

**Korrelierte Elektronensysteme  
unter hohem Druck:  
Itineranter Ferromagnetismus in  $\text{CoS}_2$  und  
Supraleitung in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Sandra Drotziger  
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 2009  
Referent: Prof. Dr. H. v. Löhneysen  
Korreferent: Prof. Dr. C. Pfeiderer



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation . . . . .	1
1.2	Ziel der Arbeit . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>5</b>
2.1	Messung der Magnetisierung . . . . .	5
2.2	Die Diamantdruckzelle . . . . .	6
2.2.1	Aufbau und Funktionsweise der Diamantdruckzelle . . . . .	6
2.2.2	Präparation der Diamantdruckzelle . . . . .	8
2.2.3	Druckerzeugung . . . . .	13
2.2.4	Druckbestimmung . . . . .	16
2.3	Beitrag der Diamantdruckzelle zum Messsignal . . . . .	21
<b>3</b>	<b>CoS<sub>2</sub></b>	<b>27</b>
3.1	Bekannte Eigenschaften . . . . .	27
3.1.1	Kristallstruktur . . . . .	28
3.1.2	Thermodynamische Eigenschaften und elektronischer Transport . . . . .	29
3.1.3	Elektronische Struktur . . . . .	31
3.1.4	Einfluss von hydrostatischem Druck und Se-Dotierung auf die magnetischen Eigenschaften . . . . .	32
3.2	Theoretische Beschreibung ferromagnetischer 3 <i>d</i> Metalle . . . . .	33
3.2.1	Itinerante Elektronen . . . . .	33
3.2.2	Stoner-Theorie . . . . .	34
3.2.3	Spin-Fluktuationstheorie nach Moriya . . . . .	35
3.2.4	Itineranter Metamagnetismus . . . . .	37
3.3	Proben . . . . .	42
3.4	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	42
3.4.1	Thermodynamische Größen bei $p = 0$ . . . . .	43
3.4.2	Druckabhängigkeit von $M(T)$ . . . . .	45
3.4.3	Druckabhängigkeit von $M(B)$ . . . . .	48
3.4.4	Druckabhängigkeit der Curie-Temperatur . . . . .	50
3.4.5	Verlauf der metamagnetischen Phasenübergänge . . . . .	52
3.4.6	Dreidimensionales magnetisches Phasendiagramm . . . . .	54
3.4.7	Druckabhängigkeit des magnetischen Moments . . . . .	55

## Inhaltsverzeichnis

3.4.8	Vergleich mit $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ . . . . .	57
3.4.9	Vergleich mit anderen itineranten Verbindungen . . . . .	61
<b>4</b>	<b><math>\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2</math></b>	<b>67</b>
4.1	Bekannte Eigenschaften . . . . .	67
4.2	Proben . . . . .	72
4.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	72
4.3.1	Druckabhängigkeit von $M(T)$ . . . . .	72
4.3.2	Vergleich zwischen $T_c(p)$ und $T_c(x)$ . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>79</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>81</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

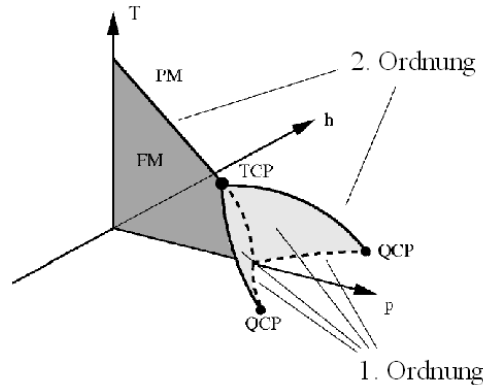
Die Fermi-Flüssigkeitstheorie, das Standardmodell der Festkörperphysik, kann die elektronischen Eigenschaften einer Vielzahl von unterschiedlichen Verbindungen beschreiben [1, 2]. Dazu gehören neben einfachen Metallen auch die Schwer-Fermion-Systeme. Für die starken Korrelationen zwischen den Elektronen ist die Austauschwechselwirkung verantwortlich. Die niederenergetischen Anregungen des wechselwirkenden Elektronensystems werden in der Fermi-Flüssigkeitstheorie durch Quasiteilchen beschrieben, deren komplizierte Vielteilchen-Wellenfunktionen fermionischen Charakter besitzen. Dadurch ist es möglich, den Grundzustand des stark wechselwirkenden Elektronensystems weiterhin durch eine Fermi-Fläche zu charakterisieren.

Die stark korrelierten Elektronen in Metallen zeigen jedoch unter besonderen Umständen Verhaltensweisen, die mit der Fermi-Flüssigkeitstheorie nicht erklärt werden können. Die Abweichungen von der Fermi-Flüssigkeitstheorie sind Gegenstand vielseitiger theoretischer und experimenteller Untersuchungen [3]. Zu Abweichungen vom Fermi-Flüssigkeitsverhalten kann es in metallischen Verbindungen kommen, für die ein magnetischer Phasenübergang zur Temperatur  $T = 0$  unterdrückt wird. Dies kann durch Variation eines nicht-thermischen Kontrollparameters, wie dem Magnetfeld, der Konzentration oder dem Druck geschehen. Der Phasenübergang für  $T \rightarrow 0$  ist durch Quantenfluktuationen geprägt, die die physikalischen Eigenschaften eines Metalls auch bei endlichen Temperaturen beeinflussen. Verbindungen, die in der Nähe eines Quantenphasenübergangs Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten zeigen, sind unter anderem das Schwer-Fermion-System  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$  [4] und der schwache itinerante Ferromagnet  $\text{MnSi}$  [5].

Eine Reihe theoretischer Arbeiten versucht das Verhalten eines itineranten Ferromagneten in der Nähe einer magnetischen Instabilität zu beschreiben. Hertz [6] und Millis [7] griffen auf die Renormierungsgruppentheorie zurück, um aus dem Wirkungsfunktional Vorhersagen für die physikalischen Eigenschaften am Quantenphasenübergang zu gewinnen. Belitz *et al.* benutzten die gleiche Methode mit der zusätzlichen Annahme, dass die Beschreibung des Systems durch die kritischen Fluktuationen des Ordnungsparameters allein nicht möglich ist [8]. Die Fluktuationen des Ordnungsparameters koppeln an zusätzlich vorhandene Teilchen-Loch-Anregungen. Dadurch geht bei Ferromagneten der bei hohen Übergangstemperaturen kontinuierliche Phasenübergang grundsätzlich in einem Phasenübergang erster Ordnung über, wenn die Curie-Temperatur durch einen Kontrollparameter zu  $T \rightarrow 0$  verschoben wird. Dieses Verhalten ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Der Punkt, in dem die Phasenlinien erster und zweiter Ordnung zusammentreffen ist ein trikritischer Punkt. Zusätzlich treffen hier Flächen von feldinduzierten Phasenüber-

## 1 Einleitung

gängen erster Ordnung zusammen, die von den Koexistenzlinien bei  $B = 0$  bis zu den quantenkritischen Endpunkten reichen [9]. Die metamagnetischen Bereiche werden von Linien kritischer Endpunkte begrenzt, die den trikritischen Punkt mit den quantenkritischen Punkten verbinden. Ferromagnetische Verbindungen, deren magnetische Eigenschaften durch dieses Phasendiagramm beschrieben werden können sind beispielsweise MnSi, ZrZn<sub>2</sub> und UGe<sub>2</sub> [5, 10, 11].



**Abbildung 1.1:** Schematisches Phasendiagramm eines itineranten Ferromagneten [9].

Moriya entwickelte die selbstkonsistente Renormierungsgruppentheorie zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften eines metallischen Systems, die Fluktuationen in der Spin-Dichte betrachtet, die für die Wechselwirkung zwischen den Quasiteilchen verantwortlich sind [12]. Lonzarich und Taillefer leiteten daraus eine phänomenologische Ginzburg-Landau-Entwicklung ab, die den Ordnungsparameter und seine Fluktuationen enthält [13]. Durch Einführung eines  $M^6$ -Terms in die Entwicklung des Ordnungsparameters konnte die Veränderung des Phasenübergangs zweiter Ordnung in einen Übergang erster Ordnung berücksichtigt und das Auftreten der metamagnetischen Phasenflächen erklärt werden. Die Koeffizienten der Landau-Entwicklung enthalten die Zustandsdichte an der Fermikante  $D(E_F)$  und ihre Ableitungen nach der Energie  $D'(E_F)$  und  $D''(E_F)$ . Shimizu und Yamada entwickelten ebenfalls einen Ginzburg-Landau-Ansatz zur Beschreibung der metamagnetischen Phasenübergänge und konnten die Temperaturabhängigkeit des ferromagnetischen und des feldinduzierten Phasenübergangs als Funktion der Landau-Parameter darstellen [14, 15]. Damit war es möglich, viele unterschiedliche Verbindungen qualitativ zu vergleichen [16]. Andere theoretische Modelle leiten den Wechsel in der Ordnung des Phasenübergangs und das Auftreten der metamagnetischen Ordnung aus einer speziellen Form der Zustandsdichte  $D(E_F)$  an der Fermi-Kante her. Sandeman *et al.* erklärten das Zustandekommen der metamagnetischen Phasenübergänge aus zwei eng beieinander liegenden Maxima in der Zustandsdichte [17].

In der Nachbarschaft der quantenkritischen Punkte kann es zur Ausbildung einer supraleitenden Phase kommen [18]. Im Gegensatz zu der konventionellen Elektron-Phonon-Kopplung wird die Wechselwirkung zwischen den Elektronen hier vermutlich durch die

Spin-Fluktuationen vermittelt. Verbindungen, die Supraleitung in der Nähe eines quantenkritischen Punktes zeigen, sind zum Beispiel die Antiferromagnete  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  [19],  $\text{CeIn}_3$  [19] und  $\text{UGe}_2$  [20], bei denen der quantenkritische Punkt durch hydrostatischen Druck unterdrückt wurde. Diese Art des Kopplungsmechanismus wird vor allem für die Kuprat-Hochtemperatursupraleiter diskutiert [21].

Die Untersuchung der Mechanismen, die zu einem Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten führen, ist grundlegend für das Verständnis stark korrelierter Elektronensysteme am Quantenphasenübergang. Die Verschiebung des magnetischen Phasenübergangs zu  $T \rightarrow 0$  durch hydrostatischen oder chemischen Druck beeinflusst die elektronische Bandbreite und damit die Korrelation zwischen den Elektronen. Hydrostatischer Druck hat gegenüber chemischen Druck den Vorteil, dass die Unordnung in den meist komplexen Verbindungen nicht weiter zunimmt und stellt deshalb eine vielversprechende Methode dar, Systeme am Quantenphasenübergang zu untersuchen.

## 1.2 Ziel der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war der Aufbau einer Diamanthochdruckzelle zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Magnetisierung als Funktion der Temperatur und des äußeren Feldes. Damit waren Magnetisierungsmessungen für Drücke bis zu  $p \sim 6$  GPa möglich, die den für konventionelle Stempel-Zylinder-Druckzellen zugänglichen Druckbereich von  $p \leq 2$  GPa deutlich erweitern. Zur Messung der Magnetisierung wurde ein kommerzielles Vibrationsmagnetometer benutzt, das Messungen in einem Temperaturbereich von  $2.3 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  in Feldern bis 12 T ermöglicht.

Mit Hilfe der Hochdruckzelle wurde die Magnetisierung von  $\text{CoS}_2$  als Funktion des Drucks untersucht. Diese itinerante  $3d$ -Verbindung ordnet ferromagnetisch für  $T_C \sim 122 \text{ K}$ . Für den moderaten Druck  $p^* = 0.4 \text{ GPa}$  geht der kontinuierliche Phasenübergang in einen Übergang erster Ordnung über. Für  $p > p^*$  werden in einem äußeren Feld metamagnetische Phasenübergänge induziert. Die Druckabhängigkeit der Magnetisierung sollte Aufschluss darüber geben, wie  $T_C$  als Funktion des Drucks zu Null hin verschoben wird und wie sich die metamagnetischen Phasenflächen verhalten. Im Gegensatz zu anderen Systemen, wie beispielsweise  $\text{MnSi}$ , besitzt die Verbindung  $\text{CoS}_2$  eine einfache Kristallstruktur und eine isotrope magnetische Ordnung. In  $\text{MnSi}$  kommt es zur Ausbildung einer helikalen Spin-Anordnung für  $B < 0.6 \text{ T}$ , da die Kristallstruktur kein Inversionszentrum besitzt. Es ergibt sich deshalb durch die Verbindung  $\text{CoS}_2$  die Möglichkeit, anhand eines modellhaften Systems die theoretischen Vorhersagen für das postulierte magnetische Phasendiagramm zu testen.

Neben der Bestimmung des magnetischen Phasendiagramms von  $\text{CoS}_2$  wurde die Druckabhängigkeit der supraleitenden Sprungtemperatur  $T_c$  in Co-dotiertem  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  mit Hilfe von Magnetisierungsmessungen untersucht. Die itinerante antiferromagnetische Verbindung  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  gehört zu den neu entdeckten Pniktid-Hochtemperatursupraleitern. Diese Materialien zeichnen sich durch Stapelfolgen aus  $\text{FeAs}$ -Schichten aus, die die physikalischen Eigenschaften prägen. Durch Dotierung oder hydrostatischen Druck wird die magnetische Ordnung zu tieferen Temperaturen hin

## *1 Einleitung*

verschoben und ein supraleitender Zustand induziert, der den magnetischen Quantenphasenübergang maskiert. Man vermutet, dass die Kopplung zwischen den Elektronen nicht durch Phononen vermittelt wird, sondern durch magnetische Fluktuationen, die in der Nähe des Quantenphasenübergangs die elektronischen Eigenschaften dominieren.



## 2 Experimentelles

Die Messung des Ordnungsparameters als Funktion eines Kontrollparameters ist von besonderem Interesse, um die Zustandsgleichung und insbesondere das kritische Verhalten eines Systems an einem Phasenübergang zu untersuchen. Der Ordnungsparameter eines itineranten Ferromagneten ist die statische Magnetisierung, die in Abhängigkeit des Drucks zu  $T_C \rightarrow 0$  hin unterdrückt wird. Konventionelle Stempel-Zylinder-Druckzellen erreichen Drücke von bis zu  $p = 2$  GPa. Für viele Verbindungen wird jedoch ein höherer Druck benötigt, um die magnetisch geordnete Phase zu unterdrücken. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb eine Diamanthochdruckzelle aufgebaut, mit der die Magnetisierung als Funktion des Drucks, oberhalb des für konventionelle Stempel-Zylinder-Druckzellen zugänglichen Bereichs, untersucht werden soll.

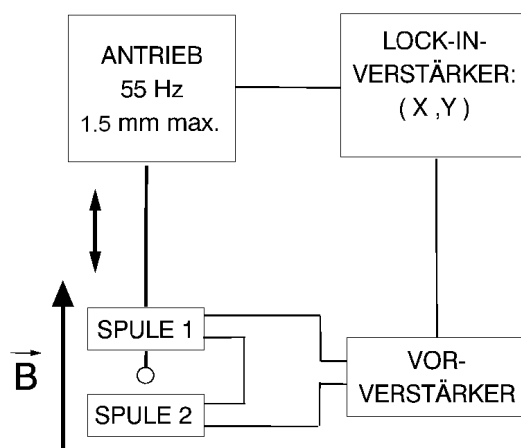
Zur Bestimmung des hydrostatischen Drucks innerhalb der Zelle wurde die Rubinfluoreszenz-Methode benutzt. Im Folgenden soll auf das grundlegende Prinzip der Magnetisierungsmessung eingegangen werden. Im Anschluss daran wird die Funktionsweise der Hochdruckzelle sowie die Methode der Druckbestimmung näher erläutert.

### 2.1 Messung der Magnetisierung

Die statische Magnetisierung bei Nulldruck und unter hydrostatischem Druck wurde an einem kommerziellen Vibrationsmagnetometer (engl. Vibrating Sample Magnetometer, VSM) der Firma Oxford Instruments gemessen. Das Vibrationsmagnetometer ist in einen  $^4\text{He}$ -Kryostaten eingebaut, der mit einem 12 T Magneten ausgestattet ist. Die erreichbaren Temperaturen liegen im Intervall zwischen  $T = 1.7$  K und 300 K. Das äußere Feld kann zwischen  $B = 0$  und  $\pm 12$  T variiert werden.

Das Messprinzip des Vibrationsmagnetometers geht auf Foner [22] zurück und beruht auf der Messung der magnetischen Induktion. Wie in Abbildung 2.1 gezeigt, sind die Hauptbestandteile des Vibrationsmagnetometers eine elektrodynamische Antriebseinheit sowie ein Messspulenpaar. An der Antriebseinheit wird eine magnetische Probe über einem starren Stab befestigt, der bis in die Mitte der Aufnehmerspulen reicht. Die Probe wird entlang der Symmetrieachse der Aufnehmerspulen periodisch auf und ab bewegt. Nach dem Induktionsgesetz wird eine Wechselspannung in den Spulen induziert, deren Amplitude direkt proportional zur Änderung des magnetischen Flusses aufgrund des magnetischen Moments der Probe ist. Die beiden Aufnehmerspulen sind gegeneinander geschaltet, um den magnetischen Fluss ohne Probe zu kompensieren. Über einen Vorverstärker wird das Induktionssignal an einen Lock-In-Verstärker geleitet und dort detektiert. Die Spannung des Oszillatorantriebs wird hierbei als Referenzsignal verwendet. Die erreichbare Empfindlichkeit der Messung beträgt ungefähr  $10^{14} \mu_B$ .

## 2 Experimentelles



**Abbildung 2.1:** Prinzipieller Aufbau des Vibrationsmagnetometers nach Foner [22]: Durch die Oszillation der magnetischen Probe entlang der Symmetrieachse der Aufnehmerspulen wird eine Induktionsspannung erzeugt und als Messsignal detektiert. Die aufgenommene Induktionsspannung ist direkt proportional zur Magnetisierung  $M$  der Probe.

## 2.2 Die Diamantdruckzelle

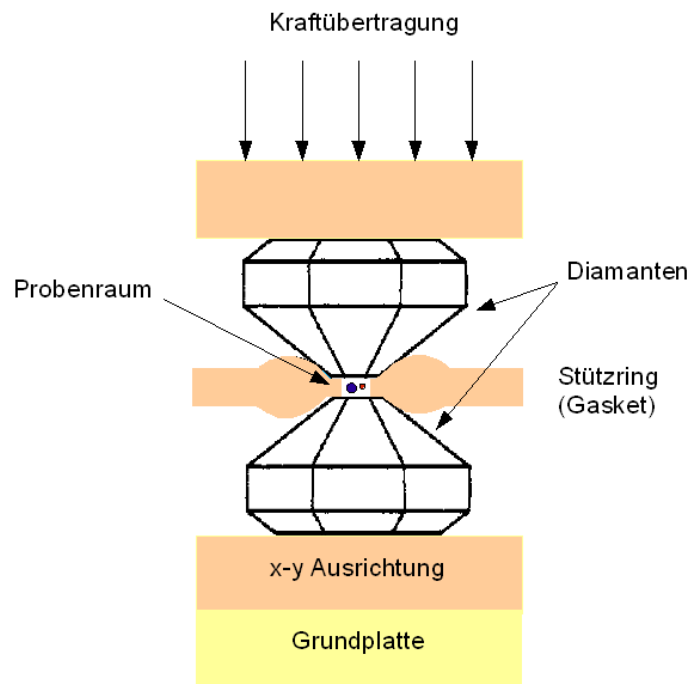
### 2.2.1 Aufbau und Funktionsweise der Diamantdruckzelle

Für die druckabhängigen Magnetisierungsmessungen wurde zur Erzeugung der hohen Drücke eine Diamantdruckzelle entworfen und aufgebaut. Das grundlegende Prinzip dieser Art von Druckzellen beruht darauf, dass eine aufgebrachte Kraft auf eine kleine Fläche wirkt und dadurch einen hohen Druck erzeugt [23, 24]. Diamantdruckzellen unterscheiden sich in ihrem Aufbau von den konventionellen Stempel-Zylinder-Druckzellen, die in vorangegangenen Arbeiten dieser Arbeitsgruppe verwendet wurden [25, 26, 27]. Im Folgenden soll deshalb näher auf ihre Funktionsweise und Handhabung eingegangen werden.

In Abbildung 2.2 ist der schematische Aufbau einer Diamantdruckzelle gezeigt. Das Herzstück der Zelle besteht aus zwei gegeneinander gerichteten Druckstempeln aus Diamant. Die Idee entgegengesetzter Druckstempel („opposed anvil design“) geht auf Bridgman zurück (1951), der in seinen Arbeiten Wolframcarbid-Stempel verwendete. Weir erweiterte dieses Prinzip und benutzte Druckstempel aus Diamant [28]. Die Stempel bestehen aus speziell geschliffenen Naturdiamanten. Je nach experimenteller Anforderung werden verschiedene Schliffarten eingesetzt [29]. Eine häufig verwendete Form entsteht aus dem Brillantschliff. Die Spitze des Diamanten wird senkrecht zur Grundfläche abgeschliffen, so dass ein kleiner Teller entsteht, das sogenannte Culet. Die Diamanten übertragen die Kraft von der Auflagefläche auf dem Sitz, in der der Druck im Bereich gewöhnlicher Materialfestigkeiten liegt, auf die kleine Hochdruckfläche des Culets. Zwischen den beiden Culets wird ein metallischer Stützring (englisch: *Gasket*) festgehalten.

Dieses Gasket ist ein wesentlicher Bestandteil der Diamantdruckzelle, denn es enthält den Probenraum und dichtet ihn gegen die Umgebung ab. Der Probenraum enthält ein flüssiges Druckmedium, in das die Probe eingebettet wird. Dadurch wird die Kraft über die Diamanten unter geeigneten Bedingungen hydrostatisch auf die Probe übertragen.

Die beiden Diamantstempel sind auf Metallsitzen befestigt. Der untere Diamantsitz wird durch eine feste Grundplatte gehalten. Eine Justiermechanik dient dazu, die beiden Culets parallel zueinander auszurichten (siehe 2.2.2). Der obere Diamantsitz ist beweglich gelagert und überträgt die äußere Kraft auf die Diamanten, um den erforderlichen Druck zu generieren.



**Abbildung 2.2:** Schematischer Aufbau einer Diamantdruckzelle: Das Herzstück der Druckzelle besteht aus zwei gegeneinander gerichteten Diamanten. Diese wirken als Druckstempel und übertragen die aufgebrachte Kraft auf einen in ihrer Mitte eingeklemmten Stützring und den Probenraum. Die gesamte Anordnung wird von einer festen Grundplatte getragen. Wichtige Funktionseinheiten der Druckzelle sind eine  $xy$ -Justiermechanik zur Ausrichtung der Diamant-Culets und eine Winkel Anpassung, um die Parallelität der Diamanten angleichen zu können.

Je nach experimenteller Anforderung werden verschiedene Typen von Diamantdruckzellen eingesetzt [30, 31]. Sie unterscheiden sich in der Art der Diamant-Justierung oder darin, wie die äußere Kraft auf die Diamanten übertragen wird. Das zugrunde liegende Prinzip bleibt jedoch erhalten.

Für die vorliegende Arbeit war es wichtig, eine miniaturisierte Diamantdruckzelle zu konstruieren, die an die begrenzte Probenkammer des Magnetometers angepasst ist. Abbildung 2.3 zeigt einen maßstabsgetreuen Querschnitt durch die verwendete Druckzelle.

## 2 Experimentelles

Der äußere Durchmesser des Zellenkörpers beträgt 12 mm, seine Länge etwa 40 mm. Der theoretisch erreichbare Maximaldruck liegt bei 12 GPa. Nach unten hin ist die Druckzelle durch eine Halteschraube verschlossen, die als feste Grundplatte dient und den unteren Diamantsitz trägt. Durch eine Schiebeführung wird der obere Diamantsitz in die Zelle eingesetzt. Diese Führung ist eng gepasst, um ein Verkippen des Sitzes zu vermeiden. Beide Sitze enthalten dünne Bohrungen entlang ihrer Mittelachsen, die als optische Zugänge zu den Diamanten und dem Probenraum dienen. Dies ist für die Ausrichtung der Diamanten und die Druckbestimmung im Probenraum mit Hilfe der Rubinfluoreszenz-Methode wichtig. Die Diamanten werden nicht geklebt, sondern mit Hilfe von Kupferingen über den optischen Zugängen auf den Diamantsitzen zentriert. Dadurch kann vermieden werden, dass sich die Klebung durch das Druckmedium löst. Die Kupferfassung auf dem oberen Diamantsitz hält zusätzlich das Gasket in einer Zargenfassung. So kann es reproduzierbar zwischen den Diamanten positioniert werden. Das Gasket enthält den Probenraum, in den die Probe zusammen mit einem Rubinkristall, der als Manometer dient, in ein flüssiges Druckmedium eingebettet wird. Mit Hilfe eines äußeren Druckstempels kann über den Zugang für die hydraulische Presse eine Kraft auf die Diamanten übertragen werden. Das Druckmedium im Probenraum überträgt die Kraft hydrostatisch auf die Probe. Durch Anziehen der Arretierschraube kann der erzeugte Druck konserviert werden.

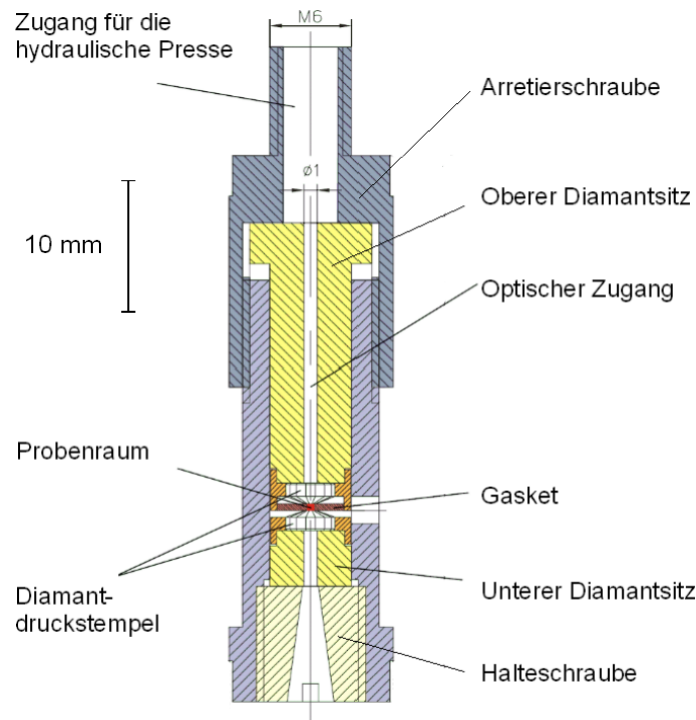
Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Konstruktion der Druckzelle war die Auswahl eines geeigneten Materials. Da der erreichbare Druck abhängig von der Druckfestigkeit der Diamantsitze ist, sollte die verwendete Legierung möglichst hart sein. Für die Magnetisierungsmessungen ist zudem ein möglichst geringes magnetisches Hintergrundsignal des Zellenkörpers wichtig. Deshalb wurde die Druckzelle aus einer unmagnetischen Cu:Be-Verbindung (BERYLO 25 F 1310, NGK Deutsche Berylco GmbH, Fe, Co < 0.5 %) gefertigt, die sich durch ihre hohe Festigkeit auszeichnet [32]. Durch Tempern kann die Festigkeit noch weiter erhöht werden. Nach der Fertigung wurden deshalb der Zellenkörper und die Diamantsitze auf den maximal möglichen Festigkeitswert ausgehärtet. Das Gasket wurde ebenfalls aus Cu:Be der gleichen Zusammensetzung hergestellt.

Als Druckmedium wird einerseits eine Mischung aus Ethanol:Methanol und andererseits Daphne-Öl 7373 (Idemitsu Co., Japan) benutzt. Auf die Vorteile der verwendeten Druckmedien und die Druckbestimmung wird später ausführlicher eingegangen. Im Folgenden sollen zunächst die einzelnen Komponenten der Druckzelle und ihre Funktion näher erläutert werden.

### 2.2.2 Präparation der Diamantdruckzelle

#### Diamanten und Diamantsitze

Das grundlegende Bauteil der Druckzelle sind die beiden gegeneinander gerichteten Diamantstempel. Durch ihre hohe Druckfestigkeit sind Diamanten besonders als Stempel-Material geeignet. Die in dieser Arbeit verwendeten Steine sind im 16-seitigen Drukker-Standarddesign geschliffen, wie es in Abbildung 2.4 (a) gezeigt ist. Der Durchmesser des Diamantgürtels beträgt  $d_G = 3.5$  mm. Das Culet hat einen Radius von  $r_C = 0.4$  mm. Es



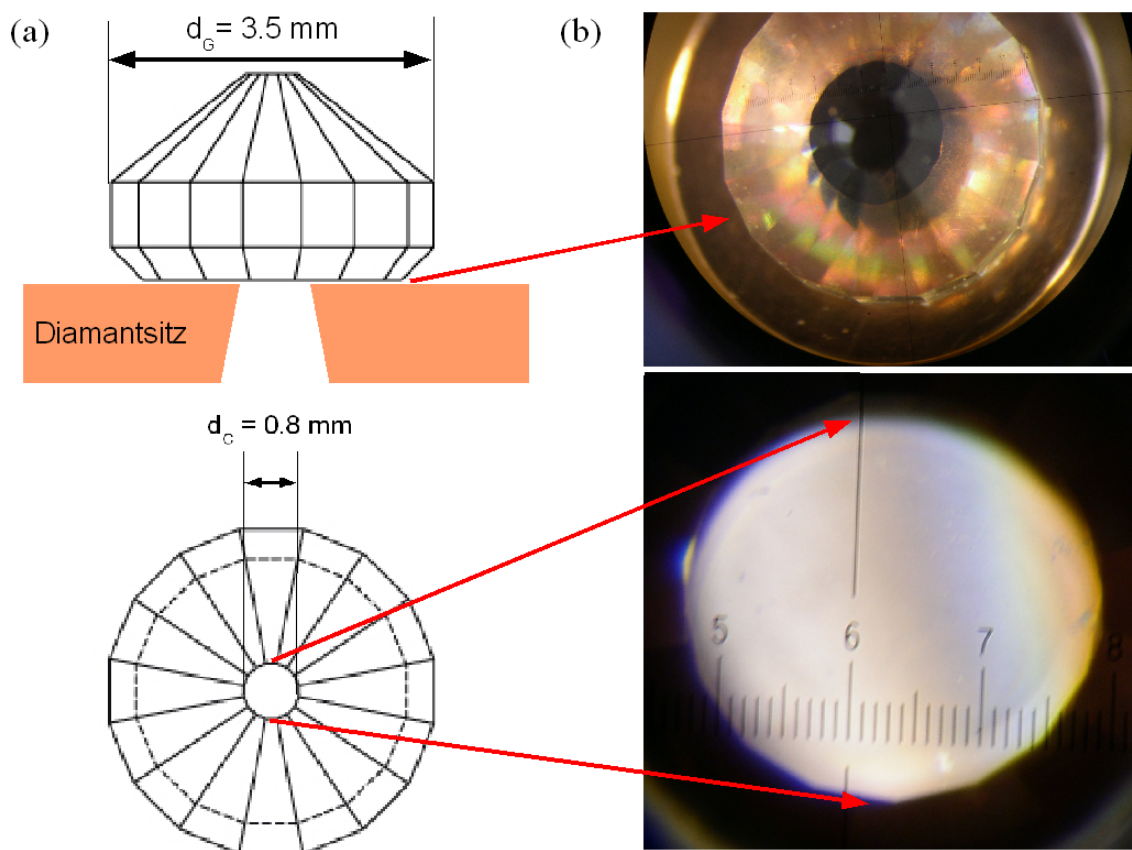
**Abbildung 2.3:** Maßstabsgetreuer Querschnitt durch die verwendete Diamantdruckzelle. Sie ist von unten durch eine Halteschraube verschlossen, die den unteren Diamantsitz trägt. Der obere Diamantsitz läuft beweglich in einer engen Spielpassung. Die Diamanten werden durch Kupferringe auf den Stempeln befestigt. Zwischen den Diamanten wird das Gasket gehalten, in dem sich der Probenraum befindet. Die Probe ist zusammen mit einem Rubinmanometer in ein flüssiges Druckmedium eingebettet. Die optischen Zugänge ermöglichen die  $xy$ -Justierung der Diamanten und die Druckbestimmung im Probenraum.

ist parallel zu den (100)- oder (110)-Ebenen des Diamantgitters geschliffen. Die Höhe der Diamanten beträgt  $\sim 2.4$  mm.

Obwohl Diamant aufgrund seiner Härte hohe Druckkräfte aushalten kann, reagiert das Kristallgitter empfindlich auf Zugspannungen innerhalb bestimmter Spaltebenen, weshalb ungünstige Belastungen vermieden werden sollten. Dazu gehören im besonderen Zugspannungen in der Grundfläche des Diamanten, sowie Spannungen an den Rändern der Culets.

Zugspannungen auf der Unterseite der Diamanten kommen vor allem dadurch zustande, dass sich die Diamantsitze unter Belastung der Zelle geringfügig ausdehnen [33]. Aufgrund von Reibungskräften in der Auflagefläche zwischen Diamant und Sitz wird die Dehnung auf den Diamanten übertragen. Die Spannung kann von der Größenordnung der Zugfestigkeit des Diamanten sein und so zu einem Zerbrechen des Steines führen. Vor der Verwendung der Druckzelle müssen die Diamantsitze gehärtet und plan geschliffen werden, um eine möglichst verformungsfreie, ebene Oberfläche zu erzeugen. Dadurch können

## 2 Experimentelles



**Abbildung 2.4:** (a) Auf- und Seitenansicht des 16-seitigen Drucker-Standarddesigns. (b) Interferenzstreifen zwischen Diamant und Sitz und zwischen den beiden Culets.

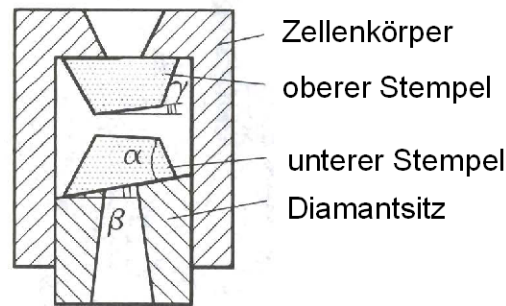
Zugspannungen verringert werden. Interferenzstreifen zwischen Diamant und Sitz zeigen an, ob ein Sitz eben genug ist (Abbildung 2.4 (b) oberes Bild). Die Streifen entstehen durch konstruktive Interferenz zwischen Lichtstrahlen der Wellenlänge  $\lambda$ , die an der Unterseite des Diamanten und von der Oberseite des Diamantsitzes reflektiert werden. Es gilt der Zusammenhang

$$2d + \frac{\lambda}{2} = \frac{2k + 1}{2} \cdot \lambda, \quad (2.1)$$

wobei  $d$  die Spaltbreite zwischen dem Diamanten und dem Sitz bezeichnet, die durch mögliche Unebenheiten entsteht.  $k$  gibt die Ordnung des Interferenzstreifens an.

Nach dem Polieren der Diamantsitze werden die Diamanten durch Kupferfassungen über den optischen Zugängen auf den Sitzen zentriert. Die Fassungen sind sehr weich, so dass nur geringe Kräfte auf den Diamantgürtel wirken.

Spannungen an den Rändern der Culets können reduziert werden, indem die Culets parallel übereinander orientiert werden, so dass die Zellenachse senkrecht zu den (100)- oder (110)-Ebenen steht. Das Prinzip der Ausrichtung der Diamanten ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  stellen mögliche Verkippungen der Diamanten



**Abbildung 2.5:** Prinzip der Ausrichtung der Diamantsitze [31].

zueinander dar. Durch Drehung der einzelnen Komponenten um einen geeigneten Winkel kann die Verkippung minimiert werden. Für die Justierung wird die Druckzelle zunächst vorsichtig ohne das Gasket zusammengebaut, so dass sich die Culets direkt berühren können. Über eine  $xy$ -Justiermechanik mittels dreier Schrauben werden die Diamantsitze gegeneinander verschoben, bis beide Culets genau übereinander liegen. Die Culets werden anschließend parallel zueinander ausgerichtet. Mit einer speziell angefertigten Drehzange wird dazu der untere Diamantsitz gedreht, bis ein geeigneter Winkel gefunden ist und Interferenzstreifen zwischen den Culets erscheinen, siehe auch Abbildung 2.4 (b) unteres Bild. Die Verkippung der Culets gegeneinander darf eine obere Toleranzgrenze von 200 nm bezogen auf die gesamte Culet-Fläche nicht überschreiten [31].

### Gasket

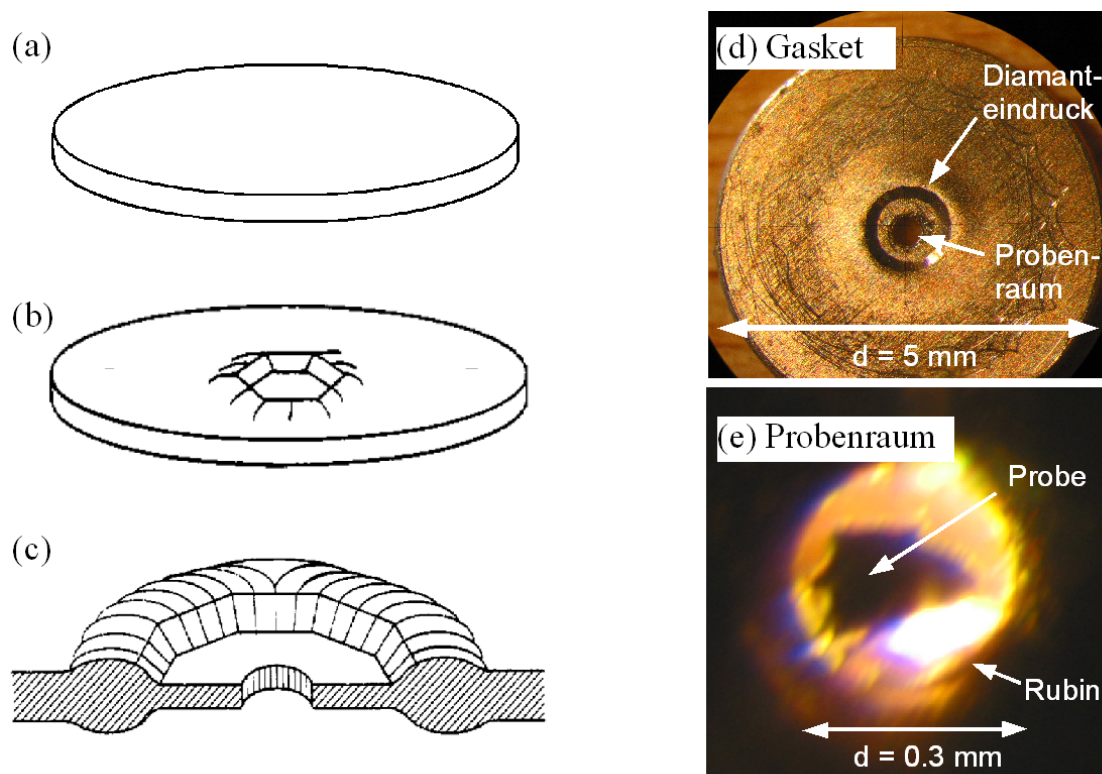
Nach der Justierung der Diamanten kann das Gasket vorbereitet werden. Der Probenraum wird durch eine Bohrung in die Mitte des Gaskets hergestellt. Bevor die Bohrung gesetzt wird, muss das Gasket jedoch geeignet vorgepresst werden [34]. Dies dient der Härtung des Materials zwischen den Diamant-Culets. Die Bohrung ist so stabiler und wird unter Belastung weniger verformt. Diese Autofrettage erfolgt in mehreren Schritten. Zunächst wird der Gasket-Rohling reproduzierbar zwischen die ausgerichteten Diamanten positioniert. Die Ausgangsdicke des Gaskets (Abbildung 2.6 (a)) beträgt typischerweise  $d = 0.25 - 0.3$  mm für den verwendeten Diamantschliff [31]. Dann wird die Zelle zusammengebaut und zunächst mit einer kleinen Kraft beladen ( $F \leq 1$  kN). Im Anschluss daran wird die Zelle entlastet, auseinander gebaut und die Orientierung der Diamanten überprüft. Wenn die Ausrichtung der Diamanten unverändert geblieben ist, kann mit einer höheren Kraft weiter vorgepresst werden. Durch das Verschieben der Diamantstempel entsteht ein Eindruck der Culets auf dem Gasket, wie in Abbildung 2.6 (b) gezeigt, und die Dicke des Gaskets zwischen den Culets nimmt ab. Das nach außen geflossene Material bildet einen unterstützenden Ring um das Culet (*engl.*: massive support) und verringert die Deformation der Diamanten unter Belastung [35]. Zudem dient es der Abdichtung des Probenraums. Die Arbeitsschritte der Autofrettage werden so lange wiederholt, bis die gewünschte Enddicke erreicht ist ( $\approx 0.1$  mm). Für das eigentli-

## 2 Experimentelles

che Druckexperiment werden keine höheren Kräfte aufgebracht wie für die Autofrettage. So kann eine unkontrollierte Vergrößerung des Probenraums vermieden werden [36].

### Proben

Für die druckabhängigen Magnetisierungsmessungen können Proben mit Abmessungen  $\leq 0.3 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$  verwendet werden, da der Probenraum der verwendeten Diamantdruckzelle mit einem Volumen von  $V < 0.02 \text{ mm}^3$  begrenzt ist. Aus diesem Grund wurden die zur Verfügung stehenden  $\text{CoS}_2$ - und  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -Kristalle in einem gesäuberten Achatmörser zerkleinert und Probenstücke geeigneter Größe für die Hochdruckmessungen ausgewählt.



**Abbildung 2.6:** Präparation des Gaskets und des Probenraums: (a) Gasket-Rohling mit einer geeigneten Ausgangsdicke von  $d_C/3$ . (b) Autofrettage des Gaskets zur Härtung des Materials zwischen den Diamant-Culets. (c) Bohrung des Probenraums in die Mitte des Diamanteindrucks. Das durch die Autofrettage aufgeworfene Material dient der Unterstützung und Abdichtung des Probenraums. (Entnommen aus [34]) (d) Gasket mit Probenraum. (e) Probenraum mit  $\text{CoS}_2$ -Einkristall und Rubinkristall zur Druckbestimmung.



## Probenraum

Nach der Autofrettage des Gaskets wird in den entstandenen Diamanteindruck der Probenraum gebohrt, wie in Abbildung 2.6 (c) und (d) gezeigt. Der Durchmesser des Probenraums  $r_G$  sollte zwischen  $\frac{r_C}{3} \leq r_G \leq \frac{r_C}{2}$  liegen [37, 36]. Die Bohrung muss genau zentriert sein, da sie sich sonst bei Belastung der Zelle an den Rand des Eindrucks verschiebt. Dies kann zu einer direkten Berührung der Culets entlang einer Spaltebene und zu einer Beschädigung der Diamanten führen. Anschließend wird das Gasket über die Cu-Fassungen auf einem der Diamantstempel befestigt und die Probe zusammen mit dem Rubinstück eingefüllt. Damit keine Scherkräfte übertragen werden können, muss das Volumen des Probenraums größer sein als die Probe. Dann wird die Zelle zusammengebaut und mit Hilfe einer Kanüle das Druckmedium über eine seitliche Öffnung in den Probenraum eingefüllt. Im Anschluss kann die Zelle zusammengesetzt und über eine hydraulischen Presse beladen werden. Abbildung 2.6 (e) zeigt den befüllten Probenraum aufgenommen durch ein Mikroskop mit 40-facher Vergrößerung.

## Druckmedium

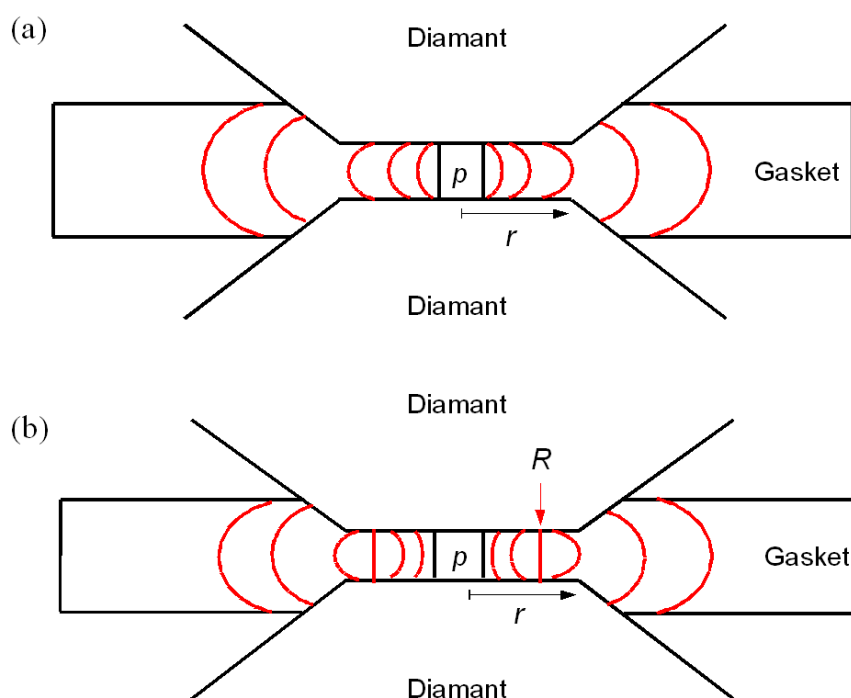
Die zu untersuchende Probe ist in ein Druckmedium eingebettet, dessen Aufgabe es ist, für hydrostatische Druckbedingungen zu sorgen. So wird der einachsige aufgebrachte Ausgangsdruck ohne Scherkräfte homogen auf die Probe übertragen. Nicht-hydrostatische Effekte können den physikalischen Zustand einer Probe verändern. Aus diesem Grund sind hydrostatische Bedingungen für das Gelingen eines Druckexperiments von großer Bedeutung. Zudem sollte die Kompressibilität des Druckmediums möglichst klein sein, um einen hohen Druckgewinn sicherzustellen und die benötigte äußere Kraft zu minimieren.

In der vorliegenden Arbeit wurden eine Mischung aus Methanol:Ethanol im Mischungsverhältnis 4:1 sowie Daphne-Öl 7373 (Idemitsu Company, Japan) als Druckmedium verwendet. Die Methanol:Ethanol-Mischung bleibt bei Raumtemperatur bis  $\sim 10$  GPa hydrostatisch [38, 39, 40]. Ihre Kompressibilität ist jedoch sehr hoch, was zu einer schlechten Druckausbeute führt. Im Vergleich zu der Methanol:Ethanol-Mischung ist die Kompressibilität von Daphne-Öl geringer. Deshalb wurde für Drücke oberhalb von  $p > 4$  GPa Daphne-Öl als Druckmedium eingesetzt. Bei Raumtemperatur zeigt Daphne-Öl 7373 bei  $p = 2.2$  GPa einen amorphen Übergang [41, 42]. Die Veränderung des Drucks ist jedoch kontinuierlich über den Verfestigungspunkt, so dass die entstehenden Scherkräfte gering sind. Druckinhomogenitäten sorgen für eine Verbreiterung der Fluoreszenzlinien. Durch die Bestimmung der Halbwertsbreite der Fluoreszenzlinien des Rubinmanometers wurde die Hydrostatizität für jeden eingestellten Druck überprüft. Darauf soll im Abschnitt 2.2.4 näher eingegangen werden.

### 2.2.3 Druckerzeugung

Das Gasket spielt eine entscheidende Rolle bei der Druckerzeugung, denn es ist für die Übertragung der Kraft auf das Druckmedium verantwortlich. Auf seine Verhaltensweise

## 2 Experimentelles



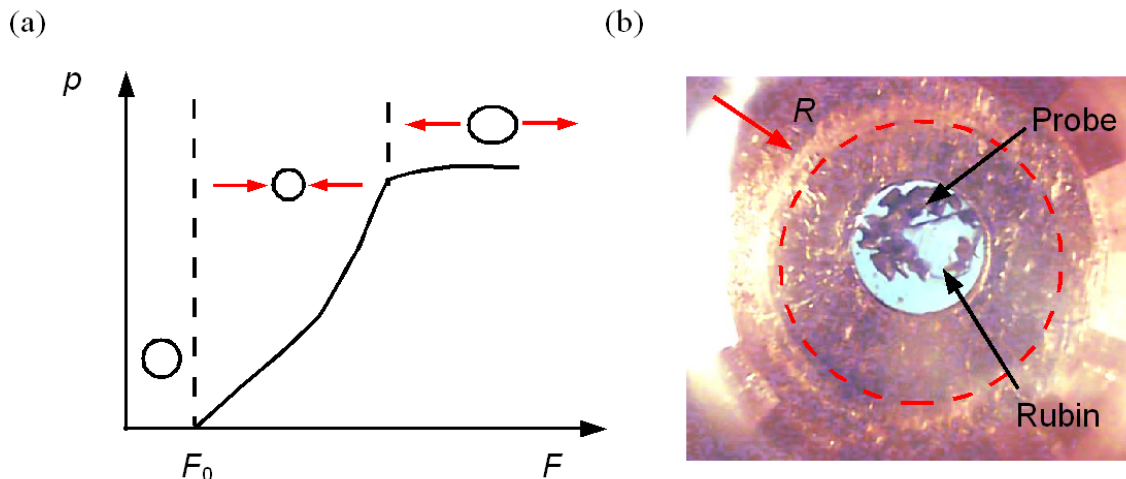
**Abbildung 2.7:** (a) Dickes Gasket: Unter Druck fließt das Material nach außen und der Probenraum wird vergrößert. (b) Dünnes Gasket: Für eine geeignete Ausgangsdicke fließt das Material bei Belastung ab einem bestimmten Radius  $R$  nach innen und verkleinert den Probenraum.

unter Belastung soll deshalb im Folgenden näher eingegangen werden.

Bereits 1949 wurde das Verhalten dünner Metallscheiben beim Prägen beschrieben [43]. Es zeigte sich, dass die verwendeten Materialien viel größeren Kräften standhalten konnten, als es nach ihren Festigkeitswerten zu erwarten gewesen wäre. Dunstan griff 1989 die grundlegenden Ideen dieser Arbeiten auf und erweiterte sie, um das Verhalten des Gaskets in einer Diamantdruckzelle zu erklären [36]. Eine wichtige Konsequenz dieser Überlegungen ist die Unterscheidung zwischen dünnen und dicken Gaskets. Abbildung 2.7 zeigt einen schematischen Querschnitt durch ein dickes (a) und ein dünnes Gasket (b) zwischen zwei Diamantstempeln. Unter hohem Druck wird die Oberfläche des Gaskets durch Haftreibung stationär auf dem Diamantstempel gehalten. Im Fall des dicken Gaskets wird Material aus den mittleren Schichten nach außen gedrückt, wenn sich die Diamanten aufeinander zu bewegen. Das Gasket wird dünner und der Durchmesser des Probenraums wächst. Die Druckzunahme ist daher vergleichsweise gering. Zudem maskiert die Wölbung der Probenraumumwandung die genaue Größe des Probenraums. Anders sieht das Verhalten des dünnen Gaskets aus. Hier wird der Durchmesser des Probenraums bei Belastung kleiner, weil ab einem Radius  $r < R$  das Material aus den mittleren Schichten des Gaskets nach innen gedrückt wird. Es kommt zu einem Druckanstieg bei näherungsweise konstanter Dicke. Je höher die gewünschten Drücke sind, desto

kleiner muss die Ausgangsdicke des Gaskets gewählt werden. Für die in dieser Arbeit gezeigten Druckexperimente wurden Gaskets der Dicke  $d \sim 0.2\text{ mm}$  verwendet. Um das Material zudem noch zu härten, wurde die Autofrettage benutzt, um die gewünschte Ausgangsdicke herzustellen.

Abbildung 2.8 (a) zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen aufgebrachtener Kraft und erreichtem Druck für ein dünnes Gasket zusammen mit einer Skizze des Probenraumdurchmessers. Für kleine Kräfte wächst der Druck wegen Reibungsverlusten zunächst kaum an und der Durchmesser des Probenraumes bleibt näherungsweise konstant. Erst ab einer Kraft  $F_0$  beginnt das Gasketmaterial nach innen zu fließen und den Durchmesser des Probenraumes zu verkleinern. Dadurch wird ein Druck erzeugt, der zu Beginn linear mit der Kraft wächst. Danach wird der Druckanstieg steiler. Zuletzt wird die aufgebrauchte Kraft so groß, dass das Verhalten des dünnen Gaskets dem des dicken entspricht und sich das Material radial nach außen bewegt. Die Dicke des Gaskets nimmt ab. Trotz der Dickenverminderung des Gaskets kommt es jedoch zu keiner nennenswerten Druckerhöhung, weil die radiale Volumenzunahme des Probenraums größer ist. Dieser Zustand ist instabil, weil der Probenraum unkontrolliert anwachsen kann. Beim Beladen der Druckzelle wurde zu jeder eingestellten Kraft der Druck bestimmt. Beim Übergang in den instabilen Bereich wurde der Beladevorgang abgebrochen. Abbildung 2.8 (b) zeigt die Aufnahme des mit Druckmedium, Probe und Rubinmanometer gefüllten Probenraums bei  $p \approx 4.5\text{ GPa}$ . Die Grenze, ab der das Gasketmaterial nach innen geflossen ist, ist durch einen roten Pfeil markiert. Mit wachsender Kraft wird die Grenze immer weiter nach außen verschoben, bis zuletzt der instabile Zustand erreicht ist.

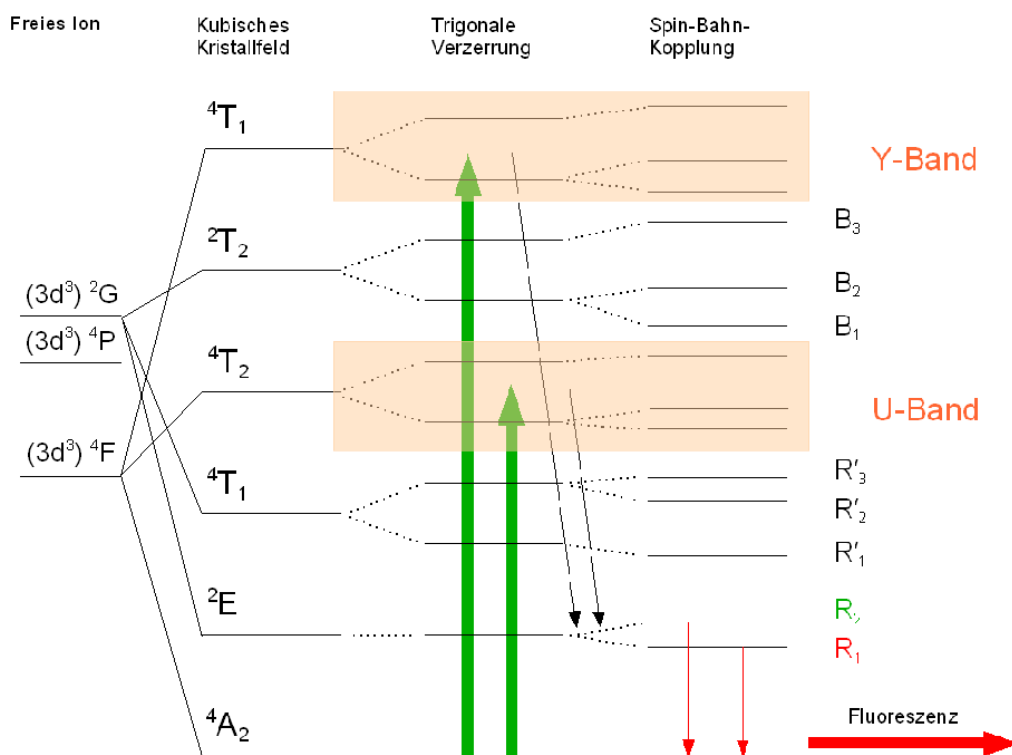


**Abbildung 2.8:** (a) Zusammenhang zwischen aufgebrachtener Kraft  $F$  und hydrostatischem Druck  $p$ . Für die verschiedenen  $p(F)$ -Abhängigkeiten ist das Verhalten des Probenraums schematisch dargestellt. (b) Aufnahme des Probenraums bei  $p \approx 4.5\text{ GPa}$ . Der rote Pfeil markiert die Grenze, ab der das Gasketmaterial nach innen fließt.

### 2.2.4 Druckbestimmung

Der Druck im Probenraum kann nicht über die aufgebrauchte Kraft abgeschätzt werden, da die durch das Gasket absorbierte Last unbekannt ist. Auch die Verwendung eines Pb-Manometers, wie es bei konventionellen Stempel-Zylinder-Druckzellen eingesetzt wird, ist für Diamantdruckzellen ungeeignet, da das zur Verfügung stehende Probenraumvolumen begrenzt ist [44]. Zudem kann der Druck bei dieser Methode nur bei der Übergangstemperatur zur Supraleitung  $T_c$  bestimmt werden.

Forman *et al.* schlugen 1972 die Rubinfluoreszenz vor, um den Druck in einer Diamantdruckzelle zu bestimmen [45]. Bei dieser Methode wird die Druckabhängigkeit der Wellenlängen der Fluoreszenzlinien  $R_1$  und  $R_2$  ausgenutzt. Für die vorliegenden Messungen wurde dazu ein Rubinkristall mit einem Durchmesser  $\leq 0.01$  mm zusammen mit der Probe in das Druckmedium eingebettet. Über die optischen Zugänge zum Probenraum kann dann die Wellenlängenverschiebung der  $R_1$ - und  $R_2$ -Linien als Funktion des Drucks gemessen werden. Zusätzlich wird der Druck als Funktion der Temperatur bestimmt, weil es aufgrund der thermischen Ausdehnung des Zellenmaterials zu Druckveränderungen kommen kann.



**Abbildung 2.9:** Elektronische Energieniveaus von  $\text{Cr}^{3+}$  in Rubin unter Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

Die Kristallstruktur von Rubin entsteht aus dem Korund-Gitter  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  durch Ein-

bau von  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen auf  $\text{Al}^{3+}$ -Plätze [46]. Die Konzentration von  $\text{Cr}^{3+}$  als Verunreinigung in Rubin beträgt typischerweise 0.05 – 0.5%. Korund besteht aus einem hexagonal-dichtest gepackten Sauerstoff-Gitter. Auf zwei Dritteln der Oktaederplätzen wird Al eingebaut. Aufgrund der Abstoßung zwischen benachbarten Al-Atomen kommt es zu einer leichten trigonalen Verzerrung und die kubische Symmetrie der Oktaederplätze wird reduziert. Die elektronischen Energieniveaus der drei Cr-Elektronen können mit Hilfe der Ligandenfeld-Theorie beschrieben werden [47]. Die  $3d$ -Niveaus werden durch die kubische Kristallfeld-Umgebung aufgespalten in einen  $t_{2g}$  und einen energetisch höheren  $e_g$ -Zustand mit der Aufspaltung  $\sim 10\text{Dq}$ . Die drei Cr-Elektronen besetzen das  $t_{2g}$ -Niveau. Wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit berücksichtigt, ergeben sich die in Abbildung 2.9 gezeigten die Energieniveaus mit dem Grundzustand  ${}^4A_2$ . Die trigonale Verzerrung in Kombination mit der Spin-Bahn-Kopplung führt zu zusätzlichen Aufspaltungen. Mit einem Laser können Elektronen aus dem Grundzustand in die  ${}^4T_1$ - und  ${}^4T_2$ -Zustände angeregt werden. Nach einem strahlungslosen Übergang in die  ${}^2E$ -Zustände, fallen sie von dort unter Aussendung der charakteristischen  $R1$ - und  $R2$ -Fluoreszenzlinien zurück in den Grundzustand. Bei Raumtemperatur und  $p = 0$  betragen die Wellenlängen der  $R1$ - und  $R2$ -Linien 694.2 nm und 692.7 nm. Unter hydrostatischem Druck verformt sich das  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gitter näherungsweise isotrop, mit einem leichten Abfall des  $c/a$ -Verhältnisses für höhere Drücke. Die elektronischen Übergänge rücken näher zusammen. Daraus resultiert die Druckabhängigkeit der Wellenlänge der  $R$ -Linien. Aufgrund ihrer höheren Intensität wird meist die  $R1$ -Linie zur Druckbestimmung eingesetzt.

Die Rubinskala wurde durch Vergleich mit Röntgendiffraktionsmessungen an Cu, Ag und NaCl kalibriert [48, 49, 50]. Abbildung 2.10 zeigt die Wellenlängenänderung der  $R1$ -Linie als Funktion des Drucks bei Raumtemperatur [48]. Eine Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab folgenden Zusammenhang zwischen dem hydrostatischen Druck  $p(\text{GPa})$  und der Wellenlängenverschiebung  $\Delta\lambda(\text{nm})$ :

$$p(\Delta\lambda) = A/B \{ [1 - \Delta\lambda/\lambda_0]^B - 1 \}, \quad (2.2)$$

mit  $A = 1904\text{ GPa}$ ,  $B = 7.665$  und  $\lambda_0 = 694.24\text{ nm}$ . Die Genauigkeit der Druckbestimmung beträgt  $\sim 0.1\text{ GPa}$  [34].

Die Linienpositionen der  $R1$ - und  $R2$ -Linien sind zudem wegen der Wechselwirkung der elektronischen Zustände mit akustischen Phononen temperaturabhängig [51]. Die Temperaturabhängigkeit der Wellenzahl  $\nu$  der  $R1$ -Linie kann bei  $p = 0$  folgendermaßen empirisch beschrieben werden [52]:

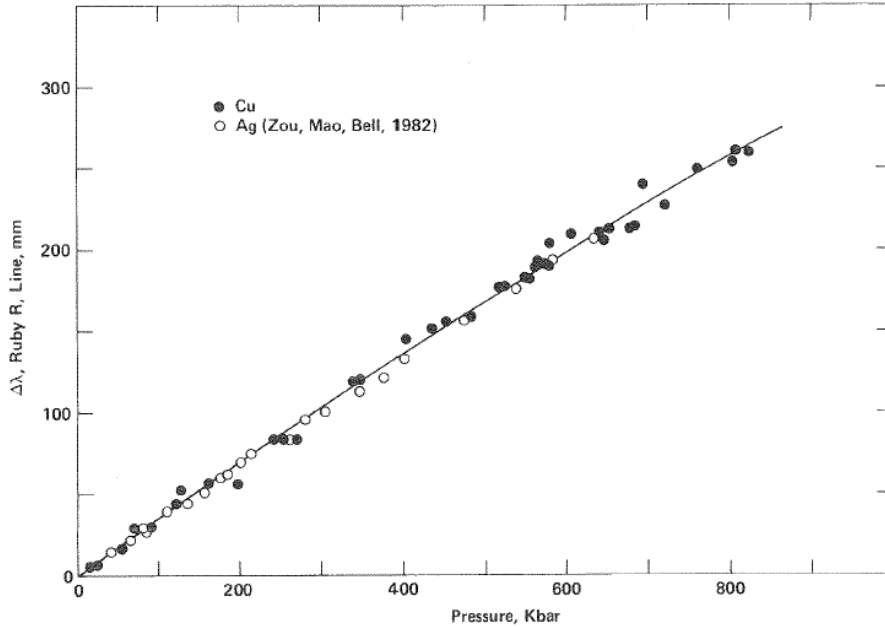
$$\nu(T) = (14423 + 3.00 \cdot 10^{-2}T - 3.88 \cdot 10^{-4}T^2 + 3.71 \cdot 10^{-7}T^3)(\text{cm}^{-1}). \quad (2.3)$$

Im allgemeinen werden für mittlere Druckbereiche die Druck- und Temperaturabhängigkeit von  $\lambda$  als voneinander unabhängig angenommen [53]:

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda(T) + \Delta\lambda(p). \quad (2.4)$$

Die Halbwertsbreite  $\Gamma$  der  $R1$ -Linie dient dazu, die Hydrostatizität im Probenraum zu überprüfen [38]. Wird  $\Gamma$  für einen bestimmten Druck deutlich größer als  $\Gamma(p = 0)$  ist

## 2 Experimentelles



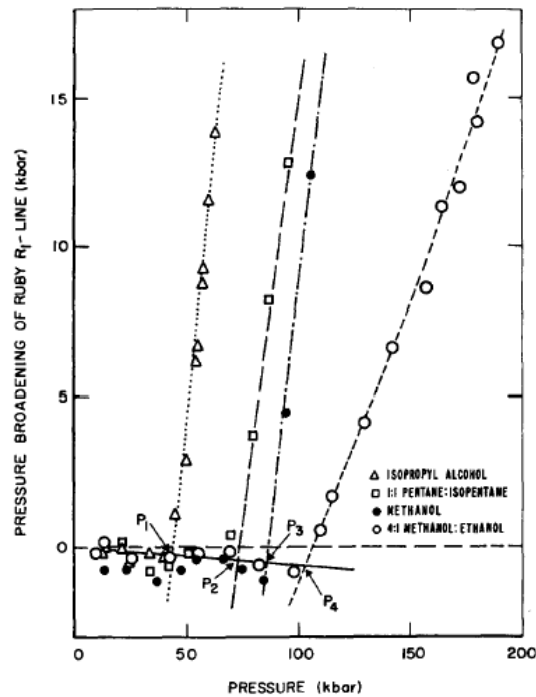
**Abbildung 2.10:** Linienverschiebung der  $R1$ -Linie als Funktion des Drucks [48]. Die offenen bzw. gefüllten Kreise sind Eichpunkte aus druckabhängigen Röntgenstreuexperimenten an Cu und Ag. Die durchgezogene Linie stammt aus einer nicht-linearen Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate.

der Druck nicht mehr hydrostatisch. Abbildung 2.11 zeigt  $\Gamma$  bei Raumtemperatur als Funktion des Drucks für verschiedene Druckmedien bezogen auf  $\Gamma(p = 0)$ .  $\Gamma(p)$  nimmt mit wachsendem Druck zunächst ab, da die Debye-Temperatur  $\Theta_D$  ansteigt. Dies wird deutlich anhand der Näherung für  $\Gamma$  bei  $T \leq 300$  K [53]:

$$\Gamma(T, p) \sim \frac{1}{\exp(\Theta_D(p)/T) - 1}. \quad (2.5)$$

Oberhalb eines bestimmten Drucks verfestigt sich das Druckmedium und der Schermodul nimmt einen endlichen Wert an. Dadurch können Druckinhomogenitäten nicht mehr ausgeglichen werden. Es kommt zu einem steilen Anstieg in  $\Gamma(p)$ , der den Übergang in einen nicht-hydrostatischen Bereich markiert.

Für die Fluoreszenz-Messungen steht ein kommerzielles Raman-Spektrometer DILOR XY 800 zur Verfügung [54]. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2.12 gezeigt. Das Spektrometer besteht aus einem dreistufigen Monochromator. Als dispersive Elemente werden holographische Reflexionsgitter benutzt. Die ersten beiden Gitter des Spektrometers sind subtraktiv gekoppelt und wirken als Vormonochromator. Das dritte Gitter dient der Dispersion des Messsignals. Als Lichtquelle dient ein Nd:YAG-Laser der Wellenlänge 532 nm. Das Licht läuft durch einen Plasmalinienfilter und wird über Umlenkspiegel in die Eingangsoptik eingekoppelt. Das Licht kann danach entweder durch ein Auflicht-Mikroskop vor dem Mikroeingang oder durch ein Objektiv am Makroeingang

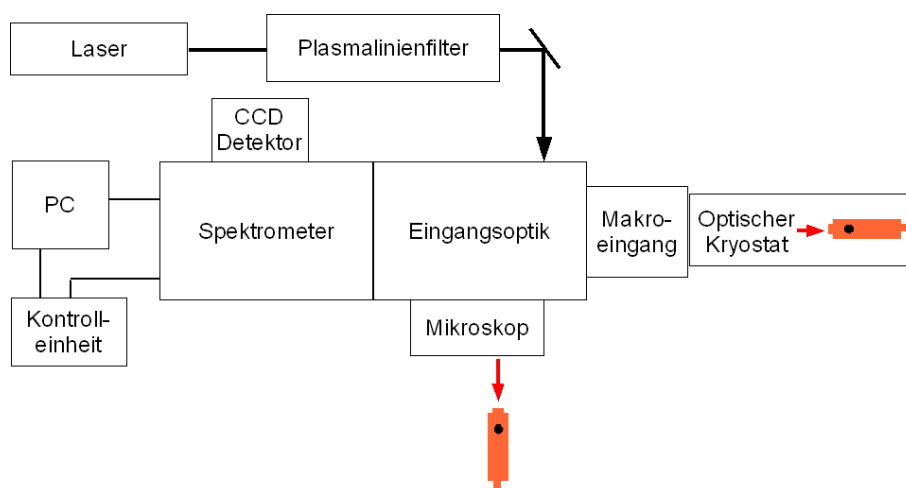


**Abbildung 2.11:**  $R_1$ -Linienbreite  $\Gamma$  als Funktion des Drucks für verschiedene Druckmedien bezogen auf den Wert bei  $p = 0$  [38]. Mit ansteigendem Druck nimmt  $\Gamma$  zunächst ab. Ein steiler Anstieg in  $\Gamma(p)$  zeigt an, wenn der hydrostatische Bereich überschritten ist. Die Methanol:Ethanol-Mischung im Verhältnis 4:1 bleibt hydrostatisch bis  $\sim 10$  GPa.

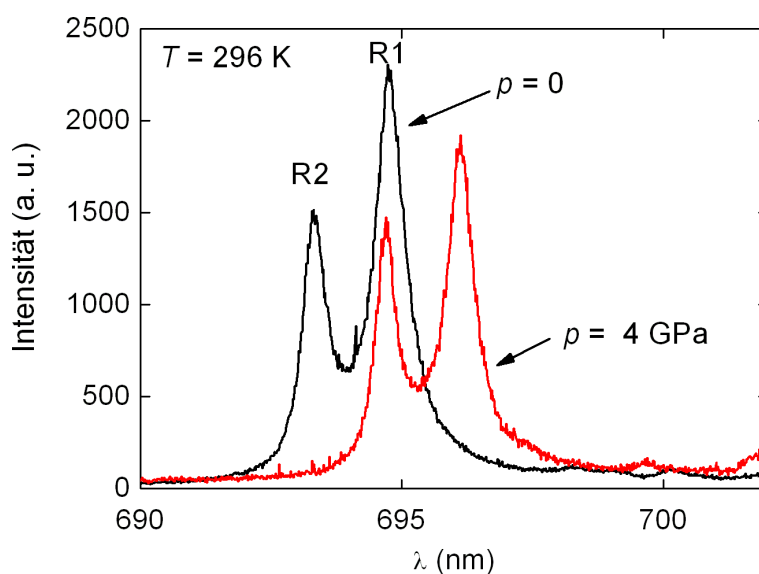
in die Diamantdruckzelle fokussiert werden. Dort wird der Rubin zur Fluoreszenz angeregt. Das emittierte Fluoreszenzlicht wird in der Eingangsoptik kollimiert und auf den Eingangsspalt des Spektrometers abgebildet. Nach dem Durchlaufen der Gitter wird das Spektrum auf einen  $N_2$ -gekühlten CCD-Detektor als Vielkanalanalysator abgebildet und anschließend ausgelesen. Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Arbeit ein optischer  $^4\text{He}$ -Durchfluss-Kryostat vor dem Makro-Eingang des Spektrometers installiert, der Druckmessungen im Temperaturbereich zwischen 4 – 300 K ermöglicht.

Abbildung 2.13 zeigt die durch  $p = 4$  GPa hergerufene Wellenlängenverschiebung der  $R_1$ -Linie  $\lambda_{R_1}$  bei Raumtemperatur. Die gemessene Temperaturabhängigkeit der Wellenzahl der  $R_1$ -Linie  $\nu_{R_1}(T)$  für  $p = 4$  GPa ist in Abbildung 2.14 durch die gefüllten Kreise dargestellt. Die rote Linie gibt den erwarteten theoretischen Verlauf von  $\nu_{R_1}(T)$  an. Man erhält sie mit Gleichung 2.4 aus Gleichung 2.3. Aus der Abweichung bei tiefen Temperaturen ( $T \leq 200$  K) kann die Druckveränderung durch die thermische Ausdehnung des Zellenmaterials bestimmt werden und der Druck am magnetischen Phasenübergang der untersuchten Proben durch lineare Interpolation entsprechend korrigiert werden (grüne Linie).

## 2 Experimentelles

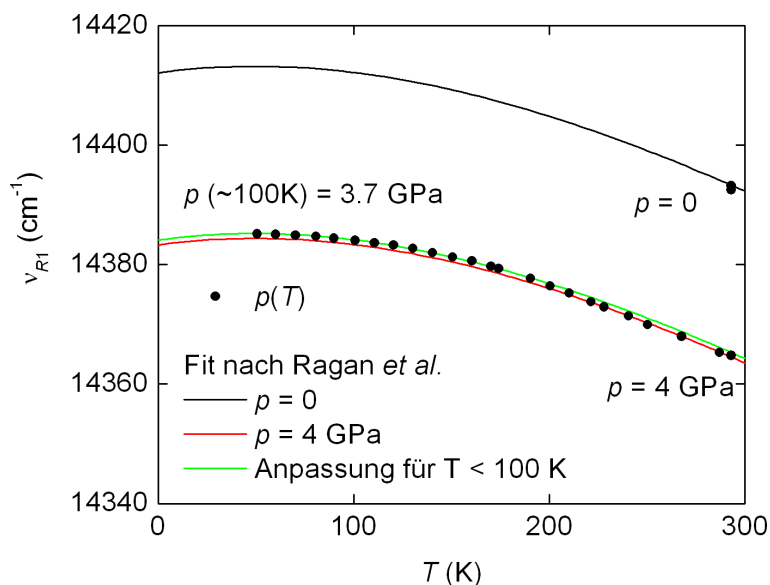


**Abbildung 2.12:** Versuchsaufbau zur Druckmessung. Durch einen Laser, der durch den Plasmalinienfilter und die Eingangsoptik des Spektrometers in die Druckzelle geleitet wird, kann der Rubin im Probenraum zur Fluoreszenz angeregt werden. Zur Druckbestimmung bei Raumtemperatur steht ein Auflicht-Mikroskop zur Verfügung. Zur Messung des Drucks als Funktion der Temperatur wird die Druckzelle in einen optischen Durchfluss-Kryostaten vor dem Makroeingang des Spektrometers eingebaut.



**Abbildung 2.13:** Rubin-Fluoreszenzspektrum bei Raumtemperatur für  $p = 0$  und  $p = 4$  GPa. Mit wachsendem Druck  $p$  werden die  $R1$ - und  $R2$ -Spektrallinien zu höheren Wellenlängen  $\lambda$  verschoben.





**Abbildung 2.14:** Messung der Wellenzahl  $\nu_{R1}$  der  $R1$ -Linie als Funktion der Temperatur  $T$  zur Korrektur des Drucks am Phasenübergang der untersuchten Proben.

## 2.3 Beitrag der Diamantdruckzelle zum Messsignal

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen der Magnetisierung unter Druck enthalten neben dem Probensignal noch einen Beitrag der Druckzelle. Die Druckzelle besteht zwar aus Materialien, die nur eine geringe magnetische Suszeptibilität aufweisen, aber wegen des großen Unterschieds zwischen der Masse der Probe und der Druckzelle ( $1:10^7$ ) kann dieser Beitrag nicht vernachlässigt werden. Es wurden deshalb ausführliche Leermessungen durchgeführt, um die Messungen entsprechend korrigieren zu können. Es zeigte sich allerdings, dass das entstehende Leersignal empfindlich von der genauen Position der Druckzelle im Vibrationsmagnetometer abhängt und daher nur bedingt reproduzierbar ist.

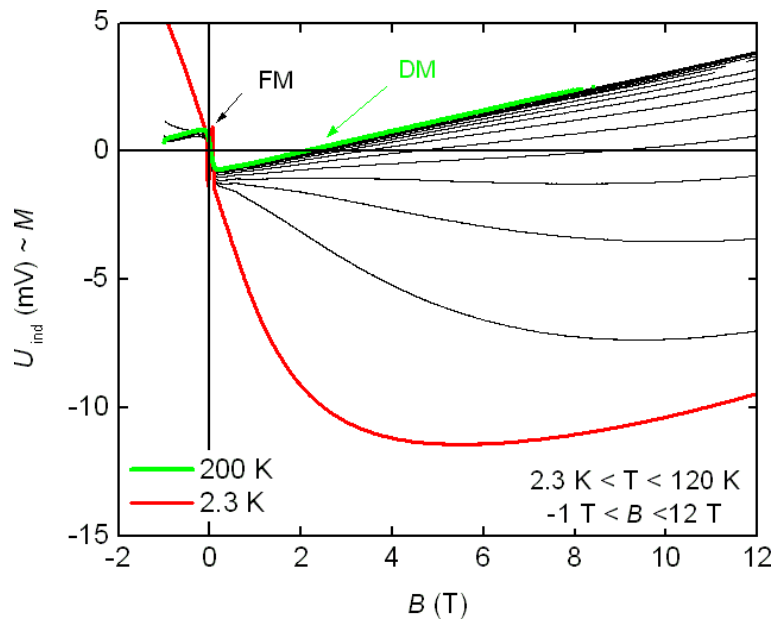
Das Leersignal setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen. Sowohl der Körper der verwendeten Druckzelle als auch die Diamantsitze und das Gasket bestehen aus der nach Herstellerangaben unmagnetischen Cu:Be-Legierung Berylco 25 mit  $\text{Co} < 0.25\%$ ,  $\text{Ni} < 0.015\%$  und  $\text{Fe} < 0.04\%$ . Obwohl der Anteil an Cu deutlich überwiegt, zeigt die Leermessung nicht das für Cu typische diamagnetische, sondern ein paramagnetisches Verhalten, mit einem bei tiefen Temperaturen ausgeprägten Curie-artigen Verlauf der Suszeptibilität. Dies liegt vermutlich an der Ausbildung von Co-Berylliden  $\text{Be}_{1-x}\text{Co}_x$ , die für  $x \leq 0.5\%$  paramagnetisch sind, und den Spuren von Ni- und Fe-Verunreinigungen [55]. Die beiden Diamanten liefern einen diamagnetischen Beitrag. Für tiefe Temperaturen zeigt sich außerdem ein supraleitendes Signal mit  $T_c \approx 7.2\text{K}$  und  $B_c \approx 0.08\text{T}$ . Dieser Beitrag stammt vermutlich von Pb-Verunreinigungen (siehe Abbildung 2.15). Die Diamantsitze wurden in Haltern aus Messing zugeschliffen, das geringe Mengen Pb enthält. Auch in handelsüblichen Gewindeschneidmitteln, wie sie in der feinmechanischen Bear-

## 2 Experimentelles

beitung zum Einsatz kommen, ist Pb enthalten. Pb-Verunreinigungen können deshalb sowohl bei der Anfertigung der Druckzelle, als auch durch das Schleifen der Stempelflächen in das Cu:Be eingerieben worden sein. Das Leersignal enthält zusätzlich einen ferromagnetischen Beitrag, der bis Raumtemperatur bestehen bleibt. Dieser Anteil entsteht vermutlich während der Herstellung und Bearbeitung der Druckzelle mit Hartmetallwerkzeugen.

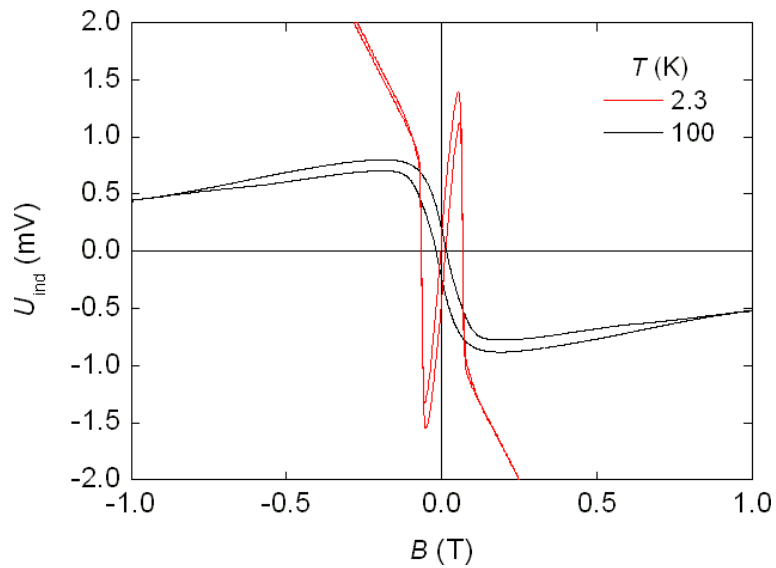
Das Vorzeichen der induzierten Spannung muss ebenfalls berücksichtigt werden, um das aufgenommene Leersignal zu interpretieren. Die Druckzelle wird im Vibrationsmagnetometer so zwischen den Aufnehmerspulen positioniert, dass das Gasket in der Mitte der Spulen liegt. Alle Teile, die sich außerhalb der Spulen befinden, werden mit einem negativen Vorzeichen detektiert. Der Abstand der Aufnehmerspulen beträgt 7.5 mm. Bei einer Länge von etwa 40 mm ragt die Druckzelle beträchtlich aus dem Spulenpaar heraus. Dadurch wird beispielsweise das paramagnetische Signal des Cu:Be mit einem negativen Vorzeichen aufgenommen. Das diamagnetische Signal des Diamanten erhält ein positives Vorzeichen. Bei einer Diamanthöhe von 2.5 mm und einer Oszillationsamplitude von 1.5 mm kann der Diamant je nach Genauigkeit der Positionierung bereits außerhalb der Spulen sitzen und somit ein gespiegeltes Signal liefern.

In Abbildung 2.15 ist die Feldabhängigkeit des Leersignals für Felder zwischen  $B = -1$  T und 12 T in einem Temperaturintervall zwischen  $T = 2.3$  K (rot unterlegt) und 200 K (grün unterlegt) dargestellt. Die Auftragung zeigt die aufgenommene Induktionsspannung  $U_{\text{ind}}$  als Funktion des Feldes. Die Kurve für  $T = 2.3$  K zeigt neben dem

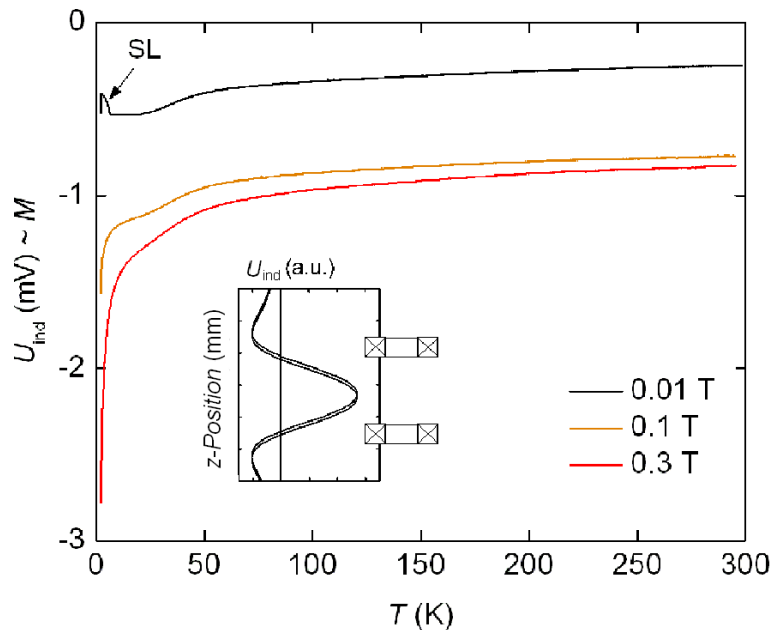


**Abbildung 2.15:** Feldabhängigkeit des Leersignals für  $-1$  T  $< B < 12$  T im Temperaturbereich zwischen 2.3 K (rot) und 200 K (grün). Gekennzeichnet ist der ferromagnetische Anteil, der durch die Bearbeitung entsteht und der diamagnetische Beitrag der Diamanten.

### 2.3 Beitrag der Diamantdruckzelle zum Messsignal



**Abbildung 2.16:** Feldschleife im Intervall  $-1\text{T} \leq B \leq 1\text{T}$  bei  $T = 2.3\text{K}$  (rote Kurve) und  $T = 100\text{K}$  (schwarze Kurve).



**Abbildung 2.17:** Temperaturabhängigkeit des Leersignals für verschiedene Felder  $B = 0.01, 0.1$  und  $0.3\text{T}$ . Der supraleitende Beitrag ist durch einen Pfeil gekennzeichnet. Der Inset zeigt einen Querschnitt durch die beiden Aufnehmerspulen des Vibrationsmagnetometers und die Spulenempfindlichkeit als Funktion der Probenposition für eine punktförmige Probe.

## 2 Experimentelles

supraleitenden Signal bei kleinen Feldern und einen starken paramagnetischen Beitrag, der für hohe Felder von dem diamagnetischen Beitrag der Diamanten überlagert wird. Mit steigender Temperatur wird der paramagnetische Anteil flacher und das Leersignal wird durch den Diamagnetismus der Diamanten dominiert. Für kleine Felder zeigt sich im gesamten Temperaturbereich eine ferromagnetische Stufe. Die Hysteresebreite ist näherungsweise temperaturunabhängig. Abbildung 2.16 zeigt eine entsprechende Feldschleife bei  $T = 100$  K (schwarze Kurve). Ebenfalls dargestellt ist eine Feldschleife bei  $T = 2.3$  K (rote Kurve). Sie zeigt die supraleitende Signatur, die durch die Pb-Verunreinigungen entsteht.

Die Temperaturabhängigkeit des Leersignals der Druckzelle für verschiedene Felder  $B = 0.01, 0.1$  und  $0.3$  T ist in Abbildung 2.17 dargestellt. Deutlich erkennbar ist ein gespiegeltes Curie-Verhalten. Dargestellt ist die aufgenommene Induktionsspannung  $U_{\text{ind}}$  als Funktion der Temperatur. Für  $B = 0.01$  T zeigt sich bei  $\sim 7$  K ein supraleitender Sprung, der für steigende Felder verschwindet. Für Temperaturen  $20 \text{ K} < T < 50$  K weisen die Kurven für  $B = 0.01$  T und  $B = 0.1$  T eine breite Schulter auf. Der Inset in Abbildung 2.17 zeigt den Querschnitt durch die beiden Aufnehmerspulen zusammen mit der Spulen-Empfindlichkeit als Funktion der Probenposition für eine punktförmige Probe. Außerhalb der Spulen ist die Spulenempfindlichkeit negativ. Literaturwerte für die magnetische Suszeptibilität verschiedener Cu:Be-Legierungen zeigen für die standardmäßig verfügbare Verbindung im Temperaturbereich zwischen 60 K und 80 K ebenfalls die erwähnte Schulter [56].

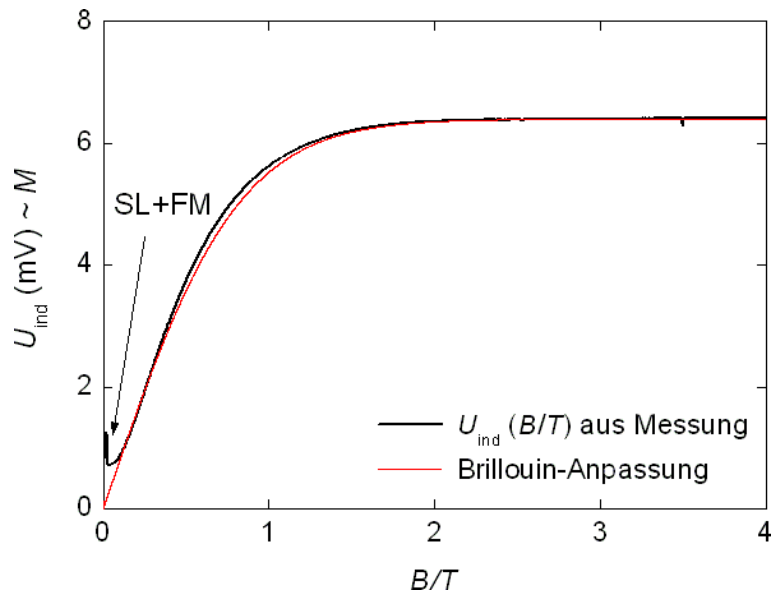
In Abbildung 2.18 ist das Leersignal bei  $T = 2.3$  K nach Abzug des diamagnetischen Beitrags der Diamanten als Funktion von  $B/T$  dargestellt. Die rote Kurve entspricht der Anpassung einer Brillouin-Funktion der Form

$$M = \frac{Ng_{JLS}\mu_B}{V} \left( \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} \frac{g_{JLS}\mu_B J B}{k_B T} - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} \frac{g_{JLS}\mu_B J B}{k_B T} \right) \quad (2.6)$$

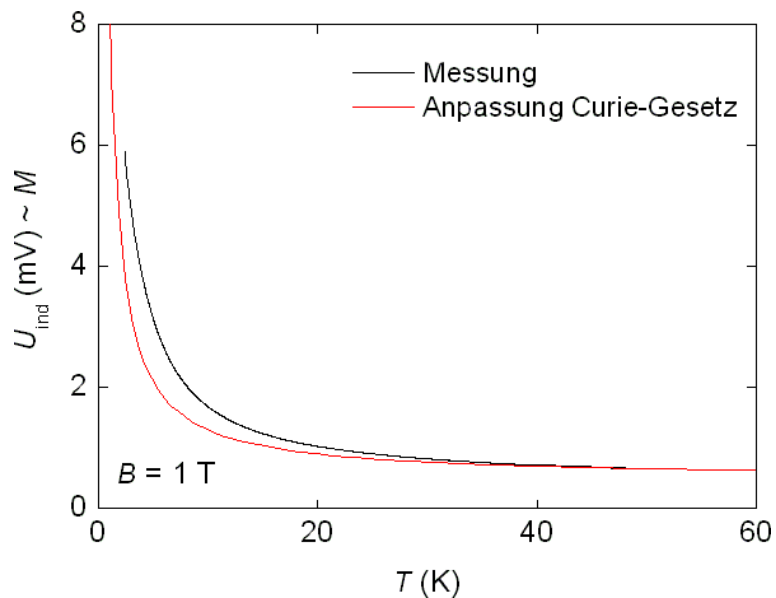
an die gemessene Kurve  $U_{\text{ind}} \propto M$  mit effektiven Parametern. Mit Hilfe der gefundenen Parameter wurde eine Curie-Funktion an die Magnetisierungskurve für  $B = 1$  T, wie sie in Abbildung 2.19 gezeigt ist, angepasst. Für tiefe Temperaturen ergeben sich leichte Abweichungen vom gemessenen Kurvenverlauf. Oberhalb von  $T = 30$  K stimmen beide Kurven gut überein.

Die druckabhängigen Magnetisierungsmessungen wurden im Folgenden um das entsprechende Leersignal für eine bestimmte Temperatur und ein bestimmtes Feld korrigiert. Die Messungen enthalten jedoch teilweise noch Hintergrundanteile, die durch die Korrektur nicht abgezogen werden konnten. Dies liegt zum einen daran, dass die Probenposition nur innerhalb einer Grenze von  $\pm 1$  mm reversibel eingestellt werden kann. Ein Probenwechsel führt deshalb zu einem leicht veränderten Zustand zwischen den Aufnehmerspulen. Zum anderen wölbt sich das Gasket für höhere Drücke dem unteren Diamanten entgegen. Dadurch ändert sich der Anteil der dia- und paramagnetischen Beiträge unreproduzierbar. Ein weiterer Aspekt, der beachtet werden muss, ist der ferromagnetische Beitrag der Druckzelle, der abhängig von den vorangegangenen Feldeinstellungen unterschiedliche Werte annehmen kann. Es war aus diesen Gründen nicht bei allen Messungen möglich, verbleibende Hintergrundanteile vollständig abzuziehen.

### 2.3 Beitrag der Diamantdruckzelle zum Messsignal



**Abbildung 2.18:** Anpassung einer Brillouin-Funktion an die Feldabhängigkeit des Leersignals für  $T = 2.3 \text{ K}$  nach Abzug des diamagnetischen Beitrags der Diamanten. Für kleine Felder ist der supraleitende und der ferromagnetische Beitrag erkennbar.



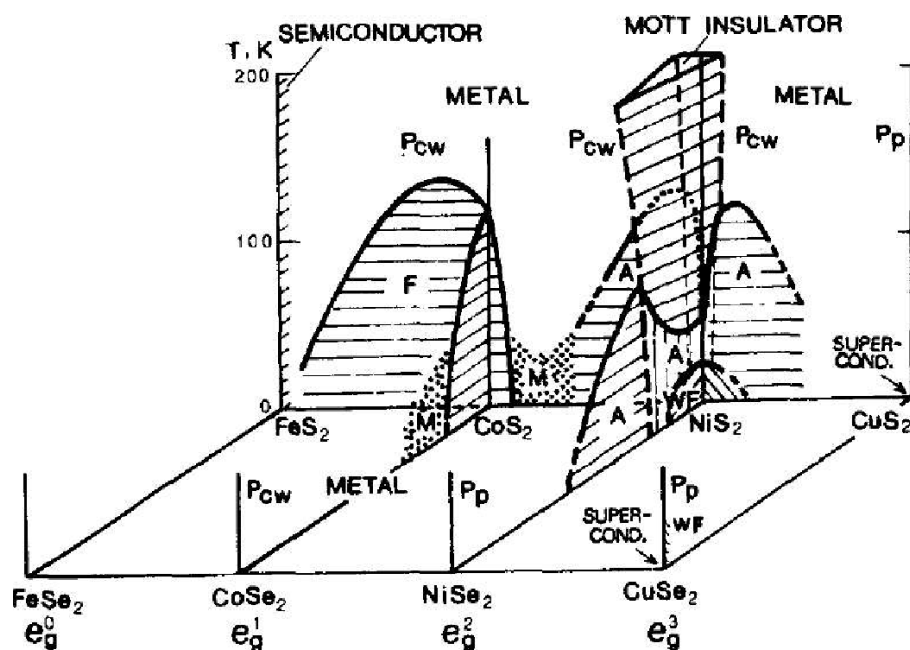
**Abbildung 2.19:** Anpassung des Curie-Gesetzes an die Temperaturabhängigkeit des Leersignals für  $B = 1 \text{ T}$  mit den aus Abbildung 2.18 gewonnenen Parametern.

## 2 Experimentelles

## 3 $\text{CoS}_2$

### 3.1 Bekannte Eigenschaften

#### Übergangsmetall-Dichalkogenide



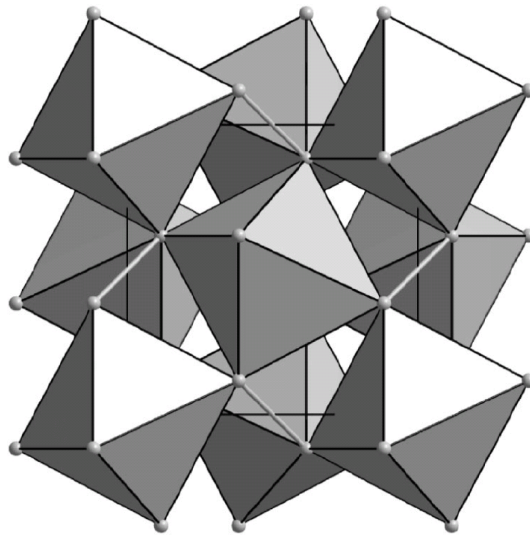
**Abbildung 3.1:** Phasendiagramm der  $3d$ -Übergangsmetall-Dichalkogenide  $MS_2$  und  $MSe_2$  mit  $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  und  $\text{Zn}$  (entnommen aus [57]).

Das System  $\text{CoS}_2$  stammt aus der Familie der  $3d$ -Übergangsmetall-Dichalkogenide  $MS_2$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  und  $\text{Zn}$ ), die eine Vielzahl an magnetischen und elektronischen Eigenschaften aufweisen [57]. Alle Verbindungen besitzen die gleiche kubische Kristallstruktur. Abbildung 3.1 zeigt einen Teil des magnetischen Phasendiagramms der isomorphen Serie, beginnend von links mit dem paramagnetischen Halbleiter  $\text{FeS}_2$ , der eine Energielücke von  $\Delta E \sim 0.96 \text{ eV}$  aufweist. Das metallische System  $\text{CoS}_2$  ordnet ferromagnetisch bei einer Curie-Temperatur von  $T_C \sim 120 \text{ K}$ . Die nächste gezeigte Verbindung,  $\text{NiS}_2$ , ist ein antiferromagnetischer Mott-Isolator mit einer Energielücke von  $\Delta E \sim 0.3 \text{ eV}$ . Das letzte aufgeführte System,  $\text{CuS}_2$  zeigt das Verhalten eines Pauli-Paramagneten und wird für  $T_c = 1.5 \text{ K}$  supraleitend. Zusätzlich sind Phasendiagramme der Mischsysteme  $M(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  wiedergegeben.

In der gezeigten Abbildung steigt die Anzahl der Elektronen im  $3d$ -Band von links nach rechts an. Das  $3d$ -Band wird durch Kristallfelder in ein  $t_{2g}$ -Band und ein  $e_g$ -Band aufgespalten. Das zweifach entartete  $e_g$ -Band liegt von den anderen Bändern isoliert. Durch Variation des Übergangsmetall-Elements kann seine Besetzung kontinuierlich variiert werden. Dadurch kann die Stärke der Elektronenkorrelation verändert und gleichzeitig die zugrunde liegende Kristallstruktur beibehalten werden. Für  $\text{CoS}_2$ , mit der elektronischen Konfiguration  $3d^7$ , ist das  $t_{2g}$ -Band vollständig gefüllt. Die Fermi-Energie liegt in der Mitte des  $e_g$ -Bandes, in dem sich ein einzelnes ungepaartes Elektron befindet, das vermutlich alleine für die magnetischen Eigenschaften von  $\text{CoS}_2$  verantwortlich ist.

Verbindungen  $M(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ , die durch Substitution von S mit isoelektronischem Se entstehen, oder Mischkristalle der Form  $M_{1-x}N_x\text{S}_2$  ( $M, N = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  und  $\text{Zn}$ ) zeigen verschiedene neue Grundzustände. Beispielsweise kann in  $\text{NiS}_2$  durch Se-Dotierung ein metallischer Zustand erzeugt werden für  $x > 0.24$  [57]. In  $\text{CoS}_2$  wird der Ferromagnetismus durch Se-Substitution unterdrückt. Darauf wird im Abschnitt 3.1.4 näher eingegangen.

### 3.1.1 Kristallstruktur



**Abbildung 3.2:** Pyritstruktur von  $\text{CoS}_2$  mit charakteristischen S-Oktaedern [58].

$\text{CoS}_2$  kristallisiert in der kubischen Pyrit-Struktur (Raumgruppe  $Pa\bar{3}(T_h^6)$ ), wie sie in Abbildung 3.2 gezeigt ist. Sie lässt sich am besten beschreiben durch eine NaCl-Struktur, bei der die Kationenplätze von  $\text{Co}^{2+}$ -Atomen besetzt werden [59]. Auf den Anionen-Plätzen liegen die Schwerpunkte der  $(\text{S-S})^{2-}$ -Dimere (helle Verbindungslinien). Jedes Co-Atom ist von sechs S-Atomen umgeben, die einen leicht trigonal verzerrten Oktaeder formen. Aufgrund der Verzerrung wird die lokale kubische Symmetrie der Co-Plätze auf eine trigonale Symmetrie reduziert. Jeweils drei der Oktaeder teilen sich



einen gemeinsamen Eckpunkt. Dieses S-Atom ist zudem Bestandteil eines der Dimere, die entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen orientiert sind. Die Bindungslänge beträgt  $2.16 \text{ \AA}$ . Aufgrund der Bildung der  $(\text{S-S})^{2-}$ -Paare sind die Oktaeder gegenüber den kartesischen Achsen verkippt.

Jede Einheitszelle enthält vier Formeleinheiten  $\text{CoS}_2$  [59], denn das der Pyrit-Struktur zugrunde liegende Bravaisgitter ist aufgrund der Ausrichtung der  $(\text{S-S})^{2-}$ -Paare nicht kubisch flächenzentriert sondern einfach kubisch. Die Gitterkonstante beträgt bei Raumtemperatur  $a = 5.539 \text{ \AA}$  [60]. Mit sinkender Temperatur nimmt  $a$  zunächst kontinuierlich ab, bis zu einem Abflachen der Kurve bei  $T_C \sim 120 \text{ K}$ . Für  $T < 80 \text{ K}$  sinkt  $a$  weiter, um bei tiefen Temperaturen den konstanten Wert  $a = 5.525 \text{ \AA}$  anzunehmen [61].

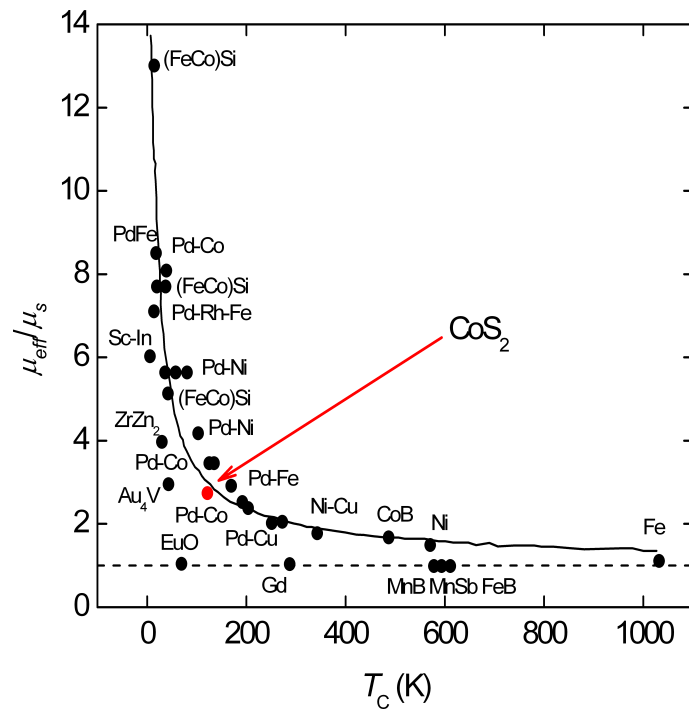
#### 3.1.2 Thermodynamische Eigenschaften und elektronischer Transport

Die Verbindung  $\text{CoS}_2$  ist ein itineranter Ferromagnet mit einer Curie-Temperatur von  $T_C \sim 122 \text{ K}$  und einem geordnetem Moment von  $\mu_s \sim 0.84 \mu_B/\text{Co}$  [62]. Die statischen kritischen Exponenten weisen auf die Nähe eines trikritischen Punktes hin mit einer feldinduzierten ferromagnetischen Phase [63]. Ein breites Maximum in  $dM/dH$ -Kurven knapp oberhalb von  $T_C$  läßt ebenfalls die Nachbarschaft zu einer metamagnetischen Phase vermuten [64]. Die Temperaturabhängigkeit der inversen Suszeptibilität für  $T > T_C$  zeigt Curie-Weiss-artiges Verhalten bis zu einer Temperatur  $T \sim 350 \text{ K}$  mit einem effektiven Moment von  $\sim 2.3 \mu_B/\text{Co}$  [65]. Oberhalb von  $350 \text{ K}$  kommt es zu einer Steigungsänderung und das effektive Moment sinkt auf  $\mu_{eff} \sim 1.74 \mu_B/\text{Co}$  [66]. Die magnetische Anisotropie des Systems ist sehr klein mit einer leichten Achse der Magnetisierung in der  $[111]$ -Richtung [67]. In inelastischen Neutronenstreuexperimenten wurden für  $T < T_C$  Stoner-Anregungen nachgewiesen. Zudem zeigt die Messung des Imaginärteils der dynamischen Suszeptibilität  $\text{Im}\chi(Q, \omega)$  im paramagnetischen Bereich für  $\text{CoS}_2$  ein ähnliches Verhalten wie für das itinerante System  $\text{MnSi}$  [68].

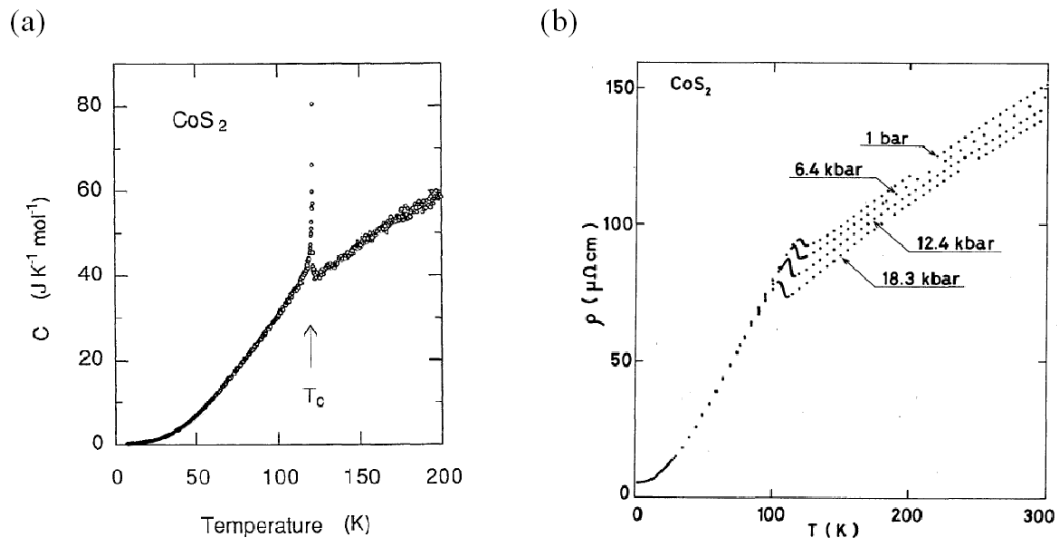
In der Klassifizierung magnetischer Verbindungen nach Rhodes und Wohlfarth ergibt sich durch die Auftragung des Verhältnisses von fluktuierendem Moment  $\mu_{eff}$  und spontanem Moment  $\mu_s$  als Funktion der Curie-Temperatur  $T_C$  eine phänomenologische Kurve, die es erlaubt, den Grad der Delokalisierung der magnetischen Momente in verschiedenen Verbindungen zu analysieren [69]. Dieser Zusammenhang ist in 3.3 dargestellt. Für das Verhältnis  $\mu_{eff}/\mu_s$  ergibt sich für  $\text{CoS}_2$  der Wert  $\mu_{eff}/\mu_s = 2.74$ , der auf itinerante magnetische Momente hinweist.

Die spezifische Wärme zeigt bei  $T_C$  eine  $\lambda$ -artige Anomalie, die typisch ist für einen Phasenübergang zweiter Ordnung [63] (siehe Abbildung 3.4 (a)). Der Koeffizient des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme wird mit  $\gamma_e = 25.8 \text{ mJK}^{-2}\text{mol}^{-1}$  angegeben. Dieser erhöhte Wert deutet auf ein schmales Leitungsband mit starken Korrelationen hin. Die Debye-Temperatur beträgt  $\Theta_D = 542 \text{ K}$ . Aus den Messungen der spezifischen Wärme wurde die Differenz der magnetischen Entropie  $\Delta S_m$  zwischen dem paramagnetischen ( $T > T_C$ ) und dem ferromagnetischen Zustand ( $T \rightarrow 0$ ) berechnet.  $\Delta S_m$  gibt den Grad der Lokalisierung der Elektronen an, mit  $\Delta S_m = 0$  als der Vor-

### 3 $\text{CoS}_2$



**Abbildung 3.3:** Auftragung des Verhältnisses von  $\mu_{eff}/\mu_s$  als Funktion der Temperatur nach Rhodes und Wohlfarth [69]. Für  $\text{CoS}_2$  ergibt sich der Wert  $\mu_{eff}/\mu_s = 2.74$ .

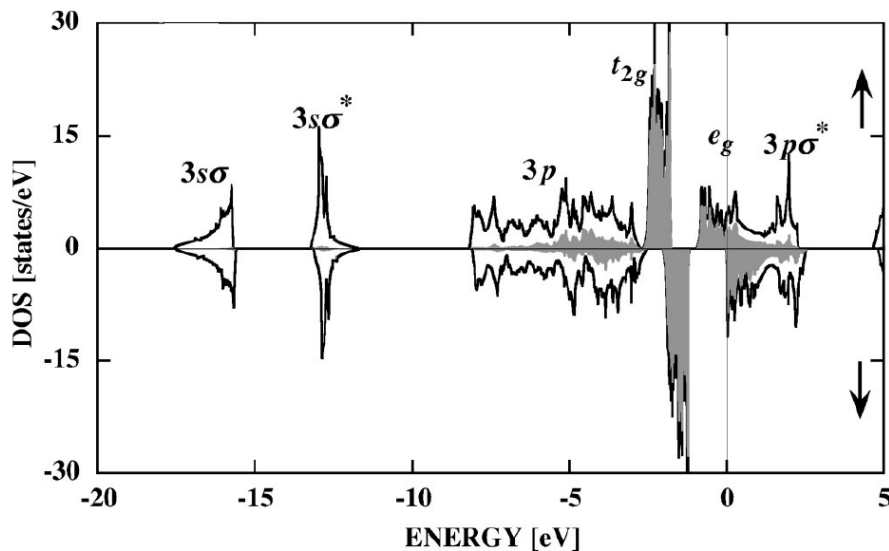


**Abbildung 3.4:** (a) Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von  $\text{CoS}_2$  mit  $\Theta_D = 542 \text{ K}$  und  $\gamma_e = 25.8 \text{ mJK}^{-2}\text{mol}^{-1}$  [63]. (b) Elektrischer Widerstand von  $\text{CoS}_2$  als Funktion der Temperatur für verschiedene Drücke [70].

hersage des Stoner-Modells für itinerante Elektronen und  $\Delta S_m = R \ln 2$  als Vorhersage des Heisenberg-Modells für den Spin  $S = 1/2$ . Es ergaben sich Werte im Bereich von  $\Delta S_m = (0.4 - 0.8) \cdot R \ln 2$  [71, 72]. Dies deutet auf itinerante Elektronen hin, die aufgrund des schmalen Leitungsbandes stark korreliert sind.

In Abbildung 3.4 (b) ist der elektrische Widerstand von  $\text{CoS}_2$  als Funktion der Temperatur für verschiedene Drücke  $p = 0.64, 1.24$  und  $1.83$  GPa dargestellt [70].  $\rho(T)$  zeigt metallisches Verhalten ( $d\rho/dT > 0$ ) für  $T > T_C$  und  $T \ll T_C$ . Am ferromagnetischen Phasenübergang zeigt  $\rho(T)$  einen ausgeprägten Sprung, der mit steigendem Druck größer und zu tieferen Temperaturen hin verschoben wird.

### 3.1.3 Elektronische Struktur



**Abbildung 3.5:** Elektronische Bandstruktur von  $\text{CoS}_2$  nach [73]. Die grau unterlegten Bereiche entsprechen den  $3d$ -Zuständen des Co-Atoms.

Die elektronische Struktur von  $\text{CoS}_2$  ist durch eine Hybridisierung der  $3d$ -Bänder von Co mit den  $3p$ -Niveaus der S-Atome geprägt. Der Charakter der Co-S-Bindung ist ionisch, besitzt jedoch einen kovalenten Anteil, der für die Hybridisierung verantwortlich ist [74]. Im Kristallfeld der S-Oktaeder spalten die  $3d$ -Orbitale der Metallionen in ein  $t_{2g}$ - und ein  $e_g$ -Band auf. Die  $t_{2g}$ -Zustände sind lokalisiert und nicht bindend. Aufgrund der leicht kovalenten Co-S-Bindung kommt es aber zur Hybridisierung zwischen dem  $e_g$ -Niveau und dem anti-bindenden  $3p\sigma^*$ -Band des Chalkogenids [75].

Abbildung 3.5 zeigt die elektronische Zustandsdichte des ferromagnetischen Zustands von  $\text{CoS}_2$ , wie sie aus Rechnungen, die die lokale Spin-Dichte-Näherung (LSDA) benutzen, gewonnen wurde [73]. Deutlich erkennbar sind die hybridisierten  $e_g$ - und  $3p\sigma^*$ -Bänder an der Fermi-Kante, mit einer Bandbreite von  $\sim 2.5$  eV. Die Austauschspaltung beträgt  $\Delta \sim 1$  eV [75]. Die schmalen, lokalisierten  $t_{2g}$ -Co-Zustände liegen bei einer

Energie von  $\sim -2$  eV, gefolgt von weiteren S-Zuständen. Das breite Band zwischen  $-4$  eV und  $-10$  eV besteht aus einer Mischung von  $3p\sigma$ -,  $3p\pi$ - und  $3p\pi^*$ -Anteilen. Darunter liegen die  $3s\sigma$ - und  $3s\sigma^*$ -Niveaus.

Aufgrund der kompletten Abtrennung des  $e_g$ -Bandes von den unteren Niveaus und der Lage der Fermi-Energie an der Kante des Spin-Minoritätsbandes, vermutete man halbmetallisches Verhalten in CoS<sub>2</sub> zu finden. Es konnte jedoch nachgewiesen werden, dass die Spin-Polarisation nur 56 % beträgt [76]. Durch Fe-Substitution auf Co-Plätze erwartet man, einen halbmetallischen Zustand erzeugen zu können [77].

Messungen des magnetischen Zirkulardichroismus legen einen kleinen orbitalen Beitrag des magnetischen Moments der  $3d$ -Elektronen nahe mit  $L_z/S_z = 0.18$  [78]. Dies wird durch LSDA-Rechnungen bestätigt, mit dem Verhältnis  $L_z/S_z = 0.15$  [75].

### 3.1.4 Einfluss von hydrostatischem Druck und Se-Dotierung auf die magnetischen Eigenschaften

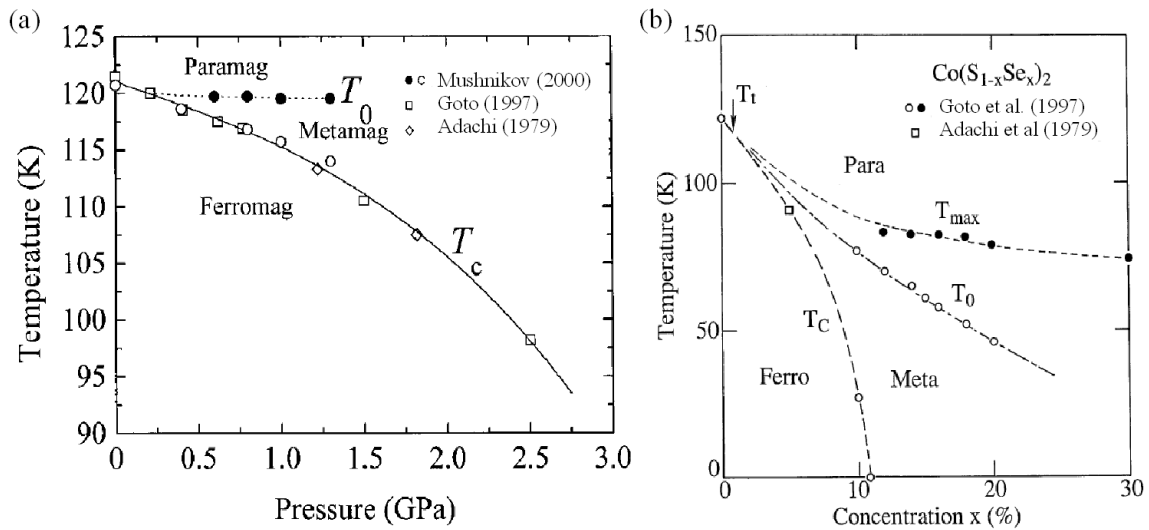
Abbildung 3.6 zeigt das magnetische Phasendiagramm von CoS<sub>2</sub> als Funktion des Drucks und der Se-Konzentration [79, 80].

Für kleine Drücke wird  $T_C(p = 0) \approx 122$  K zu tieferen Temperaturen hin verschoben (siehe Abbildung 3.6 (a)). Die anfängliche Steigung beträgt  $dT_C/dp = -5.1$  K/GPa [79] ( $-5.5$  K/GPa [61]), nimmt aber mit steigendem Druck zu. Die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T = -(1/V) \cdot (dV/dp)$  beträgt für kleine Drücke  $\kappa_T = 2.0 \cdot 10^{-2}$ /GPa [81]. Über dem trikritischen Punkt  $p^* \geq 0.4$  GPa verändert sich die Ordnung des kontinuierlichen magnetischen Phasenübergangs und er wird diskontinuierlich. Zudem beobachtet man einen feldinduzierten Phasenübergang erster Ordnung, knapp oberhalb von  $T_C$  mit einer schmalen Hysterese [80]. Über der metamagnetischen Phase liegt ein austauschverstärkter paramagnetischer Zustand, für den die Spin-Fluktuationstheorie ein Maximum in der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität vorhersagt [12, 15]. Die paramagnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur zeigt jedoch kein charakteristisches Maximum [64, 79]. Der kritische Druck  $p_c$ , bei dem die ferromagnetische Ordnung zu  $T_C \rightarrow 0$  verschoben wird, kann aus druckabhängigen Widerstandsmessungen extrapoliert werden und liegt vermutlich im Intervall  $7 \text{ GPa} < p_c < 8 \text{ GPa}$  [65, 82].

Als Funktion der Se-Konzentration wird die magnetische Ordnung ebenfalls zu tieferen Temperaturen hin verschoben und oberhalb einer kritischen Konzentration  $x_c = 0.12$  zu  $T \rightarrow 0$  unterdrückt, wie es in Abbildung 3.6 (b) gezeigt ist [80]. Im Feld wird, wie für das undotierte System, ein metamagnetischer Phasenübergang induziert [83]. Bei  $T = 4.2$  K ist die Breite der Hysterese näherungsweise unabhängig von der Se-Konzentration. Sie nimmt mit steigender Temperatur ab, bis die paramagnetische Phase erreicht ist [80]. Für  $T > T_0$  zeigt die paramagnetische Suszeptibilität ein breites Maximum aufgrund der Austauschverstärkung.

Die ähnlichen Auswirkungen der partiellen Substitution von Se-Atomen auf S-Plätze und des hydrostatischen Drucks auf das magnetische Verhalten von CoS<sub>2</sub> lassen sich auf eine Verbreiterung des  $e_g$ -Bandes zurückführen. Hydrostatischer Druck verkleinert die Gitterkonstante [61] und führt durch den größeren Überlapp der Orbitale zu einer

## 3.2 Theoretische Beschreibung ferromagnetischer 3d Metalle



**Abbildung 3.6:** Magnetisches Phasendiagramm von  $\text{CoS}_2$ : (a) Als Funktion des Drucks nimmt  $T_C$  mit steigendem  $p$  ab. Für Drücke  $p^* > 0.4$  GPa beobachtet man zudem einen feldinduzierten Phasenübergang [79]. (b) In Abhängigkeit der Se-Konzentration wird  $T_C$  ebenfalls zu tieferen Temperaturen hin verschoben, mit  $x_c(T_C \rightarrow 0) \approx 0.12\%$  [80].

Bandverbreiterung. Die Se-Substitution weitet das Gitter auf [84]. Zu einer Verbreiterung des  $e_g$ -Bandes kommt es jedoch durch die Hybridisierung des  $e_g$ -Bandes mit den  $4p\sigma^*$ -Se-Bändern, die ausgedehnter als die  $3p\sigma^*$ -S-Bänder sind. Aufgrund der Bandverbreiterung nimmt die Zustandsdichte an der Fermi-Kante ab und die magnetische Ordnung wird entsprechend dem Stoner-Kriterium zu tieferen Temperaturen hin verschoben.

## 3.2 Theoretische Beschreibung ferromagnetischer 3d Metalle

### 3.2.1 Itinerante Elektronen

Der Magnetismus in 3d-Übergangsmetall-Verbindungen kann nicht im Heisenberg-Bild lokalisierter magnetischer Momente beschrieben werden. In diesen Verbindungen kommt es aufgrund eines Überlapps der 3d-Elektronenzustände zur Ausbildung von schmalen Energiebändern. Die 3d-Elektronen sind frei beweglich und können nicht mehr einzelnen Atomen zugeordnet werden. Der itinerante (*lat.*: wandernd) Charakter dieser Bandmagnete zeigt sich im Besonderen an dem nicht-ganzzahligen Wert ihres magnetischen Moments pro Atom, wie zum Beispiel  $2.2 \mu_B$  für Fe,  $1.7 \mu_B$  für Co und  $0.6 \mu_B$  für Ni.

### 3.2.2 Stoner-Theorie

Der delokalisierte Charakter der  $3d$ -Elektronen macht es möglich, sie in erster Näherung im Bloch-Modell unabhängiger Fermionen zu beschreiben und ihnen eine elektronische Zustandsdichte  $D(E)$  zuzuordnen. Wechselwirkungen zwischen den Elektronen werden durch ein Molekularfeld beschrieben.

Die frühe Beschreibung der itineranten Ferromagnete durch Stoner baut [85] auf diesem Modell auf. Das Zustandekommen der ferromagnetischen Ordnung wird durch die Aufspaltung des Leitungsbandes in zwei Teilbänder für die unterschiedlichen Spinrichtungen  $\uparrow$  und  $\downarrow$  durch die Austauschwechselwirkung  $I$  erklärt. Dies führt zu einer Umverteilung von Spin $\downarrow$ -Elektronen in Spin $\uparrow$ -Zustände. Es kommt zu einer Erhöhung der kinetischen Energie der umverteilten Elektronen. Da jedoch wegen des Pauli-Prinzips der mittlere Abstand zwischen Elektronen mit dem gleichen Spin größer ist als für Elektronen mit unterschiedlichem Spin, wird die Coulomb-Energie zwischen den Elektronen abgesenkt und die Gesamtenergie des Systems erniedrigt [86]. Für die Suszeptibilität der Bandlektronen gilt

$$\chi = \frac{\chi_{\text{P}}}{1 - I \cdot D(E_{\text{F}})} \quad (3.1)$$

mit der Pauli-Suszeptibilität  $\chi_{\text{P}}$  nicht wechselwirkender Elektronen und der Zustandsdichte an der Fermi-Kante  $D(E_{\text{F}})$ .

Ein ferromagnetischer Grundzustand wird möglich, wenn das Stoner-Kriterium erfüllt ist

$$I \cdot D(E_{\text{F}}) > 1. \quad (3.2)$$

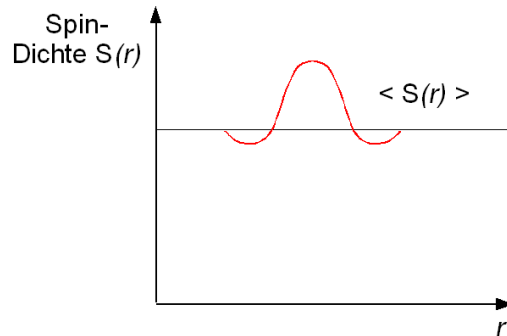
Die Temperaturabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften kann in erster Näherung durch die Ausschmierung der Fermi-Kante bei endlichen Temperaturen berücksichtigt werden. Anhand dieses Kriteriums kann die Verschiebung der ferromagnetischen Ordnung zu tieferen Temperaturen hin als Funktion des Drucks qualitativ erklärt werden. Unter Druck nehmen die Bindungsabstände ab und der Überlapp der  $3d$ -Zustände zu. Durch diese Verbreiterung der  $3d$ -Bänder wird die Zustandsdichte  $D(E_{\text{F}})$  kleiner, so dass das Stoner-Kriterium nicht mehr erfüllt ist. Erst durch eine Temperaturerniedrigung kann der Effekt der Bandverbreiterung durch eine schärfere Besetzungskante an der Fermi-Energie wieder ausgeglichen werden. Das Stoner-Kriterium ist dann erneut erfüllt und der ferromagnetische Phasenübergang findet bei einer tieferen Temperatur statt.

Obwohl die Stoner-Theorie eine qualitative Beschreibung der ungesättigten Magnetisierung in Bandferromagneten liefert, können experimentelle Ergebnisse nur ungenau beschrieben werden. Die Vorhersage für die Curie-Temperatur ist für viele Verbindungen zu hoch. Auch das beobachtete Curie-Weiss-Verhalten der paramagnetischen Suszeptibilität kann im Stoner-Modell nicht erklärt werden. Dies liegt daran, dass die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen durch ein Molekularfeld zu stark vereinfacht beschrieben werden und die Temperaturabhängigkeit nur durch die Verschmierung der Zustandsdichte an der Fermi-Kante berücksichtigt wird.

### 3.2.3 Spin-Fluktuationstheorie nach Moriya

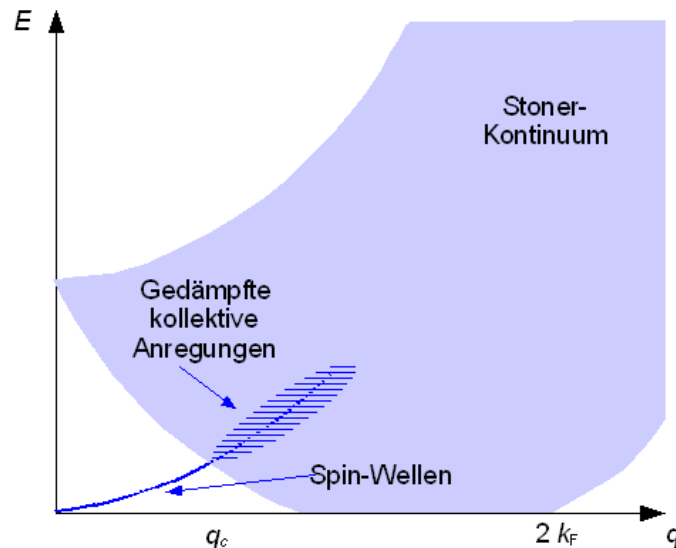
Aufgrund der Umverteilung von Spin $\downarrow$ -Elektronen in Spin $\uparrow$ -Zustände nahe der Curie-Temperatur  $T_C$  kann die Magnetisierung  $M$  als Funktion der Temperatur  $T$  im Stoner-Bild aus der Differenz der beiden Spin-Dichten  $S_\uparrow$  und  $S_\downarrow$  berechnet werden

$$M(T) \sim \mu_B [S_\uparrow(T) - S_\downarrow(T)]. \quad (3.3)$$



**Abbildung 3.7:** Schematische Darstellung einer lokalen Fluktuation  $\langle S(\mathbf{r}) \rangle$  in einer homogen verteilten Spin-Dichte  $S(\mathbf{r})$  [69].

In einem Metall sind jedoch für alle Temperaturbereiche Fluktuationen in der lokalen Spin-Dichte  $S_L(\mathbf{r}, t)$ , wie in Abbildung 3.7 dargestellt, präsent.



**Abbildung 3.8:** Stoner-Kontinuum und niederenergetische kollektive Anregungen. Die Spin-Wellen zerfallen in Einteilchen-Loch-Anregungen oberhalb eines Wellenvektors  $q_c$ .

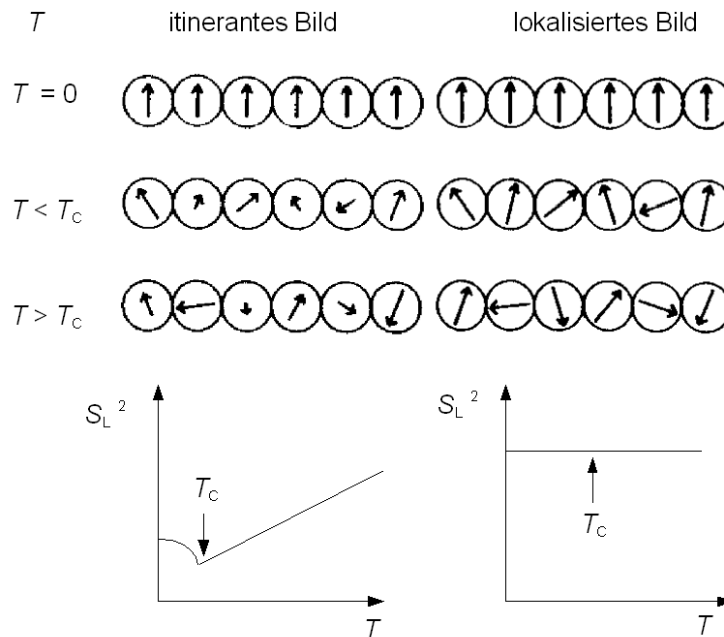
Die fluktuierende Spin-Dichte  $S_L(\mathbf{r}, t)$  kann durch eine Fourier-Transformation in ihre einzelnen Beiträge  $S_L(\mathbf{q}, \omega)$  zerlegt werden [13, 87]. Es stellt sich die Frage, welche der verschiedenen  $\mathbf{q}$ -Moden der fluktuierenden Spin-Dichte für die thermodynamischen Eigenschaften am wichtigsten sind und wie sie sich als Funktion der Temperatur verhalten.

In seiner Spin-Fluktuationstheorie für itinerante Elektronen beschreibt Moriya die für ein metallisches System relevanten Spin-Fluktuationen als langwellige, überdämpfte Spin-Wellen [12]. Sie haben in Metallen aufgrund der ballistischen Bewegung der Elektronen nur eine kurze Lebensdauer, d.h. sie sind stark gedämpft. Diese überdämpften Spin-Wellen werden Paramagnonen genannt. Sie finden sich bereits in der Lösung der Berechnung des Stoner-Anregungsspektrums, wie es in Abbildung 3.8 gezeigt ist. Neben den Elektron-Loch-Anregungen existieren bei niedrigen Energien kollektive Anregungen für kleine  $\mathbf{q}$ -Werte. Sie zerfallen für ansteigende  $\mathbf{q}$ -Werte im Stoner-Kontinuum in Elektron-Loch-Anregungen.

Über das Fluktuations-Dissipations-Theorem kann die Amplitude und der Frequenzanteil einer bestimmten  $\mathbf{q}$ -Mode der lokalen Spin-Dichte  $S_L(q, \omega)^2$  mit dem Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität  $\text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega)$  verknüpft werden:

$$S_L(q, \omega)^2 \propto \text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega). \quad (3.4)$$

$\text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega)$  kann experimentell durch Neutronenstreuung bestimmt werden. Für viele  $3d$ -



**Abbildung 3.9:** Schematische Darstellung der Fluktuationen im itineranten (Stoner-Szenario) und lokalisierten Bild für Temperaturen  $T = 0$ ,  $T < T_C$  und  $T > T_C$  zusammen mit der Temperaturabhängigkeit des mittleren Amplitudenquadrats der lokalen Spin-Dichte  $S_L^2$  [12].



### 3.2 Theoretische Beschreibung ferromagnetischer 3d Metalle

Metalle ergibt sich ein Peak in  $\text{Im}\chi(\mathbf{q}, \omega)$  für kleine  $\mathbf{q}$  und kleine  $\omega$ . Die relevanten Beiträge zu der fluktuierenden Spin-Dichte sind demnach die langwelligen Moden für  $\mathbf{q}, \omega \rightarrow 0$ .

Für die Temperaturabhängigkeit der Spin-Fluktuationen ergibt sich der in Abbildung 3.9 schematisch gezeigte Zusammenhang [12]. In einem itineranten Szenario zeigt  $S_L^2$  für  $T < T_C$  eine quadratische Temperaturabhängigkeit. Für  $T > T_C$  ergibt sich ein linearer Zusammenhang  $S_L(T)^2$ . Der Effekt der Nullpunktsfluktuationen auf das thermische Verhalten wird dabei als vernachlässigbar angesehen. Gezeigt ist auch die Temperaturabhängigkeit von  $S_L(q, \omega)^2$  für lokalisierte Spin-Fluktuationen. Die mittlere Spin-Dichte  $S_L(q, \omega)^2$  bleibt als Funktion der Temperatur konstant. Aus der linearen Temperaturabhängigkeit von  $S_L(T)^2$  für den itineranten Fall kann das Curie-Weiss-Gesetz im paramagnetischen Temperaturbereich erklärt werden, denn es gilt

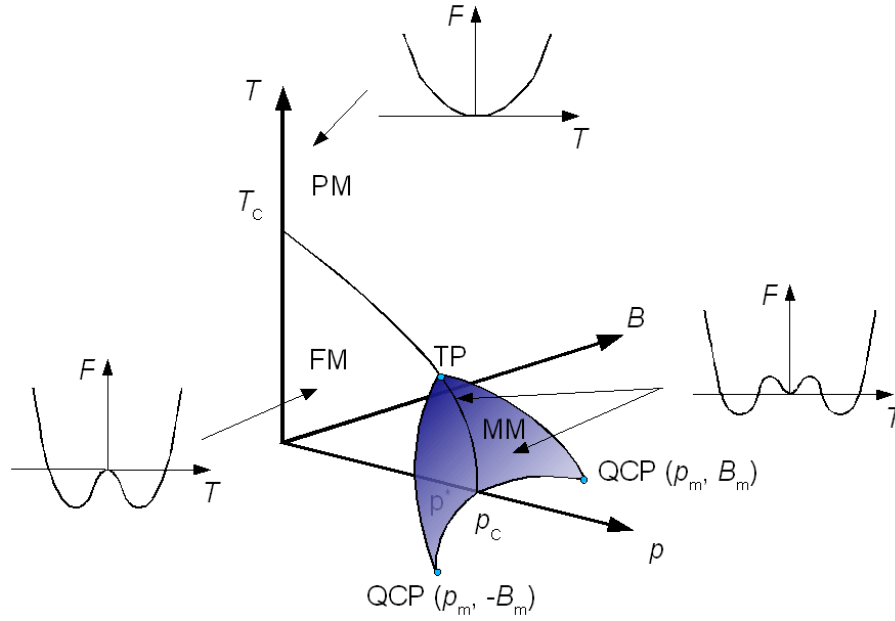
$$S_L(T)^2 - S_L(T_C)^2 \propto \frac{1}{\chi}. \quad (3.5)$$

Die Spin-Fluktuationstheorie berechnet den Grundzustand eines korrelierten Elektronensystems durch eine selbst-konsistente Renormierung, in dem sie bereits vorhandene Fluktuationen und eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Moden und mit dem Grundzustand berücksichtigt. Mit Hilfe dieser Theorie können die magnetischen Übergangstemperaturen genauer vorhergesagt werden als durch die Stoner-Theorie. Für die Druckabhängigkeit der Curie-Temperatur ergibt sich

$$T_C(p) \propto (p_c - p)^{\frac{3}{4}}. \quad (3.6)$$

#### 3.2.4 Itineranter Metamagnetismus

Wird der ferromagnetische Phasenübergang zweiter Ordnung durch einen Kontrollparameter, wie dem Druck oder der Konzentration, zu tieferen Temperaturen verschoben, beobachtet man in Bandferromagneten einen Wechsel in der Ordnung des Phasenübergangs. Dieses Verhalten ist in Abbildung 3.10 zusammen mit den entsprechenden Temperaturabhängigkeiten der freien Energie schematisch dargestellt. Für einen bestimmten Wert des Kontrollparameters und der Temperatur ändert sich die Ordnung des Phasenübergangs von zweiter zu erster Ordnung. In einem äußeren Magnetfeld entsteht zusätzlich eine metamagnetische Phase. Der Ausdruck *Metamagnetismus* bezeichnet im allgemeinen einen Übergang im äußeren Magnetfeld von einem Zustand niedriger Polarisierung in einen höher polarisierten Zustand. Im Zusammenhang mit itineranten Elektronensystemen ist der feldinduzierte Übergang erster Ordnung zwischen einer paramagnetischen und einer ferromagnetischen Phase gemeint. Der diskontinuierliche Übergang ist mit einer Hysterese verbunden, die oberhalb eines kritischen Feldes verschwindet. Die Voraussetzungen für das Auftreten einer metamagnetischen Phase sind nach Wohlfarth und Rhodes eine hohe austauschverstärkte paramagnetische Suszeptibilität, die sich auch in einem Maximum bei höheren Temperaturen widerspiegelt [88]. Der Punkt, an dem die paramagnetische, die ferromagnetische und die metamagnetische Ordnung zusammen treffen, wird trikritischer Punkt (TP) genannt.



**Abbildung 3.10:** Magnetisches Phasendiagramm itineranter Ferromagnete [9].

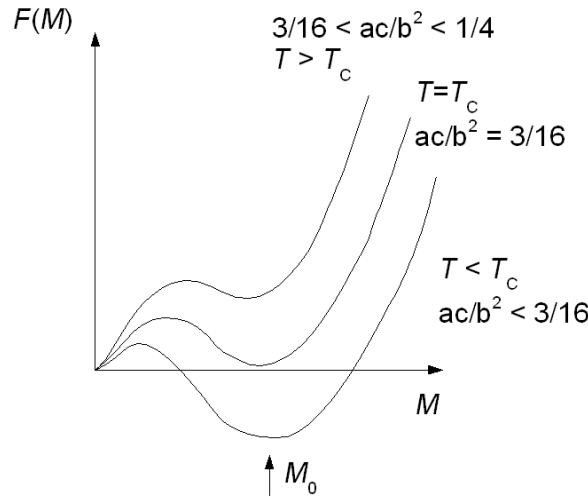
Shimizu entwickelte auf der Theorie von Wohlfarth und Rhodes basierend einen Ginzburg-Landau-Ansatz zur Beschreibung des magnetischen Phasendiagramms itineranter Ferromagnete. Er erhielt genaue Bedingungen für das Zustandekommen der ferromagnetischen Ordnung und dem Auftreten der feldinduzierten Phase [14]. Der magnetische Anteil der freien Energie kann als Funktion des Ordnungsparameters geschrieben werden als

$$F = \frac{1}{2}aM^2 + \frac{1}{4}bM^4 + \frac{1}{6}cM^6 - BM, \quad (3.7)$$

mit den Koeffizienten  $a$ ,  $b$  und  $c$  der Landau-Entwicklung und der Magnetisierung  $M$  als Ordnungsparameter. Der Landau-Koeffizient  $a$  entspricht der inversen Suszeptibilität  $a = \chi_0^{-1}$  für  $T = 0$ . Die beiden Koeffizienten  $b$  und  $c$  sind Funktionen der Zustandsdichte und ihrer temperaturabhängigen Ableitungen an der Fermi-Kante. Daran wird die Bedeutung der speziellen Form der Zustandsdichte für das Zustandekommen der ferro- und metamagnetischen Phasenübergänge deutlich. Durch die thermische Verschmierung der Zustandsdichte an der Fermi-Kante erhalten die Koeffizienten  $a$ ,  $b$  und  $c$  wie im Stoner-Modell ihre Temperaturabhängigkeit. Im Fall  $a > 0$ ,  $b < 0$ ,  $c > 0$  und  $ac/b^2 < 1/4$  hat  $F(M)$  zwei Minima, bei  $M = 0$  und bei  $M = M_0$ . Dazwischen liegt ein Maximum, wie es in Abbildung 3.11 gezeigt ist [89].

Wenn die Bedingung  $ac/b^2 < 3/16$  erfüllt ist, weist  $F(M)$  bei  $M_0$  ein globales Minimum auf und der Grundzustand ist ferromagnetisch geordnet. Für  $1/4 > ac/b^2 > 3/16$  ist  $F(M_0)$  größer als  $F(0)$  für  $T > T_C$ . Das System ist paramagnetisch. Der metastabile ferromagnetische Zustand kann jedoch durch ein äußeres Feld  $B_{MM}$  wieder stabilisiert

### 3.2 Theoretische Beschreibung ferromagnetischer 3d Metalle



**Abbildung 3.11:** Magnetischer Anteil der freien Energie  $F$  als Funktion der Magnetisierung  $M$  für  $T < T_C$ ,  $T = T_C$  und  $T > T_C$ .

werden. Aus der magnetischen Zustandsgleichung

$$B = \frac{dF}{dM} = aM + bM^3 + cM^5. \quad (3.8)$$

ergibt sich ein metamagnetischer Phasenübergang für  $a > 0$ ,  $b < 0$ ,  $c > 0$  und

$$\frac{3}{16} < \frac{ac}{b^2} < \frac{9}{20}. \quad (3.9)$$

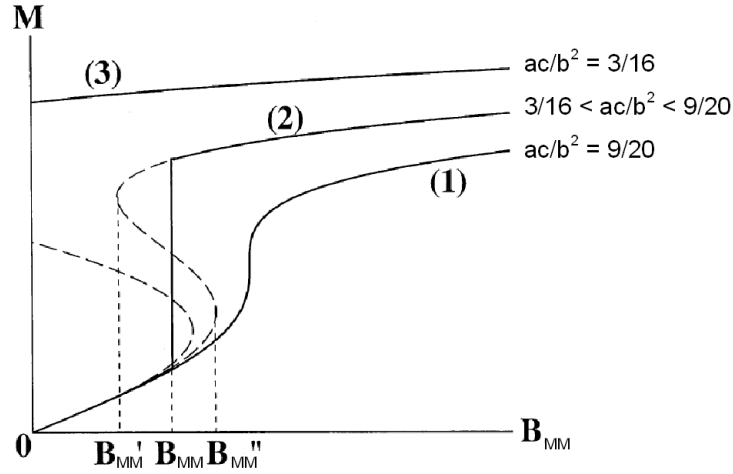
Abbildung 3.12 zeigt schematische  $M(B)$  Kurven, um die Bedingung für das Auftreten der metamagnetischen Phase zu veranschaulichen [16]. Kurve (1) besitzt einen Wendepunkt für  $ac/b^2 = 9/20$ . Für  $3/16 < ac/b^2 < 9/20$  kommt es zu einem metamagnetischen Phasenübergang erster Ordnung mit einer charakteristischen Hysterese zwischen  $B'_{MM}$  und  $B''_{MM}$ , wie es in Kurve (2) gezeigt ist. Hier liegt das Minimum bei endlichem  $M$  energetisch tiefer, so dass der metamagnetische Zustand möglich wird. Für  $ac/b^2 = 3/16$  ergeben sich zwei energetisch gleichwertige stabile Zustände bei  $M = 0$  und endlichem  $M$ . Dieses Szenario entspricht dem  $M(B)$  Verhalten, das durch Kurve (3) dargestellt ist.

In einer erweiterten Theorie von Yamada werden Spin-Fluktuationen in die Betrachtungen mit einbezogen, um dem Verhalten des magnetischen Systems bei endlichen Temperaturen Rechnung zu tragen [89, 16]. Es ergibt sich dann eine Zustandsgleichung mit veränderten Landau-Koeffizienten, die die Spin-Fluktuationen enthalten

$$B = A(T)M + B(T)M^3 + C(T)M^5, \quad (3.10)$$

mit dem mittleren Quadrat der Amplitude der Spin-Fluktuationen  $S_L(T)^2$  und den Koeffizienten

$$A(T) = a + \frac{5}{3}bS_L^2 + \frac{35}{9}cS_L^4, \quad (3.11)$$



**Abbildung 3.12:** Schematischer Kurvenverlauf von  $M(B)$  für verschiedene Werte für  $ac/b^2$  [16].

$$B(T) = b + \frac{14}{3}cS_L^2, \quad (3.12)$$

$$C(T) = c. \quad (3.13)$$

Für die Spin-Fluktuationsamplituden bei einem bestimmten Übergang ergeben sich folgende Abhängigkeiten von  $ac/b^2$ .

$$S_L(T_C)^2(ac/b^2) = S_L(T_{\max})^2(1 - 2\sqrt{7/5}\sqrt{5/28 - ac/b^2}), \quad (3.14)$$

$$S_L(T_1)^2(ac/b^2) = S_L(T_{\max})^2(1 - 4\sqrt{7}\sqrt{ac/b^2 - 5/28}), \quad (3.15)$$

$$S_L(T_0)^2(ac/b^2) = S_L(T_{\max})^2(1 - \sqrt{70/19}\sqrt{ac/b^2 - 5/28}), \quad (3.16)$$

$$S_L(T_{\max})^2(ac/b^2) = \frac{3}{14} \frac{|b|}{c}. \quad (3.17)$$

Dabei bezeichnet  $S_L(T_C)^2$  die Amplitude der Spin-Fluktuationen bei  $T_C$ , wenn der ferromagnetische Phasenübergang von zweiter Ordnung ist.  $S_L(T_1)^2$  kennzeichnet den ferromagnetischen Phasenübergang erster Ordnung, oberhalb des trikritischen Punktes.  $S_L(T_0)^2(ac/b^2)$  bezeichnet entsprechend die metamagnetische Phasengrenzlinie. Der Verlauf des Maximums in der austauschverstärkten paramagnetischen Suszeptibilität wird durch  $S_L(T_{\max})^2(ac/b^2)$  beschrieben. Abbildung 3.13 zeigt das sich ergebende magnetische Phasendiagramm [16]. Dargestellt ist die Abhängigkeit von  $S_L^2$  bei einer bestimmten Temperatur als Funktion von  $ac/b^2$ .  $S_L(T)^2$  ist proportional zu  $T^2$  für  $T < T_C$  und zu  $T$

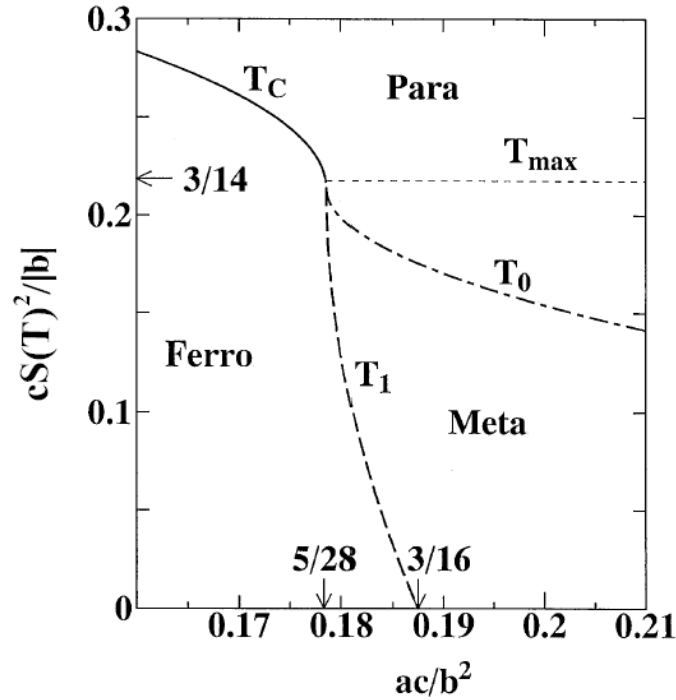


Abbildung 3.13: Magnetisches Phasendiagramm nach Yamada *et al.* [16, 89].

für höhere Temperaturen. Deshalb kann der  $y$ -Achse eine Temperatur zugeordnet werden. Das Phasendiagramm beschreibt die qualitative Abhängigkeit der verschiedenen Übergangstemperaturen  $T_C$ ,  $T_1$ ,  $T_0$  und  $T_{max}$  von dem Parameter  $ac/b^2$ . Dabei ist  $a$  druckabhängig, wohingegen  $b$  und  $c$  in erster Näherung als druckunabhängig angenommen werden [90].

Aus dem Phasendiagramm wird ersichtlich, dass durch hydrostatischen Druck die Landau-Koeffizienten in solcher Art und Weise verändert werden können, dass die Curie-Temperatur zu  $T \rightarrow 0$  hin verschoben wird. Dies hängt mit der Druckabhängigkeit der Zustandsdichte zusammen, die in den Landau-Koeffizienten enthalten ist. In diesem Modell wird der Übergang von zweiter zu erster Ordnung durch eine spezielle Anomalie in der Zustandsdichte  $D(E)$  in der Nähe der Fermi-Kante erklärt [17].

Für die Temperaturabhängigkeit des Feldes  $B_{MM}$ , für das der metamagnetische Phasenübergang induziert wird, ergibt sich

$$B_{MM}(T) = B_0 + B_1 \cdot S_L(T)^2. \quad (3.18)$$

mit

$$B_0 = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{|b|}{3c}} \left[ a - \frac{3}{16} \frac{b^2}{c} \right] \quad (3.19)$$

und

$$B_1 = \frac{|b|^{3/2}}{16\sqrt{3c}}. \quad (3.20)$$

Da der Vorfaktor der Spin-Fluktuationsamplitude positiv ist, gilt für die Temperaturabhängigkeit von  $B_{\text{MM}}$  für tiefe Temperaturen der quadratische Zusammenhang  $B_{\text{MM}} \propto T^2$ . Für höhere Temperaturen erwartet man ein lineares Verhalten  $B_{\text{MM}} \propto T$ .

Neuere theoretische Arbeiten zeigen, dass das Auftreten eines Phasenübergangs erster Ordnung eine universale Eigenschaft von Bandferromagneten ist, und nicht auf Systeme mit einer speziellen Struktur in  $D(E)$  beschränkt ist [3]. Bei den bisherigen theoretischen Beschreibungen wurde die Kopplung zwischen Elektron-Loch-Anregungen und den Fluktuationen des Ordnungsparameters  $M$  vernachlässigt. Dieser Betrag führt bei Temperaturen, die deutlich kleiner als die Fermi-Energie sind, zwangsläufig zu einem Phasenübergang erster Ordnung [91].

### 3.3 Proben

Die  $\text{CoS}_2$ -Proben, die in der vorliegenden Arbeit zur Verfügung standen, wurden von Dr. John Wilson (Universität Bristol) mittels chemischem Gastransport hergestellt [65]. Die Größe der Kristalle lag im Bereich von  $1 - 3 \text{ mm}^3$ . Mehrere hochreine Einkristalle standen für die Messungen zur Verfügung. Das Restwiderstandsverhältnis  $RRR = R(300 \text{ K})/R(4.2 \text{ K})$  als Maß für die Probenreinheit wurde zur Auswahl einer geeigneten Probe verwendet. Es beträgt für die hier untersuchten Proben  $RRR \approx 53$ .

Für die Messungen in der Diamantdruckzelle wurden je nach Druckbereich und erforderlichen Gasketparametern aus den Ausgangskristallen Proben der Größe  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$  herauspräpariert. Aufgrund der kubischen Kristallstruktur und der geringen magnetischen Anisotropie wurden die Proben ohne Vorzugsrichtung in die Diamantdruckzelle eingebaut. Dies gilt ebenfalls für die Magnetisierungsmessung bei  $p = 0$  ohne Druckzelle. Hierzu wurde ein größeres Probenstück auf dem Standardhalter des Vibrationsmagnetometers befestigt.

### 3.4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der druckabhängigen Magnetisierungsmessungen an  $\text{CoS}_2$  als Funktion der Temperatur und des Magnetfelds vorgestellt und ein dreidimensionales magnetisches Phasendiagramm  $T_C(p, B)$  erstellt. Die Ergebnisse werden in Hinblick auf das theoretisch vorhergesagte Phasendiagramm diskutiert. Es folgt ein Vergleich der Untersuchungen unter Druck mit konzentrationsabhängigen Messungen an  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ . Anschließend wird das Phasendiagramm von  $\text{CoS}_2$  mit dem anderer itineranter Ferromagnete verglichen.

### 3.4.1 Thermodynamische Größen bei $p = 0$

#### Magnetisierung

Abbildung 3.14 zeigt die Magnetisierung von  $\text{CoS}_2$  als Funktion der Temperatur  $M(T)$  für  $B = 0.1 \text{ T}$  bei Umgebungsdruck. Mit steigender Temperatur nimmt  $M(T)$  kontinuierlich ab. Die Curie-Temperatur liegt bei  $T_C = 121.5 \text{ K}$ . Der steile Abfall in der Magnetisierung für  $T \rightarrow T_C$  deutet auf die Nähe eines trikritischen Punktes hin, für den der Phasenübergang zweiter Ordnung in einen Übergang erster Ordnung übergeht. Für  $M(T \rightarrow 0)$  ergibt sich  $M(T \rightarrow 0) \sim 0.84 \mu_B/\text{Co}$ , in Übereinstimmung mit den in der Literatur gefundenen Werten für  $p = 0$  [62].

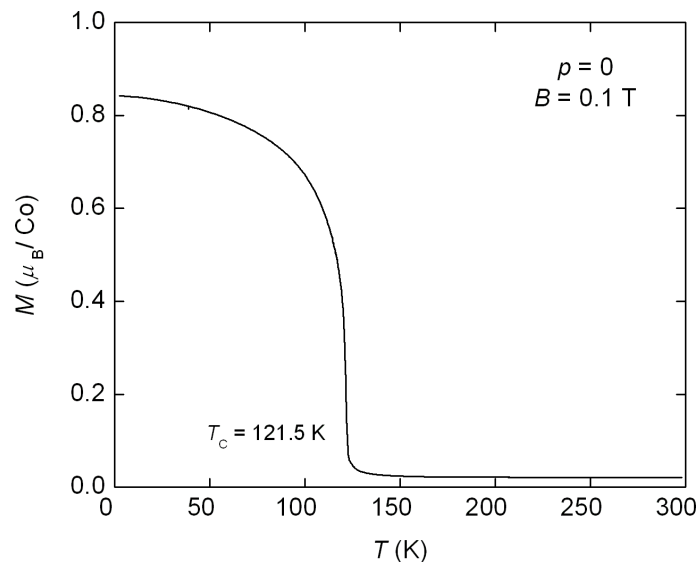
#### Spezifische Wärme

Die spezifische Wärme wurde in Zusammenarbeit mit Kai Grube und Samira Barakat am Institut für Festkörperphysik des Forschungszentrums Karlsruhe gemessen. Für die Messungen der spezifischen Wärme wurde ein PPMS der Firma Quantum Design und eine Messapparatur des Instituts für technische Physik (FZK) benutzt [92].

Abbildung 3.15 zeigt die spezifische Wärme von  $\text{CoS}_2$  als Funktion der Temperatur  $C(T)$  für  $B = 0$  und  $p = 0$ . Bei  $T_C \sim 121.5 \text{ K}$  zeigt sich eine  $\lambda$ -artige Anomalie, wie sie typisch ist für einen Phasenübergang zweiter Ordnung.

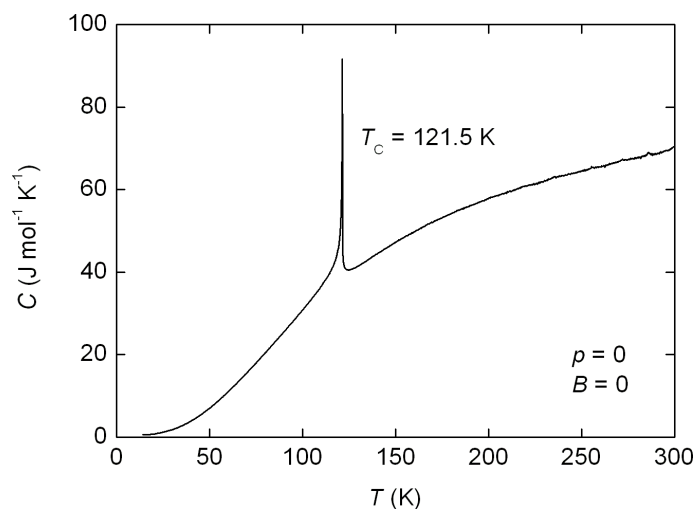
#### Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Die thermische Ausdehnung von  $\text{CoS}_2$  als Funktion der Temperatur wurde ebenfalls in Zusammenarbeit mit Kai Grube und Samira Barakat am Institut für Festkörperphysik



**Abbildung 3.14:** Magnetisierung  $M$  von  $\text{CoS}_2$  als Funktion der Temperatur für  $B = 0.1 \text{ T}$  und  $p = 0$ . Für  $T_C = 121.5 \text{ K}$  ordnet das System ferromagnetisch.

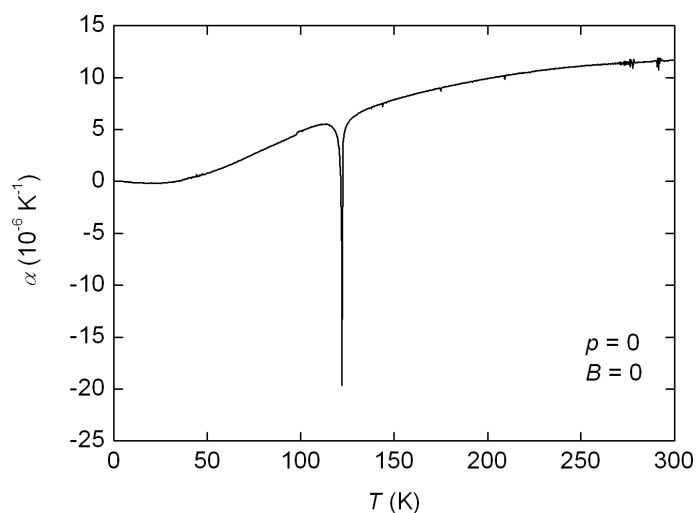
### 3 CoS<sub>2</sub>



**Abbildung 3.15:** Spezifische Wärme  $C$  von  $\text{CoS}_2$  als Funktion der Temperatur für  $p = 0$ .  $C$  zeigt eine  $\lambda$ -artige Anomalie bei  $T_C \sim 121.5 \text{ K}$ .

des Forschungszentrums Karlsruhe gemessen. Dazu wurde ein kapazitives Dilatometer benutzt, das in einen  $^4\text{He}$ -Kryostaten eingebaut wurde. Aufgrund des kubischen Kristallgitters wurde die Probe ohne Vorzugsrichtung in das Dilatometer eingebaut.

In Abbildung 3.16 ist die Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten als Funktion der Temperatur  $\alpha(T)$  dargestellt. Die negative Anomalie bei  $T_C$  weist deutlich auf die negative Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur hin.



**Abbildung 3.16:** Thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  von  $\text{CoS}_2$  als Funktion der Temperatur.



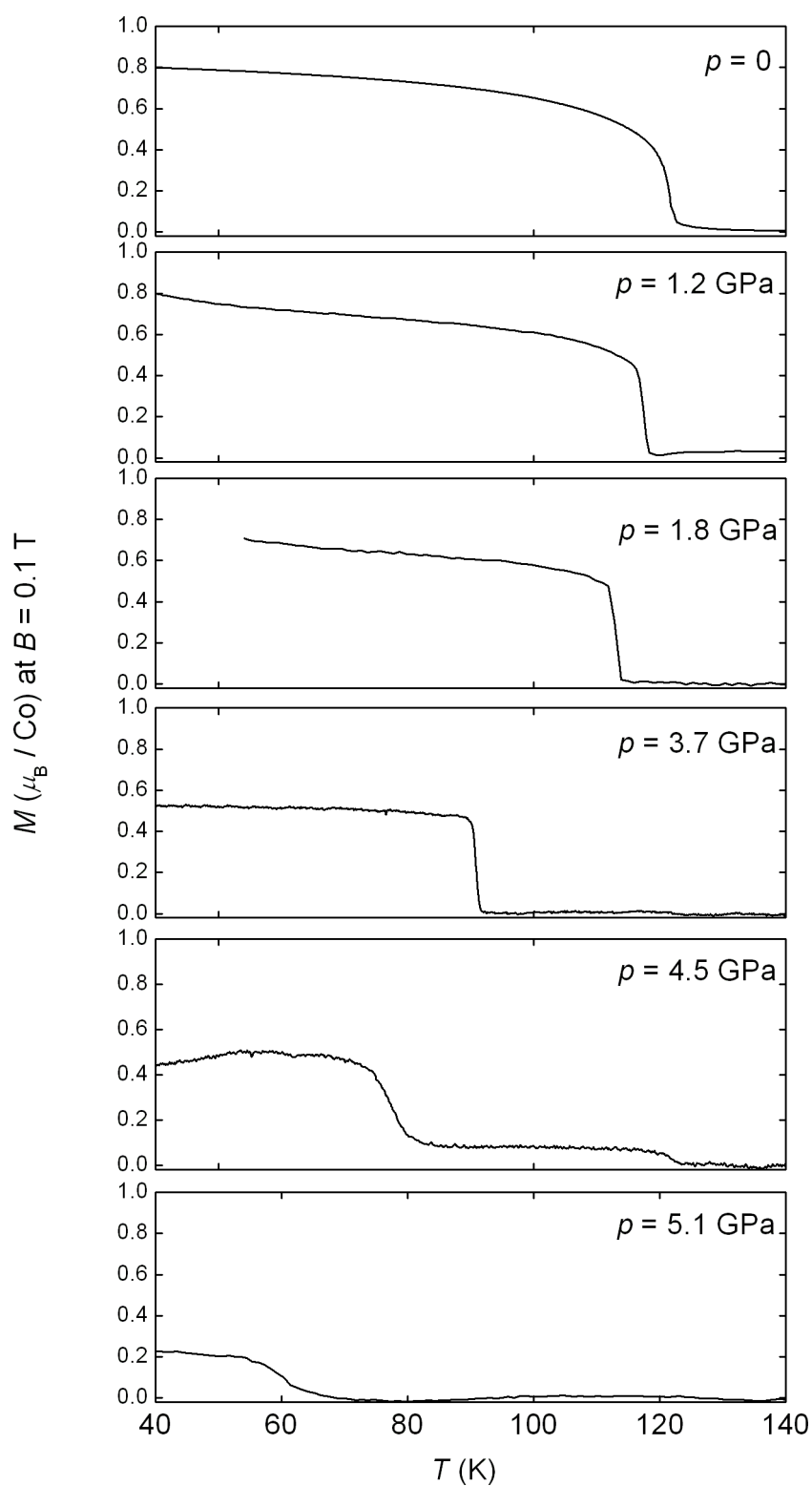
### 3.4.2 Druckabhängigkeit von $M(T)$

Im folgenden Abschnitt werden die druckabhängigen Messungen der Magnetisierung  $M$  als Funktion der Temperatur  $T$  vorgestellt. Das Ziel dieser Messungen war, den Verlauf des ferromagnetischen Phasenübergangs als Funktion des Drucks zu bestimmen.

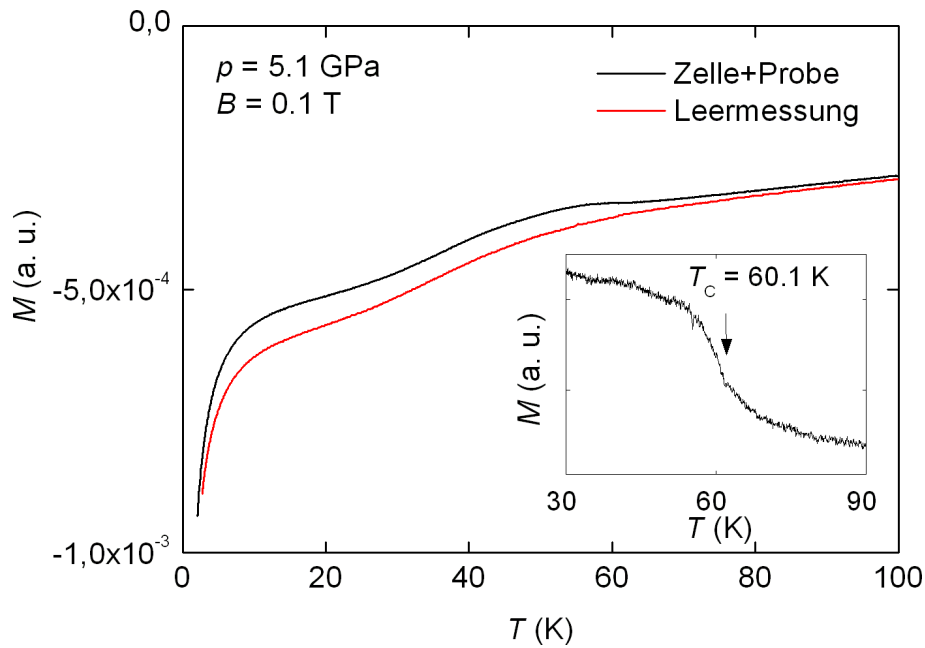
Abbildung 3.17 zeigt die durchgeführten Magnetisierungsmessungen als Funktion der Temperatur  $M(T)$  bei  $B = 0.1$  T für die Drücke  $p = 0, 1.2, 1.8, 3.7, 4.5$  und  $5.1$  GPa im Temperaturintervall  $40 \text{ K} < T < 140 \text{ K}$ . Mit steigendem Druck verschiebt sich der ferromagnetische Phasenübergang mit  $T_C(p = 0) = 121.5 \text{ K}$  zu tieferen Temperaturen. Für  $p = 0$  ist der Phasenübergang zweiter Ordnung und die Magnetisierung verschwindet kontinuierlich. Oberhalb des trikritischen Punktes bei  $p^* = 0.4$  GPa [80] wird der Übergang diskontinuierlich. Bei  $p = 1.2$  GPa zeigt sich die Veränderung der Ordnung des Übergangs von zweiter zu erster Ordnung anhand einer steilen Stufe. Der Übergang bleibt stufenförmig bis zu einem Druck von  $p = 3.7$  GPa. Für die beiden Drücke  $p = 4.5$  GPa und  $p = 5.1$  GPa sind die Übergänge im Vergleich zu der Stufe bei  $p = 3.7$  GPa leicht verbreitert.

Der Grund für dieses Verhalten hängt vermutlich mit einer Verfestigung des verwendeten Druckmediums (Daphne-Öl 7373) für steigende Drücke zusammen, die zur Folge hat, dass die Druckverteilung im Probenraum nicht mehr vollständig homogen ist. Verschiedene Bereiche der Probe sind dadurch einem leicht unterschiedlichen Druck ausgesetzt. Es ergibt sich eine Verteilung um eine mittlere Übergangstemperatur  $\bar{T}_C$ , die zu einer Verbreiterung des Übergangs führt. Hinzu kommt, dass  $dT_C/dp$  für  $T_C \rightarrow 0$  zunimmt und damit selbst eine gleich bleibende Druckinhomogenität zu einer zunehmenden Verbreiterung des Übergangs führen muss. Da das Leersignal zwischen einzelnen Messungen variieren kann, lassen sich stark verbreiterte Übergänge nur ungenau bestimmen.

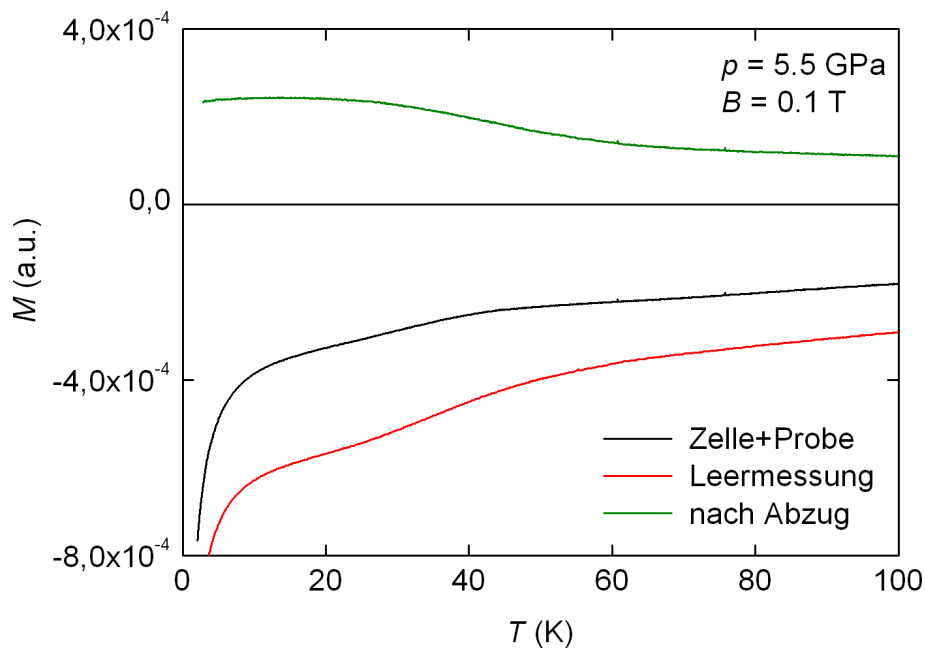
Zur Verdeutlichung dieses Sachverhaltes ist in Abbildung 3.18 ein Vergleich zwischen der Leermessung der Diamantdruckzelle (rote Kurve) und der Messung mit Probe (schwarze Kurve) bei  $p = 5.1$  GPa dargestellt. Im Temperaturbereich zwischen  $60 \text{ K}$  und  $65 \text{ K}$  flacht die schwarze Kurve ab. Nach Abzug der Leermessung, ergibt sich die im Inset gezeigte Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung im Temperaturintervall  $30 < T < 90 \text{ K}$ , wie sie auch dem letzten gezeigten Druck in Abbildung 3.17 entspricht. Man findet für  $T_C \approx 60.1 \text{ K}$ . Abbildung 3.19 zeigt Messungen für  $p = 5.5$  GPa. Zusätzlich zu der Messung mit Probe (schwarze Kurve) ist die Leermessung (rote Kurve) eingetragen. Nach dem Abzug der Leermessung ergibt sich die grüne Kurve, die einen stark verbreiterten Übergang mit  $T_C \approx 44 \text{ K}$  zeigt. Der höchste in dieser Arbeit erreichte Druck betrug  $p = 5.8$  GPa. Für diesen Druck konnte der ferromagnetische Phasenübergang bis zu den tiefsten betrachteten Temperaturen  $T = 2.3 \text{ K}$  nicht mehr beobachtet werden. Abbildung 3.20 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Leermessung (rote Kurve) und der Messung mit Probe (schwarze Kurve) für diesen Druck. Nach dem Abzug der Leermessung ergibt sich die grüne Kurve mit einem fast konstanten Verlauf. Es ist kein Phasenübergang erkennbar. Der kritische Druck wird deshalb auf  $p_c \leq 5.8$  GPa abgeschätzt für  $T > 2.3 \text{ K}$ .



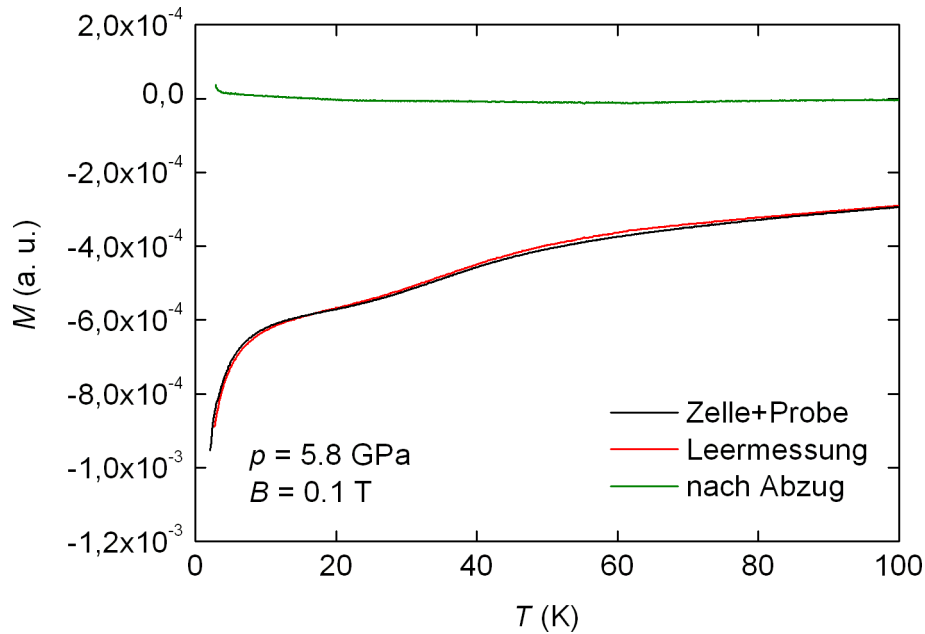
**Abbildung 3.17:**  $M(T)$  Kurven bei  $B = 0.1$  T für  $p = 0, 1.2, 1.8, 3.7, 4.5$  und  $5.1$  GPa zwischen  $40 \text{ K} < T < 140 \text{ K}$ .



**Abbildung 3.18:**  $M(T)$  bei  $p = 5.1$  GPa im Feld  $B = 0.1$  T. Inset:  $M(T)$  nach Abzug der Leermessung mit  $T_C \approx 60.1$  K.



**Abbildung 3.19:**  $M(T)$  Kurven bei  $B = 0.1$  T für  $p = 5.5$  GPa. Die grüne Kurve entspricht der Messung nach Abzug des Leersignals. Sie zeigt einen breiten Übergang mit  $T_C \approx 44$  K.



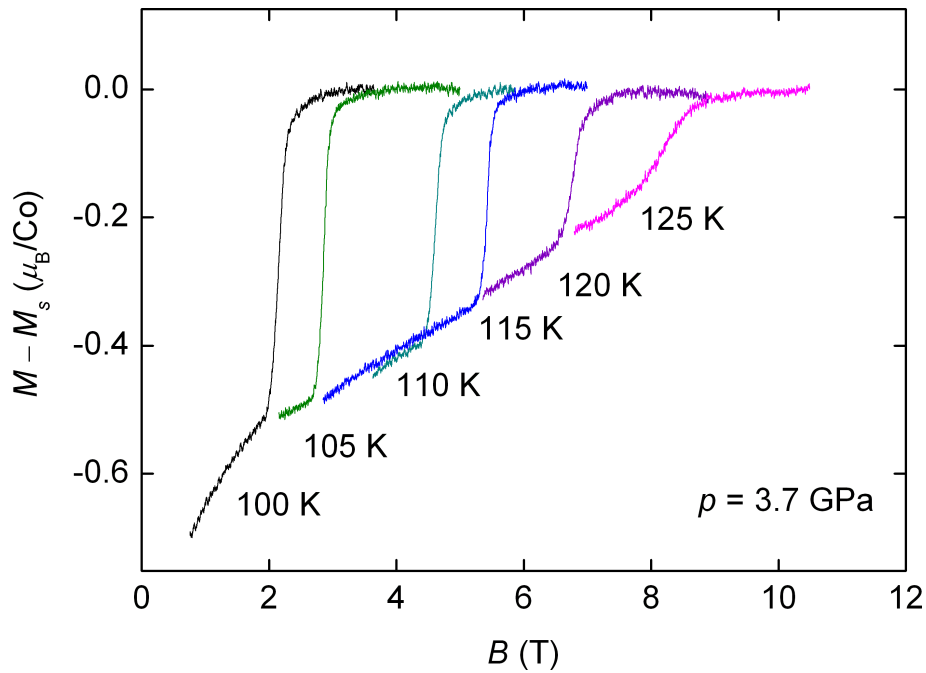
**Abbildung 3.20:**  $M(T)$  Kurven bei  $B = 0.1$  T für  $p = 5.8$  GPa. Nach dem Abzug der Leermessung ergibt sich die grüne Kurve. Für tiefe Temperaturen ist ein Curie-Beitrag erkennbar.

### 3.4.3 Druckabhängigkeit von $M(B)$

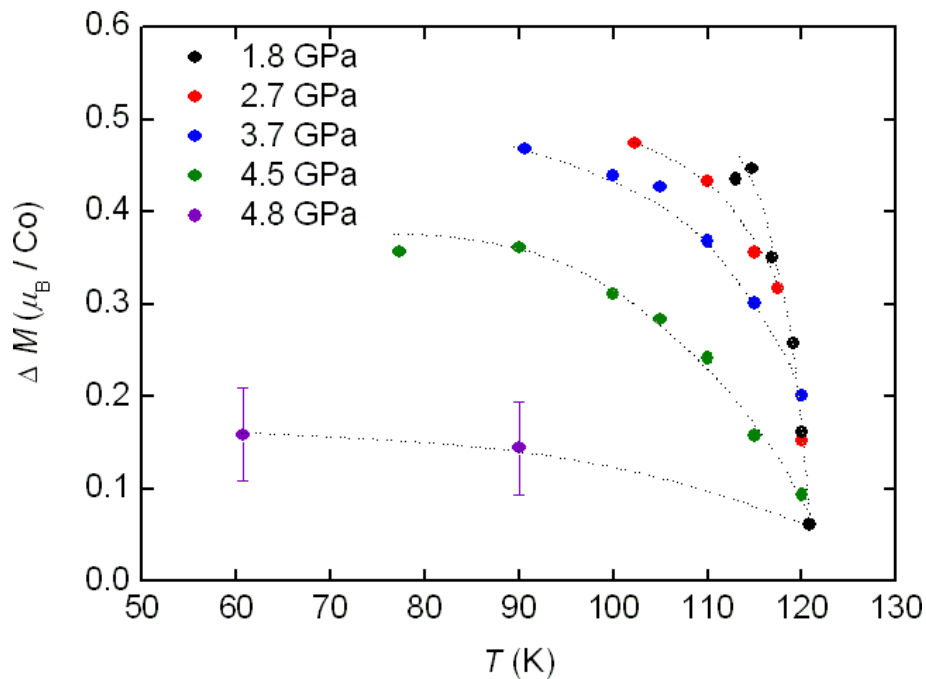
Für Drücke oberhalb des trikritischen Punkts treten im Bereich  $T > T_C$  die bereits erwähnten metamagnetischen Phasenübergänge erster Ordnung auf. Die Untersuchung der Druckabhängigkeit der metamagnetischen Phase erfolgte durch feldabhängige Magnetisierungsmessungen  $M(B)$  für die verschiedenen Drücke.

Abbildung 3.21 zeigt dazu exemplarisch Messungen der feldinduzierten Phasenübergänge bei  $p = 3.7$  GPa für die konstanten Temperaturen  $T = 100, 105, 110, 115, 120$  und  $125$  K. Von den Daten wurde neben dem Leersignal eine Gerade abgezogen, die für  $B > B_{\text{MM}}$  an den Kurvenverlauf angepasst wurde. Damit konnten die leicht unterschiedlichen diamagnetischen Beiträge der Diamanten ausgeglichen werden. Für  $B < B_{\text{MM}}$  zeigen die Messungen eine erhöhte Suszeptibilität. Mit steigender Temperatur nimmt der diskontinuierliche Sprung bei  $B_{\text{MM}}$  ab und verschwindet für  $T = 120$  K.

In Abbildung 3.22 ist die Sprunghöhe  $\Delta M$  der metamagnetischen Phasenübergänge als Funktion des Feldes für die Drücke  $p = 1.8, 2.7, 3.7, 4.5$  und  $4.8$  GPa dargestellt.  $\Delta M(B)$  nimmt mit steigender Temperatur für alle Drücke kontinuierlich ab und verschwindet für  $T \rightarrow 120$  K, wenn die metamagnetische Phasengrenze erreicht ist, und die Ordnung des feldinduzierten Phasenübergangs von erster zu zweiter Ordnung übergeht.



**Abbildung 3.21:** Metamagnetische Phasenübergänge für  $p = 3.7$  GPa bei  $T = 100, 105, 110, 115, 120$  K und  $125$  K.

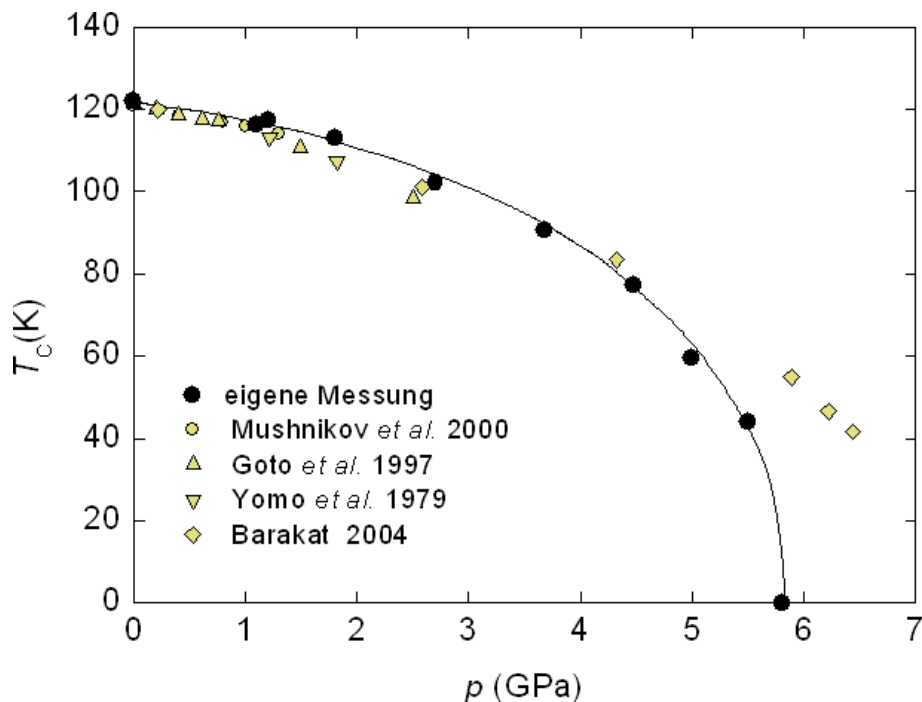


**Abbildung 3.22:** Sprunghöhe  $\Delta M$  der metamagnetischen Phasenübergänge für  $p = 1.8, 2.7, 3.7, 4.5$  und  $4.8$  GPa als Funktion der Temperatur  $T$ . Die eingezeichneten Linien dienen der Führung des Auges.

### 3.4.4 Druckabhängigkeit der Curie-Temperatur

Abbildung 3.23 zeigt die Druckabhängigkeit der Curie-Temperatur  $T_C(p)$ , wie sie aus den  $M(T)$  Kurven bei  $B = 0.1$  T für verschiedene Drücke  $p$  gewonnen wurde (schwarze Symbole). Die durchgezogene Linie dient der Führung des Auges.  $T_C(p)$  nimmt mit steigendem Druck zunächst langsam ab. Für höhere Drücke wird der Abfall steiler. Die ferromagnetische Ordnung verschwindet bei einem kritischen Druck von  $p_c \approx 5.8$  GPa.

In der Abbildung sind ebenfalls Messungen vorangegangener Experimente dargestellt (gelbe Symbole) [79,65,70,80]. Die Datenpunkte im Bereich  $5.5 \text{ GPa} < p < 6.5 \text{ GPa}$  wurden durch Widerstandsmessungen in einer Bridgman-Zelle bestimmt [65]. In dieser Art von Druckzelle wird ein festes Druckmedium benutzt. Dadurch können starke Druckinhomogenitäten auftreten, die eine genaue Druckmessung erschweren. Zudem werden die magnetischen Übergänge sehr stark verbreitert, wodurch die Bestimmung von  $T_C$  verfälscht werden kann. Die Messungen für moderate Drücke reproduzieren den in dieser Arbeit gefundenen Verlauf von  $T_C(p)$ , liegen aber leicht unterhalb der gefundenen Kurve. Dies kann damit zusammen hängen, dass in den vorangegangenen Messungen zur Druckbestimmung ein Pb- oder Sn-Manometer verwendet wurde. Der Druck innerhalb der Druckzelle wird mit dieser Methode bei der supraleitenden Sprungtemperatur des Manometers bestimmt und nicht bei der Temperatur des ferromagnetischen Übergangs. Wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung der Druckzelle, der Stempel und des Druckmediums, kann sich der Druck um mehr als 10 % als Funktion der Temperatur



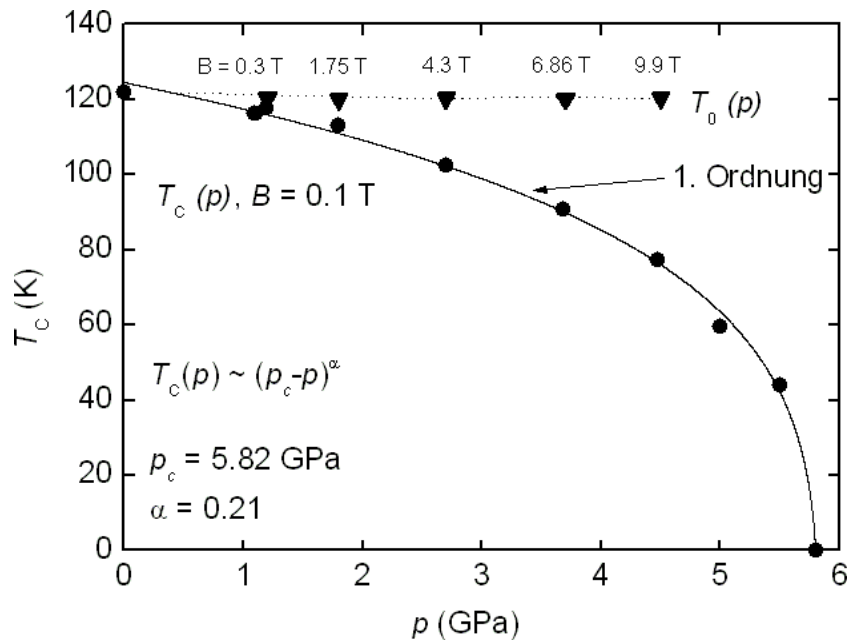
**Abbildung 3.23:** Druckabhängigkeit der Curie-Temperatur von  $\text{CoS}_2$  und Vergleich der Ergebnisse von vorangegangenen Arbeiten [79,65,70,80].

ändern.

Abbildung 3.24 zeigt neben  $T_C(p)$  den Verlauf der metamagnetischen Phasengrenzlinie  $T_0(p)$  als Projektion auf die  $B = 0.1$  T-Ebene, wie sie aus den  $M(B)$ -Messungen für verschiedene Drücke bestimmt wurde.  $T_0$  gibt jeweils die Temperatur an, für die der feldinduzierte Phasenübergang bei einem bestimmten Druck kontinuierlich wird. Oberhalb von  $T_0$  verschwindet die metamagnetische Phase.

Das magnetische Phasendiagramm 3.24 zeigt qualitativ eine gute Übereinstimmung zu dem von Yamada *et al.* und Belitz *et al.* vorgeschlagenen theoretischen Modell. Das vorausgesagte austauschverstärkte Maximum in der Suszeptibilität bei Temperaturen oberhalb der metamagnetischen Phasengrenzlinie konnte aufgrund der geringen Probengröße nicht aufgelöst werden.

An den Druckverlauf der Curie-Temperatur  $T_C(p)$  wurde eine Funktion der Form  $T_C(p) \sim (p_c - p)^\alpha$  angepasst, deren Verlauf der durchgezogenen Linie entspricht. Es ergibt sich ein kritischer Druck von  $p_c = 5.82$  GPa. Für den Exponenten  $\alpha$  liefert die Anpassung einen verhältnismäßig kleinen Wert von  $\alpha = 0.21$ . Zum Vergleich zeigt die Curie-Temperatur von MnSi eine Druckabhängigkeit der Form  $T_C(p) \sim (p_c - p)^{1/2}$  für Drücke nahe  $p_c$  [93].



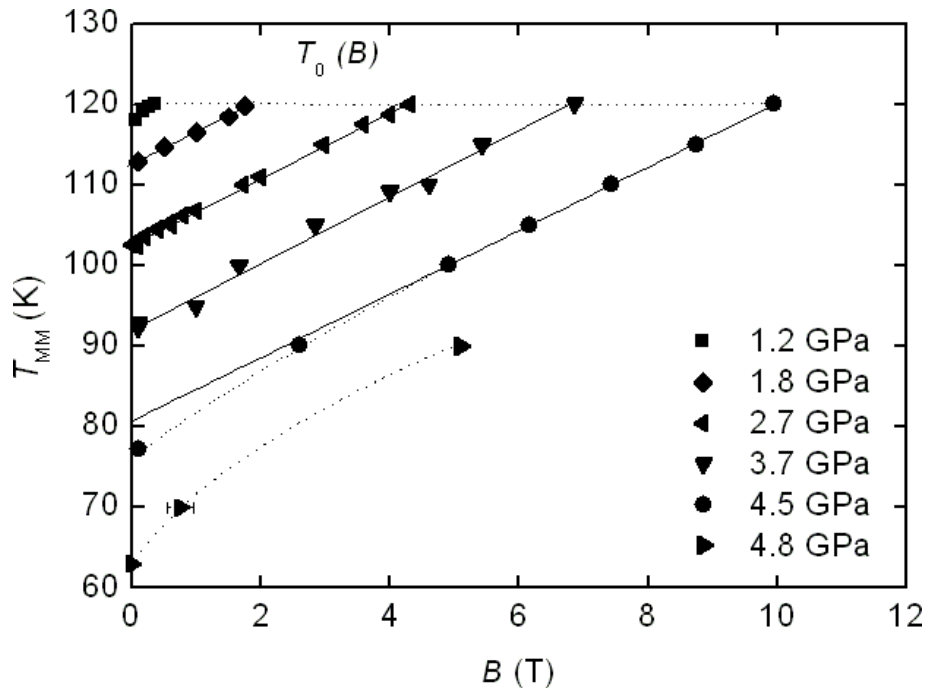
**Abbildung 3.24:** Druckabhängigkeit der Curie-Temperatur von  $\text{CoS}_2$ . An den Druckverlauf wurde eine Funktion der Form  $T_C(p) \sim (p_c - p)^\alpha$  angepasst. Es ergab sich  $p_c = 5.82$  GPa und  $\alpha = 0.21$ .  $T_0(p)$  gibt den Verlauf der metamagnetischen Phasengrenzlinie an, der auf die  $B = 0.1$  T Ebene abgebildet wurde.

### 3.4.5 Verlauf der metamagnetischen Phasenübergänge

Abbildung 3.25 zeigt die Temperatur des metamagnetischen Phasenübergangs  $T_{\text{MM}}$  zwischen  $60\text{ K} < T < 130\text{ K}$  in Abhängigkeit von dem äußeren Feld  $B$  für die untersuchten Drücke  $p = 1.2, 1.8, 2.7, 3.7, 4.5$  und  $4.8\text{ GPa}$ , wie sie aus den Sprüngen in den  $M(B)$  Kurven bestimmt wurden. Die Endpunkte der Kurven  $T_0(B)$  bezeichnen die metamagnetische Phasengrenzlinie, oberhalb der die feldinduzierte Ordnung verschwindet. Sie ist durch den Verlauf der gestrichelten Linie angedeutet.

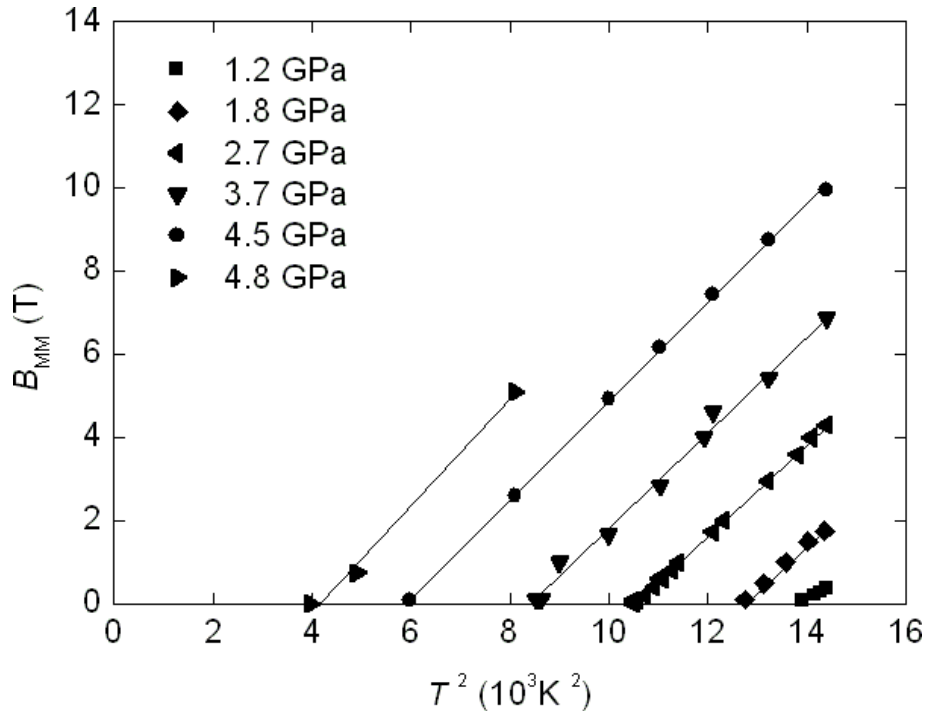
Die Kurven  $T_{\text{MM}}(B)$  sind für  $p \leq 3.7\text{ GPa}$  näherungsweise linear. Die Steigung  $dT_{\text{MM}}/dB$  bleibt als Funktion des Drucks konstant. Für  $B \rightarrow 0$  geht  $T_{\text{MM}}(B)$  in die Curie-Temperatur  $T_C$  über und nimmt deshalb mit steigendem Druck ab. Für die beiden höchsten Drücke  $p = 4.5\text{ GPa}$  und  $4.8\text{ GPa}$  kommt es zu einer leichten Abweichung für  $T_{\text{MM}} \rightarrow T_C$  von dem linearen Verhalten. Nach der theoretischen Vorhersage von Yamada *et al.* ergibt sich für tiefe Temperaturen eine quadratische Temperaturabhängigkeit von  $B_{\text{MM}}$  (Gleichung 3.22), da die Temperaturabhängigkeit der Spin-Fluktuationen quadratisch wird. In Abbildung 3.26 wurde  $B_{\text{MM}}$  als Funktion von  $T^2$  aufgetragen. Die gezeigten Daten können insbesondere für  $p > 3.7\text{ GPa}$  durch einen quadratischen Zusammenhang beschrieben werden. Dieses Verhalten findet sich auch in anderen itineranten Metamagneten, wie beispielsweise  $\text{UCoAl}$  [94].

Da der Proportionalitätsfaktor im betrachteten Druckbereich ungefähr konstant



**Abbildung 3.25:** Verlauf der metamagnetischen Übergangstemperatur  $T_{\text{MM}}$  im Temperaturintervall  $60\text{ K} < T < 130\text{ K}$  als Funktion des Feldes  $B$  für verschiedene Drücke  $p = 1.2, 1.8, 2.7, 3.7, 4.5$  und  $4.8\text{ GPa}$ .





**Abbildung 3.26:** Auftragung von  $B_{\text{MM}}$  als Funktion von  $T^2$  für  $p = 1.2, 1.8, 2.7, 3.7, 4.5$  und  $4.8$  GPa.

bleibt, bedeutet dies, dass der Vorfaktor von  $S_L(T)^2$  in Gleichung 3.18 unabhängig vom Druck ist

$$\frac{b^3}{c} = \text{const.} \quad (3.21)$$

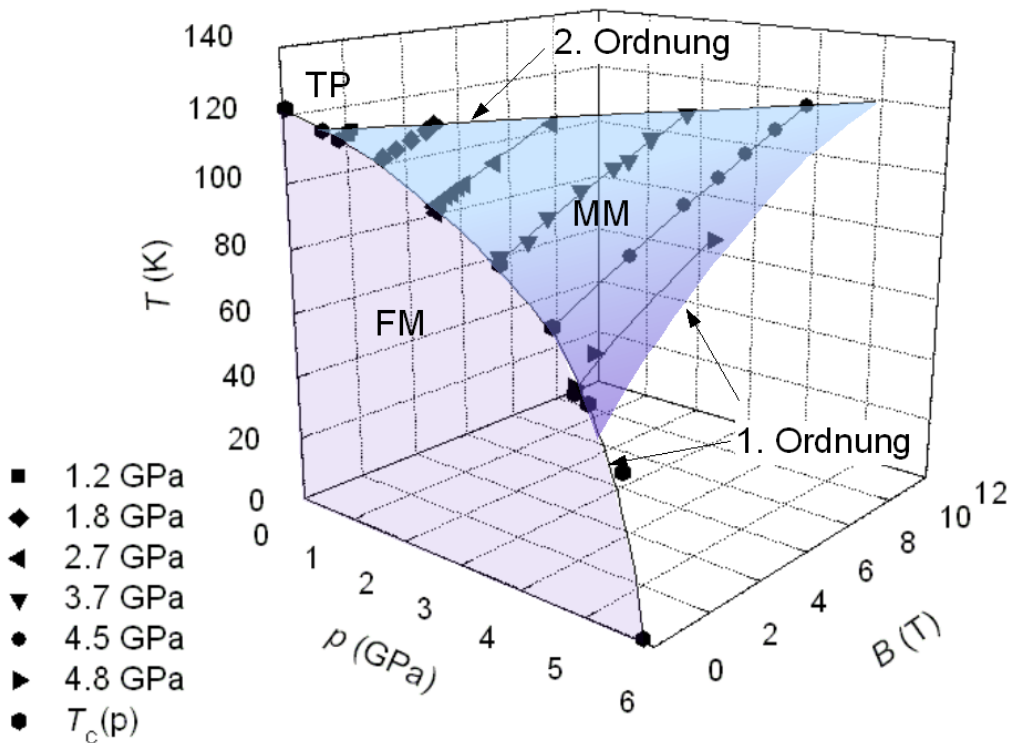
Für den y-Achsenabschnitt  $B_{\text{MM}}(T^2 \rightarrow 0)$  ergeben sich negative Werte

$$\frac{3}{4} \sqrt{\frac{|b|}{3c}} \left[ a - \frac{3}{16} \frac{b^2}{c} \right] < 0. \quad (3.22)$$

Der Landau-Koeffizient  $a$  gibt den Abstand zum Phasenübergang wieder. Es ist dabei überraschend, dass  $b^3/c$  über den gesamten Druckbereich konstant bleibt, wohingegen  $T_C(p, B = 0.1 \text{ T})$  als Funktion des Drucks abfällt.

### 3.4.6 Dreidimensionales magnetisches Phasendiagramm

In Abbildung 3.27 wurden die aufgenommenen Daten in einem dreidimensionalen magnetischen Phasendiagramm zusammengefasst. Dargestellt ist der Bereich für  $p < p_c$ ,  $B < 12\text{ T}$  und  $T < 140\text{ K}$  mit der ferromagnetischen Ordnung (FM), dem trikritischen Punkt (TP) und den metamagnetischen Phasenflächen (MM). Mit steigendem Druck nimmt die Curie-Temperatur kontinuierlich ab, bis die ferromagnetische Ordnung für  $p_c \approx 5.8\text{ GPa}$  verschwindet. Am trikritischen Punkt bei  $p^* \approx 0.4\text{ GPa}$  wechselt die Ordnung des magnetischen Phasenübergangs von zweiter zu erster Ordnung. Für  $p > p^*$  werden durch ein äußeres Magnetfeld metamagnetische Phasenübergänge erster Ordnung induziert. Begrenzt wird diese metamagnetische Phasenfläche durch eine Linie aus Phasenübergängen zweiter Ordnung, die für  $p = p^*$  in den Verlauf der Curie-Temperatur  $T_C(p, B \approx 0)$  einmündet. Wie bereits erwähnt, ist diese metamagnetische Phasengrenzlinie im untersuchten Bereich des Phasendiagramms, mit einer nahezu konstanten kritischen Übergangstemperatur von  $T_0 \approx 120\text{ K}$ , unabhängig von Druck und Feld.



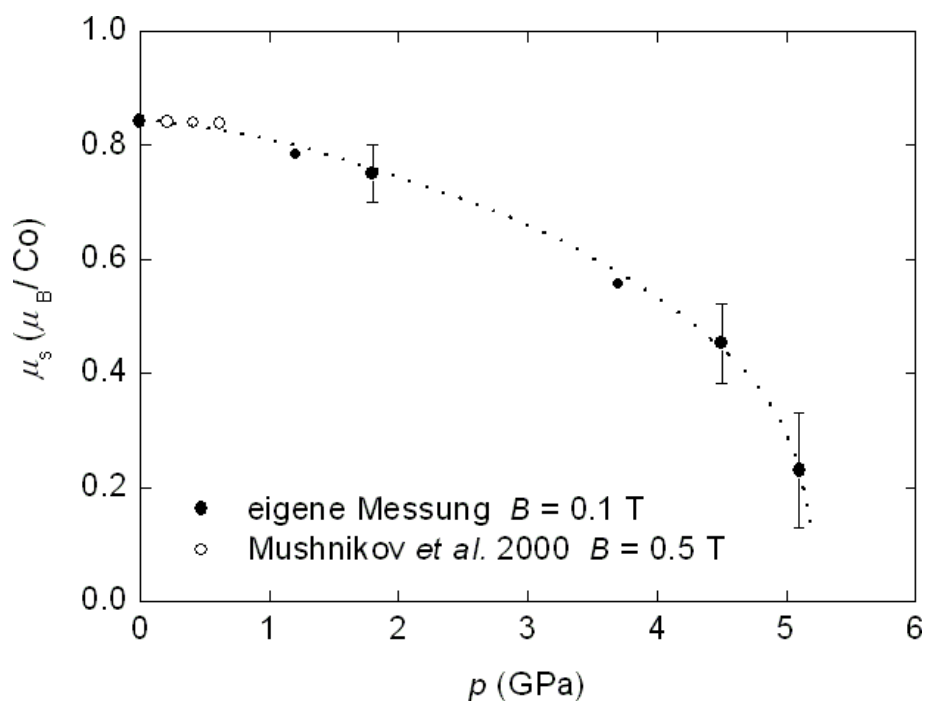
**Abbildung 3.27:** Dreidimensionales magnetisches Phasendiagramm von  $\text{CoS}_2$  für Drücke bis  $p = 5.8\text{ GPa}$ .

### 3.4.7 Druckabhängigkeit des magnetischen Moments

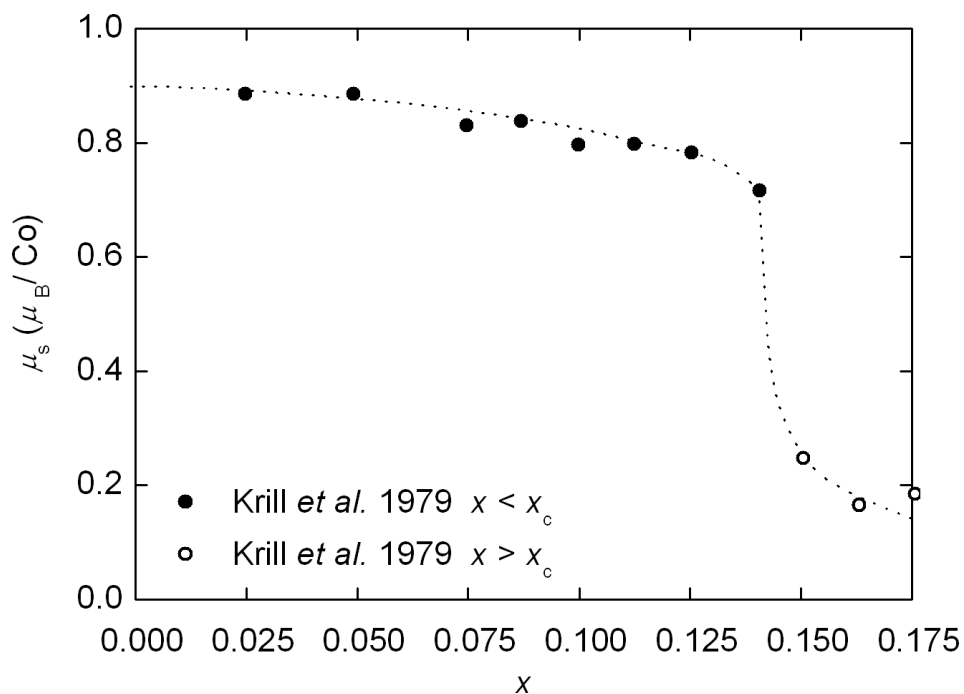
Der Verlauf des geordneten Moments  $\mu_s$  von  $\text{CoS}_2$  als Funktion des Drucks wurde aus den temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen  $M(T)$  bestimmt (siehe Abbildung 3.17). Die für die Messungen in der Diamantdruckzelle zur Verfügung stehenden Proben besitzen eine geringe Größe und können nicht konventionell gewogen werden. Die Probenmasse wurde deshalb aus Nulldruckmessungen bestimmt. Dazu wurde für die Drücke  $p = 1.8 \text{ GPa}$  und  $p = 4.5 \text{ GPa}$  neben der  $M(T)$ -Kurve unter Druck auch eine Nulldruckkurve gemessen. Nulldruckmessungen in einer Diamantdruckzelle gestalten sich schwierig, da beim Öffnen der Druckzelle die Probe zusammen mit dem Druckmedium herausgeschwemmt werden kann. Bei Nulldruckmessungen vor dem Beladeprozess ist es möglich, dass das Druckmedium verdunstet oder ausläuft. Die durchgeführten Nulldruckmessungen wurden auf eine Messung an einem größeren Probenstück ohne Druckzelle bei  $p = 0$  skaliert. Dadurch konnte das Moment für die beiden Drücke bestimmt werden. Für die Drücke  $p = 4.5 \text{ GPa}$  und  $p = 5.1 \text{ GPa}$  hat sich die Probenmasse nicht geändert. Deshalb wurde hier jeweils der gleiche Skalierungsfaktor angenommen. Abbildung 3.28 zeigt die sich ergebende Druckabhängigkeit des geordneten Moments  $\mu_s(p)$ . Für  $p = 0$  beträgt der Wert des geordneten Moments  $\mu_s = 0.84 \mu_B/\text{Co}$ . Mit steigendem Druck nimmt  $\mu_s$  kontinuierlich ab. Für den höchsten Druck  $p = 5.1 \text{ GPa}$  beträgt  $\mu_s = 0.23 \mu_B/\text{Co}$ . Für die beiden Drücke  $p = 1.2 \text{ GPa}$  und  $p = 3.7 \text{ GPa}$  wurde keine Nulldruckmessung durchgeführt.  $\mu_s(p = 1.2 \text{ GPa}, p = 3.7 \text{ GPa})$  wurde durch Interpolation bestimmt. Ebenfalls gezeigt sind Messungen von Mushnikov *et al.* für  $p < 0.9 \text{ GPa}$  [79] (offene Symbole).

Das geordnete Moment nimmt als Funktion des Drucks bis  $5.8 \text{ GPa}$  kontinuierlich ab, wohingegen sich als Funktion der Konzentration ein diskontinuierlicher Verlauf ergibt. Zum Vergleich der Einflüsse von hydrostatischem Druck und der Se-Substitution auf das geordnete Moment von  $\text{CoS}_2$  ist in Abbildung 3.29  $\mu_s$  als Funktion der Se-Konzentration dargestellt, wie es aus Arbeiten von Krill *et al.* gewonnen wurde [84]. Die kritische Konzentration wurde in dieser Arbeit mit  $x_c = 0.124$  angegeben, im Gegensatz zu den Arbeiten von Goto *et al.* [16]. Hier betrug die kritische Se-Konzentration, für die die ferromagnetische Ordnung unterdrückt werden konnte  $x_c = 0.11$ . Das geordnete Moment  $\mu_s$  sinkt in Abhängigkeit von der Se-Konzentration langsam ab und wird selbst für Konzentrationen nahe  $x_c$  nicht kleiner als  $\mu_s = 0.6 \mu_B/\text{Co}$ . Für die kritische Konzentration zeigt sich in  $\mu_s(x)$  eine Stufe. Für  $x > x_c$  sinkt  $\mu_s(x)$  nicht auf Null ab. Dies wird durch Probeninhomogenitäten erklärt, die dafür sorgen, dass die lokale Umgebung der Co-Atome unterschiedlich ist [95].

Ein abrupter Abfall des geordneten Moments als Funktion des Drucks zeigt sich auch in der itineranten ferromagnetischen  $3d$ -Verbindung  $\text{ZrZn}_2$  [26]. Das geordnete Moment verschwindet diskontinuierlich, obwohl ein theoretischer Verlauf  $\mu_s(p) \sim (p_c - p)^{1/2}$  vorhergesagt wurde. Dies kann damit zusammenhängen, dass in  $\text{ZrZn}_2$  der trikritische Punkt nahe am kritischen Druck  $p_c$  liegt, für den die ferromagnetische Ordnung verschwindet. In  $\text{CoS}_2$  liegt der trikritische Punkt weit oberhalb von  $p_c$ . Deshalb hat der Wechsel in der Ordnung des Phasenübergangs vermutlich keinen Einfluß auf das Verhalten von  $\mu_s$  in der Nähe des kritischen Drucks oder der kritischen Konzentration.



**Abbildung 3.28:** Magnetisches Moment von  $\text{CoS}_2$  als Funktion des Drucks  $\mu_s(p)$  für  $B = 0.1$  T (schwarze Symbole) und für  $B = 0.5$  T (offene Symbole) [79]. Die durchgezogene Linie dient der Führung des Auges.



**Abbildung 3.29:** Magnetisches Moment von  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  [84].

### 3.4.8 Vergleich mit $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

Neben hydrostatischem Druck kann die ferromagnetische Ordnung auch durch eine Se-Dotierung auf S-Plätze unterdrückt werden, obwohl die Gitterkonstante  $a$  zunimmt [66, 83]. Abbildung 3.30 zeigt zum Vergleich die Gitterkonstante  $a$  als Funktion des Drucks  $p$  und der Se-Konzentration  $x$ , wobei ein Umrechnungsfaktor zwischen  $p$  und  $x$  von 1% Se = 0.505 GPa angenommen wurde [66, 81]. Der Umrechnungsfaktor wurde aus dem  $B_{\text{MM}}(T)$  Verlauf der dotierungs- und druckabhängigen Messungen abgeschätzt.

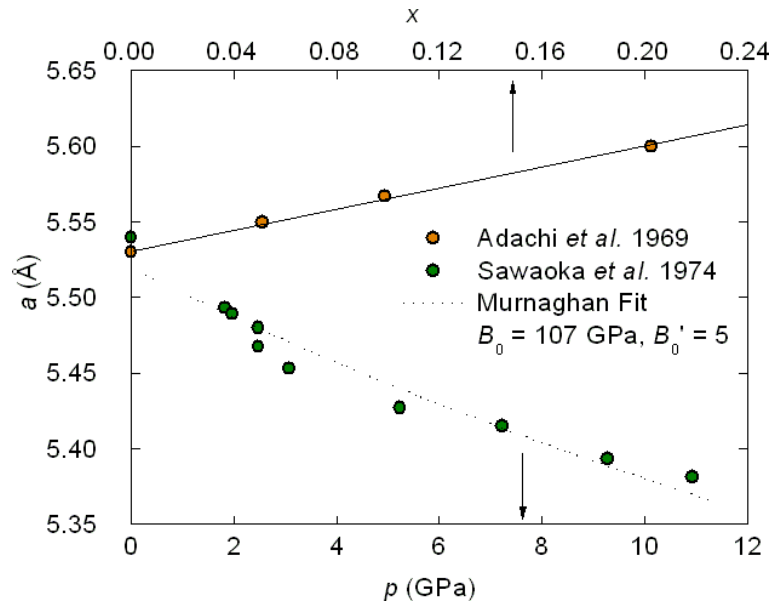
Die Curie-Temperatur in  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  wird trotz steigender Gitterkonstante zu tieferen Temperaturen verschoben, weil das Se-4 $p$ -Band breiter ist als das S-3 $p$ -Band. Durch Se-Substitution wird somit, wie durch hydrostatischen Druck, die 3 $d$ -Bandbreite der Co-Atome erhöht.

An die Druckabhängigkeit der Gitterkonstante wurde eine Birch-Murnaghan Gleichung der Form

$$a(p) = a_{p=0} \left(1 + B'_0 \frac{p}{B_0}\right)^{-1/3B'_0} \quad (3.23)$$

angepasst [96]. Daraus ergab sich für das isotherme Kompressionsmodul bei  $p = 0$   $B_0 \approx 107$  GPa, wobei  $B'_0$  auf einen für Metalle typischen Wert von  $B'_0 = 5$  festgesetzt wurde.

Abbildung 3.31 zeigt einen Vergleich zwischen den magnetischen Phasendiagrammen von  $\text{CoS}_2$  und  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ . Dargestellt ist der Verlauf der Curie-Temperatur von  $\text{CoS}_2$  als Funktion des Drucks  $T_C(p)$  zusammen mit der Konzentrationsabhängigkeit von  $T_C(x)$  für  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ . Es wurde der Umrechnungsfaktor aus Abbildung 3.30 verwendet [64, 80]. Mit Hilfe dieses Umrechnungsfaktors und der kritischen Konzentration



**Abbildung 3.30:** Druck- und Konzentrationsabhängigkeit der Gitterkonstante  $a$  von  $\text{CoS}_2$  bzw.  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  [66, 81].

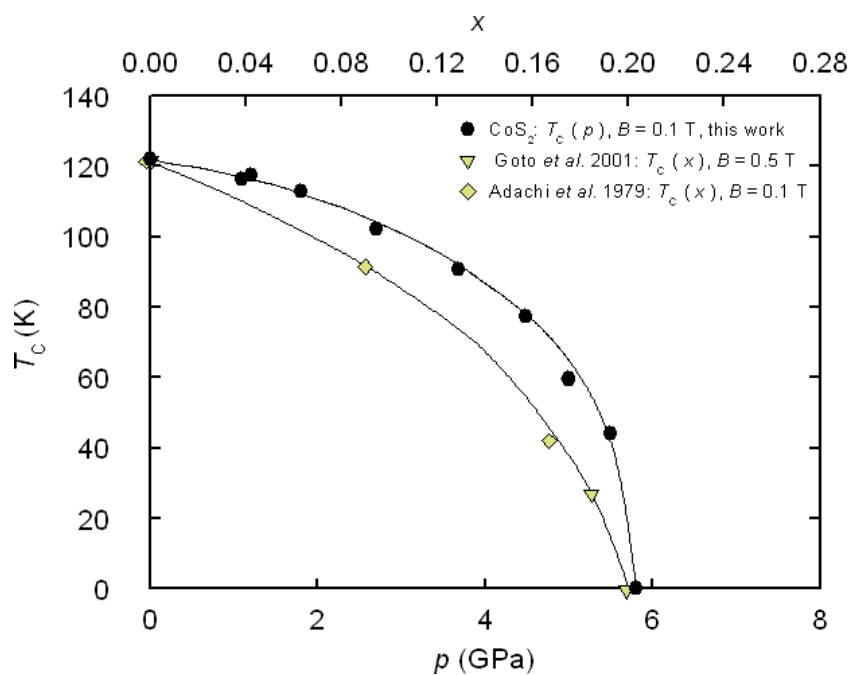


Abbildung 3.31: Vergleich der Druck- und Konzentrationsabhängigkeit von  $T_C$  [16].

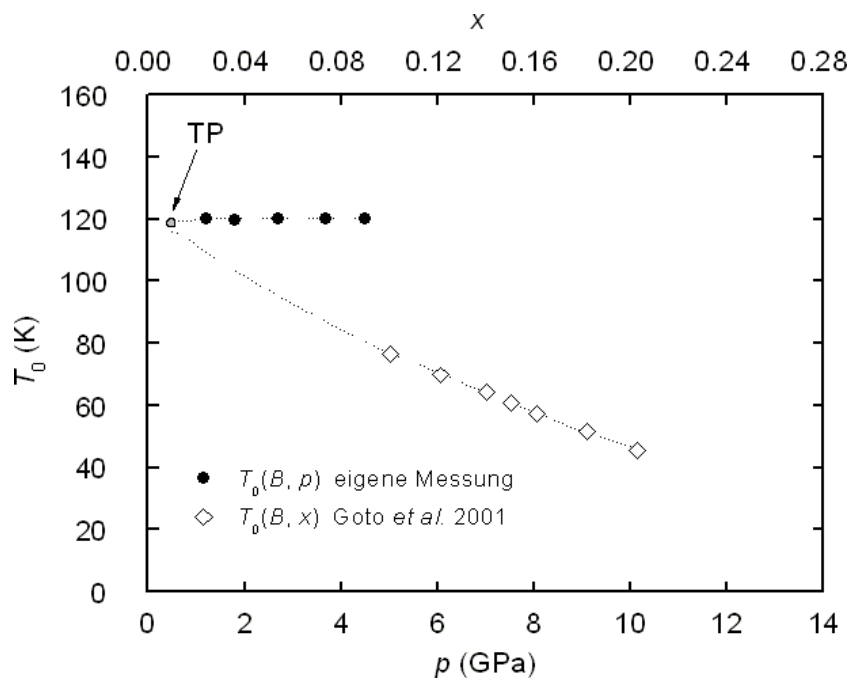
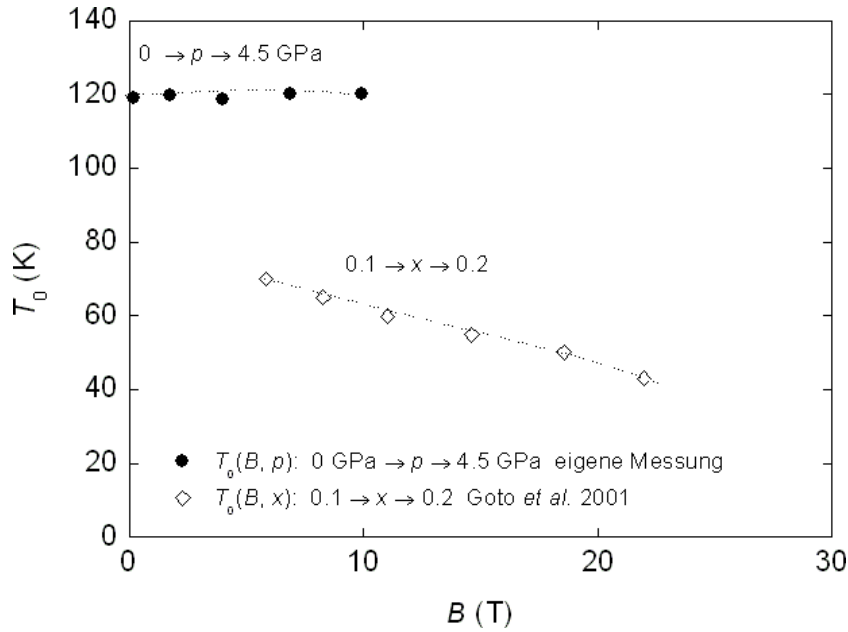


Abbildung 3.32: Vergleich der Druck- und Konzentrationsabhängigkeit von  $T_0$  [16].



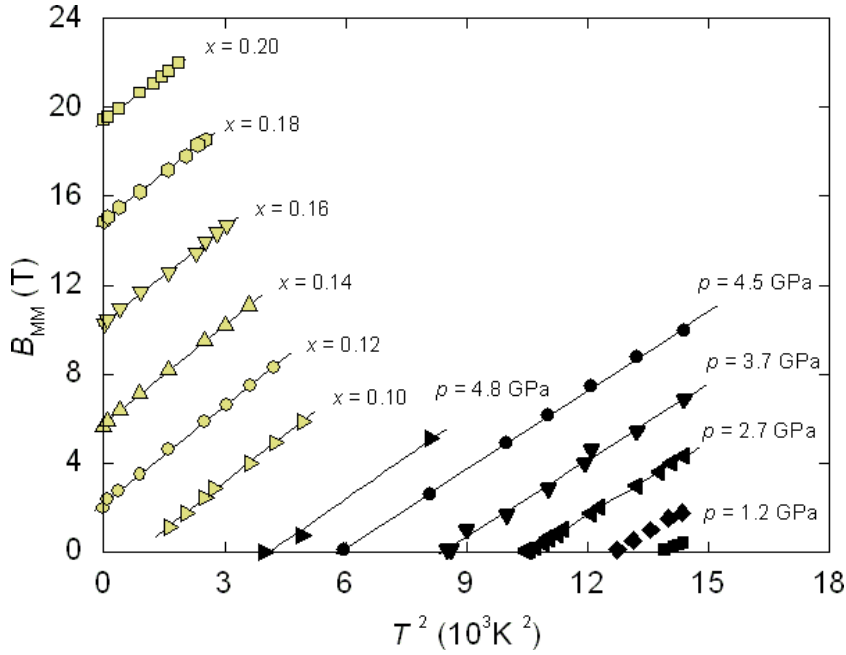
**Abbildung 3.33:** Feldabhängigkeit des Verlaufs der metamagnetischen Phasengrenzlinien  $T_0$  von  $\text{CoS}_2$  und  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  [16].

$x_c = 0.11$  kann ein kritischer Druck von  $p_c = 5.6$  GPa abgeschätzt werden [80]. Dieser Wert stimmt gut mit dem in dieser Arbeit gefundenen Wert für den kritischen Druck  $p_c \approx 5.8$  GPa überein. Der Verlauf von  $T_C(x)$  ist flacher als  $T_C(p)$ . Ein Grund hierfür könnte die leichte Verbreiterung der Se- $4p$ -Bänder gegenüber den S- $3p$ -Bändern darstellen [97]. Die ferromagnetische Phase in  $\text{CoS}_2$  wird dann für einen bestimmten Druck  $p$  früher stabilisiert als bei der entsprechenden Se-Konzentration in  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ .

Sowohl  $\text{CoS}_2$  als auch  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  zeigen feldinduzierte Phasenübergänge. In Abbildung 3.32 ist die Druck- und Konzentrationsabhängigkeit der metamagnetischen Phasengrenzlinie  $T_0$  für  $\text{CoS}_2$  und  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  gezeigt. Für die Druckabhängigkeit von  $T_0(p)$  ergibt sich ein waagrechter Verlauf. Im Gegensatz dazu sinkt die Phasengrenzlinie von  $\text{CoS}_{1-x}\text{Se}_x$  näherungsweise linear ab und verläuft im gesamten untersuchten Dotierungsbereich unterhalb von  $T_0(p)$ . Beim Vergleich der beiden Grenzlinien fällt auf, dass sich  $T_0(x)$  an  $T_C(x)$  anschmiegt, wohingegen  $T_0(p)$  über einen weiten Bereich des Phasendiagramms druckunabhängig wird (vgl. 3.6).

Abbildung 3.33 zeigt die Projektion der metamagnetischen Phasengrenzlinie  $T_0$  von  $\text{CoS}_2$  und  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  in die  $T - B$  Ebene des Phasendiagramms.  $T_0(B)$  bleibt im untersuchten Druckbereich  $0 < p < 4.5$  GPa konstant während  $T_0(B)$  als Funktion der Se-Konzentration abnimmt. Nach Abbildung 3.10 würde man eher letzteres erwarten.

In Abbildung 3.34 ist  $B_{\text{MM}}$  als Funktion von  $T^2$  für verschiedene Drücke und Konzentrationen dargestellt. Wie bereits erwähnt, ist  $B_{\text{MM}}$  proportional zu  $T^2$ . Die Steigung der Kurven bleibt für den gesamten untersuchten Druck- und Konzentrationsbereich näherungsweise konstant. Dieses Verhalten ist konsistent mit der theoretischen Voraussage



**Abbildung 3.34:** Vergleich zwischen  $B_{\text{MM}}(T^2)$  von  $\text{CoS}_2$  und  $\text{CoS}_{1-x}\text{Se}_x$  für verschiedene Drücke (eigene Messung) und Se-Konzentrationen [16].

aus Gleichung 3.22 [16]. Aus dem Verlauf von  $T_0(B)$  für  $0.1 < x < 0.2$  kann das Feld, für das die Temperatur der kritischen Endpunkte zu Null verschoben wird, abgeschätzt werden. Es ergibt sich ein Wert von  $B_{\text{MM}}(T_0 \rightarrow 0) \approx 55 \text{ T}$  für  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ . Für  $\text{CoS}_2$  muss der Verlauf von  $T_0(p)$  und  $B_{\text{MM}}(T^2)$  zu höheren Drücken hin noch weiter untersucht werden, um auf die genaue Lage des quantenkritischen Endpunkts schließen zu können.

Unter Druck sowie als Funktion der Se-Dotierung zeigen die beiden Systeme qualitativ das universelle Verhalten itineranter Ferromagnete, obwohl der Verlauf der Curie-Temperatur, der metamagnetischen Phasengrenzlinie und des geordneten magnetischen Moments als Funktion von  $p$  und  $x$  unterschiedlich sind. Die Curie-Temperatur verläuft in Abhängigkeit vom Se-Gehalt flacher als unter Druck. Zudem bleibt das geordnete Moment für  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  bis zu  $x_c$  nahezu konstant, während es in  $\text{CoS}_2$  deutlich abnimmt. Im Gegensatz zur Se-dotierten Verbindung ist die metamagnetische Phasengrenzlinie von  $\text{CoS}_2$  über weite Bereiche druckunabhängig. Die ähnlichen  $B_{\text{MM}}(T)$ -Abhängigkeiten legen jedoch nahe, dass sich die beiden Systeme nur durch die Unordnung unterscheiden, die durch die Se-Dotierung eingeführt wurde. Aus diesem Grund stellen die beiden Verbindungen Modellsysteme dar, um den Einfluss von Unordnung auf das generische Phasendiagramm itineranter Ferromagnete zu untersuchen.



### 3.4.9 Vergleich mit anderen itineranten Verbindungen

Neben  $\text{CoS}_2$  zeigt eine Reihe weiterer Verbindungen ein ähnliches magnetisches Verhalten, wie es durch das von Yamada *et al.* abgeleitete Phasendiagramm beschrieben wird. Dazu gehören die schwachen itineranten  $3d$ -Ferromagnete, wie beispielsweise  $\text{MnSi}$ , und die Laves-Phasen  $\text{YCo}_2$  und  $\text{LuCo}_2$ . Die feldinduzierte Ordnung tritt auch in ferromagnetischen  $5f$ -Verbindungen wie zum Beispiel in  $\text{UCoAl}$  auf.

Der Vergleich dieser Verbindungen mit  $\text{CoS}_2$  macht deutlich, dass das System ein typischer Vertreter itineranter Ferromagnete ist. Beispielsweise liegt die Temperatur des trikritischen Punkts  $T_{\text{TP}}$  zwischen den Werten  $T_{\text{TP}} = 220\text{ K}$  von  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  und  $T_{\text{TP}} = 5.5\text{ K}$  von  $\text{ZrZn}_2$ . Auch die geringe Druckabhängigkeit der metamagnetischen Phasengrenzlinie  $T_0$  ist keineswegs einzigartig, sondern findet sich in den Systemen  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  und  $\text{UCoAl}$  wieder. Die Grenzlinie steigt mit abnehmender Curie-Temperatur in  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  sogar weiter an. Zusammen mit der isotropen Kristallstruktur macht dies  $\text{CoS}_2$  zu einem geeigneten Kandidaten, um die grundlegenden Eigenschaften itineranter Ferromagnete zu untersuchen. Im Folgenden werden die bereits erwähnten Vergleichssysteme kurz vorgestellt.

#### MnSi

Die Verbindung  $\text{MnSi}$  besitzt die kubische  $B20$  Kristallstruktur der Raumgruppe  $P2_13$ . Bei Umgebungsdruck bildet sich für  $T_C \sim 29.5\text{ K}$  eine helikale Ordnung entlang der  $[111]$ -Richtung aus, da die Kristallstruktur kein Inversionszentrum besitzt. Deshalb nimmt die Spin-Bahn-Wechselwirkung eine Dzyaloshinski-Moriya-Form an und dreht die ferromagnetisch ordnenden Spins entlang einer Helix der Länge  $\lambda = 180\text{ \AA}$  [98]. In einem äußeren Feld  $B$  geht die helikale Struktur zunächst über in eine konische Ordnung und sättigt anschließend für  $B > 0.6\text{ T}$  [99]. Das spontane Moment beträgt  $\mu_S = 0.4\mu_B/\text{Mn}$ .

In Abbildung 3.35 ist die  $(p, T)$ -Ebene des magnetischen Phasendiagramms von  $\text{MnSi}$

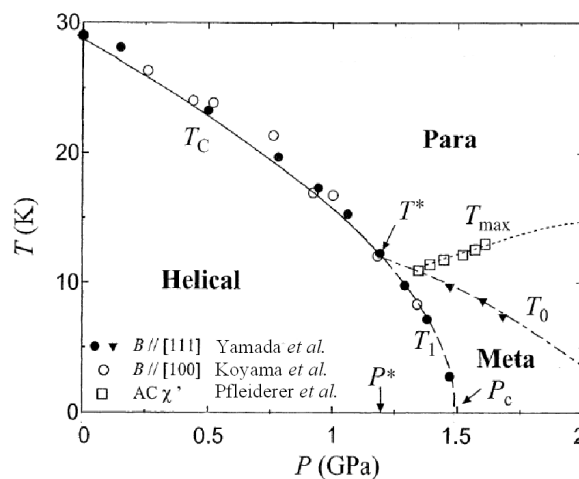


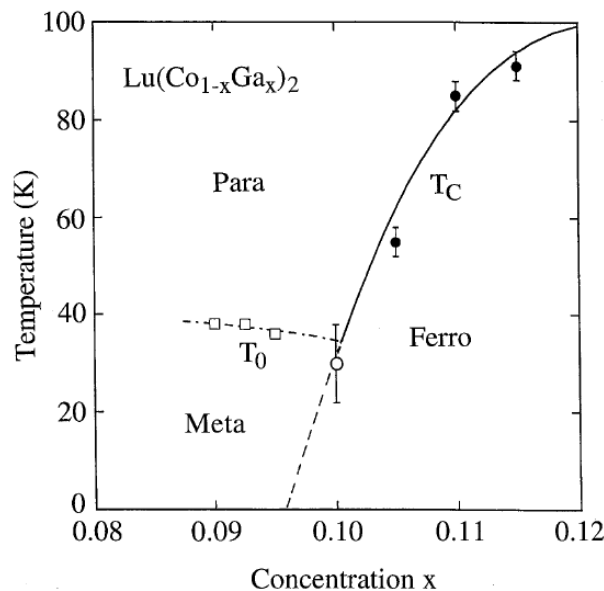
Abbildung 3.35:  $(p, T)$ -Ebene des magnetischen Phasendiagramms von  $\text{MnSi}$  [100].

gezeigt [100].  $T_C$  bei  $p = 0$  nimmt mit steigendem Druck  $p$  kontinuierlich ab. Der Phasenübergang ist von zweiter Ordnung im Bereich  $p^* < 1.2$  GPa [101]. Oberhalb des trikritischen Punktes bei  $p^* = 1.2$  GPa ist der Übergang von erster Ordnung [102,93]. Der kritische Druck, bei dem die ferromagnetische Ordnung verschwindet, beträgt  $p_c \sim 1.46$  GPa [103]. Für kleine Drücke gilt der Zusammenhang  $T_C \sim (p_c - p)^{3/4}$ . Für Drücke nahe  $p_c$  findet man  $T_C \sim (p_c - p)^{1/2}$ . Für  $p > p^*$  wird im Feld ein metamagnetischer Phasenübergang induziert. Seine Phasengrenzlinie  $T_0(p)$  nimmt als Funktion des Drucks näherungsweise linear ab. Die magnetische Suszeptibilität  $\chi(T)$  zeigt bei  $T_{\max}$  ein breites Maximum für  $p > p^*$  [102]. Unterhalb von  $T_{\max}(p)$  beobachtet man Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten mit einer Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von  $\rho \propto T^{1.5}$  [104].

### $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$

Das System  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  entsteht aus der kubischen Laves Phase  $\text{LuCo}_2$  durch Dotierung mit Ga [16].  $\text{LuCo}_2$  ist ein austauschverstärkter Paramagnet mit  $T_{\max} \sim 370$  K. Für Temperaturen  $T < 70$  K zeigt die Verbindung metamagnetisches Verhalten für ein äußeres Feld  $B_{\text{MM}} = 74$  T. Durch Ga-Substitution auf Co-Plätze wird die Verbindung ferromagnetisch und das kritische Feld  $B_{\text{MM}}$  des metamagnetischen Phasenübergangs sinkt. Die kritische Ga-Konzentration liegt bei  $x_c \approx 0.095$  [105]. Das spontane magnetische Moment beträgt für  $x_c = 0.095$   $\mu_S = 0.7\mu_B/\text{Co}$ . Dieser Wert entspricht dem feldinduzierten Moment der paramagnetischen Phase.

In Abbildung 3.36 ist die  $(x, T)$ -Ebene des magnetischen Phasendiagramms von

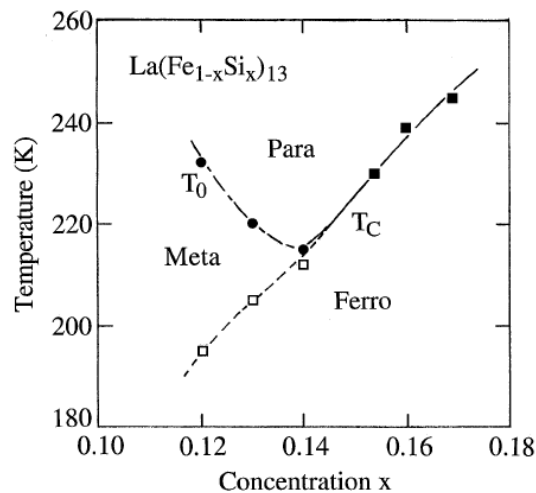


**Abbildung 3.36:** Magnetisches  $(x, T)$ -Phasendiagramm von  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  [16]. Die durchgezogene Linie  $T_C(x)$  entspricht einem Phasenübergang zweiter Ordnung. Unterhalb der Ga Konzentration  $x \leq 0.1$  ist der Übergang bei  $T_C$  von erster Ordnung.

$\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  dargestellt [16]. Oberhalb der Ga-Konzentration  $x \geq 0.1$  ist der ferromagnetische Übergang bei  $T_C$  von zweiter Ordnung. Für niedrigere Konzentrationen  $x \leq 0.1$  ist er von erster Ordnung. Für Konzentrationen  $x \leq 0.1$  zeigt die Verbindung metamagnetisches Verhalten. Oberhalb der fast waagrecht verlaufenden Phasengrenzlinie  $T_0(x)$  verschwindet die metamagnetische Phase. Das magnetische Phasendiagramm von  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  stimmt grob qualitativ mit dem theoretisch vorhergesagten Phasendiagramm überein, obwohl  $T_C$  als Funktion der Ga-Konzentration zunimmt. Durch die Ga-Substitution wird das Gitter aufgeweitet und der Wert  $ac/b^2$  nimmt mit steigender Ga-Konzentration ab.  $T_C$  nimmt deshalb mit zunehmenden Werten  $ac/b^2$  ab, wie es in Abbildung 3.13 gezeigt ist.

### $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$

Die Verbindung  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  kristallisiert in der kubischen  $\text{NaZn}_{13}$  Struktur. Für Si-Konzentrationen im Bereich zwischen  $0.11 < x < 0.19$  zeigt sich ein ferromagnetischer Phasenübergang [106]. Abbildung 3.37 zeigt die  $(x, T)$ -Ebene des magnetischen Phasendiagramms des Systems  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  für Si-Konzentrationen im Bereich  $0.1 < x < 0.18$  [16]. Der ferromagnetische Phasenübergang ist zweiter Ordnung im Intervall zwischen  $0.11 \leq x \leq 0.14$  und erster Ordnung zwischen  $0.14 \leq x \leq 0.19$  [107]. Wie auch für die Verbindung  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$  steigt für  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  die Curie-Temperatur  $T_C$  mit wachsender Si-Konzentration an. Der Anstieg ist näherungsweise linear. Im Konzentrationsbereich des Phasenübergangs erster Ordnung für  $0.14 \leq x \leq 0.19$  wird durch ein äußeres Feld eine metamagnetische Phase oberhalb von  $T_C$  induziert. Der metamagnetische Übergang ist mit einem Anstieg des magnetischen Moments von  $M = 1.5 \mu_B/\text{Fe}$



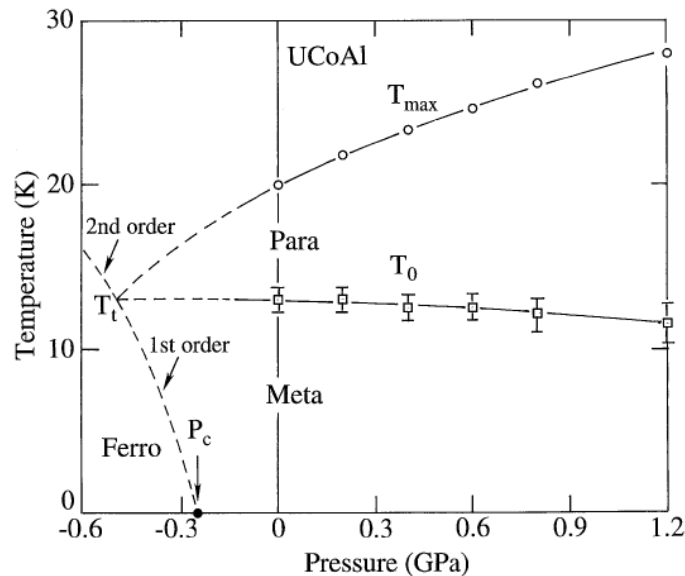
**Abbildung 3.37:**  $(x, T)$ -Ebene des magnetischen Phasendiagramms von  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  [16]. Mit zunehmender Si-Konzentration nimmt  $T_C$  zu. Die durchgezogene Linie entspricht einem Phasenübergang zweiter Ordnung.

verbunden. Die Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  wird mit steigender Si-Konzentration kleiner, obwohl die Curie-Temperatur  $T_C$  ansteigt. Die metamagnetische Phase verschwindet für  $T > T_0$ . Oberhalb von  $T_0$  ist das System paramagnetisch. Das magnetische Phasendiagramm von  $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$  stimmt qualitativ mit dem theoretisch vorhergesagten Phasendiagramm überein, da mit wachsender Si-Konzentration der Wert  $ac/b^2$  abnimmt. Deshalb sinkt  $T_C$  für anwachsende Werte  $ac/b^2$  ab, wie es nach Abbildung 3.13 zu erwarten ist.

### UCoAl

Die  $5f$ -Verbindung UCoAl kristallisiert in der hexagonalen ZrNiAl-Struktur [94]. Der Grundzustand von UCoAl ist paramagnetisch. Bei Umgebungsdruck kommt es für  $B_{\text{MM}} = 0.65 \text{ T}$  zu einem metamagnetischen Übergang in eine ferromagnetische Phase mit einem magnetischen Moment von  $M = 0.3 \mu_B/\text{U}$ . Der metamagnetische Phasenübergang für  $p = 0$  verschwindet bei der Temperatur  $T_0 = 13 \text{ K}$ . Die paramagnetische Suszeptibilität zeigt bei der charakteristischen Temperatur  $T_{\text{max}} = 20 \text{ K}$  ein breites Maximum. Die metamagnetischen Eigenschaften ähneln dem der itineranten  $3d$ -Systeme. Das metamagnetische Verhalten ist jedoch anisotrop und nur beobachtbar für äußere Felder entlang der  $c$ -Richtung, im Gegensatz zu den isotropen  $3d$ -Verbindungen.

Abbildung 3.38 zeigt die  $(p, T)$ -Ebene des magnetischen Phasendiagramms von UCoAl [16]. Dargestellt ist die Druckabhängigkeit der metamagnetischen Übergangstemperatur  $T_0(p)$  und der Temperatur  $T_{\text{max}}(p)$ , die das Maximum der austauschverstärkten paramagnetischen Suszeptibilität  $\chi(T_{\text{max}})$  markiert.  $T_0(p)$  sinkt mit wachsendem Druck leicht



**Abbildung 3.38:**  $(p, T)$ -Ebene des magnetischen  $(p, T)$ -Phasendiagramms von UCoAl mit  $p_c \sim -2.5 \text{ GPa}$  [16].

ab mit  $T_0(p = 1.2 \text{ GPa}) \sim 11.3 \text{ K}$ .  $T_{\text{max}}$  nimmt als Funktion des Drucks näherungsweise linear zu. Aus der Volumenkompressibilität der  $UAX$  Verbindungen ( $A = d$ -Element,  $X = p$ -Element)  $\kappa = 0.8 - 1 \times 10^{-2} / \text{GPa}$  wird ein ferromagnetischer Zustand vorhergesagt für eine Volumenzunahme von 0.25% [108]. Experimentell kann diese Volumenzunahme durch  $Y$ -Substitution auf  $U$ -Plätze herbeigeführt werden.  $U_{1-x}Y_x\text{CoAl}$  wird für  $x = 0.06$  ferromagnetisch [109]. Dies entspricht einem negativen kritischen Druck von  $p_c \sim -2.5 \text{ GPa}$ .

3  $\text{CoS}_2$

# 4 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

Kamihara *et al.* entdeckten 2008 eine supraleitende Phase in F-dotiertem  $\text{LaOFeAs}$  mit einer maximalen Sprungtemperatur von  $T_c = 26$  K [110]. Diese neue Form der Hochtemperatursupraleitung wurde danach in drei weiteren Familien von Fe-Verbindungen entdeckt. Dazu gehören die Fe-Chalkogenide, wie zum Beispiel  $\text{Fe}_{1+x}\text{Se}$ , die LiFeAs-Gruppe und die sogenannten 122-Verbindungen. Die letztgenannte Gruppe hat die Summenformel  $A\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Eu}, \text{Sr}$ ) und kristallisiert in der  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur ebenso wie die unkonventionellen Schwer-Fermion-Supraleiter  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  [111] und  $\text{CeRh}_2\text{Si}_2$  [112].

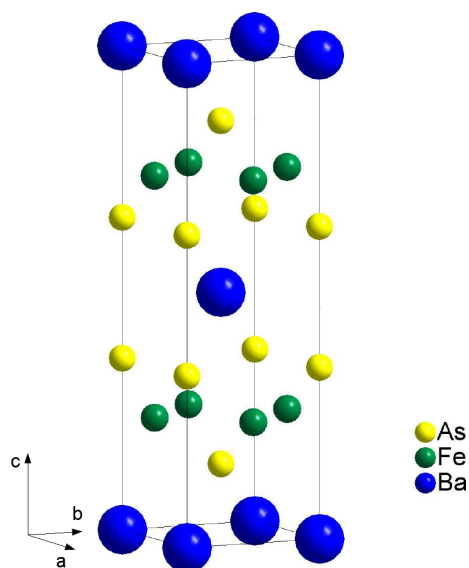
Die vier Materialgruppen zeichnen sich durch Stapelfolgen aus FeAs- oder FeSe-Schichten aus, die für die Supraleitung und die magnetischen Eigenschaften verantwortlich sind. Die undotierten Verbindungen ordnen antiferromagnetisch. Durch Dotierung oder Druck wird der Magnetismus unterdrückt und Supraleitung induziert.

$\text{BaFe}_2\text{As}_2$  aus der 122-Gruppe gilt als vielversprechender Kandidat unter den neuen Verbindungen, um durch Co-Dotierung und Druck das Verhalten der supraleitenden Phase zu untersuchen, da Kristalle dieser Verbindung in guter Qualität hergestellt werden können. Im Folgenden wird auf die bislang gefundenen Erkenntnisse über die metallische Verbindung  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  eingegangen. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse der druckabhängigen Magnetisierungsmessungen an  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  mit  $x = 0, 0.04$  und  $0.08$  vorgestellt und diskutiert.

## 4.1 Bekannte Eigenschaften

### Kristallstruktur

$\text{BaFe}_2\text{As}_2$  kristallisiert in der tetragonalen  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur der Raumgruppe  $I4/mmm$  wie sie in Abbildung 4.1 gezeigt ist [113]. Die quasi-zweidimensionale Struktur besteht aus gestapelten FeAs-Schichten, die durch Ba-Atome getrennt sind. Die Gitterparameter der tetragonalen Einheitszelle betragen  $a = 3.9578$  Å und  $c = 13.009$  Å [114]. Mit abnehmender Temperatur durchläuft die Verbindung einen strukturellen Phasenübergang bei  $T^* \approx 141$  K von der tetragonalen in eine orthorhombische Kristallstruktur mit der Raumgruppe  $Fmmm$  durch Änderung der Fe-As-Bindungsabstände. Für  $T = 5$  K betragen die Gitterparameter der orthorhombischen Einheitszelle  $a = 5.6158$  Å,  $b = 5.57125$  Å und  $c = 12.9428$  Å [115].



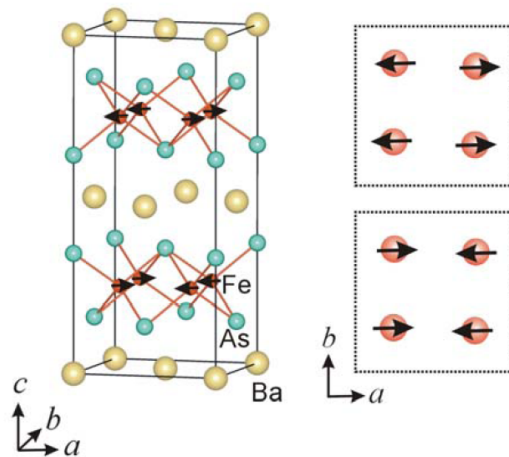
**Abbildung 4.1:** Tetragonale Kristallstruktur von  $BaFe_2As_2$  (Raumgruppe  $I4/mmm$ ). Die FeAs-Schichten sind durch Ba Atome getrennt. Bei  $T^* = 141$  K findet ein struktureller Phasenübergang in eine orthorhombische Struktur (Raumgruppe  $Fmmm$ ) statt.

## Magnetismus und Supraleitung

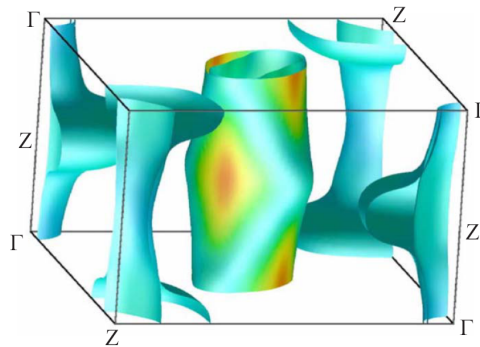
Der strukturelle Phasenübergang ist mit Einsetzen magnetischer Ordnung verknüpft. Es kommt zur Ausbildung einer mit den Fe-Plätzen der orthorhombischen Einheitszelle kommensurablen Spin-Dichte-Welle. Eine Analyse der magnetischen Bragg-Reflexe läßt auf eine antiferromagnetische Struktur schließen [115], bei der die magnetischen Momente parallel zur  $a$ -Achse ausgerichtet sind. Entlang dieser Achse sind die Momente antiferromagnetisch angeordnet und bilden in  $b$ -Richtung ferromagnetische Ketten. Das geordnete Moment beträgt  $\mu_s(T = 5 \text{ K}) \approx 0.87\mu_B/\text{Fe}$ . Abbildung 4.2 zeigt die Anordnung der magnetischen Momente in der orthorhombischen Einheitszelle [115]. Für die Ausbildung der Spin-Dichte-Welle ist eine besondere Form der Fermi-Fläche verantwortlich. In Abbildung 4.3 ist die aus Dichte-Funktional-Analysen berechnete Fermi-Fläche von  $BaFe_2As_2$  dargestellt [116]. Entlang bestimmter Richtungen im  $k$ -Raum können die zylindrischen Anteile durch eine Verschiebung um den Wellenvektor  $\mathbf{q}$  zur Deckung gebracht werden, so dass viele Elektronen mit dem Impuls  $\mathbf{q}$  in andere Zustände gleicher Energie gestreut werden können („nesting“). Wegen der resultierenden, erhöhten Zustandsdichte  $D(\mathbf{q})$  bildet sich im Ortsraum eine mit dem Wellenvektor  $\mathbf{q}$  modulierte Spin-Dichte-Welle aus.

Die Bandstruktur und damit die Fermi-Fläche reagieren empfindlich auf Änderungen der  $z$ -Position der Fe-Atome, der As-Fe-As Bindungswinkel und der Ladungsträgerkonzentration in den FeAs-Schichten. Durch Variation der chemischen Zusammensetzung, beispielsweise durch die Substitution von Ba mit K oder Fe mit Co, wie auch durch äußeren Druck kann auf diese Parameter Einfluss genommen werden. Neben der strukturellen





**Abbildung 4.2:** Magnetische Struktur von BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. Die magnetischen Momente sind parallel zur *a*-Achse ausgerichtet [115]. Aufeinanderfolgende FeAs-Schichten sind antiferromagnetisch gekoppelt.



**Abbildung 4.3:** Fermi-Fläche von BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [117].

Änderung werden durch die Substitution mit K oder Co-Ionen Elektronen bzw. Löcher in die FeAs-Schichten dotiert. Durch die geänderte Fermi-Fläche wird die Spin-Dichtewelle unterdrückt und mit zunehmender Dotierung bzw. Druck die antiferromagnetische Phase zu tieferen Temperaturen verschoben. Der quantenkritische Punkt, an dem die antiferromagnetische Ordnung verschwindet, ist wie in vielen Schwer-Fermion-Systemen von einer supraleitenden Phase abgeschirmt [118, 119, 120, 121, 122]. Mit weiter zunehmender K- oder Co-Konzentration bzw. weiter wachsendem Druck wird schließlich auch die Supraleitung unterdrückt.

In Abbildung 4.4 sind Magnetisierungsmessungen unter Druck von Alireza *et al.* dargestellt, die das Auftreten von Supraleitung bei Drücken oberhalb von  $p \geq 2.8$  GPa zeigen [122]. Überraschenderweise kann die Supraleitung auch durch eine Ersetzung der Fe mit Co-Atomen erzeugt werden, obwohl hierbei die chemische Zusammensetzung der FeAs-Schichten, die die Supraleitung tragen, geändert wird. Normalerweise würde man

erwarten, dass eine Dotierung, bei der Unordnung direkt in die Schichten eingebracht wird, die Supraleitung zerstört. Ein Beispiel für dieses Verhalten ist die Zn-Dotierung von  $YBa_2Cu_3O_x$  [123], bei der wenige Prozent Zn genügen, um die Supraleitung vollständig zu zerstören. Im Gegensatz dazu wird  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  oberhalb von  $x > 0.2$  supraleitend. Abbildung 4.5 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Widerstands und der Magnetisierung von  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  für  $x = 0.08$  mit  $T_c \sim 20$  K [119].

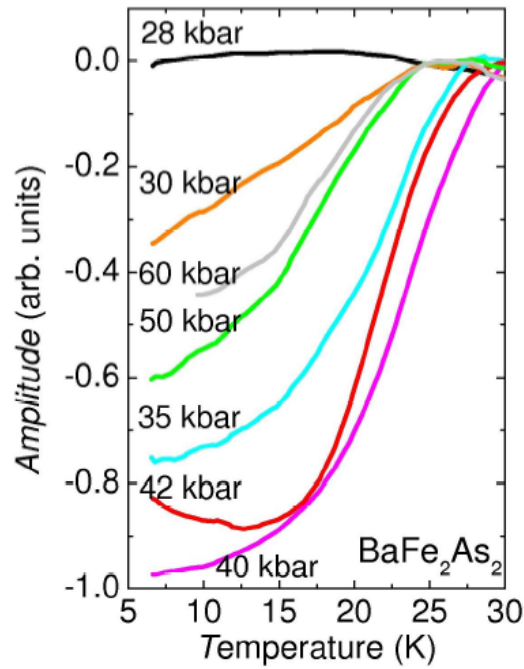
Wegen der vergleichsweise hohen Übergangstemperaturen, der Nähe zur magnetischen Phase und der Ähnlichkeit mit den unkonventionellen Schwer-Fermion- und Kuprat-supraleitern wird allgemein davon ausgegangen, dass der Paarungsmechanismus nicht durch Elektron-Phonon-Kopplung, sondern möglicherweise durch Spin-Fluktuationen vermittelt wird. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt gibt es keine eindeutigen experimentellen Hinweise auf einen bestimmten Kopplungsmechanismus und die Symmetrie des Ordnungsparameters. Messungen des Isotopeneffekts zeigen, dass die Elektron-Phonon-Wechselwirkung einen wichtigen Beitrag liefert, aber nicht die hohen  $T_c$  Werte erklären kann. Die Anisotropie des kritischen Feldes  $B_{c2}$ , winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (ARPES) und Untersuchungen der Eindringtiefe deuten auf eine  $s$ -wellenartige Symmetrie des Ordnungsparameters hin, während NMR-Relaxation und Knight-shift-Messungen für linienförmige Nullstellen der Energielücke sprechen. Die meisten dieser Untersuchungen weisen auf mindestens zwei verschiedene supraleitende Energielücken ähnlich wie in  $MgB_2$  hin, wobei für  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  loch- und elektronartige Bänder die Fermikante schneiden und daher theoretische Modelle von einem  $s_{\pm}$ -Zustand ausgehen, bei der die supraleitenden Energielücken entgegengesetzte Vorzeichen zueinander haben [124].

## Vergleich mit $CaFe_2As_2$ und $SrFe_2As_2$

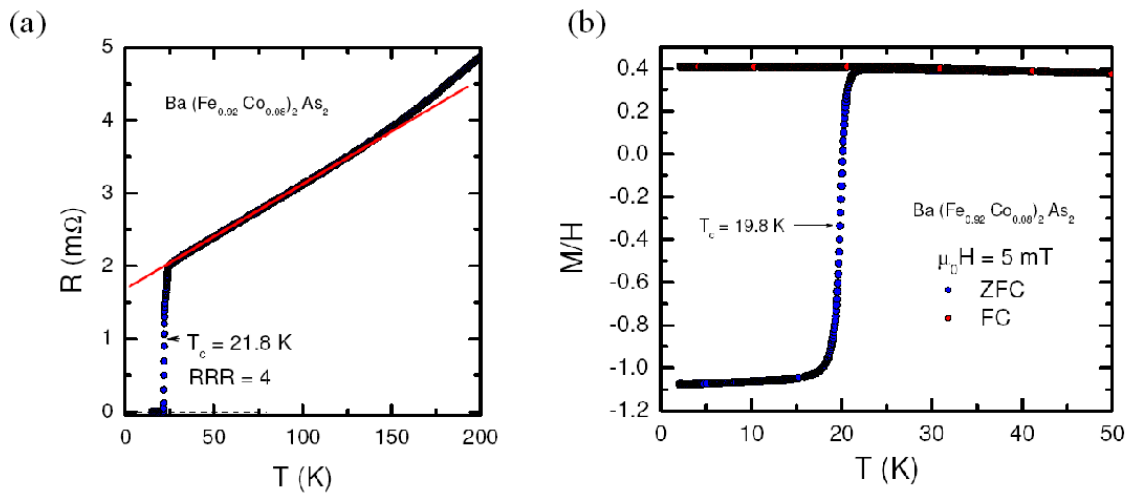
$CaFe_2As_2$  und  $SrFe_2As_2$  besitzen die gleiche tetragonale  $ThCr_2Si_2$ -Struktur wie  $BaFe_2As_2$ . Durch hydrostatischen Druck kann auch in diesen Verbindungen eine supraleitende Phase induziert werden [122, 125]. Die Höhe der Sprungtemperatur  $T_c$  nimmt mit steigendem Durchmesser des isoelektrischen Elements von Ba nach Ca zu. Der Druck  $p(T_{c,max})$ , bei dem die maximale Sprungtemperatur erreicht ist, wird ebenfalls größer. Tabelle 4.1 zeigt die  $T_{c,max}$ -Werte, den dafür notwendigen hydrostatischen Druck  $p(T_{c,max})$  und die Übergangstemperatur des strukturellen Phasenübergangs  $T^*(p = 0)$ , die mit dem Einsetzen der Spin-Dichte-Welle verbunden ist. Das Verhältnis der Gitterkonstanten  $c/a$  nimmt von  $CaFe_2As_2$  nach  $BaFe_2As_2$  hin zu.

Verbindung	$T^*$	$T_{c,max}$	$p(T_{c,max})$	$c/a$
$CaFe_2As_2$	171 K	20 K	0.35 GPa	3.0287
$SrFe_2As_2$	203 K	27 K	3 GPa	3.1507
$BaFe_2As_2$	141 K	29 K	4 GPa	3.2850

**Tabelle 4.1:** Übersicht über die  $AFe_2As_2$ -Verbindungen mit  $A = Ca, Sr, Ba$  [122, 125].



**Abbildung 4.4:** Magnetisierungsmessungen von Alireza *et al.* an  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  als Funktion der Temperatur und des Drucks [122].



**Abbildung 4.5:** (a) Widerstand und (b) Magnetisierung von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$  als Funktion der Temperatur [119]. Die Übergangstemperatur  $T_c$  beträgt  $\approx 20$  K. Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Magnetisierungsmessungen unter Druck wurden  $x = 0.08$  Kristalle der gleichen Charge verwendet.

## 4.2 Proben

Die  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ -Kristalle wurden von Th. Wolf (Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Festkörperphysik) im FeAs-Fluss gezüchtet [119]. Dazu wurde vorreagiertes FeAs- und CoAs-Pulver mit Ba gemischt. Die Pulvermischung wurde in einen  $Al_2O_3$ -Tiegel gefüllt, in eine evakuierte  $SiO_2$ -Ampulle eingeschweißt und für 5 h zunächst bei  $650^\circ C$ , dann bei  $1170^\circ C$  geheizt. Anschließend wurde der Tiegel mit einer Rate von  $1.5^\circ C/h$  abgekühlt. Während des Abkühlvorgangs fand das Kristallwachstum statt. Bei  $T \sim 1026^\circ C$  wurde das verbleibende Flussmittel abgeschüttet und die Kristalle aus dem Ofen genommen. Ihre Zusammensetzung wurde durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestimmt. Die entstandenen Kristalle haben die Form dünner Plättchen mit einer Fläche von  $3\text{-}4\text{ mm}^2$  und einer Höhe von  $0.5\text{ mm}$ .

Für die vorliegende Arbeit standen neben dem undotierten System  $BaFe_2As_2$  auch Co-dotierte Kristalle mit den Konzentrationen  $x = 0.04$  und  $0.08$  zur Verfügung. Der für die vorliegende Arbeit verwendete Kristall mit  $x = 0.08$  entstammt der gleichen Charge wie die Kristalle, die für die in Abbildung 4.5 gezeigten Messungen benutzt wurden [119]. Für die Messungen in der Diamantdruckzelle wurden aus den Kristallen Proben der Größe  $50 \times 50 \times 20\ \mu\text{m}^3$  herauspräpariert. Aufgrund der Anisotropie der  $ThCr_2Si_2$ -Kristallstruktur wurden die Proben mit der  $c$ -Richtung parallel zum Magnetfeld in die Diamantdruckzelle eingebaut.

## 4.3 Ergebnisse und Diskussion

### 4.3.1 Druckabhängigkeit von $M(T)$

In der vorliegenden Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von  $BaFe_2As_2$  und  $(Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$  mit  $x = 0.04$  und  $x = 0.08$  für verschiedene Drücke untersucht, um die Konzentrations- und Druckabhängigkeit der supraleitenden Sprungtemperatur zu vergleichen. Die Messungen bei Normaldruck wurden zuerst ohne Druckzelle an Kristallen mit einer Größe von ca.  $0.5 \times 0.5 \times 0.1\text{ mm}^3$  durchgeführt, aus denen anschließend kleinere Probenstücke geschnitten wurden. Abbildung 4.6 zeigt die Magnetisierungsmessungen der  $x = 0, 0.04$  und  $0.08$  Proben als Funktion der Temperatur bei verschiedenen konstanten Drücken. Der Leeranteil wurde von den Messungen abgezogen. Wegen des vergleichsweise kleinen Probensignals und der Unreproduzierbarkeit des Druckzellenhintergrundes war es leider nicht möglich, Absolutwerte für die Magnetisierung anzugeben. Da die Probengrößen für alle Messungen ungefähr gleich groß waren ( $\pm 15\%$ ), sind die  $M(T)$ -Werte der verschiedenen Proben näherungsweise miteinander vergleichbar. Unterhalb von  $T = 7.2\text{ K}$  überlagert die Supraleitung der Bleiverunreinigung der Diamantdruckzelle das Signal. Die offenen Symbole stehen für Messungen, bei denen die Proben im Feld  $B = 5\text{ mT}$  abgekühlt und  $M$  mit steigender Temperatur gemessen wurde (FC Kurven), um den Meißner-Ochsenfeld-Effekt zu bestimmen. Die geschlossenen Symbole stellen Messungen dar, bei denen die Proben im Nullfeld abgekühlt wurden und  $M$  mit steigender Temperatur im Feld  $B = 5\text{ mT}$  gemessen wurde

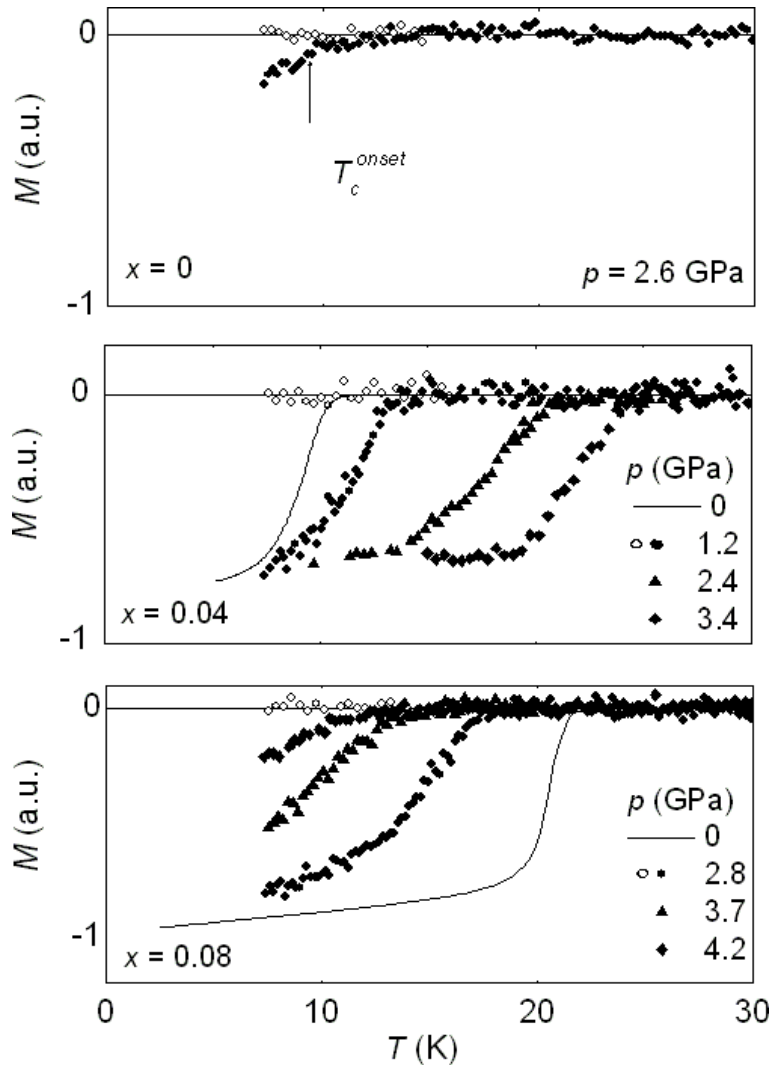
(ZFC Kurven). Sie geben folglich die diamagnetische Abschirmung der Proben wieder. Die diamagnetische Abschirmung der Kristalle ist für alle hier betrachteten Dotierungen deutlich größer als der Meißner-Ochsenfeld-Effekt, der unter Druck nicht aufgelöst werden konnte. Das liegt vermutlich an einer starken Verankerung („pinning“) der Flussschläuche an Probeninhomogenitäten. Im Vergleich zu den Nulldruckmessungen (durchgezogene Linien) an den größeren Proben scheinen die Übergänge unter Druck etwas verbreitert zu sein. Neben Druckinhomogenitäten kann dafür auch die im Vergleich zu den realen Probenabmessungen große Eindringtiefe verantwortlich sein, die dazu führt, dass das Magnetfeld nicht vollständig abgeschirmt wird. Die verwendeten Kristalle bestehen aus vielen dünnen Plättchen, die durch Flussmittelreste zusammengehalten werden. Die Entstehung von Rissen bei der Herstellung der kleinen Probenstücke für die Druckzelle konnte nicht verhindert werden.

In Abbildung 4.6(a) ist  $M(T)$  für die undotierte Verbindung  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  dargestellt. Für einen Druck von  $p = 2.6$  GPa kann man das Einsetzen der Supraleitung bei  $T_c^{\text{onset}} \approx 9.4$  K erkennen. Dieses Ergebnis bestätigt somit die Messungen von Alireza *et al.* [122], bei denen ebenfalls oberhalb von  $p \geq 2.8$  GPa Supraleitung gefunden wurde (siehe Abb. 4.4). Abbildung 4.6(b) zeigt  $M(T)$  für die Probe mit einer Co-Konzentration von  $x = 0.04$ . Im Gegensatz zur undotierten Verbindung ist sie bereits bei Umgebungsdruck unterhalb von  $T_c^{\text{onset}}(p = 0) = 10.3$  K supraleitend. Mit steigendem Druck nimmt  $T_c$  weiter zu. Die Sprunghöhe am Übergang  $\Delta M = M(T > T_c) - M(T < T_c)$  bleibt dabei ungefähr gleich groß. In Abbildung 4.6(c) sind die Magnetisierungsmessungen der  $x = 0.08$  Probe als Funktion der Temperatur aufgetragen. Auch diese Probe ist mit einem  $T_c$  von 21.2 K bei  $p = 0$  supraleitend. In diesem Fall wird  $T_c$  jedoch mit steigendem Druck zu tieferen Temperaturen verschoben und auch die Sprunghöhe  $\Delta M$  scheint abzunehmen.

### 4.3.2 Vergleich zwischen $T_c(p)$ und $T_c(x)$

In Abbildung 4.7 wurden die  $T_c^{\text{onset}}$  Werte als Funktion des Drucks für beide Co-Konzentrationen  $x = 0.04$  und  $0.08$ , zusammengefasst. Mit Hilfe von Messungen der spezifischen Wärme  $C(T)$  und des Koeffizienten der thermischen Ausdehnung  $\alpha(T)$  konnte aus der Ehrenfest-Relation der Druckeffekt  $dT_c/dp(p \rightarrow 0) = -0.9$  K/GPa der  $x = 0.08$ -Probencharge bestimmt werden [119]. Wie Abbildung 4.7(b) deutlich macht, stimmt dieser Wert sehr gut mit der Anfangssteigung der hier gezeigten Messungen überein. Da  $C(T)$  und  $\alpha(T)$  bei Umgebungsdruck gemessen wurden, weist diese gute Übereinstimmung im Bereich kleiner Drücke auf hydrostatische, homogene Druckbedingungen in der Druckzelle hin.

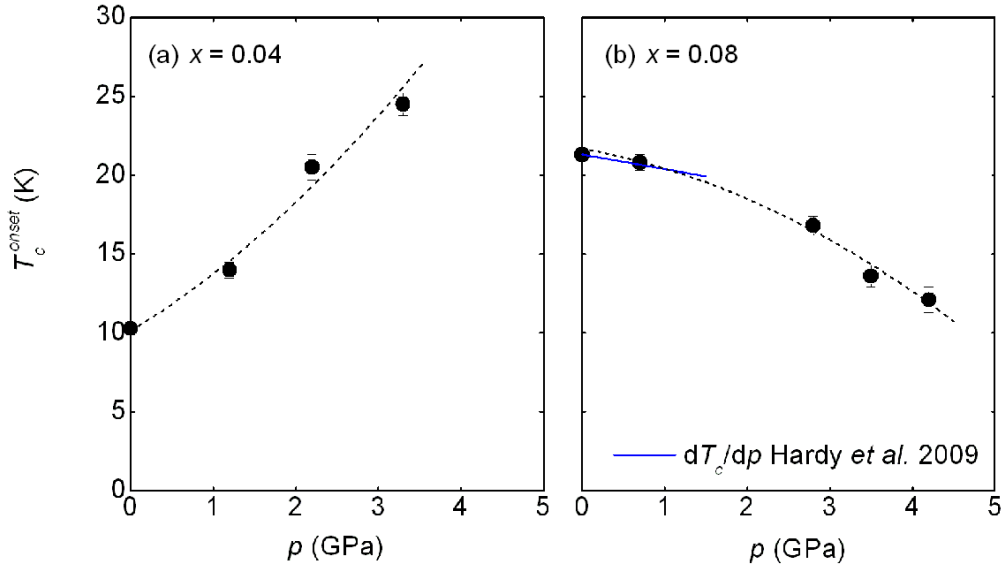
Wie man anhand des Phasendiagramms in Abbildung 4.8 sehen kann, liegt die  $x = 0.04$  Dotierung unterhalb der optimalen Dotierung  $T_{c,\text{max}}(x_{\text{opt}} \approx 0.06)$  und  $x = 0.08$  darüber. Somit spiegeln die unterschiedlichen Druckeffekte der beiden Verbindungen auch die unterschiedlichen Dotierungsabhängigkeiten der Sprungtemperatur wider. Dieses Verhalten erinnert an den Kupratsupraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . Die Anwendung von Druck bewirkt in diesem System einen Ladungstransfer, der zu einem Anstieg der Ladungskonzentration in den  $\text{CuO}_2$ -Schichten und damit zur einer Änderung von  $T_c$  führt. Die Ladungsträgerkonzentration dieser Verbindung kann auch mit Hilfe des Sauerstoffgehalts kontrolliert



**Abbildung 4.6:**  $M(T)$ -Daten von  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ ,  $(\text{Ba}(\text{Fe}_{1.96}\text{Co}_{0.04})_2\text{As}_2$  und  $(\text{Ba}(\text{Fe}_{1.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$  bei verschiedenen, konstanten Drücken. Die diamagnetische Abschirmung der Proben (ZFC-Kurven, geschlossene Symbole) ist bei allen Messungen deutlich größer als der hier nicht sichtbare Meißner-Ochsenfeld-Effekt (FC-Kurven, offene Symbole). Die FC-Kurven sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur für einen Druck gezeigt.

werden. Beide Effekte führen zwar zu einem qualitativ ähnlichen Verhalten, aber zu sehr unterschiedlichen  $T_c$ -Werten [126].

Für den Vergleich zwischen dem Einfluss der Co-Substitution und der Anwendung eines äußeren Drucks auf  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ , wurde in Abbildung 4.8  $T_c$  als Funktion von  $x$  und  $p$  aufgetragen. Die Daten bei Umgebungsdruck wurden mit den Messungen von Chu *et al.* ergänzt [127]. Unter der Annahme, dass ein Co-Gehalt von  $x = 0.008$  einem Druck von  $p = 1$  GPa entspricht, fallen innerhalb des Messfehlers alle Datenpunkte auf



**Abbildung 4.7:**  $T_c(p)$  Verlauf der (a)  $x = 0.04$  und (b)  $x = 0.08$  Probe. Die aus  $C(T)$  und  $\alpha(T)$  Messungen ermittelte Druckabhängigkeit von  $T_c$  (blaue Linie) stimmt gut mit der in dieser Arbeit gemessenen Druckabhängigkeit bei  $p \rightarrow 0$  überein [119].

eine Kurve zusammen. Offensichtlich hat die Unordnung, die durch die Co-Substitution erzeugt wird, keine Auswirkung auf die Supraleitung in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . Dieses Resultat ist erstaunlich, da andere unkonventionelle Supraleiter, die sich in der Nähe eines magnetischen quantenkritischen Punktes befinden, empfindlich auf geringe Verunreinigungen reagieren. Beispiele für dieses Verhalten sind  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [128] und  $\text{CeCoIn}_5$  [129]. Die Tatsache, dass Unordnung keinen Einfluss auf die Supraleitung in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  hat, spricht für eine  $s$ -wellenartige Energielücke ohne Nullstellen.  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  und  $\text{CeCoIn}_5$  sind im Gegensatz dazu vermutlich  $p$ - bzw.  $d$ -Wellen-Supraleiter [130, 131].

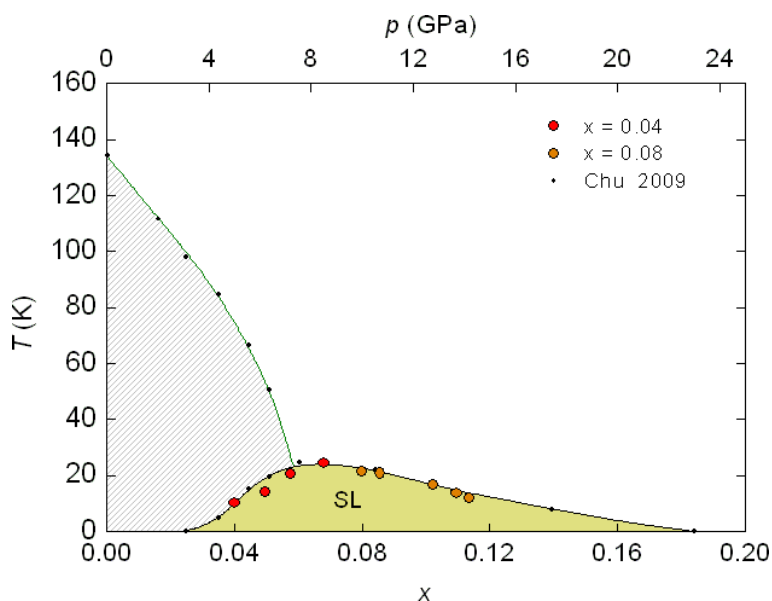
Die übereinstimmende Abhängigkeit der Sprungtemperatur von  $x$  und  $p$  in der Verbindung  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  zeigt, dass möglicherweise die Änderung der Kristallstruktur einen größeren Einfluss auf die Supraleitung als die Dotierung mit Ladungsträgern hat. Diese Beobachtung wird durch Untersuchungen an Cr dotiertem  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  unterstützt. Hier hat man erwartet, dass die Ersetzung von Fe durch Cr-Elektronen in die FeAs-Ebenen dotiert und Supraleitung ähnlich wie bei der Substitution von Ba durch K induziert. Die Untersuchungen von Sefat *et al.* zeigen jedoch, dass zwar der Magnetismus verschwindet, aber keine supraleitende Phase entsteht [118]. Darüber hinaus wurde in neueren Untersuchungen der Kristallstruktur von  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  unter Druck eine überraschende Ähnlichkeit mit der Kristallstruktur von  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  als Funktion der K-Konzentration gefunden [132]. In beiden Fällen verhalten sich die As-Fe-As-Bindungswinkel und die  $a$ -Achse sehr ähnlich. Der Vergleich mit anderen

FeAs-Verbindungen legt nahe, dass die Supraleitung einen idealen Bindungswinkel von  $\phi = 109.47^\circ$  favorisiert.

Zum Abschluss sollen die Messungen an der undotierten Probe unter Druck mit den Daten der Co-dotierten Proben verglichen werden. Dazu wurden die  $T_c$ -Werte und die Übergangstemperaturen des strukturellen und magnetischen Übergangs als Funktion von  $p$  und  $x$  in Abbildung 4.9 dargestellt und der gleiche Skalierungsfaktor wie in Abb. 4.8 verwendet. Neben den Messungen der vorliegenden Arbeit wurden auch Daten von Mani *et al.*, Alireza *et al.* und Fukazawa *et al.* in das Phasendiagramm aufgenommen [133, 122, 121].

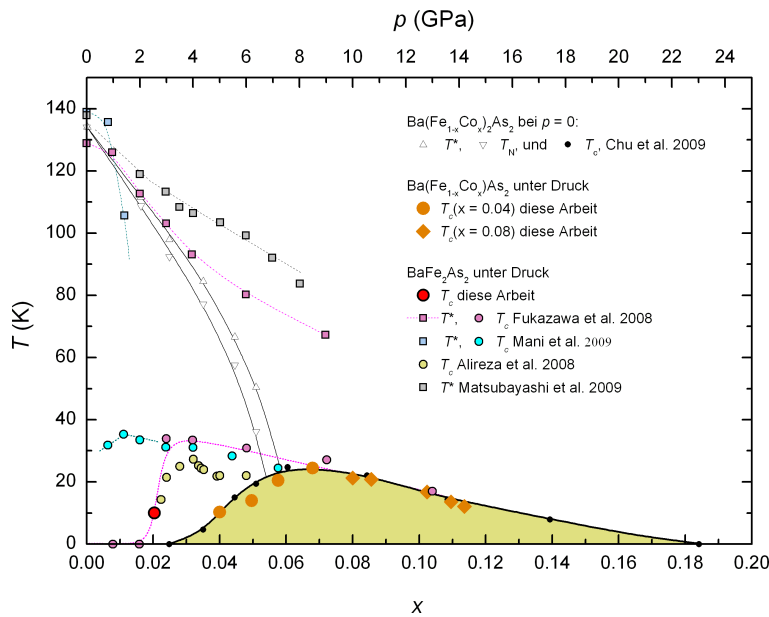
Im unterdotierten Bereich, wo  $T_c$  mit zunehmendem Druck oder Dotierung anwächst, zeigen die Messungen an den reinen  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ -Proben eine Druckabhängigkeit, die nicht zu dem bisher diskutierten Verhalten passt. Im Vergleich zu den Messungen an den dotierten Proben bei Umgebungsdruck tritt hier die Supraleitung bei entsprechend kleineren  $x$  Werten auf. Eine mögliche Veränderung des Skalierungsfaktors zwischen den  $x$ - und  $p$ -Abhängigkeiten könnte dieses Verhalten erklären. Andererseits hat es den Anschein, dass die  $T_c$ -Werte der Hochdruckmessungen stetig in den  $T_c$ -Verlauf des überdotierten Bereichs münden.

Überraschenderweise weichen die verschiedenen  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ -Messungen voneinander ab. Während unsere Messung mit den Daten von Alireza *et al.* übereinstimmt, zeigen die Untersuchungen von Mani *et al.* ein noch früheres Einsetzen der Supraleitung. Ein ähnliche Streuung der Daten wurde in  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  beobachtet [134, 135].



**Abbildung 4.8:** Dotierungs- und Druckabhängigkeit von  $T_c$  in  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . Die schwarzen Datenpunkte zeigen die Konzentrationsabhängigkeit von  $T_c$  und  $T^*$ , wie sie von Chu *et al.* bestimmt wurde [127]. Die druckabhängigen Messungen an den  $x = 0.04$  und  $0.08$  Proben wurden mit farbigen Symbolen gekennzeichnet.



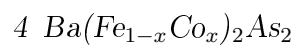


**Abbildung 4.9:** Phasendiagramm von  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ : Vergleich von Ergebnissen verschiedener Arbeitsgruppen zu  $T_c(p)$ ,  $T_c(x)$ ,  $T^*(p)$  und  $T^*(x)$  [137, 122, 138, 127, 133].

Im Unterschied zum überdotierten Bereich entwickelt sich die Supraleitung im unterdotierten Bereich in der orthorhombisch verzerrten Kristallstruktur. Thermische Ausdehnungsmessungen [119] deuten auf eine starke Verzwilligung der orthorhombischen Kristallstruktur hin. Der Grad der Verzwilligung und die dadurch entstehenden Verspannungen der FeAs-Ebenen hängen empfindlich von den äußeren Druckbedingungen ab [136]. Da zudem die uniaxiale Druckabhängigkeit von  $T_c$  sehr anisotrop ist, erwartet man, dass selbst kleine Druckinhomogenitäten je nach verwendetem Druckmedium zu einem unterschiedlichen Verlauf von  $T_c$  führen können. Auch in diesem Fall sind hauptsächlich strukturelle Veränderungen für das Einsetzen der Supraleitung verantwortlich.

Eine genaue Untersuchung der Kristallstruktur als Funktion der Co-Dotierung ist notwendig, um einen möglichen strukturellen Kontrollparameter zu identifizieren. Zum Abschluss dieser Arbeit lagen solche Untersuchungen noch nicht vor. In zukünftigen Arbeiten sollte auch das Wechselspiel zwischen Magnetismus und Supraleitung in diesen FeAs-Verbindungen geklärt werden. Hierfür wären weitere Messungen unter Druck hilfreich. Bisherige Untersuchungen des strukturellen bzw. magnetischen Übergangs ergaben, dass sich  $T^*$  im Vergleich zu  $T_c$  als Funktion des Druck und der Dotierung unterschiedlich verhält, wie in Abb. 4.9 dargestellt.

Abbildung 4.9 zeigt eine Zusammenfassung von Ergebnissen verschiedener Arbeitsgruppen [137, 122, 138, 127, 133].



## 5 Zusammenfassung

Die Eigenschaften von Supraleitern und Ferromagneten können durch Variation der chemischen Zusammensetzung oder durch Druck geändert werden. Die letztere Möglichkeit hat den Vorteil, dass durch Druck keine Unordnung erzeugt wird. Viele Festkörper weisen allerdings eine vergleichsweise schwache Druckabhängigkeit ihrer Eigenschaften auf. Deshalb werden für ihre Untersuchung Drücke von mehreren GPa benötigt. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine Diamanthochdruckzelle zu entwickeln und aufzubauen, mit der die Magnetisierung unter Drücken von mehr als 5 GPa gemessen werden kann. Die besondere Herausforderung bestand darin, die Druckzelle so zu miniaturisieren, dass sie in den Probenraum eines kommerziellen Vibrationsmagnetometers passt und so präzise Messungen in einem Temperaturbereich von  $2.3\text{ K} < T < 300\text{ K}$  und Feldern von bis zu 12 T ermöglicht. Es wurde eine Diamantdruckzelle hergestellt, die diese Anforderungen erfüllt, und die bei den anschließenden Messungen Drücke von mehr als  $p = 5.8\text{ GPa}$  erreicht hat. Als Material für die Zelle wurde eine Cu:Be-Legierung verwendet, die eine vergleichsweise geringe paramagnetische Suszeptibilität aufweist. Trotzdem dominiert der magnetische Hintergrund der leeren Druckzelle das Messsignal, da diese hohen Drücke nur in sehr kleinen Probenvolumina erzeugt werden können und somit das Verhältnis von Proben- zu Druckzellenmasse weniger als  $1:10^7$  beträgt. Die Druckbestimmung erfolgte mit Hilfe der Rubinfluoreszenz-Methode an einem kommerziellen Raman-Spektrometer. Für die Druckbestimmung bei tiefen Temperaturen wurde das Spektrometer mit einem  $^4\text{He}$ -Kryostaten erweitert.

Mit der Diamantdruckzelle wurden erste Magnetisierungsmessungen an dem itineranten Ferromagneten  $\text{CoS}_2$  durchgeführt. Dabei gelang es, den Ferromagnetismus mit einem Druck von  $p_c \approx 5.8\text{ GPa}$  zu unterdrücken und die magnetischen Eigenschaften eingehend zu untersuchen. Die resultierenden Messdaten konnten in einem Phasendiagramm zusammengefasst werden, das qualitativ das universelle Verhalten itineranter Ferromagnete widerspiegelt. Der Vergleich zu Se-dotiertem  $\text{CoS}_2$  bei Umgebungsdruck zeigt jedoch in den absoluten  $T_C$ - und  $B_{\text{MM}}$ -Werten ausgeprägte Unterschiede. Insbesondere die metamagnetische Phasengrenzlinie bleibt unter Druck bis in die Nähe von  $p_c$  nahezu konstant, während sie mit steigender Se-Dotierung stetig abfällt und damit den Verlauf der Curie-Temperaturen bei höherem Se-Gehalt vorweg nimmt. Da dieses unterschiedliche Verhalten möglicherweise auf die durch die Se-Dotierung hervorgerufene Unordnung zurückzuführen ist, ist  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  ein vielversprechendes Modellsystem, um den Einfluss von Unordnung auf die Eigenschaften itineranter Ferromagnete zu untersuchen.

Im Anschluss daran wurde der kürzlich entdeckte Hochtemperatursupraleiter  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  mit Hilfe von Magnetisierungsmessungen unter Druck untersucht. Da sich in dieser Verbindung die Supraleitung in der Nähe einer antiferromagnetischen

## 5 Zusammenfassung

Instabilität entwickelt, wird allgemein von einem unkonventionellen Kopplungsmechanismus ausgegangen. Die Messungen wurden zuerst an Co-dotierten Proben unter Drücken von bis zu 4.2 GPa durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass Druck und Co-Konzentration zu dem gleichen Phasendiagramm führen. Im Gegensatz zu anderen unkonventionellen Supraleitern hat in diesem System offenbar die Unordnung keinen Einfluss auf die Supraleitung. Mit einer weiteren Messung an der bei Umgebungsdruck normalleitenden Ausgangssubstanz  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ , konnte bei 2.6 GPa Supraleitung induziert werden, ohne das zusätzliche Ladungsträger, wie bei der Dotierung mit Co, in die Verbindung eingebracht werden. Daraus kann geschlossen werden, dass hier in erster Linie strukturelle Einflüsse für das Entstehen der Supraleitung verantwortlich sind.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die aufgebaute Diamantdruckzelle geeignet ist, die Magnetisierung unter hohen hydrostatischen Drücken zu messen. Damit bietet sich die Möglichkeit, in Zukunft die magnetischen Eigenschaften anderer vielversprechender Systeme unter Druck zu charakterisieren.

# Literaturverzeichnis

- [1] L. D. Landau, *The Theory of a Fermi Liquid*, Sov. Phys. JETP **3**, 920 (1957).
- [2] L. D. Landau, *On The Theory Of The Fermi Liquid*, Sov. Phys. JETP **35**, 70 (1959).
- [3] H. v. Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta, P. Wölfle, *Fermi-Liquid Instabilities at Magnetic Quantum Phase Transitions*, Rev. Mod. Phys. **79**, 1015 (2007).
- [4] H. v. Löhneysen, T. Pietrus, G. Portisch, H. G. Schlager, A. Schröder, M. Sieck, T. Trappmann, *Non-Fermi-liquid behavior in a heavy-fermion alloy at a magnetic instability*, Phys. Rev. Lett. **72**, 3262 (1994).
- [5] C. Pfleiderer, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, *Non-Fermi-liquid nature of the normal state of itinerant-electron ferromagnets*, Nature **414**, 427 (2001).
- [6] J. A. Hertz, *Quantum critical phenomena*, Phys. Rev. B **14**, 1165 (1976).
- [7] A. J. Millis, *Effect of a nonzero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems*, Phys. Rev. B **48**, 7183 (1993).
- [8] D. Belitz, T. R. Kirkpatrick, T. Vojta, *How generic scale invariance influences quantum and classical phase transitions*, Rev. Mod. Phys. **77**, 579 (2005).
- [9] D. Belitz, T. R. Kirkpatrick, J. Rollbühler, *Tricritical behavior in itinerant quantum ferromagnets*, Phys. Rev. Lett. **94**, 247205 (2005).
- [10] M. Uhlarz, C. Pfleiderer, S. M. Hayden, *Quantum Phase Transition in the Itinerant Ferromagnet  $ZrZn_2$* , Phys. Rev. Lett. **93**, 256404 (2004).
- [11] A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, *Metamagnetic behavior near the quantum critical point in  $UGe_2$* , Physica B **284**, 1277 (2000).
- [12] T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnets* (Springer, Heidelberg, 1985).
- [13] G. G. Lonzarich, L. Taillefer, *Effect of spin fluctuations on the magnetic equation of state of ferromagnetic or nearly ferromagnetic metals*, J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 4339 (1985).

- [14] M. Shimizu, *Itinerant electron metamagnetism*, J. Physique **43**, 155 (1982).
- [15] H. Yamada, K. Fukamichi, T. Goto, *Itinerant electron metamagnetism and strong pressure dependence of the Curie temperature*, Phys. Rev. B **65**, 24413 (2001).
- [16] T. Goto, K. Fukamichi, H. Yamada, *Itinerant electron metamagnetism and peculiar magnetic properties observed in 3d and 5f intermetallics*, Physica B **300**, 167 (2001).
- [17] K. G. Sandeman, G. G. Lonzarich, A. J. Schofield, *Ferromagnetic Superconductivity Driven by Changing Fermi Surface Topology*, Phys. Rev. Lett. **90**, 167005 (2003).
- [18] D. Fay, J. Appel, *Coexistence of p-state superconductivity and itinerant ferromagnetism*, Phys. Rev. B **22**, 3173 (1980), and refs. therein.
- [19] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, G. G. Lonzarich, *Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds*, Nature **394**, 39 (1998).
- [20] S. S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F. M. Grosche, R. . W. Haselwimmer, M. J. Steiner, E. Pugh, I. R. Walker, S. R. Julian, P. Monthoux, G. G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, J. Flouquet, *Superconductivity on the border of itinerant electron ferromagnetism in UGe<sub>2</sub>*, J. Magn. Magn. Mater. **226**, 45 (2001).
- [21] D. J. Scalapino, *The Cuprate Pairing Mechanism*, Science **284**, 1282 (1999).
- [22] S. Foner, *Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer*, Rev. Sci. Instrum. **30**, 548 (1959).
- [23] I. L. Spain, D. J. Dunstan, *The technology of diamond anvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction*, J. Phys. E: Sci. Instrum. **22**, 913 (1989).
- [24] D. J. Dunstan, in *High Pressure Chemistry, Biochemistry and Materials Science*, Vol. 401 of *NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences*, Hrsg.: R. Winter, J. Jonas (Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, 1993), 79.
- [25] A. Germann, H. v. Löhneysen, *Pressure Dependence of Magnetic Ordering in a Heavy-Fermion Alloy: CeCu<sub>6-x</sub>Au<sub>x</sub>*, Europhys. Lett. **9**, 367 (1989).
- [26] M. Uhlarz, *Magnetisierung von ZrZn<sub>2</sub> unter hohem Druck*, Dissertation, Physikalisches Institut, Universität Karlsruhe, 2004.
- [27] C. Pfleiderer, M. Uhlarz, S. M. Hayden, R. Vollmer, H. v. Löhneysen, N. R. Bernhoeft, G. G. Lonzarich, *Coexistence of superconductivity in the d-band metal ZrZn<sub>2</sub>*, Nature **412**, 58 (2001).

- [28] C. E. Weir, E. R. Lippincott, A. Van Valkenburg, E. N. Bunting, *Infrared Studies in the 1- to 15-Micron Region to 30,000 Atmospheres*, J. Res. Natl. Bur. Stand. **63A**, 55 (1959).
- [29] H. K. Mao, P. M. Bell, K. J. Dunn, R. M. Chrenko, R. C. DeVries, *Absolute pressure measurements and analysis of diamonds subjected to maximum static pressures of 1.3 – 1.7 Mbar*, Rev. Sci. Instrum. **50**, 1002 (1979).
- [30] A. Jayaraman, *Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations*, Rev. Mod. Phys. **55**, 65 (1983).
- [31] M. I. Eremets, *High Pressure Experimental Methods* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1996).
- [32] *Kupfer-Beryllium: Bänder und Stangen*, NGK Deutsche Berylco GmbH, Tabaksmühlenweg 28, D-61440 Oberursel.
- [33] D. M. Adams, A. C. Shaw, *A computer-aided design study of diamond anvils under stress*, J. Phys. D: Appl. Phys. **15**, 1609 (1982).
- [34] I. L. Spain, D. J. Dunstan, *The technology of diamond anvil high-pressure cells: II. Operation and use*, J. Phys. E: Sci. Instrum. **22**, 923 (1989).
- [35] H. K. Mao, P. M. Bell, *Technique of operating the diamond-window pressure cell: considerations of the design and functions of the diamond anvils*, Carnegie Institute Washington Year-book **76**, 646 (1977).
- [36] D. J. Dunstan, *Theory of the gasket in diamond anvil high-pressure cells*, Rev. Sci. Instrum. **60**, 3789 (1989).
- [37] K. Syassen, MPI Stuttgart, persönliche Mitteilung.
- [38] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, *Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar*, J. Appl. Phys. **44**, 5377 (1973).
- [39] J. H. Eggert, L. Xu, R. Che, L. Chen, J. Wang, *High pressure refractive index measurements of 4:1 methanol:ethanol*, J. Appl. Phys. **72**, 2453 (1992).
- [40] R. J. Angel, M. Bujak, J. Zhao, G. D. Gatta, S. D. Jacobsen, *Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies*, J. Appl. Cryst. **40**, 26 (2007).
- [41] K. Murata, H. Yoshino, H. O. Yadav, Y. Honda, *Pt resistor thermometry and pressure calibration in a clamped pressure cell with the medium, Daphne 7373*, Rev. Sci. Instrum. **68**, 2490 (1997).
- [42] K. Yokogawa, K. Murata, H. Yoshino, S. Aoyama, *Solidification of High-Pressure Medium Daphne 7373*, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 3636 (2007).

## Literaturverzeichnis

- [43] W. Schroeder, D. A. Webster, *Press-Forging Thin Sections: Effect of Friction, Area, and Thickness on Pressures Required*, J. Appl. Mech. **16**, 289 (1949).
- [44] B. Bireckoven, J. Wittig, *A diamond anvil cell for the investigation of superconductivity under pressures of up to 50 GPa: Pb as a low temperature manometer*, J. Phys. E: Sci. Instrum. **21**, 841 (1988).
- [45] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, S. Block, *Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence*, Science **176**, 284 (1972).
- [46] J. H. Eggert, K. A. Goettel, I. F. Silvera, *Ruby at high pressure. I. Optical line shifts to 156 GPa*, Phys. Rev. B **40**, 5724 (1989).
- [47] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* (Academic, New York, 1970).
- [48] H. K. Mao, J. Xu, P. M. Bell, *Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar Under Quasi-Hydrostatic Conditions*, J. Geophys. Res. **91**, 4673 (1986).
- [49] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, *Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar*, J. Appl. Phys. **46**, 2774 (1975).
- [50] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, D. J. Steinberg, *Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar*, J. Appl. Phys. **49**, 3276 (1978).
- [51] D. E. McCumber, M. D. Sturge, *Linewidth and Temperature Shift of the R Lines of Ruby*, J. Appl. Phys. **34**, 1682 (1963).
- [52] D. D. Ragan, R. Gustavsen, D. Schiferl, *Calibration of the ruby R1 and R2 fluorescence shifts as function of temperature from 0 to 600 K*, J. Appl. Phys. **72**, 5539 (1992).
- [53] K. Syassen, *Ruby under pressure*, High Press. Res. **28**, 75 (2008).
- [54] P. v. Stein, Diplomarbeit, Fakultät für Physik, Universität Karlsruhe, 1997.
- [55] J. C. Cooley, M. C. Aronson, *Origins of paramagnetism in beryllium-copper alloys*, J. Alloys Comp. **228**, 195 (1995).
- [56] E. Pugh, *Pressure Studies on Strongly Interacting Electron Systems*, Dissertation, Newnham College, University of Cambridge, 1999.
- [57] S. Ogawa, *Magnetic properties of 3d transition-metal dichalcogenides with the pyrite structure*, J. Appl. Phys. **50**, 2308 (1979).



- [58] K. Ramesha, R. Seshadri, C. Ederer, T. He, M. A. Subramaniani, *Experimental and computational investigation of structure and magnetism in pyrite  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ : Chemical bonding and half-metallicity*, Phys. Rev. B **70**, 214409 (2004).
- [59] V. Eyert, K.-H. Höck, S. Fiechter, H. Tributsch, *Electronic structure of  $\text{FeS}_2$ : The crucial role of electron-lattice interaction*, Phys. Rev. B **57**, 6350 (1998).
- [60] P. J. Brown, K.-U. Neumann, A. Simon, F. Ueno, K. R. A. Ziebeck, *Magnetization distribution in  $\text{CoS}_2$ ; Is it a half metallic ferromagnet?*, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 1583 (2005).
- [61] W. Bindloss, *Anomalous Exchangestricition in Ferromagnetic Pyrite and Chromium Chalcogenide Spinel Compounds*, J. Appl. Phys. **42**, 1474 (1971).
- [62] B. Morris, V. Johnson, A. Wold, *Preparation and magnetic properties of cobalt disulfide*, J. Phys. Chem. Solids **28**, 1565 (1967).
- [63] H. Hiraka, Y. Endoh, *Ferromagnetic Transition of Heisenberg Ferromagnetic Metal of  $\text{CoS}_2$  - Static Critical Properties*, J. Phys. Soc. Japan **63**, 4573 (1994).
- [64] H. Hiraka, Y. Endoh, *Metamagnetism of  $\text{CoS}_2$  under High Pressure and in  $\text{Co}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$* , J. Phys. Soc. Japan **65**, 3740 (1996).
- [65] S. Barakat, *High Pressure Investigations of the Itinerant Ferromagnet Cobalt Disulphide*, Dissertation, Newnham College, University of Cambridge, 2004.
- [66] K. Adachi, K. Sato, M. Takeda, *Magnetic Properties of Cobalt and Nickel Dichalcogenide Compounds with Pyrite Structure*, J. Phys. Soc. Japan **26**, 631 (1969).
- [67] K. Adachi, K. Sato, M. Okimori, G. Yamauchi, H. Yasuoka, Y. Nakamura, *Magnetic anisotropy of  $\text{CoS}_2$  -Torque and NMR Measurements*, J. Phys. Soc. Japan **38**, 81 (1975).
- [68] H. Hiraka, Y. Endoh, K. Yamada, *Dynamical Susceptibility in Ferromagnetic Metal of  $\text{CoS}_2$  -Inelastic Magnetic Neutron Scattering*, J. Phys. Soc. Japan **66**, 818 (1997), and refs. therein.
- [69] P. Mohn, *Magnetism in the Solid State - An Introduction*, Vol. 134 of *Springer Ser. Solid-State Sci.* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2003).
- [70] S. Yomo, *Electrical Resistivity and Thermal Expansion Anomalies in Ferromagnetic  $\text{CoS}_2$* , J. Phys. Soc. Japan **47**, 1486 (1979).
- [71] S. Ogawa, *Specific Heat Study of Magnetic Ordering and Band Structure of 3d Transition Metal Disulphides Having the Pyrite Structure*, J. Phys. Soc. Japan **41**, 462 (1976).
- [72] H. Hiraka, Y. Endoh, *Field Dependence of Magnetic Phase Transition in Metallic Ferromagnet  $\text{CoS}_2$  -Specific Heat Measurements*, J. Phys. Soc. Japan **68**, 36 (1999).

## Literaturverzeichnis

- [73] T. Shishidou, A. J. Freeman, R. Asahi, *Effect of GGA on the half-metallicity of the itinerant ferromagnet  $CoS_2$* , Phys. Rev. B **64**, 180401 (2001).
- [74] E. Nowack, D. Schwarzenbach, T. Hahn, *Charge Densities in  $CoS_2$  and  $NiS_2$  (Pyrite Structure)*, Acta Cryst. **47**, 650 (1991).
- [75] S. K. Kwon, S. J. Youn, B. I. Min, *Itinerant ferromagnetism in half-metallic  $CoS_2$* , Phys. Rev. B **62**, 357 (2000).
- [76] L. Wang, T. Y. Chen, C. Leighton, *Spin-dependent band structure effects and measurement of the spin polarization in the candidate half-metal  $CoSe_2$* , Phys. Rev. B **69**, 94412 (2004).
- [77] C. Leighton, M. Manno, A. Cady, J. W. Freeland, L. Wang, K. Umemoto, R. M. Wentzcovitch, T. Y. Chen, C. L. Chien, P. L. Kuhns, M. J. R. Hoch, A. P. Reyes, W. G. Moulton, E. D. Dahlberg, J. Checkelsky, J. Eckert, *Composition controlled spin polarization in  $Co_{1-x}Fe_xS_2$  alloys*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 315219 (2007).
- [78] T. Muro, T. Shishidou, F. Oda, T. Fukawa, H. Yamada, A. Kimura and S. Imada, S. Suga, S. Y. Park, T. Miyahara, K. Sato, *Magnetic circular dichroism of the  $S\ 2p$ ,  $Co\ 2p$ , and  $Co\ 3p$  core absorption and orbital angular momentum of the  $Co\ 3d$  state in low-spin  $CoS_2$* , Phys. Rev. B **53**, 7055 (1996).
- [79] N. V. Mushnikov, T. Goto, A. V. Andreev, S. M. Zadvorkin, *Magnetoelasticity of  $CoS_2$* , Phil. Mag. B **80**, 81 (2000).
- [80] T. Goto, Y. Shindo, H. Takahashi, S. Ogawa, *Magnetic properties of the itinerant metamagnetic system  $Co(S_{1-x}Se_x)_2$  under high magnetic fields and high pressure*, Phys. Rev. B **56**, 14019 (1997).
- [81] A. Sawaoka, K. Inoue, S. Saito, *Effect of High Pressure on the Lattice Constants of  $FeS_2$  and  $CoS_2$  having Pyrite Structure*, J. J. Appl. Phys. **13**, 579 (1974).
- [82] S. Barakat, D. Braithwaite, P. Alireza, K. Grube, M. Uhlarz, J. Wilson, C. Pfeleiderer, J. Flouquet, G. Lonzarich, *High pressure investigations of the itinerant ferromagnet  $CoS_2$* , Physica B **359**, 1216 (2005).
- [83] K. Adachi, M. Matsui, M. Kawai, *Further Investigations on Magnetic Properties of  $Co(S_xSe_{1-x})_2$ ,  $0 \leq x \leq 1$* , J. Phys. Soc. Japan **46**, 1474 (1979).
- [84] G. Krill, P. Panissod, M. Lahrichi, M. F. Lapiere-Ravet, *Magnetic properties of the  $CoS_{2-x}Se_x$  compounds: I. Concentration and temperature effects on the 'metamagnetic' transition*, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 4269 (1979).
- [85] E. C. Stoner, *Collective Electron Ferromagnetism*, Proc. Roy. Soc. A **165**, 372 (1938).

- [86] L.-P. Levy, *Magnetism and Superconductivity, Texts and Monographs in Physics* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2000).
- [87] L. Taillefer, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Ferromagnets*, Dissertation, Jesus College, University of Cambridge, 1986.
- [88] E. P. Wohlfarth, P. Rhodes, *Collective Electron Metamagnetism*, *Phil. Mag.* **7**, 1817 (1962).
- [89] H. Yamada, *Metamagnetic transition and susceptibility maximum in an itinerant-electron system*, *Phys. Rev. B* **47**, 11211 (1993).
- [90] H. Yamada, *P–T–B magnetic phase diagram of itinerant-electron metamagnets*, *Physica B* **391**, 42 (2007).
- [91] D. Belitz, T. R. Kirkpatrick, J. Rollbühler, *Breakdown of the Perturbative Renormalization Group at Certain Quantum Critical Points*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 155701 (2004).
- [92] U. Tutsch, *Zur spezifischen Wärme des Supraleiters  $NdBa_2Cu_3O_{6+x}$  bei unterschiedlichen Dotierungen*, Dissertation, Institut für technische Physik, Forschungszentrum Karlsruhe, 2003.
- [93] C. Pfeleiderer, *Ferromagnetic to Fermi Liquid Transition in  $MnSi$* , Dissertation, Gonville and Caius College Cambridge, University of Cambridge, 1994.
- [94] N. V. Mushnikov, T. Goto, K. Kamishima, H. Yamada, A. V. Andreev, Y. Shiohawa, A. Iwao, V. Sechovsky, *Magnetic properties of the 5f itinerant electron metamagnet  $UCoAl$  under high pressure*, *Phys. Rev. B* **59**, 6877 (1999).
- [95] P. Panissod, G. Krill, M. Lahrichi, M. F. Lapiere-Ravet, *Magnetic properties of the  $CoS_{2-x}Se_x$  compounds: II. Neutron diffraction and NMR investigation of the magnetism and the ‘metamagnetic’ transition*, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 4281 (1979).
- [96] F. Birch, *Finite Elastic Strain of Cubic Crystals*, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
- [97] H. Yamada, K. Terao, M. Aoki, *Electronic structure and magnetic properties of  $CoS_2$* , *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 607 (1998).
- [98] P. Bak, M. H. Jensen, *Theory of helical magnetic structures and phase transitions in  $MnSi$  and  $FeGe$* , *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13**, 881 (1980).
- [99] Y. Ishikawa, G. Shirane, J. A. Tarvin, M. Kohgi, *Magnetic excitations in the weak itinerant ferromagnet  $MnSi$* , *Phys. Rev. B* **16**, 4956 (1977).
- [100] M. Yamada, T. Goto, T. Kanomata, *Metamagnetic properties of  $MnSi$  near the critical pressure*, *J. Alloys Comp.* **364**, 37 (2004).

- [101] C. Pfleiderer, G. J. McMullan, G. G. Lonzarich, *Pressure induced crossover of the magnetic transition from second to first order near the quantum critical point in MnSi*, Physica B **206**, 847 (1995).
- [102] C. Pfleiderer, G. J. McMullan, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, *Magnetic quantum phase transition in MnSi under hydrostatic pressure*, Phys. Rev. B **55**, 8330 (1997).
- [103] C. Pfleiderer, G. J. McMullan, G. G. Lonzarich, *Critical behaviour at the transition from a magnetic to a nonmagnetic metallic state in MnSi as a function of hydrostatic pressure*, Physica B **199**, 634 (1994).
- [104] C. Pfleiderer, D. Reznik, L. Pintschovius, H. v. Löhneysen, M. Garst, A. Rosch, *Partial order in the non-Fermi-liquid phase of MnSi*, Nature **427**, 227 (2004).
- [105] H. Saito, T. Yokoyama, K. Fukamichi, *Itinerant-electron metamagnetism and the onset of ferromagnetism in Laves phase Lu(Co<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>2</sub> compounds*, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 9333 (1999).
- [106] T. T. M. Palstra, J. A. Mydosh, G. J. Nieuwenhuys, A. M. van der Kraan, K. H. J. Buschow, *Study of the critical behavior of the magnetization and electrical resistivity in cubic La(Fe,Si)<sub>13</sub> compounds*, J. Magn. Magn. Mater. **36**, 290 (1983).
- [107] A. Fujita, Y. Akamatsu, K. Fukamichi, *Itinerant Electron Metamagnetic Transition in La(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>13</sub> intermetallic Compounds*, J. Appl. Phys. **85**, 4756 (1999).
- [108] T. D. Cuong, Z. Arnord, J. Kamarad, A. V. Andreev, L. Havela, V. Sechovsky, *Composition and volume dependence of magnetism in URu<sub>1-x</sub>Rh<sub>x</sub>Al and URuAl<sub>1-y</sub>Sn<sub>y</sub>*, J. Magn. Magn. Mater. **157**, 694 (1996).
- [109] A. V. Andreev, I. K. Kozlovskaya, N. V. Mushnikov, T. Goto, V. Sechovský, L. Havela, Y. Homma, Y. Shiokawa, *Ferromagnetism in the U<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>CoAl system*, J. Magn. Magn. Mater. **196**, 658 (1999).
- [110] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, *Iron-Based Layered Superconductor La[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]/FeAs (x = 0.05 – 0.12) with T<sub>c</sub> = 26 K.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- [111] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, *Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>*, Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).
- [112] G. Oomi, T. Kagayama, *Anomalous thermal expansion and magnetostriction of rare earth compounds under high pressure*, J. Alloys Comp. **408**, 301 (2006).
- [113] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, R. Pöttgen, *Spin density wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>*, arXiv:0805.4021 (2008).

- [114] P. Schweiss, Forschungszentrum Karlsruhe, persönliche Mitteilung.
- [115] Q. Huang, Y. Qiu, W. Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu, X. H. Chen, *Magnetic order in BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, the parent Compound of the FeAs based superconductors in a new structural family*, arXiv:0806.2776 (2008).
- [116] D. J. Singh, *Electronic structure of Fe-based superconductors*, Physica C **469**, 418 (2009).
- [117] D. J. Singh, *Electronic structure and doping in BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> and LiFeAs: Density functional calculations*, Phys. Rev. B **78**, 94511 (2008).
- [118] A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, D. Mandrus, *Superconductivity at 22 K in Co-doped BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> Crystals*, Phys. Rev. Lett. **101**, 117004 (2008).
- [119] F. Hardy, P. Adelmann, H. v. Löhneysen, Th. Wolf, C. Meingast, *Large anisotropic uniaxial pressure dependencies of T<sub>c</sub> in single crystalline Ba(Fe<sub>0.92</sub>Co<sub>0.08</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>*, Phys. Rev. Lett. **102**, 187004 (2009).
- [120] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, *Superconductivity at 38 K in the iron arsenide (Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>*, arXiv:0805.4630 (2008).
- [121] H. Fukazawa, N. Takeshita, T. Yamazaki, K. Kondo, K. Hirayama, Y. Kohori, K. Miyazawa, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, *Suppression of Magnetic Order by Pressure in BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>*, arXiv:0808.0718 (2008).
- [122] P. L. Alireza, Y. T. Chris Ko, J. Gillett, C. M. Petrone, J. M. Cole, S. E. Sebastian, G. G. Lonzarich, *Superconductivity up to 29 K in SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> and BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> at high pressures*, arXiv:0807.1896 (2008).
- [123] B. Jayaram, S. K. Agarwal, C. V. Narasimha Rao, A. V. Narlikar, *Anomalously large T<sub>c</sub> depression by Zn substitution in Y-Ba-Cu-O*, J. Alloys Comp. **38**, 2903 (1988).
- [124] K. Ishida, Y. Nakai, H. Hosono, *To what Extent Iron-Pnictide New Superconductors Have Been Clarified: A Progress Report*, arXiv:0906.2045 (2009).
- [125] D. Kasinathan, A. Ormeci, K. Koch, U. Burkhardt, W. Schnelle, A. Leithe-Jasper, H. Rosner, *AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (A = Ca, Sr, Ba, Eu) and SrFe<sub>2-x</sub>TM<sub>x</sub>As<sub>2</sub> (TM = Mn, Co, Ni): crystal structure, charge doping, magnetism and superconductivity*, arXiv:0901.1282v2 (2009).
- [126] F. Hornung, *Der Einfluß hohen Druckes auf Struktur und T<sub>c</sub> von Y<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>*, Dissertation, Institut für Technische Physik, Forschungszentrum Karlsruhe, 1999.

- [127] J. Chu, J. G. Analytis, C. Kucharczyk, I. R. Fisher, *Determination of the phase diagram of the electron-doped superconductor  $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$* , Phys. Rev. B **79**, 14506 (2008).
- [128] A. P. Mackenzie, R. K. W. Haselwimmer, A. W. Tyler, G. G. Lonzarich, Y. Mori, S. Nishizaki, Y. Maeno, *Extremely Strong Dependence of Superconductivity on Disorder in  $Sr_2RuO_4$* , Phys. Rev. Lett. **80**, 161 (2007).
- [129] J. Paglione, T. A. Sayles, P.-C. Ho, J. R. Jeffries, M. B. Maple, *Incoherent non-Fermi-liquid scattering in a Kondo lattice*, Nature Physics **3**, 703 (2007).
- [130] C. Pfleiderer, *Superconducting phases of  $f$ -electron compounds*, arXiv:0905.2625 (2009).
- [131] G. Goll, *Unconventional Superconductors: Experimental Investigation of the Order-Parameter Symmetry*, Vol. 214 of *Springer Tracts in Modern Physics* (Springer Verlag, Berlin, 2005).
- [132] S. A. J. Kimber, A. Kreyssig, Y.-Z. Zhang, H. O. Jeschke, R. Valentí, F. Yokaichiya, E. Colombier, J. Yan, T. C. Hansen, T. Chatterji, R. J. McQueeney, P. C. Canfield, A. I. Goldman, D. N. Argyriou<sup>1</sup>, *Similarities between structural distortions under pressure and chemical doping in superconducting  $BaFe_2As_2$* , Nature Materials **8**, 471 (2009).
- [133] A. Mani, N. Ghosh, S. Paulraj, A. Bharathi, C. S. Sundar, *Pressure induced superconductivity in  $BaFe_2As_2$  single crystal*, arXiv:0903.4236 (2009).
- [134] K. Igawa, H. Okada, H. Takahashi, S. Matsuishi, Y. Kamihara, M. Hirano, H. Hosono, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, *Pressure-Induced Superconductivity in Iron Pnictide Compound  $SrFe_2As_2$* , J. Phys. Soc. Japan. **78**, 25001 (2009).
- [135] H. Kotegawa, H. Sugawara, H. Tou, *Abrupt Emergence of Pressure-Induced Superconductivity of  $34\text{ K}$  in  $SrFe_2As_2$ : A Resistivity Study under Pressure*, J. Phys. Soc. Japan. **78**, 13709 (2009).
- [136] C. Meingast, Forschungszentrum Karlsruhe, persönliche Mitteilung.
- [137] K. Ahilan, J. Balasubramaniam, F. L. Ning, T. Imai, A. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus, *Pressure Effects on the electron-doped high  $T_c$  superconductor  $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$* , arXiv:0810.0287 (2008).
- [138] H. Fukazawa, N. Takeshita, T. Yamazaki, K. Kondo, K. Hirayama, Y. Kohori, K. Miyazawa, H. Kito, H. Eisaki, A. Iyo, *Suppression of Magnetic Order by Pressure in  $BaFe_2As_2$* , arXiv:0808.0718 (2008).

# Danksagung

Auf meinem Weg zur Promotion habe ich von vielen Personen Hilfe und Unterstützung erfahren. Dafür möchte ich mich nun sehr herzlich bei ihnen bedanken und ihnen alles erdenklich Gute für die Zukunft wünschen:

Prof. Dr. Hilbert von Löhneysen danke ich für Möglichkeit zur Promotion in seiner Arbeitsgruppe, für seine Unterstützung und viele hilfreiche Diskussionen während dieser Zeit.

Prof. Dr. phil. Christian Pfeiderer danke ich für die Übernahme des Korreferats, seinem Interesse am Fortgang meiner Arbeit und für seine Ratschläge.

Bei Dr. Kai Grube möchte ich mich ganz herzlich dafür bedanken, dass er von Anfang an meine Arbeit begleitet hat und ich seine kreativen Ideen miterleben konnte. Ich konnte viel von ihm lernen, im Besonderen über die Technik der Druckzellen. Dafür bin ich ihm sehr dankbar.

Der feinmechanischen Werkstatt des Physikalischen Instituts unter der Leitung von Herrn Reinhold Dehm danke ich für ihre Unterstützung, besonders für die Hilfe bei der Reparatur des Vibrationsmagnetometers und für die Anfertigung der Diamantdruckzelle. Ebenso möchte ich mich bei der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Festkörperphysik am Forschungszentrum Karlsruhe unter der Leitung von Herrn Michael Schlenker für die zuverlässige Hilfe bedanken. Auch den Elektronikwerkstätten der beiden Institute, am Physikalischen Institut unter der Leitung von Herrn Orhan Aydin und am Institut für Festkörperphysik unter Leitung von Herrn Otto Walz, danke ich für ihre Arbeit. Ein großes Dankeschön geht an Franz Hartlieb für die zuverlässige Versorgung mit flüssigem Helium. Bei Ingrid Walther, Ilse Odenwald, Cornelia Hügler und Doris Ernst möchte ich mich für ihre Unterstützung bei vielen chemischen und technischen Problemen bedanken. Dank geht auch an Birgit Schelske und Steffi Batz für ihre kompetente Hilfe bei zahlreichen organisatorischen Fragen.

Den beiden Systemadministratoren Lars Behrens und Richard Montbrun möchte ich für ihre große Hilfsbereitschaft bei Hard- und Software-Problemen danken. Dr. Tetjana Skipa danke ich für die Einweisung in die Bedienung des Ramanspektrometers. Bei Dr. Thomas Wolf möchte ich mich herzlich für die  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -Einkristalle bedanken. Für ihre Hilfsbereitschaft bei vielen apparativen und physikalischen Problemen danke ich Dr. Marc Uhlarz und Michael Marz. Bei meinen Zimmergenossen Nadja Bagrets, Marc Müller und Richard Montbrun möchte ich mich für die angenehme Atmosphäre und ihre Diskussionsbereitschaft bedanken. Vielen Dank auch an Dr. Peter Schweiss, Dr. Peter Adelman, Dr. Roland Schäfer, Dr. Christoph Meingast, Wesley Cui und Sebastian Zaum. Ein ganz herzlicher Dank geht an Edith Maass für ihren Zuspruch und ihre aufmunternden Worte. Ganz besonders möchte ich mich bei Dr. Stefanie Drobnik, Dr. Carmen Pérez-Léon, Dr. Michael Burst, Dr. Roland Hott, Erhan Arac, Dr. Christian Pinta, Dr. Stefan Schuppler und Dr. Frédéric Hardy für die schöne Zeit, die ich mit ihnen hatte, bedanken.

Mein herzlichster Dank gilt meiner Familie, meinen Eltern Wolfgang und Danielle, meiner Schwester Sabine und meinem Freund Alexander, die mir in dieser nicht immer einfachen Zeit durch ihren Rückhalt und ihre Unterstützung Kraft gegeben haben.

Gefördert wurde die Arbeit aus Mitteln des Virtual Institute on Research on Quantum Phase Transitions (VIRQ VH-VI-127) und der Forschergruppe Quantum Phase Transitions (FOR 960).