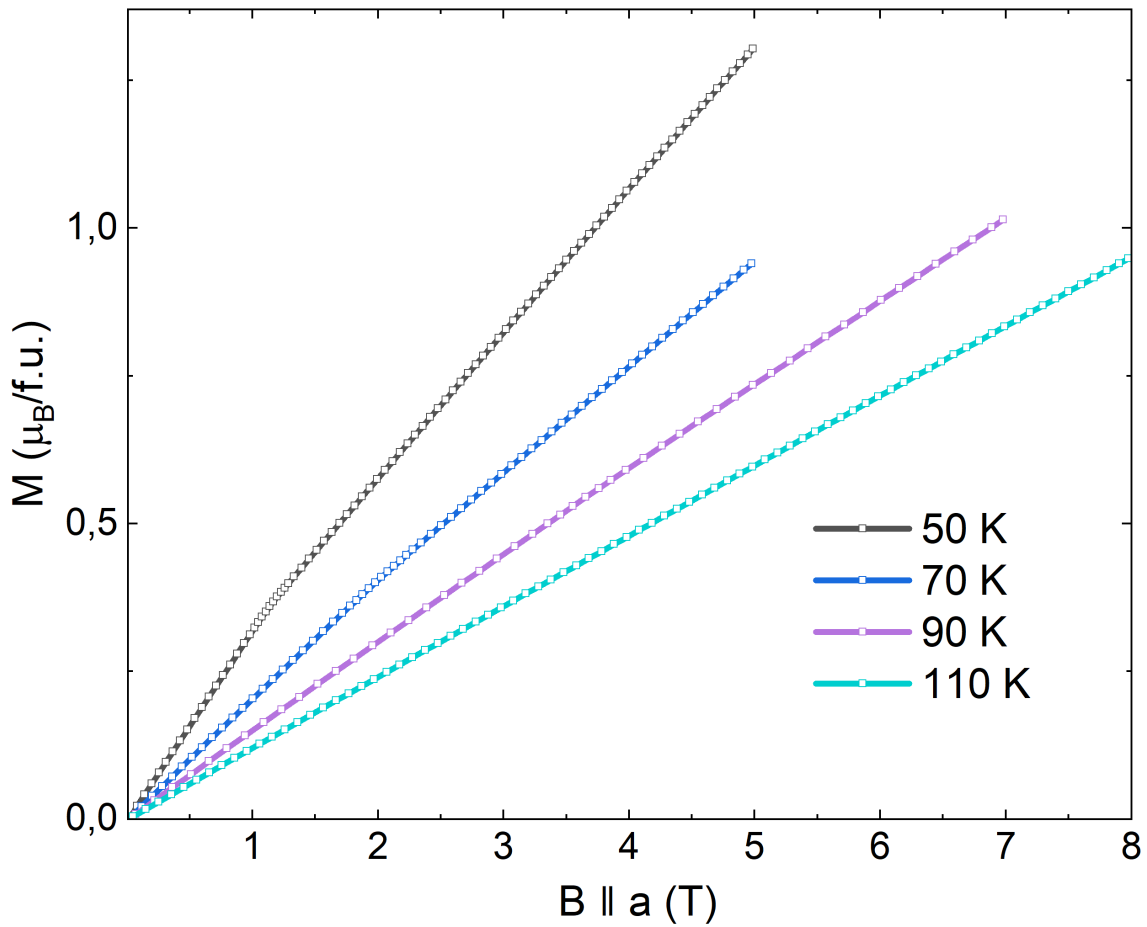


Abbildung 5.28: Isotherme Magnetisierung M für Magnetfelder bis 8 T parallel zur kristallographischen a -Achse für ausgewählte Temperaturen bis 110 K

Um die Entwicklung der Anomalie, die in den dilatometrischen Messungen auftritt, auch in den magnetischen Eigenschaften zu verfolgen, ist in Abb. 5.28 die Magnetisierung für ausgewählte Temperaturen gegen Magnetfelder bis zu 8 T aufgetragen. Die Magnetisierung bei 50 K zeigt das bereits bekannte Verhalten aus Abb. 5.20 (b). Von 0 T kommend steigt sie an und weist daraufhin einen Knick auf. Mit zunehmendem Feld zeigt sich eine konstante niedrigere Steigung als vor dem Knick. Dieses Verhalten ist bis einschließlich der 90 K Kurve beobachtbar, jedoch ist der Knick dort kaum noch erkennbar.

Daher sind in Abb. 5.29 die isothermen differentiellen Suszeptibilitäten für Temperaturen zwischen 10 K und 110 K normiert mit der jeweiligen Suszeptibilität bei 0,1 T dargestellt. Die Suszeptibilität weist das bereits in Abb. 5.21 gezeigte qualitative Verhalten auf. Von 0 T kommend steigt die Suszeptibilität von 10 K leicht an und fällt danach rapide. Die Sprunghöhe der Suszeptibilität nimmt mit steigender Tempera-

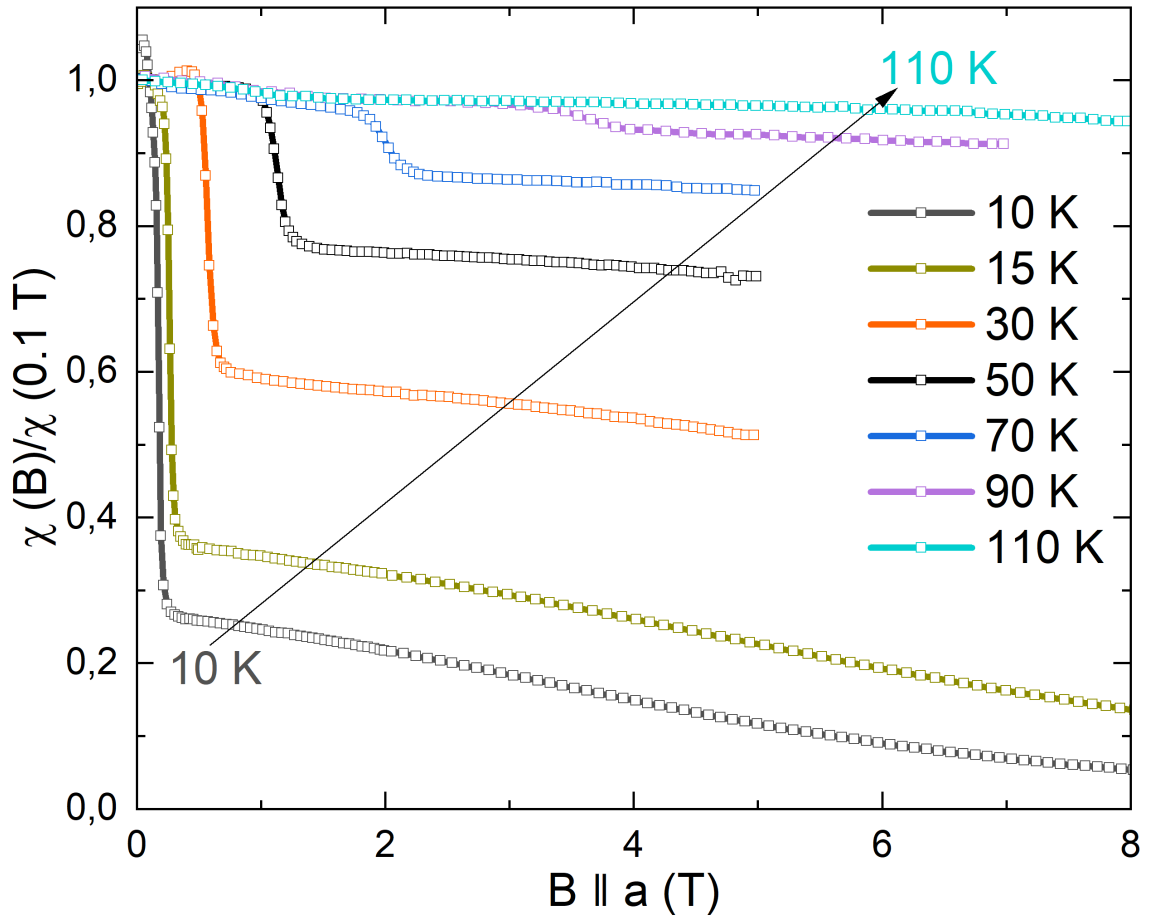


Abbildung 5.29: Normierte differentielle Suszeptibilitäten $\chi = (\partial M / \partial B) / (\partial M / \partial B)(B = 0,1 \text{ T})$ für ausgewählte Temperaturen zwischen 10 K und 110 K für Felder bis zu 8 T.

tur deutlich ab. Bei Betrachtung der Anomalien wird erkennbar, dass mit steigenden Temperaturen die Verschiebung des Phasenübergangs zu höheren Feldern kontinuierlich zunimmt. Beträgt diese zwischen 10 K und 30 K circa 0,4 T, ist sie zwischen 50 K und 70 K bereits bei 0,9 T mit stark steigender Tendenz.

Im Folgenden werden nun Magnetostriktionen für Temperaturen bis T_N^{Cr} gezeigt. Ergänzt werden diese Daten anschließend mit Messungen der thermischen Ausdehnung und der Suszeptibilität. Abschließend werden diese Daten zu einem Gesamtbild zusammengetragen.

In Abb. 5.30 (a) und (b) ist die relative Längenänderung dL_a/L_a sowie der dazugehörige Magnetostriktionskoeffizient λ_a in einem Feldbereich von 0 T bis 15 T für Temperaturen von 130 K bis 169 K gezeigt. Die relative Längenänderung von 135 K steigt linear an und weist bei 13,0(2) T einen Sprung auf. Dieser ist bei 130 K bis zu einem Feld von 15 T nicht beobachtbar (vgl. Abb. 5.27 (a)). Bei 140 K taucht der Sprung

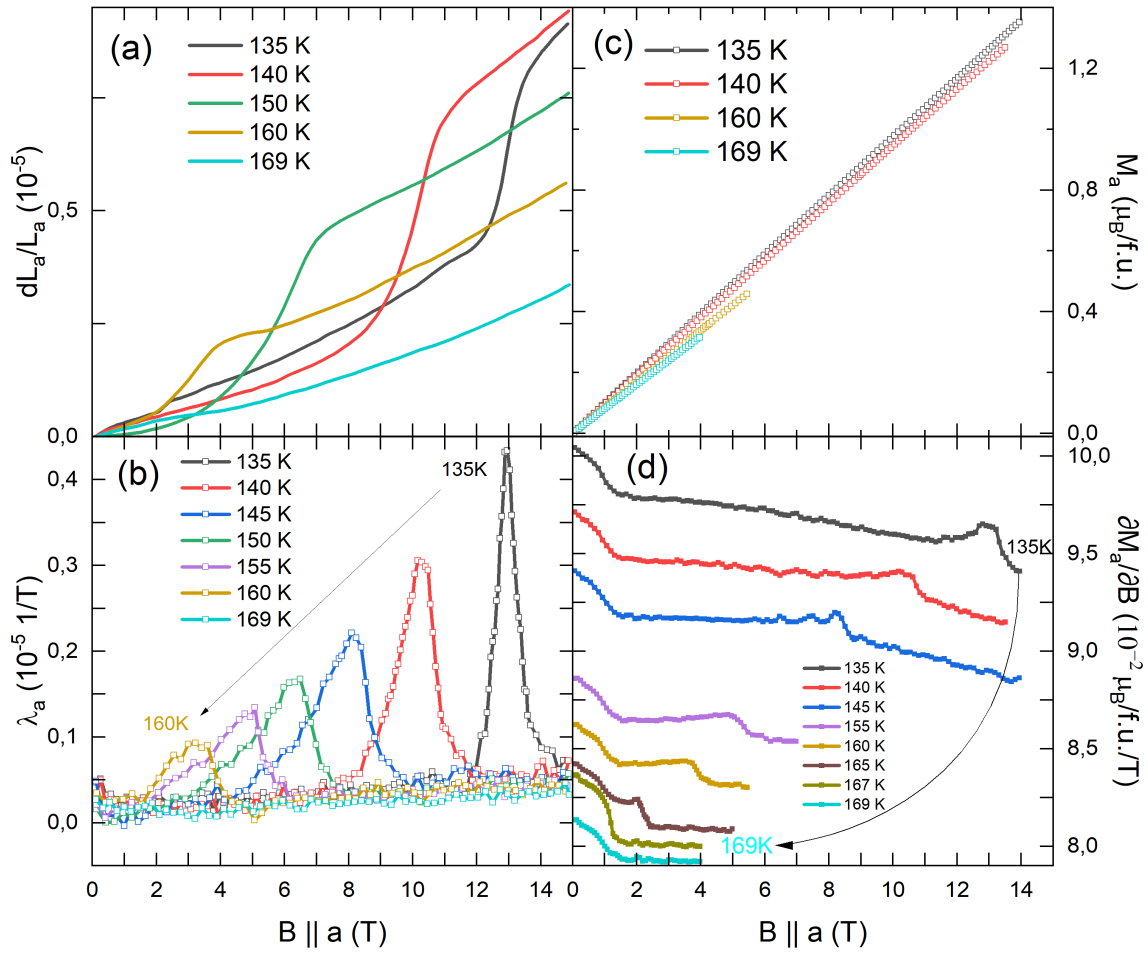


Abbildung 5.30: Isotherme relative Längenänderungen (a) und Magnetisierung (c) sowie der daraus berechnete Magnetostruktionskoeffizient (b) und die (differentielle) magnetische Suszeptibilität (d).

bei 10,2(3) T auf. Er verschiebt sich mit steigender Temperatur zu niedrigerem Feld und die Sprunghöhe verringert sich. Zudem vergrößert sich auch die Sprunghöhe zu höherer Temperatur. Bei 169 K ist keine Anomalie mehr sichtbar. Zu dem Sprung bei 13,0(2) T korrespondiert ein symmetrisches Maximum im Magnetostruktionskoeffizienten λ_a . Hier spiegelt sich auch das beschriebene Verhalten in der relativen Längenänderung wider. Die Anomalie verschiebt sich klar erkennbar zu niedrigem Feld mit steigender Temperatur. Vor allem wird in diesem Fall die Verbreiterung der Maxima mit steigender Temperatur hervorragend sichtbar. Somit erstreckt sich die Längenänderung bzw. der Phasenübergang über einen größeren Feldbereich und wird immer breiter.

In Abb. 5.30 (c) und (d) sind Magnetisierungsmessungen und die dazugehörige Suszeptibilität für Felder bis zu 14 T im gleichen Temperaturbereich gezeigt. Für Messungen bei höheren Temperaturen liegen Daten nur für einen kleineren Feldbereich vor. Die Steigung der Magnetisierung nimmt wie zu erwarten mit steigender Temperatur ab. Die Magnetisierungen weisen alle einen linearen Verlauf ohne auftretende Anomalie auf. Die Suszeptibilität von 135 K zeigt von tiefsten Feldern kommend eine parabolische Abnahme. Daraufhin sinkt sie leicht und bei 13,0(3) T geht sie in ein Maximum über. Die Suszeptibilitäten bei höherer Temperatur zeigen einen ähnlichen Verlauf mit dem Unterschied, dass sich die Anomalie zu niedrigerem Feld verschiebt. Zudem wird die Höhe kleiner und der Übergang analog zur Beobachtung im Magnetostruktionskoeffizienten aufgeweichter. Für 165 K tritt die Anomalie bei 2,2(4) T auf. Bei 167 K ist sie nicht mehr sichtbar. Auffällig ist, dass alle $\partial M_a / \partial B$ Kurven bis ungefähr 1,4 T den erwähnten parabolischen Abfall zeigen. Bei Überlagerung der Maxima der Suszeptibilität mit denen aus der Magnetostruktion ergibt sich eine Übereinstimmung, welche eine Konsistenz der präsentierten Daten belegt (wird in dieser Arbeit nicht gezeigt). Das Maximum der Suszeptibilität bei 135 K hat eine Höhe von $0,09(1) \cdot 10^{-2} \mu_B / \text{f.u.T.}$ Damit gleichbedeutend ist, dass für einen kleinen Feldbereich die Spins entlang der a-Achse stärker polarisiert werden. In Abb. 5.30 (c) ist die minimale Änderung der Steigung in der Magnetisierung auch nicht bei Vergrößerung erkennbar. Da das Feld parallel zur leichten Richtung der Chrom-Momente, orthogonal zur Richtung der induzierten Gadolinium-Ordnung und dem FM-Moment der gekippten Chrom-Momente angelegt ist, könnte es sich hierbei theoretisch um einen Spin-Flop der Chrom-Momente oder um eine leichte Rotation der Gadolinium-Momente handeln. Die dilatometrischen Daten implizieren durch den Sprung in der Länge und dem symmetrischen Maximum in λ_a , dass ein Phasenübergang erster Ordnung vorliegt. Die Druckabhängigkeit des kritischen Feldes B_c ließe sich theoretisch mit der Clausius-Clapeyron Relation (Gleichung 2.22) mit den Sprunghöhen in der Länge und Magnetisierung bestimmen. Jedoch ist die Änderung in der Magnetisierung so gering, dass keine Sprunghöhe bestimmt werden kann. Aus den beiden positiven Anomalien lässt sich jedoch eine positive Druckabhängigkeit ableiten ($\frac{\partial B_c}{\partial p_a} > 0$).

Nachdem Magnetostraktionen bis zur Néel-Temperatur der Chrom-Spins präsentiert wurden und weitere Anomalien auftraten, werden im Folgenden Daten der thermischen Ausdehnung und Suszeptibilität für größere Felder gezeigt. Dazu werden zunächst die Erkenntnisse aus Abb. 5.19 rekapituliert, um darauf aufzubauen. In Abb.

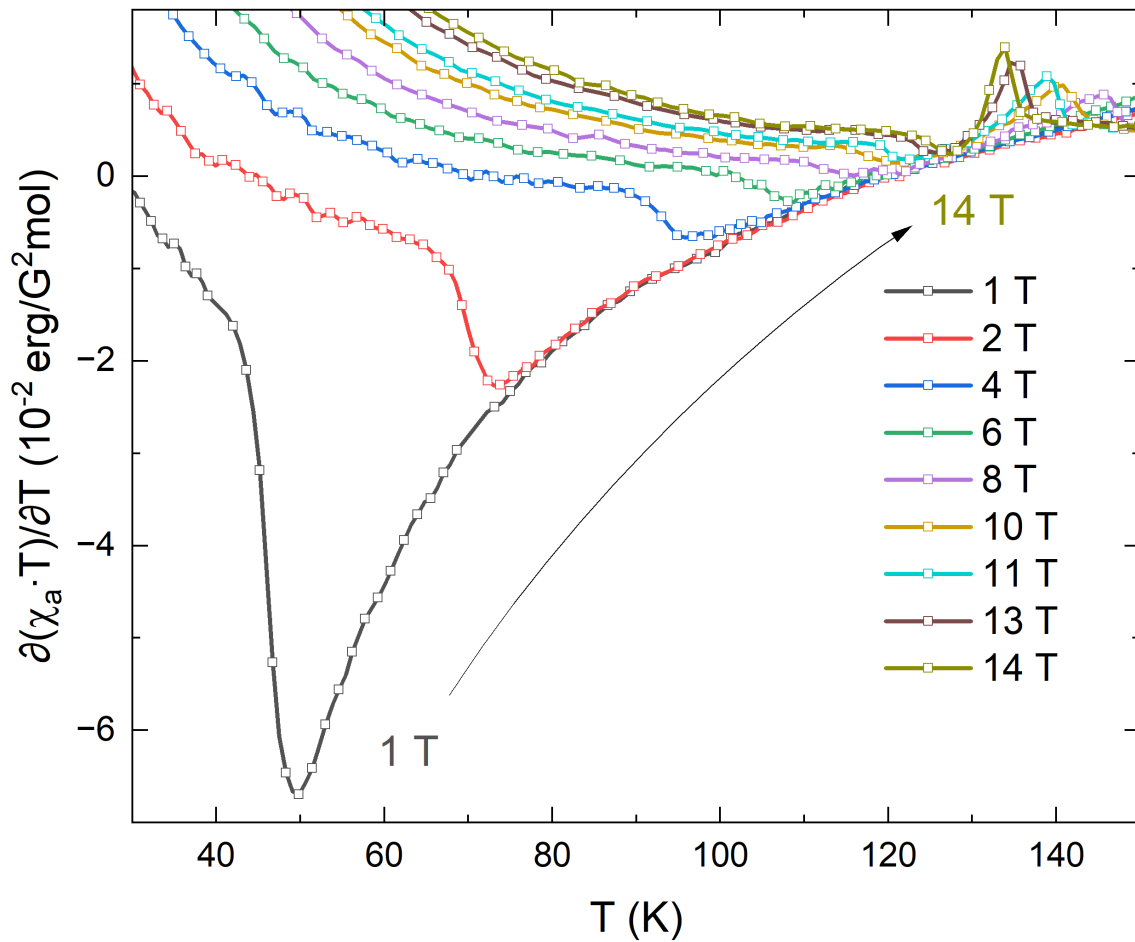


Abbildung 5.31: Ableitung der Suszeptibilität $\chi_a \cdot T$ nach der Temperatur für Felder bis 14 T aufgetragen von 30 K bis 142 K. Die Minima verschieben sich mit steigendem Feld zu höherer Temperatur, angedeutet durch den Pfeil.

5.19 wurde die Verschiebung der Spinreorientierung im Feld untersucht und gesehen, dass sich die Form der Anomalie im Feld verändert hat und vermutlich oberhalb von 0,1 T die Spinreorientierung nicht mehr auftritt. Stattdessen liegt ein weiteres Ordnungsphänomen vor, welches bis 0,8 T eine starke Feldabhängigkeit zeigt. Da die Anomalie in den dilatometrischen Daten kaum noch aufzulösen ist, werden zur Bestimmung des Verlaufes der Phasengrenze Suszeptibilitätsdaten herangezogen. Dazu ist analog zu Abb. 5.19 (c) die Ableitung der Suszeptibilität nach Fisher [61] in Abb. 5.31 für diverse Felder bis 14 T und Temperaturen bis 142 K gezeigt. Bei 1 T weist die Anomalie die bekannte Form auf. Von tiefen Temperaturen kommend sinkt sie kontinuierlich und fällt dann rapide in ein Minimum. Die steigende Flanke ist im Gegensatz zur fallenden sehr breit. Mit steigendem Feld nimmt die Höhe der Anomalie weiter ab und sinkt um fast zwei weitere Größenordnungen. Auffällig ist, dass sich

die Verschiebung der Anomalie in der Temperatur mit steigendem Feld immer weiter verringert, bis sie fast feldunabhängig wird. Bei hohen Feldern ähnelt die Form einer Mulde. Im hohen Temperaturbereich zeigt sich eine weitere symmetrische Anomalie, welche jedoch positiv ist. Diese ist bei 14 T am stärksten und verschiebt sich mit steigender Feldstärke zu geringer Temperatur. Die zwei Phasenübergänge rücken mit größer werdendem Feld immer mehr zusammen. Während die Intensität des einen im Feld steigt, weist der andere Übergang ein entgegengesetztes Verhalten auf. Der Intensitätsverlauf impliziert, dass die Anomalie, die aus niedrigen Temperaturen stammt, in diejenige übergeht, die aus hohen Temperaturen hervorgeht.

Die Anomalie, die in Abb. 5.31 in der Ableitung nach Fisher [61] oberhalb von 130 K bei einem Feld von 14 T auftritt, ist in der thermischen Ausdehnung bei 15 T sichtbar (vgl. Abb. 5.16 (b)). Die Temperatur, die zur Anomalie korrespondiert, wird im Folgenden als T_c bezeichnet. Um den Verlauf von T_c zu untersuchen, ist in Abb. 5.32 (a) der thermische Ausdehnungskoeffizient α_a gegen die Temperatur für Felder von 6 T bis 15 T im Bereich der auftretenden Anomalie gezeigt. Bei 15 T tritt die Anomalie als scharfes, symmetrisches Maximum auf. Mit abnehmendem Feld verschiebt sie sich zu höherer Temperatur. Aus dem scharfen Maximum bei 15 T wird ein immer schwächerer und breiterer Peak bis dieser kaum noch aufzulösen ist. Gleichzeitig verringert sich auch die Symmetrie der Anomalie. Die Kurven weisen lediglich im Bereich der Anomalie Unterschiede auf, wodurch die Konsistenz der Messdaten unterstrichen wird.

Ähnliches Verhalten tritt in der Ableitung der Suszeptibilität $\chi_a \cdot T$ nach der Temperatur auf (Abb. 5.32 (b)). Hier ist das symmetrische Maximum bei 14 T deutlich erkennbar. Analog zur thermischen Ausdehnung verschiebt sich mit sinkendem Feld der Phasenübergang zu höheren Temperaturen und die Intensität nimmt ab. Auch hier verbreitert sich das scharfe, symmetrische Maximum mit kleiner werdendem Feld. In der Ableitung der Suszeptibilität nach Fisher [61] weisen die Übergänge für Felder unterhalb von 8 T eine höhere Auflösung auf. Des Weiteren ist zu beobachten, dass unterhalb von 6 tesla die Höhe der Anomalie wieder zunimmt. Dies könnte damit zusammenhängen, dass sich der immer breiter werdende Phasenübergang zunehmend in Richtung T_N^{Cr} verschiebt. Dadurch überlagern sich die zwei Ordnungsphänomene, ehe T_c in T_N^{Cr} übergeht. Allgemein zeigt sich eine gute Übereinstimmung beider Datensätze. Die jeweiligen Maxima fallen aufeinander. Die Breite der Anomalien ist in der Ableitung der Suszeptibilität etwas größer als im thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Das Verhalten bedeutet einerseits, dass die Phase durch Erhöhen des Feldes

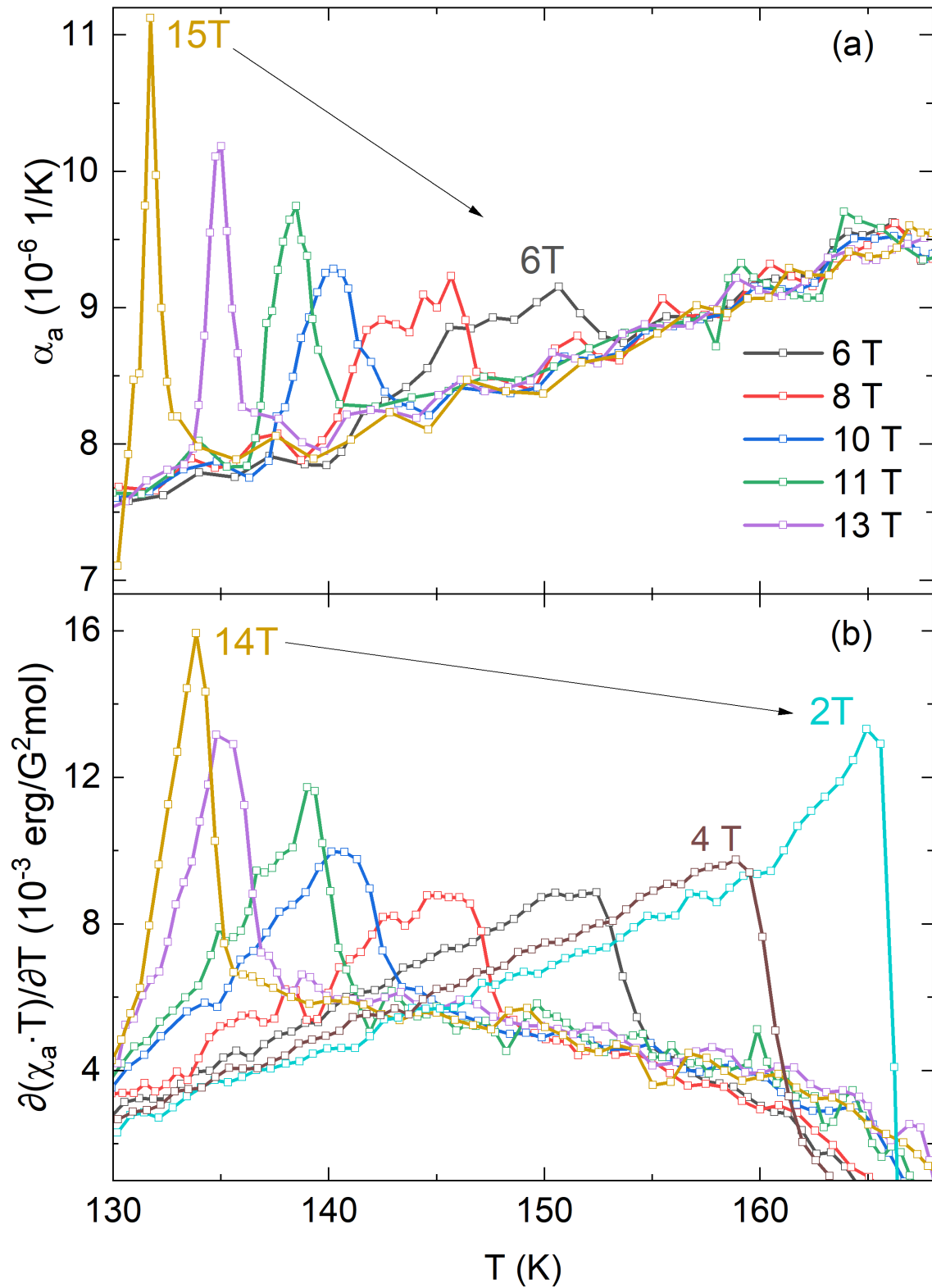


Abbildung 5.32: Thermischer Ausdehnungskoeffizient α_a (a) und die Ableitung der Suszeptibilität $\chi_a \cdot T$ nach der Temperatur (b) für verschiedene Felder aufgetragen von 130 K bis 168 K.

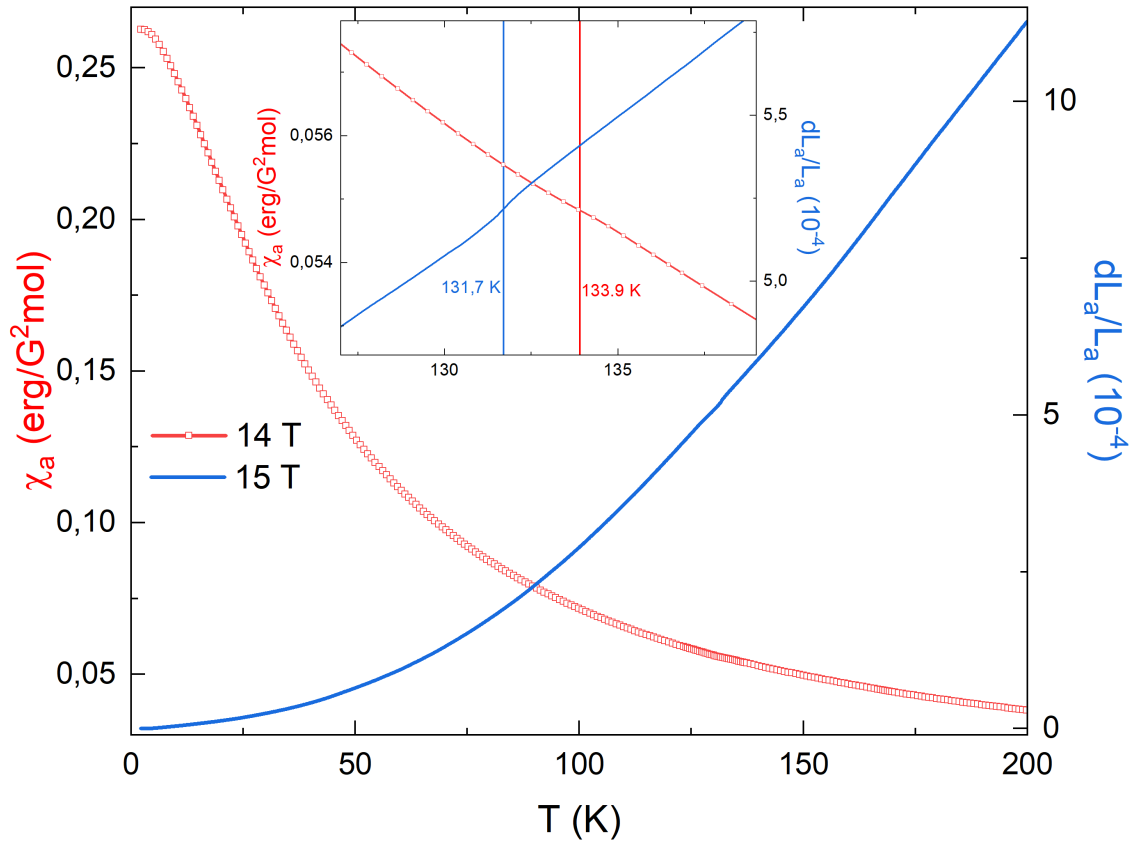


Abbildung 5.33: Suszeptibilität (rot) bei 14 T und relative Längenänderungen (blau) bei 15 T gezeigt für Temperaturen bis 200 K. Im Einsatz: vergrößerte Darstellung der Sprünge. Die senkrechten Linien markieren die Anomalientemperaturen.

destabilisiert wird (Verschiebung zu tieferen Temperaturen). Andererseits wird der Phasenübergang in der thermischen Ausdehnung und der Suszeptibilität mit steigendem Feld immer schärfer. Somit erstreckt sich bei hohem Feld der Übergang von der $G_x F_z$ -Spinstruktur in eine unbekannte Spinstruktur über einen kleineren Temperaturbereich.

In Abb. 5.33 ist das Verhalten der Suszeptibilität (linke Achse) und das der relativen Längenänderung (rechte Achse) für 14 T bzw. 15 T von 0 K bis 200 K gezeigt. Mit zunehmenden Temperaturen steigt die Länge kontinuierlich an und die Suszeptibilität sinkt. Im Einsatz ist der Bereich der zwei Anomalien vergrößert dargestellt. Die vertikalen Linien mit den angegebenen Werten markieren die Anomalien, welche sich jeweils als Sprung interpretieren lassen. Aufgrund der unterschiedlichen Felder, sind die Anomalien im Einsatz leicht zueinander verschoben. Wie zu erwarten tritt die bei 14 T in der Suszeptibilität bei einer leicht höheren Temperatur auf als jene bei 15 T in der relativen Längenänderung.

Zu Beginn des Kapitels wurden Daten der spezifischen Wärmekapazität im Feld präsentiert (vgl. Abb. 5.17). In den Daten ist bei 14 T und ungefähr 130 K eine Anomalie zu sehen. Nun wird diese näher beleuchtet. Zuerst sei gesagt, dass eine Anomalie in den Daten der spezifischen Wärme von Zhu et al. [24] bei gleichem Feld und Temperatur als einzelner Datenpunkt auftritt. Die Autoren gehen darauf jedoch nicht ein. Dies zeigt aber, dass die hier gemessene Anomalie auch in der Literatur zu finden ist. Im oberen Einsatz von Abb. 5.17 ist die Anomalie, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurde zusammen mit der Nullfeldmessung im relevanten Temperaturbereich zu sehen. Bereits oberhalb von 128,4(1) K verlässt die spezifische Wärme ihren nahezu linearen Verlauf. Die Differenz steigt und die spezifische Wärme erreicht ein lokales Maximum bei 133,5(2) K. Anschließend fällt sie stark ab und verläuft erneut linear. Da diese Anomalie nur bei der Messung von 14 T auftrat, lässt sich ableiten, dass hier magnetische Entropie umgesetzt wird. Um diese zu berechnen, wird analog zu Abb. 5.15 die spezifische Wärme durch die Temperatur dividiert. Anschließend werden die erhaltenen Werte für Temperaturen unter- und oberhalb der Anomalie mit einem Polynom vierten Grades angenähert. Dieses Verfahren ist in den Einsätzen in Abb. 5.34 (a) und (b) gezeigt. Die Entropieänderungen können dann durch Integration, nach Abzug des Hintergrundes, berechnet werden ($S' = \int (c_p^{\text{Exp}} - c_p^{\text{Hgd}}/T) dT$). Diese ist in Abb. 5.34 (a) und (b) dargestellt. Der Unterschied zwischen den Abbildungen besteht darin, dass in (a) ein Phasenübergang und in (b) zwei Phasenübergänge im Bereich der Entropieänderung angenommen werden. Dies ist dadurch erkennbar, dass eine bzw. zwei Gleich-Flächen-Konstruktionen durchgeführt wurden. Die daraus erhaltenen Temperaturen für die Übergänge sind in den jeweiligen Einsätzen eingezeichnet. Zwei Übergänge anzunehmen, lässt sich damit rechtfertigen, dass die Entropieänderung über einen relativen großen Temperaturbereich erfolgt. Zudem ist eine starke Zunahme der Steigung in der Entropie bzw. in den Messdaten bei 132,1(3) K zu beobachten. Ein weiteres Indiz hierfür lässt sich in Abb. 5.31 finden. Es ist zu erkennen, dass die zwei auftretenden Anomalien mit zunehmendem Feld immer mehr zusammenrücken. Dies wirft die Frage auf, warum keiner der Übergänge bei 6 T in der spezifischen Wärme zu beobachten ist, obwohl sie beide in der Suszeptibilität erkennbar sind (vgl. Abb. 5.31, Abb. 5.32). Der Blick auf die Ehrenfest-Relation für die Feldabhängigkeit der Temperatur des Phasenübergangs (Gleichung 2.26) liefert eine mögliche Erklärung. Aus dem Verlauf der Anomalie in Abb. 5.31 wird ersichtlich, dass mit steigendem Feld der Übergang nahezu temperaturunabhängig wird. Somit ist $\frac{dT_{\text{SR}}}{dH}$ relativ klein. Gleichbedeutend damit ist, dass entweder der Sprung in der

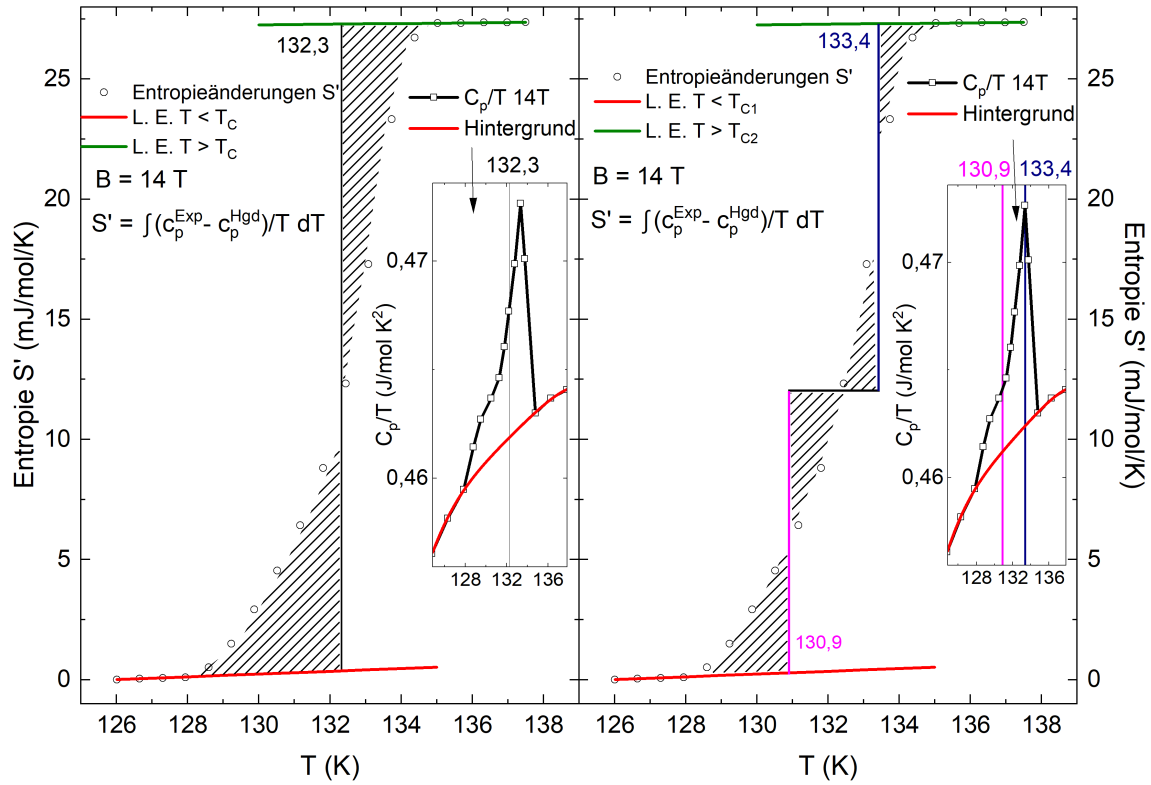


Abbildung 5.34: Die berechneten magnetischen Entropieänderungen $S'(T)$ bei T_c in $B = 14$ T. Die Einsätze zeigen jeweils den verwendeten Hintergrundfit an c_p/T zur Bestimmung von S' . In (a) wird ein und in (b) zwei Phasenübergänge im Bereich der Anomalie in c_p angenommen. Die vertikalen Linien lokalisieren Phasenübergänge. Zur Bestimmung der kritischen Temperaturen wurde eine Gleiche-Flächen Konstruktion verwendet. L. E. steht für Lineare Extrapolation.

Magnetisierung klein oder der Sprung in der Entropie relativ dazu groß ist. Bei einem Magnetfeld von 6 T ist die Phasengrenze flacher als bei 14 T. In Folge dessen lässt sich aus dem Verlauf der Phasengrenze möglicherweise schlussfolgern, dass bei 6 T nicht ausreichend Entropie umgesetzt wird, um in der spezifischen Wärme detektiert zu werden. Analoge Argumentation lässt sich ebenfalls für die Anomalie anwenden, die bei höherer Temperatur in Abb. 5.31 auftritt. Unter der Annahme, dass ein Phasenübergang vorliegt, befände sich dieser auf der steigenden Flanke bei einer Temperatur von 132,3(2) K mit einem Sprung in der Entropie von 26,9(3) mJ/molK. Bei Vorliegen von zwei Phasenübergängen wären diese bei 130,9(2) K ($\Delta S'_1 = 11,7(3)$ mJ/molK) und 133,4(2) K ($\Delta S'_2 = 15,3(3)$ mJ/molK). Zweiterer befände sich auf dem Maximum der Anomalie.

Mit den Sprüngen in der Suszeptibilität und der relativen Längenänderung sowie den symmetrischen Maxima aus Abb. 5.32 lässt sich der Phasenübergang als Pha-

senübergang erster Ordnung einstufen. Somit kann die Feldabhängigkeit von T_c mithilfe der Clausius-Clapeyron-Relation (Gleichung 2.23) aus den Sprüngen in der Entropie und Magnetisierung bestimmt werden. Für den Sprung in der Magnetisierung erhält man $\Delta M = 25,5(6)$ erg/Gmol. Daraus folgt: $\frac{\partial T_c}{\partial B} = -0,94(2)$ K/T bzw. $\frac{\partial T_c}{\partial B}(\Delta S'_2) = -1,66(4)$ K/T. Die Verschiebung der Phasengrenze von T_c lässt sich ebenfalls aus den Anomalien extrahieren (siehe Abb. 5.32). Für den Bereich von 8 T bis 14 T ergibt sich durch lineare Extrapolation $\frac{\partial T_c}{\partial B} = -1,7(1)$ K/T. Qualitativ beschreiben die erhaltenen Werte die negative Feldabhängigkeit und bewegen sich in der selben Größenordnung. Quantitativ stimmt der zweite berechnete Wert aus der Entropie mit dem aus der linearen Extrapolation innerhalb der Fehler überein. Im Rahmen dieser Arbeit lässt sich jedoch nicht exakt feststellen, welches Modell die Realität besser beschreibt. Mit dem Sprung in der Länge sind auch die Druckabhängigkeiten von T_c und B_c berechenbar (Gleichung 2.21, 2.22). Da zu den $c_p^{14\text{T}}$ nur Dilatometriedaten mit 13 T und 15 T vorliegen, lässt sich $\frac{\partial T_c^{14\text{T}}}{\partial p_a}$ zu $\approx (10^{-9} \text{ K/Pa})$ abschätzen. Für $\frac{\partial B_c^{13\text{T}}}{\partial p_a}$ ergibt sich 7,0(9) T/GPa. Somit stabilisiert uniaxialer Druck entlang der a-Achse T_c und B_c .

Nach der Analyse des Phasenübergangs in der thermischen Ausdehnung, Suszeptibilität und der spezifischen Wärme wird als nächstes das Verhalten von T_N^{Cr} im Feld untersucht. Zunächst wird die Verschiebung in der spezifischen Wärme dafür herangezogen (vgl. Einsatz Abb. 5.17). Im Nullfeld tritt eine λ -förmige Anomalie auf. Diese wird mit steigendem Feld breiter und nimmt in der Höhe ab. Die fallende Flanke verschiebt sich zwischen 0 T und 14 T um 2,0(3) K zu höherer Temperatur. Die magnetische Entropie verlagert sich somit mit steigendem Feld zu höheren Temperaturen. Eine erkennbare Verschiebung der fallenden Flanke ist erst für Felder ab 6 T zu beobachten. Das Maximum der Anomalie bleibt bis 6 T ebenfalls im Rahmen des Fehlers bei konstanter Temperatur. Zwischen 6 T und 14 T verschiebt es sich lediglich um 0,6 K zu höherer Temperatur. Daraus resultiert die Frage nach der feldabhängigen Entwicklung der Phasengrenze von T_N^{Cr} . Aus der Theorie ist im Feld die Verschiebung einer AFM-Grenze zu niedriger Temperatur zu erwarten, da eine ferromagnetische Ausrichtung der Spins bei einem ausreichend hohen Magnetfeld energetisch günstiger wird.

Um den Verlauf der Phasengrenze zu bestimmen, werden im Folgenden Suszeptibilitätsmessungen herangezogen. Zur besseren Lokalisierung sind diese in Abb. 5.35 (a) und (b) in der Ableitung nach Fisher et al. [61] im Temperaturbereich der magnetischen Ordnung von Cr^{3+} für ausgewählte Felder bis 1 T (a) und 14 T (b) gezeigt.

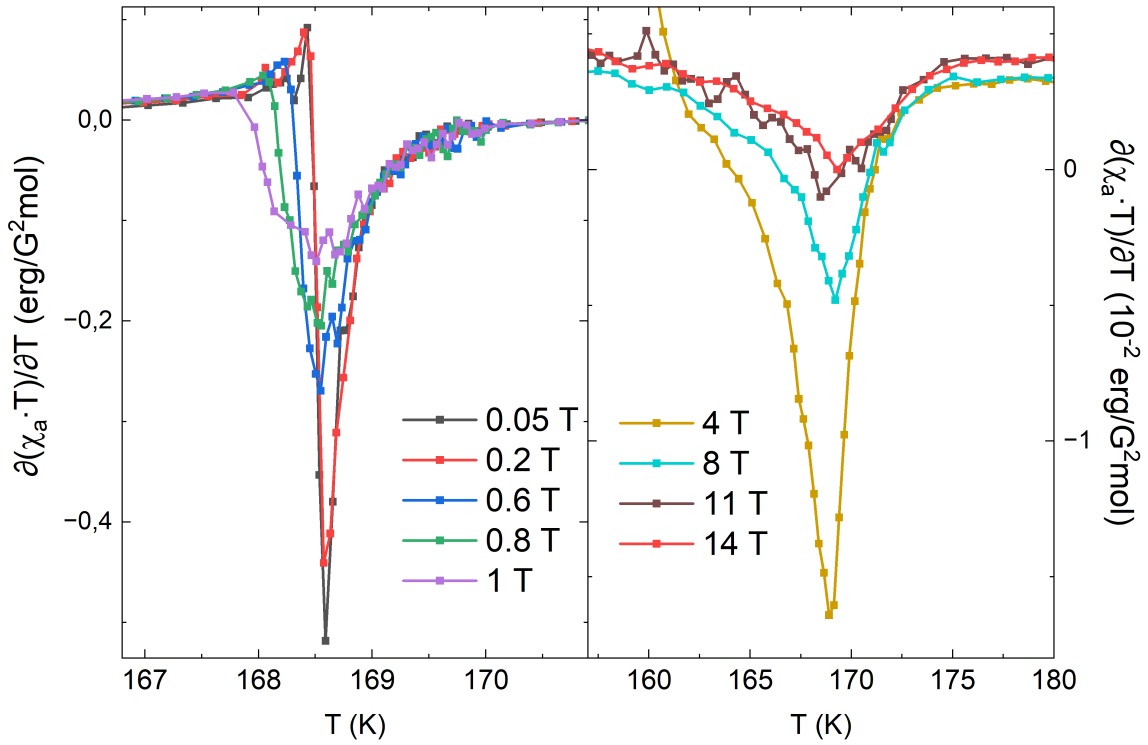


Abbildung 5.35: Ableitung der Suszeptibilität nach Fisher [61] im Temperaturbereich von T_N^{Cr} für Felder bis 1 T (a) und 14 T (b). Minima kennzeichnen die magnetische Ordnungstemperatur der Cr^{3+} -Ionen. Dabei weisen (a) und (b) eine unterschiedliche Skalierung der x- und y-Achse auf.

Dabei weist in (b) die x-Achse einen größeren Temperaturbereich als in (a) auf. Bei einem Feld von 0,05 T zeigt sich ein rapides Absinken der linken fallenden Flanke und ein im Vergleich dazu breiterer Anstieg der rechten steigenden Flanke. Dies entspricht einem negativen λ -förmigen Verlauf. Mit höherem Feld wird analog zu c_p die Anomalie breiter, da die Zeeman-Energie steigt und der Übergang dadurch ausgewaschener bzw. unterdrückt wird. Im Gegensatz zu c_p ist es hier die linke Flanke, die einen Feldeffekt zeigt und mit steigendem Feld bereits bei niedrigerer Temperatur abfällt. Die Minima verschieben sich weniger in der Temperatur und die rechten Flanken verlaufen wieder nahezu identisch. Somit tritt für die steigende Flanke kein Feldeffekt auf. Zur Bestimmung der Übergangstemperatur wird analog zu Fita et al. [18] das jeweilige Minimum verwendet. Bis 1 T bleibt im Rahmen des Fehlers der Übergang bei 168,6(2) K. Für Felder bis 14 T tritt eine leichte Verschiebung zu höherer Temperatur bis 169,6(6) K auf. Eine ausführlichere Darstellung der Phasengrenze erfolgt in Kapitel 5.4. Beim Festlegen des Phasenübergangs in der spezifischen Wärmekapazität stellt sich heraus, dass ein konsistentes Ergebnis nur erfolgt, wenn er

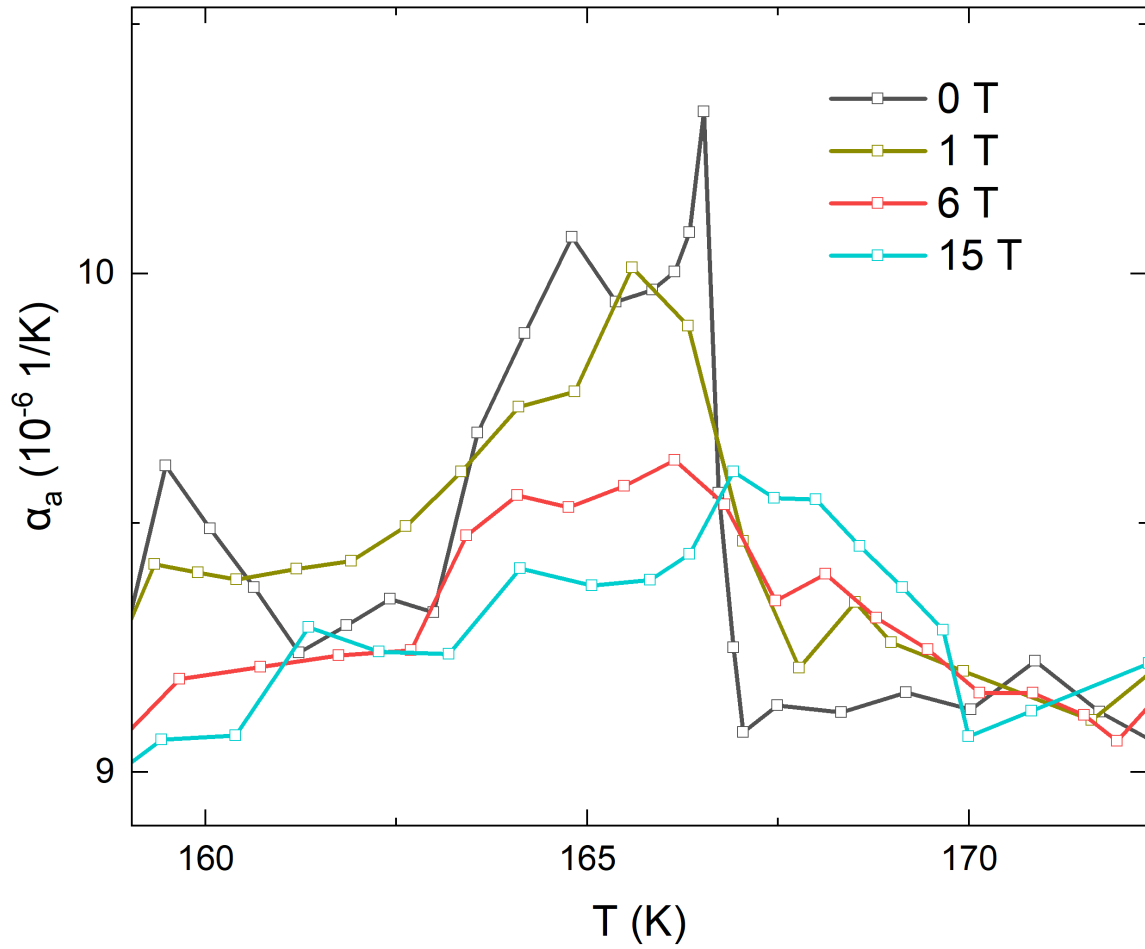


Abbildung 5.36: Vergrößerte Darstellung des thermischen Ausdehnungskoeffizientens α_a für ausgewählte Felder im Bereich der AFM-Ordnung der Chromspins bei T_N^{Cr} . Die hier gezeigten Daten stammen aus dem Oxford Kryostaten.

auf die fallende Flanke lokalisiert wird. Aufgrund der verrauschten Daten im thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Problematik der abweichenden Eichung der Thermometer bei ≈ 170 K im PPMS und dem Oxford-Kryostaten wurde der Verlauf des thermischen Ausdehnungskoeffizienten nur qualitativ benutzt (vgl. Abb. 5.36). Die fallende rechte Flanke verschiebt sich auch hier mit steigendem Feld zu höherer Temperatur und untermauert den zuvor ausgeführten Verlauf der Phasengrenze von T_N^{Cr} . Die experimentellen Ergebnisse lassen sich mit dem Wert aus der dazugehörigen Ehrenfest-Relation (Gleichung 2.26) vergleichen. Mit dem negativen Sprung in der Ableitung der Suszeptibilität bei T_N^{Cr} (vgl. Abb. 5.4, zur Berechnung wurde die einfache Ableitung verwendet) und $\Delta c_p = 8,1(11)$ J/molK ergibt sich $\frac{dT}{dB} = 0,08(1)$ K/T bei $B \approx 0$ T. Dies gibt die schwache positive Feldabhängigkeit wider und bestätigt die experimentellen Daten.

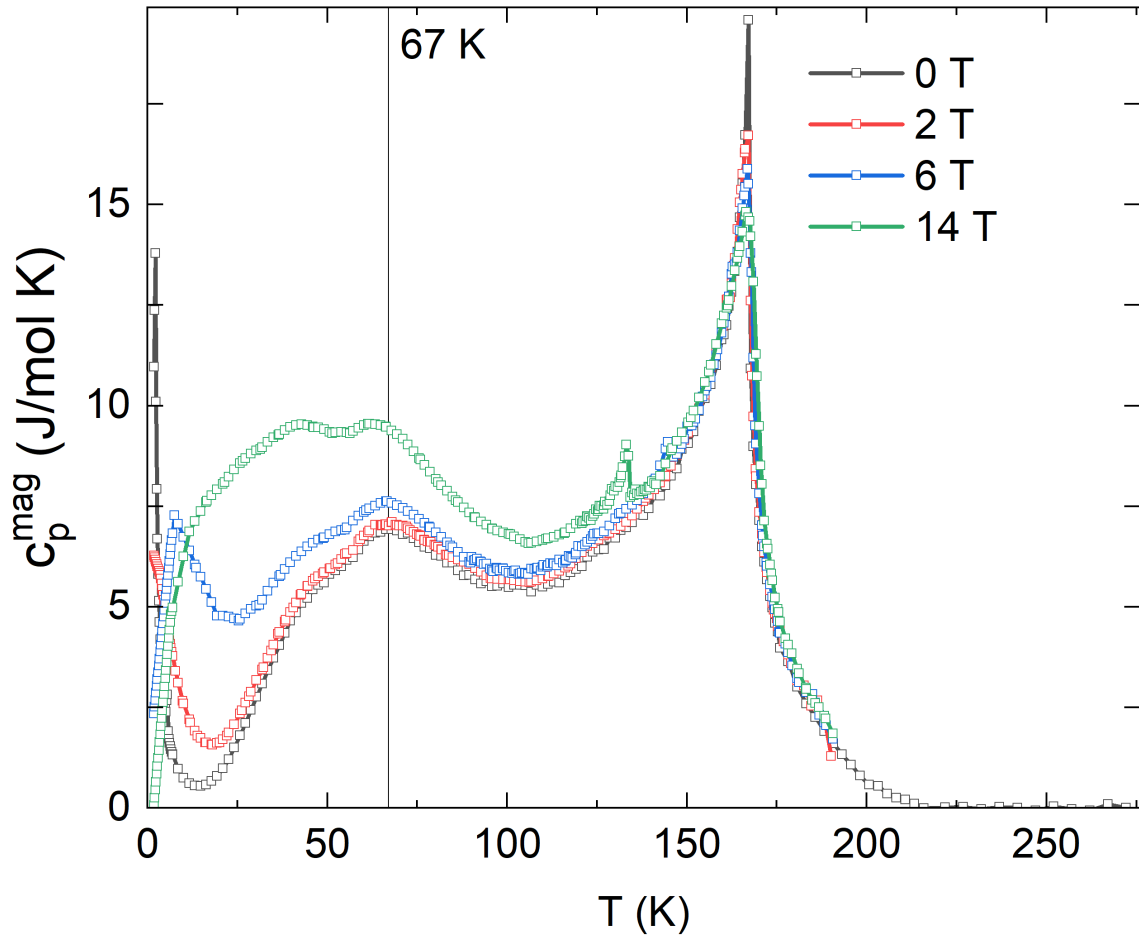


Abbildung 5.37: Nicht-phononische spezifische Wärmekapazität $c_p^{\text{mag}} = c_p - c_p^{\text{DE}}$ (siehe Abb. 5.7 und 5.10) für verschiedene Felder. Die vertikale Linie markiert ein feldunabhängiges lokales Maximum.

Eine weitere Gemeinsamkeit, die zwischen den Felddaten der thermischen Ausdehnung und spezifischen Wärme vorliegt, ist, dass beide im unteren Temperaturbereich mit steigendem Feld oberhalb der Nullfelddaten verlaufen (vgl. Abb. 5.16, 5.17). Bei $\alpha_a^{15\text{T}}$ ist dies bis circa 50 K der Fall. Bezogen auf die spezifische Wärme bedeutet dies, dass sich die magnetische Entropie mit steigendem Feld zu höherer Temperatur verschiebt.

Im Kapitel 5.2 wurde ein Debye-Einstein-Fit (DEF) an die Nullfelddaten der spezifischen Wärmekapazität angepasst. Im Folgenden wird dieser auf die Felddaten der spezifischen Wärme angewendet, um daraus Rückschlüsse auf die magnetische Entropie zu ziehen. In Abb. 5.37 ist die berechnete nicht-phononische Wärmekapazität für die gemessenen Felder gezeigt. Diese wird im Folgenden als c_p^{mag} bezeichnet. Da unterhalb von 10 K die Phononen einen vernachlässigbaren Einfluss haben, zeigt sich

hier der Verlauf der gesamten gemessenen spezifischen Wärme. Oberhalb von 15 K steigt $c_p^{\text{mag},0\text{T}}$ an und weist einen breiten Buckel bis ungefähr 100 K auf. Daraufhin geht $c_p^{\text{mag},0\text{T}}$ in eine λ -förmige Anomalie über. Die 2 T Kurve verläuft bis circa 35 K oberhalb der Nullfelddaten. Darüber sind sie deckungsgleich. Für 6 T und 14 T verlaufen die Kurven mit steigendem Feld über einen größer werdenden Temperaturbereich oberhalb des Nullfelds. Dadurch ist gut erkennbar, dass die magnetische Entropie sich mit steigendem Feld zu höherer Temperatur verschiebt. Auffällig ist das breite feldunabhängige lokale Maximum bei 67 K in der magnetischen Wärmekapazität. In der Grüneisenskalierung konnte gezeigt werden, dass dies vermutlich auf zwei unabhängige kurzreichweitige magnetische Ordnungsprozesse zurückgeführt werden kann. Daher ist es überraschend, dass diese feldunabhängig sind. Möglicherweise reichen 14 T nicht aus, um einen Feldeffekt beobachten zu können. Eine weitere, jedoch unwahrscheinlichere Möglichkeit für das Maximum könnte die Kristallfeldaufspaltung der Cr^{3+} -Spins sein, die in Zubov [21] allerdings als vernachlässigbar klein betrachtet wird. In Jaiswal et al. [76] wird sie als mögliche Ursache für auftretende Übergänge in UV/VIS-Spektroskopie genannt. Eine Größe der Aufspaltung der Energieniveaus wird jedoch nicht angegeben. Aus der magnetischen spezifischen Wärme lässt sich für die verschiedenen Felder der Verlauf der magnetischen Entropie gegen die Temperatur berechnen.

Dieser ist in Abb. 5.38 gezeigt. Dabei wurden die 0 T, 2 T und 6 T-Kurven um 8,7 J/(molK), 6,9 J/(molK) bzw. 2,4 J/(molK) vertikal nach oben verschoben, so dass sie im Hochtemperaturbereich mit der 14 T-Kurve aufeinander liegen. Zusätzlich sind in gestrichelten Linien die theoretischen Sättigungswerte für GdCrO_3 sowie das magnetische Gd-Subsystem eingezeichnet. Es sei nochmal darauf hingewiesen, dass der Verlauf der $S_{\text{mag}}^{14\text{T}}$ -Kurve bzw. deren Sättigungsentropie als Randbedingung für den Debye-Einstein-Fit herangezogen und mit dem theoretischen Limit verglichen wurde. Dies ist gerechtfertigt, da $c_p^{14\text{T}}$ bei 1,8 K nahezu null ist (siehe Abb. 5.17) und somit unterhalb von 1,8 K nahezu keine magnetische Entropie mehr vorhanden ist. Von tiefen Temperaturen kommend ist in $S_{\text{mag}}^{0\text{T}}$ ein starker Anstieg zu erkennen. Bei circa 10 K tritt ein Abknicken in ein schwaches Plateau auf. Mit steigender Temperatur setzt eine Rechtskrümmung ein, die nach einem Knick bei ≈ 168 K in Sättigung geht. Die 2 T-Kurve zeigt fast einen identischen Verlauf mit geringen Unterschieden. Der Anstieg bei tiefen Temperaturen ist ein wenig stärker und das einsetzende Plateau ist aufgeweichter. $S_{\text{mag}}^{6\text{T}}$ und $S_{\text{mag}}^{14\text{T}}$ verlaufen bei den tiefsten Temperaturen flacher als die 0 T und 2 T Kurve und zeigen kein kurzzeitiges Plateau. Qualitativ zeigen die

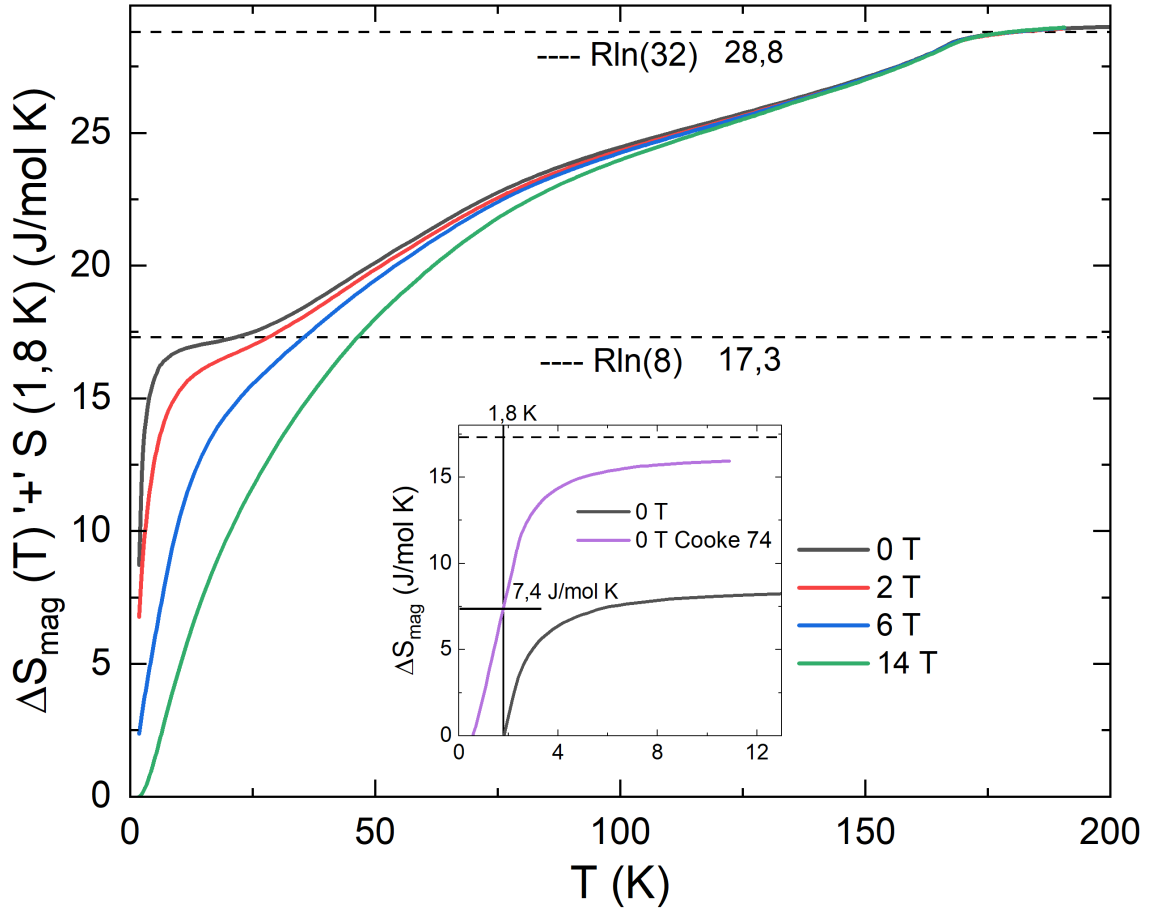


Abbildung 5.38: Verlauf der magnetischen Entropie, bestimmt aus dem phänomenologischen Debye-Einstein-Fit, für verschiedene Felder aufgetragen gegen die Temperatur. Die 0 T, 2 T und 6 T-Kurven wurden um 8,7 J/(molK), 6,9 J/(molK) bzw. um 2,4 J/(molK) vertikal nach oben verschoben, so dass sie im Hochtemperaturbereich aufeinander liegen. Die gestrichelten Linien entsprechen der theoretischen Sättigung von GdCrO_3 und Gd^{3+} . Der Debye-Einstein Fit wurde so angepasst, dass die 14 T Kurve gegen den theoretischen Wert für GdCrO_3 strebt. Im Einsatz ist zusätzlich der berechnete magnetische Entropieverlauf aus den in Cooke et al. [22] präsentierten spezifischen Wärmekapazitätsdaten ab 560 mK gezeigt.

Kurven im höheren Temperaturbereich einen ähnlichen Verlauf und lassen sich aufeinander verschieben. Dies zeigt, dass ein Magnetfeld $B \parallel a$ bis 14 T bei niedrigeren Temperaturen einen Einfluss auf den Magnetismus hat. Im Einsatz ist zusätzlich die berechnete Entropie aus Cooke et al. [22] dargestellt. Die beiden Kurven lassen sich aufeinander verschieben und unterscheiden sich nur durch den Wert $7,4(2) \text{ J}/(\text{molK})$, d.h. der gemessenen Entropie zwischen 560 mK und 1,8 K aus Cooke et al. [22]. Bei dem gewählten Debye-Einstein-Fit saturiert $S_{mag}^{14\text{T}}$ bei $29 \text{ J}/(\text{molK})$, was das theoretische Limit von $28,8 \text{ J}/(\text{molK})$ leicht übersteigt. Dies ist akzeptabel, da das phononische Verhalten hier nur als grobe Abschätzung beschrieben wurde. Der Knick, der in allen Kurven bei ungefähr 170 K auftritt, lässt sich auf die AFM-Ordnung der Cr^{3+} -Spins zurückführen. Die Differenz zwischen $S_{\text{sat}}^{14\text{T}}$ und $S_{\text{sat}}^{0\text{T}}$ bei 1,8 K beträgt $8,7 \text{ J}/(\text{molK})$ und gibt eine gute Schätzung ab, wie viel Entropie im Nullfeld zwischen 0 K und 1,8 K vorhanden ist. Zudem liegt die Differenz in guter Nähe zu den $7,4(2) \text{ J}/(\text{molK})$ von Cooke et al. [22]. In Kapitel 5.4 werden die diskutierten Anomalien für $B \parallel a$ -Achse in einem Phasendiagramm zusammengefasst.

5.3.2 $B \parallel c$

In Abb. 5.39 (a) sind die relativen Längenänderungen dL_c/L_c im Nullfeld und für ein Feld in Höhe von 15 T parallel zur c-Achse bis 285 K gezeigt. Die relativen Längenänderungen von 0 T und 15 T wurden mithilfe der gemessenen Magnetostriktion bei 90 K aufeinander normiert. Die Längenänderungen aus den Magnetostriktionen sind als grüne senkrechte Linien eingezeichnet. Im Einsatz der Abb. 5.39 (a) ist das Tieftemperaturverhalten vergrößert dargestellt. Von tiefen Temperaturen kommend zeigt sich, dass der Sprung im Nullfeld bei $5,5(5) \text{ K}$ in den 15 T-Daten verschwunden ist. Mit zunehmender Temperatur verlaufen die Kurven nahezu parallel und in beiden tritt ein Knick bei circa 167 K auf. Zu den höchsten gemessenen Temperaturen verlaufen sie weiterhin parallel.

In Abb. 5.39 (b) sind die zugehörigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_c gezeigt. Die zwei Einsätze stellen das Tieftemperaturverhalten bzw. das Verhalten im Bereich der Néel-Temperatur der Chromspins vergrößert dar. Beginnend bei tiefen Temperaturen ist zu erkennen, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient von 15 T kein Maximum im Vergleich zum Nullfeld aufweist. Er verläuft bis circa 50 K unterhalb der Nullfeldkurve. Mit höheren Temperaturen zeigen sie das gleiche Verhalten. Die λ -förmige Anomalie ist hier im Vergleich zum Nullfeld breiter und fällt schwächer aus. Aus dem Einsatz in Abb. 5.39 (a) ist zu erkennen, dass die Magnetostriktionen

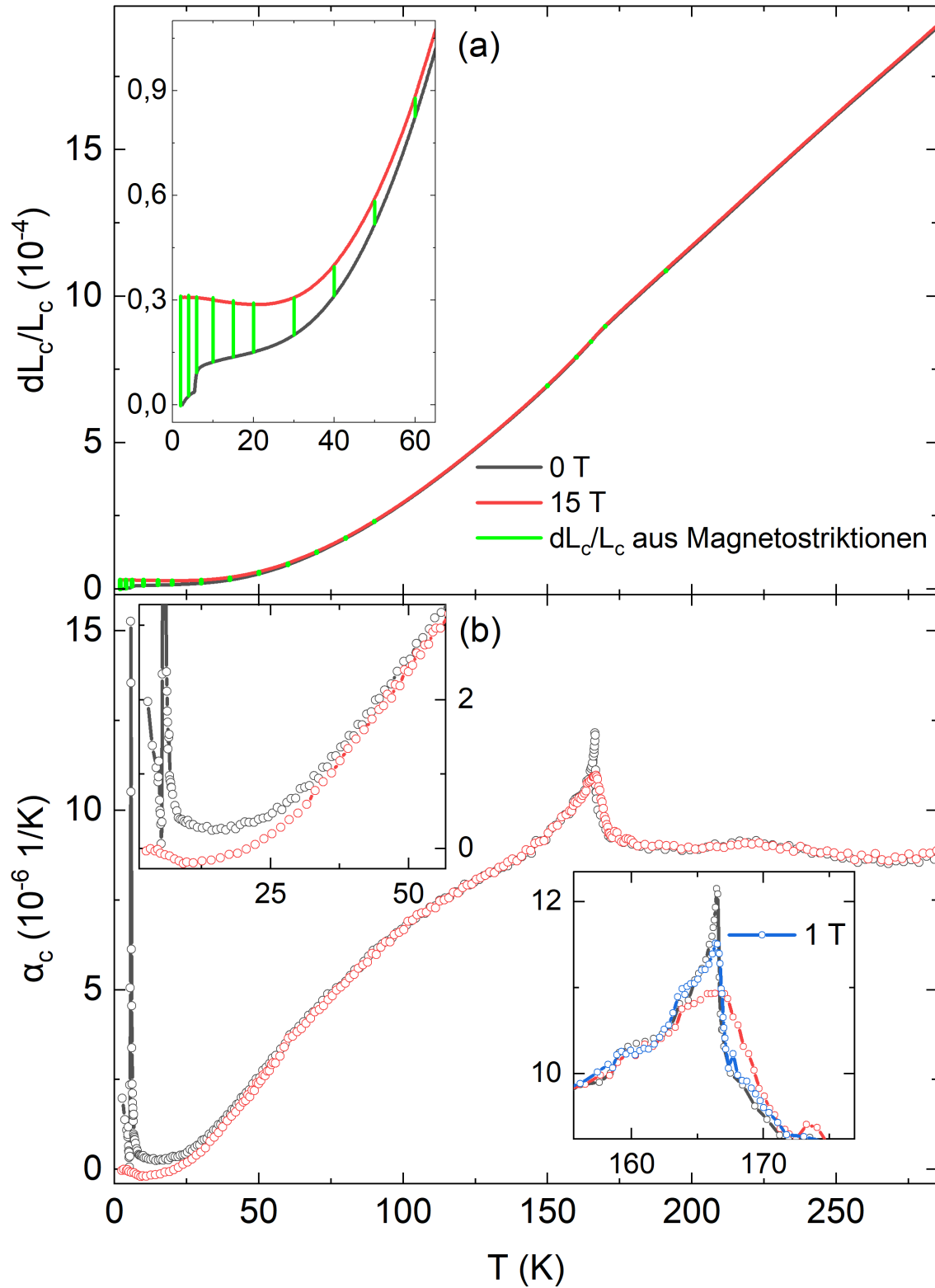


Abbildung 5.39: Relative Längenänderungen dL_c/L_c (a) im Nullfeld und 15 T normiert mit der gemessenen Magnetostruktion bei 90 K. Diese sind als grüne senkrechte Linien eingezeichnet. In (b) sind die zugehörigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_c dargestellt. Die Einsätze zeigen eine vergrößerte Darstellung von auftretenden Magnetfeldeffekten.

mit steigender Temperatur kontinuierlich geringer werden. Somit sinkt der Einfluss des Magnetfeldes mit größer werdender Temperatur auf die Längenänderungen. Auch im Bereich der zwei auftretenden Phasenübergänge zwischen 2 K und 10 K im Nullfeld zeigen die Messungen der Magnetostriktion und der thermischen Ausdehnung eine gute Konsistenz.

Im unteren Einsatz ist das Verhalten der λ -Anomalie vergrößert mit den Daten von 1 T dargestellt. Mit steigendem Feld nimmt die Höhe der Anomalie ab. Eine Verbreiterung und ein leichtes Verschieben zu höherer Temperatur des Phasenübergangs tritt in den 15 T Daten auf. Die Feldabhängigkeit von T_N^{Cr} lässt sich aus den Daten ableiten und mit der Ehrenfestrelation (Gleichung 2.26) berechnen. Für Erstes ergibt sich mit $\Delta B = 15 \text{ T}$ und $\Delta T_N^{\text{Cr}} = 1,9(9) \text{ K}$ mittels linearer Extrapolation: $\Delta T_N^{\text{Cr}}/\Delta B = 0,13(6) \text{ K/T}$. Für die zweite Methode ergibt sich aus dem negativen Sprung in der Ableitung der Suszeptibilität eine positive Feldabhängigkeit (vgl. Abb. 5.2 (c), bei der Berechnung wurde die einfache Ableitung verwendet). Mit $\Delta c_p = 8,1(11) \text{ J/molK}$ ergibt sich $\partial T_N^{\text{Cr}}/\partial B = 0,09(2) \text{ K/T}$. Somit stimmen beide Größen innerhalb der Fehlergrenzen überein und beschreiben die positive Feldabhängigkeit. Die Ehrenfest-Relation bestätigt somit die vergleichsweise schwache Feldabhängigkeit.

Aus dem Vergleich der Felddaten resultiert ebenfalls, dass bei tiefen Temperaturen ein deutlicher Feldeffekt auftritt. Der Sprung in der relativen Längenänderung, der zur Spinreorientierung korrespondiert, verschwindet. Die Nullfelddaten der relativen Längenänderung dL_c/L_c sowie des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_c wurden bereits in Abb. 5.3 (a), (b) dargestellt. Um die Verschiebung der Phasenübergänge im Feld zu analysieren, sind in Abb. 5.40 Messungen der thermischen Ausdehnung für Felder bis 0,4 T im Tieftemperaturbereich gezeigt. Zusätzlich werden Magnetisierungsmessungen bei 50 Oe und 0,1 T präsentiert. In Abb. 5.40 (a) sind auf der linken Achse die Daten der relativen Längenänderungen dL_c/L_c und auf der rechten Achse die der Suszeptibilität χ_c gezeigt. In Abb. 5.40 (b) sind die zugehörigen Ableitungen bzw. die magnetische Wärmekapazität nach Fisher [61] dargestellt.

Bereits bei 0,1 T verändert sich der Sprung in der relativen Längenänderung. Das Maximum in der thermischen Ausdehnung ist im Vergleich zum Nullfeld zu 4,7(2) K verschoben. Die Breite der Anomalie hat deutlich zugenommen und die Intensität abgenommen. Für 0,2 T steigt die relative Längenänderung von tiefen Temperaturen kommend bis 3 K rapide an und flacht daraufhin ab. In $\alpha_c^{0,2\text{T}}$ tritt an der Grenze der gemessenen Temperaturen bei 2,3(1) K ein Hochpunkt auf, dessen Höhe im Ver-

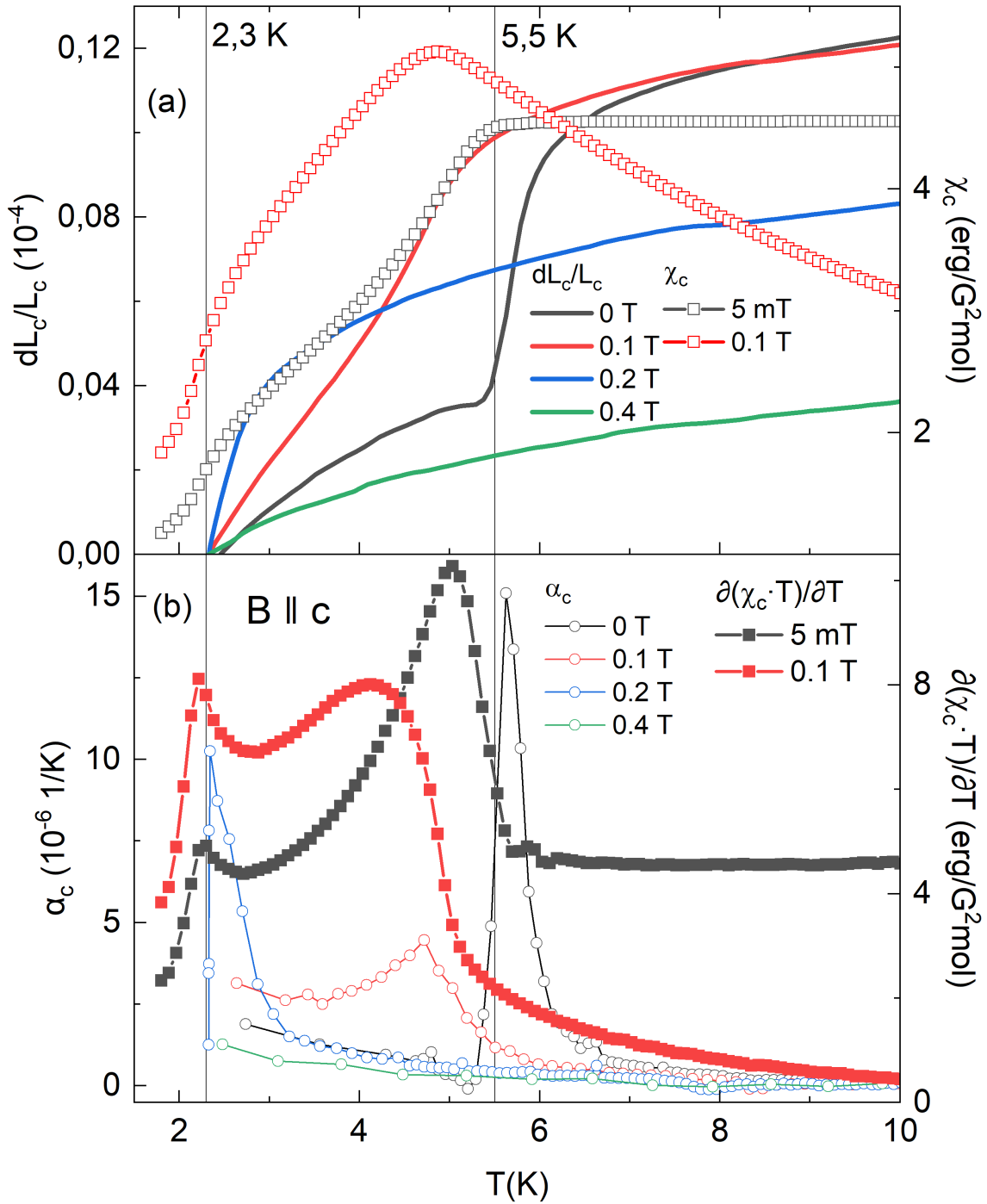


Abbildung 5.40: Relative Längenänderungen dL_c/L_c (Linien) und die Suszeptibilität χ_c (Quadrate)(a) für Felder parallel zur c -Achse bis 0,4 T bzw. 5 mT und 0,1 T aufgetragen gegen die Temperatur bis 10 K. In (b) sind die zugehörigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_c (Kreise) und die magnetische Wärmekapazität nach Fisher [61] gezeigt. Die vertikalen Linien sowie die angegebenen Temperaturen markieren Phasenübergänge im Nullfeld. Magnetische Messungen von von Ning Yuan [60].

gleich zu 0,1 T wieder zugenommen hat. Der Verlauf des Maximums in $\alpha_c^{0,2\text{T}}$ ist vor allem auf der fallenden Flanke mit Vorsicht zu betrachten, da je nach Binning die letzten Datenpunkte sich merklich verschieben. Bei einem Feld von 0,4 T wächst die relative Längenänderung von tiefen Temperaturen kommend, jedoch im Vergleich zu den niedrigeren Feldern deutlich geringer. Im zugehörigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist kein Maximum mehr zu erkennen. Das Absinken von tiefsten Temperaturen kommend könnte eine fallende Flanke darstellen.

Die Suszeptibilität χ_c bei 5 mT zeigt von 1,8 K kommend zwei Krümmungen im Verlauf, die zu einem positiven bzw. negativen Buckel führen. Bei 5,5(2) K erreicht sie ein Plateau. In der Ableitung nach Fisher [61] korrespondieren dazu zwei positive Anomalien gefolgt von einem konstanten Verlauf. Bei 0,1 T weist die Suszeptibilität von tiefsten Temperaturen kommend eine Linkskrümmung auf, die in eine Rechtskrümmung übergeht. Daraufhin erreicht sie ein Maximum und fällt anschließend. In der Ableitung nach Fisher [61] tritt zunächst ein starker Anstieg auf, der in einem Hochpunkt endet. Mit steigender Temperatur erreicht sie ein Minimum, gefolgt von einem weiteren Maximum, das auf der rechten Flanke rapide abfällt.

Die vertikale Linie bei 5,5 K markiert die Spinreorientierung im Nullfeld. Eine kleine Temperaturverschiebung zwischen den Anomalien in der Dilatometrie und der Suszeptibilität ist zu erkennen, die jedoch innerhalb der Fehlergrenzen kompatibel ist. Der aufgeweichte Sprung in der relativen Längenänderung bei 0,1 T impliziert, dass die Spinreorientierung zu tieferer Temperatur verschoben wird und in die AFM-Ordnung der Gadolinium-Spins übergeht. Dies deutet sich auch in α_c durch das breitere Maximum an, das auf der linken Flanke auf halber Höhe wieder beginnt zu steigen. Somit wird die Spinreorientierung im Feld vermutlich stärker unterdrückt als die Gadolinium-Ordnung. Dies bestätigt sich in der Suszeptibilität bei 0,1 T. Die SR wird in der magnetischen Wärmekapazität nach Fisher [61] auf die stark fallende rechte Flanke gelegt. Im Gegensatz dazu verschiebt sich im Feld das Maximum in der Ableitung nach Fisher [61], das zur Gadolinium-Ordnung korrespondiert, nur geringfügig (siehe vertikale Linie bei 2,3 K). Der vergleichsweise starke Anstieg in der relativen Längenänderung bei 0,2 T lässt sich vermutlich der SR oder der einsetzenden Gadolinium-Ordnung zuschreiben. Möglicherweise laufen hier auch die zwei Phasengrenzen aufeinander, was durch den Anstieg des Maximums im thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich zu 0,1 T untermauert wird. Die thermische Ausdehnung bei einem Feld von 0,4 T zeigt, dass bis 2,3 K keine Anomalie auftritt. Das Absinken von $\alpha_a^{0,4\text{T}}$ zeigt möglicherweise die fallende Flanke einer Anomalie.

Aus den gezeigten Daten lässt sich ableiten, dass die Spinreorientierung für ein Feld entlang der kristallographischen c -Achse sich zu tieferen Temperaturen verschiebt und somit destabilisiert wird. Da unterhalb der Spinreorientierungstemperatur ein FM-Moment entlang der a -Achse und oberhalb längs der c -Achse auftritt, wird für ein Feld entlang der c -Achse vermutlich die $\Gamma_2(\mathbf{F}_x^{\text{Cr}}\mathbf{G}_z^{\text{Cr}})$ Phase destabilisiert.

Wie bereits aufgezeigt, lässt sich mithilfe der Ehrenfest (Gleichung 2.26) bzw. Clausius-Clapeyron Relation (Gleichung 2.23) die Feldabhängigkeit von T_{SR} und T_N^{Gd} bestimmen. Für die Spinreorientierung ist dies aus dem Verlauf der Suszeptibilität (vgl. Abb. 5.40 (a)) jedoch nicht zu berechnen, da eine Sprunghöhe sich daraus nicht ablesen lässt. In der Ableitung nach Fisher [61] (vgl. Abb. 5.40 (b)) ist zu erkennen, dass bereits kurz oberhalb von T_N^{Gd} diese ansteigt. Daraus lässt sich ein positiver Sprung in der Suszeptibilität ableiten, woraus eine negative Feldabhängigkeit resultiert. Da die AFM-Ordnung der Gadolinium Spins vermutlich ein Phasenübergang zweiter Ordnung darstellt, wird hier der Sprung in der Ableitung der Suszeptibilität benötigt, der ebenfalls positiv ist und zu einer negativen Feldabhängigkeit führt. Dies bestätigt die Daten der thermischen Ausdehnung und der Suszeptibilität, in denen eine Verschiebung der Phasenübergänge zu niedrigeren Temperaturen signalisiert wird.

Im Folgenden werden nun Magnetostruktions- und isotherme Magnetisierungsmessungen herangezogen. In Abb. 5.41 (a) sind die isothermen relativen Längenänderungen dL_c/L_c für verschiedene Temperaturen für Felder bis 15 T dargestellt. Der Einsatz zeigt das Verhalten bei geringen Feldern vergrößert. Die 2 K Kurve wächst bei niedrigen Feldern schwach und zeigt bei 0,23(2) T einen sprunghaften Anstieg (siehe vertikale Linie). Daraufhin wächst die c -Achse kontinuierlich bis die Längenzunahme abnimmt und die Länge nahezu konstant bleibt. Die weiteren Magnetostraktionen zeigen einen ähnlichen Verlauf. Im Vergleich zur 2 K Kurve sinkt mit steigender Temperatur die Sprunghöhe, die sich simultan noch zu geringem Feld verschiebt. Oberhalb des Sprunges nimmt die Steigung der relativen Längenänderung mit zunehmender Temperatur ab. Die einsetzende Rechtskrümmung verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höherem Feld. Die eingezeichneten grünen Linien in Abb. 5.39 (a) visualisieren den Verlauf der gezeigten Magnetostraktionen. Die deutliche Abnahme der Längenänderungen zwischen 2 K und 10 K wird ersichtlich. Die Magnetostruktionskoeffizienten λ_c (Abb. 5.41 (b)) spiegeln das Verhalten der relativen Längenänderungen wider. Für 2 K zeigt λ_c eine ausgeprägte Anomalie mit dem Hochpunkt bei 0,23(1) T. Auffällig dabei sind auf der linken Flanke zwei Buckel.

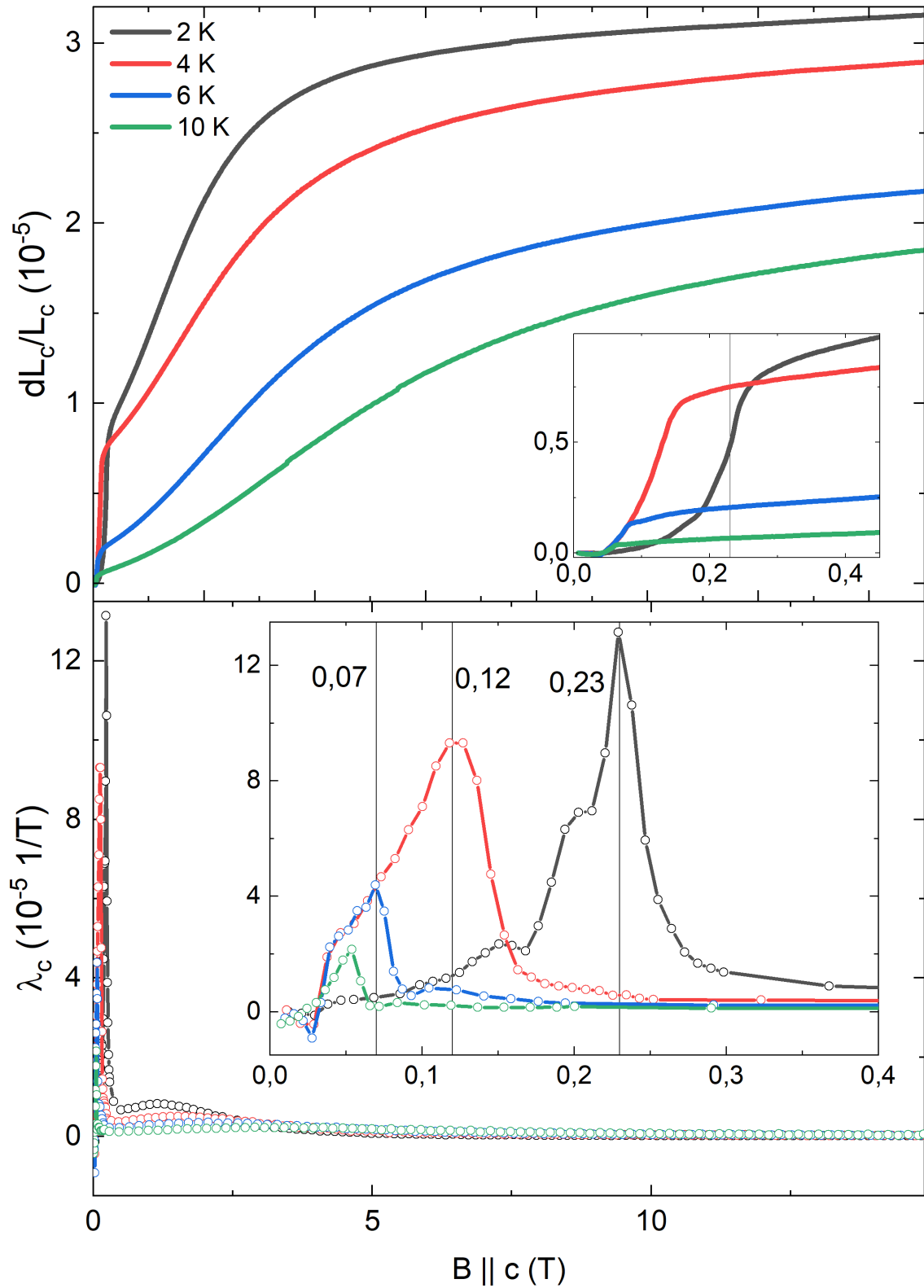


Abbildung 5.41: Magnetostriktive relative Längenänderungen dL_c/L_c (a) und der zugehörige Magnetostruktionskoeffizient λ_c (b) für Felder parallel zur c-Achse bis 14 T für verschiedene Temperaturen bis 10 K. Die Einsätze zeigen jeweils das Verhalten bei niedrigen Feldern. Die vertikalen Linien sowie der qualitative Wert lokalisieren Maxima der Anomalien.

Mit steigendem Feld tritt ein breites Maximum mit dem Hochpunkt bei 0,82(5) T auf. Daraufhin strebt λ_c^{2K} gegen null. Mit höherer Temperatur nimmt die Höhe der Anomalie ab und verschiebt sich zu geringerem Feld. Für 4 K zeigt die Anomalie ein sehr rundliches Verhalten im Gegensatz zu den anderen Anomalien, die sehr spitz verlaufen. Auch bei 4 K und 6 K tritt auf der linken Flanke eine leichte Krümmung auf. Mit zunehmendem Feld verlaufen die Magnetostruktionskoeffizienten bei niedriger Temperatur oberhalb derer bei höherer Temperatur. Zu den höchsten gemessenen Feldern nähern sie sich der null.

In Abb. 5.42 ist die isotherme Magnetisierung M_c (a) sowie die Ableitung $\partial M_c/\partial B$ (b) für Felder von -7 T bis 7 T gezeigt. Die Daten wurden von -7 T bis 7 T aufgenommen. Die Einsätze stellen jeweils das Verhalten zwischen $-0,4$ T und $0,4$ T vergrößert dar. Die Magnetisierung von $1,8$ K steigt von 0 T kommend linear an und weist bei $0,23(2)$ T einen sprunghaften Anstieg auf. Mit steigendem Feld wächst die Magnetisierung kontinuierlich an und erreicht bis 7 T ein Sättigungsplateau von $6,0(1) \mu_B/\text{f.u.}$. Für die entgegengesetzte Polarisierung zeigt sich ein punktsymmetrisches Verhalten. Für 4 K zeigt die Magnetisierung einen Sprung um 0 T. Gleiches gilt für 6 K und 10 K. Mit zunehmender Temperatur weist der Sprung eine geringere Höhe und Breite auf. Oberhalb der Anomalien zeigen die Magnetisierungskurven einen ähnlichen Verlauf wie bei $1,8$ K auf. Der Unterschied besteht darin, dass mit steigender Temperatur die Zunahme der Magnetisierung langsamer erfolgt. In Abb. 5.42 (b) ist die zugehörige Suszeptibilität zu sehen. Für $1,8$ K steigt diese von 0 T kommend leicht an und geht in ein symmetrisches Maximum über. Daraufhin zeigt sie auf der fallenden Flanke einen Buckel und strebt gegen null. Für die negative Polarisierung zeigt sich das gleiche Verhalten. Für 4 K zeigt die Suszeptibilität eine symmetrische Anomalie um 0 T. Diese steigt von negativen Feldern kommend stark an, knickt dann ab und weist ein spitzes Maximum auf. Mit höherem Feld tritt auch hier ein schwacher Buckel auf, der etwas geringer als bei $1,8$ K ist. Für 6 K und 10 K treten ebenfalls symmetrische Anomalien um 0 T auf. Sie zeigen ein symmetrisches Maximum, dass für 10 K etwas schmaler ist. Zu größeren Feldern ist analog zum Magnetostruktionskoeffizienten erkennbar, dass bei niedriger Temperatur $\partial M_c/\partial B$ höher verläuft als bei höheren Temperaturen.

Aus dem Vergleich der Daten resultiert, dass bei den gleichen Feldstärken in den magnetischen und strukturellen Eigenschaften Anomalien auftreten. Der Sprung in der relativen Längenänderung bei 2 K und $0,23(2)$ T korrespondiert zum Sprung in der Magnetisierung bei gleichem Feld. Mit dem symmetrischen Maximum in der Suszep-

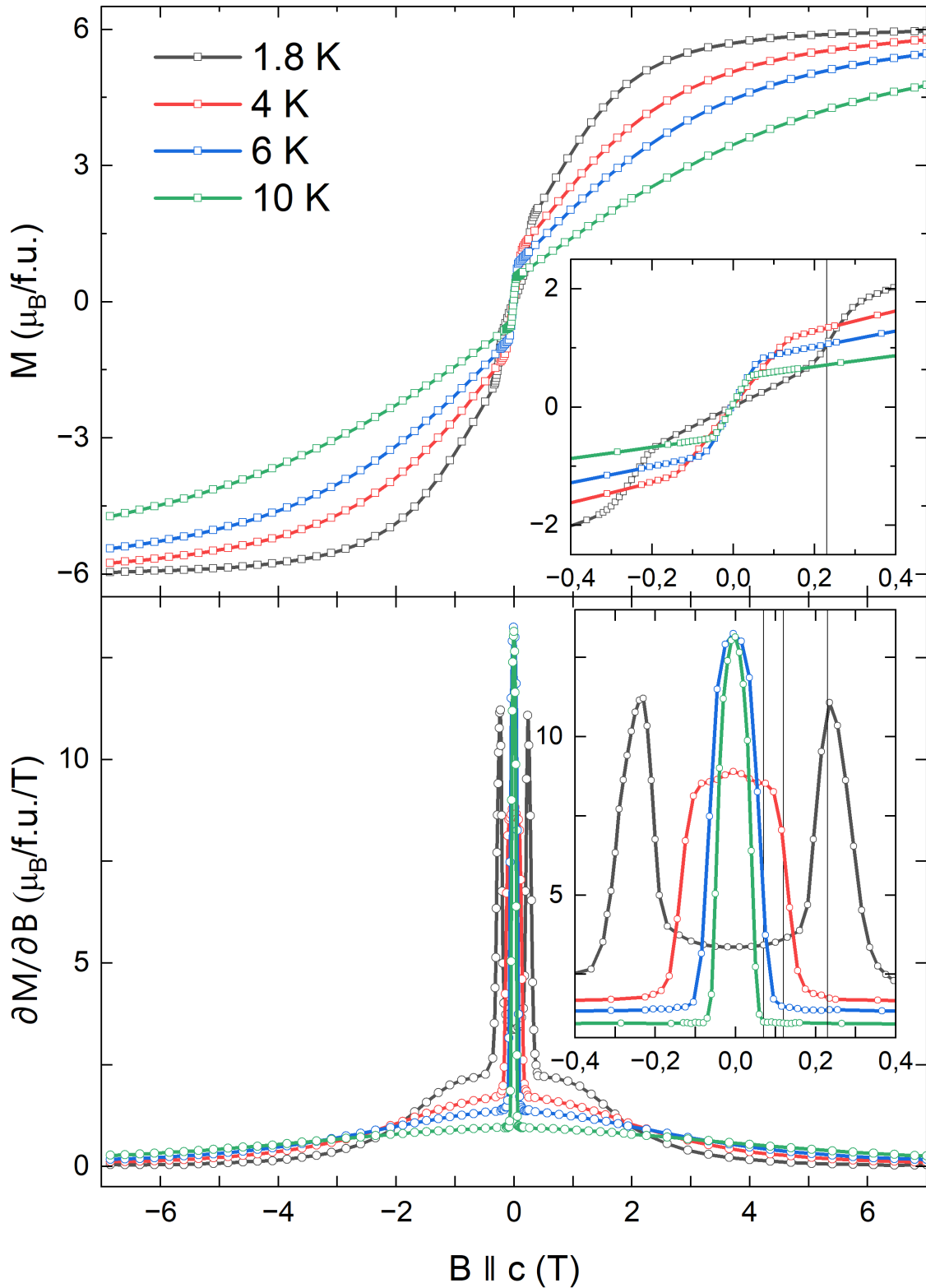


Abbildung 5.42: Isotherme Magnetisierung M_c (a) und die dazugehörige Suszeptibilität $\partial M_c / \partial B$ (b) aufgetragen für Magnetfelder entlang der c -Achse von -7 T bis 7 T für verschiedene Temperaturen bis 10 K. Die Einsätze zeigen jeweils den Verlauf zwischen $-0,4$ T bis $0,4$ T vergrößert. Die vertikalen Linien markieren Anomalien. Gemessen von Ning Yuan [60].

tibilität lässt sich dies als Phasenübergang erster Ordnung einstufen. Oberhalb von T_N^{Gd} verschieben sich die Anomalien in der Magnetisierung um den Ursprung bei 0 T. Da keine dilatometrischen Daten mit negativen Feld vorliegen, können diese nicht identisch miteinander verglichen werden. Jedoch zeigt sich auch hier die Verschiebung zu niedrigem Feld und die Maxima in λ_c korrespondieren zu dem jeweiligen Absinken auf der rechten Flanke in der Suszeptibilität (siehe vertikale Linien). Interessant ist der unterschiedliche Verlauf der Suszeptibilität für Temperaturen zwischen T_N^{Gd} und T_{SR} . Dieser ist aufgrund der verschiedenen Spinkonfigurationen im Nullfeld nicht überraschend und impliziert, dass hier ein Phasenübergang vorliegt. Der Phasenübergang zwischen T_N^{Gd} und T_{SR} lässt sich durch den Sprung in der Magnetisierung und der relativen Längenänderung sowie den symmetrischen Anomalien in den Ableitungen ebenfalls als erste Ordnung klassifizieren.

Für 6 K und 10 K nimmt die Steilheit des Sprungs in der Magnetisierung wieder zu und ist jeweils identisch, was besonders deutlich im höheren symmetrischen Maximum in der Suszeptibilität ersichtlich ist. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Anomalie in der Dilatometrie ab. Dies erinnert an das Verhalten für Magnetfelder parallel zur a -Achse. Für $B \parallel a$ -Achse tritt für Temperaturen oberhalb von T_{SR} eine unterschiedliche Steigung in der Magnetisierung auf und unterhalb von T_{SR} ist diese gleich (siehe Abb. 5.24). Oberhalb von T_{SR} ist für $B \parallel c$ das Entmagnetisierungsfeld entgegengesetzt zum äußeren Feld. Somit treten zu berücksichtigende Entmagnetisierungseffekte auf. Diese zeigen eine geringe magnetoelastische Kopplung. Somit korrespondieren zu den Anomalien oberhalb von T_{SR} keine Phasenübergänge. Der Verlauf der relativen Längenänderung bei 6 K ist vermutlich durch eine Überlagerung beider Effekte zu verstehen. Die Phasenübergänge, welche unterhalb von T_{SR} auftreten, können vermutlich der feldinduzierten Spinreorientierung zugeschrieben werden. Dabei wechselt die Spinkonfiguration von $\Gamma_4(F_x G_z)$ zu $\Gamma_2(F_z G_x)$.

In Abb. 5.43 (a) sind die isothermen relativen Längenänderungen dL_c/L_c bis 40 K gezeigt. Im Einsatz ist das Verhalten bei niedrigen Feldern vergrößert dargestellt. Für Temperaturen größer als 10 K ist aus den relativen Längenänderungen schwer abzuleiten, ob es sich bei den schwächer werdenden Anomalien, die fast temperaturunabhängig sind, um Entmagnetisierungseffekte handelt oder auf Rauschen des Dilatometers zurückzuführen sind. Mit steigender Temperatur ist zu erwarten, dass die Entmagnetisierungseffekte abnehmen. Der Einsatz zeigt für 15 K und 20 K noch einen relativ markanten Anstieg. Für höhere Temperaturen tritt nur eine Senke auf, die ab 40 K verschwindet. Magnetostriktionen bis 191 K sind in Abb. 5.43 (b) gezeigt.

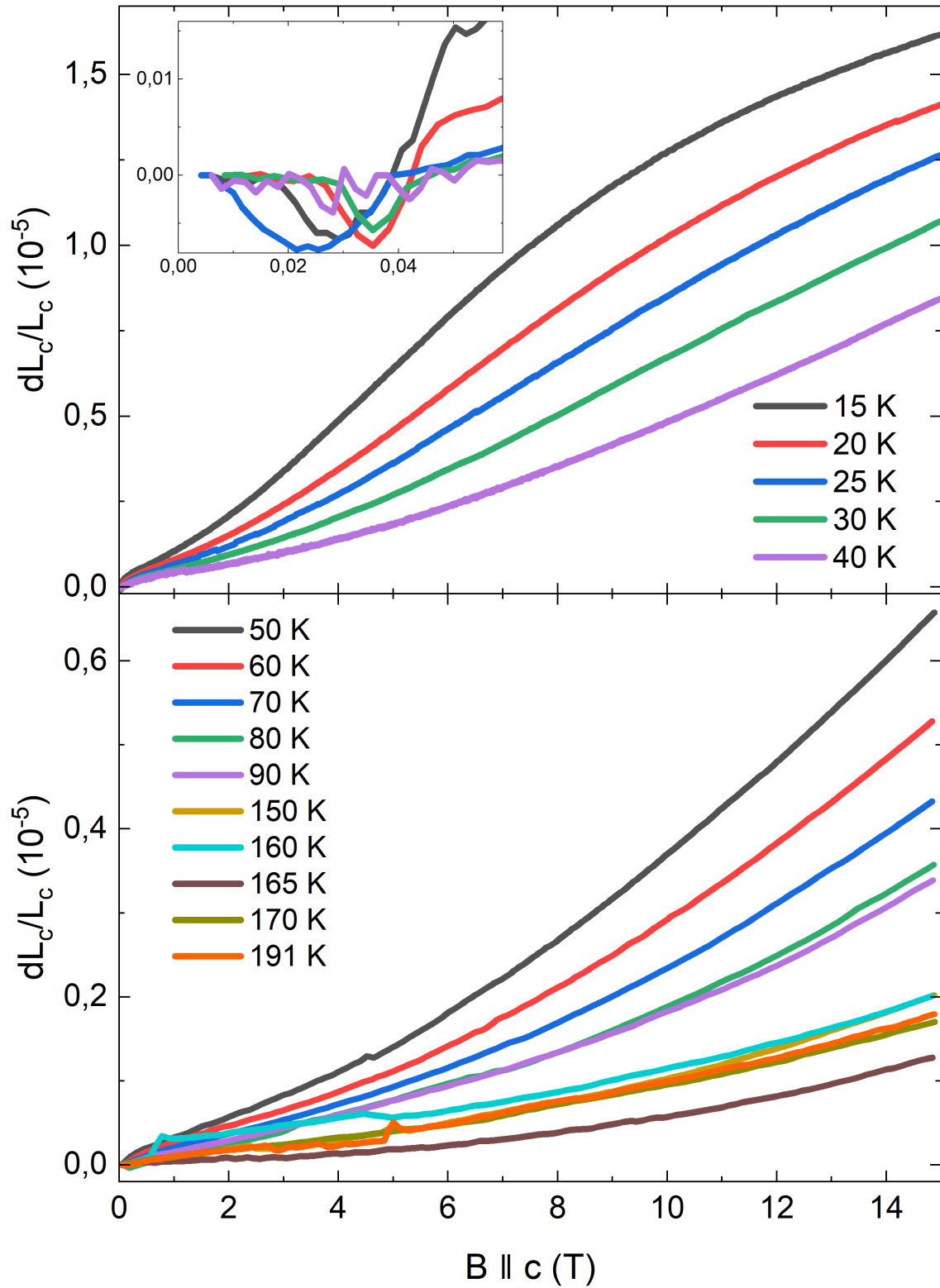


Abbildung 5.43: Isotherme relative Längenänderungen dL_c/L_c für Felder entlang der c-Achse bis 15 T und Temperaturen bis 40 K (a) und 191 K. Der Einsatz in (a) zeigt vergrößert das Verhalten bis 0,06 T. Die auftretenden Sprünge in (b) sind auf messtechnische Probleme zurückzuführen.

Mit steigender Temperatur weisen sie einen immer flacheren Verlauf ohne Auftreten von realen Anomalien. Die erkennbaren Sprünge sind auf messtechnische Probleme zurückzuführen.

Da das Zwischenplateau in der Magnetisierung um $0,6 \mu_B/\text{f.u.}$ geringer als entlang der a-Achse (vgl. Abb. 5.20 (b)) ist, besitzt GdCrO_3 eine leichte Anisotropie bei hohen Feldern. Im Gegensatz zur a-Achse führt eine Polarisation der Spins entlang der c-Achse zu einer Verlängerung der Achse, an der die Spins orientiert werden (vgl. Abb. 5.20). Die größten Unterschiede zwischen der Nullfeld- und der 15 T-Kurve der thermischen Ausdehnung liegen bis 50 K vor (vgl. Abb. 5.39). In diesem Temperaturbereich verläuft $\alpha_c^{15\text{T}}$ unterhalb der Nullfelddaten. Dies erinnert an das Verhalten, welches für Felder parallel zur a-Achse aufgetreten ist, bei denen die Felddaten oberhalb verlaufen sind (vgl. Abb. 5.16). Zurückgeführt wurde dies auf den Übergang des SPPM-Zustands in den PM-Zustand. Hier kann mit Abb. 5.42 (a) die gleiche Erklärung angewendet werden. Bereits bei 7 T hat die Magnetisierung bei 1,8 K ein Plateau erreicht. Somit liegt auch hier ein spinpolarisierter-(paramagnetischer) Zustand der Gadolinium-Spins vor.

5.3.3 $\mathbf{B} \parallel \mathbf{b}$

Die im folgenden Kapitel präsentierten Daten der thermischen Ausdehnung und Magnetostriktion wurden mit dem Minidilatometer am PPMS gemessen.

In Abb. 5.44 (a) ist die relative Längenänderung dL_b/L_b im Nullfeld und für 14 T von 1,8 K bis 220 K gezeigt. Dabei wurden sie mit der gemessenen Magnetostriktion bei 10 K aufeinander normiert. In Abb. 5.44 (b) sind die zugehörigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_b dargestellt. Die Einsätze zeigen jeweils das Tieftemperaturverhalten bis 15 K vergrößert. Die relativen Längenänderungen dL_b/L_b im Nullfeld steigen von tiefen Temperaturen kommend stark an und weist bei 5,5(5) K den bekannten Sprung auf (vgl. Abb. 5.3 (b)). Mit zunehmender Temperatur schrumpft die b-Achse bis circa 100 K. Darüber zeigt dL_b/L_b einen steilen Anstieg mit einem Knick bei circa 170 K. Mit höherer Temperatur dehnt sich die b-Achse schwächer aus. Bei einem Feld von 14 T schrumpft die b-Achse leicht bis 5 K. Bis ungefähr 30 K liegt eine positive thermische Ausdehnung vor, die mit höherer Temperatur bis 100 K negativ wird. Analog zur Nullfeldkurve weist dL_b/L_b darauffolgend einen steilen Anstieg auf, der oberhalb des Knicks bei 170 K deutlich abflacht. Der thermische Ausdehnungskoeffizient α_b im Nullfeld zeigt das bereits diskutierte Verhalten (vgl. Abb. 5.2 (b)). Im Tieftemperaturbereich treten zwei Maxima auf. Mit steigender Temperatur wird $\alpha_b^{0\text{T}}$

negativ bis eine sehr ausgeprägte λ -Anomalie auftritt. Bei einem Feld von 14 T sind in α_b keine Anomalien bei tiefen Temperaturen sichtbar. Mit höherer Temperatur verlaufen die Felddaten oberhalb der Nullfeldkurve und nehmen für einen kleineren Temperaturbereich negative Werte an. Oberhalb von 100 K verlaufen sie bis zu den höchsten gemessenen Temperaturen identisch. Von tiefsten Temperaturen kommend nehmen die Magnetostruktionen zu und für 10 K wird sie wieder etwas schwächer. Dieses spiegelt das qualitative Verhalten, das aus der thermischen Ausdehnung hervorgeht, wider. Quantitativ zeigen sie ein zufriedenstellendes Resultat. Somit liefern die Magnetostruktionen mit der thermischen Ausdehnung im Rahmen ihrer Fehler ein konsistentes Ergebnis im Tieftemperaturbereich.

Bei 14 T ist weder die AFM-Ordnung der Gadolinium-Spins noch eine Spinreorientierung oberhalb von 1,8 K zu beobachten. Bemerkenswert ist, dass entlang der b-Achse negative thermische Ausdehnung auftritt. Da optische Phononen unterhalb dieser Temperaturen mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden können, ist die negative Ausdehnung vermutlich auf magnetische Korrelationen zurückzuführen. Während im Nullfeld oberhalb der Spinreorientierung die a-Achse sich verkürzt, setzt bei 14 T die Schrumpfung erst oberhalb von circa 30 K ein. Somit ist ein Feldeffekt bei tieferen Temperaturen erkennbar. Oberhalb von 100 K tritt nahezu kein Feldeffekt mehr auf. Die λ -förmige Anomalie bei 14 T ist nur geringfügig kleiner als die im Nullfeld und zeigt keine Verschiebung der Néel-Temperatur. Im Folgenden wird das Verschieben der SR sowie der Gadolinium-Ordnung weiter untersucht.

Mithilfe der Clausius-Clapeyron (Gleichung 2.23) und Ehrenfest-Relation (Gleichung 2.26) lässt sich die Feldabhängigkeit der Phasenübergänge bestimmen. Für die Gadolinium-Ordnung (vermutlich zweite Ordnung) ergibt sich durch den negativen Sprung in der Ableitung der Magnetisierung (vgl. linker Einsatz Abb. 5.4) eine positive Feldabhängigkeit. Somit stabilisiert Feld parallel zur b-Achse die Gadolinium-Ordnung. Eine quantitative Bestimmung ist nicht möglich, da nicht der gesamte Verlauf der spezifischen Wärmekapazität und Magnetisierung im Bereich der Anomalie bekannt ist. Die positive Feldabhängigkeit ist überraschend, da bei 14 T der Phasenübergang unterdrückt ist. Da keine Felddaten dazwischen existieren, lässt sich der Verlauf von T_N^{Gd} nicht nachvollziehen. Da die SR ein Phasenübergang erster Ordnung darstellt, wird hier der Sprung in der Magnetisierung benötigt. Dieser ist schwach positiv (nicht erkennbar in Abb. 5.3 (c)), woraus sich eine negative Feldabhängigkeit ergibt. Quantitativ bestimmt sich diese mit dem Sprung in der Entropie zu $\partial T_{\text{SR}}/\partial B = -0,015(4) \text{ K/T}$ bei $B \approx 0 \text{ T}$. Würde ein linearer Zusammenhang bis

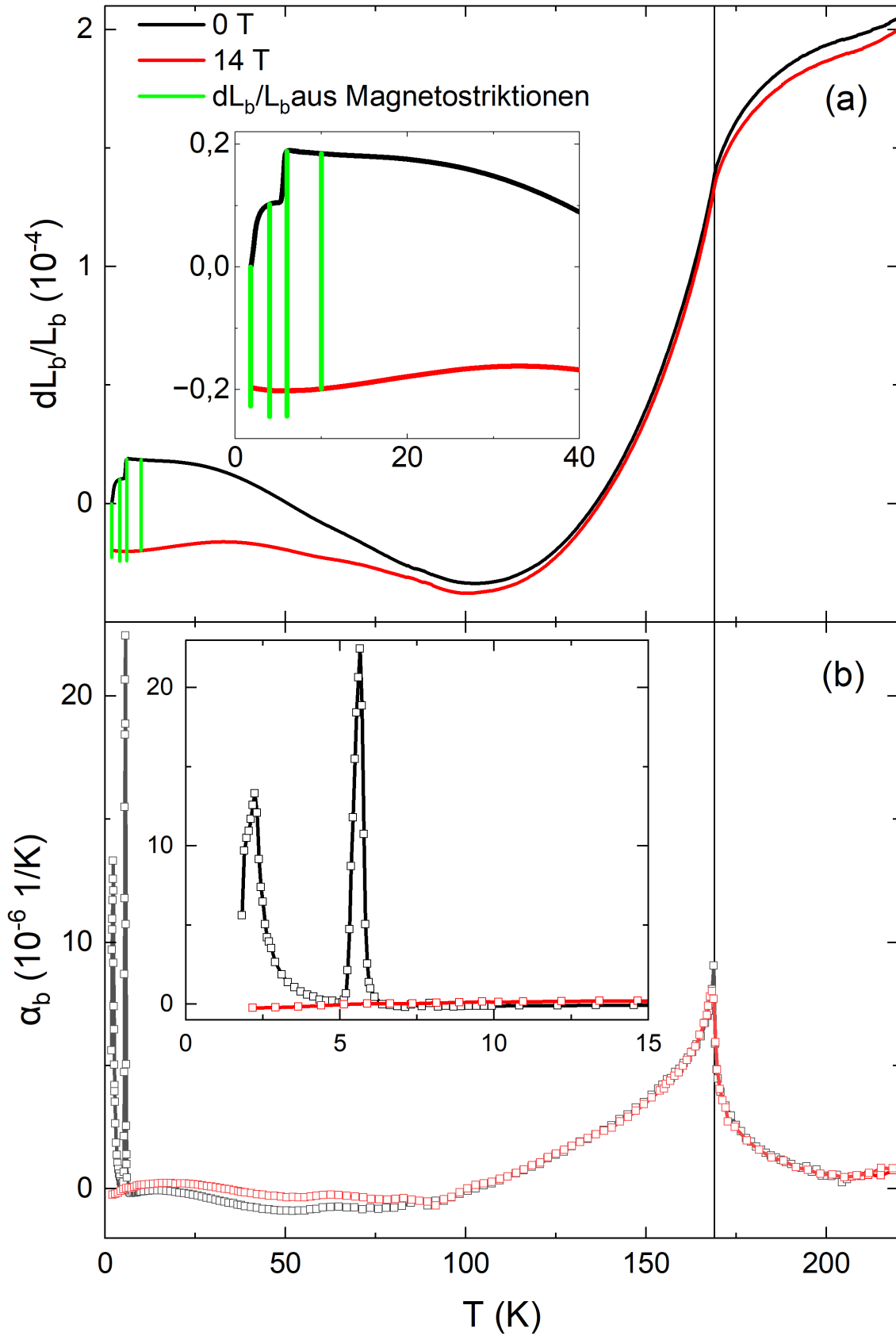


Abbildung 5.44: Relative Längenänderungen dL_b/L_b im Nullfeld und 14 T von 1,8 K bis 220 K normiert mit der Magnetostruktion bei 10 K (a). Die weiteren Magnetostruktionen sind als grüne senkrechte Balken eingezeichnet. Die zugehörigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_b (b). Die Einsätze zeigen jeweils den Verlauf bei tiefen Temperaturen vergrößert. Die senkrechte Linie bei 169 K markiert T_N^{Cr} .

14 T vorliegen, wäre die SR um nur circa 0,2 K zu tieferer Temperatur verschoben. Da in den Messdaten bei 14 T keine SR beobachtbar ist, folgt daraus, dass die berechnete Abhängigkeit vermutlich nur für einen kleinen Feldbereich gilt. Die thermische Ausdehnung zeigt, dass sich T_N^{Cr} nicht verschiebt bis 14 T.

In Abb. 5.45 werden Magnetostriktionen für ausgewählte Temperaturen bis 10 K zusammen mit einer Magnetisierungsmessung bei 1,8 K bis 14 T präsentiert. Dazu sind in Abb. 5.45 (a) auf der linken Achse die relativen Längenänderungen dL_b/L_b gezeigt. Von 0 T startend schrumpft bei 1,8 K die b-Achse bis circa 1,5 T. Daraufhin dehnt sie sich aus, ehe sie für Felder größer als 2,6 T sich wieder verkürzt. Bei 4 K schrumpft die b-Achse von 0 T kommend bis 14 T. Dabei geht die relative Längenänderung dL_b/L_b in eine Linkskrümmung über. Die 6 K und 10 K Kurven zeigen ein ähnliches Verhalten. Für 6 K schrumpft die b-Achse bei kleinen Feldern stärker als bei 4 K und die Linkskrümmung setzt erst bei höherem Feld ein. Für 10 K verkürzt sich bei kleinen Feldern die b-Achse schwächer als bei 4 K und die Linkskrümmung schiebt sich weiter zu höherem Feld. Entlang der rechten y-Achse ist die Magnetisierung für 1,8 K bis 7 T gezeigt. Von tiefen Feldern kommend steigt sie linear an und erreicht ein Sättigungsplateau bei ungefähr $6,3 \mu_B/\text{f.u.}$.

In Abb. 5.45 (b) sind die zugehörigen Ableitungen für den gleichen Feldbereich gezeigt. Der Magnetostruktionskoeffizient λ_b (linke Achse) ist mit Vierecken und die Suszeptibilität (rechte Achse) mit Dreiecken visualisiert. Im Einsatz ist das Verhalten von λ_b für Felder bis 2,5 T vergrößert dargestellt. Die Magnetostruktionskoeffizienten zeigen einen ähnlichen Verlauf. Von kleinen Feldern kommend gehen sie in ein Minimum über. Die Tiefe des Minimums steigt bis 6 K und ist für 10 K wieder geringer. Mit steigendem Feld nähern sich die Magnetostruktionskoeffizienten vom negativen kommend der Null. Die 1,8 K Kurve stellt eine Ausnahme dar. Nach dem erwähnten Minimum geht sie in ein Maximum mit dem Hochpunkt bei 1,8(1) T über. Daraufhin sinkt diese parabelförmig unter die null und bleibt leicht negativ zu den höchsten gemessenen Feldern. Die Suszeptibilität von 1,8 K sinkt von 0 T kommend leicht und erreicht daraufhin ein kleines Plateau bis sie bei 1,5(1) T rapide sinkt und zu den höchsten gemessenen Feldern gegen null strebt.

In der Magnetostriktion bei 1,8 K zeigen sich zwei Phasenübergänge. Bei 1,5(1) T dreht sich das Vorzeichen der Ausdehnung von negativ zu positiv. Bei 2,6(1) T ist gegenteiliges der Fall und die b-Achse schrumpft für Felder oberhalb davon. Das Minimum in λ_b bei 0,75(10) T (vgl. Einsatz Abb. 5.45 (b)) korrespondiert zur stärksten negativen Längenänderung und ist mit einer vertikalen Linie hervorgehoben. In der

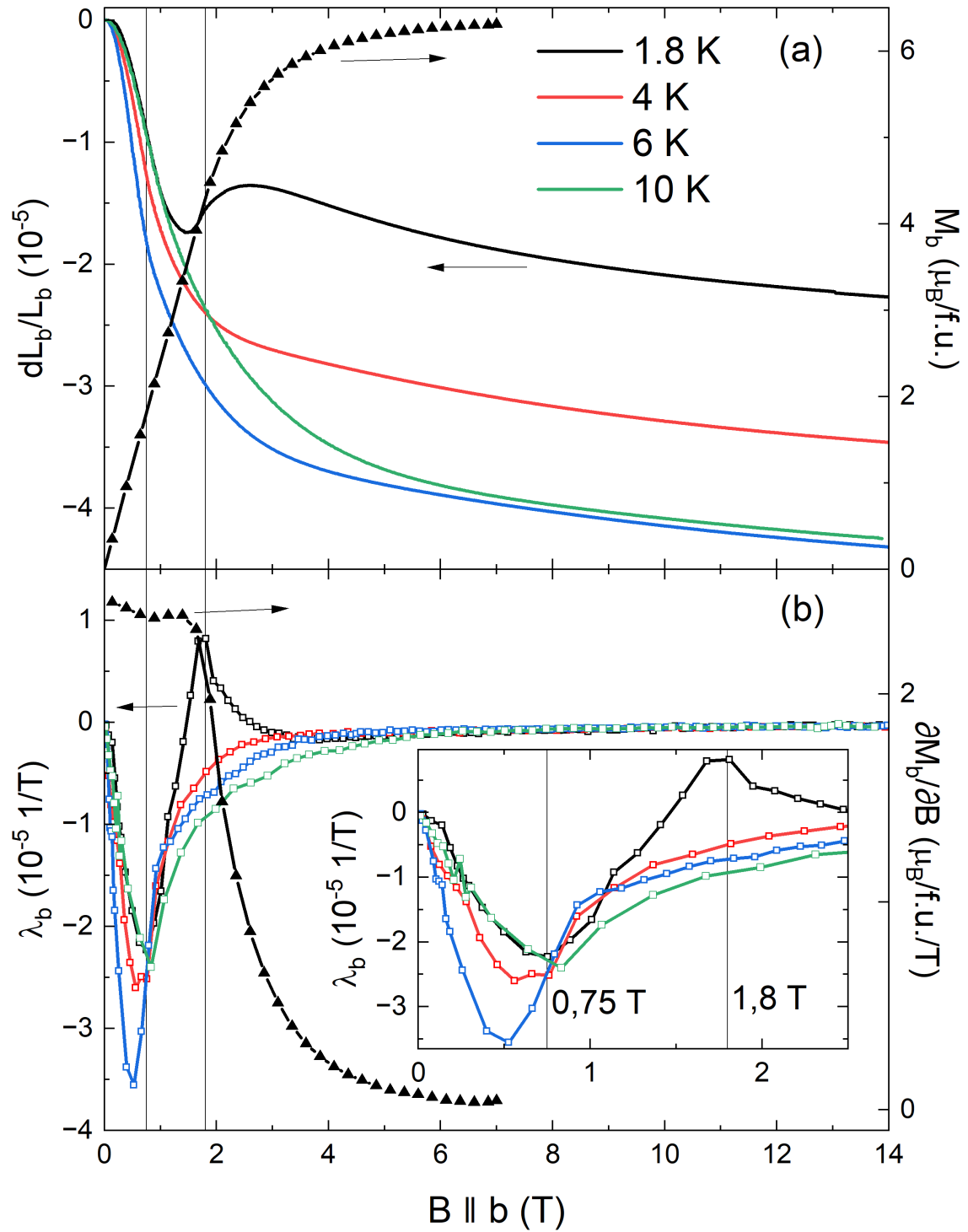


Abbildung 5.45: Relative Längenänderungen dL_b/L_b (Linien) und Magnetisierung M (Linie + Symbol) für Felder bis 14 T bzw- 7 T für verschiedene Temperaturen bis 10 K. In (b) sind die zugehörigen Ableitungen, der Magnetostruktionskoeffizient λ_b (Vierecke) sowie die Suszeptibilität (Dreiecke) gezeigt. Im Einsatz ist das Verhalten des Magnetostruktionskoeffizienten bis 2,5 T vergrößert dargestellt. Die Pfeile deuten an, welche Daten zu welcher Achse korrespondieren. Die vertikalen Linien markieren Phasenübergänge, die bei 1,8 K und dem entsprechenden Feld auftreten. Magnetisierung gemessen von Ning Yuan [60].

Magnetisierung ist direkt kein anomales Verhalten sichtbar. Die Suszeptibilität jedoch geht bei diesem Feld in das Plateau über (siehe vertikale Linie). Somit zeigt sich die Änderung in der Länge auch im magnetischen Verhalten. Gleiches gilt für den zweiten Phasenübergang. Die stärkste Zunahme der Länge erfolgt bei 1,80(5) T (siehe vertikale Linie). Hier setzt die starke Abnahme der Suszeptibilität ein. Somit lassen sich den in der Magnetostriktion gemessenen Strukturänderungen magnetische Phasenübergänge zuordnen. Auf dem Weg in den polarisierten Spinzustand zu den höchsten gemessenen Feldern scheint unterhalb der Gadolinium-Ordnung (2,3 K) ein komplexes magnetisches Verhalten zu existieren.

Für Temperaturen oberhalb von T_N^{Gd} verschwindet der Anstieg bei circa 1,5 T in der Länge entlang der b-Achse und sie schrumpft durchgehend. Dies lässt den Schluss zu, dass das Erreichen des spinpolarisierten Zustands zu einer Verkürzung der b-Achse führt. Aufgrund der Ordnung der Gadoliniumspins und der Spinreorientierung starten die Magnetostriktionen in drei verschiedenen magnetischen Phasen. Somit ist unterschiedliches Verhalten erwartbar. Für 4 K und 6 K verschiebt sich das Minimum in λ_b zu niedrigerem Feld und oberhalb der Spinreorientierung zu höherem Feld.

Das Verhalten der Daten bei den Phasenübergängen lässt sich nicht eindeutig in einen Sprung oder Knick klassifizieren. Beispielsweise könnte der Anstieg in der relativen Längenänderung bei 1,8 K als Sprung oder Knick interpretiert werden. Im Magnetostruktionskoeffizienten ähnelt die zugehörige Anomalie einem spiegelverkehrten λ mit starkem Anstieg auf der linken Flanke und einer langsam fallenden rechten Flanke. Da die Anomalie jedoch direkt aus dem vorherigen Minimum erwächst, ist eine separate Betrachtung der Anomalien nicht möglich. Der starke Abfall in der Suszeptibilität ähnelt zunächst einem ausgeprägtem negativen Sprung, der aber auch ein Knick sein könnte. Der Einsatz in Abb. 5.45 zeigt die vier vergrößerten Minima, die zum Abfall in der relativen Längenänderung korrespondieren. Die aufsteigende rechte Flanke ist für Temperaturen größer gleich 4 K breiter als die linke Flanke, was ein λ -artiges Verhalten darstellt. Anhand der gezeigten Daten ist eine Einordnung der Phasenübergänge nach Ehrenfest jedoch nicht möglich.

Die präsentierten Feldmessungen entlang der b-Achse zeigen bei tiefen Temperaturen und kleineren Feldern ein interessantes Verhalten. Die Anomalien an den Phasenübergängen belegen magnetoelastische Kopplung. Um beispielsweise die Entwicklung der Phasengrenze im Feld von T_{SR} und T_N^{Gd} zu untersuchen, sind weitere Messungen notwendig.

5.4 Phasendiagramme

Aus den Anomalien in den dilatometrischen Messungen, Magnetisierungsmessungen und der spezifischen Wärmekapazität lässt sich für die einzelnen Achsen ein magnetisches Phasendiagramm für GdCrO_3 erstellen. In Abb. 5.46 (a) ist es für Magnetfelder parallel zur a-Achse ($B \parallel a$) und in Abb. 5.46 (b) für $B \parallel c$ gezeigt. Da für Felder entlang der b-Achse nicht ausreichend Messungen für ein detailliertes Phasendiagramm vorliegen, ist dieses am Ende des Kapitels angehängt (Abb. 5.48).

Im Nullfeld zeigen sich jeweils vier Phasen. Oberhalb der Néel-Temperatur der Chromspins ($T_N^{\text{Cr}} \approx 170 \text{ K}$) liegt eine paramagnetische-Phase (PM) vor. Unterhalb davon ordnen die Chrom-Spins AFM in der $G_x^{\text{Cr}} F_z^{\text{Cr}}$ Phase (AFM 1) [22, 55]. Dies entspricht einer AFM-Ordnung der Spins entlang der kristallographischen a-Achse mit einem leichten Kippen zur c-Achse, wodurch ein schwaches FM-Moment längs der c-Achse hervorgerufen wird. Bei 5,5(5) K findet eine Spinreorientierung statt. Dabei rotieren die Spins in die $G_z^{\text{Cr}} F_x^{\text{Cr}}$ Phase (AFM 2) [22, 55]. Dies ist gleichbedeutend mit der AFM-Ordnung der Chrom-Spins längs der c-Achse mit einem FM-Moment entlang der a-Achse. Die Néel-Temperatur der Gadolinium-Spins T_N^{Gd} liegt bei 2,3(2) K. Dabei wird von einer AFM-Ordnung des Gadoliniums-Untergitter in der ab-Ebene ausgegangen [22]. Aus elastischer Neutronenstreuung ist bekannt, dass vermutlich eine magnetische Struktur von $F_x^{\text{Gd}} C_y^{\text{Gd}}$ vorliegt [55], was einer AFM-Ordnung entlang der b-Achse mit einem FM-Moment längs der a-Achse bedeutet (AFM 3).

Zunächst wird näher auf das Phasendiagramm für $B \parallel a$ in Abb. 5.46 (a) eingegangen. Neben den vier bekannten Phasen im Nullfeld sind zwei weitere eingezeichnet. Die Messdaten implizieren, dass die Ordnung der Gadolinium-Spins sich mit höherem Feld zu geringerer Temperatur verschiebt. Somit wird die Gadolinium-Ordnung im Feld leicht destabilisiert. Die Spinreorientierung zeigt bis 0,1 T keine Feldabhängigkeit. Für Felder oberhalb davon verläuft die Phasengrenze sehr flach, so dass eine starke Feldabhängigkeit der Ordnungstemperatur vorliegt. Mit zunehmender Temperatur wird die Kurve immer steiler bis sie fast temperaturunabhängig wird. Die Höhe der Anomalien zum Überschreiten der Phasengrenzlinie zwischen AFM 2 und AFM 1 nehmen mit zunehmender Temperatur deutlich ab. Währenddessen ergibt sich eine neue Phasengrenze zur AFM 4 - Phase. Die zugehörigen Anomalien steigen und werden schärfer mit höherem Feld. Dies impliziert, dass bei größerem Feld bei circa 16 T ein trikritischer Punkt vorliegen könnte, in dem die AFM 2 - AFM 1 Grenze in die von AFM 1 - AFM 4 übergeht. Die AFM 4 - Phase zeigt eine ne-

gative Feldabhängigkeit und wird somit im Feld destabilisiert. In der spezifischen Wärmekapazität wurde in den Hochfelddaten, abgesehen von T_N^{Cr} , nur ein Übergang detektiert. Dies ist überraschend, da aus der steilen Phasengrenze zwischen AFM 2 und AFM 1 und aus der Clausius-Claypeyron Relation (Gleichung 2.23) erwartbar wäre, dass ein messbarer Beitrag an magnetischer Entropie umgesetzt wird. Die Néel-Temperatur der Chrom-Spins ist bis 6 T nahezu feldunabhängig und verschiebt sich dann geringfügig zu höherer Temperatur. Bei tiefen Temperaturen wird bei ausreichend hohen Feldern eine PM-spinpolarisierte Phase eingenommen. Diese wird der Ausrichtung der Gadolinium-Spins zugeschrieben. Alle Phasenübergänge sind sowohl in strukturellen als auch in magnetischen Anomalien detektiert worden.

In Abb. 5.46 (b) ist das Phasendiagramm für Magnetfelder parallel zur c -Achse gezeigt. Im Vergleich zum Nullfeld tritt keine weitere Phase auf. Die Gadolinium-Ordnung wird im Feld geringfügig destabilisiert. Die Spinreorientierung verschiebt sich im Feld ebenfalls zu niedrigerer Temperatur. Somit wird die AFM 1 - Phase im Feld stabilisiert. Die Phasengrenze verläuft zu einem trikritischen Punkt bei circa 2 K und 0,22 T. Auf das Einzeichnen eines PM-spinpolarisierten Zustandes wurde hier bewusst verzichtet, da Magnetisierungsdaten nur bis 7 T vorliegen. Die Néel-Temperatur der Chrom-Spins zeigt sich bis 15 T nahezu feldunabhängig mit leichter Verschiebung zu höherer Temperatur.

Zusammenfassend resultiert, dass für Felder entlang der c -Achse sich ein weniger komplexes Verhalten als für $B \parallel a$ zeigt. Das Phasendiagramm für GdCrO_3 , welches an einen zufällig orientierten Einkristall an Hand von Magnetisierungsmessungen erstellt wurde [24], ähnelt dem im Rahmen dieser Arbeit erstellten für $B \parallel c$. Es zeigt, dass die Spinreorientierung und somit die $G_z^{\text{Cr}}F_x^{\text{Cr}}$ -Phase sowie die Gadolinium-Ordnung im Feld destabilisiert werden. Die Gadolinium-Grenze läuft in die der Spinreorientierung herein. Zusätzliche Phasen für höhere Temperaturen und Felder wurden nicht detektiert. Die Annahme einer weiteren magnetischen Phase (4) zu den tiefsten Temperaturen wird in [24] nicht begründet.

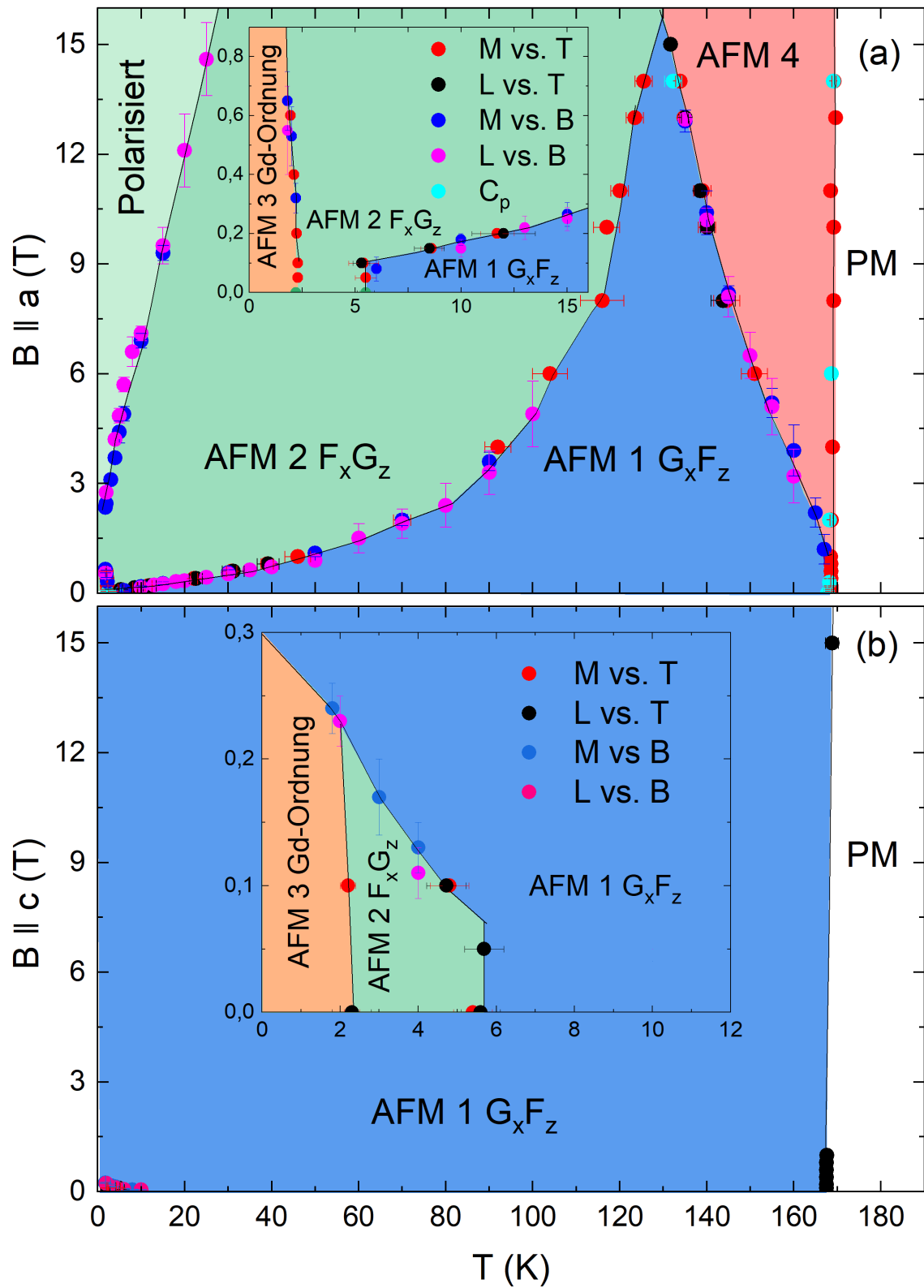


Abbildung 5.46: Magnetisches Phasendiagramm für GdCrO_3 für $B \parallel a$ (a) und $B \parallel c$ (b) konstruiert aus den Anomalien in der spezifischen Wärme, Dilatometrie und Magnetisierungsmessungen. Die Linien verdeutlichen den Verlauf der Phasengrenzen und dienen nur der Anschaulichkeit. Die Einsätze zeigen jeweils die Phasen bei kleinen Feldern und niedrigen Temperaturen.

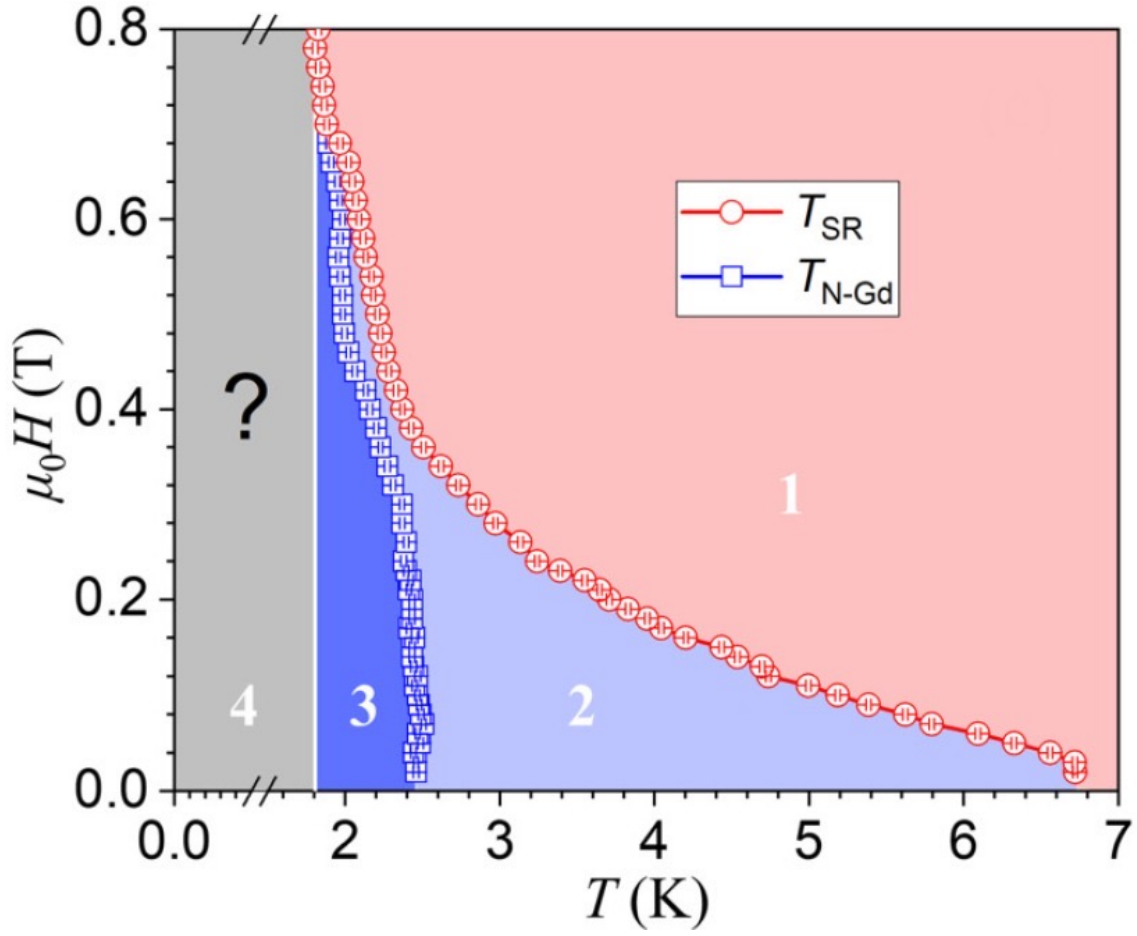


Abbildung 5.47: Phasendiagramm an einem zufällig orientierten GdCrO₃-Einkristall im Bereich von T_N^{Gd} und T_{SR} . Die Ziffern markieren unterschiedliche Phasen. Entnommen aus [24].

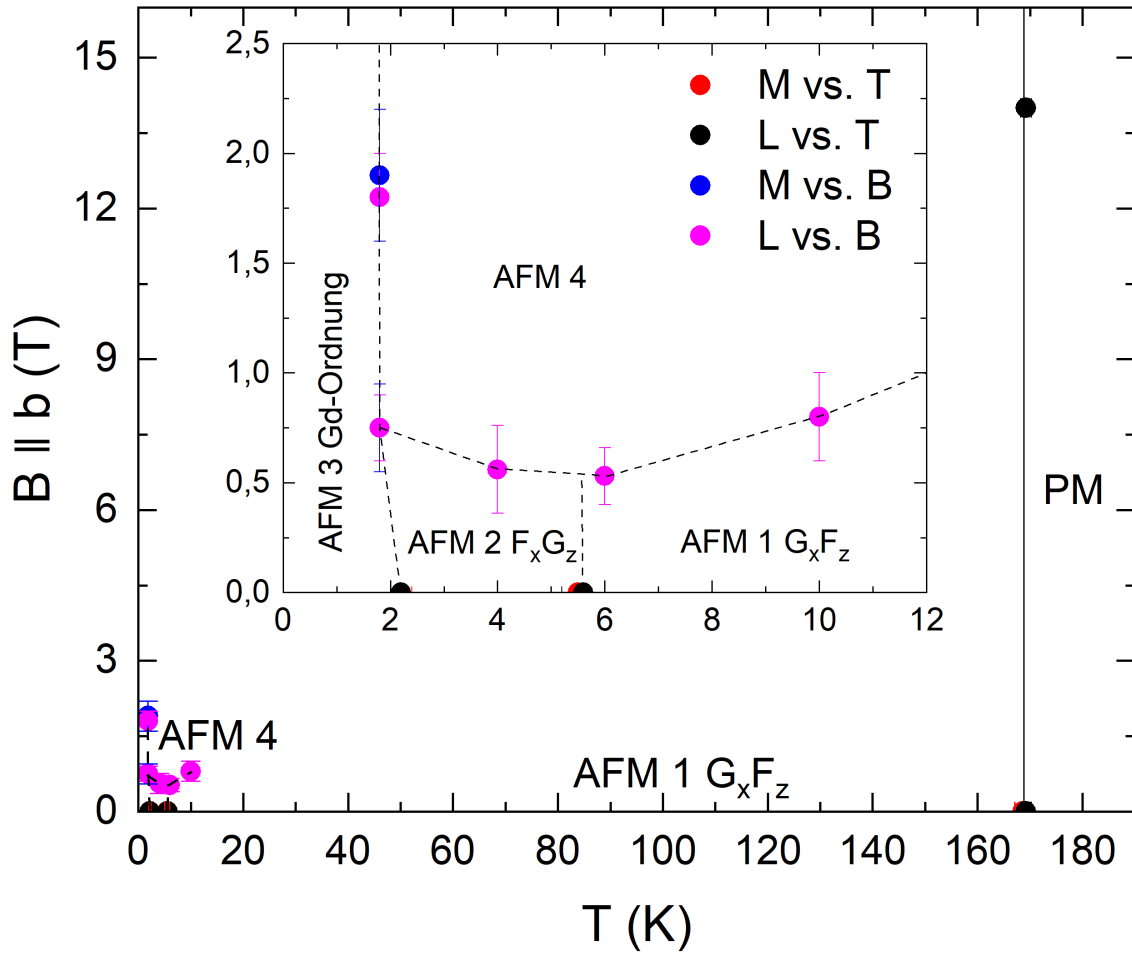


Abbildung 5.48: Ansatz eines magnetisches Phasendiagramms für $B \parallel b$ konstruiert aus den Anomalien in der Dilatometrie und Magnetisierungsmessungen. Der Einsatz zeigt die gemessenen Anomalien bei kleinen Feldern und niedrigen Temperaturen. Gestrichelte Linien zeigen den möglichen Verlauf von Phasengrenzen.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen der Dilatometrie, Kalorimetrie sowie Magnetisierung an einem GdCrO_3 -Einkristall entlang der kristallographischen a-, b- und c-Achse durchgeführt und deren Ergebnisse diskutiert. Dabei wurden die uniaxialen Druckabhängigkeiten der auftretenden Phasenübergänge bestimmt und für die einzelnen Achsen ein magnetisches Phasendiagramm konstruiert.

In den dilatometrischen Nullfelddaten treten die AFM-Ordnung der Gadolinium (2,3(2) K)- sowie der Chrom-Spins (169(2) K) und die Spinreorientierung (5,5(5) K) entlang der drei Achsen als ausgeprägte Anomalien auf. Somit existiert eine signifikante magnetoelastische Kopplung in GdCrO_3 . Die negative Magnetisierung und das Spin-Switching waren lediglich als Anomalien in den Magnetisierungsmessungen zu erkennen. Für tiefe Temperaturen liegt ein stark anisotropes Verhalten in der relativen Längenänderung vor. Daraus ergeben sich unterschiedliche Vorzeichen für die uniaxialen Druckabhängigkeiten von T_N^{Gd} und T_{SR} . Für Druck längs der b- und c-Achse ist $\partial T_i / \partial p_j > 0$ für die AFM-Ordnung der Gadolinium Spins und der Spinreorientierung. Für uniaxialen Druck entlang der a-Achse ist die Druckabhängigkeit der beiden Ordnungsphänomene negativ. Die hydrostatische Druckabhängigkeit der beiden Phasenübergänge bestimmt sich jeweils zu einem positiven Wert. Die AFM-Ordnung der Chrom-Spins tritt im thermischen Ausdehnungskoeffizienten der drei gemessenen Achsen als positive λ -förmige Anomalie auf. Somit sind auch die uniaxialen und die hydrostatischen Druckabhängigkeiten positiv. Zur quantitativen Bestimmung der Druckabhängigkeit von T_N^{Cr} aus der λ -förmigen Anomalie wurden das Molekularfeldmodell, die Methode von Küchler et al. [70] und der Ansatz von Souza et al. [71] verwendet und die erhaltenen Werte miteinander verglichen. Es stellt sich heraus, dass die verschiedenen Modelle konsistente Ergebnisse liefern. Gleichzeitig zeigt sich auch, dass die Methode von Souza et al. [71] nicht immer funktioniert und es problematisch sein kann, Fluktuationen an Phasenübergängen (Küchler et al. [70]) für Berechnungen heranzuziehen.

Die gemessene spezifische Wärmekapazität bis 270 K ermöglichte die Durchführung eines Debye-Einstein-Fits zur Bestimmung des phononischen Anteils der Wärmekapazität. Dadurch konnte der magnetische Beitrag zum thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärmekapazität durch Abzug des phononischen

Beitrags bestimmt werden. Aus der Grüneisenskalierung der magnetischen Beiträge resultiert, dass entlang der a-Achse eine dominante Energieskala über einen weiten Temperaturbereich vorliegt. Diese kann vermutlich dem Superaustausch zugeordnet werden. Längs der b- und c-Achse war die Grüneisenskalierung bei T_N^{Cr} nur in einem sehr kleinen Bereich des Phasenübergangs möglich. Zudem impliziert die Grüneisenskalierung möglicherweise zwei weitere vermutlich kurzreichweitige Ordnungsprozesse zwischen 20 K und 100 K. Diese weisen entlang der b- und c-Achse eine negative Druckabhängigkeit auf. Längs der a-Achse sind sie jeweils positiv.

Für Magnetfelder entlang der kristallographischen a-Achse zeigt sich ein komplexes magnetisches Verhalten in GdCrO_3 . Neben den bekannten magnetischen Phasen im Nullfeld und den korrespondierenden Spinzuständen, die aus elastischer Neutronenstreuung [55] bekannt sind, wurde zusätzlich eine weitere magnetische Phase entdeckt. Die zugehörige Spinkonfiguration ist jedoch nicht bekannt. Die auftretenden Phasenübergänge sind sowohl in den dilatometrischen als auch in den magnetischen Messungen sichtbar. Besonders hervorzuheben ist der Verlauf der Phasengrenze zwischen den Phasen $G_x^{\text{Cr}}F_z^{\text{Cr}}$ und $F_x^{\text{Cr}}G_z^{\text{Cr}}$. Diese zeigt bei tiefen Temperaturen eine sehr große Feldabhängigkeit von $\partial T_{\text{SR}}/\partial B \approx 50 \text{ K/T}$. Mit zunehmender Temperatur nimmt diese stark ab und geht für Felder oberhalb von 14 T vermutlich in einen trikritischen Punkt über. Die Gadolinium-Ordnung wird im Feld unterdrückt und tritt bis zur gemessenen Tiefsttemperatur von 1,8 K für Felder größer als 0,7 T nicht mehr auf. Die Messung der thermischen Ausdehnung entlang der b-Achse bei 14 T zeigt, dass bis ungefähr 100 K Feldeffekte auftreten, die oberhalb dieser Temperatur verschwinden. In isothermen Magnetostruktionsmessungen treten abhängig von der Temperatur verschiedene Übergänge auf. Unterhalb von T_N^{Gd} ist eine zusätzliche Anomalie im Vergleich zu $T > T_N^{\text{Gd}}$ sichtbar. Für Magnetfelder entlang der c-Achse zeigt sich eine Verschiebung der Spinreorientierung und der Gadolinium-Ordnung zu tieferer Temperatur. Bei circa 2 T und 0,23 K tritt ein trikritischer Punkt im Phasendiagramm auf. Für Magnetfelder entlang aller drei Achsen zeigt die Néel-Temperatur der Chrom-Spins bis 14 T jeweils eine sehr schwache Feldabhängigkeit. Dies impliziert ein hohes Sättigungsfeld, was durch Magnetisierungsmessungen bestätigt wird. Bis 7 T bzw. 14 T gehen die Magnetisierungskurven bei 1,8 K in ein Sättigungsplateau zwischen $6 \mu_B/\text{f.u.}$ und $7 \mu_B/\text{f.u.}$ über. Dieses wird der Polarisierung der Gadolinium-Spins zugeschrieben.

Für die Zukunft wären Hochfeldmessungen von hohem Interesse, um die Ausrichtung der Chrom-Spins und die theoretische Sättigungsmagnetisierung von $10 \mu_B/\text{f.u.}$ zu

untersuchen. Für die Konstruktion des Phasendiagramms für $B \parallel b$ sind weitere Messungen in Magnetfeldern erforderlich. In der Literatur finden sich zur Familie der Orthochromaten nur hydrostatische und keine uniaxialen Druckabhängigkeiten. Daher wären dilatometrische Messungen an anderen RCrO_3 wünschenswert, da aus dessen Vergleich untereinander einiges über die Materialklasse abgeleitet werden könnte. Zusätzlich wären Neutronenstreuungsmessungen im Feld von Bedeutung, um die auftretenden Spinkonfigurationen zu bestimmen.

Literaturverzeichnis

- [1] J.M.D. Coey and Frédéric Mazaleyrat. History of magnetism. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier, 2023.
- [2] Arash Hassanpour Isfahani and Sadegh Vaez-Zadeh. Line start permanent magnet synchronous motors: Challenges and opportunities. *Energy*, 34(11):1755–1763, 2009.
- [3] Frank Schneider, Gereon R Fink, et al. *Funktionelle MRT in psychiatrie und neurologie*. Springer, 2013.
- [4] Micah Sweeney, Jeff Dols, Brian Fortenbery, and Frank Sharp. Induction cooking technology design and assessment. *Small*, 5:800, 2014.
- [5] Zvonimir Z. Bandic and Randall H. Victora. Advances in magnetic data storage technologies. *Proceedings of the IEEE*, 96(11):1749–1753, 2008.
- [6] Stephen Blundell. *Magnetism in condensed matter*. Oxford master series in condensed matter physics [4]. Oxford Univ. Press, Oxford [u.a, reprint. edition, 2006.
- [7] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. De Gruyter Oldenbourg, Berlin, Boston, 2018.
- [8] Albert Fert; Peter Grüneberg. Scientific background on the nobel prize in physics 2007 - the discovery of giant magnetoresistance. 2007.
- [9] R. Scranton. Ibm deskstar 16gp (14gxp). *Computer History Museum*, 2012.
- [10] C. Broholm; R.J. Cava; S.A. Kivelson. Quantum spin liquids. *Science*, 367(6475), 2020.
- [11] Yu. I. Dublenych. Ground states of the ising model on the shastry-sutherland lattice and the origin of the fractional magnetization plateaus in rare-earth-metal tetraborides. *Phys. Rev. Lett.*, 109:167202, Oct 2012.

-
- [12] L. Huo, W. C. Huang, Z. B. Yan, X. T. Jia, X. S. Gao, M. H. Qin, and J.-M. Liu. The competing spin orders and fractional magnetization plateaus of the classical Heisenberg model on Shastry-Sutherland lattice: Consequence of long-range interactions. *Journal of Applied Physics*, 113(7):073908, 02 2013.
 - [13] Yoichi Ando. Topological insulator materials. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2013.
 - [14] Mangyun He; Huimin Sun; Qing Lin He. Topological insulator: Spintronics and quantum computations. *Frontiers of Physics*, 2019.
 - [15] D. J. Thouless; F.D. M. Hasldane; J.M. Kosterlitz. Scientific background on the nobel prize in physics 2016-topological phase transitions and topological phases of matter. 2016.
 - [16] Z. Y. Liu, Q. X. Dong, P. T. Yang, P. F. Shan, B. S. Wang, J. P. Sun, Z. L. Dun, Y. Uwatoko, G. F. Chen, X. L. Dong, Z. X. Zhao, and J.-G. Cheng. Pressure-induced superconductivity up to 9 k in the quasi-one-dimensional kmn_6bi_5 . *Phys. Rev. Lett.*, 128:187001, May 2022.
 - [17] L. H. Yin, J. Yang, X. C. Kan, W. H. Song, J. M. Dai, and Y. P. Sun. Giant magnetocaloric effect and temperature induced magnetization jump in GdCrO_3 single crystal. *Journal of Applied Physics*, 117(13), 2015.
 - [18] I. Fita, R. Puzniak, and A. Wisniewski. Pressure-tuned spin switching in compensated GdCrO_3 ferrimagnet. *Phys. Rev. B*, 103:054423, Feb 2021.
 - [19] K. Yoshii. Magnetic properties of perovskite gdcrO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 159(1):204–208, 2001.
 - [20] I. Fita, R. Puzniak, A. Wisniewski, and V. Markovich. Spin switching and unusual exchange bias in the single-crystalline GdCrO_3 compensated ferrimagnet. *Phys. Rev. B*, 100:144426, Oct 2019.
 - [21] E.E. Zubov. Crystal field and origin of exchange bias in compensated rare-earth ferrimagnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 551:169153, 2022.
 - [22] A H Cooke, D M Martin, and M R Wells. Magnetic interactions in gadolinium orthochromite, gdcrO_3 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 7(17):3133, sep 1974.
 - [23] B. Rajeswaran, D. I. Khomskii, A. K. Zvezdin, C. N. R. Rao, and A. Sundaresan. Field-induced polar order at the néel temperature of chromium in rare-

- earth orthochromites: Interplay of rare-earth and cr magnetism. *Phys. Rev. B*, 86:214409, Dec 2012.
- [24] Y. Zhu, P. Zhou, T. Li, J. Xia, S. Wu, Y. Fu, K. Sun, Q. Zhao, Z. Li, Z. Tang, Y. Xiao, Z. Chen, and H. Li. Enhanced magnetocaloric effect and magnetic phase diagrams of single-crystal GdCrO_3 . *Phys. Rev. B*, 102, 2020.
- [25] M. Bartelmann. *Theoretische Physik*. Springer Spektrum Berlin, Heidelberg, 1st edition, 2015.
- [26] R. Gross and A. Marx. *Festkörperphysik*. De Gruyter Oldenbourg, München, 2014.
- [27] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston, New York, NY, 1976.
- [28] S. Blundell and K. M. Blundell. *Concepts in thermal physics*. Oxford University Press, Oxford, 2nd edition edition, 2010.
- [29] T. F. Smith and G. K. White. The low-temperature thermal expansion and grüneisen parameters of some tetrahedrally bonded solids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 8(13), 1975.
- [30] E. Grüneisen. Theorie des festen zustandes einatomiger elemente. *Annalen der Physik*, 344(12):257–306, 1912.
- [31] G. Jaeger. The ehrenfest classification of phase transitions: Introduction and evolution. *Arch Hist Exact Sc*, (53):51–81, 1998.
- [32] C. Enss and S. Hunklinger. *Low-Temperature Physics*. Springer, Heidelberg, 2005.
- [33] Ahmed Elghandour. *Thermodynamic and Magnetic Studies on Correlated Electron Systems with Competing Interactions*. PhD thesis, University Heidelberg, 2023.
- [34] T.H.K. Barron and G.K. White. *Heat Capacity and Thermal Expansion at Low Temperatures*. Springer New York, NY, 1999.
- [35] R Pott and R Schefzyk. Apparatus for measuring the thermal expansion of solids between 1.5 and 380k. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16(5):444, may 1983.

- [36] R. Küchler, T. Bauer, M. Brando, and F. Steglich. A compact and miniaturized high resolution capacitance dilatometer for measuring thermal expansion and magnetostriction. *Review of Scientific Instruments*, 83(9):095102, 09 2012.
- [37] R. Küchler, A. W  rl, P. Gegenwart, M. Berben, B. Bryant, and S. Wiedmann. The world’s smallest capacitive dilatometer, for high-resolution thermal expansion and magnetostriction in high magnetic fields. *Review of Scientific Instruments*, 88(8):083903, 08 2017.
- [38] Kroeger F. R and C.A. Swenson. Absolute linear thermal expansion measurements on copper and aluminium from 5 to 320 k. *Journal of Applied Physics*, 48(3):853–864, 1977.
- [39] L. Gries. Experimentelle untersuchung der ilmenit-titanate mntio_3 und $\text{mn}_{0.75}\text{ni}_{0.25}\text{tio}_3$ mittels hochaufl  sender kapazit  tsdilatometrie. Master’s thesis, Univiversit  t Heidelberg, 2021.
- [40] L. Gries. Private korrespondenz.
- [41] S. Geller. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. IV. Rare earth scandates, vanadites, galliates, orthochromites. *Acta Crystallographica*, 10(4):243–248, Apr 1957.
- [42] Kripasindhu Sardar, Martin R. Lees, Reza J. Kashtiban, Jeremy Sloan, and Richard I. Walton. Direct hydrothermal synthesis and physical properties of rare-earth and yttrium orthochromite perovskites. *Chemistry of Materials*, 23(1):48–56, 2011.
- [43] Shan Wang, Keke Huang, Changmin Hou, Long Yuan, Xiaofeng Wu, and Dayong Lu. Low temperature hydrothermal synthesis, structure and magnetic properties of re_2O_3 ($\text{re} = \text{la}, \text{pr}, \text{nd}, \text{sm}$). *Dalton Trans.*, 44:17201–17208, 2015.
- [44] Maike Siemons and Ulrich Simon. High throughput screening of the propylene and ethanol sensing properties of rare-earth orthoferrites and orthochromites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 126(1):181–186, 2007. Functional Materials for Micro and Nanosystems.
- [45] A.U. Seybolt. High temperature oxidation of chromium containing y_2o_3 . *Corrosion Science*, 6(6):263–269, 1966.
- [46] Y. Tatsuaki; C. Katsunao. Sintered component made of stainless steel with high corrosion resistance and production method therefor, 2013.

-
- [47] Huma Khan, Samuel E. Lofland, Kandalam V. Ramanujachary, Norah Alhokbany, and Tokeer Ahmad. Bifunctional multiferroic gdcro_3 nanoassemblies for sustainable h_2 production using electro- and photocatalysis. *ACS Applied Energy Materials*, 6(15):8102–8110, 2023.
- [48] K.M. Parida; A. Nashim; Saroj Ku. Mahanta. Visible-light driven $\text{gd}_2\text{ti}_2\text{o}_7/\text{gdcro}_3$ composite for hydrogen evolution. *Royal Society of Chemistry - Dalton Transactions*, 2011.
- [49] Amtul Nashim, Soumyashree Pany, and K.M. Parida. Systematic investigation on the charge storage behavior of gdcro_3 in aqueous electrolyte. *Journal of Energy Storage*, 42:103145, 2021.
- [50] Sudipta Mahana, Bipul Rakshit, Raktima Basu, Sandip Dhara, Bobby Joseph, U. Manju, Subhendra D. Mahanti, and D. Topwal. Local inversion symmetry breaking and spin-phonon coupling in the perovskite gdcro_3 . *Phys. Rev. B*, 96:104106, Sep 2017.
- [51] J.-S. Zhou. Structural distortions in rare-earth transition-metal oxide perovskites under high pressure. *Phys. Rev. B*, 101:224104, Jun 2020.
- [52] Sudipta Mahana, U Manju, and D Topwal. Gdcro_3 : a potential candidate for low temperature magnetic refrigeration. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(30):305002, jul 2018.
- [53] G. Kadim, R. Masrour, and A. Jabar. Magnetocaloric, electronic, magnetic, optical and thermoelectric properties in antiferromagnetic semiconductor gdcro_3 : Monte carlo simulation and density functional theory. *Journal of Crystal Growth*, 581:126509, 2022.
- [54] Bertaut E.F. *Magnetism*. New York and London: Academic Press, 1963.
- [55] Malvika Tripathi, T. Chatterji, H. E. Fischer, R. Raghunathan, Supriyo Majumder, R. J. Choudhary, and D. M. Phase. Role of local short-scale correlations in the mechanism of negative magnetization. *Phys. Rev. B*, 99:014422, Jan 2019.
- [56] T. Yamaguchi. Theory of spin reorientation in rare-earth orthochromites and orthoferrites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 35(4):479–500, 1974.
- [57] Sudipta Mahana, U. Manju, Pronoy Nandi, Edmund Welter, K. R. Priolkar, and D. Topwal. Role of local structural distortion in driving ferroelectricity in gdcro_3 . *Phys. Rev. B*, 97:224107, Jun 2018.

- [58] Za Zajetseva and Al Litvin. Specification of crystal-structure of neodymium and gadolinium chromites. *Dopovidi Akademii Nauk Ukrainskoi RSR Seriya B-Geologichni Khimtichni Ta Biologichni Nauki*, (11):994–997, 1978.
- [59] Koichi Momma and Fujio Izumi. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276, Dec 2011.
- [60] Ning Yuan. Private mitteilung.
- [61] Michael E. Fisher. Relation between the specific heat and susceptibility of an antiferromagnet. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 7(82):1731–1743, 1962.
- [62] Tsuyoshi Yamaguchi and Kunirô Tsushima. Magnetic symmetry of rare-earth orthochromites and orthoferrires. *Phys. Rev. B*, 8:5187–5198, Dec 1973.
- [63] A.M. Kadomtseva; A.P. Agafonov; I.A. Zorin et al. Features of f-d exchange in weak ferrimagnets. *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, 84:1432–1439, April 1983.
- [64] J.-S. Zhou and J. B. Goodenough. Intrinsic structural distortion in orthorhombic perovskite oxides. *Phys. Rev. B*, 77:132104, Apr 2008.
- [65] J.-S. Zhou, J. A. Alonso, V. Pomjakushin, J. B. Goodenough, Y. Ren, J.-Q. Yan, and J.-G. Cheng. Intrinsic structural distortion and superexchange interaction in the orthorhombic rare-earth perovskites $rcro_3$. *Phys. Rev. B*, 81:214115, Jun 2010.
- [66] Timo Kleinbek. Mündliche korrespondenz.
- [67] Qingwei Wang, Bowen Lv, Qiong Wu, Xiukun Hu, Xinyao Luo, Jieyang Fang, Nengjun Yu, Hangfu Yang, Minxiang Pan, and Hongliang Ge. Study on the critical behavior and magnetocaloric effect of $rcro_3$ ($r = \text{gd, dy}$). *Ceramics International*, 49(8):11903–11911, 2023.
- [68] J.C. Lashley, M.F. Hundley, A. Migliori, J.L. Sarrao, P.G. Pagliuso, T.W. Darling, M. Jaime, J.C. Cooley, W.L. Hults, L. Morales, D.J. Thoma, J.L. Smith, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, G.R. Stewart, R.A. Fisher, and N.E. Phillips. Critical examination of heat capacity measurements made on a quantum design physical property measurement system. *Cryogenics*, 43(6):369–378, 2003.

-
- [69] S. Tanaka M. Suzuki S. Nishioka X.G. Zheng, N. Tsutsumi and C.N. Xu. Multiple phase transitions in CuO . *Philosophical Magazine Letters*, 79(10):819–825, 1999.
- [70] R. KÜCHLER. *Thermische Ausdehnung und divergierendes Gruneisenverhältnis in Schwere-Fermionen-Systemen*. PhD thesis, Technische Universität Dresden, 2005.
- [71] Jose Souza, Yi-Kuo Yu, J Neumeier, H Terashita, and R. Jardim. Method for analyzing second-order phase transitions: Application to the ferromagnetic transition of a polaronic system. *Physical review letters*, 94:207209, 06 2005.
- [72] J.-S. Zhou and J. B. Goodenough. Pressure-induced transition from localized electron toward band antiferromagnetism in LaMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 89:087201, Aug 2002.
- [73] J.-S. Zhou, J. A. Alonso, A. Muñoz, M. T. Fernández-Díaz, and J. B. Goodenough. Magnetic structure of LaCoO_3 perovskite under high pressure from in situ neutron diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 106:057201, Jan 2011.
- [74] Werner Scholz. *Calculator for magnetostatic energy and demagnetizing factor*. <http://www.magpar.net/static/magpar/doc/html/demagcalc.html>.
- [75] Jochen Geck. Magnetisierungsmessungen an $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Master's thesis, Universität Köln, 1999.
- [76] Jaiswal A. ; Das R. ; Adyanthaya S. ; et al. Synthesis and optical studies of GdCoO_3 nanoparticles. *Journal of Nanopartice Research*, 2011.

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die es mir ermöglicht haben, diese Arbeit zu verfassen. Insbesondere gilt dies für:

PROF. DR. RÜDIGER KLINGELER für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die Diskussion der Daten, das Korrekturlesen der Arbeit und als Inspirationsgeber neuer Denkansätze.

PROF. DR. CHRISTIAN ENSS für die freundliche Übernahme der Zweitkorrektur dieser Arbeit.

LUKAS für die Einführung in die Dilatometrie, das Beantworten meiner Fragen und die Diskussion der Daten, die Betreuung im Labor und das Korrekturlesen der Arbeit.

NING für die Züchtung des Einkristalls und das Beantworten so mancher Fragen von mir.

RAHEL und ERIK für die sehr angenehme Zeit im Büro 1.310 und die stetige Bereitstellung von Tee.

RUDOLF EITEL für die zuverlässige Versorgung mit flüssigem Helium und hilfreichem technischen Wissen über Kryostate.

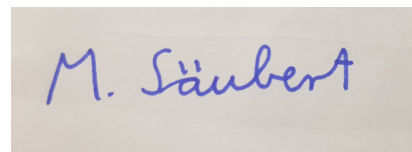
ALLEN weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe F25 für die angenehme Zeit. Der gemeinsame Weihnachtsmarktbesuch, die DPG in Dresden, die Weihnachtsfeier und die zahllosen Bäcker- und Kuchenpausen bleiben in guter Erinnerung.

TOBI, ALEX und JOSHUA für die gemeinsame Zeit beim Zettel rechnen, Daten auswerten und eure Bereicherung auch außerhalb meines Studienlebens.

Abschließend danke ich MEINEN FREUNDEN, MEINER FAMILIE und insbesondere MEINEN ELTERN und GROSSELTERN, die mich in meinem bisherigen Leben immer

unterstützt haben und dadurch vieles erst möglich gemacht haben. Zu guter Letzt geht der größte Dank an MIRIAM für all ihre Unterstützung, besonders in den zurückliegenden Wochen.

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.



Heidelberg, den 29. Januar 2024

.....

(Marius Säubert)